

令和 5 年 6 月 20 日現在

機関番号：20106

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05062

研究課題名(和文) マイクロアクチュエータを指向する赤外応答性ナノカーボン/ポリマー複合粒子の開発

研究課題名(英文) Fabrication of infrared-responsive nano-carbon/polymer composite materials utilized as micro-actuator

研究代表者

高田 知哉 (Takada, Tomoya)

公立千歳科学技術大学・理工学部・准教授

研究者番号：00342444

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、赤外線照射に伴う温度応答により可逆的に変形するマイクロアクチュエータ材料の創製を目的として、温度応答性ポリマーゲルであるポリアクリルアミド/ポリアクリル酸相互侵入ネットワークゲルに光熱変換物質である多層カーボンナノチューブ(MWCNT)を添加した複合ゲルを作製し、赤外線応答挙動と材料力学特性を調べた。MWCNTの添加により赤外線照射時の到達温度を上昇させることができた一方で、温度応答に伴う変形の程度は小さくなることがわかった。このことは、MWCNT添加による弾性率の向上と関連づけて解釈することができ、膨潤による変形への抵抗力がMWCNTにより大きくなったことによると考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で作製したゲルに関して、MWCNTを添加したゲルでは赤外線照射に伴う温度上昇がMWCNT未添加ゲルよりも大きい一方で、膨潤・収縮による変形の度合いは小さいことが確かめられた。これらのことに基づくと、本研究で得られた材料は、温度応答による変形は微小である一方で強度は元のゲルよりも高い材料であるといえる。本研究で構想するマイクロアクチュエータとしての用途を考えた場合には、目的によっては大変形を要さずむしろ微小変形をする材料の方が用途に合致するとも考えられ、また強度が高いことは駆動を伴う機械要素としては望ましい性質であるともいえる。

研究成果の概要(英文)：In this study, infrared responsiveness and elastic moduli of polyacrylamide/polyacrylic acid interpenetrating network gels reinforced with multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) were investigated to create novel infrared-responsive soft actuator materials. The reinforcement of the gels with MWCNT resulted in significant infrared-induced surface temperature rise compared to the temperature change of MWCNT-free gels. On the other hand, the swelling ratio changes of the MWCNT-reinforced gels were rather small. This tendency can be interpreted based on the experimental results on tensile elastic moduli of the gels. The MWCNT-reinforced gels exhibited higher elastic moduli compared to the MWCNT-free gels. This stiffness enhancement hinders the hydrogel's elastic deformation upon infrared-induced heat generation and thermo-responsive swelling.

研究分野：材料科学

キーワード：アクチュエータ 温度応答性ゲル カーボンナノチューブ 光熱変換 弾性率

1. 研究開始当初の背景

各種エネルギーを運動に変換する要素であるアクチュエータのうち、材料自体の変形を利用するソフトアクチュエータは、機械的作用機構を要せずに駆動させることが可能であることから小型機器への応用が期待されるものである。具体的には、ダイヤフラムポンプ（ピペット）、小物体マニピュレータ、外科手術用デバイス、点字ディスプレイなどへの応用が報告されており、産業分野での利用はもとより医療・福祉分野への寄与も大いに期待される。

ソフトアクチュエータには種々の刺激入力で駆動するものが報告されているが、特に電氣的刺激により駆動するものの研究例が多い。しかし、この形式のソフトアクチュエータは、駆動するための電気配線が必要となり、例えば携帯用の小型デバイスへの実装には限界がある。また、現状で報告例の多いソフトアクチュエータはシート状の形状を有するものが多く、やはり携帯用デバイスのような小さなサイズ中に駆動部分を集積させるには限界があると考えられる。これらの課題を克服するには、電気配線以外の刺激要素で駆動させることができ、またデバイス中での占有面積・体積を小さくすることができる材料の開発が望まれる。

2. 研究の目的

上記の背景を鑑み、本研究では電気配線を必要とせずに限定されたスペースで駆動部分を集積し得るソフトアクチュエータ（マイクロアクチュエータ）材料の候補として、赤外線照射による光熱変換を利用し等方的変形を誘起できる材料を構想した。具体的には、温度応答性ポリマーと光熱変換物質の複合材料であり、赤外線照射のオン・オフによる温度上昇・低下に伴うポリマーの可逆的温度応答（膨潤・収縮）を利用して駆動を制御することを考えた。このような材料を創製できれば、限定された面積・体積中に多数の駆動要素を配列させることができ、また赤外線を刺激要素とすることでワイヤレスでの操作が実現できデバイスの小型化にも有利であると期待した。特に本研究では、発熱時（赤外線照射中）に膨張、放熱時に収縮する材料を想定しているため、温度応答性ポリマーとして上限臨界溶液温度（Upper Critical Solution Temperature, UCST）型の材料を使用することとし、ポリアクリルアミドとポリアクリル酸の相互侵入ネットワーク型（Interpenetrating Network, IPN）ゲルを採用した。また、光熱変換物質として、赤外線照射による発熱特性および熱伝導性が特に優れ、またポリマー中への高度な分散が可能なカーボンナノチューブを採用した。これらの素材を用いて複合ゲル材料を作製し、赤外線照射に伴う温度応答挙動を調べた。また、観察された温度応答挙動について解釈するために、材料力学的特性についても調べた。

3. 研究の方法

(1) 材料の作製

所定量のアクリルアミド、メタクリル酸ブチル、*N,N'*-メチレンビスアクリルアミド（架橋剤）、過硫酸カリウム（重合開始剤）を水-アセトニトリル混合溶媒に加えてモノマー溶液を調製したのち、所定量の多層カーボンナノチューブ（multi-walled carbon nanotubes, MWCNT）分散液を添加した。この溶液をシリコン製容器に充填して加熱・重合させ、MWCNT含有ポリ（アクリルアミド-*co*-メタクリル酸ブチル）ゲルを得た。得られたゲルを乾燥し、乾燥重量を測定した。

所定量のアクリル酸、*N,N'*-メチレンビスアクリルアミド（架橋剤）、過硫酸カリウム（重合開始剤）を含む水溶液を調製し、上記の乾燥ゲルを浸漬して溶液を吸収させた。溶液の吸収量は、上述の乾燥重量に基づき、ゲルに含まれるアクリルアミドとアクリル酸の物質質量比が1：1となるように調節した。溶液を吸収させたゲルを加熱して重合させ、MWCNT複合（ポリ（アクリルアミド-*co*-メタクリル酸ブチル）/アクリル酸）IPNゲルを得た。IPNゲル骨格の構造を図1に示す。

材料力学特性を測定するためのゲルも、同様の方法で作製した。ただし、アクリルアミドゲルの作製時にはメタクリル酸ブチルは添加せず、また水を溶媒とした。また、アクリルアミドの重合では過硫酸カリウムと併せて*N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン（TEMED）を重合促進剤として用い、室温付近で重合した。重合時は電気泳動用ゲル作製プレートを使用してシート状のゲルを作製し、所定の寸法に切り出して試料とした。また、IPNゲルの他に、アクリルアミドとアクリル酸のランダム共重合によってMWCNT複合ランダム共重合体ゲルも作製した。この重合も、過硫酸カリウムとTEMEDを用いて室温付近で行った。

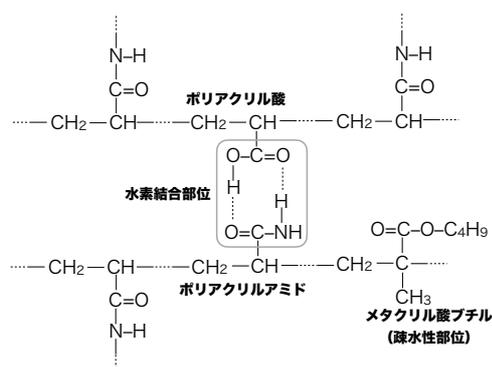


図1 ポリ（アクリルアミド-*co*-メタクリル酸ブチル）/アクリル酸）IPNゲルの構造。

(2) 赤外線応答挙動の観察

作製したゲルを水に浸漬し、5℃にて1週間保存し当該温度での膨潤の平衡状態に到達させた。続いて、ゲルを水に浸漬した状態でLEDからの赤外線（波長810 nm）を5時間照射し、表面温度とゲル重量を測定した。その後再び5℃にて1週間保存し、ゲル重量を測定した。この発熱-冷却のサイクルを4回繰り返したのち、ゲルを乾燥させて乾燥重量を測定し、その重量に基づいて各時点でのゲルの膨潤率を算出した。

(3) 材料力学特性の観察

シート状に成型したゲルを所定の膨潤率に調整し、断面積と長さを測定したのち材料試験機にて引張試験を行い応力-歪み曲線を測定した。測定結果より、ゲルの引張弾性率を算出した。

4. 研究成果

(1) MWCNT 複合ゲルの温度応答性

複合 IPN ゲルの5℃での膨潤ののち、5時間の赤外線照射-1週間の低温保存を繰り返した際の温度および膨潤率の変化を図2に示す。ここで、赤外線照射前に測定される温度が5℃ではなく14~17℃前後になっているが、これは室温を反映している。Gel-0はMWCNT未添加のIPNゲルで、Gel-1はMWCNT含有IPNゲルである。いずれのゲルも赤外線照射によって発熱したが、赤外線照射時の温度上昇はGel-1の方が明らかに大きく、MWCNTの光熱変換の寄与が大きいことが確かめられた。一方、膨潤率については、加熱・冷却時に観察される膨潤率およびその変化量のいずれもGel-0の方が大きく、この場合は光熱変換による温度上昇と膨潤率変化の程度は対応しないことがわかった。これらの結果から、MWCNTの添加により、発熱効果の向上に反してゲルの膨潤（変形）が抑制されることがわかった。ゲルの触感からMWCNT含有IPNゲルの方が変形しにくく、また最大膨潤率を比較してもGel-0よりもGel-1の方が小さいことから、MWCNT添加によりゲルの変形に対する抵抗が大きくなると推定された。この変形抵抗はゲルの温度応答性に影響する要素であると考え、後述のようにゲルの材料力学特性の評価を行った。

(2) MWCNT 複合ゲルの材料力学特性

IPNゲルおよびランダム共重合体ゲルについて得られた応力-歪み曲線を図3に示す。また、応力-歪み曲線に基づき算出されたそれぞれのゲルの引張弾性率（ヤング率）を図4に示す。図3の結果から、いずれの構造のゲルでもMWCNT含有ゲルの方が破断点における引張応力が大きいことが確認できる。また、弾性変形領域での曲線の傾きから算出される引張弾性率を比較しても、いずれの構造のゲルでもMWCNT含有ゲルの方が大きいことがわかった。したがって、MWCNT添加によりゲルの変形に対する抵抗が大きくなるのがわかる。なお、同様の傾向は、試行的に実施した圧縮弾性率の測定でも確認されている。さらに、IPNゲルのほうがはるかに大きな引張弾性率を示し、ゲルの分子鎖の構造により強度が大きく影響を受けることがわかる。

このことは、上述の温度応答性の差異（MWCNT添加により温度応答に伴う変形の度合いが小さくなる）に対応するものと考えられる。すなわち、ゲルの発熱に伴って吸水・膨張する際、MWCNT未添加ゲルおよびMWCNT含有ゲルで同程度の変形を生じさせるためには、MWCNT含有ゲルの方がより強いゲル内部での応力の作用を必要とする。したがって、上述の赤外線照射によるゲルの発熱・膨潤の場合でも、MWCNTの光熱変換特性により温度応答し得る程度の発熱が生じるものの、MWCNT添加の効果によりゲルの弾性率が向上する（自発的な変形をしにくくなる）ことによって膨潤率の

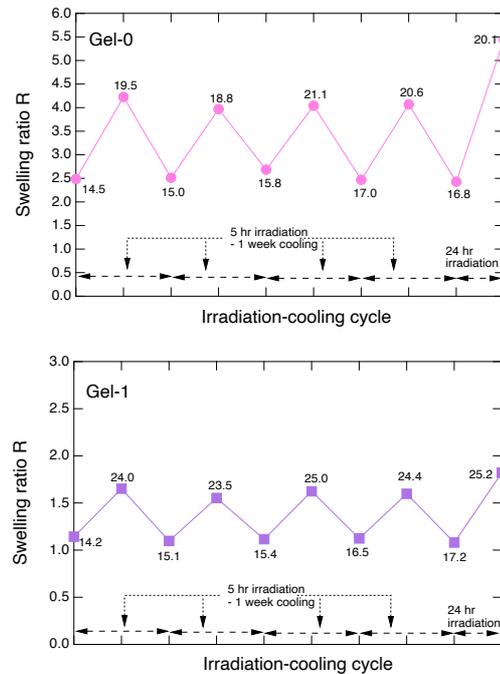


図2 MWCNT未添加複合IPNゲル(Gel-0)およびMWCNT含有複合IPNゲル(Gel-1)の赤外線照射・冷却に伴う温度と膨潤率の変化。

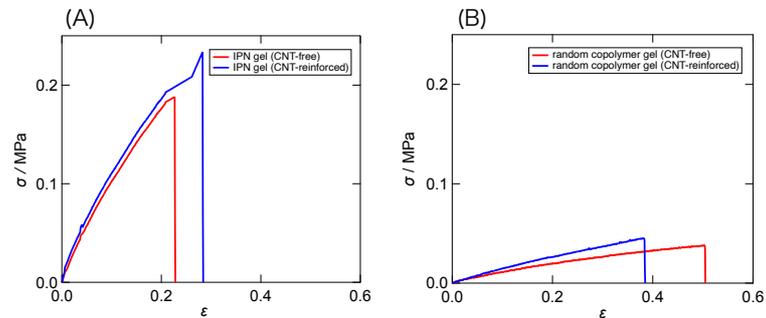


図3 IPNゲル(A)およびランダム共重合体ゲル(B)の応力(σ)-歪み(ε)曲線:MWCNT未添加ゲル(赤)、MWCNT含有ゲル(青)。

化がかえって小さくなったものと考えられる。

(3) ソフトアクチュエータ材料としての評価と今後の課題

本研究では、UCST 型温度応答性ポリマーゲルであるポリアクリルアミド/ポリアクリル酸 IPN ゲルに光熱変換物質である MWCNT を添加し、赤外線照射に伴う温度応答（発熱時に膨張、放熱時に収縮）により変形するソフトアクチュエータ材料を創製することを目指した。実験結果からは、MWCNT を添加したゲルでは赤外線照射に伴う温度上昇が MWCNT 未添加ゲルよりも大きい

一方で、膨潤・収縮による変形の度合いは小さいことが確かめられた。このことは、MWCNT 添加によるゲルの弾性率の向上（変形への抵抗力の増加）により説明される。これらのことに基づく、本研究で現時点までに得られた材料は、温度応答による変形は微小である一方で強度は元のゲルよりも高い材料であるといえる。変形が微小であることはアクチュエータ材料としては欠点であるとも捉えられるが、本研究で構想するマイクロアクチュエータとしての用途を考えた場合には、目的によっては大変形を要さずむしろ微小変形をする材料の方が用途に合致するとも考えられ、また強度が高いことは駆動を伴う機械要素としては望ましい性質であるともいえる。

今後の課題としては、第一に変形速度の向上が挙げられる。多くの場合で、赤外線駆動する材料は電気刺激で駆動する材料に比べて応答が遅い傾向があり、本研究で対象とした材料についても赤外線のオン・オフに即応する形での応答を実現する必要がある。第二には、空気中での変形挙動の解明が挙げられる。現状ではゲルによる吸水・脱水により変形させており、液体中での変形挙動を観察した段階である。実際にソフトアクチュエータとして実装する際には空気との間の水分移動によって駆動を行わせる必要があるため、今後は特にゲルの変形に対する空気中の湿度の影響を詳細に調べることが重要になると考えられる。

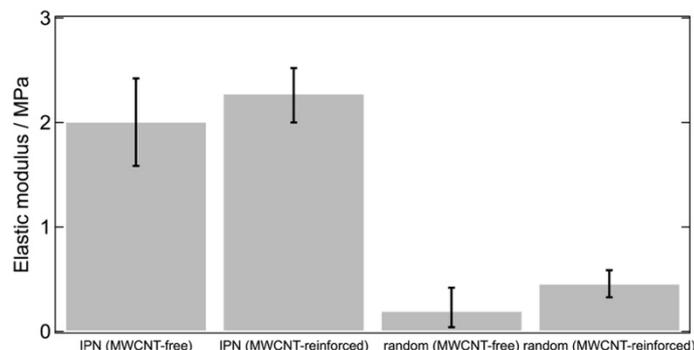


図4 IPN ゲルおよびランダム共重合体ゲルの引張弾性率の比較。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Takada Tomoya	4. 巻 2020
2. 論文標題 Thermoresponse of poly(acrylamide- <i>co</i> -butyl methacrylate)/polyacrylic acid/MWCNT composite hydrogels observed by infrared irradiation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 TANSO	6. 最初と最後の頁 135 ~ 139
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7209/tanso.2020.135	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Abe Shigeaki, Nesabi Mahdis, Safaei Sirius, Seitoku Eri, Yato Yuya, Hyono Atsushi, Era Yuko, Nakanishi Ko, Nakamura Mariko, Kusaka Teruo, Valanezhad Alireza, Takada Tomoya, Watanabe Ikuya	4. 巻 -
2. 論文標題 A novel thermoresponsive hydrogel composite controlled by infrared irradiation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Molecular Crystals and Liquid Crystals	6. 最初と最後の頁 1~7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/15421406.2023.2194600	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 宮本大暉、菊池康樹、高田知哉
2. 発表標題 ポリアクリルアミド/ポリアクリル酸/MWCNT複合ハイドロゲルの作製と赤外線応答性の評価
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部 2022年冬季研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高田知哉、菊池康樹、宮本大暉、阿部薫明
2. 発表標題 ポリアクリルアミド/ポリアクリル酸/カーボンナノチューブ複合IPNハイドロゲルの材料力学的特性および赤外線誘起変形挙動
3. 学会等名 化学工学会第87年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shigeaki Abe, Yuko Era, Alireza Valanezhad, Mariko Nakamura, Tomoya Takada, Ikuya Watanabe
2. 発表標題 Development of thermoresponsive composite hydrogels using carbon nanotube derivatives
3. 学会等名 KJF-ICOME2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高田知哉、早坂勇輝、阿部薫明
2. 発表標題 ポリアクリルアミド/ポリアクリル酸/MWCNT複合ハイドロゲルの作製と赤外線応答性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tomoya Takada
2. 発表標題 Preparation of infrared-responsive poly(acrylamide-co-butyl methacrylate)/polyacrylic acid/carbon nanotube composite gels
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	阿部 薫明 (Abe Shigeaki) (40374566)	長崎大学・医歯薬学総合研究科(歯学系)・准教授 (17301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------