

# アルギン酸塩ゲル膜による液中先端成長メカニズム

## Tip Growing Mechanism in Liquid with Alginate Gel Tube Films

○正 阿部一樹 (東北大)      正 渡辺将広 (東北大)  
正 多田隈建二郎 (東北大)

Kazuki ABE, Tohoku University, kazuki.abe.org@gmail.com

Masahiro WATANABE, Tohoku University

Kenjiro TADAKUMA, Tohoku University

This paper introduces a tip growing mechanism in liquid based on a sol-gel transformation of alginate. A gel film generated by cross-linking provides a flow tube and transmits the pressure at the root to the tip like a hydraulic system. In this paper, we describe the principle and verification of the behavior.

**Key Words:** Mechanism, Soft Robotics, Sol-Gel Transition, Gelation, Fluid Power.

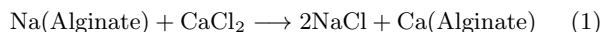
### 1 緒言

アルギン酸ナトリウムは、多価の金属イオンと反応することで瞬時に非水溶性のゲルを形成することが知られている [2]。身近な例では、人工イクラや「つかめる水」がこの現象を利用したものである。この性質は食品添加物や医薬品添加物として広く用いられているが、力を伝達する機構要素や物質を運搬するマクロなメカニズムとしての観点からはあまり研究がされていないようである。

本稿では、アルギン酸塩で構成されたゲル膜による液中先端成長メカニズムを紹介する (図 1)。ゲル化の反応を適切に制御することで、先端からゲル膜の流管を形成しつつ、内部の加圧によりゾル溶液内を成長・進展するメカニズムを構築することができる。また、一度形成された非水溶性のゲル膜は気体や液体を運搬するチューブとして機能させることができる。これは再構成可能な流体伝動機構や成長可能なソフトロボットの構成要素として応用され得る。本稿ではまず原理と構成方法について説明したのち、実験を通して考察と展望を述べる。

### 2 原理と理論

多糖類であるアルギン酸 (Alginate) は金属イオンと結合することで、水溶性ゾルのアルギン酸ナトリウム ( $\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_6$ ) や非水溶性ヒドロゲルのアルギン酸カルシウム ( $\text{CaC}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_{12}$ ) といったアルギン酸塩類を形成する。ここで、アルギン酸ナトリウム溶液と塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ ) 溶液とを接触させると次の反応が生ずる。



1 価の金属イオンである  $\text{Na}^+$  と 2 価の金属イオンである  $\text{Ca}^{2+}$  がイオン交換されることで、Alginate のカルボキシ基同士が  $\text{Ca}^{2+}$  で架橋され、即座にアルギン酸カルシウムのゲルを形成する。

以降では、この現象を機構要素として利用するための構成手法と原理について解説する。

#### 2.1 アルギン酸ゲル膜のトポロジー

アルギン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液とが図 2a の様に理想的に安定して構成されている状態を考える。このとき、2 つの液体の界面は式 (1) によるゲル膜によって分断されている。なお、ビーカーはポリプロピレン樹脂 (PP) などの疎水性の材質を用いるものとする。

ここで図 2b のようにゲル膜 (Gel film) をつまんで引き上げると、ゲルが PP との接触面から剥離すると同時に、この剥離部から瞬時にゲル化が進行して新たなゲル膜を形成する。このゲルを継続的に引き上げることで、ゲル膜を連続的に形成することが可能となる。

さらに、図 2c のような塩化カルシウム水溶液をアルギン酸ナトリウム水溶液が円環状に囲うように配置された構成において同



Fig.1 Tip growing mechanism with alginate gel tube

様のプロセスを考える。この場合は PP との接触面が閉じた環となるため、結果として管状のゲル膜 (Gel tube) を連続的に生成することができる。

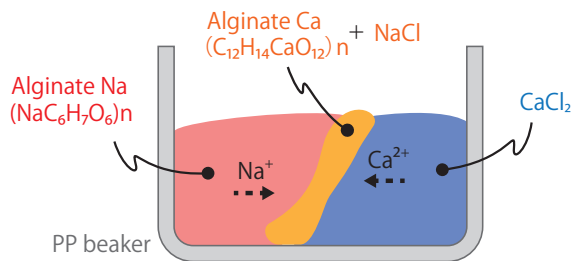
最後に、PP ビーカーをアルギン酸ナトリウムに埋没させ、小さな PP 球へと変化させると、図 2d のような構成を得ることができる。このとき、PP 球を浮遊させ、ゲル管膜を固定することで、PP 球を端部とする先端成長メカニズムを実現することができる。

人工イクラや「つかめる水」などは、塩化カルシウム水溶液にアルギン酸ナトリウムの液を滴下してゲルを生成するが、本研究ではその逆の構成を用いる。塩化カルシウム水溶液の方が粘性が低いことに加えて、ゲル化がアルギン酸ナトリウム溶液側へ一方的に進行する性質上、ゲル管膜の閉塞の恐れを排除できるのがその理由である。

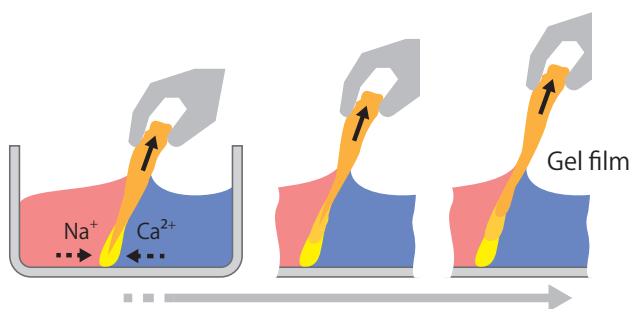
#### 2.2 構成要件

より具体的な構成を図 3a に示す。ビーカーに混えたアルギン酸ナトリウム水溶液に、シリンジなどで塩化カルシウム水溶液を注入する。このとき、シリンジの先端に PP 球を予め配置しておくことで、前述の先端成長メカニズムを再現することができる。

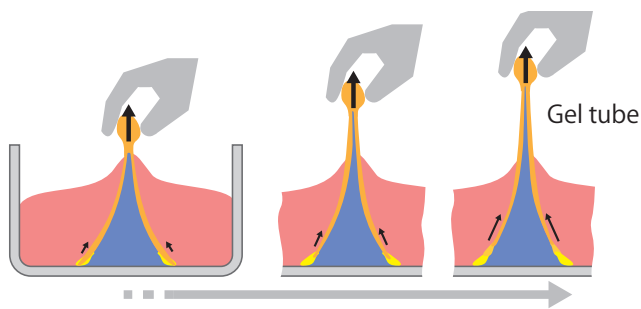
なお、PP 球の進行方向を制御する場合、図 3a のような単体のケースでは磁力や音波などを用いて PP 球に何らかの操作を行う必要がある。また、図 3b のように連結された PP 球を複数束ねて使用することで、三次元空間を任意の方向に進展可能とする方法も考えられる。



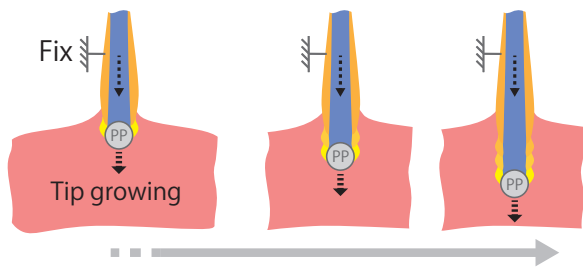
(a) Basic configuration



(b) Gel film formation

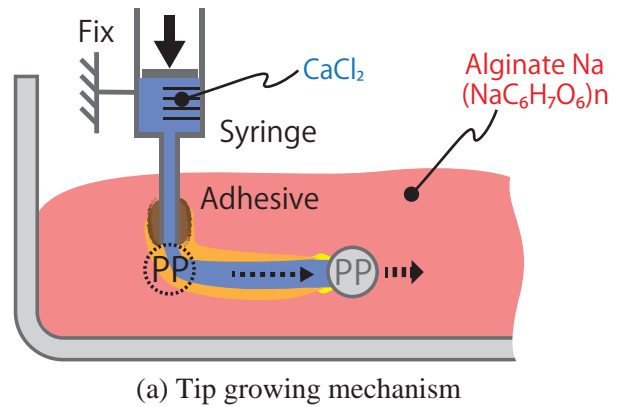


(c) Gel tube formation

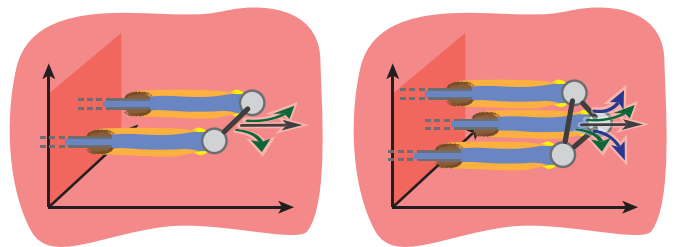


(d) Tip growing formation

Fig.2 Topology of gel films



(a) Tip growing mechanism



(b) Composite systems

Fig.3 Specific configuration

図から明らかなように、先端のPP球はピストンで加圧された塩化カルシウム水溶液の圧力によって駆動される。従って、以下の点について留意が必要である。

- ゲル管膜が圧力に耐えられるか
- シリンジ先端とゲル管膜とを接着できるか
- 空間上にゲル管膜を固定できるか

(a)と(b)は圧力を維持するために必要な要件である。(a)に対しては、アルギン酸の濃度や種類を工夫することでゲル管膜の強度を増すことが可能である[3]。(b)に対しては、予めアルギン酸ナトリウムを染み込ませた布やスポンジ状の構造物をシリンジ先端に設ける方法が有効である。(c)は先端の位置を制御するために必要な要件である。アルギン酸ナトリウム溶液は流動性があるため、溶液の比重の差や外力などによってゲル管膜が流され、移動する可能性がある。PP球の位置はゲル管膜によって規定されることから、これでは不都合が生ずる。従って、(c)に対してはアルギン酸ナトリウム溶液をプリンのような脆いゲルにしたたり、マヨネーズのような擬塑性(チキソトロピー性)を加える方法が有効と考えられる。前者の場合は寒天やゼランガム、後者の場合はスメクタイトやキサントガムを添加することが具体的な選択肢として挙げられる。なお、本稿では要件(c)に関する検証を割愛する。

### 2.3 力学的関係の定式化

本メカニズムにおける力学的な関係性について定式化を試みる。図4は関係する力を示した模式図である。先端のPP玉に着目すると、進展できる条件は次式で表される。

$$F = PA - (F_p + F_\mu) > 0 \quad (2)$$

ここで、先端の進展力  $F$ [N]、先端における内圧  $P$ [N/mm<sup>2</sup>]、代表面積  $A$ [mm<sup>2</sup>]、先端部の剥離に要する力  $F_p$ [N]、進展に対する抵抗  $F_\mu$ [N]である。また、圧力損失を

$$P = P_{\text{root}} - \Delta P(u^2) \quad (3)$$

ここで、根本の圧力  $P_{\text{root}}$ [N/mm<sup>2</sup>]、ゲル管膜の圧損  $\Delta P(u^2)$ [N/mm<sup>2</sup>]、流速  $u$ である。以上より、先端の進展

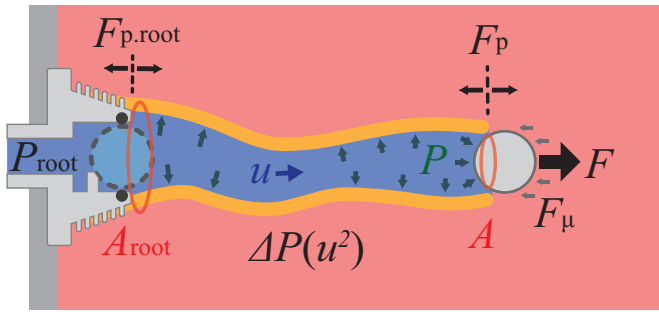


Fig.4 Schematic diagram

に必要な圧力の条件式が得られる.

$$P_{\text{root}} > \frac{F_p + F_\mu}{A} + \Delta P(u^2) \quad (4)$$

また、シリンジとゲル管膜の剥離に要する力  $F_{p,\text{root}}$  [N] を考慮すると、圧力の上限值は次式で与えられる.

$$P_{\text{root}} < \frac{F_{p,\text{root}}}{A_{\text{root}}} \quad (5)$$

従って、シリンジからの圧力は以下の制約を受ける.

$$\frac{F_p + F_\mu}{A} + \Delta P(u^2) < P_{\text{root}} < \frac{F_{p,\text{root}}}{A_{\text{root}}} \quad (6)$$

### 3 実験と考察

本メカニズムでは、アルギン酸ナトリウム水溶液内に塩化カルシウム水溶液を注入する方法を用いている。これについて逆の構成の場合と比較し、差の有無を確認する。図5はシリンジにて注入し、引き上げた際の写真である。赤い液体がアルギン酸ナトリウム（マルココーポレーション：1%wt）、青い液体が塩化カルシウム（カナダ薬品工業：10%wt）である。今回提案している構成ではゲル管膜が形成されているのに対して、逆の構成ではゲルの塊が形成される結果となった。これは前述したゲル化の一方性が要因と考えられる。

次に、先端成長メカニズムの実験の様子を図7に、使用した実験装置の写真を図6示す。無着色のアルギン酸ナトリウム水溶液（1%wt）に対して、左側のシリンジより、緑色の塩化カルシウム水溶液（10%wt）が注入される。なお、この実験におけるアルギン酸ナトリウム水溶液は擬塑性（チキソトロピー性）を添加していないものである。

実験ではシリンジの押し込みに応じてPP球が推進しつつ、同時に先端からゲル管膜が成長している様子を確認した。よって、提案した本メカニズムの構成方法は有効であると考えられる。また、画像からはPP球が水面に向かって浮き上がる様子や、ゲル管膜が重力方向へ落ち込む様子を見ることができ。これはそれぞれの水溶液やPP玉の比重に差があった為と考えられる。この対策としては、溶液の比重調整や前述したアルギン酸ナトリウムのゲル化、擬塑性の添加などが挙げられる。

先端成長メカニズムの実験で形成されたゲル管膜を用いて、気体や物質を送れるか簡易なテストを行った。塩化カルシウム水溶液の注入口からシリンジを用いて空気や水を注入した様子を図8に示す。まず空気を注入すると、比重の違いから沈んでいたゲル管膜が浮き上がる様子が見られた。次に青い水を注入すると、これも同様にゲル管膜を通過する様子が見られた。従って、本メカニズムを物質の搬送経路として用いたり、ゲル管膜を人工筋肉のようなアクチュエータとして使用することも十分に可能であると考えられる。

### 4 結論

本稿では、アルギン酸塩で構成されたゲル膜による液中先端成長メカニズムを紹介した。アルギン酸ナトリウムは添加物として

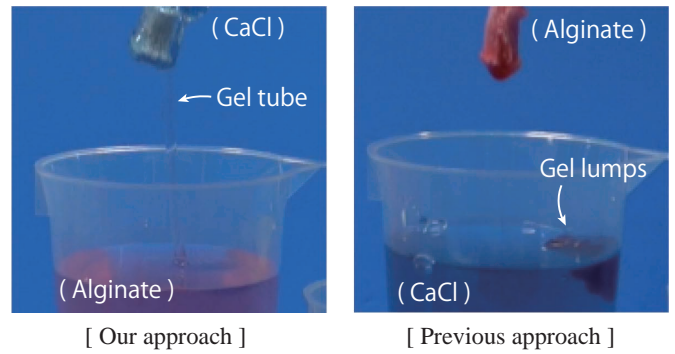


Fig.5 Gelation test

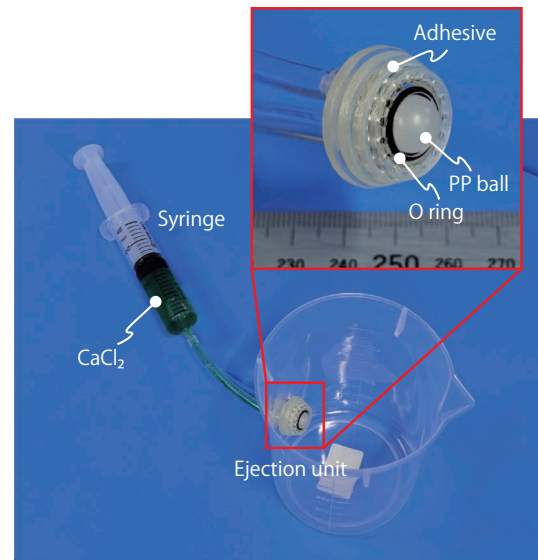


Fig.6 Experimental setup

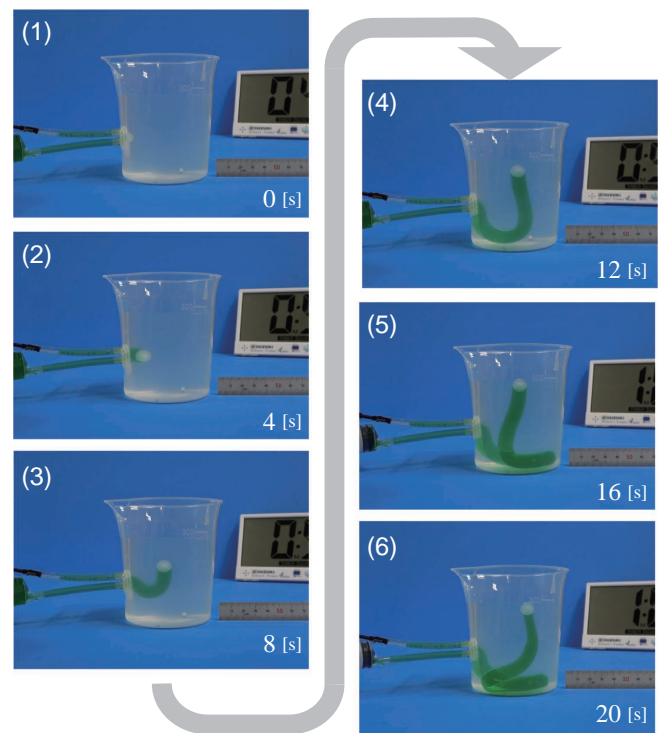


Fig.7 Tip growing test

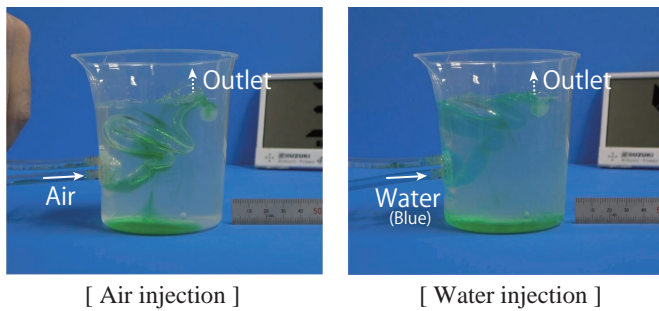


Fig.8 Alternative uses with gel tubes

広く用いられており、反応の制御や物性調整のための様々な知見が既に存在している。例えば金属イオンを封鎖する EDTA などのキレート剤を用いることで、アルギン酸カルシウムのゲルをゾルへと可逆的に戻すことも可能とされている [1]。このような手法を援用することで、本メカニズムのさらなる機能の発現が期待される。

#### 参考文献

- [1] 長田義仁, K・デュセック, 柴山充弘, 浦山健治, “ゲルの科学”, 講談社, 2020.
- [2] 宮島 千尋, “アルギン酸類の概要と応用”, 繊維学会誌, 65 巻, 12 号, p.p 444-448, 2009.
- [3] 塩谷 敏明, 相良 康重, 木村 利昭, 種谷 新一, “アルギン酸カルシウムゲルから成るカプセル体の性質”, 日本食品工業学会誌, 36 巻, 8 号, pp. 631-635, 1989.