

ポリメタクリル酸グラフト化ヒドロゲルの電気刺激応答性

日大生産工(院) ○服部 未来

日大生産工 藤井 孝宜・山田 和典・平田 光男

【緒論】

ヒドロゲルは塩濃度、温度、電場、磁場、光などの外部刺激により体積相転移(膨潤 - 収縮)を起こす刺激応答特性を持つ力学機能高分子であり、ケモメカニカルとしての活用が考えられる。特に、外部条件として制御が容易である電場を用いた刺激応答性ヒドロゲルの構築を目指した研究が活発になされている¹⁾²⁾。我々はこれまでのポリメタクリル酸グラフト化ポリエチレンヒドロゲルの研究で、一定方向への電位印加では陰極へ屈曲した後、時間経過と共に陽極への屈曲を始めることを確認した。陰極への屈曲は電位印加直後に起こる速い応答性であるため、実用化の課題となる応答速度を十分に得られると考えられる。

本研究では電気刺激応答性の向上を目指し、ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレン等のフィルムにメタクリル酸をグラフト化したヒドロゲルを調製し、電気刺激による繰り返しの応答性を測定した。

【実験】

〈光グラフト重合〉

増感剤であるベンゾフェノン塗布した低密度ポリエチレン(LDPE)フィルム(膜厚 30 μm)と濃度 1.0 mol/dm^3 メタクリル酸(MAA)水溶液を反応管に入れ、光グラフト重合装置に設置し、反応温度 60°C で 400W 高圧水銀灯からの紫外線照射によりグラフト化ヒドロゲル(PMAA-g-LDPE)を調製した。反応後、ヒドロゲルを減圧乾燥させ、質量を測定し、光グラフト重合前後の質量差からヒドロゲルのグラフト量 (mmol/g)を算出した。³⁾

〈電気刺激応答性測定〉

ヒドロゲルは濃度 0.01 mol/dm^3 KCl 水溶液中で平衡膨潤させた状態と KCl 水溶液に KOH 水溶液(0.01

mol/dm^3)を加えて pH 12 にした混合溶液中に浸漬させ、100%解離させた状態を用意した。KCl 水溶液で満たされた測定用セルに 2 枚の白金電極を電極間距離 50 mm として設置した。セルの中央に 10×30 mm に切断したヒドロゲルの上部を固定させ、100 mA の電流(電流密度 33.3 (mA/cm^2))を流した。10 秒おきに電極方向を変えて、繰り返しの電気刺激応答性を測定した。その際、ヒドロゲルの屈曲角度 θ を測定し、 $\theta/\Delta t$ として屈曲速度を算出し、電気刺激応答性を評価した。また、KOH 無添加と添加による挙動を比較した。

〈電気刺激応答性の改善〉

膜内部へのグラフト鎖の侵入を増加させるため、空隙の高い多孔質高密度ポリエチレン(pHDPE ; 膜厚 100 μm , 空隙率 70%, 孔径 30 μm), 延伸ポリテトラフルオロエチレン(ePTFE ; 膜厚 50 μm , 空隙率 83%, 孔径 3.0 μm)フィルムを用いて、電気刺激応答性を測定し、基質による応答挙動を比較・検討した。光グラフト重合は LDPE フィルムと同様に行った。ePTFE フィルムは重合前にプラズマ処理を行った⁴⁾。ヒドロゲルは 100%解離状態で電気刺激応答性を測定した。

【結果および考察】

〈電気刺激応答性〉

グラフト量 34.9 mmol/g , 132 mmol/g , 238 mmol/g の PMAA-g-LDPE ヒドロゲルの 100%解離前後における屈曲角度変化を Figure 1(a)(b)に示した。ヒドロゲルは電位印加と同時に陰極へ屈曲し、10 秒おきに電極方向を逆にすることにより、繰り返しの屈曲挙動を観察した。PMAA-g-LDPE ヒドロゲル中のカルボキシル基の水素イオン(可動イオン)は電気泳動効果によりヒドロゲル中に含まれている水を保持し陰極へ移

Electrostimulus Responsive Behavior of Hydrogels Grafted by Poly(Methacrylic Acid)

Miki HATTORI, Takayoshi FUJII, Kazunori YAMADA and Mitsuo HIRATA

動する。陰極側の水和していた水は放出され、収縮が起こり、陰極へ屈曲したと考えられる⁵⁾。可動イオンが多いほど電気泳動効果が顕著となるため、高グラフト量や100%解離したPMAA-g-LDPE ヒドロゲルのほうが屈曲速度は上昇する。可動イオン量と応答速度の相関を明らかにした。

次に、さらなる電気刺激応答性の向上のため、基質に空隙の高いpHDPE、ePTFE フィルムを用いたヒドロゲルを調製し、LDPE ヒドロゲルと応答性を比較した。それぞれのヒドロゲルのグラフト量に対する屈曲速度を Figure 2 に示した。ePTFE ヒドロゲルは優れた応答性が観察され、低グラフト量領域でも屈曲速度は速かった。フィルムに孔があるため、低グラフト量でもグラフト鎖が内部に均一に侵入し⁴⁾、優れた応答挙動を示したと考えられる。しかし、pHDPE ヒドロゲルの屈曲速度は高膜厚のため小さかったが、これをLDPE の膜厚に換算した値はLDPE とほぼ同じであった。これは、pHDPE は膜厚や孔径がePTFE に比べると高いため、均一なヒドロゲルが得られず、屈曲速度が遅くなったと考えられる。

実用化のためには強度の向上も課題となるため、今後は各基質の電気刺激応答性と強度の関係について検討する予定である。

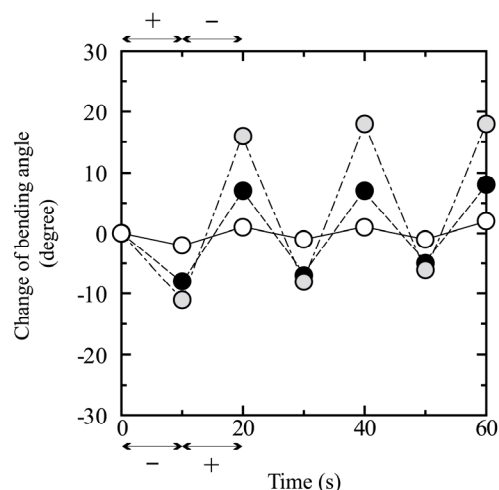
【結論】

以上の結果より、優れた電気刺激応答性ヒドロゲルを得るためには、可動イオン量を増やすこと、空隙の多いフィルムを基質に使用することが効果的である。

【参考文献】

- 1) S. J. Kim, K. J. Lee, S. I. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 1473(2004).
- 2) M. Homma, Y. Seida, Y. Nakano, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 76(2001).
- 3) K. Yamada, T. Ebihara, T. Gondo, K. Sakasegawa and M. Hirata, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1899(1996).
- 4) 山田和典, 林賢児, 酒瀬川孝一, 小野寺仁, 平田光男, 日本化学誌, **5**, 427(1994).
- 5) S. Murdan, *J. Control. Release*, **92**, 1(2003).

(a) Before addition of KOH



(b) After addition of KOH (100% ionization)

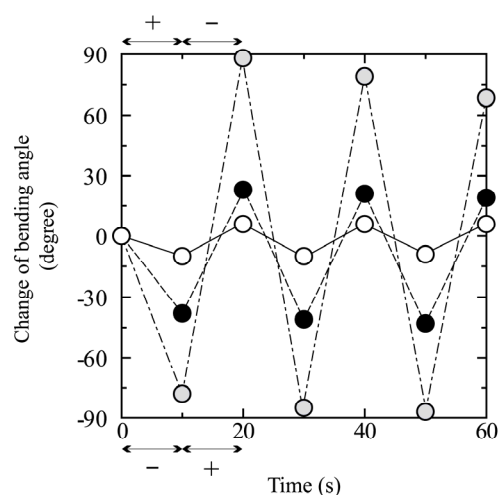


Figure 1 (a)(b) Variations in the bending angle of PMAA-g-LDPE films with time under the direct current of 100 mA.

○:34.9 mmol/g, ●:132 mmol/g, ○:238 mmol/g

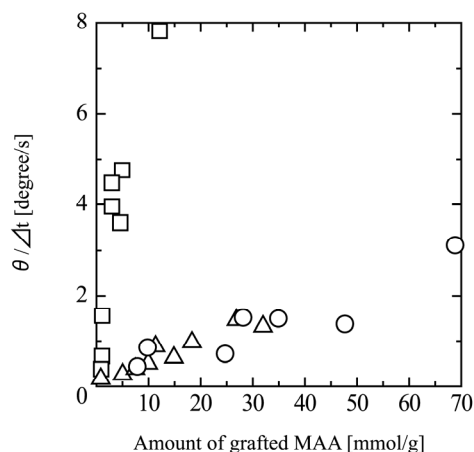


Figure 2 Bending speed of hydrogels with the amount of grafted MAA. ○:LDPE, △:pHDPE, □:ePTFE