

ポリエチレンハイ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】

ハイドロゲルは三次元網目構造の中に多量の水を含んだ高分子物質であり、ヒトの筋肉、眼球、臓器、脳など人体の大部分はゲル状物質で構成されている。¹⁾ また、電場などの外部刺激に対する応答特性を持っているため、刺激応答性高分子の構築を目指した研究が活発になっている。^{2,3)}

本研究では容易にハイドロゲルの収縮を制御する電場を外部条件として、力学的強度に優れたポリエチレンフィルムに電解質モノマーを光グラフト重合したグラフト化フィルムの電気刺激応答性を追究した。

【実験】

〈光グラフト重合〉

増感剤であるベンゾフェノン(BP)を塗布した低密度ポリエチレン(以下 PE)フィルム(密度 0.924 g/cm^3)と濃度 1.0 mol/dm^3 メタクリル酸(以下 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(PMAA-g-PE)フィルムを調製した。反応後、フィルムを減圧乾燥させた。乾燥状態の質量を測定し、光グラフト重合前後の質量差から PMAA-g-PE フィルムのグラフト量(mmol/g)を算出した。⁴⁾

〈電気刺激応答性測定〉

PMAA-g-PE フィルムは $10 \times 30 \text{ mm}$ に切断し、濃度 0.01 mol/dm^3 KCl 水溶液中で平衡膨潤させた。同濃度の 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。セルの中央にフィルムの上部を固定させ、 100 mA の電流(電流密度 $33.3 \text{ (mA/cm}^2\text{)})$ を印加した。その際、フィル

ムが最大屈曲角度に達するまでの時間 Δt [s]、その屈曲角度 θ 、屈曲する電極方向を測定し、 $\theta/\Delta t$ として屈曲速度を算出し、電気刺激応答性を評価した。

〈解離度依存性〉

PMAA-g-PE フィルムは 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。それらの電気刺激応答性や引張強度測定を行い、解離度変化による依存性を評価した。

〈引張強度測定〉

電気応答性の確認された大きさ $10 \times 30 \text{ mm}$ の PMAA-g-PE フィルムは、物性測定装置(株)サン科学、レオメーター CR-500DX)を用いて速度 60 mm/min で引っ張り、測定された最大応力を引張強度として評価した。

【結果および考察】

〈電気刺激応答性〉

グラフト量に対する PMAA-g-PE フィルムの KOH 水溶液添加前・後におけるの屈曲速度変化を図 1 に示し、解離度変化による屈曲挙動を比較した。

(a) KOH 水溶液添加前

高グラフト量フィルムは陰極へ屈曲した。電位印加により PMAA-g-PE フィルム中のカルボキシル基の水素イオン(以下 可動イオン)は電気泳動効果によりフィルム中に含まれている水を保持し陰極へ移動する。陰極側のフィルムの水和していた水は放出され、収縮が起これ、陰極へ屈曲したと考えられる。⁵⁾ しかし、低グラフト量側では陽極への屈曲がみられた。電位印加により陽極では水素イオン、陰極では水酸化物イオンが発生し、時間経過と共にフィルム近くの溶液の pH にも影響を起こした。したがって、

Behavior of PE hydrogels under an Electric stimulus

Miki HATTORI, Takayoshi FUJII, Kazunori YAMADA and Mitsuo HIRATA

陽極の水素イオンの発生(pHの低下)により陽極側のフィルム中の負電荷はプロトン化されることが考えられる。陽極側のフィルムは中和し、電荷密度を減少させる。よって電氣的反発が減少し、収縮するため、陽極側へ屈曲したと考えられる。一定時間の経過により電極からのpH変化がフィルムに影響するので、応答はゆっくりとしていた。

(b) KOH 水溶液添加後

解離度 100%のPMAA-g-PE フィルムは応答が速く、添加前より低いグラフト量で陰極への屈曲がみられた。100%解離による可動イオンの増加が陰極への屈曲を引き起こすことがわかった。電位印加直後に電気泳動は生じるため、陰極への屈曲は速い変化であった。また、可動イオンが多いほど電気泳動効果が顕著であるため、100%解離したPMAA-g-PE フィルムのほうが屈曲速度の上昇がみられた。したがって、可動イオンの量の多少により屈曲方向や応答速度が変化することが示唆された。

(引張強度)

グラフト量変化に対する強度変化を図 2 に示した。グラフト量の増加により、フィルムの網目はグラフト鎖により押し広げられる。また、100%解離させるとフィルム中の解離基であるカルボキシル基がイオン化し、電氣的反発が生じる。したがって、フィルム内の網目が膨潤し、強度が低下したと考えられる。

【結論】

以上の結果より、PMAA-g-PE フィルムは高グラフト量側では電気泳動効果により陰極へ屈曲し、低グラフト量側では陽極付近の pH の低下により陽極へ屈曲することがわかった。さらに、解離度変化による可動イオンの増加は屈曲速度の上昇を引き起こした。したがって、可動イオン量は屈曲速度や屈曲電極方向に大きく影響を及ぼすことが明らかとなった。また、グラフト量や解離度の増加は強度の低下を引き起こした。今後は、応答速度と強度の最適条件を検討し、さらに屈曲メカニズムについて解明する。

【参考文献】

- 1) 長田 義仁, “ゲルハンドブック”, エヌ・ティー・エス, 9(2003).
- 2) S. J. Kim, K. J. Lee, S. I. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 1473(2004).
- 3) M. Homma, Y. Seida, Y. Nakano, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 76(2001).
- 4) K. Yamada, T. Ebihara, T. Gondo, K. Sakasegawa and M. Hirata, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1899(1996).
- 5) S. Murdan, *J. Control. Release*, **92**, 1(2003).

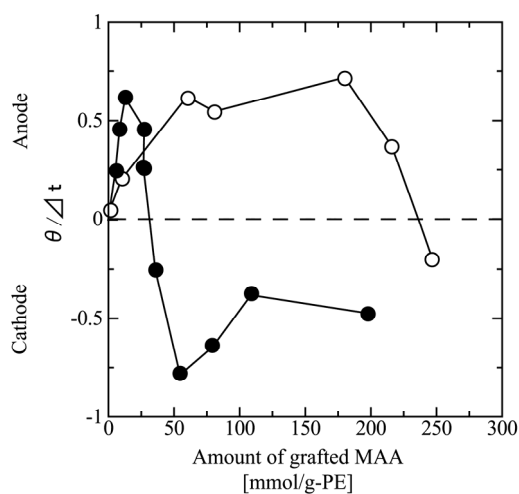


Figure 1 Bending rate of PMAA-g-PE films with the amount of grafted MAA

○ : Before addition of KOH
● : After addition of KOH(100% ionization)

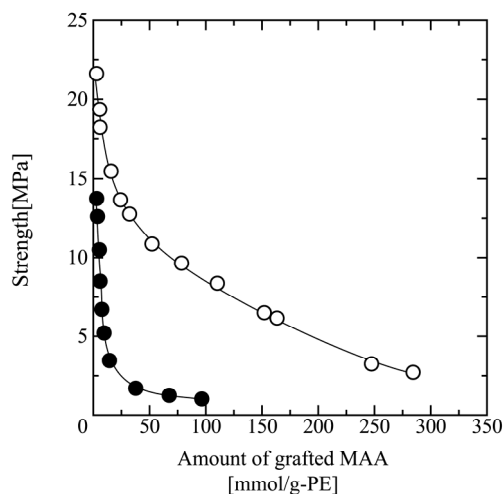


Figure 2 Change in the strength of PMAA-g-PE films with the amount of grafted MAA

○ : Before addition of KOH
● : After addition of KOH(100% ionization)