

# LDPE フィルムを基質としたポリメタクリル酸グラフト化ヒドロゲルの 電解質溶液中及び空気中での電気刺激応答性

日大生産工(院) ○柏熊 絵里子

日大生産工 藤井 孝宜

日大総科研 平田 光男

## 1 緒言

近年、ゲルに関する科学の理論、技術への展開が進められている。ゲルとはあらゆる溶媒に不溶の三次元網目構造をもつ高分子で、植物や人体の大部分を構成しており、我々の身近に存在している。網目構造を膨潤させている溶媒が水であるものがヒドロゲルである<sup>1)</sup>。ヒドロゲルの基本的な特性の中で、外部の変化 (pH, 溶媒, 温度, 電場, 磁場, 光など) に対してゲルが可逆的に不連続にその体積を変化させる体積相転移現象が発見されると<sup>2)</sup>、この現象を利用した多くの研究により刺激応答性ゲルにおける体積相転移が解明されてきた<sup>3-5)</sup>。電場を外部条件として、人工筋肉、アクチュエータがメカノケミカル系エネルギー変換材料として期待されている<sup>6)</sup>。しかし、これらの応用・実用化には応答速度、効率、耐久性の向上が課題となっている。現在までに、電解質モノマーのメタクリル酸 (以下MAAと略記) をポリエチレン、延伸ポリテトラフルオロエチレン (以下PE, ePTFEと略記) フィルムに光グラフト重合させたポリメタクリル酸グラフト化 (以下PMAA-g-と略記) ヒドロゲルの電気刺激応答性に関する研究がなされてきた<sup>7)</sup>。

本研究では、PMAA-g-低密度ポリエチレン (以下 PMAA-g-LDPE と略記) ヒドロゲルの実用化の範囲を更に広げるために、電解質溶液中のみならず空気中での電気刺激応答性と力学的強度において評価することで高強度かつ速い応答性をもつヒドロゲルを追究した。

## 2 実験

### 2.1 PMAA-g-LDPE ヒドロゲルの調製 (光

### グラフト重合)

LDPEフィルム (膜厚: 30  $\mu\text{m}$ ) の両面に増感剤ベンゾフェノン (BP) を塗布し、親水性であるアニオン性電解質モノマーのMAA溶液 (濃度 1.0 mol/dm<sup>3</sup>) 中で、グラフト化を行い、異なったグラフト量をもつグラフト化ヒドロゲルの調製を行った。グラフト重合の方法としては、光グラフト重合法を採用し、反応温度 60  $^{\circ}\text{C}$  で 400 W 高圧水銀灯から紫外線を照射することによりグラフト重合を行った。

### 2.2 PMAA-g-LDPE ヒドロゲルの電気刺激応答性及び力学的強度

濃度 0.010 mol/dm<sup>3</sup> の KCl 水溶液中、電極間距離 50 mm, 直流電流 100 mA でグラフト鎖のカルボキシル基の解離度 100% 条件下において、ヒドロゲルに直流電流を流し、屈曲角度変化を測定することで、電気刺激応答性を検討した。

また実用化の範囲を更に広げるために、グラフト鎖のカルボキシル基の解離度 100% にしたヒドロゲルを電極板で直に挟み込み、直流電流 100mA で空気中での電気刺激応答性を評価した。

電気刺激応答性の確認されたグラフト化ヒドロゲルは、物性測定装置 (株)サン科学製、レオメーター CR-500DX) によって引張強度を測定することによって力学的強度を評価した。

## 3 結果及び考察

### 3.1 PMAA-g-LDPE ヒドロゲルの電気刺激応答性

PMAA-g-LDPE ヒドロゲルの電解質溶液中及び空気中でのグラフト量毎の屈曲角度

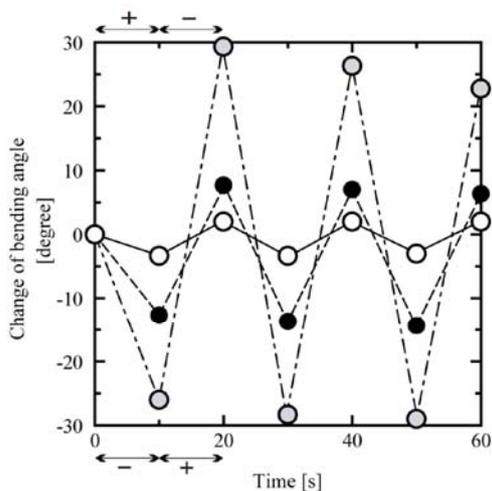
---

Electrostimulus Responsive Behavior of Hydrogels Grafted  
by Poly(Methacrylic Acid) onto LDPE films in electrolyte solution and in air

Eriko KASHIWAGUMA, Takayoshi FUJII and Mitsuo HIRATA

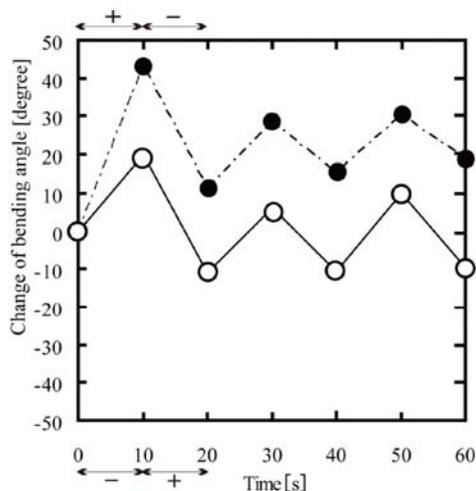
変化をそれぞれ Figs.1, 2 に示した. Fig.1 から, グラフト量の増加に伴い, 屈曲速度が増加していることが分かる.

一方 Fig.2 からは, 空気中での PMAA-g-LDPE ヒドロゲルの電気刺激応答性は, 低グラフト量で明確に現れた. これは電解質溶液中での挙動と対比している. 空気中では電解質溶液が豊富にない条件下にあるため, 低グラフト量で表面にしかグラフトされない PMAA-g-LDPE ヒドロゲルでは, 直接電極板の触れる表面部分にしか電極反応が起きない状態であることが原因の一つとして考えられる. また空気中では, 高グラフト量領域のヒドロゲルでは応答を明確に示さなかったため, その屈曲メカニズムについては今後の検討課題である.



**Fig. 1** Variations in the bending angle of PMAA-g-LDPE hydrogels with time in KCl aqueous solution. The hydrogels were swollen in a mixture of 0.010 M KCl and 0.10 M KOH aqueous solution (100% ionization).

The grafted amount - ○:34.9 mmol/g, ●:132 mmol/g,  
○:238 mmol/g

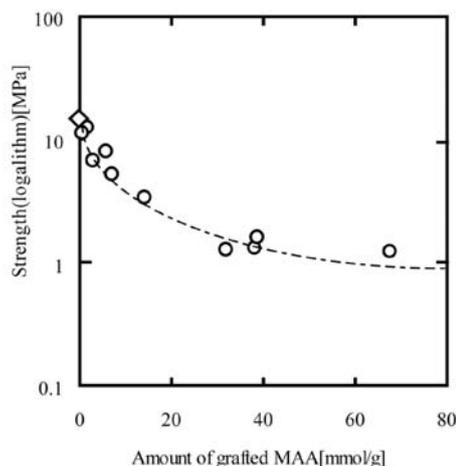


**Fig. 2** Variations in the bending angle of PMAA-g-LDPE hydrogels with time in air. The hydrogels were swollen in a mixture of 0.010 M KCl and 0.010 M KOH aqueous solution.(100% ionization)

The grafted amount - ○:9.53 mmol/g, ●:14.8 mmol/g

### 3.2 PMAA-g-LDPE ヒドロゲルの力学的強度

電気刺激応答性の得られた PMAA-g-LDPE ヒドロゲルで, グラフト量に対する力学的強度を Fig.3 に示した. Fig.3 より, グラフト量増加に伴う強度低下が見られた. 電解質溶液中では低グラフト量領域では応答性が得られていないが, 空気中においては PMAA-g-LDPE ヒドロゲルは低グラフト量領域での応答性が得られているため, 比較的高い力学的強度をもつヒドロゲルとして実用化の範囲が広がったといえる.



**Fig.3** Change in the strength of PMAA-g-LDPE hydrogels with the amount of grafted MAA. The hydrogels were swollen in a mixture of an 0.010M KCl and 0.10 M KOH aqueous solution.

○ : PMAA-g- LDPE hydrogels.  
◇ : Original film.

### 5. 参考文献

- 1) 長田義人, “ソフトアクチュエータの最前線”, 5 (2004)
- 2) T. Tanaka and D.J.Fillmore, *J.Chem.Phys.*, **70**, 1214 (1979)
- 3) S.J.Kim, K.J.Lee and S.I.Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 1473 (2004)
- 4) M.Homma, Y.Seida and Y.Nakano, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 76 (2001)
- 5) T. Shiga and T.Kurauchi, *J.Appl.Polym.Sci.*, **39**, 2305 (1990)
- 6) 伏見隆夫, “高吸水性ポリマー開発・応用アイデア集”, 工業調査会, 124 (1990)
- 7) 服部未来 “平成 18 年度修士論文” (2006)