

## ポリメタクリル酸グラフト化ヒドロゲルの芳香族化合物の導入による 電気刺激応答性と力学的強度

日大生産工(院) ○柏熊 絵里子

日大生産工 藤井 孝宜

日大総研 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。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た<sup>1)</sup>。この現象を利用した多くの刺激応答性ゲルに関する研究が行われており、電場を外部条件とした人工筋肉やロボット、薬物放出制御可能なマイクロマシンへの実用化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る。しかし、応用・実用化には応答速度、強度の向上が課題となっている。

本研究では、ポリエチレン (PE) にメタクリル酸 (MAA) を光グラフト重合したポリメタクリル酸グラフト化ポリエチレン (PMAA-g-PE) ヒドロゲルに芳香族化合物の導入を試み、*p*-Cresol-[PGMA-PMAA-g-PE] ヒドロゲルを調製する。芳香族化合物の導入により、分子間力 ( $\pi$ - $\pi$ 相互作用, 疎水性相互作用など) による力学的強度の向上を目指す<sup>2-4)</sup>。

この性質を生かし、電気刺激応答性、引張強度を測定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する。

### 2 実験

#### 2.1 光グラフト重合による PGMA-PMAA-g-PE ヒドロゲルの調製

PE 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、アニオン

性電解質モノマーの MAA 水溶液(濃度: 1.0 mol/dm<sup>3</sup>) 中で、グラフト化を行い、PMAA-g-PE ヒドロゲルの調製を行った。更に同様の手順で、メタクリル酸グリシジル (GMA) のグラフト重合を行い、PGMA-PMAA-g-PE ヒドロゲルを調製した。グラフト重合の方法としては、反応温度 60 °C で 400 W 高圧水銀灯から紫外線を照射することにより光グラフト重合を行った。

#### 2.2 芳香族化合物の導入

芳香族化合物として *p*-Cresol を使用した。0.2 mol/dm<sup>3</sup> の *p*-Cresol / NaOH 溶液を調製し、乾燥ヒドロゲルを浸漬させ、80 °C、24 h で反応させた<sup>5, 6)</sup>。反応後は純水、アセトンの順で洗浄し、*p*-Cresol を導入した PGMA-PMAA-g-PE(*p*-Cresol-[PGMA-PMAA-g-PE]) ヒドロゲルを 24 h 減圧乾燥させた。得られたヒドロゲルは赤外吸収スペクトル (JASCO FT/IR-4200) により同定を行った。

#### 2.3 ジオール化反応

0.5 mol/dm<sup>3</sup> の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中にヒドロゲルを浸漬させ、80 °C、2 h で残存エポキシ基をジオール化した。反応後は純水で十分に洗浄し、24 h 減圧乾燥させた。

#### 2.5 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 をヒドロゲルに流し、一定時間毎に一定方向で屈曲角度変化を測定し、電気刺激応答性を検討した。その後、ヒドロゲルを物性測定装置 (株式会社科学製、レオメーター CR-500DX) に

---

Electrostimulus Responsive Behavior and Mechanical Strength of  
Hydrogels Grafted with Poly(Methacrylic Acid)  
by Introduction of Aromatic compound

Eriko KASHIWAGUMA, Takayoshi FUJII and Mitsuo HIRATA

よって引張強度を測定した。

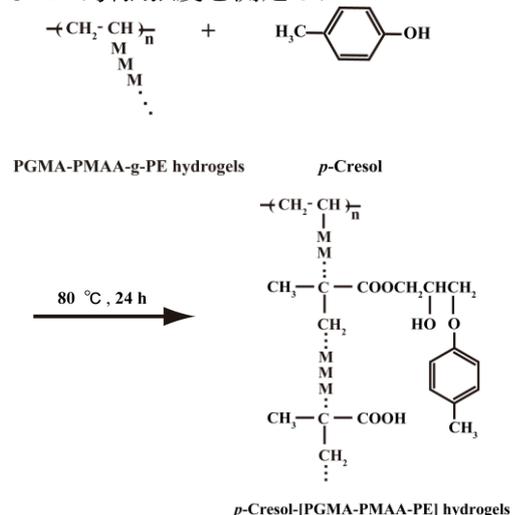


Fig. 1 Introduction of *p*-Cresol to PMAA-g-PE hydrogels.

### 3 結果及び考察

#### 3.1 IR による芳香族化合物導入の確認

MAA グラフト量 4.64 mmol/g, GMA グラフト量 7.12 mmol/g, *p*-Cresol 量 7.35  $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$  の *p*-Cresol-[PGMA-PMAA-g-PE] ヒドロゲルにおける IR スペクトルにおいて以下のピークが見られた。*p*-Cresol 導入後, PGMA-PMAA-g-PE ヒドロゲルのエポキシ基に起因する 998, 905  $\text{cm}^{-1}$  の強い吸収のピークが減り, 1505  $\text{cm}^{-1}$  付近に芳香族化合物に起因する新たなピークが確認できた。

#### 3.2 ヒドロゲルの電気刺激応答性及び力学的強度

MAA グラフト量 3.47 mmol/g, GMA グラフト量 6.27 mmol/g, *p*-Cresol 量 2.33  $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$  の *p*-Cresol-[PGMA-PMAA-g-PE] ヒドロゲルの一定方向での電位印加における屈曲角度の経時変化を測定したところ, 屈曲速度は 0.0360 degree/sec, PMAA カルボキシ基の 100% 解離後では 1.63 degree/sec という従来と同程度の応答速度が得られた。

また, ヒドロゲルへの *p*-Cresol 導入量に対する力学的強度の変化を Fig. 2 に示した。カルボキシ基の解離前, 解離後共に導入前の PMAA-g-PE ヒドロゲルと比較し高い力学的強度を持った。芳香族化合物を導入することで, 疎水性相互作用などの分子間相互作用の影響で強度が上昇したと考えられる。解離ヒドロゲルは網目が押し広げられるため強度は低かった。しかし, 解離後のヒドロゲルの力学的強度は導入量の増加とともに比例的に上昇した。

従って, 解離ヒドロゲルは強度を維持した速い応答性を実現できたといえる。

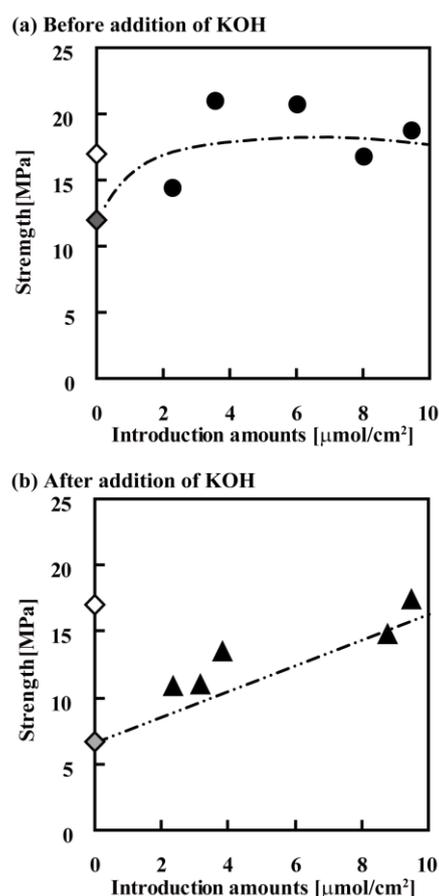


Fig. 2 Change in the strength of *p*-Cresol-[PGMA-PMAA-g-PE] hydrogels with introduction amounts of *p*-Cresol. The hydrogels were swollen in 0.01 M KCl aqueous solution (a) before addition and (b) after addition of KOH aqueous solution.

◇ PE original film  
◆, ◇ PMAA-g-PE hydrogels

#### 4. まとめ

芳香族化合物を導入した *p*-Cresol-[PGMA-PMAA-g-PE] ヒドロゲルは, 力学的強度が上昇し, 解離条件下では応答性を維持したまま力学的強度が向上できた。

#### 5. 参考文献

- 1) T. Tanaka and D. J. Fillmore, *J. Chem. Phys.* **70**, 1214 (1979)
- 2) 高分子学会編, “光を制御する次世代高分子・超分子” pp.153-157, エヌ・ティー・エス (2000)
- 3) 長田義仁 “機能性高分子ゲルの開発技術” p.98-105 (1999)
- 4) T. Kato, M. Moriyama, *Chem. Soc. Rev.* **36**, 1857 (2007)
- 5) N. Kubota, T. Sugo, *J. Chromatogr. A*, **718**, 27 (1995)
- 6) N. Kubota, T. Sugo, *Biotechnol. Prog.*, **13**, 89 (1997)