

イオン性ポリウレタンエラストマーの合成と ケモメカニカル特性

椎葉 哲朗*・古川 睦久*

Synthesis and Chemomechanical Properties of Ionic Polyurethane Elastomers

by

Tetsuro SHIIBA* and Mutsuhisa FURUKAWA*

Polyurethane elastomers with carboxyl groups on their side chain or ammonium groups in main chain were synthesized and used as chemomechanical materials. The bending and shrinking behavior of ionic polyurethane elastomers were investigated to actualize physical changes of the elastomer under applied electric field. When electric stimulus was applied to a piece of the sample, without being in contact with an electrode, reversible bending was observed. Ionic polyurethane elastomers showed contractile behavior when they were connected directly to electrode after being swollen with electrolyte solution. The contractile stress was about 20 KPa. This result indicates that ionic polyurethane elastomer has high potential as the muscle-like chemomechanical materials.

1. 緒言

筋肉は外部刺激に反応して自由に収縮、弛緩を繰り返す。化学エネルギーを効率よく力学エネルギーに変換している。一方、合成高分子はゴム、プラスチック、繊維等の様々な用途に広く用いられているが、外部刺激に対して可逆的に反応することは無い。これらの合成高分子に対して外部刺激に反応する機能の賦与が可能であれば、生体の持つ機能すなわち筋肉様高分子が具現出来る。このような筋肉に類似した機能を発現する材料の研究、開発は古くから試みられている。その一例を挙げると、長田らは、ポリアクリルアミド-2-メチルスルホン酸ヒドロゲルに電場を印加するとゲルが収縮することを報告している¹⁾。このゲルは電場刺激を与えると屈曲や収縮挙動を示すが、ヒドロゲル自体の力学的強度は弱く、収縮力を力学エネルギーとして用いるには不十分である。この欠点を克服する試みとして、イオン性ヒドロゲルにポリビニルアルコー

ルを加えて力学物性を強化した報告が見られる²⁾。しかしながら、いずれも力学強度が弱く、また刺激応答速度が遅いという欠点があり、更なる進歩が待たれている。一方、エラストマー（ゴム）は他の材料には見られない、「よく伸び、元に縮む」性質と、温度の上昇に伴い収縮力が大きくなる（エントロピー弾性）性質を保持している。エラストマーに生体筋肉と同様に外部刺激に反応して自由に収縮、弛緩する機能を付与すれば、これまでに例を見ない高性能、高出力のマイクロマシンアクチュエーターや人工筋肉としての応用が考えられる。これまで我々が精力的に研究を進めてきたポリウレタンは、原料のポリオールを始めとする各種原料の選択の自由度が大きく、分子構造および各種物性の制御が容易であり、優れた物性を持つ。このため、ケモメカニカル材料の基材となり得ると考え、イオン性ポリウレタンエラストマーを合成し、これらの電場刺激に対する屈曲応答性について研究を進めて

平成8年4月26日受理

*材料工学科 (Department of Materials Science and Engineering)

きた^{3),4)}. 本研究では, アニオン性およびカチオン性ポリウレタンエラストマーを合成し, 電場刺激に対する応答を応力として取り出し, ケモメカニカル材料としての応用について検討を加えた.

2. 実験方法

2.1 原料

ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール (PTMG-1000; \overline{Mn} =984; 三洋化成工業(株)製), ポリ(オキシエチレン)グリコール (PEG-1000; \overline{Mn} =1000; 和光純薬工業(株)製)は減圧下, 70°Cで2時間乾燥して用いた. 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI), コロネート HL(C-HL)(日

本ポリウレタン工業(株)製), 2,2'-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸(DMP)(東京化成(株)製), 1,1,1-トリメチロールプロパン(TMP), 1,4-ブタンジオール(1,4-BD), ジメチルアミノエタノール(DAE), N,N,N',N'-テトラメチルジアミノヘキサン(TAH), 1,6-ジブプロモヘキサン(DBH)(以上, 和光純薬工業(株)製, 特級)は, そのまま用いた. N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)(和光純薬工業(株)製)は減圧蒸留により精製して用いた.

2.2 イオン性ポリウレタンエラストマーの合成

側鎖にカルボキシル基を持つアニオン性ポリウレタンエラストマー(PUA)と, 主鎖にアンモニウムイオ

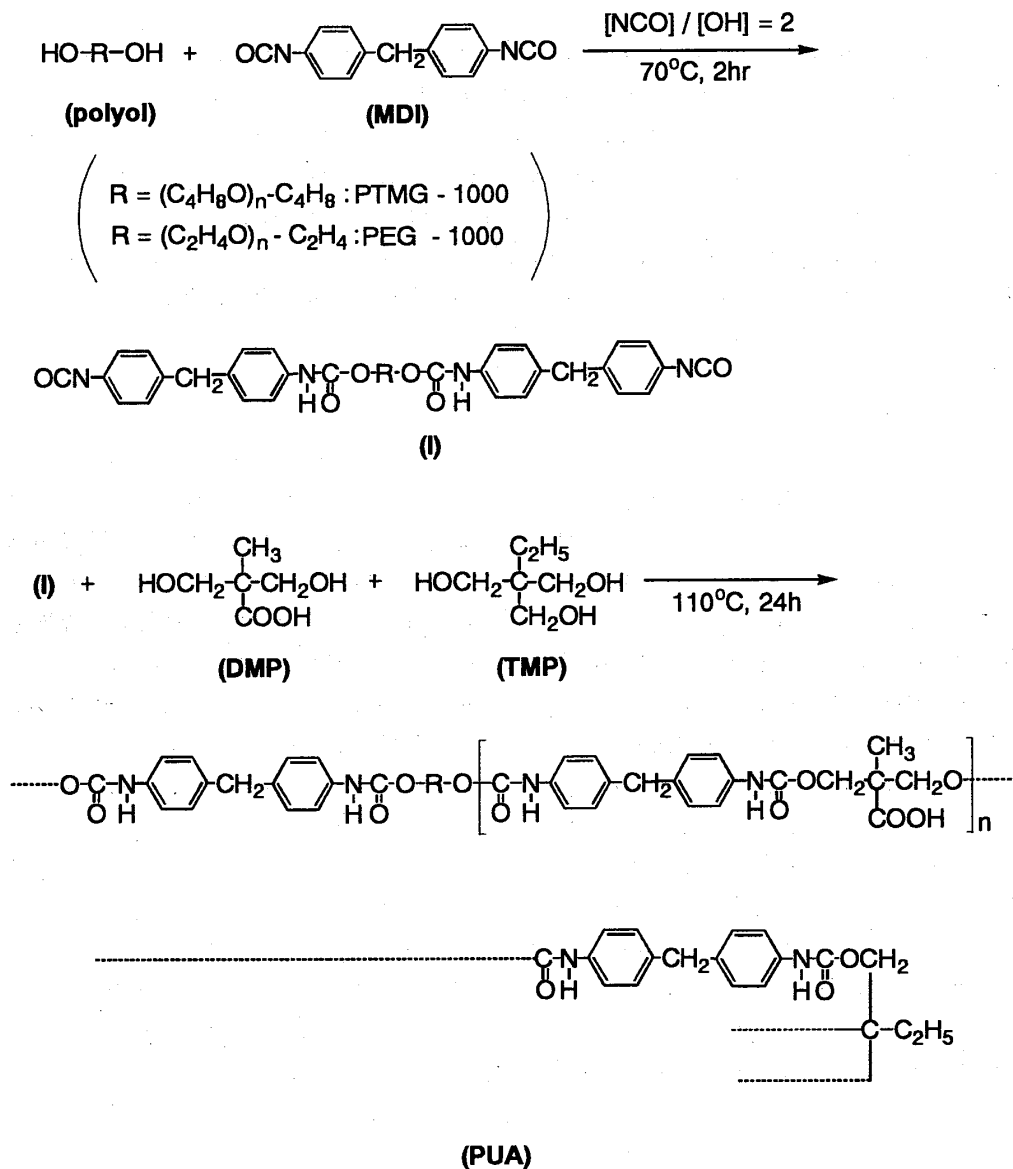


Fig. 1 Synthesis of anionic polyurethane elastomer (PUA).

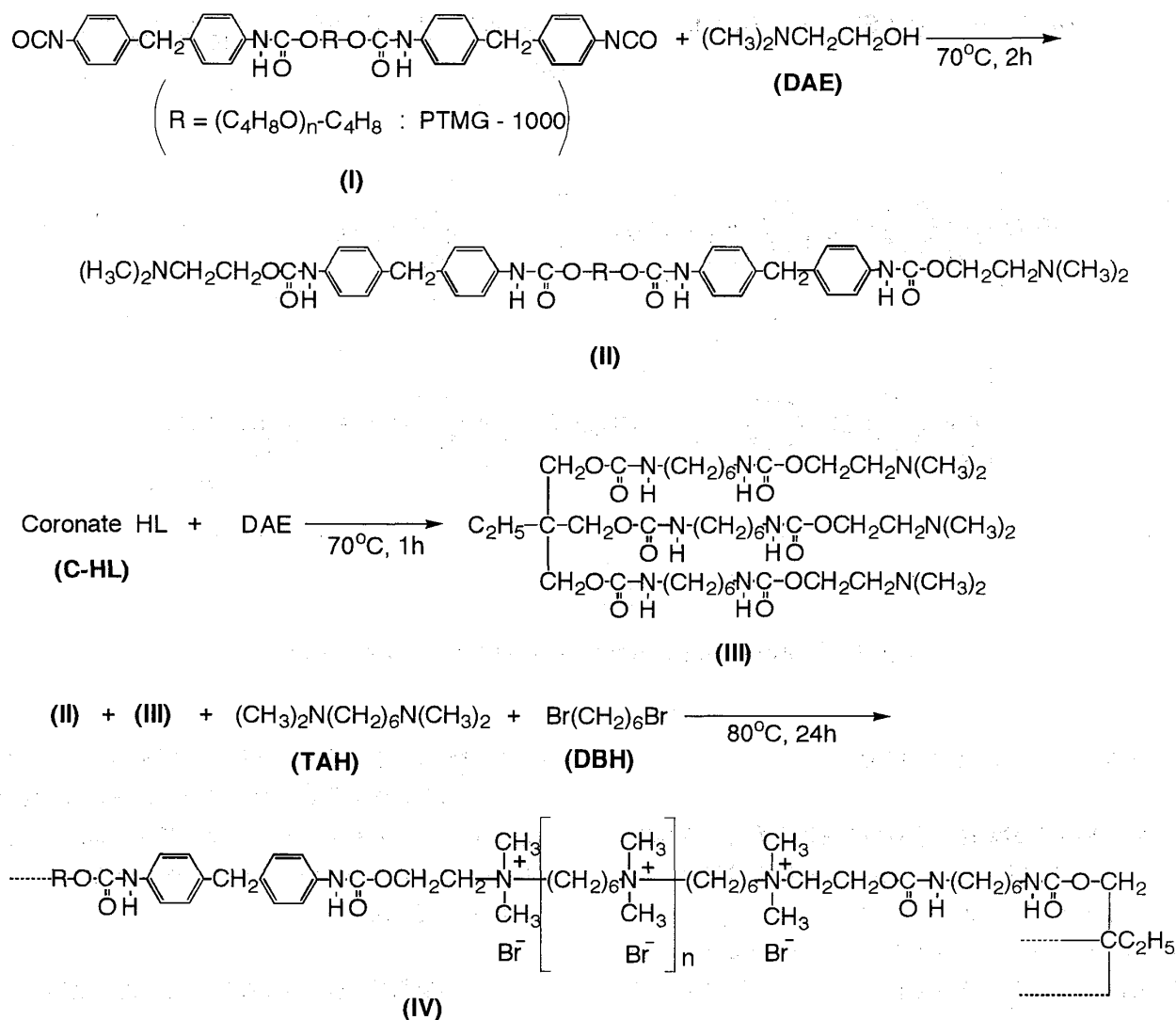


Fig. 2 Synthesis of polyurethane ionene elastomer (PUIE).

ンを持つカチオン性ポリウレタンエラストマー (PUIE)を合成した。Fig. 1に、PUAの合成経路を示す。PTMG-1000あるいはPEG-1000に配合比K = [NCO基のモル数] / [OH基のモル数] = 2となるようにMDIを加え、窒素雰囲気下、約70℃で2時間加熱攪拌し、イソシアナート末端プレポリマー (I)を合成した。反応の完了はアミン当量法⁵⁾による反応追跡により確認した。(I)に、種々の配合比のDMPとTMPのDMF溶液(70wt%)を[プレポリマーのNCO基のモル数] / [DMPとTMPのOH基のモル数] = 1となるように加え、110℃、24時間反応させて側鎖にカルボキシル基を持つポリウレタンエラストマー (PUA)を得た。

Fig. 2に、PUIEの合成経路を示す。PTMG-1000とMDIを配合比K = 2の割合で加え、窒素雰囲気下、70℃で2時間反応してイソシアナート末端プレポリ

マー (I)を合成した。これにジメチルアミノエタノール (DAE)を[プレポリマーのNCO基のモル数] / [DAEのOH基のモル数] = 1となるように加え、さらに70℃、2時間反応させてジメチルアミノ末端プレポリマー (II)を得た。また、C-HLにDAEを配合比K = 1の割合で70℃で1時間反応させ、ジメチルアミノ末端架橋剤 (III)を得た。化合物 (II)、(III)にN,N,N',N'-テトラメチルジアミノヘキサン (TAH)、ジプロモヘキサン(DBH)を加えて80℃、24時間反応させ、ポリウレタンアイオネンエラストマー (PUIE) (IV)を得た。

これとは別にFig. 3に示すようにイソシアナート末端プレポリマー (I)、DAE、DBH、ブタンジオール (BD)、トリメチロールプロパン (TMP)を種々の割合で混合し、110℃、24時間反応させ、4級アンモニウムイオン含有量の異なるポリウレタンアイオネ

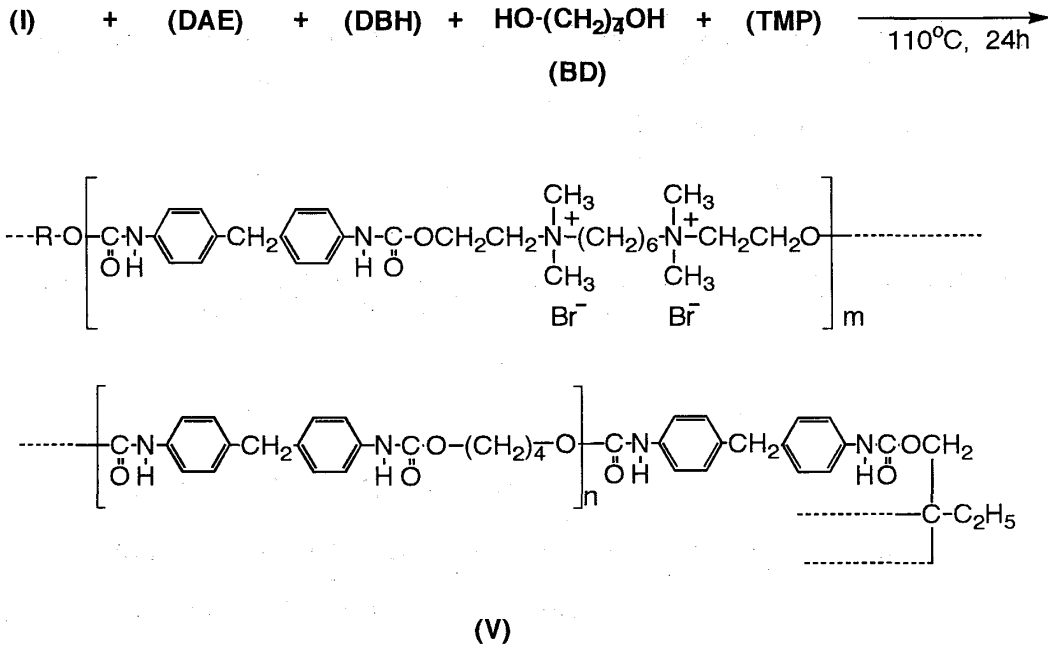


Fig. 3 Synthesis of polyurethane ionene elastomer (PUIE).

ンエラストマー (PUIE) を得た。

2.3 PUA の電解質水溶液中における屈曲応答挙動

合成した各試料のシートから短冊状の試験片 (30 mm × 3 mm × 0.1~0.5 mm) を切り出し、これを 0.1 N-NaOH, 0.1 N-KOH, 0.1 N-KCl, 0.1 N-KBrO₃ 水溶液に平衡膨潤させた後、Fig. 4 に示す

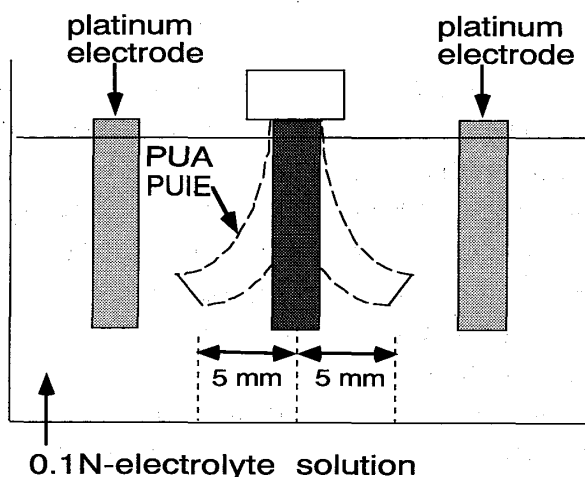


Fig. 4 Bending velocity measuring apparatus under direct electric field in electrolyte solution.

When free terminal of PUA or PUIE bent by 5 mm, the polarity was reversed.

ように同電解質水溶液中で試料の一端を固定し、試料に平行に白金電極を設置した。試料と電極間の距離は 1.5 cm である。電場を印加した後、試料が屈曲して自由端が初期位置から 5 mm 移動する度に極性を切り替え、屈曲速度を測定した。

2.4 外部刺激に伴う PUA の伸縮応力の検出

まず、PUA 試験片 (30 mm × 3 mm × 0.4 mm) を 0.1 N-KOH 水溶液で平衡膨潤させた。その後、荷重計 (共和電業製 LTS-500GA) をチャックを介してこの試験片の片末端にとりつけ、他端を測定容器に固定した。測定容器を 0.1 N-KOH あるいは 0.1 N-HCl 水溶液で満たし、試料の両側 1.5 cm に平行に白金電極を設置し、10 V/cm の電場を印加した。一定の荷重を示す毎に電源の on, off を繰り返して、得られた応力変化を検出した。

PUIE の場合には、電解質水溶液を保持する水槽を用いずに、試験片に直接電場刺激を与え、応答を検出した。0.1 N-KBrO₃ 水溶液で平衡膨潤させた PUIE 試験片 (長さ 30 mm × 厚さ 2 mm × 幅 5 mm) の両末端を白金電極を備えたチャックで固定し (電極間距離 10 mm)、これに直接 20 V/cm の電場を印加し、収縮、膨張に伴う応力変化を荷重計を用いて検出した。さらに、電極の極性を 30 秒毎に変化させ、PUIE の応答を調べた。

Table 1 Structure parameters of PUAs.

PUA	polyol	polyol	MDI	DMP	TMP	[COOH]	[crosslinking site]
		molar ratio				mol/g	mol/g
PUA-1	PTMG	1	2	0.47	0.31	2.96×10^{-4}	1.95×10^{-4}
PUA-2	PTMG	1	2	0.91	0.06	5.64×10^{-4}	3.72×10^{-5}
PUA-3	PEG	1	2	0.49	0.44	3.02×10^{-4}	2.65×10^{-4}
PUA-4	PEG	1	2	0.89	0.09	5.46×10^{-4}	5.52×10^{-5}

Table 2 Formulations and mechanical properties of PUIE.

PUIE	polyol	MDI	DAE	C-HL	TAH	DBH	BD	TMP	[N ⁺]	[crosslinkings]	E	ϵ_b	σ_b
	molar ratio								mol/g	mol/g	MPa		MPa
PUIE-1	1.00	2.00	4.00	0.67	—	2.00	—	—	1.5×10^{-3}	2.5×10^{-4}	0.57	6.42	0.35
PUIE-2	1.00	2.00	4.00	0.67	4.00	6.00	—	—	2.8×10^{-3}	1.5×10^{-4}	2.51	0.24	0.56
PUIE-3	1.00	2.00	0.47	—	—	0.24	0.87	0.07	2.9×10^{-4}	4.0×10^{-5}	0.84	4.81	0.54
PUIE-4	1.00	2.00	0.30	—	—	0.65	0.22	0.06	7.4×10^{-4}	3.5×10^{-5}	2.74	3.58	1.89
PUIE-5	1.00	2.00	1.81	—	—	0.90	—	0.07	9.8×10^{-4}	3.6×10^{-5}	1.88	0.54	2.24

E: Young's Modulus ϵ_b : Strain at break σ_b : Tensile strength

3. 結果と考察

3.1 イオン性ポリウレタンエラストマーの合成

Table 1 に, PUA の配合比と構造パラメータを示す. TMP と DMP の配合比を変えることにより, 種々のイオン密度のポリウレタンエラストマーを得ることが出来た. 得られたこれらの試料は透明なゴム状である.

Table 2 に得られた PUIE の配合と物性を示す. PUIE-1, 2 及び PUIE-3, 4, 5 はそれぞれ Fig. 2 と 3 に示した方法により合成された. PUIE-1 は二官能性ジメチルアミノ末端プレポリマーと三官能性ジメチルアミノ末端架橋剤にジプロモヘキサンを加えることにより得たアイオネン構造を持ち, PUIE-2 はさらにジプロモヘキサンと TAH を 3 : 2 の割合で加えることにより, アイオネン成分の含有量を増やしたものである. アイオネン成分を増加させると, ヤング率, 破断応力の値は増加し, 破断伸びは減少する傾向が見られた. PUIE-3, 4, 5 は, イソシアナート末端プレポリマーに BD, TMP を加えてポリウレタンエラストマーを合成する際に, DAE を同時に加えることによってジメチルアミノ末端をエラストマー中に導入し, これとジプロモヘキサンの反応によりアイオネン成分をエラストマー中に導入したものである. BD と (DAE+DBH) の配合比を変化させることにより, アイオネン成分の量を変化させた.

3.2 PUA の電解質水溶液中における電場応答挙動

PEG を用いて合成した PUA-3, 4 は, 電場を印

加すると陰極側に屈曲した. PTMG を用いて合成した PUA-1, 2 は全く屈曲応答を示さなかった. エラストマーが電場に応答して屈曲するためには, 試料中に浸透した電解質水溶液中のカチオンが電場により陰極側に移動し, 陽極側のカチオン濃度が薄くなり, 陽極側に残されたカルボキシレートイオン同士が反発して試料が陰極側に屈曲すると考えると, 先の屈曲現象の有無は原料に用いたポリオールの水吸水性の有無による対イオンの移動性を反映したと考える. PUA-1, 2 は疎水性が強く, 電解質溶液が 2% 程度しか浸透しなかったのに対し, PUA-3, 4 は電解質を自重の 50wt% 程度吸収した.

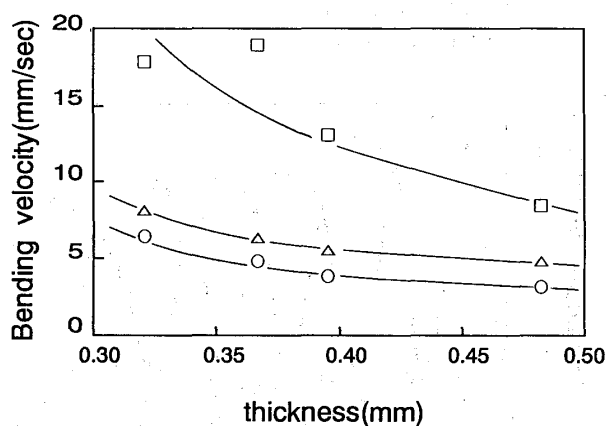


Fig. 5 Relationship between bending velocity and thickness of PUA under direct electric field in 0.1N-NaOH aqueous solution. sample: PUA-3
○ : 3.3V/cm, △ : 6.7V/cm, □ : 10V/cm.

電場応答が確認された PUA-3 について厚さの異なるものを4枚短冊状に切り出し、0.1N-NaOH 水溶液中で膨潤させ、この水溶液中での屈曲応答速度の違いを比較した。試料の厚さと応答速度の関係を Fig. 5 に示す。試料の厚さが薄いほど応答速度は速くなった。これは試料の厚さが薄いほど試料内部のカチオンの移動が速やかにおこるためであると考えられる。また印加電圧が高くなるほど移動時間も速くなった。こ

Table 3 Bending velocity (mm/min) of PUA in 0.1 N electrolyte solution under direct electric field.

electric field (V/cm)	bending velocity (mm/min)		
	KOH	KCl	HCl
3.3	7.8	2.3	—
6.7	17.4	3.9	—
10.0	31.9	8.7	2.4

— : not moved

sample: PUA-4

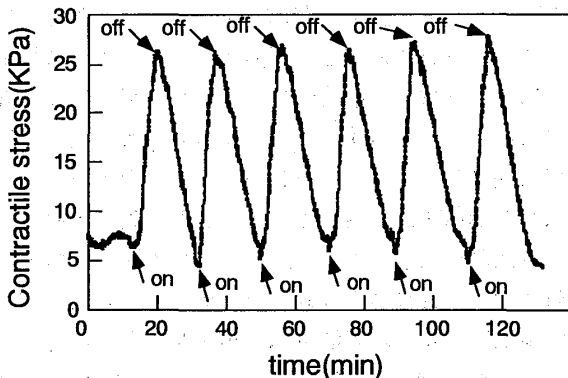


Fig. 6 Contractile stress of PUA under periodic direct electric field (10V/cm) in 0.1N-KOH aqueous solution.

sample: PUA-4

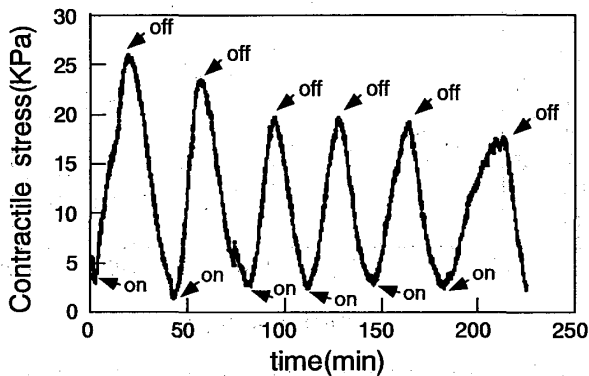


Fig. 7 Contractile stress of PUA under periodic direct electric field (10V/cm) in 0.1N-HCl aqueous solution.

sample: PUA-4

れは、拡散速度に関する Fick の第2法則に従っている。

Table 3 に各種電解質水溶液（アルカリ性 (0.1 N-KOH), 中性 (0.1N-KCl), 酸性 (0.1N-HCl)) 中での PUA-4 の電場下での屈曲応答速度を示す。ここで用いたイオン性エラストマーはカルボキシル基をアニオンとして持つ。弱酸であるために水溶液の pH によって解離度が異なり、アルカリ性の時に最も解離したイオン濃度が高いので電場刺激に対する屈曲応答速度が最大となったと考える。

0.1N-KOH 水溶液中で24時間膨潤させた PUA-4 の試験片を0.1N-KOH 水溶液または0.1N-HCl 水溶液中に固定した。これに平行に10V/cm の電場を印加し、一定の荷重を示す毎に電源の on, off を繰り返すことによりその応答を得た。Fig. 6 に0.1 N-KOH 水溶液, Fig. 7 に0.1N-HCl 水溶液を用いた場合の応答-時間関係を示す。0.1N-KOH 水溶液中では、電場を印加すると試料中のカリウムイオンが陰極側に引き寄せられて、陽極側のカリウムイオン濃度が希薄になり、陽極側に残されたカルボキシレートイオン同士が反発して試料は陰極側に屈曲しようとするが試料の上下端を固定しているために、自由に動くことのできる中央部が陰極側に引き寄せられ荷重計を引っ張る。電場を解除すると、カリウムイオンの分布が初期状態に戻るために荷重計を持ち上げると考えられる。この時約20KPa の応力変化を取り出すことが出来た。同様に0.1N-HCl 水溶液を用いた場合にも電場に応答して開始初期には23KPa, その後約20KPa の応力を繰り返し取り出すことができたが、アルカリ水溶液を用いた場合に比べると応答速度は約半分減少している。PUA は弱酸であるカルボキシル基をイオン基として持つために、酸性水溶液中では解離度は低く、PUA 中のイオン濃度が減少したためであると考えられる。

3.4 PUIE の電解質水溶液中における電場応答挙動

上述したように、カルボキシル基を有するポリウレタン (PUA) は電場刺激に対して屈曲や伸縮を示し、応力に変換することが可能であることが明らかになった。PUA は弱酸をイオン基として持つために、強アルカリを用いたときに最も良好な応答を示している。しかし、イオン性エラストマーによる電気刺激による化学エネルギー — 力学エネルギー変換デバイスを開発するには、中性水溶液中で迅速な応答を示す方が用途は広い。そこで pH によらず常に荷電状態にある PUIE の電場による屈曲挙動を調べた。中性電解質水

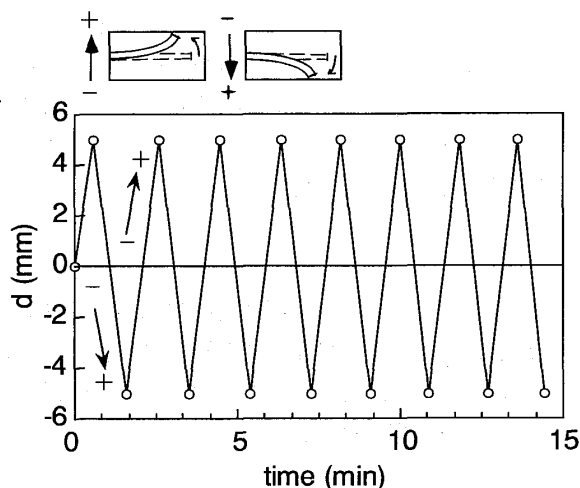


Fig. 8 Bending behavior of PUIE under electric field in 0.1N-KBrO₃ aqueous solution under direct electric field(3.3V/cm).
sample:PUIE-2

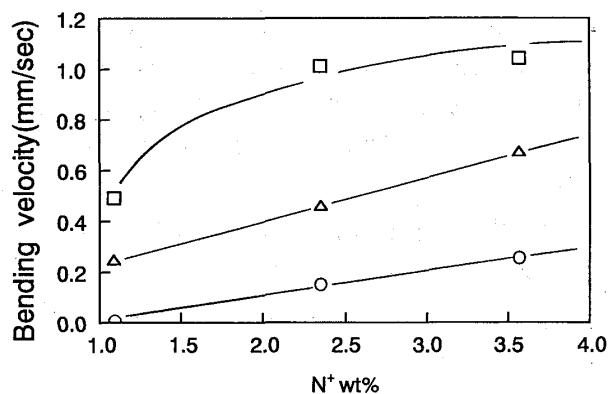


Fig. 9 Relationship between bending velocity and N⁺ concentration of PUIEs in 0.1N-KBrO₃.
○ : 3.3V/cm, △:6.7V/cm, □:10V/cm.

溶液 (0.1N-KBrO₃) 中で膨潤させると、疎水性の強い PTMG を原料に用いているにも関わらず50%の重量増加が観察された。0.1N-KBrO₃ 中での PUIE-2 の電場 (3.3V/cm) に対する屈曲応答を Fig. 8 に示す。屈曲応答を調べた結果、カルボキシル基を持つエラストマーが陰極側に屈曲したのとは逆に PUIE は陽極側に屈曲した。中性電解質水溶液を用いて、3.3V/cm の電場下において屈曲速度は15mm/min と PUA に比べて極めて素早い応答を示している。これは、導入されたアイオネン成分が強電解質であるために、中性領域でもエラストマー中のイオン濃度が高いためである。

Fig. 9 に PUIE のイオン密度と屈曲速度の関係を示す。カチオン濃度が高いものほど、印加電圧が高いほど、速い応答挙動を示した。電場が印加されると、

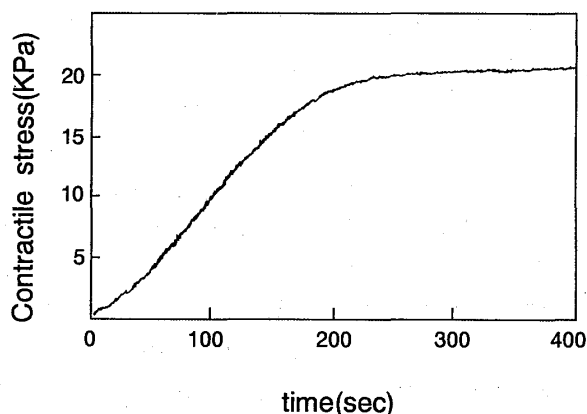


Fig.10 Contractile stress of PUIE swelled by 0.1N-KBrO₃ aqueous solution under direct electric field (20V/cm).
Sample:PUIE-2

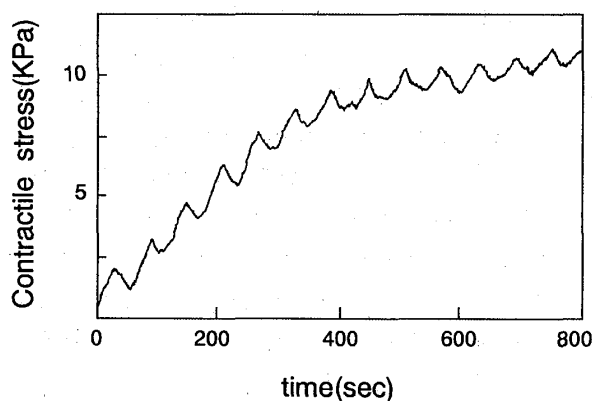


Fig.11 Contractile stress of PUIE swelled by 0.1N-KBrO₃ aqueous solution under direct electric field (20V/cm).
Sample:PUIE-2
Polarity was reversed by every 30 seconds.

エラストマー中に存在する4級アンモニウムイオンのカウンターイオンは陽極側へ移動する。そのために陰極側では溶液中のカウンターイオン濃度が減少し、4級アンモニウムイオン間に電気的な反発が生じる。したがって、イオン密度の大きなエラストマーほど素早い応答を示す。

先に示したように、カルボキシル基を有するポリウレタンを用いて、電場の印加を応力に変換することが出来た。しかし、このモデルは電解質水溶液を貯蔵する水槽を必要とし、コンパクトなデバイスを設計する上で困難を伴う。そこで電解質水溶液中で素早い屈曲を示した PUIE に中性電解質水溶液を含浸させて、これに直接電場刺激を与え、応答挙動を調べた。電極間距離10mm×厚さ2mm×幅5mmの試料に直流電場を与えると、Fig.10に示すように、PUIE は徐々に

収縮し、20KPa の応力を検出した。この事実は、イオン性ポリウレタンエラストマーがコンパクトなケモメカニカルデバイスとして有用であることを示している。

また、30秒毎に極性を切り替えると、PUIE は収縮と膨潤を繰り返す、それに伴い取り出される応力も Fig.11 に示すように変化している。しかしながら、水溶液外での収縮挙動は PUIE から電解質水溶液がにじみ出ること起因しており、電場の印加を止めても完全には元の状態には戻らず、長時間の使用では応答が飽和する傾向にあった。長時間応答挙動を保つためには、今後、エラストマー中での電解質水溶液の保持の問題を解決する必要がある。

4. 結 論

カルボキシル基、あるいはアンモニウム基を有するポリウレタンエラストマーを合成し、電場刺激応答材料としての機能を評価し、以下のことを明らかにした。

1. PUA は、電解質水溶液中で電場を印加すると陰極側に屈曲した。また、電解質溶液中、電場の印加に伴い、20KPa の応力変化を取り出せた。
2. PUIE は中性電解質水溶液中で素早く陽極側に屈曲応答を示した。電解質水溶液で膨潤した PUIE に直接電場刺激を与えると、エラストマーは収縮し、20KPa の応力を取り出せた。

カチオン性とアニオン性のポリウレタンエラストマーは電場に対して逆向きの屈曲応答を示すこと、お

よび両者とも電気エネルギーを力学エネルギーに変換可能であることより、これらの材料の複合化によるコンパクトで高出力なデバイスへの応用が期待される。特に、触手センサー、アクチュエータ、人工筋肉としての応用の可能性を持っている。

謝 辞

本研究の一部は、長崎先端技術開発協議会の助成により行なわれたことを付記して深謝します。また、研究において合成・測定の一部を分担した大浦一博氏、磯村真佐美氏に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) Y. Osada, H. Okuzaki, and H. Hori, *Nature*, **242**, 353 (1992).
- 2) T. Shiga, Y. Hirose, A. Okada, and T. Kurauchi, *J. Appl. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **32**, 1557 (1994).
- 3) T. Shiiba and M. Furukawa, "Advanced Biomaterials in Biomedical Engineering and Drug Delivery Systems". Edited by N. Ogata, S. W. Kim, J. Feigen, T. Okano, 283 (1996), Springer-Verlag.
- 4) 古川陸久, 稲葉哲朗, 江頭 満: 長崎先端技術研究成果報告書, **12**, 82 (1995).
- 5) S. Sigga and G. Hanna, *Anal. Chem.*, **20**, 1084 (1948).