

ダイヤモンド格子状構造をもつ高分子ゲルの構造とダイナミクス

(東大物性研究所) 柴山 充弘、松永拓郎、
(東大院工バイオエンジニアリング) 赤木友紀、酒井崇匡、鄭雄一

【はじめに】

我々は最近、非常に力学的強度に優れた生体適合性ゲルを開発し、その構造や物性の研究を行っている⁽¹⁾。このゲルは、それぞれアミン基と N-ヒドロキシスクシンイミジル基を末端にもつ 2 種の 4 腕ポリエチレングリコール(TAPEG, TNPEG)の水溶液を攪拌混合するだけで、両官能基の交差カップリング反応によって得られるゲル(TetraPEG ゲル)で、極めて容易に調製でき、かつ生体適合性にも優れることが分かっている⁽¹⁾。本報告では、小角中性子散乱(SANS)実験で明らかになった TetraPEG ゲルの微細構造と力学測定および動的な光散乱から得られたゲルのダイナミクス描像について議論する。

【試料・実験】

既報に示した方法にて 4 種類の TetraPEG ゲルを調製した。TAPEG, TNPEG マクロマーの分子量はともに 5k, 10k, 20k, 40k であり、分子量および調製時の組成が等しい対称ゲルを用いた。混合比が非対称の TetraPEG ゲルの構造および物性については既に報告してある⁽²⁾。SANS 実験は日本原子力研究開発機構(東海村)の研究用原子炉 JRR3 に設置された東大物性研所有 SANS-U を用いて行った。中性子線の波長は 7Å, 試料-検出器間距離は 2,8m とした。動的な光散乱測定は ALV-5000、力学測定にはレオメーター CR-500DX-SII (Sun Scientific Co.) を用いた。

【結果と考察】

Fig.1 に TetraPEG ゲルの優れた性質の一例を示す。(a)で示すように試験管内で作成されたゲルを乾燥させると(b)のような乾燥ゲルが出来る。

この乾燥ゲルは室温にて延伸可能で、(c)で示すようにネック延伸を伴いながら 10 倍以上延伸出来る。延伸ゲルは、加熱により、もとの乾燥ゲルに戻るほか、水に浸漬することで調製時と同じ形状のゲルに戻る。また、PEG の融点($\approx 60^\circ\text{C}$)以上で延伸すると架橋ゴムと同様の完全回復性をもつ高弾性挙動を示す。Fig. 2 に as-prepared ゲルの SANS および光散乱(LS)結果を示す⁽³⁾。いずれの分子量の TetraPEG ゲルも、高分子準濃厚溶液を同じ Ornstein-Zernike 関数型

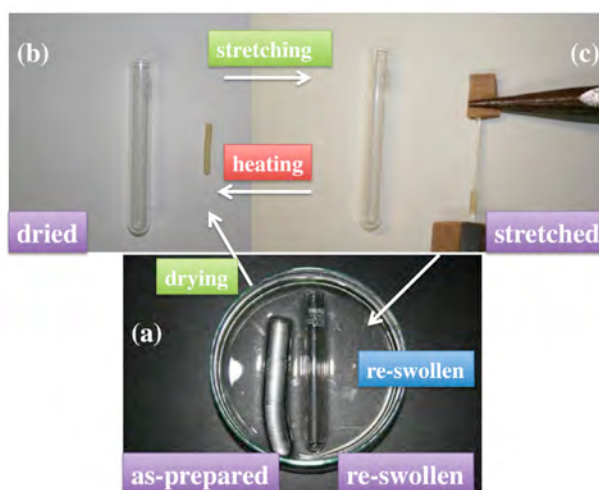


Fig. 1 Tetra-PEG gels in (a) as-prepared, (b) dried, and (c) stretched states.

の散乱関数

$$I(q) = I(0) [1 + \xi^2 q^2]$$

で記述できた (q は散乱ベクトル)。このことから、TetraPEG ゲルにおいては、ゲルに特徴的な不均一性は存在せず、4 つの PEG 鎖はほぼ理想的に末端カップリングし、規則的な正四面体構造をとっているとかがえられる。しかも、その構造は相関長 ξ でスケールされることを示している。一方、より小角から LS 領域にかけては強度の立ち上がりが見られた。このうち、5k ゲルについては線状 PEG 溶液の SANS から同様な挙動が見られることから、未架橋分子末端の会合によるクラスターであると結論づけられた。

ϕ . 10k 以上のゲルに見られる、散乱強度の立ち上がりについては現在検討中である。膨潤ゲルについて SANS 測定をしたところ、ゲルの調製濃度に依存しない平衡膨潤ゲルが得られ、また、SANS 曲線も同一相関長で与えられる OZ 曲線となった。このことから、TetraPEG ゲルは絡み合いを殆ど持たない、理想的な網目構造をもつモデルネットワークであることが示された⁽⁴⁾。また、それが優れた力学物性発現の起源であることが認められた。TetraPEG ゲルの動的描像については当日議論する。

【参考文献】

- (1) T. Sakai, et al., Macromolecules 41, 5379 (2008).
- (2) T. Matsunaga, et al., Macromolecules 42, 1344 (2009).
- (3) T. Matsunaga, et al., Macromolecules 42, 6245 (2009).
- (4) Y. Akagi, et al., Macromolecules, revised.

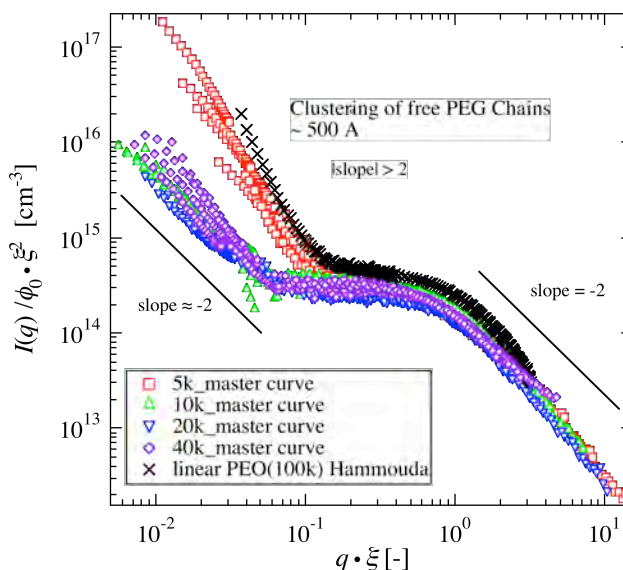


Fig.2 SANS-LS master curves of TetraPEG gels. Each SANS curve can be reduced with the correlation length, ξ , and the polymer concentration

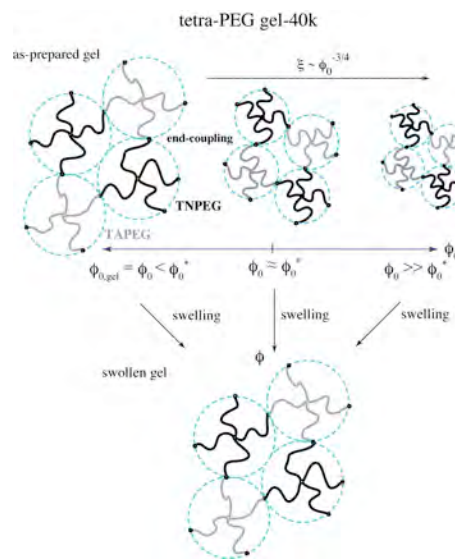


Fig. 3 Illustration of the structure of TetraPEG gels and its swelling behavior. TetraPEG gels swell to an equilibrium state irrespective of their preparation concentrations, ϕ .