

## Tetra-PEG ゲルの乾燥状態における構造と物性

物質系専攻 学籍番号 096036 野本 祐作

指導教員：柴山 充弘（教授）

キーワード：高分子ゲル、ポリマーメルト、網目構造、不均一性

## [緒言]

ゲルの力学的性質は、その網目構造と密接な関係にある。通常のゲルは、様々な要因に起因する不均一性を構造内に有するために力学的に脆弱であるが、この力学的脆性を解消することで、ゲルの応用分野はさらに拡大することが予想される。近年、鄭・酒井らのグループにより均一な網目構造を目指し設計された Tetra-PEG(polyethylene glycol)ゲルが開発された(図 1) [1]。この Tetra-PEG ゲルは分子量の揃った 2 種類の相互反応性を有する 4 分岐マクロモノマーを混合させることにより作製され、非常に優れた力学特性と高い生体適合性を有することが分かっている。現在までに小角中性子散乱実験の結果から、Tetra-PEG ゲルは架橋点の空間分布の偏りによる空間不均一性が存在しないことが明らかになっている[2]。また、力学試験等の結果から、分子内ループや絡み合いなどのトポロジカルな不均一性の非常に少ない理想的な網目構造を形成していることが推察されている[3]。

本研究では、Tetra-PEG ゲルの更なる網目構造解明のため、ゲルの乾燥状態に着目した。もし Tetra-PEG ゲルがループ鎖や絡み合い鎖のようなトポロジ的不均一性を殆ど有さない理想的なネットワークを形成しているのであれば、分子鎖同士の絡み合いはゲル調製時のポリマー濃度に依存しないため、その乾燥状態における物性はゲル調製濃度によらず一定であると考えられる。しかし、Tetra-PEG ゲル内に大きなトポロジ的不均一性が存在すると、絡み合い鎖は調製濃度の増加に比例し増えていく為、乾燥状態における物性はゲル調製時のポリマー濃度に依存するはずである。そこで、本研究ではさまざまな調製濃度で作製したゲルの乾燥状態における物性を調べることで、網目構造の均一性を評価することが目的である。

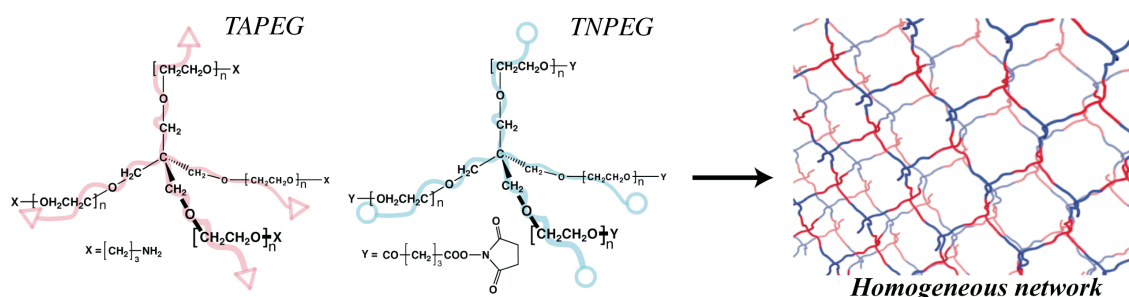


図 1 Tetra-PEG ゲルの作製方法の模式図

## [実験]

Tetra-PEG ゲルは参考文献[1]に記述されている方法で作製した。2 種類のマクロモノマー Tetraamine-terminated PEG(TAPEG) と tetra-NHS-glutarate-terminated PEG(TNPEG)の分子量はそれぞれ 10k(10 kg/mol)であり、同ポリマー濃度で調製を行った。得られた Tetra-PEG ゲルは未反応物質、バッファーの影響をなくすため、少なくとも 24 時間水中で膨潤させた。その後、48 時間以上空气中で乾燥させ、さらに 70 °C の真空乾燥機において完全乾燥させた。

DSC 測定は 10 mg に称量した乾燥ゲルを走査速度 1 °C min<sup>-1</sup>で行った。各サンプルの熱履歴を一定にするために測定データはすべて 2nd.run を用いた。また、膨潤度測定は円盤型に成型した乾燥ゲルを用い、25 °C の水中で行った。各ゲル調製濃度で十分平衡状態になった後、平衡膨潤度を初期の乾燥ゲルの重さと平衡膨潤時のゲルの重さから算出した。さらに、一軸伸張試験は円周 50 mm のリング状サンプルを用い、試料の融点(≈50 °C)以上である 60 °C において伸張速度 10 mm min<sup>-1</sup>で伸張した。伸張過程において逐次、分光器を用いて複屈折測定を行った。

## [結果・考察]

試験管内で作製した Tetra-PEG ゲルの乾燥状態における直径と密度の  $\phi_0$  依存性を図 2 に示す。ここで、 $\phi_0$  はゲル調製時のマクロモノマーの体積分率である。乾燥ゲルの直径は、 $\phi_0$  の増加に伴い一次関数的に大きくなっていることがわかる。挿入図は、直径と  $\phi_0$  の対数プロットをとったものである。 $\phi_0$  に対して直線の傾きがおおよそ 3 分の 1 であることがわかる。このことは、乾燥ゲルの網目鎖が 3 次的に等方収縮していることを示している。網目構造内に大きなトポロジ的不均一性が存在していると、ネットワークの収縮過程に異方性が生じると考えられる。よって、この結果は均一な網目構造を形成していることを支持するものである。なお、最も低い調製濃度 ( $\phi_0 = 0.0354$ ) においては高分子の重なり合い濃度 ( $\phi^*$ ) 以下であり、十分なネットワークを形成に至っておらず、網目鎖が収縮してしまっているため直線からズレている。また、乾燥ゲルの密度は、 $\phi_0$  によらずほぼ一定であることがわかる。このことから、乾燥ゲルは調製濃度によらず同様のパッキング構造を形成しており、その結晶化度はほぼ等しいことがわかる。

図 3 に乾燥ゲルの融点、結晶化度の  $\phi_0$  依存性を示す。なお結晶化度の算出時には、PEO(polyethylene oxide)の平衡融解エンタルピーを用いた[4]。 $\phi_0$  の増加に伴い構造内の絡み合い鎖や分子内ループ等のトポロジカルな不均一性が增大するならば、セグメントの易動度が減少するため結晶化が抑制され、融点、結晶化度が変化すると予想される。しかし、図 2 に示すように、融点、結晶化度ともに  $\phi_0$  によらず一定であったことから、DSC の結果からはトポロジカルな不均一性は観測されないことが分かる。

図 4 に、乾燥 Tetra-PEG ゲルの平衡膨潤度の  $\phi_0$  依存性を示す。一般的な高分子ゲルにおいては、架橋密度が上がると、平衡膨潤度が減少することが知られている。乾燥ゲルの平衡膨潤度は、低濃度領域( $\phi_0 \leq 0.0531$ )においては増大が確認されたが、高濃度領域( $0.0709 \leq \phi_0$ )においてはほぼ一定であった。この結果は、Tetra-PEG ゲル内にトポロジ的不均一性が非常に少ないことを示唆している。挿入図は、平衡膨潤状態におけるポリマーの体積分率  $\phi_e$  と  $\phi_0$  の対数プロットを示している。得られた直線から、 $\phi_0$  に対して  $\phi_e$  の傾きが 0.169 であることが分かった( $\phi_e \sim \phi_0^{0.169}$ )。一方、トルエン中で膨潤した PDMS においては  $\phi_e \sim \phi_0^{0.71}$  であることが報告されている[5]。双方の傾きを比較すると、乾燥 Tetra-PEG ゲルの傾きの方が圧倒的に小さいことが分かる。この結果は、如何に Tetra-PEG ゲルの網目構造内にトポロジ的不均一性が少ないかを示している。

図 5 に、各  $\phi_0$  の乾燥ゲルの延伸過程における複屈折( $\Delta n$ )と真応力( $\sigma$ )の変化を示す。ここで、複屈折と真応力関係は応力光学則( $\Delta n = C\sigma$ )を用いて説明できる。なお  $C$  は応力光学

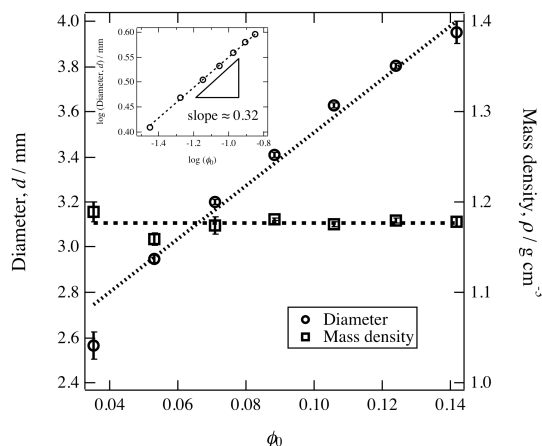


図 2 乾燥ゲルの直径、密度の  $\phi_0$  依存性：挿入図は直径と  $\phi_0$  の対数プロット

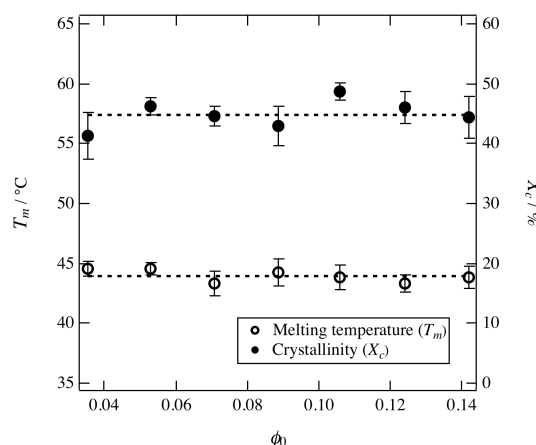


図 3 乾燥ゲルの融点、結晶化度の  $\phi_0$  依存性

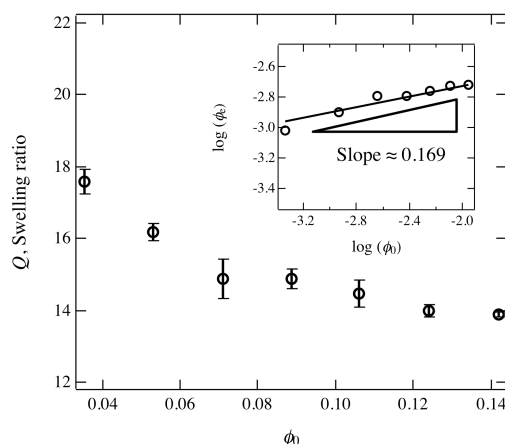


図 4 25 °C 水中における乾燥ゲルの平衡膨潤度の  $\phi_0$  依存性：挿入図は平衡膨潤時のポリマーの体積分率  $\phi_e$  と  $\phi_0$  の対数プロット

定数である。図 5 の結果から、どの  $\phi_0$  においても応力光学則が成立し、一次関数で記述可能であった。このことから伸長過程において、乾燥ゲルは  $\phi_0$  によらずガウス鎖としてふるまっていることがわかる。また、乾燥ゲルの  $C$  の値をランダムに架橋点が導入される  $\gamma$  線架橋 PEO の  $C$  の値と比較すると、乾燥ゲルの  $C$  の値が約 2 倍大きいことがわかった。この理由としては、伸長結晶化による自発配向の可能性と  $\gamma$  線架橋と Tetra-PEG ゲルの架橋構造の違いによる影響の 2 点が考えられる。

図 6 に有効網目鎖密度の  $\phi_0$  依存性を示す。なお、 $v_{e,sw}$  は図 4 の平衡膨潤度から Flory-Rehner の式を用いて算出し、 $v_{e,el}$  は図 5 の力学データから Mooney プロットを行い、その弾性定数  $C_1$  項から算出した。それぞれ得られた有効網目鎖密度は、ゾルフラクションの実験結果から求められている反応率[3]で規格化してある。図 6 から、低濃度領域( $\phi_0 \leq 0.0531$ )において有効網目鎖密度の減少がみられるが、これは調製時のゲルの濃度が  $\phi_0^*$  以下であり、完全な網目構造形成に至っていないためである。一方、高濃度領域( $0.0709 \leq \phi_0$ )においては、有効網目鎖密度はほぼ一定であった。この結果は、 $\phi_0$  が増大しても網目構造内のトポロジー的不均一性が増加しないことを意味している。

#### [総括]

調製濃度を変えて作製した Tetra-PEG ゲルの乾燥状態における物性を調べることで、網目構造の均一性を評価した。DSC 測定の結果、融点、結晶化度ともに  $\phi_0$  によらず一定であった。この結果は網目構造内のトポロジー的不均一性が非常に少ないことを支持するものであるが、その一方で完全な網目構造形成に至っていない低濃度領域においても変化が観測されなかった。このことから DSC 測定は、トポロジー的不均一性を評価するには鈍い測定法であるといえる。膨潤、力学試験から求めた有効網目鎖密度は、高分子の重なり合い濃度である  $\phi_0^*$  以上の濃度において一定であった。この実験事実から、Tetra-PEG ゲルがループ鎖や絡み合い鎖等の非常に少ない均一網目構造を形成していることが明らかとなった。

#### [参考文献]

- [1] T. Sakai, *et al.*, *Macromolecules*, **41**, 5379, (2008).
- [2] T. Matsunaga, *et al.*, *Macromolecules*, **42**, 1344, (2009).
- [3] Y. Akagi, *et al.*, *Macromolecules*, **43**, 488, (2010).
- [4] B. Wunderlich, *Thermal Analysis*, Academic Press (1990).
- [5] S. Candau, *et al.*, *Polymer*, **22**, 1504, (1981).

#### [論文・学会発表]

1. Y. Nomoto, T. Matsunaga, M. Tosaka, T. Sakai, M. Shibayama, "Structure and Physical Properties of Dried Tetra-PEG gels" in preparation.
2. GelSymp 2009 "Physical Properties of Dried Tetra-PEG Gel" (ポスター)
3. 第 59 回 高分子討論会「Tetra-PEG ゲルの乾燥状態における構造と物性」(口頭)
4. 第 22 回エラストマー討論会「ダイヤモンド格子状構造を有する高分子ゲルの乾燥状態における構造と物性」(口頭) 若手優秀発表賞受賞

他 7 件

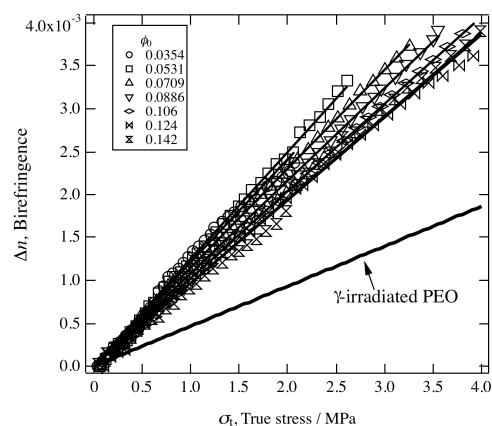


図 4 各  $\phi_0$  の乾燥ゲルの延伸過程における複屈折と真応力の変化

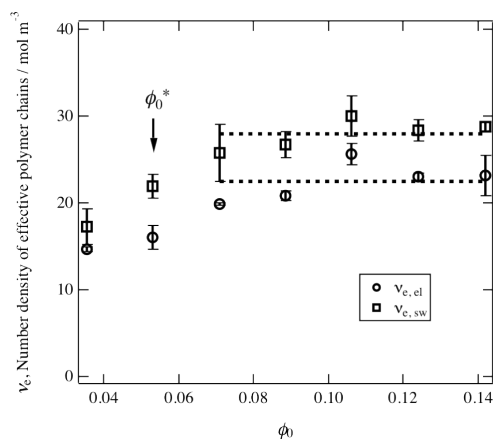


図 5 有効網目鎖密度の  $\phi_0$  依存性：  
 $v_{e,sw}$ ,  $v_{e,el}$  はそれぞれ膨潤、力学実験から得た有効網目鎖密度