

(東大生産研) ○中川慎太郎、(東大物性研) Caidric Gupit、Xiang Li、柴山充弘

【緒言】ゲルは食品から医用材料に至る幅広い分野で用いられる重要なソフトマテリアルである。しかし、その本質的な物理に対する理解はしばしばゲル固有の構造不均一性に阻まれてきた。ゲルの構造不均一性は小角 X 線/中性子散乱における強い前方散乱あるいは光散乱における散乱光強度の照射位置依存性として現れる。これまでに作られたゲルの中で、最も理想的な構造をもつと考えられるのは 4 分岐 poly(ethylene glycol) (Tetra-PEG) プレポリマーの末端間結合により形成される Tetra-PEG ハイドロゲルだが[1]、このゲルにおいても構造不均一性が検出されている[1,2]。筆者らは様々な検討の結果、適切な溶媒とポリマー濃度の選択により、Tetra-PEG ゲルの構造不均一性に由来する散乱現象が全く見られなくなることを見出し、構造不均一性がゲル固有の性質でないことを示した。本研究では、この理想的なモデル系のゲル化過程を散乱法により観察し、ゲル化にともなう構造変化の本質を解明する。

【実験】鎖末端に amine または *N*-hydroxysuccinimidyl ester 基をもつ数平均分子量 20 kg mol^{-1} の Tetra-PEG を $c = 2\text{--}30\text{wt}\%$ の濃度で acetonitrile に溶解させたものを等量混合し、そのゲル化過程を時分割小角 X 線散乱 (SAXS) により観察した (Figure 1)。また、十分長時間反応させた後のゲルの構造・ダイナミクスを SAXS および動的散乱 (DLS) 測定により調べた。

【結果・考察】Figure 2 は $c = 2\text{wt}\%$ および $20\text{wt}\%$ の溶液のゲル化過程における SAXS 曲線である。 $c = 2\text{wt}\%$ では時間とともに散乱曲線が変化するのに対し、 $c = 20\text{wt}\%$ では全く変化が見られない。散乱曲線を Ornstein-Zernike 関数によりフィッティングし、濃度ゆらぎの相関長 ξ を求めた。 ξ は低濃度で時間とともに単調に増加したのに対し、高濃度では一定となった。低濃度においてはプレポリマーが結合しクラスタが成長すると ξ が増加するのに対し、高濃度では系全体がプレポリマーにより覆われているため、クラスタの成長が ξ に反映されないと考えられる。次に、十分長時間反応させた後のゲルの構造不均一性を詳しく調べるために、照射位置をランダムに変化させながら DLS 測定を行った (Figure 3)。低濃度では散乱光強度の時間相関関数が照射位置に依存して変化するのに対し、高濃度では照射位置によらないことが分かる。以上の結果から導かれるゲル化過程の描像を Figure 4 に示す。低濃度においては、クラスタの成長とともに濃度ゆらぎが成長し、ゲル化後に固定される。その結果、濃度ゆらぎの緩和挙動は位置に依存する。一方、高濃度では系がプレポリマーによって埋め尽くされており、クラスタが成長しても濃度ゆらぎは変化しない。したがって、ゲル化後もゲル化前と同様に、濃度ゆらぎの緩和挙動は位置に依存せず一定となる。以上の考察から、低濃度においてはクラスタに由来する構造不均一性が生じる一方、系がプレポリマーで埋め尽くされるような高濃度においては、ゲル化前後で見かけの構造が全く変化しないことが明らかになった。

【参考文献】[1] Sakai, T. et al. *Macromolecules* **2008**, *41*, 5379-5384.

[2] Matsunaga, T. et al. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6245-6252.

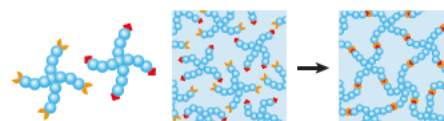


Figure 1. Sample preparation.

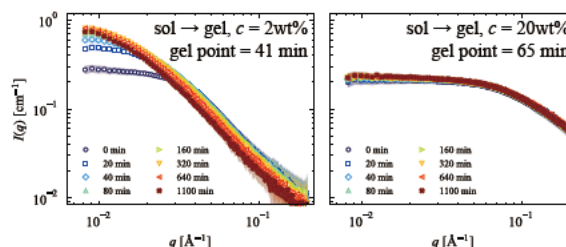


Figure 2. SAXS profiles of the solutions during gelation.

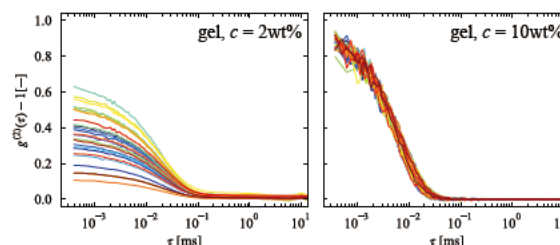


Figure 3. DLS time correlation functions collected at various positions in the gel samples.

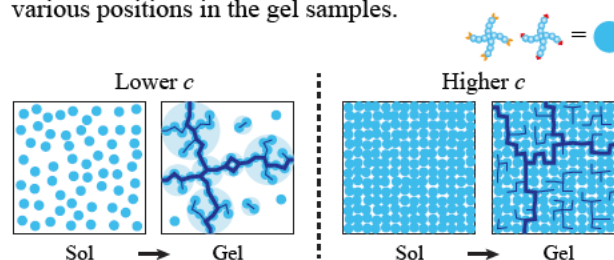


Figure 4. Schematics of the gelation process.

Structure change during gelation of four-arm prepolymer solutions, Shintaro NAKAGAWA, Caidric GUPIT, Xiang LI, and Mitsuhiro SHIBAYAMA: Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, 4-6-1 Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8505 Japan, Tel: 03-5452-6310, Fax: 03-5452-6311, E-mail: snaka@iis.u-tokyo.ac.jp