

Tetra-PEG 溶液のゲル化過程における構造変化

中川 慎太郎
東京大学生産技術研究所

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かつ身近な材料である。しかし、ゲルは常に構造不均一性をもつとされ、しばしばその基礎的な物理の理解は阻まれてきた。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、あるいはレーザー光散乱における散乱光強度の照射位置依存性などの形で観察される。現在、最も構造が均一であるとされるのは 4 分岐の poly(ethylene glycol)プレポリマーの末端間反応により形成される Tetra-PEG ハイドロゲルだが[1]、このゲルでも構造不均一性が観察されている[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 ゲルにおいてこれらの散乱現象が全く見られなくなることを見出した。本研究では、ゲル化がもたらす構造変化の本質を解明するために、この系のゲル化前後およびその過程における構造を、時分割小角 X 線散乱 (SAXS) および静的光散乱 (SLS) を用いて詳細に解析した。

濃度 $c=2-30\text{wt}\%$ の二種類の Tetra-PEG/acetonitrile 溶液を混合し、そのゲル化過程を PF BL-10C における時分割 SAXS により観察した。また、充分長時間反応させた後のゲルの構造を SAXS および SLS を用いて調べた。Figure 1 は $2\text{wt}\%$ 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。 $c=2\text{wt}\%$ では時間経過とともに散乱光強度などに変化が見られる一方、 $c=20\text{wt}\%$ では曲線に全く変化がない。Figure 2 は散乱曲線の Ornstein-Zernike 関数によるフィッティングから算出した濃度ゆらぎの相関長 ξ の時間変化である。低濃度ではゲル化時間 t_{gel} と関係なく ξ が増加している一方、高濃度ではほとんど変化がない。また、ゲルの光散乱強度の位置依存性は、低濃度では強く、高濃度ではほとんど現れなかった。これらの結果から、低濃度ではプレポリマー間の結合により濃度ゆらぎが成長し、ゲル化後に固定されるために構造が不均一となる一方、高濃度ではプレポリマー間が結合しても濃度ゆらぎに変化がなく、ゲル化後も構造均一性が保たれたと考えられる。

謝辞 本研究は東京大学物性研究所 柴山 光弘教授、Xiang Li 助教、東京大学工学系研究科 酒井 崇匡 准教授との共同研究である。SAXS 測定は PF BL-10C において行われた (課題番号 2016G538)。

参考文献

[1] Sakai, T. et al. *Macromolecules* **2008**, *41*, 5379-5384.

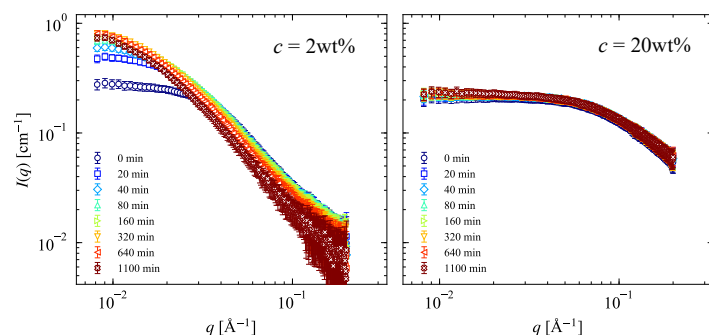


Figure 1. $c=2\text{wt}\%$ (左) および $20\text{wt}\%$ (右) の溶液のゲル化過程における時分割 SAXS 曲線。

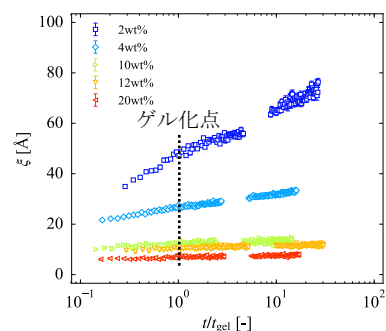


Figure 2. 濃度ゆらぎの相関長 ξ の時間変化。