

## Tetra-PEG ゲルの不均一性の解明

([1]物性研究所、[2]東大院・工) 廣井卓思<sup>1</sup>、西健吾<sup>1</sup>、酒井崇匡<sup>2</sup>、柴山充弘<sup>1</sup>

## Elucidation of the inhomogeneity of Tetra-PEG gel

([1] The Institute for Solid State Physics, [2] School of Engineering, The University of Tokyo)

Takashi Hiroi<sup>1</sup>, Kengo Nishi<sup>1</sup>, Takamasa Sakai<sup>2</sup>, Mitsuhiko Shibayama<sup>1</sup>

### 【研究の目的】

ゲルとは、高分子が作るネットワーク構造を溶媒で膨潤させて出来る二成分系の物質である。ゲルはゼリーなどの食品や、おむつや化粧品などの水分保持担体、またソフトコンタクトレンズに至るまで、生活のあらゆるところで利用されている。一方で、ゲルの構造評価や力学応答の解析は、ゲルの持つ絡み合い・ループ・結合欠陥などの構造の不均一性によって困難となっている(図1)。このため、ゲルの不均一性を定量的に評価する方法論を確立することは、ゲルの基礎研究において極めて重要で

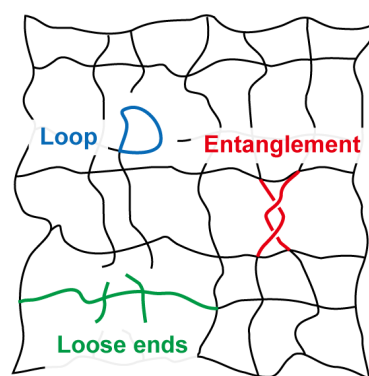


図1. ゲルの不均一性

ある。現時点での不均一性に対する定量的評価は、主に動的光散乱(DLS)によってなされている(Tanaka, T. *et al.*, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 5151, Joosten, J. G. H. *et al.*, *Macromolecules* **1991**, *24*, 6690, Shibayama, M. *et al.*, *Macromolecules* **1994**, *27*, 5390)。

近年では、不均一性を減らすことによって様々な高強度ゲルが開発されている。その中の一つとして、2008年に東京大学鄭・酒井研究室で開発された Tetra-PEG ゲルが挙げられる(Sakai, T. *et al.*, *Macromolecules* **2008**, *41*, 5379)。Tetra-PEG ゲルは、分子量の揃った異なる末端基をもつ二種類の四分岐星型ポリエチレングリコール(PEG)を末端交差架橋させることにより作られる。このゲルは優れた力学特性が示されており、小角中性子散乱(SANS)による構造解析の結果、均一なネットワーク構造を作っていることが示唆された(Matsunaga, T. *et al.*, *Macromolecules* **2009**, *42*, 1344)。

本研究では、この Tetra-PEG ゲルの不均一性について動的光散乱法を用いて解析し、Tetra-PEG ゲル中に不均一性が存在することを見出した。そして、その不均一性の程度を一般的なゲルと定量的に比較した。

## 【実験結果】

Tetra-PEG ゲルの様々な位置における光散乱の強度の時間積算 ( $\langle I \rangle_T$ ) と時間相関 (ゲルの見かけ上の拡散係数  $D_A$  に対応) を動的光散乱法で測定したところ、通常の不均一性を持つゲルと同様にゲル中の各測定点での値のばらつきを表すスペックルと呼ばれるパターンが観測された (図2)。そして各測定点での  $\langle I \rangle_T$  と  $D_A$  のスペックルパターンの相関を解析することで、静的な構造不均一性に由来する成分を見出した。

その後、この不均一性を表す定量的なパラメータとして、相関長  $\xi$  を比較した。膨潤前と後とで相関長を比較したところ、膨潤後の方が相関長が短くなるという結果が得られた。

## 【考察】

膨潤後の方が相関長が短くなるということは、膨潤させることによって不均一性が緩和したということに相当し、膨潤前の Tetra-PEG ゲルに不均一性が存在することを示唆している。

この結果を踏まえて、不均一性の程度を先行研究と比較した。Tetra-PEG ゲルの相関長は約 3 nm であった。この値を、先行研究されていた一般的なゲルの一つである poly(*N*-isopropylacrylamide)ゲル (NIPA ゲル) の相関長 10 nm と比較すると、Tetra-PEG ゲルの不均一性が従来のゲルよりも少ないということが定量的に理解される。

## 【今後の展望】

スペックルパターンが出てくる原因としてゲルの不均一性が関与していることは明らかであるが、相関長のオーダー 10 nm と、動的光散乱の測定における被照射体積の大きさ 100  $\mu\text{m}$  とを比較すると、スペックルパターンの原因となっている不均一性は今回注目した不均一性とは異なるものと考えられる。

スペックルパターンの原因となっていると考えられる、 $\mu\text{m}$  オーダーの構造不均一性の存在を確かめるためには、空間分解能をあげた動的光散乱測定が必要となる。そのため、今後は顕微鏡下で動的光散乱を測定する装置の製作に着手する。なお、顕微鏡下での動的光散乱測定は、非エルゴード媒質に対する測定法としてわずかに報告があるが、不均一性の実空間分布の測定に応用した例は未だにない。

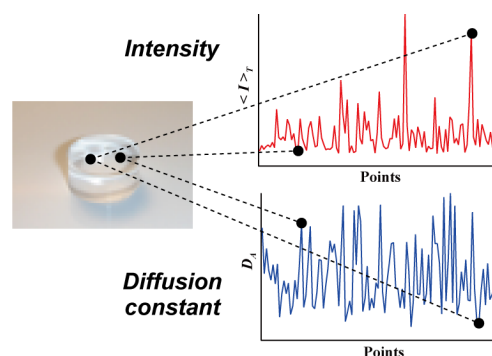


図2. ゲルのスペックルパターン

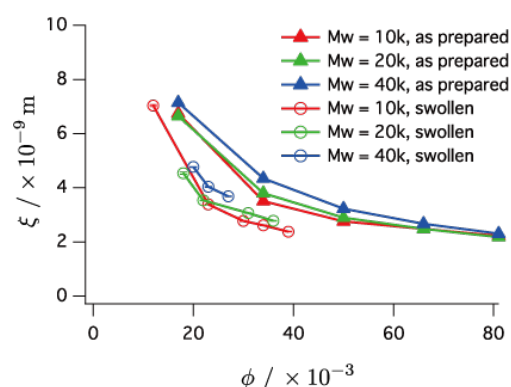


図3. 膨潤による相関長の変化