

イントロダクション

均一ネットワークを有する Tetra-PEGゲルの構造解析 ～分子量依存性～

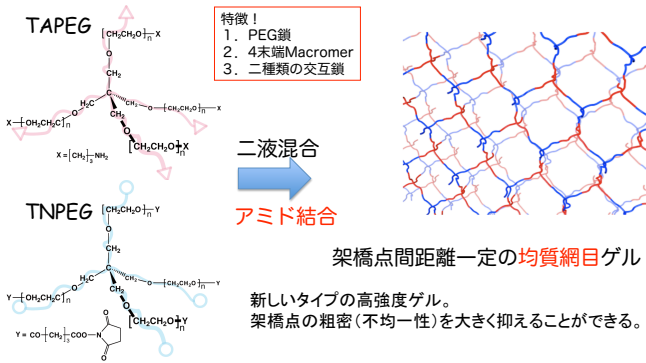
東京大学物性研究所
柴山研究室 松永拓郎

均質網目ゲル・・・
均質網目を旨としたゲルの創製はこれまで、様々な方法で試作されてきた。
(γ -線架橋、分子量の揃った高分子からの重合など)
しかし、不均一性は存在し優れた力学挙動はなかなか達成できていない。

Tetra-PEGゲル・・・
東大院工部・酒井グループはTetra-PEGゲルと呼ばれる4官能性PEGより
作られる均質ネットワーク構造をもつゲルを開発した。

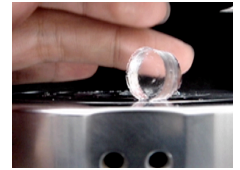
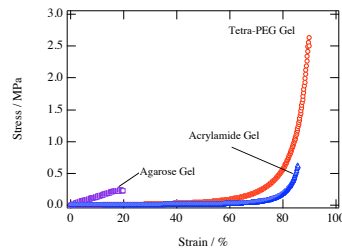
T. Sakai et al. Macromolecules, 41, 5379-5384 (2008)

Tetra-PEGゲル



Tetra-PEGゲルの力学物性

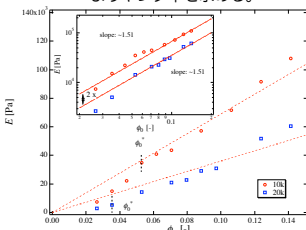
- 特徴
- ・優れた力学特性 (軟骨に匹敵!)
 - ・高い透明性 (十数%でも透過率ほぼ100%)
 - ・生体適合性 (生体実験済み)
 - ・作製の簡便性 (二液混合後、数分でゲル化)



優れた力学挙動と均質構造の関係を
架橋密度 (有効網目数) の観点から
調べる。

延伸・膨潤実験

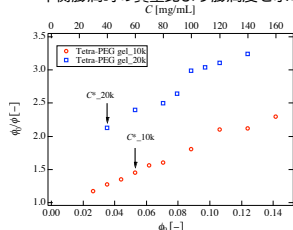
引っ張り実験・・・引っ張り試験の初期変形過程よりヤング率を求める。



Affine networkの式より
有効網目密度を求める。

$$E = 3v_{cl}RT$$

膨潤実験・・・試料調整時と純水中における平衡膨潤時の質量比より膨潤度を求める。



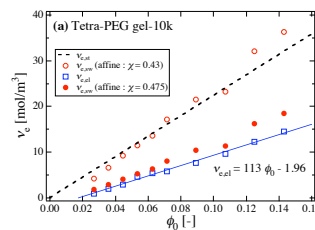
Flory-Rehnerの式

$$v_{sw} = \frac{1}{v_1} \left[\ln(1-\phi) + \phi + \chi\phi^2 \right]$$

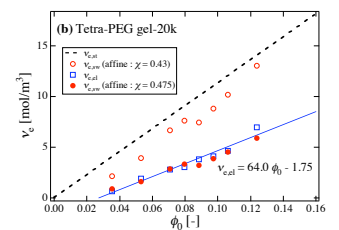
$$v_{sw} = \frac{1}{v_1} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right) - \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right) \right]^{1/3}$$

有効網目密度

有効網目密度・・・
単位体積当たりにある
ネットワーク網目の数



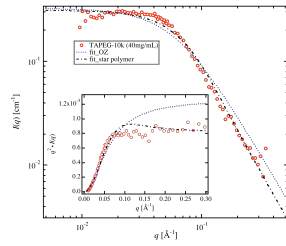
- ・ χ パラメータ0.475で引っ張り実験と一致。
- ・仕込み値と比較すると約50%が有効網目を形成している



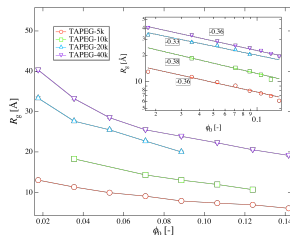
これまでのSANS実験結果

SANS results for Macromer

T. Matsunaga et al., Macromolecules, 42, 1344 (2009)



Macromers (TAPEG) behave as hard-spheres.



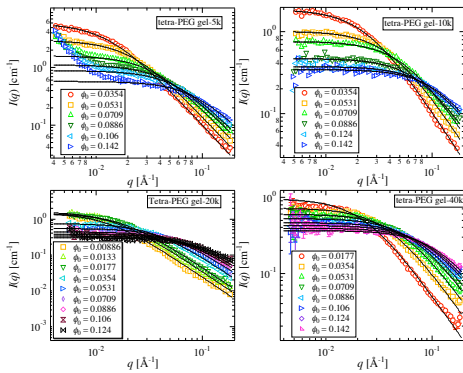
$$P_{\text{star}}(q) = \frac{2Z}{f\mu^2} \left\{ \mu - [1 - \exp(-\mu)] + \frac{f-1}{2} [1 - \exp(-\mu)]^2 \right\}$$

$$S(q) = \phi P_{\text{star}}(q) - \left(\frac{V_{\text{ex}}}{V_1} \right) [\phi P_{\text{star}}(q)]^2 + \left(\frac{V_{\text{ex}}}{V_1} \right)^2 [\phi P_{\text{star}}(q)]^3 - \dots = \frac{\phi P_{\text{star}}(q)}{1 + (V_{\text{ex}}/V_1) \phi P_{\text{star}}(q)}$$

$$R_{g,\text{star}} \sim \phi_0^{-1/3}$$

As-prepared gel

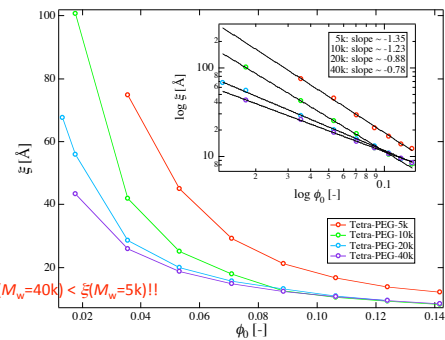
分子量 (5k ~ 40k)、仕込み濃度を変え、SANS測定を行った。
Ornstein-Zernike関数でフィッティングを行った。



1. すべての分子量、濃度領域でOZ関数で表される。
2. 5kは、小角領域に散乱強度の増大が見られる。

相関長の分子量依存性

得られたパラメータ (相関長: ξ) の仕込み濃度依存性をプロット



$$\xi \sim \phi_0^{-3/4}$$

(Exclusively for -40k gel)

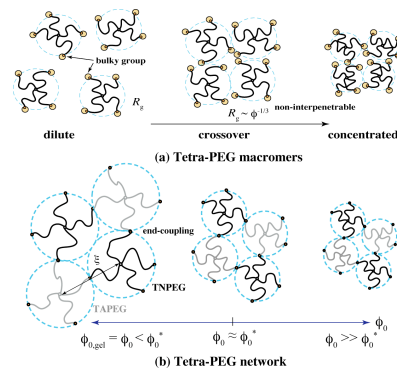
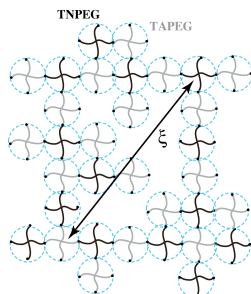
Note: $\xi(M_w=40k) < \xi(M_w=5k)!!$

SANS結果から得られるモデル

Tetra-PEG gel-40kは、準希薄溶液的な挙動を示している。(slope ~ -3/4)
分子量が低いとarmの剛直性により、高分子溶液的な振る舞いと異なる。

分子量が大きくなると、
OZ相関長が小さくなる??

分子量が低いと、
1. 末端基が多い
2. armが剛直
であるため、完全なネットワークを形成できず
数ユニットからなる網目の揺らぎを観測している。



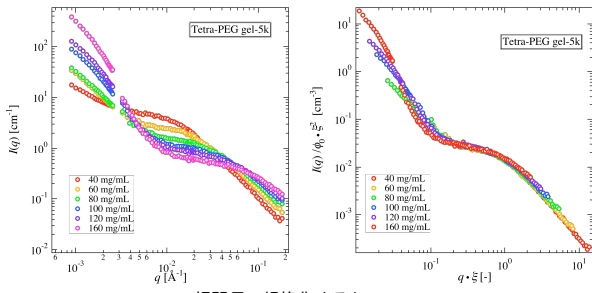
$$R_g \sim \phi_0^{-1/3}$$

As prepared
 $\xi \sim \phi_0^{-1}$
(-10k, -20k)

$\xi \sim \phi_0^{-3/4}$
(-40k)

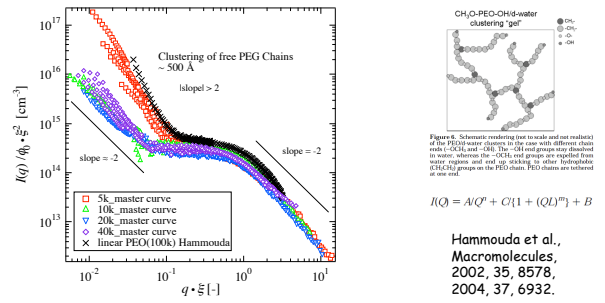
SLS-SANS

小角側の立ち上がりを調べるために、静的光散乱測定を行った。
さらに、OZ相関長と濃度で規格化した。



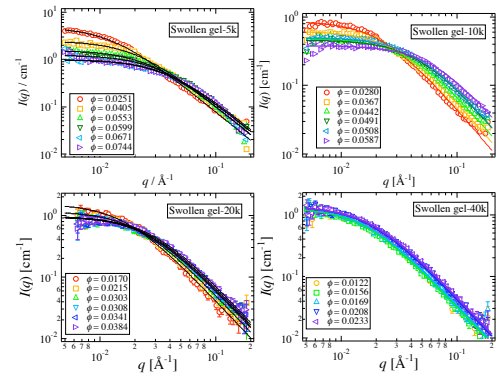
OZ相関長で規格化すると、
小角側の立ち上がりを含めて一本のMaster curveが描ける。
→ 理由は現在調査中・・・

Master curve of Tetra-PEG gel

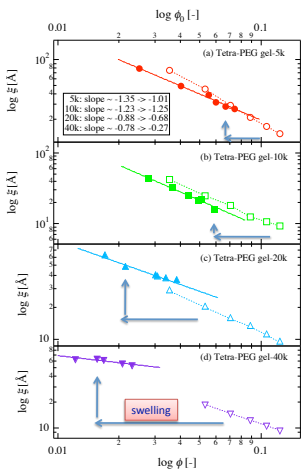


すべての分子量で小角側の立ち上がりが観測された。
しかし、直鎖PEGでも同様の立ち上がりが存在しており、
ネットワーク形成時の不均一性ではなく、PEGの凝集構造であると考えられる。

Swollen gel



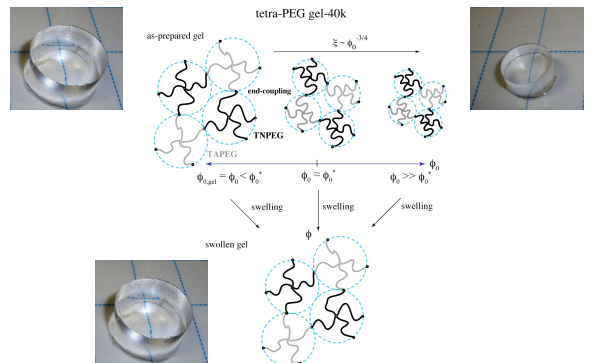
全ての散乱曲線が、OZ関数で表すことができる。立ち上がりは消えた。



膨潤前後における相関長変化

分子量が上がるほど、相関長が一点に向かっているようにみえる。
→ 分子量が大きい方が、より均一なネットワークを形成している。

Tetra-PEGゲル平衡膨潤モデル



Conclusions

- SANS functions for Tetra PEG gels are simply represented by **Ornstein-Zernike (OZ) functions** without additional inhomogeneity terms. But, significant cluster formation is observed in macromer solutions and as-prepared gels.
- The extraordinarily high mechanical properties are ascribed to **the tetrahedral structure of Tetra-PEG gels**, made by "**cross**"-end **-coupling** of two different macromers.
- The **cross-end-coupling** is one of the promising methods to prepare high-strength, **well-defined polymer networks**.