

周囲の温度に応答する高分子ハイドロゲルの物性評価

東京大学物性研究所 吳羽 拓真

1. 刺激応答性ハイドロゲル

寒天やコンタクトレンズ、紙おむつなど、我々の身近には「ゲル」が溢れている。このハイドロゲルは、自身の約9割が水であり、ポリマー鎖が三次元に架橋され、膨潤したネットワーク構造を有する代表的なソフトマターである。特に、外部の環境(温度、pH、光照射など)に応答し、体積(膨潤・収縮状態)を変化させる外部刺激応答性ゲルは、センサー、アクチュエータ、ドラッグデリバリーなどの最先端材料母体として期待されている。この刺激応答性の所以は、ゲルを構成するポリマー鎖の特徴により決まる。その中で、近年、下限臨界共溶温度(LCST)を有し、かつ生体適合性の高いポリマー(以下、pOEG)が注目されている[1,2]。pOEGポリマーの基本骨格はメタクリレートの主鎖に対し、オリゴエチレングリコールの側鎖を有しており、この側鎖が温度変化によって水和・脱水を引き起こすため、ゲルが膨潤・収縮挙動を示す。また、側鎖のエチレングリコールユニット数に依存して応答する温度領域も変わるため、基本的には側鎖ユニット数が異なる2種のポリマーを共重合することで目的の温度に応答するゲルを調整することができる(図1)。

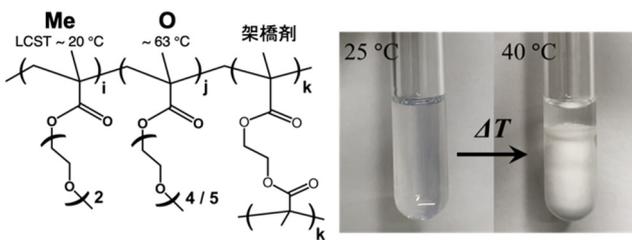


図1. pOEGポリマー構造式。エチレングリコール数が異なるMeとO成分が架橋された共重合ゲルを使用。写真はゲルの膨潤状態(25°C)と収縮状態(40°C)。

2. 本研究の狙い

しかし、現状では、このポリマーを架橋したハイドロゲルの温度応答性メカニズムや、それに伴う物性変化の知見は乏しく、機能向上に向けた設計指針等に活きる構造・物性情報が必要である。そこで本研究では、側鎖に異なるエチレングリコールユニット数を有するポリマーが共重合さ

れた pOEG ゲルの物性を評価することを試みた。特に、ゲルに光を照射し、得られる散乱光強度の時間変化を測定することでポリマーのダイナミクスを抽出する動的光散乱法(DLS)を用いて、温度によって変化するゲルの動的物性を評価した。

3. DLSによるゲルダイナミクス評価

本研究では、エチレングリコールユニットを2つ持つMe成分と4または5つ有するO成分を、それぞれ異なる比(単成分から7:3, 5:5, 3:7など)で共重合し、異なる臨界温度(T_c)を有する5種類のゲルを調製した。得られたゲルは、膨潤時には透明であるが、昇温し T_c 付近になると収縮(脱水)するため白濁する(図1)。

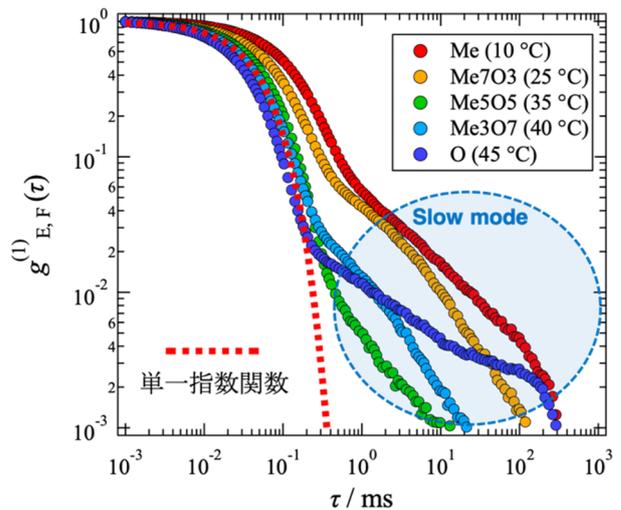


図2. 5つのpOEGゲルの自己相関関数。協同拡散(Fast mode)とSlow modeの2つの運動の緩和を観測。

図2に膨潤状態の各ゲルから得られた自己相関関数を示す。従来、ゲルをDLSにより測定すると、単一指数関数で記述できるポリマーの運動を観測でき、これを協同拡散(Fast mode)と呼ぶ。5つのゲル共に協同拡散挙動が観測されたが、さらに遅い遅延時間(τ)において、遅い運動(Slow mode)も観測された。この自己相関関数の解析は、FastとSlow modeをそれぞれ記述する2つの式の足し合わせでフィッティングし、解析を行った。

解析や、温度変化によるやわらかさの変化についても評価を行っており、本ゲルの物性・構造の全容を捉え、新たな機能創出に取り組む予定である。

謝辞

本研究は、物性研究所 柴山充弘教授、Li Xiang 助教の協力のもと行われました。この場をお借りして御礼申し上げます。また、JSPS 特別研究員奨励費(18J02101)の助成を受けて行われました。

参考文献

- [1] Lutz, J.-F.; Hoth, A. *Macromolecules* 2006, 39, 893.
- [2] Lutz, J.-F.; Weichenhan, K.; Akdemir, Ö.; Hoth, A. *Macromolecules* 2007, 40, 2503.
- [3] Kureha, T.; Hayashi, K.; Ohira, M.; Li, X.; Shibayama, M. *Macromolecules*, 2018, 51, 8932.

