# 周囲の温度に応答する高分子ハイドロゲルの物性評価

#### 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、ドラック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・脱水和を引き起こすた 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℃)と収縮状態(40℃)。

#### 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

### 東京大学物性研究所 呉羽 拓真

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(*Tc*)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*Tc*付近になると収 縮(脱水和)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(t)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。

#### 4. Fast mode:協同拡散と臨界挙動

まず、Fast mode(協同拡散)に注目する。例として、図 3 に Me7O3(共重合比 Me:O=7:3)の自己相関関数の温度依 存性を示す。Fast mode は昇温により、緩和が遅くなり、 協同拡散係数は減少した。また、拡散係数をストークス・ アインシュタインの式に代入し、ゆらぎの相関長(2)を見積 もると、各ゲルの ζ は Tc に向かって発散する臨界挙動を確 認した(図4左)。また、各ゲルの Tc は、側鎖が長い O 成 分の増大に伴い直線的に増加することがわかり(図4右)、 共重合比で Tc を制御できる利点を確認できた。



図 3. Me7O3 ゲルの自己相関関数の温度依存性。昇温により協同 拡散(Fast mode)は遅くなり、Slow mode の寄与(1-A)は増加する。



図4.5つのゲルの相関長の温度依存性と臨界温度。

#### 5. Slow mode: 疎水性ドメインの成長

次に Slow mode に注目する(図 3)。昇温により、自己相 関関数全体に占める Slow mode の割合(図上のパラメータ: 1-A)と、緩和が始まる遅延時間が増大した。これは、ゲ ル内で散乱体のサイズが増加し、拡散が遅くなることを示 唆する。今回用いたポリマーの昇温による脱水和機構[2] を考慮すると、この散乱体は、ゲル内で脱水和し、疎水的 になったポリマー同士が会合・凝集したドメインであると 考えられる。実際に、ドメイン(Slow mode)由来の散乱寄 与を示すパラメータである((1-A)・ $I_{\rm EF}$ /kHz)(図5)は、5 つのゲル共に増加し、ドメイン成長を示した。



図 5.5 つのゲルの Slow mode の散乱寄与(1-A)・<IF>E

特筆すべき点は、5 つのゲル間で比較すると、側鎖の長 いO成分が増えるごとに、Slow mode(ドメイン)の散乱寄 与の温度に対する変化量が少ないことである。すなわち、 長い側鎖が立体障害となり、ドメイン成長が抑制されると 考えられる(図 6)。



図 6. 共重合比が異なるゲルネットワークのイメージ図。長い側 鎖が多いゲル(右、Me3O7)は、長い側鎖の立体障害によりドメ イン成長が抑制される。

#### 6. 終わりに

上述した様に、本研究では動的光散乱法を用いて、バイ オ応用に期待される pOEG ゲルの物性を評価した[3]。従 来の典型的な温度応答性ゲルとは異なり、温度に応答する 長い側鎖の水和一脱水和挙動がゲル内部のドメイン形成お よび成長挙動に影響することを初めて見出し、設計指針の 一つとして有益な情報を提供できたと考えている。現在は、 小角中性子散乱によりナノスコピックのネットワーク構造 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.