

# 小角 X 線異常散乱 (ASAXS) 法による高分子ゲル網目均一性の定量的評価 Uniformity-evaluation of polymer networks by anomalous small angle scattering (ASAXS)

守島健<sup>1,\*</sup>, 渡辺延幸<sup>2</sup>, Li Xiang<sup>2</sup>, 柴山充弘<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 京都大学複合原子力科学研究所, 〒590-0494 大阪府泉南郡熊取町朝代西 2

<sup>2</sup> 東京大学物性研究所, 〒277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

Ken Morishima<sup>1,\*</sup> and Nobuyuki Watanabe<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University, 2 Ashashiro-Nishi, Kumatori-cho, Sennan-gun, Osaka 590-0494, Japan

<sup>2</sup> Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba, 277-8581, Japan

## 1 背景

高分子ゲルは、高分子特有の分子運動自由度の高さによる柔軟性に加え、架橋による非流動性を生かし、食品や医療用器具をはじめ数多くの応用例がある。高分子ゲルの力学特性や膨潤挙動が架橋点の数密度に依存することは、古くから多くの研究において明らかであるが、網目構造の均一性がこれらの物性に及ぼす影響は近年まで注目されてこなかった。2008 年、酒井らの研究グループは 4 分岐 poly(ethylene glycol)の末端架橋反応により Tetra-PEG ゲルを作製した<sup>1)</sup>。ゲル化反応の観点から、Tetra-PEG ゲルは従来のラジカル重合型ゲルに比べて架橋点の空間不均一性が生じづらく、理想網目ゲルとして扱うことができると期待される。実際、Tetra-PEG ゲルの小角中性子散乱 (SANS) 測定の結果、従来のラジカル重合系ゲルにおいて観測された小角領域での強度の立ち上がりが観測されないことから、数十~数百 nm オーダーの空間領域における濃度揺らぎの不均一性が無いことが確認された<sup>2)</sup>。そのうえで、Tetra-PEG ゲルは非常に優れた力学強度を有し、基本的なゴム弾性理論との整合性が確認されたことから、網目構造の均一性がゲル物性に与える影響は大きいと示唆された。しかしながら、高分子ゲルの網目構造を定量的に評価する方法論は確立されているとは言い難く、現状では、前述した小角領域での濃度揺らぎの有無といった定性的な情報しか得ることができない。高分子ゲル物性の精密制御において、網目不均一性の数値化とその制御は喫緊の課題である。高分子ゲル網目や架橋点近傍にラベル原子として Br を導入したゲルを作製し、小角 X 線

異常散乱 (ASAXS) 法を用いてゲル網目の均一性の定量評価の方法論を確立することを目的とする。

## 2 実験

網目に Br 原子を修飾した Tetra-PEG ゲルを用いて、ASAXS 測定を行った。試料は Tetra-PEG(数平均分子量 20,000)と、末端に Br 原子を有する Tetra-PEG をアセトニトリル中で末端架橋反応によってゲル化させることで得た。(Fig. 1) エラストマー試料はそのゲルを高温乾燥させる事により得た。13.40–13.55 keV のエネルギー範囲内で X 線の透過率及び SAXS プロファイルを得た。ゲルに対しては 25°C、エラストマーに対しては 80°C にて測定を行った。Br 原子を有する Tetra-PEG ゲル及びエラストマーの Br 含有量はそれぞれ 0.39, 1.94 wt% である。

## 3 結果および考察

入射 X 線を 13.40 – 13.55 keV のエネルギー範囲内で試料に対して照射し、その X 線の透過率スペクトルを得た (Fig. 2)。結果より、Br 原子を有しない Tetra-PEG ゲルに関しては波長変化による透過率の変化は見られなかった。一方、Br 原子を有するゲル及びエラストマーに関しては、Br 原子の吸収端付近 (13460-13480 eV) において透過率の減少が見られた。非修飾の Tetra-PEG には上記の波長域において透過率が変化しなかったことから、透過率の減少は Br 原子由来であることが示された。ゲルにおける透過率の減少は約 3% と小さく、SAXS 測定の結果において Br 原子の吸収端前後におけるプロファイルの大きな変化は見られなかった。そのため、濃度が高く、吸収端付近において透過率の変化が比較的大きい Br 原子を有するエラストマーに関してのみ議論する。なお、エラストマー試料は室温では結晶化するため、80°C にて測定を行った。

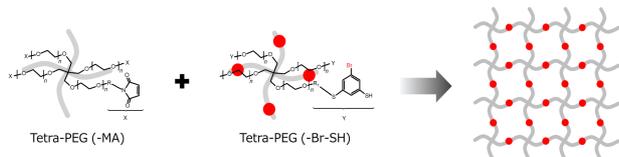


Fig. 1 Br 原子を導入したゲルの合成法

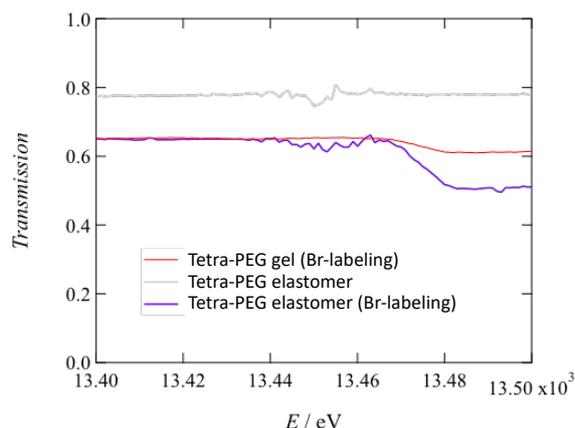


Fig. 2 13.40 – 13.55 keV のエネルギー範囲におけるサンプルの透過率。

各入射 X 線のエネルギーに対する、Tetra-PEG エラストマー及び Br 原子を網目中央に有する Tetra-PEG エラストマーの SAXS 測定の結果を Fig. 3 に示した。結果より、Br 非修飾 Tetra-PEG エラストマーに関して X 線のエネルギーの変化に対する散乱プロファイルの変化は見られず、Br 原子を網目中央に有する Tetra-PEG エラストマーに関してはプロファイルに大きな変化が観測された。測定波長によって散乱長が大きく変化する Br 原子の影響でプロファイル形状が大きく変化している。なお、 $1.2 \text{ \AA}^{-1}$  のピークは Br を導入しない Tetra-PEG エラストマーでも見られたことから、アモルファスハローによるものだと考えられる。

得られた散乱プロファイルから、先行研究と同様の方法<sup>3)</sup>を用いて Br 原子のみからの散乱情報を得た。(Fig. 4) Br 原子からの散乱プロファイルは観測した  $q$  レンジ内( $0.05\text{-}2 \text{ \AA}^{-1}$ )においてほぼ全てプラトーであった。このことは、Br 原子同士が凝集構造をつくらず、分散していることを示唆する。したがって、ゲル網目の均一性も高いと考えられる。また、ピークは観測されていないことから、Br 原子間秩序的な距離間隔は存在せず、網目の配置は非常にランダムであると考えられる。

#### 4 まとめ

高分子ゲル網目に Br 原子を修飾したエラストマーを作製し、熔融状態において小角 X 線異常散乱 (ASAXS) 法を用いてゲル網目の均一性を試みた。入射 X 線のエネルギーを変える事により散乱プロファイルは大きく変化した。Br 原子のみからの散乱情報を得た結果、測定  $q$  レンジ内( $0.05\text{-}2 \text{ \AA}^{-1}$ )において平坦な領域のみ観測された。このことから、熔融状態の Tetra-PEG エラストマーにおいて、特徴的な配列や網目鎖の凝集は存在しないということが示唆された。

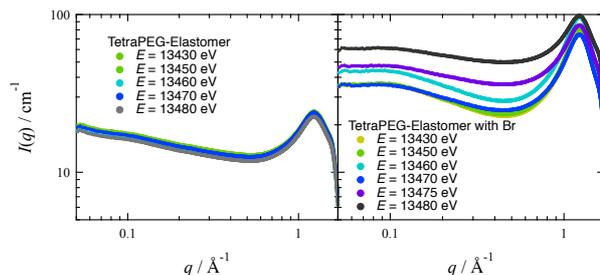


Fig. 3 入射 X 線エネルギーにおける Br 非修飾 Tetra-PEG エラストマー(左)及び Br 原子を網目中央に修飾した Tetra-PEG エラストマー(右)の SAXS プロファイル

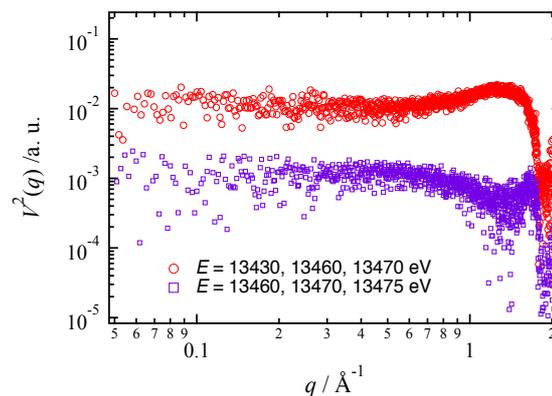


Fig. 4 Br 原子を網目中央に有する Tetra-PEG エラストマーの Br 原子のみからの散乱強度。

#### 謝辞

清水伸隆博士をはじめとする PF スタッフの皆様のご協力に深く御礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) Matsunaga, T. *et al. Macromolecules* **2009**, *42*, 6245.
- 2) Sakai, T. *et al. Macromolecules* **2008**, *41*, 5379.
- 3) Sanada, Y. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2574.

\* morishima@rri.kyoto-u.ac.jp