



均一な架橋構造を有するヒドロゲル微粒子の内部微細構造評価

鈴木大介^{1,2}、呉羽拓真¹、柴本貴央¹

¹ 信州大繊維、² 信州大ファイバー研

1. 背景と研究目的

水中で膨潤し分散するヒドロゲル微粒子は、食品や化粧品、生体材料等、幅広い分野で応用されている。一般にヒドロゲル微粒子の作製方法には、ラジカル重合が適用されている。この手法では、サイズやサイズ分布が制御可能かつ、大量系でも作製が行える一方、ゲル微粒子内部の架橋構造の制御が難しく、不均一である事が報告されてきた。この不均一構造が存在する為、ゲル微粒子内におけるネットワークの挙動は架橋点の密な箇所依存して運動が制限され、膨潤度や変形度等ゲル微粒子の様々な特性に影響を与え、評価を複雑化させている。そこで我々は、内部の架橋構造が均一に整ったヒドロゲル微粒子の作製を試みた。一般に、ゲル微粒子を小角 X 線散乱法により評価を行った場合、Guinier 式（不均一構造の寄与）及び、Low-Voigt 式の寄与（側鎖の有無に起因）が生じるが、本研究により得られたゲル微粒子は、内部の架橋構造が均一である事が推察される為、上記の寄与が観察されないのではないかと予想される。このような散乱曲線を示すゲル微粒子が得られれば、従来のゲル微粒子とは異なり内部構造が明確である為、様々な応用の際のモデル粒子と成り得るのではないかと期待している。

2. 実験内容

評価に用いたゲル微粒子は、Water in Oil(W/O)エマルション内に反応性の高い 2 種類の 4 分岐プレポリマーを内包させ、末端基間の反応を進行させる事により得た。得られたゲル微粒子を BL8S3（カメラ長:0.45 m, 波長:0.92 Å）を用いて小角 X 線散乱測定を行った。本測定では、W/O エマルション内に仕込むポリマー濃度を変化させて作製したゲル微粒子及び、ラジカル重合により作製したゲル微粒子の測定も行い、内部構造の比較を行った。また、得られた散乱曲線は、Omstein-Zernike (OZ)式及び 2 種類の Pseudo-Voigt 式を用いてフィッティングし、ゲル微粒子の散乱曲線を得た。

3. 結果および考察

Figure 1 に本測定で得られた散乱曲線を示す。この結果から、ラジカル重合により作製したゲル微粒子(OEG microgels)の散乱曲線(a)には Low-Voigt 式の寄与が見られたのに対し、W/O エマルション内で作製したゲル微粒子(tetra microgels)から得られた散乱曲線(b)には見られなかった。これは、2 種類のゲル微粒子内部における架橋構造の違いを表していると推察される。ラジカル重合により得られたゲル微粒子は、モノマー内のビニル基を起点とし、ゲルネットワークが形成されるため、モノマーの構造

由来の側鎖が存在する事が予想される。一方、W/O エマルション内で作製したゲル微粒子は、4 分岐のポリマーの末端基間のみの反応により、ゲルネットワークが形成されるため、概ね反応が進行した場合、側鎖と考えられる箇所がほぼ無いことが推察される。更に、仕込みのポリマー濃度を変化させて作製した各ゲル微粒子に置いても同様に、Low-Voigt 式の寄与が確認されなかった。末端基間反応のみにより形成されたゲル微粒子は、ラジカル重合により得られたゲル微粒子と比較し、明らかに内部構造が異なる事が示唆される結果が得られた。しかし、本測定範囲では、Guinier 式の寄与を確認する事は出来なかった為、更に Low-q 側の領域における測定を行う事で明らかになると期待される。

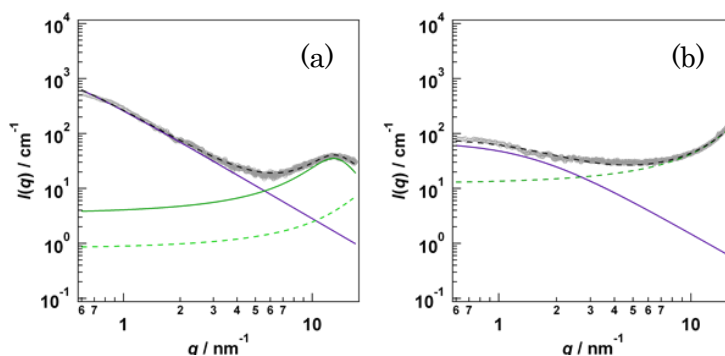


Figure 1. Small angle X-ray scattering (SAXS) intensities, $I(q)$, of (a) the OEG microgels and (b) the tetra microgels at room temperature. The gray open circles represent the measured intensities. The dashed black curves are the best fit curves based on the sum of solid purple curve, and solid and dashed green curve.