

コントラスト変調法によるポリジメチルシロキサン系ハイドロゲル中の 相分離構造解析

Analysis on Phase Separated Structure in Poly(dimethyl siloxane)-based Hydrogel by SAXS Contrast Variation

山本 勝宏^a, 森 友香^a, 伊藤 恵利^b, 田中 諒^a
Katsuhiko Yamamoto^a, Yuka Mori^a, Eri Ito^b, Ryo Tanaka^a

^a名古屋工業大学大学院工学研究科, ^b(株)メニコン
^aNagoya Institute of Technology, ^bMenicon Co. Ltd.

両末端ラジカル重合反応性基を有するポリジメチルシロキサン(PDMS-DA)とラジカル重合性モノマーである 4-ビニルピリジンの共重合により得られる親水-疎水性ドメインからなる階層的相分離構造の解析を極小角および小角 X 線散乱法により行った。試料内部には数十 nm オーダーの構造と数百 nm オーダーのスケールの異なる構造が共存することが分かった。試料を水/メタノール混合溶媒に浸漬すると、親水性ドメインのみに溶媒分子が取り込まれるため、親水性領域の電子密度を変調させることができる。これにより、数百 nm オーダーの周期的構造は PDMS 成分がマトリックス中にポリ 4-ビニルピリジンが球状ドメインを形成し、比較的規則的に配列した構造であることが分かった。また数十 nm オーダーの構造は PDMS マトリックス中に存在する親水性ドメインであることが明らかになった。これらの構造解析はコンタクトレンズの物質透過性に深く関連すると考えられ、様々な試料で詳細な構造解析を行うことで機能性を高度に制御できると期待できる。

キーワード： 極/小角 X 線散乱、シリコン系ハイドロゲル、相分離構造、コントラスト変調法

背景と研究目的：

両末端ラジカル重合反応性基を有するポリジメチルシロキサン(PDMS-DA)とラジカル重合性モノマーの共重合を行った場合、モノマー反応性比が 1 近傍で近い場合、透明なゲルが得られる。ゲル内部には、PDMS の分子量、仕込み比に依存しナノメートルオーダーの相分離構造が形成していることを明らかにした。このような特徴を活かし、コンタクトレンズ材料などに実用化されている。一方、モノマー反応性比が大きく異なる系(且つ PDMS と相溶性が低い高分子)では、白濁した不透明な試料が得られる。本研究では、ラジカル重合性モノマーに 4-ビニルピリジン(4VP)を用いた。4VP は PDMS-DA のアクリル基との反応性が異なり、透明なゲルは得られない。しかし、超小角散乱および小角散乱測定において、いくつかの特徴的なプロファイルが得られた。さらに溶媒を加え、膨潤状態での構造変化、また溶媒変化に伴う散乱コントラスト変調により詳細な内部構造について考察した結果を報告する。

実験：

PDMS-DA(分子量約 4000)と 4VP を重量比 1:1 で混合し、その溶液にラジカル重合開始剤を加え、完全に均一な溶液を作成した。混合溶液を所定の重合容器に入れ、熱重合により試料を作成した。重合後、試料をヘキササン、メタノールで洗浄し、残留未反応 PDMS-DA、4VP を取り除いた。さらに 80°C で真空乾燥を 24 時間行った。PDMS-DA は重合性末端基を結合させるために、極性基のセグメントを末端に有する。その分子量は約 1000(片末端で約 500)であり、全体の 20%を占める。

小角 X 線散乱測定(SAXS)および極小角 X 線散乱実験(USAXS)は BL19B2 にて行った。X 線エネルギーは 18 keV、カメラ長は SAXS 測定では 2659 mm、USAXS 測定では 42001 mm とした。検出器には Pilatus 2M を使い、検出器の散乱角(散乱ベクトルの大きさ $q = (4\pi\sin\theta)/\lambda$; 2θ は散乱角、 λ は X 線の波長)の補正にはコーラゲンおよびシリカ微粒子を用いて行った。得られた 2 次元 SAXS パターンは円環平均により一次元 SAXS プロファイルに変換した。

結果および考察：

Fig.1には乾燥状態およびメタノール/水混合溶媒に含浸状態で観測した USAXS、SAXS プロファイル $I(q)$ を示す。図の右側数字は混合溶媒中のメタノール重量比を表す。得られたプロファイルは q (散乱ベクトルの大きさ)で約 $0.01-0.02 \text{ nm}^{-1}$ の範囲と約 0.6 nm^{-1} 近傍に明瞭なピークが観測された。小角側のピークに関しては、その広角側に幾つかの周期的なコブが観測された。水のみを含浸させた試料において、球状のドメインが存在していることを仮定し計算を行ったところ、実験プロファイルをよく再現した。ピーク位置から周期の大きさ($d = 2\pi/q$)が 460 nm 、球状ドメインサイズが半径 $R = 205 \text{ nm}$ であることが分かった(図中の 434 nm は乾燥状態の値)。なぜこのような規則的な構造が形成されたのかは今のところ不明である。含浸させる混合溶液のメタノール割合を変化させてえられたプロファイルからいくつかの特徴がみられる。まず、小角側($0.01 < q < 0.02 \text{ nm}^{-1}$)のピーク強度はメタノール量が増えるにつれて、一旦減少し、ほとんど強度がゼロになった後、再度上昇していることがわかる。一方、広角側(0.6 nm^{-1} 近傍)のピークはメタノール量が増えるにつれてピーク強度が単調に減少した。Fig.2には水のみに含浸させたときの散乱強度を 1 としたときの、メタノールの割合による相対強度をプロットした(塗りつぶし丸)。実験散乱強度は適当な q 範囲で散乱プロファイルを積分した。

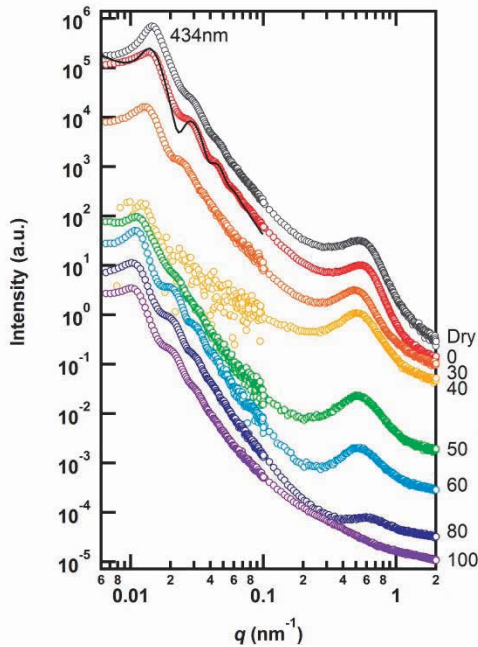


Fig.1. USAXS and SAXS profiles PDMS-based hydrogel in water/methanol mixture. Numerical values in the figure indicate methanol content in solvents (wt %).

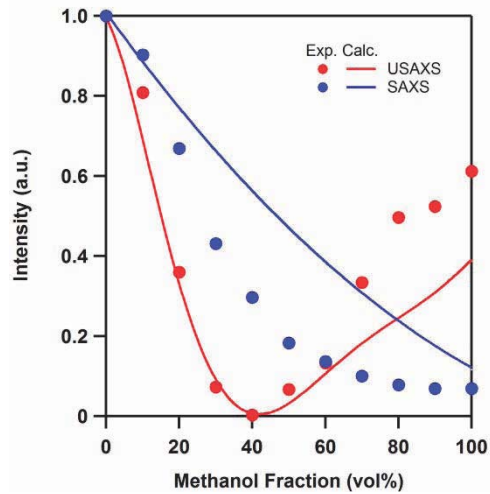


Fig.2. Relative intensity in USAXS (red) and SAXS (blue) regions as a function of methanol contents. Solid lines indicate the calculated intensities.

Fig.2における計算強度は、まず単純に Poly(4VP)からなる領域に溶媒分子が選択的に取り込まれると仮定した。溶媒混合比と膨潤率を考慮して計算することから、下式を用いて実験結果をシミュレートした。

$$Q \propto \int_0^{\infty} I(q)q^2 dq \propto \int_{q_1}^{q_2} I(q)q^2 dq \propto \Delta\rho^2 \phi_1 \phi_2$$

$\Delta\rho$ は二成分からなるドメインの電子密度差を表し、表1の値を用いて計算した。 ϕ_1 、 ϕ_2 は各領域の体積分率を表す。計算を行う上で、さらに幾つかの仮定をした。①USAXS 領域($0.06-0.1 \text{ nm}^{-1}$)と SAXS 領域($0.1-2 \text{ nm}^{-1}$)は、それぞれ独立に二成分系の相分離構造からなる。②二成分領域は溶媒分子が選択的に取り込まれる領域とほとんど取り込まれない領域からなるとした。③

USAXS 領域の構造は PDMS リッチ領域と Poly(4VP)領域によるサブナノスケール相分離構造である。④SAXS 領域の構造は、PDMS リッチドメイン中の極性末端セグメントが凝集したナノドメイン(その領域には一部の 4VP がランダム共重合している)。4VP の仕込み量の 20%が PDMS リッチドメイン内に存在するとした場合に、散乱強度変化を最も再現する結果となった(図の実線)。得られた曲線である。これらの仮定は、重合反応機構の考察から設定した。

USAXS 領域の散乱ピーク位置は、メタノールの含有量に伴い、小角シフトした。さらに散乱プロファイルはすべて相似の関係であった。すなわち、球状ドメインのサイズが大きくなっていることを意味し、球状ドメインは PDMS からなる領域ではなく Poly(4VP)から形成されているものと考えられる。

以上より、両末端ラジカル重合反応性基を有するポリジメチルシロキサン(PDMS-DA)とラジカル重合性モノマー4VP の共重合により得られる構造は、PDMS リッチドメインがマトリックスで Poly(4VP)からなる球状ドメインが規則的に配列した相分離構造であり、PDMS リッチドメインはナノドメイン親水領域を内包した構造であると考えられる。これらの詳細な構造は通常の SAXS 測定のみでは得られなかった結果であり、コントラスト変調法により明確になった。このような不均一構造は、材料の特性(レンズ材料として酸素物質透過性、イオン物質透過性、生体適合性)を議論する上で重要な因子である。構造解析には未解決な点も多い。たとえば、散乱強度のメタノール含有量依存性を完全に説明できているわけではない、また幾つもの仮定の完全に立証できていない。これらの不一致の理由の一つに、試料が混合溶媒中のどちらか一方の成分を選択的に吸収する可能性があり、そのことを考慮できていない。これらは、付加的な実験により確認する予定である。

今回はモデル材料系を中心に構造解析を行い、この手法の有効性を検討した。この結果を踏まえて、今後は未解決点を整理したうえで、実在の材料系で詳細構造解析の検討を行う予定である。

表 1. 各成分の電子密度

	H ₂ O	Methanol	Poly(4VP)	PDMS
電子密度(mol/cm ³)	0.554	0.445	0.613	0.518