 MLF Experimental Report	提出日(Date of Report)
課題番号(Project No.) 2018M0013 実験課題名(Title of experiment) SANS によるハイドロゲルの構造解析 実験責任者名(Name of principal investigator) 並川 由紀 所属(Affiliation) テルモ株式会社 コーポレート R&D センター	装置責任者(Name of responsible person) 石垣 徹 装置名(Name of Instrument : BL No.) iMATERIA BL20 実施日(Date of Experiment) 2018 年 6 月 27 日

実験目的、試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、及び結論を記述して下さい。

実験結果などの内容をわかりやすくするため、適宜図表添付して下さい。

Please report experimental aim, samples, experimental method, results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 実験目的(Objectives of experiment)

近年、カテーテルなどを用いた血管内治療が、大きな 外科手術を行うことなく病変部位を治療できるため、心臓血管領域などで広く普及してきている。カテーテル類は、細く長い血管を通して病変部位に到達しなければならないので、多くの血管内治療デバイス表面にハイドロゲルを施し、デバイス表面の摩擦抵抗をより低減させる工夫がされている。

我々は、コートする前は有機溶媒に可溶であるが、コート後に自己組織化および自己架橋によってゲル化する後架橋型親水性/疎水性ブロック共重合体(ポリ N,N'-ジメチルアクリルアミド-block-ポリグリシジルメタクリレート(PDMAA-b-PGMA) を用いて、デバイス表面にハイドロゲル材料をコートしている。(PDMAA-b-PGMA)ゲルは、硬化条件(温度、溶媒、時間)によって弾性率が変化することから、架橋構造に変化が起こっていることが推測される。本実験では、SANS 測定によってドメイン構造を観測し、架橋構造及びその変化を明らかにすることを目的とする。これによってさらなる高性能・高品質な製品を開発の足掛かりとしたい。

前回の実験(課題番号:2017BM0006)では、重水で膨潤した(PDMAA-b-PGMA)ゲルの SANS 測定により、加熱処理により形成するドメインサイズは溶媒によって異なることがわかった。 $q \approx 0.07 \text{ nm}^{-1}$ の散乱強度が溶媒によって異なることから、このポリマーの各溶媒中での相分離状態に違いがあり、この違いが加熱後に形成されるドメインサイズにも影響を与えていると考えられる。今回の実験では、各種重溶媒で膨潤させた場合のドメイン構造の違いについて評価を進め、これらの仮説を検証したい。

<先行研究>

「親水性/疎水性ブロック共重合体コーティング膜の表面構造と水中での潤滑特性」

石油学会誌 Sekiu Gakkaishi, 41, (4), 278-284(1998)

「高分子材料の表面機能化と医療機器への応用」

表面科学 Vol. 32, No. 9, pp. 581-586, 2011

2. 試料及び実験方法

Sample(s), chemical compositions and experimental procedure

2.1 試料 (sample(s))

テルモ株式会社の実験室にて、(PDMAA-b-PGMA)ポリマーを各溶媒(DMF, Acetone, THF)に溶解し、PFA シャーレに注ぎ、風乾させた後、各加熱条件(0 °C~160 °C)で処理をすることで、キャストフィルムを作製し、これを試料とした。

2.2 実験方法(Experimental procedure)

J-PARC iMATERIA BL20 で SANS 測定を実施した。試料セルとして、石英を窓剤とした直径 20mm 厚さ 1mm セルを用い、作製したキャストフィルム試料を各重溶媒(DMF- d_7 , Acetone- d_6 , THF- d_8)で膨潤させて封入し、室温にて測定を行った。SANS 測定の出力は 500kW、測定時間は 0.2 時間/サンプルで実施した。

3. 実験結果及び考察 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。)

Experimental results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

加熱処理温度による影響

Figure 1 に、DMF で溶解して作製した(PDMAA-b-PGMA)キャストフィルムを DMF- d_7 で膨潤させた試料の SANS の散乱曲線を示す。高温加熱処理のサンプルほど $q \approx 0.006 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に存在するドメインサイズ由来の散乱強度が増加した。 q 値から周期長 $d = 2\pi/q$ を算出した結果、加熱処理によって $d \approx 90 \text{ nm}$ のドメイン間距離を有する周期構造が形成していることがわかった。また、加熱温度によるピーク出現の有無などの差はなかった。一方で、重水で膨潤した(PDMAA-b-PGMA)ゲルは、加熱温度により形成するドメインサイズが異なる(課題番号:2017BM0006)ことから、膨潤構造が膨潤溶液によって異なることが確認された。

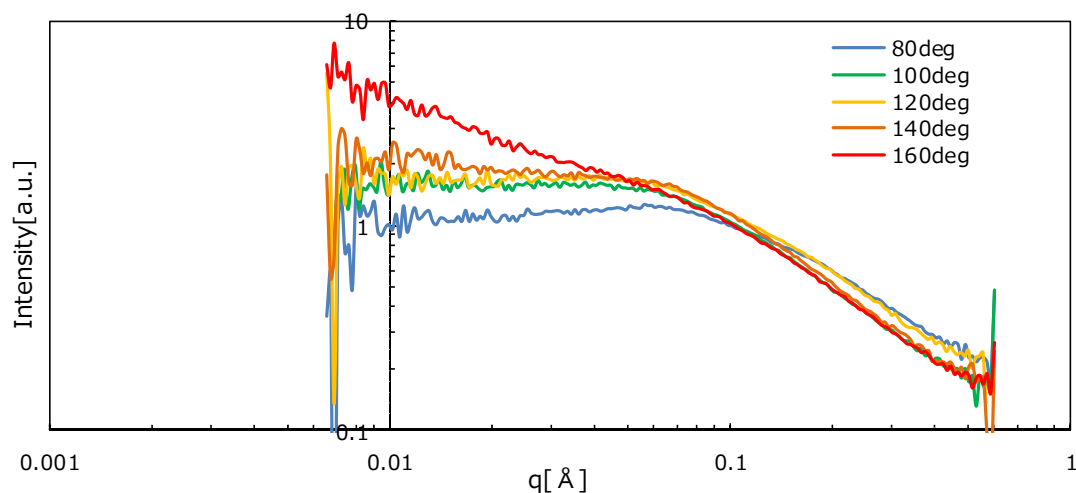


Figure1 SANS profiles of DMF- d_7 -swelled (PDMAA-b-PGMA) gel in DMF preparation at different temperatures.

溶媒種による影響

DMF、Acetone、THF で溶解して作製した(PDMAA-b-PGMA) キャストフィルムを DMF- d_7 で膨潤させた試料の SANS の散乱曲線を加熱処理温度毎に Figure 2, 3, 4 に示す。フィルム作製溶媒によらず膨潤溶液が同じであれば膨潤構造は同じであることが確認された。作製溶媒によらず、高温加熱処理の方が $q \approx 0.006 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に存在するドメインサイズ由来の散乱強度が増加する傾向が見られた。

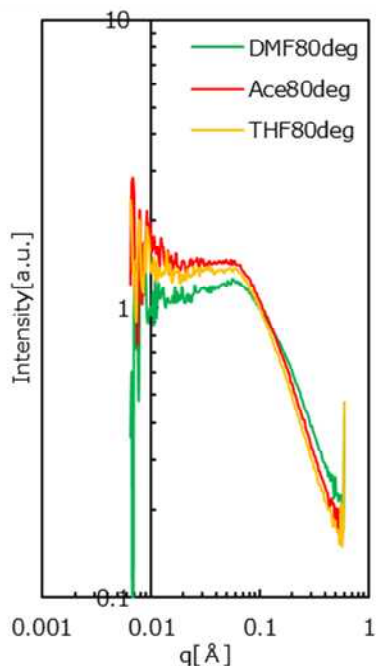


Figure 2 SANS profiles of DMF- d_7 -swelled (PDMAA-b-PGMA) gel in different preparation at 80°C.

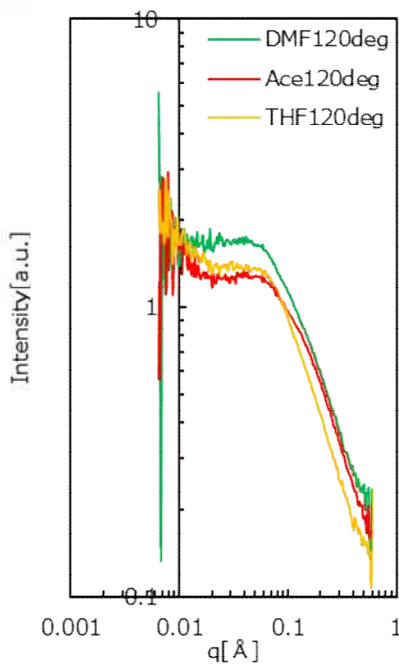


Figure 3 SANS profiles of DMF- d_7 -swelled (PDMAA-b-PGMA) gel in different preparation at 120°C.

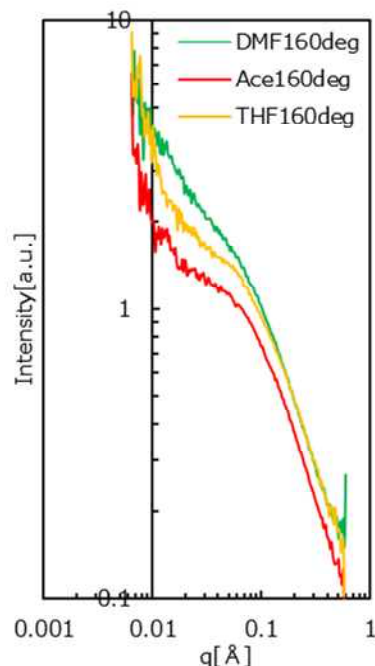


Figure 4 SANS profiles of DMF- d_7 -swelled (PDMAA-b-PGMA) gel in different preparation at 160°C.

これらの結果から、膨潤構造は膨潤溶液の影響が大きく、ポリマーの膨潤溶液に対する溶解性、膨潤性の違いが膨潤時に形成されるドメインサイズに影響を与えていると考えられる。

また、 $q \approx 0.006 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に存在するドメインサイズ由来の散乱強度が増加することから、加熱処理による架橋ドメインは超小角領域に存在すると考えられる。

4. 結論(Conclusions)

重溶媒で膨潤した(PDMAA-b-PGMA)ゲルのドメインサイズ変化、架橋ドメインに関する情報が得られた。これらの結果と前回の実験(課題番号:2017BM0006)結果から、膨潤構造は膨潤溶液が支配的であることが確認できた。

今後、各種膨潤溶媒での膨潤率や溶解性について評価を進め、当該ゲルの架橋ドメインについて考察を深めたい。