


実験報告書様式(一般利用課題・成果公開利用)

(※本報告書は英語で記述してください。ただし、産業利用課題として採択されている方は日本語で記述していただいても結構です。)

	承認日 Date of Approval 2017/6/7 承認者 Approver 提出日 Date of Report 2017/8/7
課題番号 Project No. 2017A0167 実験課題名 Title of experiment Dynamics of adsorbed water molecules in blood-compatible polymers 実験責任者名 Name of principal investigator 中田 克 所属 Affiliation 株式会社東レリサーチセンター	装置責任者 Name of Instrument scientist 柴田 薫 装置名 Name of Instrument/(BL No.) DNA/(BL 02) 実施日 Date of Experiment 2017/5/15-20

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form. 試料: 含水ポリ(2-メトキシエチルアクリレート) (PMEA) 化学式: $C_6H_{10}O_3/nH_2O$, $C_6H_{10}O_3/nD_2O$ $n = 0.52, 0.12$ 含水ポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート) (PHEMA) 化学式: $C_6H_{10}O_3/nH_2O$, $C_6H_{10}O_3/nD_2O$ $n = 2.04$ 測定温度: 210, 240, 260, 280, 300 K 試料形態: ゲル

2. 実験方法及び結果 (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 method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons. PMEА および PHEMA 試料を 110 °C にて 1 晩真空乾燥した試料について、グローブボックス内にて軽水あるいは重水を加えて、目的の含水率(モノマーユニット当たりの水分子数 n)の含水ゲルを調製し、Al箔で包んだのち Al 製円筒セルに封じた。試料厚さは中性子透過率が約 90%となるように、0.2~0.5 mm に調整した。各試料で 210~300 K の温度範囲で中性子準弾性散乱測定を行い、各温度で約 2 時間半の積算を行った。また、V ロッドの測定結果を用いて散乱強度を補正し、動的構造因子 $S(Q,E)$ を得た。 図 1 に両試料の Fixed window scan(FWS)の結果を示す。PMEA/0.52H ₂ O の含水ゲルでは、図 2 の DSC 曲線に示すように 230 K 付近で水の低温結晶化が起こることが知られている。しかしながら、今回の実験では PMEА/0.52H ₂ O (D ₂ O)系の FWS において、水の低温結晶化に起因する強度減衰や氷の回折は観測されなかった。これは試料調製におけるセルへの充填時に水の揮発が起こり、低温結晶化を示す水が消失してしまったことが考えられる。したがって、当初目的としていた PMEАにおける低温結晶化水の QENS スペクトルは得ることができなかった。また、PMEA/0.12H ₂ O および 0.52H ₂ O 系について得られた FWS の傾きは PMEА/0.12D ₂ O のものとほぼ一致

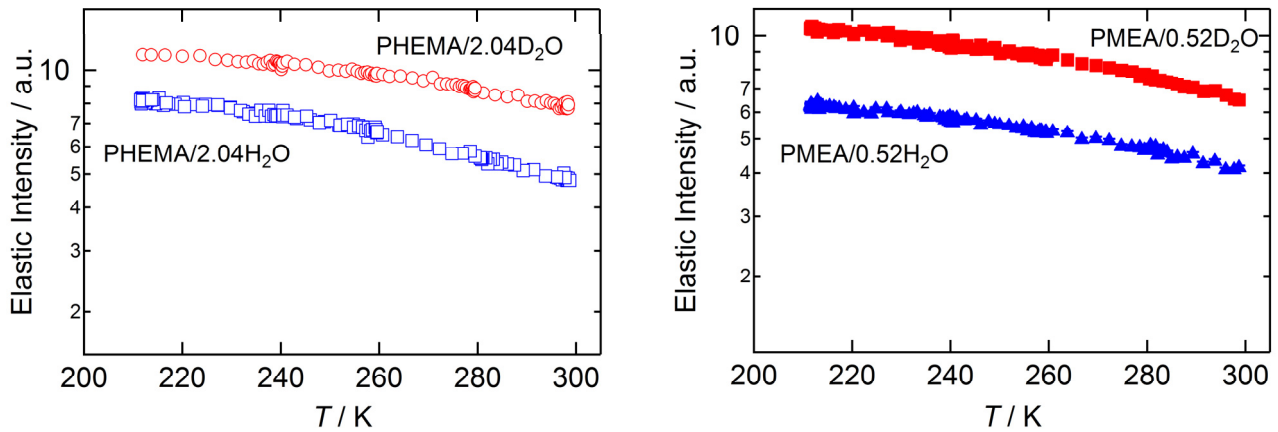


図 1 各試料の Fixed window scan

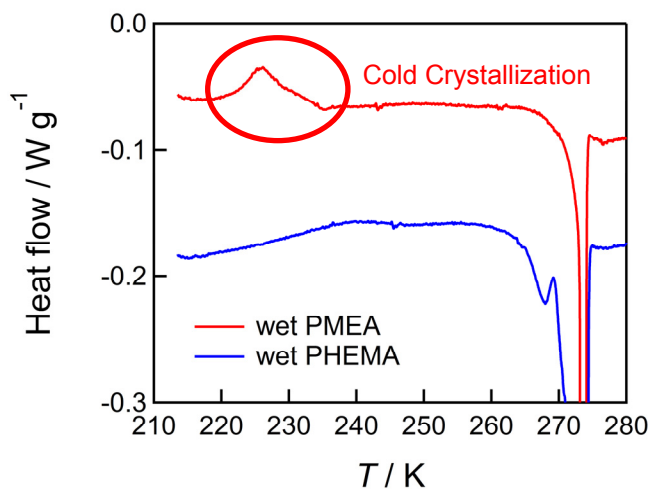


図 2 含水 PMEAs と PHEMA の昇温 DSC 曲線

しており、水の緩和は寄与が小さく観測できなかったと考える。PHEMA 系について得られた FWS は水の融解による強度減衰は確認されておらず、また D_2O 系と H_2O 系で FWS の傾きは有意に差異が確認できたことから、PHEMA/ $2.04H_2O$ については不凍水由来の緩和が観測できたと考える。

そこで本実験の成果としては、1)含水 PMEAs のポリマーダイナミクスと 2)PHEMA 系におけるポリマーおよび不凍水ダイナミクスに注目した。しかしながら、含水 PMEAs 系における低温結晶化水のダイナミクス評価は本研究における主目的であるため、今後効率良い試料調製・セル充填法を確立し追試を行う予定である。

1)含水 PMEAs のポリマーダイナミクス

PMEAs/ D_2O 系について得られた $S(Q,E)$ を分解関数を畳み込んだローレンツ関数でフィッティングし、緩和時間と弾性散乱強度比(EISF)を求めた結果を図 3 に示す。両含水率ともに緩和時間は Q に対してほぼ一定であり、PMEAs は観測した Q 範囲($r = 3 \sim 60 \text{ \AA}$)では空間的に制限された緩和運動をしていることがわかった。EISF は半径 σ の球内における拘束運動モデル(Volino-Dianoux model)で解析し、制限空間サイズ σ 、immobile な成分比 f を評価した(図 3 右)。 σ は約 2.7 \AA と見積もられ、PMEAs 側鎖の慣性半径(3.0 \AA)とよく一致しており、PMEAs 側鎖の局所的な緩和運動が観測できたと考える。

2) PHEMA 系におけるポリマーおよび不凍水ダイナミクス

PHEMA/ $2H_2O$ 系の解析結果から、PHEMA も PMEAs と同様にポリマーの緩和時間は顕著な Q 依存性を示さない

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

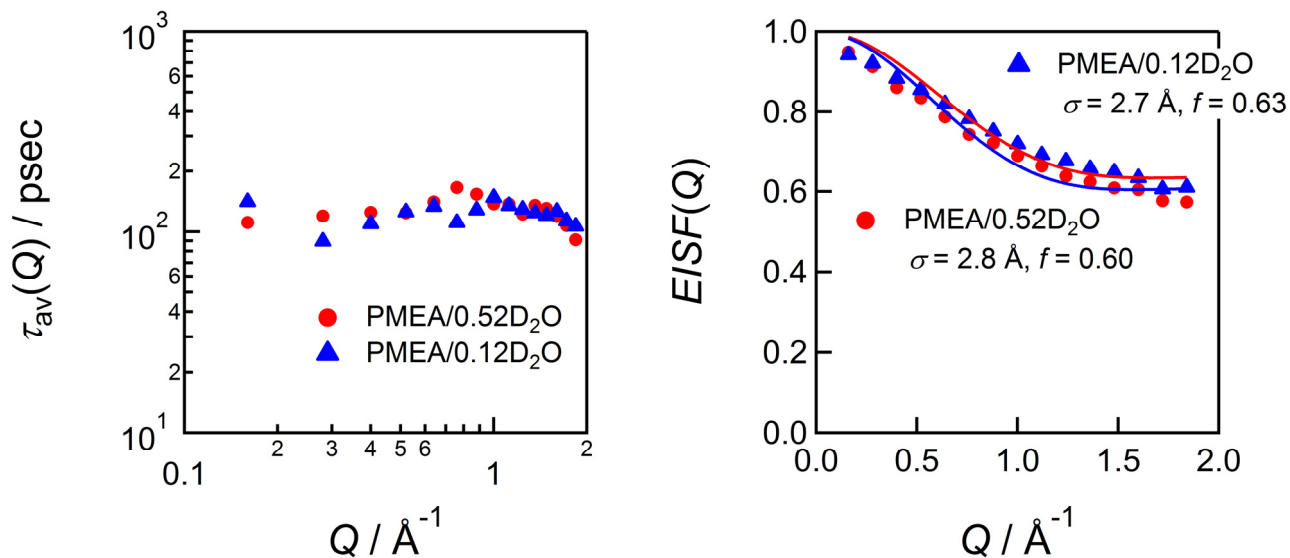


図3 含水 PMEAs(300 K)におけるポリマーの緩和時間(左)と EISF(右)

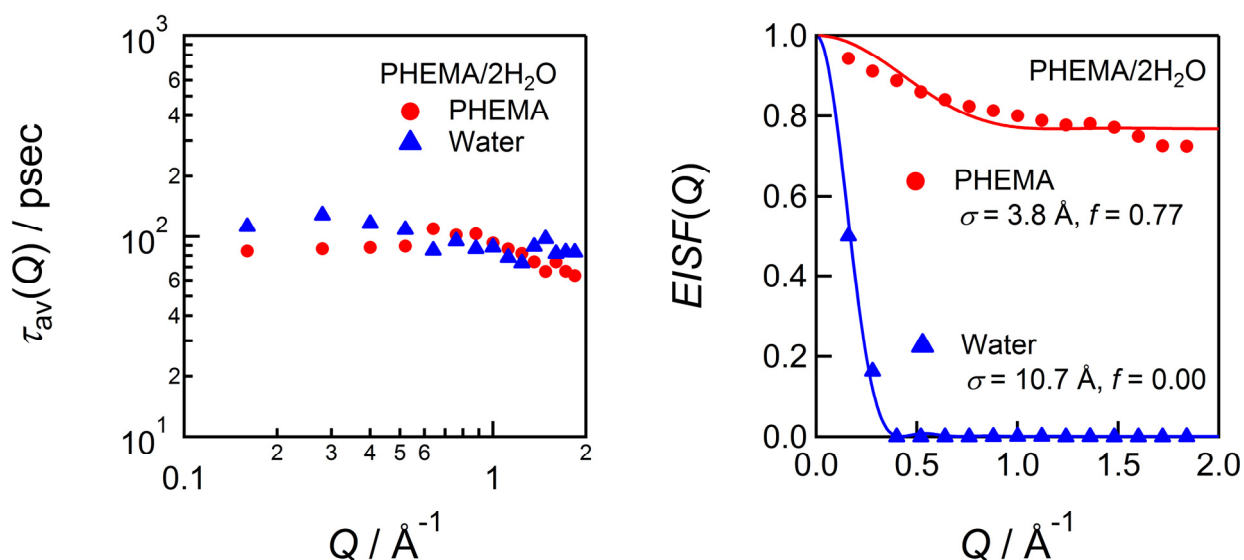


図4 含水 PHEMA(300 K)におけるポリマーと不凍水の緩和時間(左)と EISF(右)

方で σ は約 3.8 \AA と見積もられ、PHEMA 側鎖の慣性半径(2.8 \AA)よりも大きく、側鎖に加えて主鎖も含めた大きな緩和モードと呈していることが示唆された。PMEAとPHEMAの緩和時間を比べると、両者はほぼ同程度の緩和時間を示しているが、immobile な成分は PMEAs が $0.60 \sim 0.63$ 、PHEMA が 0.77 であり、系全体での平均的なポリマーダイナミクスは PMEAs の方が速いと考えられる。PHEMA における不凍水の緩和時間は PHEMA の緩和時間と同程度の値、 Q 依存性を示しており、観測空間範囲で不凍水は PHEMA と共同的な運動を呈していると考えられる。さらに不凍水の制限空間サイズ σ は約 10.7 \AA と PHEMA の $\sigma (=3.8 \text{ \AA})$ に比べて水分子 2 個分程度の空間内で緩和が制限されていることから、PHEMA 側鎖間に挟まれた約 2 個の水分子が位置を交換しながら緩和しているモードが観測されたと可能性が示唆される。

今後の課題として、今回測定できなかった PMEAs の低温結晶化水の観測、および両ポリマーの水の状態を明確にするために含水率を変えた測定が挙げられる。また、今回得られた PHEMA の不凍水の挙動検証のため、中性

子全散乱を用いた動径分布関数解析を行う予定である。