


(※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。)

 <b>MLF Experimental Report</b>	提出日 Date of Report
課題番号 Project No. 2017A0217 実験課題名 Title of experiment Hydration structure 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 responsible person 大友 季哉 装置名 Name of Instrument/(BL No.) NOVA/BL21 実施日 Date of Experiment 2017 10/30-11/1

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. 生体適合性に優れたポリ 2-メトキシエチルアクリレート(PMEA)と生体適合性に劣るポリ 2-ヒドロキシエチルメタクリレート(PHEMA)を以下の含水率に調製した。 ・乾燥 PMEA、PMEA/0.12H <sub>2</sub> O、PMEA/0.12D <sub>2</sub> O、PMEA/0.52H <sub>2</sub> O、PMEA/0.52D <sub>2</sub> O、PMEA/0.77H <sub>2</sub> O、PMEA/0.77D <sub>2</sub> O ・PHEMA/2.04H <sub>2</sub> O、PHEMA/2.04D <sub>2</sub> O、PHEMA/4.67H <sub>2</sub> O、PHEMA/4.67D <sub>2</sub> O また、生体適合性ポリマーのコントロール試料としてポリビニルピロリドン(PVP)を以下の含水率に調製した。 ・PVP/2H <sub>2</sub> O、PVP/2D <sub>2</sub> O、PVP/6H <sub>2</sub> O、PVP/6D <sub>2</sub> O、PVP/9H <sub>2</sub> O、PVP/9D <sub>2</sub> O
--

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. 中性子照射面を平板状に加工した V 製円筒セル(10mmφ)に各ポリマーを充填し、真空オーブンにて 110°C で完全に乾燥した。乾燥ポリマーに目的の含水率になるように H <sub>2</sub> O および D <sub>2</sub> O を注入して、含水試料を調製した。中性子全散乱実験は BL21 を用いて、いずれの試料についても室温で 4 時間測定を行った。 測定によって得られた PMEA と PHEMA の構造因子 S(Q) を Fig.1 に示す。また、コントロール試料である PVP 結果を Fig.2 に示す。H <sub>2</sub> O 試料と D <sub>2</sub> O 試料の S(Q) の比較し、D <sub>2</sub> O 試料で顕著に観測されたピークは水和構造由来の S(Q) であると考えられる。特に Q=2 Å <sup>-1</sup> に観測されるピークは、純水で観測される水同士の間接構造由来のピークである。PVP/2D <sub>2</sub> O の S(Q) を見ると、当該ピークは Q=1.8 Å <sup>-1</sup> に観測され、純水に比べて低角シフトしていることがわかった。低密度アモルファス氷(LDA)に対する中性子散乱の研究から、PVP に水和することで水の水素結合ネットワークが第 2 隣接水分子程度まで秩序化していることが類推される。PVP/6D <sub>2</sub> O や PVP/9D <sub>2</sub> O についても当該ピークは高角側にシフト、ブロードニングしており、純水に近い構造を有する水が増加したことが推察される。
---

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

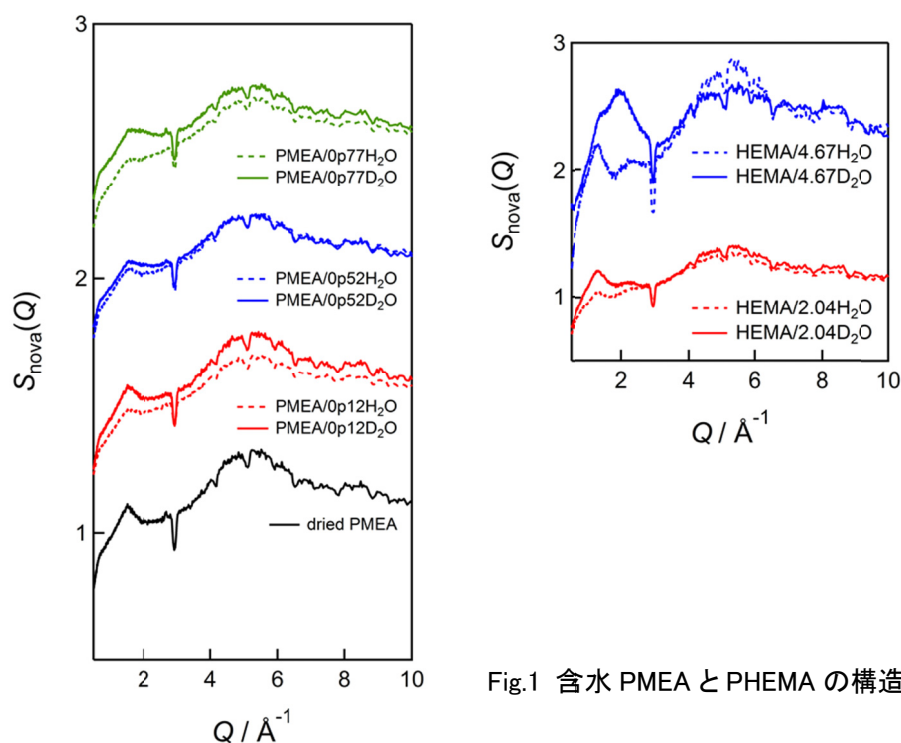


Fig.1 含水 PMEAs と PHEMA の構造因子  $S(Q)$

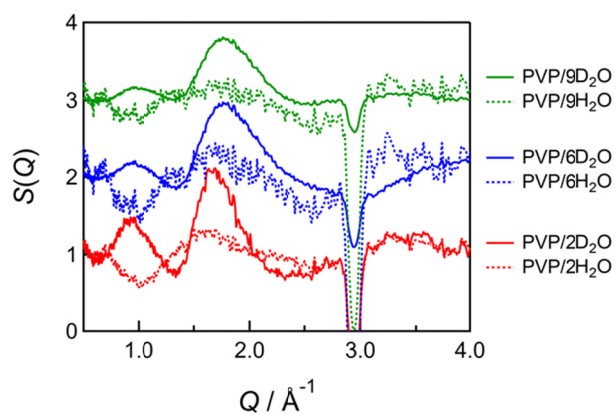
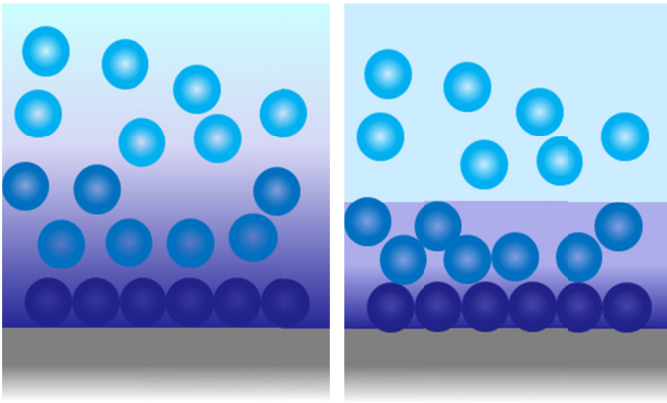


Fig.2 含水 PVP の構造因子  $S(Q)$

一方、PHEMA の  $S(Q)$  を見ると、不凍水のみが存在する PHEMA/2.04D<sub>2</sub>O では H<sub>2</sub>O 系に比べて  $Q=2 \text{ \AA}^{-1}$  よりも低角にピークが観測されているように見えるが、自由水が出現する PHEMA/4.67D<sub>2</sub>O では明確に  $Q=2 \text{ \AA}^{-1}$  にシャープなピークが観測され、純水に近い構造を有する水(自由水)が支配的に存在することがわかった。PMEA では自由水が出現する含水率においても水の量が少ないため明瞭なピークは観測されていないが、PHEMA に比べてブロードなピークが  $Q=2 \text{ \AA}^{-1}$  付近に観測されているように見える。

以上から、生体適合性に優れる PMEAs と PVP では水由来の  $Q=2 \text{ \AA}^{-1}$  のピークがブロードであることから、不凍水～自由水の水和構造がブロードな勾配を有しており、一方で生体適合性に劣る PHEMA では水由来の  $Q=2 \text{ \AA}^{-1}$  のピークがシャープに観測されたことから、不凍水と自由水の間に比較的急勾配な境界が存在することが示唆される(Fig.2)。すなわち、中間水の存在により、不凍水と自由水の間に緩慢な水和層が形成されており、ポリマーとタンパク質が接近・吸着した際に直接タンパク質とポリマー(あるいはポリマーの不凍水)との接触を緩衝する役割を果たし、生体適合性が発現することが示唆される。



今後、より精度よく  $S(Q)$  を導出し、動径分布関数などを比較することで、生体適合性とポリマー吸着水の水和構造との相関性の検証が期待される。