 <b>茨城県</b> <small>IBARAKI Prefectural Government</small>	<b>MLF Experimental Report</b>	提出日(Date of Report)
課題番号(Project No.) 2017BM0006 実験課題名(Title of experiment) SANSによるハイドロゲルの構造解析(トライアルコース) 実験責任者名(Name of principal investigator) 樺山 成実 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1月23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.

<b>1. 実験目的(Objectives of experiment)</b>
<p>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。</p> <p>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。</p> <p>(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。</p> <p>&lt;先行研究&gt;                  「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</p>

## 2. 試料及び実験方法

Sample(s), chemical compositions and experimental procedure

### 2.1 試料 (sample(s))

(PDMAA-b-PGMA)ゲルとして、テルモ株式会社の実験室にて調整した(PDMAA-b-PGMA)ポリマー溶液で作製したキャストフィルムを用いた。試料は、(PDMAA-b-PGMA)ポリマーを溶解させる溶媒種(DMF, Acetone, THF) および加熱処理(0°C~160°C)を変えて作製した。

### 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 20 mm 厚さ 1 mm セルを用い、作製したキャストフィルム試料を D2O で膨潤させて封入し、室温にて測定を行った。

## 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)ゲルのサンプルのSANSの散乱曲線を示す。高加熱処理のサンプルほど $q \approx 0.007 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に存在するドメインサイズ由来の散乱強度が減少した。また、 $q \approx 0.025 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に存在するドメインサイズ由来の散乱強度が、高加熱処理のサンプルで増加する傾向が現れた。 $q$ 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解消し、 $d \approx 25 \text{ nm}$ 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、高温で処理するほどこの傾向が顕著であることが確認された。

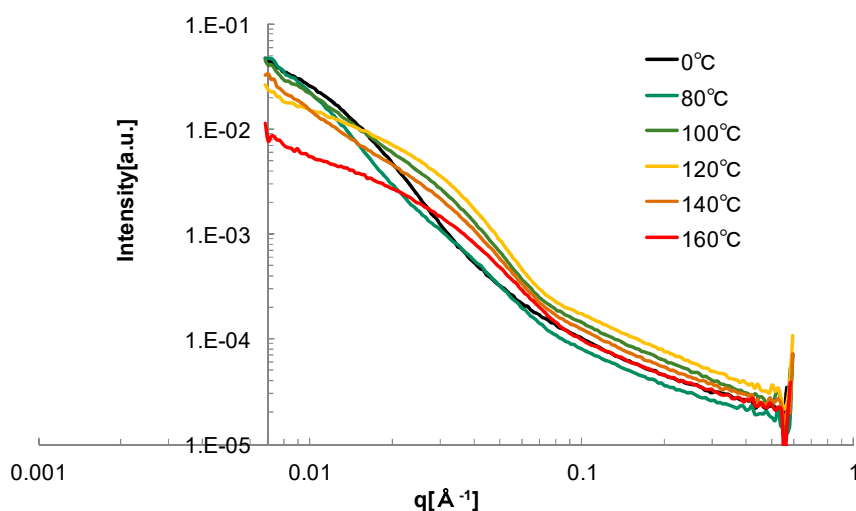


Figure1 SANS profiles of D2O-swelled P(DMAA-co-GMA)gel in DMF preparation at different temperatures.

## 溶媒種による影響

Acetone、THF で溶解して作製した(PDMAA-b-PGMA)ゲルのサンプルの SANS の散乱曲線を Figure2, 3 に示す。DMF で作製したサンプル同様、 $q \approx 0.007 \text{ \AA}^{-1}$  ( $d \approx 90 \text{ nm}$ )付近に存在するドメインサイズ由来の散乱強度の減少、 $q \approx 0.025 \text{ \AA}^{-1}$  ( $d \approx 25 \text{ nm}$ )付近に存在するドメインサイズ由来の散乱強度の増加の傾向が見られた。各種溶媒で同様の傾向が見られたものの、散乱ベクトル  $q < 0.002 \text{ \AA}^{-1}$  領域の立ち上がり具合に違いが見られた。

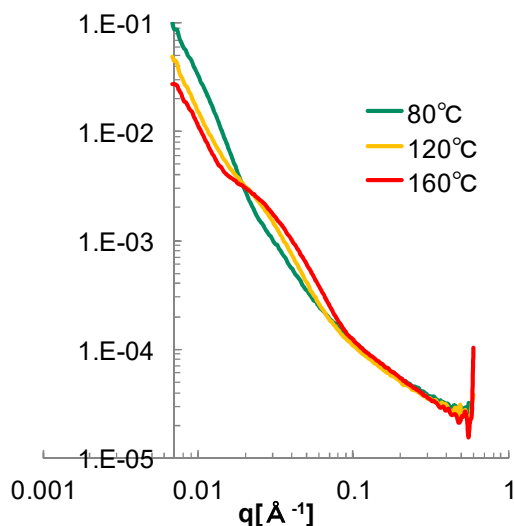


Figure2 SANS profiles of D2O-swelled P(DMAA-co-GMA)gel in Acetone preparation at different temperatures.

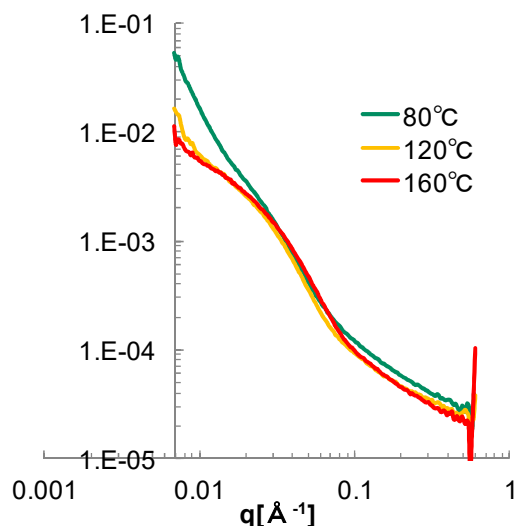


Figure3 SANS profiles of D2O-swelled P(DMAA-co-GMA)gel in THF preparation at different temperatures.

これらの結果から、加熱処理によって散乱強度が増加するドメインサイズは溶媒によって異なり、THF 30 nm > DMF 25 nm > Acetone 23 nmであった(カーブフィッティングにより算出)。 $q \approx 0.007 \text{ \AA}^{-1}$ 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。

今後、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。

#### 4. 結論(Conclusions)

重水で膨潤した(PDMAA-*b*-PGMA)ゲルの SANS 測定により、加熱処理によるハイドロゲル中のネットワーク構造のドメインサイズ変化に関する情報が得られた。同様のサンプルを SAXS で測定した際、内部構造に由来する散乱強度の差異が確認できていなかった為、ハイドロゲルの内部構造に由来する散乱強度は SANS 測定が有用であることが確認できた。

今後、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、当該ゲルの架橋構造とその変化を明らかにしたい。