

 <b>茨城県</b> <small>IBARAKI Prefectural Government</small>	<b>MLF Experimental Report</b>	提出日(Date of Report) 2019年5月13日
課題番号(Project No.) 2018M0024 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) 2019年3月9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)

医療機器に使用される機能性材料は進歩しており、その中でも高分子材料は現代医療に大きく貢献している。医療ニーズに対応した高分子材料の分子設計が求められており、構造、物性、安定性、安全性の解析、評価から得られた知見を材料設計へフィードバックすることによって高機能化材料の創出と臨床応用へ展開している。

我々は、医療機器に使用することを目的として UV 硬化型ポリマーの開発を行っている。本ポリマーは UV 照射によってゲル化し、その物性は照射量によって変化することが分かっている。これは UV 照射量によって架橋構造に変化が起こっていると推測される。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、高品質な材料開発の足掛かりとしたい。

前回の実験(課題番号:2017BM0006、2018M0013)では熱硬化型ゲルの SANS 測定を行った。前回の実験により熱処理によって形成するドメインサイズは溶媒依存性があることが明らかとなった。またゲルの膨潤構造は膨潤液の種類によって異なることが分かった。今回の実験は前回とは硬化機序が異なる UV 硬化型ゲルを測定し、熱硬化型に見られたようなドメイン構造の特性を捉えることで、硬化機序の違いによる構造の相違点を明らかにしたい。また、本 UV 硬化型ポリマーの詳細な硬化機序を考察する一助としたい。

## 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、メタアクリル酸系 UV 硬化型ポリマーを溶媒 (Ethanol+water) に溶解し、PFA シャーレに注ぎ、風乾させた後、各 UV 条件 (1000mj ~ 50000mj) 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重水または重生理食塩水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.

### UV 照射量による影響

Figure 1 に、メタアクリル酸系 UV 硬化型ポリマーのキャストフィルムを重水で膨潤させた試料の SANS 散乱曲線を示す。UV 照射量が多いサンプルの方が  $q \approx 0.03 \text{ \AA}^{-1}$  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、UV 処理によって  $d \approx 200 \text{ nm}$  のドメイン間距離を有する周期構造が増加していることがわかった。一方、熱硬化型 (PDMAA-b-PGMA) ポリマーでは高温処理するほど  $d \approx 250 \text{ nm}$  のドメイン間距離を有する周期構造が増加していることがわかっている (課題番号: 2017BM0006)。熱硬化型 (PDMAA-b-PGMA) ポリマーと比較してドメイン間距離が小さい周期構造を形成することが確認された。

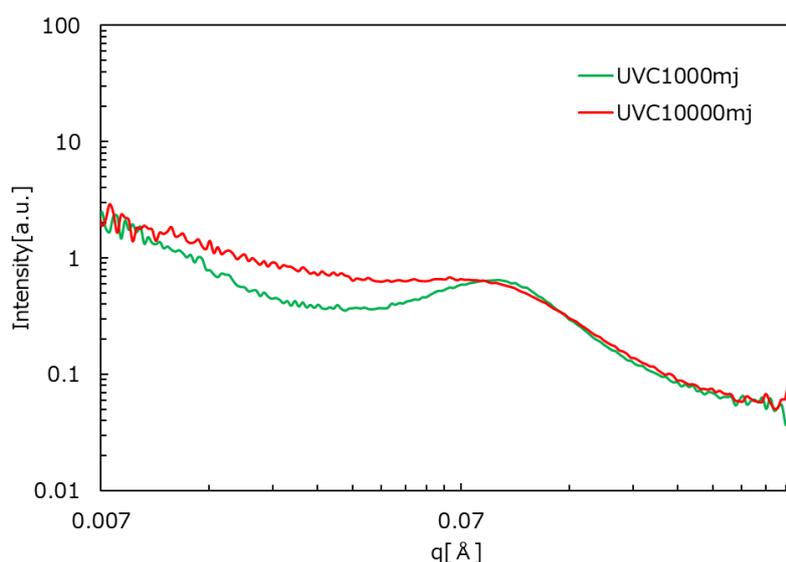


Figure1 SANS profiles of D<sub>2</sub>O-swelled UV curable gel at different UV radiation dose.

## 添加剤による影響

本実験で測定したメタアクリル酸系 UV 硬化型ポリマーは添加剤を添加することで硬化性と物性が変化することがわかっている。添加剤として PEG、Glycerol をそれぞれ添加して作製したキャストフィルムを重水で膨潤させた試料の SANS 散乱曲線を Figure2, 3 に示す。膨潤構造は添加剤の種類によらず、同等のドメインサイズであることがわかった。添加剤によるゲルの特性の変化は小角領域のドメインサイズとは相関がなかったことから、添加剤自体の特性や超小角領域のドメインサイズと関係している可能性が高いと推測される。

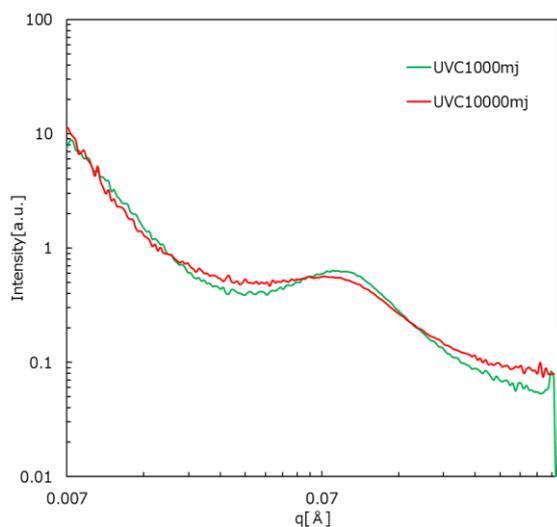


Figure2 SANS profiles of D2O-swelled UV curable gel with PEG added.

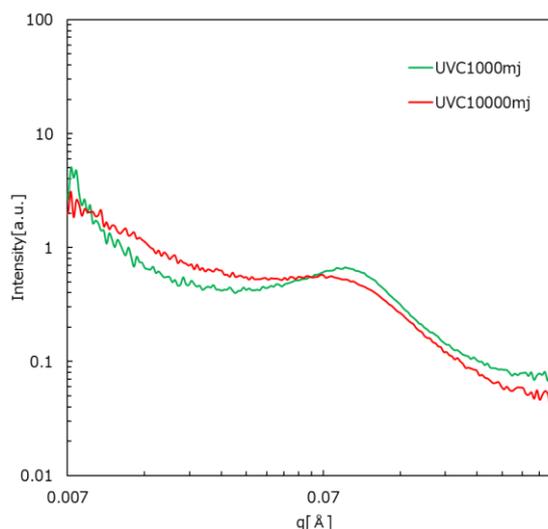


Figure3 SANS profiles of D2O-swelled UV curable gel with glycerol added.

これらの結果から、本実験で測定した UV 硬化性ポリマーは硬化にしたがって  $d \approx 200\text{nm}$  のドメイン間距離の構造が形成されていくことが確認された。また、添加剤の種類による特性は小角領域のドメインサイズとして特徴を捉えることはできなかった。

本ポリマーのゲルのドメイン構造は添加剤の影響が小さく、ポリマー自体の光官能基やその組成比が支配的であると推測される。この仮説について、今後追加検証したい。

## 4. 結論(Conclusions)

開発中のメタアクリル酸系 UV 硬化型ポリマーについて、硬化によるドメインサイズの変化に関する情報が得られた。また、添加剤と架橋ドメインの関係について検証し、小角領域のドメインサイズとは相関がないことが明らかとなった。

さらに考察を深めるために、光官能基の種類や組成比と架橋ドメインについて追加検証したい。

以下は、MLFで内部資料として使用します。(日本語で記載)

The following sheet is for internal use only. Please describe in Japanese.

○実験成果の効果(学術的価値、産業応用上の意義、社会的意義、教育的意義等)を記述下さい。

Please describe merits of the experiment (scientific merits, industrial application merits, social merits, educational merits, etc.).

多くの医療機器デバイスには、目的によって様々なハイドロゲル表面が施されている。ハイドロゲルの内部構造を知り、その形成メカニズムや物性との関連を解明することは、高性能・高品質な性能の開発に繋がり、社会への貢献につながると期待される。

○論文等による成果発表の予定(Publication of results)

a) 発表形式 <sup>(*1)</sup> Publication style <sup>(*1)</sup>	b) 発表先(誌名、講演先) <sup>(*2)</sup> Publication/Meeting information <sup>(*2)</sup> (Name of journal/book or meeting)	c) 投稿/発表時期 <sup>(*3)</sup> Date of paper submission or presentation <sup>(*3)</sup>
未定	未定	未定

【記入要領】(Instructions)

(\*1) 原著論文、総説、プロシーディングス、単行本、特許、招待講演(国際会議)、その他口頭発表等、具体的な発表方法を示して下さい。

Please describe planned publication and/or presentation style; *ex.* refereed journal, review article, conference proceedings, book, patent, invited talk, oral presentation *etc.*

(\*2) 成果を発表する誌名、講演先を示して下さい。

Please describe the name of journal or book you are planning to submit, or name of meeting you will make a presentation.

(\*3) およその発表予定時期を示して下さい。(3月以内、6月以内、1年以内、2年以内、2年以上先、等)

Please describe the estimated date of paper submission or presentation; *ex.* within 3 months, within 6 months, within 1 year, within 2 years, beyond 2 years, *etc.*

○成果になる予定が立たない場合の理由と今後の計画を記述してください。

In case you can not publish your results, please describe reasons and future plan.

(例:「論文になる十分な結果が得られなかった」、「複数回の実験が必要で次回の課題終了後に発表予定」、等)  
今回の実験結果だけでは議論できない部分が多く、複数回の実験やその他詳細な条件検討が必要であると考える。データがまとまった上で、発表を検討したい。