

リン脂質類似モノマーとアルキルメタクリレート共重合体コーティングの表面性状に及ぼすアルキル基の影響

高木 優介*1, 中後 朋也*1, 白石 浩平*2

Effect of alkyl groups on the surface properties of coatings comprised copolymers of phospholipid-like monomer and alkyl methacrylate

Yusuke TAKAGI*1, Tomoya NAKAGO*1 and Kohei SHIRAISHI*2

In this paper, the effect of alkyl groups on the surface properties of copolymers consisting of the phospholipid-like monomer MPC and alkyl methacrylate, where the alkyl groups are butyl or dodecyl groups, by solvent coating was investigated. The surface properties were evaluated in terms of contact angle, SPM, and QCM, respectively. The aggregation structure of the copolymers in solvent was estimated by NMR-DOSY and molecular orbital method.

Keywords: MPC, Alkyl methacrylate, copolymer, solvent casting, Contact angle measurements, SPM, QCM, DOSY, Molecular orbital method

1. 緒言

材料界面での生体内防御機能の不活性化の指針として、血管内皮細胞等の細胞膜表面の化学構造を模倣するバイオマテリアル調製が有効な手段の1つなり、実用化されている¹⁾⁴⁾。生体膜表面のリン脂質の構造を模倣した[2-(メタクリロイルオキシ)エチルホスホリルコリン]ポリマー(PMPC)が開発され、現在様々な医療機器に利用されている⁵⁾⁷⁾。すなわち、基板表面(界面)に結合水がない、または少ないことで接触界面へのタンパク質吸着を抑制できることが考えられる。PMPCは、界面に存在する自由水含有率が高く、結合水が非常に少ないため生体物質からの界面認識が起きない。さらに、電荷中性であることから、タンパク質の吸着を引き起こす疎水性相互作用や静電的な相互作用が弱い。このことから、非常に高い生体適合性機能をもつことが示されている。一方、PMPCは水溶性のためホモポリマーで医用材料へのコーティングができない。従って、疎水性アルキル鎖をもつモノマーとの共重合により水不溶化してコーティングされて使用されている。様々な材料に固定した際の表面性状や接着性、ポリマー鎖が水中で受ける影響などの知見は十分ではなく、安定的な製造とさらなる生体安全性を担保するため、表面状態

の検討が求められている。また、タンパク質の吸着抑制は、疎水性相互作用が重要な役割を果たしていることが報告されている⁸⁾。本研究では、簡便かつ汎用性の高い溶媒キャスト法で実用化されている2種類のPMPCコーティング剤を各種医用材料表面にコーティングし、製法等の違いによる基板表面の性状及び濃度別のコーティング膜厚の変化への影響、さらに水中で形成するヒドロゲル層の性質について検討した。

2. 実験

2-1. 試薬

Ethanol(EtOH) [富士フィルム和光純薬(株)製特級], Hexane(Hex) [富士フィルム和光純薬(株)製特級]をそのまま使用した。水はミリポア製Mill-Q Synthesis A10超純水製造機を用いて精製して使用した。マイクロカバーガラス($\phi=12\text{mm}$) [Fisher Scientific]を用いた。ステンレス(SUS), 金(Au), シリコン(Si) [(株)ジェイ・エム・エス, 東京大学工学部, 産業技術総合研究所 提供品]

2-2 PMPCコーティング剤

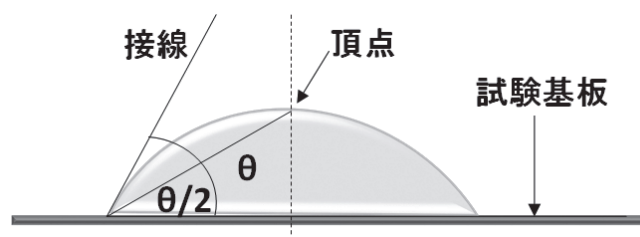
実用化PMPCコーティング剤は、MPCとブチルメタクリレート(BMA)を3:7のモル比で共重合したP(MPC-co-BMA)(PMB30) MPCとドデシルメタクリレート(DMA)

原稿受付 2025年1月10日

*1 近畿大学大学院 システム工学研究科 システム工学専攻 博士前期課程 (〒739-2116 東広島市高屋うめの辺1番)

*2 近畿大学工学部 化学生命工学科, 大学院システム工学研究科, 次世代基盤技術研究所 教授 (〒739-2116 東広島市高屋うめの辺1番) E-mail siraisi@hiro.kindai.ac.jp 連絡先: 白石浩平 (研究代表者)

DOI: 10.15100/0002002435

$$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{O} \begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_{x/y} \text{CH}_2 - \underset{\text{O} \begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \text{CH}_2 - \left(\text{CH}_2 \right)_{n-1} \text{H}_3\text{C}$$


3.47ng で、測定レンジは 300ng から 100μg となる。

$$\Delta F = - \frac{2F_0^2}{\sqrt{\rho_q \mu_q}} \frac{\Delta m}{A}$$

ΔF : 周波数変化量
 Δm : 質量変化量
 F_0 : 基本周波数
 ρ_q : 水晶の密度
 μ_q : 水晶のせん断応力
 A : 金電極面積

2-8. 分光エリプソメータ

大塚電子(株)製 卓上型分光エリプソメータ FE-5000S を用いて、層膜フィッティング解析による光学定数測定にて膜厚解析を行った。測定範囲: 100×100mm, 入射角: 45°~90°(自動設定), 入射スポット径: φ=2mm, 測定波長範囲: 250~800nm, 以上の条件で, Spin 法で PMPC をコーティングした Au, SUS, Si 基板を測定した。空气中及び水中での基板表面の膜厚の実測値を得た。

2-9 高分解能走査型プローブ顕微鏡(HR-SPM)

(株)島津製作所製 高分解能走査型プローブ顕微鏡(Shimadzu HR-SPM) SPM-8000FM によって, Spin 法で PMPC コーティングを行った SUS, を水中条件で表面性状(高さトレース, フォースカーブ)を観察した。

2-10. 電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM)

(株)日立ハイテック製 Regulus820 走査型電子顕微鏡を用いてエネルギー分散型 X 線分光法(SEM-EDX) により P 原子のマッピングをした。

2-11. 核磁気共鳴(NMR) Diffusion Ordered Spectroscopy(DOSY)法

日本電子株式会社製 核磁気共鳴(NMR) JNM-ECA500 を用いて, 重メタノール中での¹H-NMR スペクトルを得た。また, 複数の分子種からなる混合物を, それぞれの分子種の自己拡散係数の違いを利用して分離することが可能な方法である Diffusion Ordered Spectroscopy (DOSY)法¹¹⁾を PMD30 に対して行った。

2-12. 分子軌道法(MO)計算

PMD30 および PMB30 の MO 計算は Gaussian® 16 パッケージを用いて計算した。分子モデリングを Gauss view 6.1.1 を用いて行った。各分子モデルの MO 計算は密度汎関数理論(DFT)、混成汎関数はクーロン減衰法

B3LYP¹²⁾、基底関数は 6-31+G(d,p)を用いた。溶媒効果を考慮し、分極連続体モデル(PCM)の溶質電子密度(SMD)法を用いてメタノールの誘電率(ε=32.63)を使用して MO 計算を行った。本計算は九州大学情報基盤研究開発センター研究用計算機システムであるスーパーコンピュータ玄界を使用して行った。計算ノードは A グループの FUJITSU Server PRIMERGY CX2550 M7[CPU: Intel® Xeon Platinum 8490H×2, メモリ: 500GB, 計算ノード間ネットワーク: InfiniBand NDR200(200GBbs)]を使用した。

2-13. 画像解析 WinRoof (三谷商事(株))

PMD30 および PMB30 の SEM-EDX 画像解析は WinRoof を用いて行った。得られた SEM-EDX 像全域を 10×10 のグリッドに分割し、各グリッド内の発光部分を対象に 2 値化処理して各面積率を計測した。

3. 結果と考察

3-1. PMD30, PMB30 コーティング基板の表面性状

医用材料として実用化されている PMPC コーティング剤は, MPC と BMA を 3:7 のモル比で共重合した P(MPC-co-BMA)(PMB30)と MPC と DMA を 3:7 のモル比で共重合した P(MPC-co-DMA)(PMD30)が汎用的に使用されている。EtOH 溶媒を中心とした溶媒キャスト法によって基材への固定化が行われており, 疎水性を示す共重合セグメントと基材との疎水性相互作用等が主な固定化力と考えられている。医用素材として汎用されるステンレス(SUS: θ=89°)を試験基板と評価した。EtOH または EtOH/Hex 混合溶媒を用いてスピンのコーターによるスピンコート(Spin)法と浸漬引き上げによるディップ(Dip)コート法 2 種類で基材にコーティングした各種未処理の基板と EtOH 溶媒を用いて Spin 法及び Dip 法によって PMD30 は 5 mg/ml の濃度でコーティングした SUS 基板の SPM イメージを Fig.1 に示す。同時に水接触角(θ)と SPM で測定した面粗さ(Ra)を示す。Ra は殆ど差がなく均一なコーティングとなっているが, PMD30 をコーティングした基板表面は, SUS 基板で Dip 法の θ が Spin 法

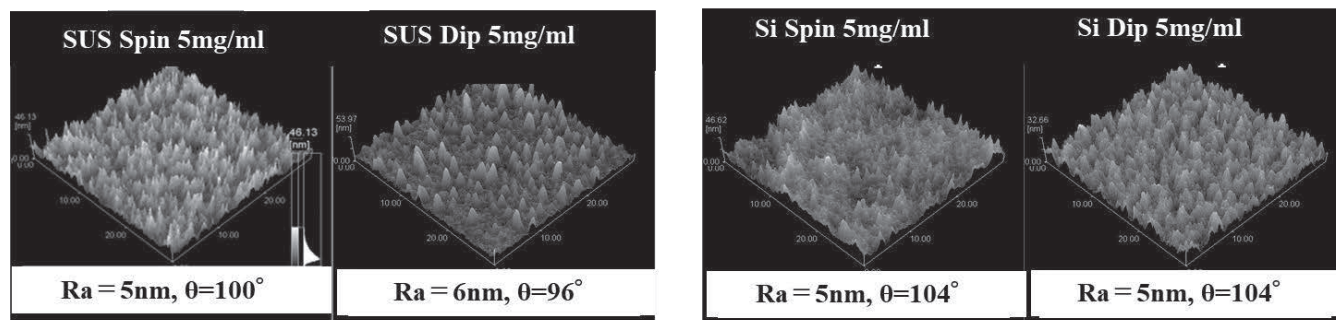


Fig 1. AFM height image difference due to PMD30 and PMB30 coating methods.

よりも低下した。比較した Si($\theta=57^\circ$)基板では、両法による θ の変化はないが、いずれも Dip 法によるコーティングでは、表面の凹凸像は Dip 法が明確に表れている。Dip 法ではコーティング時のせん断力が少ないため、基板表面の性状に応じ、表面及び鎖間での配向が促されるが、Spin コーティングの場合はせん断力により、平均化された鎖構造となると考える。また、PMD ではコーティング時の濃度が 1 mg/ml から 5 mg/ml に増加すると θ が SUS, Si いれも Dip 及び Spin 法に依らず高くなった(Fig.2,

EtOH/Hex 混合溶媒の方が EtOH 溶媒よりもコーティング基板表面の水接触角が基板に依らず約 $10^\circ \sim 14^\circ$ 高くなった。EtOH/Hex 混合溶媒が EtOH 溶媒よりも同程度高くなる傾向は、PET 等の他の汎用樹脂基板でも同様であった。EtOH よりも揮発性の高い Hex を混合した溶媒と Spin 法により、PMD の鎖配向が起こりにくくなると考えられる。一方、Hex 混合溶媒の方が、 θ が高く、Dip 法とは逆の傾向を示している。これは、膜構造の形成に係わり溶媒中の PMD 鎖の凝集状態等についても検討する必

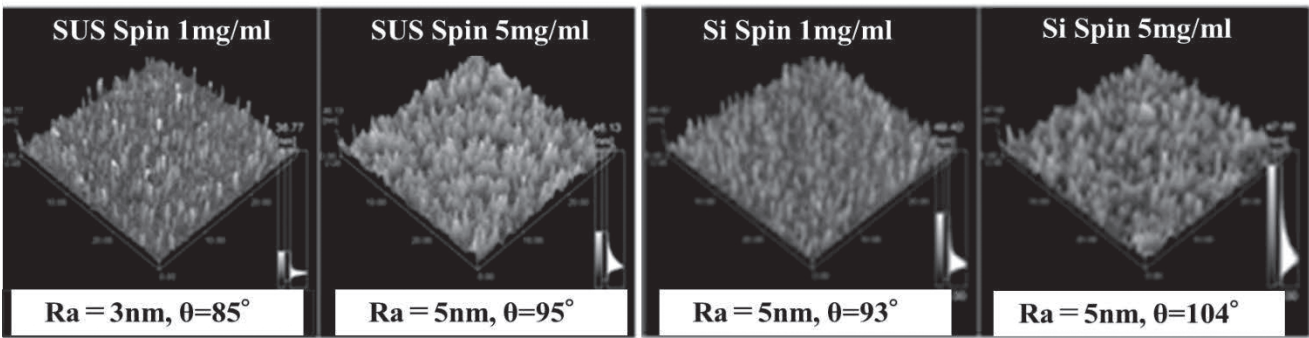


Fig 2. AFM height image changes with polymer concentration change at coating.

Table1 Contact Angle(θ) to water on the SUS or Si substrate*

	Spin		Dip	
Conc.	1mg/ml	5mg/ml	1mg/ml	5mg/ml
SUS	85°	95°	77°	96°
Si	93°	104°	91°	104°

*Coating solvent : ethanol at an ambient temperature

Table 1). PMD 濃度の増大に伴う θ 値の増加は Spin 法よりも Dip 法が高く、Dip 法が表面での鎖配向が徐々に起り、さらに再配向も起こりやすくなるため、PMD 鎖中の疎水鎖が Air 側に配向しやすいためと考える。ポリエチレンテレフタレート(PET) 等の汎用樹脂また glass 表面へのコーティングでも同様な傾向を認めている。溶媒種の違いによるコーティング基板表面の比較を行うために EtOH(EtOH)と EtOH/Hex(Hex)(40/60)混合溶媒をそれぞれ用いて、Spin 法によって PMD30 を 5 mg/ml の濃度でコーティングした各種基板を比較した(Fig.3).

要がある。Fig.4に PMD30 のメタノール- d_6 中での DOSY スペクトルを示す。単一のポリマー中に拡散係数の異なる 2 種類のポリマー鎖が内在することが確認された。自己拡散係数 D の数値から、運動性が低く拡散係数の小さい $22 \mu\text{m}^2/\text{s}$ は PMD 会合体、 D が $150 \mu\text{m}^2/\text{s}$ 程度は PMD フリー鎖であると考えられる。メタノールよりも誘電率の低い EtOH さらに EtOH/Hex 混合溶媒では、PMD の会合体はフリー鎖よりもさらに多いと考えられ、さらに、会合体も D 値が分離される単一会合体でない可能性もある。この会合体の影響によって、コーティング基板表面に海島構造及び疎水性ドメイン構造が形成や溶媒組成さらにはコーティング法によって様々なコーティング時の PMD 鎖の構造形成に関与すると考えている。なお、PBM は PMD に比較して短い疎水鎖をもつ共重合モノマーのため、溶液中での凝集構造は異なり、会合体が存在す

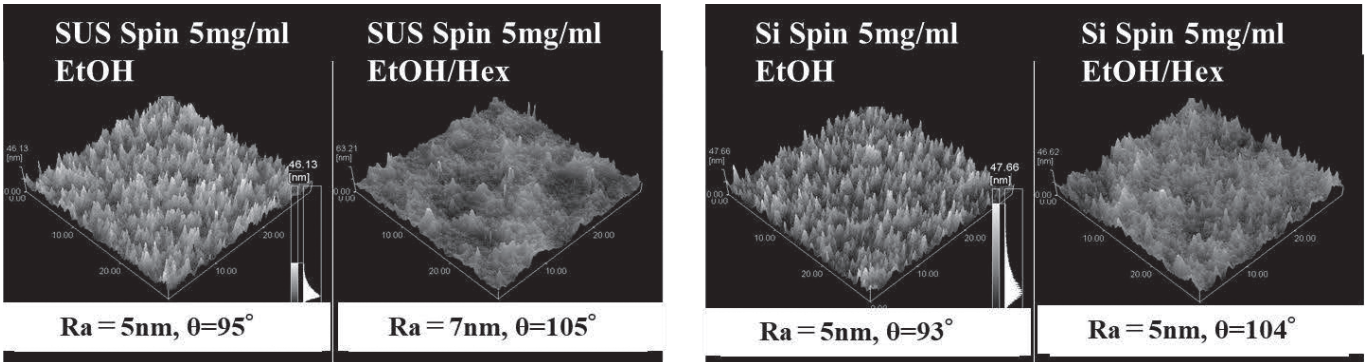


Fig 3. AFM height image change of various substrates due to solvents.

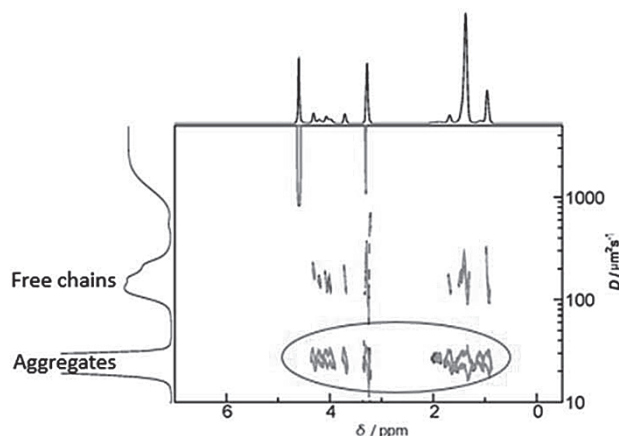


Fig 4. ^1H -NMR spectrum and self-diffusion coefficient of PMD30.

る場合も PMD よりも存在量は少なくなると考えられる。溶液中の凝集構造が示唆された PMD の相構造を知るため、SUS に EtOH 溶液から Spin コーティング基板表面の P のマッピングを、エネルギー分散型 X 線分光法 (SEM-EDX) によって調べた図を Fig.5 に示す。EDX 像を 100 分割し、画像解析ソフトによって、P 像を二値化して、各ユニット枠の個数を計測しその平均値はそれぞれ PMD25.8 個 PMB32.0 個となり PMD30 では PMB30 と比べて検出された P の量が少なくなった。また、SEM 像では、P スポット間距離が PMB より PMD の方が長く、海島構造が広がっていると考える。これは、DOSY 測定の結果からメタノール中で凝集構造を認めた PMD では、SUS コーティング基板上で、凝集構造のまま、コーティングされる傾向が強いためと推定する。

PMD が PMB よりも凝集構造の生成への知見を得るために、PMD、PMB の 10 量体構造について、MO 法を用いた立体構造を検討した。10 量体のランダム連鎖を PMD と PMB 末端を水素(H)として、同一連鎖(H)-R-M-R-R-M-R-R-M-R-R-(H)でかつイソタクチック立体配置で最適化を試みた。ここで、R は Butylmethacrylate あるいは Dodecyl methacrylate である。また、表面性状等を比較して組成比 R:M=7:3 としている。ポリマー鎖を中心に、紙面前から奥に投影した最適化構造を Fig.6 に示す。1 本の 10 量体鎖の示す双極子モーメントを比較した。極性構

造を強く反映しやすい基底関数を使用して、DOSY 測定の溶媒メタノール中での最適化している。図にはそれぞれの 10 量体分子鎖全体の双極子モーメントの大きさと方向も同時に示す。双極子モーメントの方向は同一連鎖による計算のため殆ど変化がないと考えられるが、双極子モーメントの絶対値は PMD および PMB でそれぞれ、33.1879 Debye, 35.9075 Debye となり側鎖疎水性アルキル基が短い PMB が有意の大きくなり、分子全体としての双極子モーメントは PMD が低くなっている。従って、PMB は PMD よりも極性が高く、コーティング時、メタ

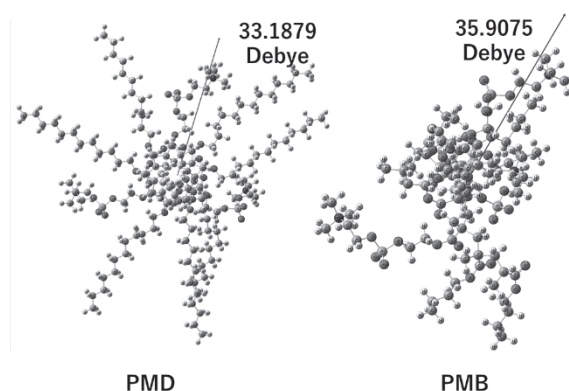


Fig 6. Optimized structure and dipole moment of PMD and PMB using MO calculation

ノール等の極性溶媒を用いる場合は溶媒和して分子分散しやすい。一方、疎水性側鎖が PMB より長く、疎水性相互作用が大きい PMD は、PMD 濃度によって溶液中で一部凝集体が形成すると考える。本最適化構造を用いて分子動力学法によって、溶媒キャスト膜での分子集合状態をシミュレーション可能と考えられ、検討を始めている。

3-2. 水接触したポリマー鎖の膨潤挙動の解析と溶媒種別の膨潤挙動の比較

人工臓器としての医用材料の PMPC 素材(PMD, PMB)では、EtOH 等の溶剤に溶解して、基板上に Dip あるいはスプレー等でコーティング後に、乾燥、さらに実使用では、γ線滅菌等のプロセスを経て供される。3-1 項で測定した、PMD、PMB の水接触角 θ はコーティング法、コーティング時の溶媒(EtOH, EtOH/Hex 混合溶媒)、ポリ

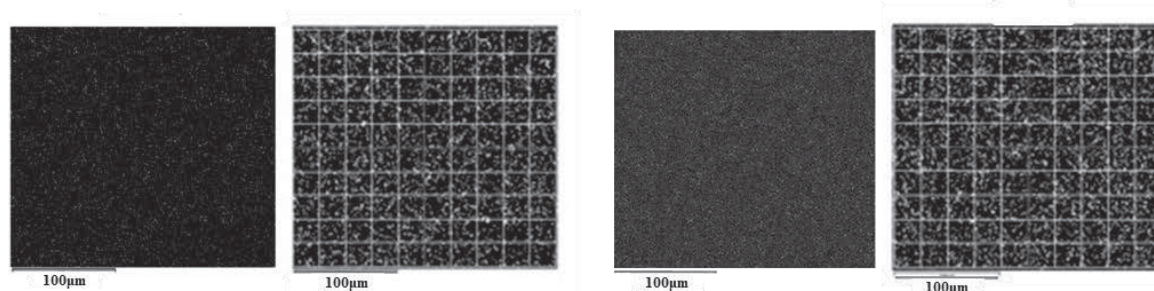


Fig 5. SEM-EDX images of PMD30 and PMB30.

マー濃度によって変化するが、これらの θ は 80° 以上で、キャスト直後は表面の疎水性はいずれも高い。従って、通常使用では、生理食塩水等を表面コーティング層に十分に接触させて表面のヒドロゲル層を生成させるプライミングと呼ばれる作業が実施されている。本項目では、PMD および PMB コーティング層水接触後の表面性状を、水晶振動子マイクロバランス(QCM)を用いて評価した。水接触後、コーティング層内に包埋される水により重量

1 mg/ml あるいは 5 mg/ml の濃度でコーティングした表面が水と接触した際の重量変化と表面層の厚さ変化に係わる (ΔD) の時間変化を Fig.7 に示す。なお、表面コーティング層の厚み変化を最小にするため、ここでは Spin コーティングを用いている。図から、PMD30 の濃度勾配に比例して振動数 Δf は減少、 ΔD は増加していることが確認された。基板表面に水が到達すると重量変化を示す Δf の絶対値が増加し、同時に散逸係数に係わる ΔD 値が

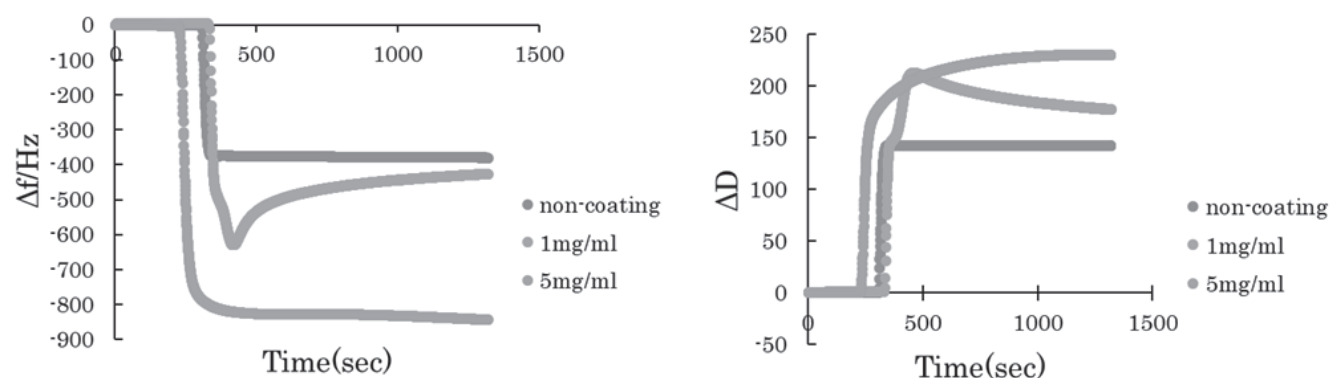


Fig 7. Weight and thickness change of the SUS substrate surface coated with PMD 30 after immersed water.

変化を測定する。さらに使用装置では、 ΔD 値という散逸係数変化を同時測定する。 ΔD が大きくセンサー振動時の散逸が大きい場合はセンサー表面の材料の硬軟の指標となり、 ΔD が小さい場合は硬く、大きい場合は柔らかくセンサー振動に対して追従できない粘弾性を示すことになる。従って、例えば、PMPC コーティング膜が水との接触によって、ポリマー鎖が水層へ拡大する場合には、 ΔD 値の変化で状態変化を推定可能となる。ここでは、医用材料としてステンレス(SUS)基板を想定して、SUS 表面をもつ QCM センサー表面に PMD, PMB をコーティングして、所定流量の水を送液して Δf , ΔD を評価した。未処理の SUS 基板と SUS 基板に EtOH 溶媒を用いて Spin コーティングで得た PMD(MPC 含量 30mol%:PMD30)を

増加している。従って、PMD30 コーティング層は水が取り込まれ重量が増加し、一定となると共に、PMD 鎖が水層側に次第に膨潤し、重量増が一定となると同時に ΔD 値も一定となっている。水の包埋量はコーティング時の PMD 濃度で変化し、1 mg/ml よりも 5 mg/ml で増加した。また、平衡 ΔD 値も膨潤した膜厚に関連すると考える ΔD も濃度 5 mg/ml が 1 mg/ml よりも大きくなった。PMD 濃度が高くなるとコーティング厚が大きくなり、包埋水と水層側への PMD 鎖の拡がりが大きくなっていると考えられる。一方、1 mg/ml コーティングでは、包埋水が最大値を示した後に、送水開始 500sec 付近から再び減少して、未処理基板の結合水と考えられる値に収れんする傾向が認められる。これは、PMD 鎖中に一端は浸透し

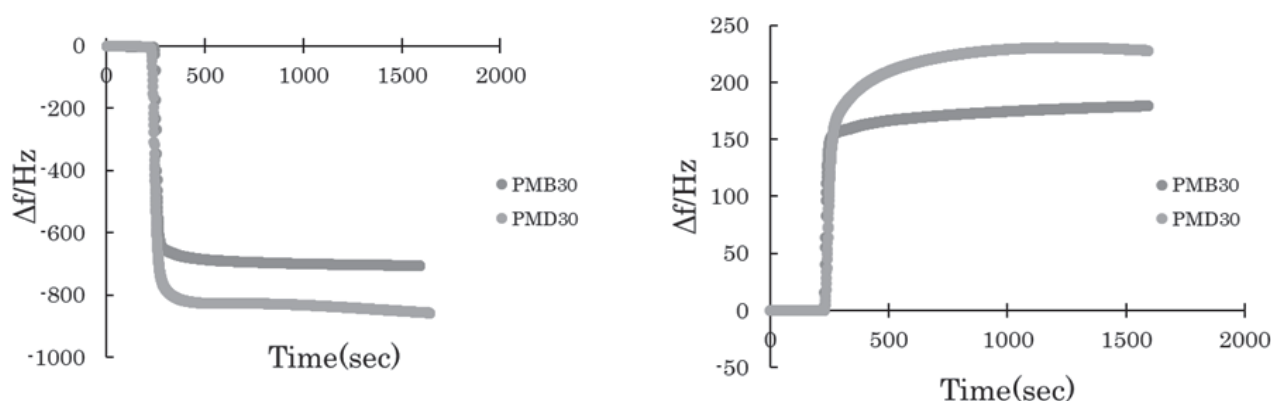
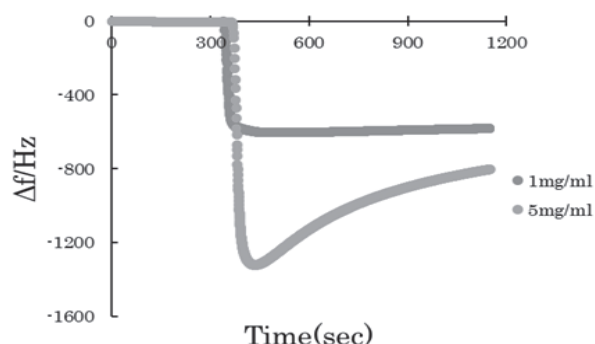


Fig 8. Weight change and thickness of SUS substrate coated with PMB 30 and PMD 30 at 5 mg / ml concentration after immersed water.

た水によって、PMD 鎖が再配向し、最も安定な水膨潤状態で移行していると考えられる。一方、5 mg/ml ではこのような Δf , ΔD の再変化がない。PMD 膜が厚くなると鎖の再配向がなくなる現象は、膜厚による PMD 鎖の凝集構造の違いに起因すると考えられるが、さらなる詳細に表面分析が必要である。

次に SUS 基板に EtOH 溶媒を用いて PMB (ポリマー鎖中の MPC 含量 30mol% ; PMD30) 及び PMD30 を 5mg/ml の濃度で Spin コーティングした表面が水と接触した際の重量変化と厚みを Fig.8 に示す。2 種類の PMPC



表面は水と接触した際に EtOH 単独溶媒とは異なる膨潤挙動を示した。5mg/ml の濃度でコーティングしたとき、基板表面が水と接触すると水を取り込み重量が増加するため Δf 値は急激に低下したが、十分に膨潤し終えた後再び上昇した。一方、 ΔD 値は減少がなく、コーティング薄膜は剥離していないと考えられる。 Δf 値の再減少は、PMD 濃度 1mg/ml の EtOH 溶媒からのコーティング時にも観察されているが、このときは、 ΔD も同時に変化して表層厚が変化しているが、ここでは ΔD の変化がなく、膨潤厚の変化がなく、一端包埋した水が脱離している可

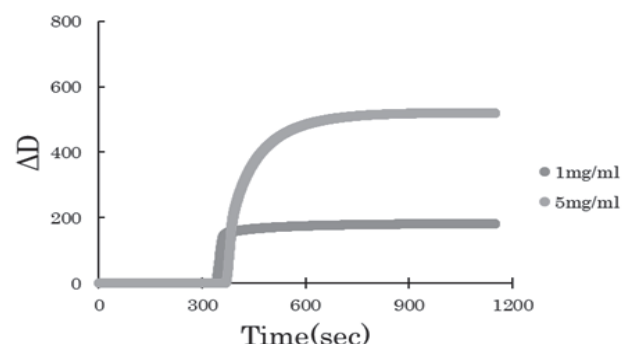
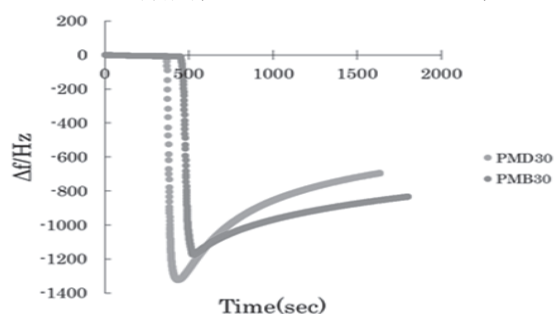


Fig 9. Weight change and thickness of SUS substrate coated with PMD 30 using ethanol / hexane solvent after immersed water.

コーティング基板表面は同様に水を取り込み膨潤することが確認された。同じ条件下で PMD30 は PMB30 よりも Δf が -150 の値分だけ重量の増加が、 ΔD が 100 の値分だけ厚みの増加が大きくなり、多くの水を取り込んだことが考えられる。これは、3-1 で述べた PMD30 と PMB30 を基材にコーティングしたときに形成される薄膜構造の差異から生じる、膨潤した直後のポリマー鎖の再配列の挙動の違いによるものであると考えられる。続いて溶媒種を変えた際のプライミング時の影響に関して調査した。EtOH よりも揮発性の高い Hex を用いて、コーティング基板表面の速乾性向上を目的として EtOH/Hex 混合溶媒を使用した。SUS 基板に EtOH/Hex 混合溶媒を用いて PMD30 を 1 mg/ml あるいは 5 mg/ml の濃度でコーティングした表面が水と接触した際の重量変化と厚みを Fig.9 に示す。

EtOH/Hex 混合溶媒による PMD30 コーティング基板



能性がある。

次に SUS 基板に EtOH/Hex 混合溶媒を用いて PMB30 5mg/ml の濃度でコーティングした表面が水と接触した際の重量と厚み変化を PMD30 と比較して Fig.10 に示す。図から EtOH/Hex 混合溶媒を用いた 5mg/ml の濃度での PMB30 コーティングは PMD30 と同様に特に EtOH/Hex 混合溶媒では、水に対して初期含水から水が放出される特異的な挙動を示すと考えられる。3-1 の Fig.3 で EtOH/Hex 混合溶媒では、EtOH よりも接触角 θ が高く、SUS では表面の凹凸も幾分多い。混合した Hex の蒸発が速いため、異なるポリマー鎖の凝集構造が形成されていると考えられるが、詳細はさらなる精密な表目構造の解析が必要と考えられる。

QCM 法によって水接触後の表面コーティング膜の動的变化を認めた PMD30 のコーティングした基板表面は、水中で水を取り込み膨潤が推定された。そこで、乾燥状態

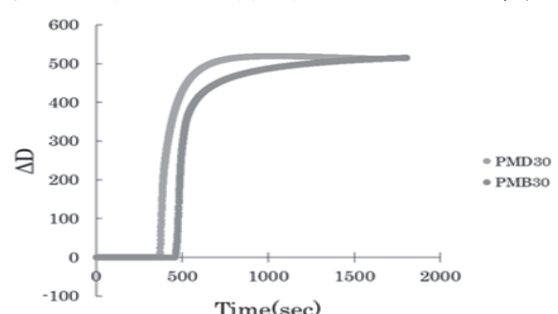


Fig.10 Weight change and thickness of SUS substrate coated with PMB 30 and PMD 30 using ethanol / hexane solvent after immersed water.

(dry)あるいは水中(wet)条件で基板表面の膜厚測定を分光エリプソメトリーによって実施した. dry, wet それぞれの条件での差異と濃度による変化を観察するために, Au, SUS, Si 基板上に EtOH 溶媒で 5 mg/ml 濃度の PMD30 及び PMB30 コーティング表面の膜厚を Fig.11-1 に示す. dry よりも wet の方が 2~4 倍膜厚が増加しており, 濃度勾配に比例して膜厚が増加した. 従って, QCM 測定で認めた ΔD の変化は乾燥状態から PMD コーティング層に包埋した水による変化であると考えられる. しかし, dry と wet の実測値の変化は 20~80 nm であり, コーティング PMD 鎖の分子量が数十万程度としても計算される鎖長より著しく大きい. このことから, エリプソメトリーでの膜厚で捉えている部分はポリマー鎖の影響を受けて束縛された周囲のバルク水を含んだヒドロゲル層を形成したことが考えられる. また, dry では, 各基板での厚みは異なるものの, 水膨潤時の厚みは 120 nm 膜厚と程度でほぼ一定であった. さらに Si 基板上 EtOH 溶媒から 5 mg/ml 濃度でコーティングした PMB30 及び PMD30 を wet と 0.3w/v%KCl 水溶液の膜厚を Fig.11-2 に示す. PMB30 と PMD30 はいずれも純水よりも KCl 中で膜厚が減少する傾向を認めた. このとき, PMD30 が PMB30 よりも膜厚の減少が大きい. これは, KCl 溶液中

では, 疎水性アルキル鎖の長い PMD の疎水性相互作用が強くなり, KCl 溶液中では PMB よりも水溶解部の PMD 鎖長が短くなり全体のヒドロゲル層厚みに影響していると考えられる.

水中での PMD30 をコーティングした基板表面は, 水を取り込み膨潤し膜厚が増加することからヒドロゲル層を形成することが推察された. そこで, 水中での基板表面の性状の測定に表面斥力を高感度に検出する HR-SPM を用いて評価した. 未処理の SUS, PC 基板と PMD30 をコーティング基板表面の水中で生じる斥力を Fig.12 に示す. 未処理基板と比較して PMD30 コーティングした基板表面の斥力が数十 nm の範囲で検出された. この微小な斥力を検出した基板表面からの距離は, エリプソメータで測定した水中の膜厚よりも極端に小さい. HR-SPM によって測定できる水中の斥力は水の疎密によるものであるため, コーティングしたポリマー鎖上に形成されたヒドロゲル層は周囲のバルク水と同様の性質を示していると推測された.

4. 結論

実用化されている PMB30 及び PMD30 は, 溶媒キャスト法によって材料表面にコーティングされまた, コー

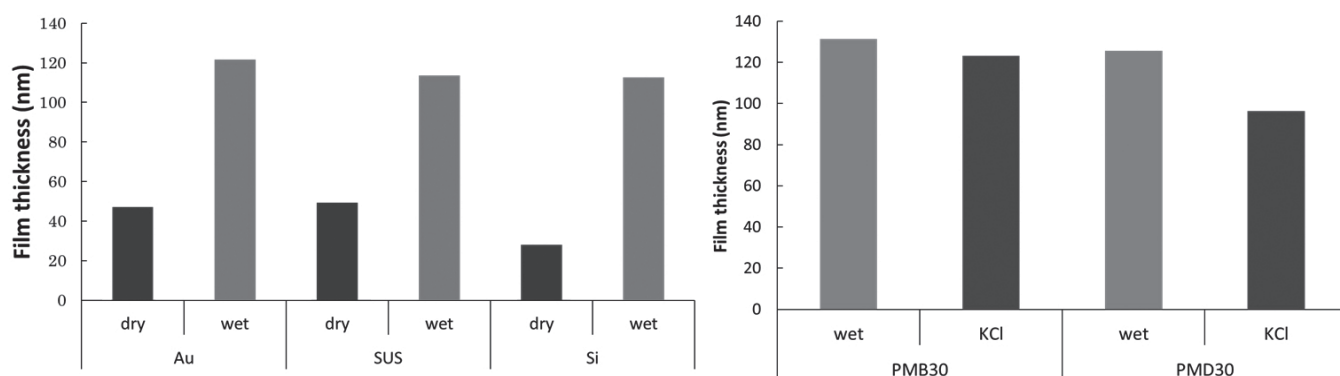


Fig 11. Variation of film thickness with drying and wetting conditions of various substrates and polymers.

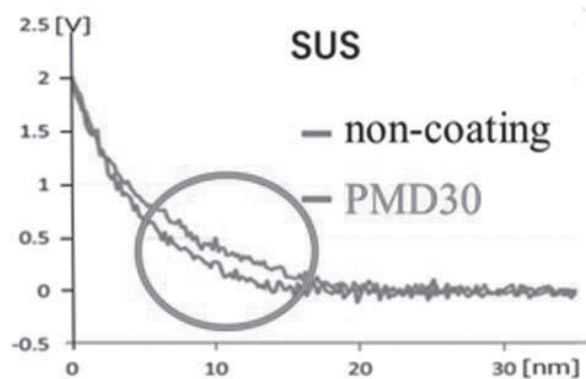


Fig 12. Surface repulsion of PMD30 coated SUS substrate using HR-SPM.

ティング基板表面のポリマー鎖が水中で膨潤する際に周囲の水に影響し, バルク水と同様の性質をもつヒドロゲル層を形成した. また, 従来の PMB30 と新規の PMD30 の間には材料表面でのとくに溶媒キャスト法による薄膜構造が同一でないことを認めた. さらに, EtOH あるいは EtOH/Hex 混合溶媒中からの PMD30, PMB30 のキャスト膜は表面構造並びに膨潤挙動が異なっていた.

参考文献

- 1) T. Goda, K. Ishihara, and Y. Miyahara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 41766 (2015)
- 2) J. Watanabe and K. Ishihara, *Colloids Surf. B.*,

- 65**, 155, (2008)
- 3) Y. Xu, M. M. Takai, and K. Ishihara, *Ann. Biomed. Eng.*, **38**, 1938 (2010)
 - 4) X. Lin and Ishihara, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, **25**, 1461 (2014)
 - 5) K. Ishihara, T. Ueda, and N. Nakabayashi, *Polym.J.*, **22**, 355-360 (1990)
 - 6) T. Ueda, H. Oshida, K. Kurita, K. Ishihara, and N. Nakabayashi, *Polym. J.*, **24**, 1259-1269 (1992)
 - 7) J.H. Wang, J. D. Bartlett, A. C. Dunn, S. Small, S. L. Willis, M. J. Driver, and A. L. Lewis, *J. Microsc.*, **217**, 216-224 (2005)
 - 8) S. Kurosawa, M. Nakamura, J.W. Park, H. Aizawa, K. Yamada, M. Hirata, *Biosensors and Bioelectronics.*, **20**, 1134–1139 (2004)
 - 9) R. Katayama, M. Ikeda, K. Shiraishi, A. Matsumoto and C. Kojima, *Langmuir*, **35**, 12229–12235(2019),
 - 10) X. Turon, O. J. Rojas and R. S. Deinhammer, *Langmuir*, 2008, **24**, 3880-3887
 - 11) 渡邊一也, 右手浩一, 高分子論文集, **75**, 4, 358-362 (2018)
 - 12) T. Yanai, D. P. Tew and N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, **393**, 51-5(2004)

謝辞

本研究を実施するにあたり、エリプソメトリーの測定ならびに数々の有益なご助言を賜りました東京大学石原一彦東京大学名誉教授に深く御礼申し上げます。また、QCM の測定にご尽力いただきました元産業技術研究所中国センター遠藤貴士博士、熊谷明夫研究員に衷心より感謝申し上げます。研究全体の推進と高感度 HR-SPM の測定に尽力いただきました JMS 中央研究所迫田亨部長に深く御礼致します。最後に、DOSY 測定をいただきました右手浩一徳島大学名誉教授に心からの御礼を致します。