

水界面における生体適合性高分子の凝集構造と熱運動特性に関する研究

平田, 豊章

<https://hdl.handle.net/2324/1543952>

出版情報：九州大学, 2015, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）

氏 名 : 平田 豊章

論 文 名 : 水界面における生体適合性高分子の凝集構造と熱運動特性に関する研究

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

近年、様々な高分子がバイオチップ、あるいは、人工透析器や人工心肺装置などの先端医療技術を支える機能性デバイスの素材として用いられている。一般的に、血液などの生体成分が材料と接すると、材料表面においてタンパク質吸着や血小板粘着を初期段階とする血液凝固反応が進行する。バイオデバイスの安全性や精度向上のためには、これら生体反応を極限まで抑制できる高い生体不活性が、素材として用いられる高分子に要求される。精密重合法などの合成化学的手法の発展に伴い、これまでに種々の生体適合性を示す高分子が開発されてきた一方で、これら高分子の構造・物性に関する研究は、バルク試料を用いての検討がほとんどであり、界面特性に関する基礎的知見は十分には得られていなかった。また、界面特性と生体不活性の相関についても、自己組織化単分子膜等の簡略化したモデルを用いての検討がなされているのみで、これらから、高分子材料界面における生体不活性の発現因子を理解することは困難であった。

本論文では、上述の背景を鑑み、水界面における生体適合性高分子の凝集構造および分子鎖熱運動性が、界面近傍の水の凝集構造に及ぼす影響を考察し、ひいては、生体不活性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

第1章では本研究の背景および目的を述べた。

第2章では、生体不活性高分子であるポリ(アクリル酸 2-メトキシエチル) (PMEA)から構成される安定かつ平坦な表面を作製することを目的とし、PMEA とポリメタクリル酸メチル(PMMA)のブレンド薄膜の凝集状態を検討した。(PMEA/PMMA)ブレンドは、下限臨界相溶温度(LCST)型の相分離挙動を示した。また、ブレンド膜表面に低表面自由エネルギー成分である PMEA が選択的に濃縮し、ブレンドのバルクガラス転移温度(T_g)以上、曇点以下の温度で熱処理を施すことにより、安定かつナノレベルで平坦な PMEA 表面が形成できることを明らかにした。

第3章では、第2章において作製した PMEA 表面を用い、水環境下における PMEA の凝集構造および熱運動特性を評価した。中性子反射率測定および和周波発生分光測定に基づき PMEA 鎖の凝集構造を評価した結果、水界面において膨潤層が形成され PMEA 鎖はランダム配向すること、また、その程度は PMEA の分子量には依存せずほぼ同じであることを明らかにした。一方、界面領域における水の凝集構造は、PMEA の分子量が低いほどその秩序性が低下することを明らかにした。蛍光偏光解消測定に基づき水界面における PMEA のダイナミクスを評価した結果、PMEA は分子量が低いほど、高い運動性を有することが明らかとなった。これらの結果より、水界面における PMEA の局所ダイナミクスが、界面近傍における水の凝集構造に影響を与えることが明らかとなった。また、水界面における PMEA の生体不活性を評価した結果、タンパク質吸着および血小板粘着は PMEA の分子量に依存し、PMEA の分子量が低いほど、タンパク質吸着および血小板粘着が抑制されることを明らかにした。以上の結果から、活性化した PMEA の熱運動性により水の凝集構造が乱雑化す

ることが、界面における生体不活性を発現する一因であることが示された。

第4章では、誘電緩和測定に基づき任意の含水率に制御した **PMEA** バルク試料の分子鎖熱運動性を評価した。各試料について、セグメント運動および比較的小さなスケールの分子運動に由来する緩和が観測された。セグメント運動は含水により速くなるのに対し、側鎖緩和は含水率に依存しなかった。得られたバルク試料における含水率依存性を水界面における含水率まで外挿することで、水界面における **PMEA** の分子鎖熱運動性を考察した。その結果、水界面において **PMEA** の主鎖は著しく速く運動していることが明らかとなった。また、**PMEA** の分子量が低いほど、主鎖の運動性が活性化されることがわかった。一方、側鎖の運動性は顕著な分子量依存性は示さなかった。以上の結果から、水界面において **PMEA** 主鎖の熱運動は低分子量体ほど活性化されており、このことが、界面近傍の水分子の凝集構造の乱雑化、ひいては、生体不活性を発現する支配因子の可能性であることが示唆された。

第5章では、コーティング材として実装されている多分散 **PMEA** 試料を用い、水界面における凝集構造と生体不活性の関係について検討した。多分散 **PMEA** を用いて作製したブレンド膜においても、水界面における高分子の凝集構造と生体不活性に強い相関があることを示した。

第6章では第1章から第5章までを総括した。