

## Study of the Buried Polymer/Water Interface with Heterodyne-Detected Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy

アントン ミヤリトシン<sup>1</sup>; 二本柳聡史<sup>1,2</sup>; 山口祥一<sup>3</sup>; 柳沢純司<sup>4</sup>; 青木隆史<sup>4</sup>; 田原太平<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> 理研・田原分子分光

<sup>2</sup> 理研・光量子工学領域;

<sup>3</sup> 埼玉大学大学院理工学研究科化学系専攻応用化学コース

<sup>4</sup> 京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科バイオベースマテリアル学専攻

近年生体適合性バイオポリマーは医療応用の観点から注目を集めている。カテーテルや人工心臓など血液に触れる医療機器を特定なポリマーで保護することにより、タンパク質、フィブリノゲン、血小板などの吸着を防ぐことができる。poly(2-methoxyethyl acrylate) (PMEA, 図 1a)はその非常に単純な構造にも関わらず高い血液適合性を持つことが知られており、人工臓器のコーティング材料として用いられている。しかしながらこの生体適合性に関する分子レベルでの包括的な理解は未だに得られていない。これまで PMEA 中の水の水和構造が様々な手法を用いて調べられており、エーテル基付近に存在する”intermediate water”と呼ばれる特殊な水と生体適合性との相関が示唆されているが[1]、これらはポリマー中におけるバルク水の研究を基にした議論であり、ポリマー表面に存在する水の水和構造は未だに理解されていない。

ヘテロダイン検出振動和周波発生分光法 (HD-VSFG) はバルクの赤外吸収スペクトルと直接比較可能な界面選択的振動スペクトル ( $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ ) を与える。またその符号から界面分子の配向に関する情報を得ることができる[2, 3]。本研究では、ポリマー中に含まれる水の情報がスペクトルに現れることのない HD-VSFG を用いて、PMEA/水界面における水の構造を調べた。血液適合性の乏しい poly(methyl methacrylate) (PMMA, 図 1b)/水界面のスペクトルと比較し、ポリマー/水界面における水和構造と血液適合性との関係を検討した。

図 2 に本研究に用いた HD-VSFG の装置の概略を示す。まず可視光 ( $\omega_1$ ) と赤外光 ( $\omega_2$ ) を金ミラー上に集光し和周波 ( $\omega_1 + \omega_2$ ) を発生させこれに遅

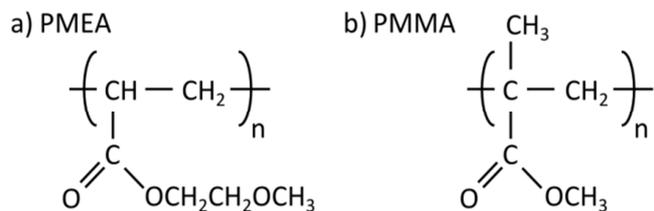


図 1 : a) Poly(2-methoxyethyl acrylate) (PMEA);  
b) poly(methyl methacrylate) (PMMA).

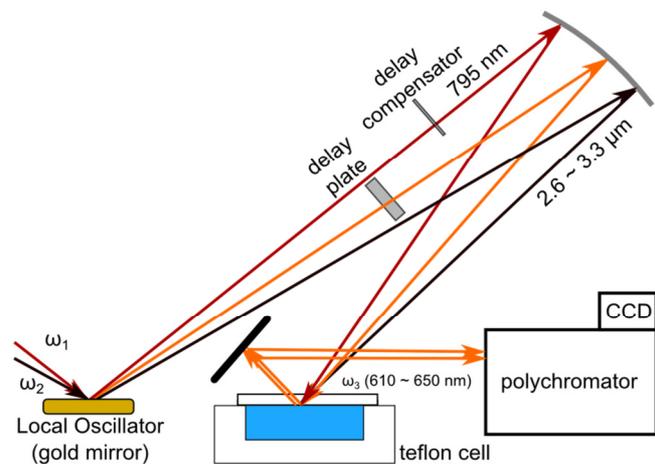


図 2 : HD-VSFG 装置の概略図。

延時間をつけた後、Local Oscillator (LO)として用いた。金ミラーにより反射された可視、赤外、和周波光をポリマーによってコートされたシリカ基板の下面に再び集光し、ポリマー/水界面において和周波光を発生させた。和周波光、可視光、赤外光の偏光はそれぞれ s, s, p とした。和周波位相の参照には OH 伸縮振動領域において共鳴を持たないポリマー/空気界面からの非共鳴和周波信号を用いた。

図3に PMEА/水、PMMA/水界面での水の OH 伸縮振動バンド領域における  $\text{Im}[\chi^{(2)}]$  スペクトルを示す。両スペクトルにおいて水の OH 伸縮振動バンドの符号は正であり、これらの2つのポリマー/水界面において水分子がポリマー方向へ配向していることを示唆している。一方で両者のスペクトル形状は大きく異なっており、PMEА/水界面では  $3100\text{cm}^{-1}$  から  $3600\text{cm}^{-1}$  にかけてブロードなバンドが観測されたのに対し、PMMA/水界面では比較的幅の狭いバンドが  $3100\text{cm}^{-1}$  付近において観測された。これらのデータは血液適合性の高い PMEА と低い PMMA とで界面における水の水素結合構造が大きく異なっていることを示唆している。

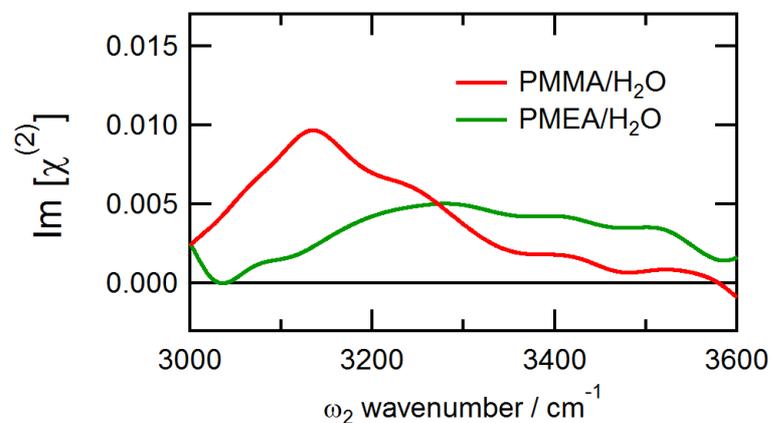


図3: PMEА/水 (緑)、PMMA/水 (赤) 界面における  $\text{Im}[\chi^{(2)}]$  スペクトル。

#### 参考文献:

- [1] Tanaka, M.; Hayashi, T.; Shigeaki M., *Polym. J.*, **2013**, *45*, 701.
- [2] Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T., *J. Chem. Phys.*, **2009**, *130*, 204704.
- [3] Nihonyanagi, S.; Mondal, J.; Yamaguchi, S.; Tahara, T., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **2013**, *64*, 579.