

吸着水とバルク水を区別する ATR-IR 測定法と摂動相関 MW2D 解析

¹ 関西学院大理工, ² 北大創成, JST ○森田成昭¹, 田中賢², 尾崎幸洋¹

【はじめに】 コンタクトレンズや人工臓器のコーティングなどに用いられる医用高分子材料は、タンパク質など、生体分子の吸着を抑制する必要がある、その表面機能によって水が重要な役割を果たしていると考えられている。^{[1][2]} 我々は、高分子材料と水との相互作用や、高分子フィルム表面における吸着現象を分子レベルで追跡するために、in-situ ATR IR cell を作製した(図1)。今回はこれを用いて高分子フィルムに水が吸着する過程の時間分解赤外スペクトルを測定したので報告する。また、得られたスペクトル群は、我々が提案している摂動相関 moving-window 二次元(PCMW2D) 相関分光法によって解析を行った。

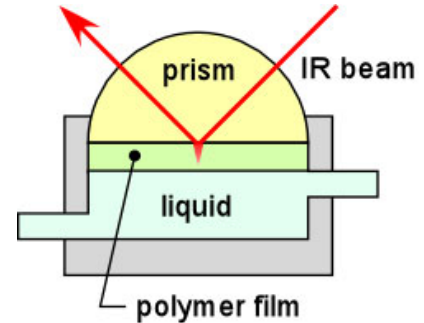


Figure 1. In-situ ATR-IR cell.

【実験】 高分子フィルムを溶媒キャスト法によりプリズム平坦面に密着するように作製した後、プリズムを図1に示すように測定セルに固定した。赤外光はプリズム側から入射し、高分子フィルム界面における反射光を赤外分光器に導入した。実験はセル内に乾燥窒素ガスを還流させて高分子フィルムを充分乾燥させた後に、水蒸気(～RH90%)を還流、或いは液体の水を注入して時間分解赤外スペクトルを測定した。こうすることで、プリズム/高分子フィルム界面に発生する近接場光(エバネッセント波)を利用し、高分子フィルム内の赤外吸収を測定することができる(ATR-IR 法)。また、高分子フィルムの膜厚をエバネッセント波のもぐり込み深さよりも厚くすることで、バルク水の影響を受けずに、高分子フィルムに吸着した水からの信号を得ることができる。

【解析】 PCMW2D 相関解析は次の同時相関及び異時相関スペクトルによって特徴づけられる。

$$\Pi_{\phi,j}(v, p_j) = \frac{1}{2m} \sum_{J=j-m}^{j+m} \tilde{y}(v, p_J) \cdot \tilde{p}_J, \quad \Pi_{\psi,j}(v, p_j) = \frac{1}{2m} \sum_{J=j-m}^{j+m} \tilde{y}(v, p_J) \cdot \sum_{K=j-m}^{j+m} M_{JK} \cdot \tilde{p}_K$$

ここで $y(v, p)$ はスペクトル変数(波数) v , 摂動(時間) p において得られたデータ(吸光度)であり、 M は次によってあらわされる Hilbert-Noda 変換行列である。

$$M_{jk} = \begin{cases} 0 & \text{if } j = k \\ \frac{1}{\pi(k-j)} & \text{otherwise} \end{cases}$$

【結果】 図2に生体適合性高分子である poly(2-methoxyethyl acrylate) (PMEA) に吸着する水の O-H 伸縮振動領域における時間分解赤外スペクトルを示す。測定は 1.86 s 毎に 300 s まで行った。いくつかのバンドが重なったブロードなスペクトル形状が時間と共に変化するのが観察された。原スペクトルからは、吸着の初期段階では高波数側が、後期段階では低

波数側が変化しているのがわかる. この変化を PCMW2D 相関分光法によって解析を行った. 図3に時間分解 0.54 s で測定したデータを用いて 0-60 s において得られた(a)同時及び(b)異時 PCMW2D 相関スペクトルを示す. 同時相関は 2 s 付近で 3600 cm^{-1} 付近に強い正の相関ピークが観察され, 時間と共に相関ピークが低波数シフトしながら減衰することがわかった. また, 異時相関は 0 s 付近において負から正に変化する双極性の相関ピークが 3600 cm^{-1} 付近に観察され, 続いて 10 s 付近に弱い正の相関ピークが低波数側に観察された. こ

このことから, O-H 伸縮振動領域にみられるブロードなバンドは, 3600 cm^{-1} 付近から変化がはじまり, 続いて 3400-3200 cm^{-1} 付近の低波数領域が変化することがわかった. コントロールポリマーであるポリスチレンの場合, 時間に依存した吸光度の増加はみられたが, バンド形状変化は観察されなかったことから, PMEА におけるバンド形状変化は水と高分子との相互作用を反映していると考えられる. また, カルボニル基に由来する C=O 伸縮振動やメキシ基に由来する C-O 伸縮振動のバンドが時間と共に変化したため, これらの官能基が水吸着に重要な役割を果たしていることが示唆された. 当日は, それぞれのバンド位置における吸光度の時間変化について緩和関数によるフィッティングを行ったので, PCMW2D 相関解析の結果と比較検討を行う.

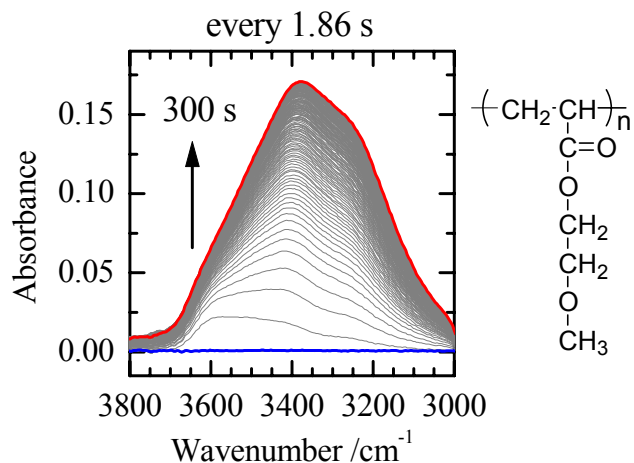


Figure 2. Time-resolved IR spectra of water sorption into PMEА.

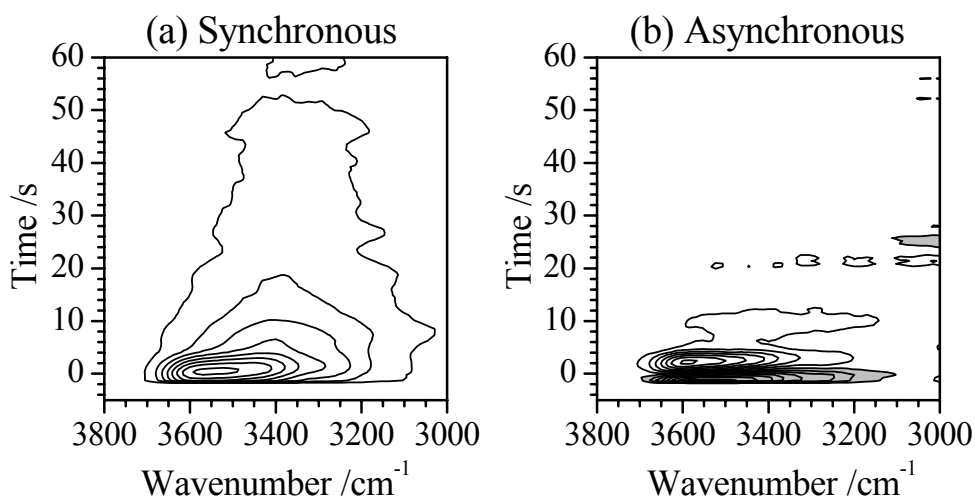


Figure 3. (a) Synchronous and (b) asynchronous PCMW2D correlation spectra.

【参考】

- [1] Masaru Tanaka, et al., *Biomaterials*, 21, 1471-1481, (2000).
- [2] Hiromi Kitano, et al., *J. Colloid Interface Sci.*, 242, 133-140, (2001).