

図 7 拡散係数 (PMEA の 10 ユニット)

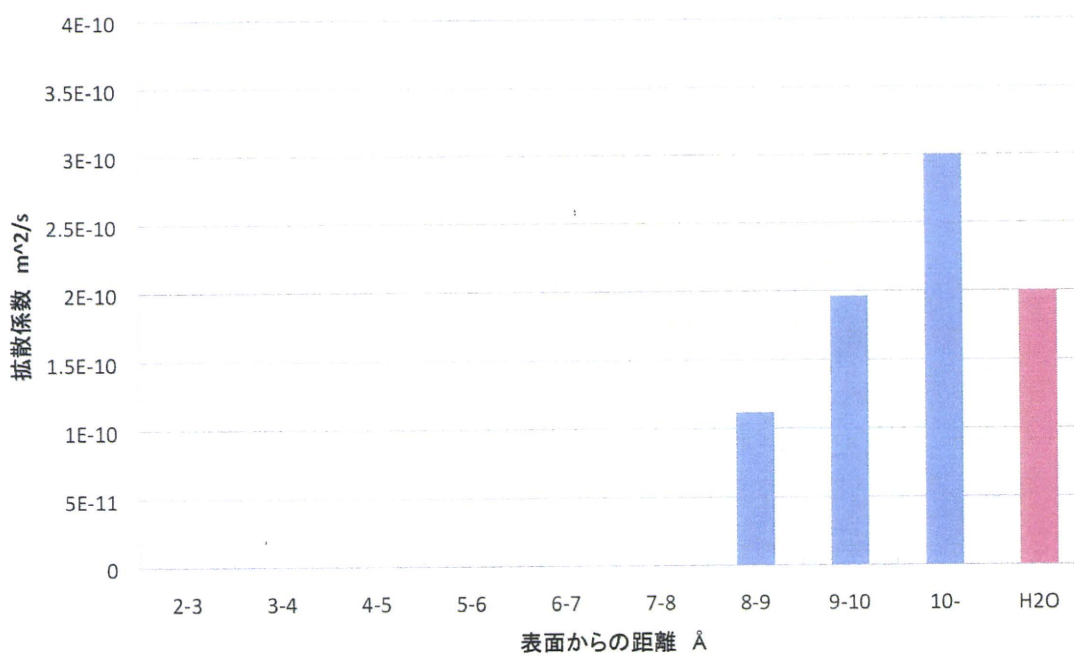


図 8 拡散係数 (PHEMA の 10 ユニット)

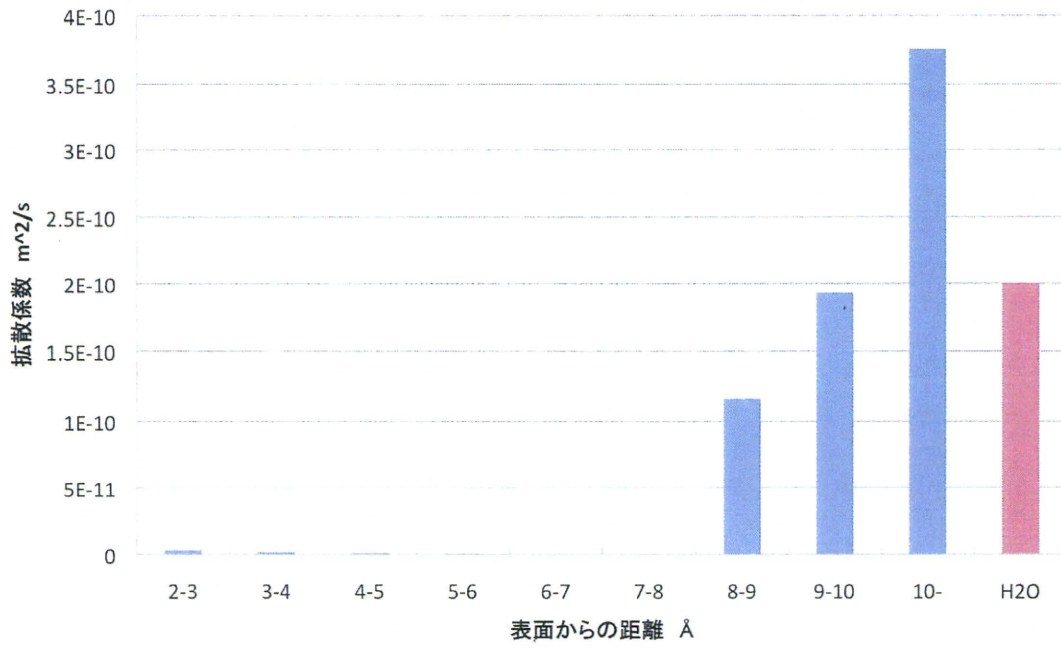


図9 拡散係数 (PEA の10 ユニット)

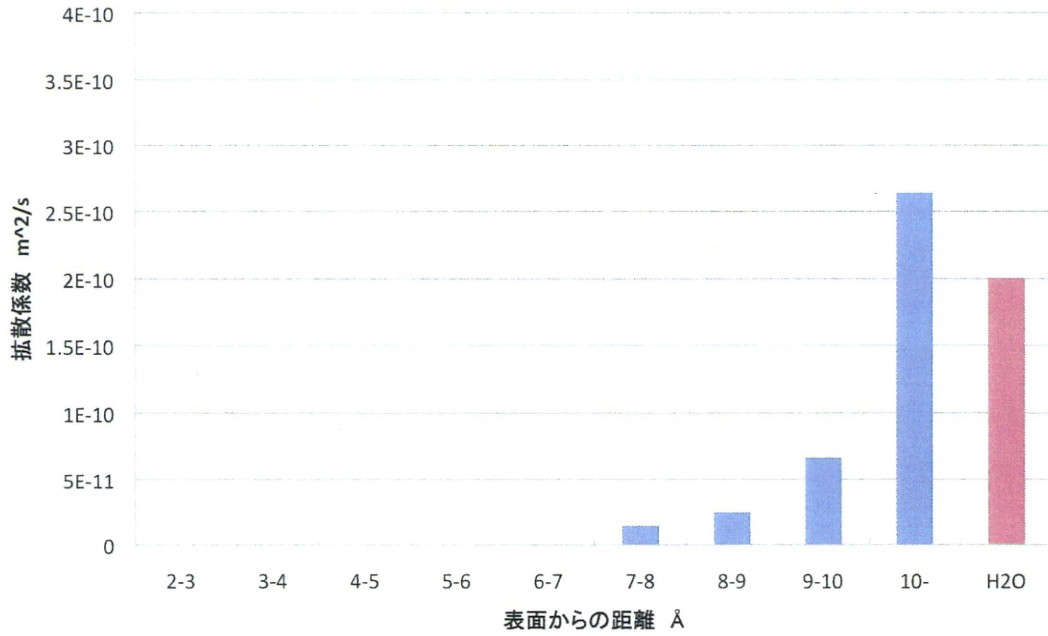


図10 拡散係数 (PMPC の10 ユニット)

分担研究報告書  
厚生労働科学研究費補助金  
医薬品・医療機器等レギュラトリーサイエンス総合研究事業  
「材料／細胞・組織界面特性に着目した医用材料の新規評価方法の開発に関する研究」

分担研究課題名  
表面処理を行った整形インプラント材料の潤滑状態の検討

分担研究者 石川 格 国立医薬品食品衛生研究所 医療機器部

研究要旨

ポリマーブラシを表面に持つ整形インプラント材料の潤滑状態をシミュレーションすることを目標に研究を行った。今年度は、シミュレーション手法として散逸粒子動力学法 (dissipative particle dynamics, DPD) が適当であると考え、理論の整理と基礎となる計算プログラムの作成を行った。

A. 研究目的

人工関節の軸受材料として一般的に用いられているポリエチレンの表面に 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine (MPC) のポリマーをグラフトする表面処理を行うことで、ポリエチレンの耐摩耗性を向上できることが報告されている<sup>1)</sup>。このようなポリマーブラシの潤滑機構については未だ研究途上の状態にあり、その潤滑状態をコンピューターシミュレーションでよく再現できれば潤滑面の形状設計や摩耗の予測に有用であると考えられる。そこで、そのような潤滑シミュレーションを行うことを目的に研究を行った。

潤滑シミュレーションの従来的な計算モデルでは、潤滑液や軸受材料を完全な連続体として扱うことが一般的である。しかし、このようなマクロなモデルでは軸受材料表面に付加されたポリマーブラシの挙動を再現できるモデルの構築は難しい。その一方、分子動力学法のようなミクロスケールで潤滑シミュレーションを行おうとすれば、計算規模が著しく大きくなり、計算機能力の

制約から十分な空間・時間を計算の対象とすることが出来ない可能性が高い。そのため、時間的・空間的にその中間的な領域、すなわちメソスケールにおいて計算モデルを構築することが必要である。

散逸粒子動力学法はそのようなメソスケールにおけるシミュレーション手法の一つで、分子動力学法のように粒子の挙動を追跡することを基盤とする手法である。Tildesleyら<sup>2-6)</sup>はこの散逸粒子動力学法をポリマーブラシのシミュレーションに応用したことを報告している。本研究においても、散逸粒子動力学法を用いることが適当であると考え、この手法でのシミュレーションを行うことを目標に研究を行った。散逸粒子動力学法のシミュレーションが行えるソフトウェアとしては、商用やオープンソースのものがすでに存在しているものの、コスト的な問題や、潤滑シミュレーションを行う上での柔軟性を考慮して、独自に計算プログラムを作成することにした。今年度は、そのための理論の整理と基礎となるプログラムの作成を進めた。

## B. 研究方法

### B.1. 散逸粒子動力学法

#### B.1.1. 散逸粒子動力学法の概要

分子をある程度ひとまとめにした仮想の粒子を考え、分子自体の運動を追跡する代わりに、このような仮想の粒子の運動を追跡するシミュレーション法が散逸粒子動力学法 (dissipative particle dynamics, DPD) である。この仮想粒子は散逸粒子 (dissipative particle) と呼ばれるが、以下、単に粒子と記載したものは散逸粒子を指すものとする。

#### B.1.2. 運動方程式の離散化

散逸粒子動力学法は、分子動力学法と同様に多数の質点からなる系の運動方程式を数値的に解くことを基本とする手法であるため、まずは運動方程式を離散化してコンピュータ上で解き進められる形にした式が必要がある。この節では、散逸粒子動力学法で用いられる運動方程式の離散化式について述べる。

ある粒子*i*の質量を $m_i$ 、位置ベクトルを $\mathbf{r}_i$ 、速度ベクトルを $\mathbf{v}_i$ 、粒子*i*に作用する力を $\mathbf{f}_i$ としたときに、この粒子の運動は次のニュートンの運動方程式により規定される。

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{f}_i \quad (1)$$

あるいは、速度ベクトル $\mathbf{v}_i$ の定義を分離して次のようにも書ける。

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i, \quad m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{f}_i \quad (2)$$

このような微分方程式をコンピュータ上で直接解くことはできないので、テイラー展開を利用して代数方程式で近似する。ある関数 $F(t)$ のテイラー展開は、

$$\begin{aligned} F(t + \Delta t) &= F(t) + \Delta t \frac{dF(t)}{dt} \\ &+ \frac{1}{2!} \Delta t^2 \frac{d^2 F(t)}{dx^2} \\ &+ \frac{1}{3!} \Delta t^3 \frac{d^3 F(t)}{dx^3} + \dots \end{aligned} \quad (3)$$

のようになる。これを位置ベクトル $\mathbf{r}_i$ に適用して3階微分以上の項を無視すると、

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} + \frac{\Delta t^2}{2} \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2}$$

となる。この式に、運動方程式(1)と速度 $\mathbf{v}_i$ の定義 (式(2)の第1式) を代入することで次式が得られる。

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) \\ &+ \frac{\Delta t^2}{2m_i} \mathbf{f}_i(t) \end{aligned} \quad (4)$$

この式を用いることで、時間ステップ $\Delta t$ ごとの粒子位置を追跡することができる。ただ、この式は右辺に速度の項があるので、速度についても同様の方程式が必要になる。その導出もテイラー展開で行う。テイラー展開式(3)を速度 $\mathbf{v}_i$ に適用して2回微分以上の項を無視すると、

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \Delta t \frac{d\mathbf{v}_i(t)}{dt}$$

となる。この式に、式(2)の第2式を代入すると、

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{m_i} \mathbf{f}_i(t) \quad (5)$$

が得られる。さらに、この式の右辺にある力 $\mathbf{f}_i(t)$ について、精度の改善のために次のような置き換えを行う。

$$\mathbf{f}_i(t) \rightarrow \frac{\mathbf{f}_i(t) + \mathbf{f}_i(t + \Delta t)}{2} \quad (6)$$

すなわち、力 $\mathbf{f}_i$ を、時刻*t*における値から、時刻*t*での値と時刻*t + Δt*での値の平均に置き換える。その結果、式(5)は次のようにな

る.

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_i(t + \Delta t) = & \mathbf{v}_i(t) \\ & + \frac{\Delta t}{2m_i} (\mathbf{f}_i(t) \\ & + \mathbf{f}_i(t + \Delta t)) \end{aligned} \quad (7)$$

式(4)と式(7)を用いて粒子の運動を追跡する方法は、速度ベルレ法 (velocity-Verlet algorithm) と呼ばれる. 散逸粒子動力学法においては、この速度ベルレ法をさらに次のように修正した式が用いられている<sup>2)10)</sup>.

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t + \Delta t) = & \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) \\ & + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \mathbf{f}_i(t) \end{aligned} \quad (8)$$

$$\mathbf{v}_i\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2m_i} \mathbf{f}_i(t) \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{f}_i(t + \Delta t) = & \mathbf{f}_i\left(\mathbf{r}_i(t + \Delta t), \mathbf{v}_i\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right)\right) \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_i(t + \Delta t) = & \mathbf{v}_i\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) \\ & + \frac{\Delta t}{2m_i} \mathbf{f}_i(t + \Delta t) \end{aligned} \quad (11)$$

本研究においてもこの修正速度ベルレ法 (modified velocity-Verlet algorithm) を用いた. 式(8)~(11)を用いてシミュレーションを行う際の実行手順は次のようになる.

1. すべての粒子の初期配置と初期速度を与える.
2. 全粒子に対して、粒子に作用する力を計算する.
3. 式(8)より、全粒子に関して次の時間ステップでの粒子の位置を求める.
4. 式(9)より、全粒子に関して半分の時間ステップにおける粒子の速度を求める.
5. 式(10)に示すように、次の時間ステップにおける粒子位置との半分の時間ス

テップにおける粒子速度から、次の時間ステップにおいて各粒子に作用する力を計算する.

6. 式(11)より、全粒子に関して次の時間ステップでの速度を求める.
7. 手順3から繰り返す.

以上の手順を行うことによって、時間ステップ $\Delta t$ ごとの粒子の運動を追跡できる.

### B.1.3. 散逸粒子動力学法の基本的な作用力

現実的に妥当な結果が得られるように散逸粒子が運動するためには、各散逸粒子に作用する力 $\mathbf{f}_i$ が適切なものである必要がある. 力 $\mathbf{f}_i$ の具体的な式については、一般的な形として提案されているものがあるが、これらは提案型の式であり、今後も改良が加えられる可能性を残しているようである. 以下この節では、書籍<sup>7)</sup>において記載がみられ、Tildesleyら<sup>2-6)</sup>も散逸粒子動力学法の基礎式として使用している式について述べる. 本研究でもこれらの式を用いた.

いま、粒子 $i$ に着目して、この粒子に作用する力を考える. 粒子 $i$ に他の粒子 $j$ から作用する力として、保存力 $\mathbf{f}_{ij}^C$ 、運動量交換に起因する散逸力 $\mathbf{f}_{ij}^D$ 、ならびに粒子の熱運動を引き起こすランダム力 $\mathbf{f}_{ij}^R$ などが考えられる. 粒子 $i$ に作用する力 $\mathbf{f}_i$ は、これらの力の総和として次の表すことができる.

$$\mathbf{f}_i = \sum_{j \neq i} (\mathbf{f}_{ij}^C + \mathbf{f}_{ij}^D + \mathbf{f}_{ij}^R)$$

力 $\mathbf{f}_{ij}^C$ 、 $\mathbf{f}_{ij}^D$ 、 $\mathbf{f}_{ij}^R$ のそれぞれについて適切な形で式を定めれば、式(8)~式(11)より粒子 $i$ の運動を追跡することができる.

力 $\mathbf{f}_{ij}^C$ 、 $\mathbf{f}_{ij}^D$ 、 $\mathbf{f}_{ij}^R$ の具体的な式の形を示すにあたり、次のような基本的な変数を定義する.

$\mathbf{r}_{ij}$ : 粒子 $j$ からみた粒子 $i$ の相対位置ベクトル ( $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ ).

$r_{ij}$ : 粒子 $j$ と粒子 $i$ との距離 ( $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$ ).  
 $\mathbf{e}_{ij}$ :  $\mathbf{r}_{ij}$ 方向の単位ベクトル ( $\mathbf{e}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$ ).  
 $\mathbf{v}_{ij}$ : 粒子 $j$ からみた粒子 $i$ の相対速度ベクトル

$$(\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j).$$

まず、保存力 $f_{ij}^C$  (conservative force) についてであるが、これは粒子同士の重なりを防ぐために粒子間に働く斥力であり、散逸粒子動力学法では次式で表されるような力が用いられている。

$$f_{ij}^C = \alpha_{ij} \omega^R(r_{ij}) \mathbf{e}_{ij}$$

ただし、 $\alpha_{ij}$ は粒子 $i$ と粒子 $j$ との斥力の最大値、 $\omega^R(r_{ij})$ は粒子 $i$ と粒子 $j$ との距離に応じた係数となる重み関数である。重み関数 $\omega^R(r_{ij})$ は次式で表される。

$$\omega^R(r_{ij}) = \begin{cases} 1 - \frac{r_{ij}}{r_c} & (r_{ij} < r_c) \\ 0 & (r_{ij} \geq r_c) \end{cases}$$

すなわち、粒子 $i$ と粒子 $j$ との距離 $r_{ij}$ がある定まったカットオフ距離 (cut-off radius)  $r_c$  になるまでは、 $\omega^R(r_{ij})$ は1から0まで比例的に減少する。 $r_{ij}$ が $r_c$ よりも大きくなる範囲では $\omega^R(r_{ij})$ は0である。したがって、 $f_{ij}^C$ は図1に示すような関数形の力になる。

次に、散逸力 (dissipative force, drag force)  $f_{ij}^D$ は相対運動に対する抵抗力を表す力であり、次のような式で表される。

$$f_{ij}^D = -\gamma_{ij} \omega^D(r_{ij}) (\mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij}) \mathbf{e}_{ij}$$

ただし、 $\gamma_{ij}$ は散逸力の大きさを表す係数 (friction factor, drag factor)、 $\omega^D(r_{ij})$ は $\omega^R(r_{ij})$ と同様に粒子 $i$ と粒子 $j$ との距離 $r_{ij}$ に応じた重みとなる関数 (定義については後述) である。この式において $\mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij}$ は粒子間の相対速度の対向方向成分であり、さらに係数にマイナスがついていることから分かるように、力 $f_{ij}^D$ は粒子間を直線で結んだ方向の相対速度を打ち消すように働く。

ランダム力 (random force)  $f_{ij}^R$ は、分子の熱運動の影響を代表させて粒子にブラウン運動のような挙動を起こさせる力であり、次のような式で表される。

$$f_{ij}^R = \sigma_{ij} \frac{1}{\sqrt{\Delta t}} \theta_{ij} \omega^R(r_{ij}) \mathbf{e}_{ij}$$

ただし、 $\sigma_{ij}$ はランダム力の大きさを表す係数、 $\theta_{ij}$ は平均0で単位分散の正規分布 (もしくは一様分布) からサンプリングされる乱数である。係数 $\theta_{ij}$ は、運動量保存のために、 $\theta_{ij} = \theta_{ji}$ として作用反作用の法則 ( $f_{ij}^R = f_{ji}^R$ ) が成り立つようにする。

散逸力 $f_{ij}^D$ は粒子の運動を減衰させる方向に働く力である一方、ランダム力 $f_{ij}^R$ は粒子の運動を惹起する方向に働く力であるため、両者がバランスしていなければ系が持つエネルギーが変化してしまう。そのため、係数 $\gamma$ と $\sigma$ 、および重み関数 $\omega^R(r_{ij})$ と $\omega^D(r_{ij})$ とはお互いに独立に決められず、次の関係式を満足する必要がある。

$$\omega^D(r_{ij}) = [\omega^R(r_{ij})]^2 \\ \sigma^2 = 2\gamma k_B T$$

ただし、 $k_B$ はボルツマン係数 (Boltzmann constant) ( $k_B = 1.3806504 \text{ J/K}$ )、 $T$ は系の温度である。この第2式は揺動散逸定理 (fluctuation-dissipation theorem) と呼ばれる。

## B.2. ポリマーをシミュレーションするために考慮する作用力

本研究はポリマーブラシの潤滑シミュレーションを目的としているが、上記の散逸粒子動力学法の基礎理論にあるような個別に浮遊する粒子だけでは、チェーン状のポリマーを計算に盛り込むことができない。ポリマーのシミュレーションを散逸粒子動力学法で行うために Schlijper ら<sup>8)</sup>は粒子がバネ状の力で連結されたモデル (bead-spring model) (図2) を導入した。このモデルで

は、粒子*i*と粒子*j*とが図 2 に示すように連結しているとして、保存力として $f_{ij}^c$ ではなく、次のような力 $f_{ij}^s$ が作用するものとする。

$$f_{ij}^s = k_s(r_{ij} - r_{eq}) e_{ij}$$

この式において、 $k_s$ はポリマー粒子間を連結するバネ力のバネ定数であり、 $r_{eq}$ は $f_{ij}^s = \mathbf{0}$ となる粒子*i*と粒子*j*との距離である。バネ定数 $k_s$ は、力 $f_{ij}^s$ が復元力となるように負の値をとる。この力によって粒子が数珠状に連なったものとしてポリマーチェーンをモデル化する。本研究においても、この bead-spring モデルを用いることとした。

### B.3. 境界条件について

#### B.3.1. 周期境界条件

本研究はポリマーブラシを持つ界面の潤滑シミュレーションを目的としていることから、散逸粒子動力学法での計算対象は 2 つの摺動面に挟まれた潤滑膜の空間になる。そのため、実際の摺動面の形状にあわせて潤滑膜全域に渡るシミュレーションが行えれば理想的であるが、現実には計算機能力の制約からある限られた範囲のみを計算領域とせざるをえない。そのため、分子動力学法でも用いられる周期境界条件 (periodic boundary condition, PBC) を一部の方向に適用することで、限られた範囲の計算領域でも有効な計算が行えるようにする必要がある。

周期境界条件は、図 3 に示すように対象とする計算領域 $\Omega_A$ が繰り返し隣り合っているかのように処理する境界条件である。ただし、図 3 は 2 次元の場合について各座標軸方向に周期境界条件が適用された場合を示している。この場合、例えば領域 $\Omega_A$ の左端から領域外へ出た粒子は、領域 $\Omega_A$ の右端から再び領域内に入ってくるこ

になる。また、領域 $\Omega_A$ の左端からカットオフ距離 $r_c$ の範囲内にある粒子は、右端の境界付近にある粒子と相互作用力を及ぼし合うことになる。

本研究では、図 4 に示すように原点 $O$ を 1 つのコーナーとする直方体を計算領域とした。このとき、計算領域外に飛び出した粒子が反対側の境界から入って来るようにさせる処理は次式で表される。

$$r_{ix} \leftarrow r_{ix} - \text{round}\left(\frac{r_{ix}}{l_x} - \frac{1}{2}\right) \cdot l_x \quad (12)$$

$$r_{iy} \leftarrow r_{iy} - \text{round}\left(\frac{r_{iy}}{l_y} - \frac{1}{2}\right) \cdot l_y \quad (13)$$

$$r_{iz} \leftarrow r_{iz} - \text{round}\left(\frac{r_{iz}}{l_z} - \frac{1}{2}\right) \cdot l_z \quad (14)$$

ここで、 $r_{ix}$ ,  $r_{iy}$ ,  $r_{iz}$ は粒子の位置ベクトル $r_i$ の各座標軸方向の成分、 $l_x$ ,  $l_y$ ,  $l_z$ は図 4 に示すように計算領域の各座標軸方向の大きさ、 $\text{round}()$ は四捨五入で値を整数値に丸める関数である。この処理を B.1.2 節の計算手順 3 の後に行う。

また、粒子間の相互作用力に関する処理も必要になる。この処理は、ある粒子*i*と他の粒子*j*との相互作用を計算する際に、計算領域内における直線距離と、周期境界の向こう側にあるレプリカ粒子との距離の中で最短のものを選択する処理に相当する。実際には、粒子間の相対位置ベクトル $r_{ij}$ を計算した後に、次のような演算を行うことになる。

$$r_{ijx} \leftarrow r_{ijx} - \text{round}\left(\frac{r_{ijx}}{l_x}\right) \cdot l_x \quad (15)$$

$$r_{ijy} \leftarrow r_{ijy} - \text{round}\left(\frac{r_{ijy}}{l_y}\right) \cdot l_y \quad (16)$$

$$r_{ijz} \leftarrow r_{ijz} - \text{round}\left(\frac{r_{ijz}}{l_z}\right) \cdot l_z \quad (17)$$

ただし、 $r_{ijx}$ ,  $r_{ijy}$ ,  $r_{ijz}$ はそれぞれ $r_{ij}$ の*x*, *y*, *z*

方向成分である。

すべての座標軸方向について周期境界条件を適用するならば、式(12)~式(14)および式(15)~式(17)の演算を全て行えばよいが、部分的な方向のみ適用するならばその方向の式を適宜選択する。本研究は潤滑のシミュレーションを目的としているため、計算対象となる潤滑膜の全体領域は、摺動面に沿った方向には距離が長く、摺動面に垂直な方向には短い。したがって、周期境界条件を適用するのは潤滑面に沿った方向のみとし、摺動面に垂直な方向には潤滑膜の厚さ全体を計算領域とするものとした。摺動面に垂直な方向の境界に対しては、次に述べる固体壁の境界条件を設定する必要がある。

### B.3.2. 固液界面の境界条件

潤滑シミュレーションでは、2つの軸受材料ではさまれた領域が計算領域となる。そのため、無限の広がりを持つ空間の一部を再現するための手法である周期境界条件だけでは境界条件として不足である。つまり、周期境界条件のほかに固体表面を再現するような境界を設ける必要がある。

Visserら<sup>9)</sup>は、メゾスケールにおける固体壁の境界に必要な条件として次の3点を挙げている。

1. 貫通不可能であること (impenetrability).  
(液体粒子が壁の領域に侵入、あるいはさらに貫通して計算領域外に逃げってしまうような状態にならないこと.)
2. 流体がスリップしないこと (no-slip).  
(流体が固体表面において固体表面の移動速度と速度差が無いこと。例えば、固体表面が静止しているならば、固体表面における流体粒子の速度も平均的にみて0でなければならない.)

3. 壁の存在が流体の物性に变化を与えないこと。

(固体壁の近傍で例えば粒子の密度が高くなる、あるいは低くなるといった影響が出ないこと.)

その上で、Visserらはこれらの条件を満たす固体壁境界の手法(後述)を提示した。本研究においても、このVisserらの手法を採用したが、計算プログラムに比較的大きな変更を要する手法であるため、今年度は部分的な実装ができているのみである。

固体壁境界の誤った方法として、単純な考えとしては、周期境界条件をやめて境界に接触した粒子を完全弾性衝突で跳ね返させるという方法(図5(a))が考えられる。しかし完全弾性衝突では、壁の速度を全く反映できない。壁が静止していても流体粒子は壁に沿った方向に粘性的な抵抗を何ら受けることなく流れることができる。つまり、壁に対して流体がスリップしていることになり、条件2が満たされない。さらに、図5(a)にグレーの濃淡で示すように、壁の付近で粒子密度が高くなってしまい、条件3も満たされないことが予想される。周期境界条件のときには境界の向こう側のレプリカ粒子からの作用力があつたが、この場合その力が存在しなくなるからである。

また、別の方法として、単純せん断流を再現するためのLees-Edwardsの境界条件(Lees-Edwards boundary condition)<sup>7)</sup>を用いることが考えられる。しかし、この手法は、無限の広がりを持つ空間の中にあるせん断流を再現する手法であるため、計算領域の境界を越えた粒子は周期境界条件のように逆の境界にループする形で出て行ってしまふ。

当初本研究で採っていた固体壁のモデル



化手法は, Malfreyt ら<sup>2)</sup> にならって, 格子状の定点にバネ状の力で束縛した固体粒子を敷き詰める手法 (図 5(b)) だった. この手法では, 固体領域となるスペースを計算領域内に用意して, そのスペースに固体を表す粒子を格子状に高密度に配置する. ある固体の粒子  $i$  は次式に示す力  $f_i^W$  を受けてその定点に束縛される.

$$f_i^W = k_w (|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{eq,i}|) \mathbf{e}_{ieq,i}$$

ここで,  $k_w$  はバネ状に作用する束縛力のバネ定数,  $\mathbf{r}_{eq,i}$  は粒子  $i$  を束縛する格子点の位置ベクトル,  $\mathbf{e}_{ieq,i}$  は格子点から粒子  $i$  に向かう単位ベクトル ( $\mathbf{e}_{ieq,i} = (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{eq,i}) / (|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{eq,i}|)$ ) である. バネ定数  $k_w$  は負の値をとる. 流体の粒子は, これら固体粒子群から受ける反発力によって固体領域への侵入を阻まれる. しかし, この方法では, 条件 1 もしくは条件 3, あるいはその両方を満たすことができない. 流体粒子が固体領域に侵入するのを防ぎきるには, 固体の粒子を高密度に敷き詰めるか, 固体粒子から流体粒子が受ける反発力を大きく設定する必要がある. しかし, そのようにすると, 壁が液体粒子に強い反発力を与えることになり, 壁の近くで流体粒子の密度が薄くなってしまふ (条件 3 が満たせない). この状態を図 5(b) ではグレーの濃淡で示している. これとは逆に, 固体粒子から作用する反発力を小さくしてしまふと, 流体粒子が固体領域に侵入・貫通してしまふ確率が高くなる (条件 1 がみたせない).

以上のような問題が生じない固体壁の境界手法として, Visser ら<sup>9)</sup> は, parallel wall method と bounce-forward reflection という処理を組み合わせて用いる手法を示した.

Visser らの手法について, まず parallel wall method の模式図を図 6 に示す. この手法で

は, この図に示すように 2 つの個別の計算 (A と B) を同時に進める. 両者は, 同じ計算を異なる初期状態からスタートさせたものである. つまり, 粒子の初期位置や初期速度は異なるものの, その他の条件は全く同じものとする. 図 6(a) に示すように, 計算領域  $\Omega_A$  および  $\Omega_B$  の上下の境界が固体壁の境界であるとする. parallel wall method は, 図 6(b) に示すようにそれぞれの計算領域の対応する固体壁の境界部分が隣り合って存在しているように粒子間の力を作用させる. つまり, 計算領域  $\Omega_A$  の中で境界  $\Gamma_{At}$  の近くに存在している粒子は, 計算領域  $\Omega_B$  の中で境界  $\Gamma_{Bt}$  の近くに存在している粒子と相互作用力を及ぼし合う. このようにすることで図 6 に示すような上下非対称なシミュレーションにおいても, 周期境界条件のような状態を保持することができる. 固体壁以外の境界に対しては, 通常の周期境界条件を適用すれば良い. つまり,  $\Gamma_{At}$  と  $\Gamma_{Ar}$  とはつながってループしているかのように扱う.

この parallel wall method を本研究のシミュレーションに適用するに当たっては, ポリマーの付着点の扱いが問題になる. ポリマーの付着点を両方の計算領域内において境界近くに配置すると, それによって粒子が高密度に存在する領域が生じてしまふ, 図 5(b) のような状態になってしまう懸念がある. この問題については, 付着点を境界線上に配置し, 両方の計算空間に同時に存在するように扱えば, 固体壁をはさんだ対称性が確保させるため, 不都合を生じないのではないかと考えている.

もう一方の bounce-forward reflection とは, 図 7 に示すように粒子を壁で反射させる手法である. この図に示すように, はね返り

後の粒子の位置は、壁が無かった時にあるはずであった位置の鏡像の位置にする。速度は、壁に沿った方向も含めて逆方向にする。また、加速度についても逆方向にして速度を変化させる。このようにすれば、粒子は強制的に計算領域内に跳ね返されるため条件 1 は自動的に満たされる。また、速度を逆にすることによって平均的に壁表面でのスリップがなくなり条件 2 も満足する。また、加速度を逆にすれば条件 3 についても問題を生じないことを Visser らは示している。

以上が、Visser らの固体壁手法であるが、今年度は時間上の制約から bounce-forward reflection のみを実装した。

### C. 研究結果

今年度は計算プログラムを構築している途中段階であるため、現在までで得られている出力結果について述べる。計算結果は、UCD 形式で出力し、MicroAVS 13.0 (株式会社ケイ・ジー・ティー) を用いて可視化した。

図 8 はxyz方向すべてに周期境界条件を適用し、流体の散逸粒子 256 個の運動を計算した際の粒子位置 (1000 ステップ後) を示している。計算ステップ数が増えるに従って定常的な状態に向かう傾向が観察された。

図 9 は、z軸方向の上下面を固体壁境界として、下面に粒子 5 個からなるポリマーチェーン 4 本があるものとして粒子の運動を計算した際の結果である。流体の粒子を青の粒子で、ポリマーチェーンを赤色と黄色の粒子で示している。黄色の粒子はポリマーの付着点の粒子であり、位置を完全に固定している。ただし、固体壁の境界にお

いて parallel wall method は実装できておらず、bounce-forward reflection のみを適用している。図 9(b)に示すように、計算ステップが進むにつれて、ポリマーチェーンが下面に引きつけられた状態になる様子が観察された。

### D. 考察

#### D.1. 現在まで得られている計算結果について

図 9 に示す結果において、ポリマーチェーンが次第に下面に張り付くようになった原因としては、計算条件としてポリマーチェーンのグラフト密度が低かったことに加え、parallel wall method が計算に盛り込まれていないことが原因であると予想される。つまり、図 5(a)に示されるような粒子密度の歪みがあることが一つの要因であると考えられる。

#### D.2. 今後の方向性

潤滑シミュレーションを行うためには、まずは次のような点について計算プログラムを完成させる必要がある。

1. Visser らによる固体壁境界手法の完全な実装。
2. 実際の摺動面のように固体壁をスライドすることができるようにすること。
3. 様々な物性値 (温度, 圧力, 密度など) を計算して出力させる部分。

また、研究の進捗によって必要と判断されれば、次のようなことも盛り込む必要があると考えている。

4. ポリマーボンド間の相互作用力の導入。
5. 計算を途中からリスタートさせる機能。
6. 効率的に計算を行うための技術の導入 (Verlet neighbor list 法、並列化手法、GPGPU などのハードウェアの利用な

ど).

このうち 4. は, bead-spring モデルのポリマーで生じる問題点に対する対策手法<sup>6)</sup>である. bead-spring モデルでは, ポリマーチェーン同士が容易に交差してしまうなどの問題点があり, その対策として粒子間を結ぶボンドの間で作用する力を考慮する.

また, 5. の計算をリスタートさせる機能とは, ある時点での計算結果を保存しておき, その状態を引き継ぐ形で計算を再開する機能である. これは, 熱的平衡状態になるところまでの計算を再利用するために必要になる. 最初に計算をスタートするときには, 各粒子の位置や速度は人工的に設定した値を使用するが, 一般的にこのような人工的に用意した状態は熱的な平衡状態になっていない. したがって, まずは平衡状態に落ち着くまで計算を進める必要がある. リスタート機能がなければ, 計算の度にこのような予備的な計算を繰り返さなければならず効率が悪い. また, リスタート機能は, 計算条件を変えて計算を再開する用途に用いることができる. 特に, 本研究は潤滑のシミュレーションを行うことが目的であるから, 壁に速度を加えて計算を再開する際にリスタート機能が必要になる.

6. の効率的に計算を行うための技術の導入は, 今後より多くの粒子数で計算を行う際に必要となる.

### D.3. 計算に必要なパラメータ

将来的に本研究手法で潤滑シミュレーションを行って現実に則した結果を得るためには, 次のような計算パラメータについて適切な値を明らかにしておくことが必要であろう.

- $m_i$ : 粒子の質量
  - 関節液粒子

➤ ポリマー粒子

- $\alpha_{ij}$ : 粒子 $i$ と粒子 $j$ との力 $f_{ij}^C$ の最大値
  - 関節液粒子間
  - ポリマー粒子間
  - 関節液粒子とポリマー粒子間
- $\gamma_{ij}$ もしくは $\sigma_{ij}$ : 力 $f_{ij}^D$ もしくは力 $f_{ij}^R$ の大きさを表す係数
  - 関節液粒子間
  - ポリマー粒子間
  - 関節液粒子とポリマー粒子間
- $k_S$ : ポリマーチェーンのバネ定数
- $r_{eq}$ : ポリマー粒子間の距離
- $r_c$ : カットオフ距離
- ポリマーのグラフト密度
- 溶媒粒子の密度

質量 $m_i$ については, 文献では $m_i = 1$ と標準化した状態でシミュレーションが行われていることが多い. また, カットオフ距離 $r_c$ も, この距離を単位長さとすることで $r_c = 1$ という標準化がなされることが多い. しかし, ポリマーの粒子と溶媒の粒子が混在している状況でもこのような標準化が適切かどうか検討が必要である.

## E. 研究発表

### E.1. 論文発表

- 1) 石川 格, 迫田 秀行, 菅野 信彦, 松岡 厚子, 土屋 利江. 光学式 3D デジタイザによる抜去人工股関節 UHMWPE ライナーの摩耗測定. 臨床バイオメカニクス, Vol. 31, pp. 299-304, 2010.
- 2) H. Sakoda, I. Ishikawa, D. Jung, S. Wakitani, K. Tensho, M. Sato and T. Tsuchiya. Direct evaluation of fatigue property of ultra-high molecular weight polyethylene components of retrieved knee implants using small specimens.

Strength, Fracture and Complexity, Vol. 6, No. 3, 2010.

#### E.2. 学会発表

- 1) 石川 格, 迫田 秀行, 藤原 邦彦, 杉本 智広, 藏本 孝一, 土居 憲司, 松岡 厚子. 股関節シミュレータ摩耗試験後の UHMWPE ライナーを用いた新規ライナー摩耗量算出法の検証. 第 41 回日本人工関節学会, 東京, 2011 年 2 月.

#### F. 参考文献

- 1) Toru Moro, Hiroshi Kawaguchi, Kazuhiro Ishihara, Masayuki Kyomoto, Tatsuro Karita, Hideya Ito, Kozo Nakamura, Yoshio Takatori. Wear resistance of artificial hip joints with poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) grafted polyethylene: Comparisons with the effect of polyethylene cross-linking and ceramic femoral head. *Biomaterials*, Vol. 30, pp. 2995-3001, 2009.
- 2) P. Malfreyt and D. J. Tildesley. Dissipative particle dynamics simulations of grafted polymer chains between two walls. *Langmuir* 2000, 16, 4732-4740.
- 3) F. Goujon, P. Malfreyt and D. J. Tildesley. The compression of polymer brushes under shear: the friction coefficient as a function of compression, shear rate and the properties of the solvent. *Molecular Physics*, Vol. 103, No. 19, 10 October 2005, 2675-2685.
- 4) Danial Irfachsyad, Dominic Tildesley and Patrice Malfreyt. Dissipative particle dynamics simulation of grafted polymer brushes under shear. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, 4, 3008-3015.
- 5) Florent Goujon, Patrice Malfreyt, and Dominic J. Tildesley. Dissipative particle dynamics simulations in the grand canonical ensemble: applications to polymer brushes. *Chem. Phys. Chem.*, 2004, 5, 457-464.
- 6) Florent Goujon, Patrice Malfreyt, and Dominic J. Tildesley. Mesoscopic simulation of entanglements using dissipative particle dynamics: application to polymer brushes. *The journal of chemical physics*. 129, 034902 (2008).
- 7) 佐藤 明. HOW TO 分子シミュレーション —分子動力学法、モンテカルロ法、ブラウン動力学法、散逸粒子動力学法—. 共立出版. 2004.
- 8) A. G. Schlijper, P. J. Hoogerbrugge, C. W. Manke. Computer simulation of dilute polymer solutions with the dissipative particle dynamics method. *J. Rheol.*, Vol. 39, No. 3, May/June 1995.
- 9) D. C. Visser, H. C. J. Hoefsloot, P. D. Iedema. Comprehensive boundary method for solid walls in dissipative particle dynamics. *Journal of computational physics*, Vol. 205, pp. 626-639, 2005.
- 10) Robert D. Groot and Patrick B. Warren. Dissipative particle dynamics: bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation. *J. Chem. Phys.*, Vol. 107, No. 11, pp. 4423-4435.

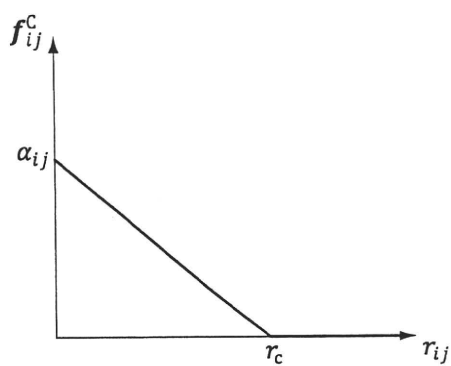


图 1: 保存力  $f_{ij}^c$

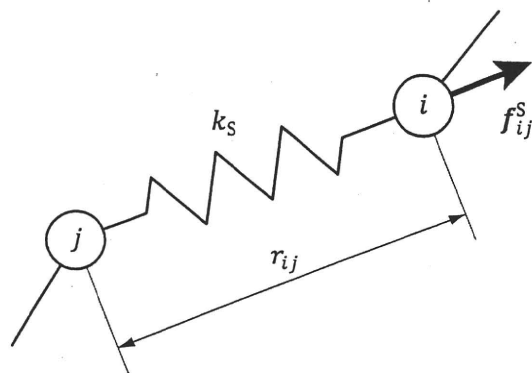


图 2: bead-spring model

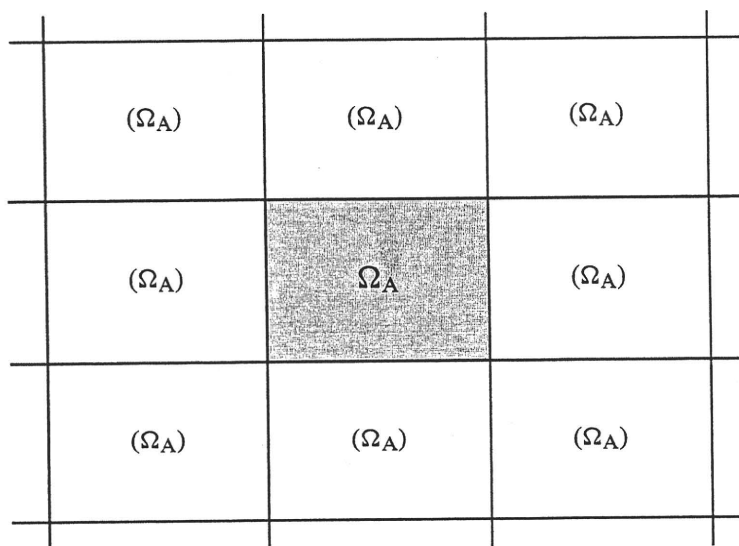


图 3: 周期境界条件

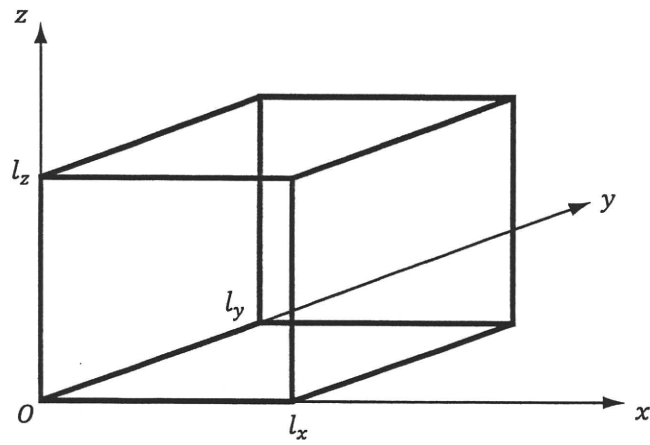
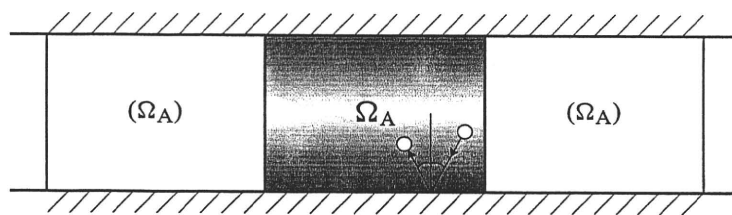
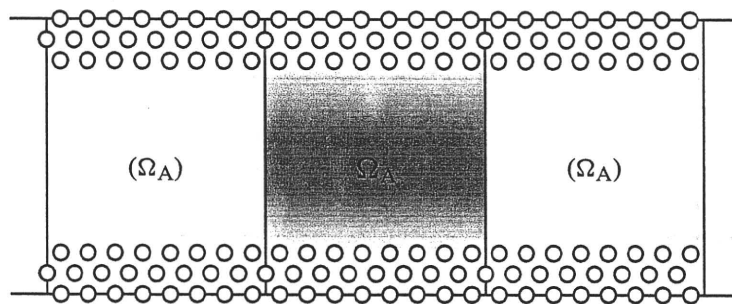


図 4: 計算領域

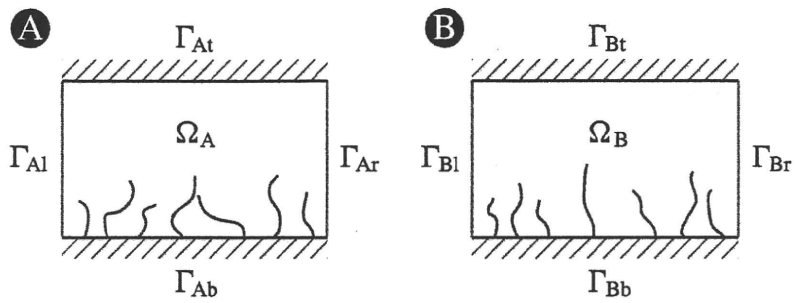


(a) 周期境界条件を適用せず粒子を完全弾性衝突させる壁境界

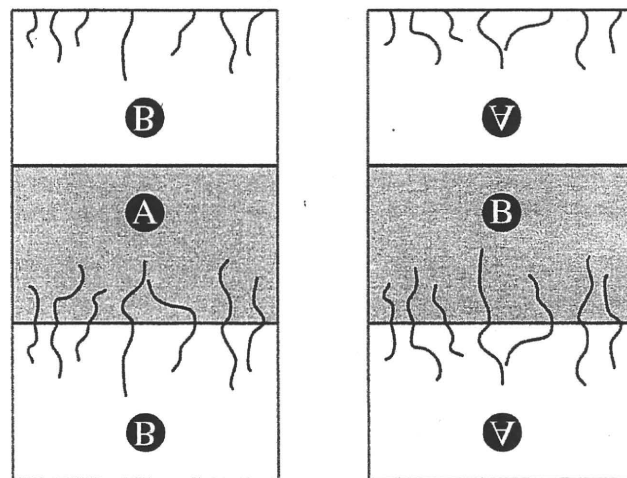


(b) 高密度に敷き詰めた粒子による壁境界

図 5: 問題のある固体壁境界条件手法例



(a) 2つの計算領域での計算を同時に進める．それぞれの計算は，初期条件を除いては同じ条件下での計算である．



(b) 固体壁の境界部分は，別の計算の同じ境界が隣り合っているものとする．

図 6: parallel wall method

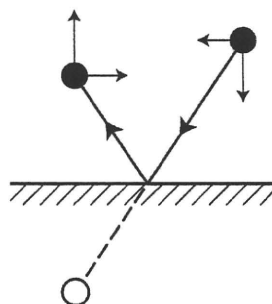


図 7: bounce-forward reflection

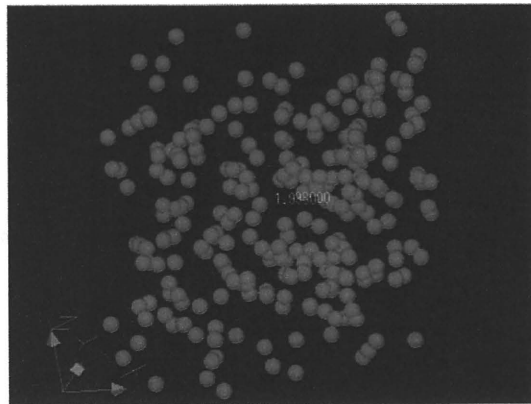
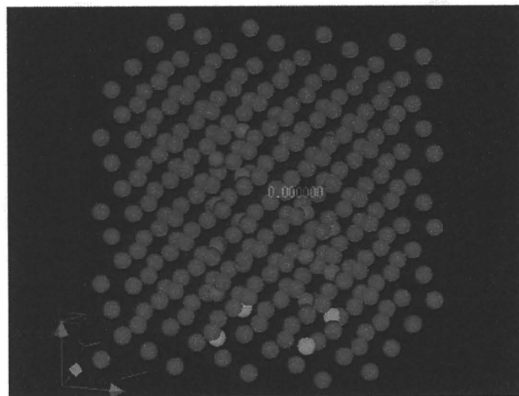
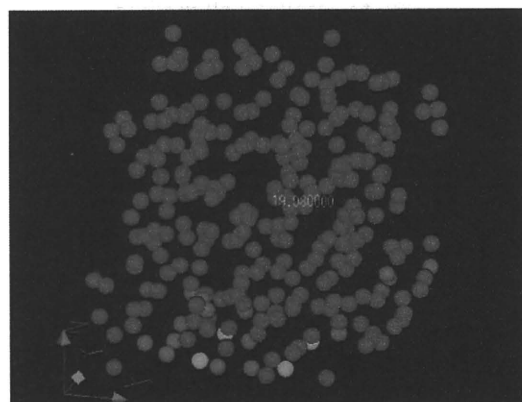


図 8: 流体粒子のみのシミュレーション結果



(a) 初期状態



(b) 1000 ステップ後

図 9: 固体壁に bead-spring モデルのポリマーチェーンをつけたシミュレーション結果  
(parallel wall method 未実装)



分担研究報告書  
厚生労働科学研究費補助金  
医薬品・医療機器等レギュラトリーサイエンス総合研究事業  
「材料／細胞・組織界面特性に着目した医用材料の新規評価方法の開発に関する研究」

分担研究課題名  
材料表面近傍の水和状態とタンパク質吸着挙動解析

研究分担者 石原一彦 東京大学大学院工学系研究科 教授

研究要旨：本研究では、材料表面における水和状態とタンパク質吸着挙動との関係を明らかにすることを目的とした。具体的には、構造明確なポリマーブラシ表面を様々な化学構造を有するモノマーユニットを用いて作製しバイオマテリアルのモデル表面とすることで、表面の水和状態およびタンパク質の相互作用力をそれぞれプロトン核磁気共鳴法および原子間力顕微鏡のフォースカーブ測定により解析した。シリコン基板、ガラス基板およびシリカビーズ表面に双性イオン型、カチオン型および非イオン型のポリマーブラシ構造を表面開始型原始移動ラジカル重合(SI-ATRP)法により作製した。表面の元素分析、グラフト鎖の密度解析、表面形状観察、水の静的および動的接触角測定からポリマーブラシ層の構造や特性を評価した。これらの結果により、同等のポリマー鎖膜厚を有するポリマーブラシ層に化学構造による大きな表面形状の差はなく、水中における表面自由エネルギーも同程度であることが分かった。また、ポリマーブラシ層近傍の水分子の運動性を磁気緩和時間により解析した結果、カチオン型のポリマーブラシ表面近傍の水分子は運動性が制限されていることが分かった。ポリマーブラシ層に対するタンパク質の吸着力測定を行った結果、双性イオン型のポリマーブラシ構造はタンパク質との相互作用がほとんどないことがわかった。材料表面におけるタンパク質吸着挙動を新たな観点から理解する本研究はタンパク質非吸着表面を創製する新しい分子設計の指標の提示に繋がる。

#### A. 研究目的

生体環境と接触したバイオマテリアル表面にはタンパク質が直ちに吸着し、その吸着タンパク質層を介して種々の生体反応が誘起される。これらの生体反応は、吸着タンパク質の量、コンフォメーション・配向、組成・分布などの特性と関連しているため、これらの特性を正確に制御可能なバイオマテリアルが求められる。なかでも非特異的な生体応答の抑制は、高機能

を必要とされる人工臓器の血液適合性や生体分子センシングの高感度化とも密接に関連するため、生体高分子と接する材料に必須の特性である。このような背景から、これまでタンパク質の吸着挙動を制御するための様々な表面設計が提案されてきた。表面の濡れ性や電位とタンパク質吸着量の関係、ミクロ相分離構造を持つ表面における血小板の不活性化、表面に存在する高含水率溶解鎖によるタンパク

質吸着抑制など、界面科学的なアプローチにより材料の表面特性とタンパク質吸着挙動との関係について一定の結果が得られている。一方、タンパク質の吸着挙動とポリマー鎖と相互作用する水分子の運動性との間に強い相関が示唆されている。しかしながら材料表面における水和状態の解析に関しては、分光学的手法による分子状態の評価に限られているのが現状である。水分子が生体高分子より先に材料表面と接触し、材料とタンパク質との間に働く疎水性相互作用、静電的相互作用、水素結合など種々の相互作用の媒体となることを考慮すると、材料表面の水和状態はタンパク質吸着挙動を決定する重要な特性のひとつであるといえる。

本研究では材料表面における水和状態とタンパク質吸着挙動との関係を定量的に評価することを目的とした。材料表面における水和状態を評価するため、表面に存在する高分子鎖近傍の水分子の運動性を核磁気共鳴法により高い時間分解能で評価した。特にマイクロオーダーの粒子を用いてナノオーダーの微小空間を構築し、そこに閉じ込められた水分子の運動性を評価することで、粒子表面に修飾された高分子鎖の特性を強く受けた水分子の運動性を評価した。一方、材料表面の吸着タンパク質層は、タンパク質が材料表面と直接相互作用して形成される単層吸着層と、単層吸着層の変性等を引き金として起こる多層吸着層から形成される。このようなタンパク質吸着層の成り立ちから、材料表面における吸着タンパク質の特性を理解するためには、単層吸着過程を詳細に解析することが必要であるといえる。これを実現する手法として、界面科学の研究分野で大きな発展を遂

げているコロイドプローブ科学に着目し、タンパク質を化学的に固定したプローブと材料表面間にナニュートンのオーダーで働く相互作用力(タンパク質吸着力)を評価した。さらに、材料表面で作用する相互作用を高感度で検出するためには、材料表面に分子鎖サイズで明確な構造を構築することが必要である。表面開始型リビングラジカル重合法により作製される高密度ポリマーブラシ構造は、ポリマー鎖の密度や分子量を精密に制御することによりナノメートルオーダーでのポリマー鎖の配置やその膜厚制御を実現できる。この点から種々の化学構造を有するポリマーブラシ構造を本研究におけるモデル表面とすることで、材料表面におけるタンパク質吸着挙動を正確に理解することが可能となる。

本研究では、モデル表面となるポリマーブラシ構造を種々のモノマーユニットを用いて構築し、その表面における水分子の運動性とタンパク質吸着力を解析することにより、両者の関係を議論した。

## B. 研究方法

### 1. ポリマーブラシ表面の構築

図1に示すように種々の化学構造を有するモノマーユニットからなるポリマーブラシ表面を表面開始型原子移動ラジカル重合(SI-ATRP)法により作製した。双性イオン型モノマーとしてホスホベタイン型の2-methacryloyloxyethyl phosphoryl choline (MPC)、カルボキシベタイン型の *N*-methacryloyloxyethyl *N,N*-dimethyl ammonium- $\alpha$ -*N*-methyl carboxylate (CBMA) およびスルホベタイン型の [2-(methacryloyloxy) ethyl] dimethyl-(3-sulfopropyl) ammonium

hydroxide (SBMA)、非イオン型モノマーとして 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA)、カチオン型モノマーとしてトリメチルアンモニウム基を有する tri(methyl) ammonium ethyl methacrylate (TMAEMA) 使用した。

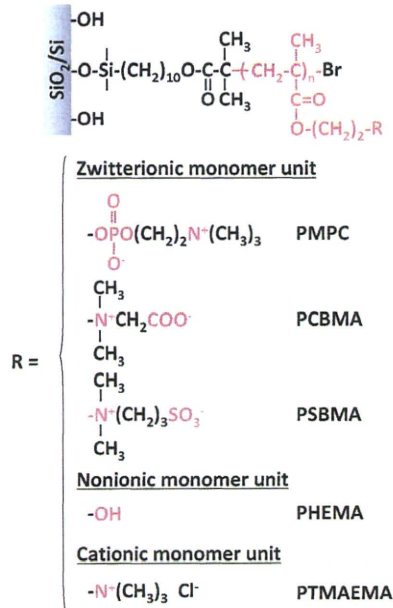


図 1. ポリマーブラシ表面の化学構造

SiO<sub>2</sub>層に固定化可能な ATRP 開始剤、(11-(2-bromo-2-methyl)propionyloxy)undecyltrichlorosilane (BrC10TCS) を既報に従い合成し、その toluene 溶液を 2.5 mmol/L の濃度で作製した。酸素プラズマ処理(酸素導入速度: 100 mL/min、出力: 300 W)を 3 分間行ったシリコン基板(10 mm x 20 mm x 1 mm、表面に 10 nm の SiO<sub>2</sub>層を持つ)、ガラス基板(10 mm x 40 mm x 1 mm)およびピラニア処理(濃硫酸/30% 過酸化水素水 = 7/3(体積比))を 1 時間行ったガラスビーズ(直径: 10 μm)を同溶液に浸漬し、15 時間静置した。Toluene および methanol の順に洗浄し、BrC10TCS 固定化基板もしくはビーズを得た。所定量の CuBr、

2,2'-bipyridyl (bpy) および各モノマーを秤量し、表 1 に示す条件で溶媒を加えて所定濃度の重合溶液を作製した。アルゴン置換により溶存酸素を除去した後、各 BrC10TCS 固定化基板もしくはビーズと ATRP 開始剤、ethyl-2-bromoisobutyrate (EBIB) を加え、20°C にて攪拌して SI-ATRP を進行させた。モノマーと EBIB の仕込み比(ターゲット重合度)を変化させて異なる分子量を有するポリマー鎖をグラフトした。24 時間経過後、各基板およびビーズを取り出し、溶媒で洗浄後減圧乾燥して、各ポリマーブラシ基板およびビーズを作製した。

表 1. SI-ATRP の重合条件

Monomer	[Monomer] (mol/L)	Solvent
MPC	0.56	
CBMA	0.56	Ethanol
SBMA	0.38	Water/methanol*
HEMA	2.0	Methanol
TMAEMA	1.0	Water/methanol**

[CuBr] / [Bpy] / [EBIB] = 1 / 2 / 1 (molar fraction)

Temperature: 20 °C

Time: 24 h

\*Water / methanol = 0.5 / 0.5 (by volume) containing 0.38 mol/L NaCl

\*\*Water / methanol = 0.3 / 0.7 (by volume)

## 2. ポリマーブラシ表面の構造解析

シリコン基板上に作製した各ポリマーブラシ表面の表面元素組成を X 線光電子分光(XPS)法により評価した。ターゲットとしてマグネシウムを用い、光電子の検出角は 90° とした。測定領域は C<sub>1s</sub>、O<sub>1s</sub>、P<sub>2p</sub>、N<sub>1s</sub>、S<sub>2p</sub> および Si<sub>2p</sub> とした。

シリコン基板上に作製したポリマーブラシ表面の乾燥状態におけるグラフト層の厚さを分光エリプソメーター(J. A. Woollam Co. Inc., Tokyo, Japan)を用いて評価した。可視領域(300 - 800 nm)の光源を 70° の角度で

入射させ測定を行った。また、光源の波長とグラフト鎖の屈折率との関係にはコーシーのモデルを適用し、632.8 nm の波長での屈折率を 1.49 とした。得られたグラフト層の厚さから、グラフト密度 ( $\sigma$  (chains/nm<sup>2</sup>)) を  $\sigma = hpN_a/M_n$  により算出した。ここで  $h$  は乾燥時のエリプソメトリー膜厚 (nm)、 $\rho$  はポリマーの密度 (PMPC、PCBMA および PSBMA : 1.30 g/cm<sup>3</sup>、PHEMA および PTMAEMA : 1.15 g/cm<sup>3</sup>)、 $N_a$  はアボガドロ定数 ( $6.02 \times 10^{23}$ )、 $M_n$  は数平均分子量を表す。数平均分子量は、ターゲット重合度および <sup>1</sup>H-NMR 測定から得られる転化率より算出される実際の重合度とモノマーの分子量の積を用いた。

シリコン基板上に作製したポリマーブラシ表面の乾燥状態の表面形状を原子間力顕微鏡 (AFM、Nanoscope III a、Veeco、Tokyo、Japan) を用いて観察した。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 製カンチレバー (RTESP、Veeco) をタッピングモードで使用し、スキャン速度および範囲をそれぞれ 1.0 Hz および 1  $\mu$ m x 1  $\mu$ m とした。対照として未修飾のシリコン基板および BrC10TCS 固定化基板を用いた。表面凹凸の平均二乗偏差 (RMS) 値を各基板の表面粗さの指標として用いた。

### 3. ポリマーブラシ表面の濡れ性評価

シリコン基板上に作製した各ポリマーブラシ表面に対する水の静的接触角を接触角測定装置 (CA-W; Kyowa Interface Science Co., Tokyo, Japan) を用いて評価した。十分に乾燥させた基板に対して、室温にて 3  $\mu$ L の水滴を接触させその濡れ性を評価した。

ガラス基板上に作製した各ポリマーブラシ表面の水に対する動的接触角をウィルヘルミー平板法により評

価した。十分に乾燥させた基板を使用し、純水に対して 15 mm の距離を 3 mm/min の速度で 5 サイクル分前進および後退させ、その際に印加される力からそれぞれ前進接触角および後退接触角を算出した。純水の表面張力を 72.8 dyn/cm とした。前進接触角と後退接触角の差で表されるヒステリシスを外部環境に対する表面分子鎖の運動性の指標として使用した。

ガラスビーズ上に作製した各ポリマーブラシ表面近傍の水分子の運動性を <sup>1</sup>H-NMR の磁気緩和時間測定により定量した。ガラスビーズを NMR 管に充填し、高湿度下に 4 日間静置しポリマーブラシ層を水和させた。同サンプルを NMR 装置 (JNM-MU25A、JEOL Ltd.、Tokyo、Japan) に設置し、37°C に保持した後、反転回復法により水分子の磁気緩和時間 (T1 値) を測定した (図 2)。反転回復法では 180° パルスの印加により反転された水分子の磁化強度の回復を、 $M/M_0 = 1 - 2 \times \exp(-\tau/T1)$  に従いフィッティングすることで T1 値を測定する。ここで、 $M$  はある時間における磁化強度、 $M_0$  は初期磁化強度、 $\tau$  は時間、 $T1$  は磁気緩和時間をそれぞれ示す。この手法により定量される T1 値を指標としてポリマーブラシ層近傍の水分子の運動性を評価した。

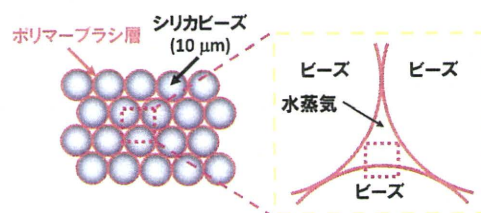


図 2. ガラスビーズを使用したポリマーブラシ近傍の水分子運動性の評価手法