

(1 九大院工、2 九大 I2CNER) O 藤井美里¹、戸谷匡康¹、松野寿生^{1,2}、田中敬二^{1,2}

【緒言】近年、高分子スキャホールドの力学特性を活かした細胞機能制御が注目されている。例えば、スキャホールドの弾性率に基づき、細胞の初期接着、遊走、分化誘導などが制御できることが報告されている。しかしながら、スキャホールドが使用される水環境下における力学特性の理解はいまだ十分ではない。本研究では、部分けん化ポリ酢酸ビニル(PVAc)に着目し、水中における PVAc の分子運動特性を明らかにすることを目的とした。

【実験】試料として、重量平均分子量 268k、分子量分布指標 2.9 の PVAc (Sigma-Aldrich 社製)を用いた。部分けん化 PVAc は、水酸化ナトリウムを触媒に用いた脱酢酸化反応により調製した。けん化度は ¹H 核磁気共鳴分光(¹H-NMR)測定に基づき評価した。PVAc 固体膜はホットプレス法に基づき調製し、真空下 15 h 乾燥を施した(以下、乾燥膜と表記する)。また、乾燥膜を水中に 4 h 浸漬することで、含水膜を調製した。PVAc 固体膜の含水率は熱重量分析に基づき評価した。各 PVAc 分子鎖の熱運動性は、N₂ 雰囲気下および水中における動的粘弾性測定に基づき評価した。

【結果および考察】¹H-NMR 測定に基づき評価した各 PVAc のけん化度は、0.4、0.9 および 2.4 mol% であった。以下、PVAc-0.4、PVAc-0.9 および PVAc-2.4 と表記する。PVAc-0.4、PVAc-0.9 および PVAc-2.4 固体膜の含水率は、乾燥膜の場合、けん化度に依らず検出限界以下であり、一方、含水膜の場合、けん化度に伴い 4.0、12.8 および 17.3 wt% と増加した。

Figure 1 は N₂ 雰囲気下における PVAc-0.4 乾燥膜の動的貯蔵および損失弾性率(E' および E'')の温度依存性である。320 K 付近に E' の分散および E'' の吸収が観測された。また、165 K 付近に E'' の周波数依存性を伴うショルダーが観測された。これらを高温側から α および β 過程と定義する。アレニウスプロットに基づき算出した α および β 緩和過程の活性化エネルギー(ΔH_α および ΔH_β)は、それぞれ 370 ± 10 および 35 ± 1 kJ·mol⁻¹ であった。これらの結果から、 α 緩和は主鎖のセグメント運動、 β 緩和は側鎖の束縛回転にそれぞれ帰属した。また、 α 緩和の緩和時間が 100 s となる温度を動的ガラス転移温度($T_{g\alpha}$)と定義し、Vogel-Fulcher-Tamman 式に基づき算出した。PVAc-0.4 乾燥膜の $T_{g\alpha}$ は 305 K であった。

水中における動的粘弾性測定において、測定温度域(280~363 K)では、 α 緩和のみが観測された。PVAc-0.4 含水膜の ΔH_α および $T_{g\alpha}$ は、それぞれ、 330 ± 20 kJ·mol⁻¹ および 281 K であり、PVAc-0.4 乾燥膜と比較して、それぞれ低下した。これは、PVAc-0.4 膜が水分子によって可塑化されたと考えることで説明できる。

Figure 2 は各 PVAc 膜の ΔH_α および $T_{g\alpha}$ のけん化度依存性である。乾燥膜の場合、けん化度に依らず ΔH_α および $T_{g\alpha}$ ともにほぼ一定であった。一方、含水膜の場合、けん化度の増加に伴い ΔH_α および $T_{g\alpha}$ ともに減少した。これは、けん化度の増加に伴い、水分子による可塑化効果が、より顕著になることを示している。

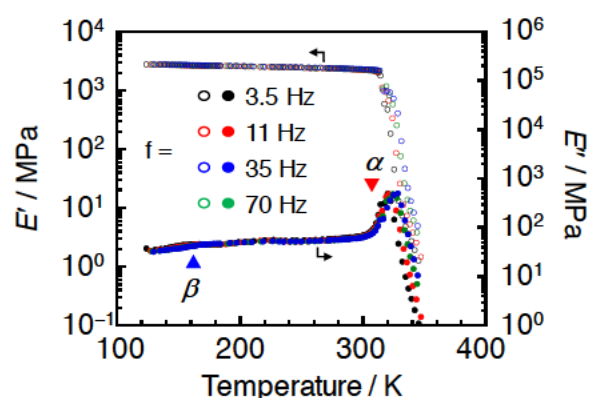


Figure 1. Temperature dependence of E' and E'' for a dried PVAc-0.4 film acquired under N₂ atmosphere.

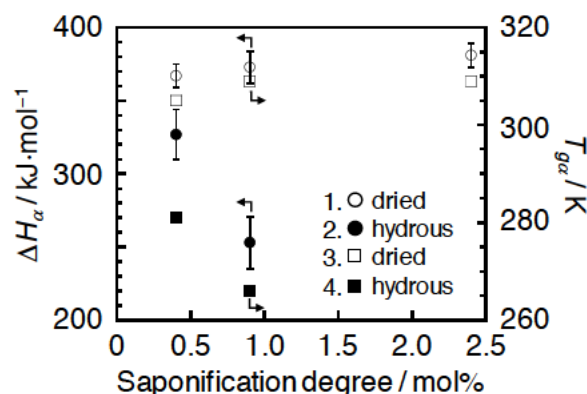


Figure 2. Saponification degree dependencies of ΔH_α and $T_{g\alpha}$ for dried and hydrous PVAc films.