

研究種目：若手研究 (B)  
 研究期間：2008～2009年  
 課題番号：20750175  
 研究課題名 (和文) 一次水和水の直接観測システムの構築と  
 固体高分子中の水の相転移解析への応用  
 研究課題名 (英文) Construction of Direct Observation System for Water hydrating  
 Polymers and Its Application to Analysis of Phase Transition of  
 Water in Polymer Solids

## 研究代表者

源 明 誠 (GEMMEI MAKOTO)  
 富山大学・理工学研究部・助教  
 研究者番号：70334711

研究成果の概要 (和文)：固体高分子中の一次水和水の相転移挙動を、温度可変赤外分光法により調査し、当該材料表面への繊維芽細胞の付着特性との相関を評価した。固体高分子中の一次水和水は、これまでに考えられていたような不凍水のみだけではなく、様々な過程を経た相転移を起こすことが明らかになった。繊維芽細胞の吸着特性は、高分子材料のガラス転移温度や含水率との間にも何ら相関がないと同様に、一次水和水の相転移挙動から説明することはできなかった。

研究成果の概要 (英文)：Phase transition behavior of water sorbed into various polymers (with low water content) and adhesion of fibroblast to their polymers were examined. The adhesion behaviors did not have a correlation with chemical structure, glass transition temperature, and water content of the polymers. Temperature variable infrared spectroscopy revealed the existence of phase transition of a part of the sorbed water, which was generally assigned as "non-freezing (non-freezable) water" by differential scanning calorimetry. Phase transition observed here were not only crystallization and melting but also condensation, vapor deposition, sublimation, revapor-deposition, and vaporization. These results gave a new insight for water structure in water-polymer systems. However, there was no correlation between the fibroblast adhesion to the polymers and the phase transition behavior of water.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合 計
2008年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総 計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

## 研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：高分子材料物性・水の相転移挙動・高分子の機能

## 1. 研究開始当初の背景

高分子-水界面での物質の吸着に際しての「水の役割」を解明しようとする試みが、

多方面で行われている。これは、物質の吸着、特に、生体物質の吸着の駆動力を材料の特性から理解しようとする試みが成功しなかつ

たことを起点とする。しかしながら、材料側からのアプローチと同様に、媒質である水側からのアプローチにおいても決定的な結論を得ているとは言い難い。

水-高分子系の水の調査に頻りに用いられる手法は、熱力学的な手法（示差走査熱量法, DSC 法）である。本法では、高分子-水系における水を、普通の水（自由水）、凍結可能な水和水（中間水）、凍結不可能な水和水（不凍水）に大別し、生体物質の吸着の低い材料中の水は、吸着の多い材料とは異なる動態を有することを指摘している。具体的には、「自由水が支配的」と主張するグループがある一方、「中間水が支配的」と主張するグループがあるなど、見解が分かれているが、「不凍水が少ない」という重要な共通点も見出されている。しかしながら、上記 2 つの主張において問題提起せねばならない点がある。それは、DSC 法においては、① 非平衡状態を評価していることから、昇・降温速度に依存して、自由水、中間水の量の変動する、② 発・吸熱を伴う相転移をプローブとすることから、不凍水に関する直接的情報は原理的に得られない、という点である。

不凍水は、一般的解釈によれば一次水和水に該当するが、自由・中間水と高分子鎖を繋ぐ存在であり、不凍水が、他の水の動態を運命付けているといえる。すなわち、一次水和水の動態と中間・自由水がどのように繋がっているのかを明らかにすることが、材料の機能発現における水の役割を理解することに直結しているといえる。

## 2. 研究の目的

上述の発想から本研究では、熱力学的な手法のように、相転移における熱力学的パラメーターの算出は不可能であるが、極低含水域、すなわち一次水和水のみが存在すると考えられるような系でも、水の検出が可能な赤外分光法を用いて、種々の固体高分子中の水の熱振動に対する動態を調査することで、一次水和水が、自由水あるいは中間水とどのように繋がっているのかを明らかにする。特に、細胞の付着特性と一次水和水の熱振動に対する動態の違いから、材料の機能を説明できるのかを検証する。

## 3. 研究の方法

高分子への細胞接着特性は、V-79 細胞（チャイニーズハムスター肺由来の線維芽細胞）を用いて評価した。材料中の水の赤外スペクトルは、298 K から 170 K の温度範囲で、乾燥および吸湿膜の差スペクトルから得た。いずれの高分子も相対湿度 88% の空気に 2 週間暴露し、吸湿膜とした。表 1 に、使用した高分子とそれらの特性をまとめた。

## 4. 研究成果

### (1) 細胞付着特性

表 1 に種々の高分子への V-79 繊維芽細胞の付着特性をまとめた。細胞接着率は、細胞の播種 4 時間後に、PBS で洗浄してもなお接着していた細胞の割合である。接着割合は、化学構造、ガラス転移温度 ( $T_g$ )、あるいは含水率 ( $W_c$ ) のいずれとも、相関はなかった。

### (2) 室温における水の状態

図 1 に 298K における PBA, PBMA, PMEA, PMEMA, PEEA 膜内の水の赤外スペクトルを、純水のそれとともに示した。吸湿下の水のスペクトルは、高分子の種類によらず純水のそれとは大きく異なり、吸湿水が水素結合部位に局在化していることを示唆した。側鎖官能基に依存し水のスペクトルは大きく変化するが、アクリレートとメタクリレートの違いによる差異はなかった。これらの結果からも明らかなように、表 1 にまとめた V-79 細胞の接着特性は、室温における水のスペクトルの違いから説明することはできない。

### (3) 固体高分子中の水の相転移挙動

図 2 に、純水 (a) および PBA (b), PMEA (c) 膜中の水の温度依存スペクトルを示した。水の相転移挙動は、スペクトルの形状および氷  $I_h$  の特性吸収  $3280 \text{ cm}^{-1}$  付近のピーク強度 ( $A_{3280}$ ) を追跡することで評価できる。図 3 は、図 2 に示したスペクトルの  $A_{3280}$  - 温度依存性である。

PBA 膜中の水は、純水 (氷) のスペクトルとの類似性から、降温で、凝縮・結晶化すること、 $A_{3280}$  の強度変化から、昇温で、昇華・融解・蒸発様の相転移を起こすことがわかった。PMEA 膜中の水は、全温度域において明確な液体水様のスペクトルが得られなかったこと、230 K 以下の低温域で氷様のスペクトル

Table 1. Used polymers and their characteristics

polymer		$M_w \times 10^{-3}$	$T_g / K$	$W_c^* / \text{wt}\%$	Ratio of adhered cell / %
Poly( <i>n</i> -butyl acrylate)	PBA	79	224	0.437	26
Poly( <i>n</i> -butyl methacrylate)	PBMA	54	288	0.199	7
Poly(2-methoxyethyl acrylate)	PMEA	66	223	2.99	42
Poly(2-methoxyethylmethacrylate)	PMEMA	87	273	1.88	53
Poly(2-ethoxyethyl acrylate)	PEEA	75	250	2.42	25
Poly(2-ethoxyethyl methacrylate)	PEEMA	61	266	1.23	37

\* Water content ( $W_c$ ) at 88 %RH

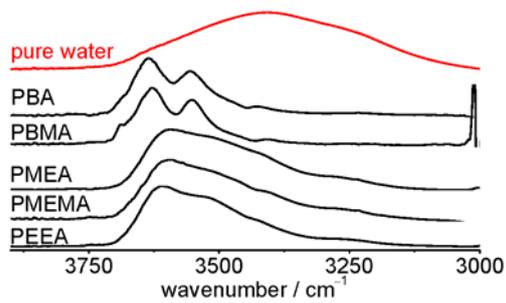


Fig. 1. IR spectra for water sorbed into various polymer films and pure water at 298 K.

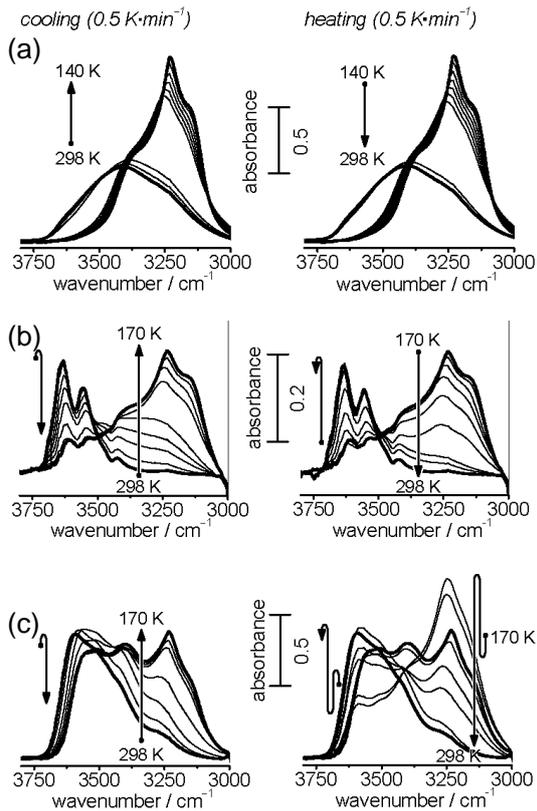


Fig. 2.  $T$ -dependences of IR spectra of pure water (a) and water sorbed into PBA (b) and PMEA (c). Cooling & heating rates:  $0.5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$

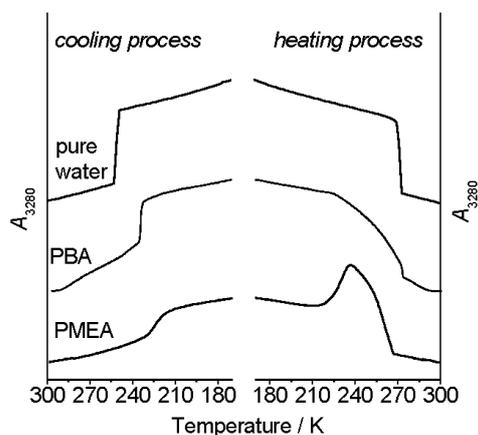


Fig. 3.  $T$ -dependences of the value of  $A_{3280}$ .

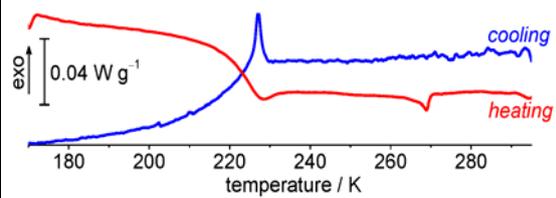


Fig. 4. DSC curves for the hydrated PBA

ルが得られたこと、および  $A_{3280}$  の強度変化から、降温で蒸着様、昇温で昇華様の相転移が起きること、さらには、昇温過程の 230 K 付近で、蒸着様の過程を経た水  $I_n$  の成長、つまり再蒸着による相転移を起こすことがわかった。これらの相転移挙動と繊維芽細胞の付着特性の間にも、室温下のスペクトルと同様に、何ら相関は認められなかった。

#### (4) DSC 法では見えない水の相転移

冒頭でも述べたように DSC 法では、高分子-水系の熱擾動に伴う発/吸熱を液体水+氷の相転移と解釈し、自由/中間/不凍水に大別し、材料の機能との相関が議論されている。3 種の水のうち、不凍水は、真の含水量から DSC 曲線から得られる自由/中間水の量を減じて算出される。これは、DSC 法で捉えられない水が不凍水であると同時に、その量が装置の感度に依存することを意味する。含水率が高い場合は問題ないと考えられるが、極低含水率では深刻な問題となりうる。

実際に、これまでの DSC による評価から、不凍水のみ存在するとされてきた極低含水率の PBA 膜中にも、明確に水の凍結/融解によるシグナルが得られ、50%の水が不凍水でないことが確認された (図 4)。

この結果は、単に装置感度の違いに依拠するところであり、特筆すべき点はない。しかしながら、一般的解釈によれば、固体高分子中の水の相転移は、液体水+氷のみであり、すなわち図 4 の結果は、室温においても液体水が存在することを意味する。一方、試料調製の煩雑さ、熱力学的パラメーターが得られないなどの不利な点はあるが、水への感度が高く、その場測定が可能な赤外分光法による検討によれば、水蒸気接触により非水溶性高分子中に収着した水は、PBA を含め、室温では液体水は存在しないことがわかっており、この結果と一致しない。赤外分光法および図 4 の結果をともに説明しうるには、固体高分子中の水の凝縮・蒸発を考えなければならない。これは、先述したように、温度可変赤外分光法により、PBA 中の水の相転移挙動解析から、液体水および氷の温度依存スペクトル (図 2a) との比較から、(1) 室温では  $3640, 3560 \text{ cm}^{-1}$  の鋭い成分のみであることから、単分子的に存在していること、(2) 降温では、低波数側に新たな成分が現れたことから、単分子状の水が凝縮、さらにはこの液体水が凝

固し、蒸着成長すること、(3)昇温では、昇華/融解/蒸発することがわかった。特筆すべきは、(4) 90%の水が凍結すること、(5)昇温による氷の消滅の大半が昇華によることが判明した。図4と(4)の相違は、単に手法の水に対する感度の違いを反映した結果ではあるが、見過ごすことのできない差異がある。蒸着/昇華は、熱流束のみ捉えるDSC法では、直接的証拠を得られない知見であり、見ることのできない水である。さらに、図4のDSC曲線からも明らかなように、凝縮/蒸発する水もDSC法では、見えない水に該当する。単に水の昇華/蒸着エンタルピー $(\pm 51 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ 、融解/凝固エンタルピー $(\pm 45 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ の大きさを考慮すると、DSC法で見えないのは一見不思議だが、それぞれの相転移を水分子の高分子マトリックスからの分離、マトリックスへの溶解と考えれば、PBAへの水の脱/収着エンタルピー $(\pm 42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ が近いことから説明できる。

このように固体高分子中の水は、液体水+水の相転移だけでなく三態間で起こり得て、その一部は、熱量分析で見ることが難しいことが分かった。また、高分子のガラス転移温度の違い、構成元素の違いにより、凝縮を経ない水への相転移が観測される系、三態間の通常の相転移のみならず昇温過程で蒸着を経て氷成長する系、あるいは、これまでのDSCの報告通り相転移は起きない系など、多様な系があることを見出した。

#### (5) まとめ

これまでの水-高分子系における水の相転移に関する認識は、二者択一的、すなわち、凍るか否かであったが、より多様な水の存在が明らかになったことで、水の相転移から材料の機能を評価する上で、より細分化した議論が可能になると期待される。これらは、現在のDSC法に基づく高分子中の水の分類に一石を投じる結果である。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

① H. Kitano and M. Gemmei-Ide  
Structure of Water in the Vicinity of Amphoteric Polymers As Revealed by Vibrational Spectroscopy. *J. Biomaterials Sci. Polym. Ed.* **2010**, *in press* (査読有り)

② 源明 誠, 北野 博巳

「生体適合性と水」

*高分子* **58**, 74-77 (2009). (査読なし)

③ M. Gemmei-Ide, A. Ohya, H. Kitano  
Thermally Latent Water in a Polymer Matrix. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 13499-13502. (査読有り)

④ M. Gemmei-Ide and H. Kitano  
Crystal Growth of Ice Ih by Revapor Deposition and Diffusion Suppression of Monomolecular Water in Polymer Solid: Spectroscopic Observation of Phase Transition of Water Sorbed into Solid Polystyrene.

*J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 13499-13502. (査読有り)

⑤ M. Gemmei-Ide and H. Kitano,  
Recrystallization of Water in a Non Water-Soluble Polymer Examined by Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Poly (2-methoxyethyl acrylate) with Low Water Content.

*J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 12863-12866. (査読有り)

[学会発表] (計4件)

①源明 誠

固体高分子中の見えない水 -高分子-水系における水の相転移挙動-  
日本化学第90春季年会, 2010.

②源明 誠, 大矢 厚志, 北野 博巳  
高分子材料への線維芽細胞の付着特性と水の相転移挙動の相関  
第58回高分子討論会, 2009.

③大矢 厚志, 源明 誠, 北野 博巳  
ポリ(メタ)アクリレート-水系における水の結晶化挙動に関する研究  
第58回高分子学会年次大会, 2009

④源明 誠, 大矢 厚志, 北野 博巳  
赤外分光法から観た固体高分子中の水の相転移挙動と材料の生体適合性との相関  
第57回高分子学会討論会, 2008.

[図書] (計1件)

①「ソフトマター 分子設計・キャラクターゼーションから機能性材料まで」前田 瑞夫 篇 分担執筆 源明 誠, 北野博巳, 丸善, 2009.

### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

源明 誠 (GEMMEI MAKOTO)

富山大学大学院理工学研究部・助教

研究者番号: 70334711