

エレクトロスピンニング法を用いたセグメント化ポリウレタン製

スキャフォールド作製時における湿度変化の影響

Effect of humidity on characteristic of segmented polyurethane scaffold

under electrospinning process

○ 石原瑞希(電機大) 野口展士(電機大) 釜島黎(電機大) 外處侑(電機大)

荒船龍彦(電機大) 大越康晴(電機大) 福井康裕(電機大) 本間章彦(電機大)

Mizuki ISHIHARA, Tokyo Denki University

Hiroo NOGUCHI, Tokyo Denki University

Rei KAMASHIMA, Tokyo Denki University

Susumu TODOKORO, Tokyo Denki University

Tatsuhiko ARAFUNE, Tokyo Denki University

Yasuharu OHGOE, Tokyo Denki University

Yasuhiro FUKUI, Tokyo Denki University

Akihiko HOMMA, Tokyo Denki University

Abstract: Electrospinning is possible to fabricate nanofibers in various polymer solutions. In this study, segmented polyurethane (SPU), which has been used as fibrous scaffolds, was fabricated by electrospinning method. However, SPU solution reacts with humidity conditions. In this study, we prepared SPU scaffold by using dry electrospinning and wet electrospinning methods. The SPU scaffold sheets were fabricated at 20, 45, 70% humidity, respectively. The SPU properties were analyzed by using XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) and FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy). In the XPS analysis, ratio of C-O bond at the SPU sheets surface was increased with humidity increased from 25 to 45%. On the other hand, the C-O bond was decreased with humidity increased from 45 to 70%. Additionally, FTIR spectrum of the SPU scaffold sheets, there was no significant difference in each spectrum form. It is possible to control surface conditions of the SPU sheet by humidity condition.

Key Words: Scaffold, Electrospinning, XPS

1. 研究背景

再生医工学分野において、細胞だけでなくスキャフォールド構築技術も重要である。スキャフォールドを構築する方法との一つにエレクトロスピンニング法が挙げられる。エレクトロスピンニング法は、高分子溶液を有機溶媒により溶解し、溶液を充填したシリンジのニードルに高電圧を印加することでナノマイクロスケールの繊維性スキャフォールドを作製する技術である。我々は、抗血栓性、柔軟性および高耐久性を有し、様々な医療分野で応用されているセグメント化ポリウレタン (SPU) を有機溶媒に溶かした SPU 溶液を用いてエレクトロスピンニングを用い、これまでに繊維配向を制御する技術開発を行ってきた^[1]。しかし、エレクトロスピンニングに使用する SPU 溶液は常温で空気中の水分と反応を起こす。そのため、エレクトロスピンニング中に周囲環境の影響を受けやすく、湿度によって高分子が変質し、目的の構造とは異なるスキャフォールドが作製される可能性がある。安定したスキャフォールドを作製するには、湿度の影響による SPU の組成変化や、機械的強度がどのように変化するのか明確にし、使用用途に適したスキャフォールドを作製する必要がある。

本研究では、湿度環境と作製したスキャフォールドの構造および組成状態の関係性について、XPS (X線光電子分光) および、FTIR (フーリエ変換赤外分光法) にて比較検討を行った。

2. 実験方法

本実験では高分子材料に SPU を用い、テトラヒドロフラン (以下 THF) 及びジメチルホルムアミド (以下 DMF) を用い

て溶液濃度を 13% とし、THF:DMF=7:3 の溶媒に溶かすことで 13% の SPU 溶液を作製した。ターゲットに ϕ 8mm のマンドリルを使用した。

ドライエレクトロスピンニング法 (以下ドライスピニング) において高分子溶液のシリンジに 15kV 印加、溶液吐出速度 0.05 mL/min とし、湿度を 20, 45, 70% とし、厚みが 0.1 mm になるようスピニングを行った。

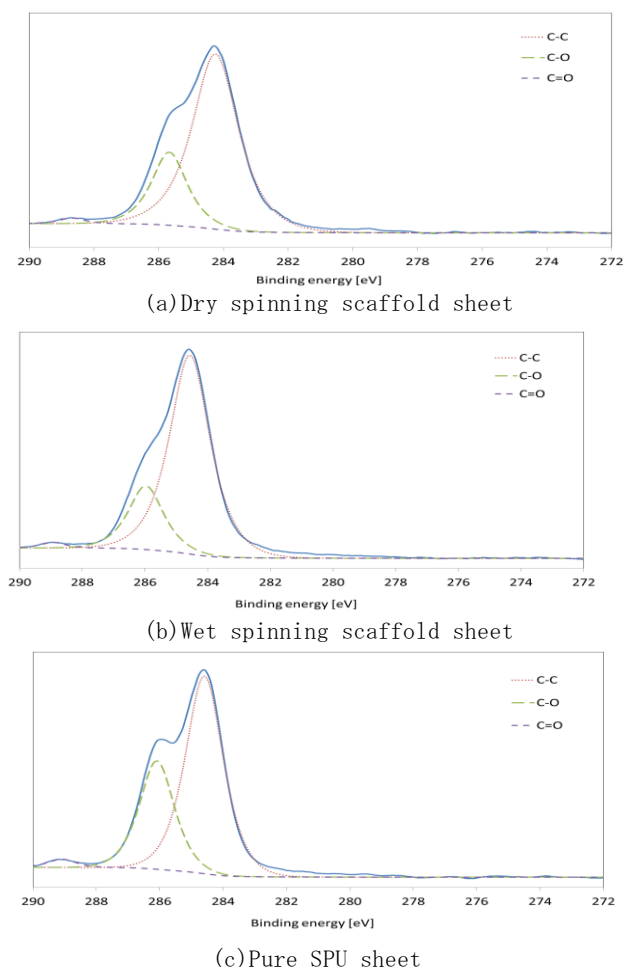
また、水分を過剰にしたスキャフォールドを作製し、通常のものと比較するため、エレクトロスピンニング時にターゲットに対して高分子溶液と液体を同時にスピニングすることで液体が浸潤した状態でスキャフォールドを作製することのできるウェットエレクトロスピンニング法 (以下ウェットスピニング)^[2]によりスキャフォールドシートを作製した。液体には生理食塩水を用い、液体側のシリンジには 13kV の電圧を印加し、液体を 0.25mL/min で吐出しスピニングを行った。

更に、比較対象として SPU 溶液を有機溶媒に不溶な容器内で乾燥させ、上記と同様に切り出した SPU シートを作製した。これらの試料に関して、XPS によるスキャフォールド表面の化学的結合状態と、FTIR 分析による SPU の基本骨格構造について分析を行い、スキャフォールド作製中の湿度の影響について検討した。

3. 結果及び考察

3-1.XPS 測定結果

ドライスピニングにより作製したスキャフォールド表面 XPS 分析の結果 (C_{1s} スペクトル) を Fig. 1 に示す。

Fig.1 XPS analysis (C_{1s} spectrum) of SPU scaffold sheet

XPS分析により C_{1s} スペクトル観測波形C-C, C-O, C=Oによって波形分離した。 C_{1s} スペクトルに対するC=O結合の強度比は、各湿度および、作製方法において大きな変化は見られなかったが、C-C結合及びC-O結合では、最大で13%ほどの変化が生じていた。特にC-O結合は、湿度を20%から45%へと変化させた際に、ドライスピニング法では、12.8%から19.8%、SPUシートでは24.0%から27.5%へと上昇した。更に、湿度を45%から70%へ湿度を上げた際には、C-O結合の強度比は減少した。一方、ウェットスピニングの際には、作製時の湿度が上昇するとともに、C-O結合の強度比が減少する傾向が見られた。このことから、空気中において水分が少ない状態及び多量の場合にはC-O結合が減少すると考えられる。これらの結果から、湿度及び作製法によって、スキャフォールドの表面状態は大きく変化するものと考えられる。

3-2. FTIR 測定結果

FTIRによる測定結果をFig. 2に示す。各湿度条件及び各作製法において、いずれも $1000\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 、 $1500\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 、 1700 cm^{-1} に、SPU特有のピークが表れていることが確認された。これらはそれぞれ、C-O伸縮、C-C伸縮、C=O伸縮による赤外吸収スペクトルのピークを示しており、XPS分析によるスペクトル解析と同様の結合が表れている。

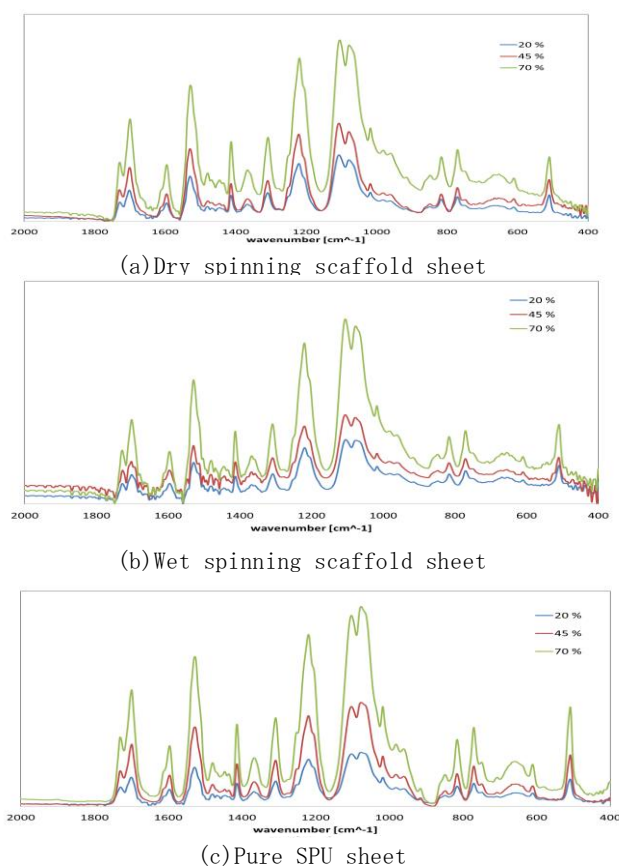


Fig.2 FTIR analysis of SPU scaffold sheet

これらのスペクトル波形を比較したところ、各湿度及び各製法において作製したスキャフォールドシート、SPUシート共に同様の位置にピークが表れており、FTIR分析において、スキャフォールドの骨格となる基本構造に変化は見られなかった。

4. 結論

本研究では、エレクトロスピニングにおける湿度環境と作製されたスキャフォールドの関係性について検討した。その結果、XPS分析では、空気中における水分量が微量及び過剰な場合はスキャフォールド中のC-O結合が減少していることが確認された。一方、IR分析では、赤外吸収のスペクトル位置に顕著な変化は見られず、スキャフォールド基本骨格は、湿度による影響を受けないものと考えられる。これらの結果から、スキャフォールドの作成環境として湿度を変化させることで、使用用途に応じて表面状態を変化させることが可能となることが考えられる。

5. 参考文献

- [1]野中 一洋, 粒子画像流速測定法を用いた培養面における細胞群の挙動解析, ライフサポート/the Society of Life Support Technology, 125-131, 2010
- [2] Ryotaro Hashizume et al, Morphological and mechanical characteristics of the reconstructed rat abdominal wall following use of a wet electrospun biodegradable polyurethane elastomer scaffold, Biomaterials 31, 2010, pp3253-3265