

4-ヒドロキシ桂皮酸からの生分解性ポリエステル合成と性質

人間環境科学研究科 環境情報学専攻 環境材料設計学

901633007 日榮 茂樹

【緒言】

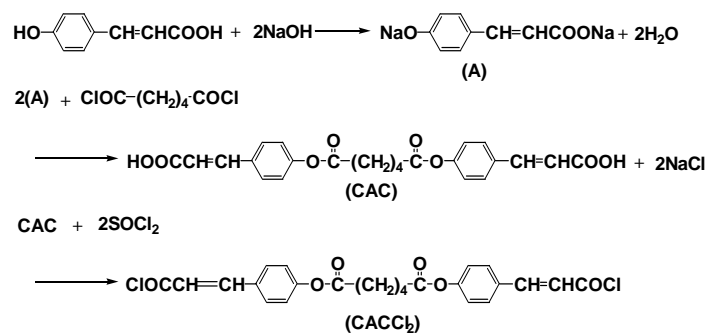
現在、生分解性ポリマーとしてポリ乳酸、ポリカプロラクトン、ポリブチレンサクシネート等が実用化されているが、これらは生分解されるという点を除けば高分子材料としての特徴は少ない。この生分解性ポリマーの利用範囲を広げるためには、新たな機能性を付与し、付加価値を高める必要がある。例えば、生分解性のハイドロゲル、エラストマー、高分子凝集剤等の開発は興味深い研究テーマである。

そこで本研究では4-ヒドロキシ桂皮酸、アジピン酸及び鎖長の異なるアルカンジオール又は種々の分子量のポリエチレングリコールから、UV光によって架橋し、新たな機能性の発現が期待される新規な高分子材料を合成することを目的とし、合成したポリマーの熱的性質、機械的性質、生分解性について検討した。更に、光架橋反応の詳細な検討を行い、架橋ポリマーの物性についても検討を加えた。

【合成】

1) モノマー合成

本研究で用いたモノマーの合成法をScheme 1に示す。4-ヒドロキシ桂皮酸のナトリウム塩にアジピン酸クロリドを加えることで4,4'-アジポイルジオキシ桂皮酸(CAC)を合成した。次に、CACを塩化チオニル中で還流加熱してCACCl₂を合成した。

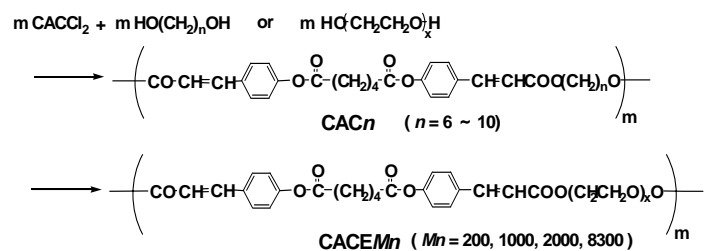


Scheme 1 Preparation of monomer

2) ポリマー合成

ホモポリマーの合成はScheme 2に示すように、CACCl₂、鎖長の異なるアルカンジオール又は種々の分子量のPEGをジフェニルエーテルに溶解し、窒素気流中180℃で2時間反応させることで行った。

コポリマーの合成は、CACCl₂にヘキサメチレングリコール(6G)及び種々の分子量のPEGを所定の割合で混合し、ホモポリマーと同じ実験条件下で行った。



Scheme 2 Preparation of polymers

【実験】

酵素分解性実験：メルトプレスフィルム(フィルム厚 = 0.12 ~ 0.18 mm)をpH 7.2のリン酸緩衝溶液中に漬させ、酵素を加え37℃の恒温槽中でインキュベートした。酵素は*Rh.delemar* lipase及び*Ps.Cepacia* lipaseの2種類を用いた。酵素分解性は重量損失と分子量低下から評価した。

光架橋実験 : 光源として高圧水銀ランプ (400 W) を用い、パイレックスフィルターを通して所定時間 UV 光を照射した。

ゲル収率測定 : UV 光を所定時間照射したメルトプレスフィルムをクロロホルム中に約半日浸漬させ、それを濾過、洗浄した後に得られたゲルの収量から算出した。

平衡膨潤度測定 : ゲルを蒸留水中に約一日浸漬させ、ゲルの乾燥重量 $W(\text{dry})$ と湿潤重量 $W(\text{swollen})$ から以下の式に従い算出した。

$$\text{平衡膨潤度} = [W(\text{swollen}) - W(\text{dry})] / W(\text{dry})$$

【結果と考察】

1) ホモポリマーに関する研究

本研究で合成したホモポリマーは、アルカンジオールを用いた系 (CAC6 - 10) では数平均分子量で約 20,000 程度のものが得られた。また、元素分析結果は理論値とよい一致を示した。PEG を用いた系 (CACE200 - 8300) では、アルカンジオールの系より高分子量のポリマーが得られ、数平均分子量は概ね用いた PEG の分子量に比例して増加することが判明した。ポリマーの構造は $^1\text{H-NMR}$ 及び FT-IR によって同定し、目的の生成物が得られたことが判明した。

Table 1 に示差走査熱量分析 (DSC) により測定したホモポリマーの熱的性質を示す。アルカンジオールを用いた系では 130 ~ 180 の高融点と 38 ~ 53% の高結晶性を示している。これに対して、PEG の系では、融点、ガラス転移温度共に顕著に低下している。また、CACE200 及び CACE1000 ではほとんど結晶化していないが、CACE2000 及び CACE8300 では 32 ~ 39% とより高い結晶性を示している。これは用いた PEG の鎖長が長く、PEG による結晶化が起こったためだと推定される。

Table 1 Thermal properties of polyesters.

Polymer code	T_g ()	T_{cc} ()	$T_m^{\text{a)}}$ ()	H_m (J/g)	$X_c^{\text{d)}}$ (%)
CAC6	35	- ^{b)}	180	41	53
CAC7	27	-	143	33	40
CAC8	34	-	169	43	49
CAC9	25	-	134	35	38
CAC10	31	-	160	49	50
CACE200	8	12	44,56 ^{c)}	16	7
CACE1000	-46	-	25	2	1
CACE2000	-58	-41	31	69	32
CACE8300	-70	-53	51	85	39

a) Determined by DSC. Temperature measured at a heating rate of 10 /min. b) Not detected. c) Two peaks were appeared. d) Crystallinity estimated by dividing the heat of fusion by theoretical values (77-79 J/g for CAC n varying by the number of n) or that of pure PEO (216 J/g).

Fig.1にCAC6とCACE200の酵素分解性実験の結果を示す。CAC6では*Rh.delemar* lipase 及び *Ps.Cepacia* lipase のどちらを用いた場合でも重量損失は観察されなかった。これは他のアルカンジオールの系でも同様の結果が得られた。これに対して、CACE200では*Rh.delemar* lipase を用いた場合、5日目で40%、*Ps.Cepacia* lipase を用いた場合では63%もの重量損失が観察された。これはCACE200ではCAC6に比べ結晶性が低いこと、またPEGが親水性であることに起因すると考えられる。

次に、ポリマーの光架橋性について検討した。代表例としてCAC6のUV照射時間に対する吸光度変化をFig.2に示す。図の280 nmのピークはCAC6中のシナモイル基に起因し、UV照射時間と共に吸光度が減少しており、時間と共に二重結合が消失することがわかる。また、他のポリマーについても同様の結果が得られた。このことから、本研究で合成したポリマーはUV光を照射することで光二量化反応が起こり、架橋が進行することが推測できる。

架橋によって不溶化させた水溶性高分子は一般にハイドロゲルとなり、高吸水性材料として利用されている。本研究では、水溶性高分子であるCACE(1000 - 8300)を光架橋により不溶化させ、そのゲル収率及び平衡膨潤度の経時変化を示す。ゲル収率はUV照射20 minで90%以上に達した。逆に平衡膨潤度はUV照射5 minで6.8であり、その後は減少している。これは架橋度が高いと、鎖同士が多くの架橋点で結合するために溶媒をポリマー鎖中に取り込みにくくなったためだと考えられる。

以上の結果から、アルカンジオールの系では高融点、高結晶性であるが、この実験条件下では酵素分解性を示さなかった。一方、PEGの系では融点は著しく低下したが、優れた酵素分解性を示し、光架橋によってハイドロゲルを生成することが判明した。

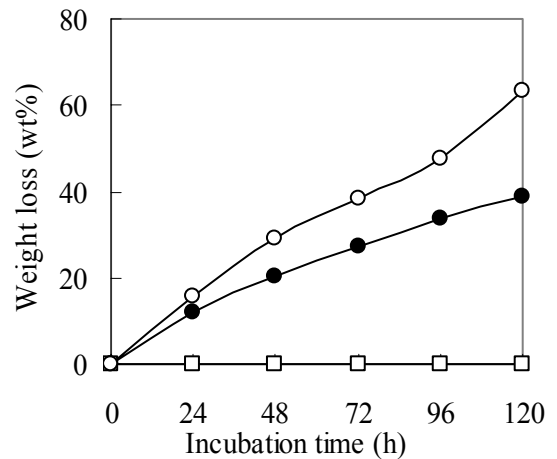


Fig.1 Enzymatic degradation of CAC6 and CACE200 films. (○) CACE200 with *Ps.Cepacia* lipase, (●) CACE200 with *Rh.delemer* lipase, (□) CAC6 with *Ps.Cepacia* lipase

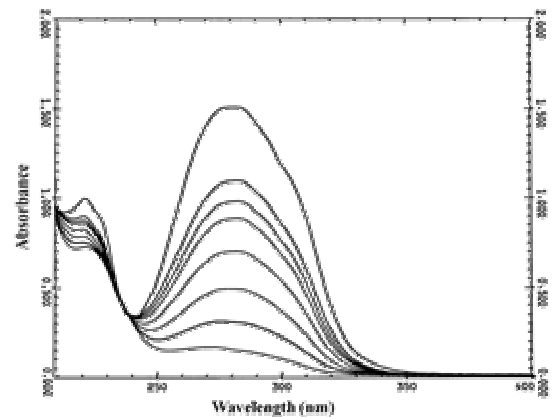


Fig.2 Change of absorbance of CAC6. Irradiated for 0, 20, 40, 60, 120, 240, 480, 960 sec.

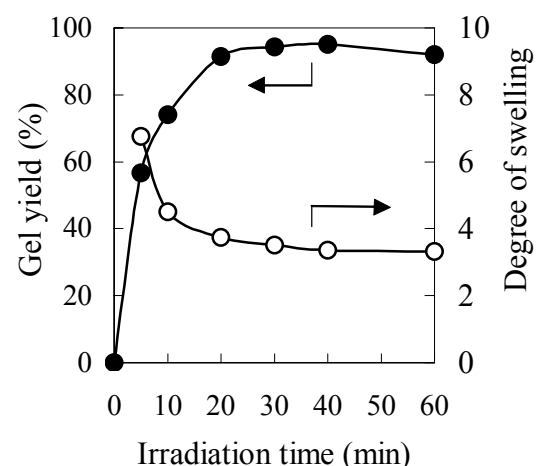


Fig.3 Gel yield and degree of swelling of CACE2000 film as a function of irradiation time.

2) コポリマーに関する研究

ホモポリマーに関する実験結果から、アルカンジオールの系では高融点を示したが、酵素分解されにくく、PEGの系では優れた酵素分解性を示したが、融点が顕著に低下した。そこで、高融点と酵素分解性を合わせ持つコポリマーを合成することを目的とし、CAC6にPEGを共重合させ、その物性について検討した。

コポリマーのDSC測定の結果から、CAC6に起因した融点とPEGに起因した融点が観察された。また、CAC6に起因した融点及び融解エンタルピーは用いたPEGの分子量及び含量の増加と共に減少し、CAC6微結晶の成長が、長いPEG鎖により阻害されることがわかった。

Fig.4にCACE2000(50/50)、CACE8300(90/10)、CACE8300(80/20)の酵素分解性実験の結果を示す。CACE8300(80/20)では1日で68%の重量損失を示し、CACE2000(50/50)、CACE8300(90/10)では分解18日間でそれぞれ60%、50%の重量損失が観察された。これ以外のコポリマーでは30日間の酵素分解実験において重量損失は観察されなかったが、分解実験後の分子量測定では全てのコポリマーで分子量が低下し、その分子量低下率はPEG含量に比例して高くなった。これらの結果から、コポリマーではPEG含量が増加するほど酵素分解速度が速いことがわかった。また、コポリマーの分解生成物を同定した結果、コポリマーは酵素によりモノマーへと分解されることがわかった。

次に、代表例としてCAC6及びCACE2000の系の機械的性質をTable 2に示す。コポリマーではPEGを含まないCAC6と比較して強度、ヤング率は低下するが伸度は大幅に増加している。また、CACE2000(50/50)では1040%もの高い伸度を示した。次に、CACE2000(50/50)を3分間光架橋することによって、エラストマー的性質を示すことがわかった。また3分間光架橋させたCACE2000(50/50)は未架橋のCACE2000(50/50)と同程度の酵素分解性を示した。

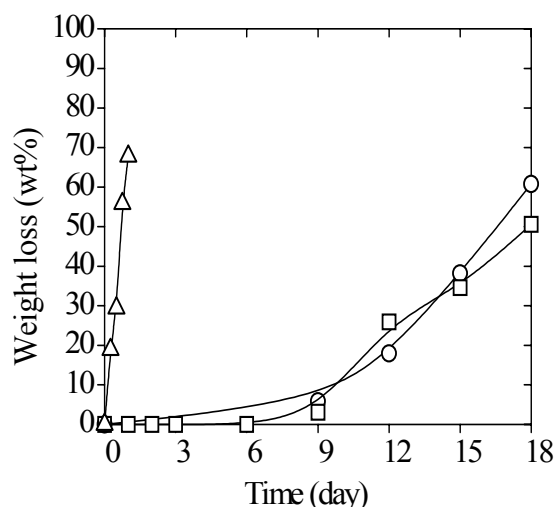


Fig.4 Enzymatic degradation of copolymers with *Ps.Cepacia* lipase. (○) CACE2000(50/50), (□) CACE8300(90/10), (△) CACE8300(80/20)

Table 2 Mechanical properties of copolymers before irradiation.

Polymer Code	Tensile Strength (at break) (MPa)	Elongation (at break) (%)	Tensile Modulus (MPa)
CAC6	16	8	500
CACE2000(90/10)	12	390	92
CACE2000(70/30)	1.9	160	4.2
CACE2000(50/50)	2.4	1040	5.6