

卒業論文要旨  
リシンからの生分解性ポリエーテルウレタンハイドロゲルの調製

(材料設計)平井 みどり

### 1. 緒言

現在、生分解性ハイドロゲルは、医療分野、日用品分野、農業分野など多くの分野で利用されている。ポリオールとイソシアナートから合成されるポリウレタンハイドロゲルは、生体適合性があり、また、広範囲の機械的性質を有するために医療分野での利用が期待されている。しかし、加水分解によって毒性を有するアミンを生成することが問題である。そこで本研究では加水分解で生体に安全なアミンになるリシンをベースとしたリシントリイソシアナート(以下 LTI)とポリエチレングリコール(以下 PEG)からポリエーテルウレタンハイドロゲルを合成し、膨潤度、機械的性質、熱的性質及び加水分解性に及ぼす PEG の分子量の影響を検討した。

### 2. 実験

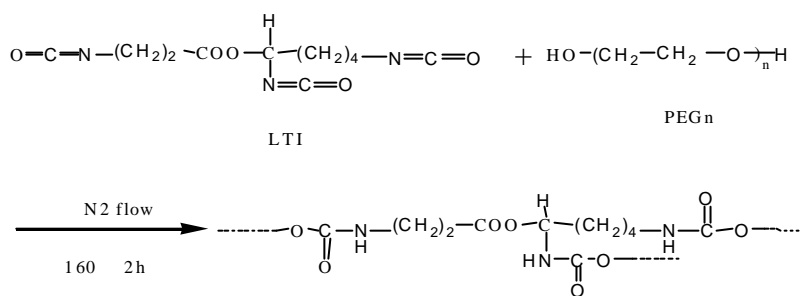
#### 2 - 1 合成

ポリエーテルウレタンの合成経路を Scheme1 に示す。

LTI と PEG を 2:3 のモル比で混合し、N<sub>2</sub> 気流下、130 ~ 140

の温度でゲル化する直前まで加熱重合してプ

レポリマーを調製し、次に、160 で所定時間硬化させ、厚さ約 200 μm のフィルムを得た。



#### 2 - 2 キャラクターゼーション

・反応度：FT-IR を用いてフィルムの赤外吸収スペクトルを測定し、PEG の OH 基に起因する吸収強度と CH<sub>2</sub> 基に起因する吸収強度の比から算出した。

・ゲル含有率と膨潤度

ゲル含有率と膨潤度は次の式で計算した。

$$GC = 100 - \{(W_0 - W_d) \times 100 / W_0\} \quad [\%] \quad SR = W_s / W_d$$

(GC:ゲル含有率, SR:膨潤度, W<sub>0</sub>:浸漬前のフィルム重量, W<sub>s</sub>:膨潤ゲルの重量, W<sub>d</sub>:乾燥後のゲルの重量)

・機械的性質：引張試験機を用いて初期弾性率、引張強度及び破断伸度を測定した。

#### 2 - 3 加水分解実験

約 0.2 × 10 × 10 mm のフィルムを pH10.2、pH7.2 及び pH4.01 のリン酸緩衝溶液に浸漬し、37 で所定時間分解させフィルムの重量損失から加水分解性を評価した。

### 3. 結果と考察

PEG600 を用いて、反応時間、反応温度及び LTI と PEG の混合モル比を変えて、ゲル含有率が最大を示す重合条件を検討した。その結果、重合条件を 2 h、160 °C、LTI と PEG のモル比 2.2 : 3 の時にゲル含有率が最大を示すことが判明した。

この条件で調製したフィルムの反応度、ゲル含有率、膨潤度、初期弾性率、引張強度及び破断伸度を Table1 に示す。PEG の分子量増加に伴い反応度の低下、ゲル含有率の減少、膨潤度の増加、初期弾性率と引張強度の低下が観察された。これは分子量増加による架橋密度の減少が原因と考えられる。

Table1  $D_R$ , gel contents, swelling ratio and tensile properties of poly(ether-urethane) network polymers

Polymer Code	$D_R$ (%)	GC (%)	SR	Tensile Modulus (MPa)	Tensile Strength (Mpa)	Elongation (%)
PEG200/LTI	81	95	1.4	6.2	2.5	39
PEG400/LTI	75	88	2.4	3.8	1.2	39
PEG600/LTI	70	80	3.9	3.7	1.1	37
PEG1000/LTI	65	82	7.1	2.9	1.0	36
PEG2000/LTI	63	81	8.1	2.6	0.9	35
PEG3000/LTI	63	81	9.2	2.4	0.8	33

各フィルムを pH7.2 のリン酸緩衝溶液で加水分解した結果を Fig.1 に、また、加水分解に及ぼす pH の影響を検討した結果を Fig. 2 に示す。Fig.1 から PEG の分子量が増加するにつれ重量損失が増加した。これは PEG の分子量の増加とともに架橋密度が小さくなることが原因として考えられる。また Fig.2 からリン酸緩衝溶液の pH を高くすると分解速度が速くなり、特に pH10.2 の緩衝溶液で顕著であった。

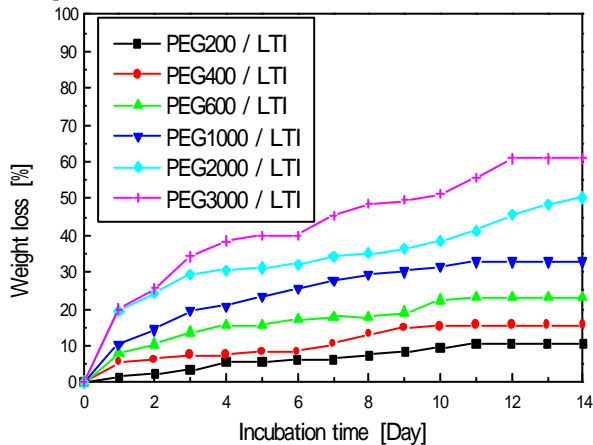


Fig1 Weight loss of samples against time in a phosphate buffer solution (pH7.2) at 37 °C

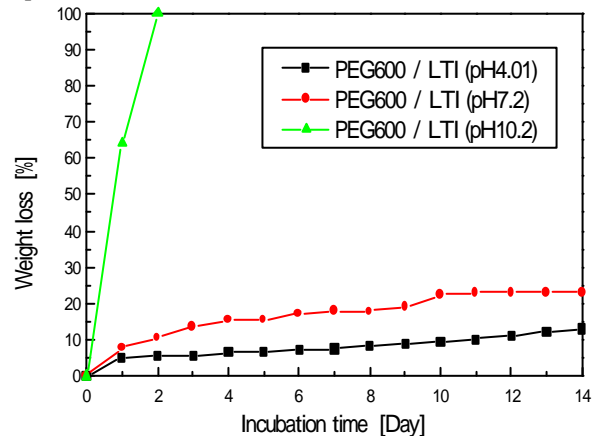


Fig2 Weight loss of PEG600/LTI in a phosphate buffer solution (pH4.01, 7.2, 10.2) at 37 °C

加水分解によって毒性がなく、生体内で代謝される物質のみを生成する生分解性ポリエーテルウレタンネットワークポリマーは薬物担体などの医療分野に有望であると考えられるが、機械的性質の向上など今後さらなる検討が必要である。