

## 形状記憶特性を有する生分解性マルチブロックコポリマーの合成と性質

(材料設計) 北島 偉誉

### ．序論

近年、生分解性を付与されたプラスチックが環境分野や医療用分野で利用されるようになってきている。現在、医療分野で形状記憶合金は様々な用途に使用されているが、機械的性質が制限され、また非分解性である。そこで、広範囲な機械的性質を示す生分解性の形状記憶ポリマーの開発が待たれる。

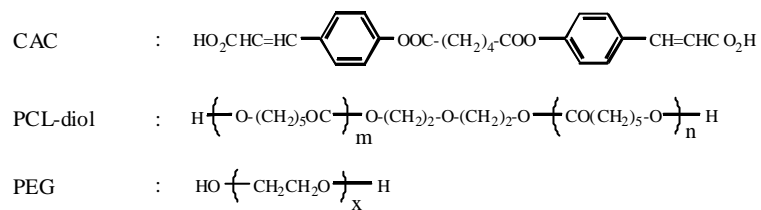
本研究では、4,4-アジポイルジオキシジ桂皮酸(CAC)、ポリ(ε-カプロラクトン)ジオール(PCL-diol)、ポリエチレングリコール(PEG)から、マルチブロック共重合体を合成し、そのキャラクタリゼーションを行なうとともに、共重合組成や架橋密度が形状記憶特性や生分解性に及ぼす影響を検討した。

### ．実験

#### (1)重合

本研究で用いた感光性鎖延長剤(CAC)、PCL-diol、PEG の化学構造式を Fig.1 に示す。

PCL-diol : PEG のモル比を変化させた混合物と、この混合物と等モルの CAC の酸クロリドをジフェニルエーテルに溶解させ、窒素気流下、180 ℃ で 2



時間反応させて調製した。

Fig1. Chemical structure of monomers

#### (2)光架橋

光源として高圧水銀ランプ(400W)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。

#### (3)キャラクタリゼーション

ゲルろ過クロマトグラフィー(GPC)、示差走査熱量分析(DSC)、引張試験を行った。

#### (4)形状記憶特性

50 ℃ でサンプルを 200 % 延伸した。その状態を 5 分間保ち、20 ℃ まで冷却した。20 分後に応力を取り除き 2 時間後に固定率( $R_f$ )を測定した。再び 50 ℃ に加熱して、その回復率( $R_r$ )を測定した。このサイクルを 3 回繰り返した。

#### (5)分解実験

メルトプレスフィルムを pH7.2 のリン酸緩衝液中に浸漬させ、37 ℃ の恒温槽中で所定時間インキュベートした。重量損失から分解性を評価した。

## 結果と考察

PCL/PEG マルチブロック共重合体の数平均分子量は 20400~30900、分子量分布は約 1.6 であった。

メルトクエンチした試料の DSC の測定結果より、ガラス転移温度は -64 付近にあり、融点は 37~44 であった。PCL が 50 mol% の共重合体では PEG と PCL の起因する融解ピークが観察され、相分離していることが示唆される。

光照射時間と共に 283 nm 付近のシナモイル基の吸光度が減少したことから、共重合体は光照射時間と共に二重結合が減少し、光二量化反応が進行することが確認された。

共重合体のメルトプレスフィルムを光架橋させた。Fig.2 に代表例として PCL/PEG[75/25] の光照射時間に対するゲル収率、膨潤度の経時変化を示す。照射時間が長くなるほどゲル収率は高くなり、1 時間の照射で約 90 % のゲルが得られ、一方膨潤度は低下した。

光硬化前後でフィルムの機械的性質について検討した。光硬化前の共重合体組成の影響を検討したところ、伸度は PEG 含量の増加に伴い 910 % から 19 % まで

顕著に低下した。また、全てのフィルムで明瞭な降伏点が観察された。PCL/PEG[75/25] フィルムについて光架橋時間の影響を検討したところ、室温で架橋時間の増加と共に、強度、伸度、初期弾性率が低下する傾向を示した。また、50 では強度と初期弾性率が顕著に低下した。

形状記憶試験では、PCL/PEG[75/25] フィルムに光照射を 5 分間 (ゲル収率 31 %)、10 分間 (56 %) 行ない、その固定率 ( $R_f$ )、回復率 ( $R_r$ ) を測定した。20 分間以上照射を行なった場合は伸度が 200 % より低いいため、5 分間と 10 分間照射のサンプルを使用した。その結果、10 分間の照射フィルムではサイクル数に依存

せず  $R_f = 97 %$ 、 $R_r = 88 %$  であり、比較的優れた形状記憶効果を示した。5 分間照射のフィルムについては現在検討中である。

共重合体の組成比と光照射時間がフィルムの分解性に及ぼす影響を検討した。リン酸緩衝液に浸漬した共重合体フィルムの重量損失の時間変化を Fig.3 に示す。PEG 含量が高いほど、また光照射時間が短いほど分解速度が速いことがわかった。

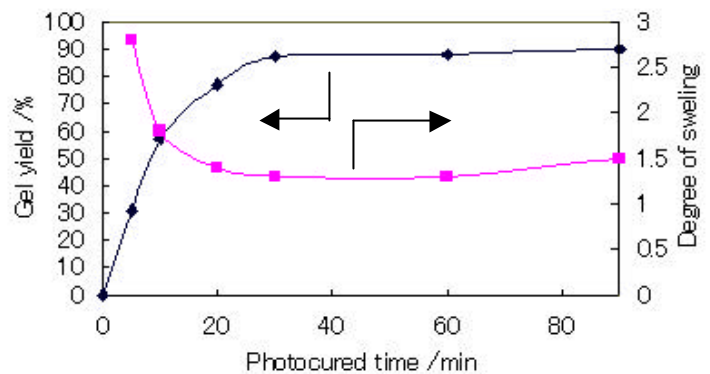


Fig.2 Gel yield and degree of swelling of PCL/PEG[75/25] film as a function of photocured time

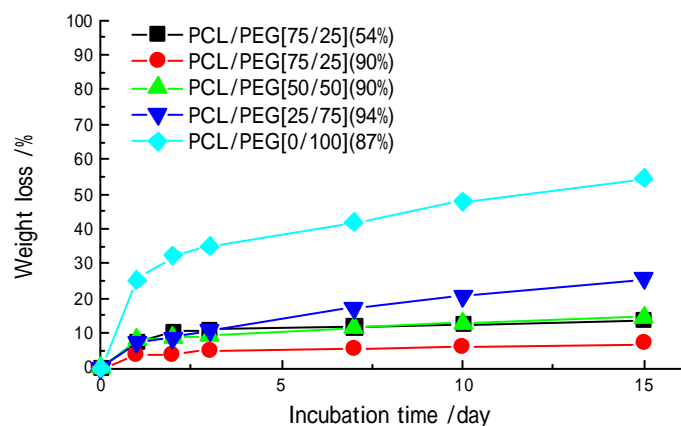


Fig.3 Weight loss of polymer films against time in a phosphate buffer solution (pH 7.2) at 37