

光架橋可能な生分解性ポリブチレンサクシネート ポリ(ε-カプロラクトン)マルチブロックコポリマーの合成と性質

(材料設計) 前田 優作

I. 序論

近年、形状記憶合金は医療分野でインプラントなど様々な用途に使用されている。しかし、形状記憶合金には機械的性質が制限されるとともに生体適合性にも問題がある。このような背景から形状記憶合金の代替として、多様な目的に応じた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期待されている。

本研究では、感光性の鎖延長剤である4,4'-アジポイルジオキシジ桂皮酸(CAC)とポリ(ε-カプロラクトン)ジオール(PCL-diol, MW = 2000 g/mol)、ポリブチレンサクシネートジオール(PBS-diol, MW = 2000 g/mol)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。

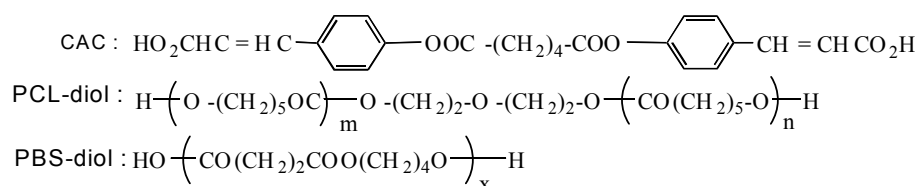


Figure 1. Chemical structures of CAC and macrodiols

II. 実験

(1) 重合

本研究で用いたCAC、PCL-diol、PBS-diolの化学構造式をFig. 1に示す。マルチブロック共重合体は所定のモル比のPCL-diolとPBS-diol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 °Cで2 時間反応させて合成した。

(2) 光架橋

試料を石英セルにキャストしたフィルムを高圧水銀ランプ(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光を室温で照射した。

(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 °Cでメルトプレスフィルムを100 %延伸した後その状態を5 分間保ち、20 °C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 °Cに加熱して、30 分後その回復率(R_r)を測定した。このサイクルを3 回繰り返した。

(5) 酵素分解

メルトプレスフィルムを、加水分解酵素*Ps. Cepacia* lipase 2 mgを加えたリン酸緩衝溶液(pH 7.2)10 mlに浸漬し、37 °Cで所定時間分解させて、重量損失から生分解性を評価した。

III. 結果と考察

得られたポリマーの数平均分子量は17,700～41,800 (PEO換算)であった。

メルトクエンチした試料のDSC測定を行った。ガラス転移温度は-64～-34 °Cの範囲でPBS含量が増加するにつれ単調に上昇した。このことから、無定形領域においてはPBSセグメントとPCLセグメントが相容していることが示唆された。一方、PBS/PCL[25/75]では37、97 °Cに2つの融解ピークが観察され、PBS/PCL[25/75]の結晶領域においてはPBSセグメントとPCLセグメントのマイクロ相分離が起きていることが推定された。

光照射時間とともに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とも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 (Fig. 2)。共重合体のフィルムを光架橋させた場合、照射時間が長くなるとともにゲル含量は高くなり、2時間の照射で約90%のゲル含量に達した。

光架橋前後でフィルムの機械的性質について検討した。光架橋前の全てのフィルムで明瞭な降伏点が観察された。光架橋後のPBS/PCL[25/75]フィルムは50 °Cにおいて降伏点が消失し、エラストマーの性質を示した (Fig. 3)。

形状記憶試験では、PBS/PCL[25/75]フィルムのゲル含量44%及び、80%のサンプルを使用し、その固定率 (R_f) と回復率 (R_r) を測定した。その結果、ゲル含量44%のフィルムでは $R_f = 70\%$ 、 $R_r = 63\%$ 、ゲル含量80%のフィルムでは $R_f = 68\%$ 、 $R_r = 65\%$ であった。 R_f 、 R_r に及ぼすゲル含量の影響は観察されなかった。 R_f 、 R_r ともに既報の¹⁾

PEG/PCL[25/75] (ゲル含量56%、 $R_f = 97\%$ 、 $R_r = 86\%$) よりも小さく、PBS/PCL ($\Delta H_m = 25$ j/g) の結晶性がPEG/PCL ($\Delta H_m = 67$ j/g) よりも低いことが原因の一つに挙げられる。

加水分解酵素 *Ps. Cepacia* lipase が未架橋のフィルムの分解性に及ぼす影響を検討した結果、PCL含量が高いほど分解速度が速いことがわかった (Fig. 4)。光架橋後のフィルムの分解性については現在検討中である。

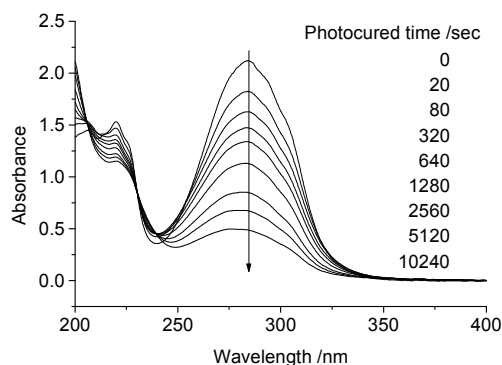


Figure 2. Changes of the UV/vis spectra of PBS/PCL[50/50]

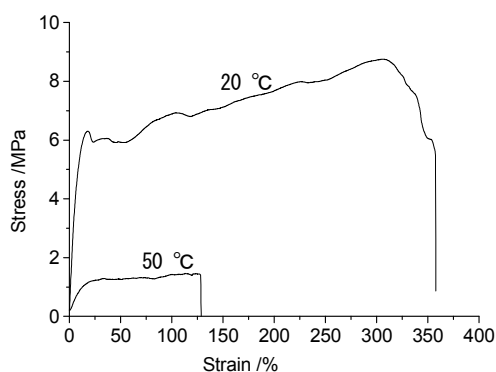


Figure 3. Stress-strain curves of PBS/PCL[25/75] film (gel content 80%) at 20 °C and 50 °C

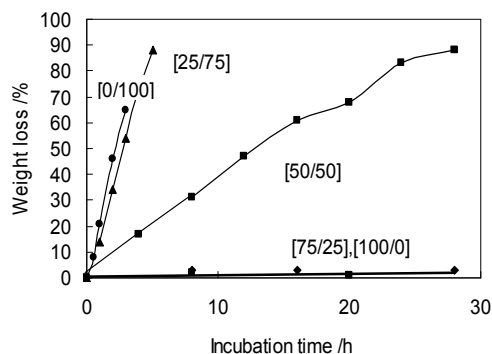


Figure 4. Enzymatic degradation (*Ps. cepacia* lipase) of copolymer films before photocuring

参考文献

- 1) M. Nagata, I. Kitazima, *Colloid Polym. Sci.*, **284**, 380 (2006)