

平成20年度 福井大学工学研究科予算重点配分研究の研究成果の概要

生体適合性の高い環境適合型機能性高分子材料の開発

研究代表者 工学研究科生物応用化学専攻 前田史郎

【はじめに】石油由来プラスチック廃棄物の環境への影響、原料である石油の枯渇や地球温暖化が世界的な問題となっている。そのため、環境への負荷が小さく、石油を原料としな

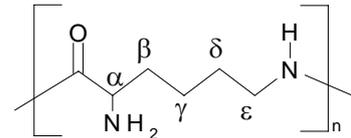


図1. ポリ(ε-L-リジン)の構造

い高分子の開発が盛んに行われている。また、セルロース系バイオマスからの材料資源の生産が注目されており、得られたグルコースを微生物変換の際の栄養源として利用して機能性高分子を生産する研究が進められている。微生物由来生分解性高分子ポリ(ε-L-リジン)(ε-PL)[1]は、このような観点からも環境に負荷を与えない材料として実用化が期待されているバイオポリマーである。ε-PLは必須アミノ酸であるL-リジンの側鎖ε位のアミノ基とα位のカルボキシル基がアミド結合により高分子化した直鎖状の高分子化合物であり、天然に存在することが知られているただ2つのポリ(アミノ酸)の一つである。図1にε-PLの化学構造を示す。また、水溶性、抗菌性、凝集・吸水性など多様で有用な性質を持っている。必須アミノ酸のホモポリマーであり安全性が高く、現在食品添加物として用いられている。このように、ポリε-PLは地球環境的な視点からも”人と地球にやさしい環境低負荷材料“であり、生体適合性の高い環境適応型新規機能性高分子材料を開発することを目標としている。

ε-PLは結晶性高分子であり、結晶化度は約63%である。しかし、平均重合度が32と小さいうえに吸湿性が高く、ε-PL単独で利用することは適当ではない[2]。そこで、ポリ乳酸(PLLA)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ポリ(γ-グルタミン酸)(PGA)、ポリビニルアルコール(PVA)などの生分解性高分子やポリ(アクリル酸)(PAA)などの合成高分子とブレンドすることによってε-PLの性質を改善するとともに新規特性を持つ新規機能性材料の開発を目指している[3]。CMCは増粘多糖類として食品添加物に広く用いられている天然セルロース由来の生分解性高分子である。ここでは、主としてε-PLとCMCの高分子ブレンド(ε-PL/CMC)の研究結果の要点を報告する。

【実験】固体高分解能 ^{13}C および ^{15}N CP/MAS NMR スペクトルは Chemagnetics CMX Infinity 300 を用いて、室温で測定した。 ϵ -PL と CMC を、それぞれ別々に蒸留水に溶解させ、1時間攪拌した後、 ϵ -PL と CMC の水溶液を混合しさらに1時間攪拌した。テフロン製シャーレに混合水溶液をキャストし4日間自然乾燥させた後、3日間減圧乾燥して、図2に示すような透



図2. ϵ -PL/CMC ブレンドフィルムの写真

明で柔らかいブレンドフィルムを得た。

【結果と議論】 ϵ -PL/CMC ブレンドフィルムの ^{13}C 固体 NMR スペクトルを図3に示す。図3b)-d)に示すように、 ϵ -PL 部分の脂肪族炭素部分が ϵ -PL 粉末に比べて線幅がひろくなり、かつ高磁場シフトしていることから、 ϵ -PL 部分は非晶構造を取っていると考えられる。相溶性を評価するために $T_{1\rho}^H$ を測定したところ、 ϵ -PL/CMC = 2/1 ブレンドフィルムの $T_{1\rho}^H$ 値はほぼ均一であり、 ϵ -PL と

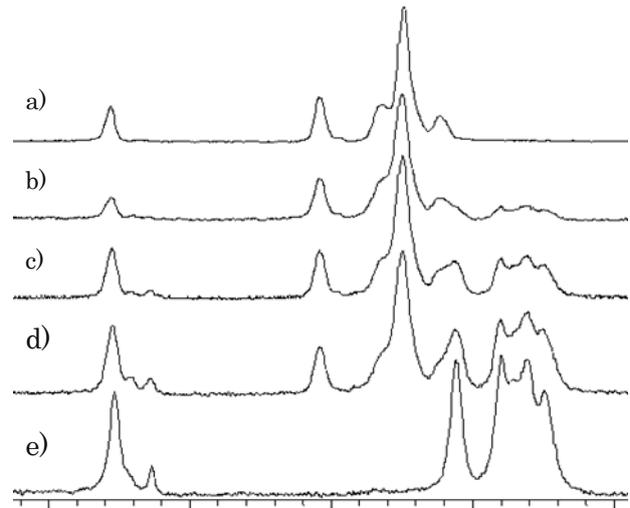


図3. ^{13}C 固体 NMR スペクトル(a) CMC, (b) ϵ -PL/CMC(1/2), (c) ϵ -PL/CMC(1/1), (d) ϵ -PL/CMC(2/1), (e) ϵ -PL

CMC のホモポリマーの値の間であった。このことから、 ϵ -PL と CMC は 2-5nm のスケールで相溶していると考えられる。 ϵ -PL と CMC 間の分子間相互作用の詳細については現在検討中である。

【引用文献】

- [1] 前田史郎, 森貴志, 国本浩喜, 佐々木千鶴, 高分子加工, **52**(11), 516-522(2003).
- [2] S. Maeda, K. Kunimoto, C. Sasaki, A. Kuwae, K. Hanai, *J. Mol. Struct.* **655** (1), 149(2003).
- [3] S. Maeda, Y. Fujiwara, K. Kato, and K. Kunimoto, *Polym. Preprints* (Am. Chem. Soc., Div. of Polym. Chem.), **49**(1), 730-731 (2008).