

## N-2

## 鎖長の異なる生分解性ポリマーグラフト化バクテリアセルロースゲルの調製

### Preparation of Biodegradable Polymer-Grafted Bacterial Cellulose Gels with Different Chain Lengths

○吉田匠<sup>1</sup>, 星徹<sup>2</sup>, 青柳隆夫<sup>2</sup>\*Takumi Yoshida<sup>1</sup>, Toru Hoshi<sup>2</sup>, Takao Aoyagi<sup>2</sup>

Abstract: In this study, ring-opening polymerization (ROP) of  $\epsilon$ -caprolactone ( $\epsilon$ -CL) was carried out using hydroxyl groups of bacterial cellulose. It was revealed that diphenyl phosphate (DPP) catalyzed so effectively the graft polymerization at even room temperature. The grafted substrates were characterized via Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Differential scanning calorimetry (DSC). These results indicated a successful grafting of poly ( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) from the bacterial cellulose surfaces. The amount of grafted polymers could be controlled by the ratio of added free initiator to monomer. Since polymerization of PCL with DPP achieved a low polydispersity index, the substrate would show sensitive thermo-response property.

## 1. 緒言

バクテリアセルロース(BC)ゲルとは酢酸菌などの微生物から作られるセルロースで構成されており、生体適合性、生分解性を有する。また、分子内の水酸基により分子間での水素結合が形成され、緻密な3次元網目構造を有するため高強度である。

BCゲルには豊富に水酸基が存在することから様々な官能基の修飾が行われている。本研究では、水酸基を開始点として重合が進行する Poly- $\epsilon$ -caprolactone (PCL)のグラフト重合に着目した。PCLは融点約60℃の半結晶性高分子であり、生分解性、生体適合性を有する。PCLは融点以上の温度では単体での利用が困難であるため、BCゲルへのグラフト化により更なる機能化が見込まれる。応用例の一つに、当グループで調製に成功した中空球状BC(HSBC)ゲル<sup>1)</sup>へのPCLグラフト化を行うことで、内包薬剤をPCLの結晶融解によって放出制御できると考えられる。

HSBCゲルは、成型加工が困難なBCゲルを特殊な鋳型を用いることなく、オイル中で球状を保持した培養液滴を用いて酢酸菌を培養することで得られる。展望として、BCゲルを用いた新規薬剤カプセルや再生利用可能な触媒担持体への応用が考えられる。

PCLの重合に用いる触媒として、室温下でリング開環重合が可能である Diphenyl Phosphate (DPP)が知られている。DPPを用いることで容易に分散度が低く、分子量が制御されたPCL鎖によるグラフト化が期待される。本研究では分子量制御されたPCLグラフト化BCゲルの調製と異なる分子量のPCLがグラフトされたBCゲルの融点変化を調査する。

## 2. 実験操作

## 2.1 仕込みモノマー量によるポリマーの鎖長制御

Ar 雰囲気下で 1-Pyrenebutanol (PB)と Diphenyl phosphate (DPP)を、水素化カルシウムを用いて脱水後蒸留した Toluene に溶解させた後、 $\epsilon$ -Caprolactone ( $\epsilon$ -CL)を加え室温、Ar 雰囲気下で反応させた。1時間ごとに分取を行い、反応溶液を Triethylamine (TEA)により重合を停止させ、混合溶媒 (ヘキサン:酢酸エチル=9:1)で再沈殿精製を行った。冷却後、吸引ろ過により精製物を回収し減圧乾燥を行った。

## 2.2 バルク BC ゲルの調製

メタノールに溶媒置換した BCゲルを超臨界二酸化炭素(scCO<sub>2</sub>)により溶媒抽出(乾燥)を行い、重量測定を行った。その後、減圧下で $\epsilon$ -CLを含浸させたものと、乾燥後メタノールに含浸させ Toluene 置換した BCゲルの2種類を調製した。

## 2.3 バルク BC ゲルへの PCL グラフト化

Ar 雰囲気下で 2.2 より調製した BCゲル(約 1.0×1.0×1.0 cm)と  $\epsilon$ -CL を、水素化カルシウムを用いて脱水後蒸留した Toluene に 24 時間浸漬させた後、DPP を加え室温、Ar 雰囲気下で反応させた。反応終了後、反応溶液は TEA により重合を停止させ、混合溶媒 (ヘキサン : 酢酸エチル=9 : 1)で再沈殿精製を行った。冷却後、吸引ろ過により精製物を回収し減圧乾燥を行った。BCゲルはクロロホルム中で攪拌し、洗浄を行った。5日間の洗浄後、メタノールに置換し超臨

1 : 日大理工・院(前)・応化 2 ; 日大理工・教員・応化

界二酸化炭素を用いた溶媒抽出により試料を乾燥状態にした。

### 3. 結果

#### 3.1 仕込みモノマー量によるポリマーの鎖長制御

Fig.1 より、反応時間の経過による分子量の増加が見られたことから、反応時間を変えることによる分子量制御が示唆された。また、反応時間 24 時間では極端な分散度の上昇が起こった。これは、PCL の重合が進行しモノマー濃度が低下することにより、重合反応速度に比べ、PCL のエステル交換反応の反応速度が上回るためだと考えられる<sup>[2]</sup>。そのため、モノマー濃度を高めることにより、エステル交換反応が起こらず、分散度を低下させられると考えられる。

Table 1 より、Run 1 と Run 3 を比較すると、モノマー濃度を高めることにより Run 3 は分子量の増加、分散度の低下が確認された。さらに、モノマーと開始剤の比 (M/I) を変えることにより、PCL の高分子量化を試みた。Run 4 と Run 5 より、時間による分子量の増加と共に分散度の極端な上昇は見られなかった。よって、M/I を変化させることにより分散度が極めて低い状態での高分子量化に成功した。

#### 3.2 バルク BC ゲルへの PCL グラフト化

Table 2 において、Toluene 置換 BC ゲルを用いた方が、グラフト重合による重量増加が大きい。Toluene は ε-CL と比較して、粘度が低いため BC ゲル内部への重合溶液の浸透拡散が速くなり、均一に全体の重合が進行したことで重量増加率が上昇したと考えられる。

実験 2.1 の条件を用いてバルク BC ゲルへの PCL のグラフト化を行った。Run 1 の条件を短鎖条件(Short chain condition), Run 5 の条件を長鎖条件(Long chain condition)として BC ゲルへの PCL グラフト化を行った。Fig.2 に ATR-IR スペクトルを示す。短鎖および長鎖条件共に、BC 由来のヒドロキシ基の吸収が 3348 cm<sup>-1</sup>に、また PCL のエステル由来の C=O 結合に強く現れる 1722 cm<sup>-1</sup>の確認できたため、BC ゲルへの PCL グラフト化を確認した。また、短鎖条件と比較し長鎖条件では C=O 結合の吸収がより強く出現したため、異なる分子量の PCL がグラフト化したと示唆された。

Fig.3 において、長鎖条件で得られた PCL グラフト化 BC ゲルは、BC ゲル単体では出現しない結晶融解ピークが 58.9 °C に出現した。またグラフトされた PCL は片末端が固定化されているため、結晶融解ピークが PCL 単体と比較して低温へのシフトとブロード化した<sup>[3]</sup>。以上のことより、BC ゲルへの PCL グラフト化を確認した。

### 4. 参考文献

- [1] T.Hoshi, *et al.*, *Heliyon*, **4**, e00873 (2018)
- [2] K.Makiguchi, *et al.*, *Macromolecules*, **44**(7), 1999-2005 (2011)
- [3] Y.Kida, *et al.*, *SciFed Journal of Polymer Science*, **2**, 1000011 (2018)

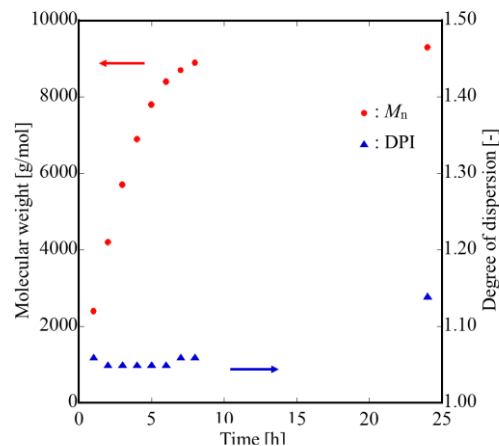


Fig. 1 Dependency of polymerization time on molecular weight and degree of dispersion.

Table 1 Results of graft polymerization.

Run	Time [h]	M/I [-]	Conversion [%]	Mn [g/mol]	DPI [-]
1	7	62.5	91.9	8.7 × 10 <sup>3</sup>	1.06
2	24	62.5	98.5	9.3 × 10 <sup>3</sup>	1.15
3	7	100	77.0	11.0 × 10 <sup>3</sup>	1.04
4	7	200	36.1	12.7 × 10 <sup>3</sup>	1.07
5	24	200	94.0	34.5 × 10 <sup>3</sup>	1.09

Table 2 Effect of solvent on polymerization.

Run	Weight before grafting [mg]	Weight after grafting [mg]	Mass gain [%]	Substitution solvent
6	5.9	12.0	103.4	ε-CL
7	2.7	5.3	96.2	
8	7.7	19.3	150.6	Toluene
9	5.7	15.0	163.2	

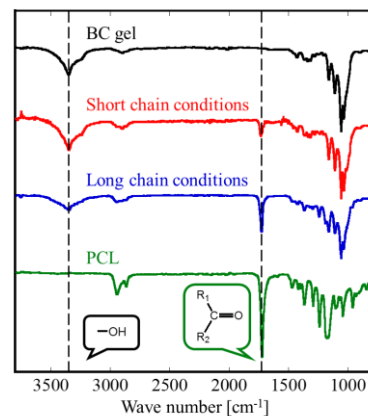


Fig.2 ATR-IR spectra of BC,PCL and PCL grafted BC.

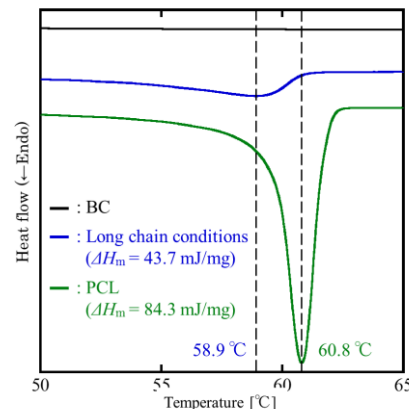


Fig. 3 DSC curves of BC,PCL and PCL-grafted BC(Heating rate : 1.0 °C/min, N<sub>2</sub> flow : 50 mL/min.).