

Title	高分子量化加水分解性ポリロタキサンからなるヒドロゲルの力学的特性と分解挙動の解析
Author(s)	宮本, 慎平
Citation	
Issue Date	2003-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/3020
Rights	
Description	Supervisor: 由井 伸彦, 材料科学研究科, 修士

高分子量化加水分解性ポリロタキサンからなるヒドロゲルの力学的特性と分解挙動の解析

宮本 慎平 (由井研究室)

[緒言] 当研究室では、線状分子として両末端にエステル結合を有するポリエチレングリコール(PEG, M_n , 3300)に環状分子である α -シクロデキストリン(α -CD)を多数貫通させたポリロタキサン(PRX)の水酸基を別の PEG で架橋したヒドロゲルを調製し、加水分解に伴う超分子構造の解離によって完全に消失し、かつ分解時間を数時間から数ヶ月オーダーで制御できる特徴を見出した。これは、貫通している α -CD が PRX 両末端のエステル結合部位を包接することで、加水分解が抑制されたものと予想される。しかし、力学的特性が不十分であり、様々な組織再生へ応用するには、ポリロタキサン特有の分解制御特性を保持したまま力学的特性を向上させることができれば望ましい。そこで、従来の低分子量ポリロタキサンの線状分子に比較的高い分子量の PEG を用いることでポリロタキサン1分子あたりの α -CD 貫通数を増やせることから、架橋点の増大による力学的特性の向上に寄与できると考えた。本研究では、高分子量化による力学的特性と加水分解への影響を解析し、 α -CD 貫通数の違いと力学的特性並びに分解挙動との関連性について検討した。

[実験] α -CD 貫通数の異なる高分子量化 PRX (PEG 分子量: 35000, α -CD 貫通数: 170, 223, 329) を、当研究室にて確立された方法に従って合成した。さらに既知の方法¹⁾に従って、PEG-ビスアミン(PEG-BA, M_n : 600)で架橋し、高分子量化 PRX からなるヒドロゲルを調製した。ヒドロゲルの力学的特性を、動的せん断試験と圧縮試験から解析した。また分解挙動は、リン酸緩衝溶液およびアルカリ水溶液中におけるヒドロゲルの重量変化から観察した。

[結果・考察] 高分子量化 PRX を PEG で架橋したヒドロゲルは、従来の低分子量 PRX を用いた分解制御型ヒドロゲルよりもせん断貯蔵弾性率(G')が 3 ~ 6 倍、圧縮弾性率(E_c)が 3 ~ 10 倍高い値を示した(Table 1)。また、従来の低分子量 PRX を用いた分解制御型ヒドロゲルは PBS 中にて 2000 時間程度で分解消失するのに対し、高分子量化 PRX からなるヒドロゲルは 5000 時間以上経過しても分解しなかった。分解時間を相対的に見極めるため、アルカリ水溶液中にて分解させたところ、従来の低分子量 PRX ヒドロゲルでは約 30 時間で完全に分解消失したが、高分子量化 PRX からなるヒドロゲルでは約 150 ~ 200 時間であった(Fig. 1)。これらの結果から、PRX の高分子量化は分解消失時間の延滞に大きく寄与することがわかった。

α -CD 貫通数の違いによって G' の値に大きな相違が見られなかったことは、分子内架橋または片末端反応の PEG-BA が存在し、 G' の値を大きくするだけの架橋が行われていなかったと考えられる。一方、分解消失に要する絶対時間は α -CD 貫通数が多いほど長くなるという傾向が見られたことから、 α -CD が確率的にエステル結合を包接しやすくなり、加水分解を抑制する傾向を示したものと推察される。

以上より、PRX の高分子量化は力学的特性の向上に大きく寄与しなかったものの、PRX ゲル特有の親水条件下におけるエステル結合の加水分解制御との関連があるものと考えられた。

1) T. Ichi, J. Watanabe, T. Ooya, N. Yui, *Biomacromolecules*, 2, 204-210 (2001)

[Keyword] 高分子量化加水分解性ポリロタキサン、エステル結合、ヒドロゲル、せん断貯蔵弾性率、圧縮弾性率

Table 1
Mechanical Properties of hydrolyzable Polyrotaxane Hydrogels

Threading number of α -CD	PEG content [wt%]	Storage modulus(G') [Pa]	Compression modulus(E_c) [$\times 10^4$ Pa]
(Mn of PEG; 3300)			
33	33.7	6.96	-
31	40	-	6.5
(Mn of PEG; 35000)			
170	55.6	27.6	45.2
223	53.1	24.8	37.3
329	50.8	41.8	57.5

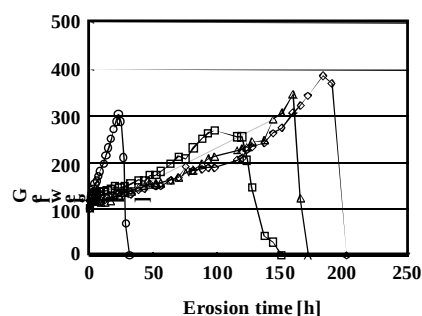


Fig. 1 Hydrolysis of polyrotaxane hydrogels in NaOH aqueous solution. The threading number of α -CD is $\circ$; 33 (low molecular weight polyrotaxane), $\square$; 170, $\triangle$; 223, $\diamond$; 329 (high molecular weight polyrotaxane).