

ポリ乳酸-*block*-ポリ (*N*-イソプロピルアクリルアミド) から成る
高分子集合体の調製とその感熱応答挙動の蛍光プローブ法を用いた研究

研究院 自然科学系 化学領域 中村 伊都子

近年、高分子により形成されるミセルやベシクルといった高分子集合体が基礎・応用の両面において注目されている。機能を有する高分子集合体を得るため、高分子には機能性高分子が用いられることが多い。本研究では、機能性高分子として私たちの生活に馴染み深い『熱』に反応してその性質を変えるポリ (*N*-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPAM) を用いることとした。PNIPAM は室温付近では水可溶性を、体温以上になると相転移し水不溶性を示す、代表的な機能性高分子である。この PNIPAM と疎水性高分子であるポリ乳酸 (PLLA) とを組み合わせたブロック共重合体 (ポリ乳酸-*block*-ポリ (*N*-イソプロピルアクリルアミド)、図 1) を合成し、さらに高分子集合体を調製して、

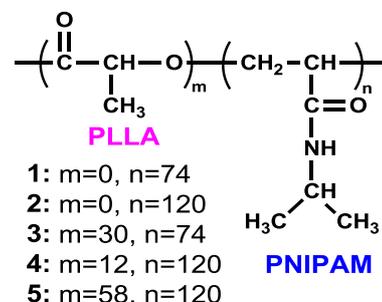


図 1. ブロック共重合体の構造

それらの感熱応答挙動について蛍光プローブ法により詳細に検討することとした。蛍光プローブ法は蛍光プローブ分子が示す蛍光極大波長・蛍光強度が周りの極性の違い (≒親水性、疎水性) に依存するという性質を利用した測定法である。今回は蛍光プローブ分子を水溶液中に添加する分子間蛍光プローブ法により測定を行なった。

長さの異なる PNIPAM 部のみから成る **1**、**2** 及び組成比の異なる 3 種類のブロック共重合体 **3**、**4**、**5** を合成し、まずそれぞれの水溶液の感熱応答挙動を検討した。図 2 に **3** と **1** の結果を示す。**3** の水溶液が濁り始める温度 (蛍光強度が急激に増大する温度 = 相転移温度) は **1** とほぼ同じであった。**3** は疎水性の PLLA を有するためその相転移温度は **1** より低くなると予想していたが、異なる結果となった。また、**3** の蛍光極大波長がより短波長側に見られることから、蛍光プローブが **1** よりも **3** の方が疎水的な環境に存在すると分か

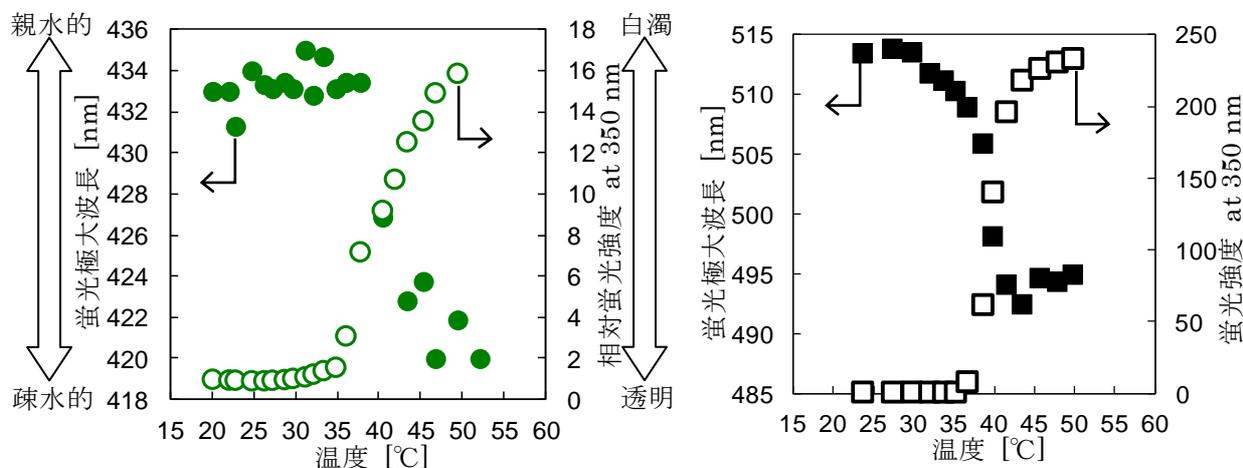


図 2. ブロック共重合体 **3** (左)、PNIPAM **1** (右) の示す感熱応答挙動 (蛍光プローブ法)

る。以上から、**3** が水溶液中で PLLA 部を中心（コア）とした高分子集合体を形成している可能性が示唆された。**4**、**5** についても **3** と同様の結果が得られた。¹⁾

以上の成果をまとめ、第 62 回高分子学会年会（平成 25 年 5 月 29 日～31 日、京都国際会館）、においてポスター発表を行なった。主に合成について活発な意見交換を行なった。

次に、**3** の水溶液中での集合体形成能について検討した（図 3）。0.75～0.1 mg/mL の間で集合体形成を示す蛍光極大波長の急激な短波長シフトが確認できたことから、**3** は 0.1 mg/mL 以上の濃度では水溶液中で集合体を形成できることが分かった。そこで、**3** から成る高分子集合体を調製し、その水溶液の感熱応答挙動を検討した（図 4）。約 36°C を境に急激な蛍光極大波長の短波長シフトと蛍光強度の増大が確認でき、集合体が PNIPAM 部に由来する感熱応答性を示すことが分かった。蛍光極大波長が図 2 と比較して短波長側に見られることから、蛍光プローブは疎水性の PLLA コアに取り込まれていると考えられる。**4** についても同様の結果が得られた。²⁾

以上の成果をまとめ、第 62 回高分子討論会（平成 25 年 9 月 11 日～13 日、金沢大学）においてポスター発表を行なった。蛍光プローブ法により高分子集合体の感熱応答挙動を検討している例はないため、測定についての質問をたくさん受けた。

今後は、感熱応答挙動をより詳細に検討するために、蛍光プローブを高分子鎖中に導入し、分子内蛍光プローブ法により同様の測定を行い、結果を比較・検討する予定である。

[文献]

- 1) Itsuko Nakamura, Kaoru Iwai, “Synthesis of Poly(L-lactic acid)-*block*-poly(*N*-isopropylacrylamide) and Its Thermo-responsibility Using Fluorescence Probe Method” *Polymer Preprint Japan*, **2013**, *62*, 1613.
- 2) Itsuko Nakamura, Kaoru Iwai, “Fluorescent Study on Thermo-responsibility of Molecular Assemblies Composed of Poly(L-lactic acid)-*block*-poly(*N*-isopropylacrylamide)” *Polymer Preprints Japan*, **2013**, *62*, 3689.

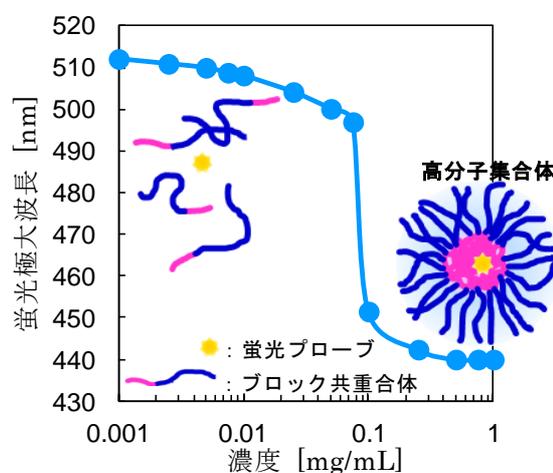


図 3. ブロック共重合体 **3** 水溶液の集合体形成能の検討とそのイメージ図

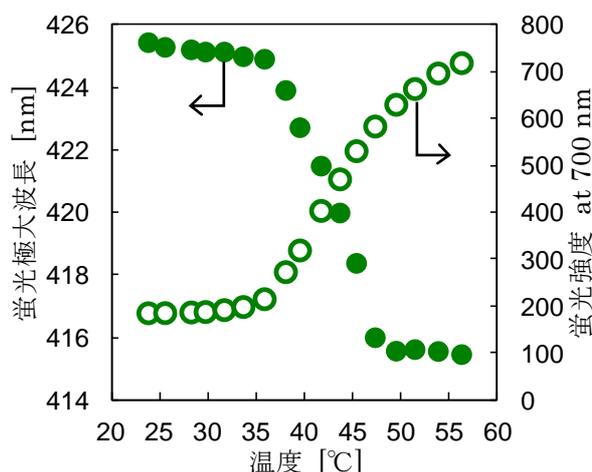


図 4. 蛍光プローブ法による **3** から成る高分子集合体の感熱応答挙動の検討

QOL を向上させる機能性材料に関する研究

研究院 生活環境科学系 衣環境学領域 橋本 朋子

1. 研究活動報告

シルク本来の風合いや手触り、強度や生体適合性などを損なわず、かつ低環境負荷の手法により、形状記憶性能や抗菌性能といった生活の質（QOL）を向上させうる機能を有するシルク材料の開発に取り組んでいる。

まず、シルクフィブロイン分子のタンパク質二次構造を制御することで防しわ性やプリーツ性などの物性改変を達成するため、シルクフィブロイン布帛の高温高圧水蒸気（オートクレーブ）処理（121、132 度）を行い、得られた材料の構造解析、ならびに物性評価を進めた。固体 ^{13}C CP/MAS NMR 測定よりタンパク質二次構造の解析を行った結果、ランダム・ターン構造のシルク I 型、シート構造のシルク II 型、そして threefold ヘリックス構造とされるシルク III 型の含有率が処理時間・温度に応じて変動することが確認できた。固体 ^{13}C PST/MAS NMR 測定によるフィブロインの分子運動性についての評価、また DSC 測定・GPC 測定による熱分解挙動・分子量変化の解析結果より、水存在下での加熱は、①水・フィブロインの分子運動性の向上、②非晶領域の切断に伴う分子量低下、③構造変化、を複合的に誘導するため、時間・温度に応じた構造変動が観察されたと現在考察している。またオートクレーブ処理後の布特性（防しわ・剛軟性）の評価を JIS 法に準拠し行った結果、シルク II 型の含有率と布物性に相関が見られ、水のみでの処理により、布の機能性を制御できる可能性が示唆された。しかしながら、防しわ性などの機能性は十分なレベルではないため、今後、条件検討を進めることで形状性能の更なる向上を図りたい。

次に、シルクフィブロインへのカチオン性抗菌分子固定化に関してモデル実験を進めた。シルクフィブロイン分子は結晶/非晶のブロック共重合体であり、水溶性分子は非晶領域に固定化される。そこで、非晶部分に固着するカチオン性染料をモデル分子として選択し固定化の条件検討を行った。様々な条件でモデル分子の固定化実験を行った結果、室温または 60 度での処理に比べ、オートクレーブ処理（121 度）が染料を最も均一に濃く固定化できる結果が示された（図 1）。機能性分子を共存させた状態でオートクレーブ処理を行うことで、水分子・フィブロイン分子・固定化モデル分子の運動性が高くなり、その結果より安定な固定化が達成されると考察している。今後、モデル実験で得られた条件をもとに、抗菌性分子の固定化、ならびに機能評価を進めていく予定である。

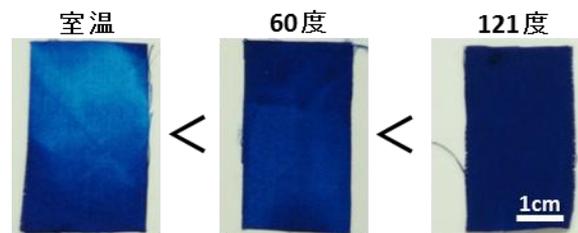


図1.シルクフィブロイン布帛へのカチオン性染料染着の温度依存性

2. 学会への参加

得られた研究結果を日本シルク学会、繊維学会（年次大会・秋季研究発表会）、高分子

討論会、固体 NMR・材料フォーラムにて発表した。材料系の様々な分野の学会にて研究発表を行ったことで、異なる観点からの有意義な議論ができた。また、スキルアップ経費の支援を受け、ニュージーランド・オークランドで開催された the 12th International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials (12th ICFPAM)に参加し、生体材料・生体高分子セッションにてポスター発表を行った。⁽⁷⁾なお、この発表は Top-rated poster に選ばれ、ポスターセッションに先立って行われた Short oral presentation にて口頭発表も行った。シルクフィブロインの加熱処理前後のタンパク質二次構造解析の測定条件について、また構造を制御したシルクフィブロインの用途・応用展開についてなど、充実した議論を行うことができた。

3. 今後の予定

今後は、現在行っている実験をさらに発展させていくとともに、幅広い視点からの指摘、討論の機会を得るため、国内外の関連学会にて研究発表を行う。また学術誌への投稿作業を進める。

支援いただいたスタートアップ経費は、国内学会参加・発表^(1-4, 6)の旅費、ならびに様々な実験用試薬・器具・消耗品の購入に充てた。またスキルアップ経費の支援を受け、上述のとおり 12th ICFPAM⁽⁷⁾へ参加し、発表を行った。

[文献]

- 1) 橋本朋子、谷口由樹、亀田恒徳、玉田靖、黒子弘道、シルク織物への湿潤加熱処理、日本シルク学会第 60 回記念大会（東京）（2013）
- 2) 橋本朋子、谷口由樹、亀田恒徳、玉田靖、黒子弘道、湿潤加熱シルクフィブロインの構造転移解析、平成 25 年度繊維学会年次大会（東京）（2013）
- 3) 橋本朋子、谷口由樹、亀田恒徳、玉田靖、黒子弘道、機能性シルク材料開発のためのシルクフィブロイン物性制御、平成 25 年度繊維学会秋季研究発表会（名古屋市）（2013）
- 4) 橋本朋子、谷口由樹、亀田恒徳、玉田靖、黒子弘道、機能性シルクマテリアル開発を目指したフィブロイン構造解析、第 62 回 高分子討論会（金沢市）（2013）
- 5) 橋本朋子、谷口由樹、亀田恒徳、玉田靖、黒子弘道、機能性シルク材料開発のためのフィブロイン構造解析、第 54 回 固体 NMR・材料フォーラム（奈良市）（2013）
- 6) 遠洞佑美、木村沙織、中西彩季、橋本朋子、姜聲敏、曾根正人、渡辺順次、黒子弘道、液晶性バナナ型分子の固体 NMR および量子化学計算による高次構造解析、第 52 回 NMR 討論会（金沢市）（2013）
- 7) Tomoko Hashimoto, Yuki Taniguchi, Tsunenori Kameda, Yasushi Tamada, and Hiromichi Kurosu, Structural and physical properties of heated silk fibroin biomaterials, 12th International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials (Auckland, New Zealand) (2013)