

論文内容の要旨

生物材料科学専攻

平成10年度博士課程 進学

氏名 池田 敦

指導教官名 小野 拓邦

論文題目 Basic Study for Resinification of Alginic Acid

(アルギン酸の樹脂化に関する基礎的研究)

1. 緒言

セルロースに代表される陸上のバイオマス資源が様々な分野において利用されている一方で、地球上で陸地より大きな面積を占めている海洋のバイオマス資源は開発が遅れている。海洋生物の中で高い生産性を示す大型藻類は大部分が褐藻類に属しており、その褐藻類の構成成分の約30%を占めるアルギン酸は陸地植物のセルロースに対応する海洋植物の多糖類として有効利用が望まれている。アルギン酸は1881年に発見された天然高分子で、その全構成単糖がカルボキシ基を持つ特異な構造を持つ。また、その二種類の構成単糖がブロック構造を形成するなど他の天然高分子にない特性を持つ。多価カチオン存在下でゲル化する特性を持ち、その特性を生かして様々な分野で利用されている。近年は生体適合性をいかして体内で使用できる医療材料として注目されている。本研究はアルギン酸を用いた機能性材料、あるいは生分解性高分子材料を開発し、安定した供給が期待される天然資源であるアルギン酸の利用をさらに広げることを目的とする。

2. 酸加水分解による低分子量アルギン酸の調製

リン酸を用いた酸加水分解による低分子量アルギン酸の調製及び分析を行った。Fig.2-1に示す手順により、Alg.A、Alg.B、Alg.Cを得た。¹³C-NMR、GPC、WAXSを用いて得られたアルギン酸フラクションのキャラクタリゼーションを行った。

Alg.AはMおよびGブロックに富んだ構造

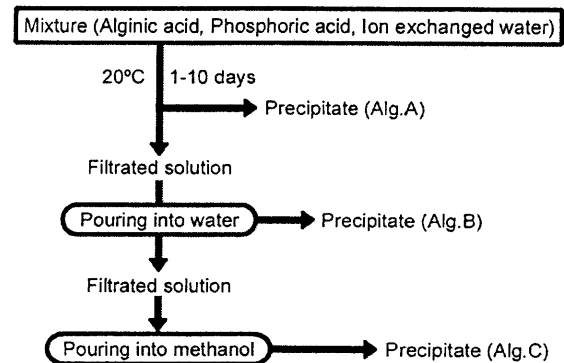


Fig.2-1 Preparation scheme of alginic acid oligomer.

を持ち、DPn と DPw/DPn はそれぞれ、79、3.11 であった。Alg.B は主に M ブロックからなり、DPn と DPw/DPn はそれぞれ、38、2.57 であった。Alg.C は MG 交互のシーケンスを多く含み、DPn と DPw/DPn はそれぞれ、35、2.11 であった。この、リン酸を用いた酸加水分解により、水への溶解性と溶液の粘度を改善したアルギン酸オリゴマーが調製された。

3. 水溶性カルボジイミドを用いた新規アルギン酸誘導体の調製

水溶性カルボジイミドを用いた反応により新規なアルギン酸誘導体を調製した。アルギン酸とアクリルアミド、n-ブチルアミン、ヘキサメチレンジアミン(HMDA)、メラミンの反応を pH 及び、WSC とエステル化試薬(NHS)の添加量を変えて検討した。

得られた反応生成物の FT-IR 測定の結果、アクリルアミド、n-ブチルアミン、HMDA、メラミンのいずれとの反応においても、アミドの形成が確認できた。一例としてアルギン-n-ブチルアミン誘導体の FT-IR スペクトルを図 3-2 に示す。ブチルアミン、HMDA、メラミン、アクリルアミドとの反応の最適 pH はそれぞれ、6、8、7、6 であった。また、全ての誘導体において、WSC、NHS の添加量の増加にともないアミドの形成も増加する傾向が見られた。

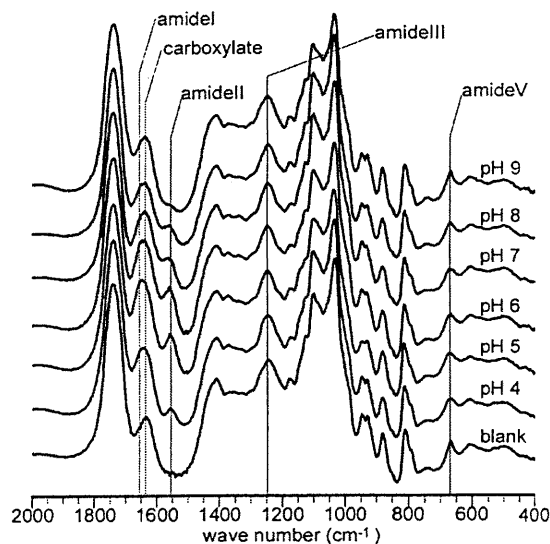


Fig.3-2 FT-IR spectra of algin-butylamine derivatives prepared at different pH

元素分析の結果、WSC/COOH 比 1/1 で調製した誘導体において、メラミンの反応効率は低くカルボキシル基消費量は 2.6%にすぎない。一方、アクリルアミドは高い反応効率を示し 26.4%であった。WSC、NHS 添加量を 2 倍にすると、ブチルアミン、メラミンと反応するカルボキシル量はそれぞれ 1.59、3.22 倍になった。これは、反応効率の増加が WSC、NHS 添加量の増加と比例していないことを示している。本研究において、アクリルアミド誘導体のカルボキシル基消費量が最大で、75%に達した。

4. ポリマンヌロン酸とポリグルロン酸の反応性

アルギン酸中のポリマンヌロン酸領域とポリグルロン酸領域の反応性を検討するため、マンヌロン酸、グルロン酸それぞれに富むフラクション(PolyM、PolyG)を用いて、誘導体を調製した。PolyM と PolyG は 3 章と同様に WSC、NHS を用いて、アクリルアミド、n-ブチルアミン、HMDA、メラミンと反応させ、最適 pH と WSC、NHS 添加量の影響を調べた。

n-ブチルアミン、HMDA、メラミンとの反応では PolyM と PolyG の最適 pH に顕著な差は見られず、それぞれ、5、8、7 であった。アクリルアミドと PolyM、PolyG の反応は異なる最適 pH を示し、それぞれ 7、6 であった。全ての誘導体に

Table 4-2 Results of elemental analysis on derivatives and consumption of carboxyl group.

| Sample | Contents of element (%) | | | Consumption of carboxyl group (%) |
|------------------|-------------------------|-------|------|-----------------------------------|
| | N | C | H | |
| PolyM-butylamine | 3.18 | 39.39 | 5.49 | 57.4 |
| PolyG-butylamine | 2.37 | 39.45 | 5.42 | 38.9 |
| PolyM-HMDA | 6.04 | 42.56 | 6.25 | 57.5 |
| PolyG-HMDA | 5.25 | 40.96 | 6.01 | 49.2 |
| PolyM-melamine | 5.49 | 40.76 | 5.51 | 12.3 |
| PolyG-melamine | 5.72 | 39.58 | 5.68 | 13.2 |
| PolyM-acrylamide | 4.69 | 39.79 | 5.33 | 87.0 |
| PolyG-acrylamide | 4.72 | 38.53 | 5.58 | 91.8 |

において、WSC、NHS の添加量の増加にともない、アミドの形成も増加する傾向を示した。

元素分析の結果を Table4-2 に示す。PolyM、PolyG とともに、メラミンとの反応性は低く、アクリルアミドとの反応性は高かった。これはアルギン酸についての結果と同様であった。ブチルアミン及び HMDA との反応においては、PolyM と PolyG の反応性に違いが見られ、それぞれ、カルボキシル消費量が 18.5%、8.3% PolyM の方が高かった。

5. 総括

- ・穏やかな条件下における酸加水分解、及び分別沈殿により、分子量、構造のある程度揃ったアルギン酸オリゴマーが調製された。これらのオリゴマーは高溶解性、低粘度で取り扱いやすく、化学修飾、共有結合的架橋による新規な樹脂利用に用いることが容易となった。

- ・水溶性カルボジイミドを用いた反応により様々なアミノ化合物とアルギン酸の反応が可能であることが示された。用いるアミノ化合物により、反応の最適 pH が異なる。また、カルボジイミド、エステル化試薬の添加量を増やすと、アミノ化合物の結合量も増加する。

多官能性のアミノ化合物の添加量をコントロールすることで、共有結合的架橋による安定なゲルの調整が可能となる。また、アルギン酸がアクリルアミドと高い反応性を示したことから、アクリルアミド添加量、あるいはカルボジイミド添加量の制御により、アルギン酸に結合するアクリルアミド量を調整することができる。これにより様々な架橋密度を持つ樹脂の作成が光硬化等の手法により可能となる。

- ・アルギン酸中のポリマンヌロン酸領域とポリグルロン酸領域で、反応性に違いがあることが示された。最適 pH についてはアルギン酸についての検討と同様の結果で、PolyM と PolyG の間にも顕著な差は見られなかった。また、各誘導体についてのカルボキシル基消費量もアルギン酸と同様の傾向を示したが、全体にアルギン酸より高い消費量を示した。これは用いたフラクションがいくらか低分子量であることによると考えられる。一部のアミンとの反応において PolyM の反応性が PolyG に比べ顕著に高く、両者に反応性の違いがあることがわかった。これは立体配座の違いに起因するものと考えられる。