

相溶性向上を指向した シルクフィブロイン複合化材料の創製と物理的特性解析

(農工大院・工) ○松本祐里、秋岡翔太、中澤靖元

【緒言】蚕由来タンパク質であるシルクフィブロイン(SF)は、生体医用材料として適した組織適合性や血液適合性、穏やかな生分解性を有するが、剛直的であるため軟組織再生材料には不適である。そのため先行研究において、柔軟性の高いポリマーを SF にブレンドする試みが現在までに行われている。当研究室ではポリウレタンをブレンドした材料を作製しており、SF の剛直性改善が確認された。しかし、溶媒キャスト法により作製したブレンドフィルムは数 μm 以上のスケールで相分離を引き起こしていた。一般的にポリマーブレンド材は非相溶性であり、ポリマー同士の界面接着性の低さ故に相分離しやすく、機械的強度の著しい低下と、構造安定性への影響が指摘されている。またポリマーブレンドの界面は、各々の分子鎖が相互に侵入した界面層を形成しており、相溶性の向上に伴い接着強度が強くなることが知られている。そこで本研究では、SF 分子に高頻度に存在する反復配列と相互作用しうるモデルペプチドを、混合するポリマーに導入することで界面層の相互作用向上を図った。具体的には、化学修飾点となる COOH 基を構造中に多く含む水分散型分解性ポリウレタン(WPU)に SF 結晶領域由来の 6 残基モデルペプチド GAGAGA(A3)を修飾することで、ペプチド修飾による SF-WPU 間の相溶性向上を目指した。本発表では、作製したブレンド材料への熱特性解析と物理的特性解析から、SF-WPU 間の相溶性を確認した結果について報告する。

【実験】SF 水溶液を凍結乾燥することで作製した SF スポンジと、同様にして得た WPU (東ソー株式会社提供)スポンジを質量比 5/5 で 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールに溶解した。この溶液をエレクトロスピンニング装置(Bioinicia 社)により吐出することで不織布(SF5)を作製し、37 °C、相対湿度 100 % の環境下に 2 時間静置し水に不溶化した。また A3 を修飾した WPU(WPU-A3)スポンジを用い、同様に不織布(SF(A3)5)を作製、水に不溶化した。SF5, SF(A3)5 に対して動的粘弾性測定(DMA)と引張試験、リパーゼ分解性試験後にフーリエ変換赤外分光法(FT-IR)測定と重量損失率測定を行い、相溶性と物理的特性を評価した。

【結果・考察】DMA より得られた損失正接($\tan \delta$)から、結晶緩和温度の有意な増加が見られ、これは A3 修飾による SF 結晶領域の熱安定性の向上を示している。また、A3 修飾により SF および WPU のガラス転移温度(T_g)が互いに近接する傾向がみられた。一般的に 2 種のポリマーブレンド材において、相溶性向上により互いの T_g が近接することが知られている。よって A3 修飾による SF と WPU の相溶性向上が示された。続いて引張試験より得られた応力ひずみ曲線(図 1)から、ヤング率、破断伸度、破断強度、降伏点伸度、降伏点強度を算出したところ、SF(A3)5 は SF5 に比べいずれも有意に高値を示した。この変化は SF の剛直性と WPU の伸展性を材料に顕著に反映したと考えられ、A3 修飾による界面相互作用の改善を示唆する結果を得た。次に分解性試験後の SF5, SF(A3)5 に対する FT-IR 測定の結果より、WPU の C=O 伸縮振動に由来するピークが減衰したことから、リパーゼによる WPU 特異的な分解が確認された。また重量損失率測定の結果より、A3 修飾を施した WPU で、初期分解率の低下が見られ、ブレンド材料の安定性向上が示された。これは相溶性の向上が WPU の酵素切断領域へのアクセス性を低下させたことに起因すると考えられる。

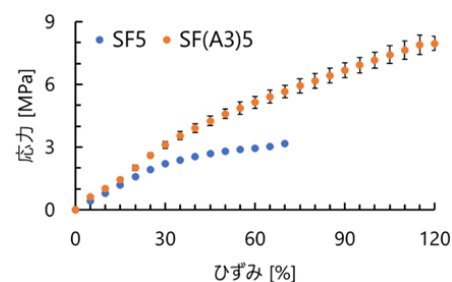


図 1 : SF5, SF(A3)5 の応力ひずみ曲線

以上の結果より、A3 修飾が SF と WPU の相溶性向上に有効であることが示された。本発表では、WPU に対する A3 修飾と相溶性・機械的特性の相関を明確化するとともに、材料作製条件の違いによる相溶性への影響と、さらなる特性評価について詳細に検討する。

【謝辞】本研究は一部、科学研究費補助金(海外連携研究)(23KK0202)により実施した。また WPU を供与して頂いた東ソー株式会社に謝意を表する。

Fabrication and Physical Characterization of Silk Fibroin Composite Materials for Improving their Compatibility, Yuri MATSUMOTO, Shota AKIOKA, and Yasumoto NAKAZAWA*: Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, 2-24-16 Naka-cho, Koganei, Tokyo 184-8588, Japan, Tel: +81-42-388-7612, *E-mail: y-nakazawa@go.tuat.ac.jp