技術動向

ポリペプチドと熱可塑性樹脂からなる ポリマーブレンドの製造とその性質

大 屋 正 尚

1. はじめに

高分子物質に他の物質を混合してその性質を改良することは、ゴムにカーボンブラック、硝酸繊維素に樟脳といった具合に、それらの工業が成立した当初、というよりもむしろ混合の技術が開発されたために、工業化が成立したといえるほど歴史的にみて古いことである。この他、縮合系合成樹脂の分野では、フェノール-ホルマリン樹脂の初期縮合物に他のものを混合して硬化させることが現在でも行なわれている。

現在いわれているポリマーブレンド すなわち、二種類以上の高分子物質を混合して、各々の持っている特質（特に物理的性質）を強く発揮させる改質の試みは、各種の合成高分子が大量に生産され、利用されるようになってからのことである。

同じ系統の高分子物質で、結晶性、分子量の異なったものを混合することは、使用目的によって一定の弾性と剛性の割合を必要とするゴム工業や、最近では包装フィルム等の分野で発展の目覚ましいポリエチレン系の工業において盛んに行なわれ、また、異種の高分子物質を混合し、それぞれの持ち味を生かしたものを作ることは、ポリ塩化ビニルを始めとするビニル系合成樹脂、アクリル酸エステル樹脂、ポリカーボナート、等とはもとより弗素系樹脂の分野においても行なわれ、単量体を混合して高分子を作る共重合と共に重要な一分野を占めるに至っている。

ポリマーブレンドの性質は混合する相互のポリマーの溶解性によって決まる。この点ブロック共重合体やグラフト重合体を構成するポリマーの溶解性と性質の関係とよく似ている。相異点は前者は原則として相互のポリマーの間に共有結合のような化学結合は存在しないが、後者は相互のポリマー鎖が化学的に結合していないという、

図1 ポリマーブレンドの模式図

- (A) 両ポリマーが相互によく溶解する場合
(B) 両ポリマーの一部が溶解する場合
(C) 両ポリマーが溶解しない場合
(D) 両ポリマーが溶解しないが絡み合っている場合

図2 共重合、グラフト、ブロック共重合ポリマーの模式図

- (A) ランダム共重合体
(B) ブロック共重合体で両ポリマーがよく溶解する場合
(C-1) 同じく両ポリマーの一部溶解する場合
(C-2) 同じく両ポリマーが溶解しない場合
(D) グラフト共重合体

*Preparation and Properties of Polymer Blends
Consisting of a Polypeptide and a Thermoplastic*
MASANAO OYA

Department of Chemistry, College of Technology,
Gunma University

群馬大学工業短期大学部工業化学科 教授(工博)

点である(図1, 図2)。

ポリマーを混合(ブレンド)する場合に、両ポリマーが相互によく溶解する場合(図1-A)は同じ平均組成のポリマーからなる共重合体(図2-A, B)とよく似た性質のものとなるため、両ポリマーの性質からポリマーブレンドの性質を予測することは困難である。

両ポリマーが相互に僅かに溶解する場合(図1-B)界面で相互のポリマー間に接着がおこるから、両ポリマーの性質を兼ね具えたポリマーブレンドが得られ、その性質も両ポリマーの性質から予測できる。以上に述べた二つの例の場合には両ポリマーの化学的な構造がある程度似ていることが必要である。両ポリマーの化学的構造が全く異なる場合、たとえば、親水性の基をもち、水に溶解したり、吸湿したりする(天然繊維)性質を持つものと、疎水性の基を持っており、水に不溶で無極性または半極性の有機溶媒に、膨潤または溶解するもの(ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、合成ゴム)とを混合することはできない。仮に無理に混合したとしても(図1-C)、物性の劣ったものしか得られない。現在のところ異なった性質を兼ね具えたポリマーを作るためには、グラフト共重合体かブロック共重合体を合成する他はない(図2-C, D)。

ポリマーブレンドを作る場合には、両ポリマーの物理化学的性質(溶解性)と混合という機械的操作が重要であり、グラフト、ブロック共重合体を製造する場合には、単量体の反応性とその反応を調節する操作が重要である。勿論ブレンドの場合も、両ポリマーの分子間に化学的結合のおこる場合もある。

相互にほとんど溶解しない二種のポリマー鎖が、末端で化学的に結合しているブロックコポリマー(図2-C-2)では、微小な分子の集合体のレベルでは相分離をおこなっているが、合成中に両ポリマー鎖がからみ合っているとも考えられるし、また同種のポリマー鎖が会合しているともみられるので、巨視的には混合しているとみてよい(図2-C-2)。

ポリマーブレンドの場合にも、全く相互に溶解しない両ポリマーが分子状態で相互にからまっていた場合(図1-D)、相分離はおきないのではないかという考えも生じる。すなわち、ポリプロピレンのように疎水性の繊維と綿のように親水性の繊維を混紡した糸を水の中に入れても分離しないのと同じである。もしこの混紡糸を粉末にして水の中に入れれば、ポリプロピレンは浮き、綿は沈み、相分離する筈である。分子同士をからませる方法の一つとして一方のポリマーの存在に他のモノマーを入れ重合させることが考えられる。

今日まで行なわれて来たポリマーブレンドの主な目的は、衝撃強度のような強度的性質の改良が主な目的であ

った。よって、混合する相手ポリマーもある程度決っており、全く相溶性のないポリマー同士のブレンドは、あまり考えられなかった。しかし、高分子工業の発展に伴ない利用分野が拡大され、それぞれの目的に応じた多様な性質が要求されることから、ポリマーブレンドは、多様な性質を与えるための手段の一つと考えてもよい。

このような考えから、ポリペプチドと、熱可塑性樹脂とからなるポリマーブレンドを作ることにも興味あるものと思われる。

2. ポリペプチドと熱可塑性樹脂とからなるポリマーブレンド

ポリペプチドとは、 α -アミノ酸のアミノ基とカルボキシル基が、脱水縮合して線状に結合した高分子物質をいい、絹、羊毛を始めとする天然タンパク質はこれに属する。天然タンパク質は28種類余りの α -アミノ酸が固有の順序に、固有の数結合しているから、タンパク質の種類は無数にあるといつてよい(式1-(5))。

ポリペプチドを化学的に合成するには、数多くの方法があるが、その中で、*N*-カルボキシ- α -アミノ酸無水物(NCA)を経由する方法が、高分子量のものを、大量に合成する方法としては適しており、一部の α -アミノ酸透導体(グルタミン酸エステル)は企業化されている。この方法では、せいぜい三種類程度の α -アミノ酸を不規則に結合することしかできないが、タンパク質のモデルと

使用した α -アミノ酸

して広く研究に利用されている(式1)。この分野での研究が進むにつれて、合成ポリペプチドのフィルムが興味ある性質を持っていることがわかり、膜として利用しようと試みられている^{1~3)}。しかし、ポリペプチドはごく一部を除いては、工業的に使用できる溶媒には溶解しない^{*1)}。溶媒としてはジノロール酢酸、トリフルオール酢酸、他弗素系の溶媒に溶解するが、これらのものは、酸性が強く、高価であり、しかも毒性も強いといわれているため、ポリペプチドの単独フィルムを大量に作ることは困難である。また、熱可塑性樹脂は、ほとんどのものが上記のポリペプチドの溶媒には溶解しない。さらに、ポリペプチドは、軟化点附近で分解してしまうため、ポリペプチドと熱可塑性樹脂とのポリマーブレンドを作ることには、一般のポリマーブレンドを作る方法、すなわち、両ポリマーを軟化点以上の温度でねり合わせる方法も、共通溶媒に溶解して混合し、溶媒を除く方法の何れも適用できない。ポリペプチドの溶媒である、トリフルオール酢酸と熱可塑性樹脂、たとえばポリカーボナート等の溶媒である塩化メチレンはよく混合するが、各々溶液を混合すると相分離をおこし、強く攪拌して乳濁状のものからフィルムを作っても極めて弱いものしかできない。

塩化メチレン、ジオキサン、工業的に利用され、しかも熱可塑性樹脂の溶媒とよく混合する溶媒を用いて、NCAの重縮合(式1, (1)~(4))を行なうとき、均一系に近い状態で反応が進行し、コロイド状ないしはゲル状の溶液となる。しかし、この系から溶媒を除去して一旦ポリペプチドを取出すと、二度とその溶媒に溶解しない場合が多い。これが合成ポリペプチドと他の樹脂との違いである。そこで、NCAと熱可塑性樹脂とを共通溶媒に溶解し、その状態でNCAを重縮合させれば、NCAの重縮合に伴ってポリペプチド鎖が生長するとき、熱可塑性樹脂のポリマー鎖にからまって重縮合し、図2 Dのようなポリマーブレンドが合成できるとの予想の下にこの方法を試みた。結果は表1~3に示した³⁾。

混合溶液中のNCAの重縮合が進行すると、溶液の透明度がほとんど変わらない場合と、乳濁状となる場合があるが、いずれの場合も粘度は上昇し、重縮合反応が終了した系はコロイド状ないしはゲル状になる。この混合溶液は非常に安定で、数ヶ月置いても、相分離しない場合が多く、このポリマーブレンドを一旦系から分離しても、同じ溶媒に再溶解ができる場合が多い。このことは、このブレンド中で、ポリペプチドはあまり分子会合してい

表1 ポリペプチドと熱可塑性樹脂とからなるポリマーブレンドの製造とその性質(I)

No.	熱可塑性樹脂	(g)	溶 媒	(ml)	α -アミノ酸 NCA (g)	フィルムの 透明度(%)	厚 さ (mm)	強 度 kg/mm ²	伸 度 (%)
1 A	ポリカーボナート	1	塩化メチレン	20	L-ロイシン	0.4	40	0.06	… (**1)
1 B	“	1	“	20	L-フェニルアラニン	0.7	20	0.06	… (**1)
1 C	“	1	“	20	γ -ベンジルL-グル タマート	0.14	80	0.1	2.2 5 (**2)
2 A	ポリスルホン	1	塩化メチレン	20	L-フェニルアラニン	0.54	80	0.07	… (**1)
2 F	“	1	“	20	γ -メチルL-グルタ マート	0.5	40	0.1	0.15 13 (**3)
3	ポリクロロブレン	1	“	20	L-バリン	0.4	…	…	… (**3)
4	エチル纖維素	1	“	20	L-フェニルアラニン	0.5	80	0.05	… (**1)
4 F	“	1	“	20	γ -メチルL-グルタ マート	0.5	60	0.1	0.4 15 (**1)

NCAと熱可塑性樹脂混合溶液を次の条件で重合した後フィルムに成型した。

**1) 開始剤: n -ブチルアミンNCAに対し0.1 mol %, 20°C, 336時間

**2) 開始剤加えず 15°C 216時間

**3) 開始剤加えず 25°C 144時間

$\eta_{sp/c}$ $c = 0.5 \text{ g}/100 \text{ ml}$ 塩化メチレン中 25°C

*1) 共重合ポリペプチドはジメチルホルムアミド、ジクロロエタンに溶解する場合もある。

表2 ポリペプチドと熱可塑性樹脂とからなるポリマーブレンドの製造とその性質(II)*1)

No.	熱可塑性樹脂(g)	溶 媒(ml)	α -アミノ酸(g) NCA	フィルムの 透明度(%)	厚 さ (mm)
1G	ポリカーボナート	1 ジクロルエタン	20 DL-ロイシン 0.4	40	0.2
1H	"	1 "	20 DL-バリン 0.4	60	0.15
3G	ポリクロロブレン	1 ジクロルエタン	20 DL-ロイシン 0.4	60	0.08
3H	"	1 "	20 DL-バリン 0.4	60	0.08
4G	エチル繊維素	1 ジクロルエタン	20 DL-ロイシン 0.4	70	0.03
4H	"	1 "	20 DL-バリン 0.4	90	0.04
5G*2)	ポリ塩化ビニル	1 テトラヒドロフラン	20 DL-ロイシン 0.4	70	0.05
5H	"	1 "	20 DL-バリン 0.4	45	0.06

*2) ポリ塩化ビニル $\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right)_n$ $n=800$

*1) NCA混合後フィルムを作り、NCAをフィルム状20～25℃で重縮合した。

表3 ポリペプチドと熱可塑性樹脂からなるポリマーブレンドの製造と性質(III) 製造法の相違による性質の違い

(A) NCAを混合直後フィルムを作り、NCAをフィルム状で重合した場合

No.	ポリ塩化ビニル (g)	溶 媒(ml) テトラヒドロフラン	L-ロイシン NCA(g)	フィルム透明度 (%)	厚 さ (mm)	強 度 kg/mm ²	伸 度 (%)
1	1	40	1	55	0.04	0.7	6
2	1	40	0.7	75	0.02	1.5	4
3	1	40	0.5	80	0.03	1.2	8
4	1	40	0.25	75	0.03	1.4	8
5	1	40	0.13	75	0.01	1.4	11

(B) NCAを混合し重縮合後にフィルムを作った場合

No.	ポリ塩化ビニル (g)	溶 媒(ml) テトラヒドロフラン	L-ロイシン NCA(g)	フィルム透明度 (%)	厚 さ (mm)	強 度 kg/mm ²	伸 度 (%)
1	1	40	1	25	0.1	0.3	4
2	1	40	0.7	70	0.03	1.0	8
3	1	40	0.5	80	0.02	1.5	9
4	1	40	0.25	80	0.03	1.6	14
5	1	40	0.13	85	0.03	1.6	8

強, 伸度, テンシロン UTM 2 型 10 mm (幅) × 20 mm (長さ) 最大荷重 2 kg, 引張り速度 40 mm/分で測定。

伸度は降伏点のそれ。

ポリ塩化ビニル 重合度 2,500, 引張り強度 0.6 kg/mm², 伸度 15%, A B共に開始剤トリエチルアミン NCAに対し0.5 mol % 加えた。(B) 30℃で7日間重縮合を行なった。

ないことを示唆する。予想通りポリペプチド鎖が生長する際、熱可塑性樹脂の鎖に絡まったため、このように安定になったものと思われる。重縮合後の混合溶液が流動性のある場合には、これをガラス板上に流してフィルムを作ることができるが、ゲル状になる場合にはNCAと熱可塑性樹脂の混合溶液を容器に入れてNCAを重縮合して後、溶媒を除去してフィルムを作ることができる。また、NCAを熱可塑性樹脂と混合溶解して、直ちにフィルムを作り、フィルム中でNCAの重縮合を行うことができる。L-バリンNCAを用いてポリ-L-バリンを含むポリマーブレンドを作るときにこの方法で好結果が得られる。

グリシンNCAはジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドのような極性の強い高沸点溶媒を除いては、溶解度が極めて低いので、ポリグリシンと熱可塑性樹脂とからなるポリマーブレンドの合成は困難である。ポリ-L-アラニンを含むポリマーブレンドを合成する場合も、L-アラニンNCAの重縮合が進行するに伴って、系が固いゲル状になったり、ポリアラニンが沈殿する場合が多く、条件の設定に厳密さが必要となる。

表2に示した例は、いずれもNCAを混合直後にフィルムを作り、フィルム中でNCAを重縮合したものであるが、何れの場合も、二週間でNCAが完全にポリペプチドになっていることがわかった。しかしフィルムの透

走査型電子顕微鏡

写真に示した番号は表1～3に示した番号の同じフィルムの写真であることを示す。

図3 ブレンドフィルムの偏光顕微鏡および走査型電子顕微鏡写真

明度はほとんど変化しない^{*1)}。

表3はポリ塩化ビニルと、ポリ-L-ロイシンのポリマーブレンドを作るとき、ポリ塩化ビニルと、L-ロイシンNCAを混合溶解した後、直ちにフィルムを作りフィルム状でNCAを重縮合した場合と、NCAを重縮合してからフィルムを作った場合とを比較した。³⁾

*1) フィルムの透明度は赤外線線の 4000cm^{-1} の透過率を基準とした。

両方法を比較すると、L-ロイシンNCAの割合が多いNo.1ではBの方がより透明度が劣っているが、ポリ塩化ビニル1に対してNCA 0.7以下のものの透明度は何れの方法によっても優れている。純ポリ塩化ビニルフィルム^{*1)}に比べて強度は高くなり、伸度は低下しているが、NCAの濃度の高い所では(No.1, No.2)Aの方が強度が高い。このことはAの方が相互によく混合していること

*1) シクロヘキサン溶液からフィルムを作ったもの。

を示唆する。しかし、いずれの方法によっても両ポリマーから、ポリペプチドを分離することは困難である。数回、抽出や再沈殿を繰返して分離したポリペプチドは、NCAを単独で溶液重合した場合よりも粘度は低い。低粘度のポリペプチドが分離したとも考えられるので、さらに検討している。

ポリペプチドのブレンドフィルム中での二次構造は、使用する溶媒中でNCAの単独重合によって得られたポリペプチドのそれに似ているが、結晶性は低い。

NCAが熱可塑性樹脂共存下で重縮合する速度は相手の樹脂の種類により異なり、ポリカーボナート、エチル繊維素では速く、ポリスルホンでは遅いが、グラフト重合がおこっているのか、マトリックス重合であるのかは、今後の問題である。

ポリペプチドの含有量は混合したNCAの量に相当しており、赤外吸収スペクトルにも両者の吸収がみられる。

このようにして作ったポリマーブレンドの分散状態を調べるため、フィルムの光学顕微鏡と電子顕微鏡写真を撮影した(図3)。

ポリ-L-ロイシン、ポリ-L-フェニルアラニンは、ポリカーボナートやポリスルホンの中に球晶として分散しているように思われるが、エチル繊維素中にはより微細な状態で分散している。

走査型電子顕微鏡写真からも、ポリ-L-フェニルアラニン、ポリ-L-ロイシンは、ポリカーボナート中によく分散していることがわかるが、NCAの重合に際しては、重合結晶化⁴⁾がおこっていることが示唆される。

以上のことから、このポリマーブレンドはポリペプチドの微粒子が周囲を熱可塑性樹脂に支持され、固定化されているとみることができる。強度、耐衝撃性の改善は両ポリマーの相溶性から飛躍的改善は望めないかも知れないが、これを膜として利用する場合、ポリペプチドと熱可塑性樹脂の両方の性質を兼ねそなえたものとなることは容易に考えられ、ポリペプチドの酸素透過性等、特異な性質から、この方面への利用が期待される。

文 献

- 1) E. KLEIN, P. D. MAY, J. K. SMITH, and LEGER, *Biopolymers*, **10**, 647 (1971)
- 2) E. C. MARTIN, P. D. MAY, and W. A. McMAHON, *J. BIOMED. MATER. RES.* **5**, 53 (1972)
- 3) 大屋正尚, 高橋智子, 須永安夫, 日本化学雑誌, (4), p614(1978). M. OYA, T. TAKAHASHI, and Y. SUNAGA, "PREPRINTS MACRO MAINZ" **3** (1979) p 1576.
阿部 栄, 群馬大学工業短期大学部, 卒業論文集.
- 4) T. KOMOTO, T. AKAISHI, M. ŌYA, and T. KAWAI, *Macromol. Chem.* **154**, 151 (1972)

以上の他、次の著書参照されたい。

- 1) LAURENCE E. NIELSEN, 小野不 重治訳,
- 2) “高分子の力学的性質” 化学同人, (東京) 1972.
後藤邦夫, 垣内 弘, “高分子改質技術” 化学工業社 (東京) 1972.
- 3) Plastic Age 編集委員会 “Plastic Age Encyclopedia” K.K.プラスチックエージ社 (東京) 1975.