

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月17日現在

機関番号：13601

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22750202

研究課題名（和文）ポリマーブラシによる多糖類微結晶コロイドの立体安定化と新規ナノコンポジットの調製

研究課題名（英文）Steric Stabilization of colloids of Polysaccharide Nanowhiskers by Grafting Polymer Brushes and Preparation of Novel Nanocomposites

研究代表者

荒木 潤（ARAKI JUN）

信州大学・繊維学部・准教授

研究者番号：10467201

研究成果の概要（和文）：セルロース・キチンの棒状微結晶表面にポリエチレングリコール（PEG）の末端を結合し、安定化する方法を確立した。得られた PEG 結合微結晶は、電解質存在下や種々の pH においても凝集せず安定に分散した。これらの PEG 結合微結晶調製の 1 段階である微結晶の表面カルボキシル化に固体酸化剤触媒を用い、酸化剤の回収と繰り返し利用を可能にした。さらに、微結晶をヒドロゲルや PVA 繊維に導入し、高い弾性率および強度を有するナノコンポジットを調製した。

研究成果の概要（英文）：Methods for steric stabilizations of cellulose and chitin nanowhiskers by grafting of PEG on their surface were established. The obtained PEG-grafted nanowhiskers were completely stable without aggregation under the various pH and in the presence of electrolytes. Surface carboxylation of these nanowhiskers, i. e. one of the significant intermediate steps of the preparations, was achieved using various solid-supported oxidant molecules, enabling facile recovery and reuse of the oxidants. As practical applications of nanowhiskers, nanocomposite PVA fibers and nanocomposite hydrogels, which were reinforced with nanowhisiker fillers, were successfully prepared, indicating improved modulus and strength.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
2012年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：高分子・繊維材料

キーワード：高分子系複合材料

1. 研究開始当初の背景

自然界で最も豊富な天然高分子であるセルロースおよびキチンは、生物内にマイクロフィブリルと呼ばれる準結晶性ナノ繊維の形態で存在している。適切な条件下、酸あるいは化学薬品処理を施すことによってこれらのマイクロフィブリルを抽出した「ナノウイ

カー（棒状微結晶）」を水懸濁コロイドとして得ることができる。ナノウイカーは有機材料としては極めて高い力学物性を有し（例えばセルロースナノウイカーはヤング率 150 GPa、破断強度 6 GPa と言われている）、さらに低熱膨張性、生分解性、無毒性、低環境負荷などの優れた特性を有する。これらの特徴から、天然多糖類ナノウイカーをナノ

コンポジット（ナノサイズの素材から構成される複合材料）の補強繊維（フィラー）として用いる研究が、1990年代中頃から世界各国で盛んに行われている。

2. 研究の目的

セルロースおよびキチンのナノウィスカーは上記の優れた特性を有する棒状試料であるが、表面の荷電基（硫酸エステル基・カルボキシル基・アミノ基）の電荷反発によって分散するコロイドであるため、電解質の存在下ではその安定性を失い、急速に凝集・沈殿することが避けられなかった。このことはナノコンポジットのマトリクス中で応力集中点を生み出し、破断強度の低下につながる欠点となりうる。また、ナノウィスカーは表面に水酸基を多く有する親水性コロイドであるため、低極性の有機溶媒中に分散したコロイドを調製することは困難であった。これは非水溶媒にしか溶解しない高分子をマトリクスとして使用するナノコンポジット調製が困難であることを示唆する。

申請者は上記の欠点を解決するため、ナノウィスカーの表面に高分子の片末端を結合したいわゆるポリマーブラシを調製し、分散媒中でブラシどうしの立体障害による反発力で分散安定化する立体安定化ナノウィスカー懸濁液の調製を試みた。これにより、電解質溶液中や、ブラシ高分子の溶媒和する有機溶媒中への良分散が可能になると考えた。また、これらの分散性の高いナノウィスカー懸濁液、あるいはポリマーブラシ結合ナノウィスカー調製の途中段階である、表面カルボキシル化ナノウィスカーの調製法として、酸化剤を固体表面に担持した固体担持酸化剤による酸化を試み、酸化剤の容易な回収と再利用を目的とした。さらに、これらの良分散ナノウィスカーの応用例としてナノウィスカーをフィラーとしたナノコンポジット、特に補強 PVA 繊維および補強ヒドロゲルの調製を試みた。

3. 研究の方法

(1) 申請者らはまず、セルロース／キチンナノウィスカー表面へ、高分子の一種であるポリエチレングリコール（PEG）を結合する反応を試みた。具体的には、(a) PEG の片末端に導入したカルボキシル基とセルロースナノウィスカー表面水酸基の間のエステル結合形成、および、(b) PEG の片末端に導入したアルデヒド基とキチンナノウィスカー表面アミノ基の間のイミン結合形成と引き続き NaCNBH_3 を用いた還元、の 2 通りの手法を採用した。

(2) 立体安定化ナノウィスカーの調製法として初期に報告された手法の 1 つは、酸化剤

である 2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル（TEMPO）を用いたナノウィスカー表面のカルボキシル基導入を含む。よって、この表面カルボキシル化の工業利用をめざし、シリカゲルあるいは磁性微粒子の表面に TEMPO を担持した固体酸化剤を用いることが可能か検討した。

これらの立体安定化ナノウィスカーが生産された場合の利用用途として、ナノウィスカー補強ナノコンポジットの調製を試みた。特にこれまで報告のほとんどない種類のナノコンポジット、すなわち、ナノウィスカーで補強したヒドロゲル、および、ナノウィスカーが繊維軸方向に一軸配向した PVA 繊維の調製を試みた。ヒドロゲルは水溶性多糖類とナノウィスカーを様々な比において混合し、保護イソシアネートを用いて化学架橋し調製した。PVA 繊維は、種々のナノウィスカー懸濁液と PVA 水溶液を様々な比において混合し、冷メタノール中に湿式紡糸した後に延伸することにより調製した。

4. 研究成果

(1) 3 項(a)(b)のいずれの手法によっても、ナノウィスカー 1 g あたり 0.2~0.3g の PEG が結合したことが、重量増加・結合 PEG の加水分解・キチン表面アミノ基の減少量測定などから確かめられた。これらのナノウィスカー懸濁液の、電解質存在下、および種々の pH 下における分散安定性は劇的に向上した。例えば、PEG 結合キチンナノウィスカーは、0.1 M NaOH、0.1 M HCl、0.5 M CaCl_2 の存在下、一晚経過後も全く沈殿を生じず、流動複雑屈折を示した。PEG 結合キチンナノウィスカーのトルエン中への分散を試みたが、分散安定性のよい懸濁液は得られなかった。しかし、結合する PEG 鎖長および結合密度を種々に制御することによって分散安定性のよい懸濁液を調製できる可能性がある。

(2) シリカゲル担持 TEMPO および磁性粒子担持 TEMPO のいずれもセルロースナノウィスカー表面を TEMPO 水溶液と同等のカルボキシル基量まで酸化可能であった（シリカゲル担持 TEMPO で 0~1.1 $\mu\text{mol/g}$ セルロース、磁性粒子担持 TEMPO で 0~0.864 $\mu\text{mol/g}$ セルロース）。シリカゲル担持 TEMPO は遠心分離、磁性粒子担持 TEMPO は磁力を用いて容易に系から回収でき、それぞれ少なくとも 4 回および 3 回まで再利用可能であった。

(3) ナノウィスカー補強ヒドロゲルは白色均一なゲルを与え、ヤング率および破断強度がナノウィスカー混合比の増加に伴い上昇したが、膨潤度はナノウィスカー混合比の増加に伴い減少した。PVA 繊維のヤング率およ

び貯蔵弾性率はナノウィスカーの混合比増加に伴い上昇し、最大で 60GPa の貯蔵弾性率を示し、さらにそれが PVA のガラス転移点以上においても低下しなかった。また、破断強度はナノウィスカー混合比 5% において最大値 1.8 GPa を示したが、それ以上のナノウィスカー混合比増加は強度を低下させた。これは浸透理論から、ある臨界濃度以上ではナノウィスカーが橋渡しし、マトリクス全体を分断するためと考えられる。以上の結果より、ナノウィスカーを用いて高強度・高弾性率を有する補強ヒドロゲルおよび補強繊維の調製が可能となった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

1. Araki, J. Electrostatic or Steric? - Preparations and Characterizations of Well-Dispersed Systems Containing Rod-like Nanowhiskers of Crystalline Polysaccharides. *Soft Matter* 2013, 9, 4125-4141. 査読あり
DOI: 10.1039/c3sm27514k
2. Araki, J.; Yamanaka, Y.; Ohkawa, K. Chitin-Chitosan Nanocomposite Gels: Reinforcement of Chitosan Hydrogels with Rod-like Chitin Nanowhiskers. *Polym. J.*, 2012, 44, 713-717. 査読あり
DOI: 10.1038/pj.2012.11
3. Uddin, A. J.; Araki, J.; Fujie, M.; Sembo, S.; Gotoh, Y. Interfacial Interaction and Mechanical Properties of Chitin Whiskers/PVA Gel-spun Nanocomposite Fibers. *Polym. International*, 2012, 61, 1010-1015. 査読あり DOI: 10.1002/pi.4174
4. Mera, A.; Araki, J.; Ohtsuki, T.; Shimosaka, M.; Yoshida, N. Chitin Nanowhiskers Mediate Transformation of *Escherichia coli* by Exogenous Plasmid DNA. *J. Biotechnol. Biomater.* 2011, 1, Article No. 1000114. 査読あり DOI: 10.4172/2155-952X.1000114
5. Uddin, A. J.; Araki, J.; Gotoh, Y. Extremely Oriented Tunicin Whiskers in Polyvinyl Alcohol Nanocomposites. *Polym. International*, 2011, 60, 1230-1239. 査読あり DOI: 10.1002/pi.3067
6. Uddin, A. J.; Araki, J.; Gotoh, Y. Characterization of the Poly(vinyl alcohol)/Cellulose Whisker Gel Spun Fibers. *Composites Part A* 2011, 42, 741-747. 査読あり
DOI: 10.1016/j.compositesa.2011.02.012
7. Uddin, A. J.; Araki, J.; Gotoh, Y.; Takatera, M. A Novel Approach to Reduce Fibrillation of PVA Fibers Using Cellulose Whiskers. *Textile Res. J.*, 2011, 81, 447-458. 査読あり
DOI: 10.1177/0040517511399967
8. Uddin, A. J.; Araki, J.; Gotoh, Y. Towards "Strong" Green Nanocomposites: Polyvinyl Alcohol Reinforced with Extremely Oriented Cellulose Whiskers. *Biomacromolecules*, 2011, 12, 617-624. 査読あり
DOI: 10.1021/bm101280f

[学会発表] (計 47 件)

1. Jun Araki, "Polysaccharide Nanowhiskers -- High Performance Building Blocks for Nanostructures --" Fourth International Symposium for Young Organic Chemists 2013 (4th ISYOC), National Institute of Materials Science Tsukuba, March 7-8th, 2013. (招待講演)
2. Yuichiro Taguchi, Jun Araki, "Controls of regioselectivity and degree of substitution in carboxymethylation of polyrotaxane", The 9th SPSJ International Polymer Conference, December 13th, 2012. Kobe International Conference Center.
3. Naoki Sainou, Jun Araki, "Preparation of polyrotaxane-amino acid conjugates for creation of stimuli responsive slide-ring gels", The 9th SPSJ International Polymer Conference, December 13th, 2012. Kobe International Conference Center.
4. Mari Kurihara, Jun Araki, "Steric stabilization of chitin nanowhiskers by surface poly(ethylene glycol) grafting", International Cellulose Conference 2012, October 11th, Gateaux Kingdom Sapporo.
5. Shiho Mishima, Jun Araki, "Steric stabilization of rod-like cellulose whiskers by surface poly(ethylene glycol) grafting", International Cellulose Conference 2012, October 11th, Gateaux Kingdom Sapporo.
6. Mai Tsukahara, Jun Araki, "Surface carboxylation of cellulose nanowhiskers using silica-supported TEMPO catalysts", International Cellulose Conference 2012, October

- 11th, Gateaux Kingdom Sapporo.
7. Jun Araki, "Preparation, Characterization and Application of Cyclodextrin-Based Polyrotaxane." Euro-Japan Polysaccharide Meeting, Nakashima Hall, The University of Tokyo, October 4th, 2012. (依頼講演)
 8. 塚原麻衣、荒木 潤、「シリカゲル担持 TEMPO 触媒を用いたセルロースナノウィスカーの表面カルボキシル化」、セルロース学会第 19 回年次大会、2012 年 7 月 13 日、名古屋大学。
 9. 栗原真理、荒木 潤、「ポリエチレングリコールの表面結合によるキチンナノウィスカーの立体安定化」、セルロース学会第 19 回年次大会、2012 年 7 月 12 日、名古屋大学。
 10. 山中佑太、荒木 潤、「天然多糖類ナノウィスカーをファイラーとして用いたナノコンポジットゲルの力学物性」、平成 24 年度繊維学会年次大会、2012 年 6 月 7 日、タワーホール船堀。
 11. 川島康弘、福本竜也、荒木 潤、大川浩作「4,4'-ジメトキシベンズヒドロール誘導体を経るポリ(L-アスパラギン) およびポリ(L-グルタミン) の合成について」、第 61 回高分子学会年次大会、2012 年 5 月 30 日、パシフィコ横浜。
 12. 増田祐樹、荒木 潤、大川浩作、「L-アスパラギン酸を用いるセルロース微細繊維不織布の化学修飾および金属イオン吸着特性」、第 61 回高分子学会年次大会、2012 年 5 月 30 日、パシフィコ横浜。
 13. 塚本直徳、荒木 潤、「ゲル濾過クロマトグラフィーを用いて分離したスライディンググラフトコポリマーの構造解析」、第 61 回高分子学会年次大会、2012 年 5 月 29 日、パシフィコ横浜。
 14. Jun Araki, "Utilization of Nanowhiskers Derived from Native Cellulose and Chitin for Reinforcing Fillers", 2011 Canada-Japan Nanotechnology Workshop, November 22, The University of Waterloo.
 15. 花岡博克、荒木 潤、大川浩作、「セルロースキトサン複合微細繊維のエレクトロスピンニング」、セルロース学会第 18 回年次大会、2011 年 7 月 16 日、信州大学。
 16. 三島志保、大川浩作、荒木 潤、「表面 PEG グラフトによる棒状セルロースウィスカーの立体安定化」、セルロース学会第 18 回年次大会、2011 年 7 月 15 日、信州大学。
 17. Kesavan Devarayan, Ayako Nishida, Masahiro Miyamoto, Jun Araki, Kousaku Ohkawa, 「Aminoacylase-Immobilized Fine Fibers of Hydroxypropyl Cellulose」、セルロース学会第 18 回年次大会、2011 年 7 月 14 日、信州大学。
 18. 山中佑太、大川浩作、荒木 潤、「キトサン/キチンウィスカーナノコンポジットゲルの物性に対する電解質濃度の影響」、セルロース学会第 18 回年次大会、2011 年 7 月 14 日、信州大学。
 19. 荒木 潤、「PEG/CD ポリロタキサンの修飾による特性の変化」、第 5 回超分子若手懇談会、戸倉上山田圓山荘、2011 年 7 月 7 日。(招待講演)
 20. 塚本直徳、大川浩作、荒木 潤、「繰返し再沈殿法によるスライディング・グラフトコポリマーの精製およびその架橋フィルム物性」、第 5 回超分子若手懇談会、戸倉上山田圓山荘、2011 年 7 月 7 日。
 21. 田口悠一朗、大川浩作、荒木 潤、「置換度の異なるカルボキシメチル化環動ゲルの膨潤度」、第 5 回超分子若手懇談会、戸倉上山田圓山荘、2011 年 7 月 7 日。
 22. 三島志保、大川浩作、荒木 潤、「表面 PEG グラフトによる棒状セルロースウィスカーの立体安定化」、第 5 回超分子若手懇談会、戸倉上山田圓山荘、2011 年 7 月 7 日。
 23. 西能直輝、大川浩作、荒木 潤、「異なるアミノ酸側鎖を有するポリロタキサン誘導体の調製」、第 5 回超分子若手懇談会、戸倉上山田圓山荘、2011 年 7 月 7 日。
 24. 加賀谷圭佑、大川浩作、荒木 潤、「ポリロタキサン-グリシン誘導体の導入率に対する調製条件の影響」、第 60 回高分子学会年次大会、2011 年 5 月 25 日、大阪国際会議場。
 25. 田口悠一朗、大川浩作、荒木 潤、「置換度の異なるカルボキシメチル化環動ゲルの膨潤率」、第 60 回高分子学会年次大会、2011 年 5 月 25 日、大阪国際会議場。
 26. 西能直輝、大川浩作、荒木 潤、「異なるアミノ酸側鎖を有するポリロタキサン誘導体の調製」、第 60 回高分子学会年次大会、2011 年 5 月 25 日、大阪国際会議場。
 27. 荒木 潤、「セルロースナノウィスカーー天然由来の高強度ナノ繊維ー」、おかもやまバイオマスイノベーション創造センター開所記念セミナー、岡山リサーチパークインキュベーションセンター、2011 年 2 月 21 日。(依頼講演)
 28. Jun Araki, Keisuke Kagaya, Naoto Tsukamoto, Kousaku Ohkawa,

- “Synthesis of modified polyrotaxanes having functional pendant groups or long side chains”, PACIFICHEM 2010, Honolulu Convention Center, December 19th, 2010.
29. Kousaku Ohkawa, Jun Araki, “Drug releasing properties of electrospun non-woven fabrics prepared from cellulose and chitosan”, PACIFICHEM 2010, Honolulu Convention Center, December 19th, 2010.
 30. Jun Araki, “Utilization of Rod-like Nanowhiskers of Natural Crystalline Polysaccharides for Construction of Nanocomposite Materials”, SVBL Mini-Symposium: Utilization of Cellulose as Renewable Resources. SVBL Shinshu University, October 18th, 2010. (依頼講演)
 31. 後藤康夫、アーメド・ジャラル・ウディン、山本厚、荒木 潤、「ナノファイバーによる繊維の強化について」、平成 22 年度繊維学会秋季研究発表会、2010 年 9 月 27 日、山形大学。
 32. 山中佑太、大川浩作、荒木 潤、「キチン微結晶をファイバーとして用いたポリマーナノコンポジットの調製と力学物性」、第 59 回高分子討論会、2010 年 9 月 17 日、岡山大学。
 33. 後藤康夫、ウディン ジャラル、荒木 潤、藤江将大、「異方性ナノファイバーで補強した PVA 繊維」、第 59 回高分子討論会、2010 年 9 月 16 日、岡山大学。
 34. 花岡博克、宮本正裕、荒木 潤、大川浩作、「セルロース-キトサンの複合エレクトロスピンニングによる微細繊維不織布の作成とその性質」、第 59 回高分子討論会、2010 年 9 月 16 日、岡山大学。
 35. 林武利、西林未希子、荒木 潤、大川浩作、「 β -Ala を側鎖に有するセルロースへの保護ペプチド導入によるコンジュゲート合成」、第 59 回高分子討論会、2010 年 9 月 16 日、岡山大学。
 36. 中上惣太、荒木 潤、大川浩作、「疎水性ポリアミノ酸のエレクトロスピンニングによる微細繊維不織布の作成」、第 59 回高分子討論会、2010 年 9 月 16 日、岡山大学。
 37. 宮本正裕、花岡博克、Devarayan Kesavan、荒木 潤、大川浩作、「アミノアシラーゼを固定化したセルロース-キトサン微細繊維不織布の作成と性質」、第 59 回高分子討論会、2010 年 9 月 16 日、岡山大学。
 38. Devarayan Kesavan、Periasamy Viswanathamurthi、西田綾子、荒木 潤、大川浩作、「カチオン性ヒドロキシプロピルセルロース誘導体微細繊維不織布の作成と酵素固定化について」、第 59 回高分子討論会、2010 年 9 月 16 日、岡山大学。
 39. 加賀谷圭佑、森脇洋、大川浩作、荒木 潤、「修飾率を制御したポリロタキサン-アミノ酸誘導体の金属イオン吸着材料への応用」、第 59 回高分子討論会、2010 年 9 月 15 日、岡山大学。
 40. 塚本直徳、荒木 潤、「アセチル化ポリロタキサン誘導体を出発物質に用いたスライディング・グラフトコポリマーの調製」、第 59 回高分子討論会、2010 年 9 月 15 日、岡山大学。
 41. アーメド・ジャラル・ウディン、荒木 潤、後藤康夫、「セルロースナノウイスカー導入によるポリビニルアルコール繊維の高強度・高弾性率化」、平成 22 年度繊維学会年次大会、2010 年 6 月 17 日、タワーホール船堀。
 42. アーメド・ジャラル・ウディン、荒木 潤、後藤康夫、「Fibrillation property of PVA/cellulose nanowhisker composite fibers」、平成 22 年度繊維学会年次大会、2010 年 6 月 17 日、タワーホール船堀。
 43. 塚本直徳、大川浩作、荒木 潤、「繰返し再沈殿法によるスライディング・グラフトコポリマーの精製およびその架橋フィルム物性」、第 59 回高分子学会年次大会、2010 年 5 月 28 日、パシフィコ横浜。
 44. 山中佑太、大川浩作、荒木 潤、「セルロース微結晶により補強した高分子ヒドロゲルの力学物性」、第 59 回高分子学会年次大会、2010 年 5 月 27 日、パシフィコ横浜。
 45. 林 武利、西林未希子、荒木 潤、大川浩作、「アミノ酸・ペプチドを側鎖に有するセルロース誘導体の設計・合成」、第 59 回高分子学会年次大会、2010 年 5 月 26 日、パシフィコ横浜。
 46. 中上惣太、荒木 潤、大川浩作、「アミノ末端標識による合成ポリアミノ酸の平均重合度推定法について」、第 59 回高分子学会年次大会、2010 年 5 月 26 日、パシフィコ横浜。
 47. Ahmed Jalal Uddin, Jun Araki, Yasuo Gotoh, “Polyvinyl alcohol fibers reinforced with cellulose whiskers”, 第 59 回高分子学会年次大会、2010 年 5 月 26 日、パシフィコ横浜。

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称：液晶材料
発明者：荒木 潤、太田和親
権利者：国立大学法人信州大学
種類：特許
番号：特願 2012-151312
出願年月日：2012 年 7 月 5 日出願
国内外の別：国内

名称：多糖類固体の表面修飾方法
発明者：荒木 潤、塚原麻衣、岩本憲治
権利者：国立大学法人信州大学、学校法人加
計学園
種類：特許
番号：特願 2012-020466
出願年月日：2011 年 2 月 2 日出願
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

荒木 潤 (ARAKI JUN)
信州大学・繊維学部・准教授
研究者番号：10467201