

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 9 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25871093

研究課題名(和文)放射線による天然高分子のゲル化機構の解明

研究課題名(英文)Study on the mechanisms of crosslinking of natural polymer by ionizing radiation

研究代表者

木村 敦(KIMURA, Atsushi)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター・研究員

研究者番号：60465979

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：天然高分子は環境にやさしい材料でありながら、水や有機溶媒に溶解せず反応性に乏しいものもあるため、有用材料に加工するためには架橋剤および誘導化等の化学処理を必要とした。そこで、機能性溶媒であるイオン液体を用いて天然高分子の一種であるセルロースを溶液化し、放射線を照射することで、化学処理を必要としない環境にやさしいセルロースゲルの開発に世界で初めて成功した。次に、天然高分子架橋反応挙動の解明を目的として、セルロースの架橋反応を誘起する活性種およびセルロースゲルの化学構造の分析を行った。さらに、天然高分子の一種であるキチンをイオン液体に溶解し、放射線架橋によるゲルの作製に成功した。

研究成果の概要(英文)：Natural polymers have been widely modified by use of chemical treatments such as their derivatives, or by using crosslinking reagents because they have poor solubility in water and organic solvents as well as low chemical reactivity. We produced natural polymer gels without any crosslinking reagent by ionizing radiation from neat cellulose in room temperature ionic liquids (RTILs) under humid conditions for the first time. Reactive species inducing the crosslinking of cellulose in the RTILs and molecular structure of the crosslinking point were investigated by the scavenging method and X-ray photoelectron spectroscopy. The chitin gel was also obtained in the RTILs by ionizing radiation.

研究分野：放射線化学

キーワード：イオン液体 天然高分子 放射線 セルロース キチン

1. 研究開始当初の背景

化石資源由来の材料による環境・資源問題が深刻化し、経済性のみを追求する合成高分子から、環境負荷の低減等の側面を持つ天然高分子へシフトする傾向にある。放射線加工法は、生成するラジカルを起点とした橋かけ反応および分解反応により、橋かけ助剤等の化学薬品を必要とすることなく高分子の改質が可能となる優れた手法である。しかし、天然高分子はいずれも放射線により分解が促進するため、放射線照射により3次元網目構造を有するゲル材料を作製することは困難であった。そこで、イオン液体中に難溶性の天然高分子を化学処理することなく高濃度で均一分散し、放射線を照射することで、導電性および網目状の化学結合を有する新規天然高分子ゲルを作製できると考えた。さらに、イオン液体/水混合溶液中の天然高分子の放射線架橋反応メカニズム明らかにし、放射線照射によって誘起される活性種とその反応性、天然高分子の架橋反応を促進する因子、および天然高分子ゲルの架橋構造を明らかにすることで、ゲルの収率や特性の向上を目指す。

2. 研究の目的

- (1) 天然高分子の架橋反応を促進する因子を特定する
- (2) イオン液体/水混合系における放射線誘起活性種を明らかにする。
- (3) 生成した天然高分子ゲルの架橋メカニズムを明らかにする。

3. 研究の方法





- (1) 初期濃度 5 ~ 30 重量%、温度 0 ~ 80 °C、溶存酸素濃度 0.1 ~ 40 mg/L、溶存水分濃度 0 ~ 20 重量%の条件で調製したセルロース・イオン液体溶液の放射線照射を行った。実験に用いたイオン液体 10 種は後述の表 1 に示す。さらに、GPC および動的粘弾性測定により、分子量、生成したゲルの収率、動的粘弾性を評価し、天然高分子の架橋反応を促進する因子を調べた。
- (2) イオン液体である酢酸 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム (EMI-acetate) に放射線誘起活性種捕捉剤であるフェノールを 10 mmol/L 添加し、含水率 0-43% の実験試料溶液を作製した。調製した試料に 5-15 kGy の ⁶⁰Co γ 線照射を行った。照射後の試料および分解生成物の定量分析は、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を用いた。
- (3) 強い蛍光を発するイオン液体である酢酸ジブチルイミダゾリウム (DBI-acetate) を合成し、セルロースゲルの架橋構造を調べるトレーサーとして用いた。DBI-acetate に 20 重量% のセルロースを溶解し、放射線を照射するこ

とでセルロースゲルを作製した。さらにゲルを水および有機溶媒で十分に洗浄した後に、蛍光分光分析および XPS 分析を行った。

4. 研究成果

(1) 放射線照射による高分子溶液の架橋反応効率は高分子初期濃度に大きく依存し、高分子溶液がペースト状態になる濃度領域において放射線架橋反応が最も効率よく進行する。イオン液体以外の従来溶媒として LiCl/ジメチルアセトアミド溶液を用いて、飽和濃度領域である 10 重量% のセルロース溶液を作製したが、ペースト状態を形成する濃度に至っていなかったため、放射線照射により架橋体を作製することは出来なかった。そこで、表に示す各種イオン液体を合成し、セルロースの溶解度を調べたところ、有機酸をアニオンとしたイオン液体・EMI-acetate がセルロースを 20 重量% 以上溶解することを明らかにした。この EMI-acetate にセルロースを 20 重量% 溶解し、 γ 線照射を行ったが架橋生成物を得ることが出来なかった。

表 1 実験に用いたイオン液体

イオン液体のカチオン	イオン液体のアニオン	セルロースの溶解度 (%)
 (BMI)	bis(trifluorosulfonyl)amide	Insoluble
	thiocyanide	Insoluble
	chloride	10
	formate	20
 (DAI)	formate	20
	acetate	20
 (DEMA)	chloride	10
	formate	20
	acetate	20
 (EMI)	acetate	30

イミダゾリウム型のイオン液体への放射線照射により生成する活性種は、溶媒和電子、水素原子、溶媒ラジカルである。溶媒和電子および水素原子がセルロースと反応して、前駆体であるセルロースラジカルを形成できれば、最終的にセルロース架橋体が生成することが考えられる。しかし、実際にはセルロースの架橋生成物が得られなかったことから、溶媒和電子および水素原子は架橋反応への寄与が低いことが明らかになった。

そこで、セルロースの架橋反応を促進させるために、反応促進剤として水の添加を行った。水を添加する狙いは二つあり、一つは水の放射線分解により生成するヒドロキシル (OH) ラジカルによりセルロースラジカルの形成を促進することである。もう一つは、イオン液体によって分散したセルロースの高分子鎖に水素結合を再形成させて、分子鎖同士の絡み合いを形成させることである。20 重量% のセルロース・EMI-acetate 溶液に水を添加し、 γ 線を 20 kGy 照射することでセルロースゲルを得ることに初めて成功した。さら

に、多糖類ゲルの動的粘弾性測定を行い、作製した多糖類ゲルが3次元ネットワークを有する化学ゲルであるか確かめた。未照射試料の貯蔵弾性率および損失弾性率は、振動数の減少に伴い減少することから、未照射試料は高分子溶液であると考えられる。一方で、放射線照射後の試料では、貯蔵弾性率が未照射のものと比較して著しく増加し、損失弾性率が減少したことから、化学結合を有するゲルであることが分かった。

ゲルの生成収率は水の添加量に伴い増加し、含水率 18 重量%の条件で最大である 13% に達した(図 1)。一方で含水率 20 重量%以上の条件では生成するゲルの収率が低下し、34 重量%ではゲルが生成しなかった。これは、含水率が 18%を超えると、セルロース高分子鎖への過剰な水和によりセルロースが析出し、放射線分解反応が優勢となったためと考えられる。

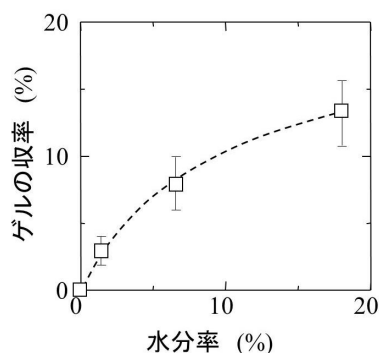


図 1 セルロースゲルの収率

以上より、天然高分子・イオン液体溶液に含まれる水が、架橋反応を促進する因子であることを明らかにした。

(2)天然高分子の放射線架橋に関する放射線誘起活性種を明らかにするために、水/EMI-acetate 混合溶液中に活性種捕捉剤であるフェノールを添加して放射線分解を行った。HPLC 分析の結果、フェノールと放射線誘起活性種ヒドロキシル(OH)ラジカルの反応により生成するカテコールおよびヒドロキノンが検出された。さらに、それらの分解生成物の収率が含水率の増加に伴い増加したことから(表 2)、天然高分子の放射線架橋に OH ラジカルが関与していることが推察される。

表 2 イオン液体中のフェノールの放射線分解における含水率依存性

含水率 (w/w%)	0	2	7	18	34
水 / イオン液体のモル比	0	0.19	0.71	2.1	4.9
フェノールの収率 (100 eV) ⁻¹	nd	0.03	0.03	0.08	0.1
カテコールの収率 (100 eV) ⁻¹	nd	0.002	0.002	0.006	0.027
ヒドロキノンの収率 (100 eV) ⁻¹	nd	nd	nd	0.002	0.027

(3) 強い蛍光を発するイオン液体である DBI-acetate 中で作製したセルロースゲルの蛍光分光分析を行った。その結果、元来のセルロースにはない 415 nm に蛍光極大波長を有する蛍光スペクトルが得られた(図 2)。これは蛍光性イオン液体 DBI-acetate の π 電子に由来する蛍光極大波長 395 nm より 20 nm 程度レッドシフトしており、イミダゾリウムカチオンの π 電子の状態が変化していることを示唆する。つまり、イオン液体がセルロースゲルと物理吸着しているのではなく、何らかの化学結合を形成していることが考えられる。さらに、セルロースゲルの XPS 分析により、元来のセルロースにはない窒素のピークが確認されたことから、セルロースの架橋反応にイオン液体が関与していることが示唆された。また、セルロースの架橋反応メカニズムに基づき、難溶性の多糖類であるキチンを合成した塩化 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムに溶解し、含水率を制御した条件で放射線照射することで、キチンゲルの作製にも成功した。

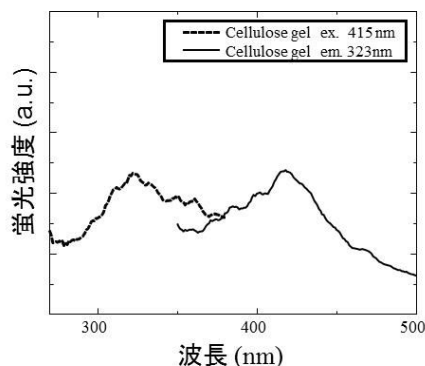


図 2 セルロースゲルの蛍光スペクトル

従来法では架橋が困難な放射線分解型の多糖類であるセルロースおよびキチンを、含水率を制御したイオン液体に溶解し放射線照射することで、化学架橋ゲルを作製する技術を開発した。さらに、独自の手法で合成した蛍光性イオン液体をプローブとして利用することで、多糖類が放射線照射によりゲル化する機構を明らかにした。本研究により、これまで一般的な溶媒への分散が困難な多糖類についても、イオン液体の分子設計や放射線の照射条件を制御することで、容易に有用な高分子材料を加工できるとともに、センサー等の電極に応用可能なイオン液体の導電性等を付加した多糖類ゲル基材の開発も期待される。

< 引用文献 >

- Wishart, J. F. Neta, P., The Journal of Physical Chemistry B, 107, 7261-7267 (2003).
 Kimura, A. et al., Radiation Physics and Chemistry, 103, 216-221 (2014).
 Kimura, A. et al., Radiation Physics and Chemistry, 124, 130-134 (2016).

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 2 件)

木村敦、長澤尚胤、島田明彦、田口光正、
Crosslinking of polysaccharides in room
temperature ionic liquids by ionizing radiation.,
Radiation Physics and Chemistry 誌, 124, 2016,
130-134, 査読有

木村敦、長澤尚胤、田口光正、Cellulose gels
produced in room temperature ionic liquids by
ionizing radiation., Radiation Physics and
Chemistry 誌, 103 巻, 2014, 216-221, 査読有

〔学会発表〕(計 5 件)

木村敦、Crosslinking of polysaccharides in
room temperature ionic liquids by ionizing
radiation、13th Tihany Symposium on Radiation
Chemistry、2015 年 8 月 28 日、Balatonalmadi
(Hungary)

木村敦、Radiation-induced crosslinking of
cellulose in room temperature ionic liquids、The
15th International Congress of Radiation
Research、2015 年 5 月 26 日、国立京都国際会
館(京都府・京都市)

木村敦、Study on the reaction of
polysaccharides in ionic liquid by ionizing
radiation、The 5th Asia Pacific Symposium on
Radiation Chemistry、2014 年 9 月 8 日、東京
大学弥生キャンパス(東京都・文京区)

木村敦、イオン液体中天然多糖類の放射線
照射効果に関する研究、第 17 回弥生研究会、
2013 年 12 月 11 日、東京大学本郷キャンパス
(東京都・文京区)

木村敦、イオン液体中の天然多糖類の放射
線架橋に関する研究、第 56 回放射線化学討
論会、2013 年 9 月 27 日、広島大学学士会館
東広島キャンパス(広島県・東広島市)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

木村敦 (KIMURA, Atsushi)
国立研究開発法人日本原子力研究開発機
構・原子力科学研究部門・量子ビーム応用
研究センター・研究員

研究者番号：60465979

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

()

研究者番号：