

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 10 日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24350062

研究課題名(和文) つる巻き重合法を駆使した高機能アミロースからの超分子バイオベース材料の構築

研究課題名(英文) Preparation of Functional Supramolecular Bio-based Materials by Means of Vine-twining Polymerization Approach

研究代表者

門川 淳一 (KADOKAWA, Jun-ichi)

鹿児島大学・理工学域工学系・教授

研究者番号：30241722

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、これまで開拓してきたホスホリラーゼ酵素触媒重合場においてアミロース-高分子包接錯体を合成する手法(“つる巻き重合”)を利用して、超分子構造を基盤とする新規バイオベース材料の構築を行った。アミロースに包接可能な疎水性ポリエステルをグラフト鎖に有し、親水性のカルボキシメチルセルロースやポリ-グルタミン酸を主鎖とするグラフト共重合体を用いてつる巻き重合を行うことで、包接錯体架橋点の形成により超分子ヒドロゲルが得られた。さらに、生成物に対する適切な処理によりクリオゲル、イオンゲルおよびフィルム成形が可能であった。また、超分子ヒドロゲルは界面での酵素触媒重合による巨視的修復挙動を示した。

研究成果の概要(英文)：This study performed the preparation of new functional supramolecular bio-based materials by means of the vine-twining polymerization approach for synthesis of amylose-polymer inclusion complexes in phosphorylase-catalyzed enzymatic polymerization field. When the vine-twining polymerization was conducted by the phosphorylase-catalyzed enzymatic polymerization in the presence of graft copolymers having hydrophobic polyester graft chains and hydrophilic main chains, such as carboxymethyl cellulose and poly(glutamic acid), inclusion complexes of amylose with the graft chains between the intermolecular graft copolymers were formed, which acted as cross-linking points, to produce supramolecular hydrogels. The hydrogels were further converted into cryogel, ion gel, and film by appropriate procedures. The hydrogel also showed macroscopic healing behavior by the formation of inclusion complexes at the interfaces through the enzymatic polymerization.

研究分野：高分子化学

キーワード：バイオベース材料 酵素触媒重合 超分子 アミロース ゲル フィルム

1. 研究開始当初の背景

自然界には核酸、タンパク質、多糖などの生体高分子が存在し、それぞれが生命活動において重要な役割を担っているとともにバイオマス資源としても注目されている。その中で多糖は自然界、生体内において、多様で特有の高度な機能や集合体構造を有しており、生物にとって欠かすことのできない物質である。このことから、多糖を材料素材として利用することで、多糖の高度な機能や特有のナノ構造、階層構造を活かした新物性、新機能を有するバイオベース材料の創出が期待できると考えられる。エネルギー貯蔵多糖であるデンプン中のアミロースはエネルギー多糖としての観点以外に高機能高分子化合物としても捉えることができる。アミロースはグルコースが $\alpha(1\rightarrow4)$ -グリコシド結合でつながった構造を有しており、規則正しいらせん構造を構築できる。またグルコース残基の全ての水酸基がらせん外部に位置しているため、らせん内部は疎水性の空間である。このことからアミロースはホスト化合物として挙動し、適当な溶媒中で疎水性ゲスト化合物と混合することで、それらをらせん内部に取り込み多糖超分子である包接錯体を形成することができる(図1)。しかし錯体形成の駆動力が弱い疎水性相互作用であるので、アミロースは分子鎖の長い高分子化合物を取りこんで包接錯体を形成することはできない(図1)。

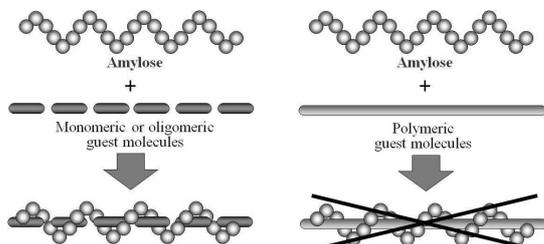


図1. アミロースとゲスト化合物からなる包接錯体の形成

一方、構造明確なアミロースは、グルコース1-リン酸(G-1-P)をモノマーに用い、重合度4~7程度のオリゴアミロース(マルトオリゴ糖)を重合開始のプライマーに用いたホスホリラーゼ酵素触媒重合で合成できる(図2)¹⁾。研究代表者はこのホスホリラーゼ酵素触媒重合場を利用した多糖超分子を得るユニークな手法を開拓してきた。すなわち、疎水性高分子化合物を分散させた緩衝液中でホスホリラーゼ酵素触媒重合を行うと、アミロースと高分子から形成される包接錯体が沈殿として得られることを見出した。詳細な検討の結果、成長反応がゲスト高分子に巻きつくように進行し包接錯体が得られることが分かり、この手法を高機能アミロースから多糖超分子を得る手法“つる巻き重合”と名付けた²⁾。

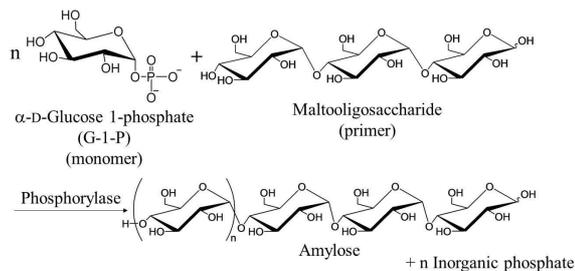


図2. Glc-1-P のホスホリラーゼ酵素触媒重合

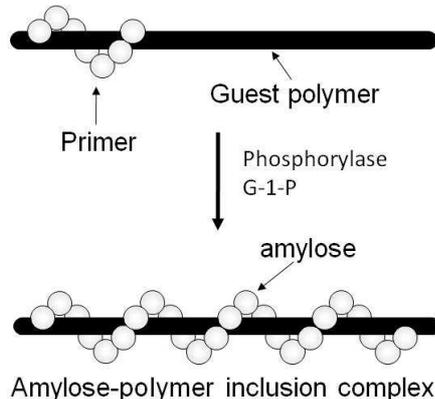


図3. つる巻き重合のイメージ

2. 研究の目的

本研究では、つる巻き重合を利用して、超分子構造を基盤とする新規バイオベース材料の構築を行った。アミロースに包接可能な生分解性疎水性ポリエステル(ポリ ϵ -カプロラクトン(PCL))をグラフト鎖に有し種々の生体高分子を主鎖とする生分解性グラフト共重合体を設計し、これをゲストに用いてつる巻き重合を行うことで包接錯体を架橋点とする全成分が生分解性のバイオベースヒドロゲルの創製を行った(図4)。また、得られたヒドロゲルの酵素的巨視的修復や他の形状を有する材料への変換などを検討した。さらに、酵素触媒重合のプライマーと生分解性ゲスト高分子(ポリL-乳酸(PLLA))を結合させたプライマー-ゲストコンジュゲートを用いてつる巻き重合を行うことで超分子ポリマー型の材料も創製した。

3. 研究の方法

(1) PCL末端をアミノ基で修飾し、カルボキシメチルセルロース(CMC)あるいはポリ γ -グルタミン酸(PGA)のカルボン酸との縮合反応によりグラフト共重合体を合成した。また、アルキン-アジド環化(クリック反応)を利用してプライマー-ゲストコンジュゲートを合成した。

(2) つる巻き重合は、酢酸緩衝液にグラフト共重合体を溶解した後、モノマーのG-1-Pおよびプライマーのマルトヘプタオース(G₇)を加え、pHを6.2に調整後、耐熱性ホスホリラーゼ(Aquifex aeolicus VF5)を加え、所定の温度、時間恒温することにより行った。一方、プライマー-ゲストコンジュゲートを酢酸緩衝液に加えて超音波処理により調製した分

散液に、モノマーの G-1-P およびホスホリラーゼを加えて 40-45 °C で激しく攪拌することによりつる巻き重合を行った。生成物の構造は粉末 X 線回折 (XRD) およびゲル濾過クロマトグラフィー (GPC) により解析した。

4. 研究成果

過去の研究ではグラフト共重合体主鎖に合成高分子であるポリアクリル酸を用いた検討を行ったが、本研究では全成分が生分解性のグラフト共重合体を用いて研究を行った。まず、アミロースに包接可能な生分解性疎水性ポリエステル PCL をグラフト鎖に、親水性多糖のカルボキシメチルセルロース (CMC) を主鎖とする生分解性グラフト共重合体 (CMC-g-PCL) を合成し、これをゲストに用いてつる巻き重合を行うことで包接錯体を架橋点とする全成分が生分解性の超分子バイオベース材料を創製した (図 4)³⁾。

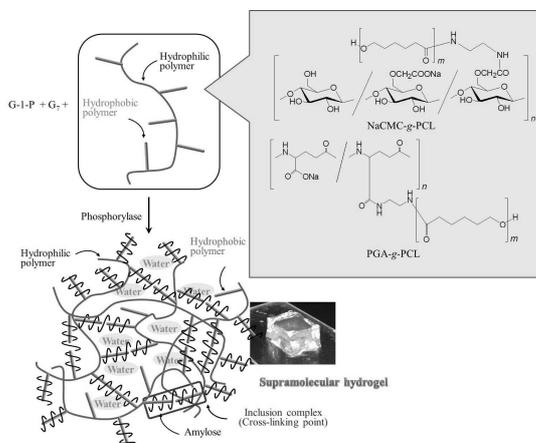


図 4. グラフト共重合体を用いたつる巻き重合による超分子バイオベース材料の創製

CMC-g-PCL の合成は、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩と N-ヒドロキシスクシンイミドを用いた CMC のカルボン酸と片末端にアミノ基を有する PCL の縮合反応により行った。つる巻き重合は、酢酸緩衝液に CMC-g-PCL を溶解した後、モノマーの G-1-P およびプライマーの G₇ を加え、pH を 6.2 に調整後、耐熱性ホスホリラーゼを加え、40 °C で 12 時間恒温することにより行った。その結果、重合の進行に伴い溶液の粘性が高くなり、ヒドロゲルが得られた。すなわち、CMC-g-PCL を用いたつる巻き重合では、生成したアミロースと PCL グラフト鎖が包接錯体を形成し架橋点になることでヒドロゲルが得られたと考えられる。包接錯体の存在はヒドロゲルの乾燥生成物の XRD 測定結果から確認された。また、このヒドロゲルの乾燥サンプルに水を加え分散液を調製し、自然乾燥を行ったところ、超分子フィルムを得ることができた。引張試験によりフィルムの力学的強度を評価した結果、CMC フィルムよりも破断応力と破断ひずみ率が大きく、より硬くて粘り強いフィルムが得られたことが分かった。さらにアミロ

ースの分子数が増加することで架橋密度が高くなり、フィルムの力学的特性が向上した。

しかし、上記のヒドロゲルは安定性が十分でなく、その後の材料展開において課題があった。そこでアミロース包接による自立安定性の向上した新たな超分子ヒドロゲルの創製および材料展開を目的に、保水力の高い生体高分子の PGA を主鎖に選択した (図 4)⁴⁾。つる巻き重合は、上記と同様な手法により合成した PGA-g-PCL を酢酸緩衝液に溶解させた後、G-1-P と G₇、および耐熱性ホスホリラーゼを加え、40 °C で 15 時間恒温することにより行った。その結果、つる巻き重合の進行に伴い均一な溶液が徐々にゲル状になり、以前の研究で得られたヒドロゲルに比べて飛躍的に安定性の向上がみられた。つぎに、酵素触媒重合による超分子ヒドロゲルの巨視的修復挙動について検討した。2 つのヒドロゲルの表面に G-1-P とホスホリラーゼを溶解した酢酸緩衝液を塗布し接触させた後、40 °C で恒温した結果、ヒドロゲルの接触面が接着された。一方、対照実験として酢酸緩衝液のみを塗布したヒドロゲルは接着されなかった。このことから界面でアミロースが生成することで包接架橋による巨視的修復が起こったと考えられる。ヒドロゲルを凍結乾燥して得られたクリオゲルの XRD 測定結果より生成物中にアミロース-PCL 包接錯体による架橋が存在していることが確認された。クリオゲルの SEM 観察から多孔質形態が観察され、プライマーの仕込み比の増加につれて孔径が小さくなる傾向がみられた。これはアミロースの分子数が増加することで架橋密度が増加し、超分子ネットワークがより密になったためと考えられる。一方、ヒドロゲルをイオン液体である塩化 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム (BMIMCl) に浸漬させることで分散媒交換を行うことで大気中で安定なイオンゲルが得られた。

つぎに、ホスホリラーゼ酵素触媒重合のプライマーを修飾した PLLA (G₇-PLLA) を用いてつる巻き重合を行うことで超分子ポリマーの合成を行った (図 5)⁵⁾。G₇-PLLA は、水性脱水縮合剤の塩化 2-クロロ-1,3-ジメチルイミダゾリウムを用いた無保護糖アノマー位への選択的アジド化反応により段階合成したマルトヘプタオシルアジドと末端にアセチレン基を有するポリ乳酸をクリック反応によりカップリングさせることでトリアゾール環を介して得ることができた。つる巻き重合は、酢酸緩衝液に G₇-PLLA を加えて調製した分散液に、G-1-P および耐熱性ホスホリラーゼを加えて 40-45 °C で 48 時間激しく攪拌することにより行った。反応終了後、未反応の G-1-P とホスホリラーゼを除去するため水洗浄を行い、減圧乾燥して生成物を得た。生成物の XRD 測定では包接錯体のパターンを示した。また、生成物中の PLLA 鎖を水酸化ナトリウム水溶液によって加水分解した後の GPC ピークは元の生成物よりも低分子

領域に観測された。これらのことから、伸長したアミロース鎖が互いに PLLA を包接することで超分子ポリマーを形成したことが示唆された。

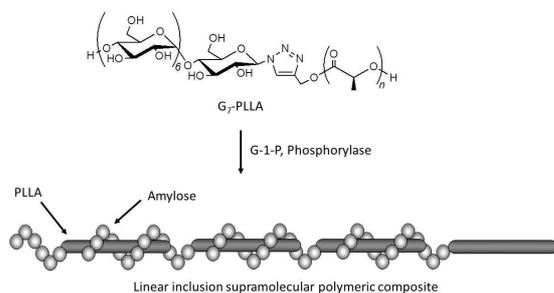


図 5. G₇-PLLA を用いたつる巻き重合による超分子ポリマーの創製

また上記の手法の展開として、分岐状マルトオリゴ糖修飾 PLLA(G₇-(PLLA)₂)を用いてつる巻き重合を行うことで、伸長したアミロース鎖が互いの PLLA を三次元的に包接して形成されるハイパーブランチ超分子ポリマーの合成を行った (図 5)⁶⁾。上記と同様の手法により合成した G₇-(PLLA)₂ を酢酸緩衝液中に混合し、超音波処理により調製した分散液中に G-1-P および耐熱性ホスホリラーゼを加え、40-45 °C で 48 時間激しく攪拌することにより行った。反応終了後、未反応の G-1-P およびホスホリラーゼを除去するため、水、アセトン、クロロホルムで洗浄を行い、減圧乾燥することで生成物を得た。XRD 測定結果から、生成物中でアミロースと PLLA が包接錯体を形成していることが分かった。さらに水酸化ナトリウム水溶液処理により、生成物中の PLLA 鎖のアルカリ加水分解を行いアミロース鎖を単離した。加水分解後の GPC ピークは元の生成物よりも低分子量側に観測されたことから、生成物はプライマー末端から伸長したアミロース鎖が互に PLLA を包接して形成された超分子ポリマーであることが確認された。

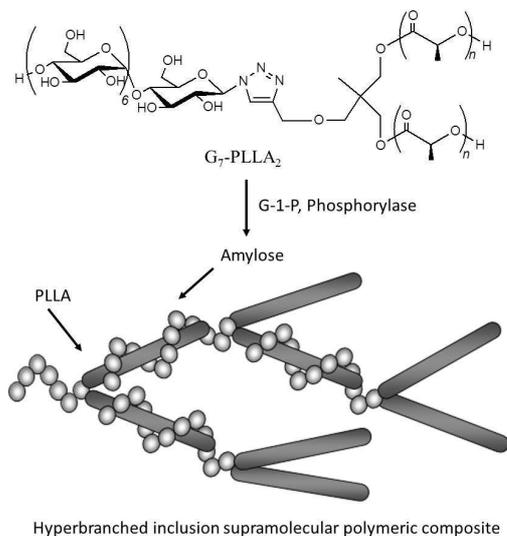


図 6. G₇-PLLA₂ を用いたつる巻き重合によるハイパーブランチ超分子ポリマーの創製

次に、生成物を BMIMCl と混合し加熱・冷却したところイオンゲルが得られた。さらに、これを水に浸漬させ分散媒交換を行うことでヒドロゲルが得られた。一方 G₇-PLLA を用いて得られた線状超分子ポリマーはこのようなゲル形成能を示さなかった。このことから、生成物のゲル形成能は、ハイパーブランチ超分子ポリマー構造に起因することが確認された。また超分子ヒドロゲルを凍結乾燥後、SEM 観察を行ったところ多孔質構造が観察され、ハイパーブランチ超分子ポリマーを基盤とする多孔質性クリオゲルが得られたことが分かった。

<引用文献>

- (1) G. Ziegast and B. Pfannemuller, *Carbohydr. Res.*, **1987**, *160*, 185.
- (2) J. Kadokawa, *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 4308.
- (3) J. Kadokawa et al., *Carbohydr. Polym.*, **2013**, *98*, 611.
- (4) J. Kadokawa et al., *Polym. Chem.*, **2015**, *6*, 6402.
- (5) T. Tanaka, J. Kadokawa et al., *Macromol. Chem. Phys.*, **2013**, *214*, 2829.
- (6) T. Tanaka, J. Kadokawa, et al., *Polymer*, **2015**, *73*, 9.

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 9 件)

- ①Shin-ichiro Shoda, Hiroshi Uyama, Jun-ichi Kadokawa, Shunsaku Kimura, Shiro Kobayashi, Enzymes as Green Catalysts for Precision Macromolecular Synthesis, *Chemical Reviews*, 査読有, **116**, 2307-2413 (2016), DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00472
- ②Tomonari Tanaka, Ryuya Gotanda, Atsushi Tsutsui, Shota Sasayama, Kazuya Yamamoto, Yoshiharu Kimura, Jun-ichi Kadokawa, Synthesis and gel formation of hyperbranched supramolecular polymer by vine-twinning polymerization using branched primer-guest conjugate, *Polymer*, 査読有, **73**, 9-16 (2015), DOI: 10.1016/j.polymer.2015.07.022
- ③Jun-ichi Kadokawa, Kazuya Tanaka, Daisuke Hatanaka, Kazuya Yamamoto, Preparation of multiformable supramolecular gels through helical complexation by amylose in vine-twinning Polymerization, *Polymer Chemistry*, 査読有, **6**, 6402-6408 (2015), DOI: 10.1039/c5py00753d
- ④Tomonari Tanaka, Atsushi Tsutsui, Ryuya Gotanda, Shota Sasayama, Kazuya Yamamoto, Jun-ichi Kadokawa, Synthesis of amylose-polyether inclusion supramolecular polymers by vine-twinning polymerization using maltoheptaose-functionalized poly(tetrahydrofuran) as a primer-guest conjugate, *Journal of Applied Glycoscience*, 査読有, **62**,

135-141 (2015), DOI: 10.5458/jag.jag.JAG-2015_016

⑤Tomonari Tanaka, Shota Sasayama, Kazuya Yamamoto, Yoshiharu Kimura, Jun-ichi Kadokawa, Evaluating relative chain orientation of amylose and poly(L-lactide) in inclusion complexes formed by vine-twining polymerization using primer-guest conjugates, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 査読有, **216**, 794-800 (2015), DOI: 10.1002/macp.201400603

⑥Jun-ichi Kadokawa, Chemoenzymatic synthesis of functional amylosic materials, *Pure and Applied Chemistry*, 査読有, **86**, 701-706 (2014), DOI: 10.1515/pac-2013-1116

⑦Tomonari Tanaka, Shota Sasayama, Shintaro Nomura, Kazuya Yamamoto, Yoshiharu Kimura, Jun-ichi Kadokawa, An amylose-poly(L-lactide) inclusion supramolecular polymer: enzymatic synthesis by means of vine-twining polymerization using a primer-guest conjugate, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 査読有, **214**, 2829-2834 (2013), DOI: 10.1002/macp.201300525

⑧Jun-ichi Kadokawa, Shintaro Nomura, Daisuke Hatanaka, Kazuya Yamamoto, Preparation of polysaccharide supramolecular films by vine-twining polymerization approach, *Carbohydrate Polymers*, 査読有, **98**, 611-617 (2013), DOI: doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.06.038

⑨Jun-ichi Kadokawa, Architecture of amylose supramolecules in form of inclusion complexes by phosphorylase-catalyzed enzymatic polymerization, *Biomolecules*, 査読有, **3**, 369-385 (2013), DOI: 10.3390/biom3030369

[学会発表] (計73件)

①Jun-ichi Kadokawa, Preparation of amylose supramolecular materials by vine-twining polymerization, 251st ACS National Meeting & Exposition, 2016年3月16日, サンディエゴ (アメリカ合衆国)

②Kazuya Tanaka, Kazuya Yamamoto, Jun-ichi Kadokawa, Hierarchically preparation of amylose supramolecular network materials, 6th Asian Conference on Colloid and Interface Science, 2015年11月25日, アルカスSASEBO (長崎県佐世保市)

③Jun-ichi Kadokawa, Preparation of Supramolecular Network Materials by Vine-Twining Polymerization, IUPAC 11th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering, 2015年10月20日, パシフィコ横浜 (神奈川県横浜市)

④田中和也, 山元和哉, 門川淳一, つる巻き重合によるアミロース超分子ゲルの創製と機能, 第64回高分子討論会, 2015年9月16日, 東北大学 (宮城県仙台市)

⑤筒井淳司, 笹山祥太, 山元和哉, 田中知成,

木村良晴, 門川淳一, マルトオリゴ糖修飾ポリマーを用いたつる巻き重合によるアミロース包接超分子ポリマーの合成とマテリアル化, 日本応用糖質科学会平成27年度大会, 2015年9月16日, 奈良春日野国際フォーラム(奈良県奈良市)

⑤田中和也, 畑中大輔, 山元和哉, 門川淳一, つる巻き重合による超分子ネットワーク材料の創製, 第52回化学関連支部合同九州大会, 2015年6月27日, 北九州国際会議場 (福岡県北九州市)

⑥Jun-ichi Kadokawa, Precision synthesis of polysaccharides and application in self-assembled supramolecular materials, International Congress on Natural Sciences and Engineering, 2015年5月8日, 京都市サンプラザ (京都府京都市)

⑦田中和也, 畑中大輔, 山元和哉, 門川淳一, つる巻き重合による超分子ゲルの創製, 平成27年度繊維学会年次大会, 2015年6月11日, タワーホール船堀 (東京都江戸川区)

⑧田中和也, 畑中大輔, 山元和哉, 門川淳一, ポリ(γ -グルタミン酸-graft- ϵ -カプロラクトン)を用いたつる巻き重合による超分子ゲル材料の創製, 第64回高分子学会年次大会, 2015年5月28日, 札幌コンベンションセンター (北海道札幌市)

⑨門川淳一, 笹山祥太, 山元和哉, 田中知成, 木村良晴, 分岐状プライマー-ポリ乳酸コンジュゲートを用いたつる巻き重合による超分子ネットワーク材料の創製, 第64回高分子学会年次大会, 2015年5月28日, 札幌コンベンションセンター (北海道札幌市)

⑩門川淳一, 畑中大輔, 山元和哉, ポリ(γ -グルタミン酸-graft- ϵ -カプロラクトン)を用いたつる巻き重合による超分子ゲルの創製, 日本化学会第95春季年会, 2015年3月28日, 日本大学 (千葉県船橋市)

⑪Jun-ichi Kadokawa, Enzymatic Synthesis of Nano-structured Amylose Supramolecular Materials, EMN Meeting on Polymer, 2015年1月08日, オーランド (アメリカ合衆国)

⑫Shota Sasayama, Kazuya Yamamoto, Tomonari Tanaka and Jun-ichi Kadokawa, Preparation of supramolecular polymeric materials by vine-twining polymerization using primer-polythf conjugate, The 10th SPSJ International Polymer Conference, 2014年12月5日, つくば国際会議場 (茨城県つくば市)

⑬五反田龍矢, 笹山祥太, 山元和哉, 門川淳一, つる巻き重合によるアミロース-ポリアラニン包接錯体の創製, 第4回CSJ化学フェスタ, 2014年10月15日, タワーホール船堀 (東京都江戸川区)

⑭笹山祥太, 山元和哉, 田中知成, 木村良晴, 門川淳一, 分岐状マルトオリゴ糖-ポリ乳酸コンジュゲートを用いたつる巻き重合によるハイパーブランチ超分子ポリマーの創製, 第63回高分子討論会, 2014年9月26日, 長崎大学 (長崎県長崎市)

⑮田中 知成、笹山 祥太、山元 和哉、木村 良晴、門川 淳一、マルトオリゴ糖修飾ポリ乳酸からのつる巻き重合を利用した アミロースのポリ乳酸に対する包接挙動, 第 63 回高分子討論会, 2014 年 9 月 26 日, 長崎大学 (長崎県長崎市)

⑯畑中 大輔、山元 和哉、門川 淳一、ポリペプチド-graft-ポリカプロラク톤をゲストポリマー に用いたつる巻き重合による超分子ネットワーク材料の創製, 第 63 回高分子討論会, 2014 年 9 月 25 日, 長崎大学 (長崎県長崎市)

⑰Shota Sasayama, Kazuya Yamamoto, Tomonari Tanaka, Yoshiharu Kimura, Jun-ichi Kadokawa, Preparation of inclusion supramolecular polymers by vine-twining polymerization approach, 2014 IUPAC World Polymer Congress, 2014 年 7 月 10 日, チェンマイ (タイ)

⑱畑中大輔、山元和哉、門川淳一、ゲストポリマーをグラフトしたポリ (γ-グルタミン酸) を用いたつる巻き重合, 第 51 回化学関連支部合同九州大会, 2014 年 6 月 28 日, 北九州国際会議場 (福岡県北九州市)

⑲笹山 祥太、山元 和哉、田中 知成、木村 良晴、門川 淳一、つる巻き重合によるアミロース-ポリ乳酸包接型超分子ポリマーの創製とフィルム形成, 第 63 回高分子学会年次大会, 2014 年 5 月 28 日, 名古屋国際会議場 (愛知県名古屋市)

⑳笹山祥太、山元和哉、田中知成、木村良晴、門川淳一、分岐状マルトオリゴ糖修飾ポリ乳酸を用いたつる巻き重合, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 27 日, 名古屋大学 (愛知県名古屋市)

㉑Jun-ichi Kadokawa, Preparation of amylose supramolecules by phosphorylase-catalyzed enzymatic polymerization in aqueous dispersions of hydrophobic polymers, 5th Asian Conference on Colloid and Interface Science, 2013 年 11 月 22 日, ダージリン (インド)

㉒ Jun-ichi Kadokawa, Preparation of polysaccharide supramolecules through inclusion by amylose in vine-twining polymerization, IUPAC 9th International Conference on Novel Materials and their Synthesis, 2013 年 10 月 19 日, 上海 (中国)

㉓田中知成、笹山祥太、山元和哉、木村良晴、門川淳一、アミロース生成重合場におけるポリ乳酸包接能を利用する超分子ポリマーの合成, 第 62 回高分子討論会, 2013 年 9 月 12 日, 金沢大学 (石川県金沢市)

㉔笹山祥太、野村晋太郎、山元和哉、田中知成、木村良晴、門川淳一、マルトオリゴ糖を修飾したポリ乳酸を用いたつる巻き重合による超分子ポリマーの合成, 第 50 回化学関連支部合同九州大会, 2013 年 7 月 6 日, 北九州国際会議場 (福岡県北九州市)

㉕門川淳一、野村晋太郎、山元和哉、つる巻き重合を利用した多糖超分子フィルムの創

製, 第 62 回高分子学会年次大会, 2013 年 05 月 29 日, 2013 年 5 月 29 日, 京都国際会館 (京都府京都市)

㉖Jun-ichi Kadokawa, Formation and application of amylose supramolecules by inclusion of polymeric guest molecules in enzymatic polymerization, Professor Ram Chand Paul National Symposium on New Development in Chemical Sciences, 2013 年 2 月 23 日, チャンディガール (インド)

㉗野村晋太郎、山元和哉、門川淳一、アミロース包接型多糖超分子ヒドロゲルの創製, 第 21 回ポリマー材料フォーラム, 2012 年 11 月 2 日, 北九州国際会議場 (福岡県北九州市)

㉘野村晋太郎、山元和哉、門川淳一、つる巻き重合によるアミロース包接型超分子ヒドロゲルの創製, 第 61 回高分子討論会, 2012 年 9 月 21 日, 名古屋工業大学 (愛知県名古屋市)

㉙野村晋太郎、山元和哉、門川淳一、カルボキシメチルセルロース-graft-ポリカプロラクトンへのアミロースの包接によるヒドロゲルの創製, セルロース学会第 19 回年次大会, 2012 年 7 月 13 日, 名古屋大学東山キャンパス (愛知県名古屋市)

㊿野村晋太郎、山元和哉、門川淳一、つる巻き重合によるアミロース包接型多糖ヒドロゲルの創製, 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 (神奈川県横浜市)

[図書] (計 2 件)

①Jun-ichi Kadokawa, Springer, Eco-friendly Polymer Nanocomposites, Processing and Properties (2015) pp. 513-525

②Jun-ichi Kadokawa, Yodhiro Kaneko, Pan Stanford Publishing, Engineering of Polysaccharide Materials - by Phosphorylase-Catalyzed Enzymatic Chain-Elongation (2013)128 ページ

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1)研究代表者

門川 淳一 (KADOKAWA, JUN-ICHI)

鹿児島大学・理工学域工学系・教授

研究者番号 : 3 0 2 4 1 7 2 2

(2)研究分担者

山元 和哉 (YAMAMOTO, KAZUYA)

鹿児島大学・理工学域工学系・准教授

研究者番号 : 4 0 3 4 7 0 8 4