

令和元年6月21日現在

機関番号：82502

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05927

研究課題名(和文)量子ビーム処理した多糖類のゲル化メカニズムの解明

研究課題名(英文) Study on gelation mechanism of polysaccharides treated with quantum beam

研究代表者

長澤 尚胤 (NAGASAWA, NAOTSUGU)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所 先端機能材料研究部・主幹研究員(定常)

研究者番号：00370437

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：セルロースやキチン・キトサン、カルボキシメチルセルロース(CMC)などの多糖類やそのナノファイバー分散水溶液を用いて、水和状態の部類として束縛水、中間水、自由水の量をDSC測定により評価した。また、照射時の温度を制御しながらそれらの試料に線照射した。線照射後のナノファイバー分散液の動的粘弾性測定した結果、照射により分子鎖の分子運動性が抑制されていることから、架橋の導入を確認した。また、PBW微細加工法を用いて、細胞接着性の異なる多糖類ゲル(ヒドロキシプロピルセルロースゲルやCMCゲル)を作製することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高分子の放射線加工分野で応用が進んでいなかった天然高分子等を積極的に活用し、ゲル化過程における水和状態とゲル形成との関連性を明らかにするところに特色がある。今まで放射線加工分野で注目してこなかった高分子鎖の水和状態に着目して、多糖類等の溶液濃度、金属錯体形成や照射温度制御を組み合わせることで多糖類の水和状態を変化させる点が独創的である。本研究により、水和状態とゲル化挙動との関連性を評価することにより、天然高分子の放射線架橋メカニズムを明らかにし、人体、環境にやさしい製造方法による新規機能性高分子材料を創出できる技術開発に繋がる。

研究成果の概要(英文)：Using polysaccharides such as cellulose, chitin / chitosan, carboxymethyl cellulose (CMC) and their nanofiber dispersion solutions, the amount of bound water, intermediate water and free water as a class of hydration state was evaluated by DSC measurement. The samples were irradiated with γ -ray while controlling the temperature at the time of irradiation. As a result of measuring the dynamic viscoelasticity of the nanofiber dispersion liquid after γ -ray irradiation, the molecular mobility of the molecular chain was suppressed by the irradiation, so that the introduction of crosslinking was confirmed. In addition, polysaccharide gels (hydroxypropyl cellulose gel and CMC gel) having different cell adhesion could be produced using the PBW microfabrication method.

研究分野：放射線高分子化学

キーワード：多糖類誘導体 放射線架橋 ヒドロゲル 微細構造体 生体適合性 バイオプラスチック

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高分子の放射線化学分野において、約 50 年来、セルロースやキトサン等の天然多糖類は放射線分解型高分子に分類されてきた。国内では、2003 年に申請者らが、放射線分解型であった多糖類誘導体を用いて、ペースト状の高濃度水溶液に、 γ 線や電子線といった放射線(量子ビーム)を照射することにより、高分子鎖間に架橋構造を導入したハイドロゲルが形成されることを見出して以来、和紙改良剤、保冷材など数々の産業応用製品を創出してきた。この放射線加工法は、人体にとって有害とされるラジカル開始剤などの重合促進剤を混入させずにゲルを作製できるため、競合他技術と比較して優位であることに加え、環境分野だけでなく医療分野への応用も期待されている。国外でも、セルロース誘導体の水溶液に電子線を照射してゲルを作製している例はあるが、これら放射線照射による多糖類誘導体のゲル形成に関わる架橋メカニズムについては未解明である。水に放射線を照射すると、水和電子、水素、水酸化(OH)ラジカル、過酸化水素といった活性種が生成する。これら活性種が多糖類ゲル化形成の架橋反応に関与していると推測できるが、放射線誘起架橋反応と分子鎖の水和状態との関連性は明確になっていない。

2. 研究の目的

多糖類などの天然高分子由来の原料を用いて高濃度水溶液に γ 線や電子線といった放射線を照射すると、架橋反応によりゲルが形成される。放射線架橋ゲルは、創傷被覆材やゲル線量計、土壌改良材など広く医学・産業分野への応用・実用化されている。より高度な応用展開を図るために、その架橋メカニズムの解明が切望されている。本研究の目的は、放射線照射前後における多糖類の水和状態や自由体積空孔半径の変化、生成ラジカルの反応挙動等を解析して、放射線架橋反応に与える多糖類と水との相互作用の影響を理解することである。

3. 研究の方法

(1) 多糖類誘導体の水溶液やナノファイバー分散水溶液の試料濃度、金属塩の種類・添加濃度や照射温度などの調製条件を変化させ、高分子鎖の水和状態を制御した放射線誘起反応による高分子ゲル化挙動についてゲル分率や膨潤性などの物性により評価する。また、水和状態を把握できた試料中での OH ラジカルとの反応で誘起された高分子ラジカルの同定、減衰挙動を確認するとともに、得られたゲルの水和状態を熱分析や分光法等で評価し、ゲル材料の水和状態、構造と物性の関係を明らかにする。

(2) 比較対象として、環境低負荷素材として様々な分野での実用化が期待されている植物由来のポリ乳酸やポリアミド 11 などのバイオプラスチックの線量、雰囲気などの照射条件と架橋効率の関係及び熱的・機械的特性向上について、ゲル分率測定、熱機械分析や衝撃試験等にて評価した。

4. 研究成果

(1) 放射線照射によるカルボキシメチルセルロース(CMC)のゲル作製における、試料濃度、添加物の種類や濃度、照射温度などの調製条件による試料の水和状態を変化させて、放射線架橋反応によるゲル化挙動について検討する。詳細には5から50%濃度の濃厚水溶液系に調製し、照射前の水和状態について -100 から室温(25)までの範囲でDSC測定により評価する。その結果、CMCの濃度が増加するにつれて、自由水が減少することが分かった。また、セルロースやキチン・キトサン、カルボキシメチルセルロース(CMC)などの多糖類を原料として調製されたナノファイバー分散水溶液を用いて、水和状態の部類として束縛水、中間水、自由水の量をDSC測定により評価し、温度制御しながら γ 線を照射した。水との親和性が高い状態になっているナノファイバー分散液に γ 線照射し、動的粘弾性測定した結果、照射により分子鎖の分子運動性が抑制されていることから、架橋の導入を確認した。

化学修飾された水溶性のセルロース誘導体であるカルボキシメチルセルロース(CMC)は、塩化カルシウムや塩化マグネシウム等の金属塩と錯体を形成して凝集する性質を有している。放射線架橋技術に、高濃度の塩化ナトリウム添加によるCMC分子鎖のコンフォメーション変化を利用して、架橋初期過程における微小ゲル形成挙動について検討した。2 Mの塩化ナトリウム水溶液にCMCを1%濃度になるように添加して γ 線を10 kGy照射すると、CMC鎖の初期平均粒径が500 nmから100 nmまで粒径が減少することを観測した。動的粘弾性測定の結果から、今まで分解していたCMC濃度である1%のCMC水溶液に2 M、5 M濃度の塩化ナトリウムを添加しただけで線量の増加とともに弾性成分を示す貯蔵弾性率が低周波数域でも保持したことからゲル化促進が確認された。ゲル化現象の初期過程を通じてナノ、マイクロメートルサイズゲルを生成できる技術に見通しを得た。

再生医療では、細胞が増殖し、臓器形状を保持する足場材料として、ハイドロゲルの利用が注目されている。細胞培養に影響を与えるゲル表面の微細な形状や化学的な特性を調べるために、人体に無害である水溶性高分子材料を原料として、プロトンビームによる分解・架橋反応

を利用したゲル微細加工技術の開発を行った。ヒドロキシプロピルセルロース(HPC)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ポリビニルアルコールを濃厚水溶液(20~40wt%)に調製後、シート状に成形して、イオン照射研究施設(TIARA)のシングルエンド加速器からの2.5 MeV または 3 MeV のプロトンビームを照射した。含水試験やゲル分率測定などから、ゲル構造体が形成していることを確認した。プロトンビームのスキャン形状を制御することにより、ラインアンドスペース等のゲル構造体を作製できる見通しを得た。

一方、魚由来のゼラチンについて濃度や分子量を変化させて 線や電子線を照射した結果、ゲル化することを確認するとともに、濃度や線量の増加によりゲル強度が増加し、100 Pa 前後の強度に制御できることから細胞培養用基材への応用の見通しを得た。

(2)植物由来のポリ乳酸やポリアミド11などのバイオプラスチックは、環境低負荷素材として様々な分野での実用化が期待されている。吸着水(保持水分量)が多糖類よりも少ないポリアミド11の放射線架橋について、電子線照射により架橋構造が導入でき、融点以上でも熱変形しないことを見出した。また、架橋剤としてトリアリルイソシアヌレート(3重量%添加)したポリ乳酸/ポリアミド11(重量比50/50)ブレンド体に電子線を100 kGy照射すると、ゲル分率が約83%まで向上する。この得られた架橋ブレンド体がポリ乳酸及びポリアミド11の融点(それぞれ約175,185℃)以上でも熱変形をほとんど起こさず、その衝撃値が約5 kJ/m²とポリ乳酸単体の2.5倍まで向上することを見いだした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

Naotsugu NAGASAWA, Atsushi KIMURA, Akira IDESAKI, Naoto YAMADA, Masashi KOUKA, Takahiro SATO, Yasuyuki ISHII, Mitsumasa TAGUCHI, Microfabrication of biocompatible hydrogel by proton beam writing, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 査読有, 409, 2017, pp102-106
DOI: 10.1016/j.nimb.2017.04.043

Naotsugu NAGASAWA, Takanori TAGO, Hisaaki KUDOH, Mitumasa Taguchi, Radiation-induced crosslinking of polyamide11 in the presence of triallylisocyanurate, Polymer Degradation and Stability, 査読有, 136, 2017, pp.98-102
DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2016.12.014

〔学会発表〕(計 11 件)

Naotsugu NAGASAWA, Takanori TAGO, Hisaaki KUDOH, Mitumasa Taguchi, Radiation-induced crosslinking of poly(L-lactic acid) and polyamide11 blend in the presence of triallylisocyanurate, The 10th International Conference of Modification, Degradation and Stabilization of Polymers (MoDeSt2018), 平成 30 年 9 月 4 日, 東京都文京区, 東京大学農学部弥生講堂

Naotsugu NAGASAWA, Nguyen T. DUOC, Fumiya YOSHIDA, Atsushi KIMURA, Nguyen N. DUY, Mitsumasa TAGUCHI, Synthesis of heat-resistant fish gelatin gel by radiation-induced crosslinking, The 13th meeting of the "Ionizing Radiation and Polymers" symposium (IRaP2018), 平成 30 年 8 月 27 日, モスクワ, ロシア

Naotsugu NAGASAWA, Atsushi KIMURA, Akira IDESAKI, Naoto YAMADA, Masashi KOKA, Takahiro SATO, Yasuyuki ISHII, Mitsumasa TAGUCHI, Microfabrication of biocompatible hydrogel by proton beam writing, IUMRS-ICAM2017(The 15th International Conference of Advanced Materials)Symposium D-1 Innovative material technologies utilizing ion beams, 平成 29 年 8 月 28 日, 京都府京都市, 京都大学百周年時計台記念館

Naotsugu NAGASAWA, Atsushi KIMURA, Akihiro HIROKI, Mitsumasa TAGUCHI, Synthesis of Microscopic Carboxymethylcellulose Hydrogel by Metal Salts Addition and Radiation-induced Crosslinking Method, IUMRS-ICAM2017(The 15th International Conference of Advanced Materials)Symposium C-6 Soft matter science and technology-revisit to unsolved problems and challenges, 平成 29 年 8 月 28 日, 京都府京都市, 京都大学百周年時計台記念館

長澤尚胤, 木村敦, 出崎亮, 山田尚人, 江夏昌志, 佐藤隆博, 石井保行, 田口光正, プロトンビームライティング法による生体適合性ヒドロゲルの微細加工, 平成 29 年度繊維学会年次大会, 平成 29 年 6 月 8 日, 東京都江戸川区, タワーホール船堀

Naotsugu NAGASAWA, Atsushi KIMURA, Akira IDESAKI, Naoto YAMADA, Masashi KOKA, Takahiro SATO, Yasuyuki ISHII, Mitsumasa TAGUCHI, Microfabrication of biocompatible hydrogel by proton beam writing, 第 26 回日本 MRS 年次大会, 平成 28 年 12 月 20 日, 神奈川県横浜市, 横浜市海光記念会館

長澤尚胤, 木村敦, 出崎亮, 山田尚人, 江夏昌志, 佐藤隆博, 石井保行, 田口光正, プロ

トンビームライティング法によるゲル微細加工体の創製,第16回放射線プロセスシンポジウム,平成28年11月8日,東京都文京区,東京大学農学部弥生講堂

Naotsugu NAGASAWA, Atsushi KIMURA, Akira IDESAKI, Naoto YAMADA, Masashi KOKA, Takahiro SATO, Yasuyuki ISHII, Mitsumasa TAGUCHI, Microfabrication of biocompatible hydrogel by proton beam writing, IBMM2016(20th International Conference on Ion Beam Modification of Materials),平成28年11月1日,TePapa,ウェリントン,ニュージーランド

Naotsugu NAGASAWA, Masato AKAOKA, Hiroshi MITOMO, Mitsumasa TAGUCHI, Radiation-induced Crosslinking of Poly(butylene adipate-co-telephtalate) Copolymer, RadTech Asia 2016,平成28年10月25日,東京都港区,ヒルトン東京お台場

長澤尚胤,木村敦,出崎亮,山田尚人,江夏昌志,佐藤隆博,石井保行,田口光正,プロトンビームライティング法による高分子ヒドロゲルの微細加工,第59回放射線化学討論会,平成28年9月21日,群馬県高崎市,量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所

Naotsugu NAGASAWA, Takanori TAGO, Hisaaki KUDOH, Mitsumasa Taguchi, Radiation-induced crosslinking of polyamide11 in the presence of triallylisocyanurate, The 12th meeting of the "Ionizing Radiation and Polymers" symposium (IRaP2016),平成28年9月27日,プレスキル・ド・ジヤン,フランス

〔図書〕(計 2件)

長澤 尚胤 化学工業社、量子ビームを用いた生体適合性材料の微細加工、化学工業 1月号、2018、pp.70-75.

長澤 尚胤 他、シーエムシー出版、EB 技術を利用した材料創製と応用展開、第 20 章、2016、pp.199-212

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名:岡 壽崇

ローマ字氏名:(OKA Toshitaka)

所属研究機関名:東北大学

部局名:高度教養教育・学生支援機構

職名:助教

研究者番号(8桁):70339745

(2)研究協力者

研究協力者氏名:

ローマ字氏名:

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。