

令和 5 年 6 月 15 日現在

機関番号：51101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2022

課題番号：18K11719

研究課題名（和文）テレケリックスとホタテ貝殻をハイブリッドした新規抗菌材料の開発

研究課題名（英文）Development of Novel Antibacterial Materials Hybridized Telechelics with Scallop Shells

研究代表者

佐藤 久美子（SATO, Kumiko）

八戸工業高等専門学校・その他部局等・教授

研究者番号：10205908

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究により地元で大量に存在する廃棄物のホタテ貝殻粉末等抗菌物質を、本研究室で開発したトリアジンチオールとポリ（2-アルキル-2-オキサゾリン）という二つの有機分子の複合効果が期待できるテレケリックスに添加・充填させた新規抗菌材料を開発できたと考えている。さらに、地元の環境問題の解決につなげることができた。具体的には、テレケリックスを有機高分子体にグラフト型化学結合させ、これにホタテ貝殻粉末等抗菌物質を充填させた複合材料を合成し、種々の物性評価を行った。また、テレケリックスの金属表面処理剤としての利用を検討した。さらに、テレケリックスの接着剤としての用途も検討し、それぞれから新たな知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

地元青森県で大量の貝殻が廃棄されている現状があるため、抗菌性材料であるホタテ貝殻と高分子化合物とのナノ複合物質について研究することは大変意義があったと考える。また、高親水性から疎水性までその性質を変えられ重合度も制御できるという長所を有するポリ（2-アルキル-2-オキサゾリン）とトリアジンチオールという二つの有機分子の複合効果が期待できるテレケリックスを創製した。このテレケリックスと汎用の高分子とでグラフト共重合体を作り、汎用の高分子が有しているそれぞれの欠点を改善することができた。今後も、さらなる有用な用途が開発できる可能性を広げることができ、独創的で有意義な研究になったものと考えている。

研究成果の概要（英文）：We achieved the development of novel antibacterial materials hybridized telechelics with scallop shells. There is the problem of mass disposal of scallop shells as unutilized resources in our Aomori Prefecture. The principal component of shell is calcium carbonate exhibiting hydrophilic property and antibacterial activity. On the other hand, we have previously developed a new synthetic method of the grafted polymers improved the giving hydrophilicity by grafting telechelics. The telechelics have the compound functions of polyoxazolines and triazinethiols. Thus, in this study the novel grafted polymer composites filled with powder of scallop shell were prepared. In addition, we worked on modification of metal surfaces and preparation of new adhesives.

研究分野：高分子化学

キーワード：テレケリックス 表面改質 ポリオキサゾリン トリアジンチオール 銅板 グラフト ポリ塩化ビニル

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、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

地元青森県は、ホタテの有数な産地であり大量の貝殻が廃棄されている現状がある。しかし、抗菌性材料であるホタテ貝殻と高分子化合物とのナノ複合物質についての研究は少ない。そこで、この複合材料で徐放性の強力な抗菌シートを作ることができると考えた。

私は、厳密に分子長を制御でき、高い親水性から疎水性までその性質を変え得るという長所を有するポリ(2-アルキル-2-オキサゾリン)と、トリアジンチオールという二つの有機分子の複合効果が期待できるテレケリックスを、以前に創製した。テレケリックスと汎用の高分子とで、グラフト共重合体を作ることができると、種々のプラスチックやゴムなどの汎用の高分子が有しているそれぞれの欠点を改善することができる。また、テレケリックスは分子長が制御できるため、合成されたグラフト共重合体はその枝セグメント長が制御されたものを創製することができる。ポリオキサゾリン類は、世界的にも注目されて様々な研究がなされている有用な化合物であり、トリアジンチオール類は、高反応性であるが安定で無臭、高安全性の物質であり、金属の防食・疎水化やプラスチックやゴムなどと金属との接着剤など、現在幅広い分野で用いられている。この研究はそれらを踏まえ、有用な化合物である両者を組み合わせることでさらに複合効果を期待でき、共重合材料などとしてさらなる有用な用途が開発できるものと期待された。

グラフトの意義は、標準的な高分子材料の手法であるブレンドとは違い、化学結合でしっかりと固定できる点にある。材料として使用中に、ブレンドした場合のように成分が溶け出してくることもなく、また、フィルム作製後ポリマー鎖が移動するなどの材料としての形態変化も起きにくいいため、ブレンドとは大きく異なる。そこで私は、グラフト共重合体を用いることにより、新たな研究の展開が示せるものと考えた。グラフト化ポリマーを有機マトリックスに用いた有機・無機ナノ複合材料の研究および医療材料への応用は現在ほとんどない。独創的で有意義な研究になりうると考えた。

2. 研究の目的

本研究は、地元で大量に存在する廃棄物のホタテ貝殻粉末等抗菌物質を、本研究室で開発したトリアジンチオールとポリ(2-アルキル-2-オキサゾリン)という二つの有機分子の複合効果が期待できるテレケリックスに添加・充填させた新規抗菌材料開発を目的とした。これにより、医療用高分子材料などへの応用を目指した。具体的には、テレケリックスを有機高分子体にグラフト型化学結合させ、これにホタテ貝殻粉末等抗菌物質を充填させた複合材料を合成し、従来のものより高い抗菌性を持ち安全な新規材料開発を行い、抗菌性シート等への製品化を図った。

以上のように本研究は、地元の廃棄物を未利用バイオマス資源として利活用することにより、地元の環境問題の解決につなげるとともに、新規の機能性材料とするものである。

3. 研究の方法

(1) グラフト共重合体に抗菌性を示すホタテ貝殻粉末等無機材料を添加してナノ分散させ、グラフトさせていない高分子体に添加または錯体結合させる場合と比べて、親水性、生体適合性等が向上したことを明らかにする(グラフトの意義)。

(2) グラフト共重合体の材質としての強度や耐熱性の向上、新規機能の発現を図るために、グラフト共重合体にホタテ貝殻粉末を高度に分散させ、機能をプラスした複合材料を合成し評価する(複合化の意義)。無機物充填のより効果的な方法(ホタテ貝殻粉末の含有量、混合方法など)を各種検討し分析する。また、抗菌シート作製条件の検討を行い、結果を試験する。

(3) すでにグラフト共重合体合成方法を確立しつつあるポリ塩化ビニル(PVC)以外の他の高分子とのグラフト共重合体合成方法を見だし、その特性の改良を図る。

(4) テレケリックスと金属との強親和力を利用し、金属表面処理剤としての検討を行う。さらに、接着剤としての利用を検討するため、金属と金属、ガラスとガラス、の同種同士、さらには金属とガラスという異種材料同士での接着効果を、各種方法で評価する。

4. 研究成果

(1) トリアジンチオールを5種類準備した。1つは市販品であるが、あと4つは市販されていないため、文献に従い3段階で合成した。この5種類のトリアジンチオールを用いて、トリアジンチオールとポリ(2-アルキル-2-オキサゾリン)という二つの有機分子の複合効果が期待できる新規のテレケリックスを合成することができた。さらに、このテレケリックスを有機高分子体のひとつであるポリ塩化ビニル(PVC)にグラフト型化学結合させた新規材料の調製を行うことができた。比較のために、モノオキサゾリンのテレケリックスも5種類合成し、これをグラフトさせる実験を行ったが、予想外の結果となった。この原因究明の実験を、グラフトの条件をいろいろ変え、テレケリックスの種類も変えて検討した結果、置換基の種類およびテレケリックスの長

さなどのサイズにより、三次元ゲル化の有無について、重要な知見を得ることができた。また、NMR 測定により、反応率およびグラフト率を算出した結果、テレケリックスのサイズによるグラフトのしやすさについての傾向が確認できた。

(2) グラフトした PVC からフィルムを作成して、各種表面分析を行った。また、ホタテ貝殻粉末を高度に分散させる条件を、いろいろ変えて行い、水に対する接触角や表面抵抗率など各種表面分析を行った。さらに、ホタテ貝殻粉末と合わせて、地元未利用資源であるホッキ貝殻粉末も新たに用いて、グラフト共重合体に充填した有機無機複合体を調製した。ホタテ貝殻、ホッキ貝殻の両方とも、充填の条件を変えるなどして、各種複合体を調製し、それぞれについて抗菌性試験を行い、親水性の相乗効果により抗菌作用が高まることを確認した。ホタテ貝殻の粒子径を3種類、焼成温度も3種類、充填率も3種類とし、各種の条件の貝殻粉末について、X線回折を行い、また、貝殻粉末をグラフト PVC へ充填したものの接触角測定・抗菌性試験を行った。その結果、強い抗菌性を生じる酸化カルシウムが最大に生成する焼成温度や抗菌性が最も高くなる粒子径・充填率についてわかった。

(3) PVC 以外の他の高分子とのグラフト共重合体合成方法を見だし、その特性の改良を図るために、ポリスチレンにポリオキサゾリンテレケリックスをグラフトすることで親水化し、かつ、親水性のホタテ貝殻粉末を充填する、新規有機無機複合体を合成した。グラフト共重合体をフィルム化し、NMR 測定、熱分析、ラマン分光分析、接触角測定、レーザー顕微鏡観察、などを行った。これにより、多くの知見を得ることができた。

(4) テレケリックスと金属との強親和力を利用することで、テレケリックスでの金属表面処理および接着剤としての利用を検討した。2種類のトリアジンチオールを用いて、溶液への浸漬法により銅板上にテレケリックスを合成することができ、この有機薄膜について、静的接触角測定に加えて動的接触角測定も行って評価を行ったことで、表面親水化について新たに重要な知見を得た。テレケリックス末端を従来のものと変え、また、テレケリックス中のアルキル基をいろいろと変えて、ガラス板同士の接着剤としての用途を検討した結果、従来のものより少し親水性の度合いを低くしたテレケリックスが、乾燥時間が短くなり、接着性も増すことがわかった。

以上のように本研究は、地元の廃棄物を未利用バイオマス資源として利活用することにより、地元の環境問題の解決につなげるとともに、新規の機能性材料とするものであった。上記以外にも、多くの知見を得ることができた。5年間で、予定していたすべてについて検討することができなかつたが、本研究は次の図1のように、広く展開できることがわかってきたため、さらに発展させた研究を続けていくつもりである。

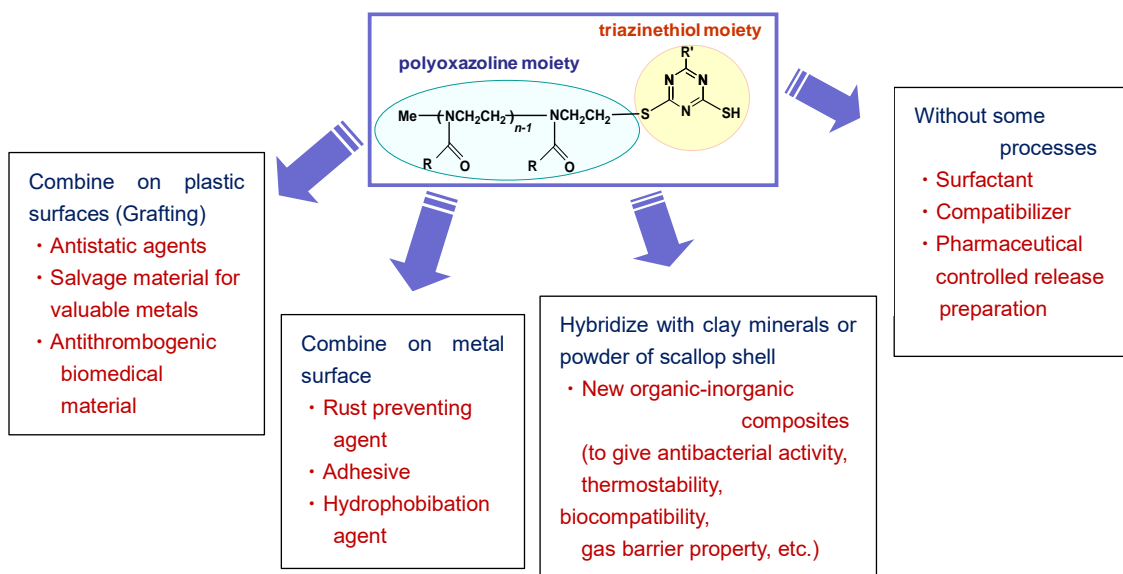


Figure 1. The structure and applications of the telechelics synthesized.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 SATO H Kumiko、AISAWA Sumio、HIRAHARA Hidetoshi、KIKUCHI Yasuaki、NARITA Eiichi	4. 巻 95
2. 論文標題 Hydrophilicity Enhancement of Copper Surface with Oligo(2-methyl-2-oxazoline) Having a Triazinethiol Moiety on Oligomer End	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Society of Colour Material	6. 最初と最後の頁 229 - 234
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.4011/shikizai.95.229	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 佐藤 久美子	4. 巻 第54号
2. 論文標題 ポリオキサゾリンとトリアジンチオール複合機能利用による各種材料への展開	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 八戸工業高等専門学校紀要	6. 最初と最後の頁 55 - 58
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 畑山 彩華・菊地康昭・佐藤 久美子
2. 発表標題 新規薬物輸送手段開発のための温度・pH二重応答性グラフト共重合体の合成
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 畑山 彩華、菊地 康昭、佐藤 久美子
2. 発表標題 ポリオキサゾリンを基盤としたテレケリックスによる各種表面改質
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kumiko SATOH, Yasuaki KIKUCHI
2. 発表標題 The Graft onto PVC by Various Oxazoline Telechelics
3. 学会等名 化学系学協会東北大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤 久美子・菊地 康昭
2. 発表標題 各種トリアジンチオール末端オキサゾリンテレケリックスのPVCへのグラフトと地域未利用無機資源を用いた複合体の調製
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤 久美子
2. 発表標題 銅表面改質におけるテレケリックスのアルキル基効果についての検討
3. 学会等名 表面技術協会 第140回講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤 久美子・菊地 康昭
2. 発表標題 トリアジンチオール末端オキサゾリンテレケリックスのPVCへのグラフトにおけるN-アルキル基の影響
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤 久美子
2. 発表標題 トリアジンチオール末端テレケリックスによる銅表面改質
3. 学会等名 表面技術協会 第138回講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤 久美子・菊地 康昭
2. 発表標題 トリアジンチオール末端モノおよびポリ(2-メチル-2-オキサゾリン)によるPVCへのグラフト化
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関