

機関番号：82110

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20710067

研究課題名 (和文) 量子ビーム制御による生分解性ナノハイブリッド材料の創製

研究課題名 (英文) Preparation of biodegradable nano-hybrid materials with quantum beam treatment

研究代表者

長澤 尚胤 (NAGASAWA NAOTSUGU)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究副主幹

研究者番号：00370437

研究成果の概要 (和文)：環境に負荷を与えないバイオマス素材である多糖類の中から、 γ 線や電子線といった量子ビームの照射により分子間で橋かけを起す素材を見出すとともに、カルボキシメチルセルロース原料の濃度、金属塩添加、照射線量等の条件を変化させることで、粒径がサブミクロンからナノメートルサイズの微小ゲルを作製した。この微小ゲルをブレンドしたポリ乳酸に放射線橋かけすることで、耐熱性に優れたナノハイブリッド材料を創製した。

研究成果の概要 (英文)：It was found the raw material was crosslinked between molecules by the irradiation of gamma rays or the electron beam from polysaccharides which were biomass raw materials of the low environmental burden, the microgel of carboxymethylcellulose (CMC) from submicron to nanometer particle size created by changing the condition such as the concentration of CMC, metal salt addition, radiation dose. It were prepared the heat-resistant and biodegradable nano hybrid material by blending of microgel to poly(lactic acid) and radiation-induced crosslinking.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：①量子ビーム②環境材料③ナノ材料④多糖類⑤生分解性プラスチック⑥複合材料⑦バイオマス⑧橋かけ

1. 研究開始当初の背景

(1) 高分子ナノ粒子は多様な内部構造と表面構造を有し、粒径を広範囲に調製できる等の理由から、応用に適した性能や機能を有するナノスフェア、ミセル、ゲル粒子などが調製され、一般工業、情報、医療分野での研究開発が盛んに行われている。効率的にナノ粒子を調製するための方法として、人体にとって有害な架橋剤や重合促進剤を混入させず

に調製できる放射線橋かけ法は有効な手法であると考えられている。しかし、天然物由来の高分子は、約40年来放射線分解型の高分子であると見なされてきたのでほとんど研究例はない

(2) 高せん断混練り機を用いた高分子—高分子ブレンド技術により、マトリックス高分子にブレンド高分子がナノサイズで分散し

ていることから単独の高分子材料を超越する物性を有した超機能性高分子ハイブリッド材料の研究開発が行われている。しかし、ナノ分散するブレンド高分子素材として微小ゲルなどの高分子ナノ粒子を利用した例は皆無である。高分子ナノ粒子を分散させる技術として従来の混練り機を用いても同様なハイブリッド材料を作製することが可能であると考えられる。さらにナノハイブリッド材料に放射線橋かけ技術を応用することにより、高い耐熱性と高強度を有する新規の生分解性ナノハイブリッド材料の開発が実現できると期待される。

2. 研究の目的

(1) 今まで放射線分解するといわれて高分子の放射線加工分野で応用が進んでいなかった多糖誘導体といった天然高分子を積極的に活用するため、天然高分子を希薄から高濃度までの水溶液に調製し、 γ 線を照射して巨視的サイズのゲルを作製することで分子構造の違いによるゲル化挙動を明らかにすると共に、金属塩添加等による試料調製時の初期構造の変化によるナノサイズを有するようなゲルを作製し、初期構造とゲル化・粒子形成との関係について明らかにする。

(2) 上記で得られた高分子ゲル粒子をバイオプラスチックにブレンドし、高分子ナノ粒子添加と放射線照射による橋かけ構造導入によるナノハイブリッド材料の構造と物性との関連性を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) ①10種類の多糖類を原料として、蒸留水と均一に混練りして5~30重量%の高濃度ペーストに調製し、ナイロン/ポリエチレン (PA/PE) 製パックに入れて脱気後、 γ 線を所定線量照射した。照射した試料を凍結乾燥した後、一定量を秤量して蒸留水に48時間浸漬した。その不溶分を乾燥して、下記の式よりゲル分率を算出した。

ゲル分率 (%) = 乾燥不溶分 (ゲル) [g] / 乾燥照射試料 [g] × 100

照射前後の試料について、25℃で回転粘度計を用いて粘度変化を確認した。

②ゲル化挙動に影響を与える照射時の温度効果を確認するため、5, 10, 20, 30重量%に調製したCMC (置換度 2.3, 分子量) ペーストの動的粘弾性挙動について本研究で購入した溶液測定用フルイドバスを設置したTAインスツルメンツ社製ARESレオメータを用いて0, 25, 50, 70℃の温度で評価した。金属塩添加の影響について検討するため、5%CMC

水溶液に塩化カルシウムを所定量添加して、照射前後の動的粘弾性変化、光散乱法による粒径変化について評価した。

③CMC、カルボキシメチルキトサン (CMCT)、カルボキシメチルデンプン (CMS) の水溶液を入れた溶液用石英セルに電子線を照射して、照射後生成する高分子マクロラジカルについて日本電子社製 JES-TE200 X-band 電子スピン共鳴 (ESR) 装置を用いて、高分子マクロラジカル同定並びにラジカル減衰挙動を評価した。

(2)

バイオプラスチックとしてポリ乳酸を原料とし、架橋助剤としてのトリアリルイソシアヌレート [TAIC] (5%) とフィラーとして二酸化ケイ素 (10%) 又は CMC ゲルの粉砕物 (5%、平均サイズ 50 μ m) とを 180℃で混練したポリ乳酸をフィルム状 (150mm × 150mm × 1mm) に成型後、PA/PE 製パックに入れて脱気後、所定線量の電子線を照射した。照射した試料のゲル分率は、一定量秤量した試料をクロロホルムに48時間浸漬し、上記ゲル分率と同様に算出し、200℃までの動的粘弾性変化を評価した。

4. 研究成果

(1)

①多糖類は多種多様の種類があるので、開発した高濃度ペースト状放射線橋かけでゲル化するカルボキシメチルセルロース (CMC) を基準物質として、共同研究先の企業から提供を受けた多糖類等を素材とし、高濃度ペースト状での放射線橋かけによるゲル化生成の可能性について検討した。橋かけ度合いとして蒸留水に浸漬した不溶分から算出するゲル分率測定や粘度等を測定した。その結果、キサンタンガム、アラビアガム、タマリンドシードガムが、低濃度で粘度が大きくなり、10%濃度以上で γ 線照射により橋かけし、約 20~30 倍吸水することを見いだした。以上のことから、放射線橋かけ反応には多糖類の一次構造に存在するカルボキシル基等の官能基が重要な働きをすることが分かった。

②照射時の温度によるゲル化挙動について検討するため、未照射の5%CMC溶液の動的粘弾性測定で評価した結果、低温になるほど貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' が大きくなり、室温での20%濃度のCMCペースト溶液と同等になることを見だし、照射前後の多糖類高分子鎖の分子運動性と水との関係が重要であることを見出した。また、物理ゲルが生成しない塩化カルシウムを添加した CMC 水

溶液において γ 線を照射した結果、照射により貯蔵弾性率 G' が増加する傾向が確認され、さらに高線量では橋かけしてゲル化し、光散乱法で測定した粒径が平均約 300-500nm のサイズを有する微小ゲルになることを見いだした。図 1 に示すように未照射の 0.1 重量% CMC 水溶液では粒径が平均約 500nm であるのに対し、10kGy 照射すると平均粒径が 200nm の微小ゲルが生成された。また、0.5% CMC 水溶液計では、溶液中での初期粒径が線量および塩化カルシウムの添加量の増加とともに小さくなる傾向がみられ、10kGy までで 100nm に小さくなることがわかった。さらに線量を増加すると、微小 CMC ゲルの凝集効果により、粒径が平均 1000nm まで増加することがわかった。これらのことから放射線橋かけによる CMC ゲル化機構を考察すると、ゲル化初期段階で微小ゲルが生成し、それらの微小ゲルが凝集することで最終的には巨視的なゲルになると考えられる。

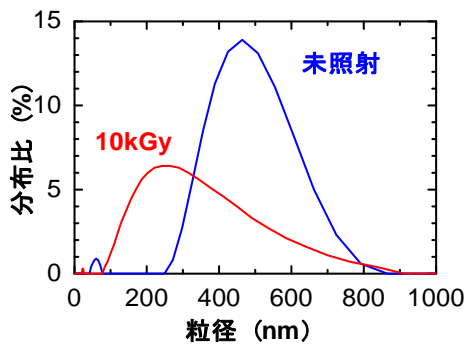


図 1 0.1wt%CMC/0.032wt%CaCl₂ 水溶液における粒径分布測定

③ CMC、CMCT、CMS と水の放射線分解で生成する OH ラジカルとの反応で生じた高分子マクロラジカルは、図 2 に示すようなトリプレットとダブルレットの合成スペクトルで得られ、カルボキシメチル化多糖類の多糖類の一次構造によらず、カルボキシメチル基の第 2 級炭素上にラジカルが生成することを同定し、このラジカルが希薄溶液では減衰時間が非常に長い、橋かけする濃度範囲では減衰時間が短いことから橋かけ点の起点になることを明らかにした。

(2) ポリ乳酸ナノハイブリッド材料について、橋かけ反応に有効な TAIC と二酸化ケイ素とを混練したポリ乳酸フィルムに電子線を照射し、ゲル分率および動的粘弾性変化を評価した。線量の増加と共にゲル分率が増加

し、50kGy までで約 95% まで達した。50kGy 照射して橋かけすることにより、貯蔵弾性率 E' の急激な低下が改善できる傾向が得られた (図 3)。さらに、100°C で 1 時間熱処理による再結晶化した結果、ガラス転移温度以上の約 60°C でも E' に変化が無く、約 70°C における急激な弾性率の低下が約 1/10 程度に抑制できることを見いだした。ポリアクリル酸でグラフト重合により表面改質した CMC ゲルの粉砕物と混練したポリ乳酸フィルムに電子線を照射し、上記と同様な条件で動的粘弾性変化を評価した。添加微小ゲルの分散性が悪いため、フィルムの透明性が損なわれたが、50kGy 照射して橋かけすることにより、貯蔵弾性率 E' の急激な低下が改善できる傾向が得られた。ポリ乳酸との相溶性改善には、グラフト化反応条件の最適化やポリ乳酸のグラフト化などが今後の課題である。

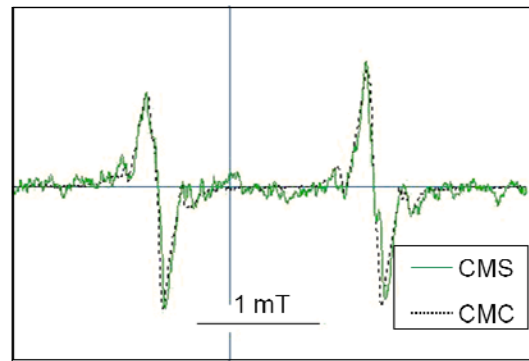


図 2 CMC 及び CMS の ESR スペクトル

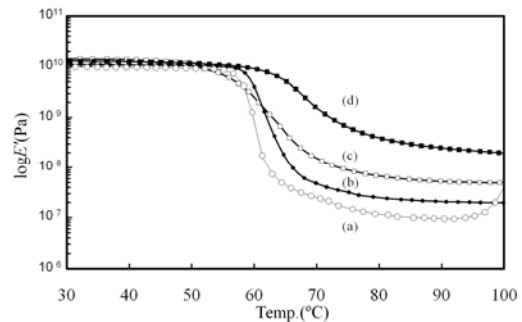


図 3 ポリ乳酸/二酸化ケイ素ブレンド体の動的粘弾性挙動 (a) Unirradiated PLLA, (b) Crosslinked PLLA, (c) Crosslinked PLLA / 10% SiO₂, (d) Crosslinked PLLA / 10% SiO₂ post-heated at 100 °C for 1 h.

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5件)

- ① N. Nagasawa, N. Kasai, F. Yoshii, M. Tamada, Radiation-induced crosslinking and post-processing of poly(L-lactic acid) composite, Radiation Physics and Chemistry, 査読有, 80, 2011, 145-148
- ② S. Saiki, N. Nagasawa, A. Hiroki, N. Morishita, H. Kudo, M. Tamada, Y. Katsumura, ESR study of carboxymethyl cellulose radical formed by OH radical attack, Radiation Physics and Chemistry, 査読有, 80, 2011, 149-152
- ③ 長澤尚胤, 放射線橋かけ技術によるバイオマスプラスチックの改質, ケミカルエンジニアリング, 査読無, Vol. 55, No. 7, 2010, pp.32-36
- ④ S. Saiki, N. Nagasawa, A. Hiroki, N. Morishita, H. Kudo, M. Tamada, Y. Katsumura, ESR study on carboxymethyl chitosan radicals in an aqueous solution, Radiation Physics and Chemistry, 査読有, 79, 2010, 276-278
- ⑤ 長澤尚胤, バイオプラスチックによる眼鏡用デモレンズの開発, 放射線と産業, 査読無, 123, 2010, pp.19-22

〔学会発表〕(計10件)

- ① N. Nagasawa, B. Rokita, P. Ulanski, A. Hiroki, J. M. Rosiak, M. Taguchi, M. Tamada, Synthesis of microscopic carboxymethylcellulose gels by metal addition and radiation-induced crosslinking method, International Workshop on Radiation Effects in Nuclear Technology, 2011年3月9-10日, 東京、東京大学弥生講堂
- ② N. Nagasawa, B. Rokita, P. Ulanski, A. Hiroki, J. M. Rosiak, M. Taguchi, Synthesis of microscopic carboxymethylcellulose hydrogels with metal ions by radiation-induced crosslinking, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM2010), 2010年12月17日, Honolulu, Hawaii Convention Center
- ③ N. Nagasawa, N. Kasai, F. Yoshii, M. Tamada, Radiation-induced crosslinking and post-processing of poly(L-lactic acid) composite, 11th Pacific Polymer Conference (PPC11), 平成21年12月8日, Cairns, Australia, Convention Center
- ④ S. Saiki, N. Nagasawa, A. Hiroki, N. Morishita, H. Kudo, M. Tamada, Y. Katsumura, ESR study of carboxymethyl

cellulose radical formed by OH radical attack, 11th Pacific Polymer Conference (PPC11), 平成21年12月8日, Cairns, Australia, Convention Center

- ⑤ 佐伯誠一、長澤尚胤、廣木章博、森下憲雄、工藤久明、玉田正男、勝村庸介、ESR法によるカルボキシメチルセルロースラジカルの検討、第48回電子スピンサイエンス学会年会、平成21年11月11日、神戸、神戸大学
- ⑥ 佐伯誠一、長澤尚胤、廣木章博、森下憲雄、工藤久明、玉田正男、勝村庸介、多糖類水溶液の放射線誘起ラジカルの反応挙動(3)-照射条件によるカルボキシメチルセルロースラジカルの減衰変化、第52回放射線化学討論会、平成21年9月25日、福井、福井工業大学
- ⑦ 佐伯誠一、長澤尚胤、廣木章博、森下憲雄、工藤久明、玉田正男、勝村庸介、ESR法によるカルボキシメチル化多糖ラジカルの検討、第46回アイソトープ・放射線研究発表会、平成21年7月2日、東京、日本科学未来館
- ⑧ 長澤尚胤、佐伯誠一、廣木章博、玉田正男、多糖類誘導体の放射線橋かけ反応に対する温度効果、第32回日本バイオレオロジー学会年会、平成21年6月4日、桐生、桐生市市民文化会館
- ⑨ 佐伯誠一、長澤尚胤、廣木章博、森下憲雄、工藤久明、玉田正男、勝村庸介、多糖類誘導体水溶液の放射線誘起反応、第32回日本バイオレオロジー学会年会、平成21年6月4日、桐生、桐生市市民文化会館
- ⑩ S. Saiki, N. Nagasawa, A. Hiroki, N. Morishita, H. Kudo, M. Tamada, Y. Katsumura, Observation of carboxymethyl cellulose radicals produced by OH radicals, The 2nd Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry (APSRC-2008), 2008年8月31日, 東京、早稲田大学

〔産業財産権〕

○出願状況(計1件)

名称：改質キサントタンガム、改質アラビアガム、及び改質タマリンドシードガム、並びにキサントタンガム、アラビアガム、及びタマリンドシードガムの架橋方法

発明者：長澤尚胤、廣木章博、玉田正男、酒井武彦、小島正明、埋橋祐二

権利者：独立行政法人 日本原子力研究開発機構、伊那食品工業株式会社

種類：特許

番号：特願 2008-295572

出願年月日：2008年11月19日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長澤 尚胤 (NAGASAWA NAOTSUGU)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子
ビーム応用研究部門・研究副主幹

研究者番号：00370437