

令和 6 年 6 月 27 日現在

機関番号：53101

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14687

研究課題名(和文)再生可能資源からスマートに高吸水性ポリマーを創る選択的架橋反応の構築

研究課題名(英文)Construction of selective cross-linking reaction for smart creation of superabsorbent polymers from renewable resources

研究代表者

宮田 真理 (Miyata, Mari)

長岡工業高等専門学校・物質工学科・准教授

研究者番号：50804697

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：バイオマス由来の高吸水性ポリマーの合成法として本研究で提唱した3S methodは、溶剤や反応物が再生可能資源で無害(Safe)、ポリマーの合成と精製が簡易(Simple)、ポリマーが高吸水能(Smart)の3条件を満たす。本研究では、再生可能資源のみを用いて安全かつシンプルな条件で高吸水性ポリマーが得られることが明らかとなった。特定の条件下で強固になる水素結合や分子間相互作用を活用し、空間配列を鋳型とする架橋構造の形成によって吸水性ポリマーを合成する手法を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高吸水性ポリマーは、使い捨てオムツをはじめ医療用や農業用など多種多様な用途で利用され、その需要は拡大している。現在利用されている高吸水性ポリマーは枯渇性資源である石油由来の非分解性ポリアクリル酸塩系が主流であり、架橋剤や溶剤も含めて再生可能資源のみから高吸水性ポリマーを合成する簡易で普及性のある合成法は確立されていない。本研究で得られた成果は、天然由来の再生可能資源のみを用い、安全かつ簡易に高吸水性ポリマーを合成する有力で波及性の高い合成法を見出すものであり、学術的・社会的意義は大きい。

研究成果の概要(英文)：The 3S method proposed in this study for the synthesis of biomass-derived superabsorbent polymers satisfies the following three conditions: (1) solvents and reactants are harmless from renewable resources (Safe), (2) polymer synthesis and purification are simple (Simple), and (3) the polymer has high water absorption capacity (Smart). In this study, it was found that superabsorbent polymers can be obtained under safe and simple conditions using only renewable resources. We have found a method to synthesize water-absorbent polymers by utilizing hydrogen bonds and molecular interactions that become stronger under certain conditions and by forming cross-linked structures using spatial arrangement as a template.

研究分野：機能性高分子

キーワード：分子間相互作用 水素結合 構造制御 架橋反応 再生可能資源 吸水性高分子 機能性高分子 超分子化学

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。

1. 研究開始当初の背景

高吸水性ポリマーは、自重の数百倍から千倍の水を吸収することが可能であり、使い捨てオムツをはじめ、医療用や農業用など多種多様な用途で利用されている。高吸水性ポリマーの世界市場規模は益々増加すると見込まれており、需要は今後も高まることが予想される。現在利用されている高吸水性ポリマーは、枯渇性資源である石油由来の非分解性ポリアクリル酸塩系が主流となっている。しかし一方で、廃棄された石油由来の非分解性ポリマーのマイクロプラスチックによる海洋汚染、焼却による温暖化など、生態系や環境への重大な影響が危惧される脅威となっている。我が国でも超高齢化社会の到来で需要が増大している使い捨てオムツにおいては非分解性の高吸水性ポリマーが使用されているため、増え続ける使用済みオムツの処理問題にも直面している。近年、世界規模でごみ問題は深刻化しており、主流の石油由来品に代わる生分解性の高吸水性ポリマーの開発と普及は喫緊の課題である。吸水性ポリマーを得る方法は、1) 石油由来原料から合成する、2) バイオマス(動植物を起源とする再生可能な天然資源)をそのまま利用する、3) バイオマスに機能付与のための合成を加える(半合成)方法に分類することができる。バイオマスが再生可能資源で生分解性を持つことに加え、化学構造の設計によって従来の石油由来ポリマーに匹敵、或いはそれ以上の吸水能力を持つことが期待できるため、半合成法は石油由来品に代わる高吸水性ポリマーの合成法として最も期待できる方法である。半合成法による吸水性ポリマーの合成は報告例があるが、合成過程で用いる試薬類が石油資源由来や有害なものであること、ポリマーの吸水能が劣ることなどが問題となっている。

2. 研究の目的

本研究では、バイオマス由来の高吸水性ポリマーを普及させる有力な合成手法として、溶剤や反応物すべてが再生可能資源で無害であること(Safe)、ポリマーの合成と精製が簡易であること(Simple)、ポリマーの吸水能力が高いこと(Smart)の3条件を満たす方法(3Sメソッド)を提唱した。再生可能資源のみを用いた安全かつシンプルな反応条件で分子間相互作用を利用した選択的な架橋反応を構築し、高い吸水性と生分解性を併せ持つ高機能性ポリマーを合成すること(3Sメソッドで達成すること)を目的とする。

高い吸水能を持つためには親水性を高める架橋構造を構築することが重要であり、架橋反応の構造制御と親水基の導入が必要である。通常、構造制御が難しいポリマーの架橋反応について、分子間相互作用を利用することで規則性ポリマーを鋳型とする選択的な架橋反応の条件について検討する。天然の規則性ポリマーである多糖類は、水素結合可能な官能基が多く存在する。地球上で最も豊富に存在するバイオマス資源であるセルロースは、水素結合によって直鎖状構造を形成しており、強固な水素結合を一部阻害して溶解性を高めた誘導体は数多く工業生産化されている。多糖類とその誘導体、カルボン酸類、純水などの汎用性の高い原料を活用した3Sメソッドを用いることで波及性の高い方法を示す。

3. 研究の方法

(1) 規則性ポリマーを用いた架橋反応の条件検討

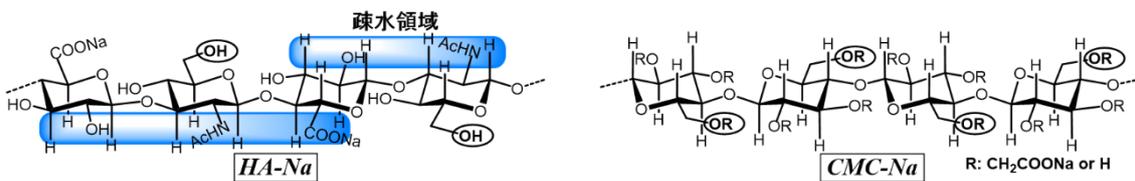


図 1. 架橋反応で用いるポリマーの構造

規則性ポリマーには多糖類であるヒアルロン酸(HA-Na)、セルロース誘導体(CMC-Na)を用いた(図1)。HA-Naは、水溶液中で各6員環に存在するC-H結合の疎水領域が6員環炭素原子による平面を挟む上下で交互に分布し、水素結合と疎水領域の影響で強く折れ曲がることなく線状に広がっている。生分解性のCMC-Naは、吸水性の置換基を持ち、強固な水素結合で直線状に存在するセルロース構造が母体である。生物由来のHA-NaとCMC-Naの疎水性相互作用と分子間水素結合による空間配列を鋳型としてカルボン酸類(COOH基)を反応させることで、ポリマーの水素結合性置換基(OH基)とのエステル結合形成による選択的架橋構造を構築させることをまず検討した。反応条件としてpHを変化させることでポリマーの分子間相互作用がもたらす影響についても評価した。

(2) 生成ポリマーの特性評価と機能化

生成ポリマーの吸水量が自重の何倍の水を吸収できるか確認し、従来の高吸水性ポリマーの吸水測定値と比較した。選択的架橋構造と独自に取り入れる吸水性置換基導入がポリマーの

吸水性に与える効果(水素結合強度や結晶性、および架橋密度と吸水性の関係)について評価し、高い吸水性能が得られるポリマーの合成条件を検討した。

また、生成ポリマーについて材料特性を評価し、新たな機能付与を行った。分子間相互作用の導入により、吸水性ポリマーの吸水後の強度向上や色素を固定化した機能性ポリマーの合成を行った。種々の導入効果を検証し、特性を評価した。

4. 研究成果

(1) 規則性ポリマーを用いた架橋反応の条件検討

架橋反応後のポリマーは原料となる反応物を可溶化させる純水や有機溶媒に不溶化し、新たなエステル結合に由来する IR の吸収ピークが確認されたことから、ポリマーと架橋剤であるカルボン酸類の反応が進行したことを確認した。CMC-Na および HA-Na と架橋剤を用いた合成ポリマーは純水に対して不溶化と膨潤が見られたが、HA-Na と架橋剤のみでは純水に対して時間の経過と共に不溶から可溶化した。HA-Na は pH 2.5 の環境下で強固な分子間相互作用の形成が可能になることが知られている¹。架橋剤のカルボン酸類を用いることで pH 2.5 の条件を満たし、HA-Na の熱分解に影響がない 40°C の反応温度で合成を行うことで反応が進行することが確認できた。CMC-Na と HA-Na の比率を変化させた条件においても、反応後の不溶化と新たなエステル結合の形成が確認され、同様に架橋反応が進行していることが確認された。エステル結合の IR 吸収ピークから CMC-Na に対する HA-Na の比率を増加させてもエステル結合の吸収ピーク強度に大きな変化はなく、HA-Na の存在が架橋反応の妨げにならないことも示された。一方、pH 2.5 から pH 1.5 まで下げた条件では、架橋反応によるエステル結合の形成が増加することが明らかとなった。さらに本研究では、ポリマー構造を鋳型として膜状態でも反応が進行する条件を見出した。ポリマー構造を鋳型とする選択的な架橋反応の進行が期待される。

(2) 生成ポリマーの特性評価と機能化

同じ反応温度と反応時間の条件下において CMC-Na に対する HA-Na の比率を変化させて合成したポリマーの吸水性評価を行って比較した。CMC-Na に対する HA-Na の比率を増加させてもエステル結合の形成は同様であったが、吸水性については大きな違いが見られ、HA-Na の割合が増加する程、吸水性が下がることが確認された。架橋構造の形成に違いが見られていると考えられる。また、異なる pH の反応条件で得られたポリマーについて比較すると、HA-Na の有無にかかわらず反応の pH が下がると吸水量も大きく低下することが確認された。相互作用に伴い架橋反応が進行しやすくなったことでより密な架橋構造が構築され、自由度が下がったために吸水量が低下したことが考えられる。

吸水後のポリマーの強度向上を目指し、硫酸カリウムアルミニウム(PAS)を加えた条件で反応を行った。CMC-Na とコハク酸(SA)から合成した CMC/SA、PAS を加えた CMC/SA-PAS、さらに PAS 量を増やした CMC/SA-2PAS、CMC/SA-4PAS を得た。加えた PAS の量が多いほど吸水後の強度が向上する結果が得られた。

CMC/SA と CMC/SA-PAS の 1 時間吸水後の膜の強度を比較すると、PAS を加えたことで強度は 95 倍になった(図 2)。PAS を加えることでイオン結合による架橋が形成され、網目構造が密になったことで吸水後の強度は向上し、膨潤のための自由度が減少したことで吸水量は低下が見られたと考えられる。イオン結合を適度に導入することで、吸水性能を保ちつつ吸水後も形状を保つ強度を示すことが明らかとなった。また CMC/SA は、吸水 24 時間後に自重の 400 倍以上の吸水量を示した。CMC/SA は 1 時間の吸水で 24 時間吸水時の約 40%、CMC/SA-PAS と CMC/SA-2PAS は、1 時間の吸水で 24 時間吸水時の約 60%の吸水量に到達したことも分かった。

また、新たな機能化として、CMC/SA-2PAS に紫キャベツアントシアニン(RCA)を固定化したポリマー膜も合成した。RCA を加えた CMC/SA-2PAS 膜を異なる pH の溶液に浸漬すると膜の色が変化し、浸漬後の膜の UV-vis 測定から、酸性や塩基性条件下で RCA に由来する吸収波長のピークシフトが確認された(図 3)。外部の pH 環境に応じて膜の色が変化する機能性ポリマーの合成を 3S メソッドにより達成した。

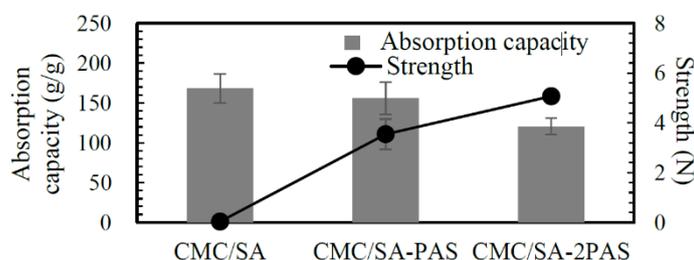


図 2. 合成ポリマーの吸水量と強度

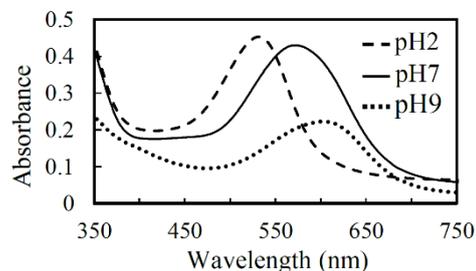


図 3. 色素導入ポリマーの UV-Vis 吸収スペクトル

<引用文献>

1. Giulia Giubertoni, Federica Burla, Cristina Martinez-Torres, Biplab Dutta, Galja Pletikapic, Eddie Pelan, Yves L. A. Rezus, Gijsje H. Koenderink, Huib J. Bakker, *J. Phys. Chem. B*, 2019, **123**, 3043-3049.

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 宮田真理	4. 巻 5
2. 論文標題 再生可能資源を活用した高吸水性ポリマー簡易合成法の開発	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 アグリバイオ	6. 最初と最後の頁 93-94
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6件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 反町司, Jaroennapararat Napat, 櫻井凜, 宮田真理
2. 発表標題 分子間相互作用を活用したバイオベース高吸水性ポリマーの合成と機能化
3. 学会等名 第10回高分子学会グリーンケミストリー研究会 第24回プラスチックリサイクル化学研究会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 坂上響, 反町司, 柴野祥明, 宮田真理
2. 発表標題 再生可能資源を活用した高吸水性ポリマーの簡易合成と機能化
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宮田真理
2. 発表標題 環境調和型社会の実現に向けた高吸水性高分子の展望
3. 学会等名 日本化学会北見地区化学講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 柴野祥明, 阿部直季, 宮田真理
2. 発表標題 環境調和型プロセスを用いた吸水性ポリマーの合成と新機能化
3. 学会等名 2021年繊維学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 阿部直季, 柴野祥明, 宮田真理
2. 発表標題 環境調和型プロセスによるバイオベース高吸水性ポリマーの合成と機能化
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 阿部直季, 柴野祥明, 宮田真理
2. 発表標題 環境調和型プロセスによるバイオベース高吸水性ポリマーの合成と機能化
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021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
---------	---------