

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月14日現在

機関番号：15301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23658275

研究課題名（和文）

セルロースナノファイバー高度利用のための高分子付加による配向性の向上

研究課題名（英文） Addition of molecular orientation to cellulose fiber by condensation with a hydrophilic or hydrophobic polymer

研究代表者

木村 幸敬（KIMURA YUKITAKA）

岡山大学・大学院環境生命科学研究科・教授

研究者番号：70211878

研究成果の概要（和文）：地球環境における主要な炭素資源である木質系バイオマスの主成分であるセルロースの有効利用を目的として、セルロースの末端に直鎖状の疎水性および親水性高分子の付加を試みた。これにより水にも油にも溶解しがたいセルロースの溶解性の向上と、カプセルなどの調製に有利な配向性を獲得し、セルロースの利用拡大が想定される。本研究では、末端へのポリ乳酸の重合が期待される還元末端の水酸基以外を保護したグルコースの調製条件と、還元末端にメトキシポリエチレングリコールを付加したグルコースの調製条件を確立した。

研究成果の概要（英文）：The final objective of this study is to expand the utilization of cellulose, which is one of the main compounds as carbon resource in the earth. For that, I tried to synthesize a linear block co-polymer with cellulose and a hydrophobic/hydrophilic polymer. The co-polymer is expected to dissolve in water or oil and to exhibit molecular orientation although cellulose itself is not. This study established the preparations for glucose whose hydroxyl groups except the first position were protected and for glucose with methoxy polyethylene glycol at the first position.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：環境プロセス工学

科研費の分科・細目：環境技術・環境材料

キーワード：バイオマス、ナノ材料、廃棄物再利用

1. 研究開始当初の背景

地球全体の炭素資源のサイクルを考えたとき、木質系バイオマスの有効利用法を開発することは、科学の使命である。バイオマス・ニッポン総合戦略にも謳われているように、地球温暖化防止・循環型社会形成・戦略的産業育成・農山漁村活性化等の観点から、再生可能な有機性資源の高度利用が望まれている。木質系バイオマスの有効利用のためには、前

処理・分離・精製などの各プロセスでの克服すべき課題に加え、付加価値の高い出口が少ないことも問題となっている。木質系バイオマスの中で最も含有量の多い成分であるセルロースの出口として、バイオエタノールがあるが、エタノールそのものの付加価値は低い。加えて、日本の石油燃料会社がバイオエタノール混合ガソリンの取り扱いを停止している

ので、バイオエタノール生産の意義が問われている。そこで、バイオエタノールに代わる、付加価値の高い材料の開発が急務とされている。

そのような材料の芽として、近年注目されてきたセルロースナノファイバーがある。炭素素材のナノファイバーは、カーボンナノファイバーを含め、微小デバイスや生体内など、微小空間での利用の可能性が期待されている。しかし、現状では有効な利用法が見つからない。それは、ファイバー自身が小さすぎ繊維として利用しにくいこと、溶解度が低いことなどがあげられる。これらを克服するために、ファイバーに疎水性あるいは親水性の高分子を付加することで配向性を付与することを考える。配向性を獲得すれば、ファイバーは液晶やミセルなどのように自己組織化できるようになると考えられる。さらには、カプセル形成、微小空間に繊維状物質を敷き詰めるなど、ナノデバイスへの用途が爆発的に発生し、セルロース資源の有効利用法を加速させることになる。本研究は、セルロースを高付加価値の素材としての利用を拡大する必要がある背景において非常に重要な課題となる。

2. 研究の目的

セルロースナノファイバーは、鋼鉄のファイバーの5分の1の重量しかなく、強度は逆に5倍程度強い。また、同じ起源からのナノファイバーの直径と長さが比較的そろっている。これらの点から、繊維状ナノ材料としての可能性を秘めているが、現状のままでは、膜状に成型したフィルターとして利用する程度の用途しかない。短くて、水にも有機溶媒にも溶解し難いセルロースナノファイバーに配向性を付与することができれば、ファイバーが球状や層状に自己組織化できるようになり、ナノ材料としての用途が爆発的に増える。

そのためには、克服しなくてはならない難しい課題がある。最大の課題は、水にも有機溶媒にも溶解し難い繊維状物質に高分子を付加することである。しかも、高分子をセルロースの任意のOH基からではなく、セルロースの還元末端のOH基への付加を目指す。繊維状の高分子をセルロースの末端に付加することで直鎖状のブロック高分子を調製し、セルロースに配向性を付与することを目的とする。具体的には、疎水性の高分子としてポリ乳酸 (PLA) を、親水性の高分子としてポリエチレングリコール (PEG) を想定する。これらの高分子を、セルロースの還元末端に付与するために、下記の方法で述べるいくつかのアイデアで克服するようチャレンジする。

このチャレンジが成功すれば、木質バイオマスの主要成分であるセルロースの利用法のイノベーションとなる。用途が拡大することで、前処理技術プロセスの向上が望まれ、当該分野の発展の駆動力となりえる。また、セルロースのみならず、カーボンナノチューブなどのナノ材料の開発という点において、現状では水にも有機溶媒にも溶解し難い繊維状物質に高分子を付加する研究はかなり難しい。本研究において成果が得られれば、利用し難い炭素素材への適用も可能になり、高分子合成の分野においても学術的価値が高い。

3. 研究の方法

疎水性および親水性の高分子をセルロースの還元末端に付加した直鎖状のブロック体を調製するために以下の方法で実験を試みた。

1) セルロースへのポリ乳酸 (PLA) の付加の可能性の検討

PLA は、ラクチドの開環重合により得られる乳酸の重合体で生分解性を有する疎水性

高分子である。PLA の高分子ブロック体、例えば、生体適合性を有するポリエチレングリコール (PEG) と PLA の重合体は、多孔質カプセル、中空カプセル、ナノファイバーを調製することができる。セルロース PLA 重合体も同様の効果が期待される。この高分子調製にあたり、いくつかの障害が考えられた。まず、還元末端以外の OH 基をすべて保護する必要があること、PLA が強酸やアルカリに感受性が高く分解され易いことである。前者の障害を克服するために、セルロースそのものではなく、グルコースの還元末端に PLA を付加すること、その後、 β -グルコシダーゼによるトランスグルコシレーションでセルロース末端にこの高分子を転移させる戦略をとることとした。また後者の障害を克服し、上記の手順で高分子ブロック体を調製するために、まず、弱酸で除去することができる保護基をグルコースの還元末端以外の OH 基すべてに付加した分子の合成に取り組んだ。

グルコノラクトンを出発物質とし、1 位以外の OH 基にメトキシメチル (MOM) 基を導入する種々の反応条件を検討した。得られた生成物から 1 位の還元を行い、還元末端に水酸基を有し、その他の OH 基は MOM 基で保護された物質の調製をおこなった。それぞれの段階の生成物は、 $^1\text{H-NMR}$ および FT-IR で確認した。

2) セルロースファイバーへの PEG 付加の可能性の検討

親水性の高分子としてポリエチレングリコールの誘導体であるメトキシポリエチレングリコール (ここでは PEG と表記) を選択し、前述した戦略と同様に、グルコースの還元末端に PEG を付加した化合物の調製を試みた。グルコースブロマイドテトラベ

ンゾエート (BGB) を出発物質とし、その還元末端に PEG を付加する条件について種々の検討を行った。得られた物質 BGB-*b*-PEG から保護基を除去し、グルコース PEG ブロック体 (Glu-*b*-PEG) を調製する諸条件の検討を行った。それぞれの段階の生成物は、 $^1\text{H-NMR}$ 、FT-IR、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) で確認した。

4. 研究成果

1) セルロースへの PLA の付加の可能性の検討

PLA が強酸やアルカリ中に置かれると分解してしまうため、前述の戦略でブロック体を合成するためには、弱酸で除去できる保護基をグルコースの 1 位の OH 基以外に付加する必要があることが種々の検討の結果明らかとなった。そこで、クロロメチルメチルエーテル (MOM-Cl) を用いてグルコノラクトンの OH 基に MOM 付加を試みた。その際、アルカリ触媒としてジイソプロピルエチルアミン (DIEA) 添加剤としてテトラブチルアンモニウムイオダイド (TBAI) あるいはアルカリ触媒とした NaH を用いた。溶媒にはクロロホルム (CHCl_3) かジメチルフォルムアミド (DMF) を用いた。用いた試薬との条件による収率を表 1 に示した。57%の収率で MOM 保護グルコノラクトンが得られた。

得られた生成物を精製後、水素化ホウ素ナトリウムで 1 位を還元し、MOM 保護グルコースを収率 6%で得た。その $^1\text{H-NMR}$ チャートを図 1 に示す。各プロトンピークは帰属された。また、FT-IR により、OH の伸縮振動が観察され、還元反応で OH 基を有する MOM グルコースが合成されていることが確認された。本物質は、1 位の OH に PLA を付加させる出発物質となりえることが示唆された。

表1 MOM保護グルコノラクトンの反応条件と収率

entry	base	additive	solvent	yield(%)
1	DIEA(8eq)	TBAI(3.2eq)	CHCl ₃ (124eq)	0
2	DIEA(8eq)	TBAI(3.2eq)	CHCl ₃ (124eq)	0
3	NaH(5eq)	-	-	3
4	NaH(5eq)	-	-	10.5
5	NaH(5eq)	-	-	7.3
6	NaH(5eq)	-	DMF(258eq)	17.5
7	NaH(5eq)	-	DMF(65eq)	5.7
8	NaH(5eq)	-	DMF(517eq)	19.6
9	NaH(5eq)	-	DMF(194eq)	57

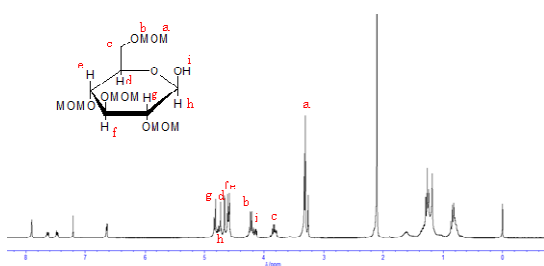


図1 MOM保護グルコースの¹H-NMRチャート

2) セルロースファイバーへのPEG付加の可能性の検討

1位に臭素基があり、他のOH基をベンズイル基で保護しているBGBを出発物質とし、塩化亜鉛を触媒として用いてクロロホルム中でPEGを付加させる反応を種々の温度で行った。25℃および40℃では合成反応は進行しなかった。また110℃および130℃でも合成反応は進行しなかった。70℃では合成反応が進行し、分子量1000のPEGでは32%の収率、分子量4000のPEGでは19%の収率が得られた。得られた生成物は¹H-NMR、FT-IR、GPCで確認した。分子量4000の時の¹H-NMRとGPCのチャートをそれぞれ図2と図3に示す。

得られたBGB-*b*-PEGをアルカリで注意深く脱保護し、95%の収率でGlu-*b*-PEGを得た。本物質もは¹H-NMRとFT-IRで確認した。

以上、本研究では、当初の最終目的であるセルロースの疎水性および親水性高分子プロ

ック重合体を合成する出発物質の調製条件を確立した。今後は、本研究を継続し、目的の直鎖状ブロック重合体合成を試みる必要がある。目的物質が得られれば、セルロースファイバーの使用用途が拡大し、新規な配向性物質が提案できる。

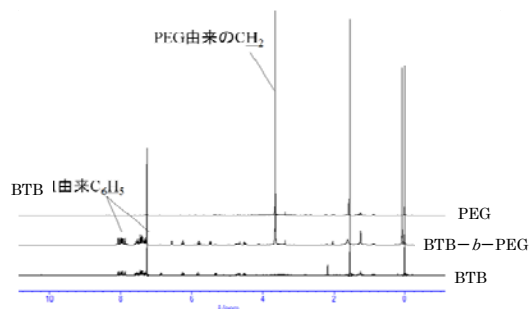


図2 BGB-*b*-PEGおよび基質の¹H-NMRチャート

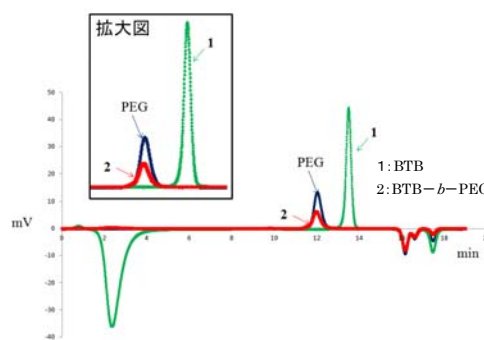


図3 BGB-*b*-PEGおよび基質のGPCチャート

5. 主な発表論文等

該当なし。今後行っていく予定である。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木村 幸敬 (KIMURA YUKITAKA)

岡山大学・大学院環境生命科学研究科・教授

研究者番号：70211878