

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 21 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2016

課題番号：25870921

研究課題名(和文)セルロースの芳香族ヒドロキシ酸エステル化による高加工性・抗菌性材料の開発

研究課題名(英文)Development of highly processible and antimicrobial materials by esterification of cellulose with aromatic hydroxyl acids

研究代表者

石井 大輔 (Ishii, Daisuke)

東京大学・大学院農学生命科学研究科(農学部)・特任助教

研究者番号：70415074

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：植物由来の芳香族ヒドロキシ酸であるフェルラ酸のもつ抗菌性・抗酸化作用や、熱可塑性・溶剤可溶性を有する芳香族セルロースエステル誘導体の合成を目標として、アセチル化フェルラ酸セルロース(AcFA-Cell)の合成条件を検討した。フェルラ酸のアセチル化により得られたアセチル化フェルラ酸とセルロースを用いて、無水トリフルオロ酢酸を用いた不均一条件下でのエステル化を行うことで、最大置換度2.2、分子量約60万のAcFA-Cellが得られた。AcFA-Cellはガラス転移点を150-170℃で示す熱可塑性プラスチックで、さらに汎用有機溶剤であるクロロホルムを用いてフィルム化も可能であることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Ferulic acid is a plant-derived aromatic hydroxy acids possessing antimicrobial and antioxidant activities. In this work, we have investigated the synthesis conditions of cellulose acetoxyferulate (AcFA-cell), with the aim of developing aromatic cellulose ester derivatives possessing thermoprocessibility, organosolubility, and antimicrobial/antioxidant activities. Acetoxyferulic acid (AcFA) was obtained by acetylation of ferulic acid by acetic anhydride. AcFA-cell with the maximum degree of substitution of 2.2 and molecular weight of 600,000 was obtained by esterification of cellulose and AcFA under heterogeneous condition using trifluoroacetic anhydride as the catalyst and reaction medium. AcFA-cell possesses thermoplasticity with the glass transition temperature of 150-170℃ and film-forming ability by solvent casting using chloroform as the solvent.

研究分野：グリーンケミストリー、木質科学

キーワード：バイオマスプラスチック セルロース誘導体 芳香族ヒドロキシ酸 エステル化 熱可塑性 フィルム化

1. 研究開始当初の背景

材料表面における微生物増殖を抑制する抗菌性材料は、公衆衛生の観点から幅広い分野で利用されており、ヘルスケア分野における大きな市場を有している。現在実用化されている抗菌性材料の多くは銀などの重金属や合成系殺菌剤を表面に担持させたものであるが、これらの抗菌成分自体の環境や人体に対する影響が懸念されており、より安全な抗菌性材料の開発が求められている。一方、植物は外界からの微生物等の侵入に対する防御手段としてファイトアレキシンと呼ばれる一連の抗菌性化合物を代謝することが知られている。こうした抗菌性化合物のうち、ブドウから抽出可能なレスベラトロールなど一部の天然由来フェノール系化合物は、食用が可能なほど高い安全性を有しており、こうした化合物を利用することで抗菌性と安全性を両立した抗菌性材料の開発が見込まれる。特に、植物体の構成成分の一つであるリグニンの前駆体である、フェルラ酸などの芳香族ヒドロキシ酸は、抗菌活性や抗ガン活性などの生理活性を有し、米ぬかなどの食品中にも含まれており、食品添加物としての認可も受けている安全性の高い成分である。

2. 研究の目的

本研究では、植物由来芳香族ヒドロキシ酸によるセルロースのエステル化を行い、得られるセルロースエステルにおける芳香族ヒドロキシ酸の置換度及び置換基分布がセルロースエステルの加工特性（有機溶剤への溶解性および熱可塑性）に及ぼす影響を検討した。

3. 研究の方法

セルロースを未置換の状態直接溶解することが可能な、塩化リチウム・*N,N*-ジメチルアセトアミド (LiCl・DMAc) 中にセルロースを溶解させ、さらにこれらのセルロース溶液中に芳香族ヒドロキシ酸およびエステル化試薬（各種カルボジイミド系縮合剤およびジメチルアミノピリジン等の有機塩基）を添加し、セルロースと芳香族ヒドロキシ酸とのエステル化を行った。

芳香族ヒドロキシ酸は分子内に水酸基とカルボキシル基を併せ持ち、カルボキシル基とセルロース水酸基との間でのエステル化が可能な一方、芳香族ヒドロキシ酸同士での縮合によるポリエステル化も同時に起こることが見込まれる。芳香族ヒドロキシ酸の抗菌活性はフェノール性水酸基の寄与によるものであることが知られているため、芳香族ヒドロキシ酸同士での縮合は抗菌活性の低下につながる可能性がある。これを防止するため、反応系中におけるセルロースおよび芳香族ヒドロキシ酸の濃度を制御し、芳香族ヒドロキシ酸自体の重合を防止しつつセルロースとの高いエステル化度が達成される反応条件の絞り込みを行った。

4. 研究成果

(1) エステル化反応条件の検討

セルロースを 8 重量%塩化リチウム・*N,N*-ジメチルアセトアミドに溶解させた状態で、*N,N'*-ジシクロヘキシルアミドと 4-ジメチルアミノピリジンを触媒としてフェルラ酸とのエステル化を行った。エステル化反応生成物について赤外分光法による分子構造解析を行ったところ、フェルラ酸をセルロースが有する水酸基に対して 10 倍モル量添加した条件において、エステル化反応の進行を示すカルボニル基 C=O 伸縮振動に帰属される吸収の増大と、セルロース水酸基の O-H 伸縮由来の吸収の顕著な減少が観測された。これらのことからセルロースとフェルラ酸との間でエステル化が起こっていることが示唆された。その一方、得られたエステル化物は有機溶媒への溶解性や熱可塑性に乏しいものであった。これはフェルラ酸同士の縮合により難溶解性の副生物が生成したことを示唆している。

上記のフェルラ酸同士の縮合を防ぐため、予めフェルラ酸の水酸基をアセチル化したアセチル化フェルラ酸を作製し、セルロースとのエステル化を行うこととした。アセチル化フェルラ酸は氷温から室温の範囲で希硫酸を触媒としてフェルラ酸と無水酢酸を反応させることで合成し、中和後エタノール中での再結晶により純度 96%、収率 80%にて回収することができた。

次にアセチル化フェルラ酸とセルロースとのエステル化反応条件を検討した。アセチル化フェルラ酸の反応性を高めるため塩化チオニルによる酸クロリド化を行い、これと 8 重量%塩化リチウム・*N,N*-ジメチルアセトアミドに溶解させたセルロースを、ピリジンを触媒として均一溶解条件でのエステル化を行ったが、得られた生成物の ¹H NMR スペクトルからは目的とするアセチル化フェルラ酸セルロースに帰属可能なピークは観測されなかった。この理由としては酸クロリドから副生した塩化水素によりセルロースが酸分解を受けたことが考えられる。そこで、カルボン酸を酸クロリドなど異なる化学種に変換することなくエステル化に供することが可能な、無水トリフルオロ酢酸を触媒兼溶媒とする不均一条件下でのセルロースとのエステル化を行った。

所定量の無水トリフルオロ酢酸とアセチル化フェルラ酸を混合し 50 で約 1 時間攪拌後、粉末状の酸加水分解セルロース（商標名：フナセル®）ろ紙セルロース、ないしコットンセルロースを反応混合物に加え、72 時間までの範囲でエステル化反応を行った。反応混合物からアセトン可溶分をエタノールで沈殿させ ¹H NMR および FT-IR による同定を行い、目的物であるアセチル化フェルラ酸セルロースの生成を確認した。

アセチル化フェルラ酸セルロースの置換度は、微結晶セルロースを用いたものでは反

応時間 8 時間において最大値 2.2、ろ紙では 24 時間において最大値 1.6、脱脂綿では 48 時間において最大値 2.0 をとり、それ以上の反応時間では置換度が低下していく傾向が見られた。また、分子量は結晶性セルロース、ろ紙を用いたものでは置換度と同様にそれぞれ結晶性セルロースは反応時間 8 時間において最大値約 11 万、ろ紙は反応時間 24 時間において最大値約 27 万となった。一方、脱脂綿を用いたものでは反応時間とともに上昇し、72 時間において最大値約 60 万となった。

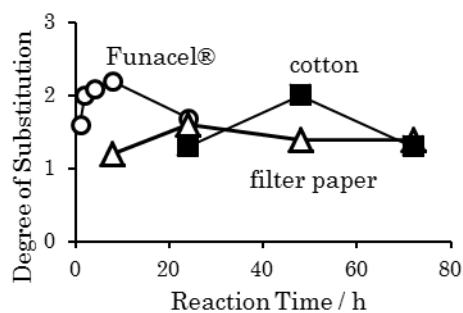


図 1 . エステル化反応時間 (Reaction Time) に対するアセチル化フェルラ酸セルロースの置換度 (Degree of Substitution). Cotton: コットンセルロース .Filter paper: ろ紙セルロース . Funacel®: 微結晶セルロース (商標名フナセル).

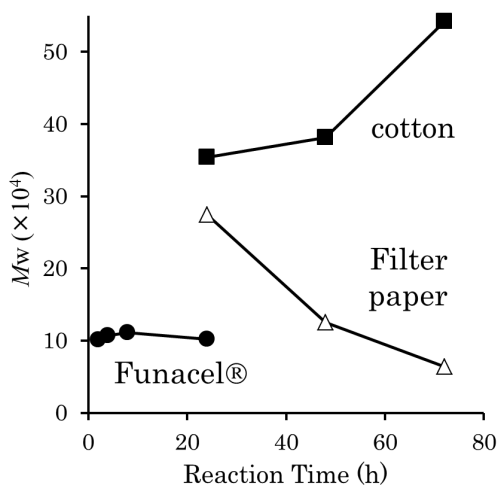


図 2 . エステル化反応時間 (Reaction Time) に対するアセチル化フェルラ酸セルロースの重量平均分子量 (Mw). Cotton: コットンセルロース . Filter paper: ろ紙セルロース . Funacel®: 微結晶セルロース (商標名フナセル).

(2) アセチル化フェルラ酸セルロースの熱可塑性プラスチックとしての特性解析

アセチル化フェルラ酸セルロースの熱可塑性の有無を調べるため、ホットステージ付き光学顕微鏡にて加熱に伴う試料形状の変化を観察した (図 3)。200 付近から透明性の向上が見られ、250 で熱軟化する様子が観察された。



図 3 . アセチル化フェルラ酸セルロースの昇温に伴う形状変化 (光学顕微鏡による観察).

光学顕微鏡観察をもとに、より定量的に熱可塑性の評価を行うため、示差走査熱量測定 (DSC) を行った。アセチル化フェルラ酸セルロース 1 試料につき 2 回昇降温を行ったところ、1 回目および 2 回目の昇温曲線のそれぞれにおいて、170 付近に融解に伴う吸熱ピークおよび、150 付近にガラス転移に伴うベースラインのシフトが観察された (図 4)。このことからアセチル化フェルラ酸セルロースが熱溶解性を持つプラスチック材料であることが示された。

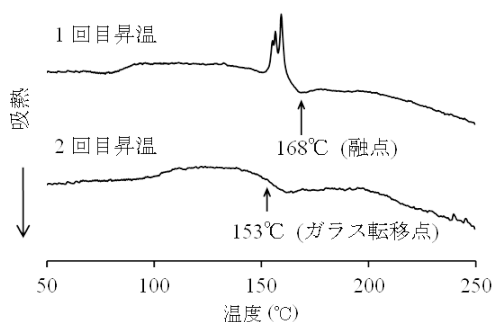


図 4 . アセチル化フェルラ酸セルロースの DSC 昇温曲線 .

さらに、熱重量分析測定により熱分解放体の評価を行ったところ、その尺度となる 5% 重量減少温度はおよそ 300 と求められた。すなわちガラス転移点および融点に対して十分に高い熱分解温度を有することから、アセチル化フェルラ酸セルロースは熱成形の際に受ける熱分解劣化が少ない、高い耐熱性を持つことが示唆された。

これらの熱的特性値と分子構造との関係性を調べるため、ガラス転移温度、融点および 5% 重量減少温度を置換度に対してプロット

した(それぞれ図5、図6および図7)。ガラス転移温度および融点は置換度に対して低下する傾向を示した一方、5%重量減少温度は上昇する傾向を示した。このことから高置換度ほど成型可能な温度範囲が拡大することがわかった。

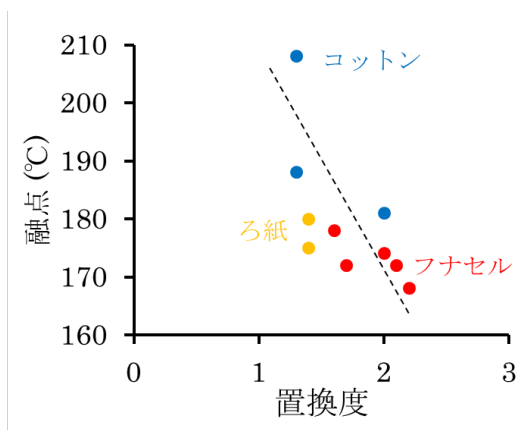


図5. アセチル化フェルラ酸セルロースの置換度と融点の関係。

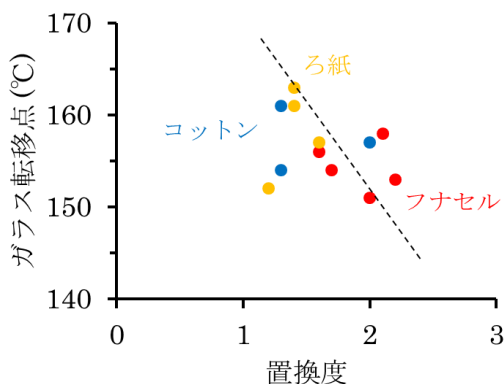


図6. アセチル化フェルラ酸セルロースの置換度とガラス転移点の関係。

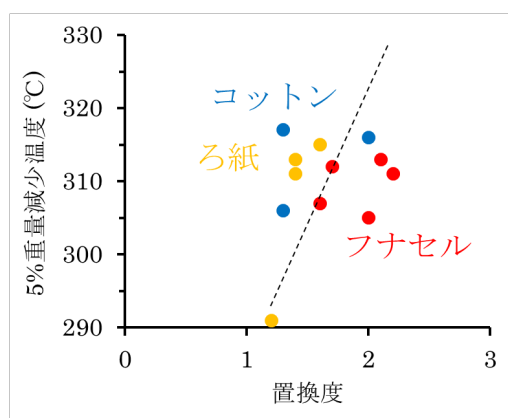


図7. アセチル化フェルラ酸セルロースの置換度と5%重量減少温度の関係。

(3) アセチル化フェルラ酸セルロースの材料化に関する検討

抗菌性材料としてのアセチル化フェルラ酸セルロースの利用を考える上で、フィルム、繊維など様々な形態への加工性は重要である。本課題ではフィルムへの成形性について検討を行った。

アセチル化フェルラ酸セルロースはアセトン、クロロホルムに可溶であり、クロロホルムを溶媒に用いてキャストフィルムを作製することができた。得られたフィルムは高い透明性を示した(図8)ことから、食品包装材料等への応用が今後期待される。

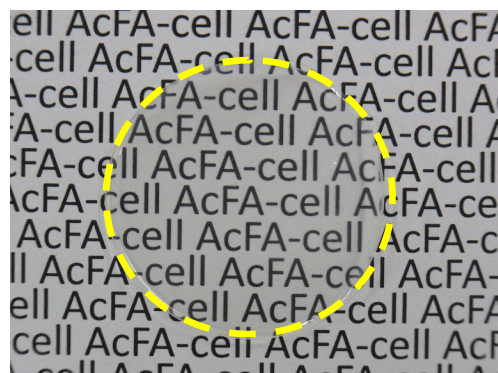


図8. アセチル化フェルラ酸セルロースのフィルムの外観(黄色点線丸内)。

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3件)

- ① 岩田忠久, 石井大輔, バイオマスプラスチックの新たな展開~バイオマスの持つ特徴的な構造を活かして~, 日本接着学会誌, **51**, 484-490 (2015)【査読なし】
- ② 石井大輔, 岩田忠久, 高耐熱性・高加工性バイオマスプラスチックの開発, プラスチックスエージ, **61**, 62-67 (2015)【査読なし】
- ③ 石井大輔, 植物バイオマス由来高分子の基礎特性解析および機能材料化, 高分子論文集, **70**, 449-457 (2013)【査読あり】

〔学会発表〕(計13件)

1. 清水尊仁, 石井大輔, 竹村彰夫, 岩田忠久アセチル化フェルラ酸セルロースの合成と特性解析, 繊維学会関東支部平成28年度研究交流会, 東京大学弥生キャンパス(東京都文京区), 2017年1月10日
2. 清水尊仁, 石井大輔, 竹村彰夫, 岩田忠久, フェルラ酸セルロースの合成と特性解析, 平成28年度繊維学会年次大会, タワーホール船堀(東京都江戸川区), 2016年6月8日
3. 猪野光太郎, 石井大輔, 竹村彰夫, 岩田忠久, フェルラ酸とグリコール酸からなる交

互共重合体の合成と物性評価、第 64 回高分子討論会、東北大学川内キャンパス(仙台市) 2015 年 9 月 15 日

4. 後藤達也、石井大輔、竹村彰夫、岩田忠久、フェルラ酸と脂肪族アミノ酸を用いたポリエステルアミドの合成、第 64 回高分子討論会、東北大学川内キャンパス(仙台市) 2015 年 9 月 16 日

5. 石井大輔、植物由来芳香族ヒドロキシ酸からの高耐熱性バイオマスプラスチックの開発、高分子学会 15-1 エコマテリアル研究会、東京大学弥生キャンパス(東京都文京区) 2015 年 7 月 17 日【招待有り】

6. 石井大輔、加部泰三、岩田忠久、ポリカフェ酸の溶融紡糸による繊維化、平成 27 年度繊維学会年次大会、タワーホール船堀(東京都江戸川区) 2015 年 6 月 11 日

7. 猪野光太郎、石井大輔、竹村彰夫、岩田忠久、フェルラ酸とグリコール酸からなる交互共重合体の合成、平成 27 年度繊維学会年次大会、タワーホール船堀(東京都江戸川区) 2015 年 6 月 11 日

8. 後藤達也、石井大輔、竹村彰夫、岩田忠久、フェルラ酸とグリシンを用いたポリエステルアミドの合成、第 64 回高分子学会年次大会、2015 年 5 月 28 日、札幌コンベンションセンター(札幌市)

9. Daisuke Ishii and Tadahisa Iwata, Thermal and rheological properties of poly(caffeic acid) as biomass-derived heat-resistant polyesters, International Symposium on Wood Science and Technology 2015 (IAWPS2015), Mar. 17, 2015, Tower Hall Funabori, Tokyo, Japan.

10. Daisuke Ishii and Tadahisa Iwata, Molecular and thermal properties of heat-resistant polyesters prepared from plant-derived aromatic hydroxy acids, International Symposium on Fiber Science and Technology (ISF2014) Oct. 1, 2014, Big Sight Tokyo Fashion Town Hall, Tokyo, Japan.

11. 後藤達也、石井大輔、岩田忠久、フェルラ酸をモノマー成分とする新規ポリマー合成法の検討、平成 26 年度繊維学会年次大会、2014 年 6 月 12 日、タワーホール船堀(東京都江戸川区)

12. 石井大輔、岩田忠久、ポリ(カフェ酸)の熱物性および流動特性解析、平成 26 年度繊維学会年次大会、2014 年 6 月 12 日、タワーホール船堀(東京都江戸川区)

13. 石井大輔、岩田忠久、植物由来芳香族ポリエステルを原料とする高耐熱性ポリエステルの合成と物性、第 3 回 JACI/GSC シンポジウム、2014 年 5 月 23 日、東京国際フォーラム(東京都千代田区)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石井 大輔 (ISHII DAISUKE)

東京大学・大学院農学生命科学研究科・特任助教

研究者番号：70415074