

平成 29 年 6 月 22 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26620183

研究課題名(和文)人工クチクラの開発 - 斬新な材料設計に基づくバイオミミクリーの新展開 -

研究課題名(英文)Artificial Cuticle-New Trend of Biomimicry Based on New Materials Design-

研究代表者

宇山 浩(Uyama, Hiroshi)

大阪大学・工学研究科 ・教授

研究者番号：70203594

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではクチクラの構造を柔軟な油脂成分を利用するネットワークポリマーで模倣することで人工クチクラを創製し、更にセルロースシートとの階層的複合化を検討することで人工クチクラの開発につなげた。人工クチクラの合成にはダイマー酸、リシノール酸といった植物油脂成分を用い、セルロースシートには誘導化したバクテリアセルロース、アモルファスセルロースを使用した。これらを階層化することで人工クチクラを創製した。

研究成果の概要(英文)：Plant cuticle is an ideal bio-based packaging material with well-balanced performance. This study deals with new biomimic design of artificial cutin and cuticle. A network polymer consisting of soft segment derived from plant oils such as dimer acid and ricinoleic acid was synthesized as artificial cutin. Cellulose sheet from reactive bacterial cellulose and amorphous cellulose was used for lamination with artificial cutin to produce artificial cuticle.

研究分野：高分子複合材料

キーワード：クチクラ クチン バイオミミクリー ダイマー酸 バクテリアセルロース バイオベースポリマー

### 1. 研究開始当初の背景

自然の叡智に学び、生物の機能を模倣することで新しい技術を生み出すバイオミクラーが注目されている。植物の表皮にはクチクラ（角皮）があり、一部の植物（葉、茎、果実等）では良く発達することで丈夫な膜を形成し、木材には見られない優れた撥水性と柔軟性を示す。クチクラは不飽和脂肪酸の重合体（ポリエステル）であるクチンと非水溶性の脂肪酸エステルであるワックスから構成されている。クチンとワックスの構成成分と巧みな三次元的な配置により、雨天時における雨水の内部侵入や雨水への細胞内の水溶性物質の漏出、乾燥時における水分の蒸発を防ぐ働きがある。また、クチクラは紫外線による障害や細菌・菌類の侵入防御機能も有し、ワックスは表面の光沢を与える役割もある。このようにクチクラには素晴らしい機能がありながら、クチンの複雑な化学構造やクチクラの三次元構造の詳細が未解明であることから、バイオミクラーの研究分野で注目されてこなかった。

### 2. 研究の目的

報告者はこれまでにバイオベースポリマーの合成と応用・用途開発を精力的に研究し、一部の成果の実用化を達成している。また、天然素材を利用したカシュー殻油をベースとする人工漆の開発、植物油脂を原料とする分岐状ポリエステルを用いた撥水性表面の創製など、バイオベース機能材料に関する成果を挙げてきた。本研究では、これらの知見を元にクチンの構造を柔軟な油脂成分を利用するネットワークポリマーで模倣することで人工クチンを創製し、更にセルロースシートとの階層的複合化を検討することで人工クチクラの開発につなげる。クチクラの断片的な要素を組み合わせる人工クチクラの合成を試みるが、その構造的特徴と物性・機能評価をクチクラにフィードバックすることは、単なる材料開発における高性能化手段のみならず、植物の生み出すクチクラの優れた機能の解明に資すると考えており、バイオミクラー研究の幅をも広げる意欲的研究と位置付けている。尚、本研究では人工クチクラを開発する初の試みとして、その設計・合成及び基礎的物性評価を中心に実施する。クチンは複雑な構造を持つネットワーク型脂肪族ポリエステルであり、葉や果実の皮に柔軟性を付与していると考えられている。しかし、クチンの人工合成は構造的模倣に研究が留まり、物性・機能検証に基づく植物特有の性質解明に踏み込んだ研究は実施されていない。クチンの構造的な特徴から、単独での材料としての性能・機能は限定的と考え、クチクラの下層にあるセルロースとの複合材料として人工クチクラの開発を目指す。次ページに記載するように人工クチンを報告者独自の分子設計で合成し、同時にセルロースシートとの複合化を達成することでバリ

ア性等の機能を搭載した世界初の「人工クチクラ」を創出する。クチクラを見本とするバリア材料は報告例が無いことから、本研究の学術面での独創性・新規性は極めて高く、更にこの新しい材料設計は人類が直面する有毒な細菌・菌類による脅威を救う材料としての潜在性もあることから、材料科学の発展にも大きく寄与することが期待される。

### 3. 研究の方法

本研究では植物油脂由来のダイマー酸ポリアミドアミンとエポキシ化合物の反応によりネットワーク構造を有し、柔軟性に富む人工クチンを合成し、セルロースシートとの階層的複合化により人工クチクラを開発する。報告者独自の分子デザインに基づく人工クチンの合成では、エポキシ化合物の構造や両モノマーの仕込み比等を調整することで材料強度とセルロースシートとの接着性（アミノ基密度の制御）の両立を目指す。セルロースシートには強度を重視したナノファイバーシートと緻密性を重視したバクテリアセルロースシートを用い、アミノ基と反応できるアルデヒド基をシート表面に導入する。材料合成と複合化手法の開発、生成物の構造的解析と機械的特性の評価を中心に研究を実施し、クチクラの優れた機能を模倣できる人工材料開発の可能性を明らかにする。

### 4. 研究成果

植物の表皮にはクチクラがあり、一部の植物では良く発達することで丈夫な膜を形成し、木材には見られない優れた撥水性と柔軟性を示す。クチクラは不飽和脂肪酸の重合体であるクチンと非水溶性の脂肪酸エステルであるワックスから構成されている。本研究ではクチクラの構成成分を単純化し、人工的に合成できる材料や用意できる成分による再構築に基づく人工クチクラの開発を行った。具体的には人工クチンシートとセルロースシートの階層的複合化を検討した。重要成分となる人工クチンとして、植物油脂由来のダイマー酸を基本骨格に据え、ダイマー酸ポリアミドアミンと脂肪族エポキシの反応によりネットワークポリマーのフィルムを作製した。セルロースシートと複合化するためにモノマーの仕込み比を調整し、ダイマー酸ポリアミドアミンを過剰に用いることでアミノ基を残存させることにより反応性を持たせた。セルロースシートにはバクテリアセルロース (BC) を用いた。BC をシート化し、その一方の表面だけを選択的に酸化する条件を見出し、アルデヒド基を導入した。通常、多孔質シートの片面のみを選択的に修飾することは困難であるが、微生物が生み出す BC の緻密性を活かすことで片面のみの修飾技術を開発した。得られた BC シートと人工クチンシートを重ねて室温で放置したところ、外部から力を与えることなく接着し、階層的複合化を達成した。一方、未修飾の BC

は人工クチンと接着しなかった。

クチクラのセルロース層としてアモルファスセルロースフィルム(ACF)を開発した。ACFはセルロースのLiCl/DMAc溶液から作製され、ACFの結晶構造、光学的性質、機械的性能、酵素加水分解率を評価した。ACFは市販のセロハンと同等の機械的性質を有し、より高い透明性や酵素加水分解率(セロファンの7倍)を示した。

次に人工クチンシートとセルロースシートとの階層的複合化を検討した。重要成分となる人工クチンとして、植物油脂であるリシノール酸をベースとする人工クチンの合成を検討した。ハイパーブランチポリ(リシノール酸)(HBPRA)をポリグリセリンをマクロ分子開始剤に用い、p-トルエンスルホン酸存在下にリシノール酸の重合により合成した。HBPRAは優れた熱安定性、低いガラス転移温度、低い粘度、容易な架橋性、良好なフィルム形成特性等を有し、潤滑剤、添加剤、接着剤、及びコーティング材料といった有望な用途が想定される。次に植物のクチクラを模倣した材料として、UV照射で誘起されるチオエンクリック反応を利用して、HBPAとアモルファスセルロースフィルムから開発した。本研究で開発したバイオミメティックの人工クチクラは高透明性、良好な力学物性、およびユニーク表面特性を有していた。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

(1) H. Shim, M. Karina, R. Yudianti, L. Indrarti, J. Azuma, H. Uyama, Polym.-Plastics Technol. Eng., 54, 305-309 (2015).

DOI: 10.1080/03602559.2014.977428

(2) B. Zhang, J. Azuma, H. Uyama, Preparation and Characterization of a Transparent Amorphous Cellulose Film, RSC Adv., 5, 2900-2907 (2015).

DOI: 10.1039/c4ra14090g

(3) B. Zhang, H. Uyama, Biomimic Plant Cuticle from Hyperbranched Poly(ricinoleic acid) and Cellulose Film, ACS Sus. Chem. Eng., 4, 363-369 (2016).

DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b01392

(4) B. Zhang, J. Azuma, S. Takeno, N. Suzuki, Y. Nakazawa, H. Uyama, Improvement of the Rheological Properties of trans-1,4-Polyisoprene from *Eucommia ulmoides* Oliver by Tri-Branched Poly(ricinoleic acid), Polym. J., 48, 821-827 (2016).

DOI: 10.1038/pj.2016.30

〔学会発表〕(計12件)

(1) 沈 炫希, Myrtha Karina, Rike Yudianti, Lucia Indrarti, 東 順一, 宇山 浩, 人工クチクラの開発を目指した階層的バイオベース複合材料の合成、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)

(2) H. Shim, A. Dobashi, H. Uyama, Composite of Bacterial Cellulose with Poly(vinyl alcohol), 5th Asia-Oceania Conference on Green and Sustainable Chemistry, 2015年1月16日、New Dehli (India)

(3) B. Zhang, J. Azuma, H. Uyama, Preparation and Characterization of a Transparent Amorphous Cellulose Film, 5th International Conference on Bio-based Polymers, 2015年6月25日、National University of Singapore (シンガポール)

(4) B. Zhang, J. Azuma, H. Uyama, Preparation and Characterization of a Transparent Amorphous Cellulose Film, 7th International Conference on Green and Sustainable Chemistry, 2015年7月7日、一橋大学一橋講堂(東京都)

(5) H. Shim, H. Uyama, Composite of Bacterial Cellulose with Poly(vinyl alcohol), 7th International Conference on Green and Sustainable Chemistry, 2015年7月7日、一橋大学一橋講堂(東京都)

(6) H. Shim, H. Uyama, Composite of Bacterial Cellulose with Poly(vinyl alcohol), セルロース学会第22回年次大会、2015年7月9日、北海道大学学術交流会館(札幌市)

(7) H. Uyama, New Hybrid Nanomaterials Based on Bacterial Cellulose (招待講演)、The 7th International Symposium on Indonesian Wood Research Society (IWoRS) 2015, 2015年11月11日、Grha WIKSA PRANITI (バンドン、インドネシア)

(8) H. Uyama, A New Class of Nanomaterials Based on Bacterial Cellulose (招待講演)、IUPAC 11th International Conference on Novel Materials and Their Synthesis, 2015年11月11日、Qinhuangdao International Hotel (Qinhuangdao、中国)

(9) 宇山 浩, バイオベースネットワークポリマーの新展開(招待講演)、15-3 精密ネットワークポリマー研究会、2015年12月3日、東工大蔵前会館(東京都目黒区)

(10) H. Uyama, Functional Nanocomposites Based on Bacterial Cellulose (招待講演)、Advances in Sustainable Polymers Kyoto Institute of Technology, 2016年8月4日、京都工芸繊維大学(京都市)

(11) 宇山 浩, バクテリアセルロースを基盤とする機能材料の開発(招待講演)、16-2 エコマテリアル研究会、2016年10月7日、京都工芸繊維大学(京都市)

(12) H. Uyama, Functional Materials Based on Bacterial Cellulose (招待講演)、IUPAC 12th International Conference on Novel Materials and Their Synthesis (NMS-XII)、Hunan Agricultural University (Changsha, 中国)、2016年10月17日

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

○取得状況（計0件）

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

宇山 浩 (UYAMA, Hiroshi)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：70203594