

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 30 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26850108

研究課題名(和文)ヘミセルロースエステル誘導体の合成と架橋による高強度材料化

研究課題名(英文) Films and gels with high mechanical strength prepared from polysaccharide derivatives by chemical cross-linking

研究代表者

ロジャース 有希子 (Enomoto-Rogers, Yukiko)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・構造材料研究部門・主任研究員

研究者番号：90726530

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)：高分子多糖類を原料とした高強度材料の開発を目的とし、植物由来のヘミセルロースであるキシランやグルコマンナン、微生物産生のカードランの化学架橋による高強度化を試みた。とくに、カードランの化学架橋により、小さな力で変形可能で、90%以上の圧縮後も破断されない上、元の形に回復するという特性を持った、非常に変形性に富む柔らかくしなやかな自立ヒドロゲルが得られた。またヒドロゲル中の多糖水酸基をエステル化することで、有機溶媒中で膨潤可能なオルガノゲルを得ることに成功した。多糖由来の柔らかくて強い材料の開発につながると期待される。

研究成果の概要(英文)：Chemical crosslinking of various polysaccharides including xylan, glucomannan, and curdlan were investigated in order to improve mechanical strength of polysaccharide materials. Soft, tough and flexible curdlan hydrogels were obtained after covalent cross-linking of curdlan (CD) using ethylene glycol diglycidyl ether as a cross-linker. CD hydrogels were highly tough and did not fracture under compression to 90% strain. CD hydrogel could recover the original shape and elastic modulus after 90% compression, indicating its high flexibility. Subsequently, hydroxyl groups of CD hydrogels were acetylated in acetic anhydride and pyridine system to give hydrophobic property, and novel CD organogels were obtained. CD organogels were swollen in chloroform and resistant to repeated drying and swelling treatment in chloroform. This study demonstrated the possibility of CD gel for novel soft and tough material derived from nature.

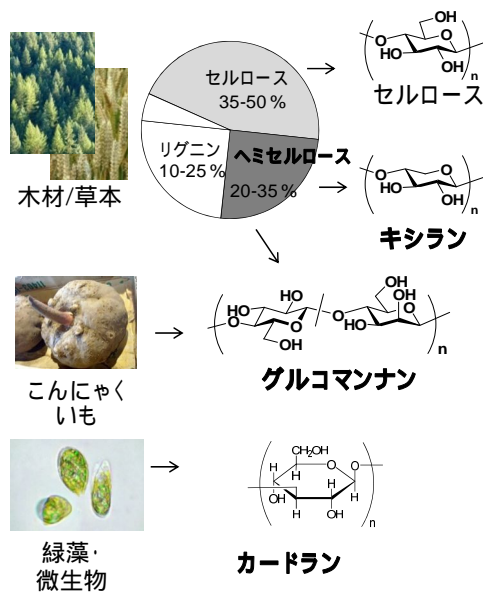
研究分野：多糖化学、高分子材料学

キーワード：ヘミセルロース キシラン グルコマンナン カードラン 架橋 ゲル

1. 研究開始当初の背景

近年、石油由来のプラスチックの代替材料として、植物由来の非可食系バイオマスの有効利用が求められている。代表的なバイオマスとして、植物由来のセルロースやヘミセルロース(キシランやグルコマンナン)、微生物が産生するカドランといった多糖類が挙げられる(図1)。

セルロースは、最も豊富に存在する天然多糖の一つであり、その糖単位に存在する水酸基にエステル化などの化学修飾を施すことで、熱可塑性を付与し、プラスチック材料として利用されている。しかしながら、同じ植物由来のヘミセルロースや微生物産生多糖類は、分子量が低く、材料としての強度が弱い、などといった理由から、プラスチックのような材料としての利用はなされてこなかった。筆者は、これらの未利用多糖の材料化を目指し、ヘミセルロースのエステル化による熱可塑性の付与とそのプラスチック材料化を試みてきたが、本来の分子量の低さに起因して、強度の十分なフィルムや繊維といった材料は得られていなかった。



2. 研究の目的

本研究では、低分子量の多糖類の分子鎖間を化学的に架橋することにより、フィルムや繊維の強度を向上させることを目指した。キシランやグルコマンナンを原料に、種々の架橋剤や官能基を用いて、分子鎖間を化学架橋させることでその高強度化を目指した。

3. 研究の方法

(1) キシラン桂皮酸エステル合成と光架橋

まず、光架橋性の桂皮酸でエステル化したキシラン誘導体を合成した。この誘導体を用いてフィルムを作製したのち、紫外線を照射し、照射前後の化学構造やフィルムの物性を測定した。

(2) グルコマンナンとカドランエステルの化学架橋によるゲルの作製

プラスチック以外の材料としてゲルに着目し、ヘミセルロースの一つであるグルコマンナンと微生物産生の多糖であるカドランを原料に用いて、化学架橋ゲルを作製した。一般的な多糖ヒドロゲルは弱くてもろく、材料としての利用はなされていない。高強度フィルムや繊維の作製を目指した当初の目的とは、内容が異なってくるが、多糖の化学架橋による高強度ゲルの作製を次の課題とした。

4. 研究成果

(1) キシラン桂皮酸エステルの合成と光架橋

本研究では、まずヘミセルロースの誘導体化と架橋によるその高強度材料化を目指した。ヘミセルロースは、構造が不均一な上、分子量が低いという理由から、その誘導体の成形加工が困難な上、得られたとしても機械的強度は不十分であり、材料化が進んでいなかった。キシランは、既往の研究で合成したエステル誘導体やコポリマーからフィルムなどを作製できてはいたが、さらなる機械的物性の向上が求められていた。そこで、キシラン分子鎖間を化学的に架橋することにより、その高強度化あるいは高耐熱性材料化を試みた。架橋のための官能基として、2重結合を有し、光により2量体化することが知られている桂皮酸を採用し、キシラン桂皮酸エステルを合成した(図2)。まずすべての水酸基を桂皮酸のみで置換したキシラン桂皮酸エステルを合成したが、この誘導体は汎用有機溶媒に対して低い溶解性を示し、フィルムも形成しなかった。そこで、桂皮酸と種々の長鎖カルボン酸との組み合わせやその比率を制御した混合エステルを合成し、フィルム形成能が最も高くなる条件の最適化を行った。桂皮酸とラウリン酸の混合エステルで自立フィルムを得ることに成功した。得られたフィルムに紫外線を照射したところ、わずかに2量体化が進行したことが示唆された。しかしながら、得られたフィルムの強度の劇的な改善には至らなかった。架橋点回りの立体障害のため、桂皮酸の二量体化が効率的に進行しなかったと考えられる。

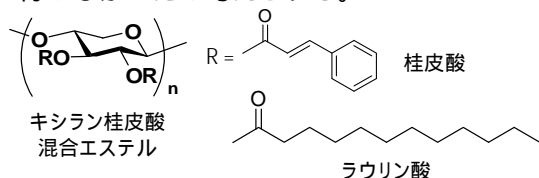


図2. キシランエステルの化学構造

(2) カドラン、グルコマンナンからのヒドロゲルの作製

(1)の研究の結果、多糖をエステル化してからの架橋では十分な高強度化が望めないことが示唆された。そこで、多糖分子鎖を先

に化学架橋してから、エステル化などの誘導体化を行うことも有効ではないかと考えた。多糖類を先に化学架橋するには、水溶液中で水酸基間の架橋反応を行う必要がある。この過程で、水分を内部に保持した多糖ヒドロゲルが形成されると考えた。

ゲル(ヒドロゲル)は、高分子の網目構造が水などにより膨潤したソフトマテリアルである。既存の多糖ゲルは、ほとんどが水溶液中で形成されるヒドロゲルで、水素結合などによりゲル化しており、一般的に力学強度が弱いという問題点があり、材料の分野での実用化には課題が残されている。そこで、まず化学架橋による高強度ゲルの作製を目指した。

多糖ヒドロゲルの作製

カードランあるいはグルコマンナンのアルカリ水溶液から、エチレングリコールジグリシジルエーテルを架橋剤として反応させたところ、とくにカードランから自立したヒドロゲルを得ることに成功した(図3)。

特にカードランゲルは、圧縮した際、非線形弾性変形を示した。圧縮の際、水が染み出す離水は起こらなかった。さらに、非常に小さな力で変形可能であり、90%以上の圧縮後も破断されない上、圧縮を止めると直ちに元の形に戻るといふ、非常に変形性に富む柔らかくしなやかなゲルであることがわかった(図4)。また、ゲルに対して繰り返し圧縮を行っても、形状に回復率や弾性率にほとんど変化が見られなかった。

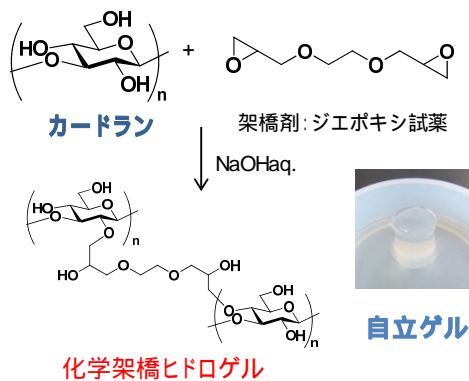


図3. カードラン由来の化学架橋ヒドロゲルの作製

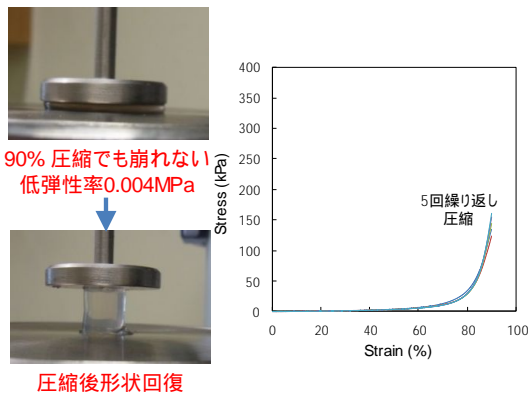


図4. カードランヒドロゲルの圧縮特性

カードランオルガノゲルの作製

多糖類は水酸基をエステル化することで有機溶媒に可溶になり、熱可塑性も付与できる。水素結合などにより形成されたのみの非架橋多糖ゲルでは、水酸基を化学修飾すると水素結合が切断され、有機溶媒中では分子分散してしまう。本研究で調製した多糖ヒドロゲルはあらかじめ分子鎖同士が化学的に結合した状態であるため、化学修飾を施してもその架橋状態を保持しており、有機溶媒などに膨潤すると期待された。そこで次に、カードランゲルの化学架橋状態を保ったままで水酸基をエステル化した。ヒドロゲルの膨潤溶媒を水から無水酢酸/ピリジン混合溶媒に置換し、70 で2日間加熱攪拌し、カードランゲルの酢酸エステル化を行った。得られたゲルは、クロロホルムやジメチルホルムアミドなどの有機溶媒中によく膨潤し、オルガノゲルが得られたことがわかった。また、有機溶媒中での膨潤と溶媒の除去による乾燥を可逆的に繰り返すことができることもわかった。

以上、当初の目的からは予想できなかった展開となったが、多糖由来の新規のヒドロゲルの作製に成功した。本研究で作製したカードランゲルは、研究例の多い高強度高弾性率のゲルとは異なり、高い変形能と強度を有する柔らかくしなやかな新規の素材になり得ると期待される。

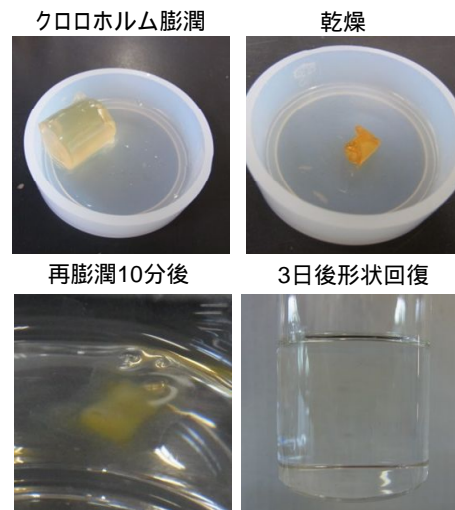


図5. カードランオルガノゲルの膨潤特性

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 1 件)

Yukiko Enomoto-Rogers, Satoshi Kimura, and Tadahisa Iwata, Soft, tough, and flexible curdlan hydrogels and organogels fabricated by covalent cross-linking, 2016, *Polymer*, 143-148, doi: 10.1016/j.polymer.2016.08.032.

〔学会発表〕(計 2 件)

1. ロジャース有希子、岩田忠久、キシラン
ケイ皮酸エステルの合成とその光架橋の試
み、セルロース学会第 21 回年次大会、2014
年 7 月 17-18 日、鹿児島大学(鹿児島市)

2. ロジャース有希子、岩田忠久、化学架橋
による多糖ゲルの調製とその性質、セルロー
ス学会第 22 回年次大会、2014 年 7 月 9-10 日、
北海道大学(札幌市)

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

ロジャース(榎本) 有希子
(ENOMOTO-ROGERS, Yukiko)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・構造
材料研究部門・主任研究員

研究者番号：90726530

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()