

<平成 21 年度助成>

大環状オリゴ糖の分子包接機能を活用する 新規機能性プラスチック複合材料の創製

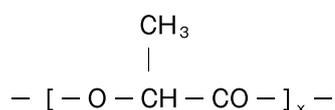
井上 義夫

(東京工業大学大学院生命理工学研究科)

1. はじめに

現在、石油を原料として世界で年間約 1 億 5 千万トンものプラスチックが生産され、我々の豊かで快適な生活を支えている。この石油由来のプラスチックは、原料の石油が枯渇の懸念される有限化石資源であること、廃棄物が環境中に流出すると環境破壊の原因となること、焼却に伴い大気中に二酸化炭素を放出することなどの環境・エネルギー上の問題を抱えている。このような状況のもとで、石油ではなくて、生物資源を原料とするプラスチック、すなわちバイオベースプラスチック、の開発が近年進められている。糖質、植物油などの生物有機資源は、究極のエネルギー資源ともいえる太陽光のもと、水と二酸化炭素から合成される持続型資源であり、従ってこれらを原料として生産されるバイオベースプラスチックは持続型プラスチックである。バイオベースプラスチックは自然環境下で速やかに生分解されるために環境に優しい環境共生型材料である。またこれらはヒトを含む生物にとって安全で優れた生体適合性を持つ高分子材料であるため食品包装材料、食器、医用高分子材料などとしても実用化が進められている^{1,2)}。

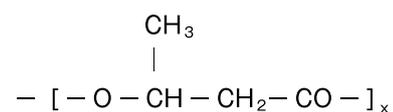
現在、開発されているバイオベースプラスチックには、糖質の発酵により生産される乳酸やコハク酸を化学重合して合成されるポリ(乳酸)(PLA: 繰返し単位の化学構造は次式)、



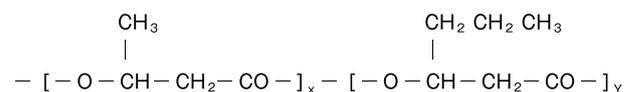
ポリ(コハク酸ブチレン)(PBS: 繰返し単位の化学構造は次式)、



など、さらには糖質や植物油から直接発酵合成されるポリ(3-ヒドロキシ酪酸)(PHB: 繰返し単位の化学構造は次式)、



ポリ(3-ヒドロキシ酪酸-co-3-ヒドロキシヘキサ酸)[P(HB-co-HHx): 繰返し単位の化学構造は次式]、



などがある。これらは、いずれも半結晶性の脂肪族ポリエステルであり、生分解性、生体適合性などが優れているものの、石油由来プラスチックと比較すると概して結晶化が遅く、機械的及び熱的性質が劣るため、実用化するためには物性の改善、高性能化、高機能化が望まれる。

プラスチック材料の物性を改善する有力な方法の一つとして異種ポリマー材料や低分子量化合物を添加するポリマーブレンド法がある。バイオベースプラスチックの物性改善では、バイオベースプラスチックの生分解性、生体適合性といった特徴を損なわない材料、さらにバイオベースの材料をブレンド成分として用いることが望まれる。

シクロデキストリン(CD)は6個以上のD-グ

ルコース単位が α -1,4-結合して大環状構造を形成している一連の非還元型環状オリゴ糖の総称である。構成するグルコース単位の数が6、7及び8個のものが現在良く知られ、また工業的にも利用されており、それぞれ α -、 β -及び γ -CDと呼ばれている³⁾。図1にはグルコース単位数7個の β -CDの化学構造を示す。

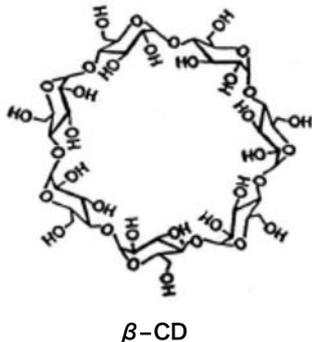


図1 β -CDの化学構造

α -、 β -及び γ -CDは各グルコース単位が柵のように連結して大きな空孔を形成している。

CDの空孔の両入り口には水酸基が並んでおり、従って空洞の両端は親水性の環境になっている。一方、空孔内部にはメチン水素が並び内壁を形成しているため、空孔内部は疎水性である。CDの空孔の内径は構成するグルコース単位数により異なるが、例えば一番小さな α -CDの空洞の内径はベンゼン分子1個が納まる程度である。CDは、その疎水性空洞に様々な化合物を取込み包接複合体(Inclusion Complex; IC)を形成するという機能を持つ^{3,4)}。

本研究では、CDの分子包接機能を活用して、バイオベースプラスチックの物性を改善し、さらには新機能を持つプラスチック複合材料の創製を目指した。具体的には、本研究期間に以下の3項目を検討した。

- (1) CD複合化による脂肪族ポリエステル改質
生分解性脂肪族ポリエステル分子の一部または全部をCDにて包接させることにより、耐水性、耐熱性、機械的性質などの物

性の向上を目指す。

- (2) CDの分子包接機能を活用する、生分解性脂肪族ポリエステルの結晶化促進

結晶性のバイオベース脂肪族ポリエステルの一つの大きな欠点は結晶化が著しく遅いことである。一般にプラスチックは熔融状態から成型、加工し、冷却して製品にする。冷却過程でプラスチックは結晶化し、高い寸法安定性をもつようになるので、冷却、結晶化過程は必須の工程である。結晶化が遅いと生産性が低下することから、結晶化は速やかに終了させないといけない。従来は、主にタルク、窒化ホウ素等の無機物の微粉末を造核剤として用い、結晶化を促進してきたが、これらの無機物は生分解性、生体適合性を持たぬので、食品包装、食器等に用いるプラスチックには使用できない。

- (3) CDの分子包接機能を用いる新規の機能性高分子材料の創製

多数のCD分子が集合して形成するナノチューブに高分子鎖を挿入させることにより新規の機能性高分子材料の創製を目指す。

2. 方 法

2.1 材 料

使用した試薬類、溶剤類は全て市販品であり、常法により精製して使用した。

2.2 CD-ポリエステル包接複合体の調製

別々に調製したCD溶液(溶媒:水、ジメチルスルホキシド)とポリエステル溶液(溶媒:クロロホルム、アセトン、ジメチルスルホキシド)を攪拌下、あるいは超音波照射下で混合後、混合液を1~数日間静置することによりCD-ポリエステル包接複合体の沈殿を得た。沈殿を水と有機溶媒により数回洗浄することにより、複合体を形成していない状態のCDとポリエステルをそれぞれ除去した。沈殿を昇温、減圧下で1週間乾燥して、

以下の実験に供した。

2.3 測定

^1H NMR スペクトルから CD 包接複合体中の CD とポリエステル化学量論的組成を決定した。

広角 X 線回折 (WAXD) から CD 包接複合体と包接複合体中のポリエステルの結晶状態を解析した。

示差走査熱量計 (DSC) を用いて、CD 包接複合体とポリエステルの熱的性質 (ガラス転移温度、融点、融解熱) と等温および非等温結晶化挙動を解析した。

動的熱機械分析 (DMTA) を用いて、CD 包接複合体とポリエステルの粘弾性を解析した。

偏光顕微鏡と走査型電子顕微鏡を用いて、CD 包接複合体とポリエステルの固体状態の形態を観察した。

3. 結果

3.1 CD 複合化による脂肪族ポリエステルの改質

まず、CD の複合体形成による脂肪族ポリエステルの物性改善を検討した。脂肪族ポリエステルとしてここでは石油由来のポリ (ϵ -カプロラクトン) (PCL: 繰返し単位の化学構造は次式)、



を用いた。PCL は優れた生分解性、生体適合性を示す結晶性高分子材料であり、融点は約 60°C である。 α -CD の水溶液と、PCL のアセトン溶液を昇温下で混合後、低温にて放置すると沈殿が生成した。この沈殿を減圧下で乾燥して得た白色粉末の WAXD を図 2 に示す。

図中、IC は包接複合体であることを示す。IC の後の数値は複合体中の一分子の α -CD 当たりの PCL 繰返し単位数を示し、ジメチルスルホキシドを溶媒として測定した 600MHz ^1H -NMR スペクトルから決定した。図 2 から、全ての IC が 2θ 値約 20° 付近に、 α -CD および PCL の回折パターンには観察されない回折ピークを示してい

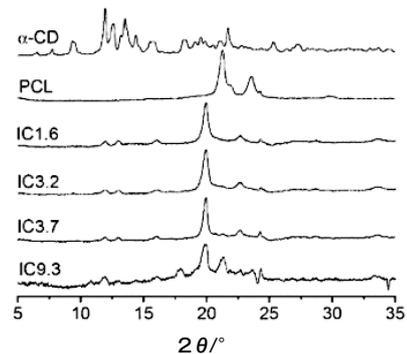


図 2 α -CD、PCL およびこれらの包接複合体 (IC; 数字は一分子の α -CD 当たりの PCL 繰返し単位数を示す) の WAXD パターン

ることが分かる。この回折ピークは α -CD のチャンネル型結晶構造に特徴的な回折である⁵⁾。IC がこのピークを示すことから、 α -CD 環が PCL 鎖を単芯線として積重なり、円筒構造を形成したことがわかり、従って WAXD から α -CD が PCL 鎖を取込み、包接複合体を形成したことが確認された。PCL の結晶回折ピークが IC1.6、IC3.2、IC3.7 ではほとんど見られないのに対して、IC9.3 では PCL 結晶ピークが観察される。この結果は、 α -CD 環空洞内に包接された PCL 鎖は結晶化できないのに対して、 α -CD 環空洞内に包接されていない PCL 鎖は結晶化することを示す。DSC 融点測定により、IC1.6、IC3.2、IC3.7 では PCL がほとんど結晶化していないことを確認した。

PCL 粉末および IC 粉末を 100°C 、 15MPa にて 15 分間加熱プレスして厚さ約 0.2mm の均一フィルムを作成した。この熱プレス処理により α -CD のチャンネル型結晶構造は部分崩壊した。PCL、IC3.7 および IC9.3 のフィルムの写真を図 3 に示した。



図 3 PCL と PCL/ α -CD 包接複合体のフィルム (下地の紙には TOKYO TECH と書いてある。)

フィルムは、「TOKYO TECH」と書いた紙の上に置いた。PCLとIC9.3のフィルムが不透明であるのに対して、IC3.7フィルムは高い透明性を持つことが分かった。プラスチックフィルムのほとんどの用途において、フィルムが透明であることは好ましい性質である。 α -CDと包接複合化することによりPCLの透明フィルムが得られることが分かった。

DMTA分析から、IC中のPCL鎖の分子運動性は高度に制限されていることが分かった。さらにまた、PCLフィルムは約60°Cにて融解し、フィルム形態を失うのに対して、ICフィルムは150°Cを越える高温でも形態を維持していた。

これらの結果から、 α -CDとの包接複合化により、高い透明性を持つ耐熱性PCLフィルムが得られることが分かった。

3.2 CDの分子包接機能を活用する、生分解性脂肪族ポリエステルの結晶化促進

前述のように、ほとんどの結晶性プラスチック材料は溶融成形して使用する。溶融成形後の冷却過程で結晶化が進行する。この際、多かれ、少なかれ収縮・変形等が起こる。PHBの場合の様にプラスチックによっては、主結晶化過程が終了後に二次結晶化が長期間にわたり徐々に進行し、これが場合によっては成形物の脆化を引き起こす。成形工程の生産性と、成形品の寸法安定性の観点から、結晶化は冷却過程の初期に、溶融温度に近い温度で始まり、短時間に終了することが望ましい。

一般に高分子の結晶化は結晶核生成とその後の成長の2主要過程により進行する。現在考えられている結晶核生成機構は均一核生成と不均一核生成の二つである。均一核生成は、例えば溶融状態からの冷却に伴って高分子鎖の揺動に制限を受ける部分が発生し、この部分が核になるという機構である。この機構による核生成は溶融体中のいずれの場所でも起こりえることから均一核生成と呼ばれている。高分子の均一核生成は普通の条件で

は速やかに起こり得る過程ではない。

一方、不均一核生成は、例えば高分子溶融体中に存在する異物の表面と高分子溶融体の間に何らかの相互作用が存在すると、界面で核生成が起こるという機構である。異物は溶融体中に不均一に分布するので、この機構は不均一核生成と呼ばれている。例えば重合過程で使用する金属触媒が残留していると、これが異物として不均一結晶核となり得る。しかし、残留金属触媒の残存は、プラスチック材料の劣化の原因となるなど、必ずしも好ましい存在ではないので、精製過程で残留金属触媒は除去される。

従って、一般に結晶性プラスチック材料を成形するには結晶化を促進するために結晶核剤(造核剤または核剤ともいう)が使用される。当然ながら結晶核剤による結晶核生成は不均一核生成である。結晶核剤と高分子の間に強い分子間相互作用が存在する場合、あるいは結晶核剤の結晶形態と高分子の結晶形態の間に類似性が存在する場合などでは速やかな結晶核生成と結晶成長が起こり得る。後者の場合は特にエピタキシャル核形成と呼ばれている。本研究では、CDと複合体を形成した脂肪族ポリエステル鎖のうちのCD環内に閉じ込められていない部分は自由鎖に比べて運動が制限されており、結晶化し易い状態にあるとの予想に基づいて、CDと脂肪族ポリエステルの包接複合体の結晶核剤としての応用を検討した。ここでは、脂肪族ポリエステルとして微生物産生PHBを、CDとして α -CDを用いた。

まず α -CD/PHB包接複合体(PHB-IC)のWAXDを測定した。その結果、PHB-ICのWAXDには2 θ 角約20°付近にチャンネル構造の形成を示す明確な回折ピークが現れ、これから α -CDとPHBが包接複合体を形成していることが確認された。

^1H NMRスペクトル解析から、用いたPHB-IC中のPHB繰返し単位と α -CDのモル比は

10.1:1.0 と計算された。一方、 α -CD の空洞の深さは約 7.9 Å であり、これは PHB 繰返し単位の 1.5 個分の長さに相当することから、用いた PHB-IC を構成する PHB 鎖の 85% は α -CD 空洞の外に存在することになる。PHB-IC の WAXD には、PHB 結晶由来の 13.4° 及び 16.9° の二つの回折ピークが認められた。 α -CD 空洞中では上述の PCL の場合と同様に PHB は結晶化できないと考えられることから、PHB-IC の WAXD での PHB 結晶回折ピークの存在は、 α -CD 空洞の外に存在する PHB 鎖が結晶化したことを示す。PHB-IC 中の PHB 鎖の一部が結晶化していることは、DSC 測定において PHB 結晶由来の融点が観測されることから確認された。

次に、PHB-IC の結晶核剤としての機能と応用性を評価した。ここでは脂肪族ポリエステル試料として、優れた機械的性質を示すことから実用化が進められている P(HB-co-HHx) (HHx 単位組成 18 モル%；以下では PHBH18 と表記) を用いた。PHBH18 は半結晶性であり、PHB ホモポリマー型結晶を形成すること、しかし PHBH18 は難結晶化性であり、通常の結晶化条件での結晶化は非常に遅い上に、PHB の優れた結晶核剤である窒化ホウ素粒子は PHBH18 に対して全く造核効果を示さないことが従来の研究により分かっている。

DSC を用いて非等温度結晶化挙動と低温結晶化挙動を調べた結果をそれぞれ図 4A, 4B に示した。降温および昇温速度は $\pm 10^\circ\text{C}/\text{分}$ とした。

図 4 から、降温過程において PHB-IC は約 130°C 前後の温度に結晶化ピークを示すことが分かる。これは α -CD 空洞の外に存在する PHB 鎖部分の結晶化に相当する。一方、降温過程にて純 PHBH18 と 2wt% の α -CD 粒子を加えた PHBH18 は全く結晶化せず、その後の昇温過程において小範囲ではあるが低温結晶化挙動を示すことが分かる。これに対して、2wt% の PHB 粉末を加えると、降温過程において約 120°C 付近で先

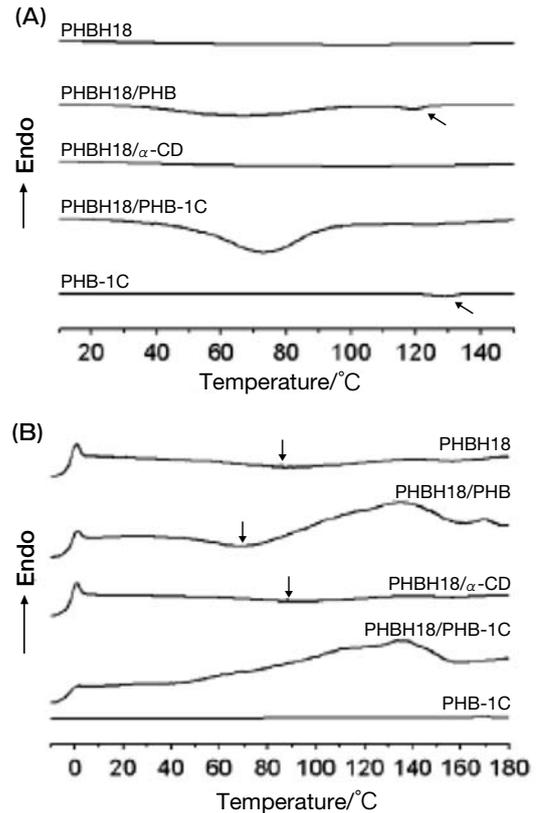


図 4 DSC 降温曲線(A)と再昇温曲線(B)。昇降温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$

ず PHB が結晶化した後、約 70°C をピークとして PHBH18 の結晶化が徐々に進行すること、しかし、この降温過程での結晶化は不完全であるためにその後の昇温過程でも低温結晶化することが分かる。さらに、2wt% の PHB-IC 粒子を PHBH18 に加えると降温過程で結晶化がほぼ完結し、昇温過程では融解のみが起こることが分かる。

これらの結果から、PHB-IC 粒子が PHBH18 の優れた結晶核剤となることが分かった。また、PHB-IC の α -CD 空洞に取り込まれていない PHB 鎖部分が結晶化すること、PHB 粒子を加えたときに、降温過程で先ず PHB が結晶化し、ついで PHBH18 の結晶化が起こることから、PHB-IC による PHBH18 結晶化促進においても、最初に結晶化した PHB が PHBH18 の結晶化の核になったものと考えられる。

このことを確認するために、PHBH18 の融解状態からの結晶化を偏光顕微鏡 (POM) により観察した。結果を図 5 に示す。

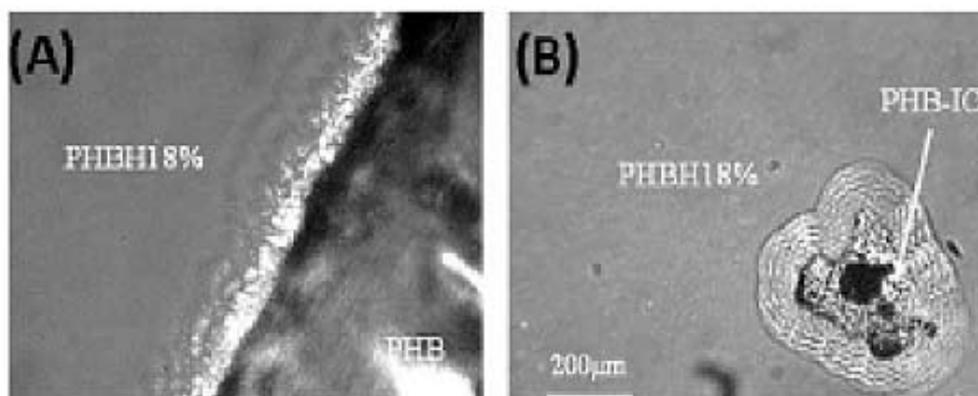
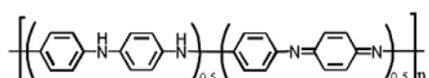


図5 偏光顕微鏡写真:(A) PHB フィルム上と (B) PHB-IC 粒子上での PHBH18 の融体状態からの結晶化

図5 A は PHB フィルムの表面に PHBH18 融体を接触させた状態の POM 写真を示す。PHB フィルムに PHBH18 融体を接触させると或る時間経過後にフィルムに接触している PHBH18 の結晶化が起こること、フィルム表面から離れた領域では結晶化が起こらないことが分かった。PHB-IC 粒子上の PHBH18 の結晶化の様子を図5 B に示した。PHB-IC 粒子を中心にして速やかに PHBH18 の球晶が生成した。この場合にも、PHB-IC 粒子から離れた領域での結晶化は全く認められなかった。これらの POM 観察の結果は、PHB 結晶が PHBH18 の直接の結晶核剤になること、すなわちエピタキシャル核形成機構により PHBH18 結晶化促進が起こることが分かった。

3.3 CD の分子包接機能を用いる新規の機能性高分子材料の創製

本研究では導電性高分子材料として実用化されているポリアニリン (PANI: 繰返し単位の化学構造は次式)、



の改質、さらには新規機能の導出を企図して、CD との包接複合体の形成を検討した。PANI 分子のサイズを考慮して、CD としてここではグルコース単位数7個の β -CD を用いた。

まず、 β -CD と PANI の包接複合体の調製を検討した。種々の条件を検討した結果、PANI と β -CD は溶媒に難溶である上に、共通溶媒がないことから、 β -CD と PANI から直接、包接複合体を調製することは極めて困難であることが分かった。そこで、 β -CD に先ずアニリン二量体である N-フェニル-1,4-フェニレンジアミン (PPD) を包接させ、ついで PPD を重合する、という方法を検討した。

その結果、PPD のエタノール溶液と、 β -CD の水溶液を混合後、凍結乾燥することにより PPD/ β -CD 包接複合体が得られること、この複合体を水に溶解し、重合触媒存在下で加熱、攪拌することにより、PANI/ β -CD 包接複合体を合成できることが分かった。

生成物のフーリエ変換赤外吸収スペクトルには、二級芳香族アミンの C-N 伸縮振動、ベンゼノイド環の C=C 伸縮振動、キノイド環の C=N 伸縮振動に由来するピークがそれぞれ観測されたことから、PPD が重合したことを確認した。また、過重水素化ジメチルスルホキシドを溶媒として測定した 600MHz ^1H NMR スペクトルから、生成物の PANI 単位と β -CD の化学量論的モル比は 4.5:1 であることが分かった。さらに、WAXD 測定から、PANI/ β -CD 包接複合体は固体状態にてチャンネル構造を形成していることが分かった。

次に紫外可視光吸収スペクトルの測定により固体状態の PANI/ β -CD 包接複合体の光学特性を調べた。その結果、高熱水処理により包接複合体から β -CD を除去して得た PANI は π - π^* 遷移と n - π^* 遷移に帰属される二つの吸収ピークをそれぞれ極大波長 320.0nm と 597.0nm に示すのに対して、複合体中の PANI はそれぞれ 310.5nm と 581.7nm にピークを示した。いずれの遷移も CD への包接により極大波長が短波長側に移動することが分かった。短波長移動は重合体鎖中の共役長が短くなることを意味する。CD 包接により PANI の光学的性質、さらには導電性を制御可能なことが示唆された。CD 包接に伴う共役長の変化の原因を明らかにするために、現在、固体高分解能 ^{13}C NMR 緩和時間測定により、固体状態での分子運動性の解析を進めている。

4. まとめ

多くの脂肪族ポリエステルは、石油ではなくバイオマスを原料として生産可能であること、またこれらは高い生分解性、生体適合性を持つことなどの特徴を持つ。しかし、脂肪族ポリエステルは結晶性であるが結晶化が遅いこと、耐熱性と機械的性質が劣ることなど、実用化を妨げる大きな欠点を持つ。本研究において、CD との複合体形成

により、脂肪族ポリエステルのフィルムの耐熱性、透明性を改善することができ、また結晶化を促進できることが明らかになった。さらに、CD との複合体形成により、導電性高分子ポリアニリンの機能改変の可能性があることが示唆された。環状オリゴ糖のシクロデキストリンの分子認識、分子包接機能を活用することにより、今後も種々の新規機能性高分子材料を創製できることが期待される。

謝 辞

本研究を実施するに当たり、多大な研究助成を賜りました財団法人浦上食品・食文化進行財団並びに関係者の各位に心より御礼を申し上げます。

文 献

- 1) 井上義夫: 植物資源からの持続型、環境低負荷型プラスチック、FFI ジャーナル、208 巻, 8 号、648-654 (2003)
- 2) 井上義夫(監修)、“グリーンプラスチック技術”、シーエムシー出版、2007
- 3) 井上義夫: 分子包接現象の科学とその応用 シクロデキストリンを中心として、科学、55 巻、11 号、710-716 (1985)
- 4) 井上義夫: シクロデキストリンの構造と機能、化学と工業、43 巻、6 号、907-909 (1990)
- 5) T. Dong, K. Shin, B. Zhu, Y. Inoue: Nucleation and Crystallization Behavior of Poly (butylene succinate) induced by its α -Cyclodextrin Inclusion Complex, *Macromolecules*, Vol.39, No.6, 2427-2428 (2006)

Development of novel functional polymeric composite materials based on cyclodextrin inclusion complexation

Yoshio Inoue

Tokyo Institute of Technology

Bio-based biodegradable aliphatic polyesters, producible from biomass resources, are sustainable polymeric materials, as all biomass resources from plants are products of the ultimate resources, i.e., carbon dioxide and water. They are crystalline polymers, but their crystallization is too slow and their thermal and mechanical properties are too poor to use them as industrial materials.

In this study, we have tried to improve some physical properties of linear polymers and to create new functional polymeric materials based on cyclodextrin inclusion complexation.

We have successfully prepared the films of α -cyclodextrin (α -CD) / poly (ϵ -caprolactone)(PCL) inclusion complex(IC). PCL is typical biodegradable and crystalline aliphatic polyester. Its crystalline film is opaque and it loses its film shape at its melting point of about 60°C . On the other hand, the films of α -CD/PCL-IC show high transparency and high heat resistance, depending on the stoichiometry of α -CD/PCL, in comparison to the pure PCL film. Some amorphous α -CD/PCL-IC films maintain the film state at temperature over 150°C .

An inclusion complex of bacterially synthesized poly(3-hydroxybutyrate)(PHB)/ α -CD (PHB/ α -CD-IC) was found to show good nucleation ability and enhance the crystallization of not only PHB but also bacterial poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate)(PHB-HH) with HH unit content of 7 to 18 mol%. Upon complexation with α -CD, the non-isothermal crystallization temperature of PHB shifts to higher temperature region and the range of crystallization temperature becomes much narrow. The crystallization of PHB-HH with HH unit content of 18 mol% is very slow. But, upon addition of a small amount of PHB/ α -CD-IC fine particles, it can finish crystallization in a short time during cooling process from the melt.

Furthermore, we successfully prepared a β -CD/polyaniline inclusion complex as a new functional material. Upon complexation with β -CD, the wavelength and intensity of UV absorption maxima of polyaniline were found to be modified.