

イオン液体中の多糖類の放射線架橋反応に関する研究

国立研究開発法人 量子科学技術研究開発機構
木村 敦*, 長澤 尚胤, 島田 明彦, 田口 光正

We synthesized some room temperature ionic liquids (RTILs) as the reaction medium, in which polysaccharides could be dissolved to concentrations in excess of 10 wt%. Radiation modifications of cellulose in RTILs under humid condition were carried out to obtain its gel material. The reaction efficiencies of the crosslinking of cellulose in RTILs by ionizing radiation were estimated under different moisture conditions. Water plays a crucial role to control crystalline state of cellulose and to be the source of the reactive species for the crosslinking. The chitin gel was also obtained in RTILs by γ -ray irradiations.

Keywords: cellulose, chitin, room temperature ionic liquid, radiation-induced crosslinking, water

1 背景

化石資源由来の材料による環境・資源問題が深刻化し、高分子材料分野においても経済性のみを追求する合成高分子から、環境負荷の低減等の側面をもつ天然高分子へシフトする傾向にある。天然高分子の一種である多糖類は、水や有機溶媒に難溶でかつ熱により溶融しないことから成型加工が困難であるため、化学処理による溶液化もしくは誘導化した多糖類の高濃度溶液を加工処理する手法が一般的である。多糖類の一つであるセルロースは植物の光合成によって水と二酸化炭素から作られたグルコースから構成され、地球上において最も生産量の高い有用な高分子材料である。セルロースの成形加工の成功例として、古くは水酸化ナ

トリウム水溶液や酸化銅アンモニア溶液を用いてセルロースを化学処理したレーヨンやキュブラが非常に有名である。しかし、これらの手法では環境負荷の高い有機溶剤等を大量に用いるため、環境負荷が極めて低い天然高分子の利点が損なわれてしまう。その後、セルロースを化学処理することなく溶解するために、クロロホルム/DMSO 溶液、N-メチルモルホリン/水系溶液、LiCl/ジメチルアセトアミド溶液等の様々な溶媒が開発された。通常、セルロース等の多糖類は、固体状態において分子鎖間の水素結合が強固なため、一般的な有機溶媒や水に溶解することは困難であるが、これらのプロトン受容性の高い溶媒を用いることで最大で10%程度のセルロース溶液を作製可能である^{1,2)}。近年、このような難溶性の天然高分子を高濃度溶解する溶媒の一種として、イオン液体が注目されている。カチオンとアニオンからなるイオン液体は極めて高いプロトン受容性を有するため、温度とアニオンの種類を制御することで分子鎖間の水素結合を切断して高分子を溶解することが可能であり、セルロースを高濃度で溶解するイオン液体も開発されている³⁾。イオン液体は、従来の成型加工法で用いる有機溶媒より環境負荷が低く、化学的・熱的安定性が高いことからリサイクル性を有するため、セルロースのみならず他の難溶性多糖類の新たな溶媒として注目を集めている。

一方、高分子の放射線加工法は、放射線照射により生成するラジカルを起点とした架橋反応、グラフト重合反応、または分解反応により、化学薬品を必要とすることなく高分子の改質が可能となる。放射線による架橋技術は、自動車のエンジン周りに使われている電線被覆材、家庭用の発泡マット、自動車用ラジアルタイヤ等に、それらの耐熱性の改善を目的として応用されている。化学処理して親水基を付加された水溶性多糖類誘導体（カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルキチン、カルボキシメチルスターチ等）の高濃度水溶液に放射線を照射することで、保湿材や衛生用品に利用可能なハイドロゲルの開発に成功している⁴⁻⁶⁾。しかし、セルロース、キチン、キトサンおよび

Radiation-Induced Crosslinking of Polysaccharides in Ionic Liquids

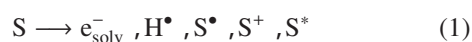
Atsushi KIMURA*, Naotsugu NAGASAWA, Akihiko SHIMADA and Mitsumasa TAGUCHI (*National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology*),
〒370-1292 群馬県高崎市綿貫町 1233
TEL: 027-346-9208, FAX: 027-346-9687,
E-mail: kimura.atsushi@qst.go.jp

アルギン酸等の多糖類は, 一般的な有機溶媒や水には溶解しにくいものが多く, いずれも放射線により分解が促進する高分子であるため, 放射線照射により3次元網目構造を有するゲル材料を作製することは困難であった.

本研究では, 従来法では改質が困難であった多糖類を, 環境負荷が低く, 化学的・熱的安定性が高いイオン液体に溶解し, 含水率を制御した条件で放射線を照射することにより環境にやさしい新規ゲル材料の開発を行った. さらに, 独自の手法で合成した蛍光イオン液体をプローブとして, 多糖類の架橋反応メカニズムについて検討した.

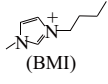

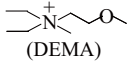

2 イオン液体へのセルロースの溶解

放射線照射による高分子溶液の架橋反応効率は高分子初期濃度に大きく依存し, 高分子溶液がペースト状態になる濃度領域において放射線架橋反応が最も効率よく進行する. 筆者らは, LiCl/ジメチルアセトアミド溶液等の従来溶媒を用いて5 wt%–10 wt%のセルロース溶液を作製したが, ペースト状態を形成する濃度にいたっていなかったため, 放射線照射により架橋体を作製することは出来なかった. そこで, イミダゾールもしくはアルキルアミンとハロゲン化アルキルを反応させることにより, イオン液体であるハロゲン化イミダゾリウムもしくはハロゲン化アンモニウムを合成した. さらに, それらをイオン交換樹脂より水酸化物イミダゾリウムおよび水酸化物アンモニウムとし, 有機酸により中和することで, 各種有機酸をアニオンとしたイオン液体を合成した (Table 1). 各種イオン液体のセルロースの溶解度を調べたところ, イオン液体・酢酸 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム (EMI-acetate) がセルロースを 20 wt% 以上溶解することを明らかにした. この EMI-acetate にセルロースを 20 wt% 溶解し, γ 線照射を行ったが架橋生成物を得ることが出来なかった. イミダゾリウム型のイオン液体への放射線照射により生成する活性種は, 式 1 に示すように溶媒和電子, 水素原子, 溶媒ラジカル等である⁷⁾.



式中の S は溶媒を示す. このうち, 溶媒和電子 (e_{solv}^-) はイオン液体のカチオンであるイミダゾリウムに捕捉される. さらにセルロースの化学構造には電子付着が起こる部位がないため, 溶媒和電子が架橋反応に関与する可能性は低いと考えられる. 一方で, 水素原子がセルロースと反応して, 前駆体であるセルロースラジ

Table 1. Solubility of cellulose in room temperature ionic liquids.

Cation	Anion	Solubility of Cellulose (%)
 (BMI)	bis(trifluorosulfonyl)amide	Insoluble
	thiocyanide	Insoluble
	chloride	10
	formate	20
 (DAI)	formate	20
	acetate	20
 (DEMA)	chloride	10
	formate	20
	acetate	20
 (EMI)	acetate	30

カルを形成できれば, 最終的にセルロース架橋体が生成することが考えられる. しかし, 実際にはセルロースの架橋生成物が得られなかったことから, 水素原子も架橋反応への寄与が低いことが明らかになった.

3 イオン液体中におけるセルロースの放射線架橋

そこで, 著者らはセルロースの架橋反応を促進させるために, 反応促進剤として水の添加を行った. 水を添加する狙いは二つあり, 一つは水の放射線分解により生成するヒドロキシル (OH) ラジカルによりセルロースラジカルの形成を促進することである. もう一つは, イオン液体によって分散したセルロースの高分子鎖に水素結合を再形成させて, 分子鎖同士の絡み合いを形成させることである. 20 wt% のセルロース・EMI-acetate 溶液に水を添加し, γ 線を 10 kGy 照射することでセルロースゲルを得ることに世界で初めて成功した⁸⁾. このゲルの生成収率は水の添加量に伴い増加し, 含水率 18 wt% の条件で最大である 13 % に達した (Fig. 1). 一方で, 含水率 34 wt% ではゲルが生成しなかったことから, 生成収率は含水率 18 wt%–34 wt% の間で減少に転じていることがわかった. これは, 含水率が 18 wt% を超えると, セルロース高分子鎖への過剰な水和によりセルロースが析出し, 放射線分解反応が優勢となったためと考えられる.

次に, 従来法では作製が困難であった放射線によるセルロースのゲル化が, イオン液体中でどのように形

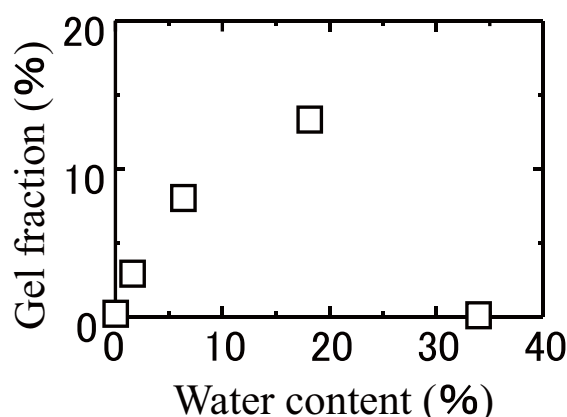


Figure 1. Water content dependence of the gel fraction obtained by γ -ray irradiation of 20 wt% cellulose in EMI-acetate at 298 K under aerated conditions at 10 kGy.

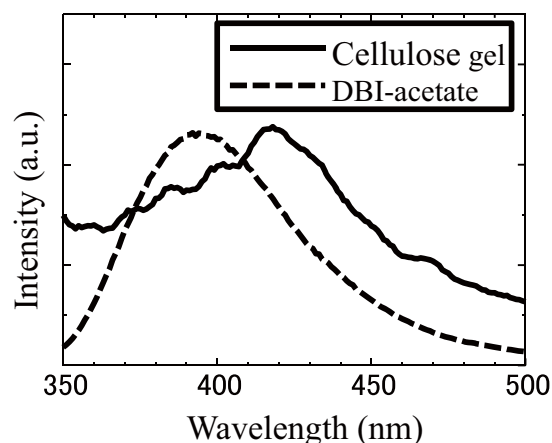
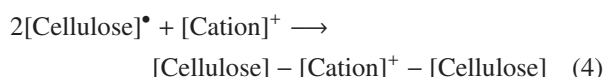


Figure 2. Fluorescence spectra of the crosslinked cellulose gel and DBI-acetate.

成されたかを明らかにするため、蛍光を発するイオン液体をプローブとして実験を行った。セルロース/水/イオン液体溶液中の架橋反応は、セルロースとOHラジカルの反応で生成するセルロースラジカルが起点となると考えられる(式2)。



このセルロースラジカルが相互で反応するか(式3)、イオン液体を介して反応することにより(式4)、セルロースの架橋構造体を形成すると考えられる。



そこで、著者らは強い蛍光を発するイオン液体である酢酸ジブチルイミダゾリウム(DBI-acetate)を前述した手法により合成し、セルロースゲルの架橋構造を調べるトレーサーとして用いた。DBI-acetateに20 wt%のセルロースを溶解し、放射線を照射することでセルロースゲルを作製した。さらにゲルを水および有機溶媒で十分に洗浄した後に、蛍光分光分析およびXPS分析を行った。セルロースゲルの蛍光分光分析より、元来のセルロースにはない415 nmに蛍光極大波長を有する蛍光スペクトルが得られた(Fig. 2)。これは蛍光性イオン液体DBI-acetateの π 電子に由来する蛍光極大波長395 nmより20 nm程度レッドシフトしており、

イミダゾリウムカチオンの π 電子の状態が変化していることを示唆する。つまり、イオン液体がセルロースゲルと物理吸着しているのではなく、何らかの化学結合を形成していることが考えられる。さらに、セルロースゲルのXPS分析により、元来のセルロースにはない窒素のピークが確認されたことから、セルロースの架橋反応にイオン液体が関与していることが示唆された。

また、著者らはセルロースの架橋反応メカニズムに基づき、難溶性の多糖類であるキチンを、合成した塩化1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムに溶解して、10 wt%のキチン溶液を調製した。さらに、含水率を17 wt%に制御した条件で放射線照射することで、キチンゲルの作製に世界で初めて成功した⁹⁾。キチンゲルの生成収率は線量の増加に伴い増加し、60 kGyで86%に達した。

4 まとめ

従来法では架橋が困難な放射線分解型の多糖類であるセルロースおよびキチンを、含水率を制御したイオン液体に溶解し放射線照射することで、化学架橋ゲルを作製する技術を世界で初めて開発した。さらに、独自の手法で合成した蛍光性イオン液体をプローブとして利用することで、多糖類の放射線によるゲル化において、イオン液体分子が直接反応に関わっていることを明らかにした。本研究により、これまで一般的な溶媒への分散が困難な多糖類についても、イオン液体の分子設計や放射線の照射条件を制御することで、容易

に有用な高分子材料を加工できるとともに, センサー等の電極に応用可能なイオン液体の導電性等を付加した多糖類ゲル基材の開発も期待される。

参 考 文 献

- 1) 石津 敦, 磯貝 明, 機能性セルロースの開発, CMC, (1985) 112.
- 2) Y. Nishio, K. R. Saroj, R. S. J. Manley, Polymer, 28 (1987) 1385.
- 3) Y. Fukaya, K. Hayashi, M. Wada, H. Ohno, Green Chem., 10 (2008) 44.
- 4) B. Fei, R. A. Wach, H. Mitomo, F. Yoshii, T. Kume, J. Appl. Polym. Sci., 78 (2000) 278.
- 5) L. Zhao, H. Mitomo, N. Nagasawa, F. Yoshii, T. Kume, Carbohydr. Polym., 51 (2003) 169.
- 6) N. Nagasawa, T. Yagi, T. Kume, F. Yoshii, Carbohydr. Polym., 58 (2004) 109.
- 7) J. F. Wishart, P. Neta, J. Phys. Chem. B, 107 (2003) 7261.
- 8) A. Kimura, N. Nagasawa, M. Taguchi, Radiat. Phys. Chem., 103 (2014) 216.
- 9) A. Kimura, N. Nagasawa, A. Shimada, M. Taguchi, Radiat. Phys. Chem., in press.