

フジシール財団 研究助成事業
成果報告書

公益財団法人フジシール財団
理事長 岡 崎 裕 夫 殿

報告日 2023 年 5 月 30 日

研究課題	低環境負荷材料から構成される高強度ゲルの緩衝材への展開		助成金額
			400 万円
ふりがな	よしだ かずなり	研究助成申請年度	
研究者氏名	吉田 一也	2022 年度	
所属機関	国立大学法人山形大学 大学院理工学研究科	研究期間	
		2022 年 4 月～2023 年 3 月	
役 職	助教		
連絡先	所属機関	〒992-8510 山形県米沢市城南 4-3-16 TEL 0238 (26) 3130 E-mail k-yoshida@yz.yamagata-u.ac.jp	

下記の通り、研究成果を報告いたします。

記

1. 研究成果の概要（こちらに報告いただいた内容はそのまま当財団ホームページ上で公開します。）

<背景・目的>

高分子ヒドロゲルとは高分子網目構造の中に水を含んだ構造を持っているため、柔軟材料として知られている。しかし、従来、ゲルはもろい材料で、実用性が低いという定説があった。2000 年代前半から高強度ゲルの開発が進み、機械材料としての応用展開も視野に入ってきた。例えば、北大 Gong らによって開発されたダブルネットワーク (DN) ゲルが挙げられる (Gong et al., Adv. Mater., 2003)。DN ゲルは二種類の高分子鎖が絡まることで、強度が高まり、ゲルはもろいとの定説を覆した。しかし、ゲルは 90%程度が水である反面、10%は高分子成分であり、マイクロプラスチックの原因となり得る。そのため、天然高分子であるバクテリアセルロースとゼラチンから構成される DN ゲルも開発されてきた (Nakayama et al., Adv. Func. Mater., 2004)。天然高分子ならば、環境に対する影響が少ない。

当初は強度などを制御し易い、化学的に架橋されたネットワークを用いて高強度な低環境負荷ゲルの開発を目指していたが、緩衝材として応用するためには物理架橋により、結合が柔軟に着脱可能な高分子ネットワークを用いるほうが、より有益であると判断した。そのため、多糖高分子ヒドロキシプロピルセルロース (HPC) のネットワークと別の多糖高分子であるアルギン酸ナトリウムのネットワークを組み合わせることで、高強度な低環境負荷ゲルの開発を目指した。

<ゲルの作製方法>

はじめに、200 mL ビーカーに HPC、アジピン酸 (Ad)、4-ジメチルアミノピリジン (DMAP) をジメチルスルホキシド (DMSO) に同時に投入し 24 h 攪拌し溶解させた。そこに *N,N'*-ジイソプロピルカルボジイミド (DIC) を入れ、5 分程度攪拌させた後、20 cm×20 cm×0.2 cm の正方形のガラス板 2 枚と約 8 cm×約 10 cm コの字型に切り出した 0.5 cm のシリコンの板を 2 枚使用しガラス板、シリコンの板 2 枚、ガラス板の順番で組み合わせクリ

ップを用いて3辺を固定し作製した型に溶液を流し込んだ。この時のゲルの大きさは約8 cm×8 cm×1 cmの直方体であった。減圧デシケータ内に30分置き、さらに1時間超音波をかけることで、溶液中の空気を抜いた。それを室温下で12時間以上静置させることでHPC単一ゲルを作製した。HPC単一ゲルはDMSOや残った触媒、縮合剤を取り除くためにプラスチック製のタッパーの中で7日間超純水に浸し、超純水は1日ごとに交換した。アルギン酸ナトリウムを既定の量取り出し、超純水に溶かし、1.2 wt%のアルギン酸ナトリウムの水溶液を作製した。そしてHPCゲルをアルギン酸ナトリウムの水溶液に浸し、プラスチック製のタッパーの中で7日間溶液を変えずに浸し続けた。このゲルを取り出し、表面を軽くふき取った後、プラスチック製のタッパーの中で0.5 wt%の塩化カルシウム(CaCl_2)水溶液中に3日間浸し、アルギン酸をHPC単一ゲル内でゲル化させた。さらにこのゲルを超純水で洗浄した。

HPCはアジピン酸と脱水縮合反応により架橋し、ネットワークを形成する。アルギン酸はカルシウムイオンと静電相互作用により結合することで、ネットワークを形成する。

本研究では、HPCの濃度の影響を排除するため、最初にHPC単一ゲルを作製する際の溶液において、溶媒DMSO97 gに対して、HPCの重量を3 gとして固定した。また、そのHPCゲル作製時の架橋剤の量を変化させ、圧縮試験を行った。

<成果>

圧縮試験の際の圧縮速度は 10 mm min^{-1} に設定した。図1に応力-ひずみ曲線の例を示す。黒い線がHPC単一のゲル、赤い線がHPCにアルギン酸を加えたDNゲルの値を示している。破断時の圧力とひずみは、アルギン酸ネットワークを加えたゲルのほうが高い値を示している。これは、アルギン酸ネットワークを加えたほうが、高い圧力にも耐えられ、より大きく変形しても破断しないということを示している。

次に架橋剤の添加量を変化させた場合の、最大の圧縮応力とひずみを図2の(a)と(b)それぞれに示した。まず最大応力に着目すると、アジピン酸を1 g加えた場合に特にHPC単一ゲルとHPC/Algゲルの差が大きい。また、ひずみに着目すると、同様に、アジピン酸を1 g加えた場合に両者の差が大きくなった。つまり、最大応力と最大ひずみのどちらにおいても、架橋剤アジピン酸を1 g添加した場合に、差が大きくなった。

つまり、HPCゲルにアジピン酸の高分子ネットワークを加えることで、より高性能になっている。より高い圧力を加えても壊れることがないため、緩衝材として用いる際にも簡単にはぼろぼろにはならない。同時に、変形量が多い場合でも破壊されにくく、より大きな力がかかっても変形し、受け止められる。

本研究では、弾性についての評価を行ったが、緩衝材として用いるには、粘性の評価を行うことで、よりクッション性についての理解を深める必要がある。今後は、粘性についての評価を行い、クッション性について考察する予定である。

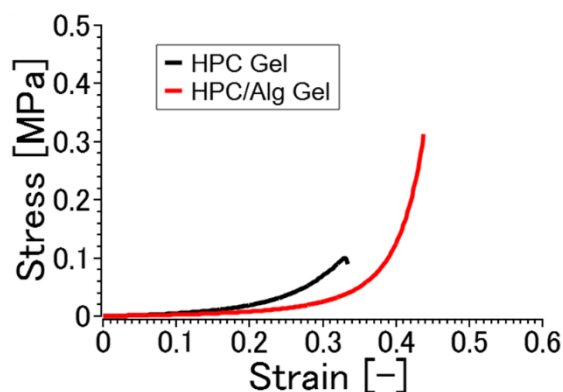


図 1. HPC 単一ゲルと HPC/アルギン酸 (Alg) DN ゲルの応力ひずみ曲線(アジピン酸 5 g)。

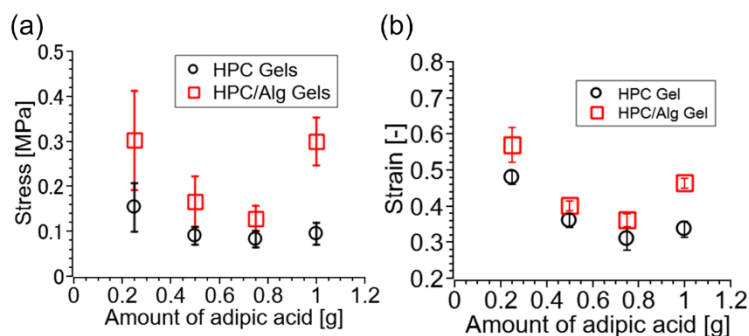


図 2. (a) 最大応力(破断応力)と架橋剤量の関係。(b) 最大ひずみ(破断時のひずみ)と架橋剤量の関係。

2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性（こちらに報告いただいた内容はそのまま当財団ホームページ上で公開します。）

<高分子化学としての意義>

本研究で行う HPC のアジピン酸との脱水縮合反応は、極性溶媒中の実現は有機化学的に困難であるとの一般的な認識があった。しかし、これまでの予備的研究や、本研究により、極性溶媒である DMSO 中での反応を実現している。一般的でない反応を実現し、低環境負荷材料の応用について、高分子化学の新しい可能性を示している。この反応により、HPC ゲルの応用範囲が広がることが期待できる。

<低環境負荷ゲルにより SDGs 達成へ貢献>

パッケージの重要な役割の 1 つに、内包した商品の保護が挙げられる。高価な商品が輸送の振動により壊れてしまえばビジネスとして成り立たない。商品保護の観点から、クッション性が備わっていると良い。そのため、クッション性を備えた高分子ヒドロゲルをパッケージに導入することが有益である。一般的なプラスチックフィルムの場合、薄く柔らかいので、クッション性は低い。気泡緩衝材（いわゆるプチプチ）は、廃棄する際にかさ張り、小さく収めるには空気を抜く必要がある。ゲルは含水率が重量比で 90%程度と高く、高分子成分の比率は低い。使用後に乾燥させることで体積が減らせる。これまでに開発されてきた高強度ゲルは、低混合比ながらアクリル系高分子を用いることが多かった。本研究により多糖高分子から高強度ゲルを構築することで、より低環境負荷なパッケージの開発につながる。最終的には、SDGs の目標 12. 「つくる責任つかう責任」、14. 「海の豊かさを守ろう」などの達成に貢献する。

<高機能な HPC ゲルの応用>

HPC は温度変化により水との親和性を制御することが可能である。この性質を利用すると、温度が低い場合は水との親和性が高く膨潤し、温度を高めると水との親和性が低くなり、水を排出して収縮するゲルの作製が可能となる（体積変化可能に）。我々は、実際に本研究と同様の戦略を用いて、高強度で体積変化可能なゲルの開発に成功している (Fujiwara & Yoshida, Chem. Lett., accepted). 本研究で用いたゲルも、同様の機能を持つと考えられる。本研究では多糖高分子を組み合わせ強度を上昇させているため、より低環境負荷で、体積可変なゲルを作製することが可能である。この機能を活用することで、ゲルの硬さを温度変化により変化させることができるため、クッション性も制御できる可能性がある。あらたな高機能緩衝材の開発に繋がる可能性を秘めている。

3. 学会発表、学会誌等への論文掲載、産業財産権出願などの実績（現時点で未発表・未掲載・未出願のため、上記「1. 研究成果の概要」、「2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性」の当財団ホームページ上の公開の延期を希望される場合、その旨 記載してください。）

<学会発表>

1. 藤原 尚史、吉田 一也、「多糖高分子を組み合わせた機能性ゲルの作製」、化学工学会第 88 年会、J223、2023 年 3 月。

成果報告書の作成上の留意事項

- (1) 当財団指定の様式（A 4 サイズ）を用い、報告書の様式は変更しないでください。「1．研究成果の概要」、「2．研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性」、「3．学会発表、学会誌等への論文掲載、産業財産権出願などの実績」の間での行数の変更は可能ですが、総ページ数を3ページとしてください（本留意事項を除く）。
- (2) 日本語で作成してください。但し、英語での業績、論文、成果は英語のまま記入してください。
- (3) フォントは MS明朝の10.5ポイントを使用してください。
- (4) すべてのページのフッター部分に研究者の氏名を記入してください。

以上