

衝撃吸収材を目指したキトサン誘導体による 新規高分子材料創製

奈良先端科学技術
大学院大学 網代 広治

Creation of Novel Chitosan-Derived Polymeric Materials for Shock Absorption

by

Hiroharu Ajiro

Nara Institute of Science and Technology

ABSTRACT

In this study, the author developed a novel flexible and biodegradable material by blending chitosan (CS) with a specially modified copolymer of poly (trimethylene carbonate) (PTMC). To improve interactions within the blend, *N*-methyl-D-glucamine—functioning as a polyol—was grafted onto the PTMC copolymer, resulting in poly (TMC-*co*-TMC-glucamine) (PTTG). This modification was designed to enhance hydrogen bonding between components. The CS/PTTG blend films were then prepared via solvent casting. To evaluate the chemical interactions and thermal properties of these materials, Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) and thermogravimetric analysis (TGA) were performed. The results showed noticeable shifts in wavenumber and a reduction in the temperature at which 10% weight loss occurred (T_{10}), indicating changes in chemical structure and thermal stability. In terms of mechanical performance, the addition of PTTG significantly enhanced the material's strength and flexibility. The tensile strength increased to 16.0 ± 2.6 MPa in the formulation containing 75% CS and 25% PTTG (CS75PTTG25). Flexibility was also improved, reaching up to 55.9 ± 6.6 MPa in a simple blend containing CS, the PTMC copolymer, and *N*-methyl-D-glucamine. The study also presents a detailed

explanation of the mechanisms underlying these improvements, offering insights into the role of hydrogen bonding and polymer compatibility. Overall, the CS/PTTG blend films combine biodegradability with excellent mechanical properties, highlighting their promise for use in a variety of flexible material applications, including environmentally friendly packaging, biomedical devices, or shock-absorbing components.

キーワード

キトサン, 分解性高分子, 多価アルコール, ブレンド, 引張強度

Keyword

Chitosan, Biodegradable polymer, Polyol, Blend, Tensile strength

要 旨

本研究では、キトサン (CS) と修飾ポリカーボネート系共重合体PTMCをブレンドすることで、新規の柔軟性と生分解性を備えた高分子材料を開発した。PTMCにはポリオールとして機能する *N*-メチル-D-グルカミンをグラフト化し、水素結合の強化を目的としたPTTG (poly (TMC-co-TMC-glucamine)) を合成した。CSとPTTGのブレンド膜は溶媒キャスト法で作製され、FT-IRおよびTGAによる評価により、波数のシフトや T_{10} の低下が確認され、化学構造および熱安定性の変化が示唆された。力学的性能では、CS75PTTG25の組成において引張強度が 16.0 ± 2.6 MPaに向上し、柔軟性も最大 55.9 ± 6.6 MPaまで改善された。これらの特性向上のメカニズムについても詳細に検討されている。得られたCS/PTTGブレンド膜は、生分解性と優れた機械的特性を両立し、環境対応型包装材や医療用素材、衝撃吸収材など多用途への展開が期待される。

緒 言

プラスチックはその利便性と低コストから広く用いられてきたが、分解性の低さや不適切な廃棄
デサントスポーツ科学 Vol. 47

処理による環境問題が深刻化しており、特にマイクロプラスチックが海洋汚染の要因として国連のSDGsでも取り上げられている¹⁾。除去技術は未だ発展途上であり、バイオマス素材による代替が注目されている。中でもキトサン (CS) は優れた生分解性と無毒性から注目されているが、水耐性や機械的性質に限界があり、脆く実用性に乏しい²⁾。その改善のためにグリセロールやソルビトールなどの多価アルコール系可塑剤が用いられ、引張特性の向上が報告されている³⁾。また、他の生分解性ポリマーとのブレンドも試みられ、特に柔軟性に優れたポリトリメチレンカーボネート (PTMC) は注目されている⁴⁾。PTMCは酸性副産物を出さずに分解し、環境負荷が低い点が利点である。

これまでにCSとPTMCのブレンドに関する報告は少なく、主に医療応用に限られていた。著者らは以前、カルボキシル基を導入したPTMC誘導体を用いたCSブレンドにより、柔軟性を向上させたが、引張強度の改善は限定的であった⁵⁾。その原因として、CSとPTMC誘導体間の静電相互作用の弱さが考えられる。近年はナノ粒子や天然物との複合によるCSフィルムの高性能化も進んでいる⁶⁾。

本研究では、多価アルコールである *N*-メチル

-D-グルカミンをPTMCの側鎖に導入したPTTG (poly (TMC-co-TMC-glucamine)) を合成し、CSとブレンドすることで、水酸基による水素結合を活用してCSの硬直構造を緩和し、引張強度と伸長性を同時に改善することを目指した。これは、柔軟で高性能な新規バイオマス系高分子材料の創製に資するアプローチである。

1. 実験方法

1. 1 材料

キトサン (CS) は、粘度5 ~ 20mPa·s (0.5%酢酸水溶液中、20℃)、脱アセチル化度70%以上のものを使用した。炭素担持パラジウム (10 wt.% ローディング、担体活性炭) を使用した。ベンジルアルコール、1,8-ジアザビシクロ [5.4.0] ウンデカ-7-エン (DBU) (減圧蒸留後使用)、*N*-メチル-D-グルカミン (MGlu)、テトラヒドロフラン (THF)、および*N,N*-ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC) を使用した。

1. 2 ポリ (TMC-co-TMC-OBn) およびポリ (TMC-co-TMC-COOH) の合成

TMC (2.63 g, 25.85 mmol)、TMC-OBn (2.16 g, 8.62 mmol)、およびベンジルアルコール (0.036 mL, 0.345 mmol) を乾燥ジクロロメタン (DCM, 20 mL) に溶解し、DBU (0.514 mL, 3.45 mmol) を添加して室温で一晩攪拌した。反応後、エタノールを少量添加し、ヘキサノールと2-プロパノール (5:5) 混合物に注ぎ込み、デカンテーションと遠心分離により精製し、真空乾燥することで、ポリ (TMC-co-TMC-OBn) (75:25) を得た (収率87%, M_n 5600)。

ポリ (TMC-co-TMC-OBn) の THF 溶液に、ポリマーに対して 20 mol% の炭素担持パラジウムを添加し、室温、水素雰囲気下で 24 時間反応させた。触媒をろ過と遠心分離により除去後、溶媒を蒸発

させ、ポリ (TMC-co-TMC-COOH) (75:25) を得た (収率74%, M_n 4800)。

1. 3 PTTGの合成

ポリ (TMC-co-TMC-COOH) (0.20 g, 1.72 mmol) を THF 40 mL に溶解し、DCC (0.11 g, 5.14 mmol) を少量ずつ添加し、室温で2時間攪拌した。MGlu (0.33 mg, 1.72 mmol) を添加し、室温で2時間反応させた。得られた溶液を脱イオン水で透析後、凍結乾燥し、PTTG (ポリ (TMC-co-TMC-グルカミン)) (75:25) を得た (収率10%)。

1. 4 ポリ (TMC-co-TMC-COOH) およびMGluとのCSブレンドフィルムの調製

CS (0.18 g) を 2% (w/v) の 1.5% (v/v) 酢酸水溶液に溶解し、ポリ (TMC-co-TMC-COOH) (0.06 g, 0.54 mmol) を 1% (w/v) の THF に溶解した。両溶液を混合後、ポリ (TMC-co-TMC-COOH) に対して 0.3 モル% の MGlu (0.031 g, 0.16 mmol) を添加し、室温で1時間攪拌した。溶液をシリコン製シャーレ (直径 50 mm, 高さ 12 mm) に注ぎ、40℃ のドラフトチャンバーで 1 ~ 2 日間乾燥させ、CS75/PTMC-co-TMC-COOH25/MGlu ブレンドフィルムを得た。

1. 5 PTTGとのCSブレンドフィルムの調製

CS を 2% (w/v) の 1.5% (v/v) 酢酸水溶液に、PTTG を 1% (w/v) の脱イオン水に溶解した。CS と PTTG の混合溶液の総重量を 250 mg とし、様々な比率 (CS50PTTG50, CS60PTTG40, CS75PTTG25, CS80PTTG20, CS90PTTG10) で混合し、室温で1時間攪拌した。溶液をシリコン製シャーレ (直径 50 mm, 高さ 12 mm) に注ぎ、40℃ のドラフトチャンバーで 1 ~ 2 日間乾燥させ、CS/PTTG ブレンドフィルムを得た。

1. 6 特性評価

FT-IR スペクトルは、フーリエ変換赤外分光光度計 (IR Affinity-1S Shimadzu) を用いて、4000 ~ 500 cm^{-1} の範囲、分解能 4 cm^{-1} 、積算回数 64 回で測定した。数平均分子量 (M_n) は、SEC (SPD-20A システム、島津製作所) を用いて、カラム (TSKgel α -M)、溶離液 DMF (0.6 mL/min)、温度 40°C の条件で測定した。SEM 像は、走査型電子顕微鏡 (SEM, SU6600) を用いて、加速電圧 1 kV で取得した。熱重量分析は、TGA-50 (島津製作所) を用いて、窒素雰囲気下 (50 mL/min)、昇温速度 10°C /min、温度範囲 20 ~ 500°C の条件で実施した。機械的特性 (引張強度、破断点伸び、ヤング率) は、EZ-SX テクスチャーアナライザー (島津製作所、500 N ロードセル) を用いて、サンプルサイズ 5 mm × 30 mm × 0.1 mm、ロードセル 500 N、クロスヘッド速度 1 mm/min、ゲージ長 10 mm の条件で測定した。各サンプルにつき 3 回

の測定を行い、平均値と標準偏差を算出した。

1. 7 分解試験

乾燥させたフィルムを 0.5 × 0.5 cm^2 に切り出し、重量を測定後、0.1 mol/L、pH 7.4 の PBS 溶液に浸し、37°C の振とう機で浸漬した。所定の時間間隔でサンプルを取り出し、60°C の真空乾燥機で乾燥後、再度重量を測定し、重量減少率を算出した。各条件につき 3 つのサンプルを使用し、実験は 3 回繰り返した。

2. 研究結果

2. 1 poly(TMC-co-TMC-OBn), poly(TMC-co-TMC-COOH), PTTG の合成と特性評価

本研究で使用したポリマーの化学構造は図 1 に示される。先行研究⁵⁾により、TMC と TMC-COOH を 7:3 比率で共重合したポリマーが、最も

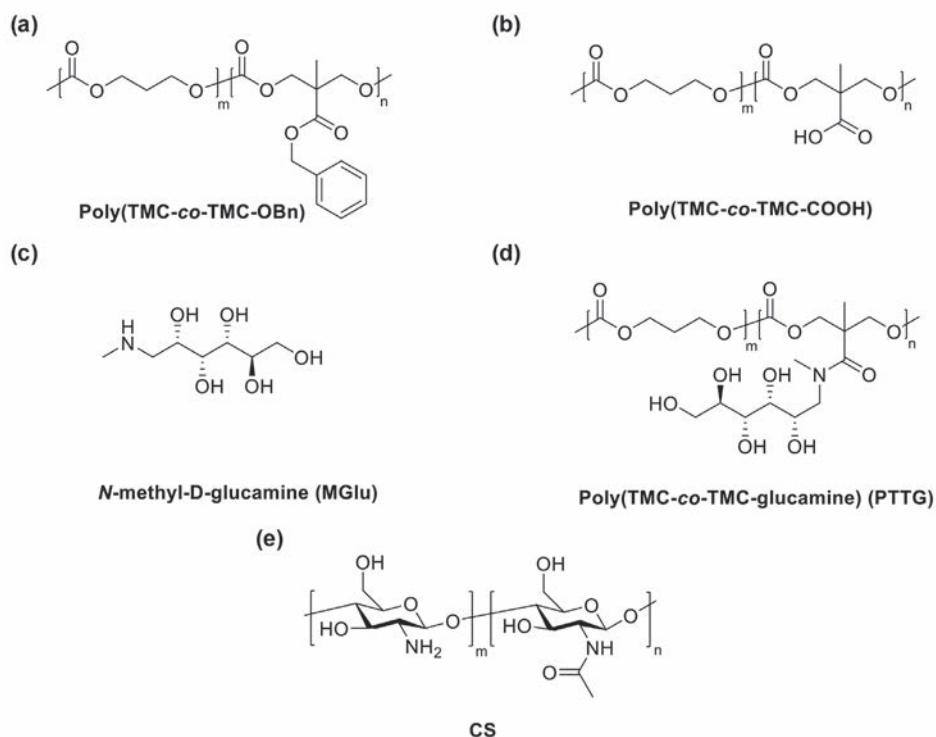


図 1 Chemical structure in this study

(a) poly (TMC-co-TMC-OBn), (b) poly (TMC-co-TMC-COOH), (c) MGlu, (d) PTTG, and (e) CS.⁷⁾

優れた機械的特性を示すことが確認されていた。これを受け、TMCとTMC-OBnを75:25の割合で開環重合し、さらに水素化によりベンジル基を除去することで、poly (TMC-co-TMC-COOH) が合成された。¹H NMR解析により、ベンジル基由来のシグナル (約7.3 ppm) が完全に消失しており、合成の成功が確認された。

続いて、poly (TMC-co-TMC-COOH) の側鎖にMGlucをグラフト化した。¹H NMRスペクトルでは、MGlucに由来するシグナル (3.5-3.8 ppm, 3.2 ppm, 2.7 ppm) が観察され、導入が成功したことが示された。導入率 (DS) は99%以上であり、非常に高い結合効率が達成された。PTTGは白色の綿状の外観を示し、水への溶解性が部分的に改善された一方、THFには不溶であったため、DMF中でSEC測定を実施した。結果、数平均分子量 (M_n) は7900、PTMC/TMC-MGlucのモル比は55/45であり、構造はpoly (TMC21-co-TMC-glucamine17) と推定された。

さらにFT-IR解析により、PTTG合成の成功が裏付けられた。poly (TMC-co-TMC-COOH) 単体

ではC=O伸縮 (1737 cm^{-1}) とC-O伸縮 (1223 cm^{-1}) が確認されたが、MGlucとの物理混合ではOH伸縮 (3332 cm^{-1}) およびアミンN-H曲げ (1579 cm^{-1}) が現れ、化学結合ではなく物理的混合であることが示された。一方、PTTGではアミドIバンド (1625 cm^{-1}) が新たに観測され、グラフト化が化学的に成功していることが示唆された。

2. 2 ブレンドフィルム

本研究では、フィルム中の水分量が物性に与える影響を考慮し、まず乾燥条件を最適化した。TGA分析により、室温乾燥では約20%、40℃乾燥では約7%、60℃真空乾燥では約5%の水分が残存していることが判明したため、40℃で乾燥させ、45%湿度下でサンプルを保存する条件が選択された。図2に示すように、純粋なCSフィルムは茶色透明であり、PTTGを添加すると色が次第に薄くなった。表面観察では、すべてのフィルムが平滑で孔がなく、肉眼レベルでは均一な混合が達成されていることが示唆された。

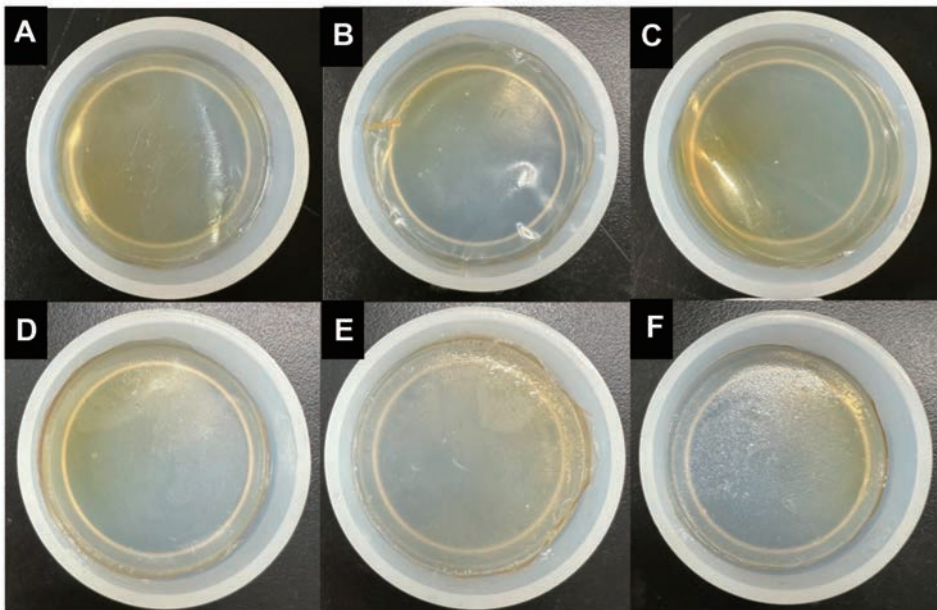


図2 Physical appearance of CS blend films
A. pure CS, B. CS90PTTG10, C. CS80PTTG20, D. CS75PTTG25, E. CS60PTTG40, and F. CS50PTTG50.⁷⁾

2.3 ブレンドフィルムの特性評価

SEMによる断面観察では、すべてのフィルムで引張試験後にクラックが生じていたが、純粋なCSフィルム、CS75PTTG25、CS90PTTG10では滑らかな断面が確認され、均一な混合が達成されていた。一方、単純混合フィルムでは約200 nmの小孔が多数存在し、混合不良が明らかとなった。

FT-IR分析では、純粋なCSフィルムにおいて、広範なOH/NH伸縮 ($3400\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$) とアミドI (1635 cm^{-1})、プロトン化アミノ基 (1545 cm^{-1}) に由来する特徴的な吸収が観察された。ブレンドフィルムでは、C=O伸縮 (1745 cm^{-1}) の新規ピーク出現とO-H領域のシフトが確認され、CS間水素結合の破壊とCS-PTTG間での新たな水素結合形成が示唆された。PTTG含量が増加すると、O-H領域は高波数側へシフトする一方、C=OおよびC-O伸縮バンドは低波数側へ移動し、PTTG導入に伴う分子間相互作用の変化が明らかになった。特に、アミドIバンドのシフトから、側鎖間でも新たな水素結合が形成されていることが推察された。

熱安定性評価では、全フィルムが $100\text{--}150^\circ\text{C}$ で水分蒸発、続いてポリマー分解による重量減少を示した。CS単体フィルムの T_{10} は 291°C であったが、プラスチックとコポリマーの添加により T_{10} は低下した。特に、CS75PTTG25フィルムでは単純混合フィルムよりも高い T_{10} を示し、強力な水素結合による熱安定性向上が示された。

機械特性評価では、図3に示すように、プラスチックやコポリマーの添加により脆性破壊から延性破壊への転換が観察された。CS75PTTG25フィルムは単純混合フィルムよりも高い引張強度と弾性率を示し、均一な混合と強化された水素結合によるものと考えられた。一方、単純混合フィルムは柔軟性が高いものの、内部に生じた小孔により機械強度が低下していた。poly (TMC-co-TMC-COOH) 添加では、CSフィルムの伸びは

$10.6 \pm 3.6\%$ から $18.9 \pm 2.2\%$ へ増加したが、破断応力はほぼ変化しなかった。MGlU添加では伸びが $46.0 \pm 2.5\%$ に大幅増加し、一般的なプラスチックサイザー効果と一致した。単純混合フィルムでは伸びがさらに $55.9 \pm 6.6\%$ まで向上したが、引張強度はやや低下した。CS75PTTG25フィルムは、引張強度 $16.0 \pm 2.6\text{ MPa}$ 、ヤング率 $286.69 \pm 43.47\text{ MPa}$ と高い剛性を示した一方、伸びは $20.1 \pm 3.3\%$ とやや低下した。これは、グラフト型ブレンドにより高密度な水素結合ネットワークが形成されたことによると考えられた。さらに、PTTG含量を増加させると、引張強度、伸び、ヤング率は全体的に減少し、過剰な水素結合がポリマー鎖の可動性を制限していることが示唆された。ブレンドフィルム中の NH_2 (CS) とOH (PTTG) モル比の解析では、 $\text{NH}_2:\text{OH}=2:1$ (CS80PTTG20) で最良の機械特性が得られた。PTTG過剰の場合、柔軟性や強度はむしろ低下した。

フィルム設計機構の考察では、MGlU単独添加ではCS間水素結合の破壊により柔軟性が向上し、CS/PTMC-co-TMC-COOHフィルムではPTMC主鎖の柔軟性と水素結合により延伸性が改善された。CS/PTTGブレンドでは、PTTG側鎖アミド基、CS側 NH_2 基およびOH基間での複合的な水素結合と静電相互作用が構造安定化に寄与していると考えられる。

考 察

PBS中浸漬試験では、全サンプルで時間とともに直線的に重量減少が増加した。24時間後、CS単体は30%、CS90PTTG10は17%、CS75PTTG25は15%の重量減少を示し、PTTG導入により分解速度が抑制された。既存のバイオポリマーブレンド(シルクペプチド、セルロース、米デンプン)と比較すると、本研究のCS/PTTGブレンドフィルムはより高い引張強度を示した。また、一般的なプラスチックサイザー(グリセロール、エチレング

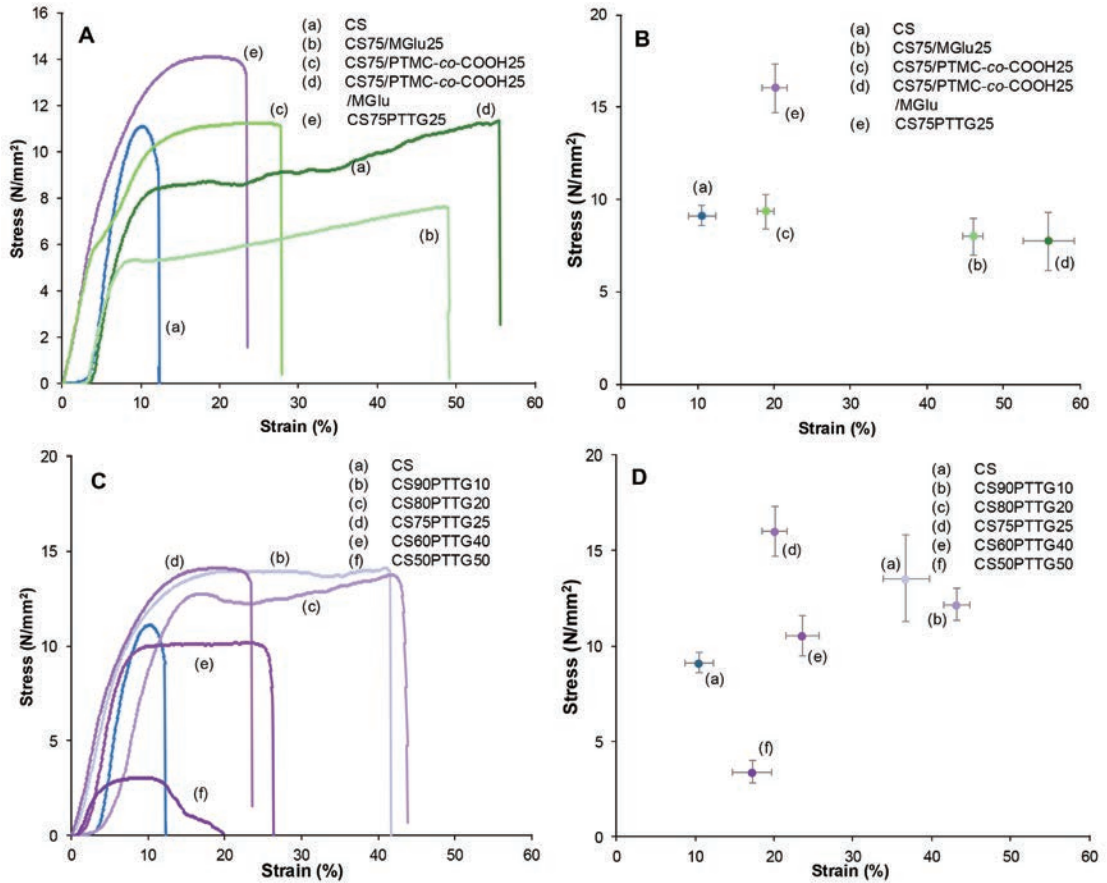


図3 A. typical tensile stress-strain curves of blend films
 (a) CS, (b) CS75/MGlu25, (c) CS75/PTMC-co-TMC-COOH25, (d) CS75/PTMC-co-TMC-COOH25/MGlu, (e) CS75PTTG25,
 B. tensile strength and maximum strain,
 C. typical tensile stress-strain curves of blend films
 (a) CS, (b) CS90PTTG10, (c) CS80PTTG20, (d) CS75PTTG25, (e) CS60PTTG40, (f) CS50PTTG50,
 D. tensile strength and maximum strain⁷⁾

リコールなど)を用いたブレンドと比較しても、同等の柔軟性を維持しつつ、優れた強度と生分解性を両立できる点が大きな利点であった。このため、CS/PTTGブレンドフィルムは、スポーツ用品用の衝撃吸収剤だけでなく、食品包装材や医療用フィルムなど、環境負荷の低い応用展開も期待できる。実用化のためには引裂強度や高速衝撃試験による定量的な衝撃吸収性能の評価が今後の課題である。

まとめ

PTTGは、99%を超える高いMGlu置換度で合成に成功した。FT-IR分析では1637 cm⁻¹に特徴的なアミドIピークが確認され、¹H NMR分析ではMGluがポリマーの側鎖に導入されたことが明らかとなった。CSとPTTGのブレンドフィルム、および対照としてPTMC-co-TMC-COOHとMGluの単純なブレンドフィルムが作製され、分析された。FT-IR分析の結果、PTTGの濃度が増加するにつれて波数が低い方へシフトし、CSとPTTG

の間に水素結合が形成されていることが示唆された。力学強度評価では、特にCS/PTTGブレンドにおいて柔軟性と伸び率の顕著な向上が確認された。これは、MGluがキトサン分子間の水素結合を阻害するという仮説を裏付けるものである。CS80PTTG20ブレンドは、NH₂基とOH基の比率が2:1という最適な組成を示し、引張強度と柔軟性の両方が向上した。さらに、PTTGはpH 7.4におけるCSの生分解安定性を向上させることがわかった。この結果は、PTTGが機械的特性と分解特性の両方を改善する二重の役割を果たすことを示している。結論として、CS80PTTG20ブレンドが最適な配合組成であることがわかった。このブレンド材料は、生物医学や持続可能な高分子材料への応用において有望な可能性を示唆している。

謝 辞

本研究を支援いただいた公益財団法人石本記念デサントスポーツ科学振興財団に深く感謝いたします。

文 献

- 1) F. Haque, C. Fan, Fate and impacts of microplastics in the environment: hydrosphere, pedosphere, and atmosphere, *Environments*, 10, 70, (2023)
- 2) L. Mu, L. Wu, S. Wu, Q. Ye, Z. Zhong, Progress in chitin/chitosan and their derivatives for biomedical applications: Where we stand, *Carbohydr. Polym.*, 343, 122233, (2024)
- 3) A.R. El Feky, M. Ismaiel, M. Yilmaz, F.M. Madkour, A. El Nemr, H.A.H. Ibrahim, Biodegradable plastic formulated from chitosan of *Aristeus antennatus* shells with castor oil as a plasticizer agent and starch as a filling substrate, *Sci. Rep.*, 14, 11161, (2024)
- 4) A. Nag, A.E. Arifianti, A. Khankhuean, H. Ajiro, Polymer blends using poly (trimethylene carbonate), *Eur. Polym. J.*, 214, 113146, (2024)
- 5) K. Irikura, N. Ekapakul, C. Choochottiros, N. Chanthaset, H. Yoshida, H. Ajiro, Fabrication of flexible blend films using a chitosan derivative and poly (trimethylene carbonate), *Polym. J.*, 53, 823-833, (2021)
- 6) S. Bhowmik, D. Agyei, A. Ali, Enhancement of mechanical, barrier, and functional properties of chitosan film reinforced with glycerol, COS, and gallic acid for active food packaging, *Sustain. Mater. Technol.*, 41, e01092, (2024)
- 7) A. Khankhuean, Y. Morimura, H. Ajiro, Improving the mechanical properties of chitosan through blending with poly (trimethylene carbonate) copolymer, *Int. J. Biol. Macromol.*, 283, 137830, (2024)