バイオ系ナノファイバーの調製と高機能部材への応用展開

Preparation of Bio-nanofibers and Their Applications to Highly Functionalized Materials

磯 貝 明

キーワード：バイオ系ナノファイバー、セルロース、キチン、TEMPO 触媒酸化、高機能部材、完全ナノ分散、スーパーバイオミメティックス

1. はじめに

21 世紀に入り、限りある化石資源の有効利用や二酸化炭素発生量の削減による温暖化防止など、資源や環境をキーワードとする材料研究が盛んになっている。「環境に優しい」という言葉は安易に使われているが、実は不確かである場合も多い。例えばバイオマス原料には再生産可能な資源、常温常圧条件での生物による大量生産という優位性を持っている。しかし、必ずしもそれだけで環境に優しい材料に変換できるとは限らず、全ライフサイクルとして考えれば現状では逆の場合もある。また、合成高分子関連の科学・技術が築き上げた高機能スペック、低スペック変動・均一性、効率の生産方法を、バイオマス素材に求めるのは容易ではない。原料だけではなく、単離精製や構造変換プロセスも含めた全工程での環境適合性が求められる。

2. 構造多糖の階層構造

地球上で最も多量に生物生産されているセルロース、キチンのような構造多糖は、鎖状の多糖分子が数十本束ねられた、数ナノメートル幅で高結晶性のフィブリルを構成単位としている。それらが集まって階層構造を形成し、更に植物の場合にはヘミセルロースやリグニン、キチンの場合にはタンパク質や無機成分と複合化することで生命体を外的応力や生物分解等から守ることのできる強固な構造体を形成している。

生体に学び、そのメカニズムを超える技術という意味の「スーパーバイオミメティックス」という方法論の重要性が、効率の化学反応、物質・エネルギー変換システムとして提案されてきている。特に天然セルロースやキチンの

フィブリルは、人工的には達成することができない高結晶性かつ超極細均一幅で高アスペクト比のバイオ系ナノファイバーであり、電界紡糸、ナノ溶融紡糸で製造される合成高分子ナノファイバー同様、高機能素材としての可能性を有している。従って、環境に負荷を与えない手法でセルロース、キチンを単離精製し、低エネルギープロセスで完全にナノ化し、更に自己組織化などの複合化手法で再構築して新規の機能材料に変換できれば、「スーパーバイオミメティックス」として循環型で持続的社會基盤構築に寄与する新技術としてのポテンシャルを有している。

しかし、セルロースもキチンも元々は自らの生命を維持するために、生物が精密に創り上げたナノフィブリル複合体であり、化学的、生物学的あるいは機械的処理による単離精製処理、化学改質－誘導体化反応等には、多く薬品・溶剤、エネルギーを要することが多い。また、完全にナノ分散化させるには、フィブリル間に元々存在している無数の水素結合を全て切断しなければならない。例えば 40% 以上の濃硫酸で天然セルロースを処理した場合には、長さ 100~200 ナノメートルの完全分散した「セルロースウィスカー」が得られるが、その収率は 20~50% 程度である。高いエネルギー投入が必要な水中での機械的解繊処理では、完全に個々に分離したフィブリルを得ることはできない。セルロース、キチン等を含有するバイオマスはそれだけ元々安定で、人工的に改質しにくい構造・特性を有している。

図1 TEMPO 触媒酸化によるセルロースフィブリル表面への選択的反応と高密度でのカルボキシル基の生成

3. 構造多糖の完全ナノファイバー化

一方、当研究室では、TEMPO 触媒酸化反応を用いることによる天然セルロースやキチンのナノファイバー化、あるいは解繊処理のみによるベータキチンの完全ナノファ

AKIRA ISOGAI
東京大学 大学院農学生命科学研究科
教授 農学博士
〒113-8657 東京都文京区弥生 1-1-1
Tel: 03-5841-5538 Fax: 03-5841-5269
E-mail: aisogai@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp
〈専門〉セルロース化学、多糖化学、
製紙化学
〈趣味〉自転車、絵画

イパー化等を検討してきた。TEMPO 酸化では、水系媒体で触媒量の TEMPO と酸化剤により、セルロースあるいはキチンナノフィブリルの表面に露出しているほぼ全ての C6 位の一級水酸基を選択的にカルボキシル基に変換できるのが特徴である(図 1)。結晶内部には酸化は進まないため、元の天然構造多糖の高結晶性を維持し、フィブリル表面にのみ高密度でマイナス荷電を生成させることができる。従って、このフィブリル間の荷電反発および浸透圧効果により、水中で軽微な解繊処理することで完全ナノ分散が可能となる。本方法により、木材セルロースから、幅約 4nm の均一幅で長さ数ミクロンの高アスペクト比、結晶化度約 75% の TEMPO 酸化セルロースナノファイバーが得られる(図 2A)。同様に、 α -キチンからは TEMPO 酸化キチンナノウィスカーが得られ(図 2B)、TEMPO 酸化によるナノ分散メカニズムに基づいて、逆に表面にプラス荷電を生成させることにより、解繊処理のみで β -キチンのナノフィブリル分散が可能となる(図 2C)。

図 2 バイオ系ナノファイバーの透過電子顕微鏡写真。
A: TEMPO 酸化セルロースナノファイバー、
B: TEMPO 酸化 α -キチンナノウィスカー、
C: 弱酸性下での解繊処理による β -キチンナノファイバー

TEMPO 酸化ナノファイバー製造用のセルロース原料としては、漂白木材クラフトパルプが適している。製紙産業では確立している木材チップのクラフトパルプ化-非塩素系漂白法によるセルロースの単離精製プロセスは、木材から効率的に、しかもバイオマスエネルギーと薬品回収再利用が可能で、環境対応型のシステムである。植林した森林バイオマスあるいは廃材を原料としてセルロースを取り出して様々な材料として使用することで炭素をストックし、伐採後には植林のサイクルを繰り返すことにより、大気中の二酸化炭素の削減に寄与することになる。成長した木をそのまま放置しておくことは、二酸化炭素の削減にはならない。また、非木材原料や多くの農産廃棄物、古紙からもセルロースは得られるので、それらも資源となり得る。しかし、その場合にはプロセス全体として環境負荷の程度を定量的に評価する必要がある。

木材セルロースの TEMPO 酸化プロセスについても、得られる TEMPO 酸化セルロースの特性制御だけではなく、TEMPO 酸化反応の効率向上、TEMPO の回収再利用システム、単離精製プロセスでの排液処理、洗浄効率向上等の検討が不可欠である。TEMPO 酸化セルロース調製における副次的ではあるが極めて重要な特性は、酸化反応中にセルロースがナノファイバー化することなく、酸化後でも元の木材セルロース繊維の形状を維持している点である。従って、ろ過洗浄によって容易に精製 TEMPO 酸化セルロースと反応液を分離できる。TEMPO 酸化セルロースは圧搾して高固形分濃度で保存あるいは輸送でき、一方、TEMPO 等の反応薬品を含む洗浄液は分離回収できる。

図 3 TEMPO 酸化セルロースナノファイバーから得られる透明フィルムとその表面の AFM 画像

4. TEMPO 酸化セルロースナノファイバーの応用展開

TEMPO 酸化セルロースを水中で軽微な解繊処理することにより、完全ナノ分散した透明なゲルが得られる(図 2A の差込写真)。この水分散液を単独あるいはバイオマスプラスチック上にキャスト乾燥させることにより、透明なフィルムが得られる(図 3)。それらの引張強度は数百 MPa、弾性率は数 GPa に達し、優れた酸素バリア性、低線熱膨張率を示す。これらの特性は、フィルムの構成要素である TEMPO 酸化セルロースナノファイバーの高結晶性、超極細均一幅、完全ナノ分散、高アスペクト比によって発現する。これらの特質を生かした材料設計により、環境適合性のある新規高機能包装部材や電子材料、各種産業用材料、ヘルスケア分野など、新規バイオ系ナノファイバーとして先端高機能分野への応用展開が可能となる。

参考文献

- 1) T. Saito, A. Isogai, *Biomacromolecules*, **5**, 1983(2004).
- 2) T. Saito, et al., *Biomacromolecules*, **7**, 1687(2006).
- 3) T. Saito, et al., *Biomacromolecules*, **8**, 2492(2007).
- 4) Y. Fan, et al., *Biomacromolecules*, **9**, 192(2008).
- 5) Y. Fan, et al., *Biomacromolecules*, **9**, 1919(2008).
- 6) H. Fukuzumi, et al., *Biomacromolecules*, **10**, 162(2009).