

植物由来のセルロースナノ材料に関する研究

次世代開拓研究ユニット 阿部 賢太郎



1) 研究内容の要約

本研究では、植物が本来有しているナノサイズの構造体であるセルロースマイクロフィブリル（セルロースナノファイバー）の様々な特性解析を進めながら、植物由来の新規ナノ材料の開発を行い、また同時に植物自身の性質、とくに樹木細胞壁の構造および物性について理解を深めることを目的としている。材料開発についてはアルカリ処理によるセルロースナノファイバーのゲル化挙動に着目し、結晶性ハイドロゲルや高強度ナノペーパーの開発およびその特性に関する研究を行っている。また、樹木の支持機構を解明するため、ナノファイバゲルを用いて樹木細胞壁の人工創製に取り組み、細胞壁におけるリグニン沈着（木化）の役割について詳細な検討を行っている。

The present study aims to encourage the development and utilization of plant resources featuring “cellulose nanofiber”. Especially, this study has focused on the preparation and characterization of the hydrogels based on the cellulose nanofibers. For this purpose, the main research contents include the following (1) performance evaluation of the cellulose nanofibers isolated various plant sources and (2) development and characterization of new crystalline hydrogels and high-strength nanopapers based on cellulose nanofibers. At the same time, this study tackled the artificial synthesis of wood cell wall based on the nanofiber gel for deeply understanding of the supporting mechanism of trees.

2) 全体計画

植物細胞壁は繊維幅わずか 4-20nm のセルロースマイクロフィブリルと呼ばれる結晶性ナノファイバーを骨格に持つ（図1）。セルロースナノファイバーはその結晶構造により鋼鉄の5倍の強度かつガラスの1/50以下の線熱膨張という非常に優れた力学的性質を有する。資源の豊富さ、高い物性そしてナノファイバー形状といった利点から、セルロースナノファイバーは複合材料の補強材やフィルター等の幅広い分野での応用が期待されている。本研究では様々な植物資源から単離したセルロースナノファイバーの基本的性質を把握す

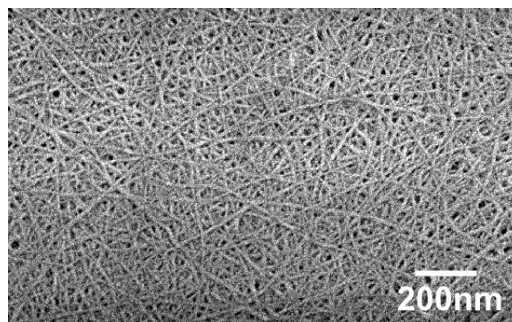
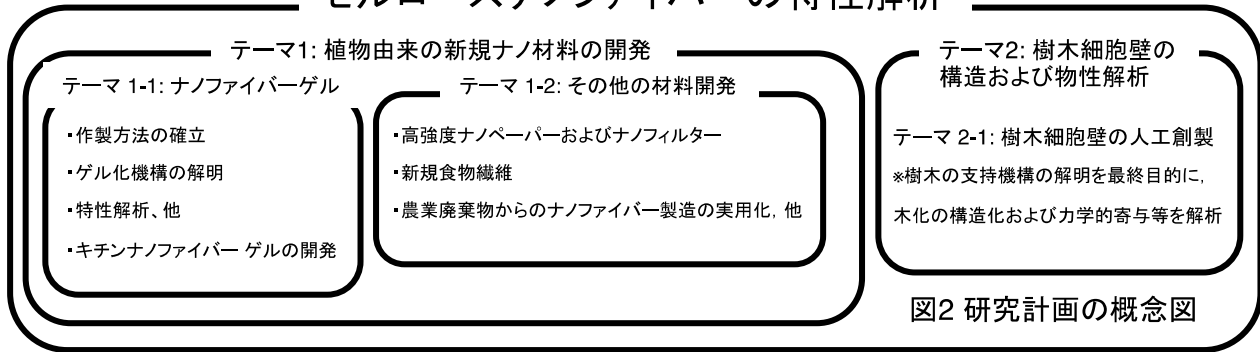


図1. 木材から単離した幅15nmのセルロースナノファイバー

るとともに、ナノファイバーの特性を活かした材料開発として新規結晶性ハイドロゲルやその他のセルロースナノ材料の作製および特性解析を行う。同時に、樹木の骨格物質であるセルロースナノファイバーを用いた樹木細胞壁の人工創製および構造・物性解析により、最終的には樹木の支持機構の解明を目指す。研究計画の概念図を図2に示し、各テーマの詳細を以下に示す。

セルロースナノファイバーの特性解析



テーマ 1: 植物由来の新規ナノ材料の開発

テーマ 1-1: セルロースナノファイバーゲルの作製および特性解析

セルロースナノファイバーの特性を調べる過程で、アルカリ水溶液中で凝集しハイドロゲルを形成することが最近明らかとなった。本テーマではこの特性に着目しゲル作製法の確立、ゲル化機構およびその特性を明らかにすることを目的とする。通常、高分子ゲルを作製する際には、高分子を適切な溶剤中に溶解させなければならない。しかし、セルロースナノファイバーのゲル作製にはそのような行程は必要なく、水中で容易にゲル化させることが出来る。溶解の必要がないため、得られるゲルは結晶性ナノファイバーを骨格としており、これまでの高分子ゲルとは全く異なる構造および特性を有すると考えられる。しかしながら、このゲル化現象は最近確認されたばかりで、その詳細な特性は明らかになっていない。そこで、ナノファイバーの新しい用途展開につなげるため、従来高分子ゲルとは作製法が全く異なるナノファイバーゲルの特異性について詳細に調べる必要がある。

まずは、ゲル化機構の解明によってセルロースナノファイバーの新しい特性、特にアルカリ処理による影響について十分に把握する。その上で、得られたナノファイバーゲルの性質を活かした用途先を模索する。そのためにはゲルの基本特性を調べるだけでなく、さらなる高機能化を行い幅広い分野で活用される新規材料を開発することが目標である。

現在、様々な高分子ゲルが利用されている。高分子ゲルは医療分野や薬事分野で積極的に研究が行われており、豊富に存在するセルロースで簡便に作製できるこのゲルはその分野への応用が大きく期待される。さらに結晶性ナノファイバー骨格に由来する特異な性質（高い力学特性等）を明らかにすることで従来の高分子ゲルの用途を越える領域での利用も可能となる。

テーマ 1-2: セルロースナノファイバーのその他の応用展開

現在、セルロースナノファイバーは主にプラスチック等の補強繊維として利用ための研究が行われている。しかしながら、優れた特性を有するセルロースナノファイバーがあらゆる植物資源から容易に単離できるようになった現在、その用途を補強繊維のみに限定する必要はない。本来、セルロースは古くから紙、衣服またはセルロース誘導体として様々な領域で利用されてきた。しかし、セルロースの新しい形態の一つであるセルロースナノファイバーはこれまで単離が非常に困難であったため、その基本特性は十分に把握されておらず用途が限定されていた。今後さらなる用途展開を進めるためには、上記の新規ハイドロゲル以外にも高様々な新規材料を開発し、セルロースナノファイバーの新しい特性を明らかにする必要がある。具体的には高強度紙および高性能ナノフィルターの開発を行う。

セルロースナノファイバーは木材等主要な植物資源からだけではなく、稲わらやポテトパルプ（デンプンの搾りかす）といった農業・食品副産物などこれまで廃棄されてきた植物資源からも単離可能である。テ

マ1に示したナノファイバーゲルを含め、セルロースナノファイバーの単離法および新規ナノファイバー材料の特性を広く公表することにより、それら廃棄資源にも一定の価値を付加し、最大のバイオマス資源である植物をより一層活用することが可能となる。

テーマ 2: 樹木細胞壁の構造および物性解析

テーマ 2-1: 樹木細胞壁の人工創製

セルロースナノファイバーの応用研究だけではなく、それを骨格とする植物自身の基本的性質の理解を目指す。具体的には、樹木の支持機構の解明を最終目的とする。最大で 100m を越え風雪に耐えながら直立する樹木の体は、緻密な階層構造によって支えられている。中でも樹木細胞壁は、セルロースマイクロフィブリルと呼ばれる剛直な骨格の内部にリグニンと呼ばれるマトリックス物質を堆積させること（木化）によって強固なナノ複合体構造を形成している。それゆえ、樹木細胞壁内においてリグニンがどのように構造化し、またリグニンの堆積が細胞壁に及ぼす力学的寄与について深く理解することが樹木の支持機能を解明する上で重要になる。

そこで本テーマでは、まず実際の木化現象を再現し樹木細胞壁の人工的構築を行う。その際に用いるリグニン沈着前の植物細胞壁モデルが上記で作製されているセルロースナノファイバーゲルである。リグニンの沈着・重合は水中で行われるが、セルロースナノファイバーが水中で分散せずスキャフォールドとして活用されるためには上記ゲル化が最適であると考えられる。このように植物細胞壁モデル基板上へ人工木化を行った例は過去になく、本実験結果は樹木の生態解明において重要な役割を果たすと考えられる。作製方法の確立した後、この人工細胞壁の構造および物性の解析を予定している。

3) 平成 24 年度の成果

これまで植物由来のセルロースナノファイバーから作製される結晶性ハイドロゲルの特性解析を行ってきた。本ゲルはナノファイバーの結晶構造を利用して作製された新規ゲルであり、その結晶性骨格により優れた引張特性を示す。このような線形の結晶性ナノファイバーは自然界にセルロース以外にも存在する。それがカニ殻や昆虫の外骨格に存在するキチンである。キチンはセルロースに次いで豊富に存在する天然の結晶性高分子である。またキチンは C2 位のアセトアミド基を脱アセチル化することにより変換されたキトサンは抗菌性および生体適合性等の利点により神経再生や皮膚再生など再生医療素材として応用研究が進められている材料である。その際にキトサンからハイドロゲルを作製する必要があるが、キトサン由来のゲル強度は小さい。そこで本研究では表面をキトサン化したキチンナノファイバーを用いて高強度ゲルを作製することにより医療分野への医療分野での用途利用を目指す。

天然キチンの結晶形は α キチンおよび β キチンの2種類が存在し、そのうち β キチンがセルロースと同様に平行鎖構造を有する。そこでセルロースと同様に水酸化ナトリウム水溶液に浸漬することにより β キチンナノファイバーから容易に安定なゲルが得られた(図3)。ただし、ゲル化するために必要な NaOH 濃度は 35wt% 以上であり、セルロースゲルより高い。また、調整温度を制御することにより、表面のみキトサン化されたゲルおよび完全にキトサン化されたナノファイバーゲルを作製することが可能となる。これらのゲルは結晶性のナノ骨格を有するため優れた引張り特性を示した。



図3 キチンナノファイバー由来の結晶性ゲル

また新規材料開発以外の研究として、樹木細胞壁モデルの創製および樹木の立ち上がり機構の解明を進め

る。そのためのモデル材料として、樹木細胞壁の人工創製を試みた。上記セルロースナノファイバーゲルを基板とし、その内部に人工リグニンを合成させることにより実際の木化を再現した。

木材由来セルロースナノファイバーから作製したゲルを、基質溶液（コニフェリルアルコール）に十分に浸漬させたのち、ペルオキシダーゼと反応させることで基板内のリグニン合成を行った。この工程を繰り返し行った結果、セルロース表面に多数のリグニンが沈着している様子が観察された（図4）。しかしながら、リグニンの3次元ネットワークを形成するには至っていない。

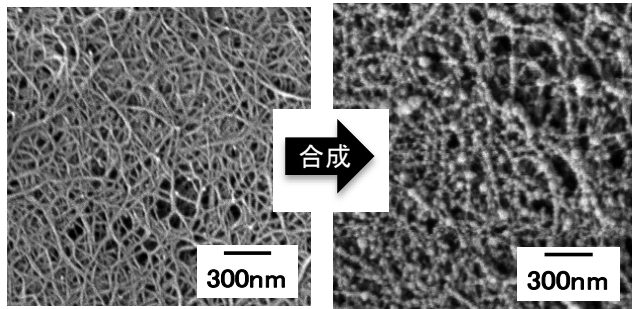


図4 人工リグニン合成前後のナノファイバーゲル

4) 平成 25 年度の計画

テーマ 1-1: 配向ナノファイバーゲルの作製

アスペクト比の小さいナノウィスカーの配向は報告されているが、アスペクト比 100 以上のナノファイバーを効率良く配向させる技術はいまだ報告されていない。そこで次年度は、高濃度ナノファイバー懸濁液を NaOH 水溶液中に高速射出することにより配向ナノファイバーゲルの製造を目指す。配向ナノファイバーの作製により、これまで困難であったセルロースナノファイバーの繊維方向物性（弾性率および強度）の測定が可能になるとともに、ナノファイバー紡糸技術の確立につながる。

テーマ 1-2: 異なる結晶形を有するセルロースナノファイバーの作製

天然セルロースの結晶形は I 型のみであるが、様々な前処理により結晶変態することが知られている。また、結晶変態に伴い物理的性質の変化も報告されている。そこで、セルロースナノファイバー自身の性質変化を目的に前処理の検討を行い、結晶形の異なるナノファイバーを製造する。具体的には NaOH 処理によるセルロース II 型ナノファイバーおよびアンモニウム処理による III 型ナノファイバーを作製し、性質の変化を調査する。

テーマ 2: 続.木材細胞壁の人工創製および特性解析

平成 24 年度に行った樹木細胞壁の人工創製を精力的に進める予定である。樹木の細胞壁はセルロース（ミクロフィブリル）、ヘミセルロース（グルコマンナン・キシラン）、リグニンの複雑なネットワークからなる、それゆえ、ナノファイバーゲルにヘミセルロースのネットワークを組み合わせることにより、一層緻密な構築することが必須となる。セルロース・ヘミセルロースの複合ゲル基板を用い、より複雑なネットワーク構造を有するリグニン合成を目指す。また使用するモノリグノールの種類および濃度の検討も同時に行う。完全に木化したゲルの構造および物性を調べることにより、樹脂細胞壁中におけるリグニンの構造化プロセスおよびリグニン沈着（木化）による物性の寄与について考察する。

研究成果

(1) 論文, 著書

1. Abe K, Yano H, “Cellulose nanofiber-based hydrogels with high mechanical strength”, *Cellulose* 19 (6), 1907-1912, 2012. (査読有り)
2. Chiku S, Abe K, Nakatsubo F, Yano H, “Surface modification of the cellulose nanofiber extracted from wood powder”, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan* 37, 189-192, 2012. (査読有り)

(2) 国際会議における発表

1. Abe K, Yano H, “Cellulose nanofiber-based hydrogels with high mechanical strength”, 3rd International Cellulose Conference, Sapporo, October 10-12, 2012. (ポスター, 査読無し)
2. Abe K, Nakatsubo F, Yano H, “High-strength cellulose nanocomposite based on fibrillated chemi-thermomechanical pulp”, 11th Pacific Rim Bio-based Composites Symposium, Shizuoka, November 27-30, 2012. (ポスター, 査読無し)

(3) 特許等

該当無し

(4) 外部資金の獲得状況

1. (独)日本学術振興会 科学研究費補助金 若手研究 B(23780185), 4,550 千円, 代表者, 平成 23 年 4 月-平成 25 年度 3 月 “セルロースナノファイバーからなる結晶性ハイドロゲルの特性解析と高機能化”
2. 京大大学生存圏研究所, 萌芽研究, 450 千円, 代表者, 平成 24 年 4 月-平成 25 年 3 月, “樹木細胞壁の人工創製: 樹木はどうやって立っているのか?”

(5) 受賞

該当無し

(6) その他