

「二酸化炭素資源化を目指した植物の物質生産力強化と  
生産物活用のための基盤技術の創出」  
平成 25 年度採択研究代表者

H26 年度  
実績報告書

磯貝 明

東京大学 大学院農学生命科学研究科  
教授

新規セルロース系ナノ素材の表面構造および集積構造制御による  
炭素マテリアルストリームの創成

## § 1. 研究実施体制

### (1) 「磯貝」グループ

- ① 研究代表者：磯貝 明（東京大学大学院農学生命科学研究科、教授）
- ② 研究項目
  - ・ 表面疎水化 TEMPO 酸化セルロースナノファイバー（TOCN）の調製と構造解析
  - ・ TEMPO 酸化セルロースおよび TOCN の分子量／分子量分布解析
  - ・ TEMPO 酸化セルロースの乾燥によるナノ分散化性の向上
  - ・ TOCN エアロゲルの調製と特性および構造解析
  - ・ TOCN とナノクレイあるいは高分子との複合化による新規物性発現機構の解明

### (2) 「杉山」グループ

- ① 主たる共同研究者：杉山 淳司（京都大学生存圏研究所、教授）
- ② 研究項目
  - ・ セルロースマイクロフィブリルの形成機構の解明
  - ・ セルロースマイクロフィブリルの周期的欠陥構造の解析

### (3) 「西野」グループ

- ① 主たる共同研究者：西野 孝（神戸大学大学院工学研究科、教授）
- ② 研究項目
  - ・ TOCN-コラーゲン複合体エアロゲルの創製と細胞足場材料への展開
  - ・ セルロース系ナノ複合材料の構造設計，調製および物性解析と応用展開

- ・有機－無機複合化，有機－有機複合化による TOCN 含有ナノ複合材料の設計
- ・各種 TOCN ナノ複合体の機械物性・熱および光学特性解析および評価

## § 2. 研究実施の概要

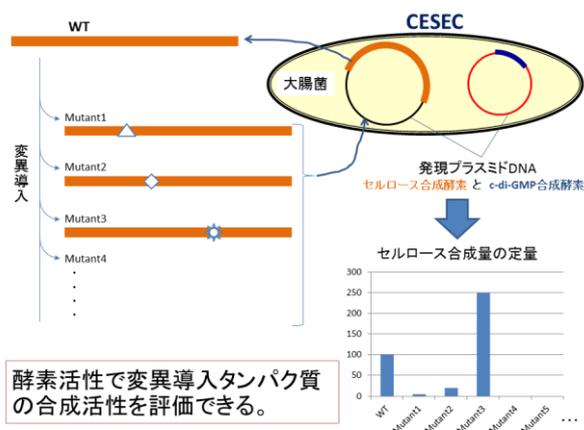
TEMPO 酸化セルロースナノファイバー (TOCN) は、その表面に高密度で規則的にカルボキシル基の Na 塩が存在する特異的ナノ構造によって、水中での完全ナノ分散化が達成できる。一方、その表面カルボキシル基の対イオンをアルキルアンモニウム塩に変換することで、効率的に TOCN の疎水化が達成できることが明らかになった。その結果、表面疎水化 TOCN を疎水性の基材にナノ複合化することが可能となった。

また、TOCN の特性を支配する基本的因子である分子量および分子量測定法を確立し、TEMPO 酸化反応条件、水中解繊処理条件により顕著な低分子化挙動と共にその制御方法を明確化することができた。

TEMPO 酸化セルロースは未乾燥状態で保存しておけば、水中解繊処理によって完全ナノ分散化した TOCN が得られる。しかし、絶乾状態では、もはや水中ナノ分散化が困難であった。しかし、TEMPO 酸化後に還元処理を組み合わせることで、絶乾状態からも水中完全ナノ分散化可能であることを見出し、その機構を解明した。

TOCN を含む新規バイオ系ナノ材料の調製と特性解析としては、超低密度、透明、高強度、超低熱伝導率の TOCN エアロゲル、ポリ乳酸との複合化、ポリアクリルアミドとの複合化、ナノクレイとの複合化、アルキルケテンダイマーとの複合化等を検討し、TOCN の特性を生かした優れた物性の発現が確認できた。

大腸菌を使って、組換え体セルロース合成酵素にセルロースを合成させる実験系「CESEC」を使い、セルロース合成酵素の点変異体の合成活性の分析を行った。その結果、重要なアミノ酸残基を失活させるような変異を入れた場合、その合成活性が劇的に落ちることを確認した。得られた結果の考察から、結晶化過程が、大変複雑なタンパク質内ネットワークによっていることを示した。



セルロースマイクロファイブリングは、酸や酵素加水分解の過程で、重合度が急激に 200 程度にまでレベルオフし、微結晶化することが知られている。様々なセルロース原料を精査したところ、その要因が試料の乾燥履歴と密接に関連することを見だし、より高分子量・高アスペクト比のセルロースナノファイバーを調製するひとつの可能性を見出すことができた。

TOCN を出発として、新規高機能ナノ複合材料設計を進めた。具体的な事例としては、TOCN-コラーゲン複合化医療材料への展開を目的として、TOCN にコラーゲンを複合化したフィルムおよびエアロゲルを作製し、構造と物性を評価し、さらに、細胞の接着性、増殖性を評価することで足場材料への応用について検討を行った。コラーゲンと TOCN を組み合わせたエアロゲルは三次元足場材料として応用可能であることが示された。

代表的な原著論文としては以下の通り。

1) Yuri Kobayashi, Tsuguyuki Saito, Akira Isogai, “Liquid-crystalline nanocellulose aerogels for high-performance heat insulators with optical transparency and mechanical toughness”, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 53(39), pp. 10253-10544, 2014: 10.1002/anie.201405123

2) Satoshi Takaichi, Tsuguyuki Saito, Reina Tanaka, Akira Isogai, “Improvement of nanodispersibility of oven-dried TEMPO-oxidized celluloses in water”, *Cellulose*, vol. 21, pp. 4093-4103, 2014, DOI: 10.1007/s10570-014-0444-7

3) Ryoya Hiraoki, Yuko Ono, Tsuguyuki Saito, Akira Isogai, “Molecular mass and molecular-mass distribution of TEMPO-oxidized celluloses and TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils”, *Biomacromolecules*, vol. 16(2), pp. 675-681, 2015, DOI: 10.1021/bm501857c