

「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

H28 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
 - ・植物セルロースの分子量分布解析と針葉樹セルロースの分岐構造解析
 - ・セルロースナノファイバーの荷電反発と立体斥力によるナノ分散機構の解析
 - ・セルロースナノファイバーと基材高分子間での界面制御機構の解析
 - ・TEMPO 酸化セルロースナノファイバーの耐熱性向上の検討
 - ・セルロースナノファイバーの対イオンの二価、三価金属イオンへの交換と消臭機能発現

(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
 - ・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
 - ・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

- ・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
- ・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

§ 2. 研究実施の概要

各種セルロース試料をエチレンジアミンに浸漬前処理することで、SEC-MALLS 法で重量平均および数平均分子量、多分散度等の知見が得られた。針葉樹セルロース以外は、全て他の直鎖状の天然および合成高分子と同様ランダムコイル状で溶解している。一方、針葉樹セルロースは分岐構造であることを示していた。この要因についてさらに検討を進めている。また、セルロースナノファイバーの水中でのナノ分散機構を、荷電反発作用と立体斥力の観点から検討した。その結果、荷電反発によってナノ分散化している TOCN については、塩や pH の影響を大きく受けて不安定化(ゲル化等)してしまうのに対し、立体斥力で分散している柿中のセルロースナノファイバーは水中で安定に分散状態を維持していることが判明した。

三酢酸セルロースを基材とし、TEMPO 酸化セルロースナノファイバー(TOCN)表面のカルボキシ基に分子量の異なる PEG アミンをイオン結合でグラフト化し、複合化フィルムを調製して光学、熱的および力学物性を検討した。その結果、PEG の分子量の増加に伴って界面での応力伝達によって、靱性が発現することが明らかになった。この PEG アミン塩化した TOCN を加熱過程で脱水-アミド基への変換させることによって熱分解開始温度を上昇させ、熱安定性を向上させる効果を見出した。

調製条件を検討することにより、水中でナノ分散化した TOCN-M 分散液を得ることができた(M は二価あるいは三価の金属イオン)。対イオン交換する金属イオンとしては、銀、銅、亜鉛、カルシウム、コバルト、アルミニウムを検討した。得られた TOCN-Ag、TOCN-Cu をろ紙に含浸-乾燥させ、悪臭の要因となる硫化水素、メチルメルカプタンの吸収-脱臭機能を評価した。その結果、極めて効率的な消臭機能を示した。

天然セルロースマイクロフィブリル構造形成とヘミセルロースとの関係を検討した。また、セルロース合成系についても、天然活性の再構成へ向けた取り組みを継続して行った。その結果、ヘミセルロース存在下でセルロース由来と考えられ生成物が観察され、ヘミセルロースが合成直後のセルロースの高次構造に影響を及ぼすことが示された。また、合成反応依存的なライブ観察方法を構築した。その結果、セルロース合成酵素複合体の直線状集合が天然構造形成の必要条件として示された。

ポプラの未乾燥試料からホロセルロースを作製し、脱ヘミセルロース処理してセルロースを精製した。それらの試料と、それらの希酸加水分解物を TEMPO 酸化し、SEC-MALLS に供して重合度を測定した。その結果、希酸加水分解後の TEMPO 酸化物のナノファイバー長は、明らかに分子量よりも大きな値を示した。これは、ナノファイバー内において、非晶領域が分子軸方向にそろって存在しているわけではないということを示している。また、セルロース精製過程において、脱ヘミセルロース処理後のオーブンドライ処理が、セルロースの周期的非晶領域生成の致命的な原因となっていることが示された。これは、ヘミセルロースが除去されたことにより、乾燥時に CMF 間の水素結合が形成され(角質化)、結晶に無理な力が加わり、非晶領域が生成したと考えられる。

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、無機ナノファイラーの一種であるモンモリロナイト(MMT)をファイラーとして用い TOCN をマトリックスとした TOCN/MMT ナノ複合材料の創製を試みた。さらに、複合材料の界面を通した応力伝達機

構の観点から、セルロースナノファイバーの構造と、充てん材としての補強効果の関係について X 線回折法を利用した検討を行った。解析の結果、複合材料中でナノ分散した MMT と TOCN の間で効率的に応力が伝達されたことが明らかとなった。

代表的な原著論文は以下の通り。

1) Shi-jing Sun, Yoshiki Horikawa, Masahisa Wada, Junji Sugiyama, Tomoya Imai, “Site-directed mutagenesis of bacterial cellulose synthase highlights sulfurarene interaction as key to catalysis”, Carbohydrate Research, Vol. 434, No. 3, pp. 99-106 (2016)., DOI: 10.1016/j.carres.2016.08.009

2) Nathalie Lavoine, Julien Bras, Tsuguyuki Saito and Akira Isogai, “Improvement of the thermal stability of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils by heat-induced conversion of ionic bonds to amide bonds”, Macromolecular Rapid Communications, Vol. 37, pp. 1033-1039 (2016), DOI: 10.1002/marc.201600186

3) Atsushi Sone, Tsuguyuki Saito, Akira Isogai, “Preparation of aqueous dispersions of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils with various metal counterions, and their super deodorant performances”, ACS Macro Letters, Vol. 10, pp. 10689-10697 (2016), DOI: 10.1021/acsmacrolett.6b00786