

「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

H29 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
 - ・TEMPO 酸化セルロースナノファイバー(TOCN)のナノ構造および長さ分布解析
 - ・TOCN 複合化物の調製と構造および物性解析
 - ・TOCN の配向制御によるフィルムの物性解析
 - ・セルロースマイクロフィブリルの表面剥離による固体セルロースのコンフォメーション解析
 - ・TEMPO 酸化セルロースナノクリスタル(TO-CNC)の調製とナノ構造解析
 - ・針葉樹セルロースの分岐構造の証明と構造解析

(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生合成機構解析
 - ・セルロースマイクロフィブリル中の周期的欠陥構造の解析と無欠陥化の検討

(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
 - ・銀ナノワイヤ充てん TOCN 複合材料の作製と熱伝導性評価

- TOCN/MMT 複合材料の X 線回折による応力伝達解析
- 種々の表面物性の TOCN クライオゲルを利用したリパーゼの油吸収分解能評価

§ 2. 研究実施の概要

TEMPO 酸化セルロースナノファイバー (TOCN) の構造解析手法としてこれまでの結果をまとめ、レオロジー特性、電子顕微鏡画像、X線回折、濁度等から総合的に評価する方法を確立した。TOCN の集積制御関連の研究では、TOCN フィルム形成の際に、TOCN の自己組織化挙動を利用して液晶状に配向させた状態と、TOCN をランダム配向させた状態でキャストフィルムを作製したところ、それらの密度、強度、酸素透過度、電気伝導度が大きく変化し、これらの物性を制御可能であることを見出した。TOCN と液晶用光学フィルムや海水の真水化用中空糸として用いられている三酢酸セルロースの複合化、TOCN と触媒機能のある酸化亜鉛ナノ粒子との複合化を検討し、TOCN による優れたナノ複合化効果が発現するとともに、新たな機能性複合材料としての可能性が示された。三酢酸セルロースと TOCN の複合化では、TOCN 表面のポリエチレングリーコール鎖の長さや導入密度が物性を左右した。これまで用いてきた長さが 500 nm 以上の長い TOCN に対して、TEMPO 酸化セルロースの水中での解繊度を上げることにより、新たに針状で長さが 200 nm 程度の短い、TEMPO 酸化セルロースナノクリスタル (TO-CNC) の調製方法を見出した。既存のセルロースナノクリスタルは濃硫酸を用い、収率も 40%程度と低い等の課題があるので、TO-CNC は新たなナノセルロース素材として期待できる。また、関連基礎研究成果として、結晶性セルロースマイクロフィブリル表面のセルロース分子のコンフォメーション解析、木材セルロース試料の乾燥条件が希酸加水分解処理後の分子量分布による影響からセルロースマイクロフィブリルの長さ方向に周期的に存在する非晶領域の形成機構に関する知見、および針葉樹セルロースの分岐構造の定量的評価と安定性の解析などセルロースの基礎科学に関連して新たな知見を得ることができた。

木材由来のセルロースで欠陥構造のマイクロフィブリル内分布を評価するために、TEMPO 酸化後の解繊処理で得た TOCN の電顕観察を行った。TOCN の電子顕微鏡写真から欠陥構造の局在を検討することができる。しかし、欠陥構造の局在を支持する積極的な証拠は得られず、欠陥構造はマイクロフィブリル上で分散して存在する可能性がある。また、セルロースマイクロフィブリル合成活性を試験管内に再構成する基礎研究も継続して行ったが、非天然構造セルロース II の合成しかできない状況が続いているため、小角 X 線散乱により試験管内合成反応のその場測定を行った。その結果、反応初期においては大きな凝集の形成に先立ち小さな集合体の形成が認められ、この初期構造に対する構造制御がセルロース合成酵素のマイクロフィブリル形成機構再構成の重要なカギとなることが示唆された。

TOCN を利用した複合材料の作製においては、銀ナノワイヤを充てんした TOCN 複合材料の高熱伝導率化やモンモリロナイト (MMT) を充てん剤にした TOCN 複合材料の補強効果の X 線的解析に取り組んだ。また、TOCN を充てんした複合材料においては、低環境負荷の PMMA エマルジョンの表面電荷を制御し、種々の複合材料を作製し、力学物性を評価した。銀ナノワイヤ充てん TOCN 複合材料では、ナノワイヤの配列により複合材料の面内方向の高い熱伝導率を達成した。また、TOCN/MMT 複合材料では、TOCN と MMT の界面相互作用が、その補強効果に大きく影響していることを応力負荷下での X 線回折測定により明らかにした。また、リパーゼ内包各種 TOCN クライオゲルを利用した油吸収分解材としての機能評価にも取り組んだ。

代表的な原著論文

1. Yuko Ono, Shuji Fujisawa, Tsuguyuki Saito, Akira Isogai, “Branched structures of softwood celluloses. Proof based on size-exclusion chromatography and multi-angle laser-light scattering”, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington D.C., Vol. 1251, pp. 151-169 (2017), DOI: 10.1021/bk-2017-1251.ch008
2. Ryunosuke Funahashi, Yusuke Okita, Hiromasa Hondo, Mengchen Zhao, Tsuguyuki Saito, Akira Isogai, “Different conformations of surface cellulose molecules in native cellulose microfibrils revealed by layer-by-layer peeling”, Biomacromolecules, Vol. 18, pp. 3687-3694 (2017), DOI: 10.1021/acs.biomac.7b01173
3. Yaxin Zhou, Tsuguyuki Saito, Lennart Bergstöm, Akira Isogai, “Acid-free preparation of cellulose nanocrystals by TEMPO oxidation and subsequent cavitation”, Biomacromolecules, Vol. 19, pp. 633-639 (2018), DOI: 10.1021/acs.biomac.7b01730