

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

H25 年度
実績報告

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
- ・TOCN の対イオン交換による生分解性の制御とその機構解析
- ・各種ホロセルロースの TEMPO 触媒酸化と TOCN の構造解析
- ・TEMPO 酸化セルロースおよび TOCN の分子量/分子量分布解析
- ・希薄 TOCN/水分散液のせん断粘度からの TOCN の長さ評価方法の検討

(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分析

(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
- ・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 セルロースセルロースナノファイバー (TOCN) は、製紙用木材漂白クラフトパルプの TEMPO 触媒酸化前処理で得られる繊維状の TEMPO 酸化セルロースを、水中で軽微な解繊処理することで得られる。TOCN は 3nm と超極細均一幅で、高アスペクト比、高結晶性を有している新規バイオ系ナノ素材であり、その特有の表面ナノ構造と自己組織化挙動を活かすことによって、豊富な木質バイオマス由来の TOCN を先端材料に利用するため、理学－農学－工学融合型の体制で研究プロジェクトを開始した。このように TOCN による森林から先端産業への新たな炭素マテリアルストリームを創成し、材料として CO₂ 由来のセルロースを蓄積することで、世界の共通課題である低炭素・循環型社会システムの構築と関連する科学技術の新展開をめざしている。初年度は、グループ全体の協働体制と各グループの役割分担を明確化するとともに、以下の研究結果を得た。

セルロース原料を TEMPO 触媒酸化処理し、得られた TEMPO 酸化セルロースを水中解繊処理して TOCN が得られるが、それぞれのプロセスで分子量低下が起り、関連して得られる TOCN の長さが減少する。各プロセスで酸化セルロースの分子量および分子量分布を正確に求めることは、のちのナノ複合材料の特性に大きく影響する。TEMPO 酸化セルロース、TOCN には、「セルロース分子」と「カルボキシル基を有する酸化セルロース分子」が混在している。そこで、酸化セルロース分子中のカルボキシル基をメチルエステル化することにより、両分子を同一の溶媒に溶解させ、光散乱法によって分子量および分子量分布測定方法を確認した。その結果、酸化反応条件と得られる TEMPO 酸化セルロースの分子量の関係、水中解繊処理時間と得られる TOCN の分子量の関係を明らかにすることができた。また、希薄 TOCN/水分散液のせん断粘度測定から、TOCN の長さを評価する方法を見出した。

セルロースが微小な繊維として合成される仕組みを解明するために、組換え体タンパク質によるセルロース合成酵素の機能解析実験系を構築した。具体的には、セルロース合成に必要とされているタンパク質を大腸菌に発現させ、大腸菌にセルロースを合成させる実験系を構築した。合成された精製セルロースは、高分子量であることを確認したが、天然セルロースとは異なる構造を有していた。一方、未精製の生成物を直接観察すると繊維構造が観察された。この繊維構造を有するセルロースは新規構造を有している可能性が高い。

TEMPO 酸化セルロースナノファイバー (TOCN) を出発素材として、新規高機能ナノ複合材料設計を進めた。具体的には、エレクトロニクス材料や医療材料への展開を目的に、TOCN－銀複合材料、TOCN－コラーゲン複合材料を調製した。得られた TOCN 含有ナノ複合材料の物性や機能発現機構を解析するために、原子間力顕微鏡を用いて TOCN の構造や分散性を評価し、力学物性や熱物性、光透過性などを評価し、構造と物性の相関について解析を行った。

§ 3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

論文詳細情報

1. Satoshi Takaichi, Ryoya Hiraoki, Toru Inamochi and Akira Isogai, “One-step preparation of 2,3,6-tricarboxyl cellulose”, Carbohydrate Polymers, Vol. 110, 499-504 (2014) (DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.03.085) (発行済み)
2. Michiko Shimizu, Tsuguyuki Saito and Akira Isogai, “Bulky quaternary alkylammonium counterions enhance the nanodispersibility of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl-oxidized cellulose in diverse solvents”, Biomacromolecules (in press) (DOI: 10.1021/bm500384d) (未発行)
3. Shuji Fujisawa, Jiaqi Zhang, Tsuguyuki Saito, Tadahisa Iwata and Akira Isogai, “Cellulose nanofibrils as templates for the design of poly(L-lactide)-nucleating surfaces”, Polymer, in press (DOI: 10.1016/j.polymer.2014.04.019) (未発行)

(3-2) 知財出願

- ① 平成 25 年度特許出願件数(国内 3 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 3 件)