

バイオマス系完全分散ナノフィブリルの創製と 環境対応型材料への変換

Preparation of Completely Individualized Nanofibrils
from Biomass, and Their Conversions to
Environmentally Compatible Materials

磯貝 明 (ISOGAI AKIRA)

東京大学・大学院農学生命科学研究科・教授



研究の概要

TEMPO 触媒酸化によるバイオマス素材の完全ナノ分散原理を基盤とし、高結晶化度、超極細幅、高アスペクト比、完全ナノ分散化を可能にするバイオ系ナノフィブリルの調製条件とその基本メカニズムを確立した。得られた新規バイオ系ナノ素材を、環境適合型の先端材料として有効利用するため、領域横断的にバイオ系ナノテクノロジー関連学術分野の基盤創生を進めている。

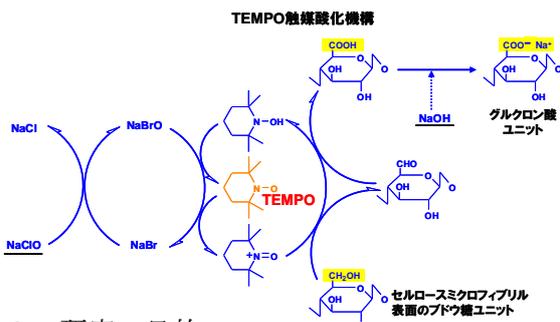
研究分野：バイオ系ナノ材料

科研費の分科・細目：農学・境界農学・環境農学・バイオマス

キーワード：バイオマス， ナノ材料， TEMPO 触媒酸化， セルロース， ナノフィブリル

1. 研究開始当初の背景

循環型社会の構築のためには、再生産可能なバイオマスの量的質的な利用拡大が求められている。これまでの研究成果から、TEMPO (2,2,6,6-テトラメチルピペリジニル-1-オキシラジカル) 触媒酸化 (下反応図) によって得られるセルロース酸化物が、先端ナノ材料に展開できる十分なポテンシャルを有していることを見出した。



2. 研究の目的

本研究では、TEMPO 触媒酸化による荷電反発型のナノ分散原理を基盤とし、セルロース、キチン、フィブリンなど豊富な結晶性バイオマスに適用してダウンサイジングによる完全分散ナノフィブリル化条件の構築と、得られたバイオ系新規ナノ素材のナノ構造、生分解性解析、およびナノ複合化による新規環境適合型材料開発を進める。得られた成果に基づき、エレクトロニクスや医療材料、環境浄化・エネルギー材料など、新規バイオ系ナノ先端材料に利用するための幅広い基礎的

知見の蓄積と科学的解析を進め、バイオマス系ナノテクノロジー関連学術分野の構築を目指す。また、成果の一部は産学連携によって社会に還元していくことを目的とする。さらに、本開発手法をバイオマス関連の固体構造あるいは生合成メカニズムなど、未解決の基礎科学分野への解析手法としての適用も検討する。

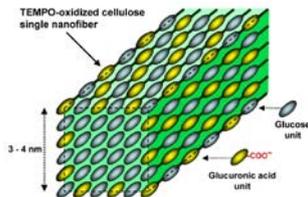
3. 研究の方法

各種セルロース、キチン等の結晶性天然高分子について、条件を変えて TEMPO 触媒酸化処理を行い、酸化生成物の化学構造、固体構造、ナノ分散性、表面特性等を解析し、反応条件との関係を明らかにする。さらに、水中解繊処理によって得られるフィブリルのナノ分散性、ナノ構造、官能基分布について各種分析機器を用いて解析し、バイオ系ナノ素材としての特性評価および課題抽出を行う。また、それらの結果を、元の天然高分子との化学構造、固体構造、生合成機構と関連付けて解析する。TEMPO 酸化物を水中あるいは有機溶剤中でナノ分散させ、ヒドロゲル、エアロゲル、自立フィルム、および他の有機・無機物との複合物を調製し、光学、力学、電気および熱特性を評価することで、バイオ系ナノ材料としての特性を抽出する。また、各種ナノフィブリル素材を分解する酵素の単離、構造解析を行い、生分解機構、生分解スイッチ機能付与を検討する。これらの研究は共同研究者間の連携により横断的に進める。

4. これまでの成果

1) 新規 TEMPO 触媒酸化反応の開発：従来の水系 pH 10 での TEMPO/NaBr/NaClO 酸化では、セルロースの分子量低下が避けられない。そこで、新たに中性～弱酸性条件での TEMPO 触媒酸化反応システムを開発した。その結果、高分子量、高アスペクト比の TEMPO 酸化セルロースナノフィブリルが高収率で得られる。また、塩素系共酸化剤を用いない TEMPO 電解酸化反応によるナノフィブリル調製の最適条件も明らかにし、TEMPO 触媒酸化反応の基礎化学領域を広げることができた。

2) TEMPO 酸化反応の位置選択性：TEMPO 酸化によって各種セルロースに最大量導入される官能基量と、フィブリル幅から計算される表面積との相関、および TEMPO 酸化セルロース表面の剥離処理によって、グルコース/グルクロン酸交互共重合体が得られたことなどから、下図のように、結晶性セルロースマイクロフィブリル表面に交互に露出している C6 位の水酸基のみが TEMPO 触媒酸化反応により、全てカルボキシル基に変換され、表面に高密度でアニオン荷電を有する新規バイオ系ナノフィブリル構造が得られることを明らかにした。



3) 酸化セルロース分解酵素と分解機構：TEMPO 酸化セルロースに含まれるグルクロン酸基をランダムにリアーゼ型で切断する酵素を単離し、アミノ酸配列を決定した。その知見から全ゲノム情報が既知の糸状菌から対応する DNA 部分をコードし、酵母に導入して酵素を大量生産させ、得られた新規酵素の構造、活性部位等の基本特性を明らかにした。この成果は、セルロースの酸化による新規生分解機構の解明・提案に寄与できると考える。

6) ナノフィブリルフィルムの特性解析：各種条件で作製したナノフィブリル自立フィルムの高い酸素バリア性、透明性、高強度を、TEMPO 触媒酸化条件、ナノフィブリルのアスペクト比、荷電反発挙動、シミュレーション解析等により検討した。また、陽電子消滅法分析を用いることで酸素バリア性とフィルムの微小空隙構造の関係を明らかにした。

6) バイオナノフィブリル複合体の構造および特性解析：TEMPO 酸化セルロースナノフィブリルとポリスチレン、無機ナノ粒子等との複合物を作製し、力学特性、光学特性、酸素バリア性、耐熱性等を評価した。ナノフィブリルの高結晶性、高アスペクト比、基材中での高いナノ分散性により、著しい性能向上が見られた。それらの物性を、percolation 理論等に基づいて解析した。

7) ヒドロゲルおよびエアロゲル：荷電反発効果により水中で完全ナノ分散しているバ

イオ系ナノフィブリルの自己組織化特性、液晶構造形成特性を利用し、低濃度でも高弾性率のヒドロゲル、超高比表面積で高剛性のエアロゲル、ナノレベルの交互多層構造のキャストフィルムが得られた。



左から、自己組織化ナノ分散液、99.6%水の高剛性ヒドロゲル、超高比表面積低密度エアロゲル、ガスバリア性の多層状フィルム断面

5. 今後の計画

TEMPO ラジカルの存在比率、セルロースへの吸着量の速度論的な解析など、さらに詳細な TEMPO 触媒酸化機構の検討による本特異的表面化学改質反応の基礎研究領域の拡大し、バイオ素材の構造・生合成機構を解明する。さらに、新規バイオ系ナノフィブリルの触媒担体、各種フィルター、医療部材、ナノ複合材料、環境対応産業用部材、酸素バリア性包装用フィルム等の先端材料としての特性解析、機構解析、生分解挙動の制御手法の確立等を目指した基礎・応用研究を進める。

6. これまでの発表論文等

- 1) H. Fukuzumi, T. Saito, S. Iwamoto, Y. Kumamoto, T. Ohdaira, R. Suzuki, A. Isogai, Pore size determination of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril films by positron annihilation lifetime spectroscopy, *Biomacromolecules*, **12**, 4057–4062 (2011).
- 2) T. Saito, T. Uematsu, S. Kimura, T. Enomae, A. Isogai, Self-aligned integration of native cellulose nanofibrils towards producing diverse bulk materials, *Soft Matter*, **7**, 8804–8809 (2011).
- 3) A. Isogai, T. Saito, H. Fukuzumi, TEMPO-oxidized cellulose nanofibers, *Nanoscale*, **3**, 71–85 (2011).
- 4) Y. Okita, T. Saito, A. Isogai, Entire surface oxidation of various cellulose microfibrils by TEMPO-mediated oxidation, *Biomacromolecules*, **11**, 1696–1700 (2010).
- 5) M. Hirota, K. Furihata, T. Saito, T. Kawada, A. Isogai, Glucose/glucuronic acid alternating copolysaccharide prepared from TEMPO-oxidized native celluloses by surface-peeling, *Angewandte Chemie International Edition*, **49**, 7670–7672 (2010).

ホームページ等

<http://psl.fp.a.u-tokyo.ac.jp/hp/>