

植物は幅数ナノメートルで高結晶性のセルロースマイクロフィブリルを形成し、階層構造により植物体の生命を外的応力や生物アタックから守っています。そのマイクロフィブリルをTEMPO触媒酸化により、新規バイオナノファイバー素材に変換することに成功しました。



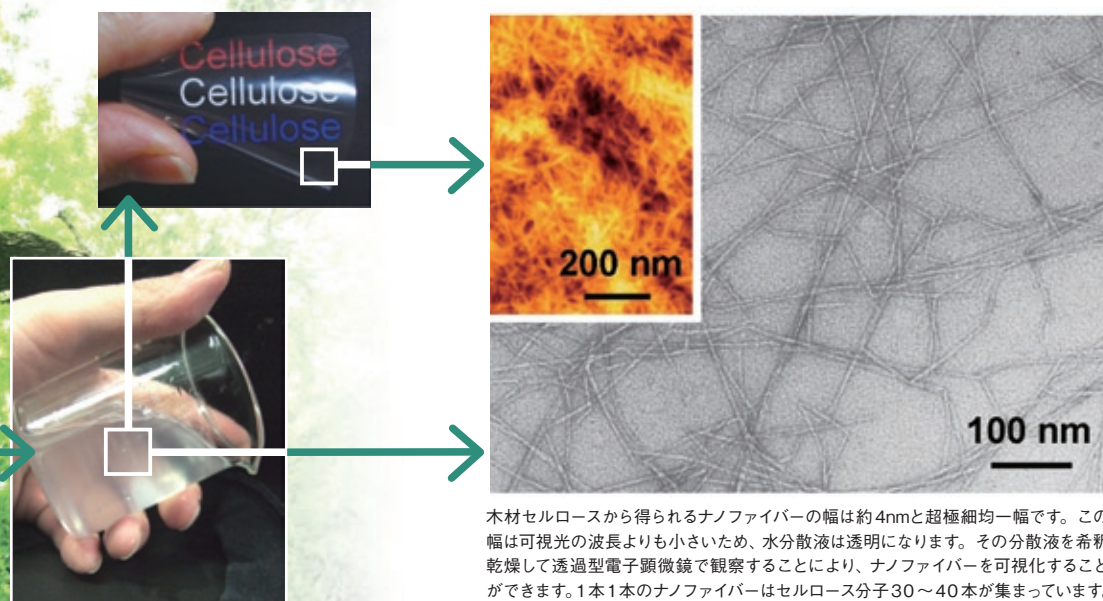
生物材料科学専攻
製紙科学研究室

いそ が い あきら

磯貝明 教授

環境に優しい先端素材、 バイオナノ ファイバー

New Bio-Nanofibers from Wood Biomass Resources



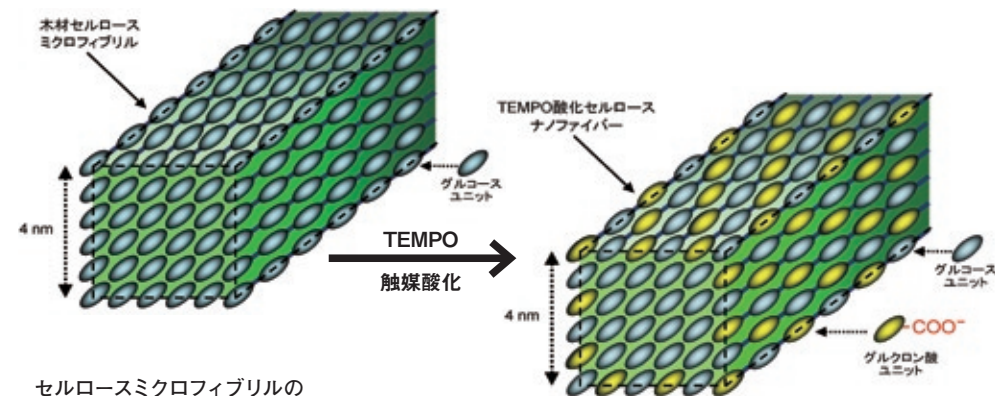
木材セルロースから得られるナノファイバーの幅は約4nmと超極細均一幅です。この幅は可視光の波長よりも小さいため、水分散液は透明になります。その分散液を希釈乾燥して透過型電子顕微鏡で観察することにより、ナノファイバーを可視化することができます。1本1本のナノファイバーはセルロース分子30～40本が集まっています。

「木質バイオマス → セルロース → TEMPO触媒酸化セルロース → 新規バイオナノファイバー → カーボンニュートラルで環境に優しい各種高機能先端材料」への変換により、バイオマスリファイナリーとして、森林と先端材料をつなぐ新しい素材の流れの創成が期待されます。

紙の原料になる、植物由来のセルロース繊維(パルプ)を水に分散させ、少量のTEMPOと共酸化剤を加えて攪拌すると、結晶性のセルロースマイクロフィブリル表面に露出している1級水酸基のみが、選択的にカルボキシル基のナトリウム塩に変換できることを見出しました。セルロースマイクロフィブリルは、セルロース分子30～40本が規則的に集まった分子の束です。これまでマイクロフィブリル表面部分を選択的に化学構造変換することはできませんでした。

TEMPO酸化セルロースを水中に分散させ、機械的に解繊処理することで、透明で高粘度のゲルになります。このゲルを乾燥させて電子顕微鏡で観察すると、幅約4ナノメートル(1ナノメートルは10億分の1メートル)の均一幅で、長さ数ミクロンに及ぶナノファイバーからなることがわかりました。すなわち、幅数十ミクロンの植物セルロース繊維を、数千分の1以下の幅のナノファイバーに変換できました。

この新規バイオ系セルロースナノファイバーの水分散液を基材に塗布・乾燥して



セルロースマイクロフィブリルの
TEMPO触媒酸化による化学構造変化

TEMPO触媒酸化反応により、結晶性のセルロースマイクロフィブリル表面のグルコースユニットが規則的に一つおきにグルクロン酸ユニットになります。したがって、TEMPO酸化セルロースナノファイバー表面には、マイナス荷電を有する電離したカルボキシル基が高密度に存在する特異的表面ナノ構造を有しています。この表面荷電構造により、水中解繊処理による完全ナノ分散化が可能になります。

フィルムにすると、透明性が高く、柔軟で、酸素をほとんど通さず、生分解性があり、熱による変形がほとんどないという特性を有していました。

したがって、高い酸素バリア性が要求されながら使用後は廃棄・焼却処理される食品・医薬品用の包装材料、ディスプレイや太陽電池用のフィルム部材、高効率触媒担体、建築用高強度繊維、液体および気体分離膜など、環境に優しい素材でありながら、先

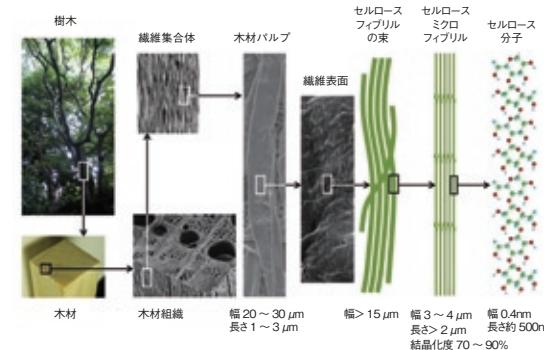
端材料としての利用が期待されています。

日本の山間部には未利用の木質バイオマスが林地残材等として大量に放置されていますが、TEMPO酸化セルロースナノファイバーが各種の先端材料として利用が可能になれば、従来とは異なる新しい木質バイオマス利用の流れを築くことができ、化石資源に代替可能なバイオ系ナノ素材として循環型社会の構築、新しい異分野融合型産業・文化の創成に貢献できます。

教えて! Q&A

セルロースマイクロフィブリル

樹木セルロースの階層構造のうち、30～40本の直鎖状のセルロース分子が規則正しく並んだ束で、幅約4nmとカーボンナノチューブに次ぐ細さと、軽量高強度を有しています。鉄筋コンクリートの鉄筋のような役割であり、コンクリートに対応するヘミセルロース、リグニンと共に植物細胞壁を構成しています。場合によっては100mを超える樹高、1000年を超えて自らの生命を外的応力や生物アタックから守る役割をはたしています。



TEMPO触媒酸化

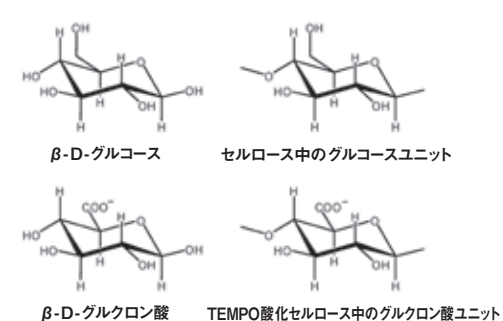
TEMPOは水に溶ける安定ニトロキシルラジカルの省略形表現で、右図にその化学構造を示します。常温常圧、水の中で、効率的・選択的に1級アルコール性水酸基をカルボキシル基に変えることができます。このように酵素と類似した反応を、短時間で行うことができるため、多糖の化学構造を変えて機能を付与するグリーンケミストリーとして注目されています。



TEMPOの化学構造

グルコースとグルクロン酸

グルコース(ブドウ糖)は、多糖であるセルロースやデンプンの構成糖です。グルコースの1級水酸基(C6位)がカルボキシル基に酸化した酸性糖がグルクロン酸です。セルロースのTEMPO触媒酸化反応により、セルロースマイクロフィブリル表面のグルコースユニットが交互に二個に一個ずつグルクロン酸ユニットに変換されます。



この記事に関する詳細情報はこちらまで

<http://www.spsj.or.jp/c5/kobunshi/kobu2009/hottopics2/topi04.pdf>

<http://kaken.nii.ac.jp/pdf/2009/seika/jsp-1/12601/18380102seika.pdf>

