

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K07506

研究課題名(和文) LiBr水溶液をセルロース溶剤として用いた新規な再生セルロース材料の開発

研究課題名(英文) Development of novel regenerated cellulose material using LiBr aqueous solution as cellulose solvent

研究代表者

木村 聡 (Kimura, Satoshi)

東京大学・大学院農学生命科学研究科(農学部)・特任准教授

研究者番号：00420224

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：新規な水系セルロース溶剤であるLiBr水溶液を使用してナノ多孔性セルロース微粒子を調製した。調製した微粒子は高い強度と比表面積を有し、吸着・徐放剤として有用であることがわかった。また、真球状のセルロースゲル微粒子を使用してサイズ排除クロマトグラフィーを行ったところ、標準デキストランでは直線に近い校正曲線を示した。本研究で作製したセルロースゲルビーズはクロマトグラフィー充填材としても高い性能を有することがわかった。

研究成果の概要(英文)：Nano porous cellulose gel beads were successfully prepared by using an aqueous LiBr solution which is a new all-aqueous process of the dissolution / regeneration of cellulose. The prepared cellulose beads had high strength and specific surface area and were found to be useful as an adsorption / sustained release agent. Size exclusion chromatography using the cellulose beads showed a calibration curve close to a straight line against standard dextran. It was found that the cellulose gel beads prepared in this study have high performance as a support material for chromatography.

研究分野：農学

キーワード：セルロース LiBr エマルジョン ゲル

1. 研究開始当初の背景

セルロース溶剤の研究開発の歴史は古い。セルロースはガラス転移や熱融解を起こさないため、何らかの方法でセルロースを一旦分子鎖レベルに分散させた後(溶解)、再び凝集/再結晶化させることで(再生)、フィルムや繊維への成型加工が可能となる。現在、産業レベルで利用されている代表的なセルロース溶剤として、NaOH/二硫化炭素、銅/アンモニア、そしてN-メチルモルホリン-N-オキシド/水、がある。一方これら汎用セルロース溶剤には環境負荷が高いものも少なくない。環境保全や作業環境への対策として、具体的には、硫化炭素の回収装置の開発、有機溶剤の使用工程の完全クローズド化などへの対策が必須である。すなわち、産業界で成功しているセルロース溶剤は、試薬コストやセルロースの溶解特性だけでなく、作業工程のシステム開発に成功したものが必然的に生き残っていると考えられる。加えて、近年の社会潮流として作業工程における省エネルギー化も重要な要素となっている。

LiBr 水溶液によるセルロースの溶解は、我々のグループが2014年に発見した。LiBr 水溶液によるセルロース溶解は、全行程において水系かつ無害、低コスト、低エネルギーであり、新規セルロース溶剤としての可能性を秘めている。

2. 研究の目的

本研究では、新規かつ完全水系のセルロース溶剤である LiBr 水溶液におけるセルロース溶解機構の解明や溶解性の向上を検討するとともに、新規な再生セルロース系材料の開発を試みた。そして材料開発として、高比表面積セルロースゲルおよび真球状セルロースビーズの開発を試みた。

3. 研究の方法

LiBr 水溶液 (60 wt%) へ様々な分子量や結晶形の異なるセルロース試料を投入、加熱攪拌によりセルロース溶液を調製した。そしてそれらセルロースの LiBr 溶液への溶解挙動、ならびにそこから再生したセルロースの構造と諸物性を粘度測定やX線回折、窒素吸着法による比表面積測定により評価した。LiBr セルロース溶液の再生工程の制御による再生セルロースの形態や構造制御、特に water in oil エマルジョン形成を利用して真球状セルロースビーズの調製を試みた。セルロースビーズの応用利用を見据えた機能評価として、走査電子顕微鏡による超微細構造、窒素吸着法による比表面積測定による多孔質構造の評価、およびクロマトグラフィー担体としての性能評価として多糖類の分離能と強度物性などを測定した。

4. 研究成果

真球状のナノ多孔性セルロース微粒子を LiBr 水溶液溶解セルロースから調製するこ

とを試みた。ナノ多孔性ゲル状微粒子は、クロマトグラフィー充填材や吸着・徐放剤として有用であり、セルロースを用いることで強度の高いゲル微粒子の開発が期待される。真球状セルロース微粒子を得るため、water in oil エマルジョン法を利用した。界面活性剤として Span80 を、オイル相としてオルトジクロロベンゼンを使用した。LiBr で溶解させたセルロース液を高温下でエマルジョン化し、冷却によるゲル化、LiBr を洗浄除去することで再生セルロースゲル微粒子を調製できた。エマルジョン化に使用する界面活性剤、セルロース仕込み量を変化させることで、粒径の異なる真球状セルロースビーズを調製できることがわかった。セルロースビーズの粒径はセルロース濃度には依存せず、界面活性剤の濃度で変化した。図1に、セルロース濃度2%、Span80濃度0.2%で調製したセルロースビーズを示す。この条件では、平均粒径が100 μm 程度の均一なビーズが形成された。調製したセルロースビーズについて窒素吸着法による比表面積(BET)を測定したところ200-250 m^2/g と比較的大きな比表面積を有することがわかった。また、ゲルの強度も高く、吸着や徐放材として有用であることが示された。

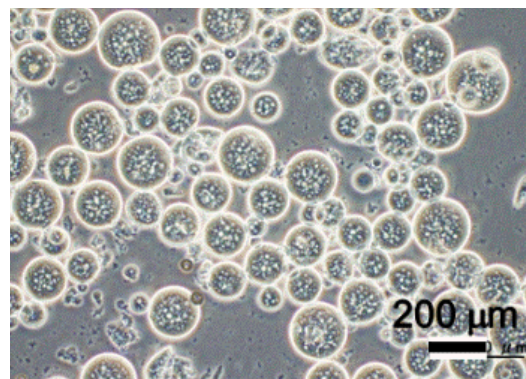


図1 セルロース濃度2%で調製した真球状セルロースビーズの顕微鏡像

セルロースビーズの高付加価値な応用利用を考えてサイズ排除クロマトグラフィー充填材としての性能評価を行った。Span80濃度を0.2%に固定し、セルロース濃度の異なるセルロースビーズを調製し、平均粒径100 μm のセルロースビーズを選別した。また、再生ビーズの洗浄をメタノールまたは2%のドデシル硫酸ナトリウム(SDS)を含む水溶液で行うことで、再生セルロース表面の疎水性を変化させてクロマトグラフィーに与える影響も調べた。クロマトグラフィーの流速を1 ml/min として検討した結果、セルロース濃度が1%のビーズではゲル強度が弱く、2%以上のビーズで目詰まりなく使用できることがわかった。そこでセルロース濃度2-4%のビーズを担体とし、分子量標準物質を M_w 3,000から150,000のデキストランを

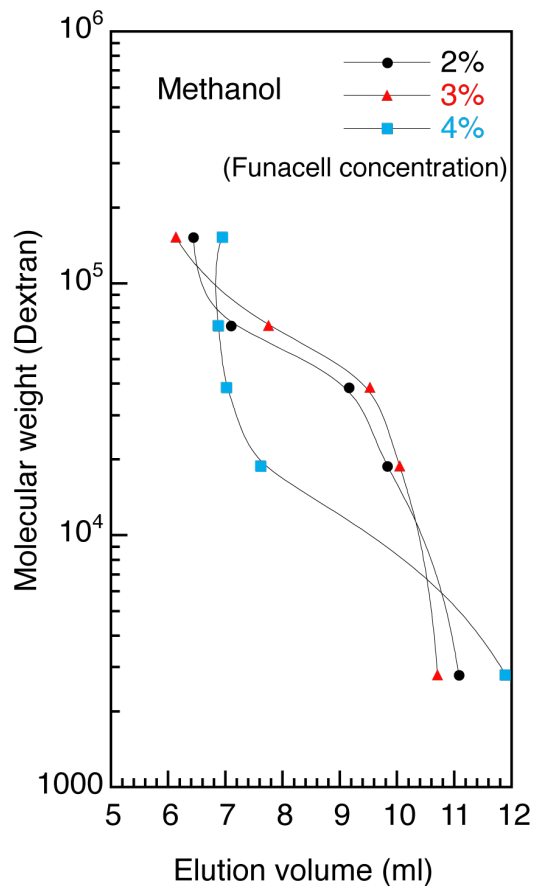


図2 メタノール洗浄物のクロマトグラム

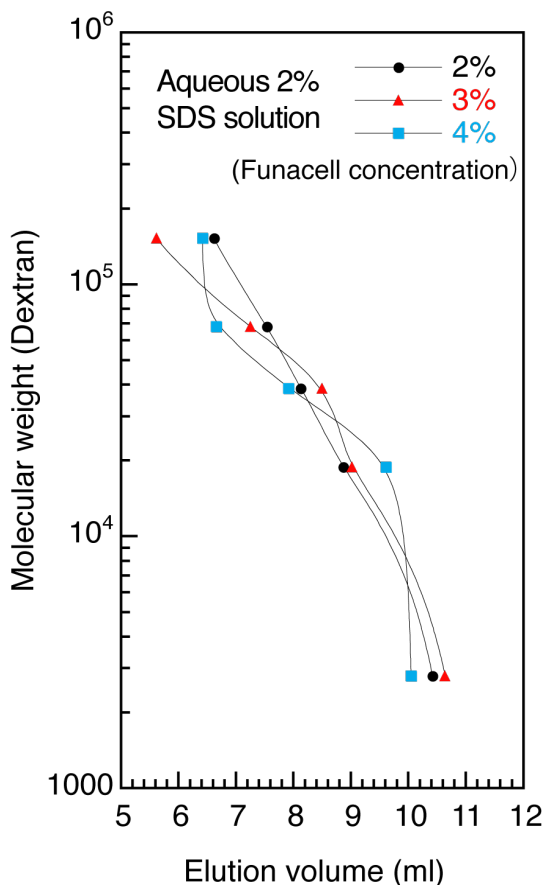


図3 水洗浄物のクロマトグラム

使用してサイズ排除クロマトグラフィーの性能評価を行った。

図2に再生ビーズをメタノールで洗浄したもの、図3に水(2%SDSを含む)で洗浄したもののクロマトグラムを示す。測定結果の傾向としては、セルロース濃度を高くするとゲルの排除体積は小さく、排除限界分子量が大きくなる傾向が認められるが、セルロース濃度が2.0%と3.0%のゲルのクロマトグラムのパターンは良く似ていた。一方、セルロース濃度が4.0%のゲルではメタノール洗浄物、水洗浄物ともにクロマトグラムのパターンは大きく変化した。セルロース濃度が4.0%でメタノール洗浄したゲルでは、分子量19,000以上のデキストランがほぼ同時に溶出されたので、デキストランのストークス半径から見積もると6nm以下の細孔が多くを占める密度の高いセルロースゲルであると示唆された。一方、2%SDS水溶液で洗浄したものでは、排除限界と浸透限界が認められ、それぞれ排除限界分子量が約70,000、浸透限界分子量が約20,000、デキストランのストークス半径から見積もると6-12nm程度の細孔が多くを占めるセルロースゲルであることが示唆された。セルロース濃度が2.0%と3.0%のゲルでは、洗浄溶媒の違いに関わらず今回用いた分子量スタンダードの分子量の範囲では排除限界と浸透限界は認められなかったため、デキストランのストークス半径から見積もると、これらのゲルでは少なくとも3-17nmの様々なサイズの細孔を有するセルロースゲルであることが示唆された。校正曲線を見ると、セルロース濃度2.0%と3.0%のゲル両方の試料において、洗浄溶媒の違いで曲線の傾きに変化が認められた。校正曲線は分子量39,000を境界に傾きが変化し、その傾向はメタノールを洗浄溶媒として使用した試料で顕著であった。そしてセルロース濃度2.0%の2%SDS水溶液で洗浄したゲルではほぼ直線に近い校正曲線が得られた。

以上の結果、本研究で調製したセルロースビーズはクロマトグラフィー充填材として利用可能であること、特に、直線性の高い校正曲線を得ることができた、セルロース濃度2.0%の2%SDS水溶液で洗浄したゲルは高い性能を有することがわかった。

一方、タンパク質スタンダードの分離性能を評価した結果、校正曲線は理論値とは一致せず、分子量以外の因子がタンパク質分離に作用していることがわかった。セルロースの再生時に形成されるゲル表面の疎水化がある種のタンパク質に作用し、疎水吸着による異常なクロマトグラムが検出される可能性が示唆された。

セルロースのビーズ化は高温で行う必要があるため高沸点のオルトジクロロベンゼンを油相として使用していたが、セルロースビーズを様々な材料へ応用展開するためには非石油系かつ毒性の低い油相で行うことが望ましい。そこで、オレイン酸やリノール

酸等のバイオマスベースの油相による water in oil エマルジョン調製の検討に取り組んだ。オレイン酸またはリノール酸と界面活性剤として Span80 を使用することでセルロースをビーズ化でき、Span80 の濃度を変えることで粒径制御できることがわかった。しかし、界面活性剤の変更など条件検討を試みたもののビーズの形は真球状ではなかった。すなわち、現時点において、water in oil エマルジョンによる真球状セルロースビーズの調製にはオルトジクロロベンゼンと Span80 の使用が最適であると考えられた。窒素吸着測定による比表面積は 200 m²/g であること、電子顕微鏡観察の結果から、植物油系で調製したセルロースビーズもオルトジクロロベンゼンで作製したセルロースビーズと同様なナノ多孔性構造を有することがわかった。植物油系で調製できるセルロースビーズは均一な粒径が望まれる GPC 充填材としての利用は難しいものの、環境調和型の吸着材や徐放剤としては十分な性能を有することが示された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 1 件)

木村聡, 飯塚恭平, 岩田忠久, “LiBr 水溶液から調製したビーズ化セルロースゲルの特性”, 日本生物工学会北日本支部 2016 年度生物工学会北日本支部札幌シンポジウム「低炭素化社会に資する最先端バイオリファイナリー研究」, 北海道大学工学部 (札幌), 2016 年 9 月 2 日

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木村 聡 (KIMURA Satoshi)
東京大学・大学院農学生命科学研究科・特任
准教授

研究者番号：00420224

(2) 研究分担者

和田 昌久 (WADA Masahisa)
京都大学大学院農学研究科・教授

研究者番号：40270897