

機関番号：15101
 研究種目：基盤研究 (C)
 研究期間：2008 ~ 2010
 課題番号：20559003
 研究課題名 (和文) 海洋生物からのバイオナノファイバーの製造および透明な高機能性ナノ複合材料の創製
 研究課題名 (英文) Preparation of marine derived bionanofibers and their optically transparent high performance nanocomposites
 研究代表者：伊福伸介
 伊福 伸介 (IFUKU SHINSUKE)
 鳥取大学・大学院工学研究科・講師
 研究者番号：70402980

研究成果の概要 (和文)：キチンナノファイバーの簡便な調整方法を見出した。カニ殻からタンパク質と炭酸カルシウムを除去した後、酸性条件下においてグラインダーで解繊することにより調製できる。得られるナノファイバーは均一で幅が10~20ナノと極めて細く、高アスペクト比である。この方法はエビ殻にも適用可能である。また、本法はカニ殻に内包されるキチンナノファイバーをありのままの状態に単離できるため、本来の結晶構造や形状が維持されている。

また、キチンナノファイバーでアクリル樹脂を補強した複合材料の作成に成功した。この複合フィルムはキチンナノファイバーのサイズ効果により透明である。また、物性に優れるキチンナノファイバーの補強効果により、アクリル樹脂の強度、弾性率を大幅に向上させ、線熱膨張係数を大幅に低下させることができた。

研究成果の概要 (英文)：Chitin nanofibers were prepared from dried crab shells by a simple grinding treatment in a never-dried state under an acidic condition after the removal of proteins and minerals. The obtained nanofibers were observed by FE-SEM and found to have a uniform width of approximately 10-20 nm and high aspect ratio; both these findings were similar to those for nanofibers from prawns. Furthermore, it was confirmed that the nanofibers were extracted from the natural chitin/protein/mineral composites of crab shell in their original state. That is, the *N*-acetyl group was not removed and the chitin crystal structure was maintained, as confirmed by elemental analysis data, FT-IR spectra, and X-ray diffraction profiles.

Optically transparent chitin nanofiber composites were fabricated with acrylic resins. Chitin nanofibers drastically increased the Young's moduli and the tensile strengths, and decreased the thermal expansion of all acrylic resins due to the reinforcement effect of chitin nanofibers having an extended crystal structure.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,500,000	0	1,500,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,200,000	510,000	3,710,000

研究分野：ナノテク・材料

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：キチン、キトサン、ナノファイバー、複合材料、バイオマス

1. 研究開始当初の背景

キチンは主にエビ、カニ、オキアミ、イカなど、海洋生物の甲羅や腱、甲などに広く存在し、その年間合成量は 1000 億トンとされている。これは地球上最大のバイオマスであるセルロースの半分に匹敵する。その莫大な合成量にも関わらず利用については限定的な段階に留まっており、そのほとんどは大量に廃棄されている。申請者はこの海洋バイオマス資源が有効活用されることを切望している。エビやカニ殻の細胞構造は幅 25nm の均質なキチンナノファイバーとその隙間を満たすマトリクス成分（タンパク質と炭酸カルシウム）で構成されている。そこで、本研究課題ではエビ・カニ殻に脱マトリクス処理を行い、キチンナノファイバーの単離を試みる。

さらに、申請者らは世界で初めて、ナタデココ由来のセルロースナノファイバーに樹脂を含浸することによって、ナノ繊維強化プラスチックの創製に成功している。この材料はナノファイバーのサイズ効果により、非常に透明であり、繊維が高結晶性であるため軽量で鋼鉄のように強く、ガラスのように低熱膨張性で、プラスチックのようにしなやかである。ナノファイバーの補強効果による透明材料の優れた特性は、従来のプラスチックでは不可能だったフレキシブルディスプレイ用の基板としての利用を可能にするものであり、世界で始めてセルロース透明基板上での有機 EL の発光に成功している。

2. 研究の目的

以上の研究背景を踏まえて、本研究課題では単離したキチンナノファイバーを用い、樹脂と複合化することによってキチンナノファイバー補強プラスチックの創製を試みる。キチンはセルロースの類縁体であり、高結晶性であることから、同様に透明でしなやかな高強度、低熱膨張性材料が得られると考えられる。また、キチンには抗菌性や生体適合性、創傷治癒促進性など、セルロースには無い優れた機能を多数備えている。ゆえに、電子・光学材料としての用途のみならず、キチンの持つ特性を利用し、コンタクトレンズや創傷被覆シート、透明生体接着剤など、医療分野における幅広い展開を検討している。

3. 研究の方法および研究成果

(1) カニ、エビ殻から単離されるナノファイバー

キチンナノファイバーの単離は次の手順で行った。出発原料にカニ殻を用い、1N 塩酸、2N 水酸化ナトリウム、エタノールで順次処理することにより、殻に含まれる炭酸カルシウム、タンパク質、脂質、色素を除去していく。

このキチンの精製法は工業的に一般的であり、ほぼ完全（0.1%以下）に不要成分が取り除けることが知られている。一方、一般的なパルプ化のプロセスでは木材からセルロースを完全に単離するのは困難であり、相当量のヘミセルロース分が残留する。これは、セルロースもヘミセルロースも多糖類に分類されるため、一方を選択的に除去することが困難なためであろう。精製したカニ殻に酢酸を添加した後、グラインダーを用いて解繊処理を行った。SEM 観察の結果を図 1 に示す。

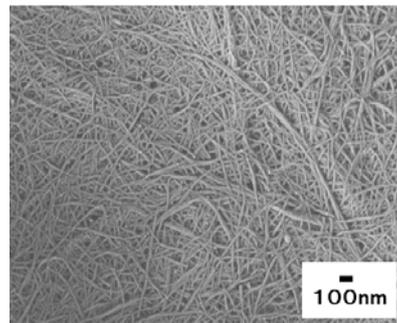


図 1. セルロースナノファイバーで補強したフレキシブル透明プラスチック

解繊したキチンは幅がわずか 10~20 nm と極めて細く、均質であり、非常にアスペクト比の高いナノファイバーであった。このナノファイバーはカニ、エビ由来のキチンに特徴的な逆平行鎖の口型結晶構造を保持していた。また、キチンは通常、水に対する親和性が低く不溶であるが、このナノファイバーは均質な乳白色の水分散液の状態を得られ、濃度は数%程度であるが比較的粘り強かった。これは比表面積の大きい繊維が水中で均質に分散しているためである。解繊には石臼式摩砕機（グラインダー、増幸産業）と呼ばれる、食品の湿式摩砕加工用の装置を用いているが、ナノファイバー間を繋ぐ充填剤は除去されており、軽い負荷によって容易にほぐれるため、例えば、超音波ホモジナイザーや高圧ホモジナイザーなどの装置を用いてもナノファイバー化が可能であると考えている。キチンナノファイバーの調製において、酢酸の添加が重要な鍵となる。すなわち、キチンは N-アセチルグルコサミンが直鎖状に配列した化学構造をしているが、わずかにグルコサミン単位が含まれている。グルコサミンのアミノ基は酸性条件下でカチオン化され、繊維間で静電的な反発力を生じるため、グラインダーで解繊処理をする際に解繊効率が向上する。酢酸を添加する目的はアミノ基のカチオン化にあるため、その他の弱酸、

例えば、乳酸やアスコルビン酸、クエン酸なども利用可能である。酢酸は防腐効果があるため、ナノファイバーの保存に適しているが、独特の匂いがあるため、上述の酸も用途に応じて使い分けることができる。カニ以外の様々な生物の外皮についても、キチンナノファイバーを内包しているため、ナノファイバーを単離することができる。例えばタラバガニ（タラバガニはヤドカリの仲間である）やエビ（ブラックタイガー、甘エビ、クルマエビ）など日本で一般的に食される甲殻類の殻からも同様の形状のナノファイバーが単離できることが確かめられている。

(2) 乾燥キチンからの簡便なナノファイバー調製方法

ナノファイバーの調製において、水素結合に伴うナノファイバー間の強固な凝集を避けるため、一連の製造工程を未乾燥で進めることが重要であり、このことはナノファイバー製造における共通認識となっている。しかしながら、この制約はコスト高に繋がるため産業的には不利である。もし、上述の“アミノ基のカチオン化に伴う繊維間の静電的反発力”を利用して、乾燥によって生じる繊維間の強固な水素結合を断ち切ることができれば、乾燥キチンをナノファイバーにほぐすことが可能になる。そこで、カニ殻を精製しキチンとした後、十分に乾燥させた試料を出発原料とし、ナノファイバーの調製を試みた。酢酸を添加した後、グラインダーで処理したところ、乾燥したキチンから粘ちょうな乳白色の分散液が得られた。SEM 観察の結果、未乾燥工程で調製したキチンナノファイバーと同様の幅 10~20 nm のナノファイバーが得られた。本件で使用したキチンに含まれるアミノ基の割合（脱アセチル化度）はわずか 4%であったが、静電的な反発力は水素結合による繊維間の強固な凝集を分断するのに十分であることが見出された。この知見により、ナノファイバーの調製において、カニ殻を予め精製し、キチンとして乾燥保存することが可能となった。乾燥キチンは常温で長期保存が可能であり、嵩が少なく、軽い。よって、保管や輸送の面で有利である。そして、必要な時に速やかにグラインダーでナノファイバーにほぐして供給することができる。これはイオン性官能基を持たないセルロースには出来ない芸当である。

上記の結果は市販のキチンから手軽にキチンナノファイバーを調製できる可能性を示唆している。市販のキチンは粉体であるが、SEM で観察をすると、凝集したキチンナノファイバーの束が確認できる。

酢酸を未添加の場合はグラインダー処理を行っても全く解繊されなかったが、酢酸を添加することによって、解繊効率が向上し、繊

維一本一本が完全にほぐれた均質なナノファイバー像が観察された。本法は市販のキチンを酢酸水溶液中で解繊するだけなので、極めて簡単かつ迅速にナノファイバーが調製できる。カニ殻の精製には通常、少なくとも 5 日を要するから、本知見は実験室レベルでのナノファイバーの利用開発を進める上で有用である。

(3) キチンナノファイバーで補強した低熱膨張性透明フィルムの開発

カニやエビの外骨格はフィラー（キチンナノファイバー）とマトリクス成分（タンパク質と炭酸カルシウム）で構成される天然のナノ繊維補強複合材料である（しかも、有機・無機ハイブリッド材料）。緻密に設計された高次構造により強固な外皮を構築し、外界から生体を防御している。キチンナノファイバーは数十本のキチン分子が並列に束になった伸びきり鎖結晶であるため、繊維として構造的な欠陥が少なく、強度、熱膨張、耐熱性などに優れている。よって、キチンナノファイバーの形状（10~20 nm の繊維幅とそれに伴う莫大な表面積、高いアスペクト比）、と優れた物性を効果的に活かすためには、補強用のナノフィラーとしての利用が有効である。そこで、キチンナノファイバーを補強繊維として用いたプラスチックフィルムの開発を行った。

(4) バイオナノファイバー補強透明プラスチック

デザートとして親しみのあるナタデココは、酢酸菌が産出する幅 50 nm のセルロースナノファイバーのネットワークで構成されている。矢野らはこの特徴に着目し、ナタデココのナノファイバーを補強繊維としたプラスチックフィルムの開発に成功している^{1,2)}。セルロースナノファイバーは優れた物性を有しているため、このナノ繊維補強プラスチックは強く、低熱膨張で、フレキシブルであり、なおかつ、非常に透明であった。なぜ、このナノファイバー補強材料は透明なのか？そのメカニズムを以下に示す。

市販のナタデココは白色半透明である。これはナタデココは 1% のセルロース繊維と 99% の水で構成されているが、セルロース繊維の屈折率と水の屈折率はそれぞれ 1.5 と 1.3 であり、大きくかけ離れており、セルロース繊維と水との界面で光の散乱を生じるためである。そこで、ナタデココに含まれている水分をセルロースと等しい屈折率のプラスチックに置換すると、プラスチックとセルロース繊維の界面での光の散乱が抑制されるため、この複合材料は透明になる。この透明化のメカニズムは、水に浸したガラス棒は屈折率が大きく異なる（それぞれ 1.

3と1.5)のためはっきりと視認できるが、砂糖を加えて水の屈折率を徐々に上げていくと、砂糖水の屈折率がガラス棒とぴったりと一致した時点でガラス棒がたちまち見えなくなってしまうのと同様の理屈である。

高い透明性を発現するもう一つの重要な要因として、繊維がナノファイバーであることが挙げられる。補強繊維のサイズが可視光の波長(およそ400~800nm)よりも十分に小さいと、繊維の界面において光の散乱が生じにくくなる。ナタデココのセルロースファイバーは繊維径が50nmであり、可視光の波長よりも十分に小さい。上述のガラス棒と砂糖水の複合の場合、透明化には1/1000以下まで屈折率を合わせる必要があった。一方、ナノファイバーの場合、サイズの効果によって屈折率を厳密に合わせなくても高い透明性を発現することができる。

(5) キチンナノファイバーで補強した透明プラスチックフィルムの開発

我々は上記の方法を適用し、キチンナノファイバーを補強繊維とした透明プラスチックフィルムを開発を行った。キチンナノファイバー補強プラスチックは吸引濾過により成形したナノファイバー不織布にアクリル系モノマーを減圧注入した後、紫外線照射により重合して作成した。得られたキチンナノファイバー複合プラスチックフィルムは補強効果によりフレキシブルであり、また、繊維含有率が60%以上であるにも関わらず、非常に透明であった(図2)。

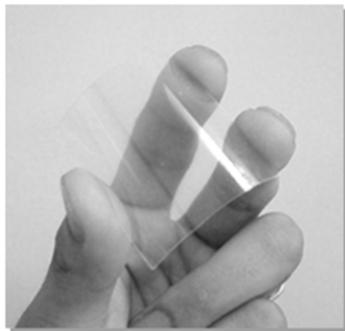


図2 キチンナノファイバーで補強した透明プラスチックフィルム

図3にキチンナノファイバー補強透明プラスチックフィルムの直線透過率を示す。樹脂を含浸する前のキチンナノファイバー不織布は繊維間の隙間が空気であらため、散乱光によって白色であるが、アクリル樹脂と複合した場合、この複合フィルムの直線透過率は例えば、600nmにおいて、89.8%に達した(図3b)。このフィルムの透明性はプラスチック単体(図3a)と比較

してほとんど遜色なく、6割以上が補強繊維で占められているにも関わらず、透過率の損失はわずか1.5%であった。これは上述の通り、ナノファイバーのサイズ効果により、光の散乱が生じにくいためである。また、乾燥したキチン由来のナノファイバー補強プラスチックの透過率も図3に記載する。乾燥工程を経たキチンナノファイバーの繊維補強プラスチックも同様に高い透明性を備えていた(図3c,d)。この結果は乾燥キチンが静電反発力によって十分に解繊され、極めて細いナノファイバーとなっていることを端的に表している。

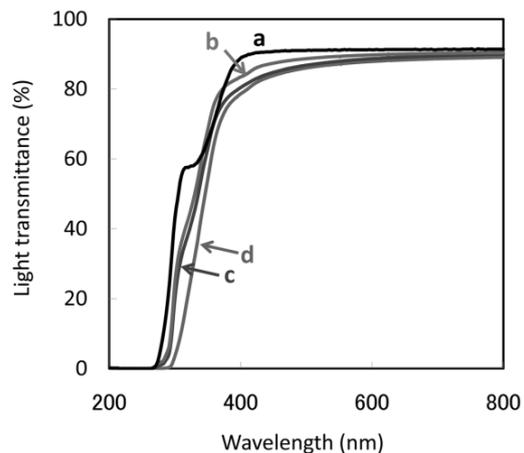


図3 各試料の直線透過率。(a)プラスチックのみ、(b~c)キチンナノファイバー補強プラスチック(b:未乾燥で解繊, c:乾燥後に解繊, d:市販キチンを解繊)

続いて、キチンナノファイバーを様々な屈折率を持つアクリル系樹脂と複合し、その透過率と屈折率の相関を調べた。前述のように、マイクロサイズの繊維を透明複合化するためには1/1000以下まで厳密に屈折率を合わせる必要がある。しかし、キチンナノファイバーを透明複合化した場合、様々な屈折率を持つ樹脂を用いても高い透明性を保持することができた。これは上述の通り、ナノファイバーの繊維幅が10~20nmであり、可視光の波長よりも十分に小さいため他にない。よって、透明材料の作成において、用途に応じて多彩な種類の樹脂を選択することが出来る。また、一般にプラスチックは使用する温度によって屈折率が0.01以上変動するが、ナノファイバー補強透明材料は温度変化による透過率の影響をほとんど受けない。

(6) キチンナノファイバー補強透明プラスチックの熱膨張性

次世代のエレクトロニクスデバイスとして、

有機 EL ディスプレイや電子ペーパー、太陽電池、照明パネルなどフレキシブルデバイスの製造が有望視されている。しかし、柔らかいプラスチックは熱膨張が大きいため、プラスチック基板上に組み込まれる配線や回路、有機 EL 素子などは実装プロセスにおいて、熱膨張率の違いから剥離や断線が生じるため、大きな課題となっている。キチンナノファイバーは伸びきり鎖結晶の繊維であるため、低熱膨張である。補強用フィラーとして用いることにより、プラスチックに透明性とフレキシビリティを維持したまま低熱膨張性を付与することができる。本研究で使用したアクリル系樹脂の熱膨張率は109 ppm/Kであった。一方、キチンナノファイバー不織布の熱膨張率はわずか7 ppm/Kであるため、その繊維補強効果により、ナノファイバーが樹脂の熱膨張を抑え込み、85%も低減させることができた(16 ppm/K)。

4. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計9件)

- ①伊福伸介、カニ、エビ殻に内包されるキチンナノファイバーの単離技術の開発、査読無、日本接着学会誌、Vol. 46, 2010, pp. 385-390.
- ② Shinsuke Ifuku, Takeshi Miwa, Minoru Morimoto, Hiroyuki Saimoto, Preparation of chemoselective N-phthaloyl chitosan in aqueous media, 査読有, *Green Chemistry*, in press.
- ③ Shinsuke Ifuku, Masahiro Wada, Minoru Morimoto, Hiroyuki Saimoto, Preparation of highly regioselective chitosan derivatives via "click chemistry", *Carbohydrate Polymers*, 査読有, in press.
- ④ Shinsuke Ifuku, Masatoshi Adachi, Minoru Morimoto, Hiroyuki Saimoto Fabrication of uniform cellulose nanofibers from parenchyma cells of pears and apples, 査読有, 繊維学会誌, Vol.67, 2011, pp.86-90.
- ⑤ Shinsuke Ifuku, Masaya Nogi, Masafumi Yoshioka, Minoru Morimoto, Hiroyuki Saimoto, Hiroyuki Yano, Simple preparation method of chitin nanofibers with a uniform width of 10 to 20 nm from prawn shell under the neutral conditions, *Carbohydrate Polymers*, 査読有, Vol.84, 2011, pp.762-764.
- ⑥ M. Iftexhar Shams, Shinsuke Ifuku, Masaya Nogi, Takeshi Oku, Hiroyuki Yano, Fabrication of optically transparent chitin nanocomposites, *Applied Physics A.*, 査読有, Vol.102, 2011, pp.325-331.
- ⑦ Shinsuke Ifuku, Shin Morooka, Minoru Morimoto, Hiroyuki Saimoto, Acetylation of chitin nanofibers and their transparent nanocomposite films, 査読有,

Biomacromolecules, Vol.10, 2010, pp.1326-1330.

- ⑧ Shinsuke Ifuku, Masaya Nogi, Masafumi Yoshioka, Minoru Morimoto, Hiroyuki Yano, Hiroyuki Saimoto, Fibrillation of dried chitin into 10-20 nm nanofibers by a simple method under acidic conditions, 査読有, *Carbohydrate Polymers*, Vol.81, 2010, pp.134-139.
- ⑨ Shinsuke Ifuku, Masaya Nogi, Kentaro Abe, Masafumi Yoshioka, Minoru Morimoto, Hiroyuki Saimoto, Hiroyuki Yano, Preparation of chitin nanofibers with a uniform width as α -chitin from crab shells, 査読有, *Biomacromolecules*, Vol.10, 2009, pp.1584-1588.

[学会発表] (計10件)

- ①伊福伸介、キチンナノファイバーで補強した透明フレキシブルプラスチックフィルムの調製、日本化学会 2011年3月.
- ②伊福伸介、乾燥キチンからの簡便なナノファイバー製造技術とその透明複合フィルムの開発、第24回キチン・キトサンシンポジウム、2010年7月東京.
- ③伊福伸介、廃棄果実から単離されるセルロースナノファイバー、セルロース学会 2010年7月、香川.
- ④伊福伸介、乾燥キチンを原料とした効率的なナノファイバー化技術の開発、第59回高分子学会年次大会、2010年5月、横浜.
- ⑤ Shinsuke Ifuku, Fibrillation of dried chitin into 10-20 nm nanofibers by a simple grinding method under acidic conditions and their transparent nanocomposite films, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies. PACIFICHEM 2010, Honolulu, Hawaii, USA, Dec, 2010
- ⑥ Shinsuke Ifuku, Preparation of Chitin Nanofibers from crab shell and their transparent nanocomposite films, Chitin & chitosan symposium 2010 2nd international and cross-strait chitin and chitosan symposium & the 7th national academic conference on chitin and chitosan, Qianjiang, China, Nov, 2011.
- ⑦ Shinsuke Ifuku, Preparation of chitin nanofibers from crab shell and optically transparent composites reinforced with the nanofibers, 237th ACS National Meeting, Salt Lake City, UT, March 22-26, 2009
- ⑧ Shinsuke Ifuku, Simple Preparation method of chitin nanofibers from prawn shell under neutral conditions, The 11th

International Conference on Chitin and Chitosan & The 8th Asia-Pacific Chitin and Chitosan Symposium, Taipei, Taiwan, September, 2009.

- ⑨伊福伸介、カニ、エビ殻より抽出される天然繊維「キチンナノファイバー」、日本化学会西日本大会 2009 日本化学会西日本大会、2009年11月、愛媛。
- ⑩伊福伸介、キチンナノファイバー補強プラスチックの開発、キチンキトサン学会 2008 第22回 キチン・キトサンシンポジウム、2008年8月、新潟。

[図書] (計1件)

- ①Shinsuke Ifuku, Antonio N. Nakagaito, Hiroyuki Saimoto, Preparation of chitin nanofibers with a uniform width of 10-20 nm from crab and prawn shells and their transparent nanocomposite films, Nova Science Publishers, Inc., NY, In Optical Networks.

[産業財産権]

○出願状況 (計7件)

- ①名称：キチンナノファイバーまたはキトサンナノファイバーを含む塗料組成物
発明者：齋本博之、伊福伸介、森本稔、大村善彦、米田敏和
権利者：国立大学法人鳥取大学 外1名
種類：特許
番号：特願 2010-270662
取得年月日：2010/12/3
国内外の別：国内
- ②名称：キチンナノファイバーを含む化粧品、入浴剤および医薬組成物
発明者：南三郎、今川智敬、岡本芳晴、柄武志、齋本博之、伊福伸介、工藤祐司
権利者：国立大学法人鳥取大学 外1名
種類：特許
番号：特願 2010-207802
取得年月日：2010/9/16
国内外の別：国内
- ③名称：ナノファイバー強化タンパク質多孔膜
発明者：山口修、齋本博之、伊福伸介
権利者：国立大学法人鳥取大学 外1名
種類：特許
番号：特願 2010-221417
出願年月日：2010/9/30
国内外の別：国内
- ④名称：繊維複合材及びその製造方法
発明者：古賀真、伊福伸介、齋本博之
権利者：国立大学法人鳥取大学 外1名
種類：特許

番号：特願 2010-181946

出願年月日：2010/8/16

国内外の別：国内

- ⑤名称：ナノファイバー補強透明複合材
発明者：伊福伸介、齋本博之、金谷慎吾、山口善之、細見哲也
権利者：国立大学法人鳥取大学 外1名
種類：特許
番号：特願 2010-181572
出願年月日：2010/8/16
国内外の別：国内

⑥名称：マリンナノファイバー

- 発明者：齋本博之、伊福伸介
権利者：国立大学法人鳥取大学
種類：商標
番号：商願 2009-094569
出願年月日：2009/12/15
国内外の別：国内

⑦名称：PROCESS FOR PRODUCING CHITIN NANOFIBER, COMPOSITE MATERIAL AND COATING COMPOSITION BOTH CONTAINING CHITIN NANOFIBER, PROCESS FOR PRODUCING CHITOSAN NANOFIBER, AND COMPOSITE MATERIAL AND COATING COMPOSITION BOTH CONTAINING CHITOSAN NANOFIBER

- 発明者：Ifuku Shinsuke, Saimoto Hiroyuki, Yano Hiroyuki, Omura Yoshihiko
権利者：国立大学法人鳥取大学 外1名
種類：特許
番号：W0/2010/073758
出願年月日：2009/6/30
国内外の別：国内

[その他]

ホームページ

<http://saimotolab.sakura.ne.jp/index.html>

http://space.geocities.jp/s_s_ifuku/top.html

新聞報道

- ①カニ殻からナノ繊維、毎日新聞、2010年6月30日
- ②カニ、エビ殻で極細繊維、日経産業新聞、2009年10月8日
- ③最新の研究成果発表、日本海新聞、2009年10月1日

5. 研究組織

(1) 研究代表者

伊福 伸介 (IFUKU SHINSUKE)

鳥取大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号：70402980