

機関番号：13601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：

研究課題名(和文) 「桑」由来高強度・高機能ナノファイバーの創成

研究課題名(英文) Preparation of High Strength and Functional Nano Fiber from Mulberry Cellulose

研究代表者 高崎 緑 (TAKASAKI MIDORI)

信州大学・サテライト・ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー・助教

研究者番号：00402149

研究成果の概要(和文): 1-Deoxynojirimycin (1-DNJ)量の品種依存性を調査した結果、一般的な品種である一ノ瀬に比べ、倍数性品種の一部は 1-DNJ 含有量が高く、また信州大学繊維学部改良品種において DNJ 抽出液の阻害率が高いことがわかった。

桑/マニア麻セルロースフィラメントにおいて、桑比率 30%の試料の分子配向度と力学物性が最も高い結果を示した。楮由来繊維集合体に比べ桑由来繊維集合体の密度は低く、平滑度・通気度が高いことが明らかになった。このことから、桑由来繊維集合体をナノフィラメント化して織編加工することで、吸着素材や研磨素材等の高機能材料への応用の可能性を見出すことができた。

研究成果の概要(英文): 1-Deoxynojirimycin (1-DNJ) content rate of ploidy breed was higher than common breed (*ichinose*) in mulberry leaves. In addition, inhibitory rate of sugar absorption for 1-DNJ sample extracted from leaves of mulberry which has improved in faculty of textile science and technology, Shinshu University was also higher than *ichinose*.

On mulberry/ manila hemp cellulose filament, 30 wt% of mulberry cellulose sample indicated the highest molecular orientation and mechanical properties. In comparison with webs of *kouzo* mulberry, that of *ichinose* mulberry cellulose had lower density and higher smoothness and air permeability. This result may suggest that nano fiber prepared from *ichinose* mulberry cellulose applies to high-functional material such as adsorption and wiping material.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：ナノ材料、成形加工・処理、バイオマス

## 1. 研究開始当初の背景

昨今の石油価格の高騰や近未来の石油資源の枯渇問題から、脱石油化技術として生物

資源由来のバイオマテリアルに関する研究が注目されている。その代表例であるセルロースは、植物の細胞壁の主成分で、地球上に

最も多量に存在する天然高分子である。細胞組織は、セルロースマイクロフィブリルという約4ナノメートルのナノファイバーから形成される。セルロースナノファイバーは、鋼鉄の5倍以上の強さを持つ超高強度繊維である。

フィルター、医療材料、その他、高機能材料に応用展開可能なナノファイバーの工業的生産法として、エレクトロスピンニング(ES)法が挙げられ、最近盛んに研究されている。セルロースに関しても、ES法でナノファイバーを作製する試みが報告されているが、通常、ES法は有機溶媒を用いるため、溶媒回収にコストがかかり、環境・人体への悪影響や、溶媒残存による医療用途への安全面での問題が生じる等の課題もある。

これらの問題を一挙に解決するために、最近、申請者らは溶媒不要のレーザーエレクトロスピンニング法(SF-LES)を開発した。

SF-LESは、高電圧を印加した状態で炭酸ガスレーザー光を照射して高分子を瞬間的に均一加熱溶解し、静電力によって引き伸ばすことでナノファイバーを創成する方法である。さらに、レーザーの瞬間均一加熱延伸効果によって、劣化(熱分解)の抑制、ならびに従来のESに比べナノファイバーの高強度化を図ることが期待できる。これまでに、ナイロン6やポリ乳酸共重合体などを原料とし、SF-LES法によるナノファイバーの創成を検討した結果、直径1000ナノメートル以下のナノファイバーが得られた。

本研究では、セルロースを主成分とする樹木として桑に注目する。桑は養蚕業が隆盛であった信州の特産であることは周知であり、現在、信州大学では約400種の桑を保有している。桑は、一般的な樹木の中では比較的生长速度が速く、生産性が高い樹木である。さらに、他の植物には無い桑の特有成分に、薬理・生理活性を有する1-Deoxynojirimycin(1-DNJ)が挙げられる。1-DNJはブドウ糖と類似の構造を有し、糖尿病治療薬としてもその優れた効能が知られる。また、最近では蚕以外の幼虫に対する毒性・成長阻害活性(忌避性能)を示すことが報告されている。これらの事実より、桑は(i)セルロースのバイオマスとして比較的安定供給が見込め、(ii)特有の薬理・生理活性成分1-DNJの抽出が可能な唯一の樹木である。さらに、桑由来1-DNJとセルロースナノファイバーを組み合わせれば、忌避性能など薬理・生理活性を有する新規高機能ナノファイバーの創成が期待できる。

本研究は、以下の(A)-(C)の3つの課題を根幹とする。

(A) 亜臨界水処理 + 溶媒フリーレーザーエレクトロスピンニング法(SF-LES)による桑由来高強度セルロースナノファイバー創成

(B) 亜臨界水処理 + SF-LES による桑由来1-DNJ/セルロースナノファイバーハイブリッド素材創成

(C) 桑由来高強度・高機能(生理・薬理活性機能)セルロースナノテキスタイルの創成とその衛生・医療材料への応用法の探査・構築

亜臨界水処理及びSF-LES法の双方の条件を変化させて製造したセルロースナノファイバーのナノフィブリル構造・物性について、小角・広角X線測定、透過型電子顕微鏡(TEM)、力学試験などによって評価し、従来手法によるセルロースナノファイバーと比較検討することで高強度化繊維構造形成のメカニズムを解明する。

桑由来1-DNJ/セルロースナノファイバーを創成し、抽出、修飾、亜臨界水処理 + SF-LES条件の各種パラメータと1-DNJとセルロースの3次元秩序構造との関係を検証する。さらに、スラリー液についても高分解能小角散乱法によって、空間スケールに依存したフラクタル構造や逆フーリエ変換手法によって糖分子モノマー空間分布の実空間関数(動径分布関数)を求め、1-DNJの抽出・修飾法や亜臨界水処理条件の差異によるセルロース階層構造の違いを定量的に調べる。これらの総合的な構造解析によって、忌避性能などの薬理・生理作用発現の要因を明らかにする。最終的には、ナノテキスタイル化とその衛生・医療材料実用化への探査研究を行う。

植物由来セルロースは、結晶性の階層的な高次構造を有するため、水に不溶、不融性を示す。従来技術で植物由来セルロースをマイクロフィブリルまで分離してナノファイバーを得る方法として、「高圧ホモジナイザーによる調整および叩解処理による調整などの物理的調整法」と「強酸を用いる加水分解等による化学的調整法」があるが、前者は処理過程に長時間を要するため生産性が低く、後者は有毒な有機溶媒を用いるため、環境・安全面で劣るといふデメリットが挙げられる。

「SF-LESによる溶媒フリーのナノファイバー製造プロセス」と「亜臨界水処理」を結合した新規手法によって、従来手法の懸案であった環境負荷を抑制した高効率工程を確立し、類例の無い桑由来の高強度セルロースナノファイバーの創成を可能とする点が本研究の独創的な点である。

通常の「溶媒を用いるES法」によって作製したセルロースナノファイバーは、スピニングの過程で有機溶媒が揮発することで、多数のボイド欠陥を有するマイクロフィブリル構造を形成し十分な強度が得られない。本研究で用いる有機溶媒不要プロセスでは、レーザーの瞬間均一加熱延伸効果により瞬時に

配向結晶化と水分蒸発が起こるためボイドによる欠陥構造は低減され、高強度ナノファイバーの製造が可能となる。この点が本研究の重要な特色である。

桑特有の薬理成分 1-DNJ をブレンド・修飾した 1-DNJ/セルロースナノファイバーを、上述の手法を拡張・応用して創成し、従来に無い天然由来の生理・薬理活性を発現させるだけでなく、同時に、基礎研究・学術的側面を重視し、複数の顕微鏡・散乱法・分光法を用いた観測手法によって構造学的見地から生理・薬理活性発現の機序を解明する。本研究の成果から、1-DNJ/セルロースナノテクスタイルへの応用展開が可能となり、忌避資材、衛生用品、患者衣料、ドラッグデリバリーなど、新規衛生・医療材料の創成が期待できる。このように本研究計画は高い社会的意義、学術的意義を同時に兼ね備え、バイオマテリアルを利用した先端繊維材料創成に波及効果が期待できると考える。

## 2. 研究の目的

本研究では、申請者らが最近開発した独自技術である「溶媒フリーのレーザーエレクトロスピンニング法(Solvent Free-Laser Electro Spinning: SF-LES)」を応用した「溶媒フリーのナノファイバー製造プロセス」を「亜臨界水処理」による原料前処理と融合した新手法により、類例の無い「桑」由来の高強度セルロースナノファイバーを創成する。さらに生理・薬理活性を付与した高機能セルロースナノファイバー創成へ発展させ、これらの衛生・医療材料への応用法確立を目的とする。

## 3. 研究の方法

亜臨界水処理及び SF-LES 法の双方の条件を変化させて製造したセルロースナノファイバーのナノフィブリル構造・物性について、小角・広角 X 線測定、電子顕微鏡、力学試験などによって評価し、従来手法によるセルロースナノファイバーと比較検討することで高強度化繊維構造形成のメカニズムを解明する。

桑由来 1-DNJ/セルロースナノファイバーを創成し、抽出、修飾、亜臨界水処理 + SF-LES 条件の各種パラメータと 1-DNJ とセルロースの 3 次元秩序構造との関係を検証する。これらの総合的な構造解析によって、薬理・生理作用発現の要因を明らかにする。

最終的には、ナノテクスタイル化とその衛生・医療材料実用化への探査研究を行う。

1-DNJ の抽出法に関し、信州大学繊維学部附属農場が保有する約 400 品種の桑のうち、倍数性品種と親品種の 35 品種を選定し、枝先端 50 cm の葉を採取する。約 10 日間自然乾燥させた後に、ミキサーで粉碎を行う。50%エタノール溶液を加え一晩室温で振盪

し、1-DNJ を抽出する。上清を回収し、残渣に 50%エタノールを加え、再度 1-DNJ を抽出することを試みる。抽出液をマイクロフィルターでろ過した後、液体クロマトグラフ・質量分析計(LCMS2010、島津製作所)で 1-DNJ 含有量の測定を実施する。移動相には 6.5 mM 酢酸アンモニウム (pH 5.5) とアセトニトリルの混合液を用いる。また固定相には TSKgel Amide-80 カラムを、標準サンプルは 1-Deoxynojirimycin (Wako) を用いる。

また 1-DNJ の  $\alpha$ -グルコシターゼ活性阻害率については、 $\alpha$ -グルコシターゼ共存下の糖に抽出液を適量加えることで、糖の分解挙動を評価する。

## 4. 研究成果

平成 21 年度は、桑からの 1-デオキシノジリマイシン(1-DNJ)抽出技術の構築に注力した。繊維学部が保有する 35 品種のクワから葉を採取し、1-DNJ 量の品種依存性を調査した結果、一般的な品種である一ノ瀬に比べ、倍数性品種の一部は 1-DNJ の含有量が高いことがわかった。各品種の抽出液について、 $\alpha$ -グルコシターゼの糖質分解効果の阻害率も測定し、生理活性を評価した。その結果、信州大学繊維学部改良品種の抽出液の阻害率は、一ノ瀬の抽出液より高いことがわかった。桑の部位で比較すると、桑枝の抽出液の阻害率は、桑葉の抽出液の阻害率と同等、あるいはそれ以上の値を示した。したがって、桑葉だけではなく桑枝も 1-DNJ 抽出原料として有意性があることが明らかになった。

桑由来高強度ナノファイバーの創成については、主に装置のセットアップ・改良と手法の見直しを行った。ウィーン大学で 3 カ月間、セルロース構造・物性の評価方法に関する手法を学んだ。具体的には、Gel Permeation Chromatography/ Multi-Angle Light Scattering (GPC/ MALS)法によって分子量を測定した。桑はパルプ系の樹木に比べ、分子量分布が異なり、分子量が高いことが明らかになり、今後の評価手法を構築することができた。

H22 年度は、桑由来セルロースナノファイバーの特性を調べるために、桑セルロースおよび桑ノ麻セルロースを抄製後に撚糸することでセルロースフィラメントを作製し、分子配向特性および力学物性を評価した。繊維配向に関しては、マイクロ波分子配向計により測定した。極座標化したマイクロ波強度の長軸と短軸の比を MOR 値と定義し、MOR 値を以下の式を用い、厚さ  $t$  に対し基準厚さ  $t_c(200 \mu\text{m})$  に換算して厚さを補正した値 MOR-c と配向角を求めた。

$$\text{MOR-c} = \{ t_c(\text{MOR} - 1)/t \} + 1$$

桑比率 30%の試料の配向度が最も高いことがわかった。配向角はスリット方向である0°に桑比率30%に近い値を示す一方で、桑比率100%試料は配向角の絶対値が最も大きくなった。この結果は、桑比率30%ではスリット方向の分子配向が比較的高いのに対し、桑比率100%ではスリット方向の分子配向が低いことを意味する。強度・ヤング率は、桑30%が最も高く、桑100%が最も低くなった。また伸度は、桑30%が最も低く、桑100%が最も高い結果となった。

抄製段階において繊維配向を制御し、フィラメントの元なる桑由来繊維集合体の構造、繊維配向および力学物性を調べた。桑由来繊維集合体の繊維配向は、楮由来繊維集合体に比べて顕著な増加はみられなかった。

広角X線回折測定による構造解析を実施したところ、桑・楮いずれもセルロース型の結晶構造を有することがわかった。この結果はアルカリ処理の影響は小さく、天然の構造を保持していることを意味する。赤道方向の回折強度方向プロファイルのセルロース型由来の(200)面について Gauss 型曲線でフィッティングを行い、次の式から結晶化度を計算した。

$$\text{Crl}(\%) = \frac{(I(200+\text{am}) - I_{\text{am}})}{I(200+\text{am})} \times 100$$

$I(200+\text{am})$  : (200)面での強度  
 $I_{\text{am}}$  : 非晶  $2\theta = 18.6^\circ$ での強度

また、Scherrer's 式を用いて微結晶サイズ D を求めた。

$$D(\text{nm}) = \frac{K \lambda}{\Delta 2\theta \cos \theta}$$

$K=0.9$  (定数)

$\lambda=1.542$  (X線の波長)

$\theta$  (rad) : 半価幅

結晶構造解析の結果、結晶化度、微結晶サイズに関し、桑と楮間の値はほぼ同じ傾向を示し、結晶構造に大きな違いがみられなかった。

力学物性をみると、桑由来繊維集合体のヤング率・引張強度は楮より低くなった。一方、桑由来繊維集合体の密度は低く、平滑度・通気度が高いことが明らかになった。これは空孔率が高いにもかかわらず、紙表面の平滑性は高いことを意味する。このことから、桑由来繊維集合体をナノフィラメント化して繊維加工することで、吸着素材や研磨素材等の高機能材料への応用の可能性を見出すことができた。

## 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2件)

Midori Takasaki, Rie Ogura, Hideaki Morikawa, Seiji Chino, and Hisanaga Tsuiki, Preparation and Properties of Paper Yarn from Mulberry, *Advanced Materials Research*, Vols. 175-176, 575-579 (2011).

Hiromitsu Nakanishi, Subaru Okimi, Makiko Watanabe, Midori Takasaki, and Hajime Konishi, Study on the Biomass Utilization from Various Genetic Resources of Mulberry, *Advanced Materials Research*, Vols. 175-176, 72-75(2011).

[学会発表](計4件)

中西弘充, 高崎緑, 小西哉. 桑遺伝資源を用いたバイオマス有効活用の研究, 日本蚕糸学会中部支部講演集第66号, 73, 2010年11月14~15日, 浦添市てだこホール(沖縄)

Hiromitsu Nakanishi, Subaru Okimi, Makiko Watanabe, Midori Takasaki, and Hajime Konishi, Study on the Biomass Utilization from Various Genetic Resources of Mulberry, Proceedings of the 7th China International Silk Conference, 69-72, September 10-12, 2010, Suzhou, China.

Midori Takasaki, Rie Ogura, Hideaki Morikawa, Seiji Chino, and Hisanaga Tsuiki, Preparation and Properties of Paper Yarn from Mulberry, Proceedings of the 7th China International Silk Conference, 579-583, September 10-12, 2010, Suzhou, China.

中西弘充, 夏木潤, 高崎緑, 小西哉, 藤松仁, 桑由来バイオマスの特有成分に関する研究, 繊維学会年次大会予稿集, 65(1), 332, 2010年6月17日, タワーホール船堀・東京.

[産業財産権]

出願状況(計1件)

名称: 桑由来1 - デオキシノジリマイシンの抽出方法

発明者: 夏木潤, 高崎緑, 小西哉, 藤松仁

権利者: 信州大学

種類: 特許

番号: 特願 2009-175743

出願年月日: 平成 21 年 7 月 28 日

国内外の別: 国内

6 . 研究組織

(1)研究代表者

高崎 緑 (TAKASAKI MIDORI)  
信州大学・サテライト・ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー・助教  
研究者番号：00402149

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし