

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 4 月 23 日現在

機関番号：15101
 研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2011～2012
 課題番号：23750256
 研究課題名(和文) ポリマーブラシ型キチンナノファイバーを足場とした金属ナノ粒子の調製とその利用開発
 研究課題名(英文) Preparation and the application of metal nanoparticles template with chitin nanofiber polymer brush
 研究代表者
 伊福 伸介 (IFUKU SHINSUKE)
 鳥取大学・大学院工学研究科・准教授
 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を足場とし、その表面に金属ナノ粒子を担持することに成功した。まず、キチンナノファイバーの表面にポリアクリル酸をグラフトし、イオン結合による金属イオンの効率的な吸着を可能にした。銀および金イオンを還元し、これらの金属ナノ粒子を担持して得られる複合体の評価を詳細に行った。銀ナノ粒子の担持によって植物病原菌に対する抗菌性を付与することが出来た。

研究成果の概要(英文)：We have succeeded in preparing metal nanoparticles template by chitin nanofiber surface. Graft copolymerization of acrylic acid on chitin nanofibers was carried out with potassium persulfate as a free radical initiator in an aqueous medium. Silver and gold nanoparticles/chitin nanofiber composite sheets were characterized in detail. Silver nanoparticle composite showed anti-bacterial activity.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	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：キチンナノファイバー、金属ナノ粒子、抗菌性

1. 研究開始当初の背景

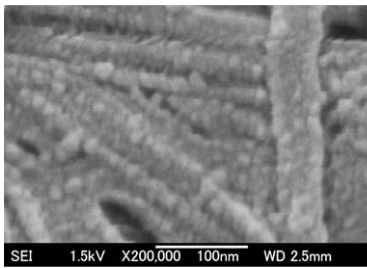
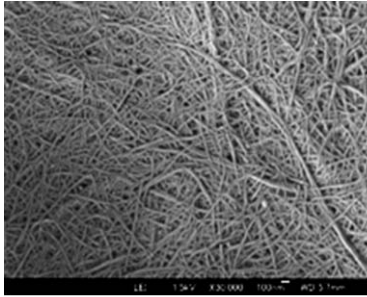
ナノサイズの金属粒子は量子サイズ効果により、特徴的な電気、磁気、光学特性を発現することが知られている。そのため、これらの機能を活かした材料の開発が電気・電子や化学、医療分野を中心に精力的に進められている。しかしながら、金属ナノ粒子は表面エネルギーが大きいため凝集しやすく、溶媒中に安定に分散させる事が困難である。この課題の解決には界面活性剤の添加や粒子表面の改質を行う方法が一般的であるが、その他の有効な手段として、固体表面に金属ナノ粒子を固定化する方法が挙げられる。固定化の手段として物理吸着やイオン-双極子相互作用を利用する方法が報告されているが、1) 均等な配列が困難、2) 粒径の制御が困難、3)

低収率などの課題がある。それゆえ、粒径の整った金属ナノ粒子を均等かつ高密度に固体表面上に配列させる方法の開発が切望されている。

一方、我々は次の実験結果を得ている。

- ・カニやエビの殻あるいは、キノコの細胞壁を用い、キチンナノファイバーを製造することに成功した(図1)。
- ・キチンナノファイバーの表面を特異的に化学修飾し、改質する方法を見出した。
- ・精密重合反応を用いてセルロース分子に機能性ポリマーを導入したグラフトポリマーを分子設計した。
- ・天然繊維の表面に銀の粒子を安定に固定化することに成功した(図2)。
- ・キチンナノファイバーの生体機能が多数見

出した。



2. 研究の目的

本研究では上述の背景および実験結果を踏まえ、独自に開発したキチンナノファイバーが莫大な表面積を有していることに着目し、その表面に多彩な金属ナノ粒子を配列させる。ナノファイバー表面への金属の吸着方法として、強固なイオン相互作用を利用することにより、粒子サイズの整った貴金属類のナノ粒子を高密度かつ安定に配列させる。固体表面上に固定化された金属ナノ粒子の機能や物性を評価し、高機能性新素材として有効な用途を探索する。次のことを明らかにしていく。

(1) キチンナノファイバーの製造と評価

金属ナノ粒子の足場となるキチンナノファイバーを詳細に評価する。製造方法とその形状、諸物性について相関データを集積する。

(2) ポリアクリル酸のグラフト

精密重合反応を駆使し、キチンナノファイバーの表面に分子量の制御されたポリアクリル酸を高密度にグラフトした濃厚ポリマーブラシ様のナノ繊維を設計する。

(3) 金属ナノ粒子の作成

キチンナノファイバーの表面に様々な金属カチオンを吸着させる。次いで、還元反応により吸着した金属イオンを金属ナノ粒子に変換する。還元方法や条件を検討し、析出する金属ナノ粒子の粒径の制御を試みる。次いで、金属ナノ粒子を固定化したキチンナノファイバーを各種分析装置を駆使して、キャラクタリゼーションを多面的に行う。

(4) 抗菌性の評価

抗菌性などの機能を評価し、有効な用途を探索する。

3. 研究の方法

(1) キチンナノファイバーの製造と評価

キチンを解繊装置、スターバーストに供し得られる解繊物の評価を行った。1～100回の処理を施し、得られるナノファイバーの形状、結晶性、透明性、粘度、密度、機械的特性について評価した。

(2) ポリアクリル酸のグラフト

キチンナノファイバーの表面にポリアクリル酸をグラフトした。キチンへのグラフトポリマーの導入はアクリル酸をモノマーとし、過硫酸カリウムを開始剤としたフリーラジカル重合により行った。得られる重合物について、モノマー消費量、化学構造、形状、分散性、熱的安定性、結晶性について評価した。

(3) 金属ナノ粒子の作成

キチンナノファイバーの表面を足場とし、多彩な金属イオンを吸着させた。用いるナノファイバーの形状は水分散液の状態で行った。固定化する金属種としては、導電性、熱伝導性、触媒機能、光学機能、抗菌性等の機能の発現を期待し、銀、金の貴金属類を用いた。金属カチオンの相互作用を利用することで、効果的に金属イオンを吸着させることが可能である。還元反応を施してナノファイバーの表面に吸着させた金属イオンを金属ナノ粒子に変換した。キチンナノファイバー分散液に硝酸銀あるいは塩化金酸を添加して、還元反応によりナノ粒子に変換した。還元する方法としては金ナノ粒子の製造においてはNaBH₄を、銀ナノ粒子の西欧においては紫外線照射により行った。得られた金属ナノ粒子/ナノファイバー複合体について、結晶構造、形状、光学特性を評価した。

(4) 抗菌性の評価

銀ナノ粒子/ナノファイバー複合体について植物病原菌に対する抗真菌活性試験を行った。シート状に成形した複合体上に5種の植物病遠近の孢子懸濁液を滴下し培養後、発芽孢子数を計測した。

4. 研究成果

(1) キチンナノファイバーの製造と評価

スターバースト装置で処理することによってキチンをナノファイバーに微細できることを明らかにした(図3)。電子顕微鏡観察、粘度測定、透明性の評価によって、1～30回処理まではキチンの微細化が進行するが、それ以上に処理回数を増やしても繊維径に大きな変化は無く、一方で寸断されて繊維長が短くなることが明らかとなった。

処理回数を化度に増やしても結晶性を低下されることが無く、機械的特性および低線熱膨張性に影響を及ぼさない。以上のことから、効率的にナノファイバーを製造するためには処理回数を10～30回とすることが適切であることが判明した。

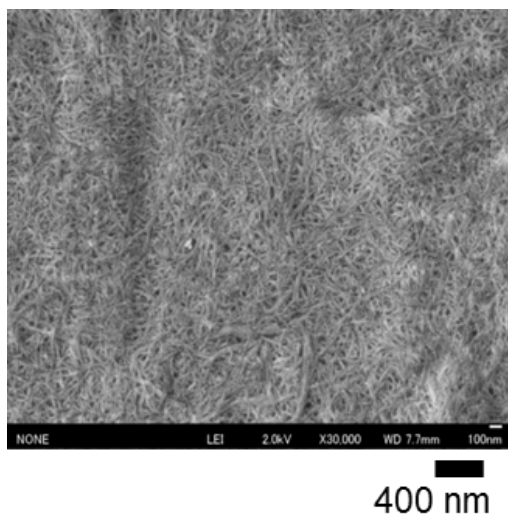


図3. 100回解繊処理したキチンの形状

(2) ポリアクリル酸のグラフト

キチンナノファイバーの表面にポリアクリル酸を導入することに成功した。グラフト鎖の重合度はアクリル酸の仕込み量に依存する。重合反応後もナノファイバーの形状が保持されていた。ポリアクリル酸の導入によってアルカリ性水溶液に対する分散性が向上した。また、ポリアクリル酸に特徴的な赤外吸収および結晶構造が確認できた。

(3) 金属ナノ粒子の作成

①金ナノ粒子の作成

塩化金酸を還元することによって、金ナノ粒子の表面プラズモン吸収に由来する特徴的な吸収色が確認できた。また、金に由来する結晶が確認出来た。TEM観察によって平均粒子径を見積もり、反応剤の比率を変えることによってナノ粒子のサイズを6.5～14.0 nmに制御できた。

②銀ナノ粒子の作成

硝酸銀を還元することによって、銀ナノ粒子の表面プラズモン吸収に由来する特徴的な吸収色が確認できた。また、銀に由来する結晶が確認出来た。TEM観察によって平均粒子径を見積もり、反応剤の比率を変えることによってナノ粒子のサイズを2.1～9.2 nmに制御できた(図4)。

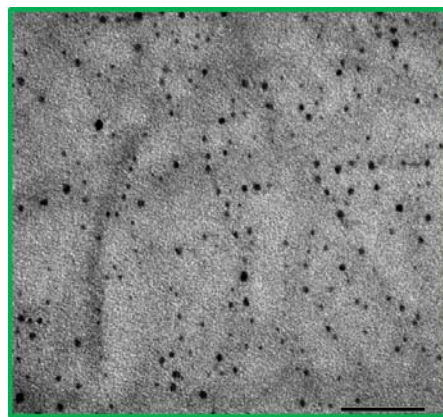


図4. キチンナノファイバー表面上に担持した銀ナノ粒子

(4) 抗菌性の評価

セルロースナノファイバーおよびキチンナノファイバーのみの試料においては抗真菌活性は確認出来なかったが、銀ナノ粒子/キチンナノファイバー複合体シートについては高い抗真菌活性が確認できた。5種類の植物病原菌に対してほぼ100%の胞子発芽抑制能が確認できた(図5)。

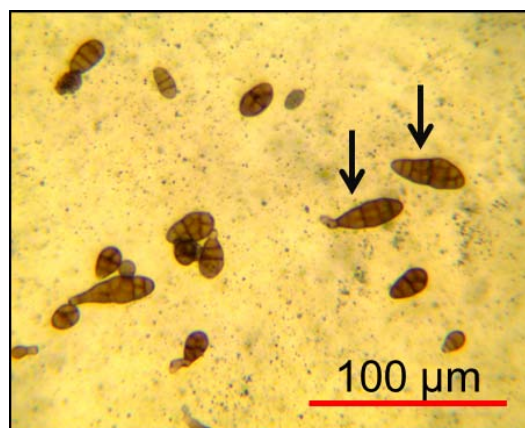


図5. 銀ナノ粒子の担持によって胞子の発芽が抑制されている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計13件)

(1) Ajoy Kumar Dutta, Kiyotaka Yamad, Hironori Izawa, Minoru Morimoto, Hiroyuki Saimoto, and Shinsuke Ifuku, Preparation of Chitin Nanofibers from Dry Chitin Powder, Journal of Chitin and Chitosan Science, 査読有, Vol. 1, 2012, 1-6.

DOI: 10.1166/jcc.2013.1008

(2) Ajoy Kumar Dutta, Kiyotaka Yamad, Hironori Izawa, Minoru Morimoto, Hiroyuki Saimoto, and Shinsuke Ifuku, Preparation of Chitin Nanofibers from Dry Chitin Powder, Journal of Chitin and Chitosan Science, 査読有, Vol. 1, 2012,

- 1-6.
DOI: 10.1166/jcc.2013.1008
- (3) 伊福伸介、キチンナノファイバー、その製造技術と表面改質とアプリケーション、月刊せんい、査読有、Vol.65、2012、23-28。
<http://homepage2.nifty.com/tmsj/japan/journal-j.html>
- (4) 伊福伸介、カニ殻由来の新繊維「キチンナノファイバー」の製造、改質とアプリケーション、日本接着学会誌、査読有、Vol.48、2012、331-335。
<http://www.adhesion.or.jp/journal/>
- (5) Zameer Shervani, Yukawa Taisuke, Shinsuke Ifuku, Hiroyuki Saimoto, Minoru Morimoto, Preparation of Gold Nanoparticles Loaded Chitin Nanofiber Composite, *Advances in Nanoparticles*, 査読有、Vol.1、2012、71-78。
DOI: 10.4236/anp.2012.13010
- (6) Shinsuke Ifuku, and Hiroyuki Saimoto, Chitin nanofibers: preparations, modifications, and applications, *Nanoscale*, 査読有、Vol.4、2012、3308-3318。
DOI: 10.1039/C2NR30383C
- (7) Shinsuke Ifuku, Kiyotaka Yamada, Minoru Morimoto, and Hiroyuki Saimoto, Nanofibrillation of Dry Chitin Powder by Star Burst System, *Journal of Nanomaterials*, 査読有、Vol.2012、2012、1-7。
DOI: 10.1155/2012/645624
- (8) Shinsuke Ifuku, Masayoshi Iwasaki, Minoru Morimoto, Hiroyuki Saimoto, Graft polymerization of acrylic acid onto chitin nanofiber to improve dispersibility in basic water, *Carbohydrate Polymers*, 査読有、Vol.90、2012、623-627。
DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.05.087
- (9) 伊福伸介、カニ殻に内包されるキチンナノファイバーの単離技術と用途開発、高分子論文集、査読有、vol.69、2012、460-467。
<http://dx.doi.org/10.1295/koron.69.460>
- (10) 伊福伸介、キチンナノファイバーの製造と利用技術、ケミカルエンジニアリング、査読無、vol.57、2012、15-20。
<http://www.kako-sha.co.jp/2012content/schem.htm>
- (11) 伊福伸介、キチンナノファイバーの製造技術とその利用展開、キチン・キトサン研究、査読有、vol.17、2011、177-282。
https://kenkyukai.m3.com/journal/journal_contents.asp?j_type=0&id=17&co_id=154&s_id=203&file=0
- (12) Kazuo Azuma, Tomohiro Osaki, Takashi Wakuda, Shinsuke Ifuku, Hiroyuki Saimoto, Tomohiro Imagawa, Yoshiharu Okamoto, Saburo Minami, Beneficial and preventive effect of chitin nanofibers in a dextran sulfate sodium-induced acute ulcerative colitis model, *Carbohydrate Polymers*, 査読有、Vol.87、2012、1399-1403。
DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.09.036
- (13) Shinsuke Ifuku, Ryoki Nomura, Minoru Morimoto, Hiroyuki Saimoto, Preparation of chitin nanofibers from mushrooms, *Materials*, 査読有、Vol.4、2011、1417-1425。
DOI: 10.3390/ma4081417
- [学会発表] (計14件)
- (1) 伊福伸介、カニ殻からの「キチンナノファイバー」製造技術とその利用開発、日本化学会第93春期年会(招待講演)、2013年3月24日、大津
- (2) 伊福伸介、カニ殻由来のナノ繊維、キチンナノファイバーの製造とそのアプリケーション、第14回規則的多孔体セミナー(招待講演)、2012年11月22日、鳥取
- (3) 伊福伸介、海洋生物の紡ぐ“マリンナノファイバー”の単離と利用開発、第6回多糖の未来フォーラム(招待講演)、2012年11月2日、横浜
- (4) Shinsuke Ifuku, Preparation of transparent nanocomposite films reinforced with chitin nanofibers, 3rd International Cellulose Conference, 11th, Oct. 2012, Sapporo.
- (5) 伊福伸介、キチンナノファイバーで補強した透明な有機・無機ハイブリッドフィルムの開発、第61回高分子討論会(招待講演)、2012年9月21日、名古屋
- (6) Shinsuke Ifuku, Preparation of Optically Transparent Chitin Nanofiber/Polysilsesquioxane Composites, 12th International Chitin & Chitosan Conference, 4th, Sep. 2012, Fortaleza, Brazil.
- (7) 伊福伸介、マリンナノファイバーの基礎とその利用開発、岐阜県産業技術センター紙業部研究成果発表会、(招待講演)、2012年4月19日、岐阜
- (8) 伊福伸介、カニ殻からのキチンナノファイバー単離技術とそのアプリケーション、ナノファイバー研究会(招待講演)、2012年2月3日、大阪
- (9) 伊福伸介、生物より産出される「キチンナノファイバー」の単離技術とその利用開

- 発、高分子分析研究懇談会（招待講演）、2011年12月6日、東京
- (10) 伊福伸介、カニ殻に内包されるキチンナノファイバーの単離技術および用途開発、セルロース学会若手セミナー（招待講演）、2011年10月22日、西条
 - (11) 伊福伸介、カニ殻より単離されるキチンナノファイバーとその利用開発、第27回若手化学者のための化学道場（招待講演）、2011年9月10日、高知
 - (12) 伊福伸介、キチンナノファイバーの製造とその利用開発、第25回キチンキトサンシンポジウム（招待講演）、2011年8月30日、奈良
 - (13) Shinsuke Ifuku, Preparation of optically transparent chitin nanofiber/acrylic resin nanocomposites, The 9th Asia-Pacific Chitin and Chitosan Symposium, 5th, Aug. 2011, Nha Trang, Vietnam.
 - (14) Shinsuke Ifuku, Optically transparent nanocomposite reinforced with chitin nanofibers, 10th International conference of the European chitin society, 23rd, May, 2011, Saint-Petersburg, Russia.

[図書] (計5件)

- (1) 伊福伸介、他、技術情報協会、セルロースナノファイバーの樹脂への分散技術と応用事例、2012, 109-116
- (2) 伊福伸介、他、シーエムシー出版、ナノファイバー実用化技術と用途展開の最前線、2012, 134-140.
- (3) Shinsuke Ifuku, et al., Nova Science Publishers, Nanofibers: Synthesis, Properties, and Applications, 2012, 167-182.
- (4) Shinsuke Ifuku, et al., Intech, Nanofibers, 2011, 59-84.
- (5) Shinsuke Ifuku, et al., Nova Science Publishers, Advances in Materials Science Research Vol. 12, 2011, 313-322.

[その他]

受賞

- (1) 平成25年7月 ヤングサイエンティスト講演賞
- (2) 平成25年4月 科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞、
- (3) 平成25年3月 若い世代の特別講演会 講演証 (日本化学会)
- (4) 平成24年6月 論文賞 (繊維学会)

6. 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・准教授
研究者番号：70402980