

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23780185

研究課題名(和文)セルロースナノファイバーからなる結晶性ハイドロゲルの特性解析と高機能化

研究課題名(英文)Characterization and performance improvement of tough hydrogels based on cellulose and chitin nanofibers

研究代表者

阿部 賢太郎 (Abe, Kentaro)

京都大学・生存圏研究所・助教

研究者番号：20402935

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、植物細胞壁の骨格物質でもある「セルロースナノファイバー(CNF)」の優れた力学特性を活かして、従来の高分子ゲルとは異なる特異な構造および性質を有する「高結晶性ナノファイバーゲル」を創製し、その特性解析およびさらなる高強度化・高機能化により、CNFの新しい分野への応用展開を図ることを目的としている。アルカリ膨潤したCNF同士の交互嵌合により、結晶性ナノファイバーからなる連続的なネットワークが形成され、優れた引張特性を示すゲルとなる。本手法は、同じく天然由来の結晶性ナノファイバーであるキチンにも適用され、いずれも安定な高強度ゲルが得られた。

研究成果の概要(英文)：Cellulose and chitin exist in nature as highly crystalline nanofibers. First, this study prepared the hydrogels from an aqueous suspension of cellulose nanofibers only by NaOH treatment. The nanofiber suspensions were converted into two kinds of hydrogels with different crystal forms in response to the increasing concentration of NaOH. When treated in 6-9 wt% NaOH, a hydrogel was formed by aggregating the nanofibers with the original morphology and the original crystal form. However, the hydrogel prepared at 15 wt% NaOH had a network formed by the interdigitation of nanofibers and exhibited a highly crystalline cellulose II structure. This method can be applied to chitin nanofibers. In the case of chitins, the use of ethanol voided the dissolution during neutralization and enabled the preparation of a higher strength hydrogel. These unique hydrogels are expected to further expand the application area of natural polymer hydrogels by capturing the features of crystalline networks.

研究分野：農学

科研費の分科・細目：森林学・木質科学

キーワード：セルロース キチン ナノファイバー ゲル 高強度

## 1. 研究開始当初の背景

近年、ナノファイバーの利用に関する関心が高まる中、その製造においてもカーボンナノファイバーやエレクトロスピニング法等、様々な研究が精力的に進められている。その一方で、自然界にも様々な形で天然のナノファイバーが存在しており、そのうち最も豊富に存在するものが「セルロースナノファイバー」である。セルロースは植物細胞壁の主成分である天然高分子であり、細胞壁中で高度に結晶化することにより幅わずか4-20 nmのナノファイバーを形成する(以下セルロースナノファイバーまたはCNFと呼ぶ)。CNFは密度1.5 g/cm<sup>3</sup>と軽量でありながら、その高い結晶性により鋼鉄の5倍の高強度かつガラスの1/50以下の低熱膨張という非常に優れた力学的性質を示す。それらの優れた性能および持続可能なバイオマス資源であるという多くの利点から、近年CNFは主に複合材料の補強繊維での利用が期待され多くの研究が進められている。

## 2. 研究の目的

現在、様々な植物原料から均質なCNFを簡単に単離できるようになっているが、その応用としては複合材料の補強繊維としての利用が主である。この傾向は世界的に見ても同様であるが、地球上に莫大に存在し、かつ緻密な構造をもつセルロースナノファイバーをより幅広い分野へ用途展開することがこのバイオマス資源のさらなる有効利用につながると思われる。

そこで本研究では、優れた力学特性を有し、あらゆる植物細胞壁の基本骨格物質でもある「セルロースナノファイバー」を用いて、従来の高分子ゲルとは異なる特異な構造および性質を有する新規材料「高結晶性ナノファイバーゲル」を創製し、その特性解析およびさらなる高強度化・高機能化により、セルロースナノファイバーの新しい分野への応用展開を図る。

## 3. 研究の方法

本研究の内容は「1. セルロースナノファイバーのゲル化機構の解明」と「2. ナノファイバーゲルの特性解析および高機能化」に大別され、以下にその詳細を示す。

### 1. セルロースナノファイバーのゲル化機構の解明

これまでの研究で、セルロースナノファイバー水懸濁液はNaOH水溶液中でゲル化し、またそのNaOH濃度によってゲル中のナノファイバー骨格の結晶形が2種類(I型およびII型)存在することが明らかになっている。本研究では、主にX線回折測定によって、NaOH処理によるセルロースナノファイバーのゲル化機構の解明を行った。アスペクト比の高いセルロースナノファイバーの折りたたみによってII型が形成されるのを避けるた

めに、アスペクト比の小さなセルロースナノクリスタルを調整し、同様のゲル化処理(NaOH処理)を行った。Na膨潤中、中和後および乾燥後におけるセルロース試料のX線回折測定を行うことにより、ナノファイバー(およびナノクリスタル)がNaOH中で連続ネットワークを形成する機構を詳細に調べた。

### 2. ナノファイバーゲルの特性解析および高機能化

異なる結晶形を有する2種類のセルロースナノファイバーゲルの力学特性を調べた。また、ゲルの力学特性のさらなる向上を目指し、様々な親水性天然高分子との複合化を試みた。CNFからなる剛直な網目骨格に、別の高分子を組み合わせゲル化させることによりダブルネットワークゲル(Gong *et al.* 2003, *Adv. Mater.*)と同様の構造を有する複合ゲルを調製し、本ゲルの高強度化を図った。

また、セルロースと同様に天然の結晶性ナノファイバーの形をとるキチンに本ゲル化手法を適用させ、その特性解析を行った。キチンは自然界で2種類の結晶形( $\alpha$ および $\beta$ )をとるため、まずセルロースと同様、平行鎖構造を有する $\beta$ -キチンナノファイバーのゲル化に取り組み、その後逆平行鎖構造を有する $\alpha$ -キチンナノファイバーのゲル化条件を検討した。

## 4. 研究成果

### 1. セルロースナノファイバーのゲル化機構の解明

アスペクト比の小さなセルロースナノクリスタル(CNC)をNaOH処理に供し、各段階における試料のX線回折測定を行った。15wt%のNaOHで膨潤させたCNCをそのままX線回折測定に供したところ、セルロースII型の(110)面に相当するピークのみが検出された。次に、Na膨潤したCNCを水中で中和し、水膨潤状態のまま回折測定を行うと、(110)面以外に(020)面のピークが出現した。最後に、試料を乾燥させ、回折測定を行うと(1-10)面のピークが出現し、典型的なセルロースII型の回折パターンを描いた。ゲルの観察結果と、これらX線回折測定の結果から、NaOH処理によるセルロースナノファイバーのゲル化機構は以下のように示唆される。

15wt%のNaOH水溶液中において、CNF結晶中の(1-10)面シート(疎水性スタッキングシート)が膨潤する。このとき、シート内の(110)面ピークが確認されていることから、15wt%NaOH中でCNFは溶解していないことが分かる。膨潤したCNFは近接のCNFと癒合(交互嵌合)する。中和により、Na膨潤していた(1-10)面シート間は閉じ、癒合したCNF結晶内で(020)面が形成される。これにより、複数のCNF同士が不可逆的に連結され、連続ネットワークを形成する。NaOH処理によりセルロースがII型に変態する機構は、1.

溶解後の再生と 2. マーセル化の 2 通りが挙げられるが、CNF のゲル化機構は、広義におけるマーセル化による CNF 同士の交互嵌合が主な要因であると考えられる。8wt%の NaOH 処理により I 型のゲルが形成されるが、これはセルロース結晶の表面のみが膨潤し、近接の CNF と連結することがその理由であると考えられる。いずれにせよ、得られたセルロースナノファイバゲルが、溶解工程を経ることなく簡便に作製することが出来る。溶解を伴わないことの利点は、特殊な溶剤を使用する必要がないことだけでなく、ゲル内のセルロース結晶性が通常の再生セルロースゲルに比べて極めて高い点である。

## 2. ナノファイバゲルの特性解析および高機能化

樹木から単離した幅 15nm 程度のセルロースナノファイバーから湿潤シートを調製し、9w%または 15wt%の NaOH 水溶液に 50°C で浸漬することで、2 種類のナノファイバゲルを作製した。

X 線回折測定の結果、作製したゲルはそれぞれセルロース I 型および II 型の結晶構造を有し、両者のセルロース結晶性は極めて高い値を示した。2 種類のナノファイバゲルの引張特性はいずれも一般的な高分子ゲルに比べて遥かに高い値を示した。

上記結果にも示したように、非常に高い結晶性を有する連続的なナノファイバー骨格に起因する特性であると考えられる。また、II 型ゲルは I 型ゲルより高い引張特性を示した。Nishino *et al* (J Polym Sci, 1995) の報告によると、セルロースの結晶弾性率は I 型で 138 GPa、II 型で 88 GPa と、I 型結晶の弾性率のほうが高い。しかしながら II 型ゲルのほうが高い引張特性を示した要因は、CNF 間の嵌合度合いによるものであると示唆される。つまり、CNF 結晶の表面のみが嵌合し連結した I 型ゲルよりも、高い NaOH 濃度により完全に膨潤し CNF 同士が強固に連結した II 型ゲルのほうがネットワークとして優れた力学特性を示す。

ナノファイバゲルは、結晶性ナノファイバー同士の嵌合により連続的かつ強靱なネットワークが形成され、その結果、優れた引張強度を示すことが特徴である。しかし、その一方で、結晶性ナノファイバーの使用はゲルの膨潤度を低下させ、また圧縮強度も低いことが問題であった。しかしながら、ゼラチンやグルコマンナン等の水溶性ポリマーをナノファイバゲル中に含浸させた後、ゲル化を行うことによりダブルネットワークが形成され、ゲルの膨潤度および圧縮強度が劇的に向上されることが示された。本来、天然由来のナノファイバゲルを同じく安価で天然由来のゼラチンやグルコマンナンで補強され、また有機溶媒の使用も無いことから低環境負荷の材料であるといえる。

上記で明らかになった NaOH 処理によるセ

ルロースナノファイバーのゲル化を  $\alpha$ -および  $\beta$ -キチンナノファイバーに適用し、その詳細なゲル化条件および特性解析を行った。 $\beta$ -キチンナノファイバー（イカの甲由来）においては、35wt%以上の NaOH 処理により安定なゲルが形成されることが明らかになった。ゲル化機構においても、セルロースと同様に平行鎖構造を有する  $\beta$ -キチンが強アルカリ処理により  $\alpha$ -キチンへと結晶変態する過程でナノファイバー間が嵌合し連続的なネットワークを構築することに由来すると考えられる。得られたキチンナノファイバゲルは表面が脱アセチル化（キトサン化）されていることから、医療系材料として有効かもしれない。強度においては、キチンの結晶弾性率がセルロースのそれに比べて低いことから、セルロースナノファイバゲルに比べて弾性率および引張強度も低い、その分破壊ひずみ大幅に向上され、粘り強い材料であることが示された

$\alpha$ -キチンは元々安定な逆平行鎖構造を有しており、 $\beta$ -キチンナノファイバーに適用した条件ではゲルを作製することは出来なかった。そこで低温下での NaOH 処理を試みたところ  $\alpha$ -キチンナノファイバーからもゲルを作製することが可能となった。しかし、水中での中和においてキチンが一旦溶解してしまい、得られたゲルは低結晶性の再生キチンゲルであることが分かった。そこで、溶解を防ぐため低温のエタノールを用いてある程度の NaOH を洗浄した後に水中で十分な中和を行った。これにより、得られたゲルの結晶性は保たれ、均質なナノファイバー骨格を有していた。

以上の結果により天然に豊富に存在するセルロースおよびキチン ( $\alpha$  および  $\beta$ ) から特殊な溶媒を使用すること無く簡便に、しかも高い結晶性および高強度を示すナノファイバゲルの作製が可能となった。

## 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 3 件)

1. Abe K, Ifuku S, Kawata M, Yano H, “Preparation of tough hydrogels based on  $\beta$ -chitin nanofibers via NaOH treatment”, *Cellulose*, 査読有, 21 (1), 535–540, 2014, DOI 10.1007/s10570-013-0095-0
2. Abe K, Yano H, “Cellulose nanofiber-based hydrogels with high mechanical strength”, *Cellulose*, 査読有, 19 (6), 1907-1912, 2012, DOI 10.1007/s10570-012-9784-3
3. Abe K, Yano H, “Formation of hydrogels from

cellulose nanofibers”, *Carbohydrate Polymers*,  
査読有, 85 (4), 733-737, 2011, DOI:  
10.1016/j.carbpol.2011.03.028

[学会発表] (計 14 件)

1. 阿部賢太郎、Chuchu Chen、矢野浩之、キチンナノファイバージェル、第 28 回キチン・キトサンシンポジウム、東京、2014.8.7-8
2. 阿部賢太郎、矢野浩之、宮本ひとみ、パルプのアルカリ解繊とその再生、セルロース学会第 21 回年次大会、鹿児島、2014.7.17-18
3. Chuchu Chen、矢野浩之、Dagang Li、阿部賢太郎、Dissolution and gelation of  $\alpha$ -chitin nanofibers using a simple NaOH treatment at low temperatures、セルロース学会第 21 回年次大会、鹿児島、2014.7.17-18
4. 阿部賢太郎、矢野浩之、宮本ひとみ、乾燥パルプのアルカリ解繊とその再生に関する研究、第 64 回日本木材学会大会、松山、2014.3.13-15
5. 阿部賢太郎、安藤大将、矢野浩之、セルロースマイクロフィブリルゲルを用いた人工木材の試み、第 58 回リグニン討論会、香川、2013.11.12-13
6. 阿部賢太郎、堀川祥生、矢野浩之、セルロースナノクリスタルのアルカリ処理に関する研究、セルロース学会第 20 回年次大会、京都、2013.7.18-19
7. 阿部賢太郎、矢野浩之、伊福伸介、セルロースおよびキチンナノファイバークゲル化に関する研究、平成 25 年度繊維学会年次大会、東京、2013.6.12-14
8. 阿部賢太郎、矢野浩之、河太真理、伊福伸介、アルカリ処理によるキチンナノファイバークゲル化、第 63 回日本木材学会大会、盛岡、2013.3.27-29
9. 阿部賢太郎、矢野浩之、伊福伸介、セルロースおよびキチン由来のナノファイバークゲル、第 20 回ポリマー材料フォーラム、北九州、2012. 11. 1-2

10. Abe K, Yano H, “Cellulose nanofiber-based hydrogels with high mechanical strength”, 3rd International Cellulose Conference, Sapporo, October 10-12, 2012.

11. 阿部賢太郎、伊福伸介、矢野浩之、セルロースおよびキチンナノファイバークから作るハイドロゲルの特性評価、第 61 回高分子討論会、名古屋、2012. 9. 19-21
12. 阿部賢太郎、伊福伸介、矢野浩之、キチンナノファイバークから作製するハイドロゲル、セルロース学会第 19 回年次大会、名古屋、2012. 7. 11-13
13. Abe K, Yano H, “Formation and characterization of hydrogels prepared from cellulose nanofibers”, 243rd ACS National Meeting & Exposition., San Diego, March 25-29, 2012
14. 阿部賢太郎、矢野浩之、セルロースナノファイバークのアルカリ処理に関する研究、第 62 回日本木材学会大会、札幌、2012.3.15-17

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

阿部 賢太郎 (ABE, Kentaro)  
京都大学・生存圏研究所・准教授  
研究者番号：20402935