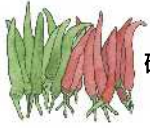


セルロースゲル・モノリスを基盤とする機能材料の開発



研究ノート

宇山 浩*

Functional Materials Based on Cellulose Gel and Monolith

Key Words : Cellulose, Bacterial Cellulose, Porous Material, Monolith

1. はじめに

植物界の王者物質であるセルロースは骨格に多くの水酸基を有し、優れた吸水特性を示すため、肌着をはじめとする繊維原料として用途がある一方、高い吸湿性に加え、高結晶性により射出成形等の加工が困難であることから、汎用プラスチックには利用されてこなかった。最近ではセルロースナノファイバーを汎用プラスチックと複合化する研究が活発に行われている¹⁾。セルロースマイクロフィブリルは伸びきり鎖微結晶でできており、アラミド繊維に匹敵する高い機械的強度を有する。また、熱膨張係数は石英と同等に非常に低い。これらの特性を活かすことでプラスチックの性能を飛躍的に向上できる可能性が示唆されている。得られる複合材料はセルロースの比重が低いために軽量化も達成でき、自動車材

料に応用できる。

地球上のほとんどのセルロースは植物が産出しているが、酢酸菌 (*Gluconacetobacter xylinum*) もセルロースを産出することが知られており、バクテリアセルロース (BC) と呼ばれる。BC はナタデココとしてわれわれにとって身近な存在であり、東南アジアではココナッツウォーターを原料として安価に製造される。BC はハイドロゲルとして得られ、その重量の99%以上が水である。このゲルはバクテリアの体内から排出されたセルロースがフィブリル化し、50~100 nm 幅のリボン状BC ナノファイバーが三次元ネットワーク構造を形成したものである。一般にBC は液体培地中での静置培養により合成され、BC ゲルは培養液/空気界面から培養液内へ成長するため、BC ゲルは面方向においては均一なナ

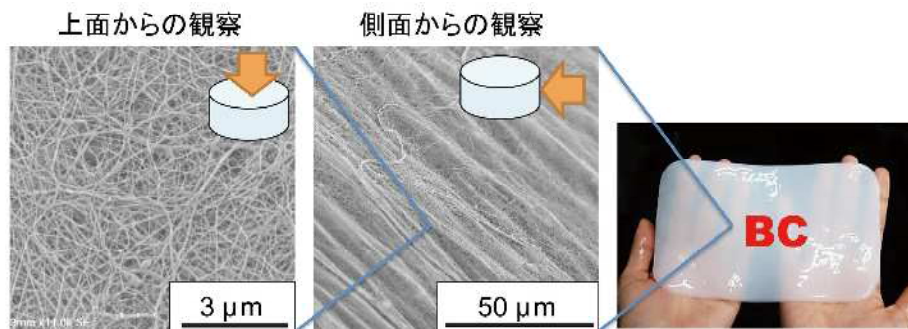


図1 BCのSEM写真



* Hiroshi UYAMA

1962年5月生まれ
京都大学 大学院工学研究科合成化学専攻 修士課程修了
現在、大阪大学 大学院工学研究科応用化学専攻 教授 博士(工学)
高分子材料化学、バイオポリマー
TEL : 06-6879-7364
FAX : 06-6879-7367
E-mail : uyama@chem.eng.osaka-u.ac.jp

ノサイズのネットワーク構造を有するが、厚み方向にはミクロンサイズの層状構造をもつという異方性を有することが知られている (図1)。このような特徴は他の高分子ゲルには見られない特徴であり、BCゲルは植物セルロースだけでなく、他の高分子ゲルと比較してもユニークな材料であるといえる。BCは古くから知られた材料であるが、近年、BCの特異な構造に着目した機能材料が活発に研究され

ている。本稿ではセルロースゲル・多孔質体を基盤とする機能材料の新潮流について、筆者らの研究を中心に紹介する。

2. BC 複合材料

BC 複合材料の作製方法として分散法、溶液法、培養法、バルク法が挙げられる。分散法は機械的操作でBCゲルを破壊することなどにより得られた均一な分散液に対して、溶液法はセルロース溶剤にBCを溶解させた均一なBC溶液に対して、それぞれ他の材料を添加して複合化する手法である。この二つはフィルムやシートの作製に適した方法であり、均一なBC複合材料が得られる反面、三次元ネットワーク構造や層状構造といった植物由来セルロースとは異なるBCゲルのユニークな構造が失われるという欠点が指摘されている。培養法はポリマーなどを溶解または分散させた培地中で、酢酸菌を培養することによってBC複合ゲルを作製する手法であり、培地との親和性の高い材料でないと複合化が難しい。バルク法はBCゲル内に他の材料を入れた後、化学反応により複合化する手法である。汎用性が高くBCゲルの三次元構造を活かすことができるが、操作が煩雑であることが多い。

筆者らはBCの層状構造に着目し²⁾、その層間に高吸水性材料である架橋ポリアクリル酸ナトリウム塩 (PAA Na) を複合化することで、一次的に膨潤-収縮するナノコンジットシートを開発した(図2)。この複合ゲルを乾燥したところ、BC層に垂直な方向に大きく収縮し、シートが得られた。このシートは水への浸漬により垂直方向に大きく膨潤し、水平方向の膨潤はわずかであった。このサイクルは

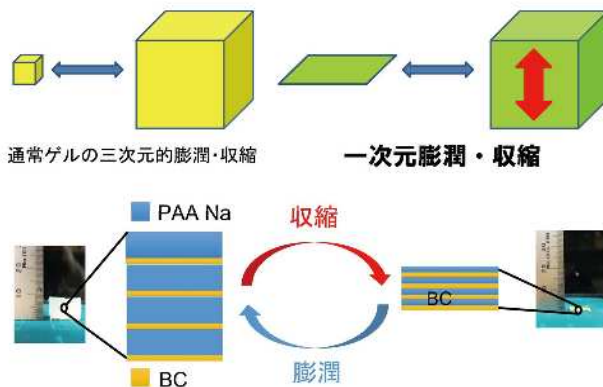


図2 一次元膨潤-収縮の模式図とBC/PAA複合材料の一次元膨潤-収縮挙動

繰り返し可能であり、ほぼ同じ膨潤度 (~700%) と形状変化を示した。一方、PAA Naを含まないBCのみを乾燥させたシートを水に浸漬しても膨潤しなかったことから、階層構造を有するBCにPAA Naを複合化することで、このような特徴ある一次的な膨潤-収縮挙動を示したものと推測される。さらにPAA Naを複合化することでゲルの強度が飛躍的に向上した。これはBCとPAA Naのネットワークが三次元的に相互に侵入した構造をとるためと考えられる。

水溶性多糖類水溶液にBCを浸漬し、乾燥するという極めて簡単な手法でシート状複合材料が得られる。BCゲルをカルボキシメチルセルロース (CMC) 水溶液中、60℃、5時間浸漬し、その後にゲルを取り出して105℃で1時間乾燥すると厚み方向に収縮したシートが得られた。これを水に膨潤すると一次的に膨潤した。この膨潤-収縮サイクルは3回可能であったことから、CMCはBC層間に挿入され、吸水後もゲル中に保持されていると考えられる。温度応答性ポリマーを挿入することで、温度変化により一次的に膨潤・収縮する材料が合成された³⁾。また、BCをシランカップリング剤で表面処理することで、油水分離能を有する材料も開発されている⁴⁾。

近年、炭素エアロゲル、カーボンナノチューブ、グラフェンフォームをはじめとして三次元炭素材料が注目されている。BCはカーボンナノファイバー (CNF) からなるエアロゲルの前駆体として有望である。

多孔材料としては、三次元ネットワークの骨格とその空隙(貫通孔)が一体となったモノリスが次世代型多孔材料として注目され、高機能材料へ応用されている⁵⁾。モノリスは本来、「一つの塊」を意味する単語であるが、分析化学分野で連通孔を有する多孔質体カラムをモノリスと称したことがきっかけとなり、化学分野でモノリスという用語が広まった。網目状の共連続構造をもつ一体型のモノリスでは骨格と流路となる孔のサイズを独立して制御可能であり、それらのサイズを均一に作製することができる。更に材料の部分である骨格も流路と同様に連続したネットワーク構造を形成しているため、高い強度を示すといった特徴が知られている。ポリメタクリル酸メチルモノリスとBCの複合材料の焼成によって、

電気二重層キャパシタ (EDLC) 用高性能多孔質炭素が開発された⁶⁾。BCとアルギン酸との複合化と焼成・賦活化によっても、EDLC用炭素電極が創成されている⁷⁾。

3. セルロースモノリス

多孔質膜、多孔質粒子と比して、バイオ用途における分離担体としてモノリスには優れた特徴が知られている。モノリスでは均一な構造に基づき、分離容量や分解能を高めることができる。さらに不均一構造に基づくせん断力が発生しないため、変性しやすいバイオ分子 (ウイルス、ワクチン、DNA プラスミド、巨大タンパク質等) の分離・精製に適すると考えられている。このようなバイオ用途ではターゲット物質への選択性を高めるため、非特異吸着の抑制も重要な技術課題であり、親水性高分子からなるモノリスの開発が切望されていた。

このような理由からセルロースモノリスへの期待感は大きいが、セルロースは溶解性に乏しいため、

といった代表的な反応性基をセルロースモノリスに導入した。これらの反応性基を基点とすることで生物活性リガンド分子を容易に固定化でき、創薬をはじめとする様々なバイオメディカル研究の発展に資する高効率・高性能アフィニティークロマトカラムの開発につながられる。また、CAモノリス作製時に活性炭を複合化し、加水分解によりセルロース/活性炭複合モノリスを創製した⁹⁾。このモノリスは染料を効率よく吸着し、環境浄化に利用できる可能性を示した。

ポリ乳酸、ポリヒドロキシアルカン酸、ポリ(γ-グルタミン酸)といったバイオベース高分子のモノリスも相分離により合成できる。ポリ(L-乳酸)(PLLA)のモノリスは1,4-ジオキサン、2-ブタノン、水の3元溶媒を用いた熱誘起相分離法により得られた¹⁰⁾。BCゲル存在下にPLLAモノリスを合成すると、セルロースナノファイバーに葉状のPLLAモノリスが絡み合った構造の複合モノリス(ナノプラント構造)が生成した(図4)¹¹⁾。このナノプラントでは

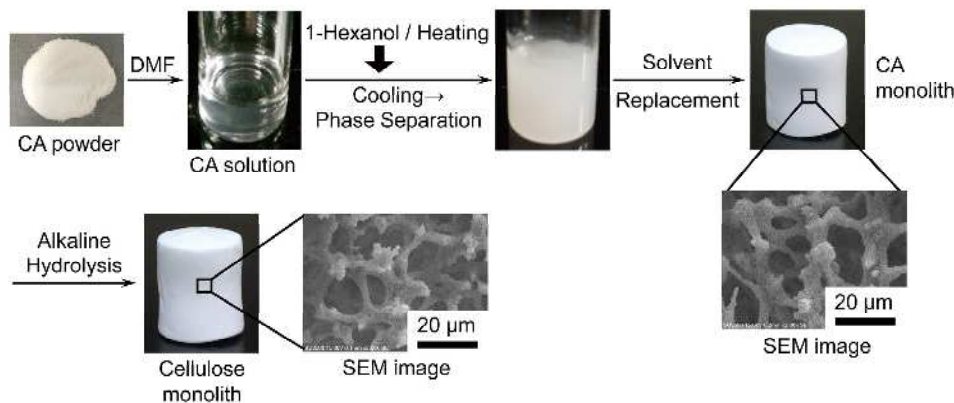


図3 セルロースモノリスの合成

汎用性の高い方法でセルロースから直接、モノリスを作製することは容易ではない。そこで溶解性に優れた酢酸セルロース (CA) に注目し、DMFと1-ヘキサノールの混合溶媒を用いる相分離法によりモノリスを合成した(図3)。これを含水メタノール中でアルカリ加水分解することでセルロースモノリスに変換した⁸⁾。適切な溶媒の混合比とCAの濃度を設定することで、内部モルフォロジーが比較的均一なモノリスが得られた。セルロースは容易に誘導化でき、エポキシ基、一級アミノ基、アルデヒド基

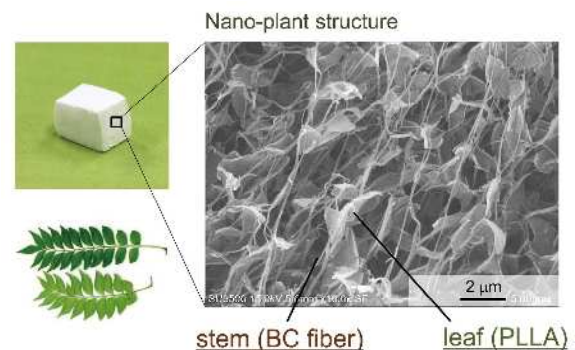


図4 BC/ポリ乳酸モノリス複合化によるナノプラントのSEM写真

BCファイバーが幹、PLLAモノリスが葉を構成する。この複合モノリスのBC含量は10%以下であったが、モノリス表面は水を迅速に吸収した。

4. おわりに

BCは学術的に19世紀から知られている古い材料であるが、その特異なナノ構造や環境調和材料としての可能性から近年、改めて注目されている。また、ナノセルロースを用いた機能性炭素材料の研究開発も活発に行われている。セルロースモノリスには医療・環境分野での応用が想定される。セルロースナノファイバーの利用法として自動車の軽量化を目指した高性能複合材料が一つのターゲットであるが、本稿で紹介したセルロースゲルやモノリスを含むナノセルロースには、ファイン分野での特性を活かした応用・用途開発が今後、益々発展することを期待したい。

文献

1) 図解よくわかる名のセルロース、ナノセルロー

スフォーラム編、日刊工業新聞社 (2015).

- 2) H. Shim, X. Xiang, M. Karina, L. Indrarti, R. Yudianti, H. Uyama, *Chem. Lett.*, **45**, 253 (2016).
- 3) Q. Wang, T. Asoh, H. Uyama, *RSC Adv.*, **8**, 12608 (2018).
- 4) Q. Wang, T. Asoh, H. Uyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **91**, 1138 (2018).
- 5) 宇山 浩、高分子論文集、**67**, 489 (2010).
- 6) Q. Bai, Q. Xiong, C. Li, Y. Shen, H. Uyama, *ACS Sus. Chem. Eng.*, **5**, 9390 (2017).
- 7) Q. Bai, Q. Xiong, C. Li, Y. Shen, H. Uyama, *Appl. Surface Sci.*, **455**, 795 (2018).
- 8) Y. Xin, Q. Xiong, Q. Bai, M. Miyamoto, C. Li, Y. Shen, H. Uyama, *Carbohydrate Polym.*, **157**, 429 (2017).
- 9) Q. Bai, Q. Xiong, C. Li, Y. Shen, H. Uyama, *Cellulose*, **24**, 4275 (2017).
- 10) T. Kanno, H. Uyama, *RSC Adv.*, **7**, 33726 (2017).
- 11) T. Kanno, H. Uyama, *ACS Omega*, **3**, 631 (2018).

