

[木材学会誌 Vol. 54, No. 3, p. 107-115 (2008)]

セルロースナノファイバーテクノロジーの新展開*1

近藤哲男*2

New Aspects of Cellulose Nanofibers*1

Tetsuo KONDO*2

Recent advancements in “nano-technology” have been modifying our conventional concepts of material sciences and developments. Nano-technology also strongly influences natural biomass products. In general, hierarchical structures of bio-based materials are built up through self-assembly of molecules and are followed by nano-assembly further up to a higher-level structure. The key process for each step is formation of the interactions at the individual sizes. Nature usually performs such a bottom-up process to fabricate a product. On the contrary, we have another direction that is a top-down process. In fact, various methods are now under development as a downsized method. This review attempts to describe the trend of nanofiber technology for cellulose from the viewpoints of fundamentals and recent techniques. Further, our recent technique, nano-pulverization by the aqueous counter collision, successfully decomposes the interactions selectively without any damage to the molecular structure, and finally liberates the components at various sizes into water to provide a transparent and homogeneous component/water system. This method will also be briefly introduced.

Keywords: cellulose, nanofiber, *Acetobacter xylinum*, nanofiber network.

最近のナノテクノロジーの著しい進歩は、さまざまな材料創製の変えてきた。天然素材においても、その影響は大きい。植物体の骨格を形成しているセルロースや昆虫や甲殻類の外皮の主成分であるキチンなどのいわゆるバイオマス資源は、もともとナノファイバーから高次の構造へと天然ビルドアッププロセスにより、その構造が構築されている。そのような構造ができあがっている天然素材を、有効に用い、しかも自然にやさしいプロセスでナノ機能素材へと変換する試みが21世紀に入って急速に展開してきた。

本稿では、最近のセルロースナノファイバーの潮流について、その基礎から展開までの概略を述べる。また最近、著者らも、トップダウン的加工法として、天然セルロース繊維を表面から分子やナノレベルの分子集合体を引き剥がすことにより微細化し、最終的にナノ分散水化させる水中カウンターコリジョン法を開発した。この手法についても併せて紹介する。

1. はじめに

ナノスケールでの物質の表面構造，界面での相互

作用を明らかにし、それを技術に応用する目的でのナノテクノロジーは、これまでの材料科学の概念を変えた。また、その概念は生物体にまで拡大され、ナノバイオテクノロジーと称されている。さらに、高分子と生物体とのナノメートル (nm) スケールでの相互作用の利用は、新たな構造体を生み出す可能性を秘めている^{1,2)}。

繊維分野におけるナノファイバーテクノロジーに関しては、米国政府が、ナノファイバーの持つ革新的効果にいち早く着目し、戦略上重要な技術と位置

*1 Received November 9, 2007; accepted December 7, 2007.

*2 九州大学バイオアーキテクチャーセンターおよび大学院生物資源環境科学府 Bio-Architecture Center (KBAC) & Graduate School of Bioresource and Bioenvironmental Sciences, Kyushu University, Fukuoka 812-8581, Japan

づけた。日本は、このナノファイバーの開発競争でも国家戦略の不在から情報技術 (IT) やヒトゲノムの解読競争と同様に立ち遅れた。しかし、日本には、これまでのファイバーテクノロジーが培ってきた高いポテンシャルがある。21世紀は、実用ファイバーの特徴をナノレベルで評価し、ナノレベルで構造を制御することが重要となる。これにより、高強度構造材の軽量化、光・電子デバイス、創薬、再生医療、環境浄化への展開が期待されている。

そこで、天然繊維の代表であるセルロースに関して、本稿ではまず、これまでに製造が困難であった「ナノファイバーとはどういうものか」というところから、その製造法を概説し、つぎに、「実は天然ではすでにナノファイバーがあたりまえの物質であった」こと、さらにそこからどんな展開が期待されるかを言及する。

2. ナノファイバーとは？

一般にナノファイバーと呼ばれる場合、直径が1-100 nm、長さが直径の100倍以上 (アスペクト比：軸比100以上) のファイバー状物質と定義される。この意味において、天然繊維や合成繊維ばかりでなく、低分子化合物の形成する超分子ナノファイバー、無機ナノファイバー、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、微生物の産生するセルロースナノファイバーなども含まれる。Fig. 1 にこれまで得られてきた天然繊維や合成繊維について、繊維のサイズの分布を示した。この図は、昨今のようなナノファイバーならびにナノファイバーテクノロジーがフィーバーとなる前のものである。このように、

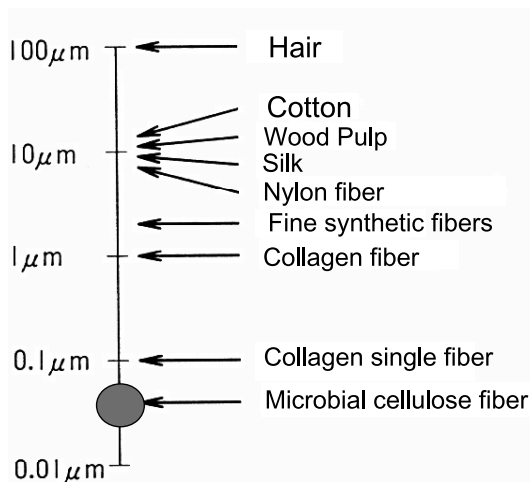


Fig. 1. Variety of sizes in various fibers already available in the 20th century.

20世紀における繊維のサイズでは、天然由来、とくに酢酸菌産生セルロース繊維 (後述) やコラーゲン単繊維 (後述) がナノファイバーといえるくらいで、合成繊維では、せいぜい数マイクロサイズのものであった。

では、どうしてナノファイバーが21世紀に入り、先端材料として急速に進歩してきたのであろうか？ 21世紀に入り、アメリカやドイツは多くの予算をつけ、多くの研究員を導入し、ナノファイバーテクノロジーの開発に躍起となっている。日本のナノファイバー分野の研究開発は、あまりかんばしくはない状況にあった。しかし、上述のように日本のこれまでのファイバーテクノロジーは、世界最高水準にあり、ナノファイバーにおける今後の展開が期待される。

ここで、ナノファイバーをより正確に表現するには、ナノサイズファイバーとナノ構造ファイバーに分類する必要がある。この二つは概念が以下のように異なる³⁾。

2.1 ナノサイズファイバー

ナノサイズファイバーとは、ナノメートルオーダーの直径を有し、ナノファイバー効果により新規機能を発現するファイバー、いわゆる狭義のナノファイバーをいう。Fig. 2 にその概略が記されているが、基本的に上述のように直径は100 nm 以下であり、軸比 (アスペクト比) は100以上である。その効果としては、超比表面積効果、ナノサイズ効果、超分子配列効果が挙げられる。

Fig. 3 に、ナノファイバーとマイクロファイバーの比較を示す。20 nm のナノサイズのサブフィブリルからなる20 μm のファイバーは、20 μm のマイクロファイバーより表面積が1000倍程度大きいため、多くの分子や粒子を吸着することができると考えられる。フィルターやセンサーや再生医療用培地への応用が期待される。また、ナノサイズファイバーが作

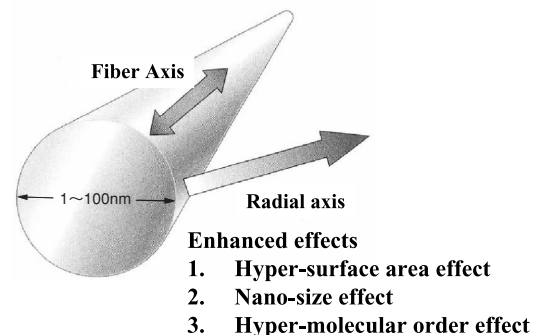


Fig. 2. Enhanced effects of nanofibers.

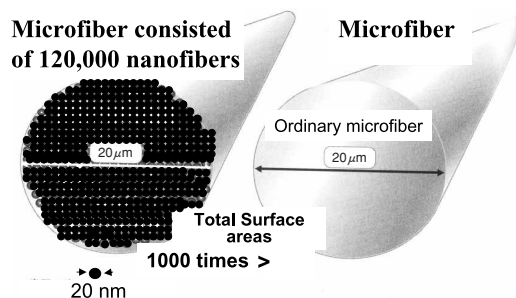


Fig. 3. Apparent comparison between microfiber and nanofiber.

る空間は、マイクロファイバーが作る空間より小さく、微粒子や大きな分子微生物の透過を防ぐことができる。このサイズによる優位性が、高性能をうみだす。

2.2 ナノ構造ファイバー

ナノ構造ファイバーは、ファイバーの内部、あるいは外部、表面にナノ加工技術により高精細な構造体を形成させ、新規機能を発現させたファイバーである。すなわち、たとえ直径1 μm以上のファイバーでも、内部および表面の構造や形態がナノオーダーで制御されていれば、ナノ構造ファイバーと呼ぶことができる。ナノサイズファイバーとナノ構造ファイバーの基本的な違いは、ナノサイズファイバーが太さのサイズにこだわるのに対し、ナノ構造ファイバーは太さにこだわらない。ファイバー内部、外部、表面にナノメートルサイズで制御された精密な構造設計・作製を行って、新しい機能を付与させることである。

2.3 ナノファイバーテクノロジー

ナノファイバーテクノロジーとは、ナノファイバーとナノ構造ファイバーの創製および応用技術に関する総称である。

この技術に関する基本コンセプトは、次元材料の開発をめざすということである。このことは、後述のようにすでに生物による繊維生産で行われていることである。すなわち、繊維がボトムアップ的に集合化、階層化ののち構造制御により、高機能を発現させるというプロセスであり、「自己組織化のマイクロフィブリル」から繊維を経て、「糸の多層ナノファイバー構造」をとる過程のそれぞれの階層で機能が異なるということである。

3. セルロースナノファイバーの創製法

ナノファイバーの人工的創出の代表的なものには、電界紡糸法、気相成長法、超分子自己集積法、テンプレート重合法、バイオナノファイバー誘導形

成法などがある。これらの簡単な製造法は成書にゆだねるものとする³⁾。ここでは、対象をセルロースナノファイバーとして、その創製法を以下の3.1-3.3にまとめる。

3.1 化学処理によるナノファイバーの創製

3.1.1 硫酸処理によるナノウィスカーあるいは微結晶セルロースの調製

一般に微結晶セルロースとしてよく知られているのは、セルロース繊維を硫酸(952 g/L)で30℃あるいは40℃で24時間処理することにより、非結晶部分を加水分解して除いたものであり⁴⁾、重合度はほぼ一定で200-250程度である。最近では、セルロースナノウィスカーと呼ぶこともある。ちなみに、ウィスカー(Whisker)とは、一般には結晶表面からその外側に向けて鬚状に成長した結晶のことをいう。1959年に Marchessault らが、13 wt%以上の濃度で、酸処理したセルロースおよびキチン微結晶(マイクロフィブリル)のゲル状物質が複雑折を示し、それがネマティックオーダーの配列に由来するものと報告した⁵⁾。そののち、Gray らが上記のセルロースナノウィスカー分散液から、その蒸発過程においてキラルネマティック構造が形成されることを見出した⁶⁾。これらは、硫酸処理によりわずかに導入された硫酸基同士の静電反発により、安定に分散されていると考えられている。この研究をもとに、セルロース⁷⁾あるいはグラフト化セルロース⁸⁻¹²⁾ナノウィスカー分散液の自己組織化が展開されている。また、最近、注目されている展開は、このセルロースナノウィスカー、あるいは軸比(アスペクト比)の高いセルロースナノファイバーを用いたコンポジット材料の補強剤としての用途である¹³⁾。

3.1.2 TEMPO 触媒酸化によるナノファイバーの調製

TEMPO(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシラジカル)触媒酸化は、1990年代半ばに、温和な条件で多糖類のC6位の1級水酸基を位置選択的に酸化し、アルデヒド基を経てカルボキシル基に変換できる反応として報告された¹⁴⁾。反応機構をFig. 4に示す。この反応は、pH 10-11の水媒体中の反応であり、次亜塩素酸ナトリウムが消費されるが、触媒量のTEMPOと臭化ナトリウムはリサイクル利用される。しかも、このTEMPO触媒酸化を天然セルロースに適用させると、結晶性セルロースマイクロフィブリル表面のみに高密度でカルボキシル基、アルデヒド基を導入する特異的な表面改質を示すことが、斉藤と磯貝により示された¹⁵⁾。さらに磯貝らは、このTEMPO触媒酸化した天然セルロースを水中でミキサーなどの簡単な機械処理をしたところ、カルボ

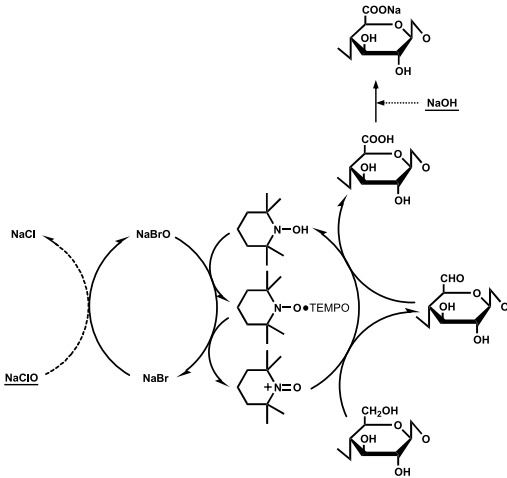


Fig. 4. Reaction mechanism of TEMPO-mediated oxidation.
(Courtesy of Prof. Isogai at The University of Tokyo)

キシル基の導入量を増加させることにより、高粘度の透明な分散液が得られることを報告した^{16, 17)}。Fig. 5 に TEMPO 酸化した木材セルロースを機械処理した透明分散液中のセルロースマイクロフィブリルの透過型電子顕微鏡写真を示す。幅約 4 nm で孤立したセルロースシングルマイクロフィブリルまで分散していることがわかる。彼らは、TEMPO 触媒酸化によって結晶性のマイクロフィブリル内部には酸化がおこらず、表面の C6 位の水酸基が選択的にカルボキシ基のナトリウム塩に酸化されることにより、マイクロフィブリルどうしの荷電反発と浸透圧効果によって分散状態が維持されるとしている。

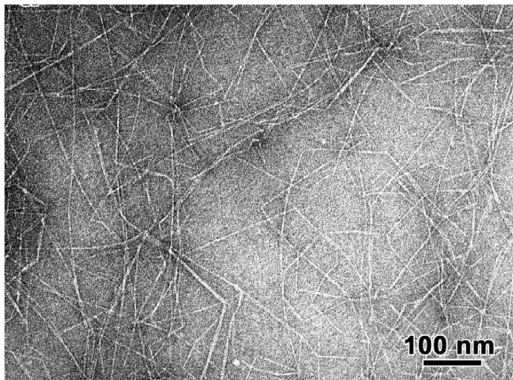


Fig. 5. TEM image of TEMPO-oxidized cellulose microfibrils from wood prepared by disintegration.
(Courtesy of Prof. Isogai at The University of Tokyo)

3.2 酵素加水分解によるナノエレメント創製

林らは、セルロース I α と I β のいずれの結晶形も存在する、酢酸菌由来のマイクロバイアルセルロースやシオグサ、バロニアなどの海藻由来の天然セルロース繊維を *Trichoderma* 起源の酵素で加水分解した結果、セルロース I α 結晶相が、より酵素分解を受けやすいことを報告した^{18, 19)}。さらに、シオグサを同じく *Trichoderma* 起源の酵素で加水分解した残渣を広角 X 線回折や電子回折、FTIR 等で精査した結果、セルロース I α 結晶相が除去され、高結晶性の I β 結晶相が主の短いエレメント (10 nm 幅で長さ 350 nm) となっていることを明らかにした (Fig. 6)²⁰⁾。この物質は、コンポジット材料、とくに食品や化粧品分野で応用が期待できるかもしれない。

3.3 物理化学的ナノファイバー創製

3.3.1 メカノケミカル処理によるセルロース繊維の微粒子化

乾式機械粉碎は、綿花や木材パルプなどのセルロース原料の細分化方法として、もっとも単純である。しかし、ボールミル粉碎などでは、微粒子を得ようとして長時間粉碎すると再凝集が起り、次第に大きな粒子が生成してくる。この凝集力は強く、容易には分散させられない。そのため、効果的粉碎と再凝集の抑制を目的として、粉碎助剤を添加する方法がよく用いられている。

乾式ボールミルによる機械的粉碎にアセトンなどの揮発性有機溶媒を添加することによって、処理前と結晶化度のあまりかわからない乾燥状態のセルロース微粒子が得られる²¹⁾。この微粒子製造過程で、セルロースと少量の親和性合成高分子の混合物に、無溶媒で粉碎処理などによる圧力やせん断力を加えると、固相独特の反応が起り、セルロースは均一に

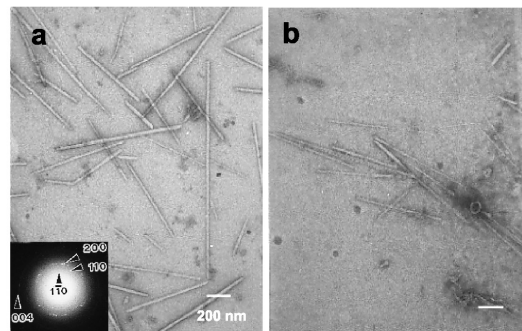


Fig. 6. Electron micrographs of the negatively stained cellulose short element obtained; (a) after 4 days of CBHI rich fraction treatment (b) after 8 days of crude cellulase treatment, and inserted: the electron diffraction diagram of the short element.

微粒子分散し、お互いが相溶化した新規複合体が得られることが報告されている²²⁻²⁴⁾。

実際に、コットンリンター由来の高純度セルロース繊維にポリエチレングリコール (PEG) を少量添加 (2-20 wt%) して粉碎した結果、生成物は1 mm 程度の細粒状の集合体であったが、PEG の良溶剤である水に分散させてセルロースのサイズを調べると、PEG の添加量によらず、平均粒径 4-6 μm 程度の比較的狭い粒度分布を持っていた。サイズは μm オーダーであったが、粉碎エネルギーはさらにナノオーダーまで影響を及ぼし、それが PEG のみならず、ポリビニルアルコールや酢酸セルロース添加系でも同じ効果をもたらした。この例は、確かに粒子径が数 μm サイズでナノコンポジットとは言い難いが、そのナノ表面の界面状態の変化により、簡便で、環境に優しい (工場で溶剤を必要とせず、廃棄物なし)、しかも廃プラスチックなどの複合化にも使用可能な、リサイクル型コンポジット調製の可能性を示している。

3.3.2 高圧ホモジナイザーによるマイクロフィブリル化ナノファイバーの調製

食品添加剤やパルプ添加剤あるいは増粘剤として開発・研究されてきた²⁵⁾、木材の細胞壁から得られる40-60 μm 程度のクラフトパルプをさらに解繊し、その壁孔などの欠点のないマイクロフィブリル化繊維をエレメントとして用いた、コンポジット材料の創製が最近報告されている^{26, 27)}。ここでは、パルプを水中に分散させ、リファイナーで予備破碎させ、高圧ホモジナイザーにより、マイクロフィブリル化させる。それにより、「くもの巣状ネットワークを有するセルロースナノファイバー」が得られる。さらに、それらをフェノール樹脂、酸化デンプンやポリ乳酸などと金型内で複合化・脱水ののち、熱圧縮させることにより、高強度複合成型物が得られる。また、このセルロースナノファイバー・ネットワークのかわりに、もともとから40-60 nm の分泌セルロース結晶性ナノ繊維の3次元ネットワークからなる上述のバクテリアセルロースペリクルを用い、圧縮したシートにフェノール樹脂を含浸し、積層熱圧縮すると、木材セルロース繊維を用いた場合より、1.5倍のヤング率 (約30 GPa) を示す高強度複合材料が作製できる²⁸⁾。この違いは、バクテリアセルロースペリクルのナノからマイクロまで均一に形成されているネットワーク構造に由来すると考えられる²⁹⁾。

3.3.3 水中カウンターコリジョン法によるセルロースナノファイバーの調製

最近著者らは、水に不溶性天然セルロース繊維を、

水中で、ナノレベルから分子レベルにいたるまで迅速に微細化・ナノ分散させ、見かけ上、透明な水溶液を調製する水中カウンターコリジョン (対向衝突) 法を開発した^{30, 31)}。この手法は、水に懸濁した天然セルロース繊維を、相対する二つのチャンバーに同時に分離し、両方から一点に向かって噴射、衝突させる技術である。

Fig. 7 に示すように水中で天然微結晶セルロース繊維 (フナセル[®]) の懸濁水を互いに対向衝突させ、その粒子表面を活性化し、キャリアである水との親和性を向上させることにより、最終的には溶解に近い状態に至らせることができないか検討した。これは、セルロース、キチンなどのバイオマス資源について、それらがナノ構造体の集合構造であるという考えから出発し、その相互作用だけを解裂させる水中での対向衝突法を発想したことに端を発する。その結果、出発セルロース原料が、重合度低下なく、分子構造の破壊もなく湿式微細粉碎され、分子レベルに近い状態で水中に分散され、最終的に透明なナノセルロース分散液を得ることに成功した³⁰⁾。このことは、セルロース利用におけるコストの大幅な削減、ならびに環境汚染低減につながる。現在、より多量に、より広範囲で、そして、より環境に優しく、セルロース系材料を利用するための基礎研究が当研究室で進行中である。

装置は液体循環型となっており、液体内に微粒子を分散させた後、その液体を等量に分けて、それぞれをプランジャーで加圧し、高圧下でノズルより噴射し、対向衝突させる (Fig. 7)。まず、フナセル10 g を純水800 ml に懸濁させた後、衝突回数を変えて、衝突圧200 MPa (2000気圧)、衝突速度マッハ2で、それぞれ処理した。処理液は、遠心分離をし、上澄みと沈殿物に分離した。処理前のセルロース/水懸濁液は相分離するが、水中カウンターコリジョン処

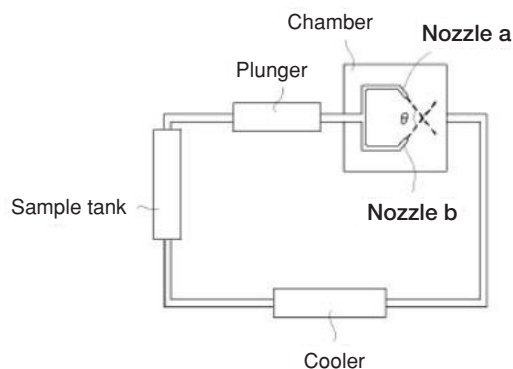


Fig. 7. Aqueous counter collision system.

理によって、相分離せず、ミセルの状態安定となった。Fig. 8(a)は衝突5回の処理液を半年間、室温で静置したものであるが、粒子の沈殿はみられなかった。これは粒子表面が衝突の影響を受けることにより、表面付近のセルロース鎖がほぐれ、フィブリル化し、ミセルの状態水系内に存在する結果、沈殿が起こらなくなったと推察される。

このミセル安定となった処理液をさらに処理すると、半透明な溶液の状態となった (Fig. 8(b))。このことは、衝突回数の増加に依存して繊維の細分化が進行したことを示す。言い換えると、衝突回数に依存して、得られる繊維幅の調節が可能であることを示唆している。

この半透明な処理液を遠心分離すると、透明な上澄み液が得られた (Fig. 8(c))。上澄みならびに遠心分離残渣に含まれるセルロース成分の比は重量比で4:6であった。これは、衝突処理により、粒子表面からの分子鎖 (あるいはそれに極めて近い分子集合体) の引き剥がしが起こった結果、半分近くのセルロースが上澄みへと移行したと考えられる。この上澄み液内のセルロースは、マイクロフィブリルサイズより小さく、分子やナノ微細繊維として分散されていることが高分解能電子顕微鏡観察により推定された。ここで強調すべきことは、分子とナノ繊維

の混合として水に分散されているものの、少なくとも産業レベルではセルロース水溶液としてみなされるべきものを得ることができたということである。また、この水溶液 (ナノ分散水) は、時間の経過とともにゲル化も起こさず、安定であった。これは、遠心分離後も水溶液系内に残存する毛羽立った微小ナノ繊維表面に、対向衝突により剥ぎ取られた分子あるいは分子集合体が再吸着して安定化していると推定している。その作用の結果、塩析を生じることも見出されている³¹⁾。

一方、衝突60回の後、遠心分離により得られた沈殿物は、Fig. 8上のTEM写真のように、細長いナノ繊維 (繊維幅; 15 ± 6 nm, 繊維長; $9.2 \times 10^2 \pm 5.6 \times 10^2$ nm) となっており、処理前のマイクロサイズの微結晶繊維 (粒子幅; 11 ± 10 μ m, 粒子長; 28 ± 34 μ m) と比較し、特に幅が大きく減少していた。このことは、対向衝突現象により、繊維の軸と垂直方向 (ラテラル方向) への微細化が優先的に生じ、恐らく分子の引き剥がしも同方向に進行していることを示している。その結果は、マイクロサイズの微結晶セルロース繊維の対向衝突による水溶化の過程で、ナノサイズの繊維までの微細化を経由して進行することを示す。

上澄みと沈殿物中のセルロースの構造を比較し、衝突による変化を明らかにするため、凍結乾燥した処理試料を赤外分光法、重合度測定により検討した結果、処理後の試料は、処理前と同様に、グルコース残基のみから成り、重合度も低下していないことが確認された。このことにより、水中カウンターコリジョン処理によって、セルロースの化学構造は変化しないということが明らかになった。

この方法を未利用バイオマスへの前処理として適用させ、成分をナノ分散させることにより、それらの酵素分解あるいは発酵の効率が格段に向上した³²⁾。さらに著者らは、酢酸菌産生のマイクロbialセルロースペリクル (ナタデココ) を原料として、水中カウンターコリジョン法を用いて水中で安定的に分散するナノファイバー (=ナノセルロース) を創製し (Fig. 9右図)、このファイバーが予想をはるかに上回る極めて強い吸着力を示すことを見出した³³⁾。この現象は、本処理により、その表面が毛羽立ち、その毛羽立ちが、数十ナノからナノ程度、さらにはサブナノサイズまで階層的に樹形図のようになっていることに起因するという知見を得ている。このナノセルロースを、紙上に塗布すると、親水性である紙表面の性質を、耐水性、耐油性に変えることが可能であることを見だし、新たな天然コーテ

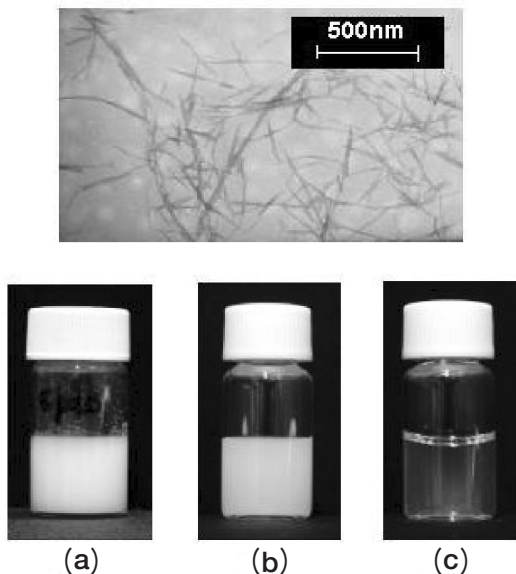


Fig. 8. Top: TEM image of precipitates by centrifugation after 60 times counter collision. Bottom: Proceeding from the suspension into the aqueous nanocellulose dispersion: (a) After 5 months passed (b) after 60 times collision (c) the supernatant of the sample (b) by centrifugation.

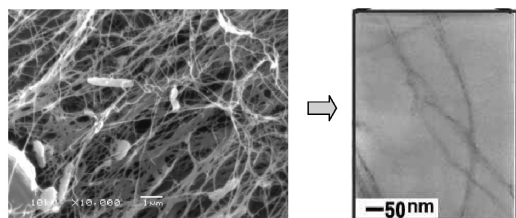


Fig. 9. SEM image of microbial cellulose networks (pellicle) and *Acetobacter xylinum* (left), and the obtained nanocellulose by the aqueous counter collision method (right).

イング剤としての可能性を示した³⁴⁾。さらに、本手法を用いて、このナノセルロースをポリ乳酸とナノ複合化すると、それがポリ乳酸の結晶化の足場になり、結晶化速度が極めて向上することを見出している³⁵⁾。

4. 微生物産生セルロースナノファイバー・ネットワークの展開

4.1 マイクロビアルセルロース・ネットワーク（ペリクル）

酢酸菌 (*Acetobacter xylinum* = *Gluconacetobacter xylinus*) は、食品の分野でナタデココとして一般に知られる結晶性セルロースナノ繊維であるマイクロビアルセルロース (=バクテリアセルロース) を生産する。この菌は、同時に菌体外への繊維分泌の際の噴出エネルギーを駆動力として分泌方向と逆方向に運動する。それぞれの菌が任意の方向に走行するため、結果として、40-60 nm の分泌ナノ繊維のネットワークが形成され、ペリクルと呼ばれるゲル状の膜ができあがる (Fig. 9 左図)。以前から、このセルロースペリクルは、もちろんナタデココとして食用に用いられてきたが、そのほかにその強度と特異的な高音響特性を利用した、合板の補強材や高価なステレオヘッドホンやスピーカーの高感度振動板 (スピーカーコーン) として用いられてきた。さらに最近、ナノテクノロジー的観点から新しいコンセプトでの材料設計が活発に行われてきており、2004年3月のアメリカ化学会では、テキサス大学のBrown および著者がマイクロビアルセルロースのセッションを開催したが、そこでも盛況であった。このように、この微生物が産生するナノファイバーネットワークからの機能材料創製は期待されている。その産生行程については、著者の拙書にゆだねる³⁶⁾。

4.2 マイクロビアルセルロースネットワーク（ペリクル）の可能性

4.2.1 医療用利用

著者らが開催した上記のアメリカ化学会でのマイクロビアルセルロースのセッションでは、医療用利用の研究発表が多く、その一部を以下に示す。ポーランドの Czaja らの研究で、マイクロビアルセルロース膜が保水性の極めて高いことを利用して、火傷の患者治療に用いて実用レベルまで到達している。また、ドイツの Klemm と Schumann らの研究で、手術時の動脈、神経などの保護に、種々のサイズに成型可能な BASYC[®] マイクロビアルセルロースチューブの使用が可能となっている³⁷⁾。このように、コットンセルロースからなる脱脂綿やガーゼで血栓ができるからなどの理由で、セルロース材料が長く遠ざけられてきたが、同じセルロースでも、酢酸菌から産生される結晶構造やその表面構造が異なるセルロースナノ結晶繊維により創製される材料の医療用途への拡大が期待できるようになってきた。

4.2.2 高強度複合材料、透明繊維強化材料

矢野らは、熱機械的特性、光学特性においてユニークな特性を発現する透明繊維強化材料をマイクロビアルセルロースとエポキシ樹脂より作製した²⁹⁾。これらは、ペリクルがナノ繊維からなることから、繊維による強度補強のみならず、その透明性に着目している点で、マイクロビアルセルロース利用に新たな方向性を提案している。

4.2.3 酢酸菌をナノビルダーとして用いる自動3次元構造構築

高分子と生物体とのナノスケール界面での相互作用の利用は、新たな構造体を生み出す可能性を秘めている。最近、足場 (Scaffold) を用いて種々の細胞を培養し、医療材料として用いようとする再生医療材料形成法が注目されている。この足場は、主として強度の補強材の役割を期待して用いられている。著者らは、強度補強の役割をもつ足場に、構造構築の方向を制御させる「テンプレート」という機能を加えた³⁸⁾。その上で上記の酢酸菌の培養を行うと、分泌セルロースナノ繊維の堆積方向が、酢酸菌の走行方向と同時に制御され、あるパターンを有する3次元構造体が自動的に構築されていくという低エネルギーで生産から構造形成までをおこなうプロセスが出来上がる。しかも、この3次元構造体は、高結晶性のセルロースナノ繊維から成っているため、十分な強度をもち、生分解性があるのはもちろんのこと、生体適合性もある、ナノからボトムアップ的に構築される機能材料として期待される。

本研究のコンセプトは、酢酸菌の物質生産に起因する自由運動を、セルロース分子からなる種々の2次元足場パターン（配向レール³⁸⁾、ハニカム³⁹⁾、その他)を持つ高分子レールを用いて制御することにある。このことは、あたかも家を建築する際に、まず土台を作り、その上に建材を積み重ねていくことを連想していただくと理解しやすいであろう。土台が高分子レールからなるテンプレートであり、酢酸菌が分泌する繊維が建材、菌自身が家を建てていく大工さん（ナノビルダー）ということになる。このようにして最終的にパターン表面上にセルロースナノ繊維からなる3次元構造が構築された^{40,41)}。

5. おわりに

本稿ではまず、「ナノファイバーとはどういうものか」というところから、セルロースナノファイバーの調製法を概説した。セルロース繊維は、もともとナノファイバーから構成されているため、そのコンポジットにおいてはまず、マイクロメートル(μm)サイズのセルロース素材を微細繊維化することから始まる。現在はまた、その微細化の段階での検討が主であるが、セルロース素材では親水や疎水などの性質が局在する。その構造的長をうまく用いたコンポジット法の開発など、今後の課題はまだ多い。

また、天然セルロース繊維のトップダウン的加工法として、繊維表面から分子やナノレベルの分子集合体を引き剥がすことにより微細化し、得られるナノファイバーの幅が処理回数により調整できるという著者らの提案した水中カウンターコリジョン法の概略を述べた。しかし、すでに述べたように、本方法は改良途上にある。より多量に、より広範囲で、そして、より環境に優しく、セルロース系材料を利用するための本方法を用いた基礎研究は、まだ、その途についたばかりであり、今後更なる検討が必要であることは言うまでもない。さらに現在、材料形成法のみならず、酵素分解性などの分解エネルギーの前処理、その他、種々の方向への展開を検討しているところである。

その際にボトムアップ的に形成される階層構造が、それぞれの繊維に独特の機能を付加することを考慮すべきであること、さらに、それらの相関を制御できれば、繊維に新規機能を発現させる可能性があることを、併せて少しでもご理解いただければ幸甚である。

文 献

- 1) Drexler, K. E.: "Nanosystems: molecular machinery, manufacturing, and computation", Wiley Interscience, 1992.
- 2) Taton, T. A.: *Nature Materials* **2**, 73-74 (2002).
- 3) 本宮達也: "ナノファイバーテクノロジーを用いた高度産業発掘戦略" CMC 出版, 東京, 2004.
- 4) Mukherjee, S. M., Woods, H. J.: *Biochim. Biophys. Acta* **10**, 499-501 (1953).
- 5) Marchessault, R. H., Morehead, F. F., Walter, N. M.: *Nature* **184**, 632-633 (1959).
- 6) Revol, J.-F., Bradford, H., Giasson, J., Marchessault, R. H., Gray, D. G.: *Int. J. Biol. Macromol.* **14**, 170-172 (1992).
- 7) Araki, J., Wada, M., Kuga, S., Okano, T.: *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **142**, 75-82 (1998).
- 8) Araki, J., Wada, M., Kuga, S.: *Langmuir* **17**, 21-27 (2001).
- 9) Heux, L., Chauve, G., Bonini, C.: *Langmuir* **16**, 8210-8212 (2000).
- 10) Gousse, C., Chanzy, H., Excoffier, G., Soubeyrand, L., Fleury, E.: *Polymer* **43**, 2645-2651 (2002).
- 11) Zhou, Q., Greffe, L., Baumann, M. J., Malmström, E., Teeri, T. T., Brumer, H.: *Macromolecules* **38**, 3547-3549 (2005).
- 12) Lönnberg, H., Zhou, Q., Brumer, H., Teeri, T. T., Malmström, E., Hult, A.: *Biomacromolecules* **7**, 2178-2185 (2006).
- 13) 例えば, Oksman, K., Sain, M.: *Cellulose Nanocomposites, Processing, Characterization and Properties*; ACS Symposium Series; 938 (2006).
- 14) 例えば, 磯貝 明: *Cellulose Commun.* **5**, 136-140 (1998).
- 15) Saito, T., Isogai, A.: *Biomacromolecules* **5**, 1983-1989 (2004).
- 16) Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J.-L., Vignon, M., Isogai, A.: *Biomacromolecules* **7**, 1687-1691 (2006).
- 17) 齊藤継之, 磯貝 明: *Cellulose Commun.* **14**, 62-66 (2007).
- 18) Hayashi, N., Ishihara, M., Sugiyama, J., Okano, T.: *Carbohydr. Res.* **305**, 109-116 (1998).
- 19) Hayashi, N., Ishihara, M., Sugiyama, J., Okano, T.: *Carbohydr. Res.* **305**, 261-269 (1998).
- 20) Hayashi, N., Kondo, T., Ishihara, M.: *Carbohydr.*

- Polym.* **61**, 191-197 (2005).
- 21) 遠藤貴士, 北川良一, 廣津孝弘, 細川 純: 高分子論文集 **56**, 166-201 (1999).
 - 22) 遠藤貴士, 廣津孝弘, 細川 純: 日本国特許第2979135号 (1999).
 - 23) Endo, T., Kitagawa, R., Zhang, F., Hirotsu, T., Hosokawa, J.: *Chem. Lett.* 1155-1157 (1999).
 - 24) 遠藤貴士: 繊維学会誌 **57**, 216-219 (2001).
 - 25) Herrick, F. W. et al.: *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.* **37**, 797-807 (1983).
 - 26) Yano, H., Nakahara, S.: *J. Mater. Sci.* **39**, 1635-1638 (2004).
 - 27) Nakagaito, A. N., Yano, H.: *Appl. Phys.* **A80**, 155-159 (2005).
 - 28) Nakagaito, A. N., Iwamoto, S., Yano, H.: *Appl. Phys.* **A80**, 93-97 (2005).
 - 29) Yano, H., Sugiyama, J., Nakagaito, A. N., Nogi, M., Matsuura, T., Hikita, M., Handa, K.: *Adv. Mater.* **17**, 153-155 (2005).
 - 30) 近藤哲男, 森田光博, 早川和久, 恩田吉朗: 特開2005-270891.
 - 31) 近藤哲男: *Cellulose Commun.* **12**, 189-192 (2005).
 - 32) 近藤哲男, 森田光博: 特願2006-003885.
 - 33) 近藤哲男, 笠井稚子: 特願2007-222806.
 - 34) 近藤哲男, 笠井稚子: 特願2006-25869.
 - 35) 近藤哲男: 特願2006-143091.
 - 36) 近藤哲男: “バイオプロセスハンドブック”, NTS 出版, 東京, 2007, pp. 158-165.
 - 37) Klemm, D., Shaumann, D., Udhardt, U., Marsch, S.: *Prog. Polym. Sci.* **26**, 1561-1603 (2001).
 - 38) Kondo, T., Togawa, E., Brown, Jr., R. M.: *Biomacromolecules* **2**, 1324-1330 (2001).
 - 39) Kasai, W., Kondo, T.: *Macromol. Biosci.* **4**, 17-21 (2004).
 - 40) Kondo, T., Nojiri, M., Hishikawa, Y., Togawa, E., Romanovicz, D., Brown, Jr., R. M.: *Proc. Natl. Acad. Sci.* **99**, 14008-14013 (2002).
 - 41) 近藤哲男: 繊維学会誌 **61**, 290-293 (2005).