



岡久 陽子 准教授

Tel. 075-724-7640
E-mail: okahisa@kit.ac.jp

大学院工学科学研究科 バイオベースマテリアル学専攻
バイオ機能材料分野

機械解繊ファイブロインナノファイバーの製造とバイオナノ複合材料の開発

背景

絹の主成分であるフィブロインは生体親和性が高いことから、衣料用の繊維としてのみならず、食品、化粧品、医療用素材等様々な分野への応用研究が進められている。フィブロインをフィルムやスポンジなどの成形体に加工する現在の一般的な製造手法は、絹フィブロイン繊維を塩溶媒などを用いて溶解、透析して水溶液を得たのち、その水溶液を用いて材料を成形するものである。この手法はフィブロインを様々な形状に変化させることができることから非常に有効な手法であるものの、毒性の高い薬品が必要であること、操作が煩雑であること、またフィブロインが一度、分子レベルにまで溶解され、紡糸や成形加工の際に再構築されることから、天然のものとは異なる結晶形態を持ち、強度や熱安定性が低下することが課題だった。(図1)

目的

フィブロインは天然の状態では高い結晶化度を持つ繊維状のタンパク質である。繭糸の芯の部分に存在するフィブロイン繊維はさらに細いマイクロフィブリルと呼ばれる幅が約30nmのナノファイバーで構成されている(図2)。植物繊維であるセルロースや甲殻類の外骨格であるキチン繊維は機械解繊手法を用いてマイクロフィブリルを単離＝天然の結晶形態を維持したままナノファイバー化できる。この技術をフィブロインへと応用し、フィブロイン繊維も溶解することなくナノファイバー化させることを試みた。

概要

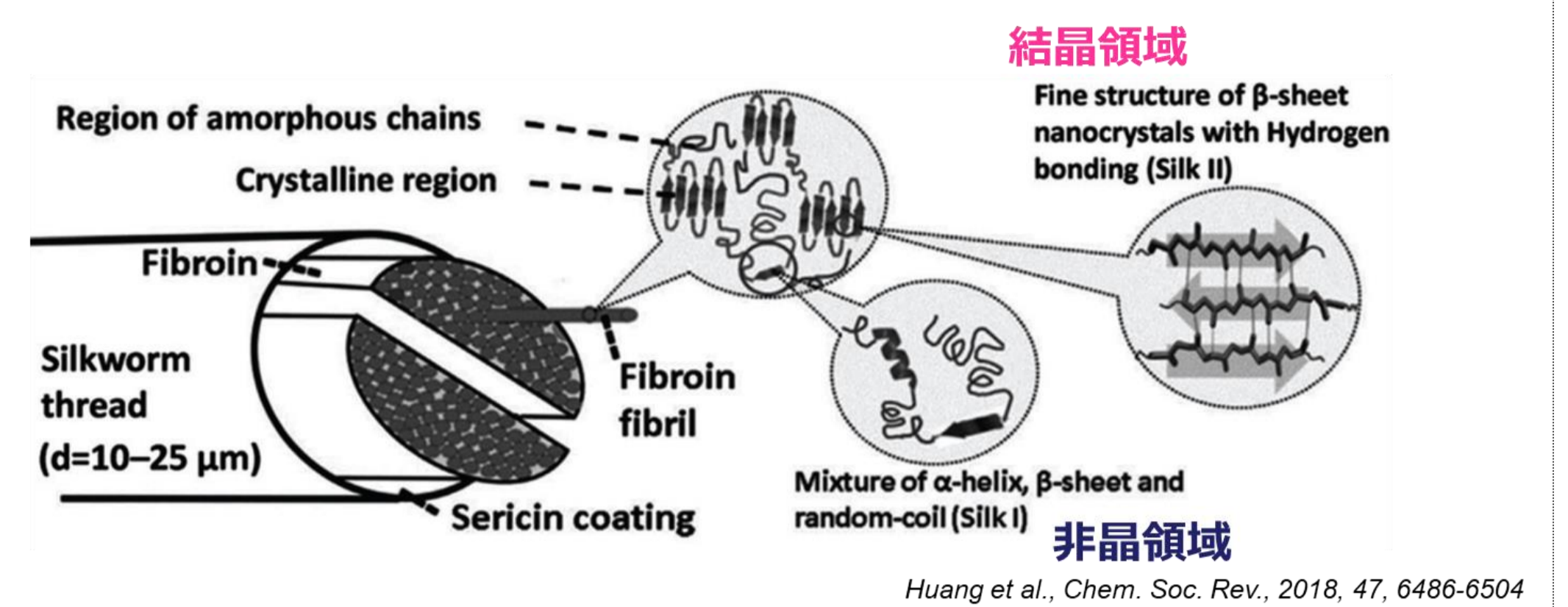
精練済みフィブロインを機械解繊することにより一度も溶解することなく、ナノファイバー化し、水分散させることに成功した(特開2019-85481)。本手法で得られるフィブロインナノファイバー(FNF)は、天然の繊維形態と結晶性(Silk II)を維持しているため、従来のフィブロイン材料に比べて高強度、高弾性、高耐熱性を示す。また、有機溶媒や塩溶媒を用いることなく、水のみを用いた処理で得られることから人への毒性が低く、新規ヘルスケア材料としての利用が可能である。FNFの繊維径は機械処理の回数を増やすことで小さくなり、分散液を乾燥させることで透明フィルムが作製される(図3)。

応用

水と機械処理のみで作製した、安全性の高いフィブロインナノファイバーを用いた、医療用材料への展開を目指した材料開発を行っている。物理架橋キトサンゲルの物性や熱安定性がFNF補強により向上する可能性が示された(図4)。また、ゲル化前の複合溶液からは、繊維やビーズが作製可能であることを確認しており、様々な形態へと成型加工可能であることが確認された。水のみを用いて製造されるFNFの安全性、天然の繊維/結晶形態に由来する高い力学物性は従来のフィブロイン材料を凌駕するものであり、優れた抗菌性および創傷治癒効果を持ちながらも物性の低さが課題であった物理架橋キトサンゲルを補強、高強度繊維化を可能にするものである。

将来展望

セルロースナノファイバー製造手法はタンパク質であるフィブロインにも適用可能であり、フィブロイン本来の機能が損なわれることなく新たな形状へと加工することが可能であることが示された。優れた力学特性と高い生体親和性を兼ね備えたタンパク質ナノファイバーとして医療用途、食品用途、化粧品用途への応用をめざし研究を進めている。



天然のフィブロインの結晶化度: 40-50 %
β-シート構造 (silk II)

✓高弾性・高強度 ✓高い耐熱性

溶液化すると...
ランダムコイル/α-ヘリックス構造 (silk I)

図1: シルクフィブロインの構造:
βシート構造を持つSilk IIが、高い力学物性と耐熱性を発現している。
溶液化するSilk II構造が変化し、物性と耐熱性が低下する。

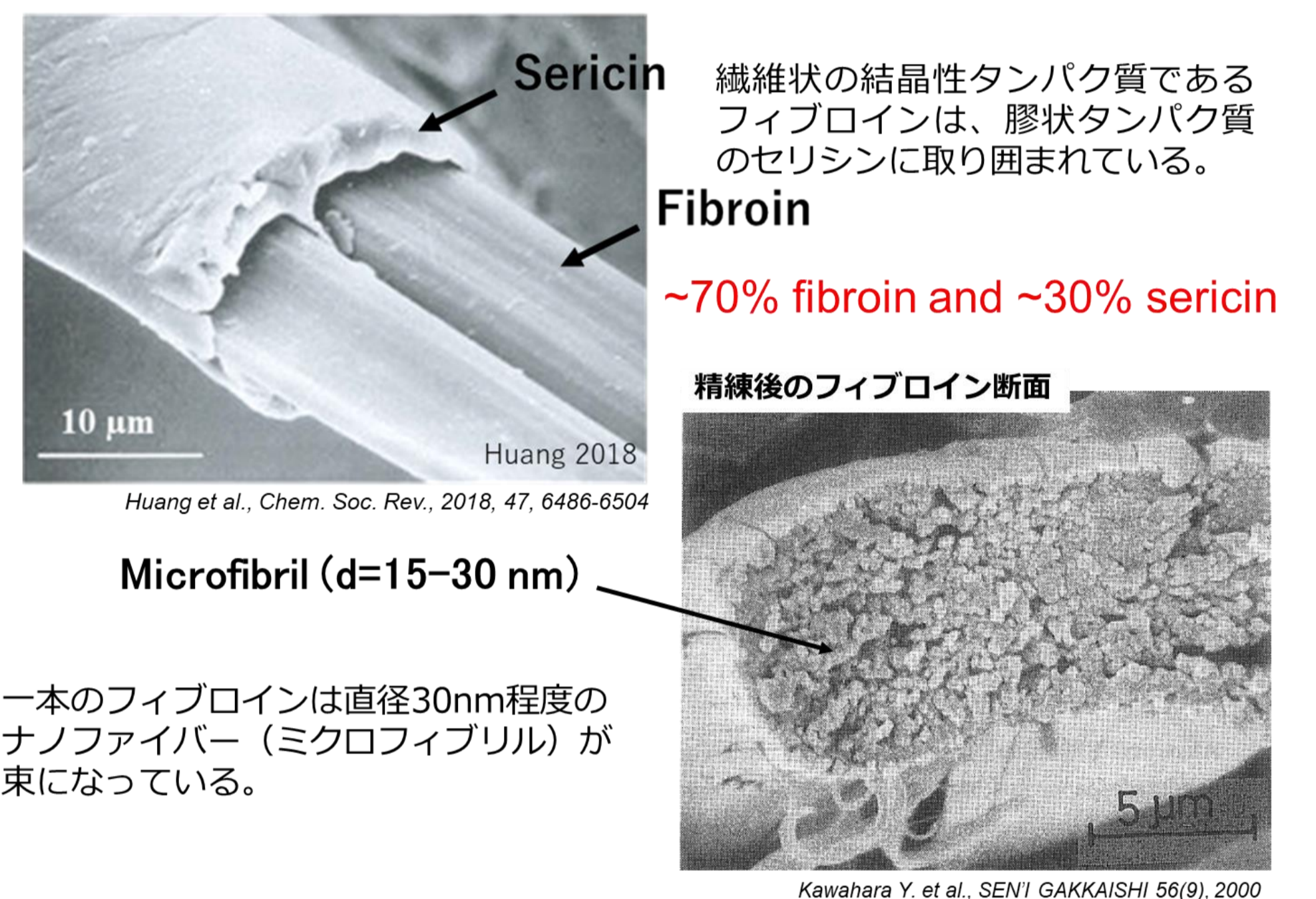


図2: 繭糸の構造と精練後のフィブロイン断面の様子

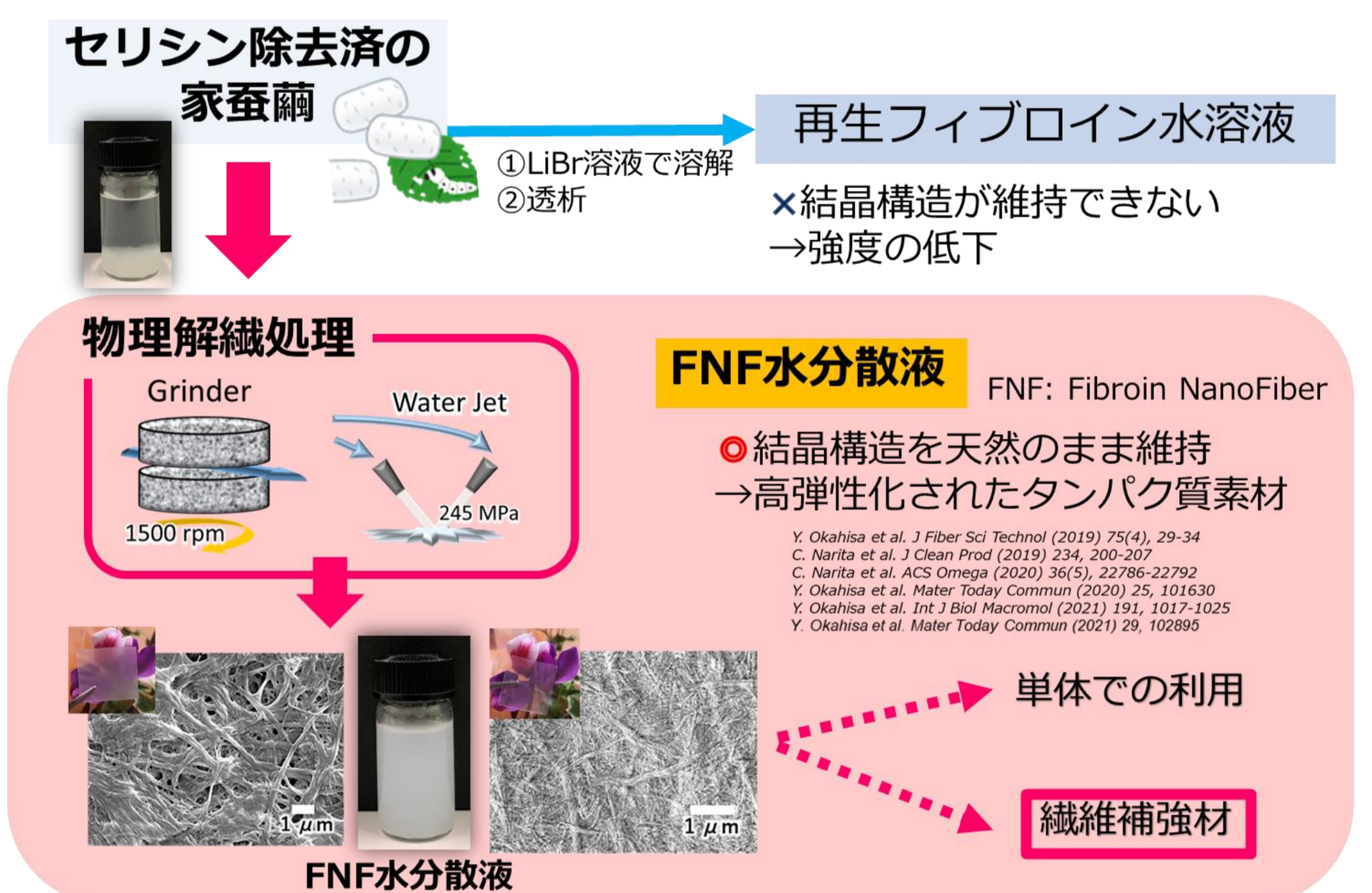


図3: 機械解繊によるフィブロインナノファイバー製造

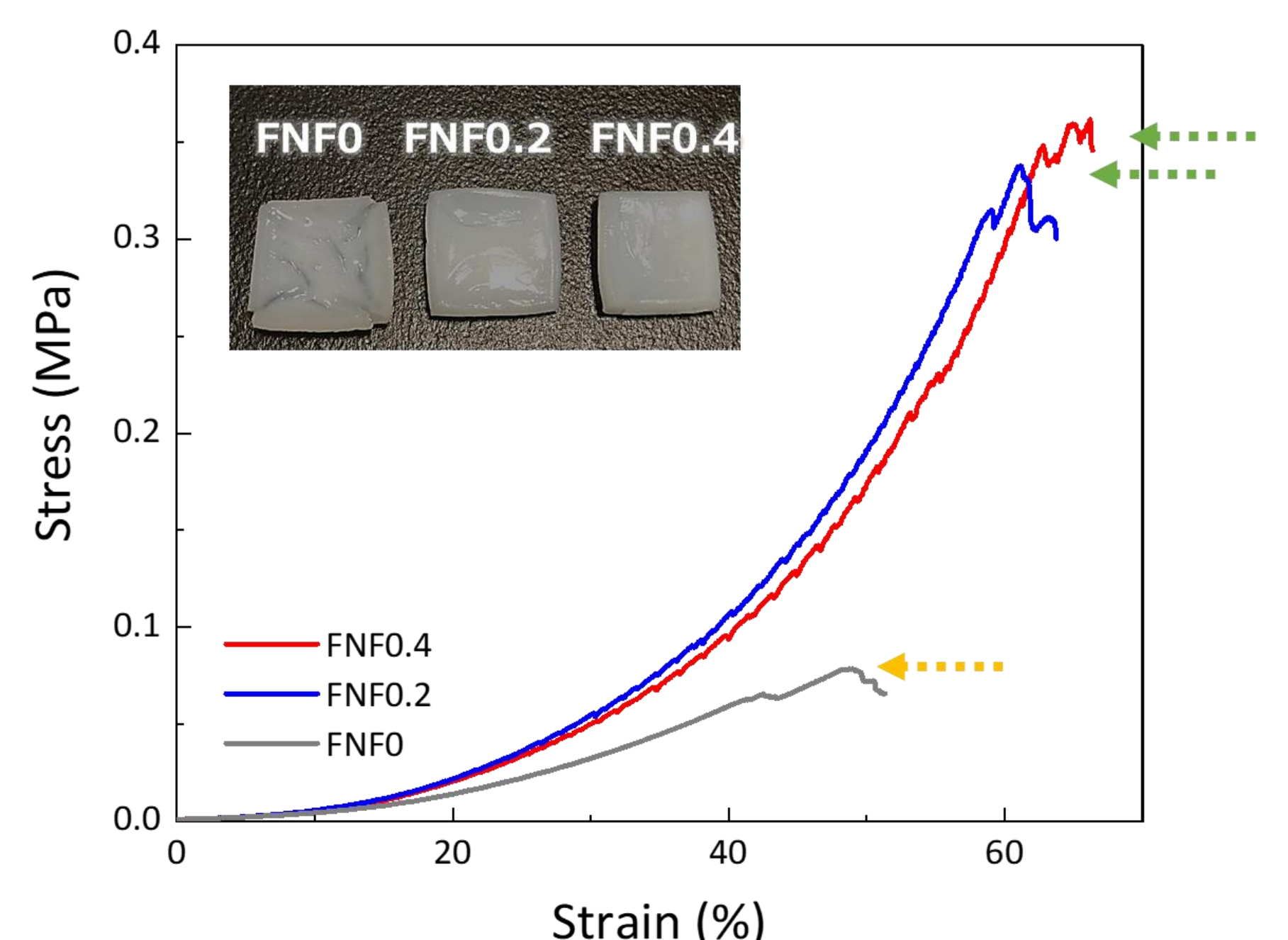


図4: フィブロインナノファイバーで補強したキトサンゲルの圧縮試験
FNFの少量添加でキトサンゲルの強度が大幅に向上



岡久 陽子 准教授

Tel. 075-724-7640
E-mail: okahisa@kit.ac.jp

大学院工芸科学研究科 バイオベースマテリアル学専攻
バイオ機能材料分野

セルロースナノファイバー材料への応用 竹材の生物学的特徴の解明と

背景

竹は無性繁殖による成長の速さが高く評価され、木材科学をはじめ建築学、工学関連など多方面から新規利用法の開発や研究が進められている。しかし現在の用途は装飾材など極めて限定的であるうえ、大部分が海外からの安価な輸入竹原料で賄われているため、国内の竹使用量は年々減少し、国内の竹林放置による里山や植林地の侵食、森林生態系の破壊が危惧されている。このような状況の改善のためにも竹材の新たな用途展開が求められている。

目的

竹を含めた地球上のすべての植物の基本骨格は、鋼鉄の5倍の強度、ガラスの1/50以下の線熱膨張という優れた物性を有する幅4nmのセルロースナノファイバーである(図1)。本研究では、竹材の新規利用システムの構築を目指し、竹の細胞壁構造の植物的解析とそれに基づく高性能セルロースナノファイバー製造手法の検討およびナノ複合材料の開発を行う。竹独自の生物学的研究に基づく竹セルロースナノファイバー複合材料の開発は、これまで未知であった竹材本来の特徴が明らかにされるという学術的意義に加え、現在では未利用資源である竹材の幅広い用途展開を可能にする。

概要

竹は高木状に成長することから、その材が木材と同様の用途に供されてきたが、本来、イネ科に属し、二次木部を形成して肥大生長をおこなうことはなく、木材とは全く性格を異にするものである(図2)。竹の属するイネ科植物のリグニンは広葉樹や針葉樹のものとは比べて分子量が小さく、フェルラ酸やp-クマール酸との結合から多くの分枝構造を持つ。そのため、アルカリ処理により溶脱しやすいという特徴を有し、竹においても軽微な化学処理で脱リグニン処理が完了する可能性を示している。また近年、リグニンのみならずヘミセルロースの存在がセルロースのナノファイバー化や性能に大きく影響することが報告されている。本研究では、イネ科に属しながら木材同様に高木状に成長するという竹のバイオマス資源としてのメリットと、その急激な木化過程ゆえに可能となる「様々な成熟度を持った細胞壁構造」を用いて、リグニン堆積過程における竹細胞壁構造を確実に把握し(図3)、最適な化学処理の検討をおこなうことで竹に特化した高性能セルロースナノファイバー製造手法を確立、竹独自のナノコンポジットの開発につなげる(図4)。

応用

竹には筍皮や表皮細胞に抗菌性や抗酸化性を持つ抽出成分が含まれている。竹の持つ最大の生物学的な特徴であるダイナミックな成長スピードを利用して、様々な成長ステージから効率的に高性能なセルロースナノファイバーを製造する手法を確立することに加え、竹の独自性を持たせたセルロースナノファイバー製造のため抽出成分の抗菌性・抗酸化性についての活性測定をおこなう。成長に伴う細胞壁構造および抽出成分の変化を統括的に把握することで残したい成分だけを持たせたセルロースの抽出といった、効率的な化学処理の選択を可能にし、竹に特化した高性能セルロースナノファイバーの製造およびナノコンポジットの開発につなげる。

将来展望

近年、植物材料由来のセルロースナノファイバーおよびそれを補強材料としたナノコンポジットの研究が、次世代の低環境負荷・持続型資源材料として注目を浴びており、ナノファイバー利用の可能性は急速に広がっている(図5)。これまで未知であった竹材本来の機能や特性を解明し、ナノファイバー利用技術を開発するという本研究課題は、竹材の新たな用途展開に大きく貢献することにとどまらず、その他の植物系バイオマス原料の新たな利用の先駆けになると確信する。

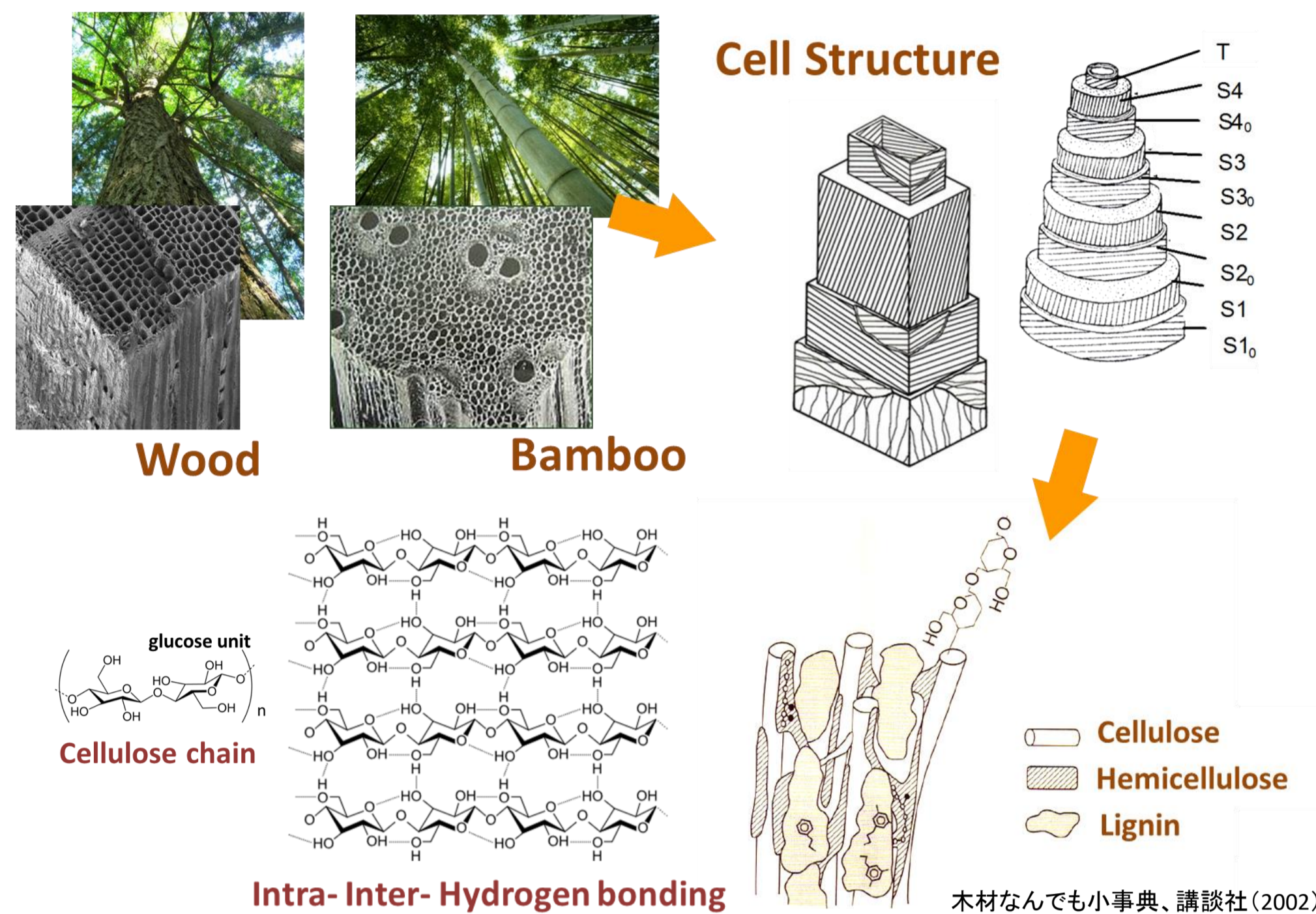


図1: 植物細胞壁の構造とその骨格をなすセルロースナノファイバー(マイクロフィブリル)

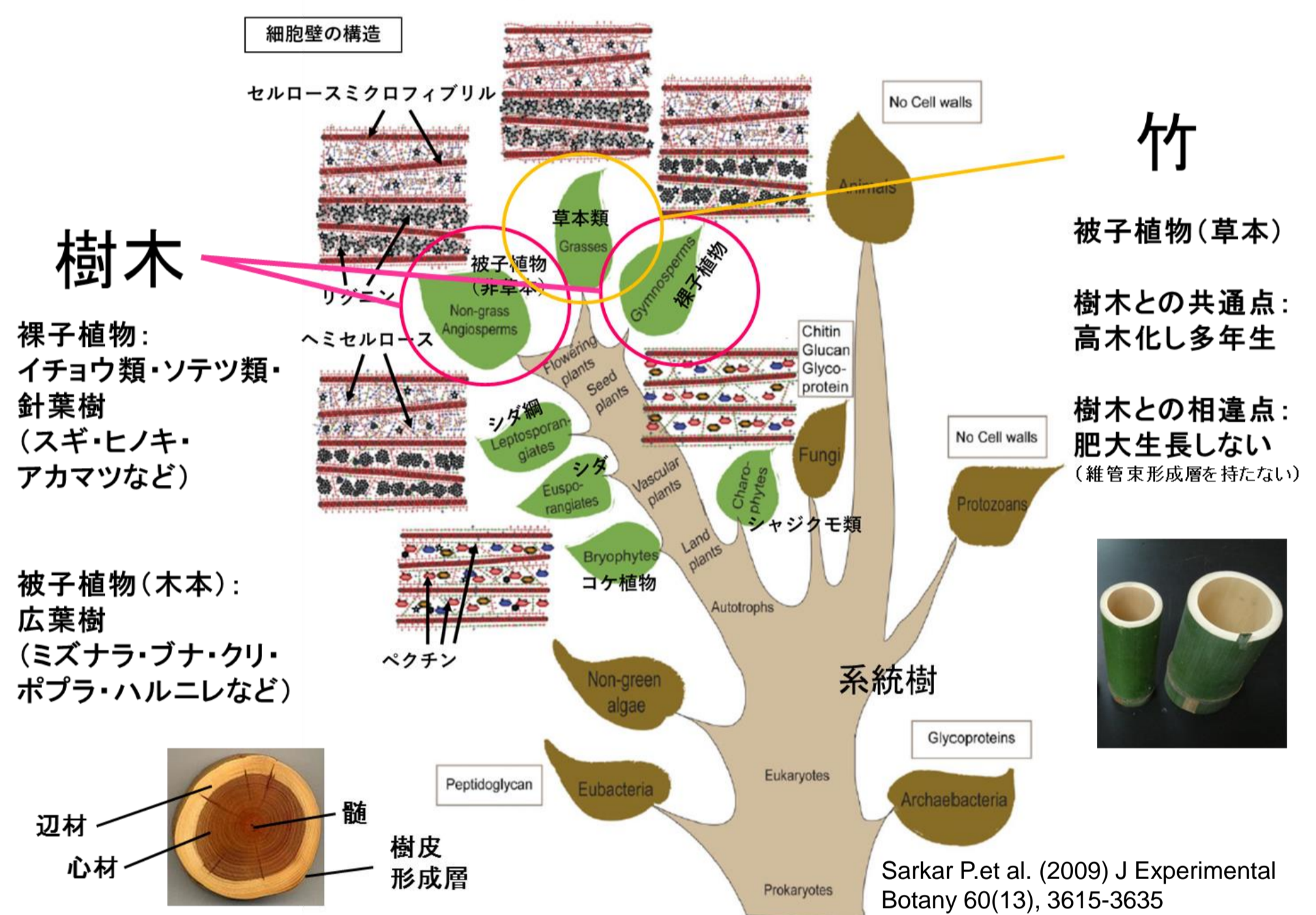


図2: 植物の進化系統樹。竹は草本類に属する。

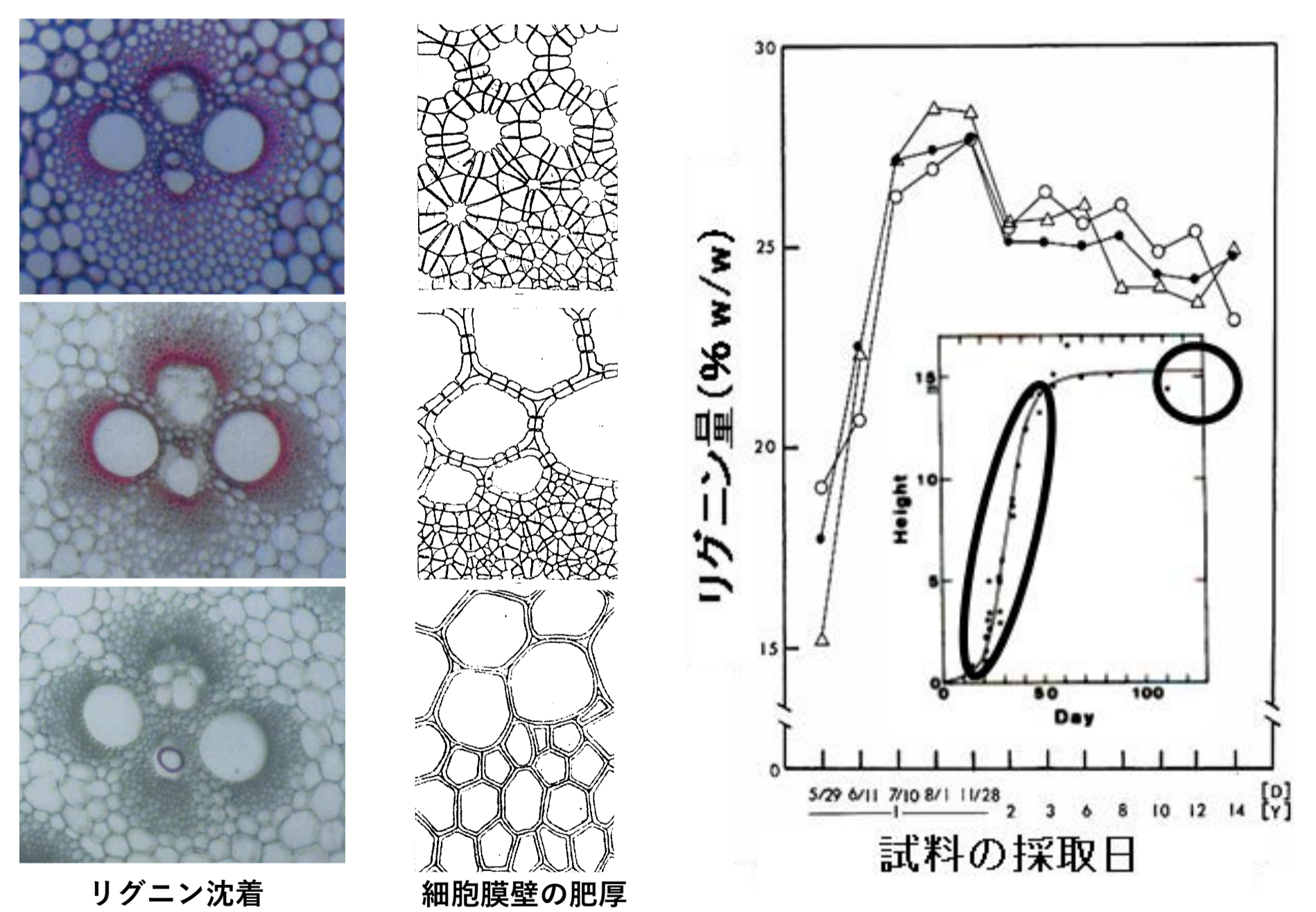


図3: 様々な成熟度を持った竹細胞壁構造。未成熟材(下)と成熟材(上)では成分及び形態が大きく異なる

Suzuki K. et al. (2001) Trees. 15, 137-147
野村 (1980) 木材研究・試料15, 6-33
Itoh T. (1990) Holzforschung 44(3), 191-200



図4: タケノコ(下)・竹材(上)から製造したナノファイバーと透明ナノコンポジット: 脱リグニン処理無(上)は有(下)より処理によるダメージが少ない

図5: バイオマス由来セルロースナノファイバー・フレキシブル透明コンポジット基板上で発光する有機EL

Okahisa Y. et al. (2009) Comp. Sci. Technol. 69, 1958-1961

Okahisa Y. et al. (2011) Comp. Sci. Technol. 71, 1342-1347