

## 【佳作】

# セルロースナノファイバーの化学構造の調査

林 峻輔

岐阜大学工学部化学生命工学科 1 年

## 要旨

セルロースナノファイバーの個々の性質に基づく応用展開の情報はあふれているが、性質の発現に関する根本的な原因を科学的に説明した文献は、ほとんどない。

そこで、この素材の特徴を発言する原因に関して化学的構造から詳しく調査し、考察を行うことにした。

結果として、ミクロからマクロへの各々の構造の積み重ねによってセルロースナノファイバーの性質が発現していることが明らかになった。

## 1. はじめに

2015年9月にマルクス・バーレンベリ賞を東京大学の磯貝教授ら3人の研究者が受賞した。この賞は、バーレンベリ財団が毎年1名または1グループを表彰する森林・木材科学分野におけるノーベル賞に相当する権威ある賞である。磯貝教授らはセルロースナノファイバーの産業分野への応用研究で、アジアで初めてこの賞を受賞した。その後、セルロースナノファイバーのメディアの注目度が上がり、NHKのテレビ番組「サイエンス zero」でも取り上げられるなど、一般にその名前が広く浸透しつつある素材になっている。しかしここで取り上げられる情報は、セルロースナノファイバーの個々の性質に基づく応用展開の紹介に終始しており、その性質の発現に関する根本的な原因に関する科学的な説明はほとんどなされていない。そこで、セルロースナノファイバーについて、より科学的な理解を深めるために特に、この素材の特徴を発現する原因に関して、化学的構造から詳しく調査し、考察していった。

## 2. 用語解説

・セルロース

化学式  $(C_6H_{10}O_5)_n$  で表される糖鎖で、植物の主成分である。

- ・ パルプ  
木材の繊維をほぐし、漂白、精製したものである。製紙などに使われる。
- ・ 1次構造, 2次構造, 高次構造  
1次構造は、原子の配列によって決まる構造, 2次構造は分子内の相互作用によって決まる構造であるのに対し、高次構造は構成原子の相対位置を表す構造である。
- ・ 生分解性  
微生物等の代謝活動によって分解される性質である。
- ・ 生体適合性  
生体に馴染む素材であるということ。
- ・ 水素結合  
-OH や-NH など電気陰性度の高い原子に共有結合した水素原子が、近傍のほかの官能基の非共有原子対と非共有結合的に作る結合である。
- ・ 化学ゲルと物理ゲルの違い  
高分子ゲルとは、高分子が架橋されることで3次元的な網目構造を形成しその内部に溶媒を吸収し膨潤したゲルである。よって、高分子ゲルは、固体と液体の中間的な性質を併せ持つ物質である。架橋方法の違いにより「物理ゲル」, 「化学ゲル」と分けて呼ばれることがある。前者は水素結合やイオン結合, 配位結合などによって架橋されたもので、熱などの外部刺激により可逆的にゾル-ゲル転移するものである。例としては寒天やゼラチンが挙げられる。後者は、化学反応によって共有結合で架橋されたものであり、構造を壊さない限り溶けなく、化学的に安定である。紙おむつの高吸水性高分子やソフトコンタクトレンズなどは化学ゲルである。
- ・ 超比表面積効果  
比表面積とは、単位重量あたりの全表面積である。この値が大きいことにより起こる効果を超比表面積効果という。
- ・ ナノサイズ効果  
物質が非常に細かいことにより生じる効果のことである。
- ・ 超分子配列効果  
通常繊維は分子長より非常に太く、分子の向きはランダムであるが、ナノファイバーでは分子が繊維長さ方向に配向する。また一般に、超分子とは、分子が分子間相互作用を使って自然に寄り集まった構造体のことを言い、この場合には、繊維間の相互作用によってセルロース分子が寄り集まった構造体のことを指す。その際に繊維の向きが収まりのいいように一方向に並ぶことによって発現する効果を超分子配列効果という。
- ・ 官能基  
官能基とは、分子の性質を左右する部分構造のことである。
- ・ 流体

静止状態においてせん断力が発生しない連続体のことである。大雑把に言えば固体でない連続体のことであり、物質の形態としては液体と気体及びプラズマが流体にあたる。

- ・乱反射

光線が表面のなめらかでない物質にあたって種々の方向に反射すること。

- ・フレキシブル基板

絶縁性を持った薄く柔らかいベースフィルムと銅箔などの導電性金属を貼り合わせた基材に電気回路を形成した基盤のことである。

- ・ガスバリア性

気体分子を通さず、中に入れない性質のことである。

- ・ナノコンポジット

細かい物質を別の材料に混ぜ、均一に分散させた状態のもののことである。

- ・カーボンニュートラル

何かを生産したり、一連の人為的活動を行った際に、排出される二酸化炭素と吸収される二酸化炭素が同じ量であること。

### 3. 調査内容

物質は、その化学的な構造により様々な性質を発揮する。すなわち、1次構造から始まり、高次構造に至るまで、それらの微妙な変化により様々な性質が生まれる。

今回、セルロースナノファイバーを用いる様々な材料への応用を考えるにあたり、まず、セルロースナノファイバーの化学構造を正しく理解し、様々な性質と構造の関係を理解する必要がある。そこで、まず、セルロースナノファイバーに関する化学構造について調査していった。

### 4. 調査結果

#### 1次構造

1次構造はグルコースが1列の鎖状に繋がった、いわゆるセルロース分子である。セルロースナノファイバーは、これを基本構造として形成されているため、一般的なセルロースと同等の生分解性を持っている。また、生体適合性もあるため、セルロースナノファイバーの医療分野への応用が可能になる。

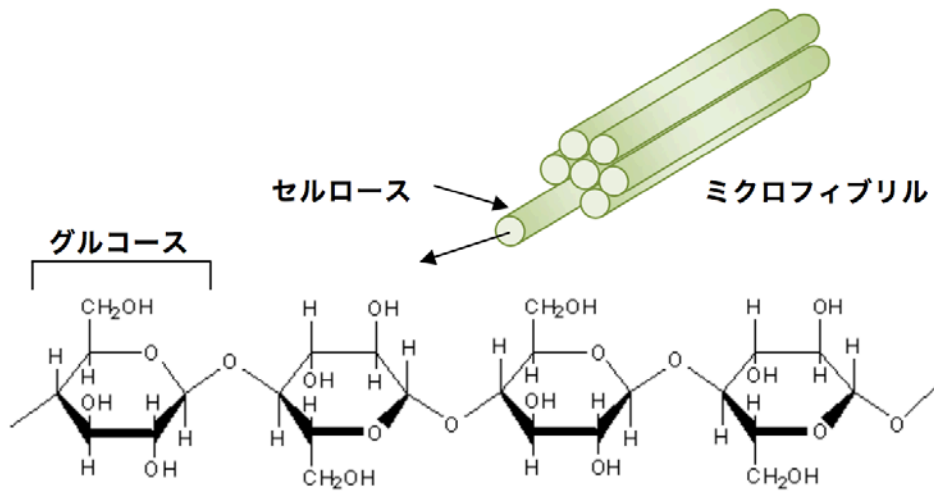


図1 セルロースの構造

資料: Chemistry for Biologists / the Royal Society of Chemistry

※<http://www.asahi-kasei.co.jp/arc/> より引用

## 2次構造

2次構造は、セルロース分子が水素結合によりが数本から数十本の束を形成しており、これをマイクロフィブリルという。この際、平行に並んだセルロースは、それぞれ多点で水素結合をしているため、非常に強固な機械強度を獲得している。

【※黒色がセルロース分子、赤色点線が水素結合を表している。横向きにセルロース分子が並び、酸素原子Oと水素原子Hが水素結合により引き合っている。】

一般的に、直径が 1nm から 100nm の繊維をナノファイバーという。調査内容で述べた通り、セルロースナノファイバーには、様々な特性があり、その特性の多くは、ナノファイバーであることに由来する。例えば、1) 個々の微細なセルロース分子が束になっているため、表面積が非常に大きくなることから生じる効果 (超比表面積効果)、2) 個々のセルロース分子が小さいために生じる効果 (ナノサイズ効果)、3) マクロ構造形成の際、セルロース分子が一方向に配向する効果 (超分子配列効果) である。以上が、セルロースナノファイバーの3大効果として認識されており、これらから生じる様々な性質を利用して今までにない材料を開発することができている。これらの性質により、外から来た分子を分別する性質 (分子認識性)、多くの分子を吸着する性質 (吸着特性)、流れる分子を滑らす性質 (流体力学特性)、光の波長より短いことから生じる性質 (光学特

性)，ひっぱっても簡単に切れない性質（力学的特性），高温にも耐えられる性質（高温特性）などの性質を発現している。〔図解よくわかるナノファイバーより引用〕

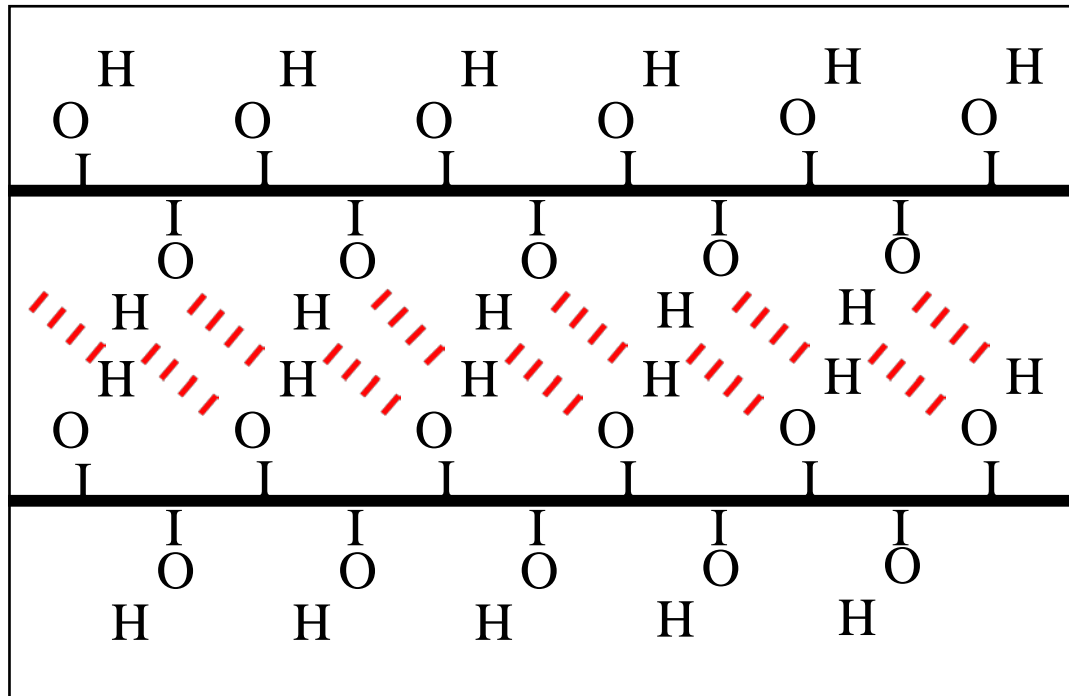


図2 セルロース分子同士の水素結合構造

次にセルロースナノファイバーの3大効果により様々な性質が生まれるメカニズムを示す。なお、この調査部分は“図解よくわかるナノファイバー”を参考にしている。

その1，超比表面積効果について記す。多くの高分子は官能基を持っており，セルロースナノファイバーの場合は，水酸基（-OH）を持っている。そして水酸基（-OH）には吸着作用がある。これらの官能基は，繊維の表面や内部に存在するが，実際に機能するのは繊維表面に出ている官能基のみである。よって繊維を細くすることにより，比表面積が大きくなり表面の官能基が多くなる。表面の官能基が多くなることでセルロースナノファイバーは，非常に多くの分子，微粒子，細胞，微生物等を吸着することができる。

その2，ナノサイズ効果について記す。一般的に，ナノファイバーは，1nmから100nmの直径を持つものを言う。このサイズになると，光学的特性が生じる。セルロースナノファイバーは，光の波長より直径が小さいことから，光の乱反射が低減されるのである。つまりナノサイズ効果により透明化が起こるのである。

その3，超分子配列効果について記す。通常繊維は分子長より非常に太く，分子の向きはランダムであるが，ナノファイバーでは分子が繊維長さ方向に配向する。また一般に，超分子とは，分子が分子間相互作用を使って自然に寄り集まった構造体のことを言い，この場合には，繊維間の相互作用によってセルロース分子が寄り集まった構造体のことを指

す。その際に繊維の向きが収まりのいいように一方向に並ぶのである。分子が一方向に並べば、結晶化度が高くなり、機械的強度と耐熱性が上がるのである。

### 高次構造

高次構造は、セルロースナノファイバーの状態によって多様に変わる。今回は、ゲル状態と、乾燥状態と、混合状態 (ナノコンポジット) について調査した。

### ゲル状態

ゲル状態は網目構造であり、その網目構造には分類がある。セルロースナノファイバーは、その1次構造が高分子鎖であるから、高分子が架橋されることで3次元的な網目構造を形成しその内部に溶媒を吸収し膨潤した、高分子ゲルである。

架橋方法の違いにより「物理ゲル」、「化学ゲル」と分けて呼ばれることがある。前者は水素結合やイオン結合、配位結合などによって架橋されたもので、熱などの外部刺激により可逆的にゾル-ゲル転移するものである。後者は、化学反応によって共有結合で架橋されたものであり、構造を壊さない限り溶けなく、化学的に安定である。セルロースナノファイバーは多数の水素結合を持っており、物理ゲルである。

### 乾燥状態

乾燥状態にすることで、水中に分散していたセルロースナノファイバー同士がより密集する。下の図のようになる。

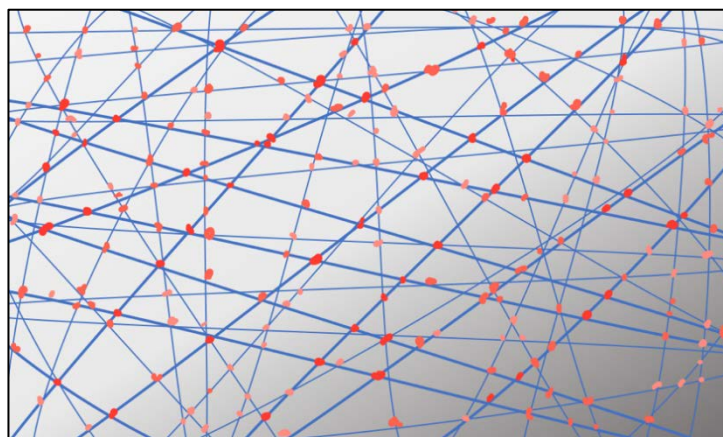


図3 ナノファイバー同士の多点結合構造

※青色の線がセルロースナノファイバーを示している。赤い点が結合点を示している。

セルロースナノファイバー同士が多く点で結合している。結合点が多いことにより、機械的強度が増すのである。

### 混合状態（ナノコンポジット）

細かい物質を別の材料に混ぜ、均一に分散させた状態をナノコンポジットという。セルロースナノファイバーをプラスチックに混ぜ込み、成形することがそれにあたる。柔らかいプラスチックを剛直なナノファイバーによって補強するという理論のもとで行われており、成形するとナノファイバーが網目構造をとることで補強の効果がある。[セルロースナノファイバーの製造と利用 矢野浩之より引用]

## 5. まとめ

セルロースナノファイバーは、環境問題を抱える現代社会のニーズに合っている。原料が木材であることで、カーボンニュートラルが成立し、また資源の枯渇がない。さらに生分解性によりゴミ問題も起こらない。その上で、多くの特性を持ち様々な分野に応用可能であるから、セルロースナノファイバーは、これからの社会で重要な役割を担っていく素材なのである。よってセルロースナノファイバーの性質を化学構造により、正しく理解することには大きな意味があるだろう。

#### 【引用文献】

- ・村松晴雄（2015）『大きく花開くかセルロースナノファイバー』，旭リサーチセンター（<http://www.asahi-kasei.co.jp/arc/service/pdf/984.pdf>, 2017年6月29日 確認）。
- ・本宮達也（2006年）『図解よくわかるナノファイバー』，日刊工業新聞社，78，86-95。

#### 【参考文献】

- ・村松晴雄（2015）『大きく花開くかセルロースナノファイバー』，旭リサーチセンター（<http://www.asahi-kasei.co.jp/arc/service/pdf/984.pdf>, 2017年6月29日 確認）。
- ・本宮達也（2006年）『図解よくわかるナノファイバー』，日刊工業新聞社。
- ・社会法人日本化学会編（2010年）『驚異のソフトマテリアル：最新の機能性ゲル研究』，化学同人。
- ・ウィキペディア-Wikipedia 「セルロース」  
（<https://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%82%BB%E3%83%AB%E3%83%AD%E3%83%BC%E3%82%B9>, 2017年6月29日 確認）。
- ・コトバンク 「高分子ゲル」  
（<https://kotobank.jp/word/%E9%AB%98%E5%88%86%E5%AD%90%E3%82%B2%E3%83%AB-883003>, 2017年6月29日 確認）。