

近年、化学的、物理的など種々の方法によりセルロースナノファイバー (CNF) が製造され、その応用について研究・開発が進められてきました。しかし、現状では主に紙を含めた構造体への応用に焦点が当てられてきましたが、残念ながら多様な製品に採用される状況には至っていません。つい最近、「ナノセルロース: 普通を超えて」という論文が公表され、ナノセルロースが有している性状に着目して、熱伝導材料、液晶、触媒、および医学への応用についての潜在的利用に触れていますので、参考までに和訳しました。

ナノセルロース: 普通を超えて

大阪大学産業科学研究所上谷幸治郎

九州大学大学院大学院生物資源環境科学府環境農学専攻北岡卓也

K. Uetani, T. Kitaoka, 2021. Nanocellulose: Beyond the ordinary.

Bioresources, 16(1): 1-4. (2021)

ナノセルロースは、主に木材バイオ原料から得られる繊維状及び結晶形状の高分子セルロースのナノ集合体の総称です。高い強度、軽量、透明性、及び低い熱膨張率のような魅力的な物理化学的性質はナノセルロースベースの機能性材料の開発を期待されましたが、それらのほとんどはすでに存在する製品との厳しい競争にさらされました。ナノセルロースの固有のナノ構造体は人工的には作り出せず、それらは未だ解かれたことのない未知の機能を含んでいると期待されています。ナノセルロースは、「普通を超えて」ナノ構造由来の新しい材料として取り扱い、ハイライトをあてることで、今後の持続可能な社会で独自のショーを実行することができると考えられます。

ナノセルロースの無限の可能性

2006年に木材パルプからシングル要素としてセルロースナノフィブリルが単離されて以来 (Saito et al. 2006)、ナノフィブリルセルロース (CFC) 及びセルロースナノ結晶 (CNCs) の両方を含む天然のセルロースナノマテリアルとして定義することができるナノセルロースに関する研究が爆発しました。ナノセルロースの長く連なった結晶を起因する高い強度、高いヤング率、低熱膨張率など、魅力的な機械的性状から、ナノセルロースを用いたいくつもの複合材料が開発されました。「ナノペーパー」と呼ばれている、軽量で透明なナノセルロースフィルムが発明されました。しかしながら大部分のナノセルロースを用いた製品は化石資源を原料とするプラスチックを用いた製品の執拗な競争に直面しています。人工的には作り出すことができない固有のナノ構造を活用することによって、ナノセルロースのかけがえのない価値を使用する強い必要性があります。近年、現在のナノセルロースの限界を突破する多くの挑戦が、熱伝導性、光学、触媒及びバイオ薬品の革新をもたらそうとしています。手ごかりはナノセルロースの無限の可能性を実現する未知の性状を発見することにあるに違いないでしょう。

ナノセルロースの熱制御

セルロースは、一般に典型的な断熱材であると信じられていて、私たちの毎日の生活の中でも、紙カップや段ボールのような一般的なユーティリティグッズとなっています。そのナノセルロースの断熱機能は、空気が紙の組織の中に閉じ込められているためです。ナノセルロースは超微細な空隙を

もっているのです、対流する空気より低い熱伝導を与えます。それにもかかわらず、密にパックされたナノセルロースフィルムは、プラスチックフィルムより3~10倍高い熱伝導率となっています (Uetani et al. 2015)。一般の合成ポリマーの折りたたまれた構造とは異なり、ナノセルロースの延長鎖結晶は熱振動の伝播損失を減らす潜在性をもっており、本質的に強く、高度に組織化されたナノセルロース鎖間の水素結合は顕著に熱伝達抵抗を抑制します。この新しい知見に基づいて、光学的に透明な熱伝導性フィルム、異方性伝熱フィルム、そして熱拡散係数変調物などナノセルロースを使って種々の先駆的な材料が提案されています。高い伝熱性ナノセルロースはまた広い範囲で高い熱伝導率複合体フィラー強化効果を向上させるマトリックスとして有望です。そのようなバイオマスを使った熱伝導材料は、環境に強いインパクトを与えている製品を超える将来の熱管理材料になると期待されています。

ナノセルロースの軽い操作性

バクテリアセルロースとアクリル樹脂でできている透明なフィルムの開発から、ナノセルロースの光学性状の応用が積極的に始まっています。不織ナノセルロースフィルムの透明性、および表面の平滑性、樹脂と適合した複屈折性のさらなる改良が行われています。セルロース分子は高い内在的複屈折性を有しており、ナノ繊維配向技術によりナノセルロースで光学

操作材料の開発を刺激しています。CNC'sのような棒状のナノセルロースは、しばしば天然に見出され、そしてコレステリック液晶配向を示している Bouligand 構造(多層構造)を形成することで自己組織化します。ナノセルロースの自己組織化を人為的操作と組み合わせることで、構造色及び光学的特性を制御した多

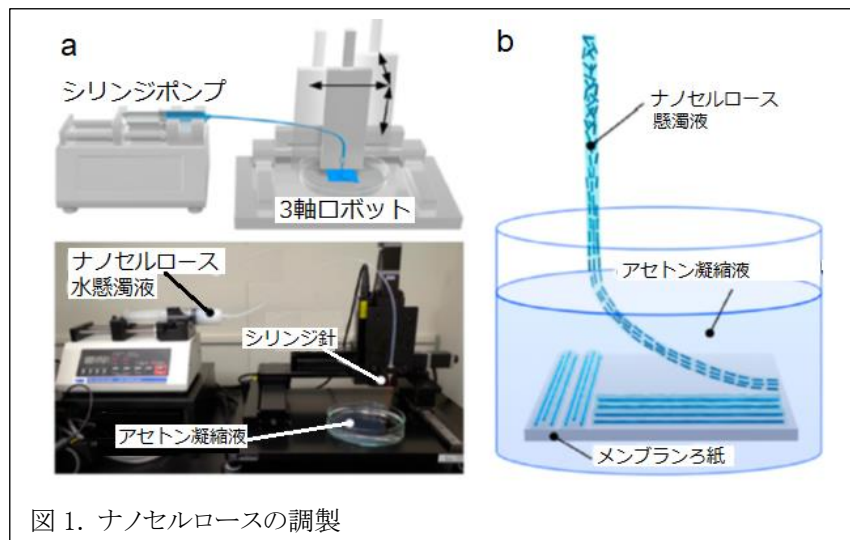


図 1. ナノセルロースの調製

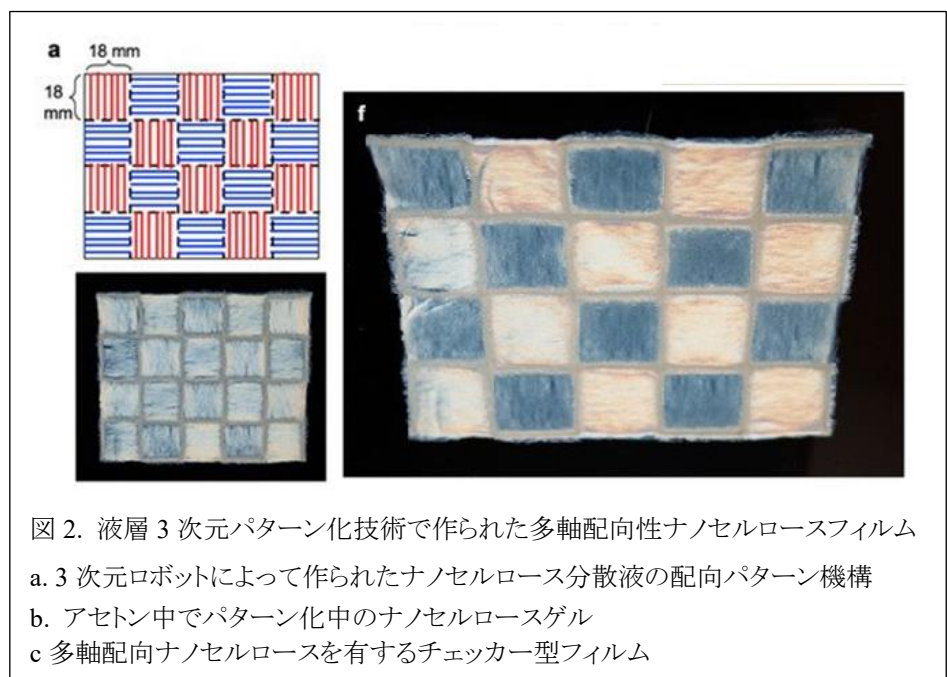


図 2. 液層 3 次元パターン化技術で作られた多軸配向性ナノセルロースフィルム

a. 3 次元ロボットによって作られたナノセルロース分散液の配向パターン機構

b. アセトン中でパターン化中のナノセルロースゲル

c. 多軸配向ナノセルロースを有するチェッカー型フィルム

くの光学材料が報告されています。自己組織化だけではできないナノセルロースの直線的構造に調和した3D印刷への応用は、電子光学で可能であることを示しました(図1,2; Uetani et al. 2020)。人為的に設計されたナノセルロースの配列は、従来型のプラスチックフィルムでは達成することが難しい高度な光学操作が可能になると期待されています。

ナノセルロース上の界面触媒作用

触媒キャリアーとしてナノセルロースが使われ、高度に有効性を発揮する触媒はエネルギー及びマテリアルのグリーン(環境に調和した)生産を実現する鍵となる技術です。特に、ナノセルロースの表面に付着させた金属(白金、パラジウム、ルビジウム、銀及び金)は、種々の触媒を用いた反応に使われて(Kaushik & Moores 2016)いますが、金属-有機物複合体中のナノセルロースそれ自体は触媒反応の主役になってはおりません。対照的に、アミノ酸のキラリティー(訳註: 立体異性体のひとつ) 特異的加水分解、高効率アセタール加水分解、芳香族カルボニルのエナンチオ選択的水素添加、および高いエナンチオ選択性を持った強化プロリン媒介有機触媒を含むナノセルロースを使った界面触媒のいくつかの挑戦は、最近報告されています(Panaivoarimanana et al. 2020)。ナノセルロースはキラル構造の規則的な配列およびその表面の両親媒性を有しており、これらは立体化学での界面触媒の運命に影響するでしょうから、将来の実用化が期待されています。これらの試みはナノセルロース誘導のグリーン触媒への新しい洞察を提供するものであり、これらはグリーン持続的化学および技術をさらに進めるために、ナノセルロースの可能性を広げることになるでしょう。

ナノセルロースの生物医学的応用

セルロースおよびその誘導体は、腎不全の透析、創傷被覆材、および抗菌用資材のような医薬部門での利用の長い歴史があります。同様に、ナノセルロースは最近、生物医学的応用に衆目を集めています(Jorfi and Foster 2015)。バクテリアセルロースはその生態適合性、親水性、ゲルの性状および細胞毒性がないため医薬部門での利用の成功例です。逆に、植物起源のナノセルロースはまだその潜在性が明らかにされていません。現在の試みで、ナノセルロースとコラーゲン、フィブロネクチン、グリコサミノグリカンおよび他の生体組成との間の複合体の生物医学的機能は、*in vivo* 試験で機能の発現がナノセルロースではなく、その複合体を形成している生体組成の生物学的活性にのみ依存しています。新たな機能を決定するために、著者達はナノ構造の引き金になっているナノセルロースの特異点(たぐいまれな点)に焦点を当てざるを得ません。例えばナノセルロースのTEMPO誘導酸化(Saito et al. 2006)は「普通を超えた」ナノファイバーを生みます。TEMPO法によるナノファイバーは、グルコース単位の露出したC6位にカルボキシル基が置換した秩序だったナノ構造を持つ特別のナノファイバーで、表面非対称性の両親媒性ヤヌス(Janus)型(訳註: 前と後ろに反対向きの二つの顔を持つのが特徴の双面神)の高い結晶性でナノメートル幅の長いナノファイバーです。そのようなユニークな性状を基に、TEMPO酸化ナノセルロースは、細胞を付着させ、増殖させそして識別するという細胞の重要な役割を演じる細胞外マトリックスの構造と機能を通して *in vivo* で現在の再生医療における有望なプラットフォームとなる細胞組織再建の足場を提供するでしょう。

今後の見通し

ナノセルロースの並外れた機能についての先駆的取り組みは、SDGs のゴールに向かっている森林ナノプロダクト産業にとって、新たな方向を示すシグナルでしょう。ナノセルロースは、選択肢のひとつから唯一無二のもの、ナノセルロースでなければならない利用法の開発が望まれています。(飯山 訳)

謝辞

日本学術振興会の科学研究費補助金 (JP19K22335、JP18K19233) で行った。

引用文献

- Jorfi, M., Foster, E.J. 2015. Recent advances in nanocellulose for biomedical applications. *J. Appl. Polym.* 132(14): 41719.
- Kaushik, M., Moores, A. 2016. Review: Nanocelluloses as versatile supports for metal nanoparticles and their applications in catalysis. *Green Chem.* 18(3): 622-637.
- Ranaivoarimanana, N.J., Habaki, X., Uto, T., Kanomata, Y., Yui, T., Kitaoka, T. 2020. Nanocellulose enriches enantiomers in asymmetric aldol reactions. *RSC Adv.* 10(61): 37064-37071.
- Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J.L., Vignon, M., Isogai, A. 2006. Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules* 7(6): 1687-1691.
- Uetani, K., Koga, H., Nogi, M. 2020. Checkered films of multi-axis oriented nanocellulose by liquid phase three-dimensional patterning. *Nanomaterials*, 10: 958.
- Uetani, K., Okada, T., Oyama, H.T. 2015. Crystallite size effect on thermal conductive properties of nonwoven nanocellulose sheets. *Biomacromolecules*, 16(7): 2220-2227.