

第464回
生存圏シンポジウム

バイオナノ マテリアル シンポジウム 2021

— アカデミアからの発信 —

樹木やタケの細胞、カニやエビの外殻、カイコが紡ぐ蚕糸は、人類の知恵をはるかに越えて作り出されている精緻なナノ構造とそれに由来する機能を有しています。高性能のセルロースナノファイバーやナノクリスタル、キチンナノファイバー等から構築されているバイオナノマテリアルに関する研究が、今、どのような方向に向かい、展開しているのか、時代を先導する研究グループや研究者が最もホットな話題を発表します。是非ともご参加いただき、最近の情報を共有いただき、一緒になってバイオマス資源の先進的利用に取り組んでいただければ幸いです。参加費は無料です。

主催

京都大学バイオナノマテリアル共同研究拠点
(経済産業省 Jイノベ拠点)
<https://www.rish.kyoto-u.ac.jp/bionanomat/>
ナノセルロースジャパン
<https://www.nanocellulosejapan.com/>

共催

近畿経済産業局、地方独立行政法人京都市産業技術研究所、
環境省ナノセルロースプロモーション事業

後援
(予定)

紙パルプ技術協会、日本製紙連合会、セルロース学会、
公益社団法人日本化学会、公益社団法人日本材料学会関西
支部、公益社団法人日本材料学会木質材料部門委員会、
公益社団法人日本木材加工技術協会関西支部、一般社団法
人日本接着学会、一般社団法人日本木材学会、一般社団法
人プラスチック成形加工学会、京都大学産官学連携本部、
一般社団法人西日本プラスチック製品工業協会、SPE 日本
支部、関西イノベーションイニシアティブ (代表幹事機関
公益財団法人都市活力研究所)、一般社団法人京都知恵
産業創造の森、四国 CNF プラットフォーム、ふじのくに
CNF フォーラム、薩摩川内市竹バイオマス産業都市協議会
(順不同)

日時

令和3年 **12月21日(火)**
13:00 - 17:10
オンライン配信 (Zoom)

申込
方法

下記リンクにアクセスして必要事項をご入力の上、送信
ボタンを押してください。申込み受付済みの E-mail が送
付されますのでご確認ください。
その後、視聴に必要な URL とパスワードを E-mail にて
12月20日(月)までにお送りいたします。
京都大学バイオナノマテリアル共同研究拠点
(経済産業省 Jイノベ拠点) のHP から下記
リンクにアクセス出来ます。
<https://forms.gle/xTQeyZ6Lf3NDp1Qg8>

定員

1000名 (申込先着順)
参加費：無料

講演
要旨

要旨集は12月17日以降、
下記 URL からダウンロードできます。
<https://www.rish.kyoto-u.ac.jp/bionanomat/research/>



プログラム Program

○ CNFの結晶性は分散と会合が支配する

齋藤 継之

東京大学大学院 農学生命科学研究科 生物材料科学専攻・准教授

○ ナノセルロースに色素を混ぜてみたら、新しい定量法を発明できて学会でも受賞できちゃった話

荒木 潤

信州大学 繊維学部 化学・材料学科・教授

○ ミクロ～マクロのデータが物語るバイオベースコンポジット+ α

寺本 好邦

京都大学大学院 農学研究科 森林科学専攻・准教授

○ 想定外への挑戦 — CNF切り紙によるエレクトロニクス放熱 —

上谷 幸治郎

大阪大学 産業科学研究所・助教

○ 次世代京都プロセスと高耐衝撃材料の開発

矢野 浩之

京都大学 生存圏研究所・教授

○ キッチンナノファイバーによる非アルコール性脂肪肝炎の改善効果

伊福 伸介

鳥取大学 工学研究科 化学・生物応用工学専攻・教授

○ フィブロンナノファイバーのバイオマテリアルへの展開

岡久 陽子

京都工芸繊維大学 繊維学系 バイオベースマテリアル学専攻・准教授

○ 木材を料理する

足立 幸司

秋田県立大学 木材高度加工研究所・准教授

○ セルロースの合成生物学への挑戦

今井 友也

京都大学 生存圏研究所・教授

○ 生態系材料学のスゝメ

北岡 卓也

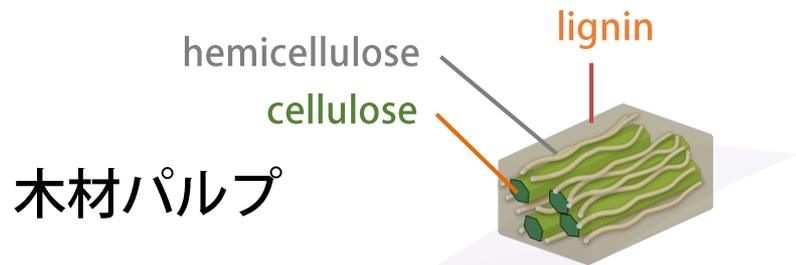
九州大学大学院 農学研究院 環境農学部門・教授

CNFの結晶性は 分散と会合が支配する

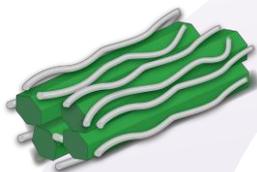
東京大学 大学院農学生命科学研究科
生物材料科学専攻

齋藤 継之

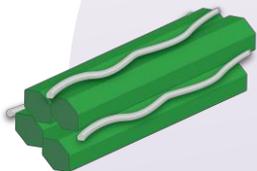




Delignification

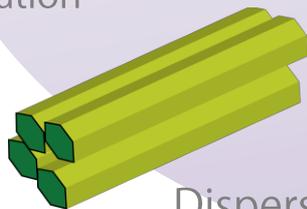


Hemicellulose removal

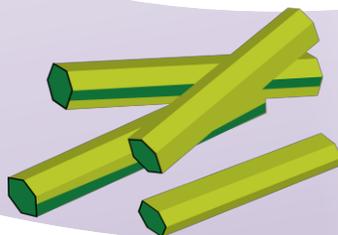


改質パルプ

TEMPO-oxidation

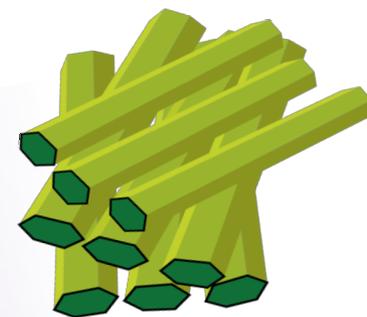


Dispersion

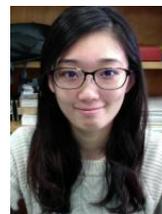


CNF

Assembly



— CNFの製造プロセス —



小林

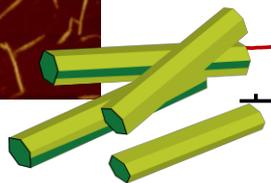
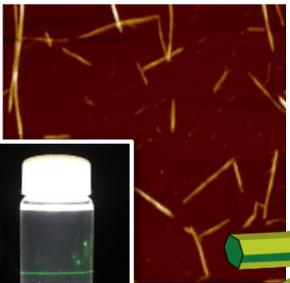
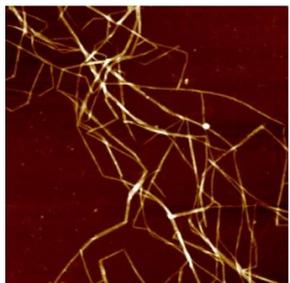
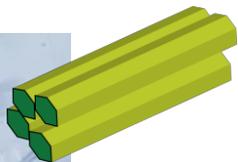
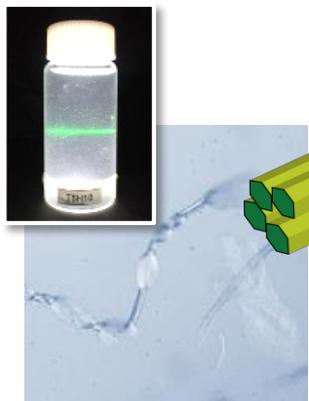


伊藤

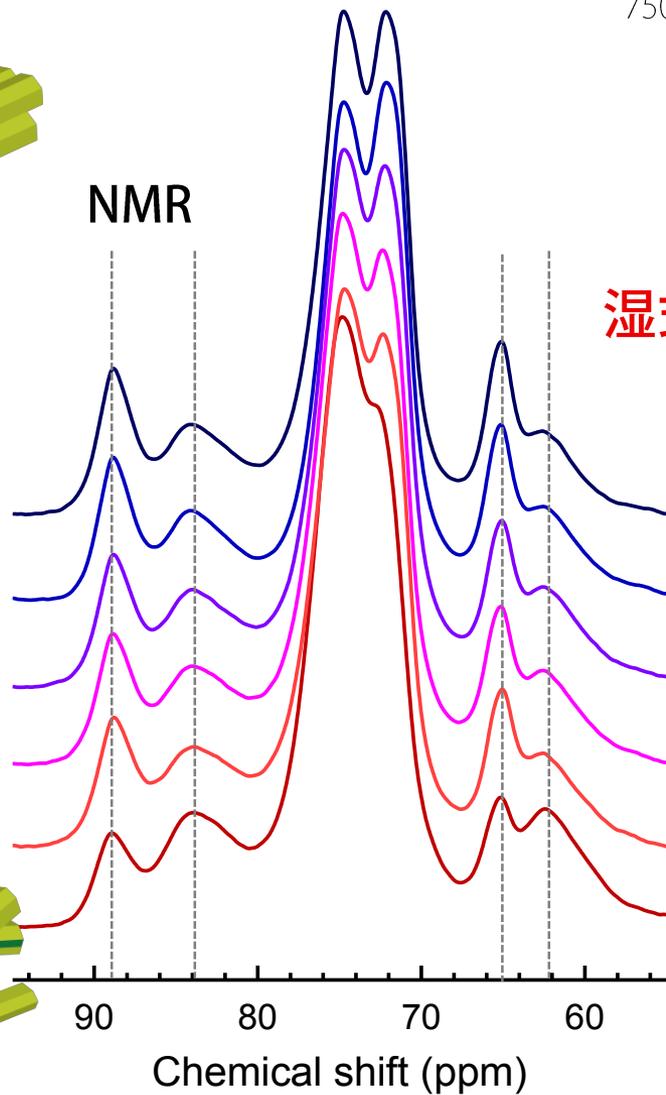
大長

CNFの結晶性/形態を解析

湿式粉碎 vs. NMR/XRD

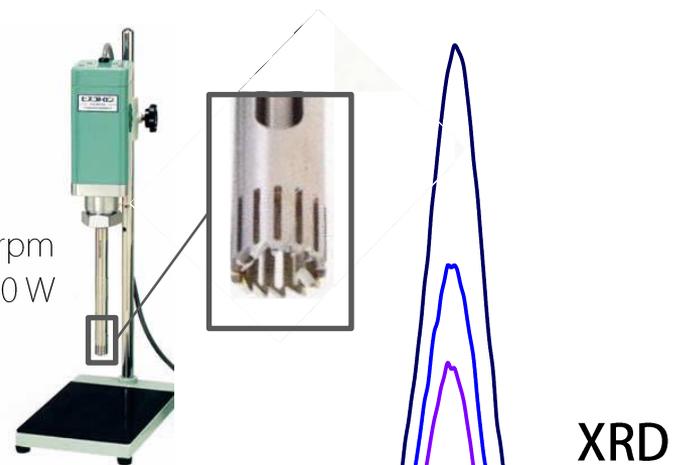
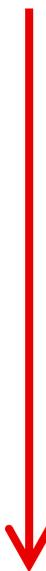


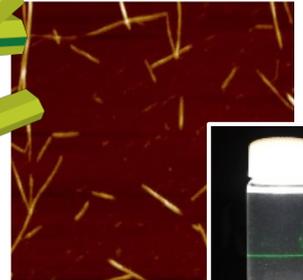
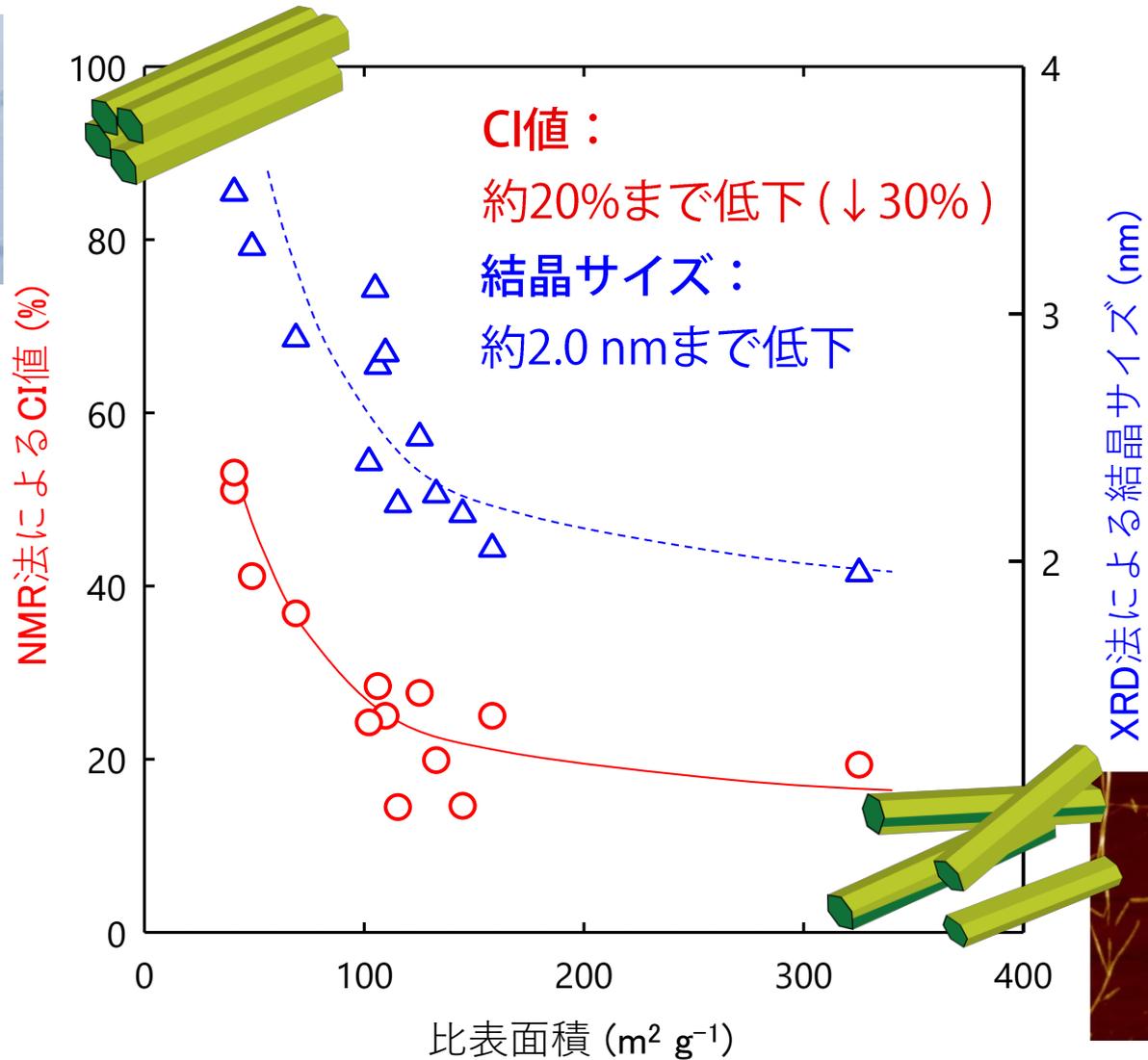
NMR



7500 rpm
~90 W

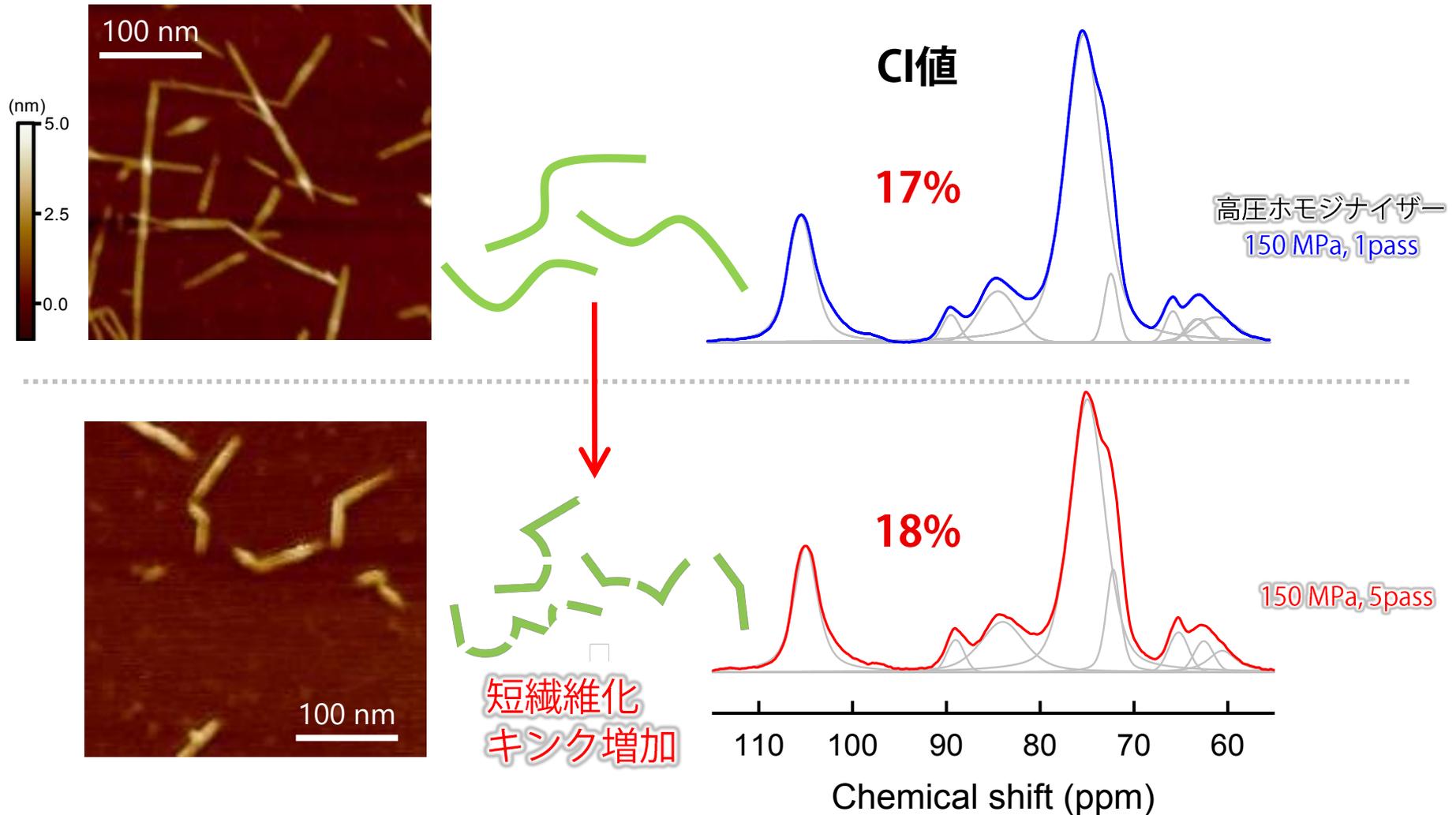
湿式粉碎





結晶性の低下は, 比表面積の増加を伴う

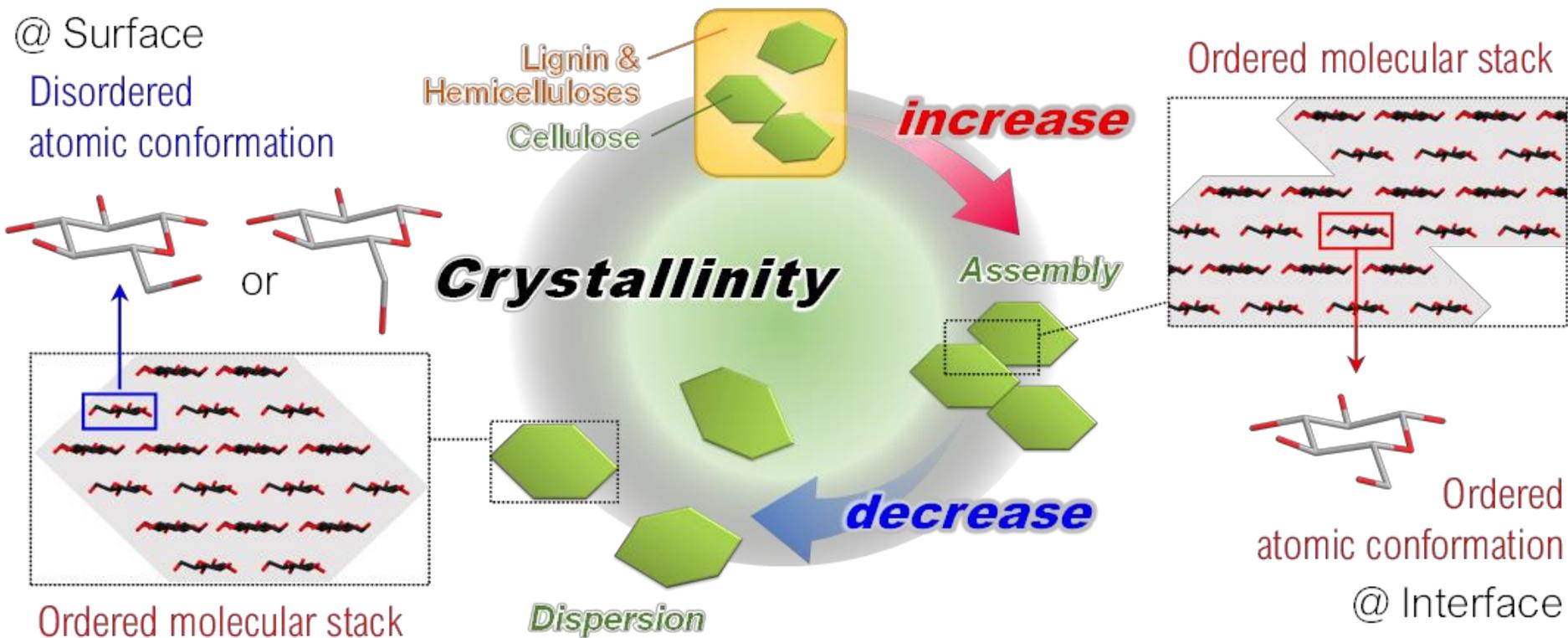
孤立分散したCNFをさらに湿式粉碎処理に供しても



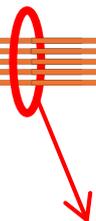
結晶性の低下は, 長軸方向に生じるマイクロフィブリル構造の欠陥よりも, 分散が主な要因である

CNFの結晶性は分散が支配

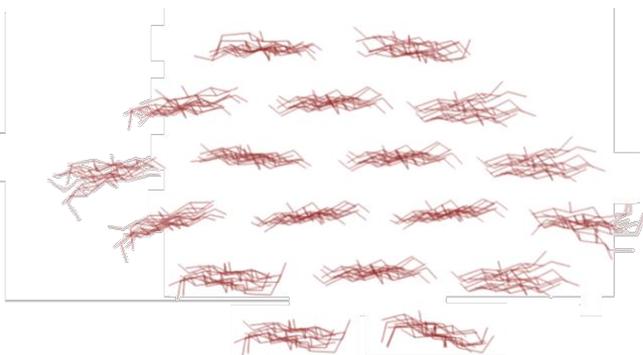
樹木より精製した細胞壁セルロース (漂白パルプ) 中で, 束なったCNFの会合面 (各CNFの表面分子) は一部が結晶化しており, 分散により非晶化する; 表面分子におけるC6位炭素の立体配座が変化し, 分子間水素結合が切れる



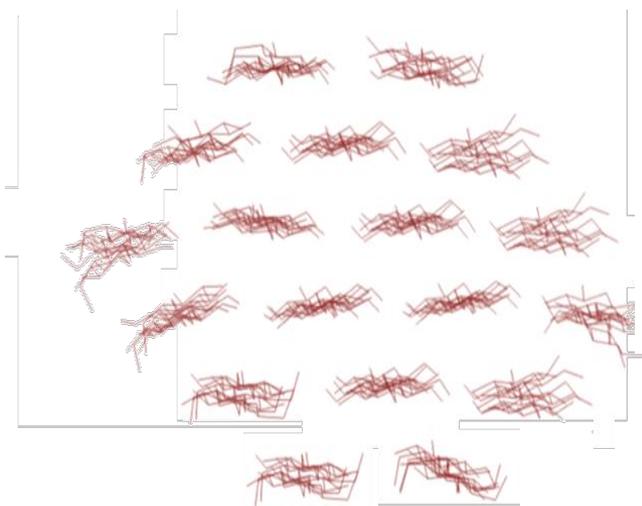
CNF 1 本



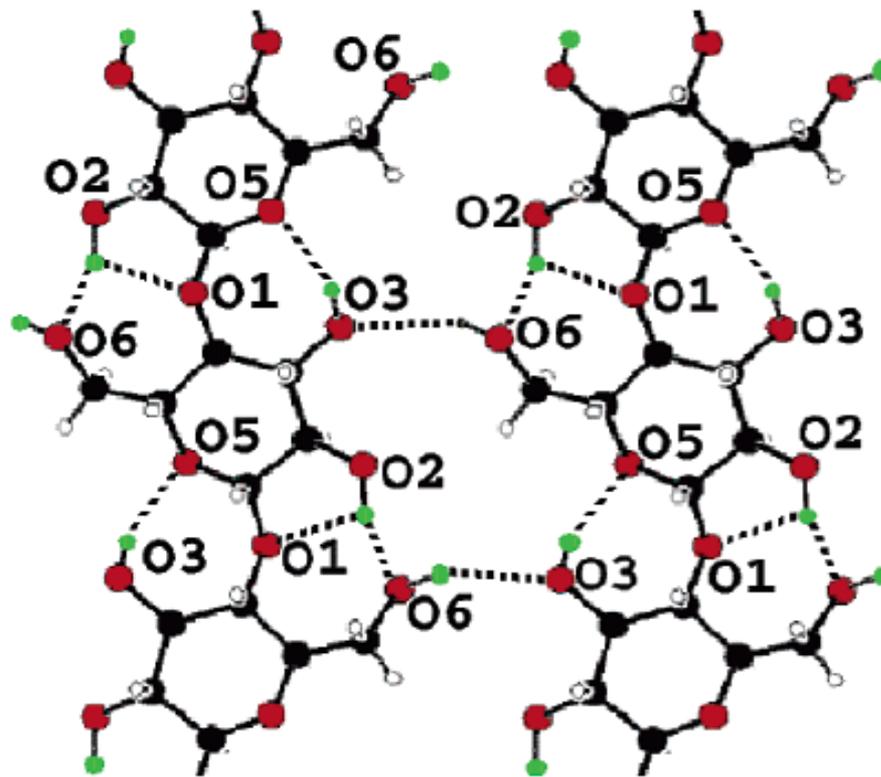
断面



VS.

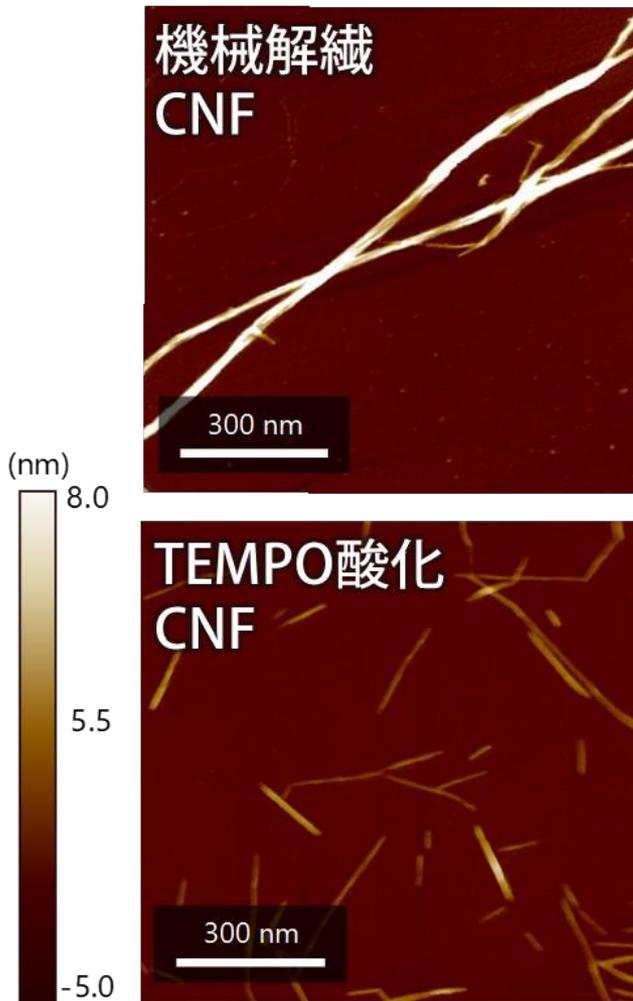


水素結合 vs.
分子鎖の充填密度

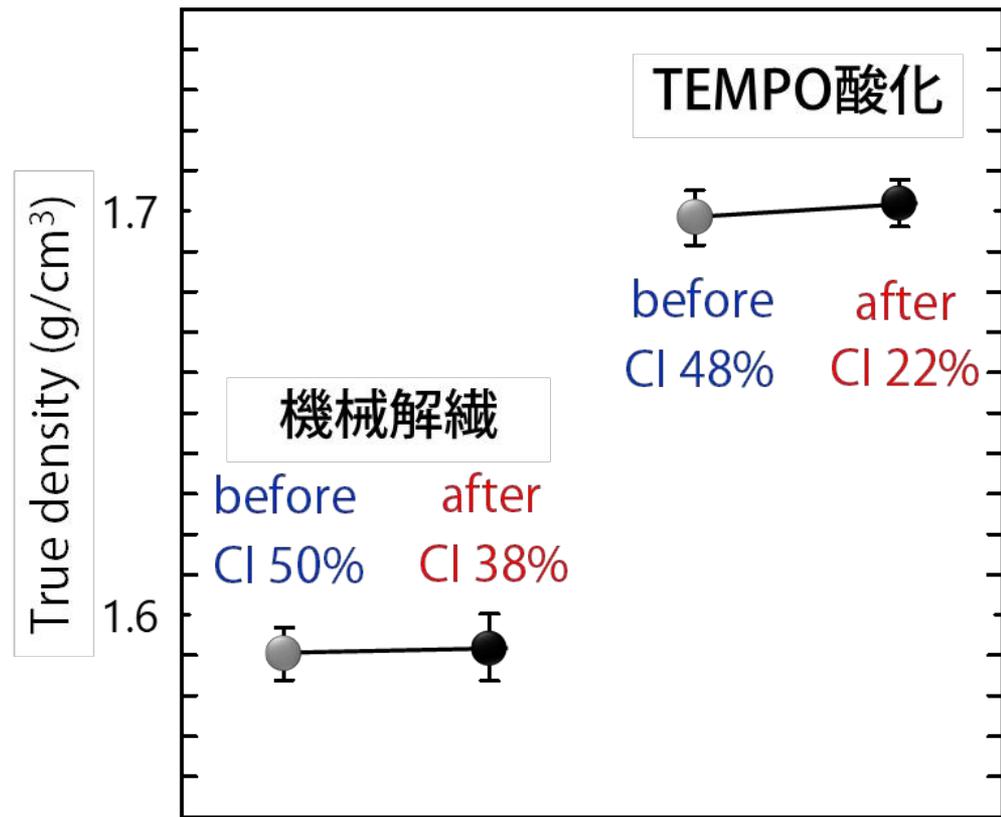


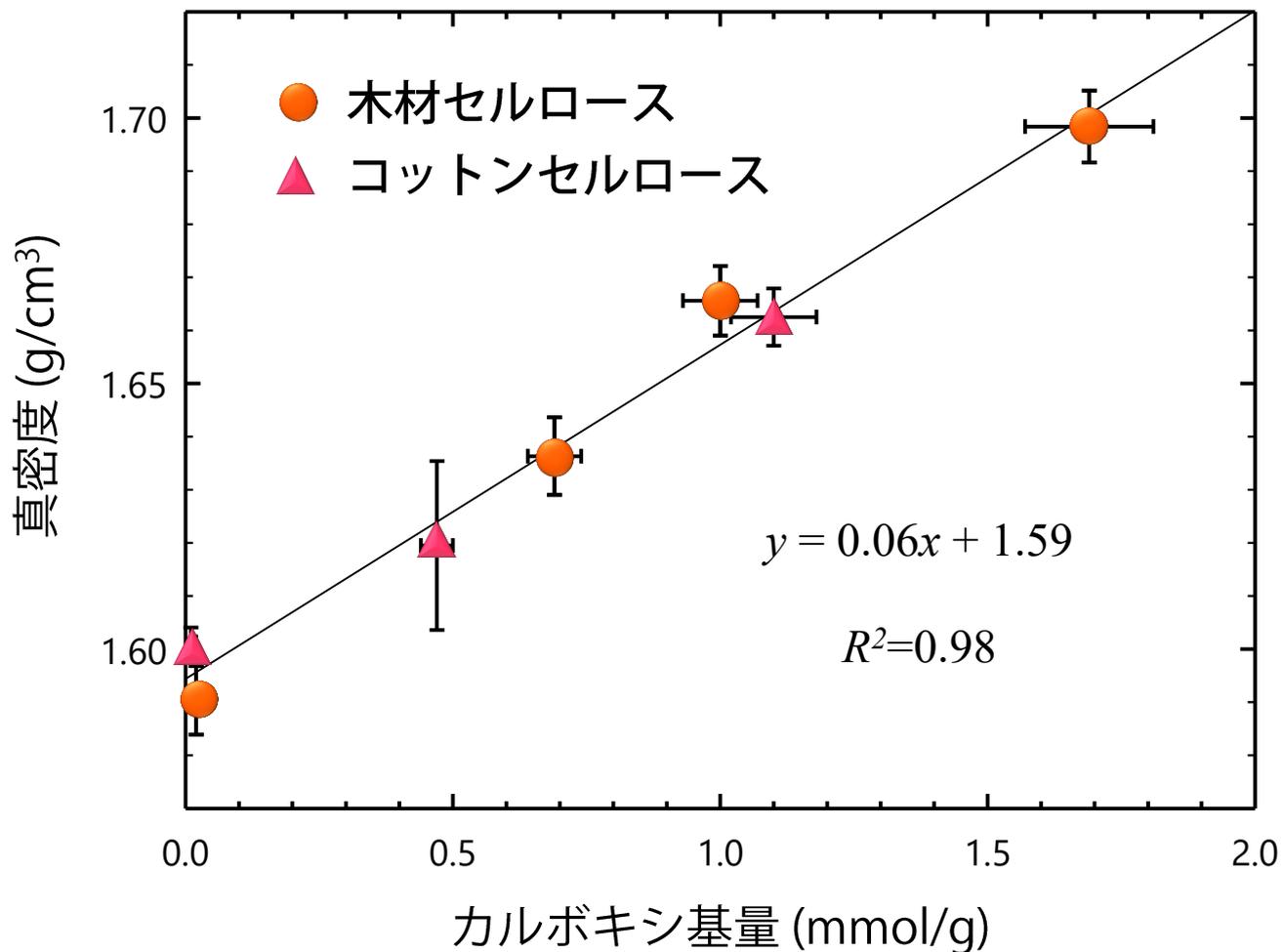
Nishiyama et al. JACS 2002

分散により結晶性 (CI) が低下しても CNF 1 本を構成する分子鎖の充填密度は不変



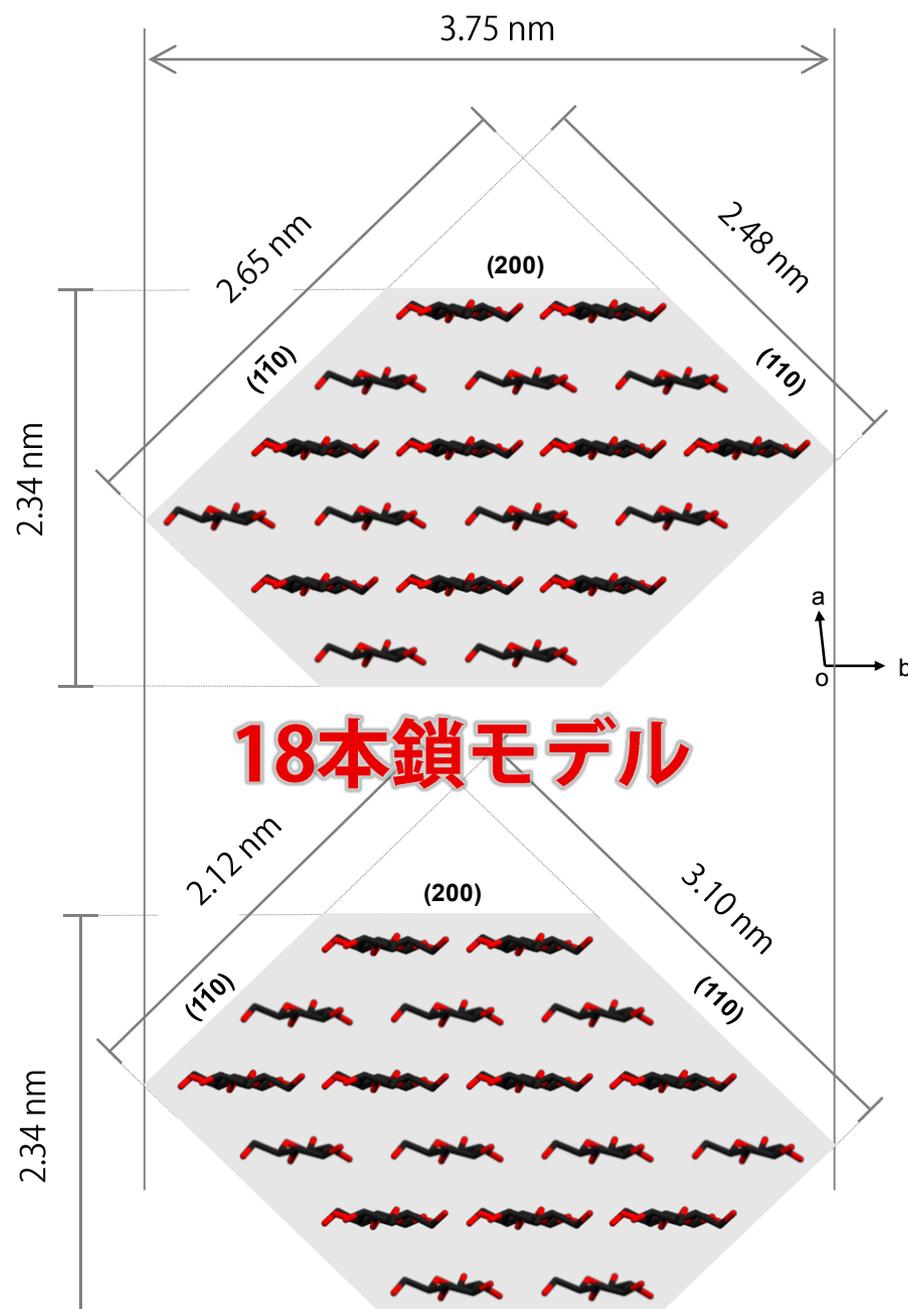
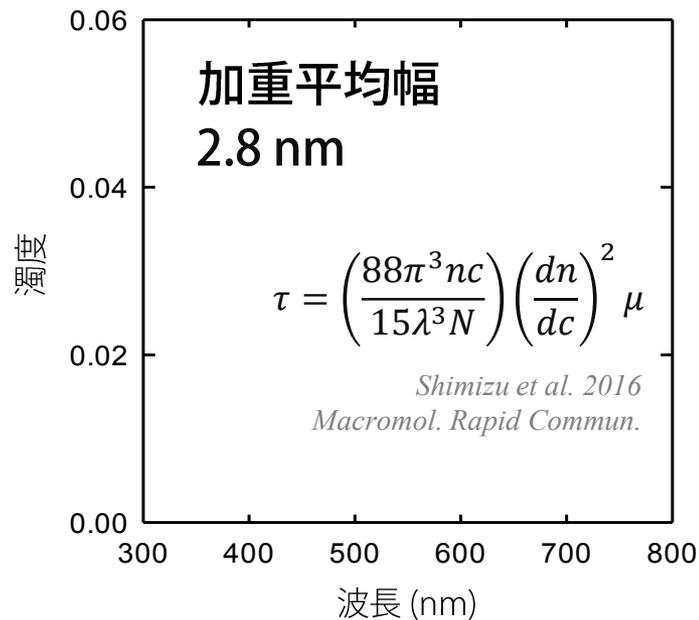
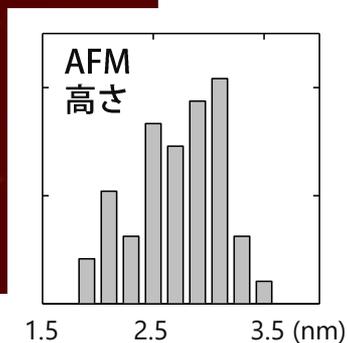
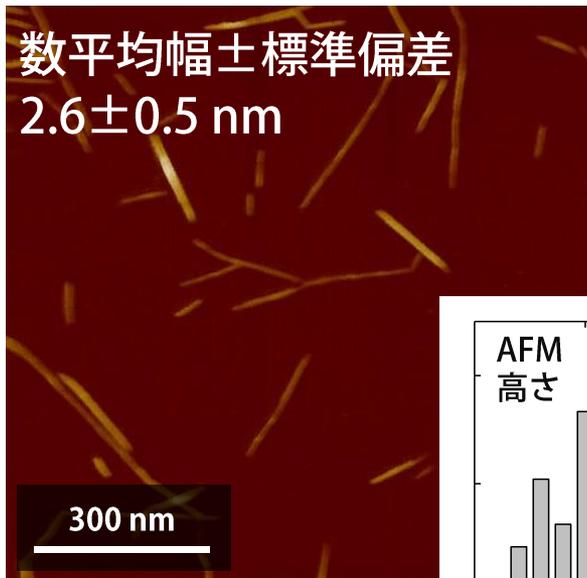
解繊前後で真密度は不変



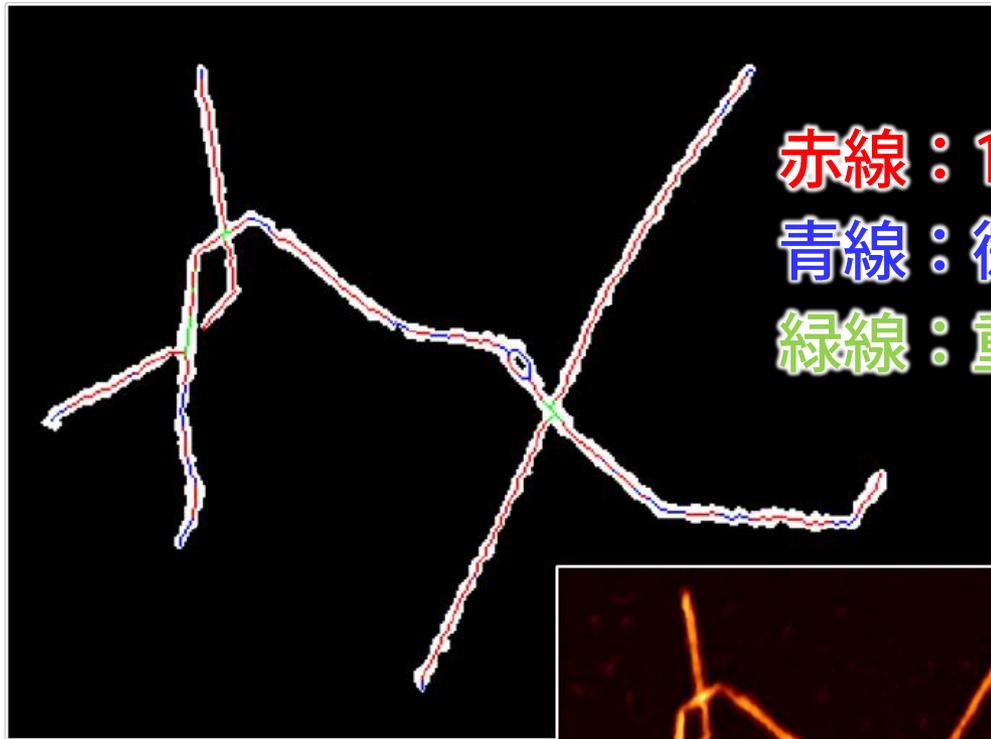


**TEMPO酸化により真密度は直線的に増加
(表面分子は緩むことなく重量増加)**

CNF 1 本の形状解析



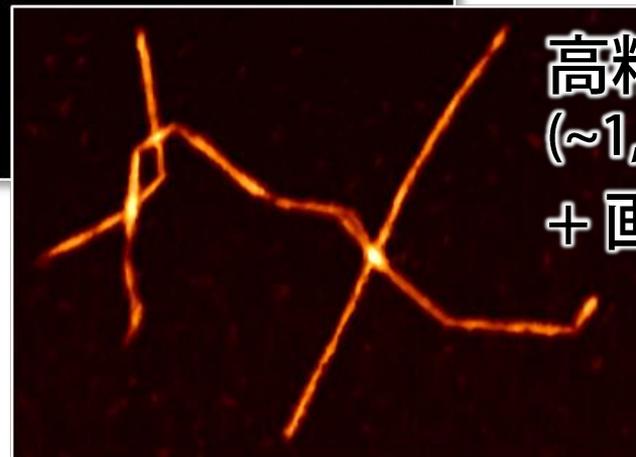
CNFの長軸方向には 局所的に分子鎖が欠損した領域が存在する



赤線：18本鎖モデルの断面寸法

青線：微細化している領域

緑線：重なっている領域



高精度AFM

($\sim 1,000$ pixel/CNF)

+ 画像解析プログラム

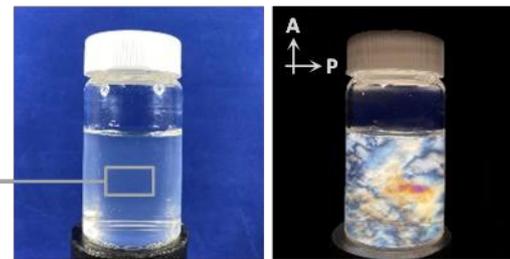
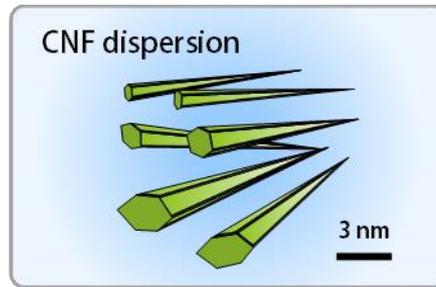
*Ito, Kobayashi et al.
to be submitted.*

分散により
結晶性が低下
するなら、

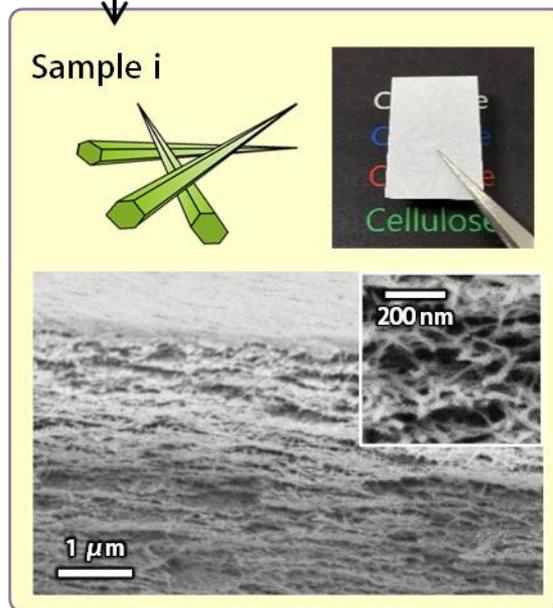
会合により
結晶性は回復
するのか？

会合度：

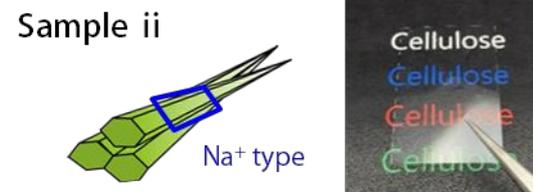
$i < ii < iii < iv$
(空隙率, SSA, FTIR等で解析)



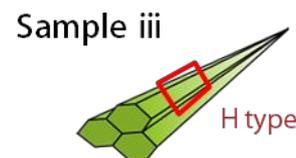
1) Freeze dry from a t-BuOH/water mixture



2) Evaporative dry via solvent casting

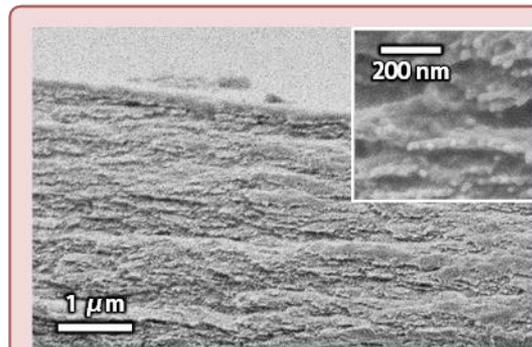


3)

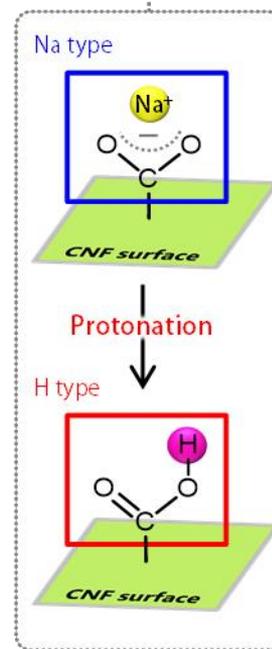
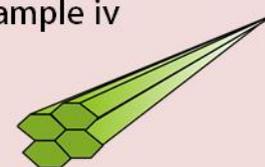


4)

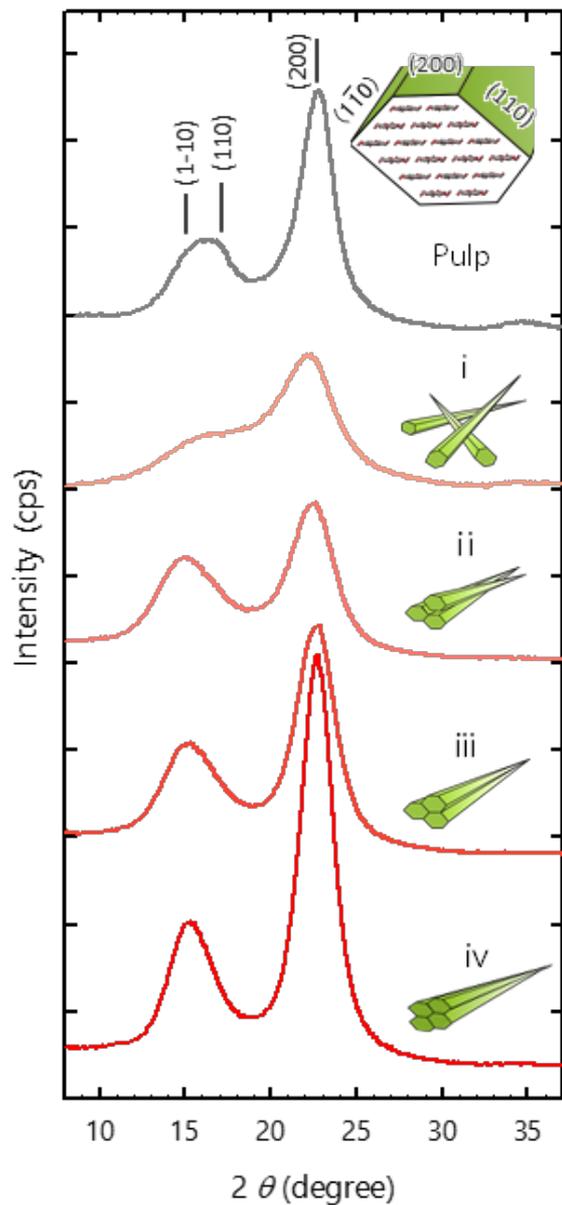
Hydrothermal treatment
@135°C, 212 kPa



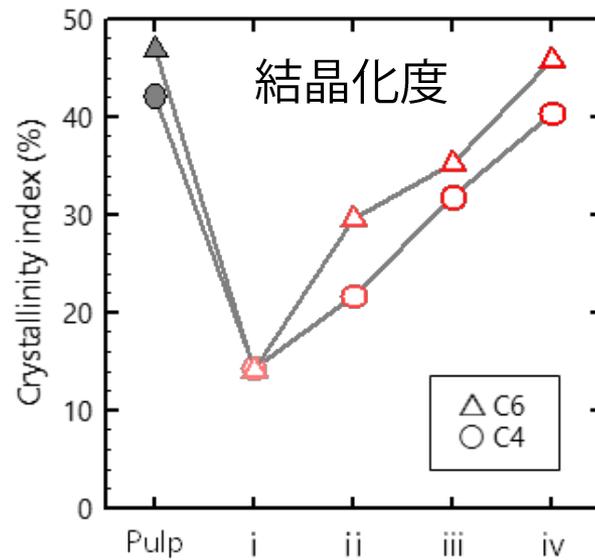
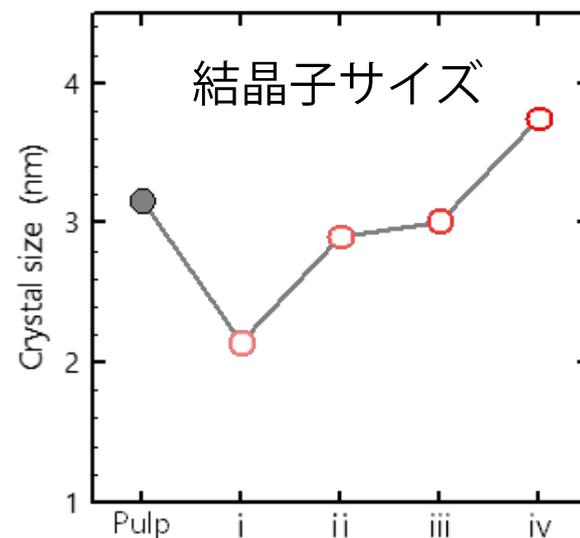
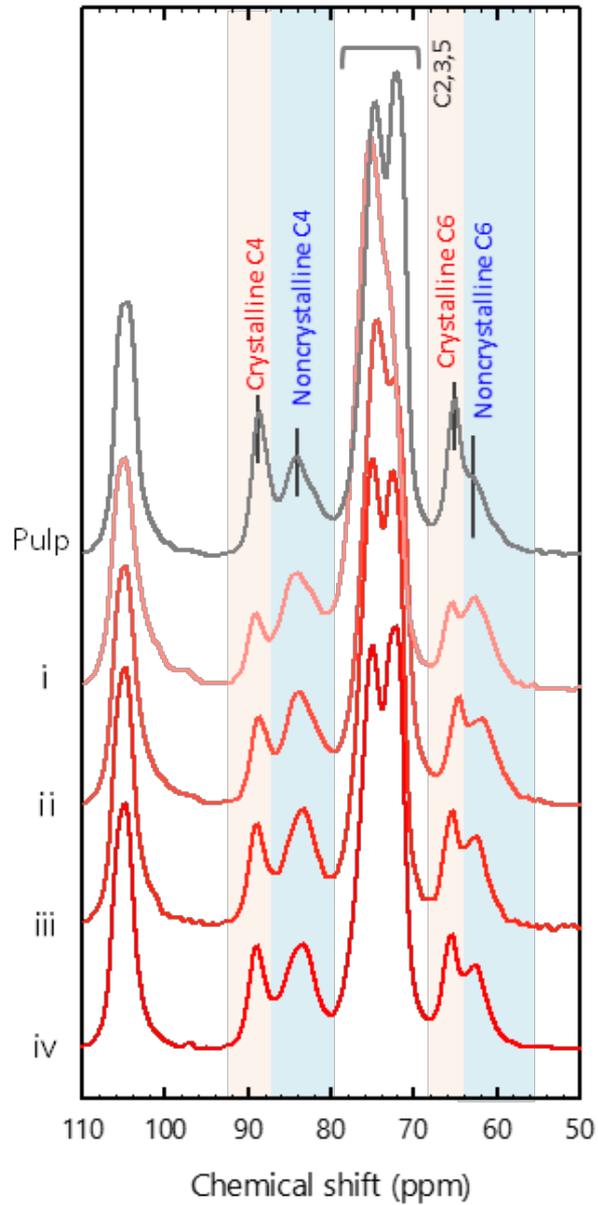
Sample iv



XRD



NMR



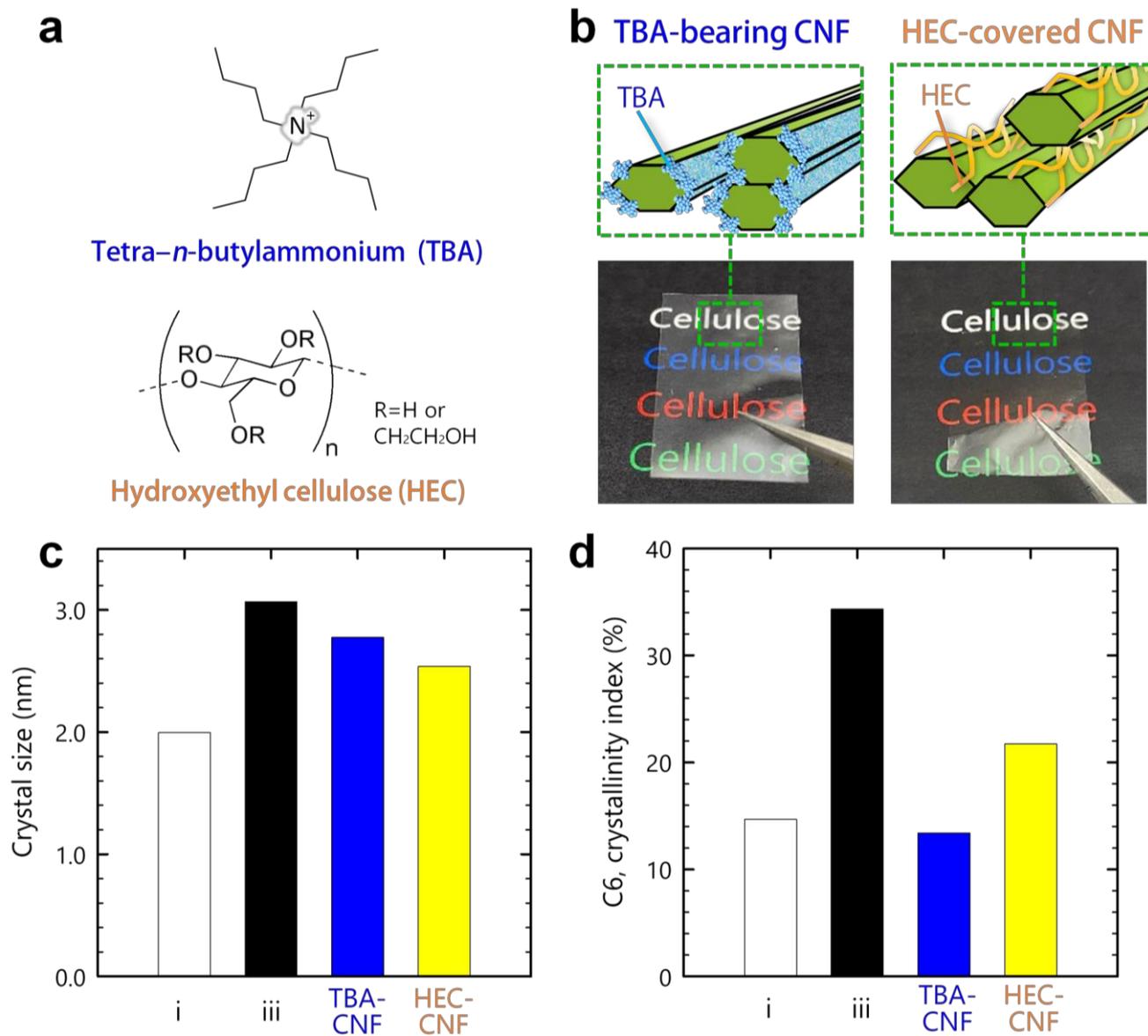
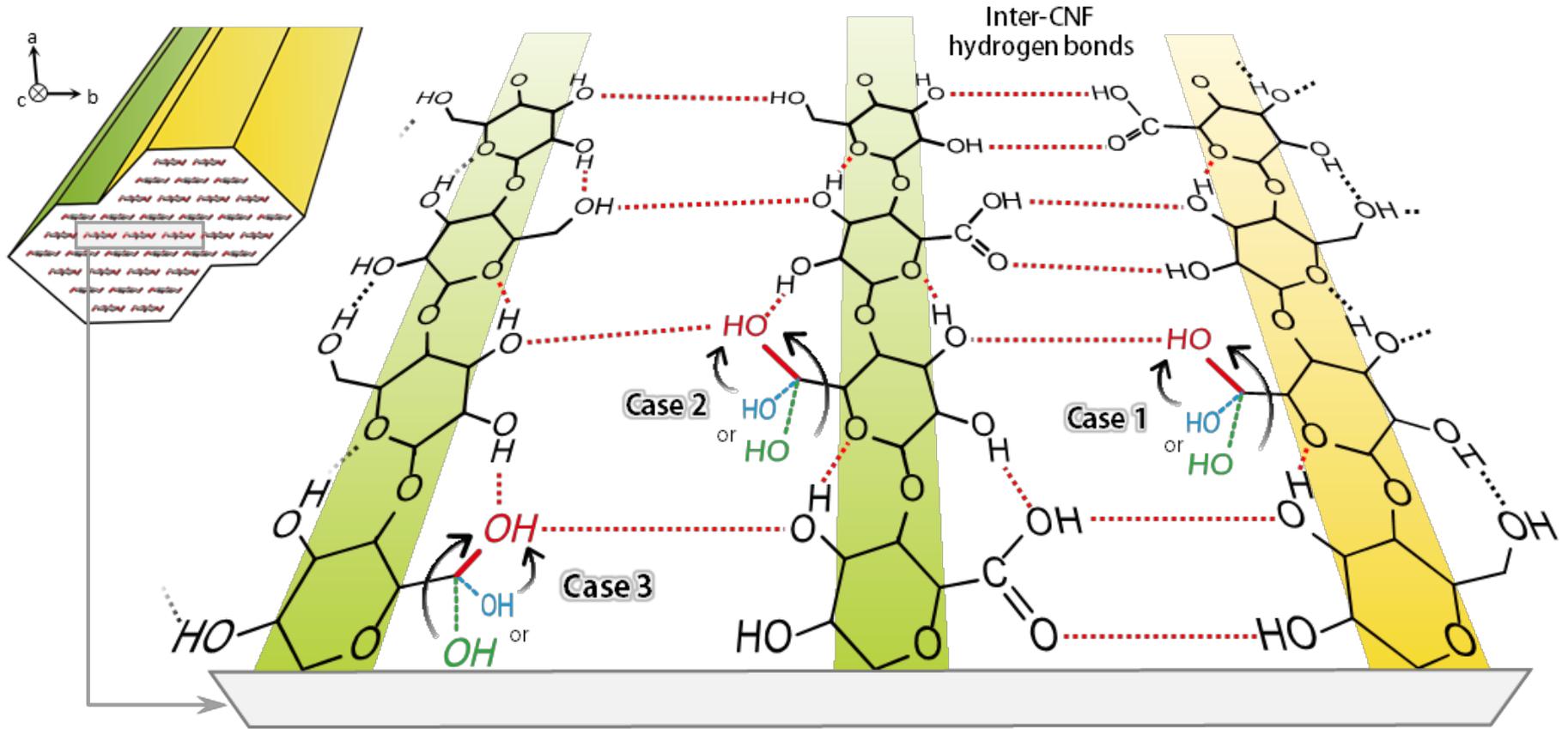


Fig. Contribution of the inter-CNF interactions. (a) Chemical structures of TBA and HEC. (b) Schematics of the TBA-bearing and HEC-covered CNFs, and appearances of the samples. (c) Crystal sizes and (d) crystallinity indices of the C6 carbon atoms of samples i and iii, and the TBA-bearing and HEC-covered CNFs.

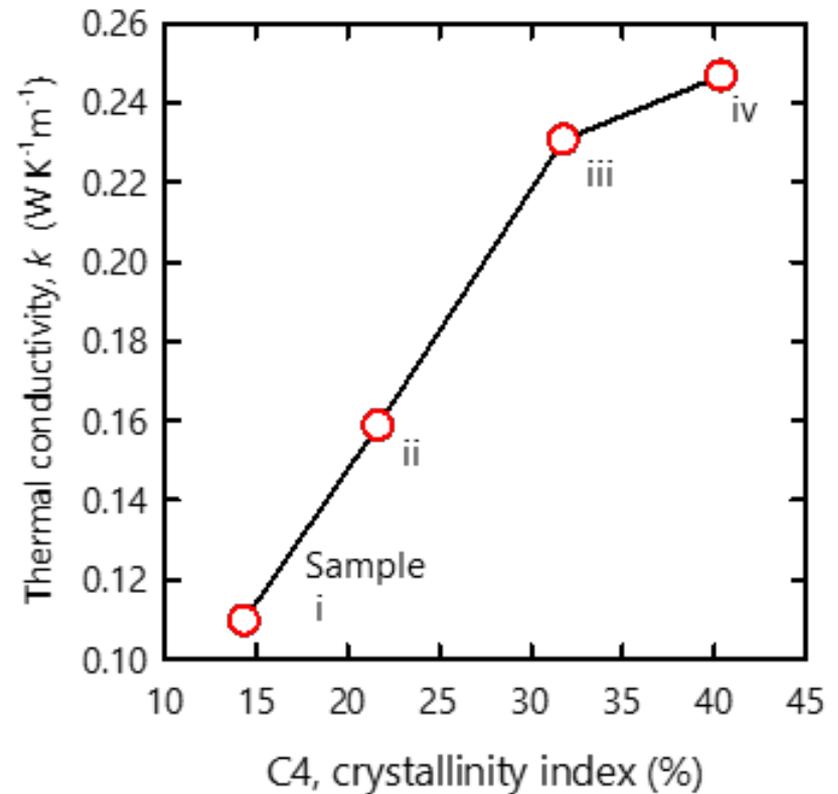
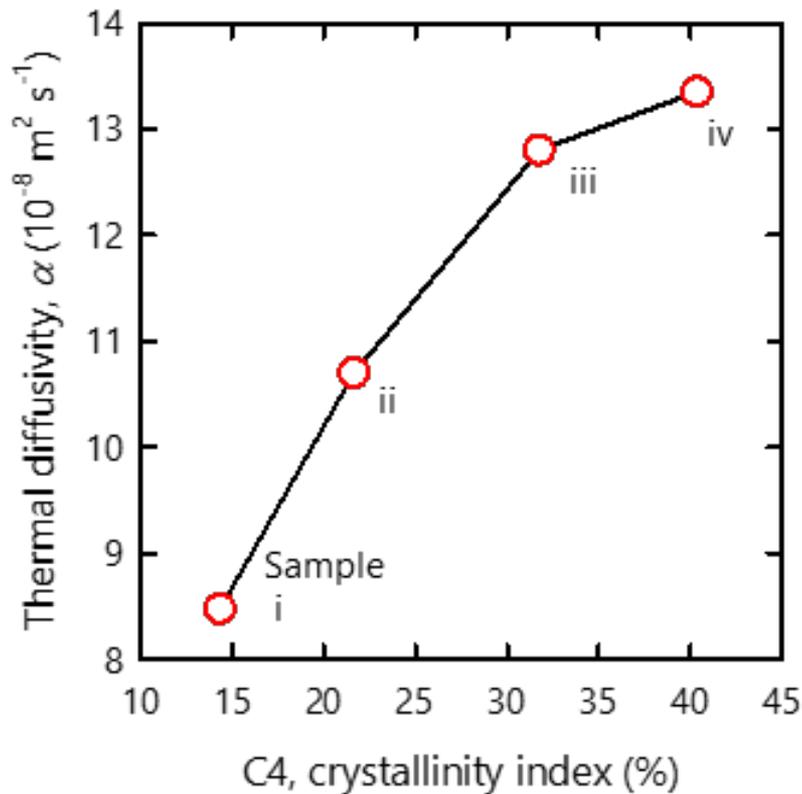
結晶性の回復機構

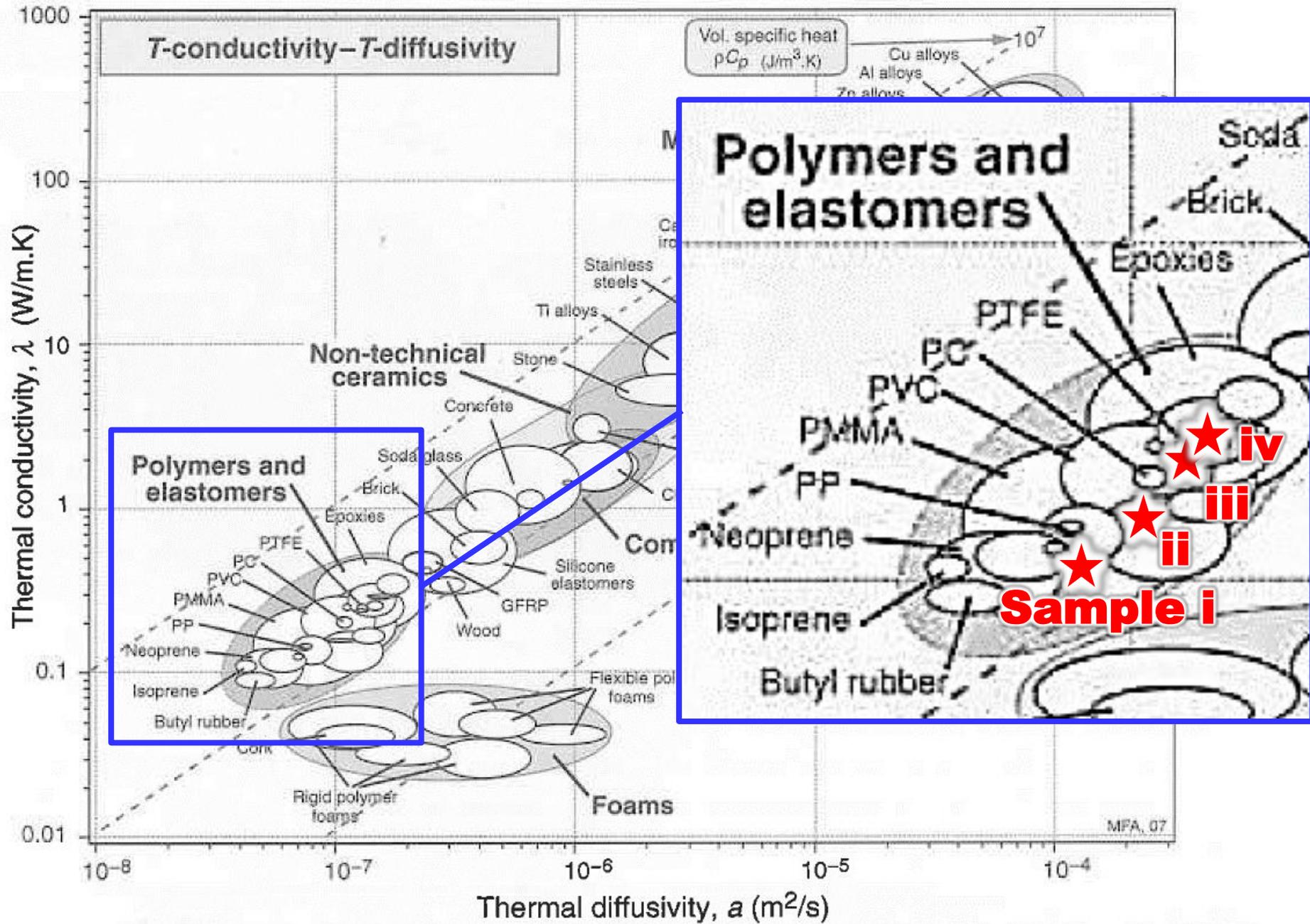


CNF間で結晶面の位相拡張
+ CNF間及び内部で水素結合形成

会合により結晶性は回復し、

CNF材料の物性が向上：新規な制御法



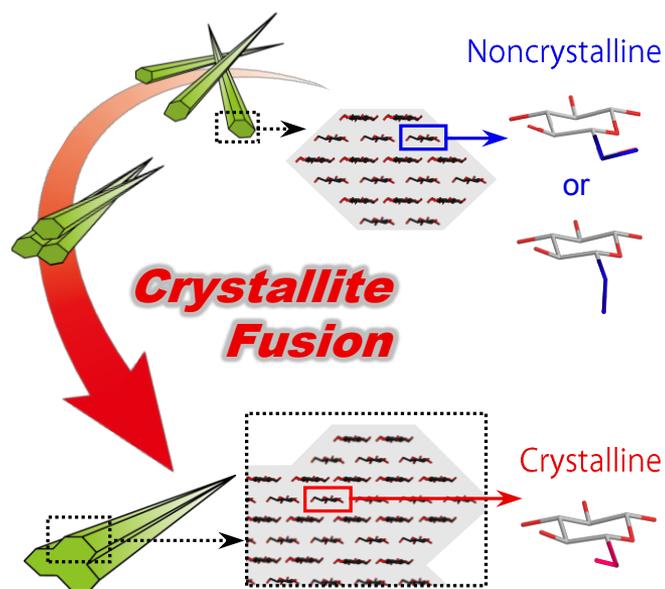


Research Article |  Open Access |    

Recovery of the Irreversible Crystallinity of Nanocellulose by Crystallite Fusion: A Strategy for Achieving Efficient Energy Transfers in Sustainable Biopolymer Skeletons^{**}

Dr. Kazuho Daicho  Dr. Kayoko Kobayashi, Dr. Shuji Fujisawa, Prof. Tsuguyuki Saito 

First published: 07 September 2021 | <https://doi.org/10.1002/anie.202110032>



ナノセルロースに色素を混ぜてみたら、 新しい定量法を発明できて学会でも受賞できちゃった話

(意訳： トルイジンブルー-O吸着を用いたナノセルロース表面荷電基迅速定量法の開発)



荒木 潤
Jun Araki



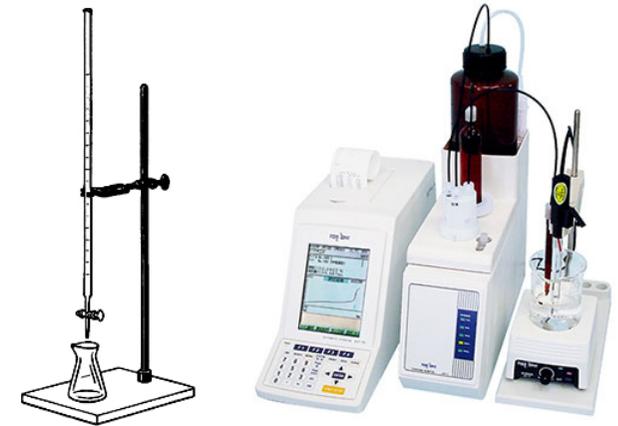
信州大学繊維学部
Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University

ナノセルロース表面荷電基の定量法

ナノセルロース試料の表面荷電基 ($-\text{COOH}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$ etc.) 定量法

1) 酸一塩基滴定法 (従来法として最も一般的)

- 強酸性基および弱酸性基を個別に定量可能
- 比較的多量の試料が必要 (数百mg/回)
- 官能基酸性化のための前処理が長時間で煩雑
- 一試料の試料測定時間が長時間 (1~2時間/回)
- 自動化のためには高価な滴定装置が必要



<https://www.toadkk.co.jp/>

2) 色素吸着法 (かつてTAPPI標準法として存在)

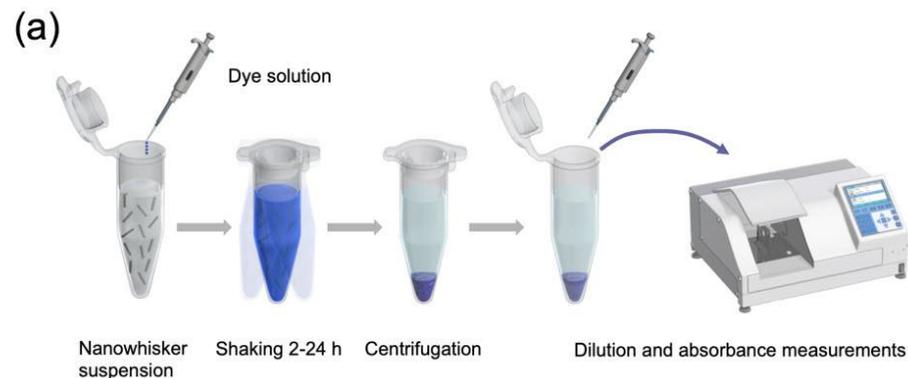
ナノセルロース材料の表面官能基
定量法として、色素吸着法を
再度活用できないだろうか……?



<https://www.toadkk.co.jp/>

実際の操作法

- 1) ナノセルロース水懸濁液に過剰の色素（トルイジンブルーO）を添加して2時間振盪。表面官能基と色素分子は1:1の化学量論比で吸着する
- 2) 遠心分離で得られた上清を適宜希釈して可視光吸光度から濃度測定
- 3) 色素減少量が官能基量に相当



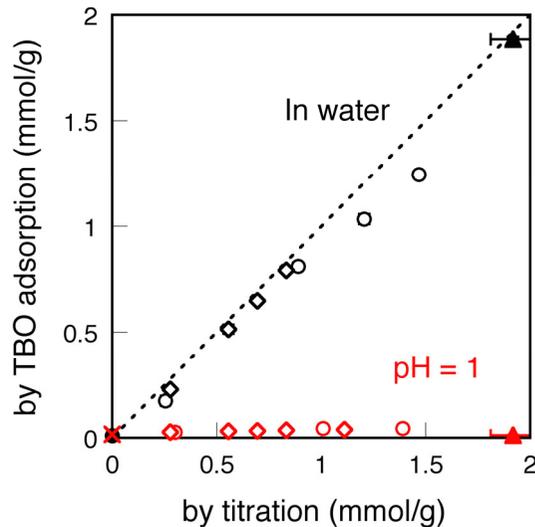
(a) 純水中（pH = 7）の測定
-COOHと-SO₃Hの両者を測定
（-COOHのみの試料はこちらだけでOK）



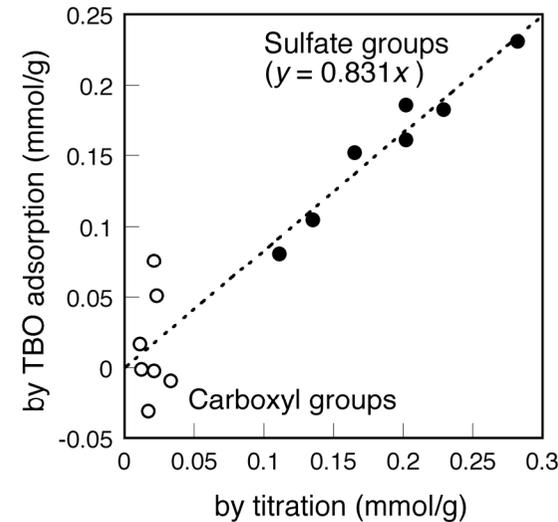
(b) pH = 1（0.1 M HCl）下の測定
-COOHは解離しないので色素が吸着せず、-OSO₃Hのみに吸着
-OSO₃Hのみが定量される

(a) - (b)により-COOHが定量

ナノセルロース表面荷電基の迅速定量法の開発



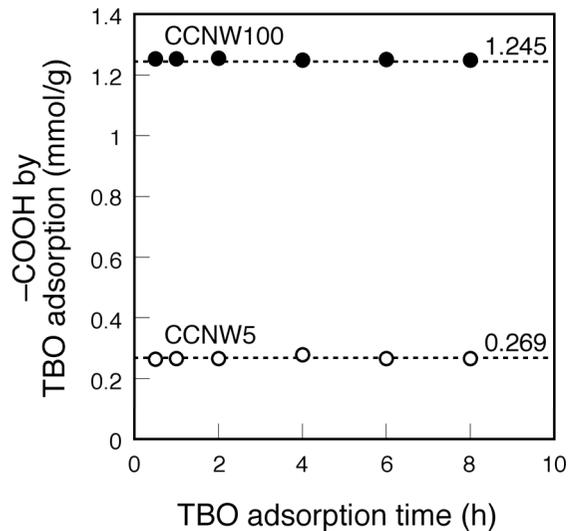
滴定および色素吸着による
-COOH基量の比較



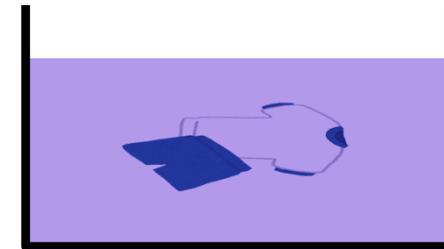
滴定および色素吸着による
-SO₃H基・-COOH基量の比較

- 色素吸着と滴定の値は極めてよく一致。ばらつきも少ない。
- pH = 1下ではTBO吸着により定量した-COOH量は無視できるレベル。-COOHへの吸着は起こらず-OSO₃H基のみの定量が可能であることを示唆
- 異なる-OSO₃Hおよび-COOH含量をもつ種々の試料に対して定量を実施、概ね滴定の結果と傾向が一致

ナノセルロース表面荷電基の迅速定量法の開発

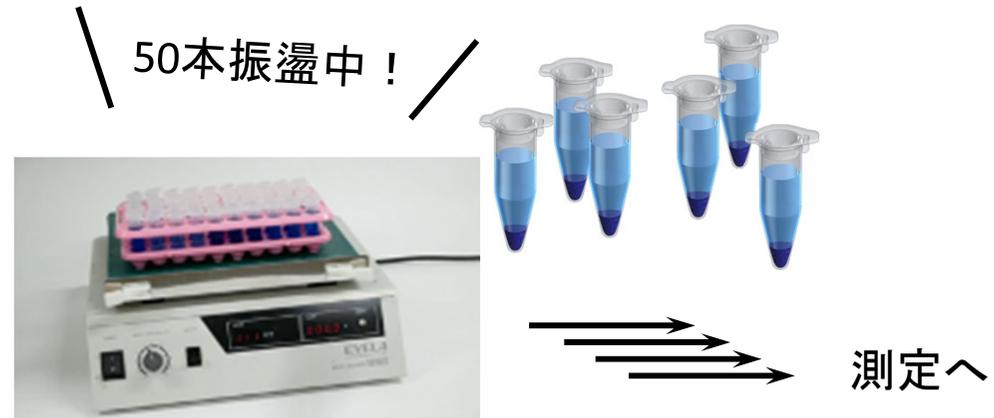
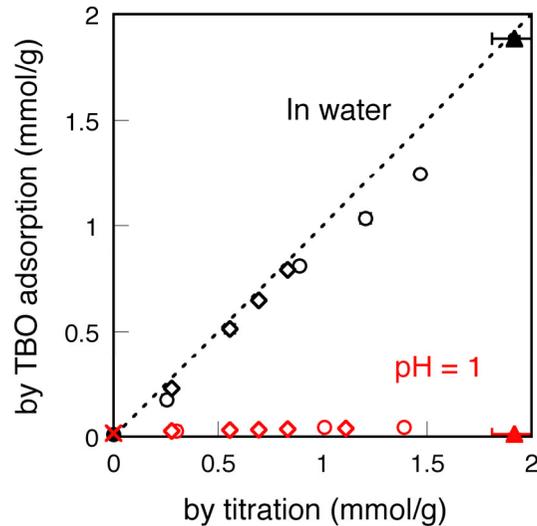


振とう時間を変えた際の
みかけ-COOH基量の変化



- 吸着は迅速。最速30分、長くとも2時間で定量的に吸着完了
- 布地のような大型の試料上の-COOH基定量も可能

結論



- 色素吸着と滴定の値は極めてよく一致・強酸性・弱酸性基を定量可能
- とともに弱酸である-COOH基と-SH基が共存していても、-SH基の影響なく-COOHを定量可能 (pH = 7では-SH基は解離しないため)
- 吸着は2時間で完了。その後は吸光度測定のみ。100本/日の測定可能
- 布地のような大型試料も定量可能

ミクロ～マクロのデータが物語る バイオベースコンポジット+α



京都大学 農学研究科 森林科学専攻
寺本 好邦

Acknowledgements:

岐阜大院 修士修了
京大院 M2

丹羽 沙織 さん
山岡 英樹 さん

小川 達也 さん

トクラス株式会社
産業技術総合研究所
静岡大学
愛媛大学
大阪工業大学

大嶋 慎二 氏,
遠藤 貴士 先生,
青木 憲治 先生
伊藤 弘和 先生
上辻 靖智 先生,

須永 裕太 氏
齋藤 靖子 先生

安田 将凱 さん



トクラス株式会社：共同研究費・奨学寄附金



未来社会創造事業 JPMJMI18E3



環境研究総合推進費 3K153010

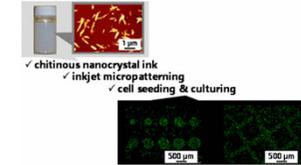
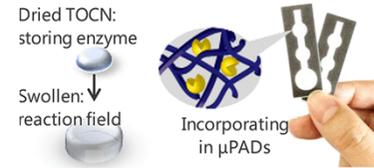
バイオベース素材からの機能性材料のデザイン

セルロース・キチンの誘導体/ナノマテリアルの高分子科学

最近の成果

バイオメディカル

- 細胞接着
- 簡易診断・計測デバイス

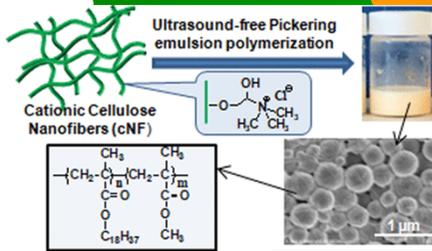
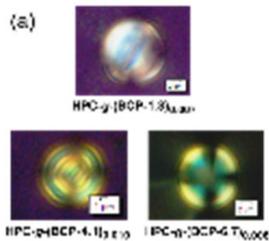


Carbohydr Polym 2014
Biomacromolecules 2017

Polymer 2016
ACS Appl Bio Mater 2018, 2020
Polym J 2020

微粒子設計

- 光波分離
- エネルギー貯蔵



ACS Appl Nano Mater 2018
Biomacromolecules 2018
ACS Sus Chem Eng 2020
Cellulose 2021
ACS Appl Polym Mater 2021

精密重合
自己組織化

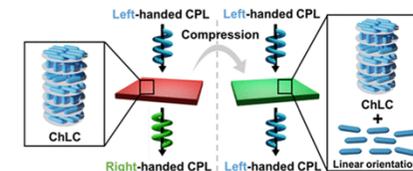
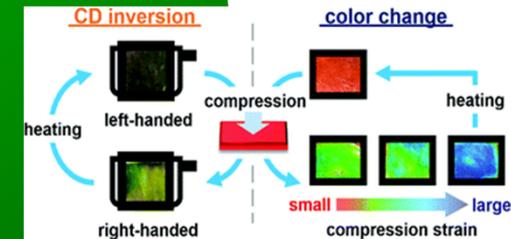
インクジェットプロセス
不安定物質の安定化

Cellulosic
Structural
Polysaccharides

コレステリック液晶
配向制御

光学・電気的機能

- メカノクロミズム
- 高誘電体



Macromolecules 2013 Cellulose 2016 J Mater Chem C 2018
RSC Adv 2018 Polymer 2019 Cellulose 2019
Macromolecules 2020

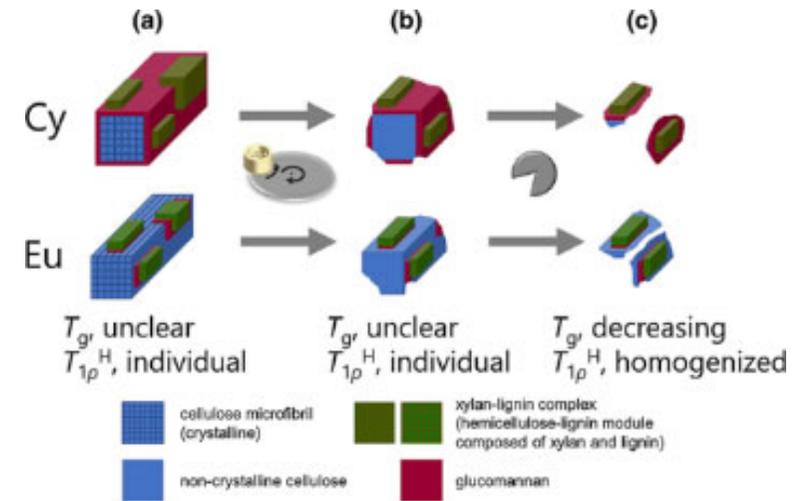
バイオマスベースで、価値ある材料をなるべく簡単に作る

バイオベース複合系のモノの見方の提案

セルロース・キチンの誘導体/ナノマテリアルの高分子科学

- 樹木細胞壁構成分子の共存状態

Cellulose 2020

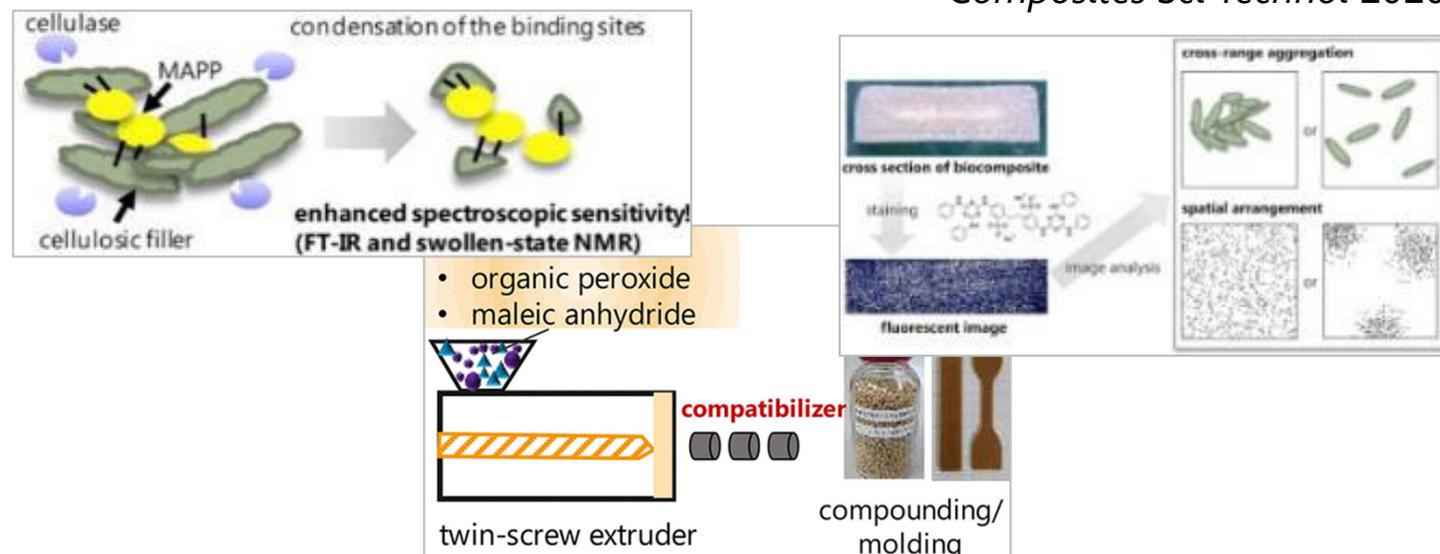


Polymer 2018, 2019
 ACS Sus Chem Eng 2018
 Composites Sci Technol 2020

- 単離リグニンの分子形状

- セルロース系フィラー充填プラスチック複合材

- 分子レベル
- nmレベル
- μm レベル



ミクロ～マクロのデータが物語る バイオベースコンポジット+α



京都大学 農学研究科 森林科学専攻

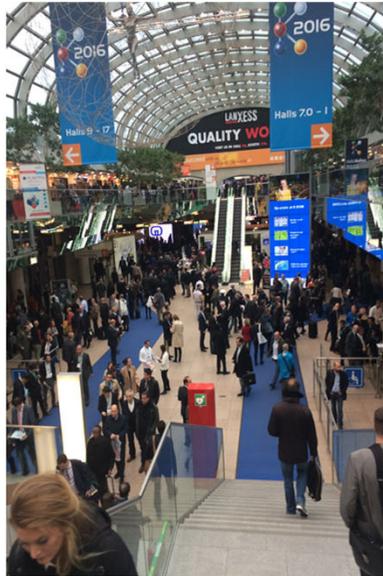
寺本 好邦

【プレゼンの趣旨】

- 相容化剤の効き目を例に，ミクロ～マクロをつなぐデータのお話
- 相容化剤として用いられる酸変性樹脂は，効いて当たり前と思われがちだが，確かな実験事実を得るのは困難
- ミクロな分析データでわかる相容化剤のはたらきを紹介し，マクロ物性の統計データとの関わりやシミュレーションへの拡張を示す
- バイオナノマテリアルの応用へのデータの活用例

国際プラスチック・ゴム産業展 (K 2016)@独 デュッセルドルフ

- 2016年10月19日～26日
- 世界最大級の展示会：会期1週間で20万人以上が来訪
- 材料そのもの、添加剤、加工機械、etc.で3000社以上出展

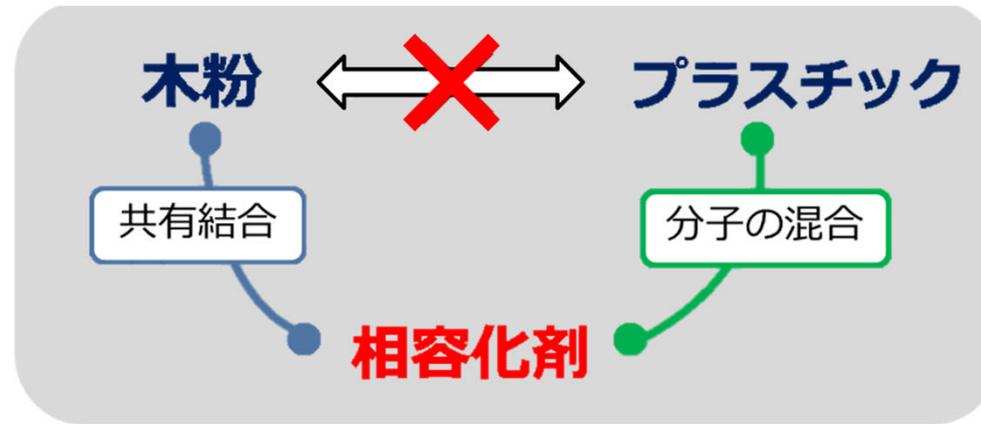


相容化剤メーカーの出展も多数：

Arkema, Addivant/Chemtura, Byk-Chemie, Clariant, Dow, DuPontなど

- 「WPCにはこれが効く」という提案はすぐに得られる
- 「GFRPを中心に、相容化剤の効き目は詳細に調べられている
(が、未発表データも結構ある)」 などのコメント

混練型ウッドプラスチック (WPC)



(社)日本木材加工技術協会 木材・プラスチック複合材部会 ウェブサイトより (http://wtak.jp/wpc_r/intro_wpc.html)

- 30年来の産業の歴史
- 成形性と木質感の両立, 部材軽量化
- リサイクル材を使える, リサイクルできる
- 経験的ノウハウの蓄積多数

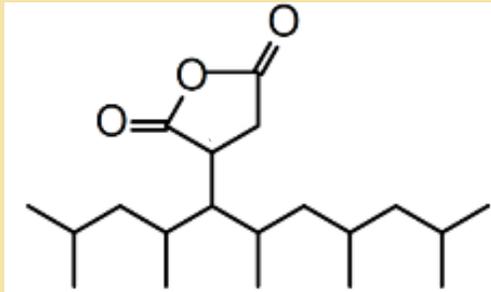
→ **マイクロレベルで物性発現機構を解明し, 分野のさらなる発展に貢献したい**

(資源・エネルギー転換のために今後数十年間は重要 ; 広い意味でのバイオコンポジット設計にも寄与)

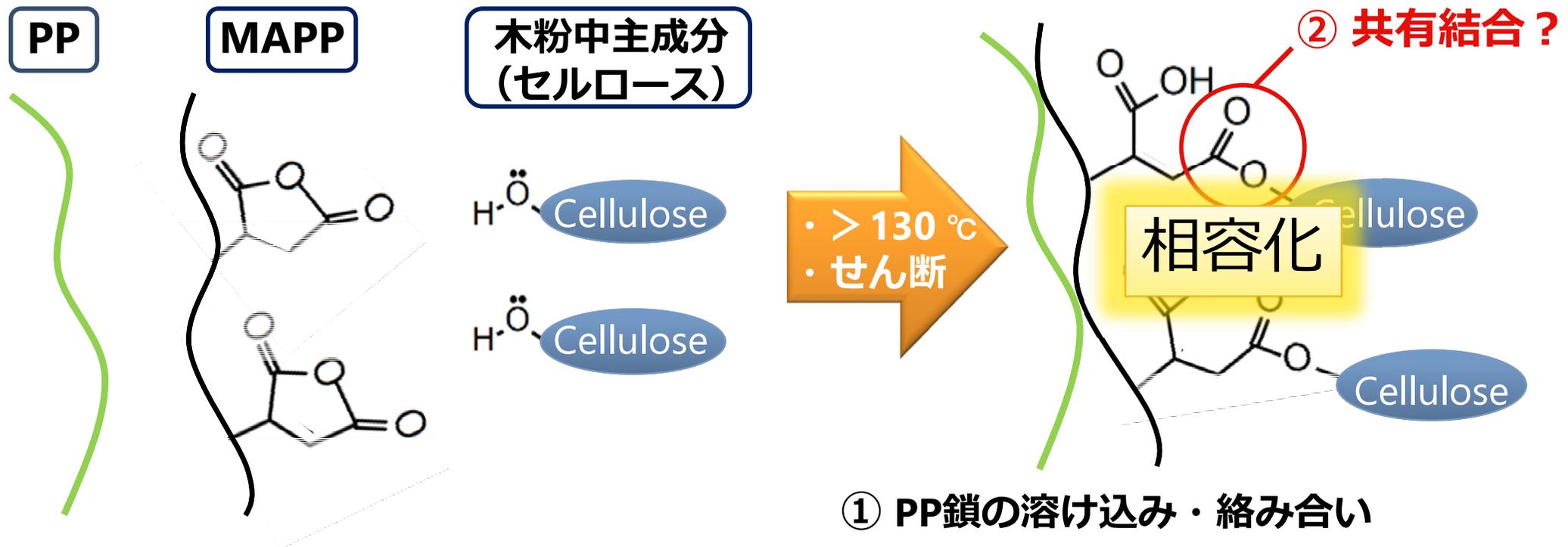
WPC製造に用いる相容化剤について

• 相容化剤のはたらき

無水マレイン酸変性ポリプロピレン (MAPP)

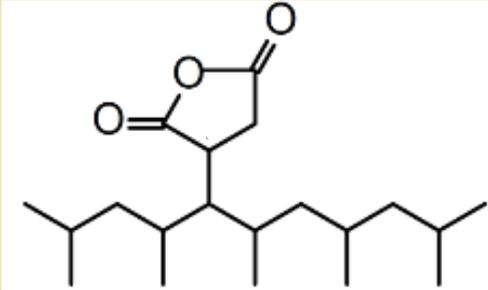


- ① PP鎖の溶け込み・絡み合い
- ② MAPPの無水コハク酸基が開環し、セルロース中OH基と結合形成 (**共有結合?**)



相容化剤の挙動は簡単に分析できるのか？

無水マレイン酸変性ポリプロピレン (MAPP)

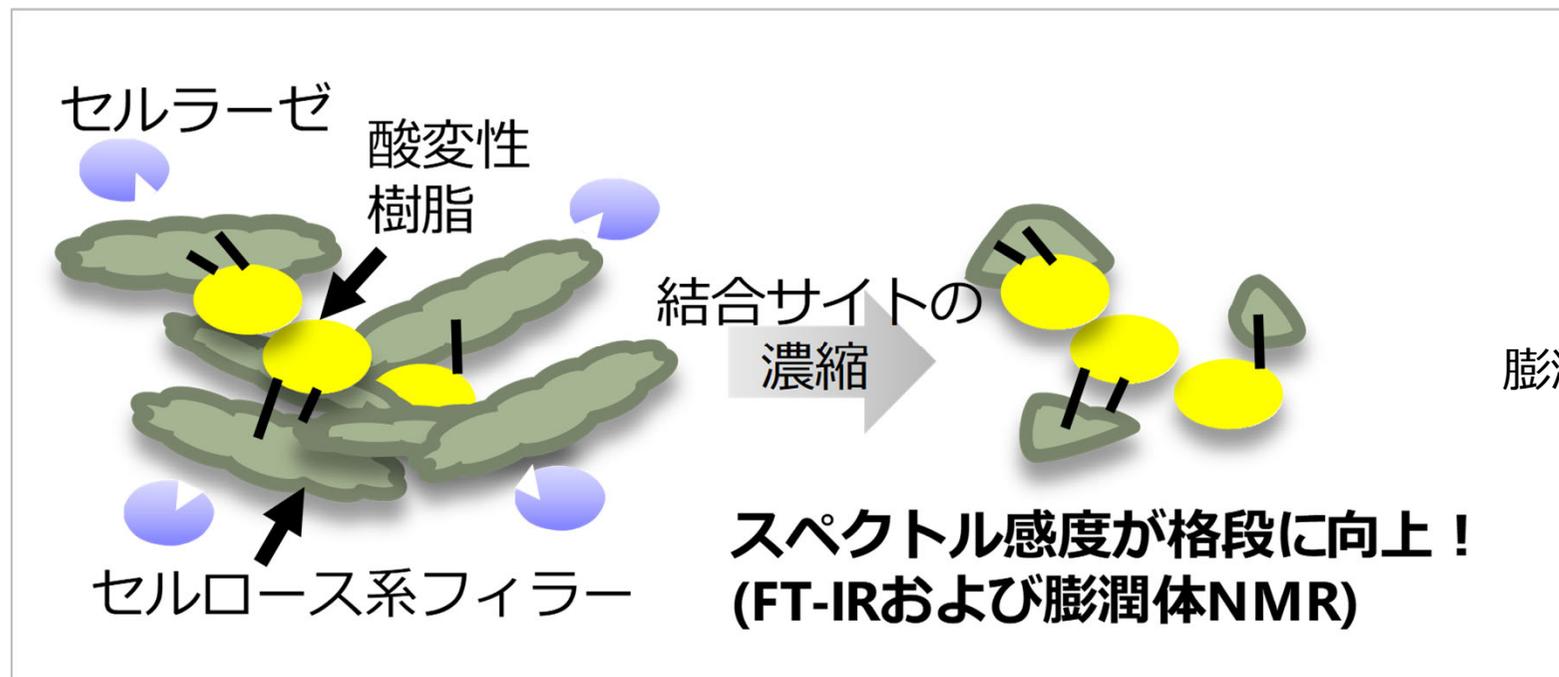


- ① PP鎖の溶け込み・絡み合い
- ② MAPPの無水コハク酸基が開環し、セルロース中OH基と結合形成 (**共有結合?**)

- 導入されている無水コハク酸基は、MAPP中の2 wt%程度
- WPCに添加される相容化剤の濃度も一般には数%程度と低い
- スペクトロスコーピーや熱分析で効果を測りにくい

相容化剤の挙動を抽出して分離するのは一般には困難

● セルロース系フィラーとMAPPの結合を分光法で初めて検知



膨潤体NMR試料の外観

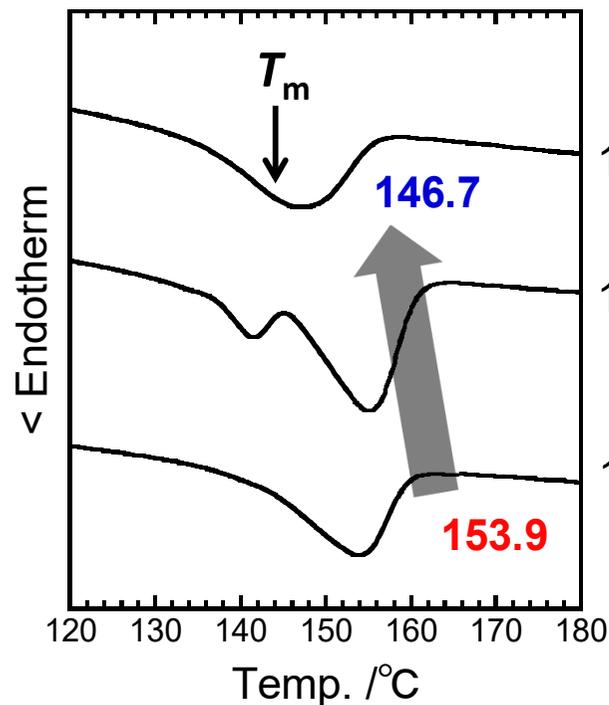
セルロースとMAPPの結合可能部位は低濃度であり，検出が困難

酵素処理と植物細胞の化学的研究で注目されているNMRの手法を援用して，フィラーと相容化剤のエステル結合を，初めて明確に検出することができた

● 熱分析でセルロースへのMAPPの濡れの程度の指標を確立

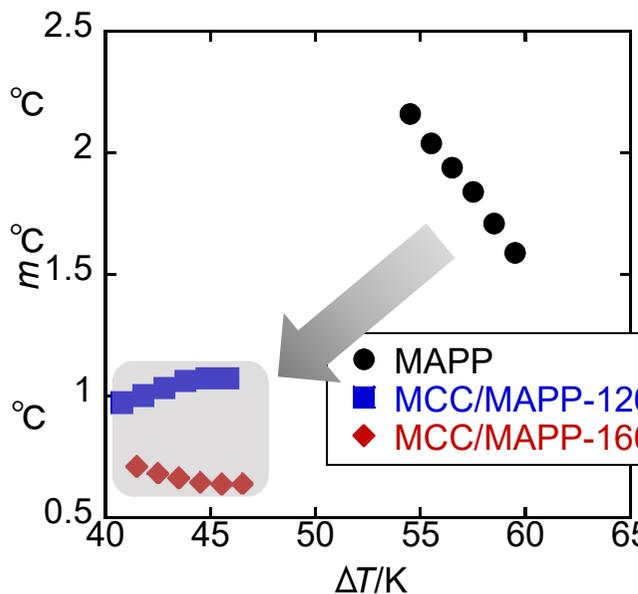
昇降温測定

微結晶セルロース (MCC)/MAPP
mixing at :

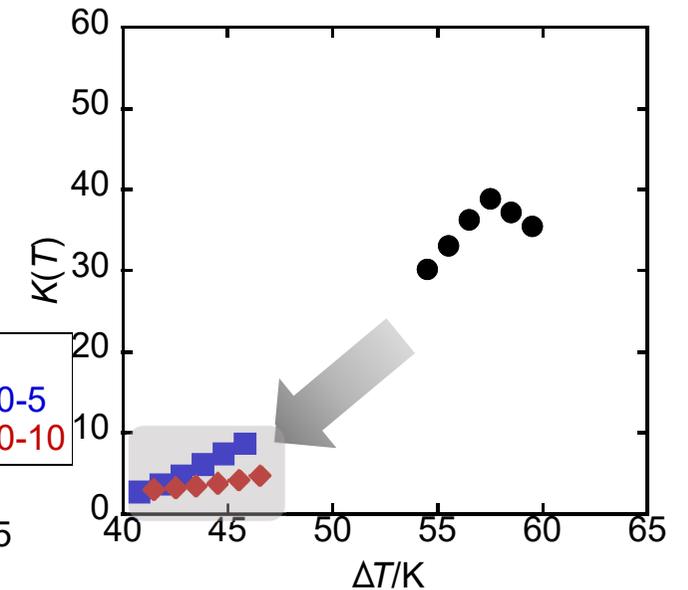


結晶化実験

核形成に関する指数



全結晶化速度



- 示差走査熱量測定 (DSC) を用いた昇降温測定や結晶化挙動解析を行い、MAPPによるセルロース系フィラーへの濡れの程度の簡便な指標を得た。

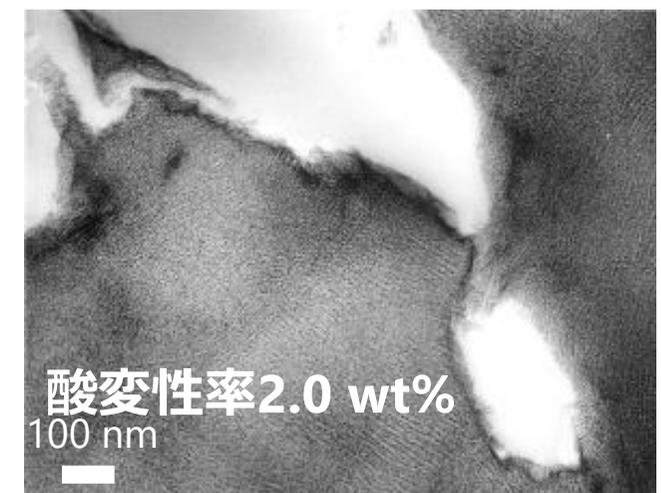
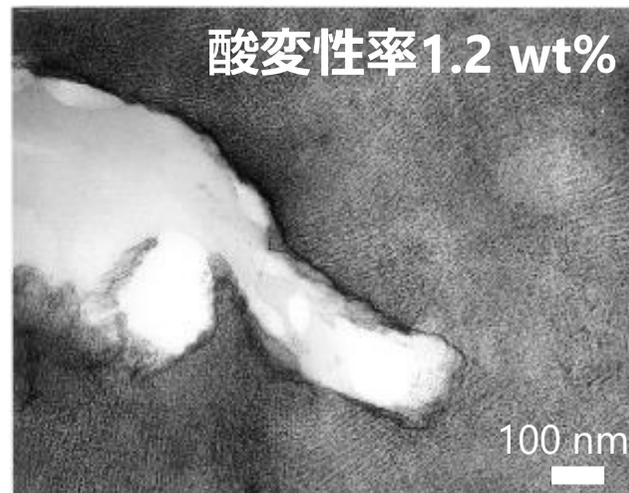
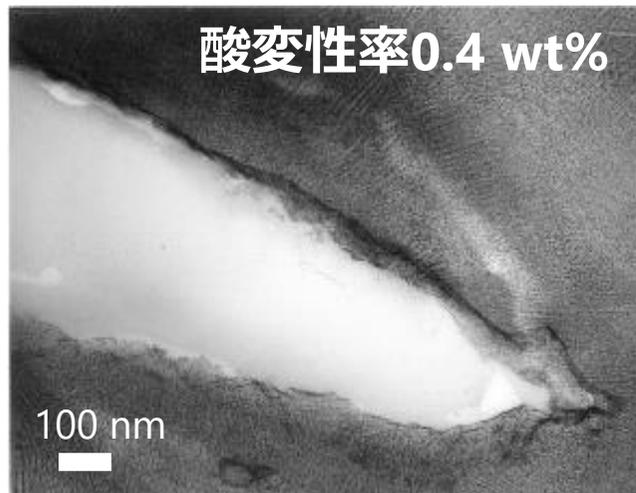
→ 相容化剤の性能を統一的な尺度で比較することが可能になった

● 界面のMAPP層の厚さの見積もり

微結晶セルロース (MCC)/MAPP/PP複合体のTEM像 (スケールバーは100 nm)

添加したMAPPの酸変性率の影響：

MCC (白色) とPP (灰色) の界面にMAPP (濃い灰色) が存在

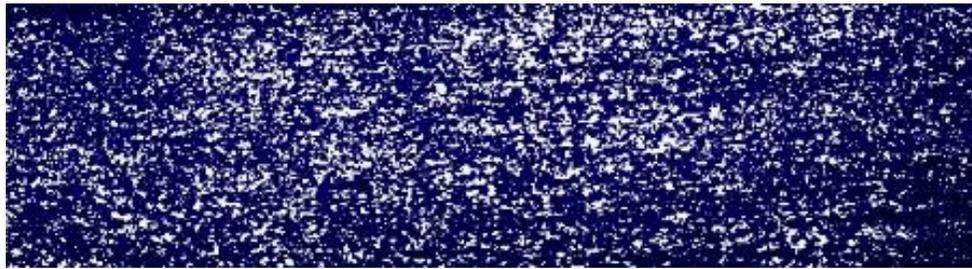


界面厚さは概ね50 nmで大差はない

界面厚さから、添加したMAPPの一部のみが界面に局在していることがわかる

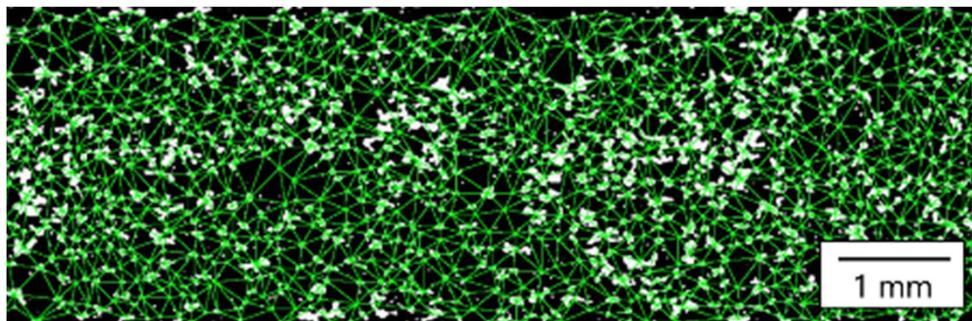
蛍光標識によるフィラーの分散性評価 (μm レベル)

- 3万個以上のフィラー粒子の凝集と空間配置を、数値的に分離評価できた。



蛍光染色部の面積

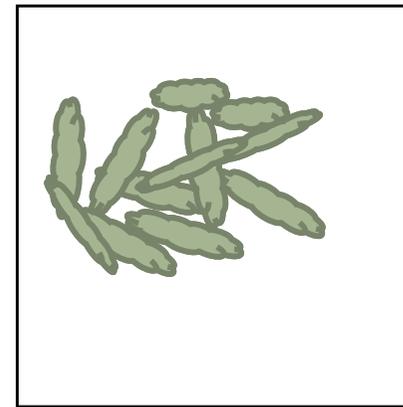
→ フィラー凝集と対応



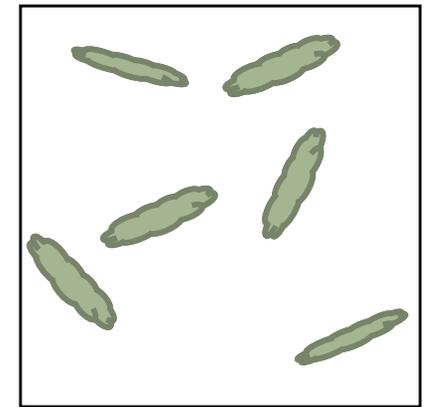
蛍光染色部の重心間距離の分布

→ フィラーの空間配置と対応

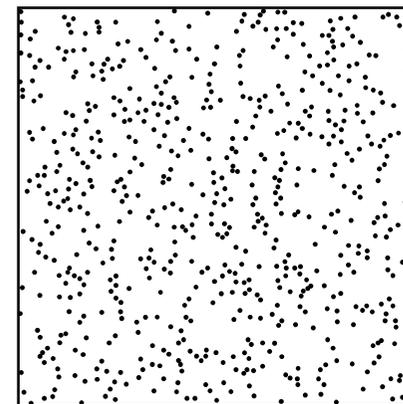
フィラーの近距離の凝集



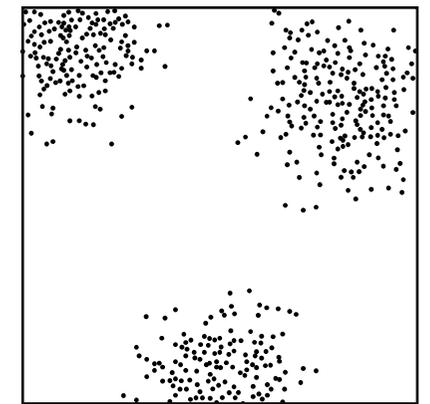
or



フィラーの空間配置

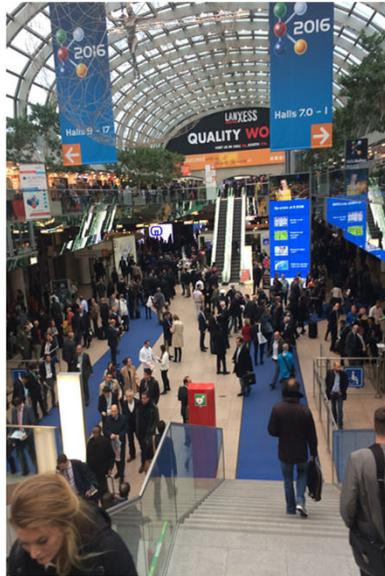


or



国際プラスチック・ゴム産業展 (K 2016)@独 デュッセルドルフ

- 2016年10月19日～26日
- 世界最大級の展示会：会期1週間で20万人以上が来訪
- 材料そのもの、添加剤、加工機械、etc.で3000社以上出展



相容化剤メーカーの出展も多数：

Arkema, Addivant/Chemtura, Byk-Chemie, Clariant, Dow, DuPontなど

- 「GFRPを中心に、相容化剤の効き目は詳細に調べられている(が、未発表データも結構ある)」などのコメント
- 物性データセットを統計学的に見て、何が有意かを整理しておきたい
- それによって、バイオベースコンポジットでできることの予想が付き指針を得られる

データセットの例

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
1	CW	CM	CT	ET	ET	OB	EB	WA	Rd	CW	CM	IS	CW	CM	AP	SQ
2	5	0	31.5	1.6	5.49	47.4	1.51	0.63	1.01319	5	0	19.8	5	0	120.1	0.9758877
3	5	0	31.2	1.5	5.43	46.9	1.58	0.59	1.00953	5	0	19.1	5	4	77.26	0.7697867
4	5	0	31.3	1.6	5.42	46.5	1.62	0.54	1.01162	5	0	17.6	5	8	84.92	0.7263566
5	5	4	32.7	1.61	5.37	48.4	1.65	0.58	0.99485	5	0	17.3	5	12	77.3	0.9158932
6	5	4	32.8	1.60	5.42	47.3	1.49	0.57	0.9848	5	0	17.2	10	0	122.88	0.619062
7	5	4	32.5	1.58	5.35	48.9	1.60	0.59	1.0109	5	4	20.5	10	4	121.28	0.7487653
8	5	8	33.2	1.56	5.49	49.6	1.50	0.65	0.98001	5	4	20.4	10	8	124.12	0.8349646
9	5	8	33.6	1.58	5.49	49.6	1.59	0.65	0.97532	5	4	20.4	10	12	132.5	0.6249821
10	5	8	33.4	1.57	5.49	48.7	1.60	0.59	0.98749	5	4	19.7	20	0	115.14	0.964922
11	5	12	33.5	1.55	5.57	49.7	1.63	0.61	0.98208	5	4	19.5	20	4	119.62	0.8045371
12	5	12	33.5	1.56	5.49	49.6	1.53	0.54	0.99749	5	8	21.6	20	8	117.48	0.8149916
13	5	12	33.4	1.57	5.42	49.9	1.52	0.54	0.99145	5	8	21.6	20	12	98.74	0.8026017
14	10	0	31.3	1.74	4.49	48.0	1.86	0.95	1.02036	5	8	20.9	25	0	203.56	0.6908433
15	10	0	32.0	1.76	4.42	47.9	1.78	1.07	1.00424	5	8	20.9	25	4	217.76	0.5463005
16	10	0	31.9	1.77	4.42	47.6	1.86	0.97	1.00673	5	8	20.5	25	8	196.08	0.7865385
17	10	4	33.0	1.81	4.48	50.6	1.87	0.9	0.98782	5	12	22.7	25	12	186.54	0.6681242
18	10	4	33.1	1.72	4.41	50.4	1.78	0.88	0.97938	5	12	22.0	30	0	250.14	0.9104411
19	10	4	32.6	1.68	4.49	51.3	1.86	1.04	0.97887	5	12	21.6	30	4	232.94	0.9592117
20	10	8	34.7	1.74	4.68	52.2	1.72	0.97	0.97106	5	12	20.9	30	8	226.66	1.1286738
21	10	8	34.7	1.74	4.69	53.2	1.73	1.28	0.97857	5	12	20.9	30	12	215.64	0.7212207
22	10	8	34.6	1.76	4.68	52.7	1.76	0.95	0.95332	10	0	18.7	40	0	568.78	1.5328824
23	10	12	35.3	1.75	4.83	53.6	1.84	0.86	0.9658	10	0	18.4	40	4	293.56	2.1758217
24	10	12	35.5	1.71	4.89	53.5	1.91	0.9	0.96692	10	0	18.0	40	8	185.26	2.0301936
25	10	12	35.5	1.71	4.76	53.0	1.86	0.89	0.98209	10	0	17.3	40	12	129.68	1.0176478
26	20	0	31.7	2.04	3.48	49.4	2.37	1.65	0.97354	10	0	17.3				
27	20	0	32.1	2.19	3.21	49.9	2.34	1.6	0.96832	10	4	19.4				
28	20	0	32.0	2.08	3.41	50.1	2.40	1.59	0.9769	10	4	18.0				
29	20	4	38.1	2.12	3.69	59.2	2.45	1.69	0.92201	10	4	17.6				
30	20	4	38.1	2.17	3.81	58.6	2.43	1.8	0.92134	10	4	17.6				
31	20	4	37.6	2.06	3.82	57.8	2.24	1.88	0.91992	10	4	17.3				
32	20	8	38.9	2.06	4.10	60.3	2.26	1.79	0.96417	10	8	19.7				
33	20	8	39.4	2.10	3.94	61.4	2.26	1.86	0.95131	10	8	18.3				
34	20	8	39.4	2.08	4.08	60.9	2.41	1.69	0.96187	10	8	17.9				
35	20	12	38.5	2.03	4.21	60.5	2.45	1.63	0.93343	10	8	17.6				
36	20	12	39.5	2.11	4.15	59.8	2.25	1.57	0.93799	10	8	17.4				
37	20	12	39.6	2.13	4.02	60.3	2.38	1.61	0.93929	10	12	20.9				
38	25	0	32.7	2.38	2.89	50.2	2.74	2.25	0.94504	10	12	20.8				
39	25	0	32.5	2.32	2.95	49.9	2.74	2.36	0.93902	10	12	20.5				
40	25	0	32.9	2.43	2.88	49.9	2.68	2.48	0.94659	10	12	20.4				
41	25	4	41.3	2.35	3.61	63.4	2.61	2.11	0.88725	10	12	20.1				
42	25	4	41.4	2.35	3.62	62.9	2.66	2.24	0.90424	20	0	14.8				
43	25	4	41.2	2.33	3.69	62.7	2.68	2.09	0.89698	20	0	13.0				
44	25	8	41.7	2.30	3.81	65.1	2.79	2.11	0.92518	20	0	13.0				

トクラス株式会社よりご提供
木粉/MAPP/PP系

説明変数

- 木粉仕込量 **W**
(5-40 wt%)
- MAPP仕込量 **M**
(0-12 wt%対木粉重量)

目的変数

- 引張特性
- 曲げ特性
- 衝撃強度
- MFR
- 吸水率
- 粒子面積
- 歪度 etc.

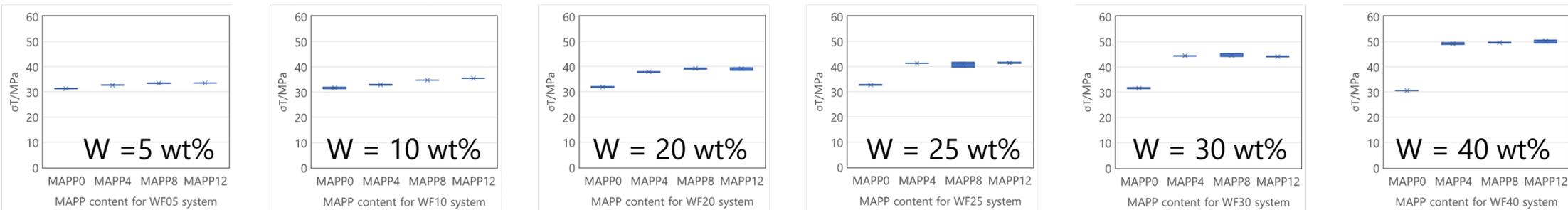
引張応力（生データ箱ひげ図）

トクラス株式会社よりご提供
木粉/MAPP/PP系

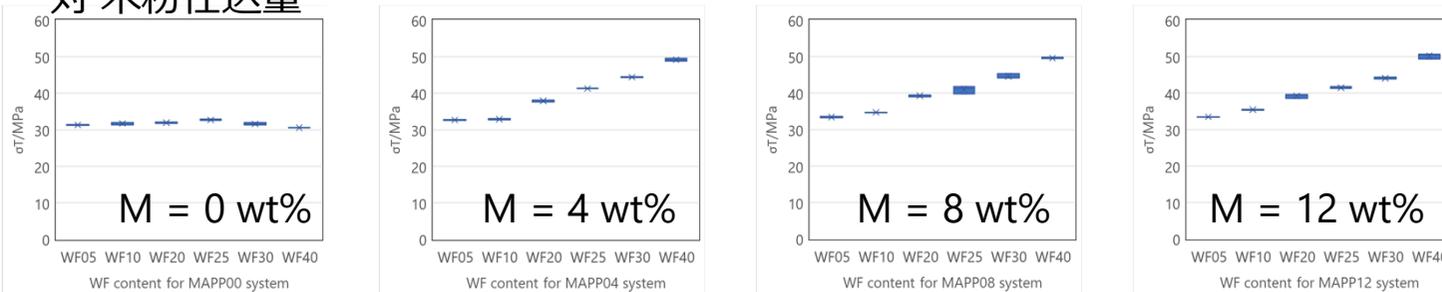
説明変数

- 木粉仕込量 **W**
(5-40 wt%)
- MAPP仕込量 **M**
(0-12 wt%対木粉重量)

対 MAPP仕込量M



対 木粉仕込量



- コンパウンディングのプロが得たデータ
- このように整ったデータセットは意外と公開されていなかった

有限要素解析

これまでに、フィラーの性状、界面の挙動、分散性を新たな観点で実験的に数値化できたので、それらを反映させたシミュレーション（有限要素解析）を行っている。

（大阪工業大学 上辻 靖智 先生 との共同研究）

有限要素解析で評価できる影響因子

- フィラー粒子濃度
⇒ ある程度の計算環境とモデルの工夫が必要だが、評価可能
- フィラー粒子サイズ
⇒ 相似形だと評価し難いが、アスペクト比などの形状が違えば評価可能
- フィラーとマトリックスの界面接着（例： 無，弱，強の3段階）
⇒ 解析可能
- フィラーの分散性（例： 集中型 or ポアソン型）
⇒ 解析可能

バイオナノマテリアルの応用へのデータの活用

セルロースナノファイバーを用いた難水溶性化合物の水溶性向上

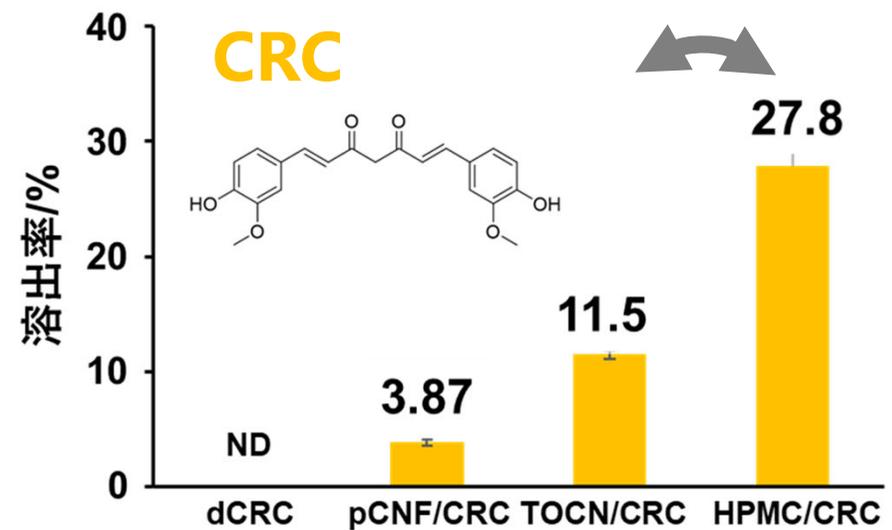
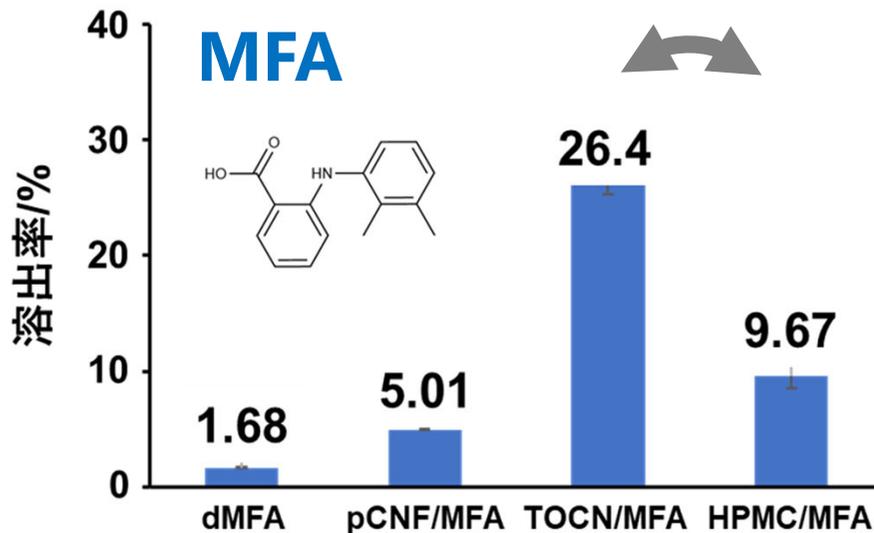


分散媒/ゲスト混合液
(9/1 (w/w))

- ①超音波処理
- ②キャスト
- ③乾燥



混合ピル
(写真はTOCN/MFA)



モルホロジー，熱分析，分光法で個別に説明はつくが，様々な難水溶性化合物の実験結果を収集し，物理化学的文献値・計算値からデータ科学を援用してモデルを構築しようとしている

おわりに



岐阜大在籍時



京大 高野研

- 本プレゼンでは、相容化剤のはたらきをミクロな測定データから定量的に解明しようとした研究例を中心にご紹介した。
- そのようなデータは、マクロな物性データの統計学的な整理とシミュレーションに応用できる。
- バイオナノマテリアルの応用にデータを活用していく。

想定外への挑戦 —CNF切り紙によるエレクトロニクス放熱—



けん
さん犬

上谷 幸治郎, 博士 (農学)
大阪大学産業科学研究所 助教

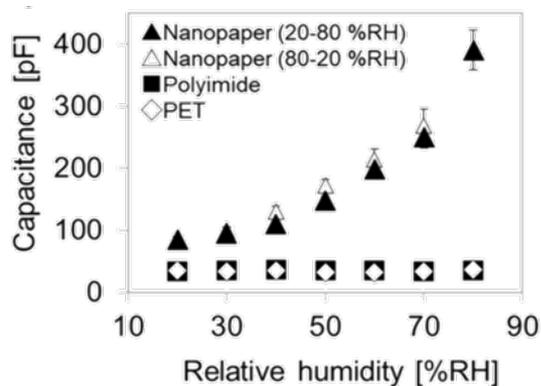
阪大G紹介



大阪大学産業科学研究所 自然材料機能化研究分野
能木雅也 教授

最近のTopics:

セルロースナノファイバーを用いた土に還るIoTデバイスの開発



木から生まれる夢の新素材
セルロースナノファイバー研究最前線

透明な紙が
私たちの未来社会に優しい変革をもたらす



セルロースなの

チャンネル登録者数 118人

ホーム

動画

再生リスト

チャンネル

概要



チャンネル登録



ナノセルロース最前線2021

4,788 回視聴・1年前

現場からお伝えします！
ナノセルロース研究の最前線！

大阪大学産業科学研究所 自然材料機能化分野

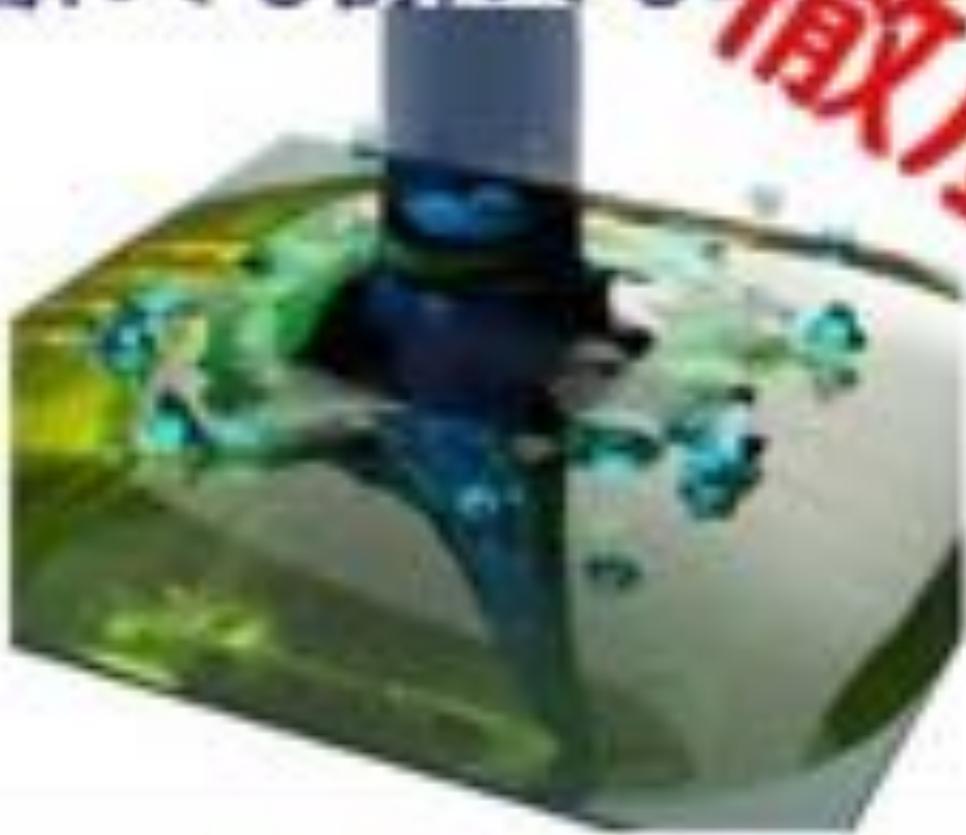
<https://www.nogimasaya.com>

詳細



ナノセルロースを塗れば、濡れても割れてもかき取れない論文に！

徹底解説！

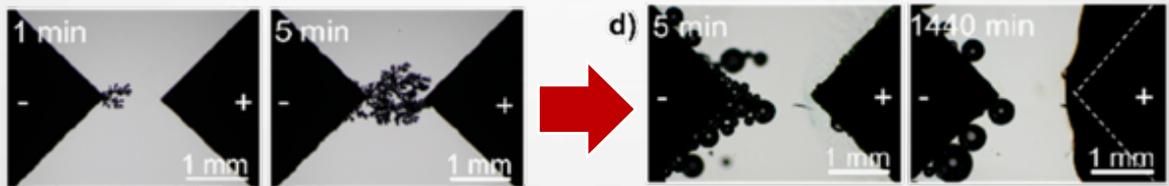


Example of an ACS Appl. Nano Mater. 2021
<https://doi.org/10.1021/acsnm.1c00267>

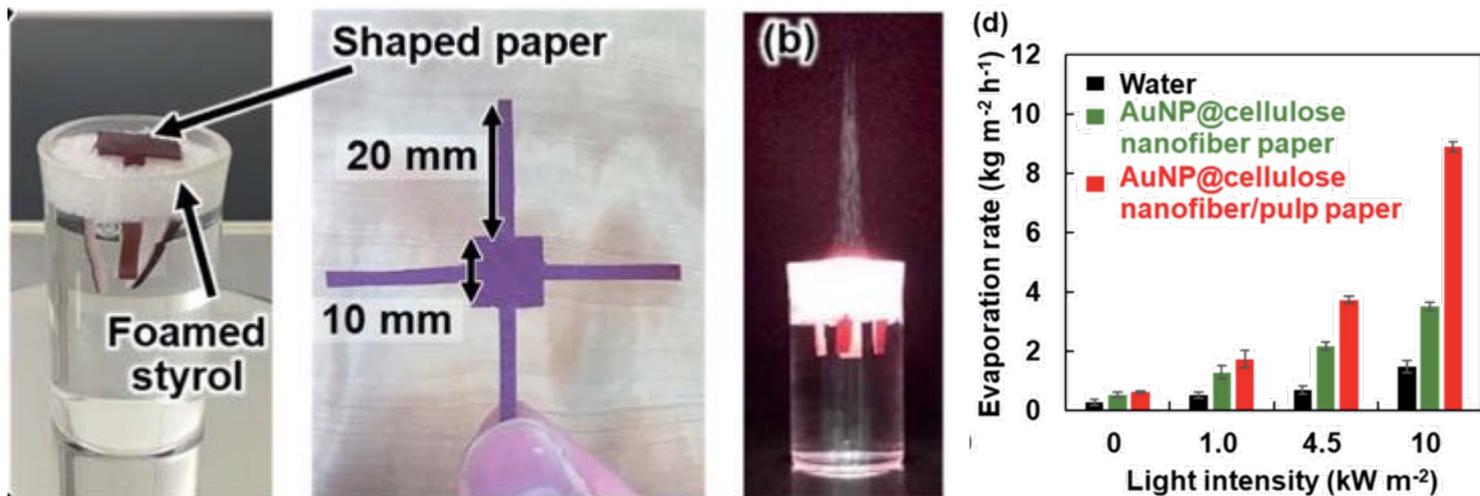
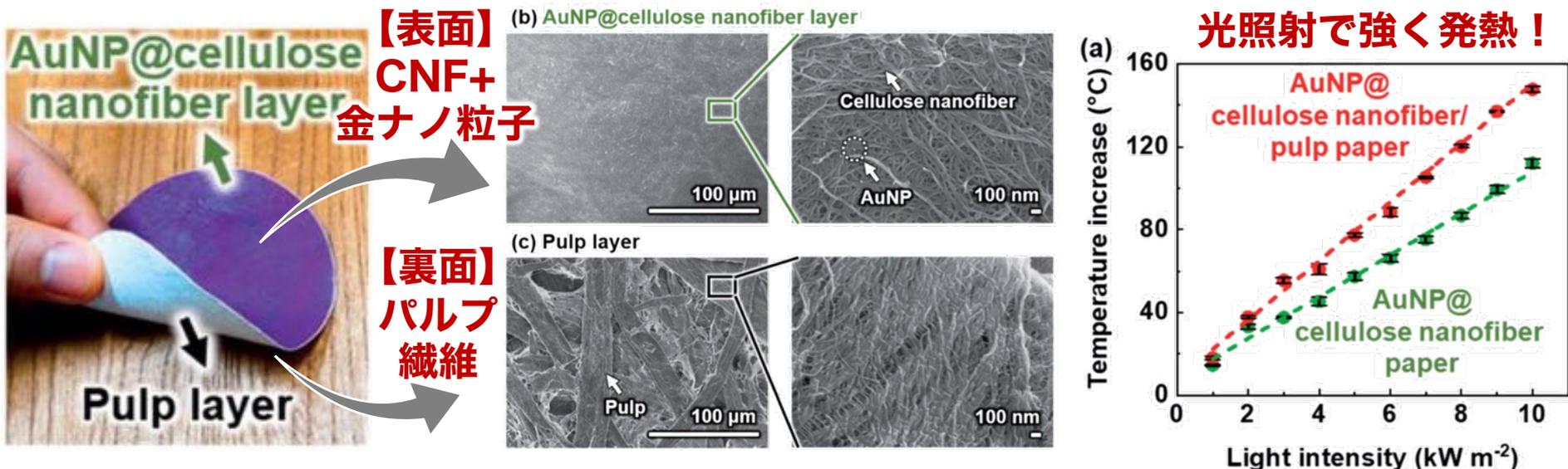
回路の短絡・故障・発熱を防止するCNFコーティング！

Without coating

CNF coating



プラズモン光熱変換による高発熱ペーパー



光で駆動する高性能な海水淡水化ペーパーを実証

ペーパー・エレクトロニクスの冷却に向けて



大阪大学産業科学研究所 自然材料機能化研究分野
上谷幸治郎 助教

フレキシブル太陽光発電基板



Nogi, M. et al. *Sci. Rep.*, 2015, 5, 17151.

フレキシブルOLED



Okahisa, Y. et al. *Compos. Sci. Technol.* 2009, 69, 1958–1961.

21世紀の紙



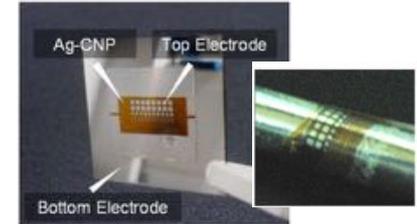
Nogi, M. *Adv. Mater.* 2009, 21, 1595–1598.

折りたためる透明導電膜



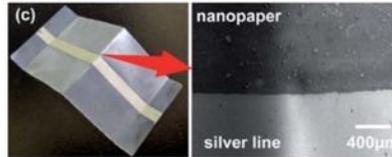
Koga, H. et al. *NPG Asia Materials* 2014, 6, e93

フレキシブル・ペーパーメモリー



Nagashima, K. et al. *Sci. Rep.* 2014, 4, 5532.

ペーパー・アンテナ



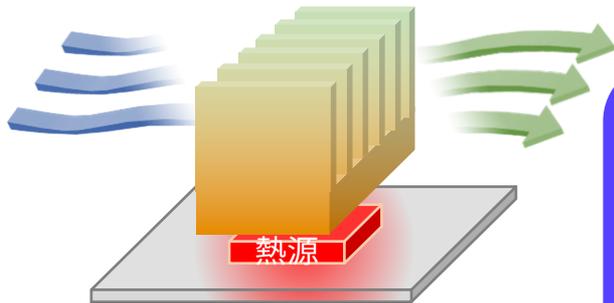
Nogi, M. et al. *Nanoscale*, 2013, 5, 4395–4399.

分散型EL素子



Tsuneyasu, S.; Uetani, K et al. *Nanomaterials*, 2021, 11, 697.

対流冷却



◎よく冷える
×柔軟性・小型化

《《トレードオフ》》

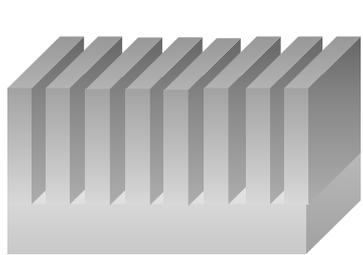
エレクトロニクスの
新ユーザビリティを
放熱 の観点から
開拓できないか! ?

熱拡散冷却

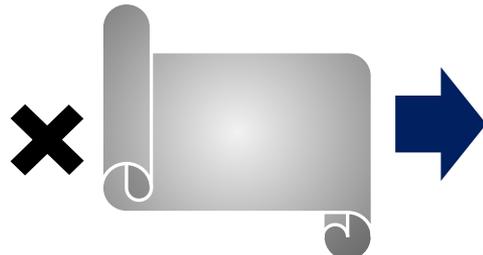


×あまり冷えない
◎柔軟性

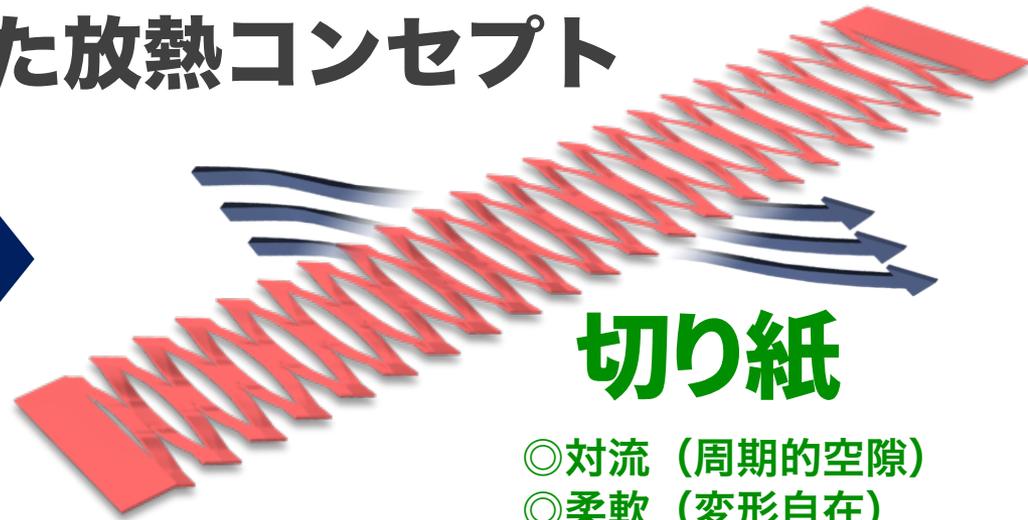
切り紙を用いた放熱コンセプト



◎対流
×柔軟

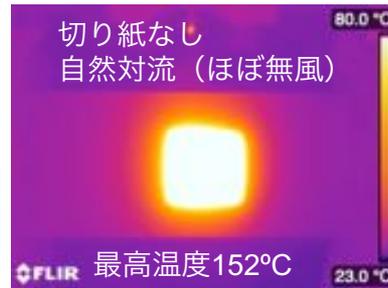
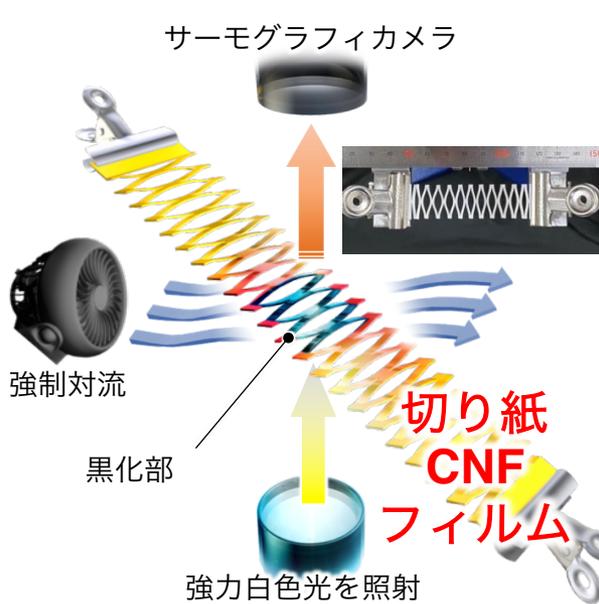


×対流
◎柔軟

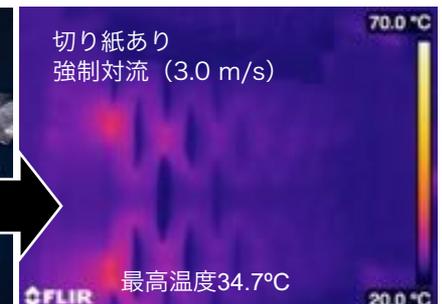
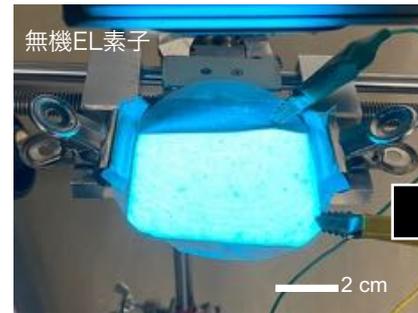
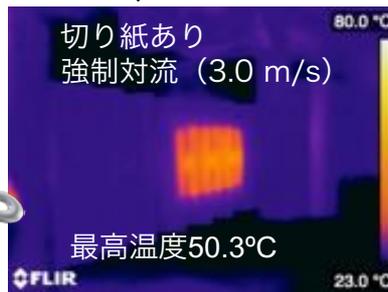


切り紙

◎対流 (周期的空隙)
◎柔軟 (変形自在)



冷却



高い放熱性能を実証

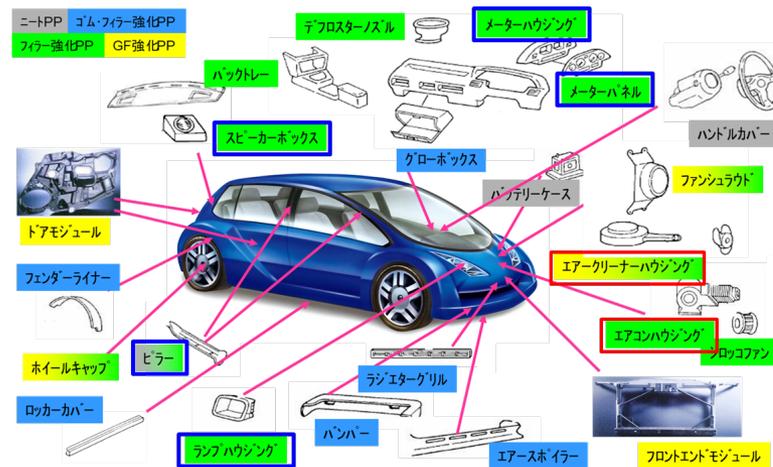
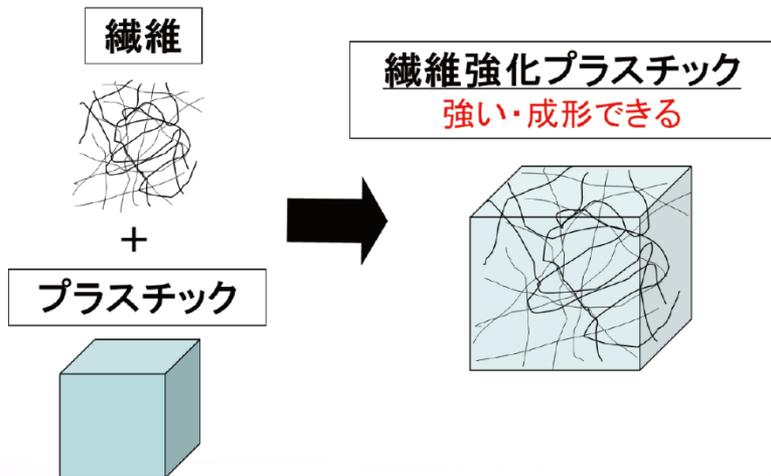
次世代京都プロセスと高耐衝撃材料の開発



京都大学生存研 矢野浩之、森下滋、臼杵有光、久保木隆司、佐野博成
山形大学工学部 西辻祥太郎、伊藤雪乃、井上隆、伊藤浩志

樹脂強化への期待

1960 2001 2003 2005 2012 NOW



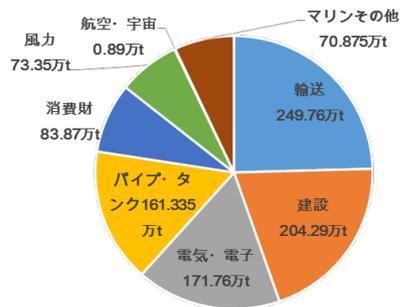
藤田祐二、未来材料、2005年10月号

主要国・地域の樹脂別生産量(2010) 2.6億トン

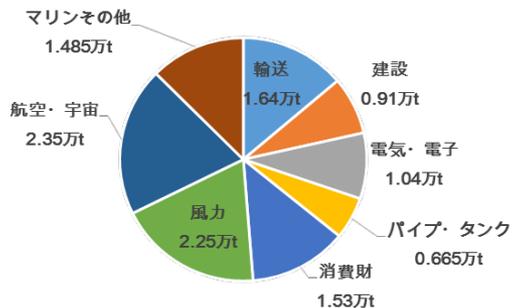
	アメリカ	中国	西欧*	日本
低密度ポリエチレン	9,312	9,857	7,900	1,948
高密度ポリエチレン	7,660		5,550	1,015
ポリプロピレン	7,826	9,167	8,800	2,709
ポリスチレン	2,293	-	3,700	822
塩化ビニル樹脂	6,358	11,300	5,550	1,749
その他	13,184	13,283	14,900	3,999
合計	46,633	43,607	46,400	12,242

単位: 1,000トン

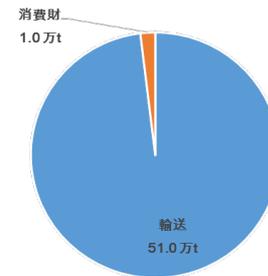
繊維強化樹脂材料の市場(2016年)



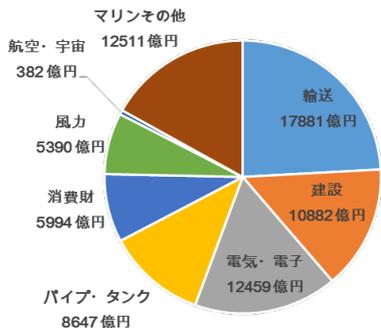
ガラス繊維複合材料
用途別市場規模
1000万トン



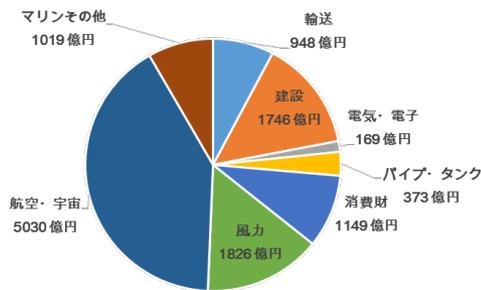
炭素繊維複合材料
用途別市場規模
10万トン



パルプ・植物繊維複合材料
用途別市場規模
50万トン



ガラス繊維複合材料
用途別市場規模
8兆円



炭素繊維複合材料
用途別市場規模
1兆円

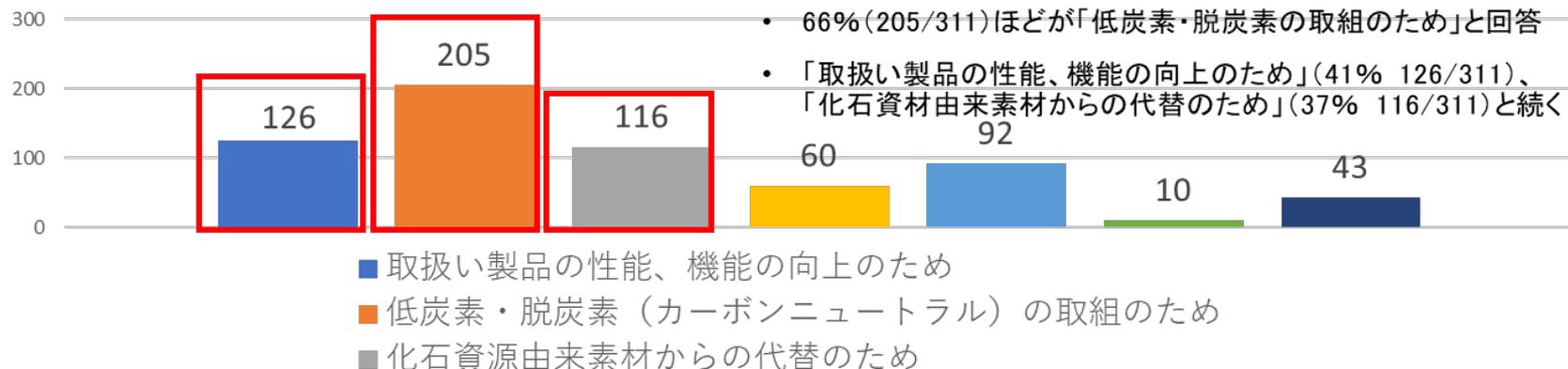


パルプ・植物繊維複合材料
用途別市場規模
3800億円

ナノセルロースジャパン主催シンポジウムでのアンケート。 311名からの回答、2021.10.5

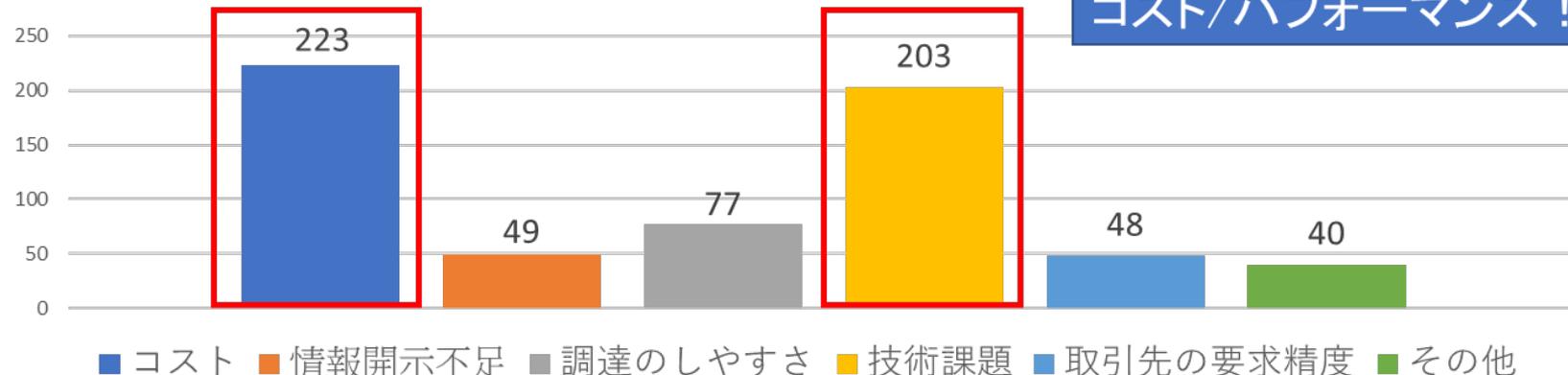
CNFに取り組む理由(複数回答可)

低炭素・脱炭素



CNFを採用する上での課題(複数回答可)

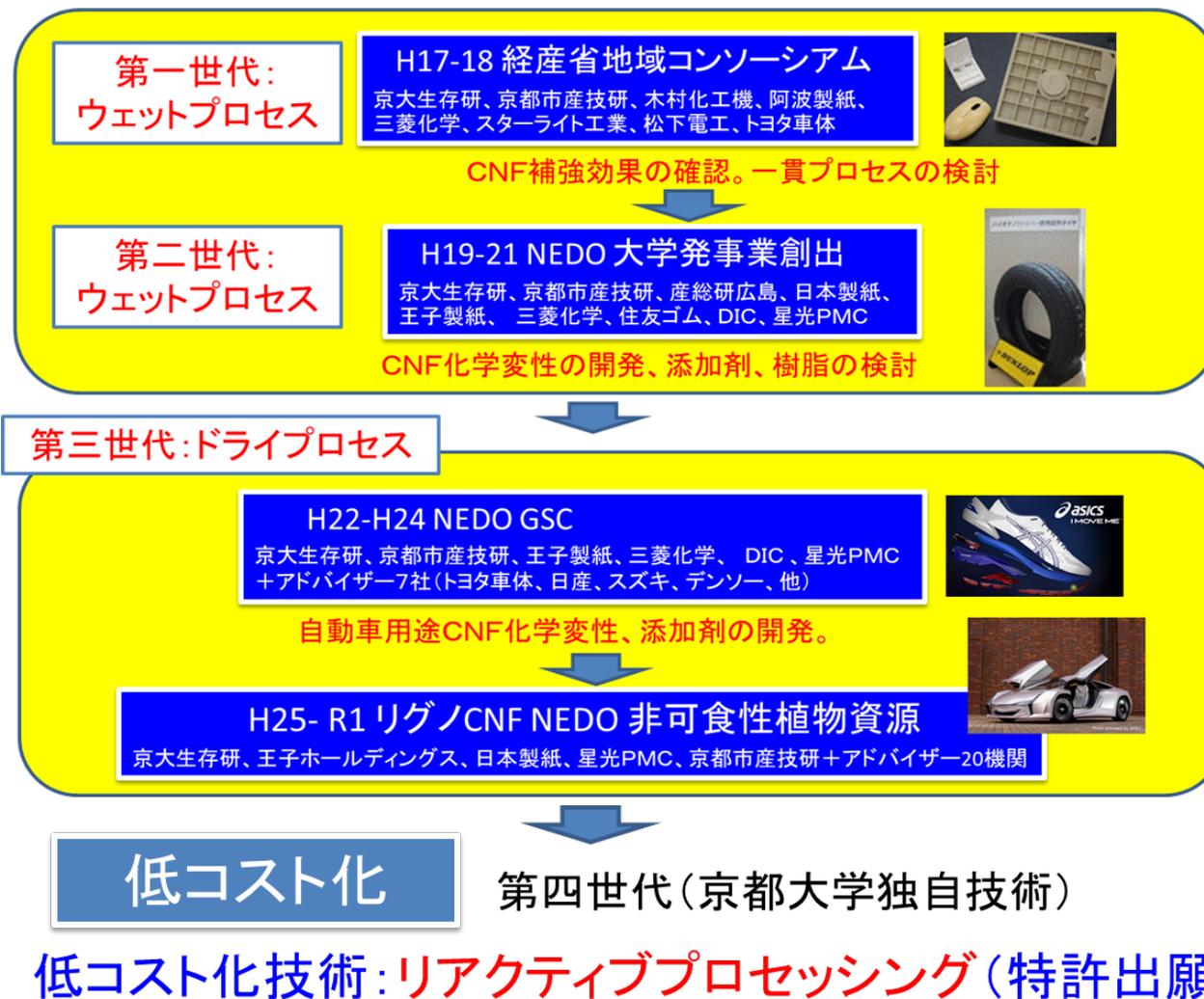
コスト/パフォーマンス!



- 参加者のうち、最も課題と選択されたのはコスト(223/311 72%)と技術課題(203/311 65%)

1. 次世代京都プロセスの開発

構造用ナノセルロース材料 京都プロセス開発の変遷



高効率リアクティブプロセッシング

予備混合

MFC (ネバードライ)

樹脂と相溶する薬剤A

+

CNFと薬剤Aを繋ぐ薬剤B

リアクティブプロセッシング

溶媒存在下で混合、反応→脱気

A-Bの反応物をセルロース表面に結合



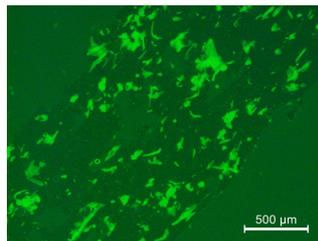
MB

※各種添加剤併用 (MAPPなど)

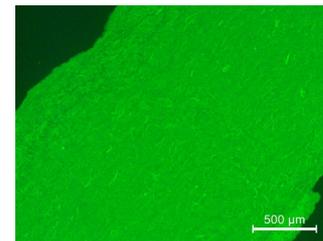
MB希釈

MBをPPで希釈

解繊繊維の分散状態

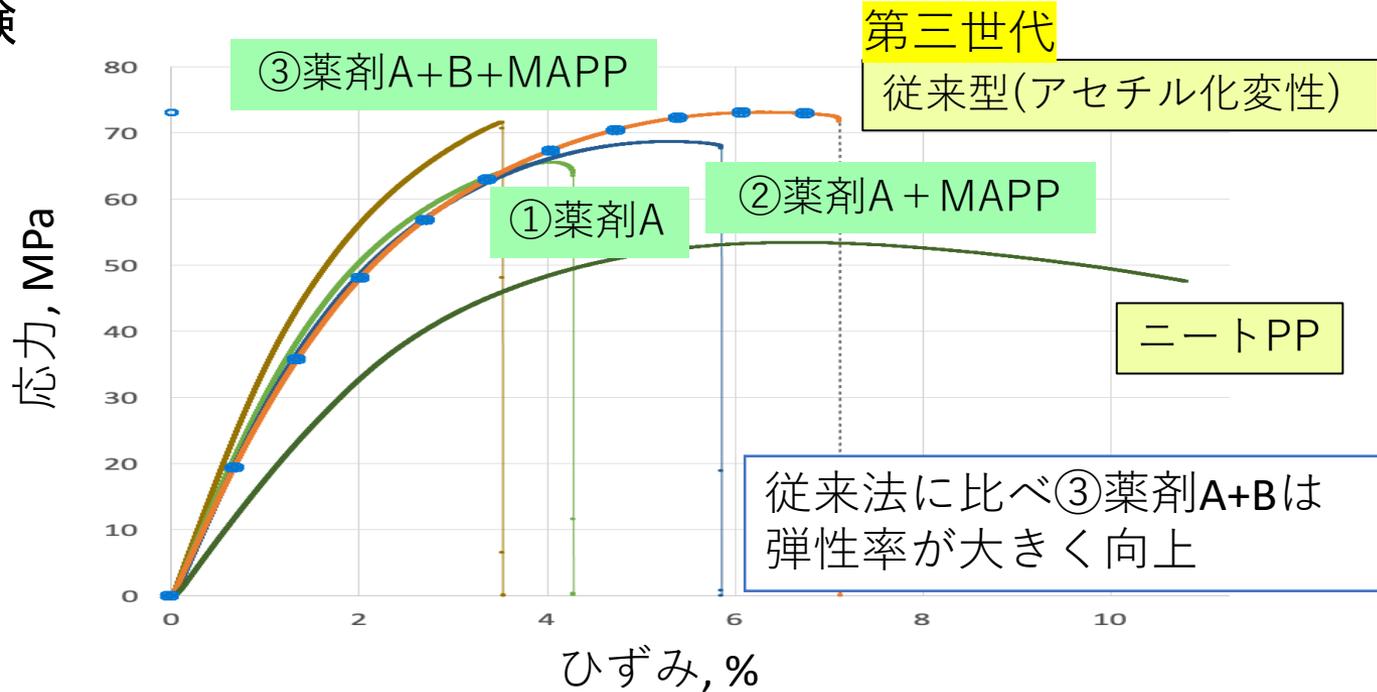


不適正溶媒使用時



適正溶媒使用時

曲げ試験



CNF:10wt%

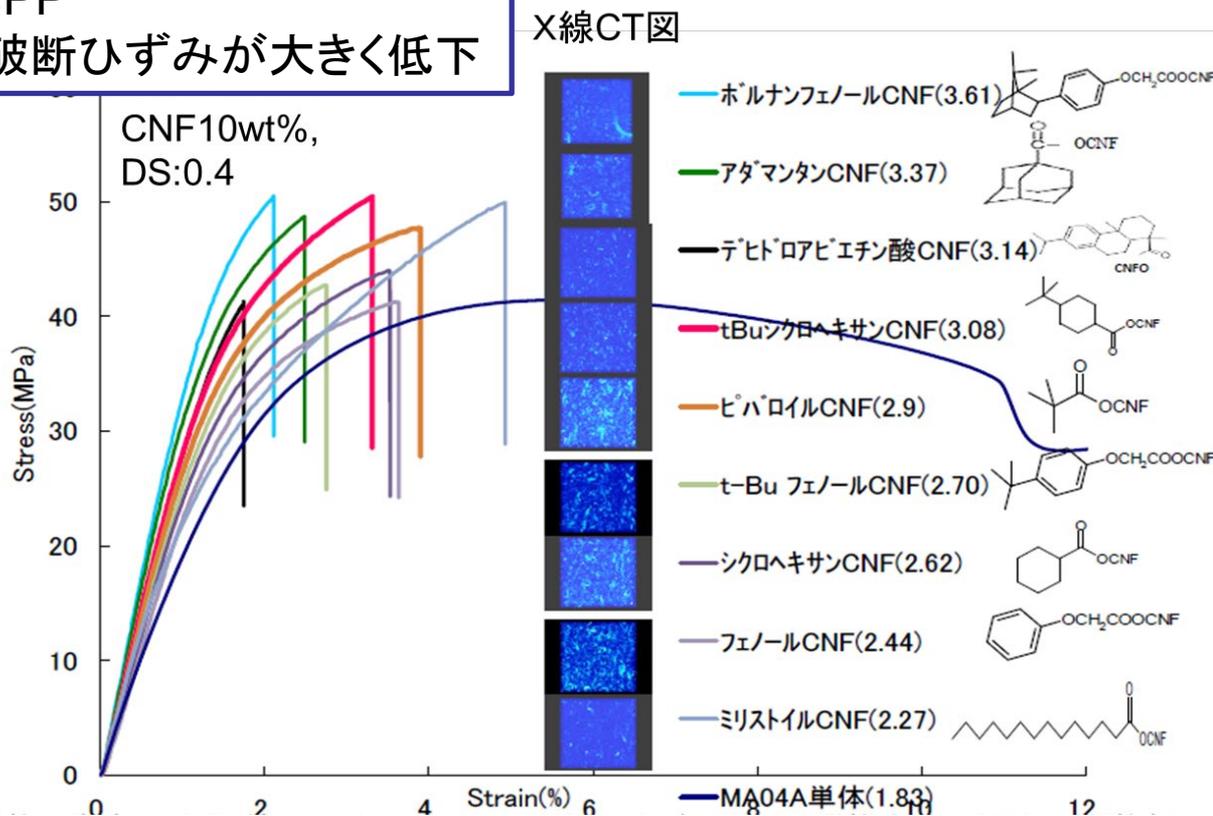
処理方法	MAPP, %	曲げ弾性率, GPa	曲げ強度, MPa	シャルピー, KJ/m ²
ニートPP	-	1.97	53.6	1.67
従来法	10	3.03	73.2	2.39
①薬剤A	-	3.18	64.9	2.03
②薬剤A	5	3.08	68.9	2.18
③薬剤A+B	5	3.69	71.8	1.47

従来法：京都プロセス第3世代

森下、矢野、他 特許出願中

2. 高耐衝撃材料の開発

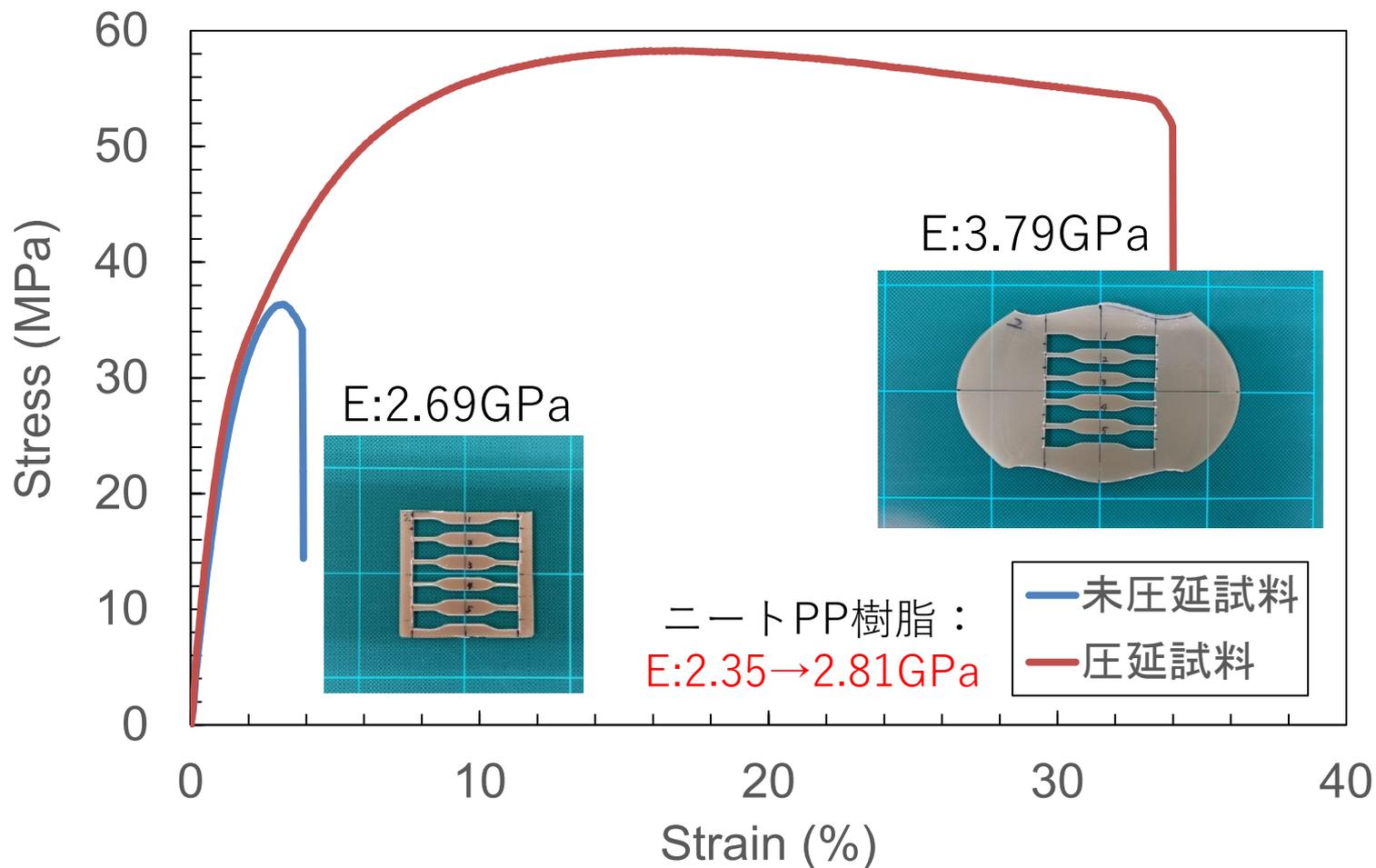
従来のCNF強化PP
CNF補強により破断ひずみが大きく低下



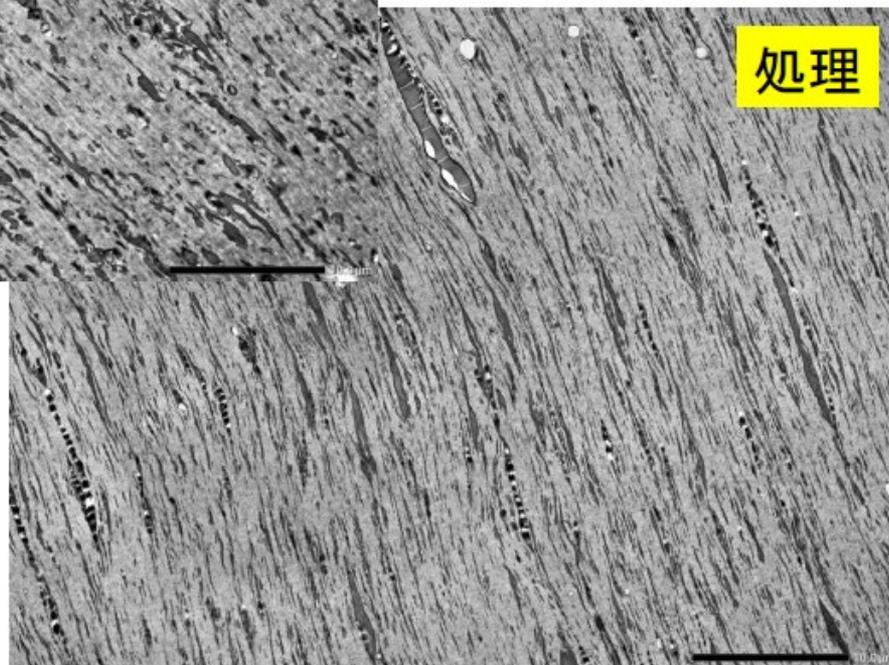
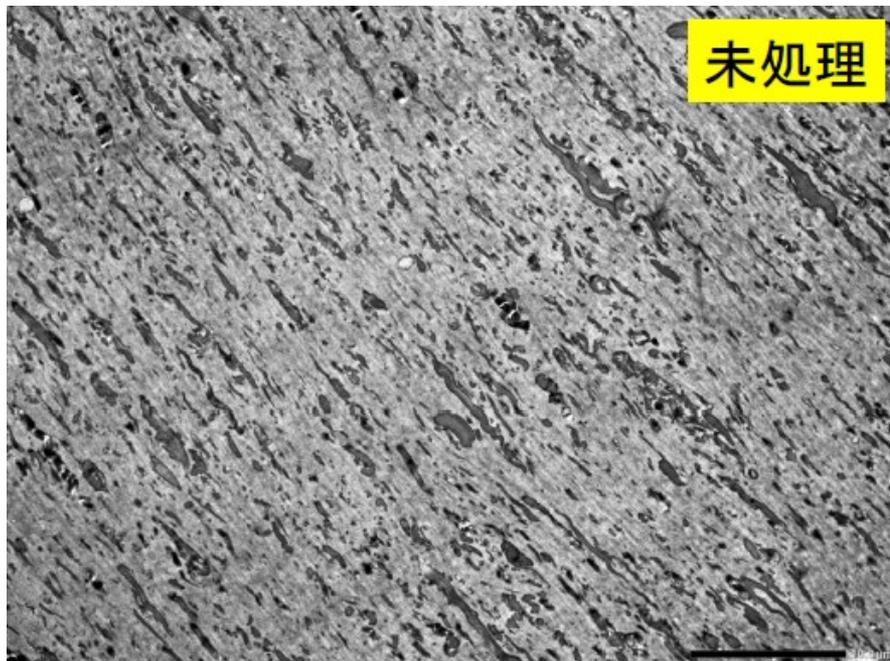
圧延加工による改良

圧延加工による引張破断強度の向上

ASA変性CNF10wt%
2倍(50%)圧延処理



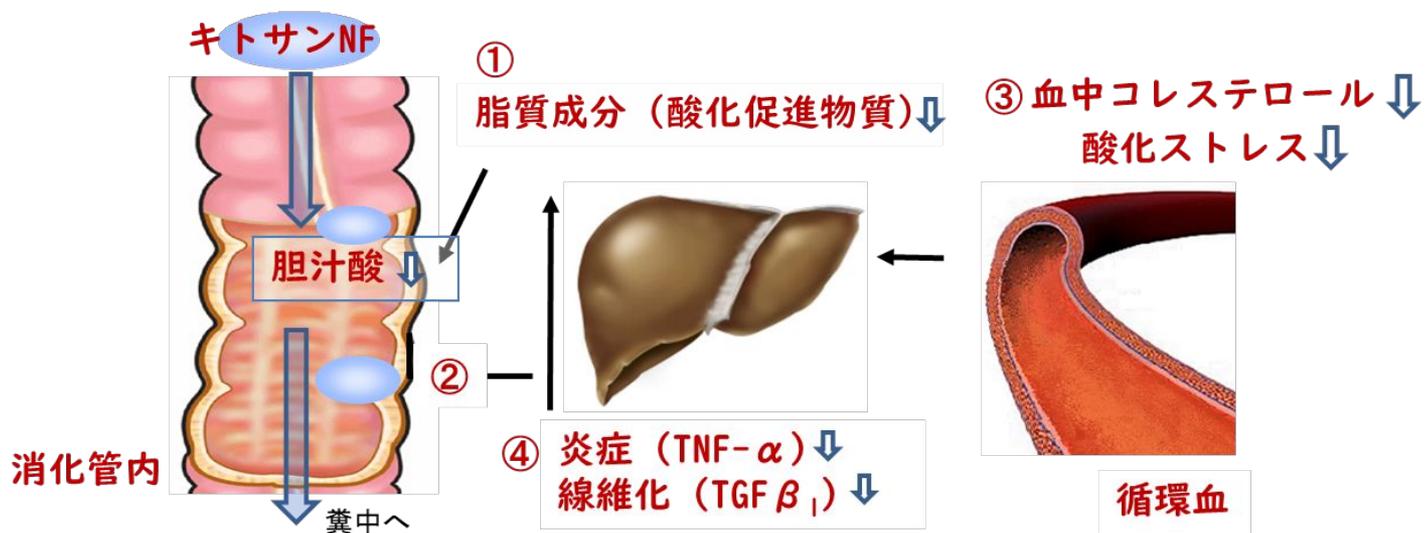
10%CNF複合PP、圧延処理の有無



2021年12月21日(火)

464回生存圏シンポジウム
バイオナノマテリアルシンポジウム2021
ーアカデミアからの発信ー

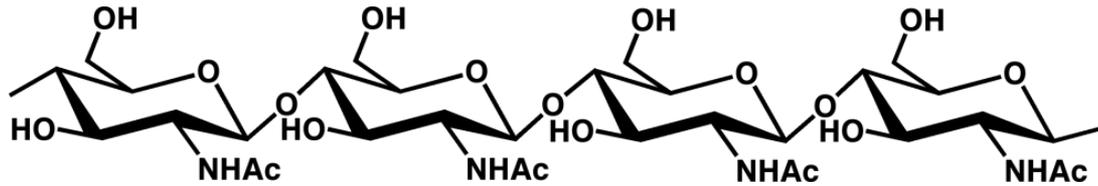
キチンナノファイバーによる 非アルコール性脂肪肝炎(NASH)の改善効果



安楽 誠、○伊福伸介

(崇城大・薬, 鳥取大・工)

天然の多糖:キチン



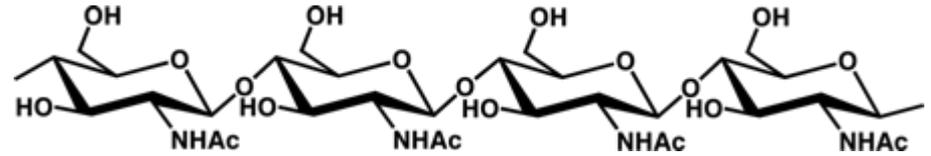
キチン

- ・アセチルグルコサミンが連なった直鎖構造
- ・甲殻類や昆虫の外皮を構成する多糖類
- ・年間合成量は $1 \times 10^9 \sim 10^{11}$ トン

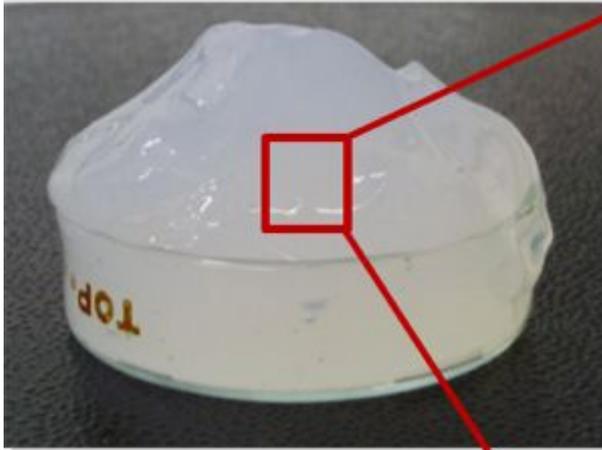


カニ殻由来の新素材「キチンナノファイバー」

カニ殻の主成分「キチン」

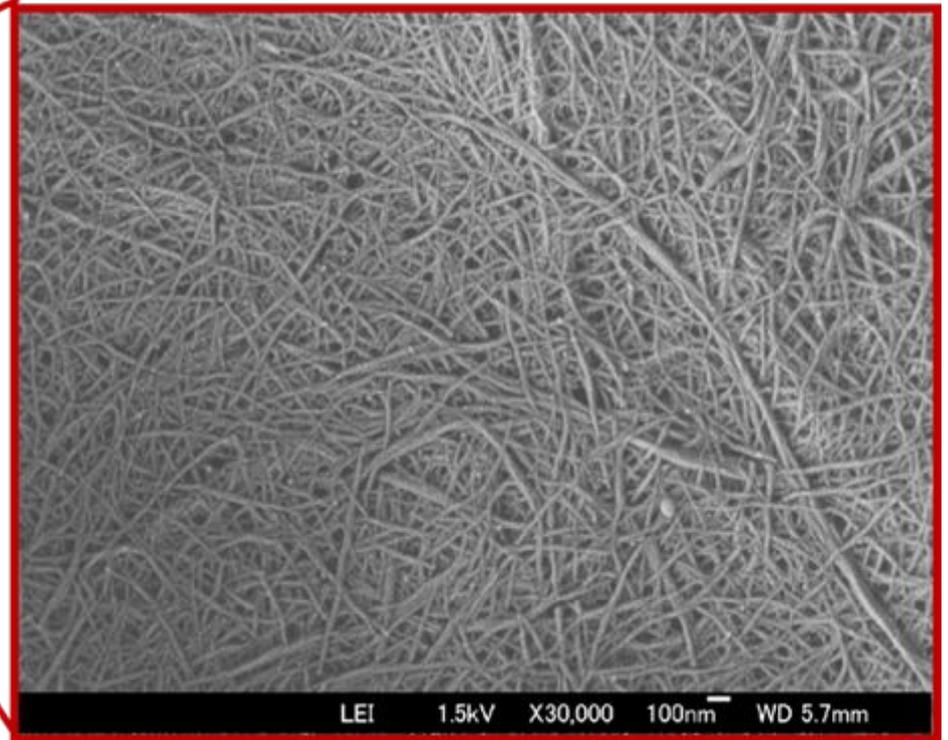


大規模に利用可能な「最後のバイオマス」



キチンを極限まで粉砕（製造特許）

幅10ナノの超微細繊維



ジェル状の分散液、機能性評価、加工、製品化しやすい

肌

美容分野

保水力の高い
ジェルタイプで効果的

ツル
ツル



水によく分散して
ジェル状になること
で、化粧品への添加
原料として活用でき
るようになりました。

各種
メディアで
多数紹介!

農

農業分野

植物の生長促進・
免疫カアップ

※NF=ナノファイバー
イネいもち病に対するの
効果参考イメージ



蒸留水

キチンNF
0.1mg/ml

キチンNF
1mg/ml

植物が
元気に
育つよ!

工

工業分野

デジタル端末や様々な
工業製品に活用も可能

極細の繊維なので、プラスチックに
混ぜてしなやかに強度のある透明な
フィルムや、布なども作れます。

保護
フィルム



柔らかい繊維の
膜がけい素の
膜で強化されて
たよ!

ふっくらパン生地補強効果

強力粉の場合 ホームベーカリーでの参考イメージ



強力粉 (250g)

強力粉 (200g)

強力粉 (200g)



薄力粉の場合

パンに向かない薄力粉
でもふっくら焼けます。

キチンナノファイバー
(1.5mg/1g小麦粉)

薄力粉 (200g)
+キチンナノファイバー
(1.5mg/1g小麦粉)

優れた乳化効果・安全な乳化剤

水と油のように混ざり合わないものを均一に
混合する働きを強化します。

時間が経っても
白い粉が
浮いてこないよ!



癒

医薬品分野

優れた生体機能で
医療分野にも貢献

様々な効果を活かした医療用材
料への応用が期待されています。



『キチンナノファイバー』 とは何だろう？

13年にわたる異分野融合発展研究で 驚くほど多様な広い機能を明らかに

様々な潜在能力を有する
カニ殻由来の新素材「キチンナノファイバー」

カニ殻から髪の毛の10000分の1もの極細繊維として抽出され
た「キチンナノファイバー」は、水によく分散し、他の素材と混ぜた
り用途に応じて様々な加工が可能になりました。工業製品・医薬
品・化粧品・食品などあらゆる分野での応用が期待されています。

『キチンナノファイバー』の製造工程



薬品の入った釜で煮る

カルシウムと、甲殻アレルギーの原
因物質でもあるタンパク質を十分に
取り除きます。(甲殻アレルギーの原
因物質は殻には含まれていません。)

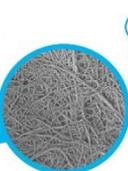
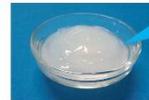


独
自
技
術



機械処理

湿式粉砕により、ナノサイズまで細
かくほくします。



0.5ccの
キチンナノファイバーを
つぶげると
なんと地球1周分!

代表取締役社長
伊福 伸介 高取大学工学部教授
いぶく しんすけ

京都大学大学院博士課程 博士(農学)

2013年 京都大学 フルタイムシニアコロンビア大学の
研究員を経て、高取大学に赴任。2016年から現職。

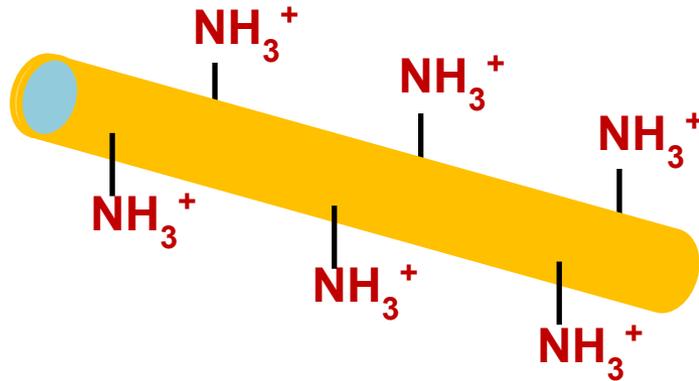
2017年 高取県知事賞

2018年 安藤百穂賞(発明発見奨励賞)特選

カニ殻も
捨てたものじゃない!!



キトサンに変性したキチンナノファイバー



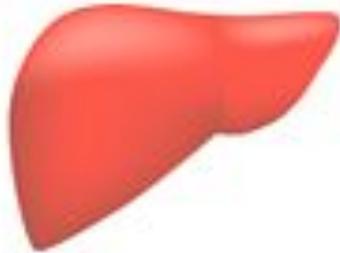
物理的特徴

- ・表面はキトサン、内部はキチン微結晶
- ・表面カチオン性
- ・優れた分散性
- ・微細化が容易
- ・抗菌性、ダイエット、血中コレステロール低減

飲酒によらない、非アルコール性脂肪肝炎 (NASH)

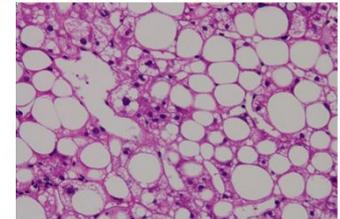
非アルコール性脂肪性肝疾患の病期

正常



生活習慣の乱れ
内臓肥満、ストレス
肝臓が悲鳴をあげている

非アルコール性脂肪肝 (NAFL)

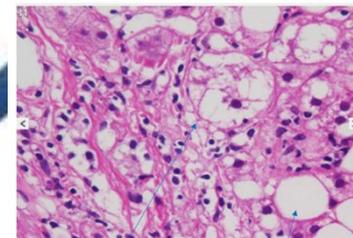
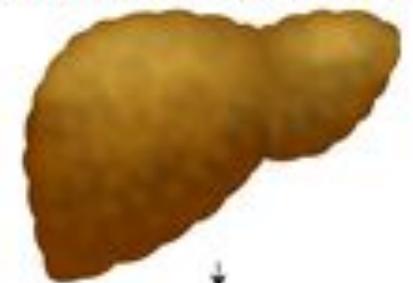


油の粒

人間ドックで
30~40%の罹患率
1000~2000万人?

白血球の集簇に伴う炎症反応と組織の破壊
非アルコール性脂肪肝炎 (NASH)

100~200万人?



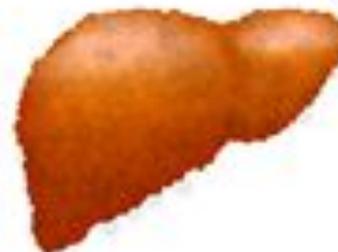
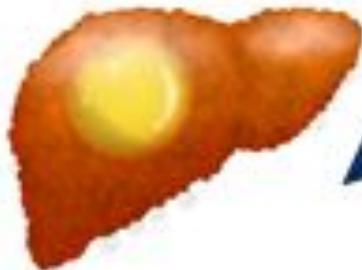
組織の線維化

肝細胞癌

数%?

肝硬変

0~15%



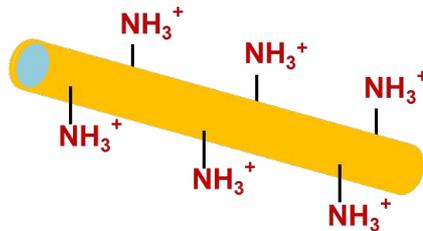
非アルコール性脂肪肝炎の要因

非アルコール性脂肪肝炎の原因

- ・インスリン抵抗性
- ・炎症性サイトカインの産生
- ・腸管由来の病原性微生物由来成分
- ・酸化ストレスと過酸化脂質の生成

複合的な要因で病状が進行
それぞれの対症療法を行う

キトサンNFの効果

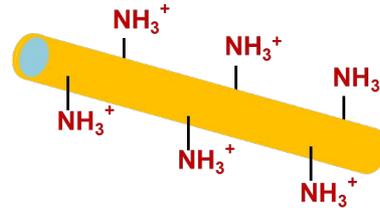


- ・脂質吸着
- ・コレステロールの低減
- ・腎保護作用
- ・創傷治癒の促進
- ・抗酸化作用
- ・炎症の緩和
- ・腸内環境改善

キトサンNFの多面的作用がNASH改善効果を発現する？

研究の目的

キトサンナノファイバーによる 非アルコール性脂肪肝炎(NASH)の改善効果 の検証



共同研究者



崇城大学薬学部
安楽誠教授

評価項目

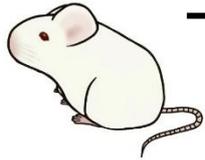
- 生化学パラメータ
- 血中抗酸化能
- 炎症・線維化関連サイトカイン
- 腸内細菌叢の変動

キトサンNF経口投与による体重変化

-1 week

0 week

8 week (血液, 肝組織, 糞)

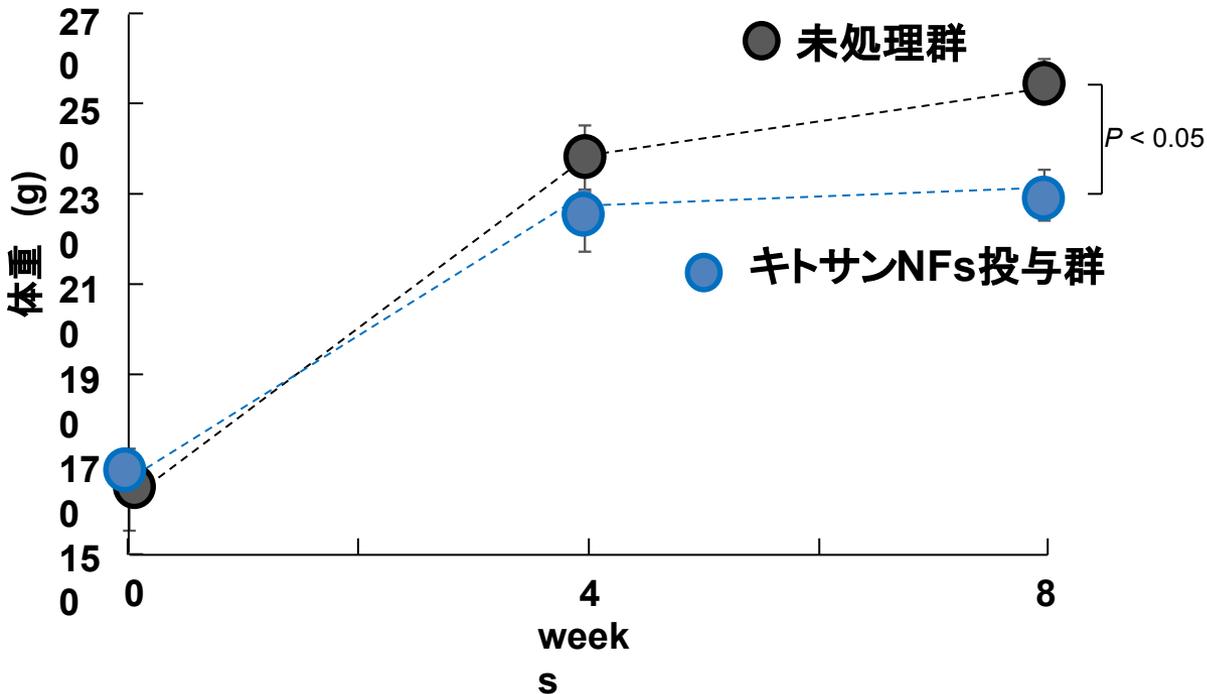


キトサンナノファイバー (20mg/2mL/Body)

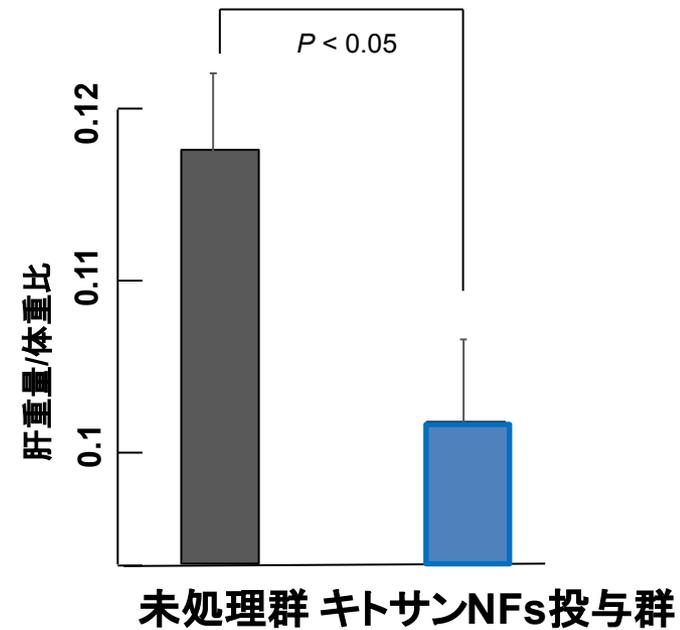
8週間強制経口投与

SHRSP5/Dmcr rats (NASH model rats)

ラット体重の変動



肝重量/体重比



キトサンが肝臓への脂肪の蓄積を抑制している

キトサンNF経口投与による血液パラメータ

-1 week

0week

8 week (血液, 肝組織, 糞)



キトサンナノファイバー (20mg/2mL/Body)

8週間強制経口投与

SHRSP5/Dmcr rats (NASH model rats)

	未処理群	キトサンNF投与群
血圧 (mmHg)	158 ± 6	158 ± 9
血中総コレステロール(mg/dL)	533 ±43	369 ±99*
血中トリグリセリド(mg/dL)	116 ±16	78.5 ±18*
AST (IU/L)	398 ±44	302 ±27*
ALT (IU/L)	350 ±50	254 ±67
血中グルコース (mg/dL)	142 ±6.2	122 ±13*
血中抗酸化能(μM)	601 ±16	790 ±88*

肝臓組織中の炎症性サイトカイン

-1 week

0week

8 week (血液, 肝組織, 糞)



キトサンナノファイバー (20mg/2mL/Body)

8週間強制経口投与

SHRSP5/Dmcr rats (NASH model rats)

	8 weeks	
	未処理群	キトサンNF投与群
TNF- α /GAPDH	1.27 \pm 0.12	0.43 \pm 0.3*
TGF- β 1/GAPDH	1.03 \pm 0.15	0.60 \pm 0.1*

キトサンNFの腸内細菌叢に及ぼす影響

-1 week

0week

8 week(血液, 肝組織、糞)

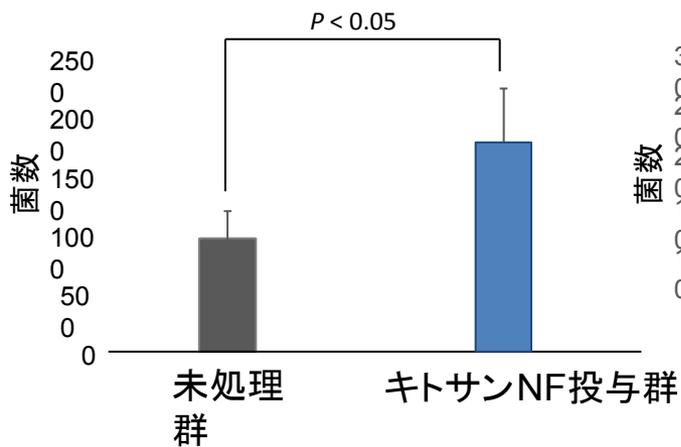


キトサンナノファイバー (20mg/2mL/Body)

8週間強制経口投与

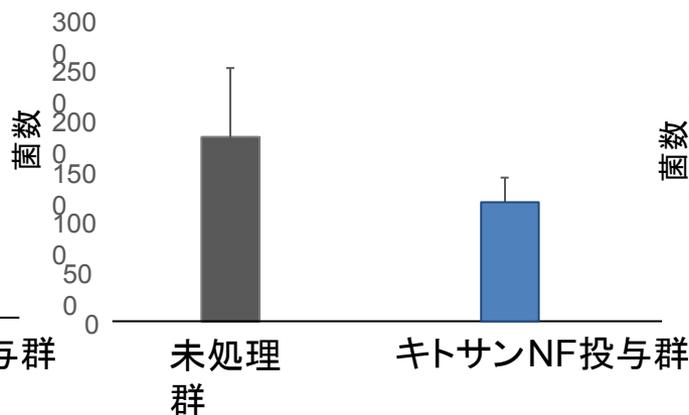
SHRSP5/Dmcr rats (NASH model rats)

ブラウディア属菌



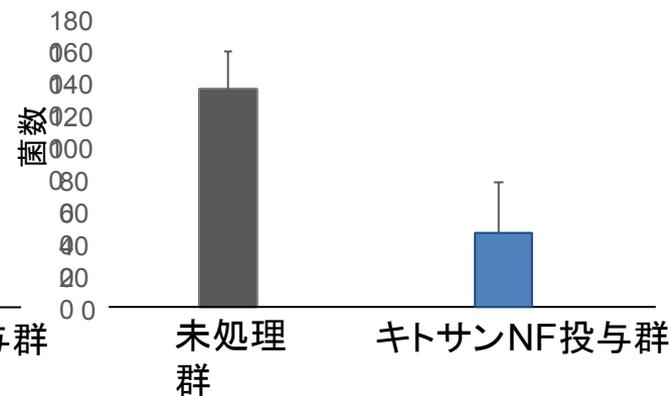
内臓脂肪面積が小さい人に多い

パラバクテロイデス属菌



炎症性サイトカインの増加と
正の相関

デスルフォビブリオ属菌



肝代謝異常の亢進と
正の相関

キトサンNFは、腸内細菌叢に影響

<https://www.nature.com/articles/s41522-019-0101-x>

Jun Li et al., Probiotics modulated gut microbiota suppresses hepatocellular carcinoma growth in mice

https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcfn/65/1/65_18-116/_pdf/-char/ja

キトサンNF服用後のNASHモデルの肝臓の外観

-1 week

0week

8 week(血液, 肝組織、糞)



キトサンナノファイバー (20mg/2mL/Body)

8週間強制経口投与

SHRSP5/Dmcr rats (NASH model rats)

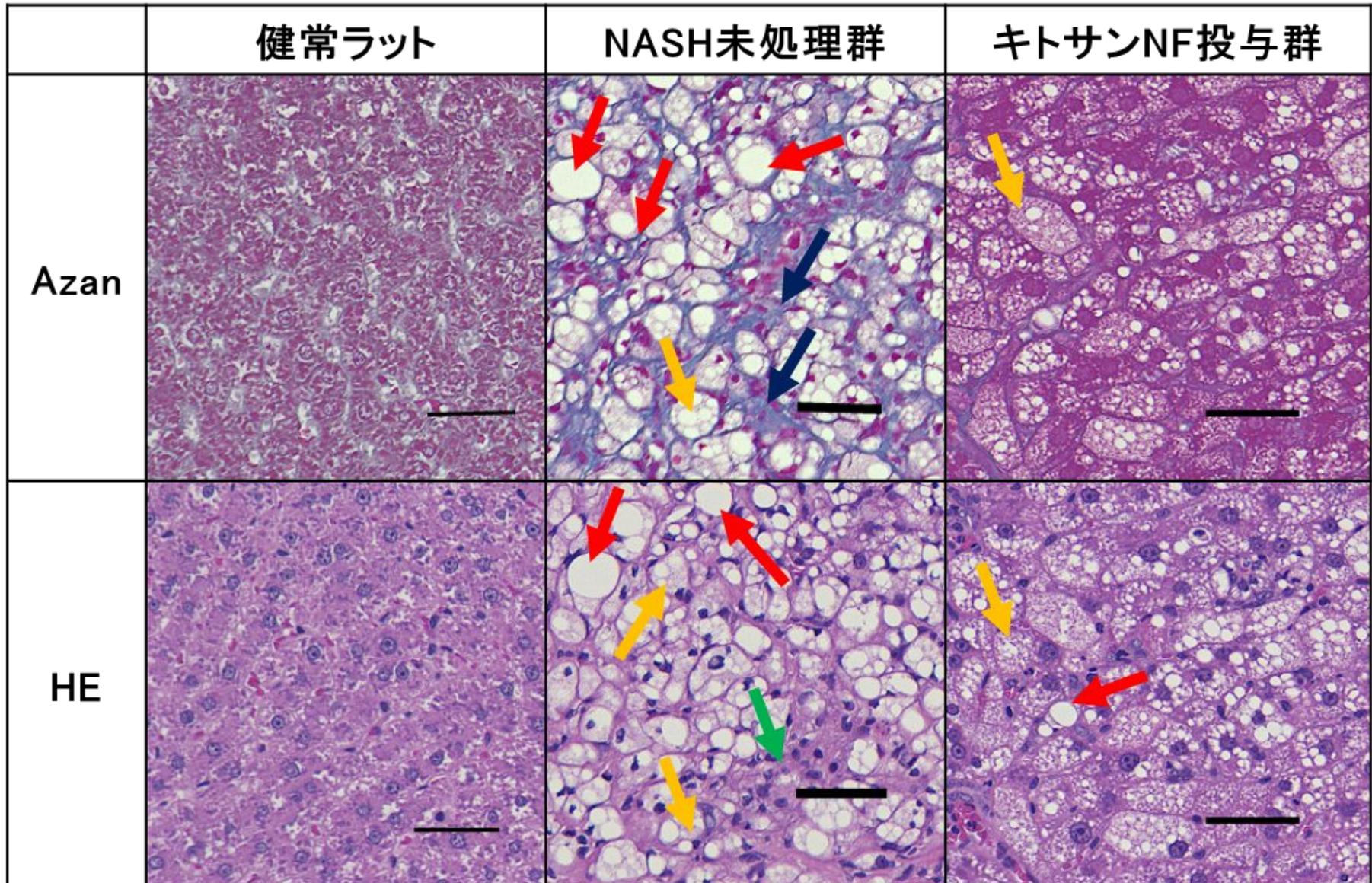
キトサンNF投与群

未処理群



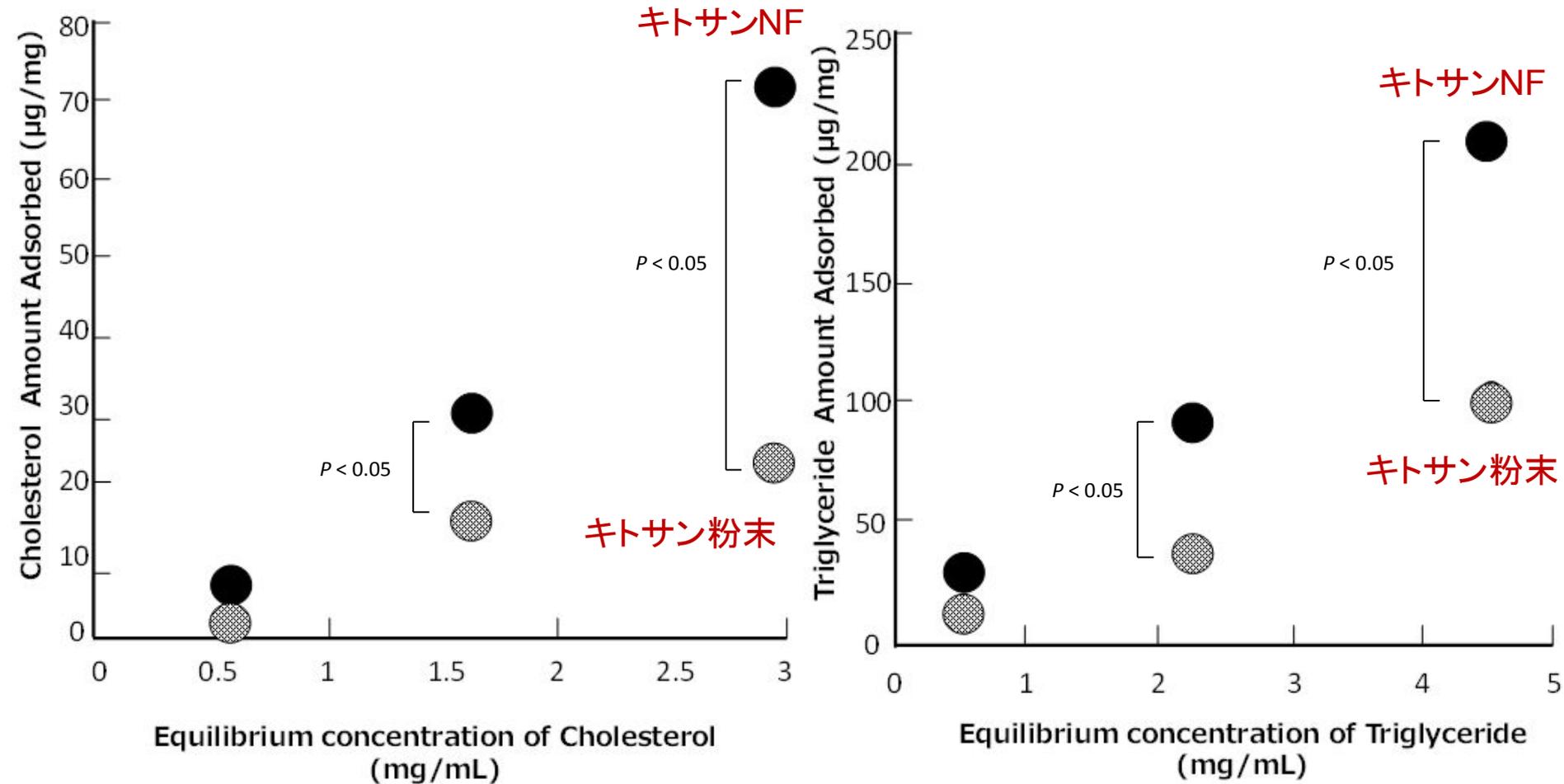
キトサンNF投与8週後の肝切片の組織学的観察

(Scalebar=50 μ M)



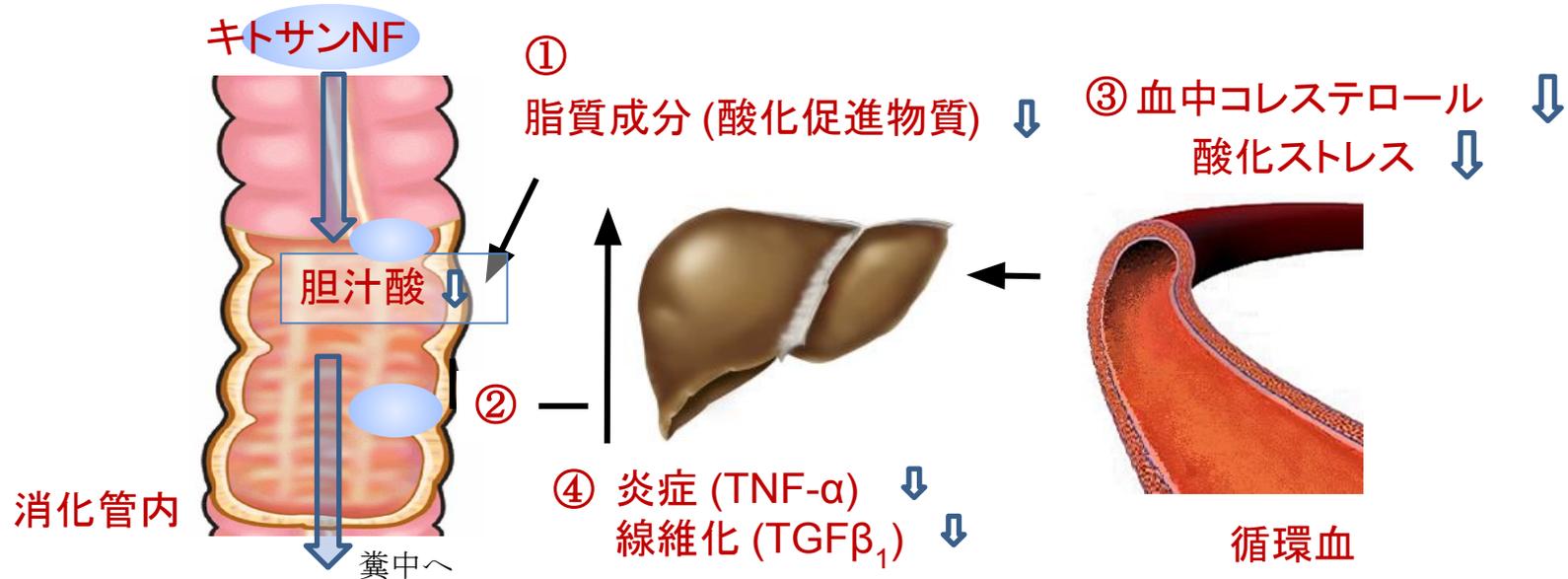
矢印: 赤→脂肪沈着、青→線維化、黄→風船化、緑→炎症細胞の浸潤

In vitroにおける脂質吸着能の検討



キトサンNFは粉末より脂質吸着能が大きい

まとめ



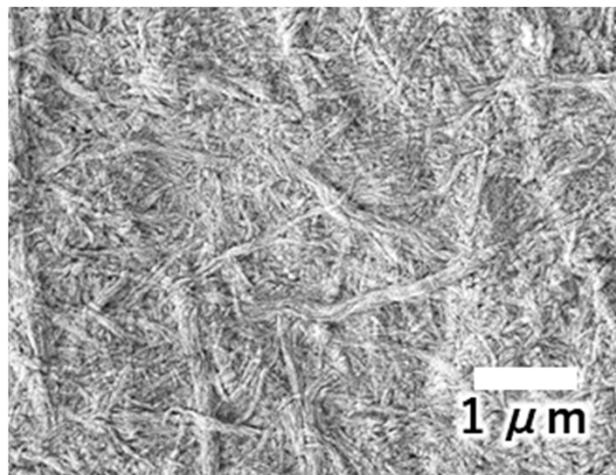
- ① 消化管内での胆汁酸をはじめとした脂質成分を吸着排泄することにより、肝機能を改善
- ② 腸内細菌叢の安定化に寄与
- ③ 血中のコレステロールの減少のみならず、酸化ストレスも抑制
- ④ 肝組織への脂肪の沈着や線維化を抑制すると同時に炎症性サイトカインを抑制



非アルコール性脂肪肝炎モデルラットへのキトサンNF投与はプレバイオティクス効果をはじめ、複合的な効果によりNASHの進行を抑えることが示唆された。

フィブロインナノファイバーの バイオマテリアルへの展開

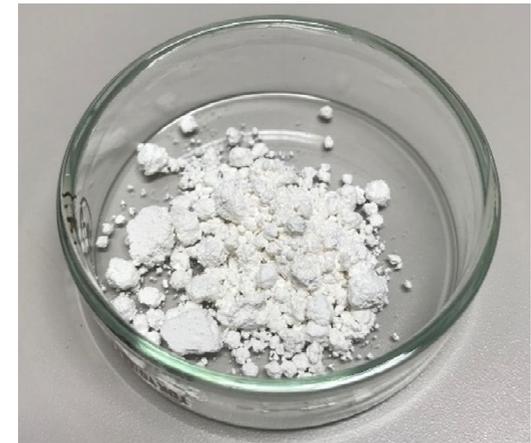
京都工芸繊維大学
岡久陽子



シルクフィブロイン

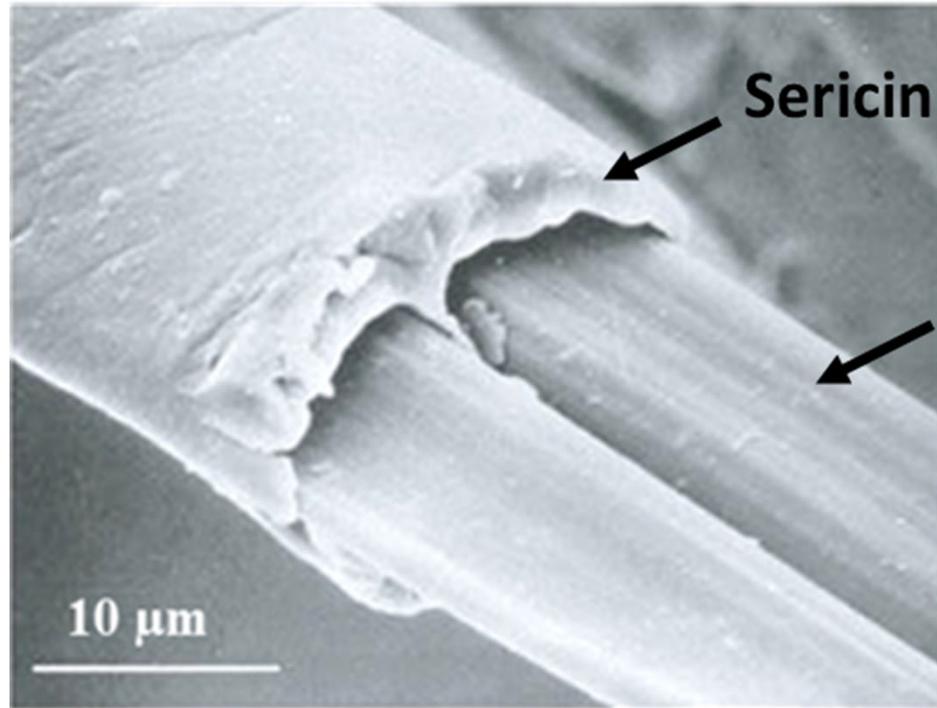


Fibrous protein produced by silkworm.
- Mulberry silkworm *Bombyx mori*



Textile
Cosmetics
Biomedical materials...

フィブロインの構造



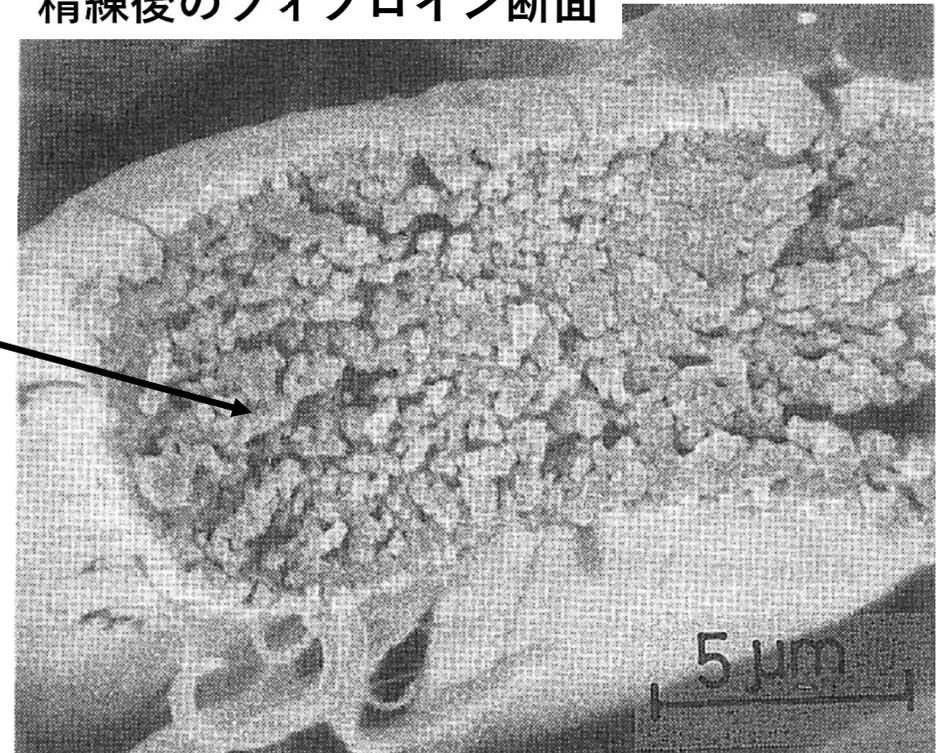
Huang et al., Chem. Soc. Rev., 2018, 47, 6486

繊維状の結晶性タンパク質であるフィブロインは、膠状タンパク質のセリシンに取り囲まれている。

Fibroin

~70% fibroin and ~30% sericin

精練後のフィブロイン断面



Microfibril (d=15–30 nm)

一本のフィブロインは直径30nm程度のナノファイバー（マイクロフィブリル）が束になっている。

Kawahara Y. et al., SEN'I GAKKAISHI 56(9), 2000

医用生体材料としてのフィブロイン

- ✓ 高い機械的特性
- ✓ 生体適合性
- ✓ 環境安定性
- ✓ 生分解性…



Mechanical properties of biodegradable polymeric materials

Source of biomaterial	Modulus (Gpa)	Ultimate Tensile Strength (MPa)	Strain (%)
<i>B. mori</i> silk (with sericin)	5-12	500	19
<i>B. mori</i> silk (without sericin)	15-17	610-690	4-16
<i>N. clavipes</i> silk	11-13	875-972	17-18
Collagen	0.0018-0.046	0.9-7.4	24-68
Cross-linked collagen	0.4-0.8	47-72	12-16

医用生体材料としてのフィブロイン

Cell and tissue applications of silk fibroin scaffolds

Application	Morphologic form
Wound dressings	Film, Sponge
Bone tissue engineering	Sponge, Film, Hydrogel, Non-woven
Cartilage tissue engineering	Porous sponge, Hydrogel
Ligament tissue engineering	Fibers
Tendon tissue engineering	Fibers
Hepatic tissue engineering	Film
Connective tissue	Non-woven mats
Endothelial and blood vessel	Non-woven mats
Antithrombogenesis	Film

C. Vepari and D. Kaplan, Prog. Polym. Sci. 32, 991-1007, 2007

様々な形状へ変化させるプロセッシング技術が必要

フィブロインナノファイバー(FNF)

セリシン除去済の
家蚕繭



ミキサーによる
膨潤・分散

- ①LiBr溶液で溶解
- ②透析

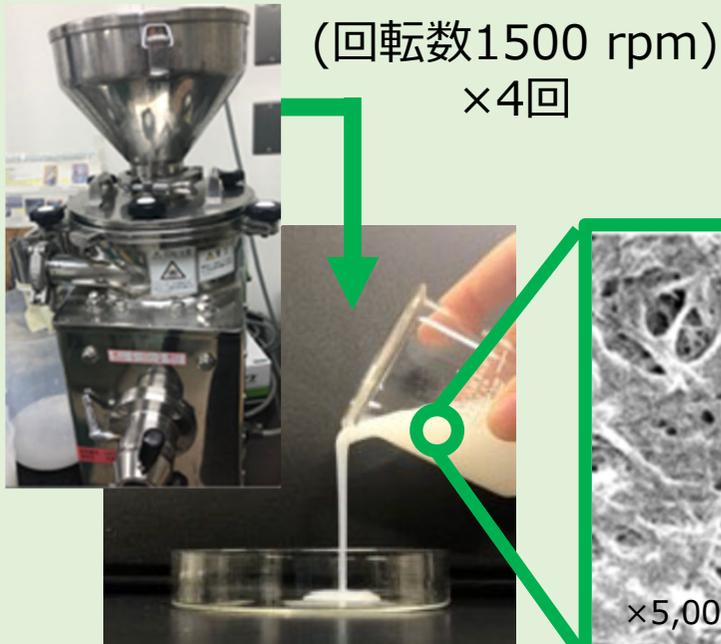
再生フィブロイン溶液

×結晶構造が維持できない
→ 強度・耐熱性の低下

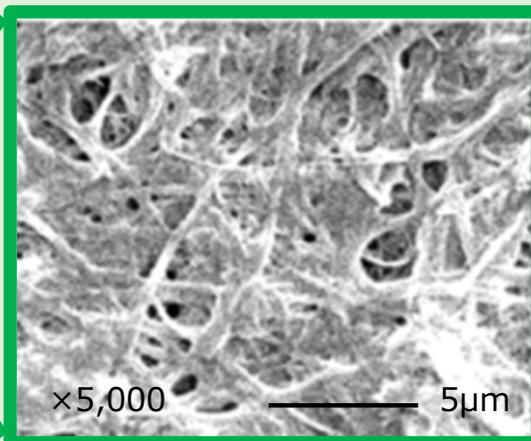
グラインダー処理：

FNF分散液

FNF: Fibroin NanoFiber



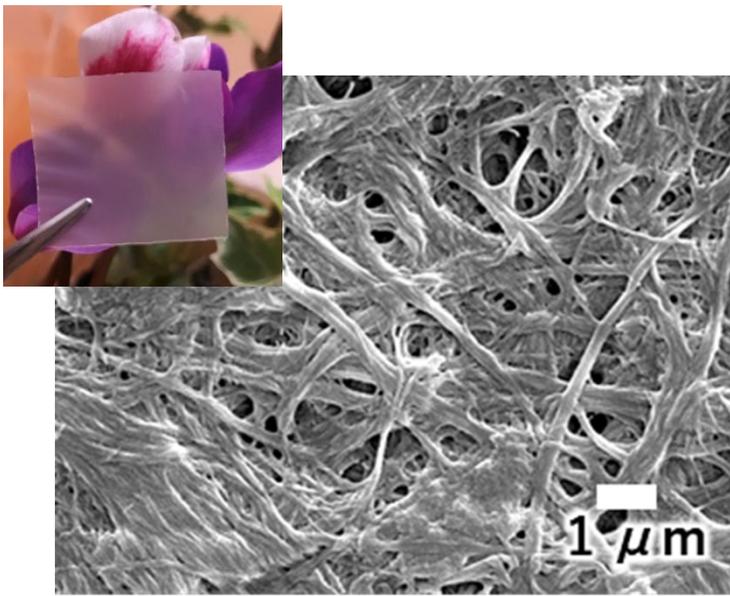
◎結晶構造を天然のまま維持
→ **高弾性化されたタンパク質素材**



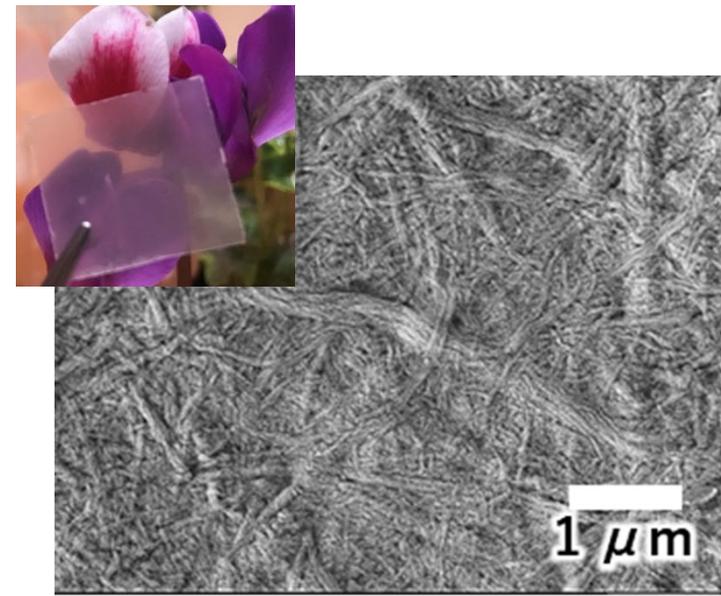
単体での利用

繊維補強材

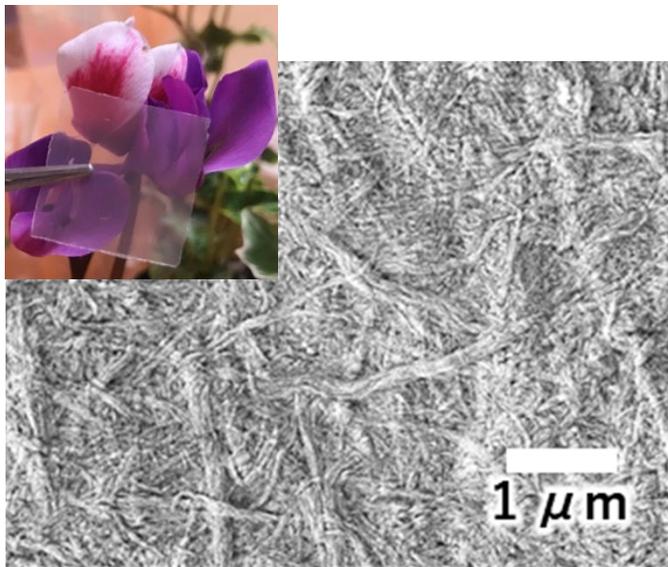
Fig.1 FNF繊維観察(提供:ながすな繭(株))



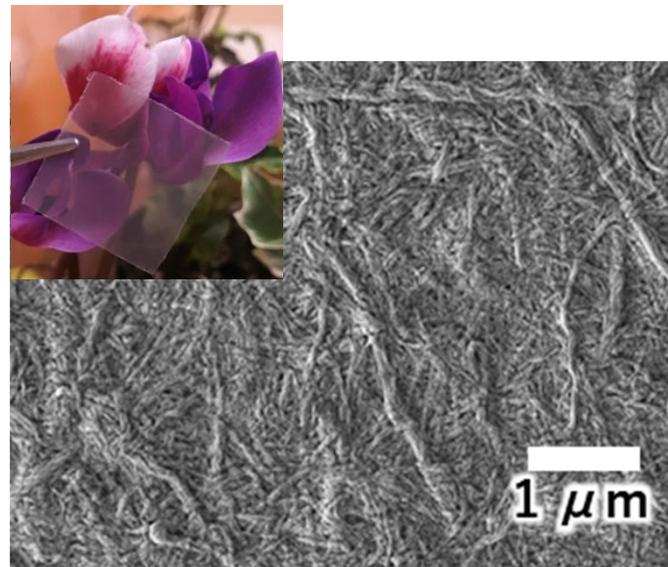
グラインダー処理 4回



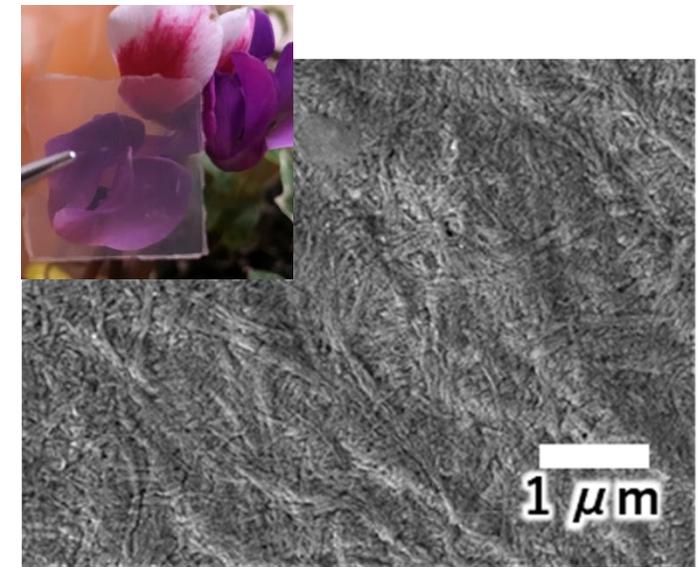
**グラインダー処理 4回+
対向噴流衝突 1回**



**グラインダー処理 4回+
対向噴流衝突 9回**



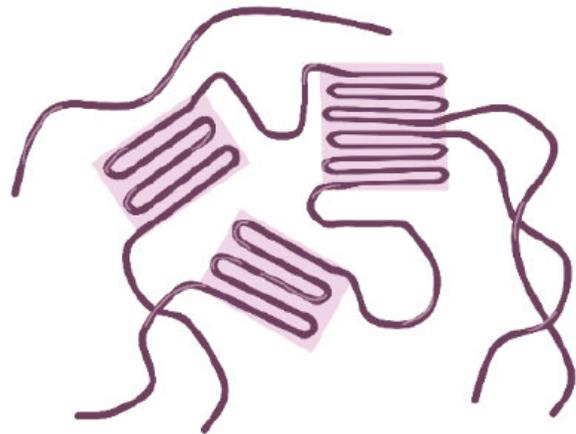
**グラインダー処理 4回+
対向噴流衝突 15回**



**グラインダー処理 4回+
対向噴流衝突 30回**

医療用材料への展開を目指して..

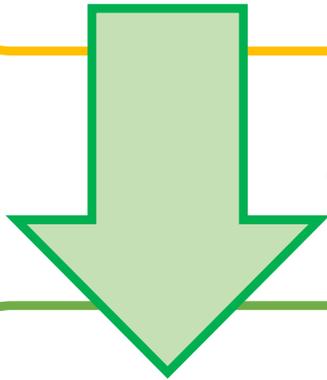
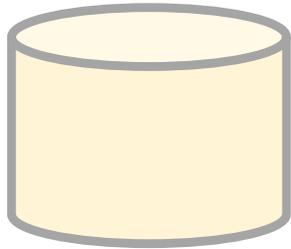
補強用材料としての フィブロインナノファイバー



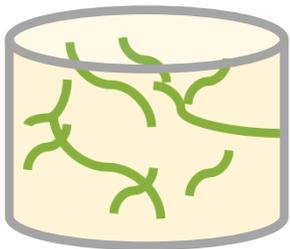
生体適合性	高
生分解性	遅
機械的強度	高

— キトサンゲルの補強 —

キトサンゲル



繊維補強



- 材料自体に創傷被覆材としての効果がある
- 細胞マトリックスを部分的に模倣
- ×一般的には有毒な化学架橋材を使用
ex. グルタルアルデヒド
- ×物理架橋では凝集体として得られるため、
構造の制御が難しい

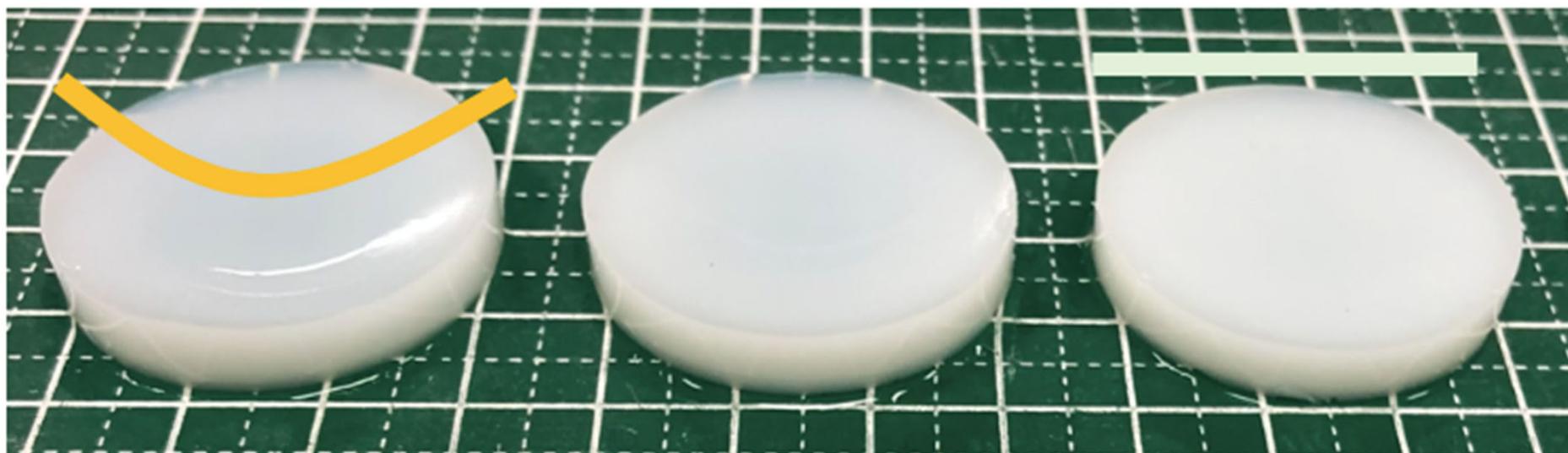
- + フィブロインのナノファイバー (FNF)
- フィブロイン自体の生体適合性+水分散液
→ 医療用材料向き
- キトサンの繊維補強材としての効果がある

複合ゲルの作成

FNFO

FNFO.2

FNFO.4



湾曲

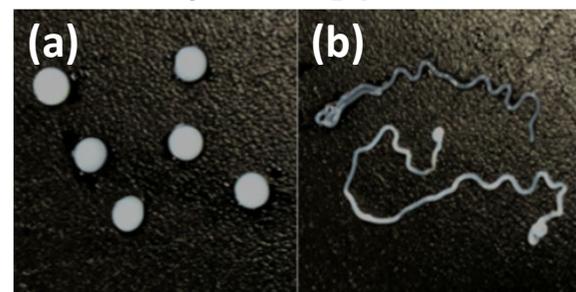


平坦

ゲル作成時の形態安定性が向上

- ・・・ FNFが均一分散、CS中で増粘材の働きNaOHが拡散する速度が制御された？

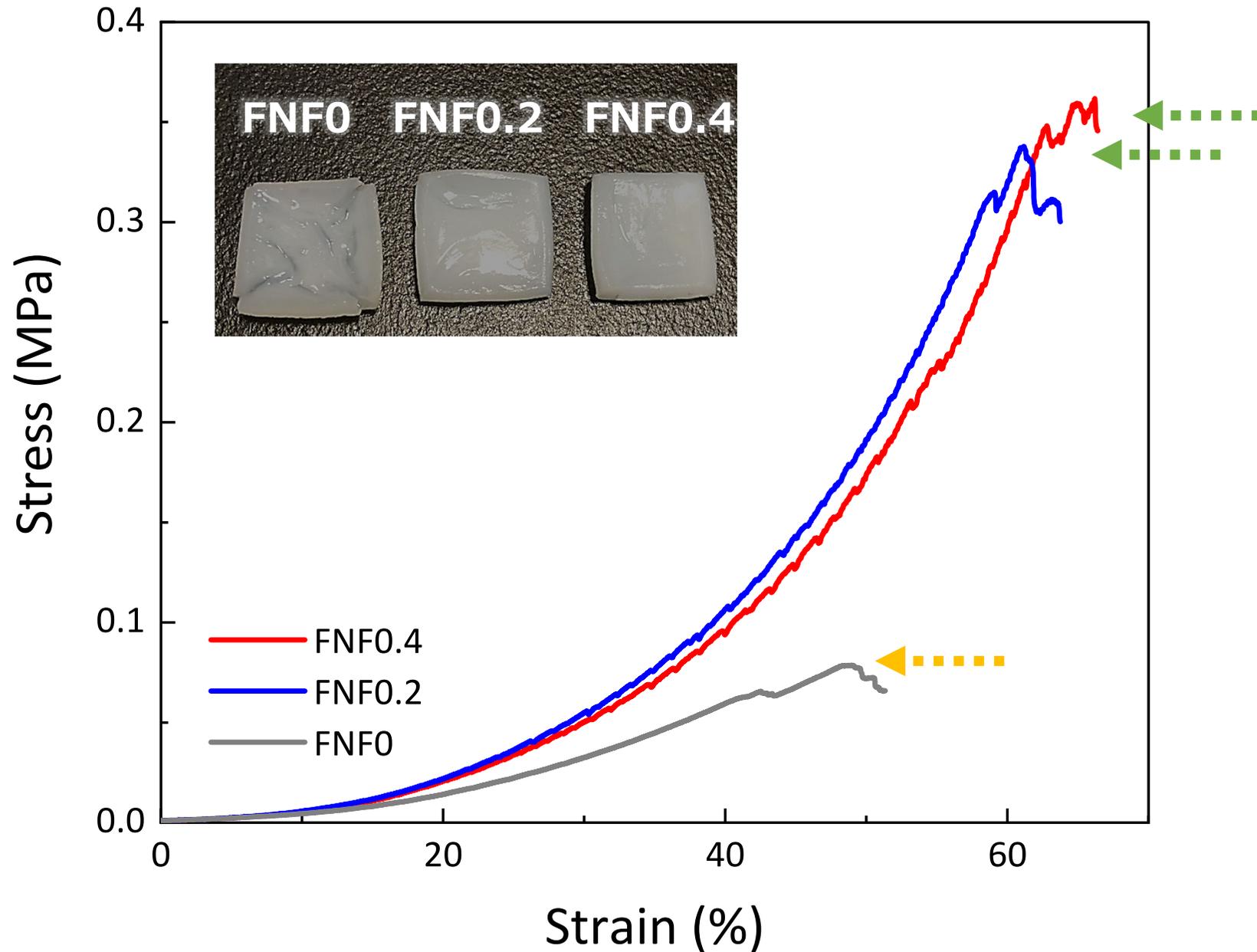
✓様々な形状のゲルを作成可能 (FNFO.2)



圧縮試験

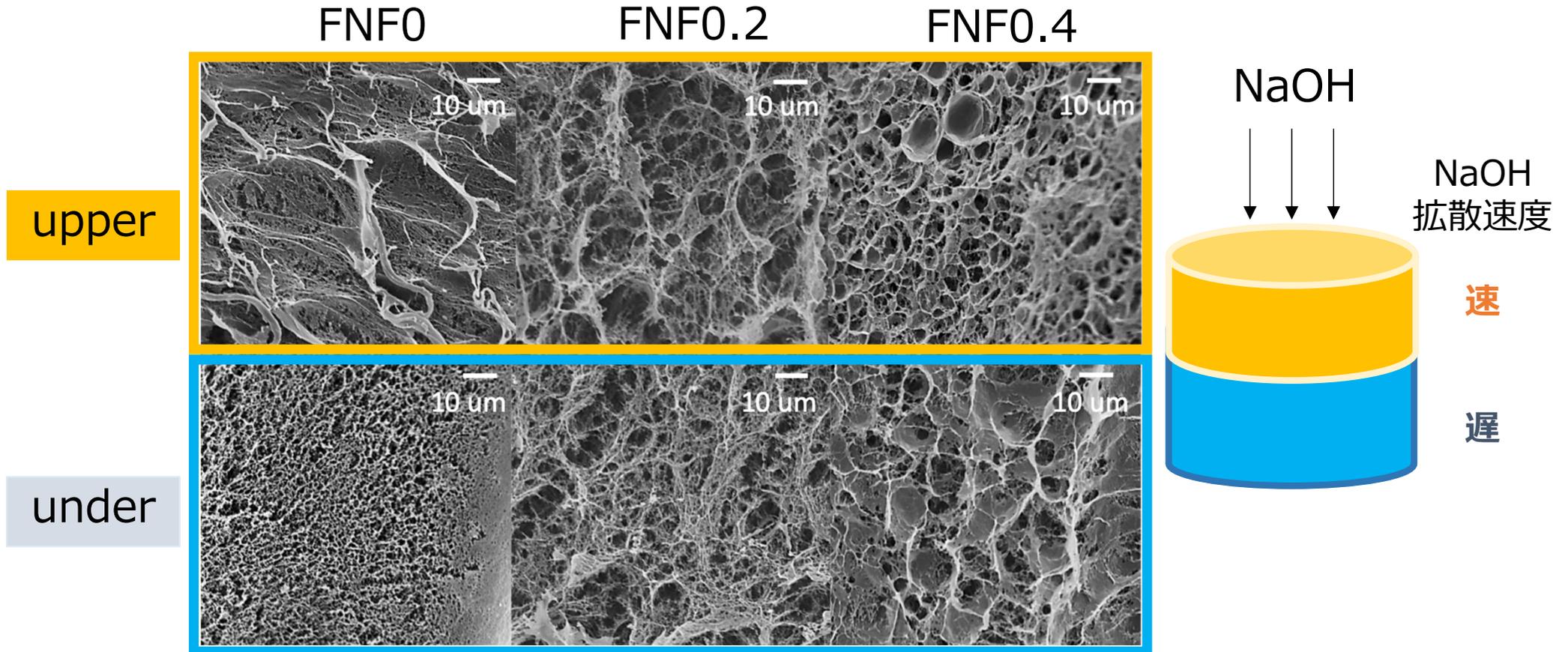
サンプルサイズ：1 cm×1 cm 圧縮速度 0.05 mm/s, 40N

力学的強度の向上



SEM観察

液体窒素で凍結後、凍結乾燥, Au蒸着(7 mA, 180 s)



内部構造を均一化、ポアサイズを広げた

まとめ

キトサン

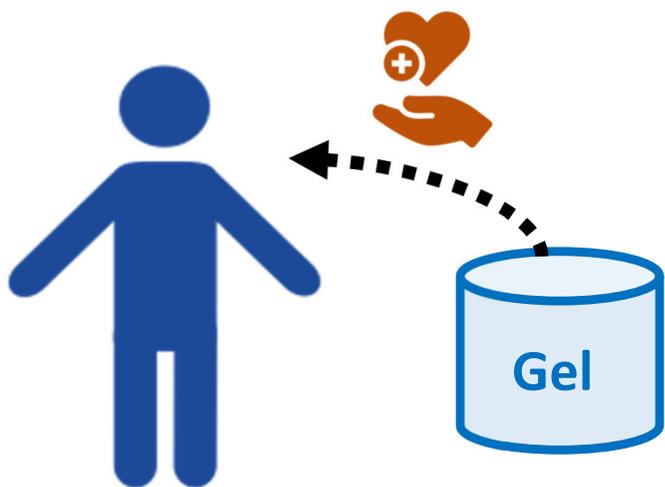
✓ 架橋材を用いることなく簡易にゲル化

特性・構造の制御

+ FNF

✓ ゲル作成時の形態安定性の向上
✓ 力学的特性の向上
✓ ゲル構造の制御

医療用ゲル
としての
実用性up

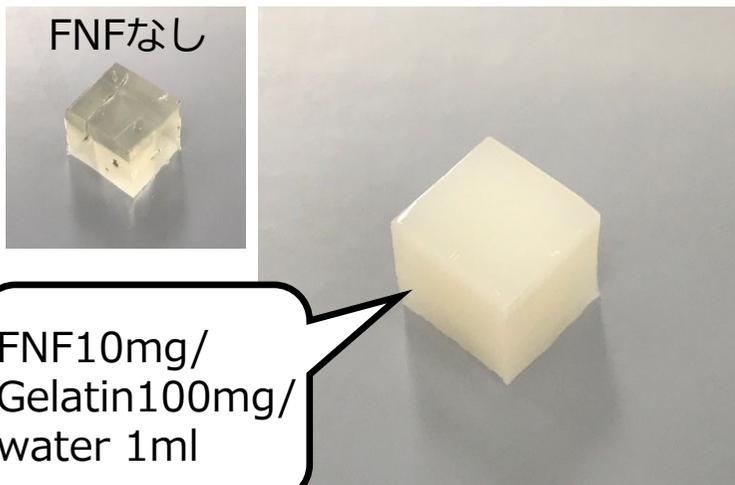


- ◆ 創傷被覆材
湿潤環境を保持し、治癒過程を促進
- ◆ 細胞足場材
細胞外基質を模倣した構造で細胞増殖
- ◆ DDS
薬剤を含ませ徐放させる

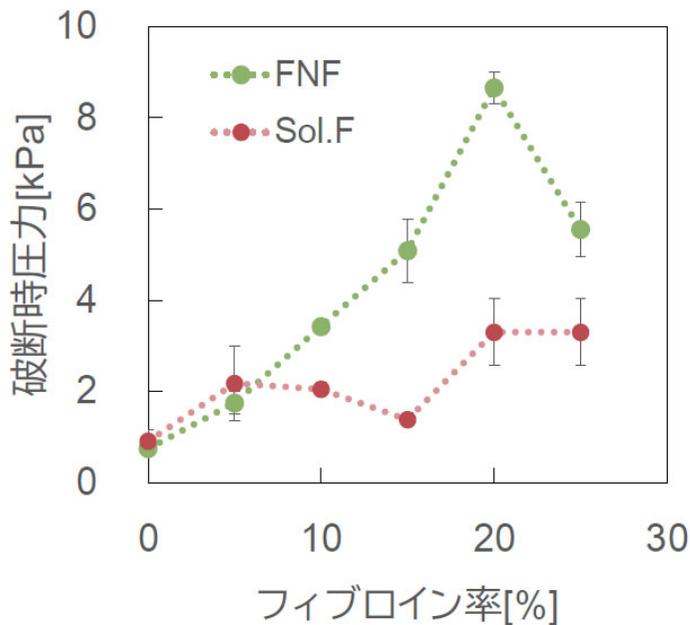
繊維補強



FNF/ゼラチン複合ゲル



FNF10mg/
Gelatin100mg/
water 1ml

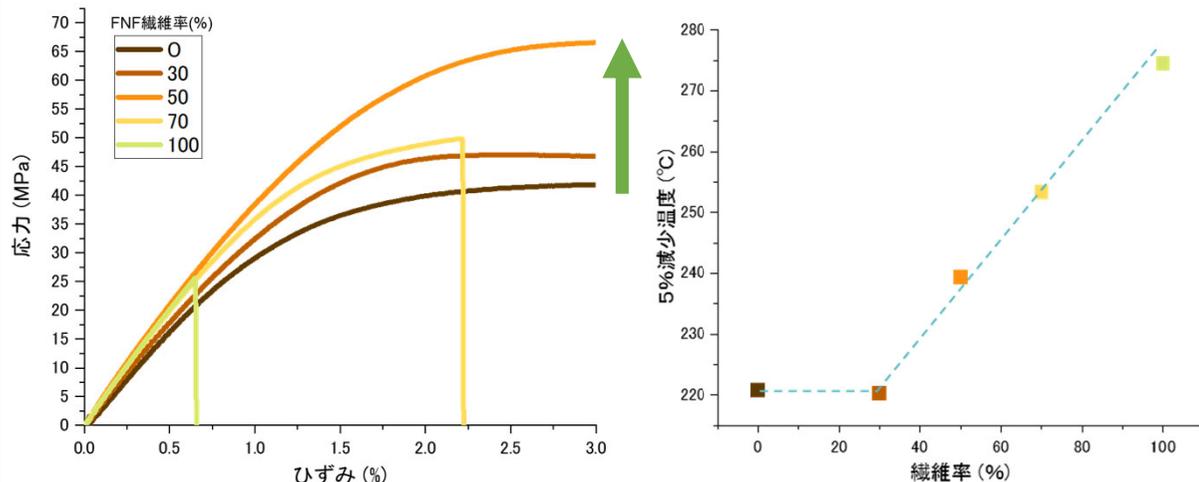


FNF添加により、圧縮弾性率が向上
高結晶性FNF：分解時間の制御も？

柴田真歩氏 提供

多糖・タンパク質複合材料

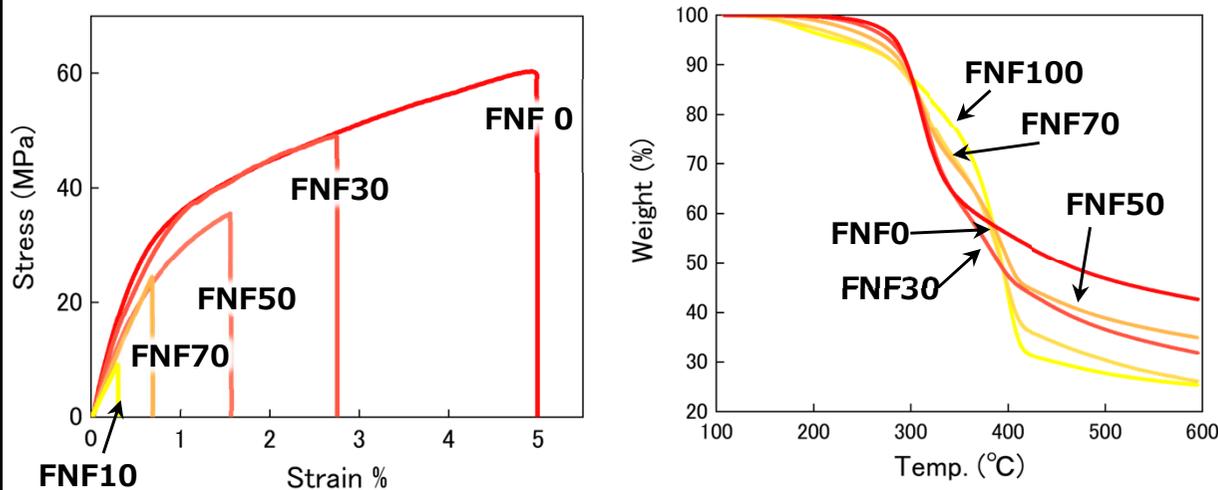
FNF/キトサンとの複合膜



FNF繊維率が増加すると、弾性率・耐熱性が向上

安永悠乃氏 提供

FNF/キチンナノファイバー複合膜



水懸濁液の分散性：良好

キチンナノファイバーとの複合化でFNFの脆性が改善

藤田渉平氏 提供

木材を料理する

秋田県立大学木材高度加工研究所
足立 幸司



研究背景：木材の加工と利用

専門分野

成形技術

- ・ 曲げ木
- ・ 圧密
- ・ 曲面成形
- ・ NC加工

接着技術

- ・ 新規接着剤
- ・ 塗布技術

機能化技術

- ・ 寸法安定化
- ・ 難燃
- ・ 着色

実践分野

伝統工芸



曲げわっぱ適材の非破壊選別技術



酒粕含浸木地を用いた漆器

食文化



秋田スギの醸造用木桶の復興

家具



局所曲げ木の家具



地域産広葉樹材を活かした家具

輸送機械



CNFの自動車用部材への活用



3D単板+インサート成形部材

生物資源のフル活用による循環型社会づくり



林産資源 農業資源 昆虫資源

畜産資源 水産資源

食料 特用林産物 野菜,果物 食肉 魚介 昆虫

住居・生活空間材料

木材・木質材料 リグニン キチン

衣料 植物繊維 動物繊維 皮革

+その他,各種機能性成分

燃料

生物資源のフル活用による循環型社会づくり

林産資源 農業資源 畜産資源 水産資源 昆虫資源



資源 × 加工技術 × 使途
新しい組合せのアプローチ

各々発達した
加工技術

食材加工

木材加工

紙加工

繊維加工

皮革加工

等々

食料

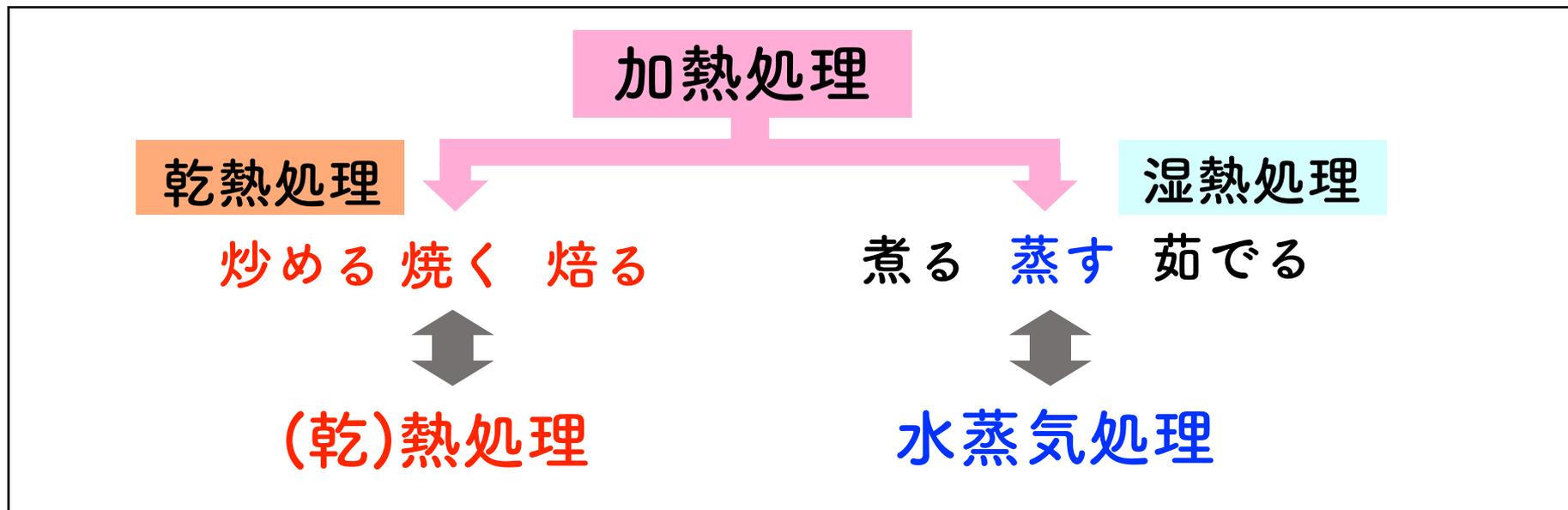
住居・生活空間材料

衣料

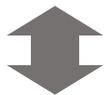
燃料

医療福祉材料
工芸材料
術用具
輸送機材料
(モノと情報)

木材加工と食材加工(調理)の共通例

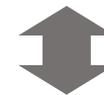


マット系木質パネル



粉もの

薬液含浸・改質処理



漬物

木材加工→生物材料加工の類型化・特徴づけへのヒント

漆器の高耐久化～木材×酒粕×漬ける～

秋田県大 足立幸司

秋田県漆器工業協同組合



現状：木地＋漆塗りは食洗機の対応難
→木地の乾燥進行による異形収縮大

目的：安全安心な木材の寸法安定化



糖衣

バルキング

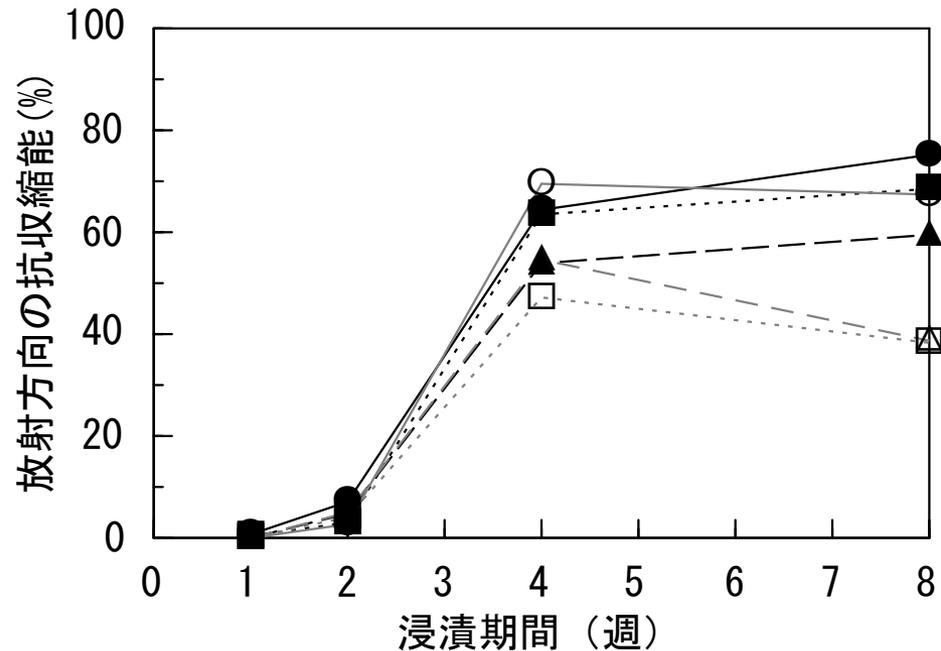


図 粕漬木材の放射方向の抗収縮能

○, □, △は純米酒, ●, ■, ▲は貴醸酒 (酒粕提供：新政酒造)

クマとの共存 ～木材×唐辛子×調味～

秋田県大 野田龍
(株)ウッディさんない



現状：人の生活空間とクマの生息域
の境界線の曖昧化

目的：人身・農作物の被害抑制と
木製構造物の損傷抑制



木材のトウガラシ調味

調味木栓の打ち込み

飼育個体(動物園)での実験

野生個体での実験

結果：塗料(クレオソート)や米ぬか等を好み、辛い物は好まない

成果：こすりつけやかじる行動の抑制による行動範囲の限定化

まとめ：木材を料理する

大量生産・広域流通の時代

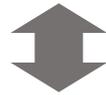
→ものづくりが個人から企業となり、
人々が日々のもものづくりから遠ざかった時代



生産と流通の改革の時代

→個人・地域内・国内・国際の生産と流通のベストミックス

ものづくり = 生産活動 + 人の考えや振る舞い活動



料理 = 食材調理 + 原材料や受け手の状態を配慮

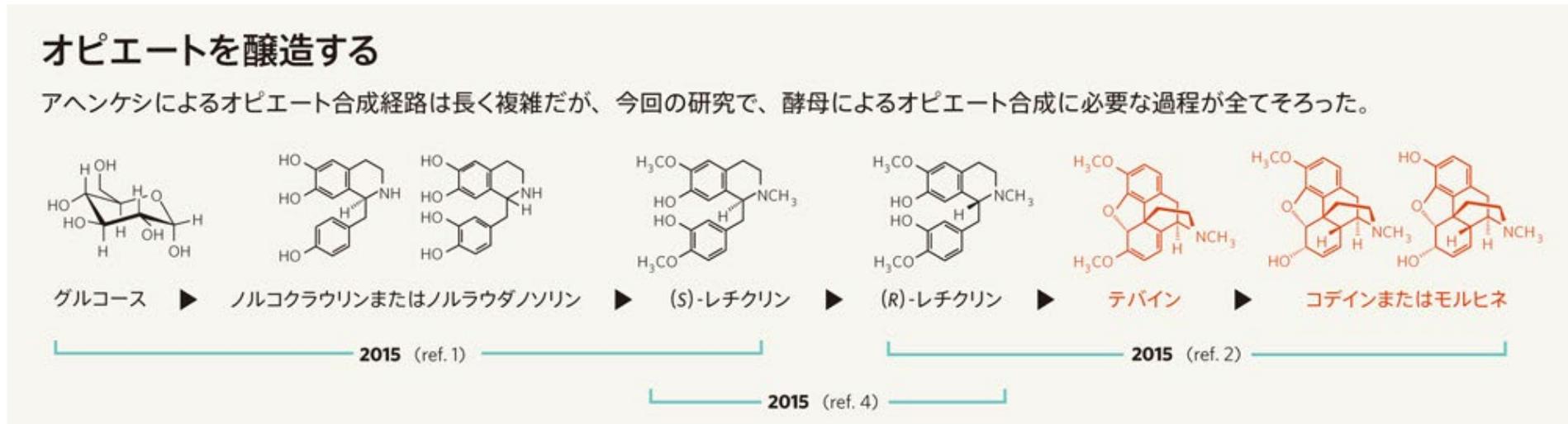
木材加工 + 豊かな暮らしへの貢献 → 木材を料理する

セルロースの 合成生物学への挑戦

今井友也
京都大学生存圏研究所

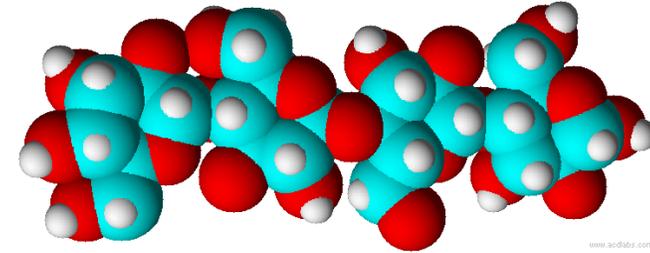
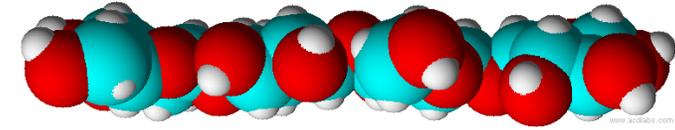
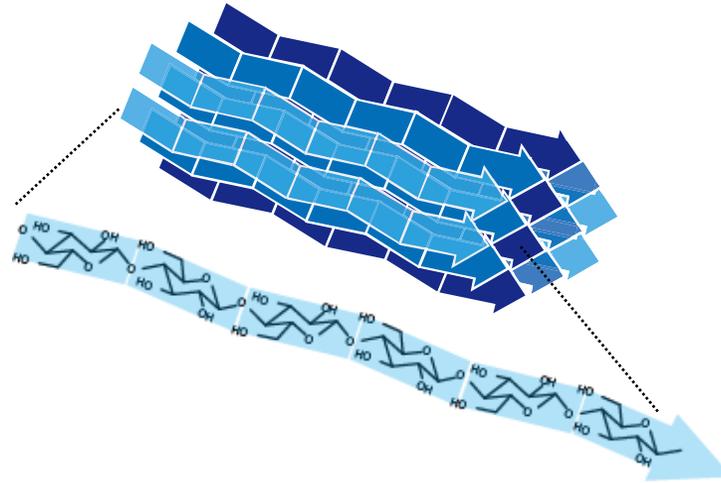
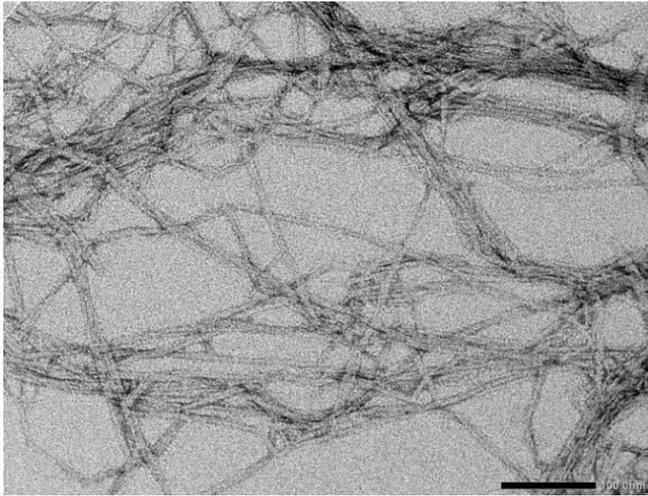
合成生物学とは？

- 「設計により新しい生命システムを作り出すこと」
(合成生物学 ジェイミー・A・デイヴィス 藤原慶監訳, 徳永美恵訳)



天然セルロース

- 重合度100以上（由来による）
- 繊維形態（大きさは由来による）

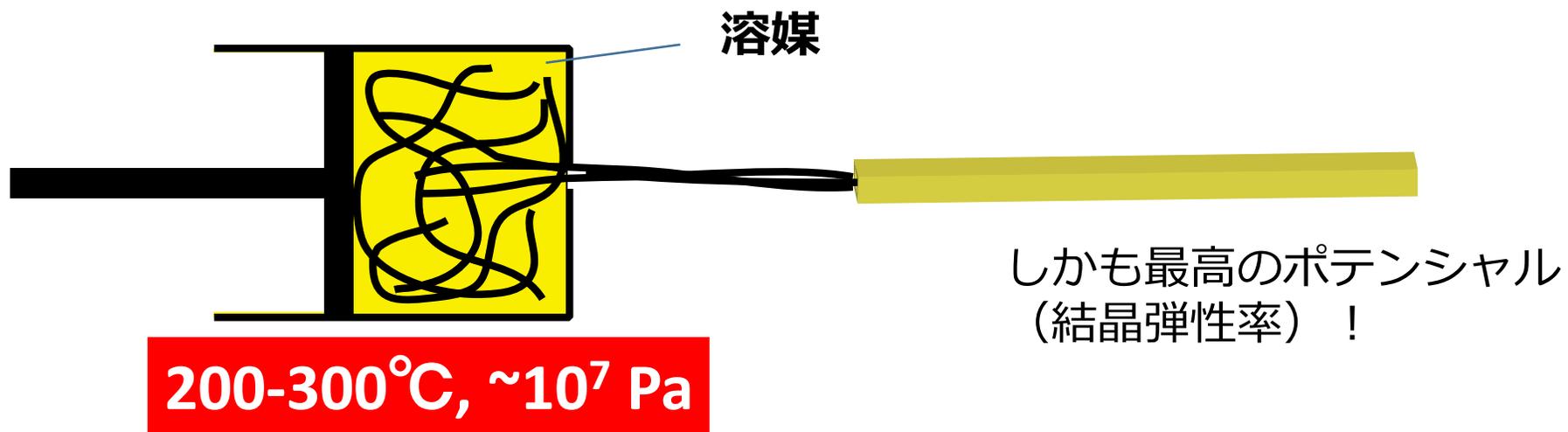
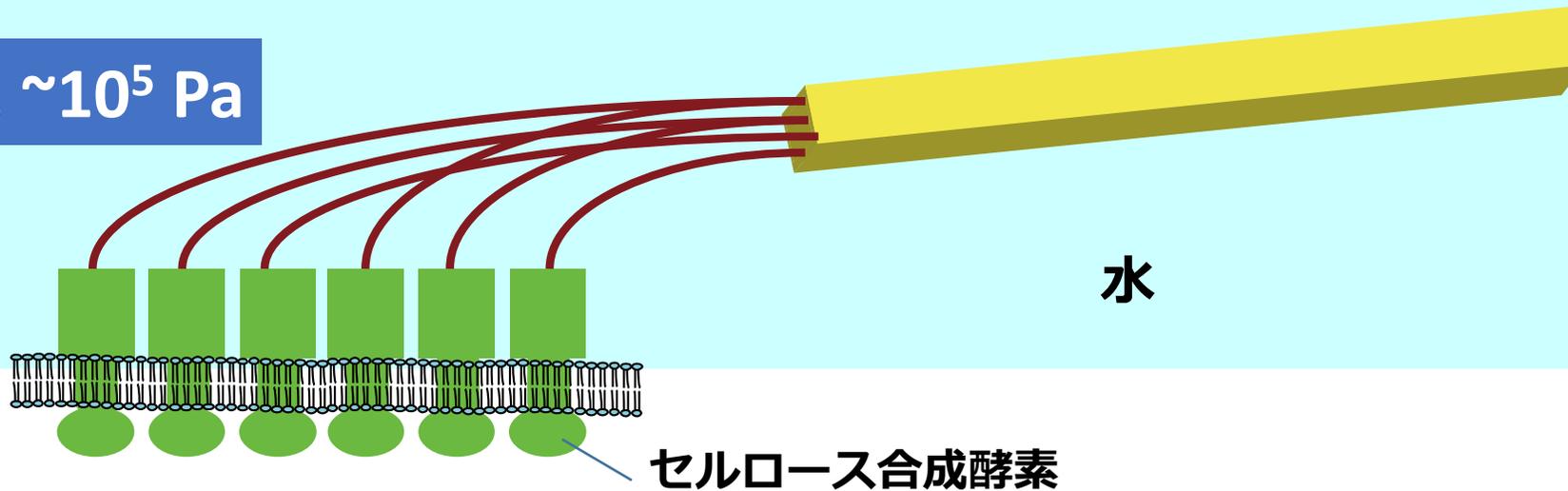


- 直線性の高いコンフォメーション
- 扁平な形態

- 天然セルロースはセルロースI型結晶（ α と β の亜型あり，存在比は由来による）
- 酵素により作られる

結晶多形	結晶弾性率 (GPa)
I	138
II	88
III _I	87
III _{II}	75
IV _{II}	58

15-35°C, ~10⁵ Pa



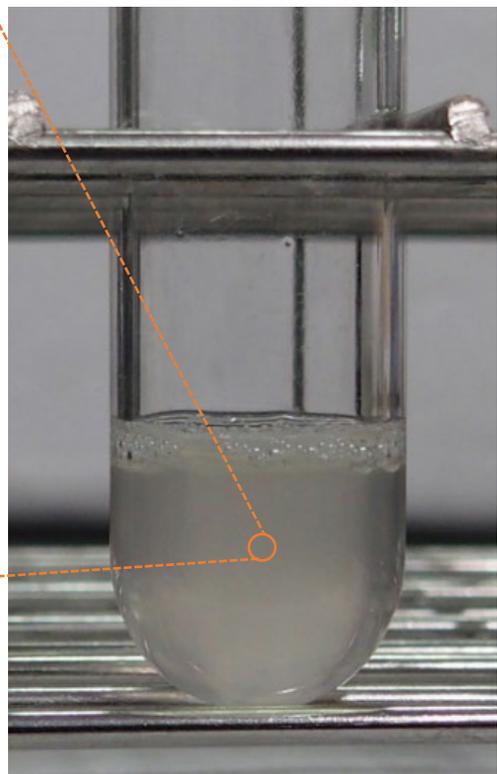
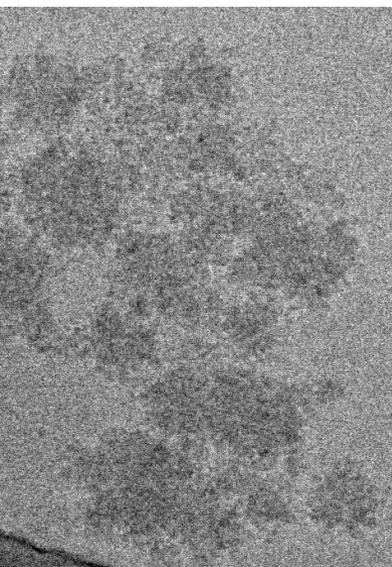
セルロースの生合成 = 常温常圧における高分子制御

セルロースの高次構造をデザインする

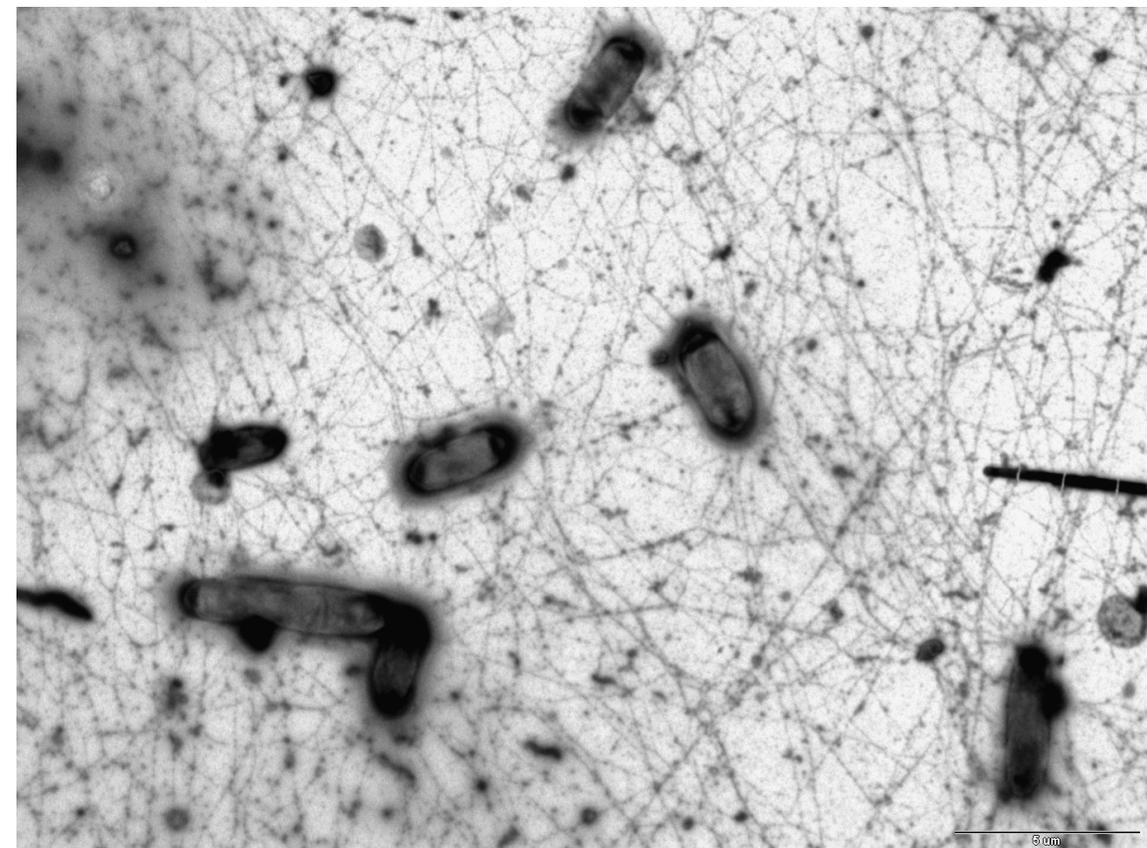
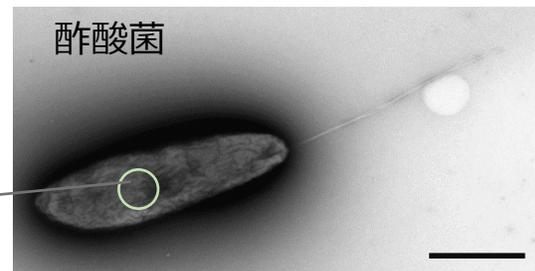
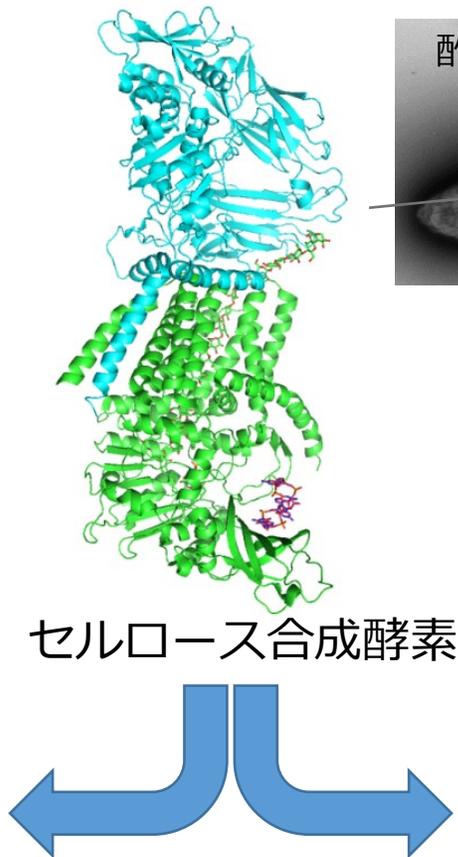
酵素タンパク質を使う→一次構造は完ぺきに合成可能

- セルロース合成酵素
- セロデキストリンホスホリラーゼ

セルロース合成酵素活性の再構成

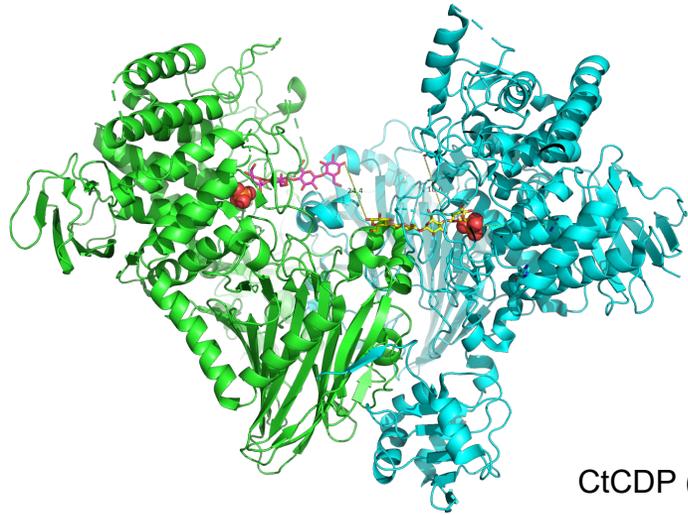


(1) 試験管内系

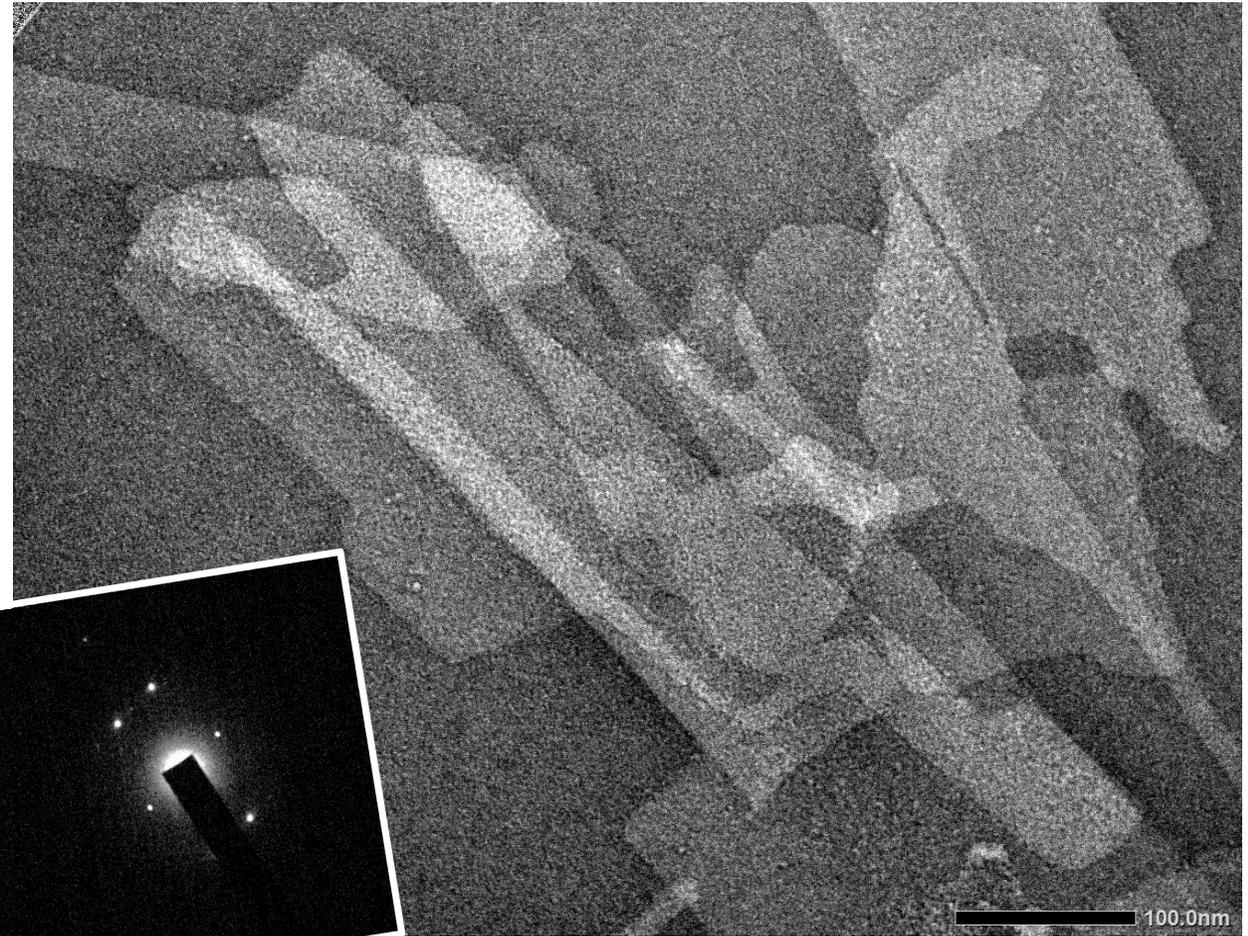


(2) 生細胞系 (大腸菌系)

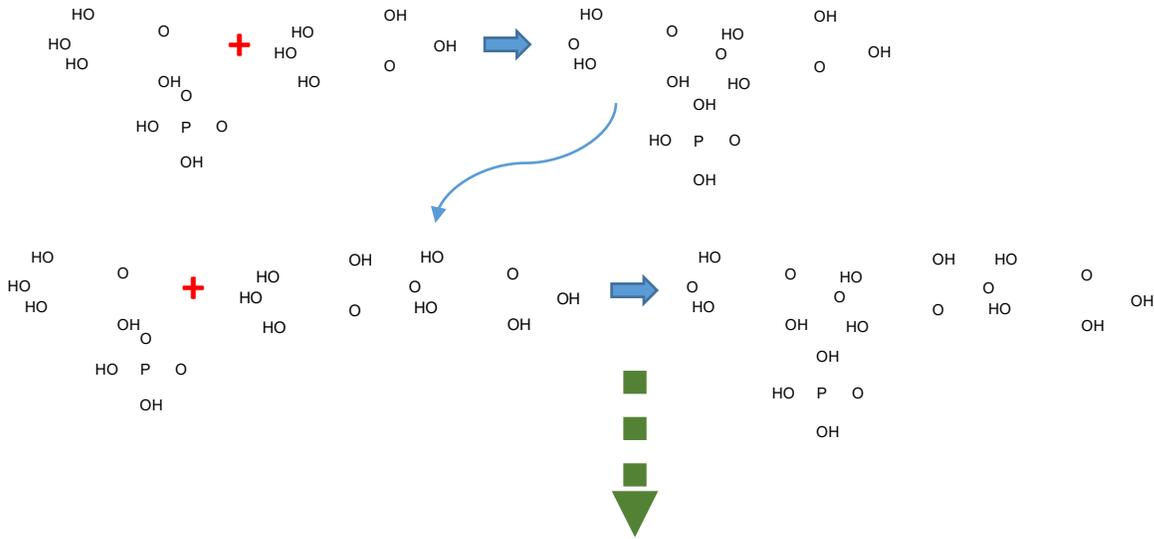
セロデキストリンホスホリラーゼ (CDP) による合成



CtCDP (PDB ID: 5nz8)



CDPによる合成セルロース



十量体程度まで

合成できるかな？

- mmサイズの単結晶セルロース
- 一本鎖のセルロース
- 表面改質したセルロース
- 結晶構造・形態の操作
- 分子量の制御

- サブナノセルロース

巨大単結晶

テフロン並みの撥水性，極扁平形態など

第464回生存圏シンポジウム

バイオナノマテリアルシンポジウム2021

—アカデミアからの発信—

生態系材料學のスゝメ

九州大学 北岡 卓也



九州大学



- 地球の気温上昇を、産業革命以前と比べて**1.5°C以内**に抑制(既に1.1°C上昇)
- 炭素排出量を**2050年までにネットゼロ**を目指す
- 2030年までの期間「勝負の10年」(岸田総理)
(炭素排出量を2010年比で約45%削減)

セルロースナノファイバー(CNF)

- 1兆8,000億トン賦存(石油埋蔵量1,500億トン)
- 年間2,000億トン再生産(カーボンニュートラル)
- 既存素材や石油製品を凌駕するマテリアル特性
- 持続的発展可能な循環型社会構築の切り札!

低炭素



脱炭素



カーボンネガティブ
(ネガティブエミッション)

石油製品代替の現実と課題



九州大学



日本で2018年に使用された原油約4億トンのうち、

- 火力発電所・自動車が燃焼（即CO₂発生）92.4%
- 石油化学基礎製品（エチレン等）の使用量 7.6%
- そのうち、**プラスチックの生産に使われた量 2.7%**

（石油化学工業協会より）

1,000万トン

焼却（即CO₂発生）

自然界へ流出・環境汚染

マイクロプラスチック問題



石油製品代替の現実と課題



九州大学



リニアエコノミー

木質製品

樹木
(伐期40~50年)

木材・木質材料

住宅・土木用材
(40~50年使用)

焼却処分または
自然界で生分解



石油製品

原油
(数億年)

プラスチック

プラスチック製品
(1~数年使用)

焼却処分または
環境蓄積 (数万年)

木質材料の完全勝利

石油製品代替の現実と課題



九州大学



リサイクルエコノミー

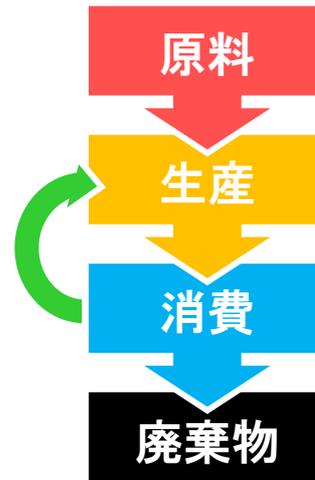
紙製品

短伐期ユーカリ植林
(伐期6~8年)

紙・古紙67.2%
(4~5回使用, R100可能)

紙製品・衛生紙
(1~数年使用)

焼却処分または
自然界で生分解



石油製品

原油
(数億年)

プラスチック (例: PET 85.8%)
PETのbottle-to-bottleは12.5%

プラスチック製品
(1~数年使用)

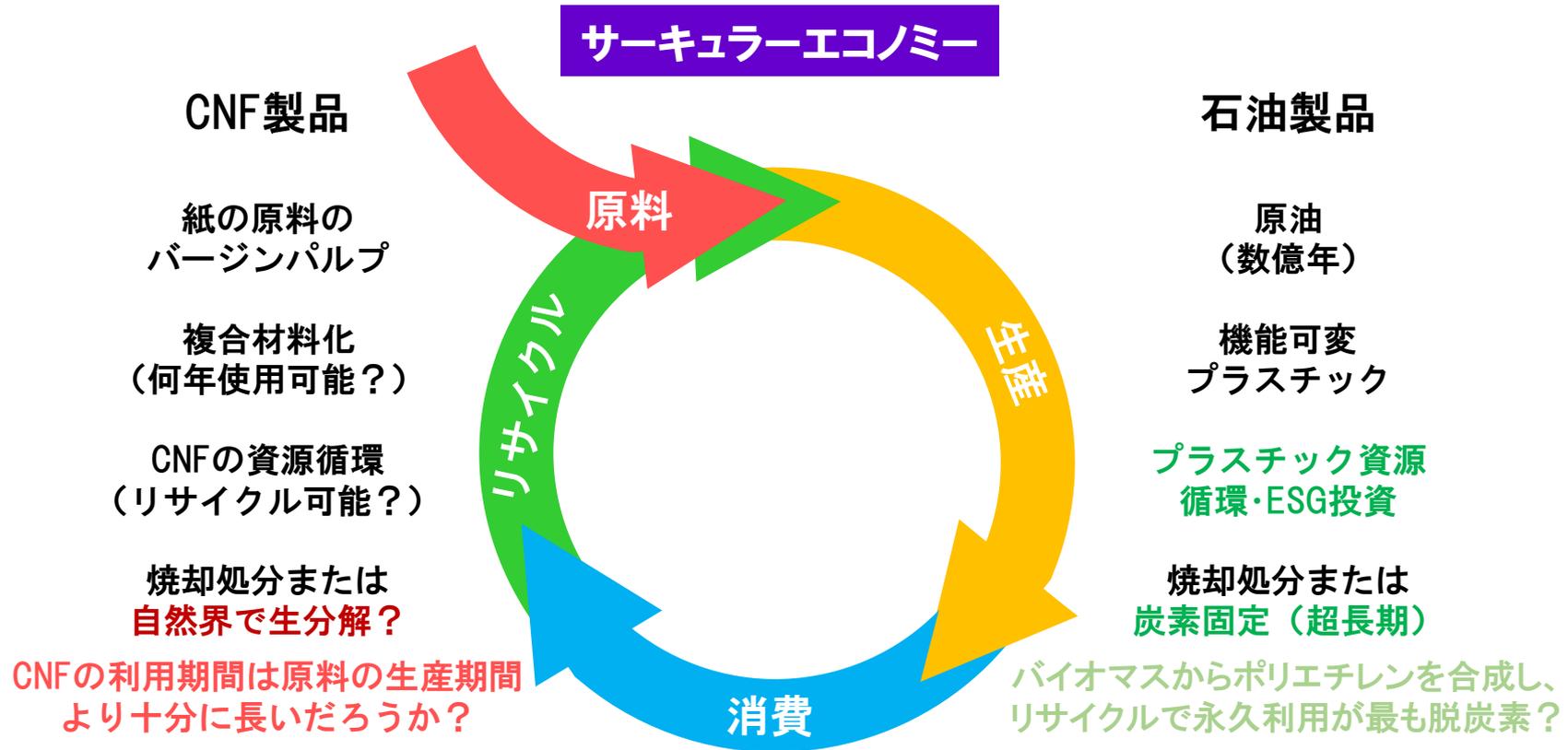
焼却処分または
環境蓄積 (数万年)

紙にまだまだ優位性あり

石油製品代替の現実と課題



九州大学

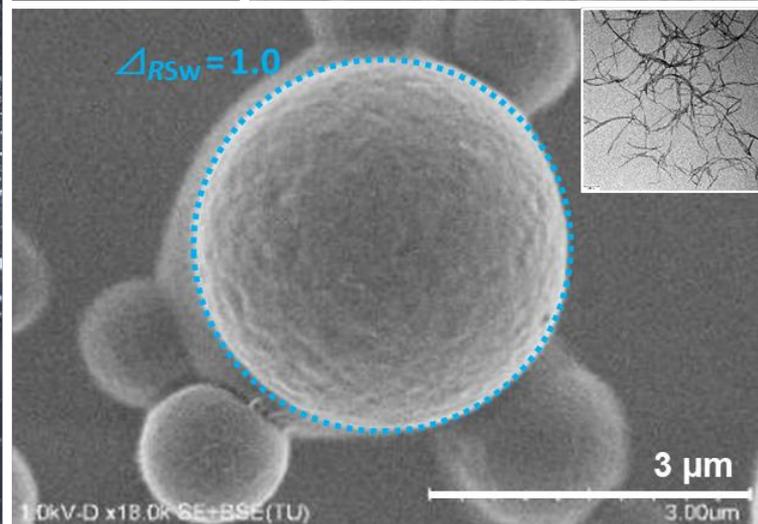
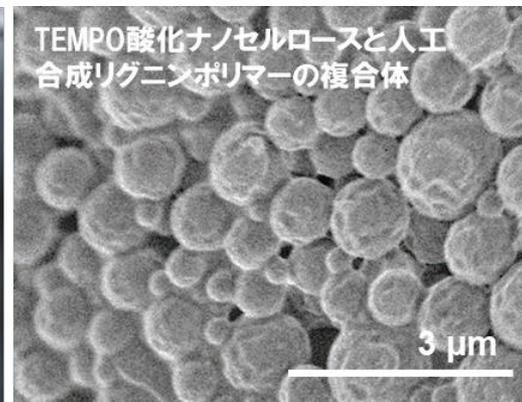


CNFで脱炭素推進のストーリーは？

ナノセルロースの界面触媒反応による木質模倣微粒子の創出



TEMPO酸化ナノセルロースと人工合成リグニンポリマーの複合体

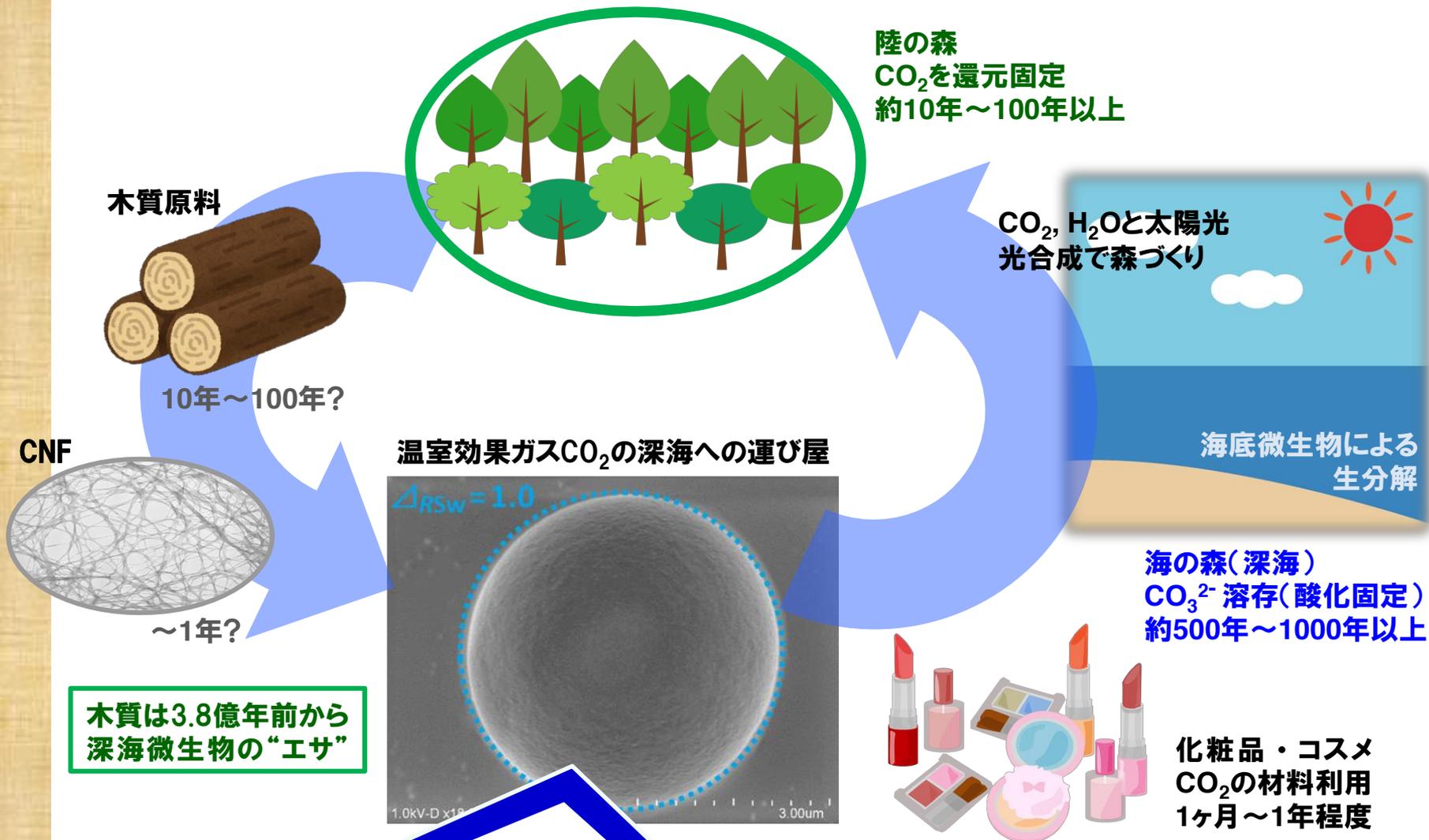


化粧品用途微粒子(回収不可能な一次マイクロプラスチック)を木質からつくる

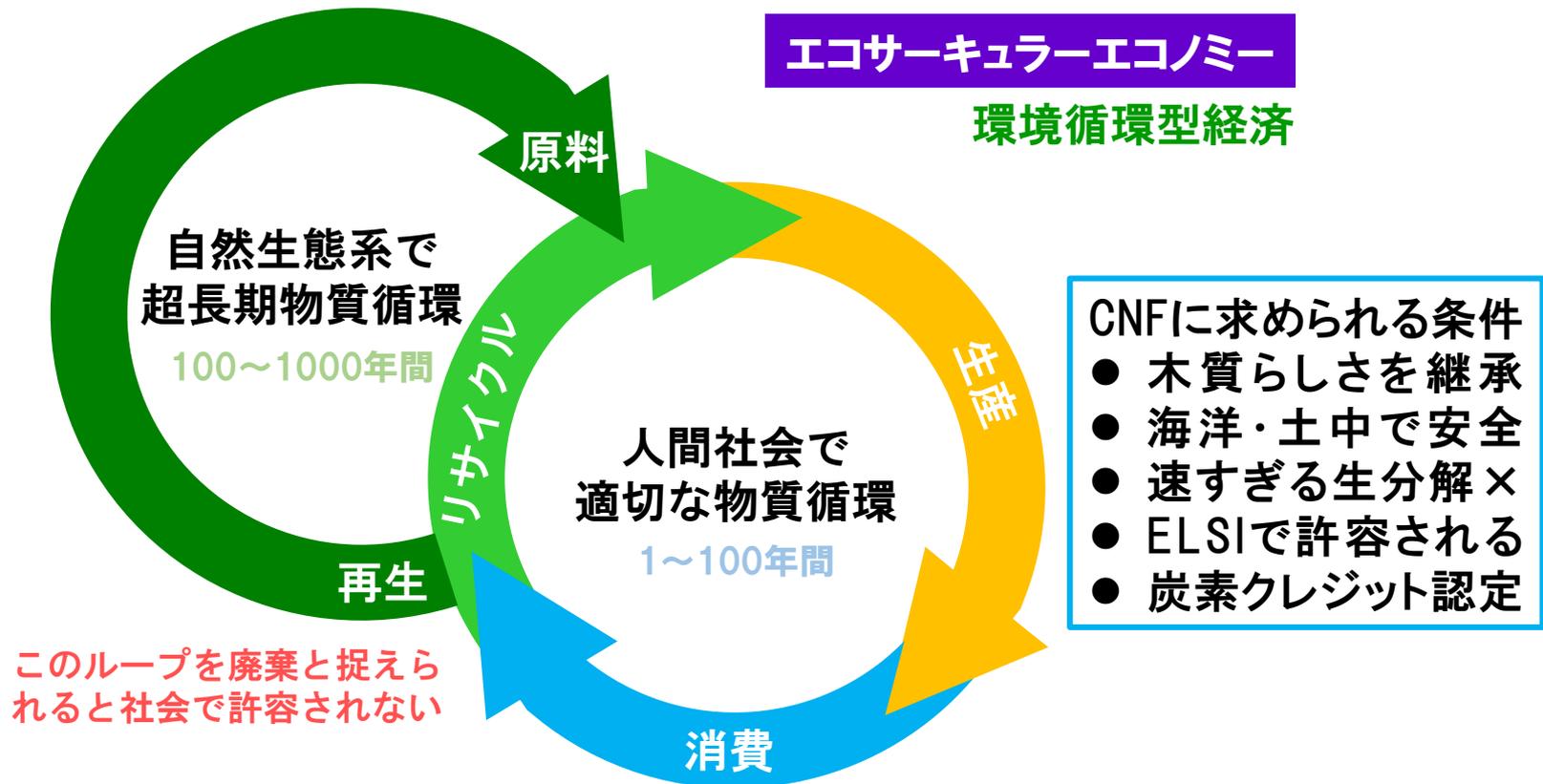
生態系材料学の構想



九州大学



海底で生分解する「ナノセルロース真球微粒子」で海の森を創出



**CNF原料の生産期間を超える材料利用・
環境固定でカーボンネガティブを達成！**

生態系材料學のス、メ

五十年後、百年後の地球生存圏の在るべき姿を考えるに、大気圏・陸圏・海洋圏の全てでマテリアルもエネルギーも循環させる必要があるろう。その時代においては、人間の営みによつて生み出されるモノも、生態系で循環できなければならぬ。

そもそも生態系(Ecosystems)は、自然界における生物(ヒトを含む)と、それを取り巻く環境が相互作用しながら存続する「生産・消費・分解による大循環」を指す。そこに、人類起源の物質が入り込んでも全体のバランスを崩さない、あるいはより良くなる姿が理想であろう。

その理想の未来からバックキャストイングして現段階でなすべき学術的アプローチとして、よくある単なるマテリアル・エネルギーの代替戦略(既存の置き換え)では到達できない、人工物を自然環境に捨ててはならないという固定概念をも覆す、生態系材料学 Ecosystems Materialogy なる常識外のサイエンスの創出が必要になるのかもしれない。

令和三年十二月二十一日

北岡 卓也