

第539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2024 ーアカデミアからの発信ー

令和6年12月2日（月） 13:30-16:40

主催：京都大学生存圏研究所 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）、
ナノセルロースジャパン(NCJ)

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

1

シンポジウム開催にあたり

持続的に生産可能なバイオマス資源、バイオマテリアルは、自動車産業、家電産業、化学産業を始めとする様々な分野から高い関心が集まっています。

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が、そのことは限られたコミュニティで知られているだけです。ナノ構造を有するバイオ素材、バイオナノマテリアルの最前線で活躍している大学や公的研究機関の研究者の活動が産業界や異なる材料分野において広く知られているとはいえません。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、昨年に引き続き、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する機会を作りました。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。

京都大学生存圏研究所 伊福 伸介

2

プログラム

13:30 開会あいさつと趣旨説明

京都大学 生存圏研究所・伊福 伸介

13:40 - 15:00 セッション 1

1. 細胞壁中の水素結合をいじることは可能か？
～エクспанシンのセルロースに対する影響をFTIRで見る～

今井 友也 (Tomoya IMAI)
京都大学 生存圏研究所

2. セルロースナノファイバーの結晶性と表面構造

大長 一帆 (Kazuho DAICHO)
東京大学大学院 工学系研究科 総合研究機構

3. 超精密 3Dプリンタ及び足場材の開発

徐 淮中 (Huaizhong XU)
京都工芸繊維大学 バイオベースマテリアル学専攻

4. ナノファイバー化技術を用いた未利用資源の農業分野での利活用

上中 弘典 (Hironori KAMINAKA)
鳥取大学 農学部

質疑応答: セッション 1

15:00-15:15 休憩

3

15:15-16:35 セッション 2

5. 固定化セルロースナノファイバーの界面機能設計 (オンライン)

横田 慎吾 (Shingo YOKOTA)
九州大学大学院 農学研究院

6. セルロースナノファイバーシートの燃焼特性 (オンライン)

足立幸司 (Koji ADACHI)
秋田県立大学 木材高度加工研究所

7. セルロースナノファイバーのレオロジー特性

田仲 玲奈 (Reina TANAKA)
森林研究・整備機構 森林総合研究所

8. キチンナノファイバーの創傷治癒効果

伊福 伸介 (Shinsuke IFUKU)
京都大学 生存圏研究所

質疑応答: セッション 2

16:35 閉会のあいさつ

京都大学 生存圏研究所・矢野 浩之

後援: 紙パルプ技術協会、日本製紙連合会、セルロース学会、一般社団法人繊維学会、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、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、ふじのくにセルロース循環経済フォーラム、薩摩川内市竹バイオマス産業都市協議会、晴れの国CNF連絡会、みやぎCNFプロジェクトチーム

4

細胞壁中の水素結合を いじることは可能か？

～エクспанシンのセルロースに対する影響を
FTIRで見る～

京都大学生存圏研究所
今井友也

5

Today's content is:

Imai, T., Naruse, M., Horikawa, Y., Yaoi, K., Miyazaki, K., & Sugiyama, J.

Disturbance of the hydrogen bonding in cellulose by bacterial expansin.

Cellulose, 30, 8423-8438 (2023).

DOI: 10.1007/s10570-023-05402-6



謝辞

- 成瀬 理人 (2011年修士卒)
- 堀川 祥生 (現・東京農工大学)
- 矢追 克郎 (産総研)
- 宮崎 健太郎 (産総研、現・大阪大学)
- 杉山 淳司 (現・京都大学大学院農学研究科)
- CAN-DO (RISH, Kyoto University)
- SPring-8, BL40B2 (2023A1480)
- Mission-2 research (RISH, Kyoto University)

6

研究背景

- エクспанシンとは
- 細胞壁内の水素結合
- FTIR

7

エクспанシンはリノベーションを行う



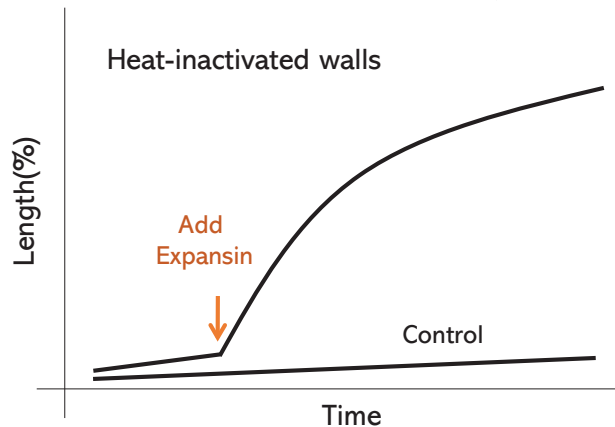
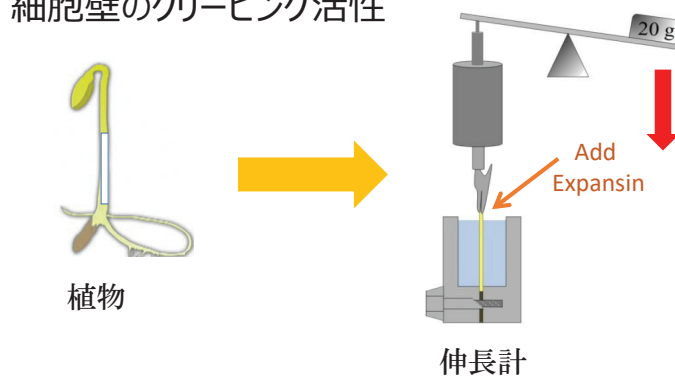
資源循環性 = 自然界のスクラップ&ビルド
でも壊さなくてもリノベーションでOKな場面もありますか？



8

エクспанシンの作用

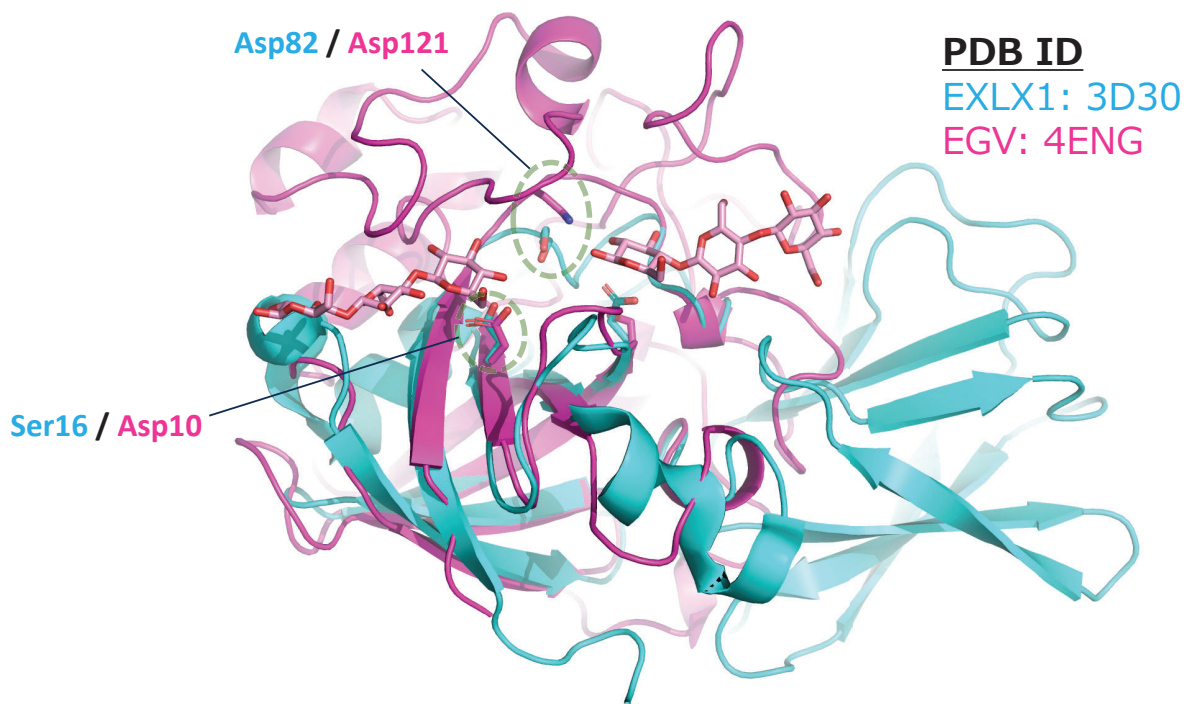
細胞壁のクリーピング活性



細胞壁を壊さず、その物性のみを変調させる機能を植物は持つ。いわば「リノベーション」的な働き。その分子機能は「水素結合切断」と考えられている。

9

エクспанシンの構造



エクспанシンはエンドグルカナーゼにそっくり
⇒加水分解活性では？

10

そもそも水素結合の切断/組み替えって
観察可能なんか？

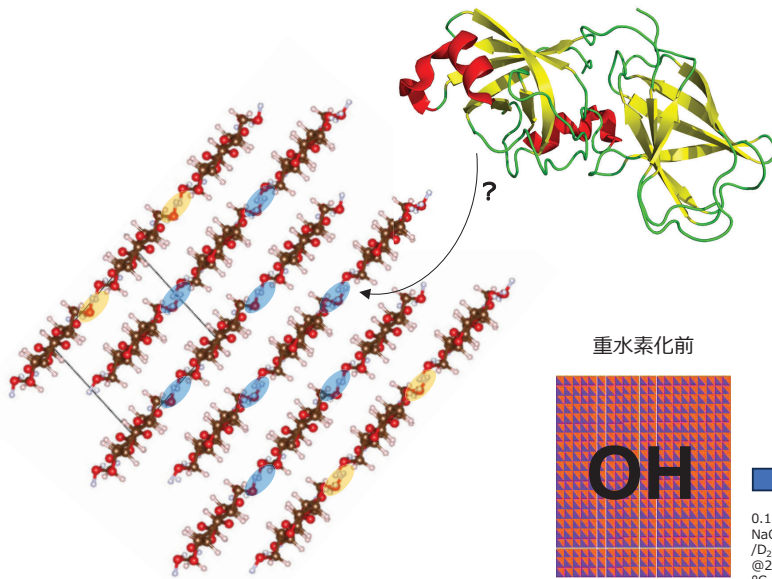
11

実験方法

- バロニアセルロースの結晶内重水素化
- エクспанシンタンパク質の組換え体タンパク質調製
- FTIR測定によるH/D交換の定量

12

水素結合切断能。どうやって検証できる？



通常は結晶内部のセルロースは水素結合でロックされていて、分散媒の水分子はアクセスできない。⇒ 水素結合が切れれば、水がアクセスできる余地があるのでは？

[Master thesis of M. Naruse (2011)]

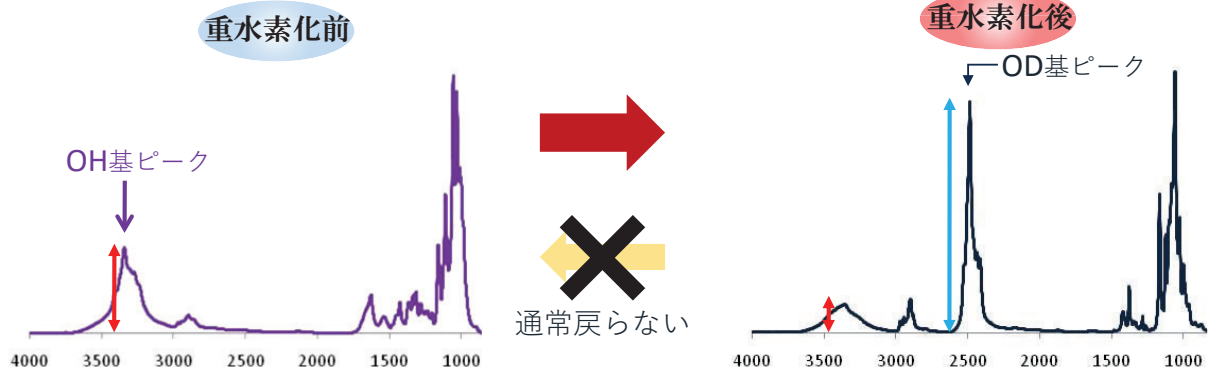
[仮説]

結晶内重水素化したセルロースのOD基は、水がアクセスできないからOH基に戻ることは通常ないが、もしエキスパンシンが水素結合を乱すなら、結晶内のODもOHに戻るのでは？

13

FTIRによる水素結合切断能の評価

FT-IRスペクトル変化

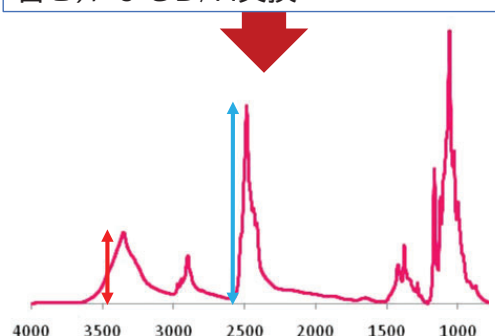


R_{OH} でH/D交換によるODのOHへの交換を見積もる：
結晶内のODがOHに戻ると、 R_{OH} が上昇する

$$R_{OH} = A_{OH} / (A_{OH} + A_{OD})$$

水素結合の切断を R_{OH} の上昇として評価できる

水素結合の組み替え(水素結合切断も含む)によるD/H交換



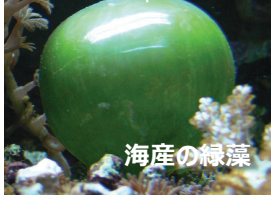
14

FTIRによる水素結合切断能の評価

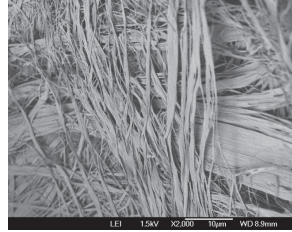
実験

セルロース基質 : *Valonia ventricosa*

(Wikipediaより)

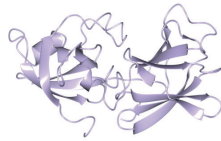
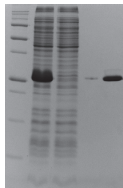


海産の緑藻



次亜塩素酸処理とNaOH処理による精製処理後に結晶内重水素化した精製パロニアセルロースをそのまま（微結晶化などせずに）使用

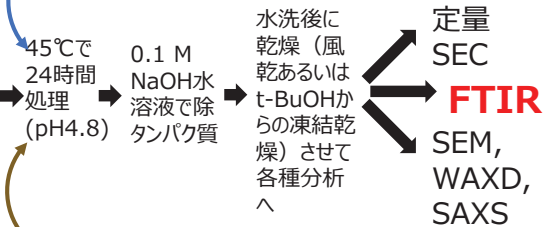
タンパク質 : BsEXLX1 (Bacterial expansin from *Bacillus subtilis*)



(PDB ID: 3D30)

pET28による大腸菌発現>IMAC精製>限外ろ過によるバッファー交換

他、SECによる分子量分析は木材セルロース、還元糖量評価にはAvicel、PASCも使用



他、比較対照実験として下記のタンパク質を使用した

- BSA（ウシ血清アルブミン）
- EXLX1-S16A
- EXLX1-D82N
- セルラーゼ（Celluclast 1.5 L, Novozyme Inc.）

15

実験結果

- ・ 加水分解活性の評価
- ・ エクспанシン処理したセルロースの構造解析
- ・ 定量的FTIR

16

エキスパンシン処理した重水素化セルロースのFTIR

FTIRデータ

- 重水素化前
- 重水素化後
- 重水素化⇒エキスパンシン処理

$$R_{OH} = A_{OH} / (A_{OH} + A_{OD})$$

R_{OH} でH/D交換によるODのOHへの交換を見積もる：結晶内のODがOHに戻ると、 R_{OH} が上昇する

(Imai *et al.* 2023)

17

EXLX1は加水分解活性を持つのか？

EXLX1処理した各種セルロースの遊離還元糖の定量 (ソモギ-ネルソン法)

EXLX1処理した木材セルロースの重合度

明確なセルロース加水分解活性は認められない

(Imai *et al.* 2023)

18

EXLX1はセルロースの構造を壊すのか？

Avicel

PASC

Valonia

試験管内反応の様子

SEM画像

(Imai *et al.* 2023)

明確なセルロース構造の崩壊は
認められない（肉眼・SEM）

19

EXLX1はセルロースの構造を壊すのか？

WAXD

および

回折ピークの半価幅（＝結晶サイズ）

(Imai *et al.* 2023)

結晶のサイズで評価した際に、
結晶が崩壊して小さくなった様子
は認められなかった ⇒ 結晶が
崩壊しているわけではない。

20

FTIRによる水素結合切断能の評価： R_{OH} の比較

R_{OH} 値の評価

R_{OH} 値はEXLX1処理により確かに増加するようだ。つまり仮説を支持している。

(Imai *et al.* 2023)

21

FTIRによる水素結合切断能の評価

R_{OH} 値の評価（2）

- 濃度依存性あり
- 点変異により R_{OH} の上昇の抑制が可能
- BSA処理よりも有意に高い R_{OH} 値
- セルラーゼ処理よりも高い R_{OH} 値



R_{OH} の上昇はEXLX1に特有
しかも構造の崩壊はない！

22

FTIRによる水素結合切断能の評価

Georgelis, N., Tabuchi, A., Nikolaidis, N., & Cosgrove, D. J. (2011). Structure-function analysis of the bacterial expansin EXLX1. *Journal of Biological Chemistry*, 286(19), 16814-16823.

先行研究で行われたクリープ特性評価のデータと比較

クリープ速度の測定結果と、今回我々が測定した R_{OH} 値はよく一致していた。

23

まとめ

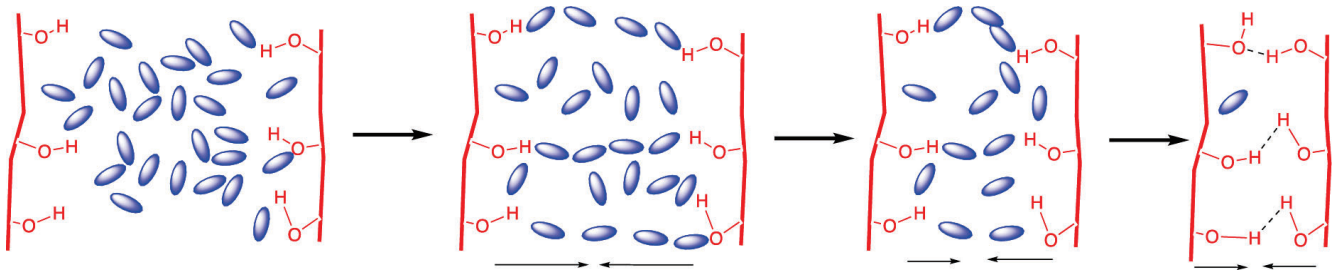
- バロニアおよびバクテリアホモログを使ったモデル実験から、エクспанシンがセルロースの明瞭な構造破壊なくセルロース結晶の水素結合を乱す効果を持つことが示された。

展望

- 結局、加水分解活性はあるのか？
- 今回のビトロでの実験結果を、細胞壁での作用としてどのように理解するのか？
- 変形や角質化など、木材やセルロース材料で見られる乾燥に起因する短所を軽減するツールにならないか？

24

Unlock the hornification by expansin?



Cellulose **31**, 1813–1825 (2024).
<https://doi.org/10.1007/s10570-023-05657-z>



令和6年12月2日（月）13:30-16:40
@京都大学生存圏研究所およびZOOM配信

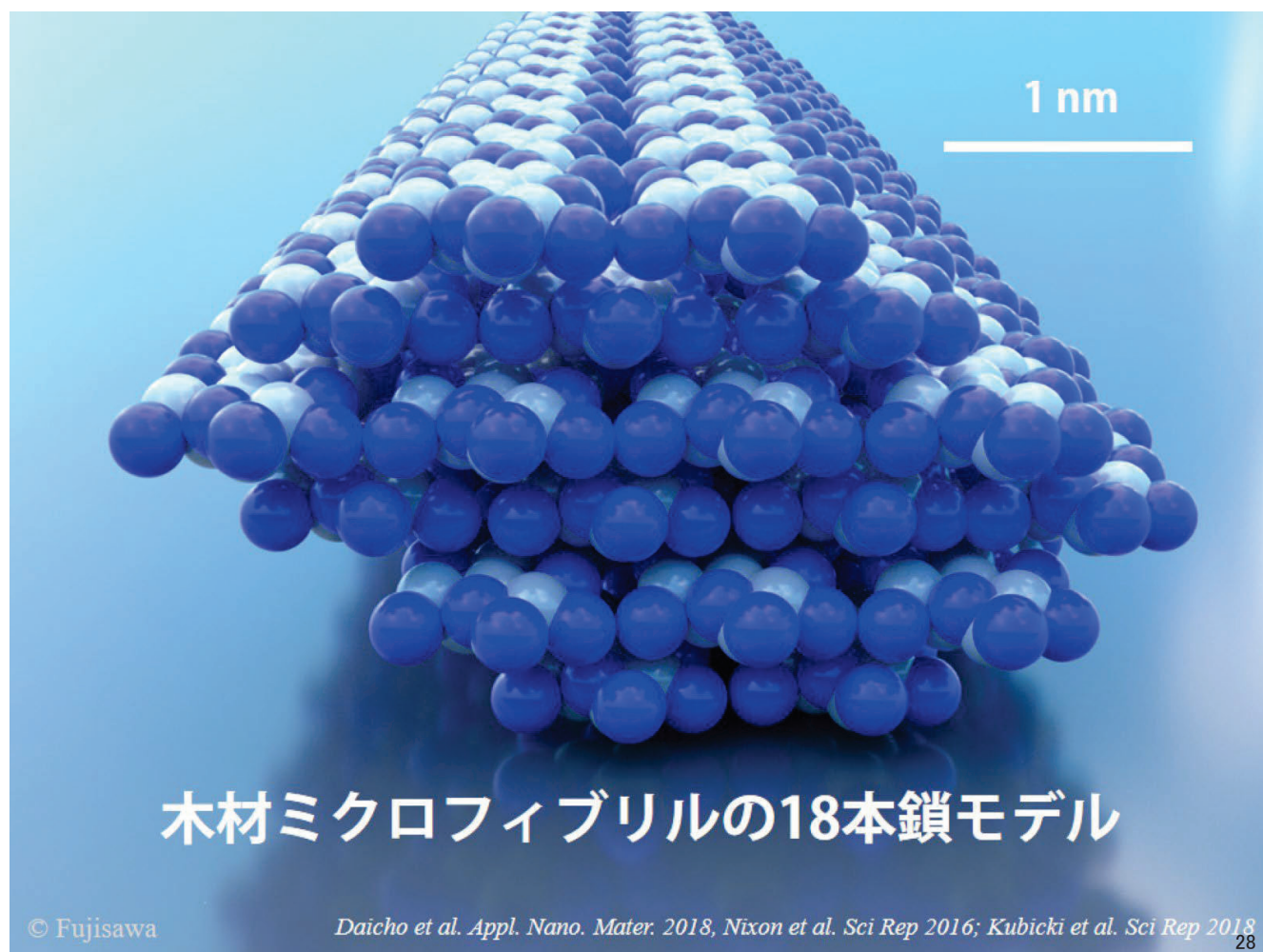
バイオナノマテリアルシンポジウム2024
ーアカデミアからの発信ー
／第539回生存圏シンポジウム

CNFの結晶性と表面構造

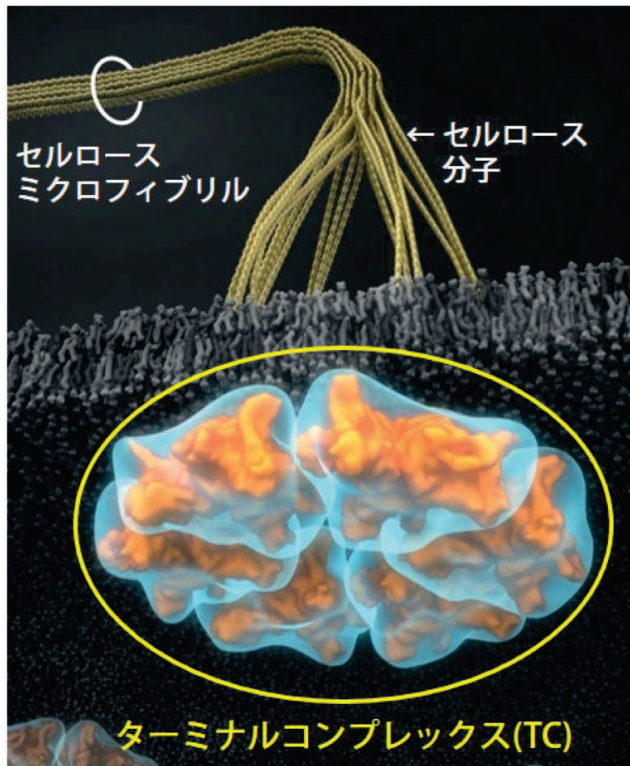
東京大学大学院 工学系研究科 総合研究機構

大長 一帆

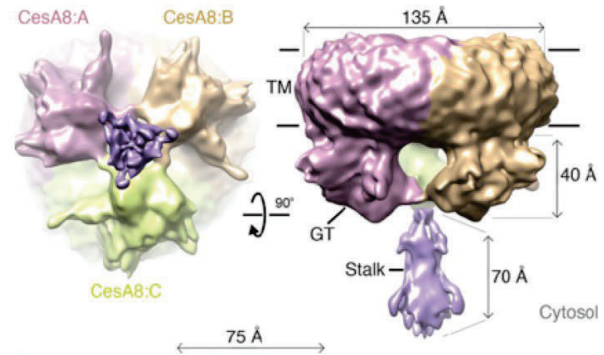
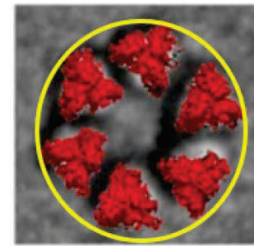
27



高等植物中のセルロース合成酵素(CesA)



TC: ロゼッタ型, 6つの顆粒



CesA: 3量体 × 6単位

18本鎖モデルを支持

Nixon et al., Sci. Rep. 2016, Vandavasi et al. 2016 Plant phys., 2016, Purushotham et al. Science 2020

29

ラミー・コットンマイクロフィブリルの構造モデル



Fig. 10. Different crystallite sizes for cellulose from different sources. R stands for the ratio of surface chains to total chains.

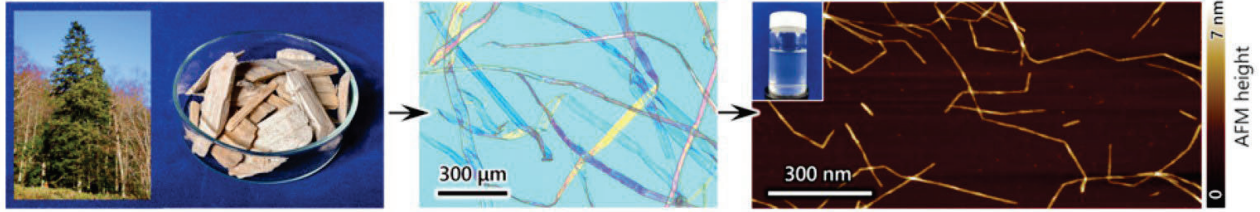
French et al., 2018

断面寸法 5~8 nm > 18本鎖モデルで推定される寸法

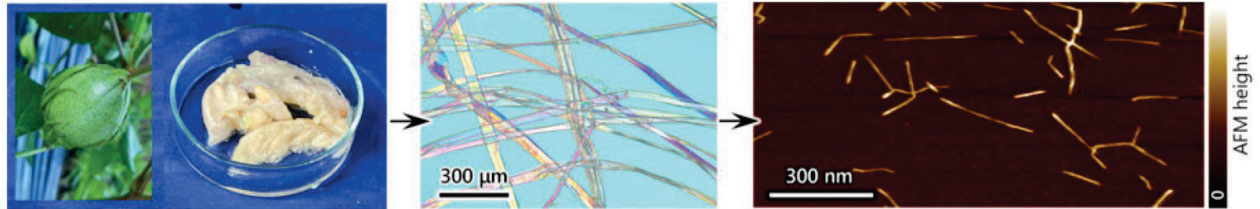
様々な高等植物から単離したマイクロフィブリルの
断面寸法と結晶性を評価

30

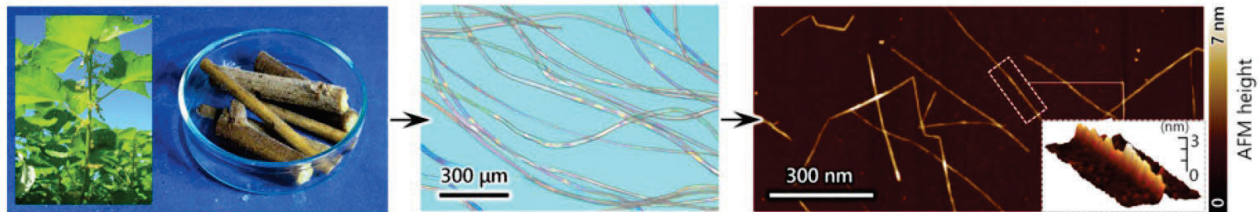
Picea jezoensis (Wood)



Gossypium hirsutum (Cotton)

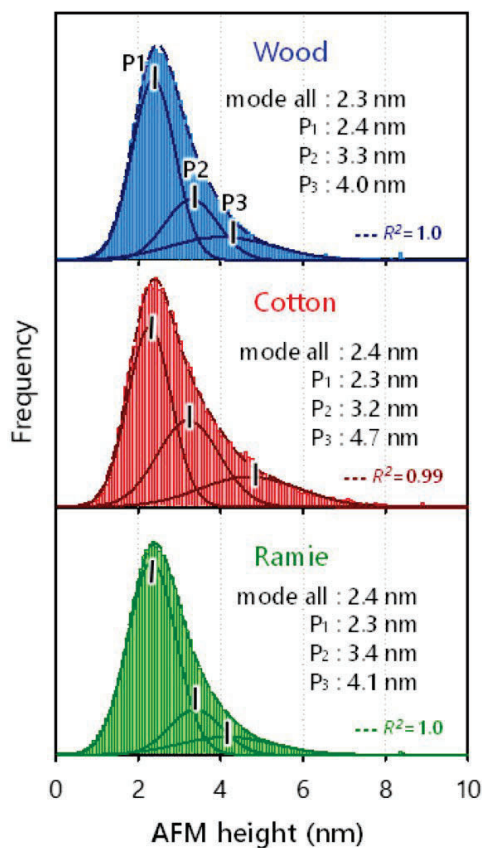


Boehmeria nivea var. *nippononivea* (Ramie)



Daicho et al. submitted, 2024 31

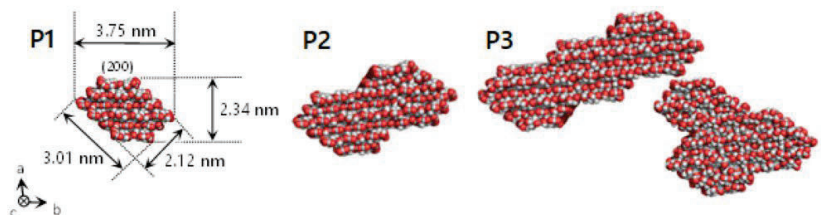
分散マイクロフィブリルの断面サイズ



植物種によらず、同様のAFM高さ分布

Gauss関数でFitting → P1~P3の3成分

Wood	Cotton	Ramie
P1:P2:P3 = 0.58:0.24:0.18	0.48:0.33:0.18	0.65:0.20:0.15



AFM高さのとりうる範囲:

1.9~3.7 nm

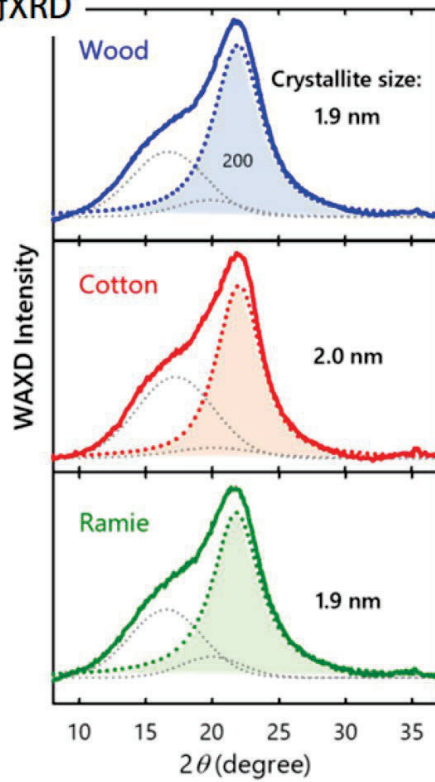
2.5~5.8 nm

2.6~8.1 nm

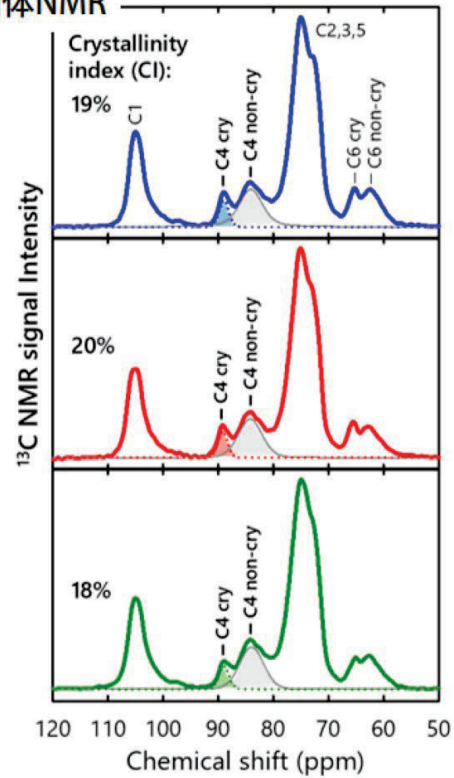
18本鎖モデルを支持

分散マイクロフィブリルの結晶性

反射XRD



^{13}C 固体NMR



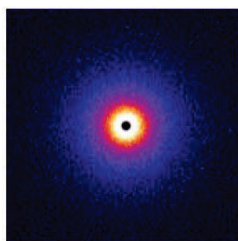
30% *tert*-ブタノール凍結乾燥体
@23°C 50%RH

植物種によらず、同程度

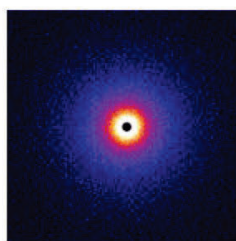
33

マイクロフィブリル分散液のSAXS解析

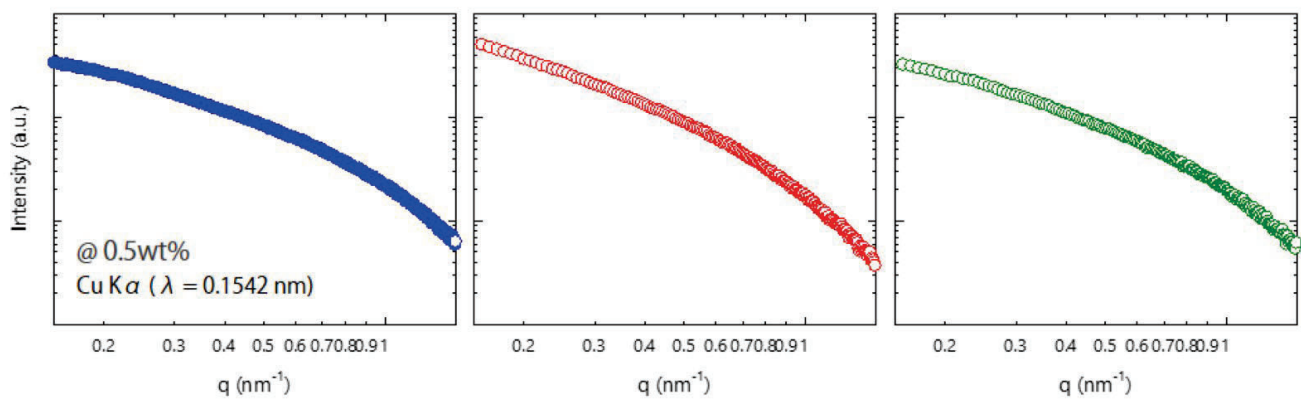
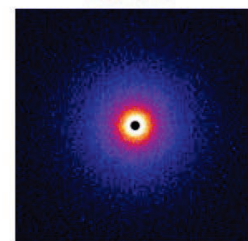
Wood



Cotton



Ramie

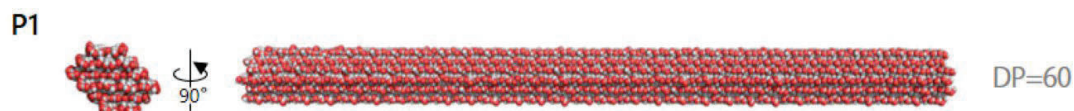


散乱曲線から断面サイズを解析

34

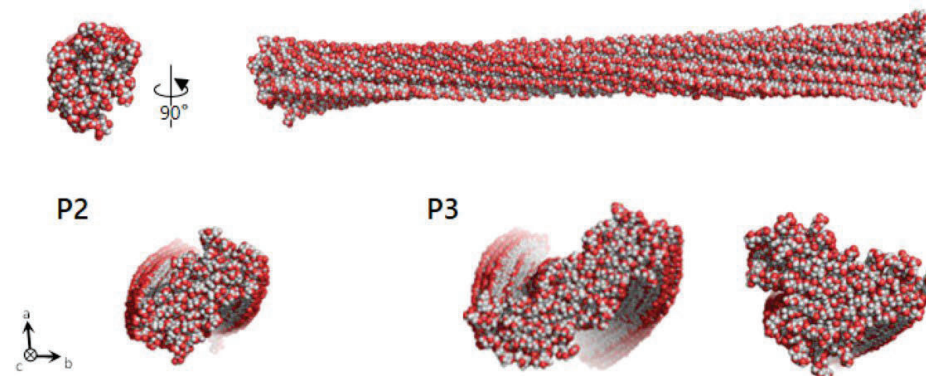
P1~P3のモデルを想定し、散乱曲線を計算

初期状態



MD シミュレーション
(CHARMS, at 300 K, in water)

平衡状態



Fujisawa et al., Nano Letter 2023

35

各モデルの散乱曲線

Debyeの散乱式:

$$I(Q) = \sum_i \sum_j f_i f_j \frac{\sin(Qr_{ij})}{Qr_{ij}}$$

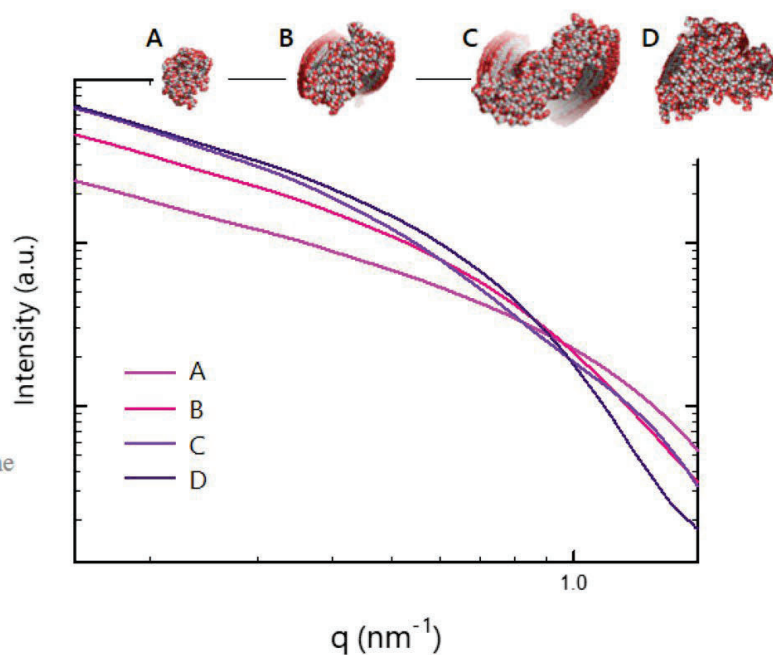
Q : the scattering vector,
described as

$$Q = |Q| = 4\pi \sin \theta / \lambda$$

θ : the diffraction half-angle,
 λ : wavelength)

f_i and f_j : the atomic scattering factors of the
radiation used

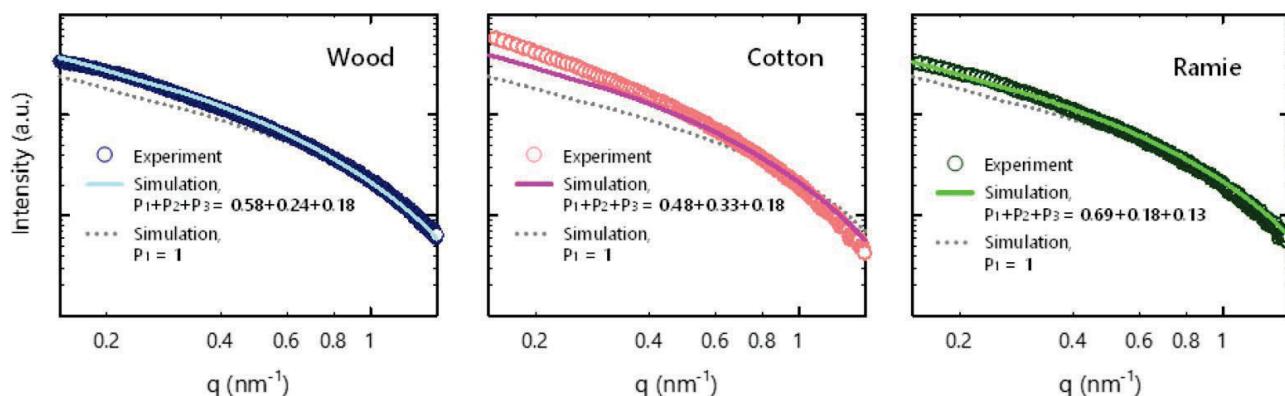
r_{ij} : the vector connecting atoms i and j



$$I(Q)_{mix} = P1 \times I(Q)_A + P2 \times I(Q)_B + P3 \times \frac{I(Q)_C + I(Q)_D}{2}$$

36

実験との比較



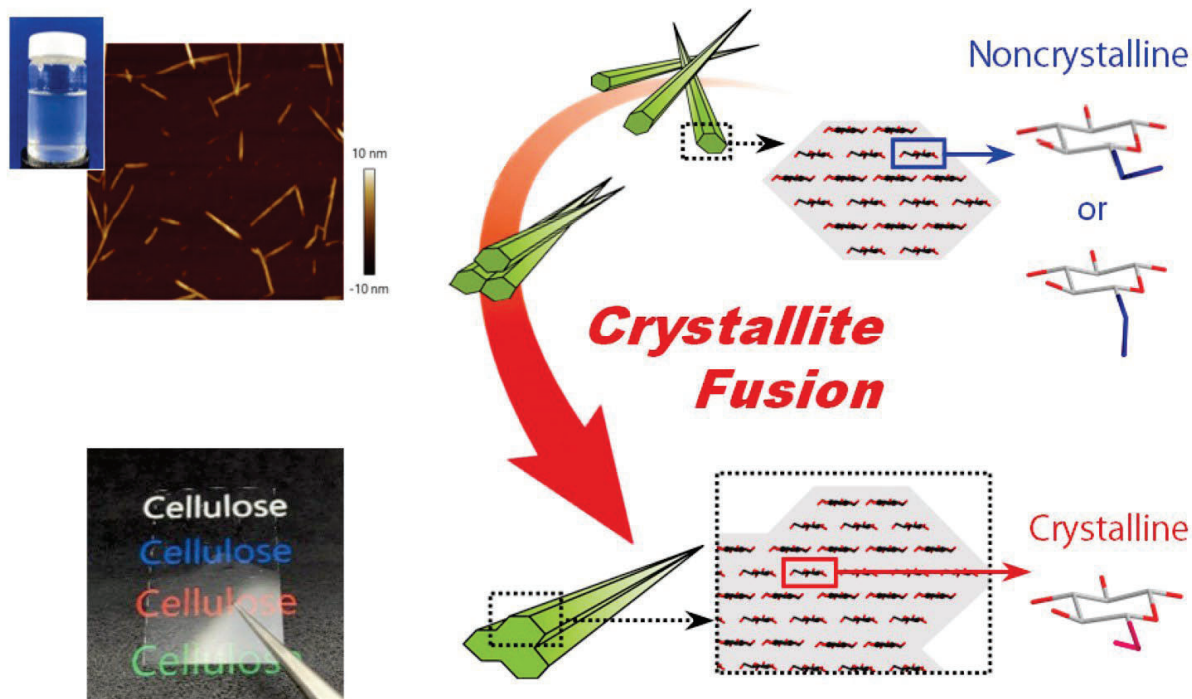
P1単体モデル（点線）：不一致

P1～P3混合モデル（実線）：よく一致

分散したマイクロフィブリルのほとんどは18本鎖からなる
マイクロフィブリルとして存在するが、
複数のマイクロフィブリル単位が合一したバンドルとしても存在

Daicho et al. submitted, 2024 37

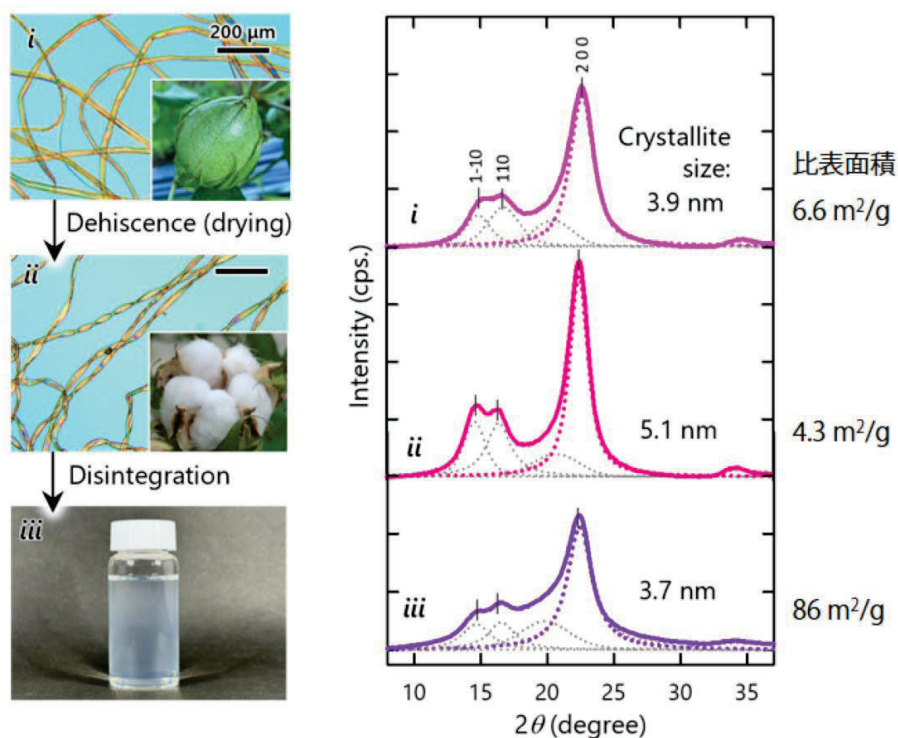
隣接するCNFが部分的に合一し、結晶性が高まる（結晶子合一）



“結晶子合一”は、細胞壁中でも起きているのか？

Daicho et al. ACS Appl. Nano Mater, 2018, Angew. Chem. Int. Ed. 2021 38

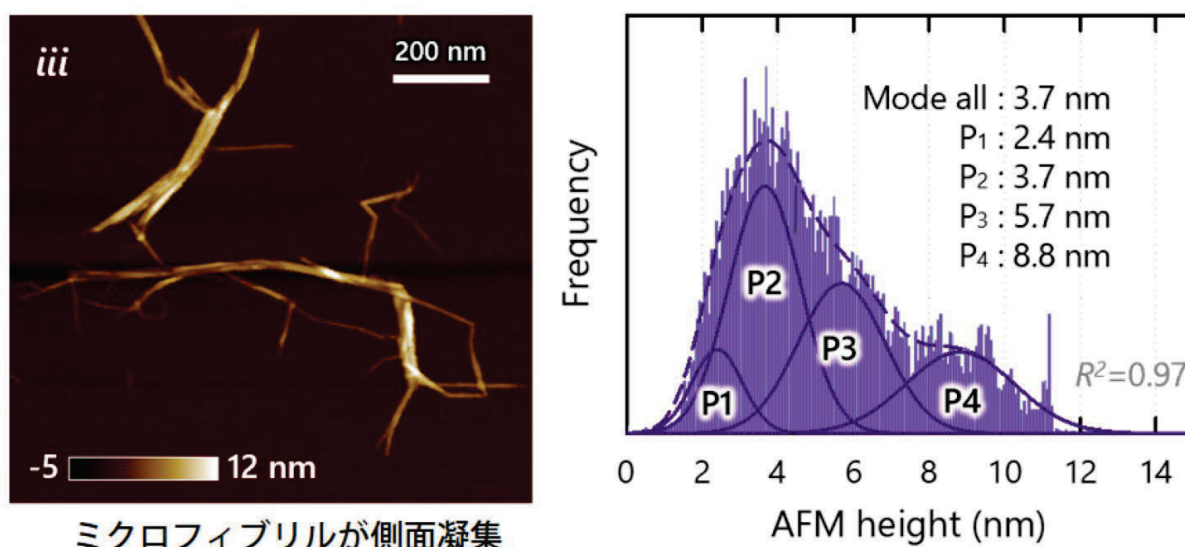
乾燥と分散 vs 結晶性



隣接したマイクロフィブリルの界面が、部分的に結晶化

*Daicho et al. Under review, 2024*³⁹

乾燥コットン繊維から分散したマイクロフィブリルの形態



マイクロフィブリルが側面凝集

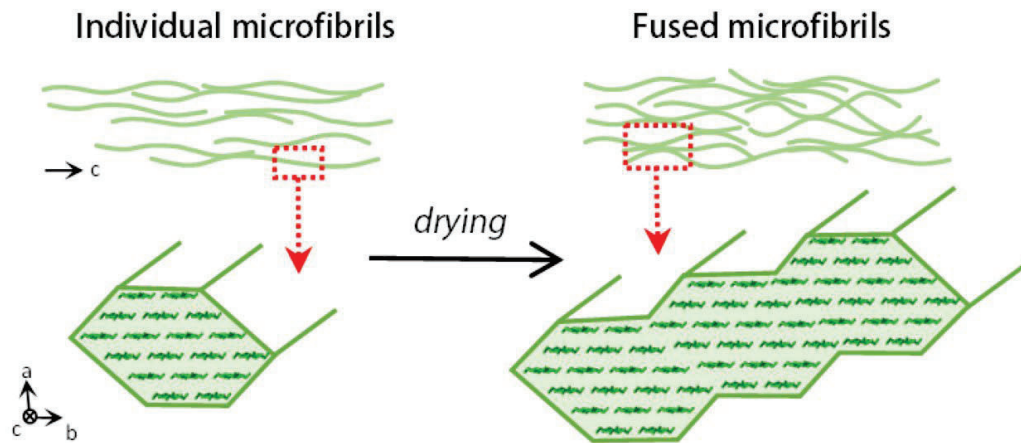
細胞壁中で結晶子合が起きることを支持

*Daicho et al. Under review, 2024*⁴⁰

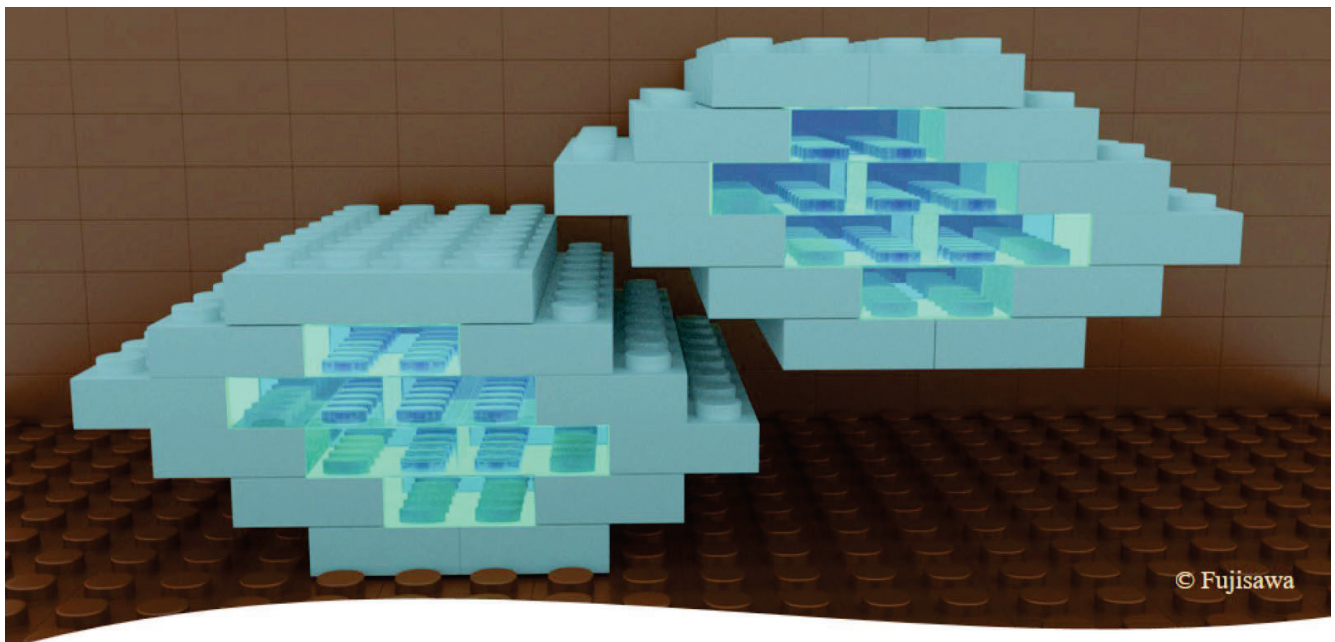
まとめ

- ミクロフィブリルの断面形状と結晶性は、植物種に寄らず、同一であり、18本鎖モデルを支持
- 結晶子合一は、細胞壁中でも起きることを示唆

→ これまで提案されてきたコットンやラミーのミクロフィブリルの構造モデルは、合一した構造を反映している可能性



Daicho et al. Under review, 2024⁴¹



© Fujisawa

謝辞

コットンおよびラミーの提供：HAMA木綿庵, TOSCO株式会社

研究費：JSPS(科研費), JST (CREST, ASPIRE), 神奈川県産業科学技術研究所 (KISTEC)

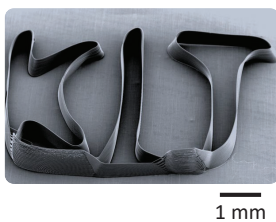
共著者のみなさま：

東京大学 齊藤継之 教授, 藤澤秀次 准教授, 土井芳徳 さん, 鈴木道夫 教授, 伊藤智樹 さん, 塩見淳一郎 教授,
金沢大学 Ayhan Yurtsever 博士, 福間剛士 教授

ありがとうございました



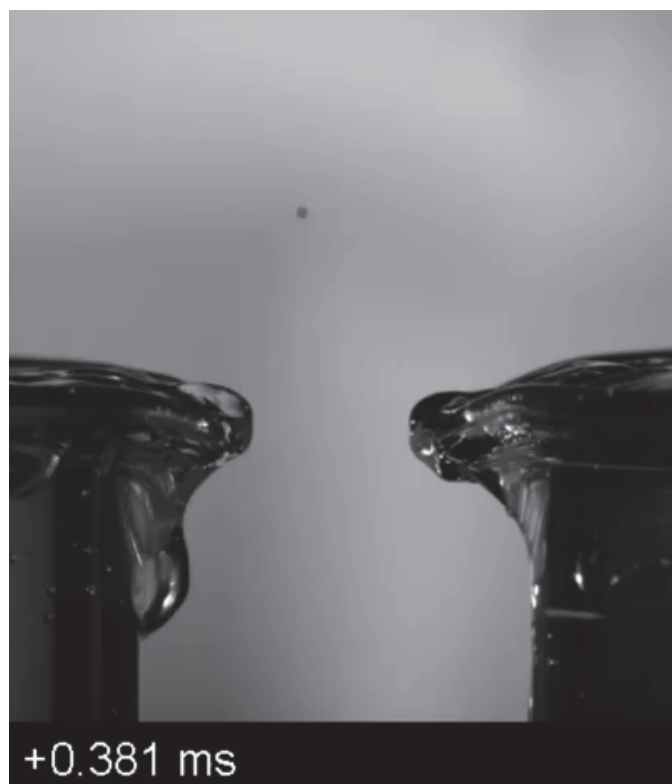
超精密 3Dプリンタ及び足場材の開発

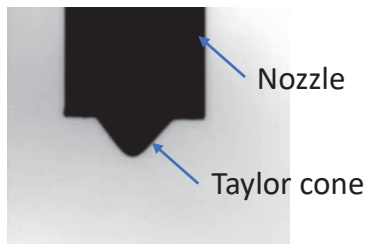


徐 淮中（准教授）
京都工芸繊維大学
バイオベースマテリアル学専攻
ホームページ: bionanofiberlab.com
xhz2008@kit.ac.jp
075-724-7980

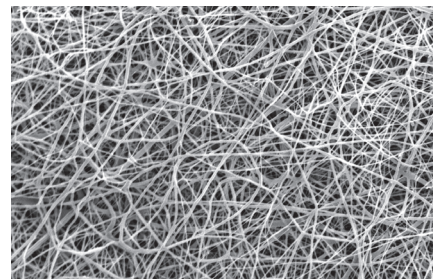
43

Liquid bridge





<https://www.youtube.com/watch?v=pahaDrccUEU>



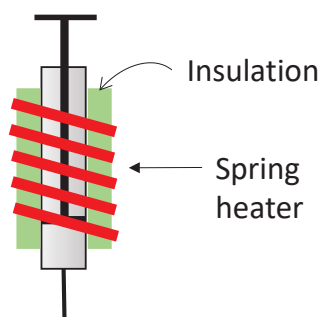
20 μm

<https://www.youtube.com/watch?v=MwniZlsLIY>

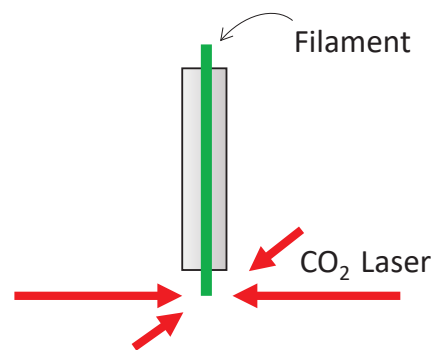
3

45

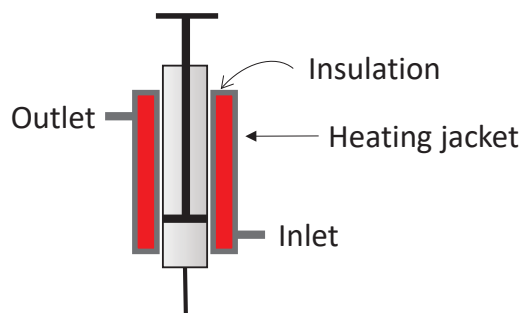
Melt electrospinning with different heating systems



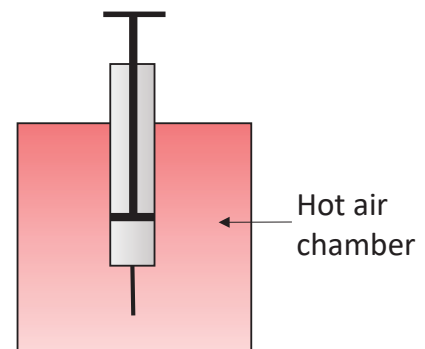
Electrically-heating system



Laser-heating system



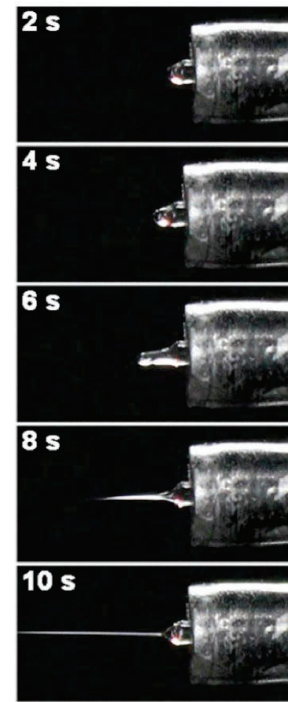
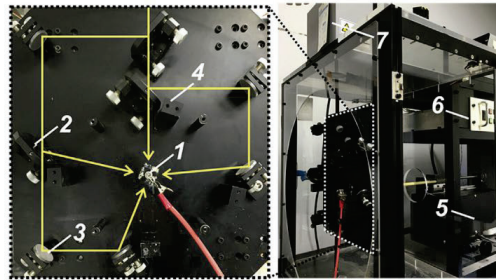
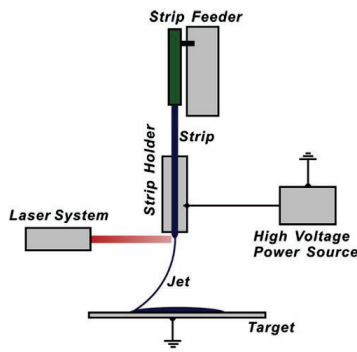
Water/oil-jacket-heating system



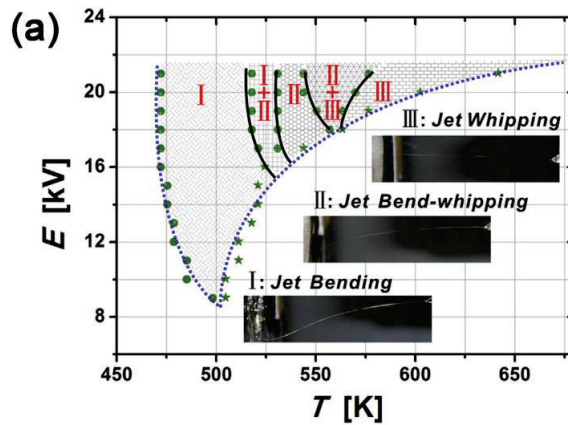
Hot-air heating system

4

46



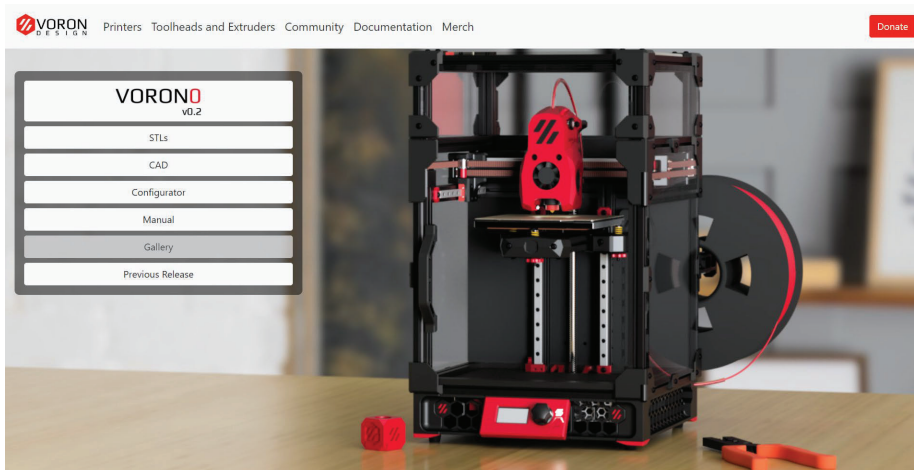
$E = 15 \text{ kV}$ $T = 525 \text{ K}$



Xu, H.; Yamamoto, M.; Yamane, H. Polymer 2017, 132, 206-215. DOI: 10.1016/j.polymer.2017.11.006.

5

47

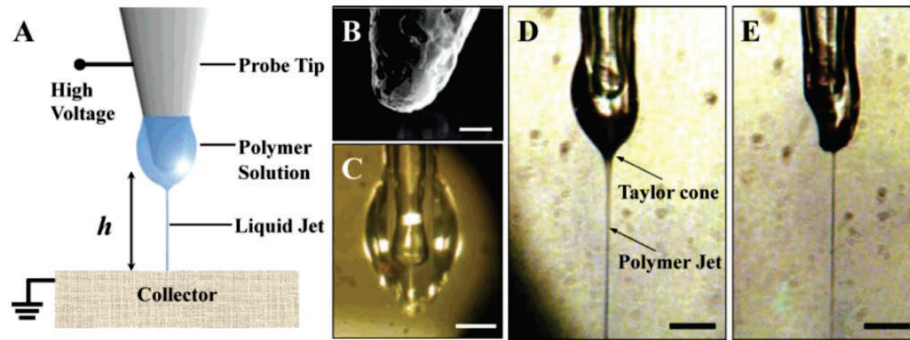


https://www.youtube.com/watch?v=Jo7YjRAn_vE
<https://www.toutiao.com/w/1735046027792387/?wid=1656986295698>

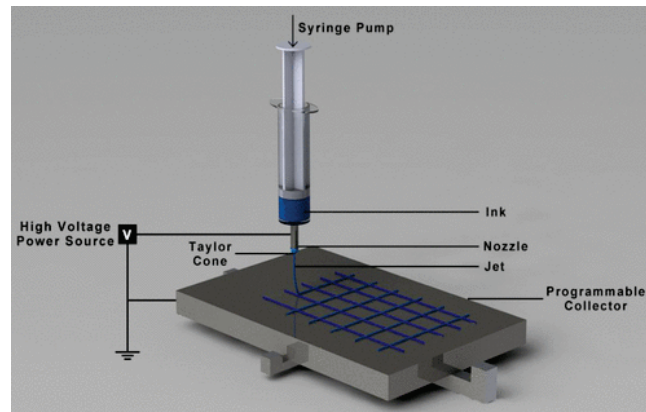
6

48

Near-filed electrospinning



Sun D, Chang C, Li S, et al. Near-field electrospinning[J]. Nano letters, 2006, 6(4): 839-842.

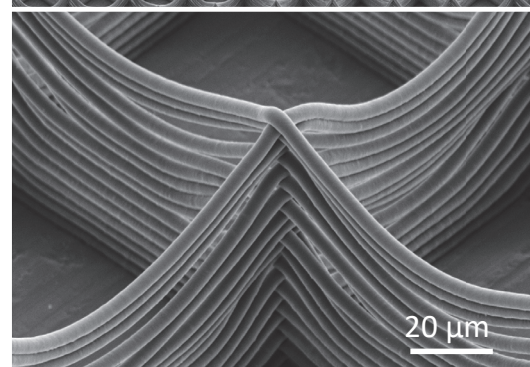
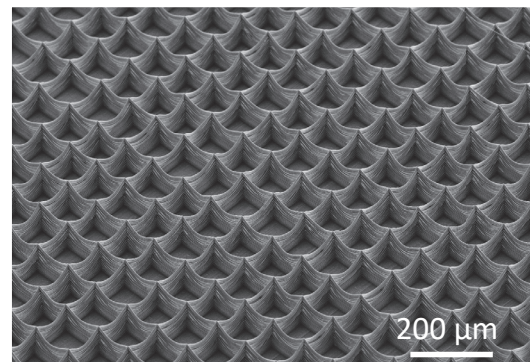
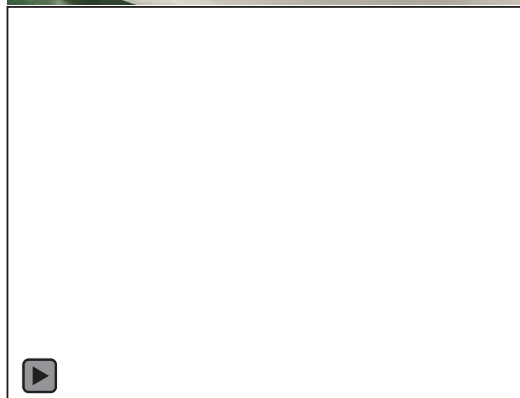
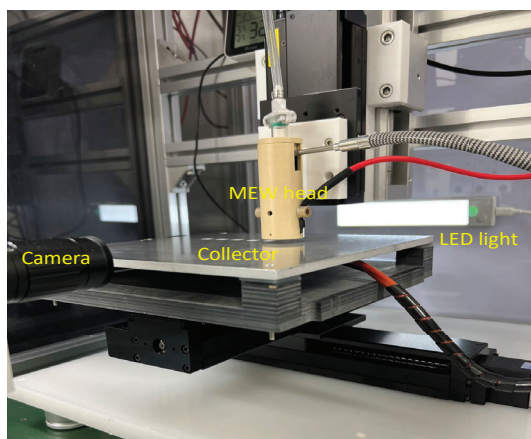


Nazemi M M, et al. ACS Applied Bio Materials, 2022, 5(2): 394-412.

7

49

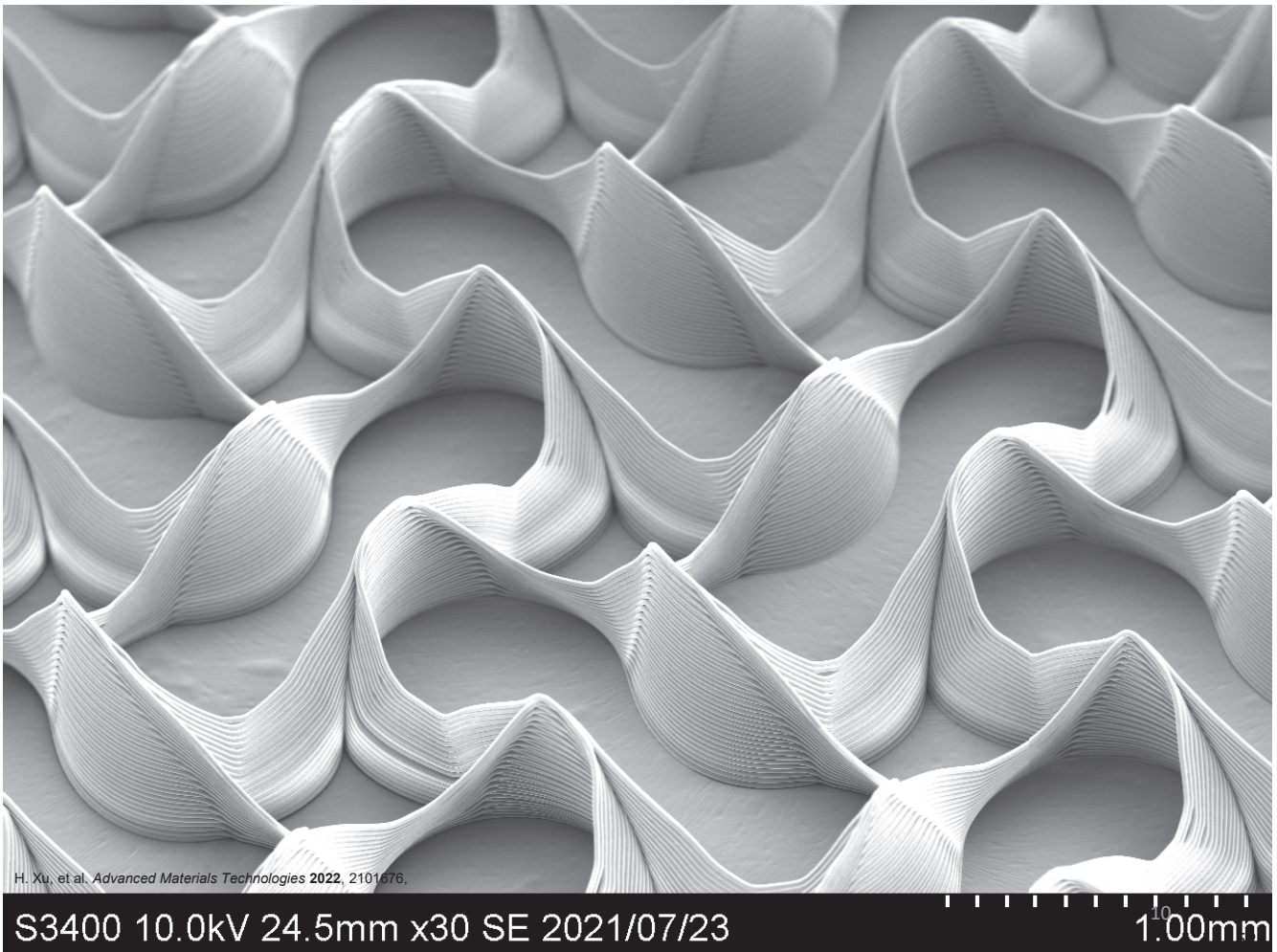
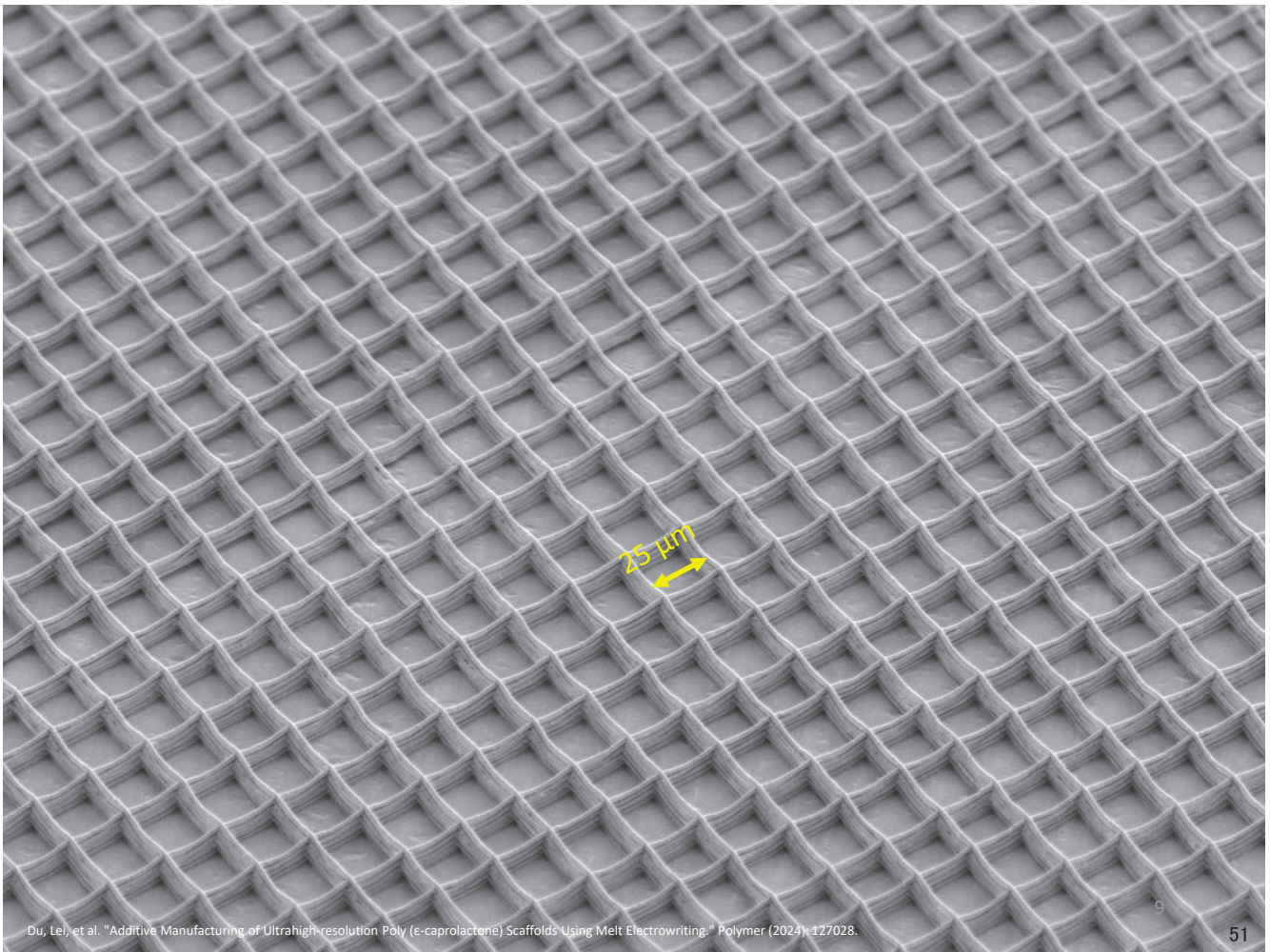
Melt electrowriting (MEW) technology

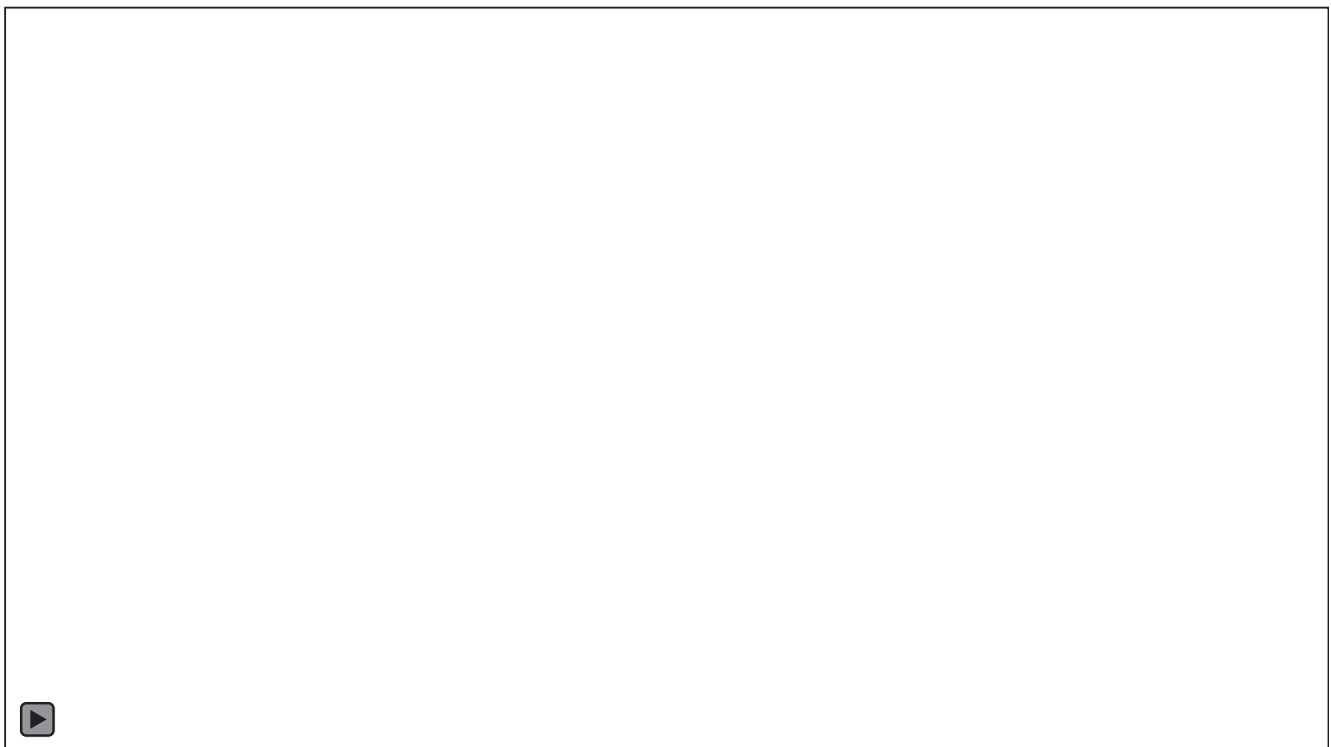


Features of MEW constructs

1. High resolution
2. High porosity

8



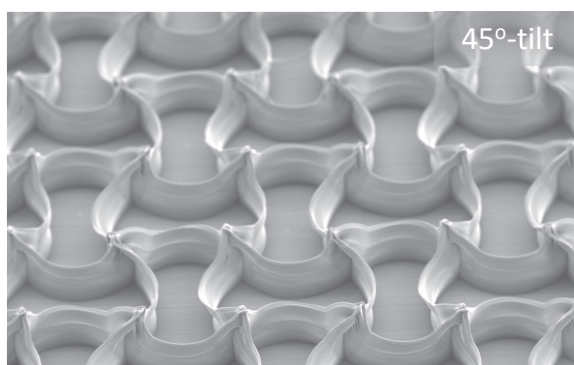
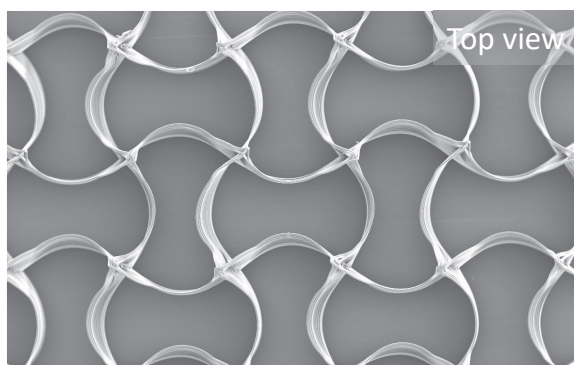


H. Xu, et al. *Advanced Materials Technologies* **2022**, 2101676,

11

53

The effects of structures on mechanical properties



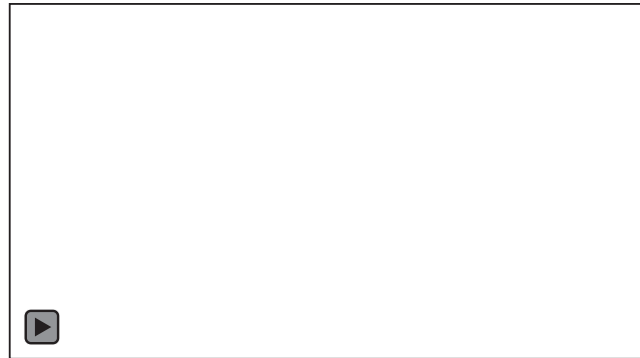
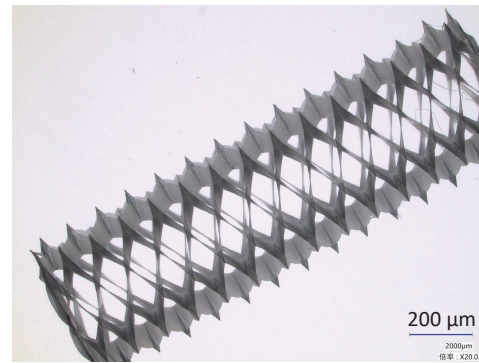
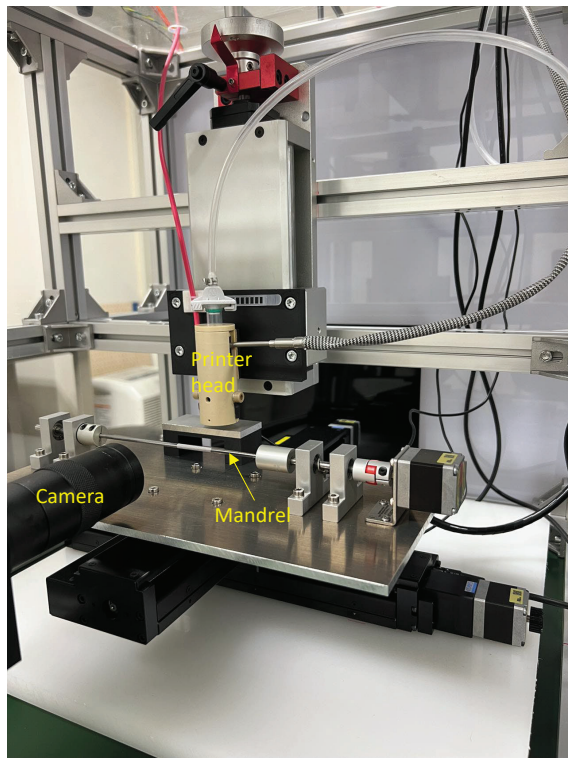
0.5 mm



Negative Poisson's ratio

12

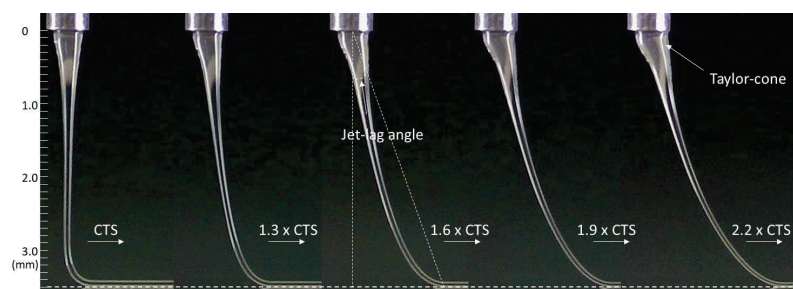
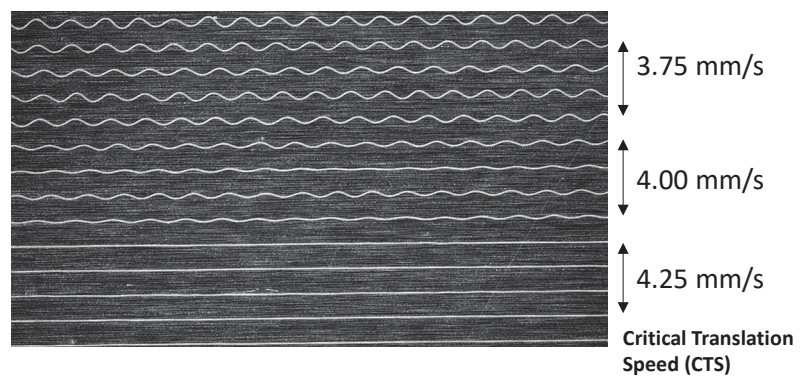
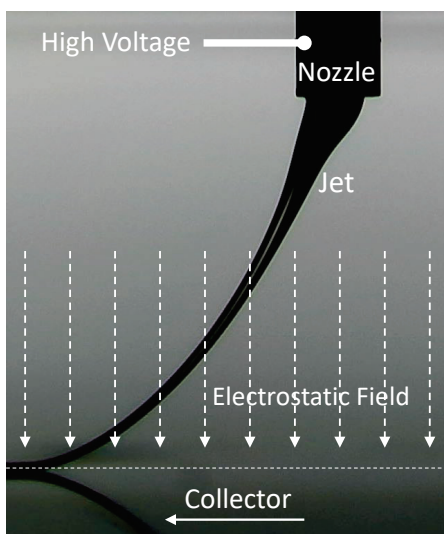
54



13

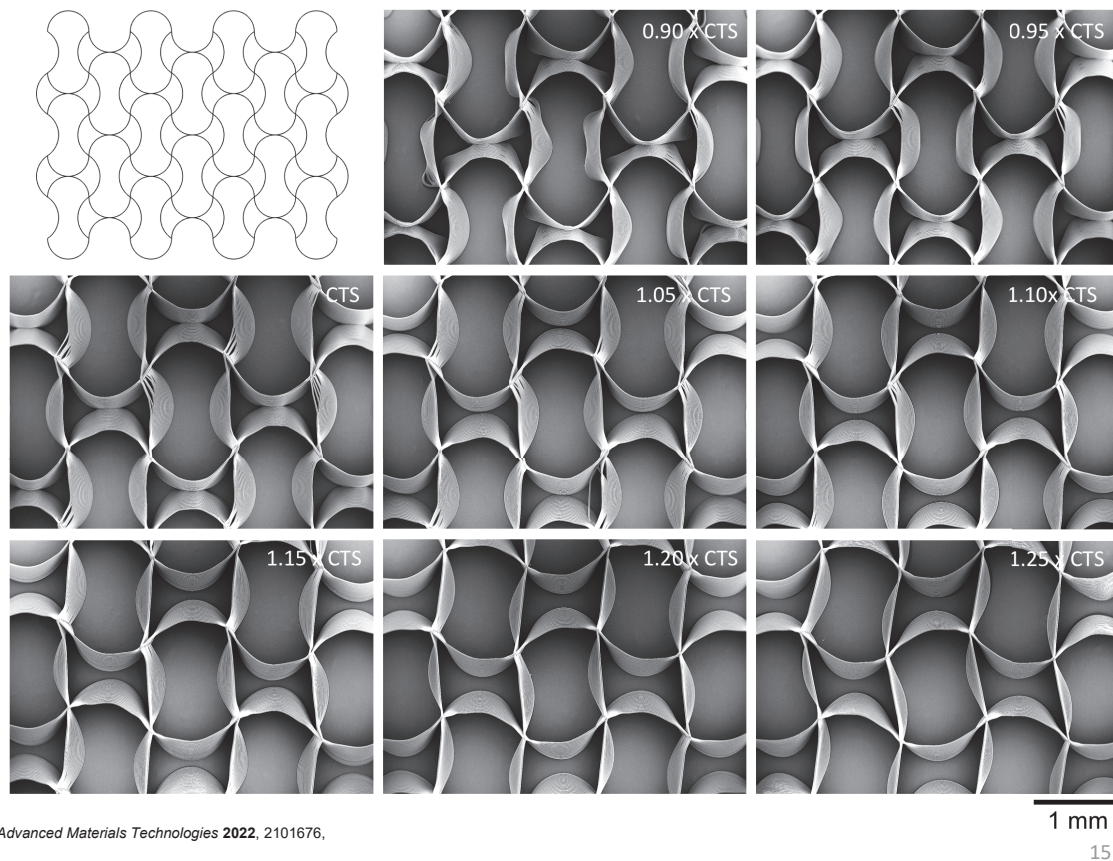
55

Critical Translation Speed (CTS)

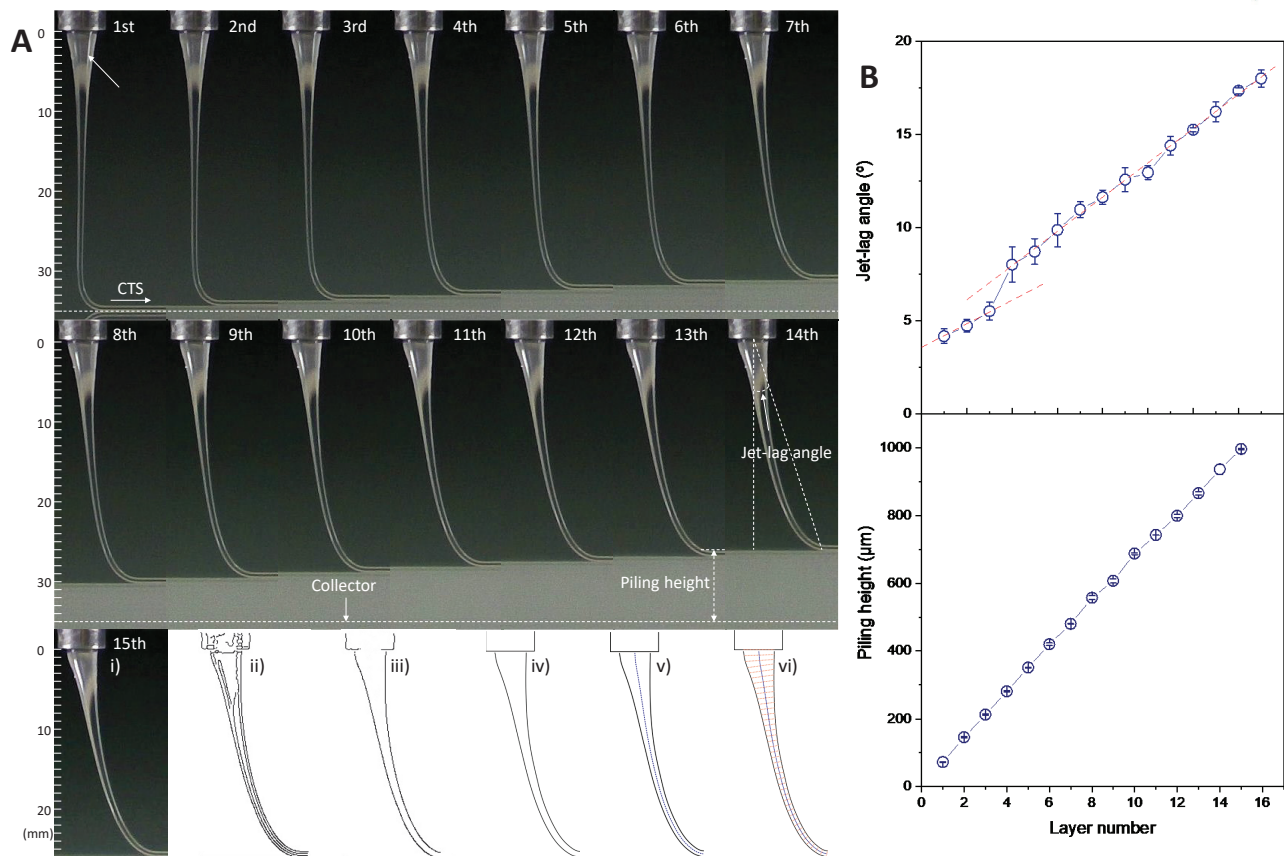


14

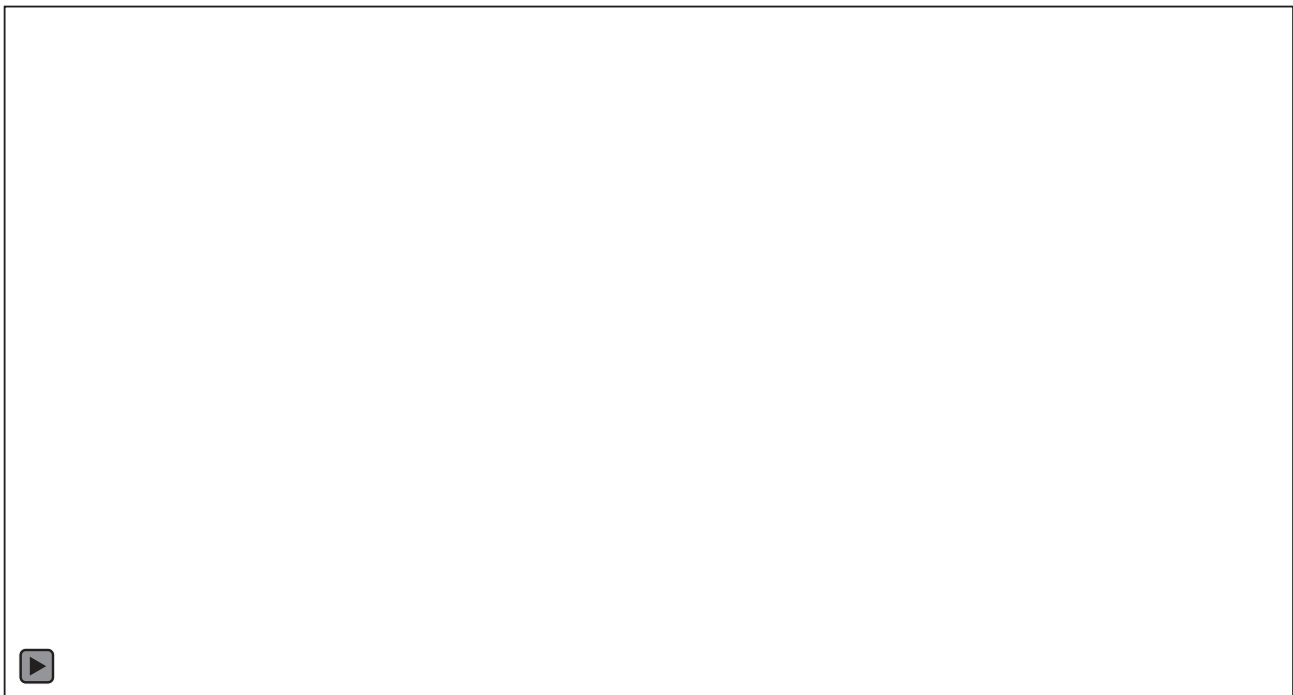
56

H. Xu, et al. *Advanced Materials Technologies* **2022**, 2101676,

Jet diameters and Jet speeds along the spinline



Ashour, S.; Xu, H*. *Polymers for Advanced Technologies* **2022**, doi:10.1002/pat.5755.

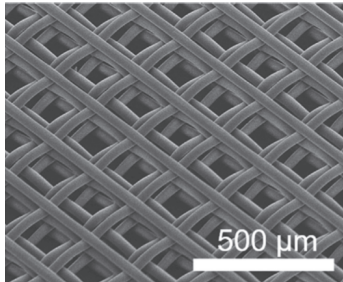


Zhou, Zhiguang, et al. "Development of an intuitive visualization system for measuring the melt electrowritten (MEW) jet diameter along the spinline." *Polymers for Advanced Technologies* 35.1 (2024): e6280.

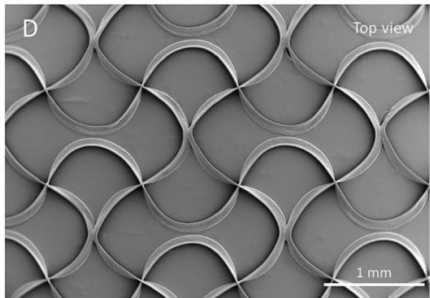
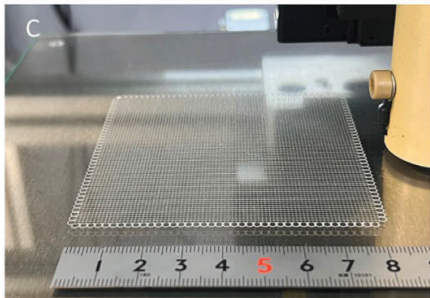
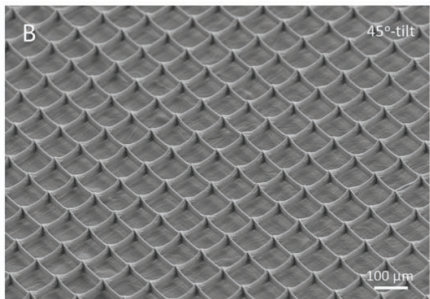
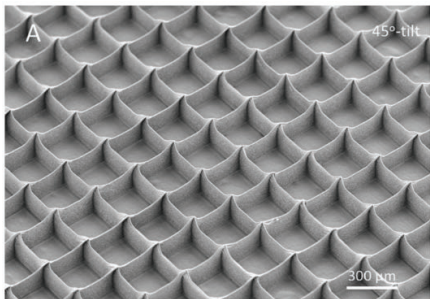
17

59

Poly(lactic acid) MEW scaffolds

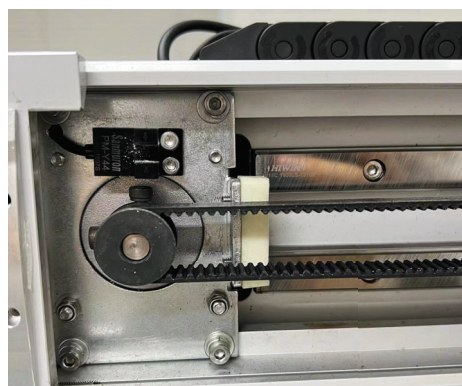
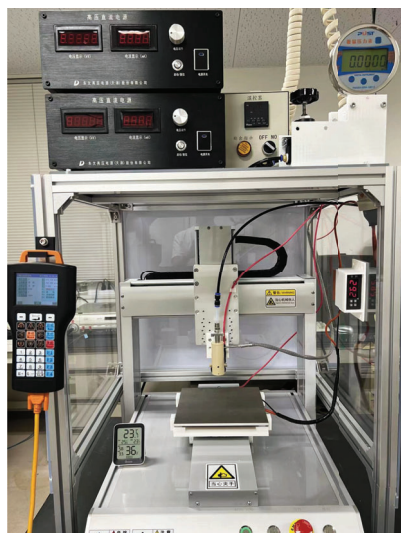


- (1) Meng, J.; Boschetto, F.; Yagi, S.; Marin, E.; Adachi, T.; Chen, X.; Pezzotti, G.; Sakurai, S.; Yamane, H.; Xu, H. *Materials & Design* 2021, 210, 110063.
- (2) Meng, J.; Boschetto, F.; Yagi, S.; Marin, E.; Adachi, T.; Chen, X.; Pezzotti, G.; Sakurai, S.; Sasaki, S.; Aoki, T.; et al. *Biomaterials Advances* 2022, 135, 112686.
- (3) Meng, J.; Boschetto, F.; Yagi, S.; Marin, E.; Adachi, T.; Chen, X.; Pezzotti, G.; Sakurai, S.; Yamane, H.; Xu, H. *Materials & Design* 2022, 219, 110781.



Ashour, S.; Du, L.; Zhang, X.; Sakurai, S.; Xu, H. Unlocking the print of poly(L-lactic acid) by melt electrowriting for medical application. *European Polymer Journal* 2024, 204. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2023.112675. 18

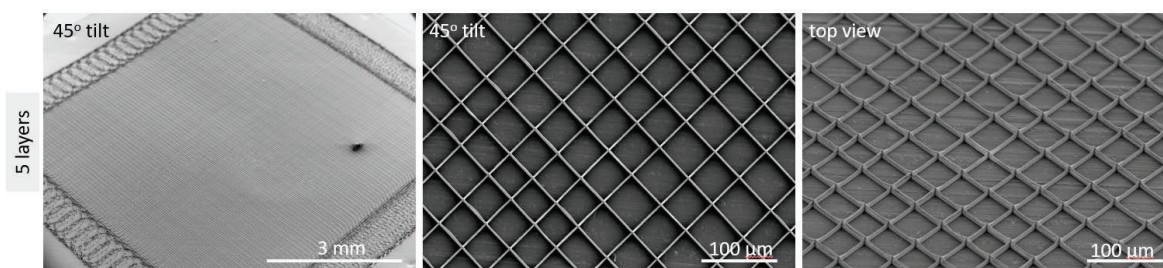
60



Motor translation system

Xu, H.; Fujiwara, S.; Du, L.; Liashenko, I.; Luposchinsky, S.; Dalton, P. D. Accessible melt electrowriting three-dimensional printer for fabricating high-precision scaffolds. *Polymer* **2024**, *309*.

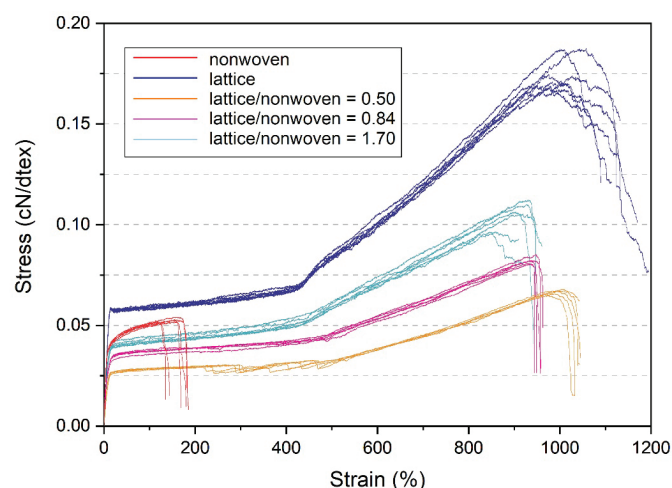
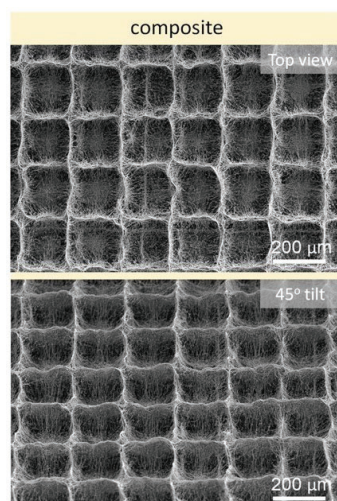
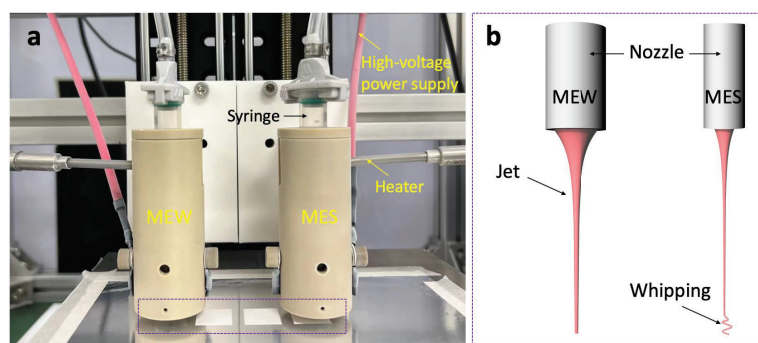
MEW device established on an off-the-shelf dispenser



High-resolution MEW scaffolds

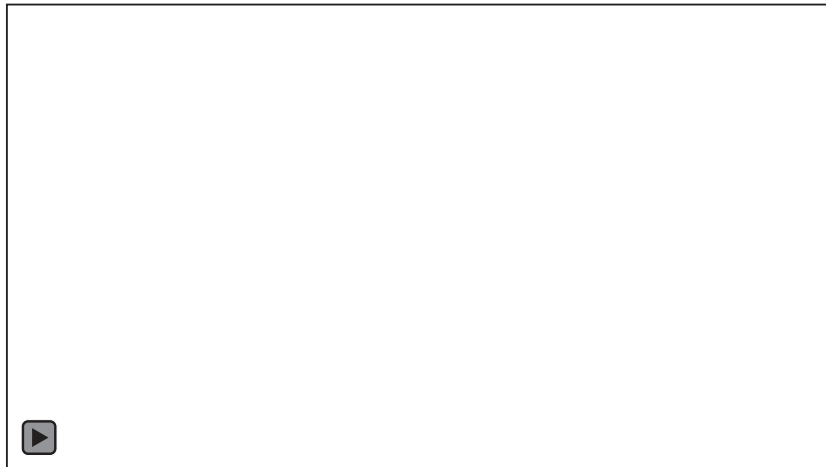
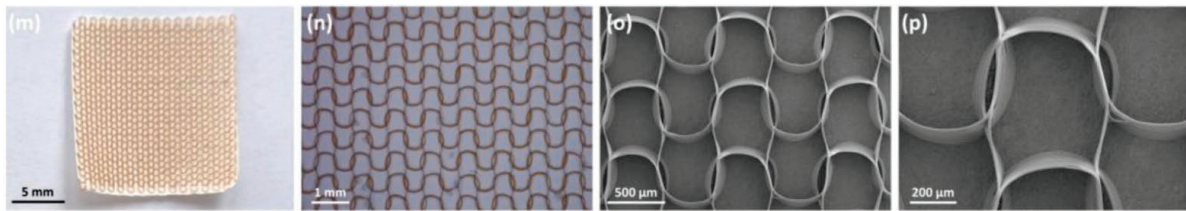
19

61



20

62



Du L, Xu Y, Xu H, Ye X, Li Y. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2022**, 641, 128486.
Du, L.; Yang, L.; Xu, B.; Nie, L.; Lu, H.; Wu, J.; Xu, H.; Lou, Y. *New Journal of Chemistry* 2022, 46 (28), 13565-13574.

21

63



64

THANK YOU FOR YOUR ATTENTION

Email: xhz2008@kit.ac.jp

23

65

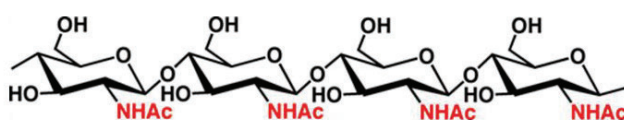
ナノファイバー化技術を用いた 未利用資源の農業分野での利活用

鳥取大学 農学部 生命環境農学科

上中 弘典



キチンとは



- アセチルグルコサミンが連なった直鎖構造
- カニやエビの殻、きのこなどの菌類の細胞壁の主成分



農業

土壌改良剤
成長促進剤

食品

健康食品
添加材・防腐剤

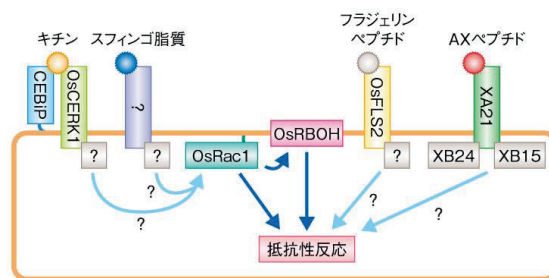
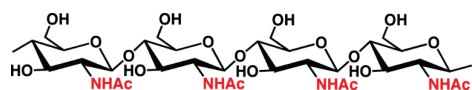
医療

手術用糸
創傷治療

**水に溶けないため、素材としての加工性・
成形性に劣り、利用が限定的**

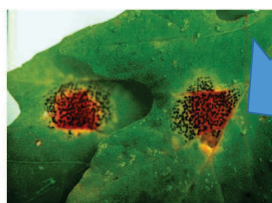
キチンを介した植物の糸状菌認識

キチン：糸状菌の細胞壁の構成成分



赤松 明・島本 功：ライフサイエンス 新着論文レビュー(2013)

病原菌が感染



キチンを認識

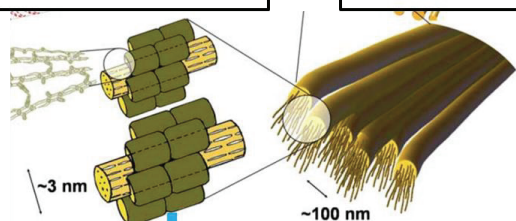
- ・病害抵抗性(免疫)の誘導
- ・生育促進

69

キチンナノファイバー(CNF)

Chitin nanofiber

Chitin

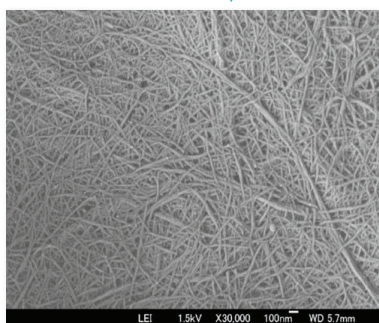


Raabe et al., Mater. Sci. Engin. A (2006)

($\times 10^3$)



1% 分散液



Ifuku and Saimoto, Nanoscale (2012)

- ・ 水に不溶なキチンが**水に均一に分散可能**
- ・ **高分子**のままキチンを利用可能

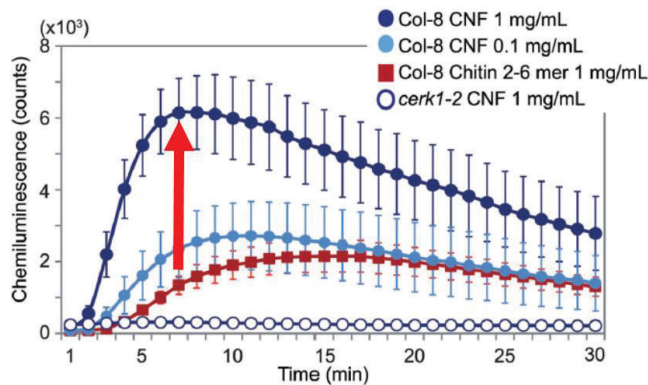
これまで調べることができなかった
高分子キチンの機能を解明可能に！！

70

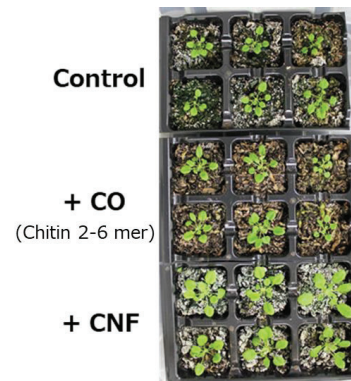
ナノファイバー化によるキチンが植物に与える効果の増強（シロイヌナズナ）

Egusa et al., Front. Plant Sci., (2015)
Kaminaka et al., Plants (2020)

病害抵抗性の誘導



生育促進



CO: キチンオリゴ糖

ナノファイバー化が最も効率的にキチンの機能を引き出す

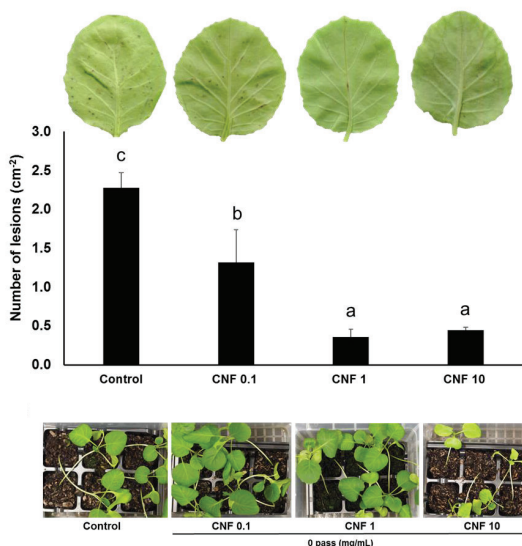
71

キチンナノファイバーの作物への施用効果

Parada et al., Int. J. Biol. Macromol. (2018)

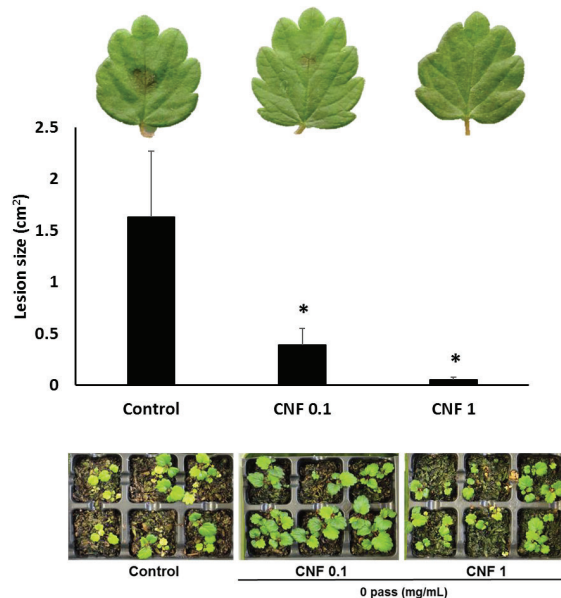
キャベツにおいて アブラナ科黒すす病抵抗性を誘導

vs. アブラナ科黒すす病菌
(*Alternaria brassicicola* O-264)



イチゴにおいて イチゴ炭疽病抵抗性を誘導

vs. *Colletotrichum fructicola* (Nara gc-5)



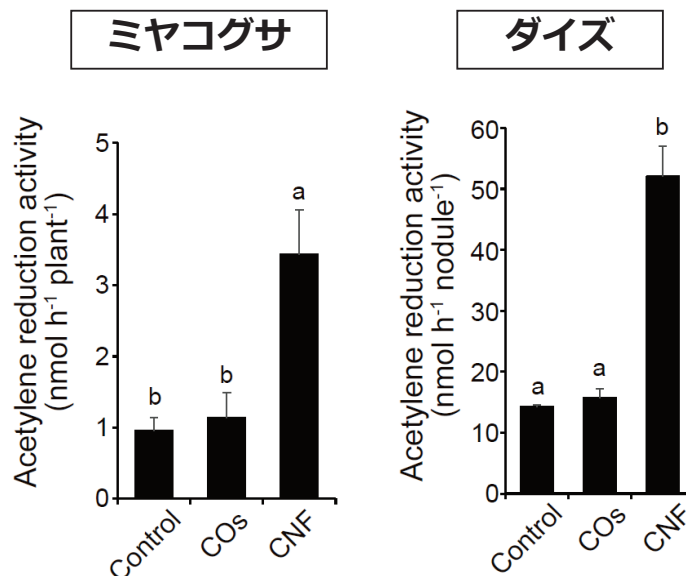
72

キチンナノファイバーによるマメ科根粒窒素固定の促進

Gonnami et al., Int. J. Biol. Macromol. (2024)



https://www.brh.co.jp/publication/journal/044/research_21

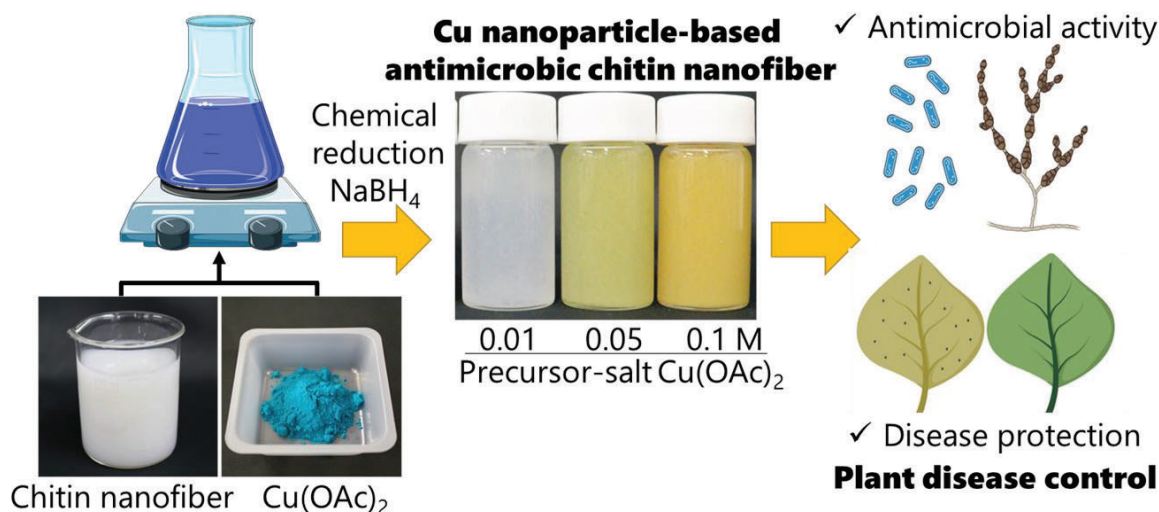


根粒窒素固定の促進能はCNFのみが備える機能

73

キチンナノファイバーの銅ナノ粒子複合化

Egusa et al., J. Pest. Sci. (2023)



有機農業に利用可能な新しい防除剤の開発

74

農工連携によるナノファイバー化技術を用いた地域の未利用資源（廃棄物）の応用開発

農水省・農林水産業・食品産業科学技術研究推進事業：2015-2017

生研センター・「知」の集積と活用による革新的技術創造促進事業（異分野融合発展研究）：2018-2022

地域の未利用廃棄物

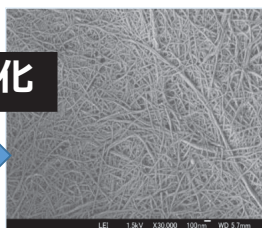


カニ殻



廃菌床

ナノファイバー化



価値ある素材に変換

育苗用農業資材



ロックウール



不織布

土壌改良材（生長・防除）



75

土壌改良材としてのカニ殻・キチンの利用

土壌改良に！
100%カニ殻肥料



(表2) キチン（かに殻）投入による微生物数比較

菌の種類	土壌1gあたり菌数 (×1000)		生体量 (kg/10a)
	無施用	キチン 施用	
糸状菌	35	21	減少
放線菌	130	3,500	増加
細菌	800	1,200	増加
キチン分解酵素を 持つ微生物	1,000	5,600	増加
フザリウム菌の溶解を 引き起こす微生物	20	50	増加

【ミツチエリ 1962年】

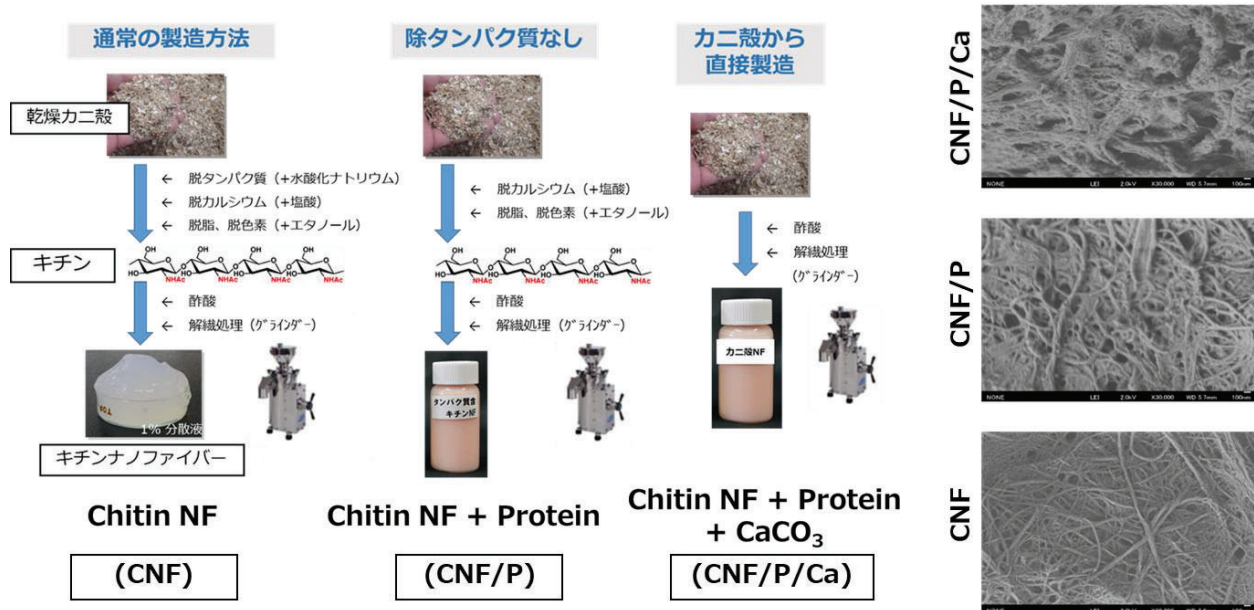
ヤンマーHP

- カニ殻を土壌に添加することによる植物の病害防除効果はキチンによる効果？作用機序が不明
- 土壌に混和して使用する場合には、カニ殻に夾雑物として含まれる炭酸カルシウムやタンパク質の除去が必須で無い

76

カニ殻由来ナノファイバー複合体の製造

Aklog et al., Int. J. Mol. Sci. (2016)
Egusa et al., Int. J. Biol. Macromol. (2019)

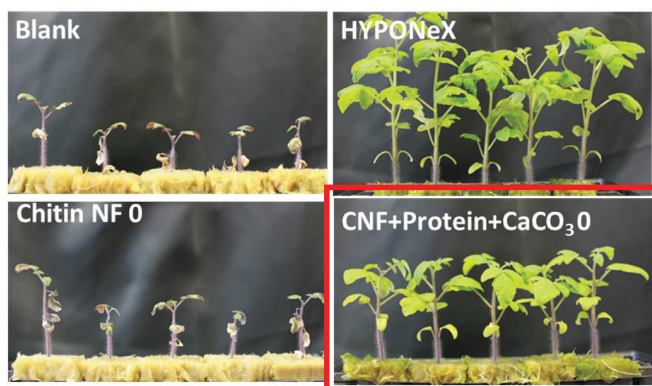


77

カニ殻由来ナノファイバー複合体の作物栽培への利用 (トマト)

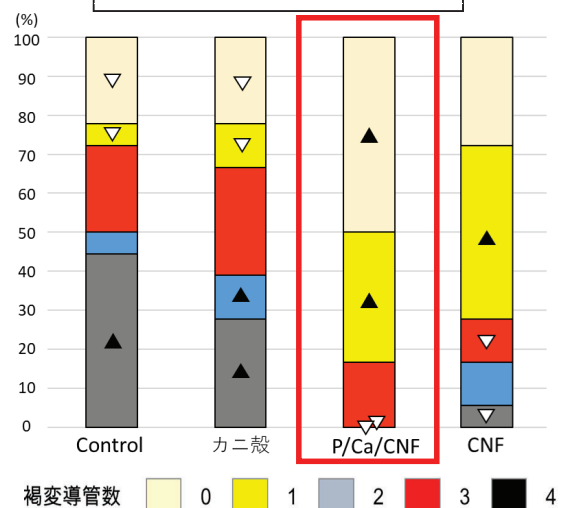
Aklog et al., Int. J. Mol. Sci. (2016)
Egusa et al., Int. J. Biol. Macromol. (2019)

肥料効果



vs. トマト萎凋病菌
Fusarium oxysporum f. sp.
lycopersici (JCM112575)

萎凋病に対する病害抵抗性の誘導



有機農業に利用可能な土壌改良材の開発

78

Bangladeshにおけるエビ殻由来 キチンナノファイバーの農業利用

JST・持続可能開発目標達成支援事業(aXis) : 2020-2021

科学研究費助成事業・国際共同研究加速基金(国際共同研究強化(B)) : 2022-2024



2023年3月

Bangladeshの主要作物であるイネの栽培において、
 顕著な窒素肥料代替効果が認められた

79

きのこ栽培廃菌床について



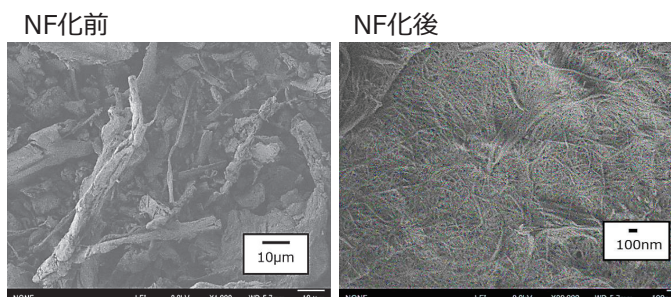
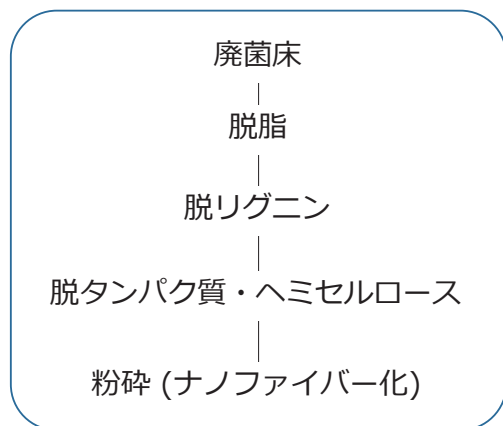
- キノコ栽培で使用された菌床が大量に発生
- 収穫キノコの2倍量が発生 → 栽培後は廃棄 (高コスト 20-40円/kg)
- 鳥取県では600万基
- 菌床には原料 (おが屑、米ぬか…) 由来のセルロース、蔓延した菌糸(菌床の26%)にはキチンが含まれている
- **キチン** : 植物への抵抗性誘導やエリシター活性 → 有効利用できないか？

80

シイタケ栽培廃菌床からキチン/セルロース ナノファイバー複合体(CCNFC)の製造

Li et al., Carbohydr. Polym. (2022)

CCNFCの作製工程



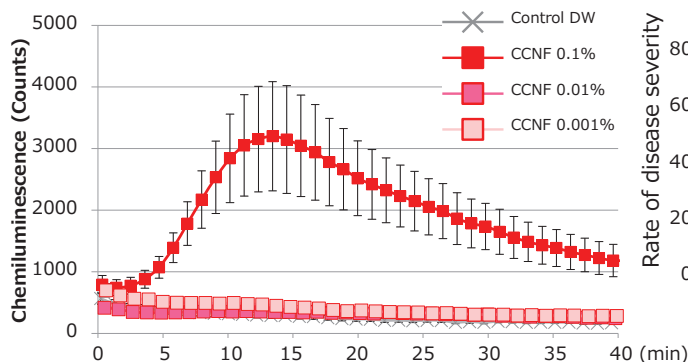
- ・ シイタケ栽培後の菌床を使用
- ・ 菌床は広葉樹コナラ由来
- ・ キチン：セルロース= 3：97

81

CCNFCによる病害抵抗性の誘導 (シロイヌナズナ)

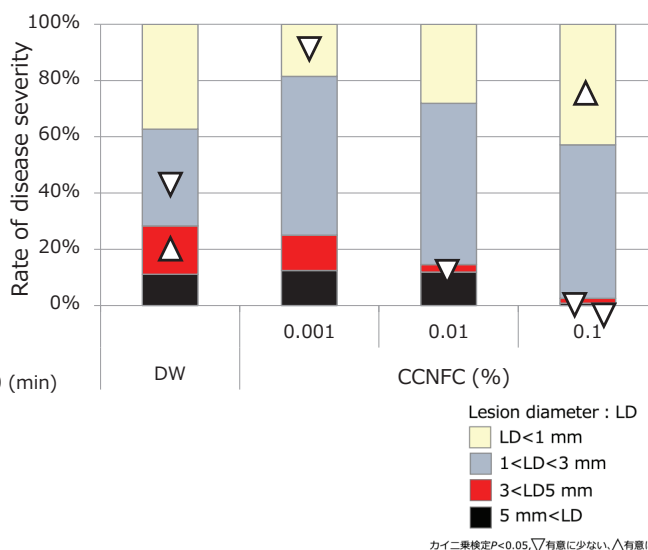
Li et al., Carbohydr. Polym. (2022)

病害抵抗性の誘導



土壌施用による地上部の抵抗性誘導

vs. アブラナ科黒すす病菌
(*Alternaria brassicicola* O-264)



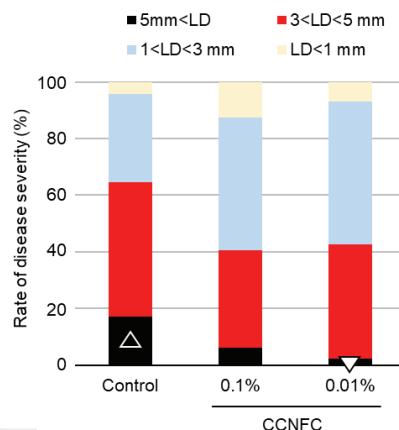
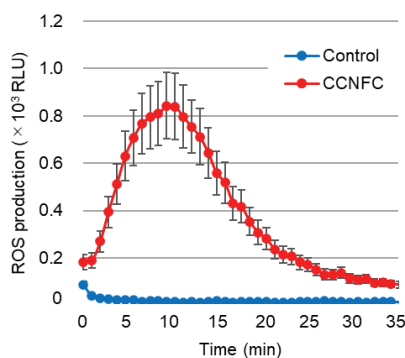
カイニ乗検定 $P < 0.05$, ▽有意に少ない, △有意に多い

82

キチン受容体変異体におけるCCNFCによる病害抵抗性の誘導

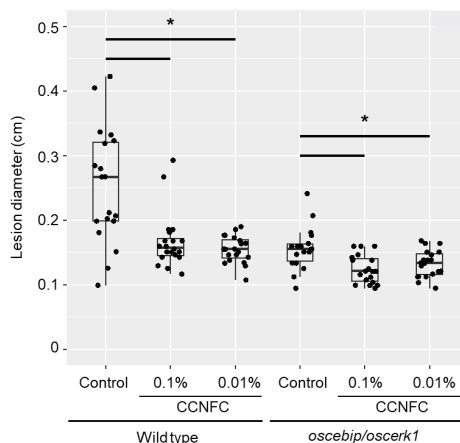
シロイヌナズナ キチン受容体CERK1 変異体

vs. アブラナ科黒すす病菌
(*Alternaria brassicicola* O-264)



イネにおける 病害抵抗性の誘導

vs. イネごま葉枯れ病菌
(*Bipolaris oryzae* D6)



CCNFCによる
病害抵抗性の
誘導にキチン
は関与しない

Takagi et al., in preparation

83

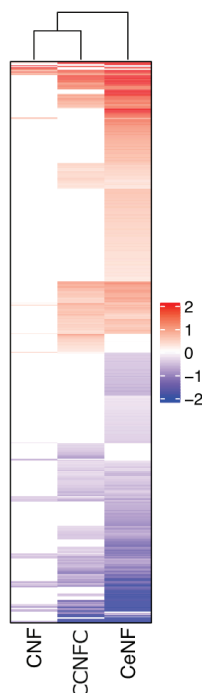
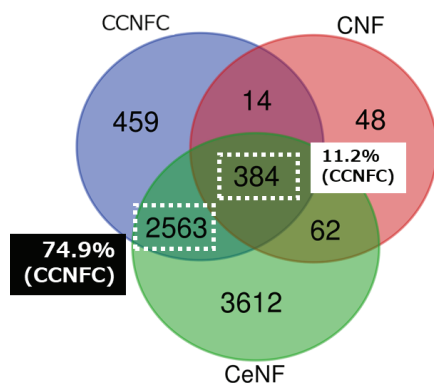
遺伝子発現パターンの比較解析 (シロイヌナズナ)

Takagi et al., in preparation

発現変動遺伝子 (DEGs; FDR<0.05)

	遺伝子数
CCNFC	3420
CeNF	6621
CNF	508

/Control (DW)



CCNFCに対する
転写応答は
CNFではなく
セルロースナノ
ファイバー(CeNF)
と類似している

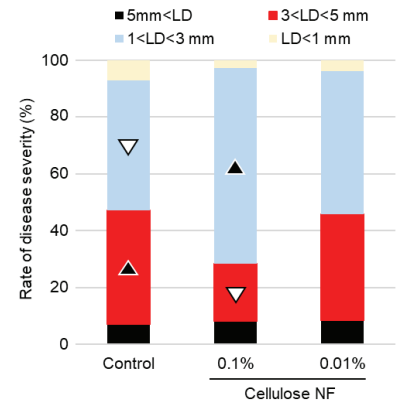
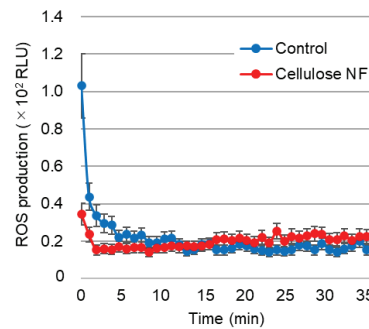
84

セルロースナノファイバーの機能

Takagi et al., in preparation

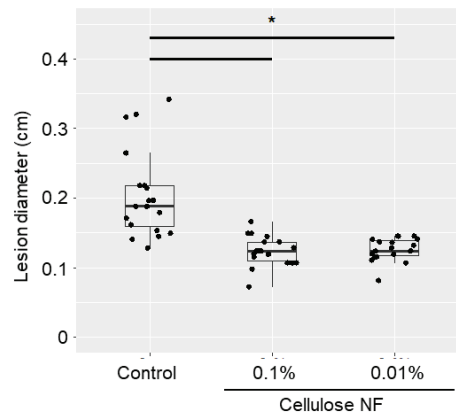
シロイヌナズナ

vs. アブラナ科黒すす病菌
(*Alternaria brassicicola* O-264)



イネにおける 病害抵抗性の誘導

vs. イネごま葉枯れ病菌
(*Bipolaris oryzae* D6)

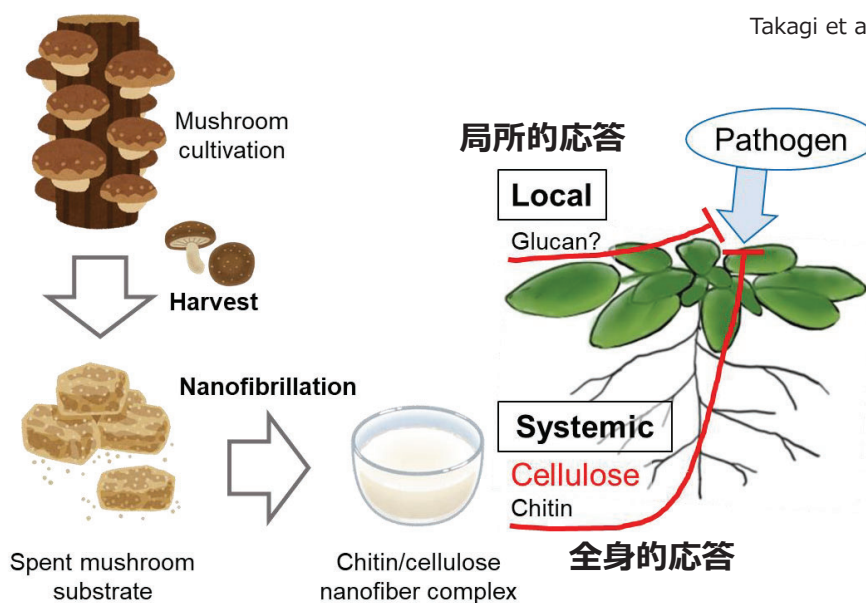


セルロース
ナノファイバーの
土壌施用による
地上部の抵抗性
誘導能を発見

85

キチン/セルロースナノファイバー複合体 (CCNFC)による植物の病害抵抗性誘導メカニズム

Takagi et al., in preparation

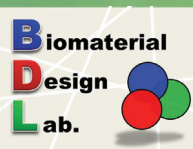


CCNFCによる病害抵抗性の誘導において、
局所的応答と全身的応答は異なる成分により引き起こされる

86

固定化セルロースナノファイバーの 界面機能設計

九州大学 大学院農学研究院
横田 慎吾



87

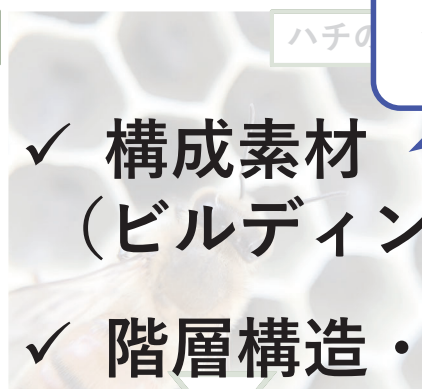
生物体の構造とその材料応用

ダブルラフネス構造



ハスの葉

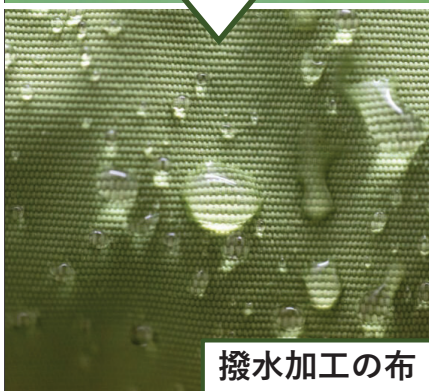
ハニカム構造



ハチの巣

界面の制御が重要

- ✓ 構成素材
(ビルディングブロック)
- ✓ 階層構造・高次構造



撥水加工の布



ゴールネット

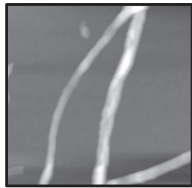


車のガラス

材料機能の創出

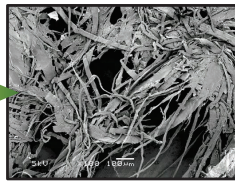
セルロースナノファイバー

CNF



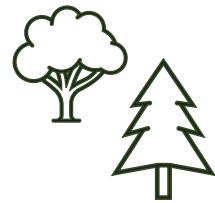
Tsuji, T., et al., *Biomacromolecules*, 22, 620-628 (2021).

パルプ



https://www.juen.ac.jp/soogoo/seminar/iokawa/sem_web/CD02/SENI/semi07.html

木材



- 木材からトップダウン的に得られる**生物素材**
- 鋼の1/5の比重、5倍の比強度(1~3 GPa)など**優れた物理的強度**
Nishino, T., et al., *Macromolecules*, 37, 7683-7687, (2004).
- 両親媒特性をもち、官能基付与が比較的容易 ⇒ **界面の制御**

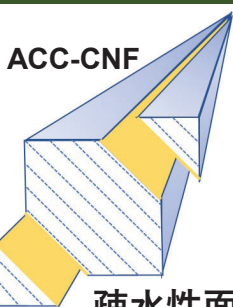
天然由来のナノビルディングブロック



高次構造化による材料機能創出

89

ナノセルロースの高次構造化（面配向）

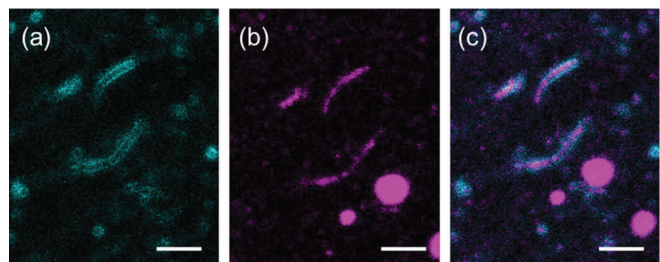


疎水性面の暴露

疎水性面と親水性面の
両親媒性ヤヌス型繊維

二重染色による二面性の可視化

- 疎水性面 = CBM-GFP (青)
- 親水性面 = CFW (ピンク)



Tsuji, T., et al., *Biomacromolecules*, 22, 620-628, (2021).

基板のぬれ性に依存して配向⇒**表面のぬれ性を変える**

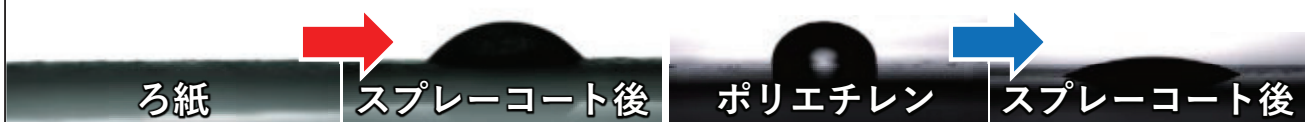
水の接触角 (WCA)

0°

51°

98°

31°

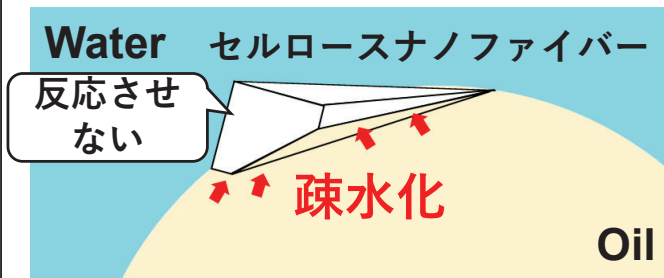


Kose, R., et al., *Sen'i Gakkaishi*, 67, 163, (2011).

90

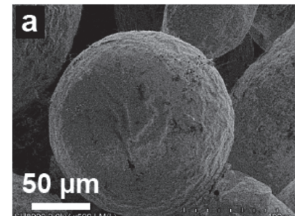
CNFの局所的疎水化（面配向の強調）

Pickeringエマルション (PE) 系 での局所的な疎水化

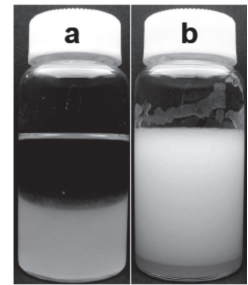


高い乳化安定性能

Pickering
エマルション

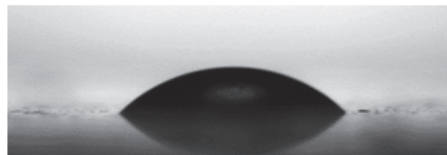


乳化前 乳化後

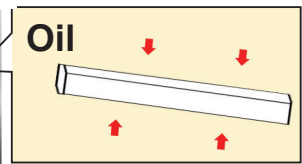
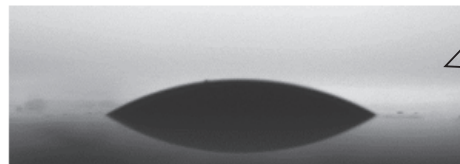


Yokota, S., et al., Carbohydr. Polym., 226, 115293, (2019).

WCA
DS = 0.23 46.9 ± 1.4 °



均一分散(HD)系 WCA
DS = 0.23 31.6 ± 5.3 °



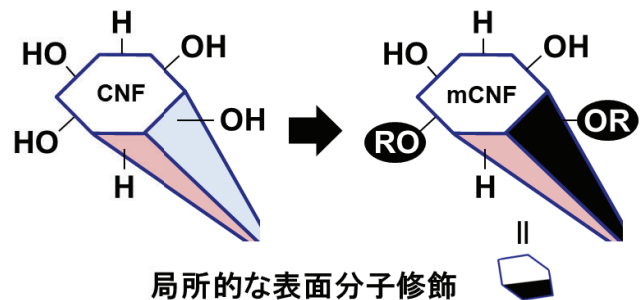
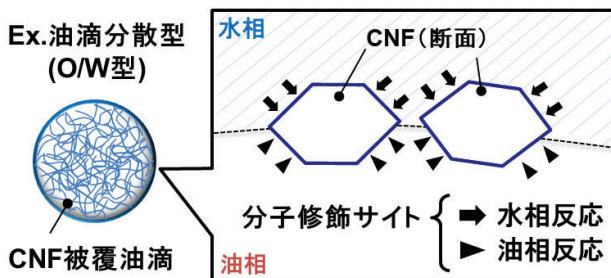
局所的アセチル化により二面性の拡張を推進

Ishida, K., et al., Carbohydr. Polym., 261, 117845 (2021).

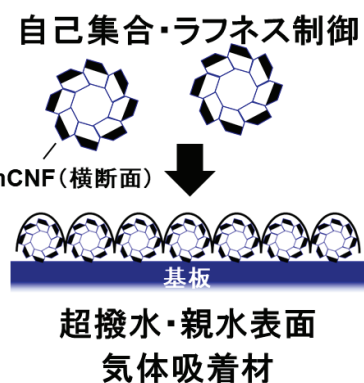
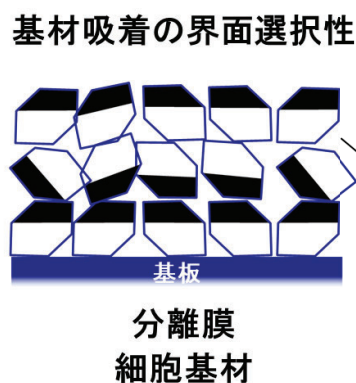
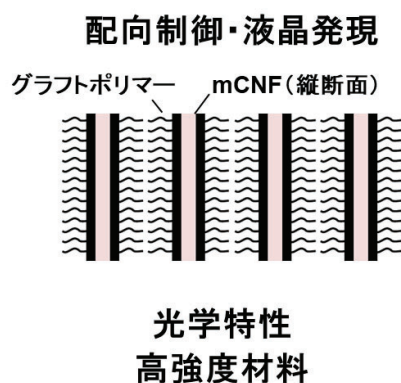
5

91

コンセプト



ヘテロ界面構造をもつバイオナノビルディングブロックの高次元化による機能創出



6

92

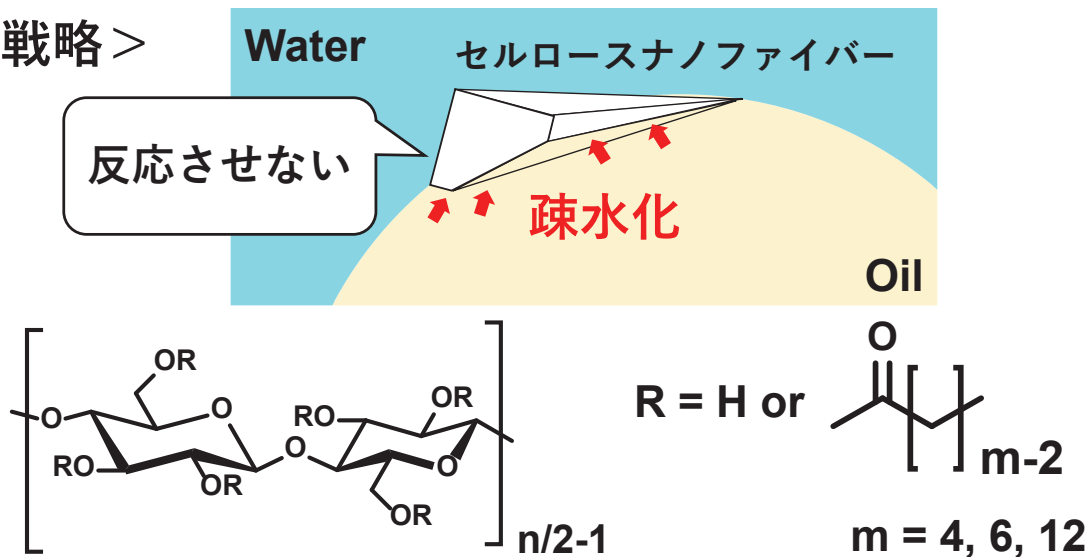
本研究の目的

< 目的 >

長鎖アルキル基を用いた 局所的疎水化による撥水性薄膜の調製

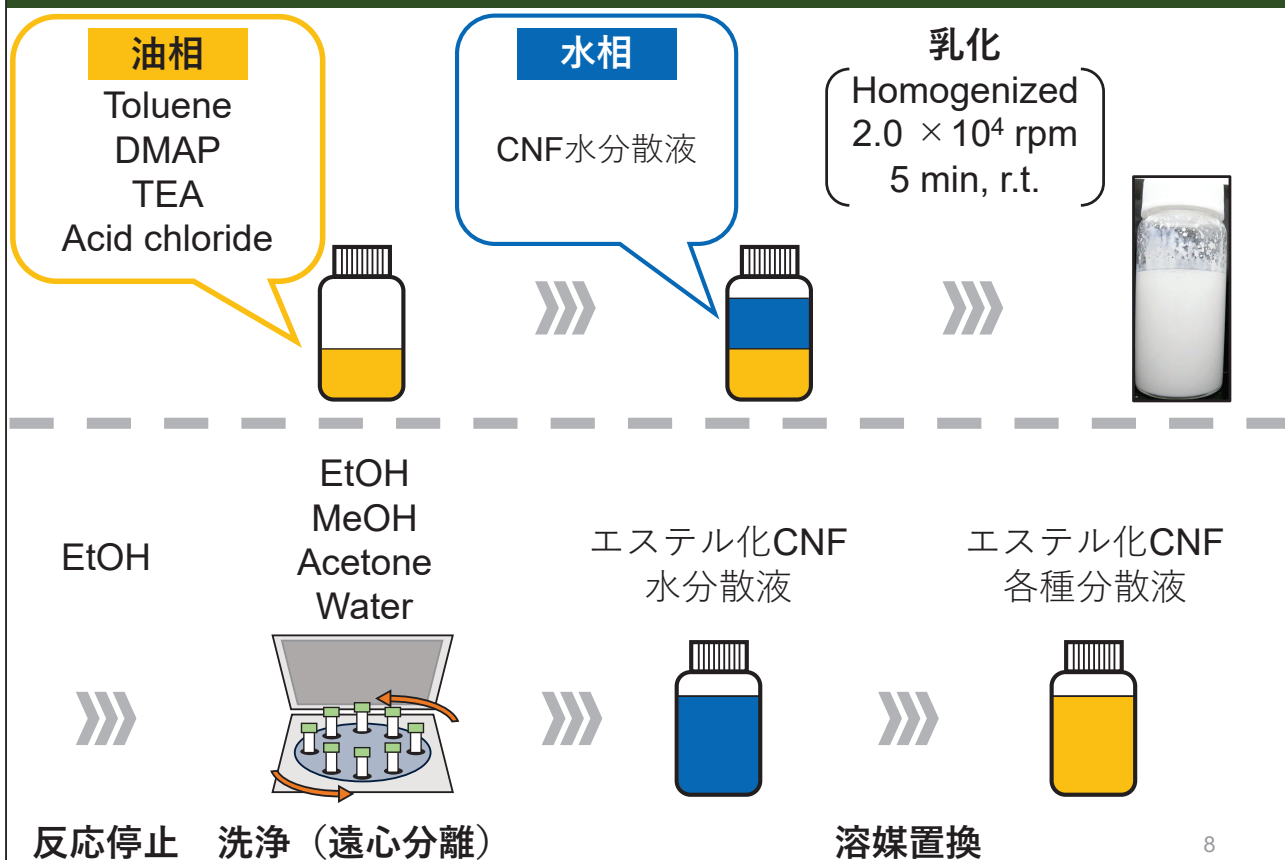


< 戰略 >



93

CNFのエステル化

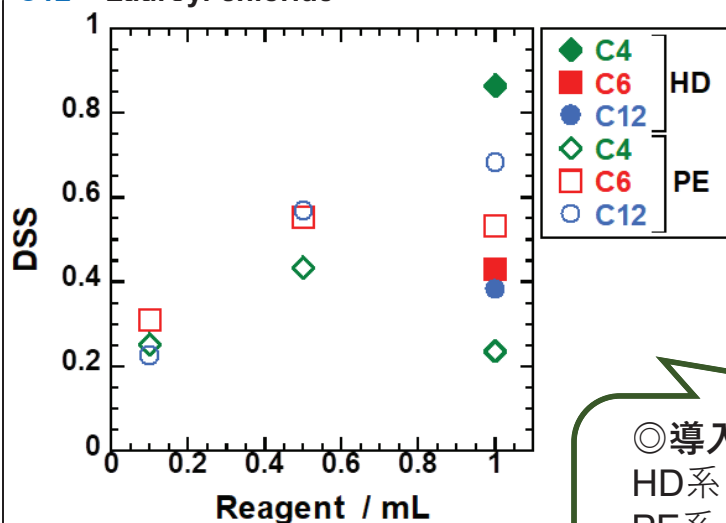


8

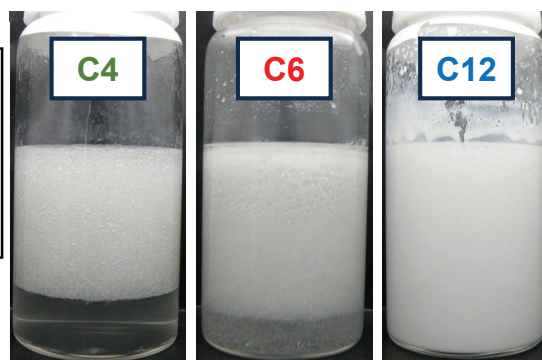
94

エステル化の評価

C4 = Butyryl chloride, C6 = Hexanoyl chloride,
C12 = Lauroyl chloride



▼攪拌（PE系）終了5分後の様子



※Reagent = 1 mL

◎導入のしやすさ

HD系 ⇒ 立体障害の影響

PE系 ⇒ 乳化安定能の影響

➡ PE系ではより長いアルキル鎖を導入しやすい可能性

DSS：表面置換度

Yokota, S., et al., Carbohydr. Polym., 225, 117342, (2021).

PE系エステル化において高いDSS (0.7)

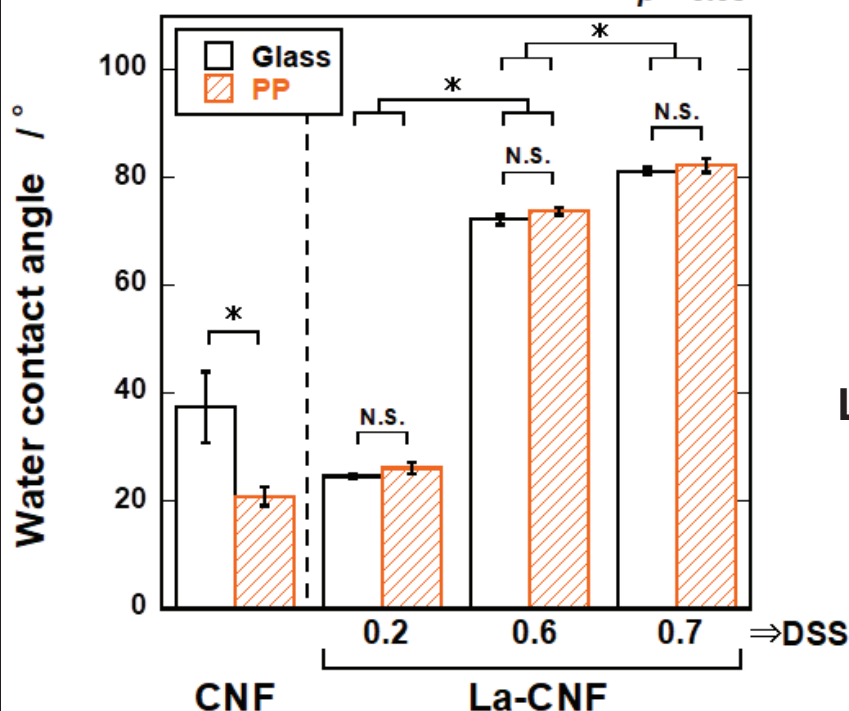
Lauroyl chloride ⇒ キャスト膜調製、ぬれ性評価

95

La-CNF膜のぬれ性

水分散キャスト膜

* $p < 0.05$



CNFキャスト膜の
ぬれ性

↓

基板依存性あり

La-CNFキャスト膜の
ぬれ性

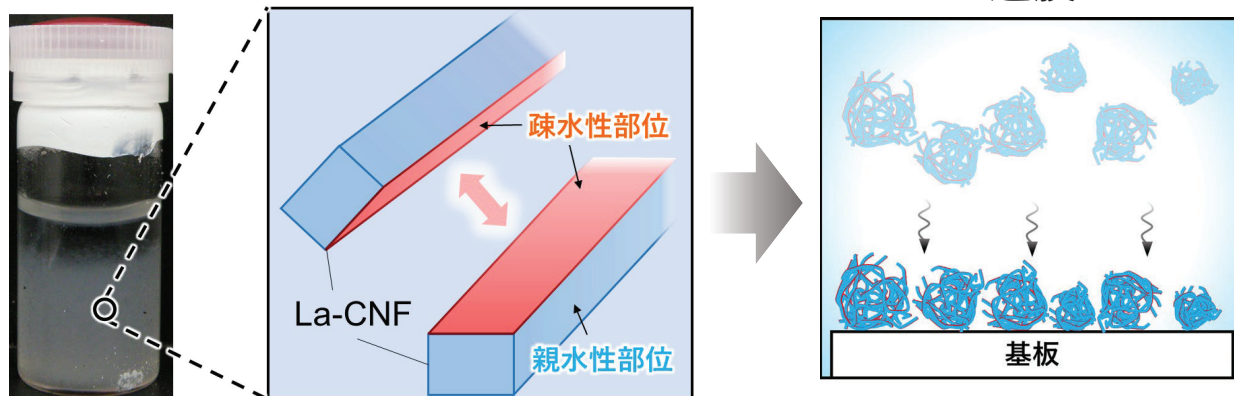
↓

基板依存性なし

La-CNFの膜形成プロセス

集合体の形成・堆積による膜形成？

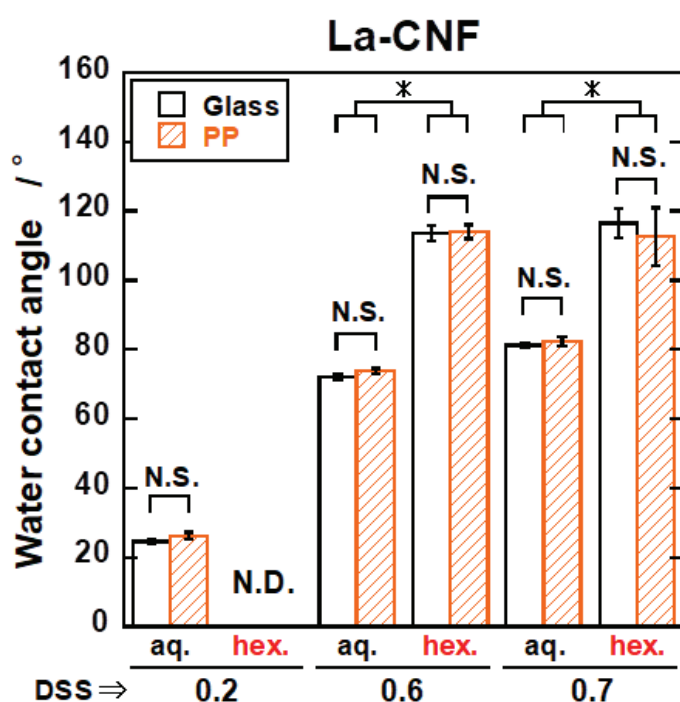
< 仮説スキーム >



分散媒を変えることにより検証

97

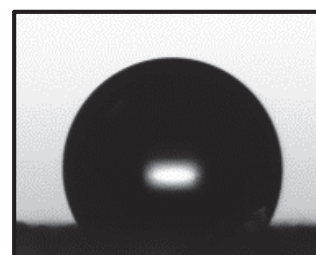
La-CNFキャスト膜（ヘキサン）



極性がより低い分散媒
(= **ヘキサン**)
を用いて評価

aq. : Water, hex. : Hexane

La-CNF(0.7)_Glass **hex.**



WCA = $116.2 \pm 4.2^\circ$

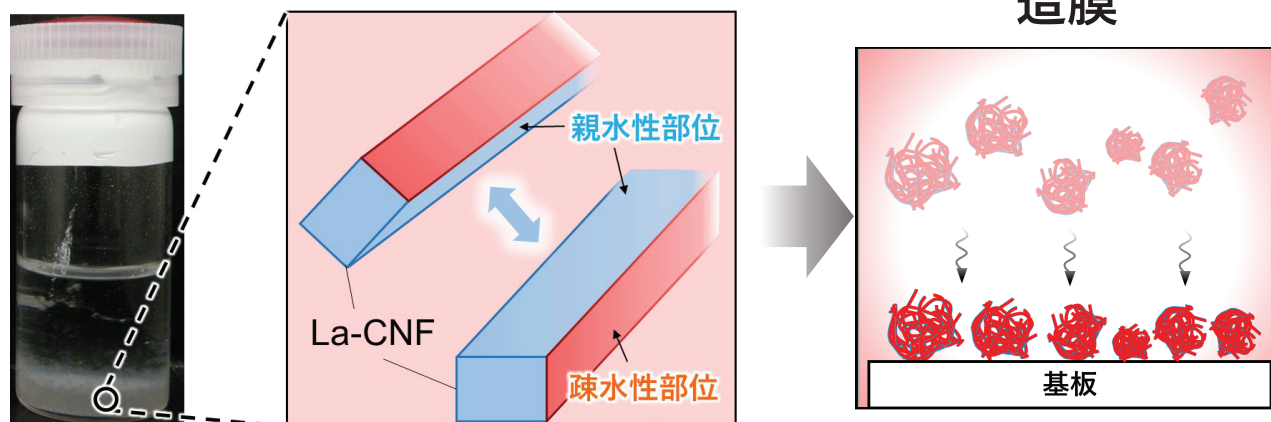


基板の違いによる有意な差は認められなかったが
撥水性を発現

98

La-CNFキャスト膜（ヘキサン）

「集合体の形成・堆積による膜形成」



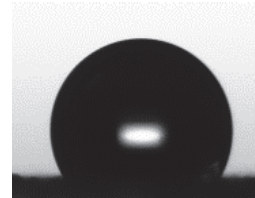
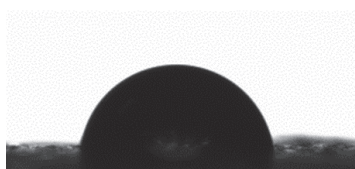
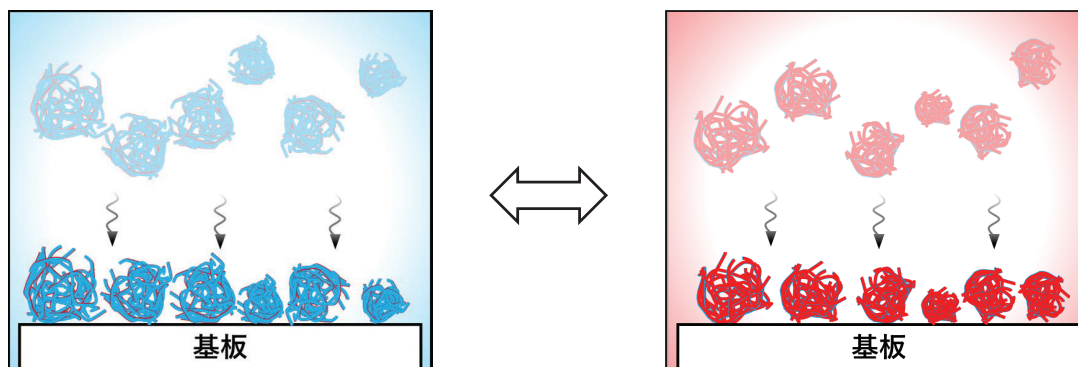
膜の表面側に向けた疎水性部位＋凹凸

⇒ **撥水性**が強調された可能性

99

総括

ピッカリングエマルション系における
セルロースナノファイバーの**局所的ラウロイル化**により
分散媒依存の高次構造化を誘導する**ビルディングブロック**
および**撥水性薄膜**を創製した。



14

100

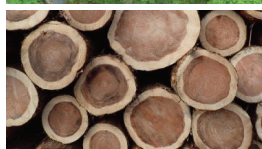
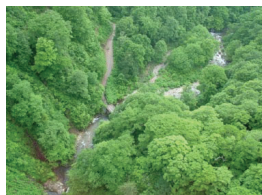
セルロースファイバーシートの燃焼特性

秋田県立大学木材高度加工研究所
足立幸司

101

背景：バイオマテリアルの未来価値の創造 秋田COI-NEXT ソウゾウの森

木材・紙
パルプ
セルロース産業



未来価値の創造

宇宙：スペースデブリの解消、軽量×エコ材料の出番

医療・健康：生体親和性素材や機能性食品等の普及

スポーツ・服飾：機能性素材による活動や表現の充実

自動車・家電：脱プラスチックの推進
軽量化による燃費向上→CO₂排出削減

建材：高強度化、金属やプラスチックからの転換
都市木質化による炭素ストック増大→CO₂削減

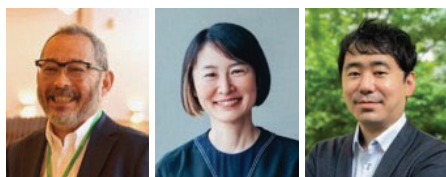
包装・容器：ガスバリア性向上や脱プラスチックへの貢献

今回：セルロース(ナノ)ファイバーが燃えるという現象に向き合い、
どのように使いこなしていくかを考える機会にする

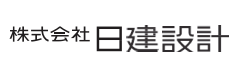
102



「森の価値変換を通じた、自律した豊かさの実現拠点」



PL 高田 克彦 (秋田県立大)
副PL 林 千晶 (QO)
副PL 鶴田 祥一郎 (SuMPO)



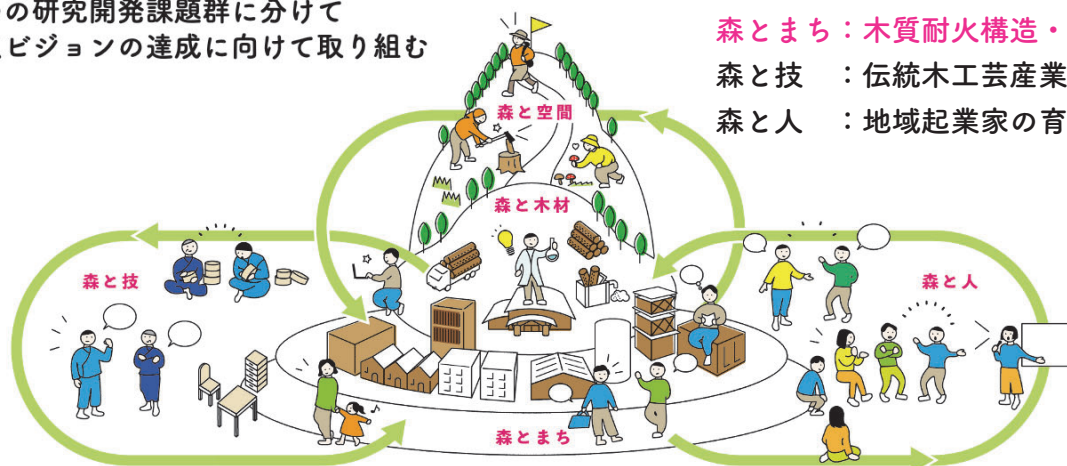
拠点ビジョン

森の価値変換を通じた、自律した豊かさの実現拠点

ターゲット1 (文化・産業の循環)	ターゲット2 (素材・技術の循環)	ターゲット3 (人・知の循環)
森の空間的活用を通じた ウェルビーイングの追求	環境親和型木材活用による 地域の脱炭素化	地域起業家育成 エコシステムの構築

森と木と人と地域、産学官連携による研究活動の社会実装を通じた社会変革

5つの研究開発課題群に分けて
拠点ビジョンの達成に向けて取り組む



森と空間：LEV(土地期望化)の増加

森と木材：木質系新素材と製品の社会実装

森とまち：木質耐火構造・部材の社会実装

森と技：伝統木工芸産業の継承と変革

森と人：地域起業家の育成

無加工

ガラスコーティング

アルミ箔ラミネート

CF 1

晒しパルプ
→ボールミル処理10分
ろ水度 500mL CSF
→吸引濾水→熱圧プレス成形
・厚さ 0.60mm
・気乾密度 0.84 g/cm³

アルコール溶性ガラス塗料
(メーカー非公表)を
不揮発成分換算で32g/m²
塗布

アルミテープ(厚さ30μm,
メーカー非公表)を
アクリル系粘着剤で貼付

CF 2

晒しパルプ
→ボールミル処理150分
ろ水度 150mL CSF
→吸引濾水→熱圧プレス成形
・厚さ 0.62mm
・気乾密度 1.24 g/cm³

アルコール溶性ガラス塗料
(メーカー非公表)を
不揮発成分換算で18g/m²
塗布

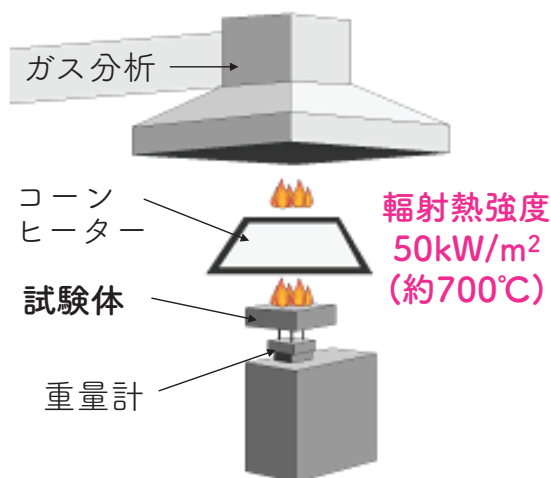
アルミテープ(厚さ30μm,
メーカー非公表)を
アクリル系粘着剤で貼付

105

発熱性試験機による燃焼性評価

発熱性試験機

(コーンカロリーメーター)



試験体表面を輻射で加熱し
消費酸素量と重量変化から
発熱量を算出

(ISO 5660-1)



◆防火材料とは
建築基準法・国交省告示
火災被害の抑制

(1)所定の加熱時間内で
総発熱量 8MJ/m²以下

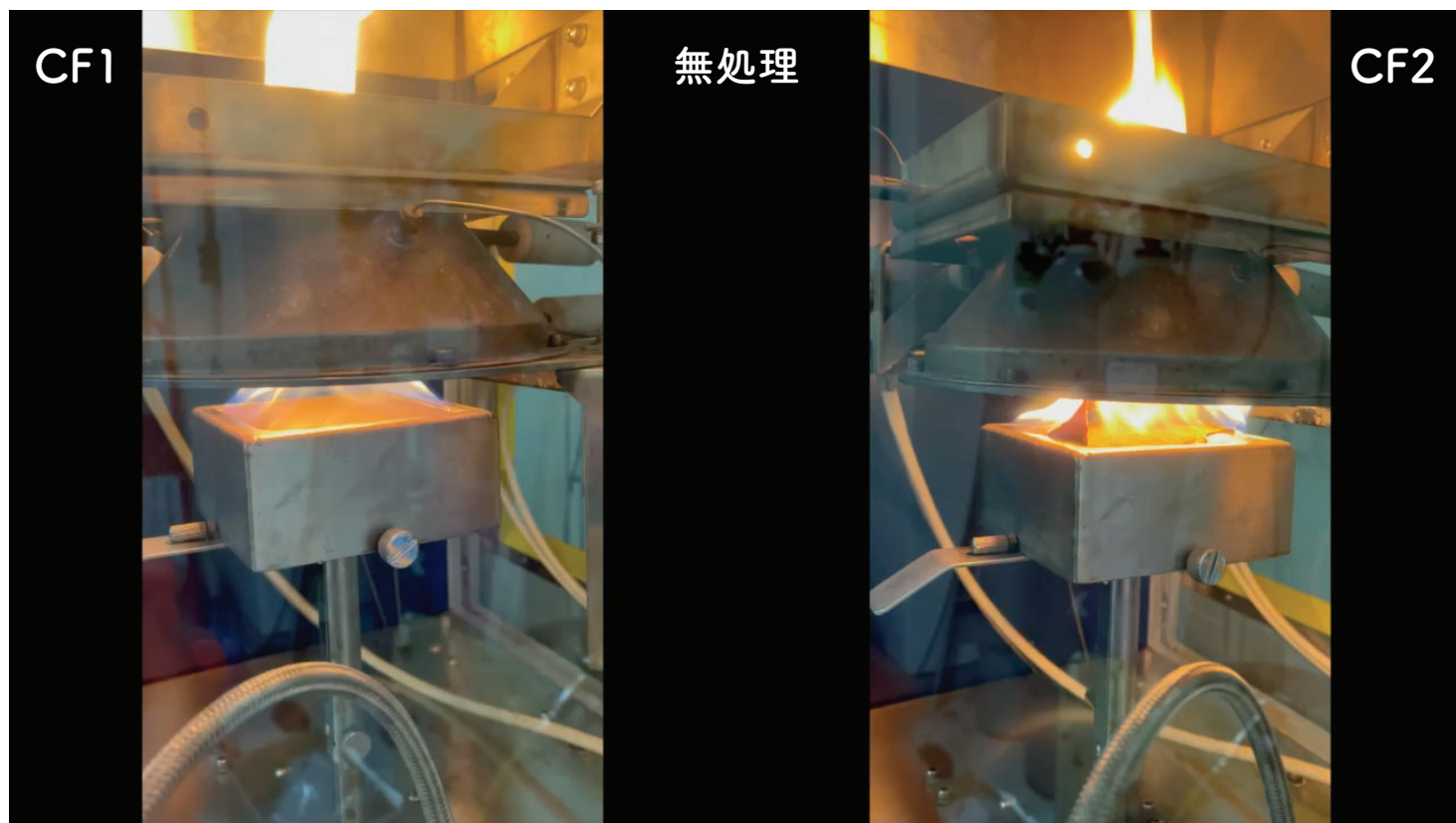
不燃材料	20分間
準不燃材料	10分間
難燃材料	5分間

(2)最高発熱速度が10秒連続
で200kW/m²を超えない

(3)防火上で有害な裏面まで
貫通する亀裂や穴なし

106

セルロースファイバーシートの燃焼挙動

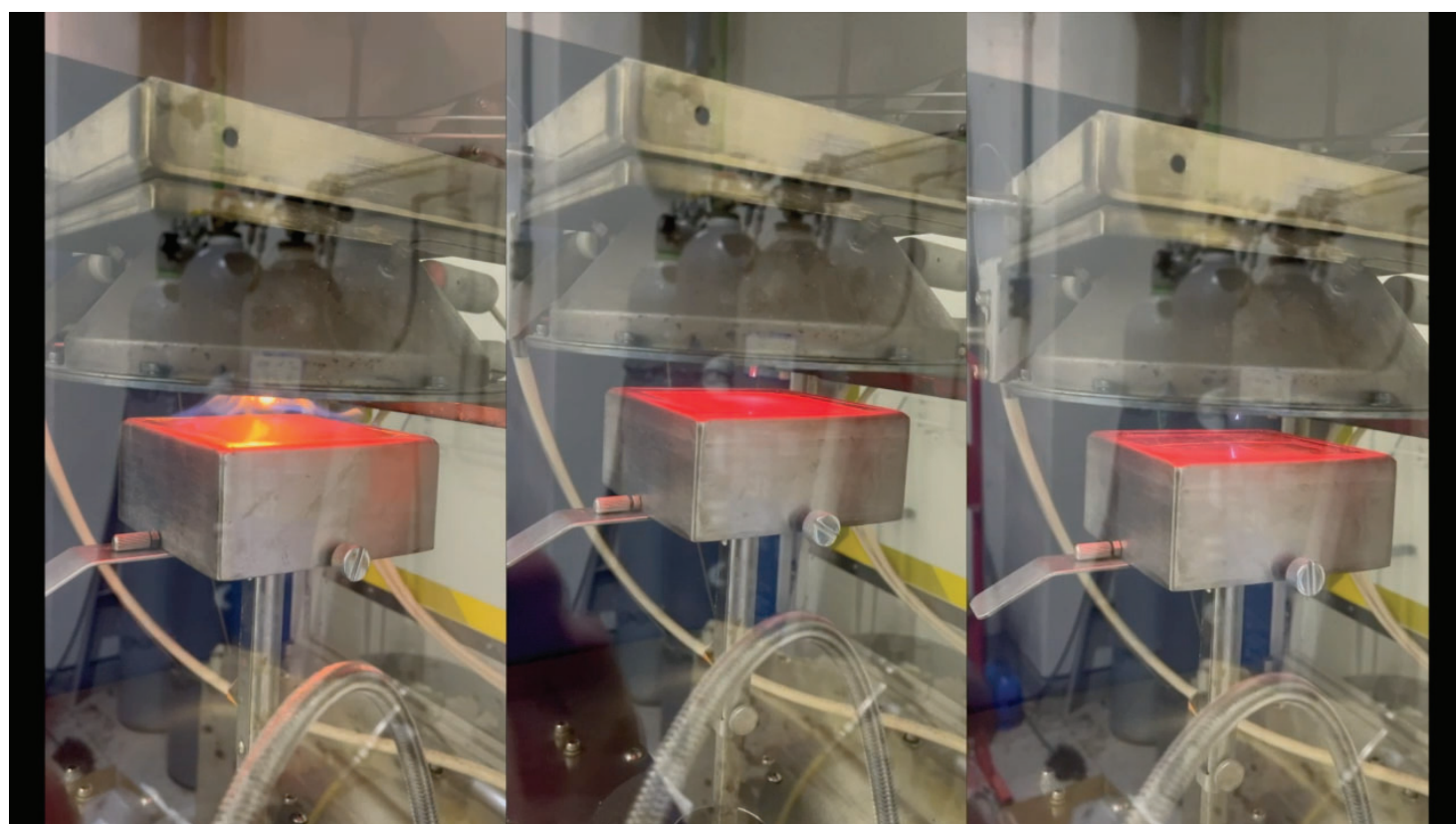


着火時間：15 秒

着火時間：9 秒

107

セルロースファイバーシートの燃焼挙動



CF2 無処理
着火時間：9 秒

ガラスコーティング
着火時間：12 秒

アルミ箔ラミネート
着火時間：なし(300秒)

108

CF2

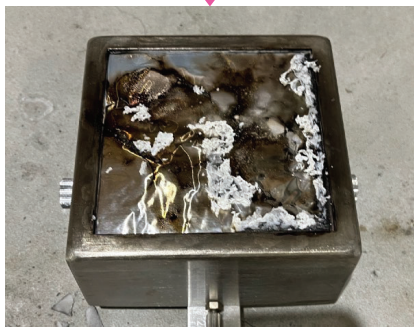
無処理

ガラスコーティング

アルミ箔ラミネート

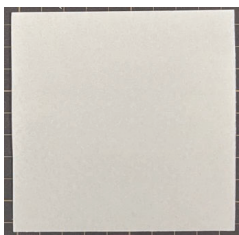


120秒加熱



白色部は残渣

総発熱量：4.6 MJ/m²

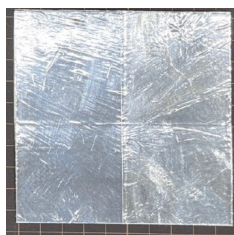


120秒加熱

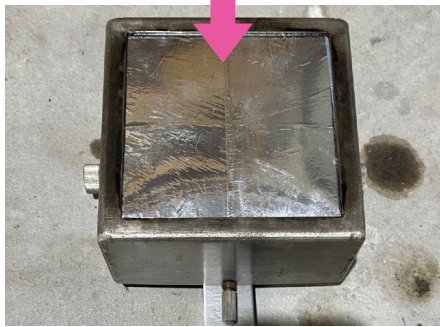


白色部は残渣

総発熱量：8.7 MJ/m²



300秒加熱



表面変わらず

総発熱量：0.25 MJ/m²

一般的に、近赤外線領域の反射率が高いほど遮熱性能は向上
→近赤外線反射率の高いアルミが輻射熱を反射し、CFの温度上昇を抑制

109

表. 各セルロースファイバーシートの発熱性試験における燃焼特性

被覆条件	基材	加熱時間 (秒)	総発熱量 (MJ/m ²)	最大発熱 速度(kW/m ²)	着火時間 (秒)	裏面への貫通
無処理	CF1	120	3.5	226	14.9	あり(試験体焼失)
	CF2	120	4.6	215	8.9	あり(試験体焼失)
ガラスコーティング	CF1	120	7.3	215	15.8	あり(試験体焼失)
	CF2	120	8.7	234	12.4	あり(試験体焼失)
アルミ箔ラミネート	CF1	300	0.11	1.7	-	なし
	CF2	300	0.25	2.7	-	なし

◆防火材料の要件 (建築基準法・国交省告示)

不燃材料 20分間
準不燃材料 10分間
難燃材料 5分間

(1)所定の加熱時間内で
総発熱量 8MJ/m²以下

(2)最高発熱速度が10秒連続
で200kW/m²を超えない

(3)防火上で有害な裏面まで
貫通する亀裂や穴なし

※実際は、輻射(放射)熱だけでなく、伝導熱と対流熱を合わせた伝熱現象で妥当性を要評価

110

防火材料として利用するには

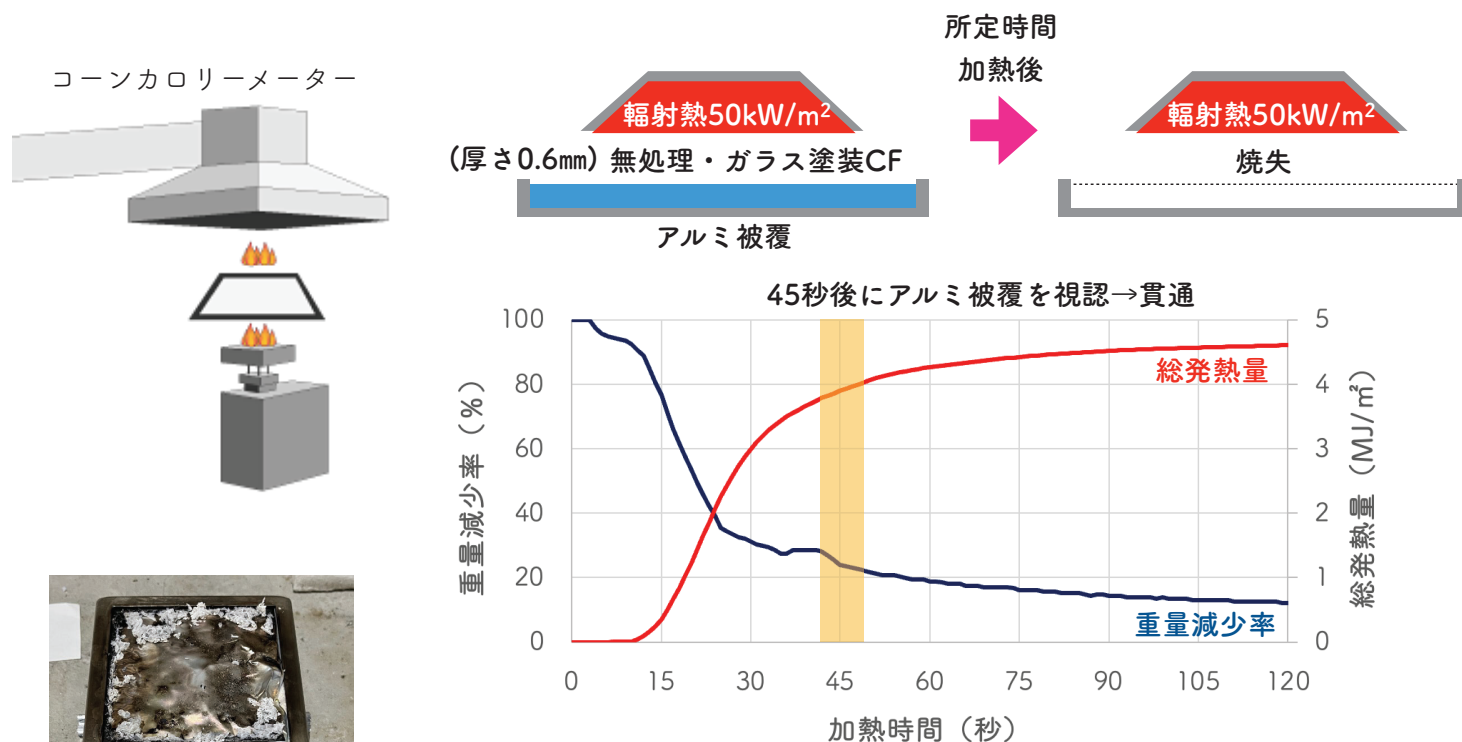


図. CF2の発熱性試験における重量減少率と総発熱量の経時挙動

燃焼速度 0.6~1mm/分の仮定で、貫通を防ぐには 厚さ3~5mm必要
→総発熱量 $4.6 \times 3 \sim 5 = 14 \sim 23 \text{ MJ/m}^2$ は基準に不適合

111

遮熱性能と反射率

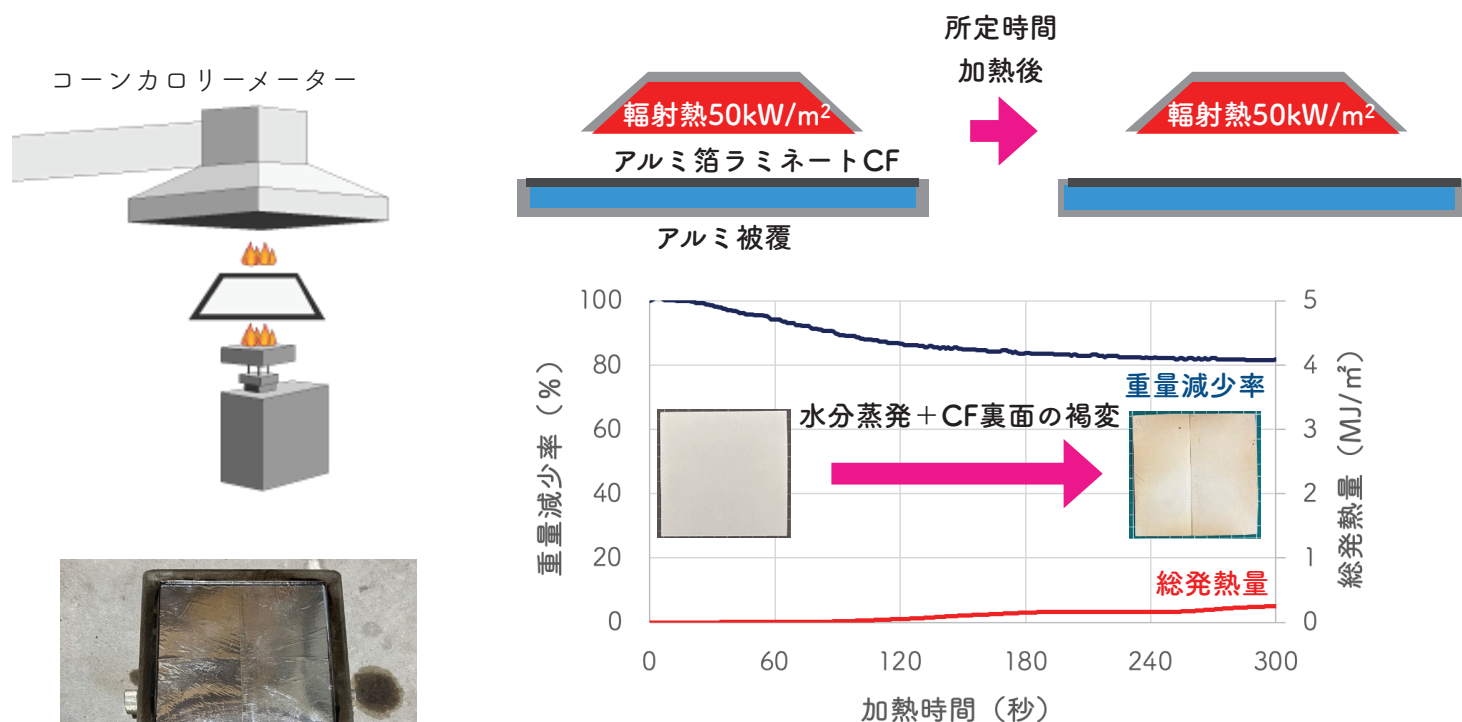


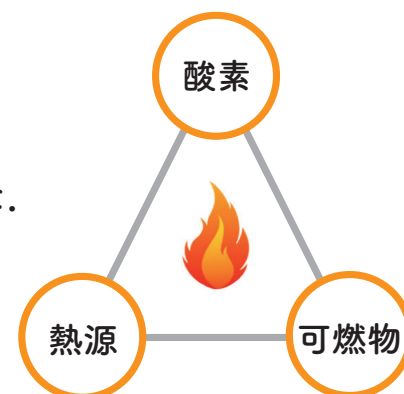
図. アルミ箔ラミネートCFの重量減少率と総発熱量の経時挙動
→準不燃材料相当(600秒加熱)は、本仕様では不可。

素材の厚さや熱伝導率、施工方法による影響を十分に考慮

112

セルロースファイバーシートの燃焼特性

- ・ 大量の輻射熱による加熱では速やかに燃焼した。
- ・ ガラスコーティングに顕著な効果は認められなかった。
→酸素や熱分解ガスの透過抑制効果は限定的。
- ・ アルミラミネートに高い遮熱性能が認められた。
→赤外線反射率の高い被膜の有効性を再確認。



セルロース系素材を用いた防火材料に向けて

- ・ 基材の難燃処理(脱水炭化推進, 連鎖反応阻止, 不燃性ガスによる希釈)
- ・ 断熱層の形成 (発泡層や発泡化)
- ・ 遮熱の活用 (高反射率塗膜・シートの組み合わせ)

ESPR (持続可能な製品のためのエコデザイン規則)のEUでの施行等
→闇雲に何でも使えるわけでない時代への対応 (易解体・易分別・再利用など)

耐火構造・部材のセルロース系素材活用 × α の価値創造

113

謝辞

本研究は、JST COI-NEXT、JPMJPF2215

「森の価値変換を通じた、自律した豊かさの実現拠点」
の支援を受けたものです。

114

セルロースナノファイバーのレオロジー特性

2024/12/2

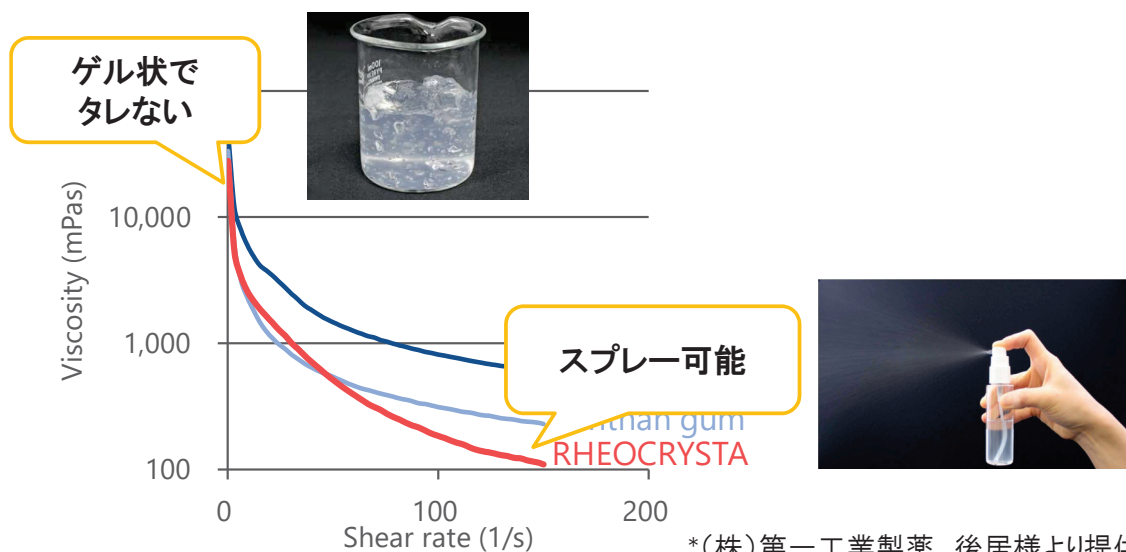
森林総研 田仲玲奈

115

セルロースファイバー(CNF)のレオロジー

1 Introduction

例: 第一工業製薬株式会社 レオクリスタ®



レオロジー特性の評価は、高機能材料の設計・品質管理に必要

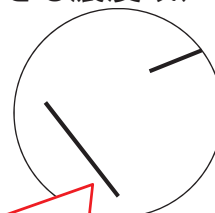
116

CNFおよびセルロースナノクリスタル(CNC)の基礎的なレオロジー特性

1. CNCおよびCNF分散液の固有粘度 $[\eta]$ (文献値)
2. CNCの粘弾性緩和
3. CNFの粘弾性緩和

(注: CNFは孤立分散型CNFを対象とする)

希薄域
(ファイバー間の相互作用が無視できる濃度域)



自由に回転できる

117

3

1. CNCおよびCNF分散液の固有粘度 $[\eta]$

Open Access

https://www.jstage.jst.go.jp/article/rheology/50/1/50_73/_pdf/-char/ja

Invited Review



Nihon Reorogi Gakkaishi Vol.50, No.1, 73-82
(Journal of the Society of Rheology, Japan)
©2022 The Society of Rheology, Japan
DOI: 10.1678/rheology.50.73

Rheological Properties of Nanocellulose Dispersions in the Dilute Region: Current Understanding and Future Perspectives

Reina TANAKA[†]

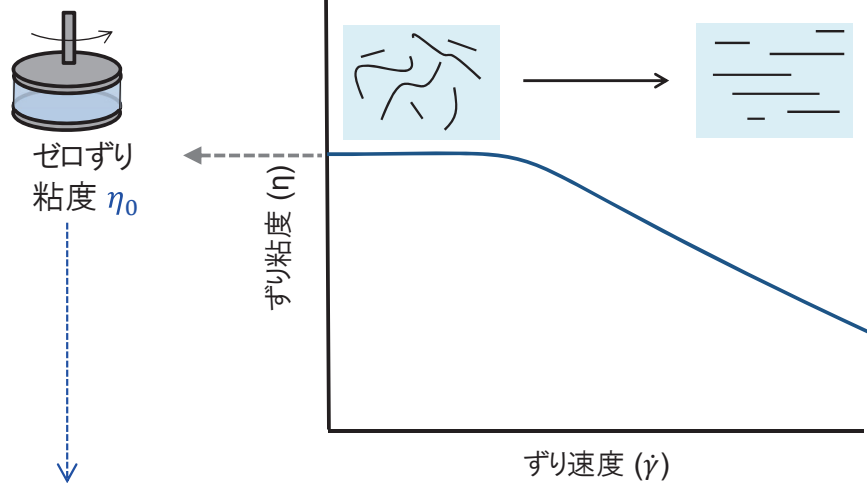
Forestry and Forest Products Research Institute, Forest Research and Management Organization,
1 Matsunosato, Tsukuba, Ibaraki 305-8687, Japan
(Received : September 29, 2021)

The current knowledge and prospects for rheological properties of nanocellulose dispersions in a dilute region are presented. It is essential to clarify the rheological properties of dilute nanocellulose dispersions because they represent the properties of nanocellulose. This study highlights intrinsic viscosity and viscoelastic relaxation, which are indicators of average size, size distribution, and flexibility. While the intrinsic viscosity and viscoelastic relaxation of rod-shaped cellulose nanocrystals (CNCs) can be explained by existing theories of polymers, those of cellulose nanofibers (CNFs) are not fully understood because of their kinks and flexibility.

Key Words: Nanocellulose / Intrinsic viscosity / Viscoelasticity / Relaxation

Tanaka. Nihon Reorogi Gakk., 50, 73-82 2020

118



固有粘度 $[\eta]$: 高分子の溶液に対する
粘度の寄与の指標

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_0 - \eta_s}{c\eta_s} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$$

η_s : dispersion medium viscosity

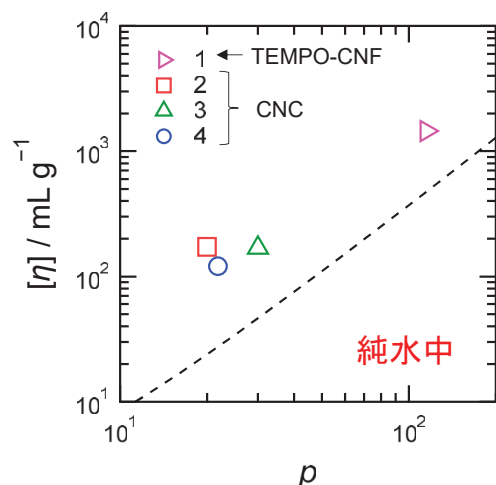
η_{sp} : specific viscosity

c : concentration

①低アスペクト比 ($p < \sim 100$) のCNC・CNF

実測 $[\eta]$ と既存の理論式の比較

p : 長さ/幅



← Simha式
(チャージのない楕円体を仮定, $p \gg 1$)

$$[\eta] = \frac{p^2}{5} \left(\frac{1}{3(\ln 2p - 1.5)} + \frac{1}{\ln 2p - 0.5} \right) + \frac{14}{15}$$

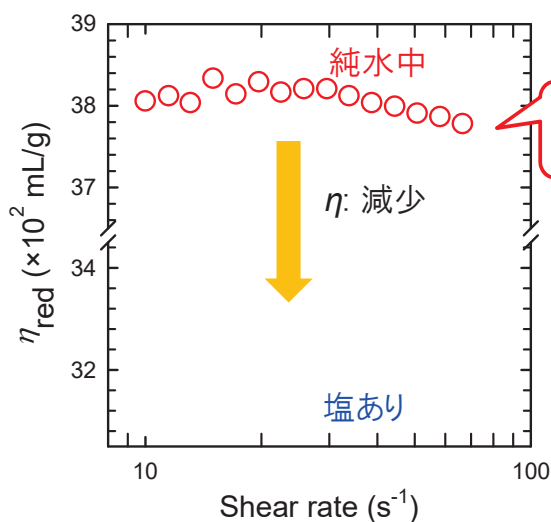
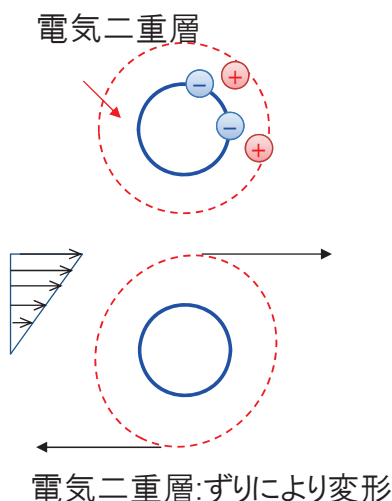
Simha J. Phys. Chem. (1940)

実測 $[\eta]$ (純水中で測定) > 計算 $[\eta]$

← 一次電気粘性効果 (The primary electroviscous effect)

- 1) Jowkaderis et al. *Cellulose* 2014 2) Lenfant et al. *Cellulose* 2015 3) Boluk et al. *Colloids Surf. A*. 2011
4) Wu. *Cellulose* et al. 2017

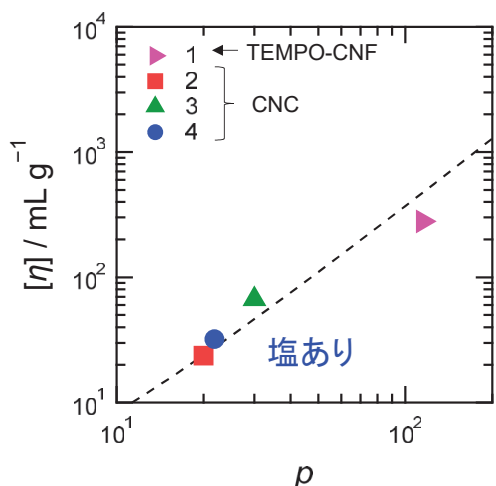
一次電気粘性効果



一次電気
粘性効果

η : 純水中 > 塩を加える

→ 塩を少量加えることで、一次電気粘性効果が低減

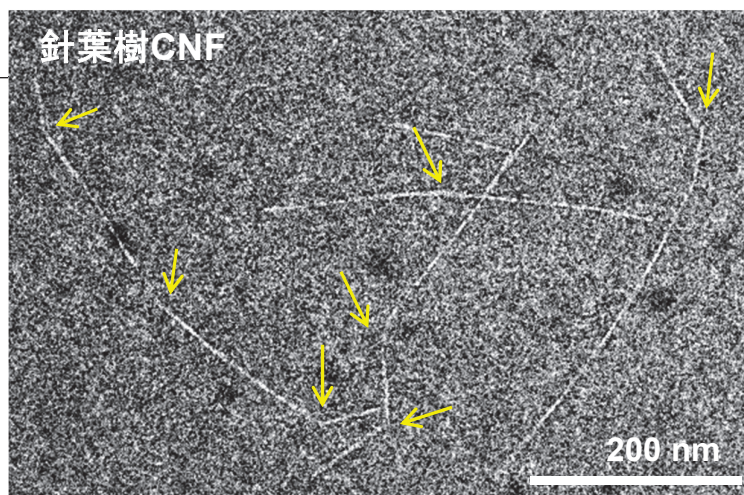
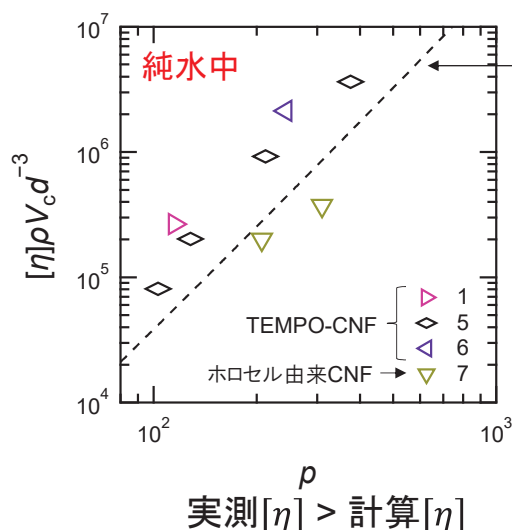


- 実測 $[\eta]$ (塩を加えて測定) $\approx$ 計算 $[\eta]$
 ←一次電気粘性効果:塩を加えることで低減
- 低アスペクト比サンプルのアスペクト比 p は、Simha式で評価可能

1) Jowkaderis et al. *Cellulose* 2014 2) Lenfant et al. *Cellulose* 2015 3) Boluk et al. *Colloids Surf. A*. 2011
 4) Wu. *Cellulose* et al. 2017

②高アスペクト比 ($p > \sim 100$) のCNF

実測 $[\eta]$ と既存の理論式の比較



一次電気粘性効果を低減した(塩ありで測定)うえで、
CNF中の欠陥構造*・屈曲性の影響を検討すべき

1) Jowkaderis et al. *Cellulose* 2014 5) Tanaka et al. *Biomacromolecules* 2015 6) Yamagata et al. *Nihon Reorogi Gakk.* 2020 7) Iwamoto et al. *Polym. J.* 2014

*Usov et al. *Nat. Comm.* 2015; Ito et al. *Nanoscale Horiz.* 2022

125

11

2. CNCの粘弾性緩和



Cite This: *Biomacromolecules* XXXX, XXX, XXX–XXX

Article
pubs.acs.org/Biomac

Viscoelastic Relaxation of Cellulose Nanocrystals in Fluids: Contributions of Microscopic Internal Motions to Flexibility

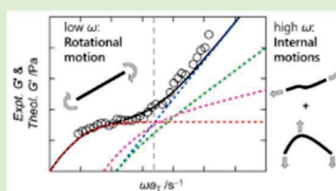
Reina Tanaka,^{*,†,‡} Yu Kashiwagi,[†] Yuki Okada,[†] and Tadashi Inoue[†]

[†]Department of Macromolecular Science, Graduate School of Science, Osaka University, 1-1 Machikaneyama-cho, Toyonaka, Osaka 560-0043, Japan

[‡]Forestry and Forest Products Research Institute, Forest Research and Management Organization, 1 Matsunosato, Tsukuba, Ibaraki 305-8687, Japan

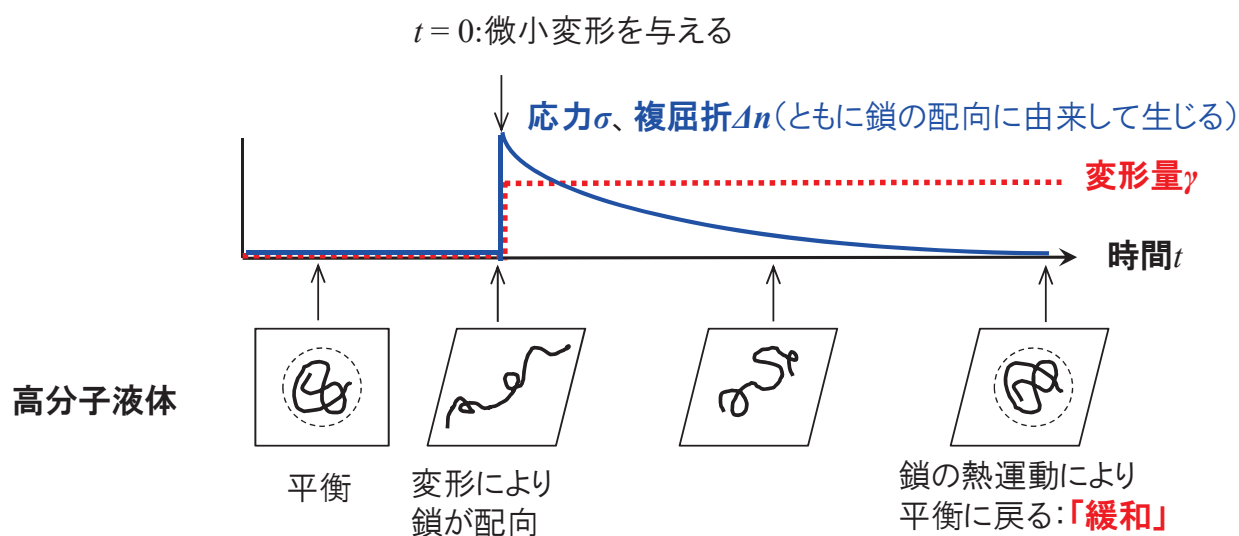
Supporting Information

ABSTRACT: We report the viscoelastic relaxation mechanisms of cellulose nanocrystals (CNCs) dispersed individually in fluids. Linear viscoelasticity and flow birefringence of softwood and tunicate CNC/glycerol dispersions in the dilute regime were measured. The obtained results were then compared with molecular theories for the linear viscoelasticity of rigid rods and semiflexible rods at infinite dilution by taking length distributions of CNCs into account. Although CNCs are traditionally regarded as rigid Brownian rods, the viscoelastic relaxation was not explained solely by the rotational motions of rods. Alternatively, molecular theories for semiflexible rods well-described the viscoelastic behavior; the CNCs showed additional relaxation modes derived from microscopic internal motions including "tension" and "curvature", which originated from the finite flexural rigidity. Birefringence relaxation of the CNCs was dominated by the rotational motions of rods. Length distribution functions of the CNCs were thus calculated from the birefringence relaxation and agreed well with their microscopy-determined histograms.



Tanaka et al. *Biomacromolecules* 21, 408–417, 2020

126

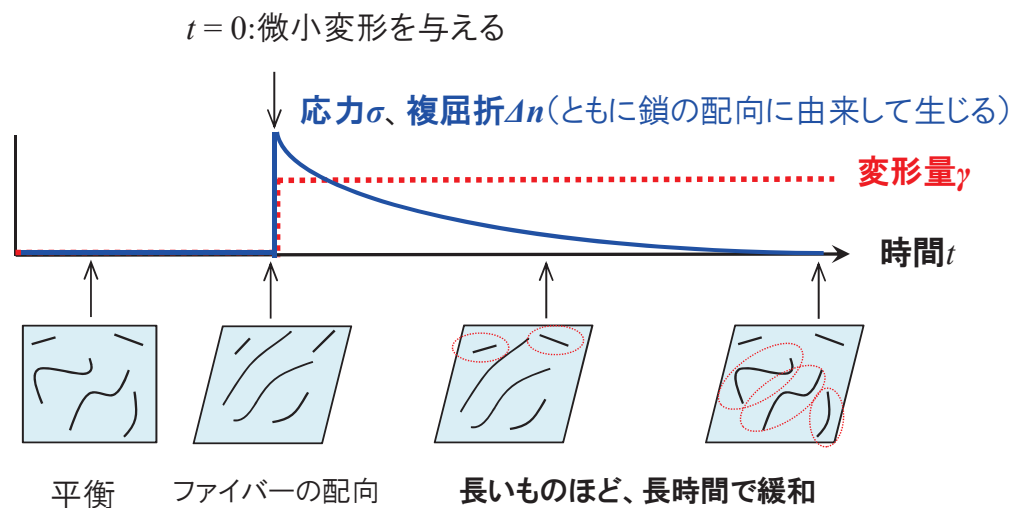


- **緩和時間**: 系が非平衡から平衡に戻るのに要する時間
→ 高分子鎖のサイズや屈曲性を反映

CNC・CNFに置き換えると…

127

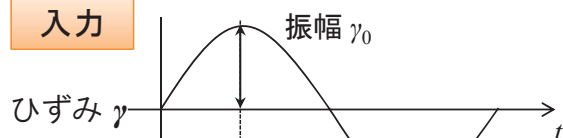
CNC・CNFの緩和挙動



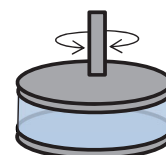
緩和時間→ CNC・CNFの長さ分布や屈曲性を評価できる？

128

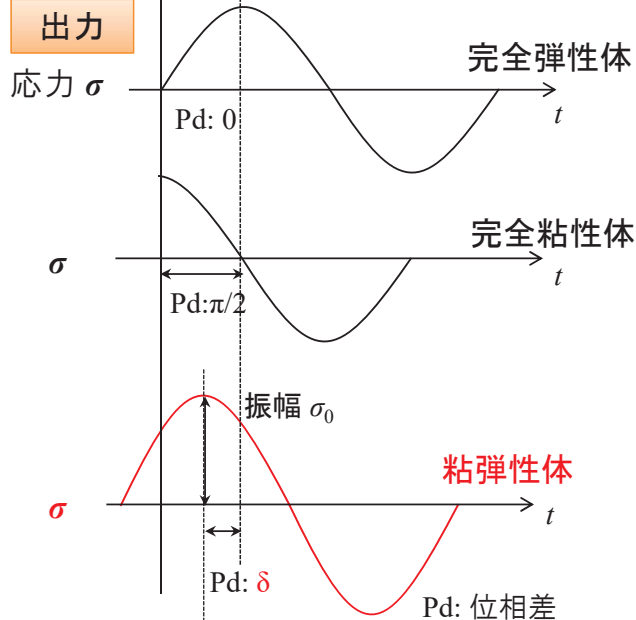
入力



ひずみ $\gamma(t) = \gamma_0 \sin \omega t$



出力



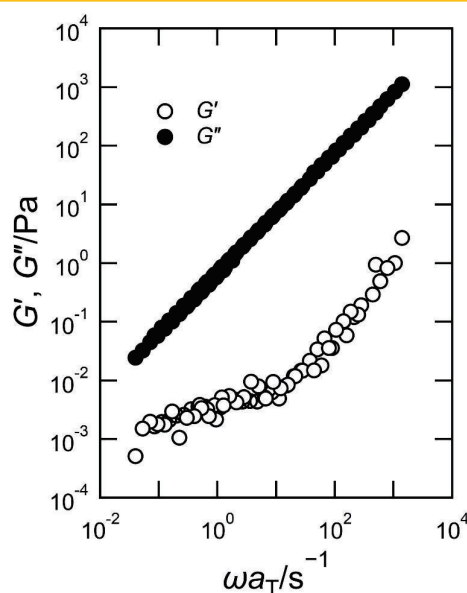
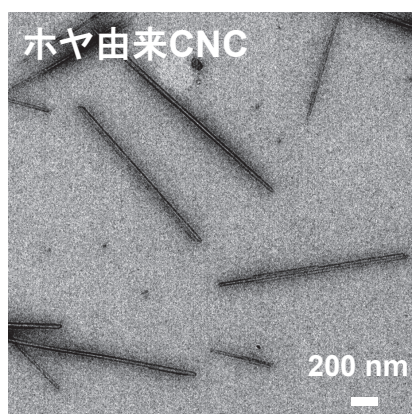
■ 粘弾性体

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \\ &= \sigma_0 (\sin \omega t \cos \delta + \cos \omega t \sin \delta) \\ &= \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \gamma_0 \cos \delta \sin \omega t + \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \gamma_0 \sin \delta \cos \omega t \\ &= \gamma_0 \left\{ \underbrace{\frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta}_{G'} \sin \omega t + \underbrace{\frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta}_{G''} \cos \omega t \right\} \end{aligned}$$

$$G^* = G' + iG'' = \frac{\sigma^*}{\gamma^*}$$

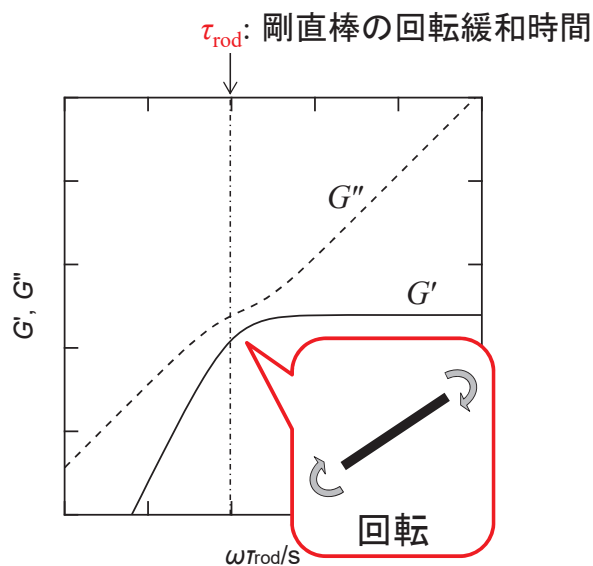
(G' : 貯蔵弾性率, G'' : 損失弾性率)

CNCの粘弾性



高周波数域の G' : ω が増加するにつれて増加

(注: G'' は分散媒の寄与が考慮された値)



(単分散の棒を仮定)

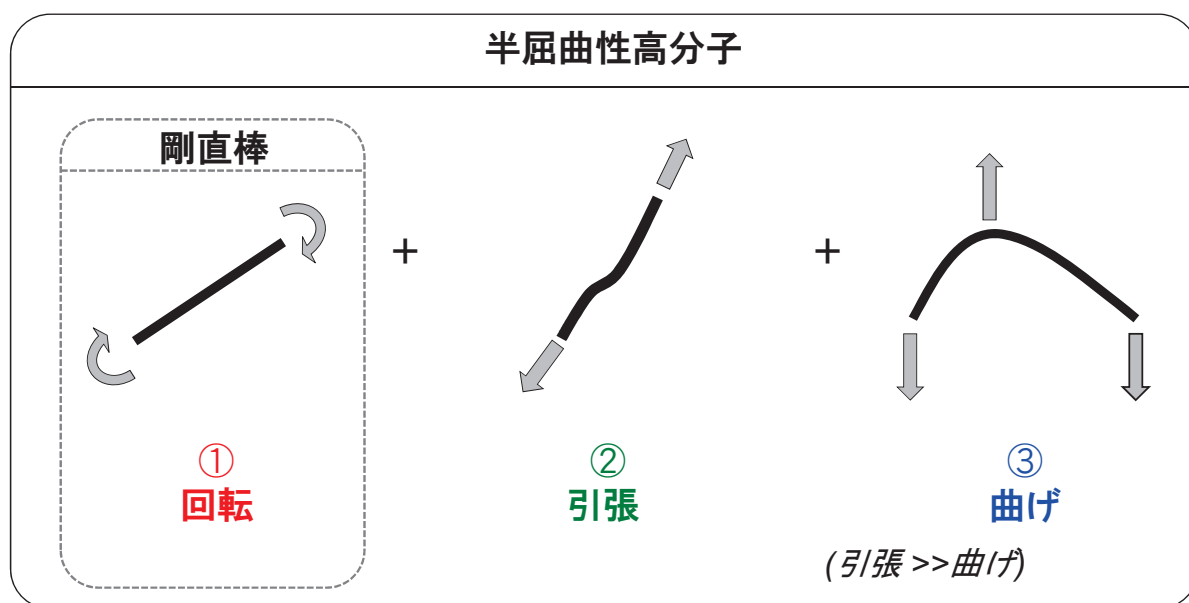
剛直棒: 高周波数域で G' はプラトーになる

CNCの粘弾性緩和は、剛直棒の理論で表すことができない

131

Morse理論(半屈曲性高分子)

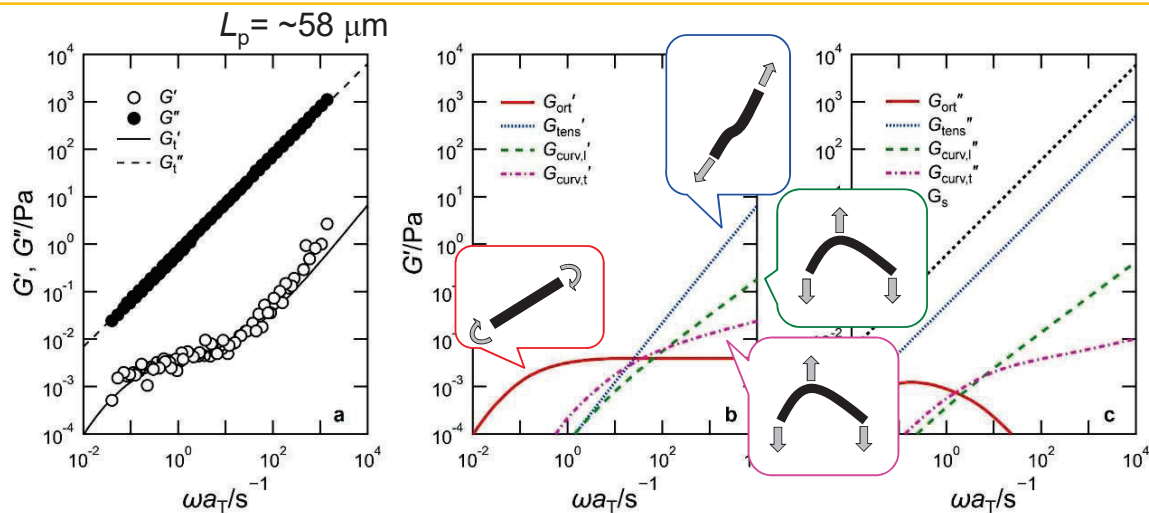
■ 希薄域における半屈曲性高分子の粘弾性理論



■ フィッティングパラメータ: 持続長 L_p

Shanker et al. Journal of Rheology 2000

132



実測 G' : Morse理論でフィッティング可能

CNCは液中では理想的な半屈曲性高分子とみなすことができる

(G_{ort}^* : rotation, G_{tens}^* : tension, $G_{curv,l}^*$: curvature derived from tension, $G_{curv,t}^*$: curvature derived from flow)

133

19

3. CNFの粘弾性緩和



pubs.acs.org/Biomac

Article

Viscoelastic and Birefringence Relaxation of Individualized Cellulose Nanofibers in the Dilute and Semidilute Regions

Reina Tanaka* and Tadashi Inoue

Cite This: <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.4c00038>

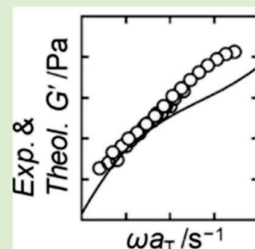
Read Online

ACCESS |

Metrics & More

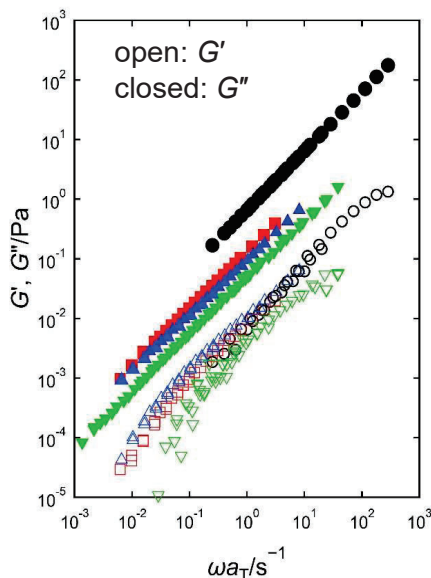
Article Recommendations

Supporting Information



Exp. $G' > Theor. G'$
(at high ω)

iCNFs: non-ideal
semiflexible polymers



	濃度 (kg m ⁻³)	TEMPO- CNFの 平均長 (nm)	分散媒
黒	0.063	350	グリセリン
赤	1.29	200	60%スクロース水溶液
青	2.58	200	60%スクロース水溶液
黄緑 ¹⁾	2.58	260	60%スクロース水溶液

(但し、濃度・平均長・分散媒の粘度の違いは規格化して図示)

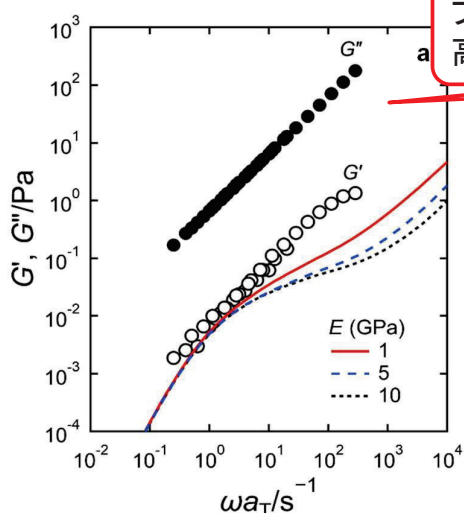
サイズおよび分散媒によらず、周波数が上がるにつれて G' が増加

1) Matsuo et al. 日本レオロジー学会誌 2021

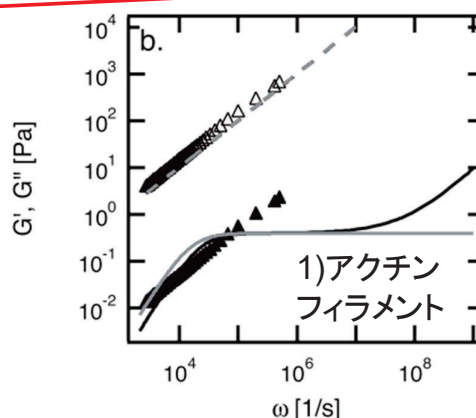
(注: G'' は分散媒の寄与が考慮された値)

135

Morse理論との比較



フィッティングパラメータであるヤング率 $E(\sim L_p)$ を変えても、高周波数側で実測値と乖離がある



1) アクチン
フィラメント

CNFの粘弾性緩和は、既存のMorse理論では完全に表すことができない

原因は不明だが、他の半屈曲性高分子でも類似の挙動が報告されている

1) Huh et al. *Phys. Rev. E* 2006

136

1. ①低アスペクト比 ($p < \sim 100$) のCNC・CNFの $[\eta]$ は、一次電気粘性効果を低減して測定すると、Simha式で表すことができる
 ②高アスペクト比 ($p > \sim 100$) CNFの $[\eta]$ は、一次電気粘性効果を低減したうえで、CNF中の欠陥構造や屈曲性の影響を検討すべき
2. CNCの粘弾性緩和は、Morse理論で表すことができ、液中で理想的な半屈曲性高分子としてふるまう
3. CNFの粘弾性緩和は、Morse理論では完全に表すことができない

謝辞

東京大学
 磯貝 明 特別教授
 齋藤 継之 教授
 本土広雅 様

大阪大学
 井上 正志 教授
 柏木 優 博士
 岡田祐樹 博士

東京農業大学
 石井 大輔 教授

CERMAV
 西山 義春 博士

マックス・プランク研究所
 小川 悠 博士

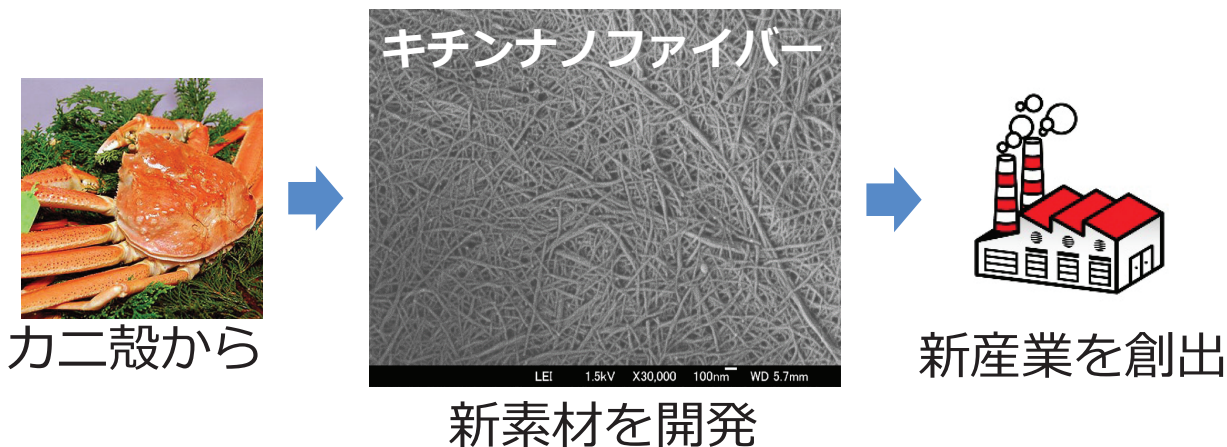
Aalto大学
 栗林 朋子博士

日本製紙株式会社 様

第一工業製薬株式会社 様

株式会社岡清 様

キチンナノファイバーの創傷治癒効果 と育毛効果



(株) マリンナノファイバー技術顧問
京都大学生存圏研究所生物機能材料分野 教授 伊福 伸介
E-mail: ifuku.shinsuke.4v@kyoto-u.ac.jp

139

蟹取県とっとり



カニに関する5つの日本一

- ・ カニの水揚げ 日本一
- ・ カニの消費量 日本一
- ・ 活ガニ出荷量 日本一
- ・ カニの養殖場 日本一
- ・ カニにかける思い 日本一

鳥取ブランド

五輝星の5つの厳しい基準

- ・ 大きさ
- ・ 重さ
- ・ 形状
- ・ 色合い
- ・ 身入り



エリートカニ
五輝星 (いつきぼし)
出現率: 0.1%
最高値: 500万円



140

ベニズワイの水揚げ基地 境港



ベニズワイ
境港が5割, 日本一
殻が柔らかく
身が薄い
漁期が長い



カニの加工場
身出しローラーで
殻から棒肉を回収



大量のきれいな
廃殻を安定確保

地の利を活かし、カニ殻を活用する新産業創出

141

キトサンの効果を活用した製品



抗菌衣類



天然防腐剤



血中コレステロール緩和



ダイエットサプリ

142

キチン・キトサンを用いた医療機器

キチン創傷被覆材



ベスキチン、ニプロ

創の保護、湿潤環境の維持、
治癒の促進、疼痛の軽減

キトサン緊急止血剤



セロックス、
Medtrade Products社

キトサンの正電荷
赤血球、血小板の負電荷
血液が凝固し大量出血を停止

セルロースとは一味違う特徴

143



鳥取大学 農学部附属

動物医療センター

Tottori University Veterinary Medical Center

キチンキトサンの臨床例



重度な挫創を負った猫の前肢



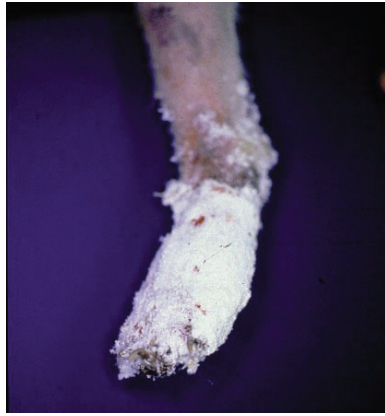
19日後 肉芽と皮膚の再生

144

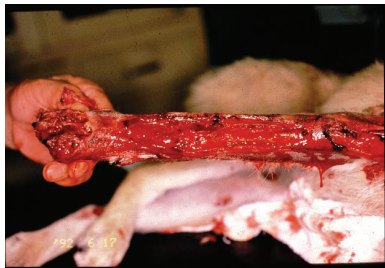
猫後肢端の高度な挫創



キチン微粉末による被覆 損傷足による着地と歩行



犬前肢端の高度な挫創



キチパックによる被覆



挫創の修復



鳥取大学獣医学科 南三郎教授⁴⁵

キチンの課題

キチンはカニ殻の主成分

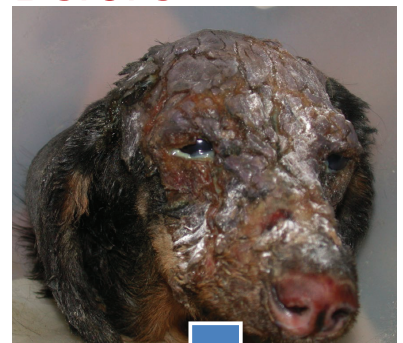
創傷治癒の促進効果があるが
ほとんど産業利用されていない
残された最後のバイオマス



市販のキチン粉末

ほとんどの溶媒に不溶
成形・加工が困難

Before

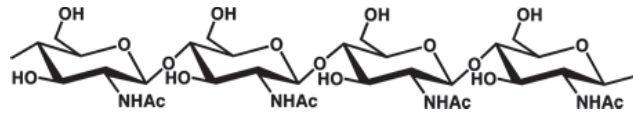


After

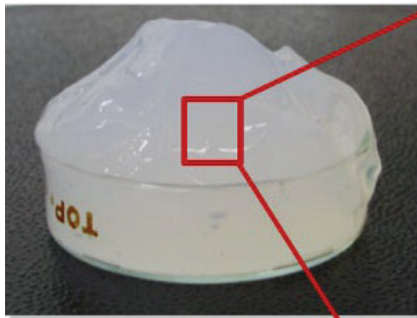


カニ殻由来の新素材「キチンナノファイバー」

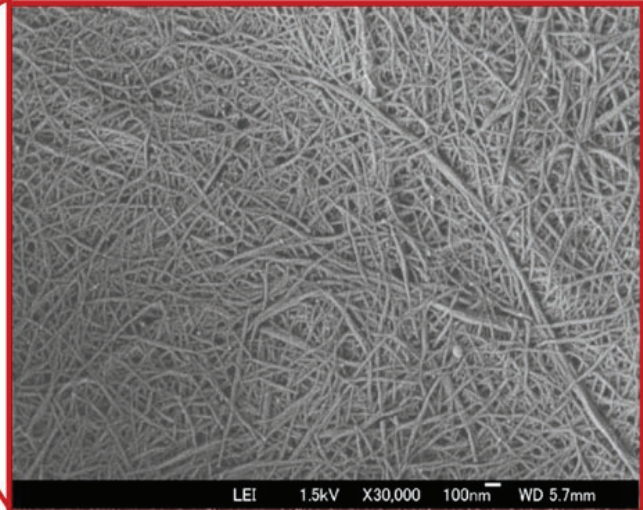
カニ殻の主成分「キチン」



大規模に利用可能な「最後のバイオマス」



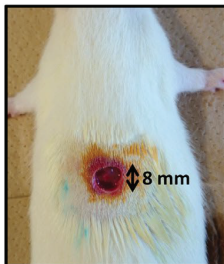
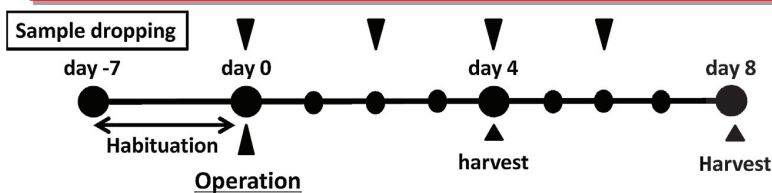
キチンを極限まで粉碎（製造特許）
幅10ナノの超微細繊維



ジェル状の分散液、機能性評価、加工、製品化しやすい

147

ナノキトサンによる創傷治癒効果

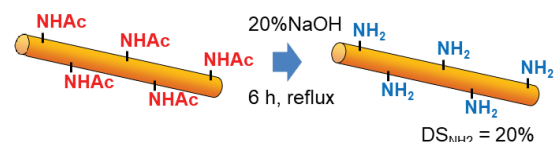


Circular excision wound model



Dropping the sample

ナノキトサン



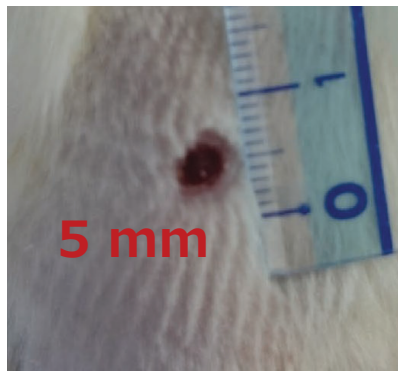
Y. Fan, T. Saito, A. Isogai,
Carbohydr. Chem., **2010**.

ナノキトサンを円形損傷モデルに投与
8 日後に評価

148

ナノキトサン投与 8 日後の外観

未処理



ナノキトサン



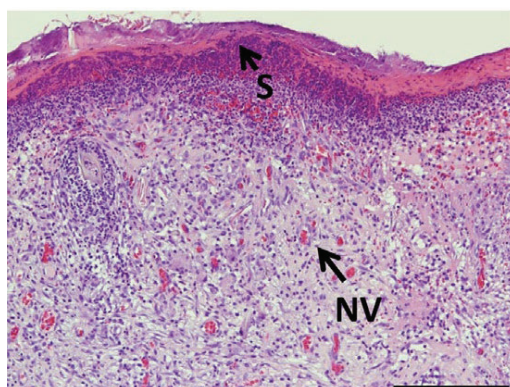
創傷部の縮小を確認

149

創傷部の組織学的評価

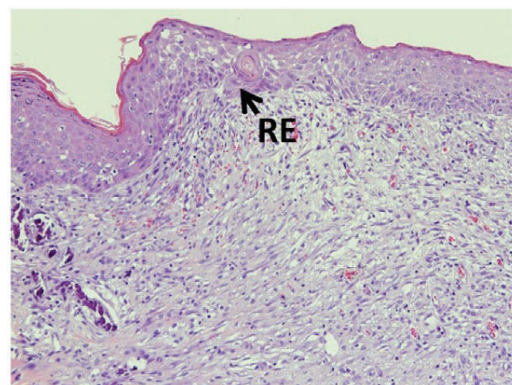
8 days

未処理



かさぶた、血管新生、炎症細胞集簇

ナノキトサン

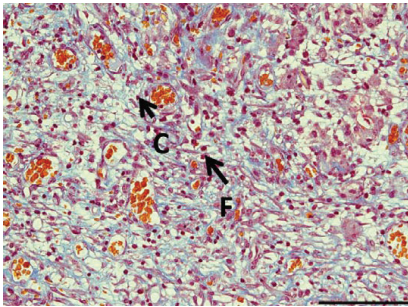


上皮組織の再生

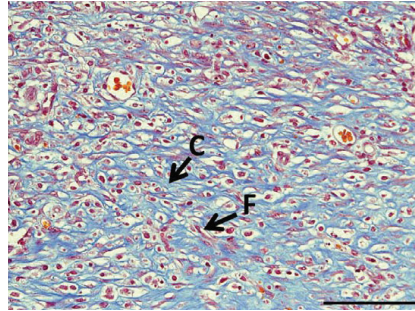
150

皮膚組織の膠原繊維 (Masson trichrome stain)

未処理



ナノキトサン



Day 8

C: コラーゲン
F: 線維芽細胞

創傷治癒ステージ

Phase	炎症期	増殖期	リモデリング期
未処理	++	+	+
ナノキトサン	+	+++	+++

ナノキトサンは炎症期から増殖期、リモデリング期への移行を促進する

151

創傷治癒の臨床例



皮膚潰瘍
(ビーグル)



ナノキトサン

Day 9

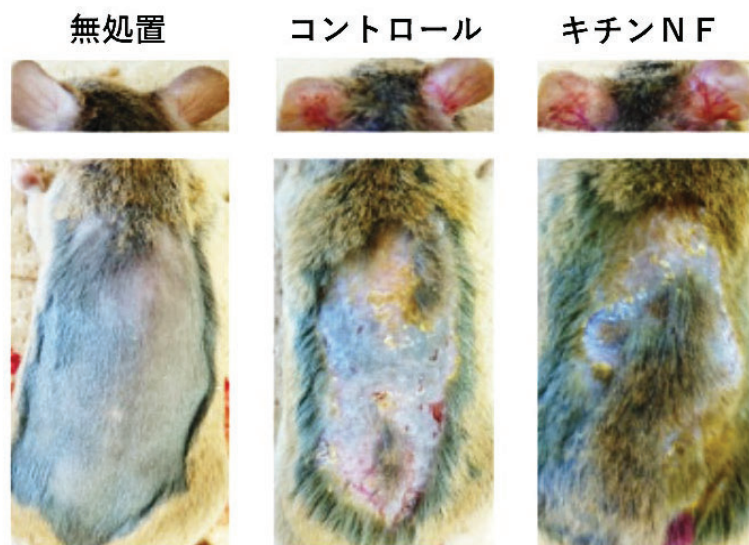
肉芽組織の増殖



獣医師コメント：
治療期間がおよそ半分に

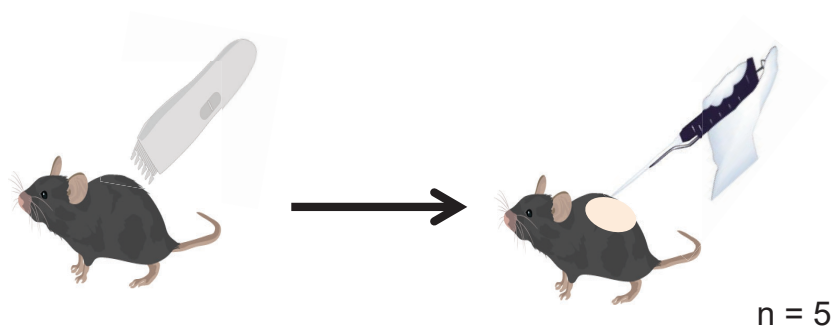
152

ナノキトサンの育毛効果の検証

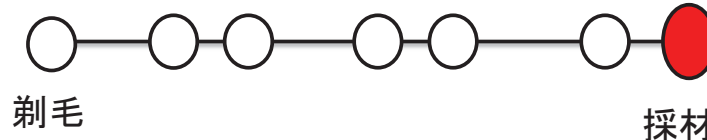
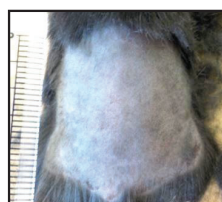


153

動物実験方法

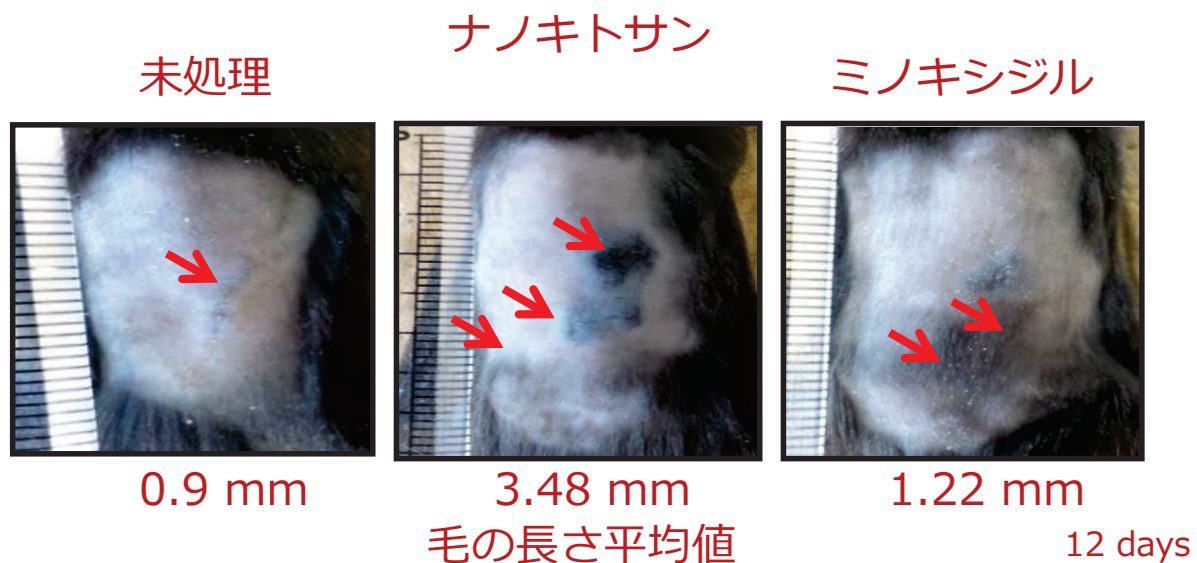


Day 0 3 4 6 7 11 12



○ : サンプル塗布
(塗布量: 150 μ l、濃度: 1%)

キトサンナノファイバーの育毛効果

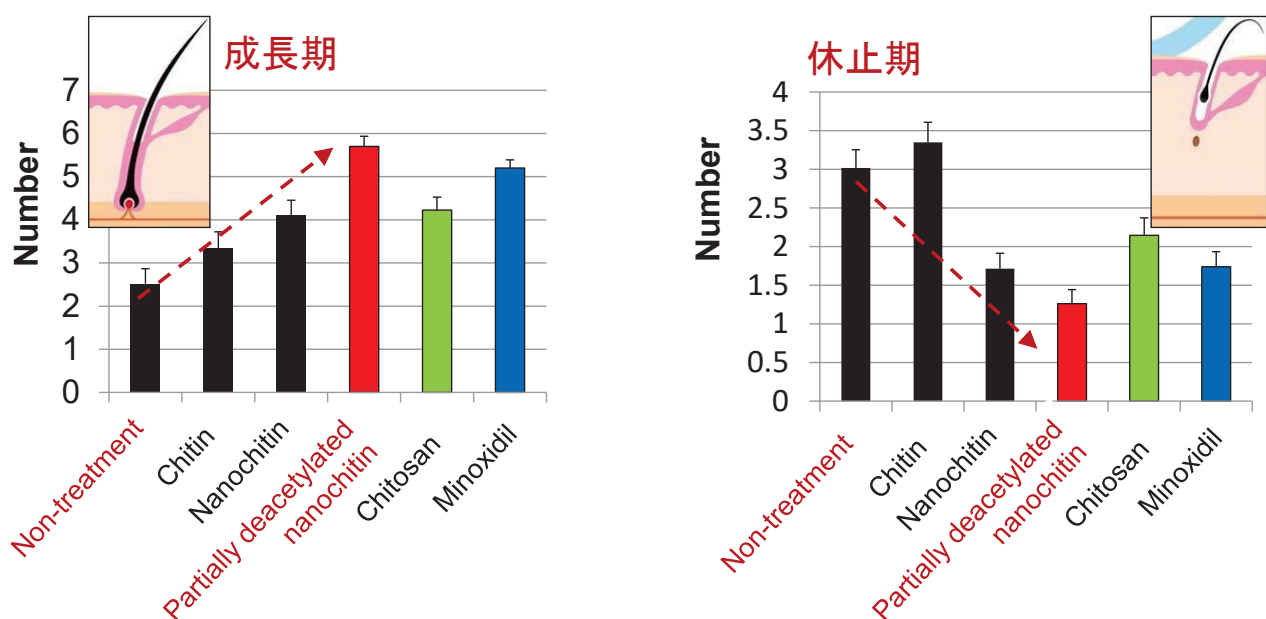


約4倍に伸長

ナノキトサンが毛根深部に到達
育毛に関わる因子（VEGF, FGF-7）を産生

155

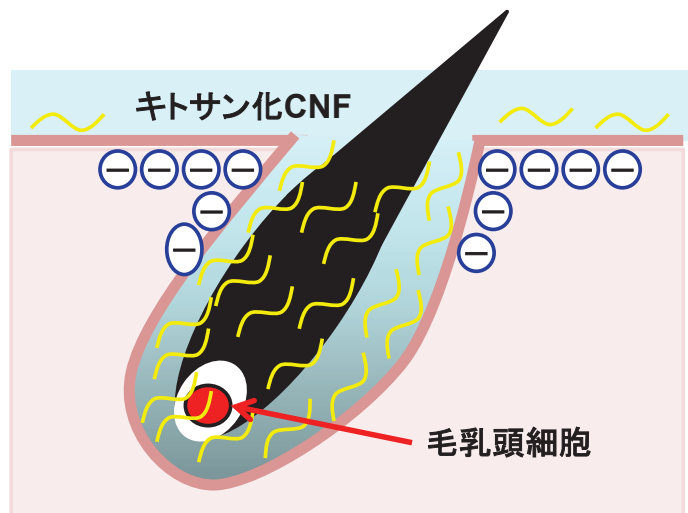
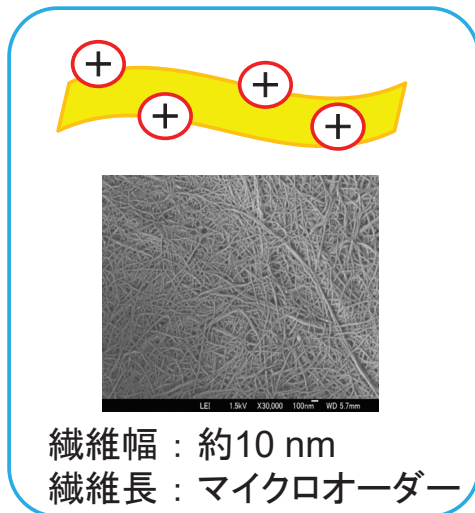
毛包の組織切片 成長期と休止期の毛根数



ナノキチンが毛根を活性化、休止期から成長期へ移行

156

育毛の発生メカニズム



- ① ナノキトサンが静電的な相互作用により毛包深部に到達
- ② 毛乳頭細胞を刺激
- ③ 発毛に関わる因子の産生を亢進
(VEGF, FGF-7, ソニックヘッジホッグ)

米澤徹, 生体適合性高分子PLGAナノ粒子の育毛剤技術への応用(2009)

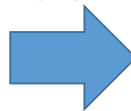
アトピー性皮膚炎緩和に伴う発毛

Before

After



アメリカンビーグル
6週間使用



担当獣医師コメント：食物、かゆみ止め、抗生剤、抗真菌剤の投与をするも改善の兆し見られず。ナノファイバーを滅菌ガーゼに浸漬して塗布後、体毛が顕著に伸び、赤斑の緩和、病巣の縮小を確認。**6週後に驚異的な改善を観察した。**

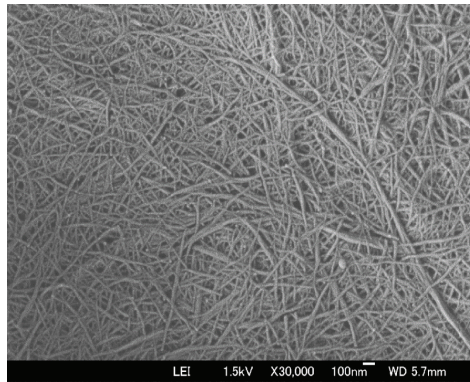
獣医師Aコメント：犬のアトピー性皮膚炎は人のそれと似た病態のため、人に対する効果も十分期待できる。

皮膚科医師コメント：ナノファイバーの皮膚炎改善効果はあるのだろう。炎症に伴う脱毛の抑制も期待できる。

カニ殻も捨てたものではない！



カニ殻から



新素材を開発



機能性原料へ

カニ殻は機能の宝庫

異分野融合研究連携を歓迎いたします