

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：13601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17908

研究課題名(和文)キチンナノファイバーの自己凝集メカニズムの解明と新規材料創製

研究課題名(英文)Production of new material by the autoagglutination of chitin nanofibers

研究代表者

長田 光正(OSADA, Mitsumasa)

信州大学・学術研究院繊維学系・准教授

研究者番号：70435402

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：水中に分散したキチンナノファイバーを冷却または加熱することで、ナノファイバー同士の自己凝集を進行させ、ブロック状の多孔質材料を作製した。またキチンナノファイバー分散液を乾燥させることで薄いシートも作製した。従来必須とされてきた架橋剤や添加材を用いずに、キチンだけでブロックや薄いシートを作製することができ、それらの性状をコントロールするための冷却および加熱条件などを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Production of porous block-like material made of chitin was conducted by the autoagglutination of chitin nanofibers in water through cooling and heating. The thin sheet was also produced by drying of chitin nanofibers. The effects of heating and cooling conditions on the physicochemical properties of porous block-like material or thin sheets were revealed.

研究分野：化学工学

キーワード：キチンナノファイバー 生体ナノ材料 グリーンケミストリー

### 1. 研究開始当初の背景

キチンはカニ殻やイカ中骨に含まれるアミノ糖で構成される多糖であり、生体親和性が高く医療材料などへの応用が期待されている。研究代表者は、これまでキチンに対してウォータージェットを応用した湿式解砕装置によりナノファイバー化する研究を行ってきた。本研究におけるキチンナノファイバーとは、直径5~10 nm、長さ数百 nm であり、粉末状のキチンと比較して比表面積が大きく、キチンの機能を最大化できることが特長である。

本研究開始前に、研究代表者はキチンナノファイバーが分散した水溶液を冷却または加熱することで、ナノファイバー同士が自己凝集し、様々な固形物を創製できることを発見していた。この固形物は、水に再分散しない特長を有しており、これは従来の粉末状のキチンを原料とした場合には見られない性質で、ナノファイバーを経由することで初めて発現する性質である。従来、キチンを原料とする水に再分散しない材料の調製には、キチン粉末自体が水に不溶であるため、有機溶媒で溶解し、さらに固形物の形態を維持するために架橋剤を用いる必要があった。しかし、水に分散するナノファイバーを原料とすることで、キチンだけからなる材料を調製することが可能であり、新たな医療材料へ展開できる。

研究の開始時点ではナノファイバー自己凝集の現象の発見に留まっており、温度や時間などの条件の効果、およびそのメカニズムは解明されていない。本研究では、キチンナノファイバーの自己凝集性を決定する因子の解明と、それを利用した新たな機能を有する材料創製の検討を行う。

### 2. 研究の目的

キチンナノファイバー特有の冷却や加熱による水中での自己凝集メカニズムを解明し、それを利用・制御することで比表面積、硬度や透明度などの性状をコントロールしたキチンブロックや薄膜シート材料の作製法を確立する。

### 3. 研究の方法

(1) キチンナノファイバー凝集におよぼす物理条件の効果の解明

水中に分散したキチンナノファイバーの冷却や加熱過程での自己凝集を利用した材料の調製のため、温度、速度、時間などの冷却や加熱条件の効果を調べる。

(2) キチンナノファイバーの自己凝集メカニズムの解明

キチンナノファイバー凝集力に影響を与えるキチン物性の情報として、分子量とアセチル化度の違いによる電荷の差は重要である。分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィーにより測定する。

(3) キチンナノファイバーを用いた薄膜キチンシートの作製

キチンナノファイバーから作製したシートの透明度などの性状の違いと、原料であるキチンナノファイバーの性状を評価する

### 4. 研究成果

(1) キチンナノファイバー凝集におよぼす物理条件の効果の解明

本研究において用いるキチンナノファイバーの分散液の調製は、図1に示すウォータージェット技術を応用した湿式解砕装置を用いて行った。本手法では、キチン粉末をナノファイバー化する際に、水しか用いていないという特長をもつ。キチンナノファイバーは、装置出口から水中に分散した状態で得られる。

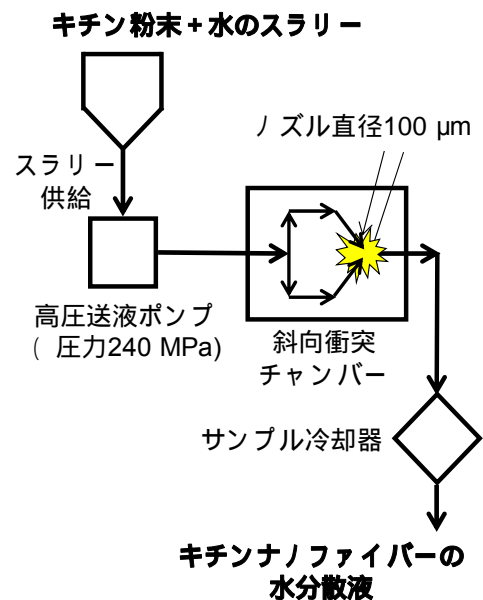


図1. 湿式解砕装置によるキチンナノファイバー調製

図2に、水中に分散したキチンナノファイバーを冷却することで、自己凝集を進行させて調製したブロック状の材料の外観を示す。



図2. キチンナノファイバーの自己凝集を利用して作製したブロック状の材料

ブロック状の材料の性状におよぼす温度、速度、時間などの冷却条件の効果調べた。図3に、ブロック状材料の表面の電子顕微鏡写真と硬度を示す。冷却の際の温度や時間によって、キチンナノファイバーの凝集により得られる固形物の表面状態や硬度が変わることを確認した。冷却速度を調整し、得られるキチンブロックの硬度、空隙率、表面積、また再び水に浸した際の形状安定性を明らかにした。

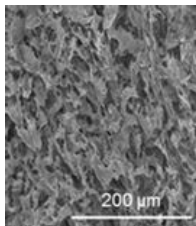
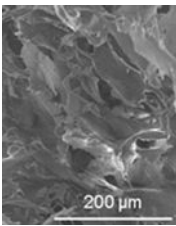
冷却速度	大	小
電子顕微鏡写真		
表面積	50 m <sup>2</sup> /g	16 m <sup>2</sup> /g
平均細孔径	7 μm	43 μm

図3. キチンナノファイバーを利用したブロックの性状におよぼす冷却速度の影響

以上より、架橋剤を含まないキチンだけで構成されたブロック状の固体を作製することができた。また加熱によるキチンナノファイバー自己凝集を利用した材料の調製も行った。加熱温度や時間などを制御することで、得られるキチンブロックの性状に与える効果を明らかにした。

## (2) キチンナノファイバーの自己凝集メカニズムの解明

本研究目的であるキチンナノファイバーの自己凝集を利用した材料開発と、その凝集メカニズムの解明のため、分子量、アセチル化度などの物性の測定を行った。キチンナノファイバーのアセチル化度が、水中での分散状態に大きく影響し、自己凝集する際の温度や時間を決定することを明らかにした。特に、アセチル化度を把握した上で、ナノファイバー分散液に少量かつ適量の酸を添加し、アミノ基に正電荷を持たせることで、図4に示すようにナノファイバーの分散状態が大きく変わることを見出した。またキチンナノファイバー中のアミノ基が正電荷を持つほど、水中でナノファイバーが緻密かつ均一な三次元ネットワーク構造を形成していた。逆に正電荷の割合が低い場合は、不均一な太さのナノファイバーが分散している状態であることを明らかにした。これらの結果として、ナ

ノファイバー分散液の透明性や粘度などの性状が制御できることを見出した。

上記の分散状態が異なるキチンナノファイバーを冷却することで、ブロック状の材料を調製し、その物性も調べた。図5に、ブロック状材料の表面の電子顕微鏡写真と硬度を示す。酸を添加して分散性を高めたナノファイバー由来のブロック材料の方が、電子顕微鏡観察で緻密かつ均一な表面構造が観察され、結果として高い圧縮弾性率やエネルギー吸収を示すことがわかった。



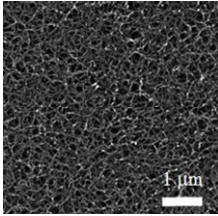
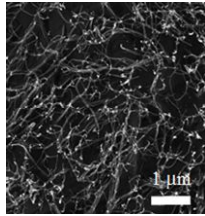
酸添加	あり	なし
外観	 透明	 白濁
光の透過率 (波長 600nm)	88%	68%
分散液の粘度	2000 mPa s	310 mPa s
電子顕微鏡写真		

図4. キチンナノファイバー分散液の物性におよぼす酸添加の影響

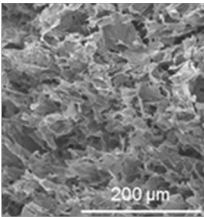
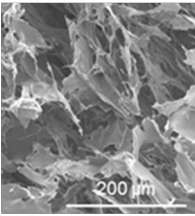
酸添加	あり	なし
電子顕微鏡写真		
表面積	50 m <sup>2</sup> /g	26 m <sup>2</sup> /g
平均細孔径	43 μm	24 μm

図5. キチンナノファイバーを利用したブロックの性状におよぼす酸添加の影響

(3) キチンナノファイバーを用いた薄膜キチンシートの作製

キチンナノファイバーが水中に分散した液を乾燥させ、図6に示す薄膜キチンシートを作製した。

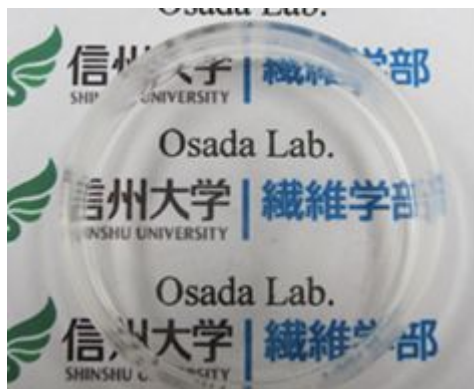


図6. キチンナノファイバーを利用して作製した薄膜シート

(円形シャーレの上に作製した透明な薄膜シートを上部から撮影)

得られたシートの透明度、再び水に浸した際に再分散しない形状安定性を評価した。キチンナノファイバー表面の正電荷量の違いにより、ナノファイバーから作製したシートの透明度などの性状の違いが生じることを明らかにした。また、キチンナノファイバーの表面電荷やファイバー径を制御することにより、再び水に浸した際に再分散しないシートや、逆に水にすぐに溶けるシートを作製することができた。以上より、従来必須とされてきた架橋剤や添加材を用いずに、キチンだけで水に不溶な薄いシートを作製することができ、その性状をコントロールするための基礎的知見を得ることができた。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

Shin Suenaga, Kazuhide Totani, Yoshihiro Nomura, Kazuhiko Yamashita, Iori Shimada, Hiroshi Fukunaga, Nobuhide Takahashi, Mitsumasa Osada, Effect of Acidity on the Physicochemical Properties of  $\alpha$ - and  $\beta$ -chitin Nanofibers, International Journal of Biological Macromolecules, 査読有, Vol. 102, 2017, pp. 358-366  
DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.04.011

Shin Suenaga, Nozomi Nikaido, Kazuhide Totani, Kazunori Kawasaki, Yoshihito Ito, Kazuhiko Yamashita, Mitsumasa Osada, Effect of Purification Method of  $\alpha$ -chitin from Squid Pen on the Properties of  $\alpha$ -chitin Nanofibers, International Journal of Biological

Macromolecules, 査読有, Vol. 91, 2016, pp. 987-993

DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2016.06.060

〔学会発表〕(計5件)

Mitsumasa Osada, Shin Suenaga, Kazuhide Totani, Yoshihiro Nomura, Kazuhiko Yamashita, Iori Shimada, Hiroshi Fukunaga, Nobuhide Takahashi, Production of  $\alpha$ -Chitin Nanofibers from Squid Pen Using a Water Jet Machine, Applied Nanotechnology and Nanoscience International Conference 2016, 2016.11.9-11, Barcelona, Spain

長田光正, 高温高圧水を利用したキチン調製と物性評価, 第30回日本キチン・キトサン学会大会, 招待講演, 2016.8.18-19, 埼玉県川越市, ウエスタ川越

Mitsumasa Osada, Shin Suenaga, Kazuhide Totani, Yoshihiro Nomura, Kazuhiko Yamashita, Preparation of  $\alpha$ -Chitin Nanofibers from Squid Pen by Water Jet Machine, The 13th Asian Textile Conference, 2015.11.3-6, Geelong, Australia

末永信, 戸谷一英, 野村義宏, 山下和彦, 長田光正, 湿式粉碎機で解繊された $\alpha$ -キチンナノファイバーにおよぼす酸量の影響, 第29回日本キチン・キトサン学会大, 2015.8.20-21, 熊本県熊本市, 東海大学熊本校舎

長田光正, 水を利用したキチンナノファイバー調製とアミノ糖誘導体合成, 化学工学会 超臨界流体部会 第14回サマースクール「超臨界流体を利用した材料・合成技術～物性の把握から材料設計・評価まで～」, 招待講演, 2015.8.10-11, 千葉県船橋市, クロス・ウェーブ船橋

〔図書〕(計1件)

長田光正 他, 技報堂出版, キチン・キトサンの最新科学技術～機能性ファイバーと先端医療材料～, 第5章 イカ中骨由来 $\alpha$ -キチンナノファイバーの製造と物性, 日本キチン・キトサン学会編, 2016, pp. 75-92

〔その他〕

ホームページ等  
研究代表者情報

<http://osadalab.wixsite.com/osada>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

長田 光正 (OSADA, Mitumasa)

信州大学・学術研究院繊維学系・准教授

研究者番号：70435402