

整理番号	2020-J-018	報告者氏名	門川 淳一
------	------------	-------	-------

研究課題名 抗菌性・抗ウイルス性を付与したナノキチンシート基材の開発

<代表研究者> 機関名：鹿児島大学学術研究院 職名：教授 氏名：門川 淳一  
理工学域工学系

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：  
機関名： 職名： 氏名：  
機関名： 職名： 氏名：  
機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

キチンの特徴である生体適合性を活かして、実用的なバイオマテリアルとして利用可能な柔軟キチンシートの開発を行った。特に、今後の高い抗菌性・抗ウイルス性の付与が期待される高表面積を有するナノシートの創製を検討した。

まず、代表研究者が見出している手法により、イオン液体の臭化 1-アリル -3-メチルイミダゾリウムを用いて形成されたキチンイオンゲルからメタノールを用いた再生により、自己組織化ナノキチン (NCh)シートを構築した。しかし、NCh シートは非常に脆く実用には適さない。この NCh シートは、より細いナノファイバーのバンドル状集合体であることが分かっている。本研究では、この NCh の解繊によりバンドルをほぐすことでより細い NCh へと導き、さらに再集積させることでより柔軟な性質を有する NCh シートの構築を試みた。

そこで、上記の NCh シートを 30 wt%水酸化ナトリウム水溶液中で部分脱アセチル化反応を行い、部分脱アセチル化 NCh シートを得た。次に、1 M 酢酸水溶液中に加え超音波処理することで 静電反発による解繊を行い、バンドルのほぐれた細いスケールダウンナノキチン (SD-NCh) /酢酸分散液を得た。これをろ別・乾燥したところ、非常に良好な柔軟性を持つ SD-NCh シートを得ることができた。これは、これまでに得られているキチンからのシート材料と比較して極めて優れた力学的特性を示すことが分かった。

さらに、アニオン性多糖である $\gamma$ -カラギーナンとのイオン架橋による複合化を行った。 $\gamma$ -カラギーナン水溶液に SD-NCh/酢酸分散液を攪拌しながら滴下し、一時間攪拌後に超音波処理をして、ろ別乾燥したところ SD-NCh/ $\gamma$ -カラギーナン複合シートが得られた。これは極めて良好な柔軟性を有していた。元の NC シートに比べて複合シートは更なる力学的特性の向上が見られた。

ここで得られた NCh シートは実用に耐えうる力学的特性を有しているため、今後、抗菌性・抗ウイルス性の評価を行い、バイオマテリアルとしての応用を検討する予定である。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

<口頭発表>

- ・“キチンナノファイバーへのポリ(2-オキサゾリン)類のグラフト化によるゲル形成”北園誠也, 山元和哉, 門川淳一, 2020 繊維学会秋季研究発表会, オンライン開催, 2020年11月
- ・”自己組織化キチンナノファイバーのスケールダウンによるソフトマテリアル創製”橋口拓弥, 山元和哉, 門川淳一, 日本化学会第101春季年会, オンライン開催, 2021年3月
- ・”スケールダウンキチンナノファイバーへの還元アミノ化によるヒドロゲル創製”渡辺隆太, 山元和哉, 門川淳一, 日本化学会第101春季年会, オンライン開催, 2021年3月
- ・”スケールダウンキチンナノファイバーとアニオン性多糖からの複合材料創製”橋口拓弥, 山元和哉, 門川淳一, 2021年繊維学会年次大会, オンライン開催, 2021年6月
- ・”スケールダウンキチンナノファイバーの還元アミノ化による修飾を利用したネットワーク材料の創製”渡辺隆太, 山元和哉, 門川淳一, 2021年繊維学会年次大会, オンライン開催, 2021年6月

<ポスター発表>

- ・”スケールダウンキチンナノファイバーからのイオン性複合材料の創製”橋口拓弥, 山元和哉, 門川淳一, 第70回高分子学会年次大会, オンライン開催, 2021年5月
- ・”スケールダウンキチンナノファイバー上への種々の糖残基の導入によるヒドロゲル形成”渡辺隆太, 山元和哉, 門川淳一, 第70回高分子学会年次大会, オンライン開催, 2021年5月
- ・”深共晶溶媒溶液からの再生によるナノキチンシートの創製”橋口拓弥, 内田隆成, 井手之上悟志, 山元和哉, 門川淳一, 2021年繊維学会年次大会, オンライン開催, 2021年6月
- ・”スケールダウンキチンナノファイバーを安定剤に用いる Pickering エマルション重合”渡辺隆太, 猪崎翔, 山元和哉, 門川淳一, 2021年繊維学会年次大会, オンライン開催, 2021年6月
- ・”ナノキチンフィルムの創製と複合化”橋口拓弥, 山元和哉, 門川淳一, 第58回化学関連支部合同九州大会, オンライン開催, 2021年7月
- ・”糖修飾キチンナノファイバーからのゲル形成”渡辺隆太, 山元和哉, 門川淳一, 第58回化学関連支部合同九州大会, オンライン開催, 2021年7月
- ・”ナノキチンソフトマテリアルの創製と複合化”橋口拓弥, 山元和哉, 門川淳一, 第35回日本キチン・キトサン学会大会, オンライン開催, 2021年8月
- ・”深共晶溶媒溶液からの再生によるナノキチンの創製”橋口拓弥, 山元和哉, 門川淳一, 第35回日本キチン・キトサン学会大会, オンライン開催, 2021年8月
- ・”キチンナノファイバー上への糖の修飾によるヒドロゲル形成”渡辺隆太, 山元和哉, 門川淳一, 第35回日本キチン・キトサン学会大会, オンライン開催, 2021年8月
- ・”Pickering エマルション重合によるキチンナノファイバー/ポリスチレン複合粒子の創製”渡辺隆太, 山元和哉, 門川淳一, 第35回日本キチン・キトサン学会大会, オンライン開催, 2021年8月

<論文発表>

- ・“Preparation of Composite Materials from Self-assembled Chitin Nanofibers” J. Kadokawa, *Polymers*, **13**(20), 3548; <https://doi.org/10.3390/polym13203548> (2021).
- ・“Fabrication of Highly Flexible Nanochitin Film and its Composite Film with Anionic Polysaccharide” T. Hashiguchi, K. Yamamoto, J. Kadokawa, *Carbohydr. Polym.*, **270**, 118360 (2021).

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

#### 【研究の目的】

現代社会において人類は、化石資源から変換生産されるプラスチック等の有機材料を使って豊かな生活を営んでいる。しかし、有機資源としての化石資源は有限であり、代替資源の活用による材料の開発は次世代に向けての持続的社会的構築のため成し遂げなければならない重要な課題である。特に近年のプラスチックごみ問題を受けて、これまでのプラスチック利用形態を根本的に変え持続的社会的構築を本質的に考える時期に来ている。問題解決のためには、使用量を減すことやリサイクルを推進する（廃棄しない）ことが考えられる。しかし、意図しなくても自然界にプラスチックが暴露することは避けられず（マイクロプラスチックなど）、更なる解決手段の開発が必須である。その問題解決のためにはバイオマスの有効利用による分解性有機材料への代替が理想的である（オイルベース材料からバイオベース材料への変換）。天然多糖は最も豊富に存在するバイオマスであり、中でもセルロースとキチンは特に多量に生合成される天然多糖である。また、デンプンもこれらの多糖に匹敵する量が存在し、食用炭水化物の主成分を担っている。既に最も広く実用利用されているバイオマスプラスチックであるポリ乳酸は、デンプンから製造されるブドウ糖の乳酸発酵で得られる乳酸を化学反応により高分子化した材料である。包装パックや食品トレーなどに利用されているが、原料が食料のデンプンであることや、ポリ乳酸のみでは用途に限界があることなどの問題点があり、新しいバイオマス由来材料の開発が求められている。

一方、今年初頭から始まった新型コロナウイルス禍による社会・経済活動の縮小のため、上記の問題は忘れられている感があるが、終息した際には再燃するであろう。特に終息後もこれまでのような社会・経済活動は行えず、新しい生活様式のもとでは、持続的社会的と融合し、自然と共存した新産業に立脚することで新たな社会の豊かさの概念と価値が生まれると考えられる。

このような社会構築のモデルとなるのが最も豊富に存在するバイオマスのセルロースの利用である。植物繊維を構成する構造多糖のセルロースは高結晶性高分子であることから、古くから繊維や構造材料として様々な分野で利用され、石油由来の有機材料では担えない素材として持続的に使われてきた。近年では、セルロースの高結晶性を活かして解繊によりナノファイバーに加工して利用する研究が進んでおり、次世代の新素材として期待されている。このように、セルロースから有機製品を製造することは、これからも石油代替材料開発の有力な手段である。すなわち、このセルロース産業をモデルとして、他のバイオマスからの新規有機材料の開発と利用による持続的な新産業の創出が期待される。

カニやエビなどの甲殻を構成する構造多糖であるキチンは、上述のようにセルロースに次いで豊富に存在するバイオマスであるが、食用として肉質部分を利用した後、ほとんどが廃棄されている。これは、甲殻などの天然のキチン質中において、キチンはタンパク質、ミネラルと高度に複合して強固な構造体を形成していることから、キチンを単離・精製するには多大な時間と労力を必要とするためである。また、キチンがセルロースと比較してより不溶・不融の性質を有しており、加工性に乏しいことも原因である。このため、キチンはセルロースにくらべて高価であり、有効利用のためには高機能な付加価値の付与が欠かせない。

他の天然多糖に見られないキチンの大きな特性は高い生体適合性である。また、キチンから誘導（脱アセチル化反応）されるキトサンはアミノ基を有しているため、抗菌性や抗ウイルス性を発現することも分かっている。一方、最近、キチンナノファイバー（ナノキチン、NCh）の医用材料への応用がなされているが、製造に特殊な装置を必要とし、また水分分散状態で使用となるため構造基材としては利用できない。そこで、本研究では、申請者が開発した自己組織化を利用した簡便なNCh創製手法を基盤として、これをシート状に加工することで構造基材としての利用を可能にする。さらにシートを形成しているナノファイバーの部分脱アセチル化によりアミノ基を導入することで、抗菌性・抗ウイルス性を付与したNChシート材料へと展開する。これにより未利用有機資源のキチンから新しい機能性材料としての利用への道筋をつける。

## 【経過】

研究代表者は、既にボトムアップ的自己組織化手法により簡便にキチンをナノスケール化できることを見出している。これにより、キチンからシート状基材を得ることに成功している。具体的には、キチンとイオン液体の臭化1-アリル-3-メチルイミダゾリウム (AMIMBr) から得られるイオンゲルからメタノールを用いてキチンを再生させると、自己組織化的にNChを構築し、これをろ別・乾燥することによりNChシートが得られることを報告している。しかし、このシートは脆く、力学的性質に乏しいため実用的基材には適さない。また、このNChは、より細いナノファイバーがバンドル状に集合して形成されていることを明らかにしている。本研究では、このような自己組織化的手法を基盤として、実用的な材料開発につながる研究を推進した。すなわち、この手法を基盤として更なる検討を行い、実用的力学的性質を有するNChシートの開発を目指した。さらに、部分脱アセチル化により抗菌性や抗ウイルス性を付与することで、将来のバイオマテリアルとしての利用を可能にした。このことでセルロースなどの他のバイオマスでは置き換えることのできないキチンならではの用途を開発し、高価であるという欠点を克服する。ここで得られるNChシートは構造基材としての利用が可能であるため、未利用有機資源のキチンから新しい機能性材料としての利用範囲を広げることができ、有効利用につながることを期待される。

## 【結果と考察】

## 1. ボトムアップ的自己組織化手法によるNChシートの創製

これまでの手法に従いAMIMBrに市販のキチン粉末を加え室温で24時間静置後、80°Cで24時間加熱攪拌することで10 wt%キチン/AMIMBrイオンゲルを調製した。これをメタノールに72時間浸漬させてAMIMBrを除去しキチンを再生させた後、超音波処理を行うことでNCh/メタノール分散液を調製した。これをろ過し、洗浄・乾燥することでNChシートを得た。このシートを30 wt%水酸化ナトリウム水溶液に加え、80°C、6時間で部分脱アセチル化反応を行った後、ろ別・乾燥することにより部分脱アセチル化NChシートを調製した(図1a)。

つぎに、部分脱アセチル化NChシートを1 M酢酸水溶液に加え、室温で10分間超音波処理したところ、NCh/酢酸分散液が得られた。この分散液の透過型電子顕微鏡(TEM)観察から、バンドルがほぐれた細いナノファイバー形状が観察された。このことから、NCh表面が部分脱アセチル化されたことにより、酢酸水溶液中でのカチオン化による静電反発によって効率よく解繊が起こったことが確認された。このバンドルがほぐれたナノファイバーをスケールダウンナノキチン(SD-NCh)と命名した。酢酸分散液をろ過したところ非常に柔軟なシート状のNChが得られ(図1b)、これまでに行われているキチンからのシート材料と比較して極めて優れた力学的特性を示すことが分かった(図2a)。

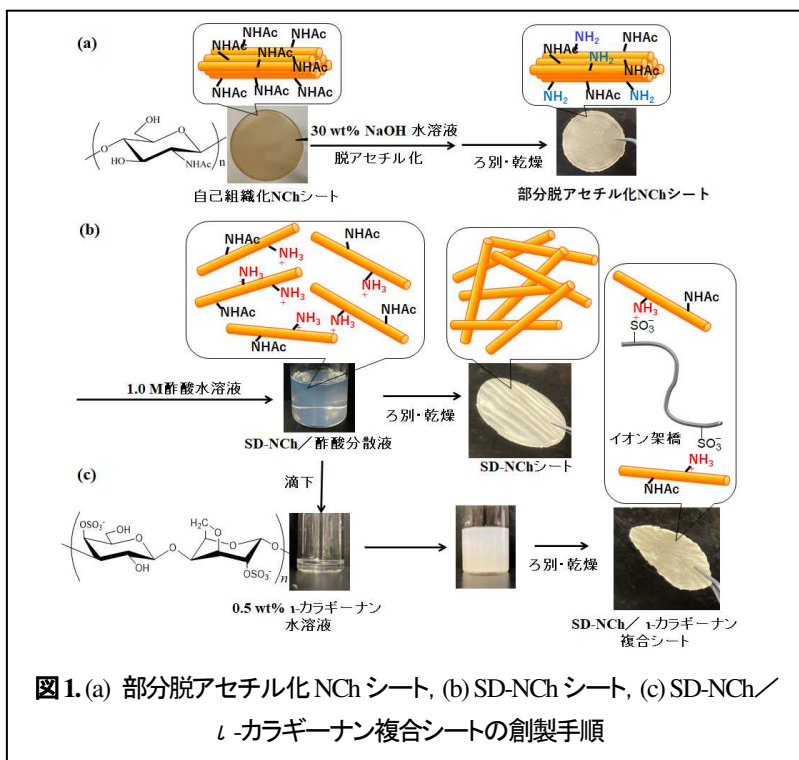


図1.(a) 部分脱アセチル化NChシート, (b) SD-NChシート, (c) SD-NCh/l-カラギーナン複合シートの創製手順

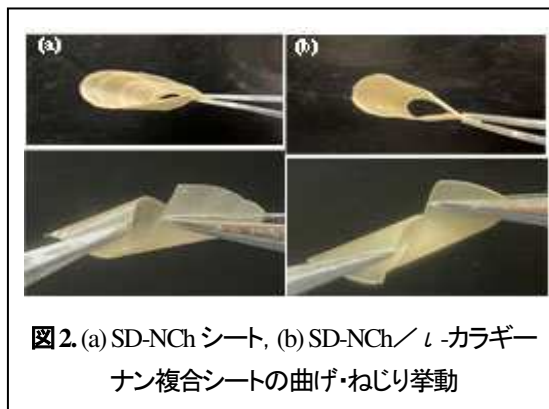


図2.(a) SD-NChシート, (b) SD-NCh/l-カラギーナン複合シートの曲げ・ねじり挙動

## 2. SD-NChとアニオン性多糖とのイオン架橋による複合化

得られたSD-NChと硫酸化多糖である $\iota$ -カラギーナンからのイオン架橋による複合シートの創製を試みた。 $\iota$ -カラギーナンは増粘剤として知られ、水にわずか1 wt%加えるだけでゲルを形成する。0.5 wt%  $\iota$ -カラギーナン水溶液に、攪拌しながらSD-NCh/酢酸分散液を滴下した。この時点では、キチン $\iota$ -カラギーナンによる白い凝集物が出来たため、さらに10分間超音波処理による均等化を行った。これを水とメタノールで洗浄し、濾別乾燥したところSD-NCh/ $\iota$ -カラギーナン複合シートが得られた(図1(c))。これはねじることができるほどのしなやかさを有しており(図2b)、複合化によりもとのSD-NChシートと比較して更なる力学的特性の向上が認められた。

また、SD-NChと $\iota$ -カラギーナンからの複合繊維の創製も行った。1 wt%  $\iota$ -カラギーナンヒドロゲルを調製し、その上からSD-NCh/酢酸分散液を加えると、 $\iota$ -カラギーナンヒドロゲルと分離し界面を形成した。そこで、 $\iota$ -カラギーナン層に流動性を持たせるために加熱した後、界面をつかみ上げたところ繊維が得られた(図3)。得られた繊維を自然乾燥させたものは優れた柔軟性を持ち、結ぶことが可能であった。

### 【まとめ】

イオンゲルからの再生により得られた自己組織化NChシートの部分脱アセチル化により、酸性条件下でのカチオン化を可能にし、静電反発による解繊を試みた。その結果、酢酸酢余液中で、もとのNCのバンドルがほぐれSD-NChの分散液が得られた。これをろ別・乾燥することでNChシートが得られ、優れた力学的特性を示した。

また、0.5 wt%  $\iota$ -カラギーナン水溶液に、攪拌しながらSD-NCh/酢酸分散液を滴下し、超音波処理後にろ別・乾燥させることでSD-NCh/ $\iota$ -カラギーナン複合シートを得た。これは、もとのSD-NChシートよりも優れた力学的特性を示し、イオン架橋により効率的に複合化できることが分かった。

さらに、1 wt%  $\iota$ -カラギーナンヒドロゲル上にSD-NCh/酢酸分散液を加えて形成される界面をつかみ引き上げたところ、繊維が得られた。得られた繊維を自然乾燥させたものは優れた柔軟性を示した。SD-NChと $\iota$ -カラギーナンが静電相互作用によりイオン架橋され、繊維として得られたと考えられる。

本研究で得られたSD-NChおよびその複合材料は脱アセチル化によりアミノ基を有しているため、抗菌性・抗ウイルス性を示すと考えられる。そこで、ここで得られたシートの抗菌性・抗ウイルス性評価を専門機関に依頼するとともに、実用的製品として利用可能な形態(マスクなど)への適用を検討する予定である。

