

2015年 MWP賞

概要

2015年マルクス・ヴァーレンベリ賞は、日本の磯貝明教授並びに齋藤継之准教授、およびフランスの西山義春博士に授与されます。3名は、セルロースファイバーのTEMPO触媒を用いた酸化に関する画期的な研究、および木材パルプからナノフィブリル化セルロースを高いエネルギー効率で生成するツールとして、この酸化を利用開発することに尽力されました。この革新的な業績は、ナノフィブリル化セルロースの産業利用にとって大きな引き金となり、また世界全体での商業的利用での開発を大きく進歩させました。ナノフィブリル化セルロース（NFC）の生産と新たなNFCベースのバリューチェーンの開発は、世界的な森林開発分野において、多くのビジネスチャンスを広げることになります。

背景および授賞の動機

木質セルロースは、結晶および非晶領域の両方で構成されます。一般的な用語となっているナノセルロースとは、ナノフィブリル化セルロース（NFC）とナノ結晶セルロース（CNC）の両方を指します(図1)。化学組成は類似していますが、ナノ結晶セルロースとナノフィブリル化セルロースには、マクロレベル特性（サイズ、物理特性）で違いがあり、エンドユーザーも異なります。CNCには独特の液晶特性と優れた機械的強度があります。NFCは機械的強度、表面積、アスペクト比および分子量が高く、コンポジット、建材、多孔質材、紙や板紙の添加剤、自立膜、レオロジー改質剤などの分野で用途が考えられます。ナノセルロースは、酸加水分解法（結晶であるCNCを生成）あるいは機械的解繊法（ナノフィブリル状のNFCを生成）により、木質セルロースの繊維構造をナノスケールのセルロース単位にまで分解することで生成します。前者の処理方法を利用すると生成量が少なくなり、逆に後者の方法を利用すると、高いエネルギー消費量を必要とします。

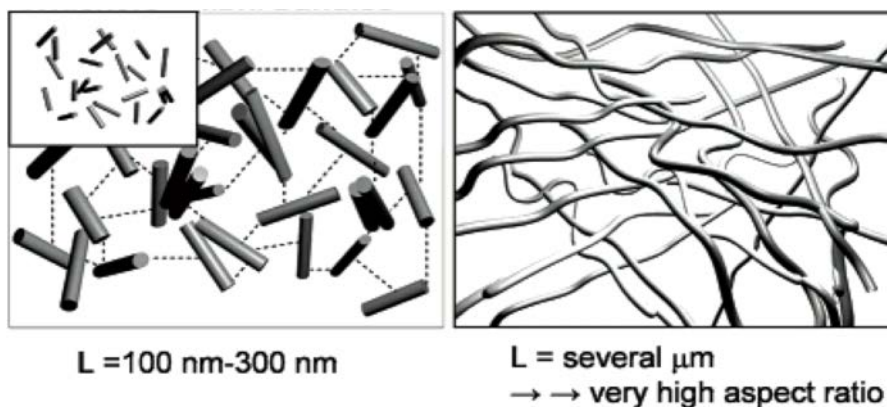


図1. ナノ結晶セルロース (左)とナノフィブリル化セルロース (右)¹

2年前に、ディレク・グレイ教授が、ナノ結晶セルロース特有の光学特性に関連した基礎的な発見でマルクス・ヴァーレンベリ賞を受賞しました。そして今年の同賞は、セルロース原材料のTEMPO触媒酸化による、セルロースナノフィブリル（NFC）の生産に関する発明に授与されます。NFCには、魅力に溢れた潜在的に有用な特性がありますが、ごく最近まで、産業界での関心は大きく抑えられていました。その理由は、主としてNFC生産のための原材料を、効果的に機械により解繊するには高いエネルギーを要し、その結果、高い生産コストがかかることが大きな理由でした。2005年から2008年にわたる研究により、齋藤継之准教授、西山義春博士は、磯貝明教授とともに、TEMPOにより木質セルロースを選択的に酸化できることを発見しました。² TEMPO酸化された木質繊維は、続いて行われる比較的穏和な機械

¹M. Pääkkö, M. Ankerfors, H. Kosonen, A. Nykänen, S. Ahola, M. Österberg, J. Ruokolainen, J. Laine, P. T. Larsson, O. Ikäkalala, T. Lindström. (2007) Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules* **8**, 1934-1941.

²TEMPO is a water-soluble and stable nitroxyl radical (2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine-1-oxyl) that can be used for catalytic and selective oxidation of the primary alcohol groups of polysaccharides under aqueous conditions to corresponding carboxylates.⁴

処理により、1本1本のセルロースナノフィブリルへと分解することができます。³ TEMPO触媒酸化の利用により、機械的な解繊処理法の選択肢が広がり、NFCの特性を損なうことなく消費エネルギーを大幅に削減し、さらに均質性の高い材料を生成できるようになります。機械的解繊法でNFCを生産するのに必要なエネルギーは、30000 kWh/tにまで上がる場合がありますが、TEMPO触媒酸化によって、エネルギー需要を100~500 kWh/tまで抑えることができます。プロセスの選択性が向上したことにより、NFC生産はさらに幅広く研究され、世界各地、とりわけ日本、フィンランドとスウェーデンにおいて、産業の発展のための応用へと導く門戸が、さらに広がる道筋をつけました(図2)。

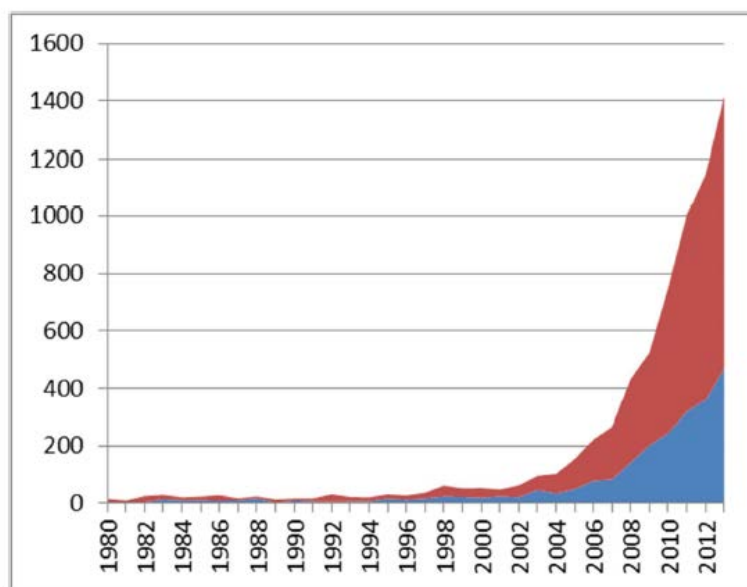


図2. 1980年~2013年のナノセルロース特許(青)および研究発表(赤) [出典: Chemical Abstracts, 18/6/2014 (図はVTTによる)]

不溶性セルロースのTEMPO触媒酸化に関する初期の論文は、ChanとRobyt (1996)、そして磯貝と加藤 (1998)により発表されました。⁴ 磯貝教授の指導の下、齋藤継之は博士課程の研究において、この触媒を天然セルロースの不均一系酸化に応用しました。齋藤は、天然セルロースの結晶性を損なうことなく、相当量のカルボキシル基をセルロースナノ結晶の表面に導入可能であることを発見しました。⁵ このTEMPO酸化物の形態上の詳細な解析は、杉山教授(京都大学)⁶との共同研究からはじまり、フランス CERMAVの西山博士と共同でより詳細に進めています。電離性官能基をナノフィブリル表面に導入することにより、セルロースのナノ成分を分離させるという、既往の試みに着想を得て、CERMAVに勤務していた当時、齋藤および西山は磯貝教授の指導の下、穏和な機械的処理、例えば、穏和な破碎処理、攪拌

³T. Saito, Y. Okita, T.T. Nge, J. Sugiyama, A. Isogai. (2006) TEMPO-mediated oxidation of native cellulose: Microscopic analysis of fibrous fractions in the oxidized products. *Carbohydrate Polymers* **65** 435-440; T. Saito, Y. Nishiyama, J.-L. Putaux, M. Vignon and A. Isogai. (2006) Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules* **7**, 1687-1691; T. Saito; S. Kimura; Y. Nishiyama; A. Isogai (2007) Cellulose nanofibres prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules* **8**, 2485-2491; Pat publ. JP2008001728 A2 (Saito, Nishiyama, Vignon, Pateux, and Isogai); Pat Publ. JP 2008308802 A2 (Saito, Okita, Isogai).

⁴P.S. Chang, J.F. Robyt. (1996) Oxidation of primary alcohol groups of naturally occurring polysaccharides with 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidine oxoammonium ion. *Carbohydrate Chemistry* **15**, 819-830.; A. Isogai and Y. Kato (1998) Preparation of polyuronic acid from cellulose by TEMPO-mediated oxidation. *Cellulose* **5**, 153-164.

⁵T. Saito and A. Isogai (2004) TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. The effect of oxidation conditions on chemical and crystal structures of the water-insoluble fractions. *Biomacromolecules* **5**, 1983-1989.

⁶T. Saito, Y. Okita, T.T. Nge, J. Sugiyama, A. Isogai (2006) TEMPO-mediated oxidation of native cellulose: Microscopic analysis of fibrous fractions in the oxidized products. *Carbohydrate Polymers* **65**, 435-440.

⁷T. Saito, Y. Nishiyama, J.-L. Putaux, M. Vignon and A. Isogai. (2006) Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules* **7**, 1687-1691; T. Saito; S. Kimura; Y. Nishiyama; A. Isogai. (2007) Cellulose nanofibres prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules* **8**, 2485-2491.

や超音波処理によって、もとのTEMPO酸化セルロースを、明確に定義されたナノフィブリルに分解できることを発見しています。⁷ ナノフィブリル表面にアニオン性基が形成されることで、各々のナノフィブリル間に静電的な斥力作用が発生し、結果的に解繊に必要なエネルギー要求量を減らすことになります(図3)。この齋藤、西山および磯貝による発見は、ナノフィブリル化セルロース(NFC)の現在進行中の研究にとって基準となる、根本的な洞察を提供しました。

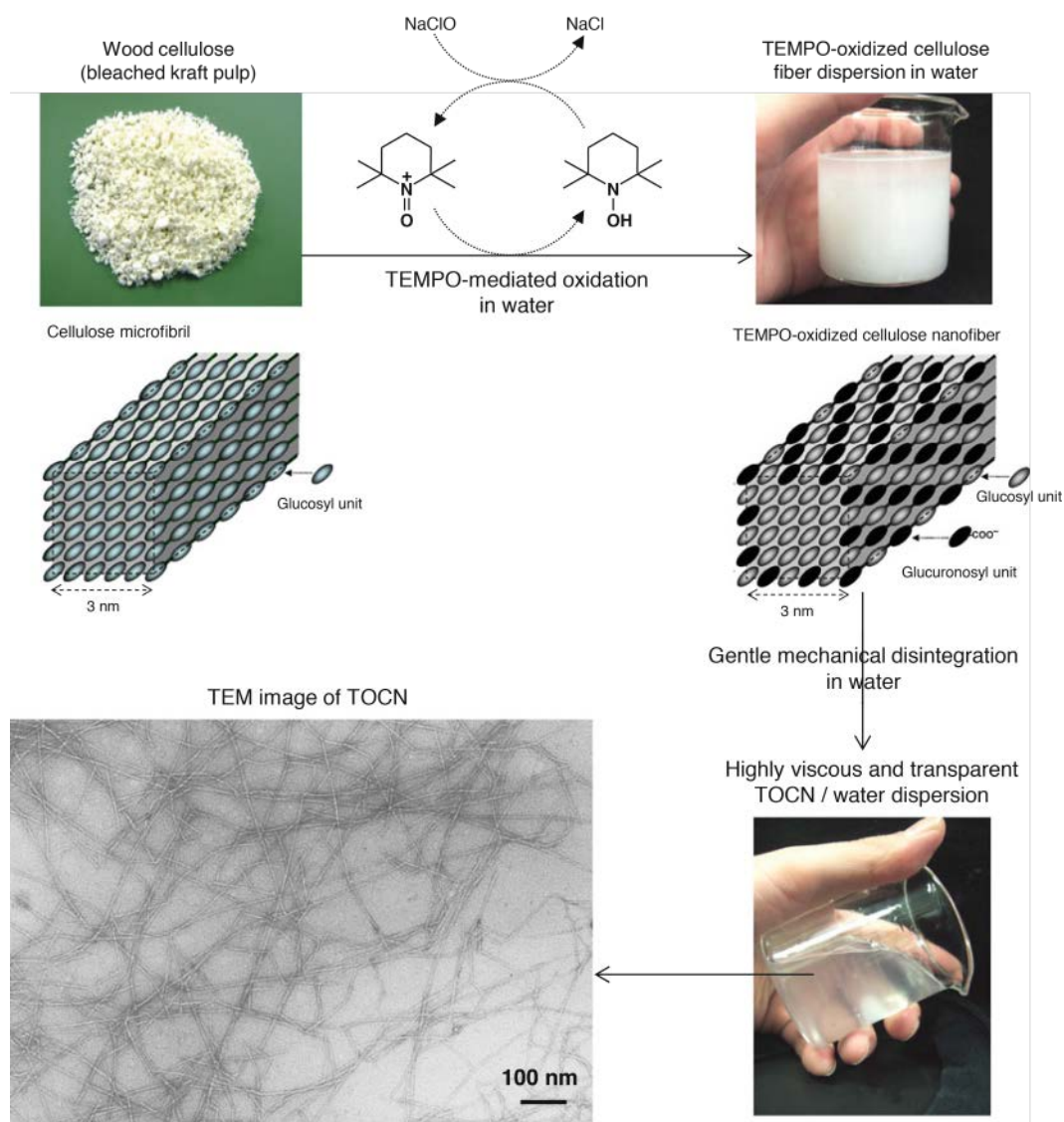


図3. 木質セルロースから TEMPO酸化セルロースナノフィブリル (TOCN) を調製⁸

⁸A. Isogai. (2013) Wood nanocelluloses: fundamentals and applications as new bio-based nanomaterials. Review. *J Wood Sci*, 59, 449-459.

磯貝 明

磯貝明教授は1954年生まれ。1980年東京大学農学部卒。1985年同大学院にて博士号取得（博士論文：非水系セルロース溶媒を使用したセルロース誘導体の調製）。米国ウィスコンシン州アップルトン製紙科学研究室にて博士研究員。後に、米国農務省林産物研究所（米国マディソン）にて研究員、客員研究員。1994年、東京大学准教授。2003年より教授職。2000年以降、磯貝教授は180以上の刊行物を執筆および共著。

西山 義春

西山義春博士は1972年生まれ。1997年、東京大学大学院修士課程修了。2000年、同大学院にて博士号取得（論文：セルロースの結晶構造とマーセル化のメカニズム）。2000～2004年、東京大学大学院農学生命科学研究科・生物材料科学専攻、助教。2004年より、フランス国立科学研究庁・植物高分子研究所（CERMAV-CNRS）にて上級研究員。査読学術誌において81の科学論文を執筆および共著。

齋藤 継之

齋藤継之博士は1978年生まれ。2003年、東京大学卒。2008年、同大学院にて博士号取得（論文：天然セルロースのTEMPO触媒酸化）。博士課程在籍中、マリーキュリー奨学金を受け、2005年～2006年、フランス国立科学研究庁・植物高分子研究所（CERMAV-CNRS）にて西山義春博士と研究に従事。東京大学にて日本学術振興会（JSPS）博士研究員の後、同大学にて助教。現在、准教授。2012年～2013年、スウェーデン王立工科大学・繊維高分子科学専攻にて、客員研究員としてラーシュ・ベリルンド教授と研究に従事。齋藤博士は多年にわたり、磯貝教授とTEMPO触媒酸化およびナノセルロースについて研究。査読学術誌において90以上の科学論文を執筆あるいは共著。