


化学工学会 超臨界流体部会 基礎セミナー  
令和4年11月29日

## 亜臨界水・超臨界水を利用した 材料創生技術 (バイオマス由来ヒドロゲルを中心に)

長田 光正 (Mitsumasa OSADA)

 信州大学 | 繊維学部  
SHINSHU UNIVERSITY

1

## 内容

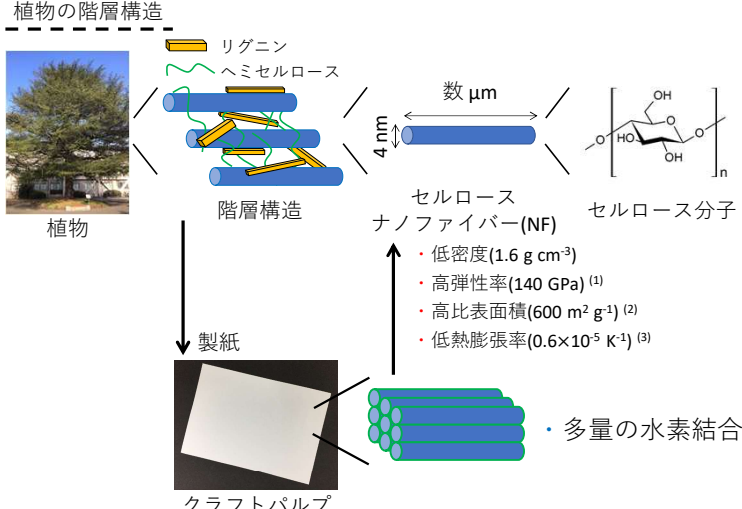
1. 亜臨界水・水熱反応でのバイオマス変換の私見  
何が求められるのか？  
他の手法との差別化は？
2. セルロースのヒドロゲルの調製  
(セルロースナノファイバーの水熱ゲル化)  
Suenaga, S., Osada, M,  
*ACS Applied Polymer Materials*, **1**, 1045 (2019)  
*ACS Biomaterials Science & Engineering*, **4**, 1536 (2018)  
*Cellulose*, **25**, 6873 (2018)
3. ヒドロゲル以外のバイオマス材料化  
Suenaga, S., Osada, M,  
*International Journal of Biological Macromolecules*, **126**, 1145 (2019)

2

1

2

### 植物の階層構造



植物

リグニン  
ヘミセルロース  
セルロース  
セルロース分子

階層構造

数  $\mu\text{m}$

4 nm

セルロース  
ナノファイバー(NF)

- ・ 低密度 ( $1.6 \text{ g cm}^{-3}$ )
- ・ 高弾性率 ( $140 \text{ GPa}$ )<sup>(1)</sup>
- ・ 高比表面積 ( $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )<sup>(2)</sup>
- ・ 低熱膨張率 ( $0.6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ )<sup>(3)</sup>

セルロース分子鎖

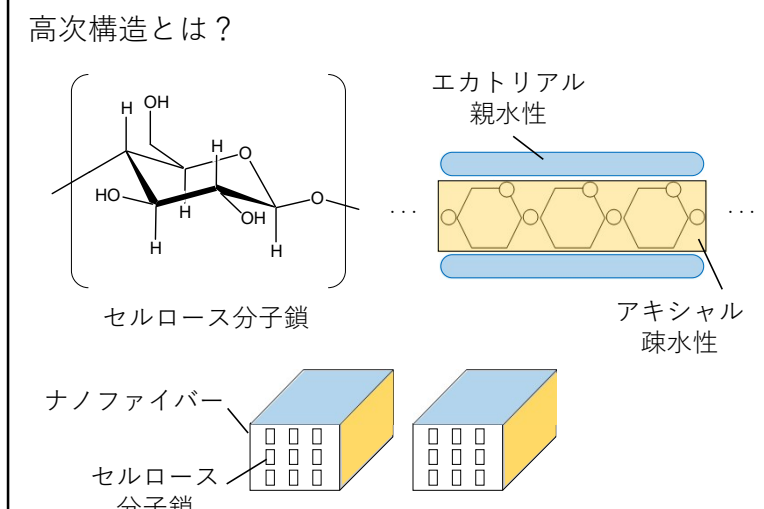
クラフトパルプ

・ 多量の水素結合

(1) I. Sakurada, et al., *J. Polym. Sci.* **57**, 651 (1962)  
(2) Y. Kobayashi, et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **53**, 10394 (2014)  
(3) R. Hori, et al., *Cellulose* **12**, 479 (2005)

3

### 高次構造とは？



セルロース分子鎖

エカトリアル 親水性

アキシアル 疎水性

ナノファイバー

セルロース分子鎖

4

3

4

### 一般的なセルロースナノファイバー(NF)の作製方法

グルコース → グルクロン酸

膨潤状態  
局所的なイオン濃度の増大  
浸透圧を保つため、水分子が流入

セルロース粉末

問題点

- ・人体に有害なTEMPO酸化触媒の利用
- ・化学構造が天然のセルロースではない

数  $\mu\text{m}$

4 nm

TEMPO酸化セルロースナノファイバー(TOCN) <sup>(4)</sup>

(4) T. Saito, et al., *Biomacromolecules* 7, 1687 (2006)

5

### 一般的なセルロースナノファイバー(NF)の作製方法

グルコース → グルクロン酸

セルロース粉末

問題点

- ・人体に有害なTEMPO酸化触媒の利用
- ・化学構造が天然のセルロースではない

数  $\mu\text{m}$

4 nm

TEMPO酸化セルロースナノファイバー(TOCN) <sup>(4)</sup>

(4) T. Saito, et al., *Biomacromolecules* 7, 1687 (2006)

6

### セルロースナノファイバー分散液のゲル化

セルロースNF分散液  
(水中に分散した状態)

問題点

- ・液体状であるため形が保てない
- ・用途が限定されてしまう

用途

- ・細胞培養
- ・ドラッグデリバリー
- ・創傷被覆

セルロース  
水素ゲル  
(手に持てる強度)

7

7

### 一般的なゲル化方法（セルロースNFの場合）

セルロースNF分散液

- ・絡み合い構造
- ・容易に流動する

水素ゲル

- ・架橋 (物理 or 化学)
- ・形状を保つ

1~2  $\mu\text{m}$

4 nm

化学的な架橋

化学的な架橋剤<sup>(1,2)</sup>

$\text{H}_2\text{CCH}_2$   
Cell-N-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N-Cell  
 $\text{H}_2\text{CCH}_2$   
ポリエチレンジアミン

エピクロロヒドリン

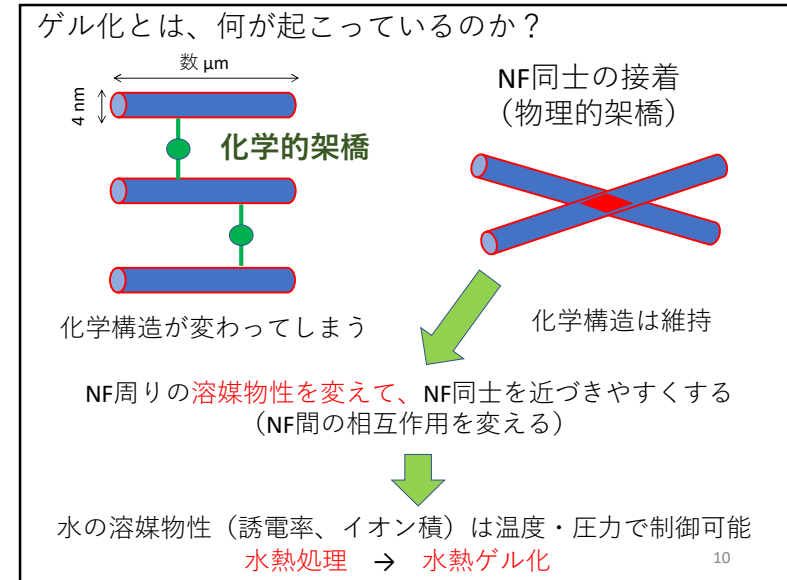
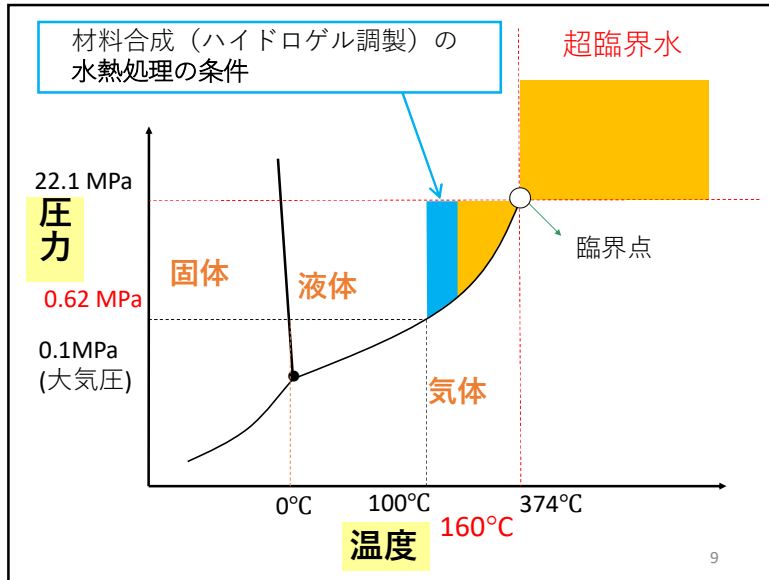
問題点：医療分野などで用いる場合架橋剤の除去が必要

(1) K. Syverud, et al., *Nanoscale Res. Lett.* 6, 626 (2011)

(2) H. Zhang, et al., *J. Agric. Food Chem.* 65, 3785 (2017)

8

8



9

10

【他の研究グループの水熱ゲル化の報告例（2報のみ）】

オートクレーブ<sup>(1)</sup>

温度 180° C  
時間 1-4 h  
濃度 0.3, 0.5, 1, 2%  
 $\beta$ キチンNF分散液

酸処理により調製したキチンナノファイバーを使用

キチンの化学構造

オートクレーブ<sup>(2)</sup>

温度 80-180° C  
時間 4-72 h  
濃度 1-4%  
セルロースナノクリスタル (硫酸加水分解)

硫酸処理したセルロースナノクリスタルを利用  
脱硫による静電反発力の減少

問題点：ナノファイバー調製に酸を使用

(1) I. F. Nata, et al., Carbohydr. Polym. 90, 1509 (2012)  
(2) L. Lewis, et al., Biomacromolecule. 17, 2747 (2016)

11

研究目的

- 1: ウォータージェット解繊と水熱処理を組み合わせるセルロースのハイドロゲルの調製
- 2: 水熱ゲル化のメカニズムの解明

ウォータージェット湿式解繊

セルロース粉末

セルロースナノファイバー

水熱処理  
160°C  
120分

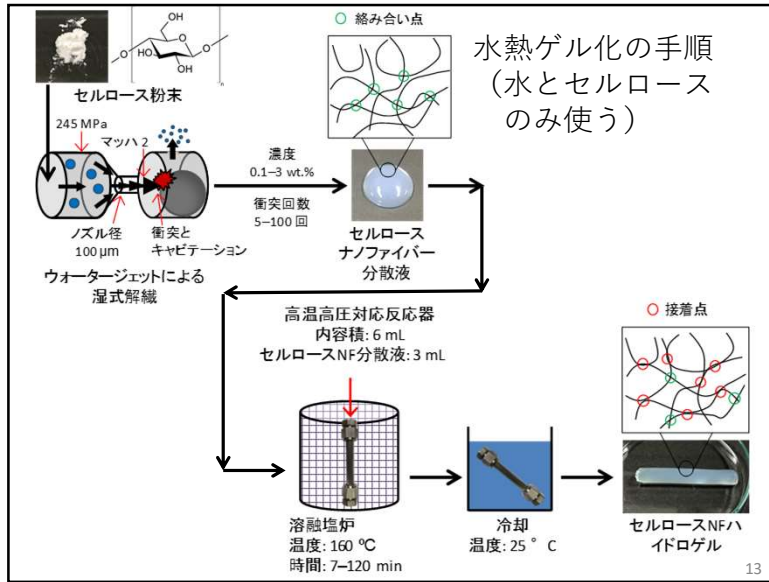
セルロースハイドロゲル (濃度1 wt%)

水だけを用いたゲル調製

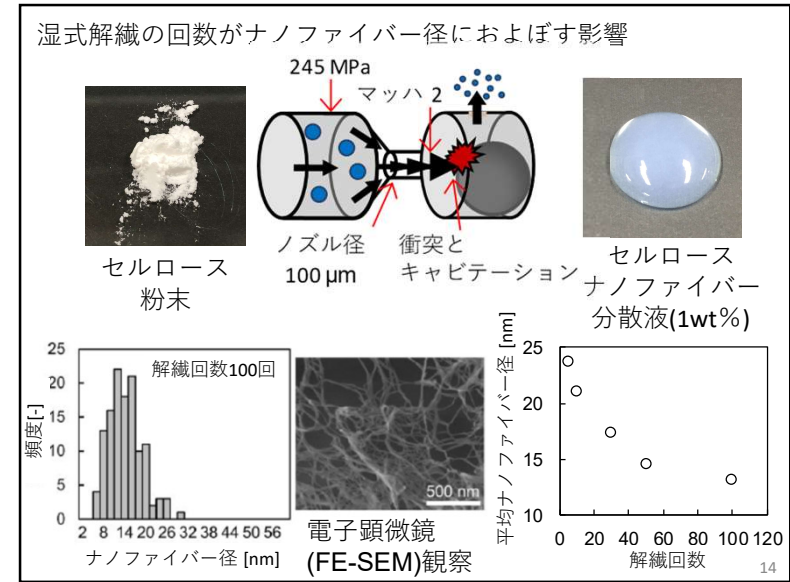
12

11

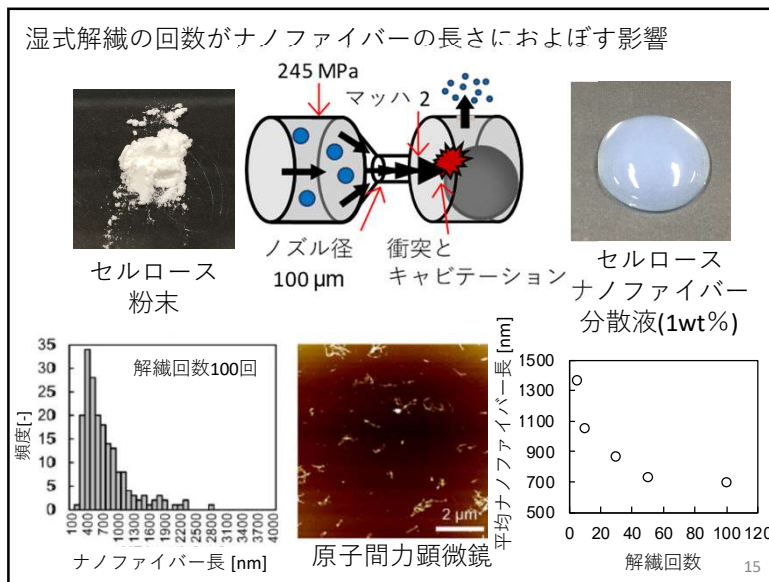
12



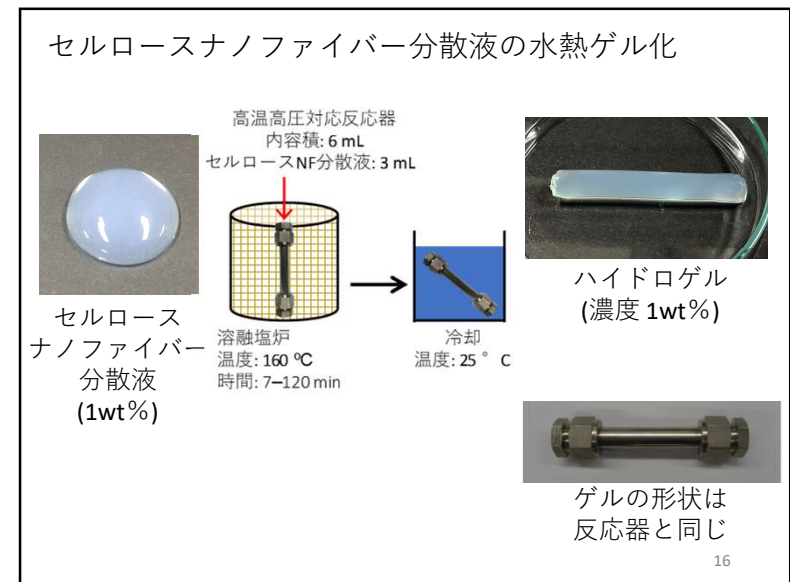
13



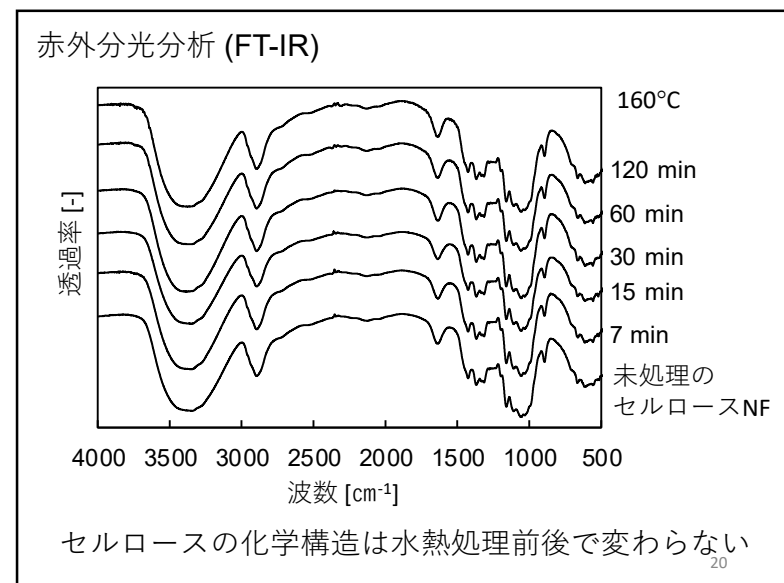
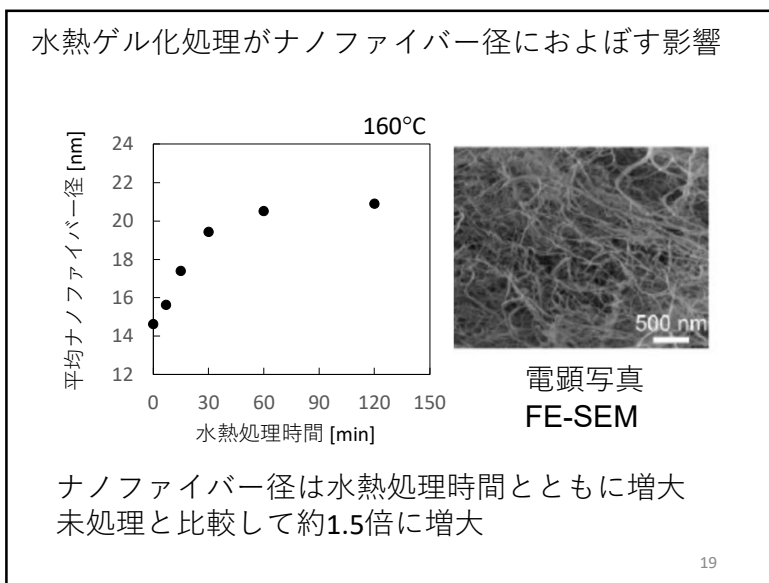
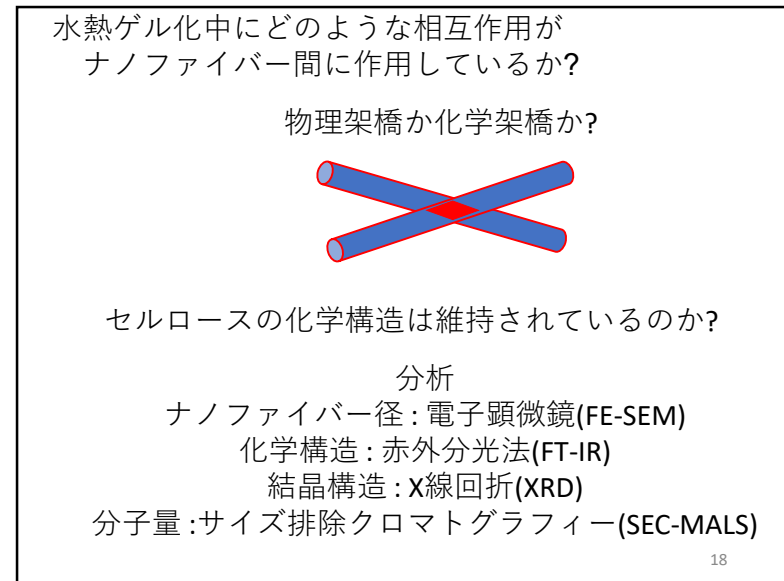
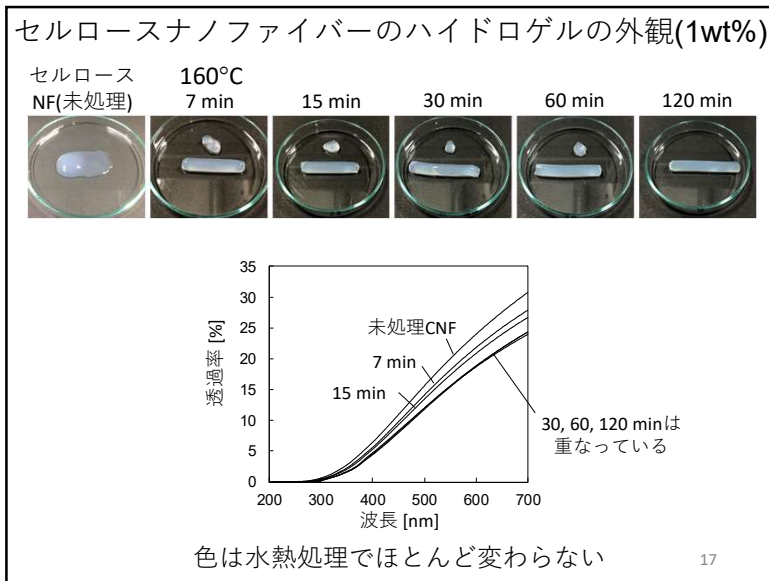
14

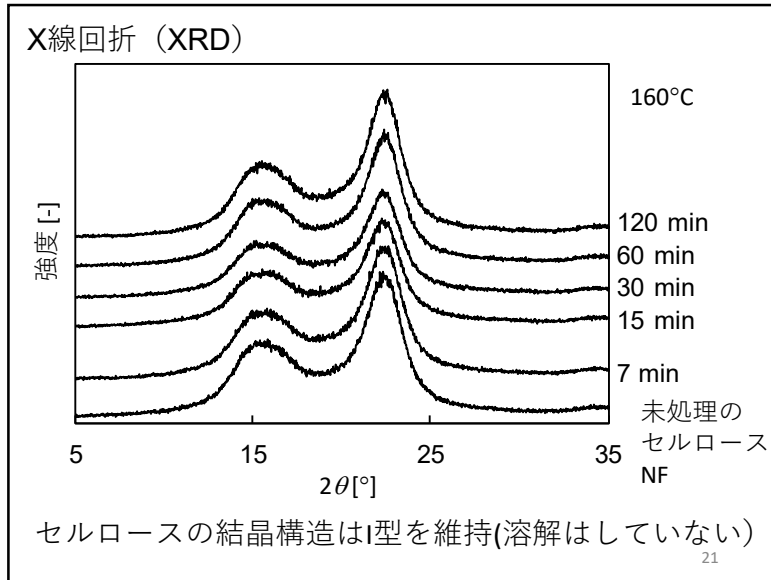


15

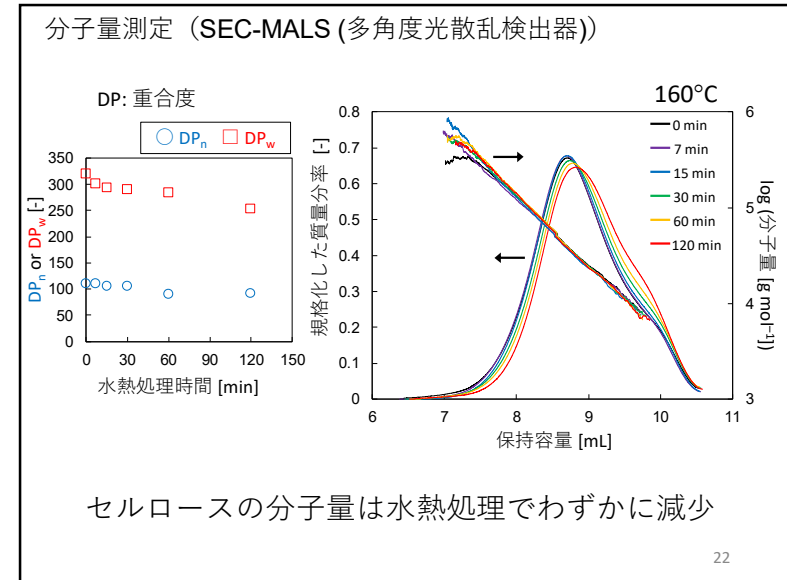


16

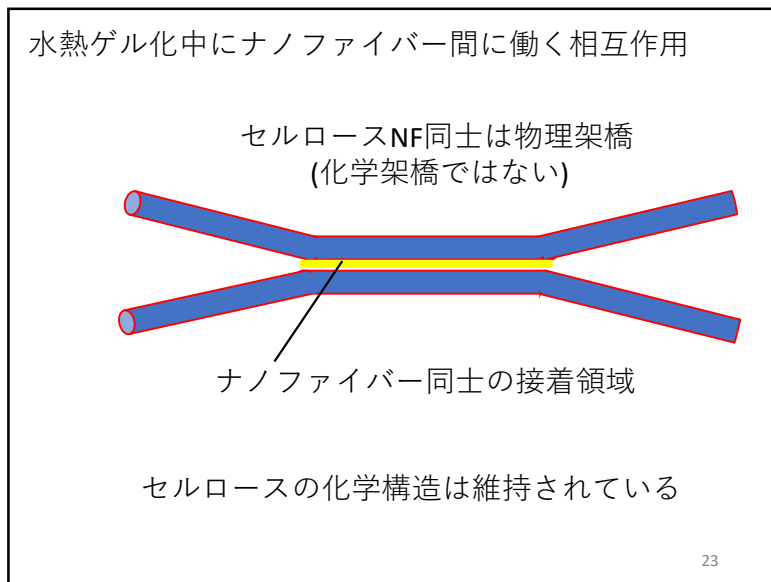




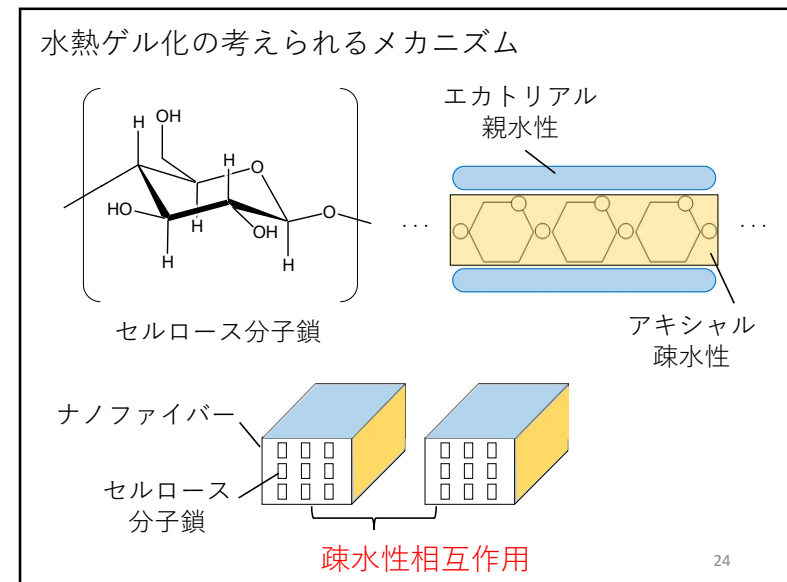
21



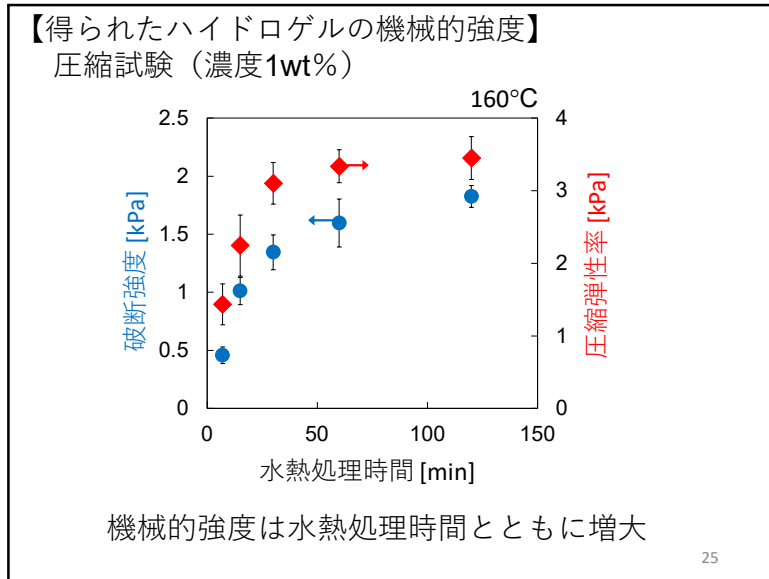
22



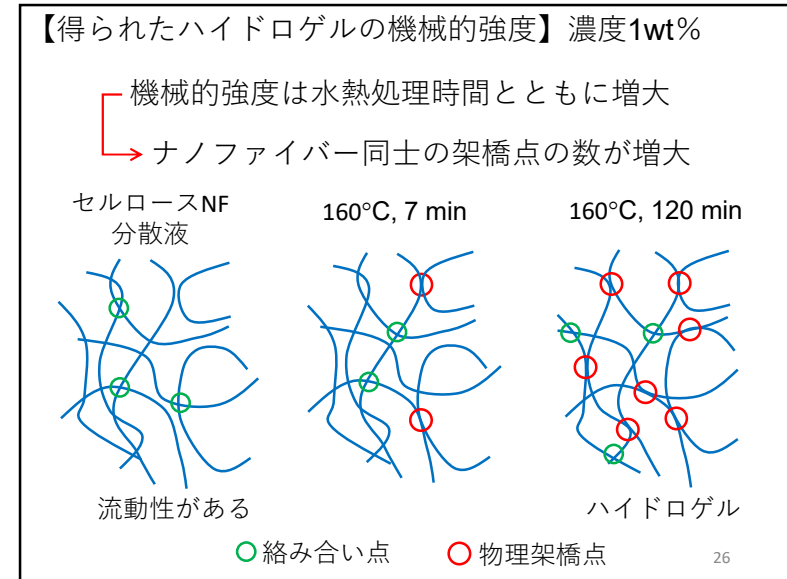
23



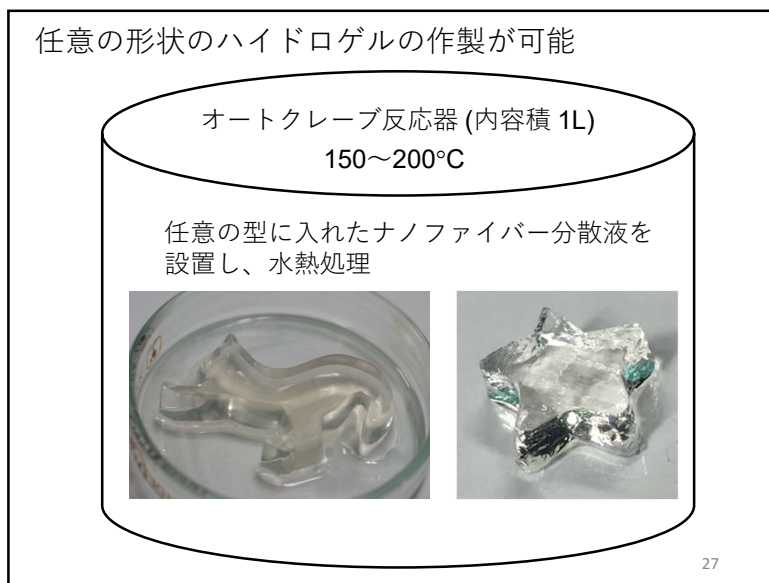
24



25



26




27



28

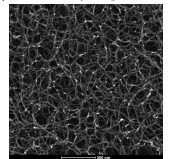
### 水熱ゲル化のアドバンテージ

バイオマス資源  
(固体状)  
セルロース  
キチン



➔

**バイオマス  
ナノファイバー**




ウォーター  
ジェット  
解繊  
(水だけを利用)

**水熱ゲル化**

➔

**水熱ゲル化**

**ハイドロゲル**



水とバイオマスしか  
使っていないハイドロゲルであり  
他の手法では実現できない

医療分野などへの応用展開が  
しやすい材料の製法

29

29

### バイオマス素材からの様々な機能性材料の創製



バイオマス  
ナノファイバー  
分散液

➔

**水熱処理**



ハイドロゲル

**乾燥**



薄膜 (透明な)

➔

**凍結乾燥**


多孔質材料 (スポンジ)

10 mm


30

30

今後は、バイオマス由来の機能性材料の用途開発も必要



ハイドロゲル



薄膜 (透明な)

多孔質材料 (スポンジ)


10 mm

31

31


### まとめ

ウォーター  
ジェット  
湿式解繊



セルロース  
粉末

➔



セルロース  
ナノファイバー

➔

水熱処理  
160°C  
120分

セルロース  
ハイドロゲル  
(濃度1wt%)

水と生体原料（バイオマス）だけを用いたゲル調製

水熱ゲル化後でもセルロースの化学構造は安定

得られたゲルは物理ゲルであり、  
疎水性相互作用によりゲル化が進行している  
可能性がある

32

32