


化学工学会 超臨界流体部会  
令和3年12月8日

水熱・亜臨界水中での  
バイオマス材料創生

長田 光正 (Mitsumasa OSADA)


 信州大学 | 繊維学部  
 SHINSHU UNIVERSITY

1

内容

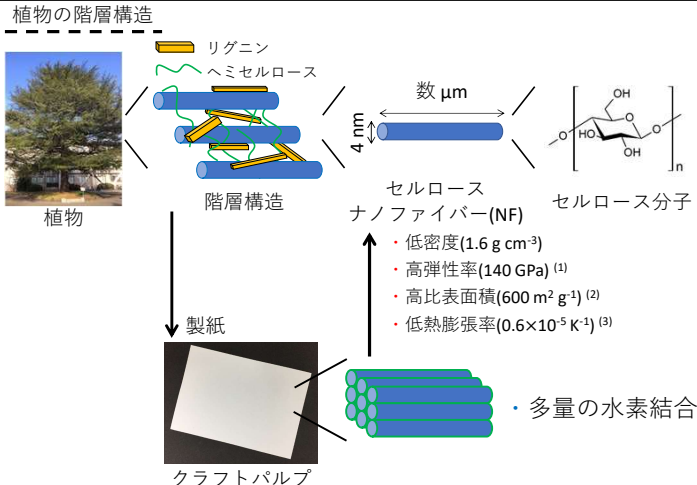
1. 亜臨界水・水熱反応でのバイオマス変換の私見  
何が求められるのか？  
他の手法との差別化は？
2. セルロースの hidroゲルの調製  
(セルロースナノファイバーの水熱ゲル化)  
Suenaga, S., Osada, M,  
*ACS Applied Polymer Materials*, **1**, 1045 (2019)  
*ACS Biomaterials Science & Engineering*, **4**, 1536 (2018)  
*Cellulose*, **25**, 6873 (2018)
3. Hidroゲル以外のバイオマス材料化  
Suenaga,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

2

1

2

植物の階層構造



植物

階層構造

製紙

クラフトパルプ

セルロース  
ナノファイバー(NF)

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

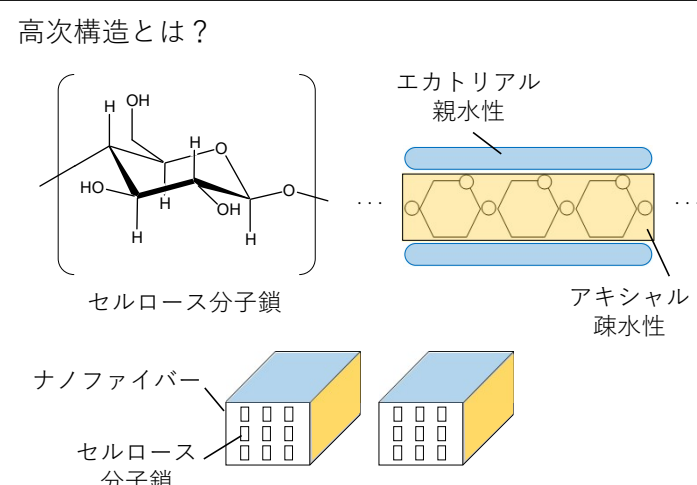
セルロース分子

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 → グルコン酸

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) (4)

(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 → グルコン酸

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) (4)

(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  
ハイドロゲル  
(手に持てる強度)

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

問題点

- ・絡み合い構造
- ・容易に流動する

ハイドロゲル

- ・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(1,2)

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

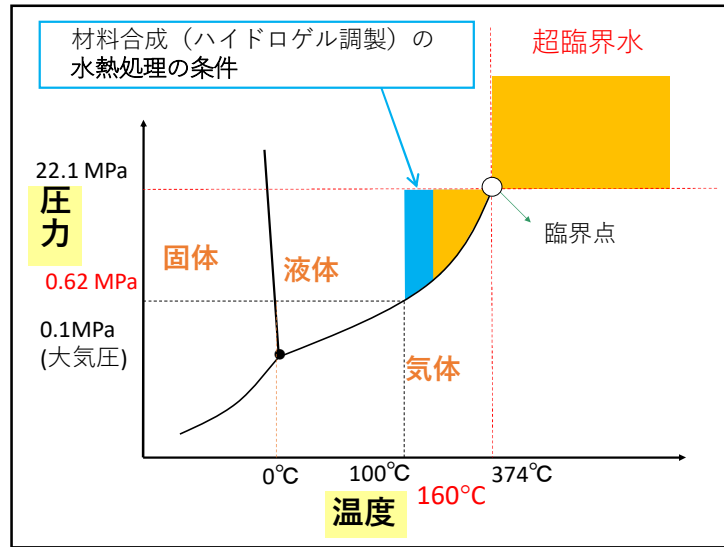
エピクロロヒドリン

問題点：医療分野などで用いる場合  
架橋剤の除去が必要

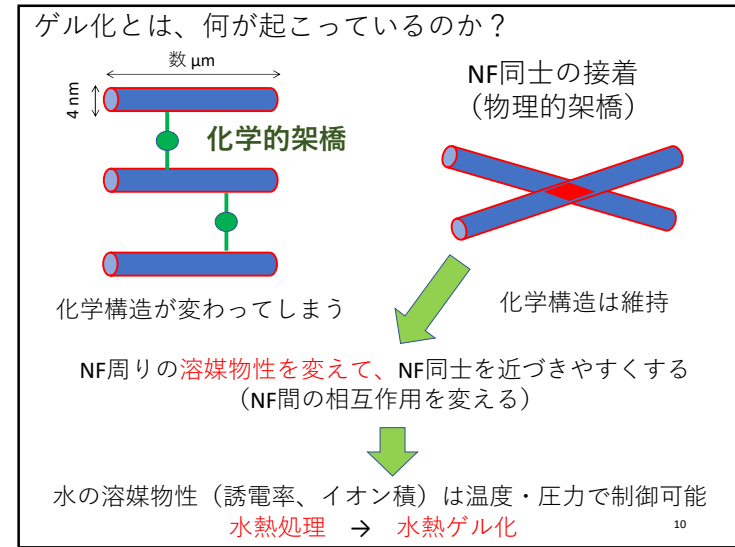
(1) K. Syverud, et al., *Nanoscale Res. Lett.* 6, 626 (2011)

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

8



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> 酸処理により調製したキチンナノファイバーを使用

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

キチンの化学構造

オートクレーブ<sup>(2)</sup> 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

セルロースナノクリスタル (硫酸加水分解)

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

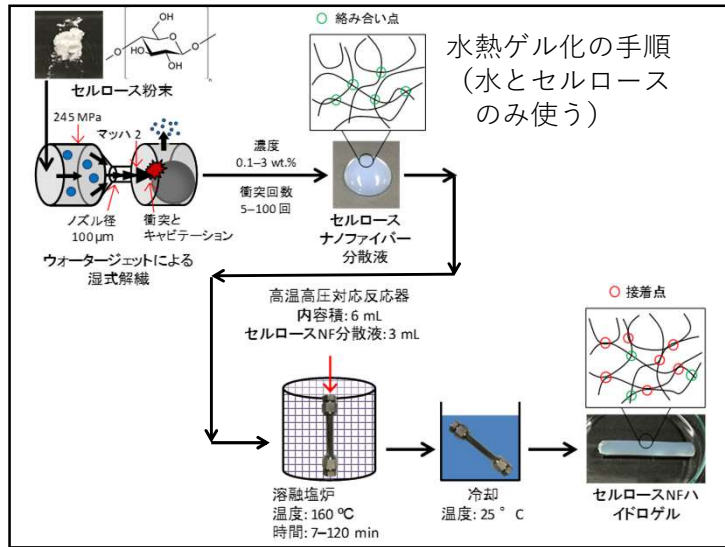
水熱処理

160°C  
120分

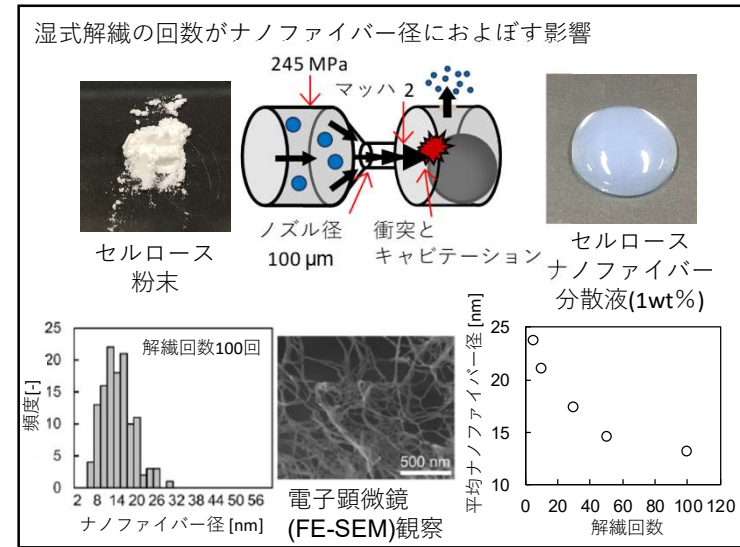
セルロースハイドロゲル (濃度1 wt%)

水だけを用いたゲル調製

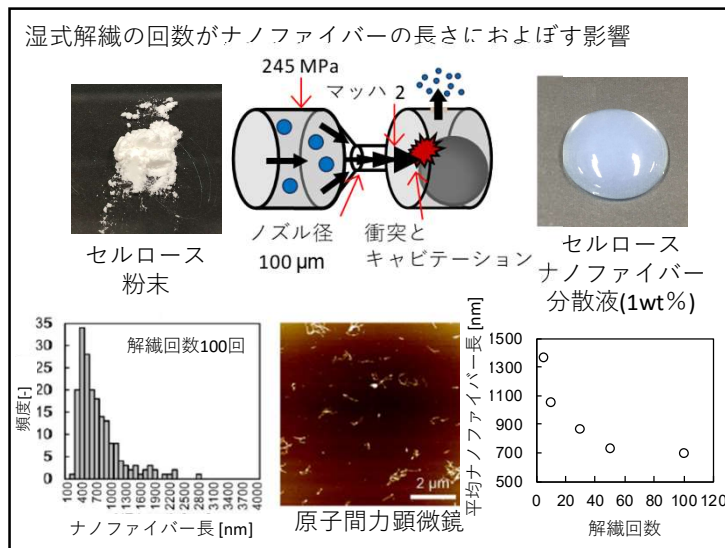
12



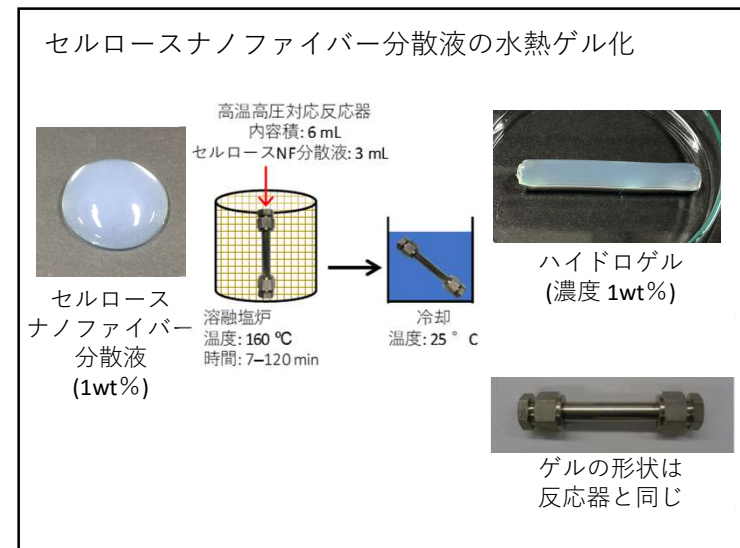
13



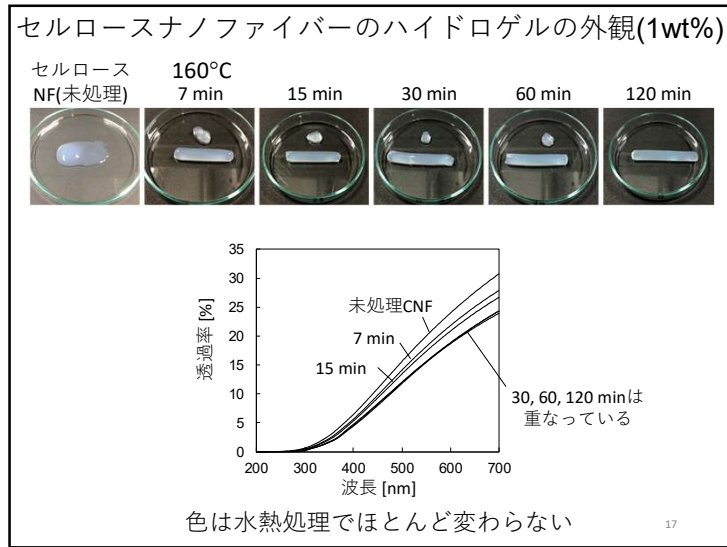
14



15



16



水熱ゲル化中にどのような相互作用が  
ナノファイバー間に作用しているか?

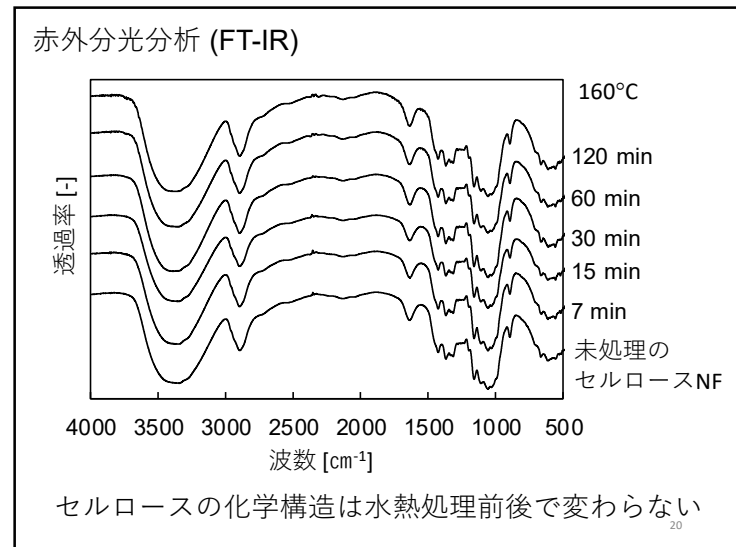
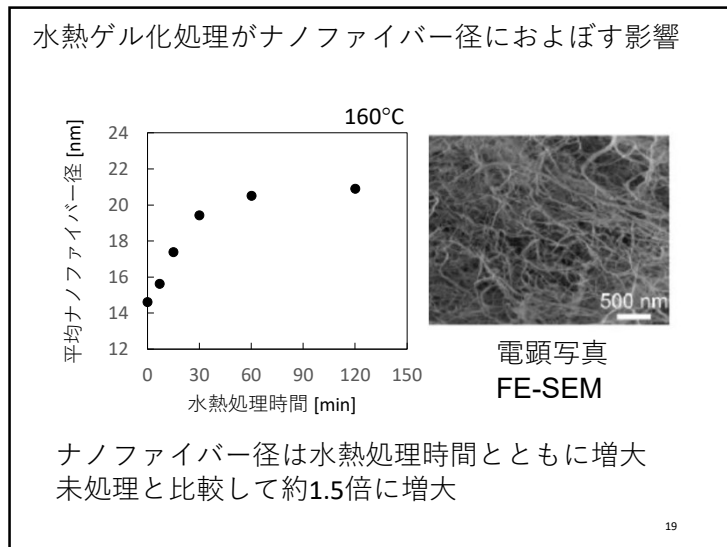
物理架橋か化学架橋か?

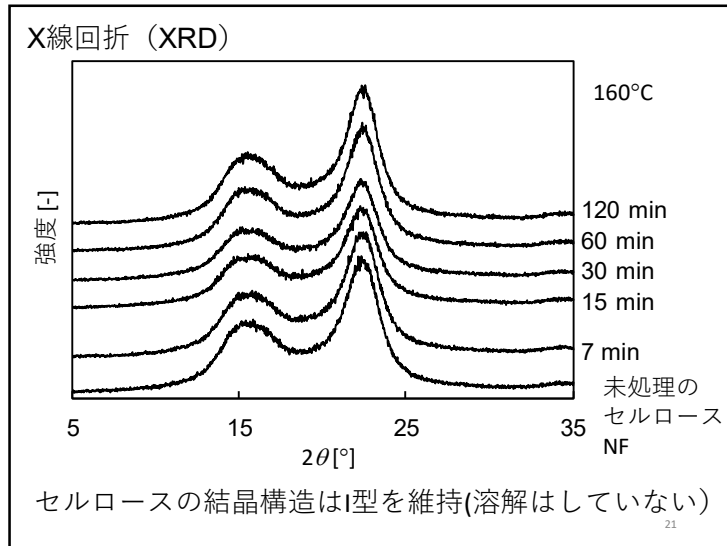
セルロースの化学構造は維持されているのか?

分析

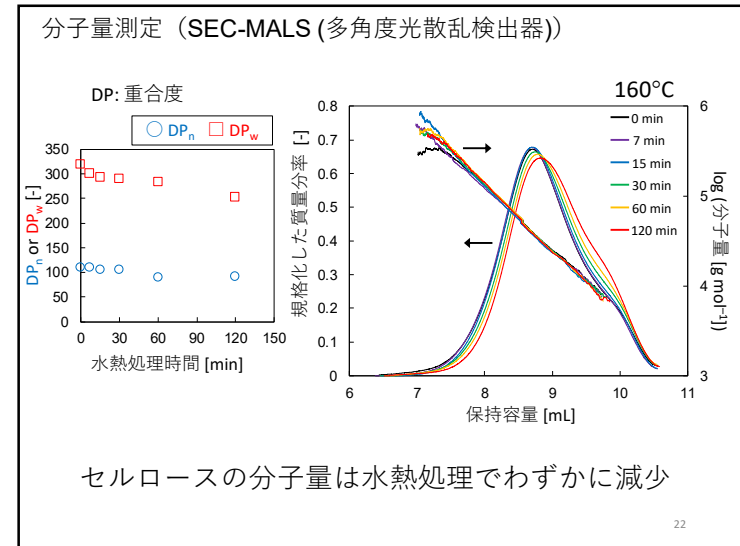
- ナノファイバー径: 電子顕微鏡(FE-SEM)
- 化学構造: 赤外分光法(FT-IR)
- 結晶構造: X線回折(XRD)
- 分子量: サイズ排除クロマトグラフィー(SEC-MALS)

18

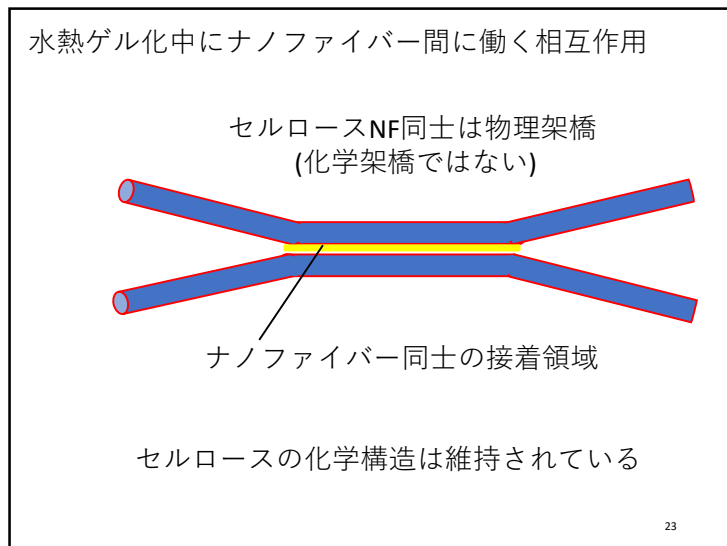




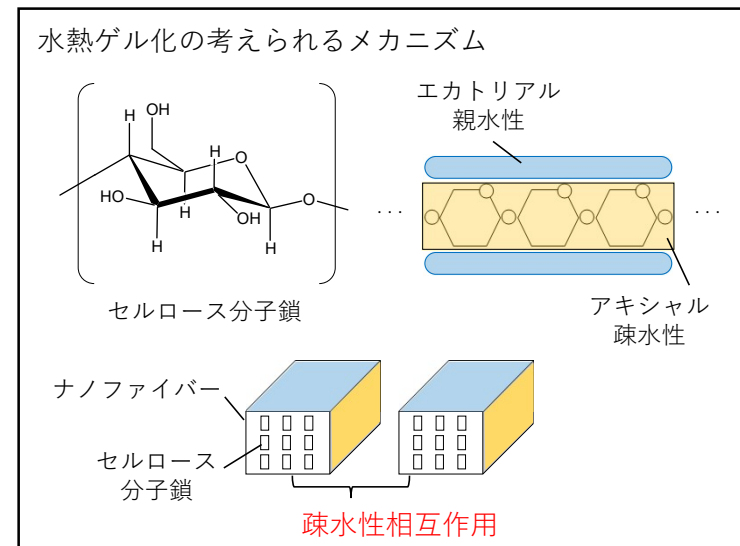
21



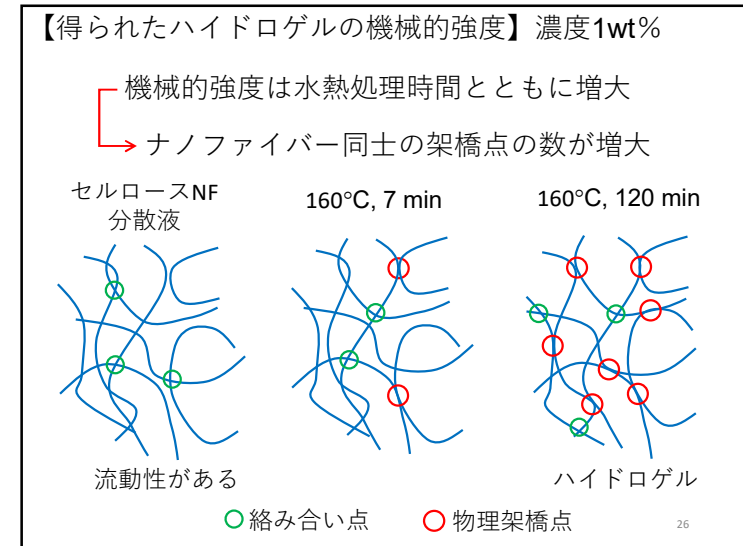
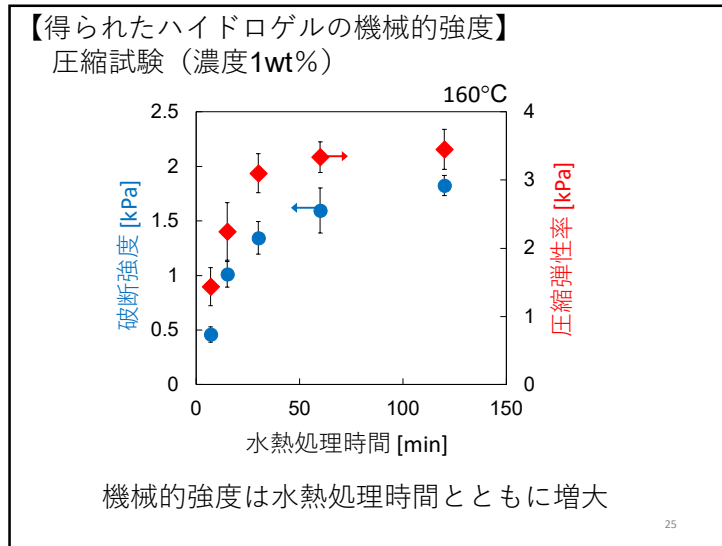
22



23

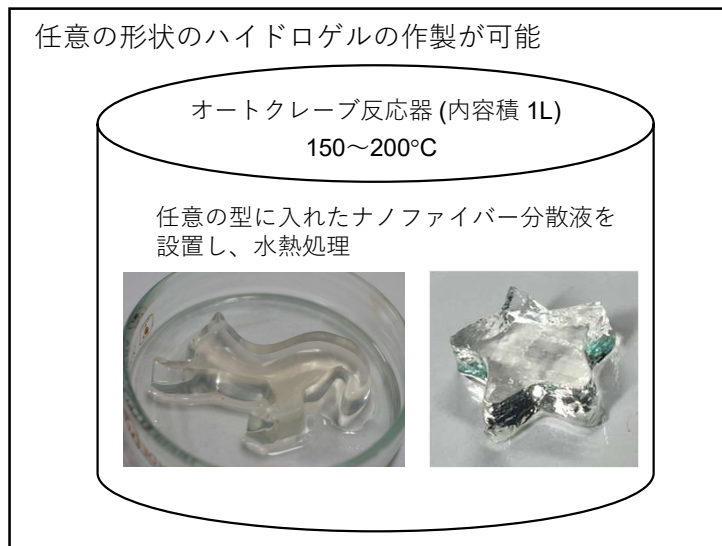


24



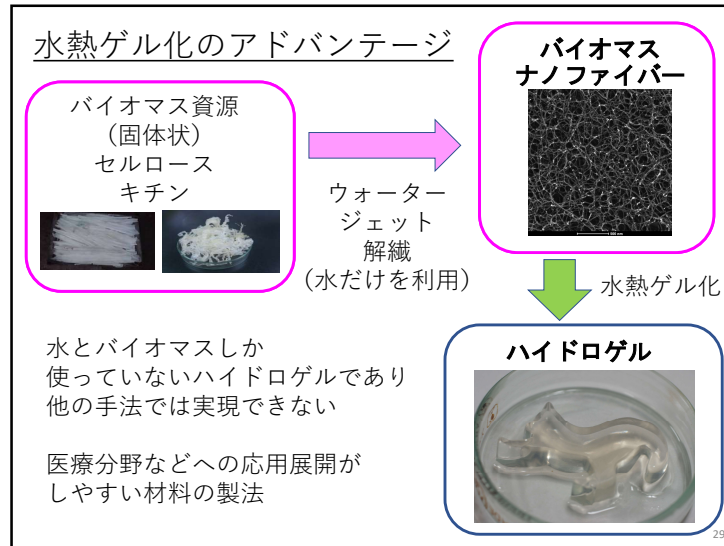
25

26



27

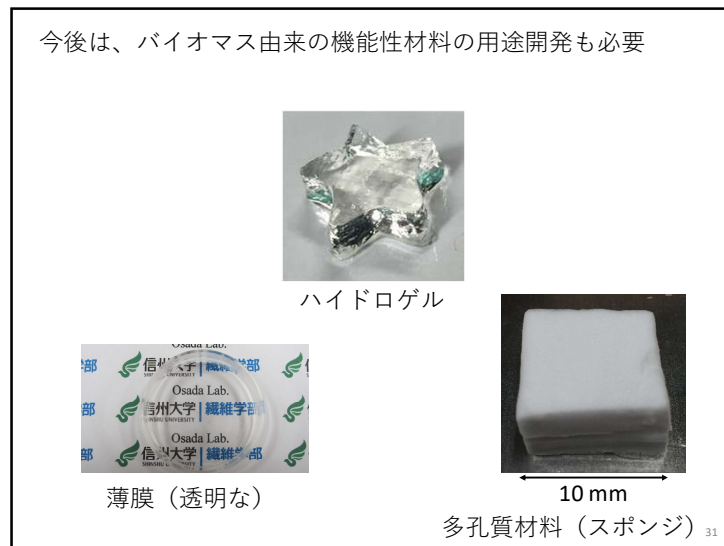
28



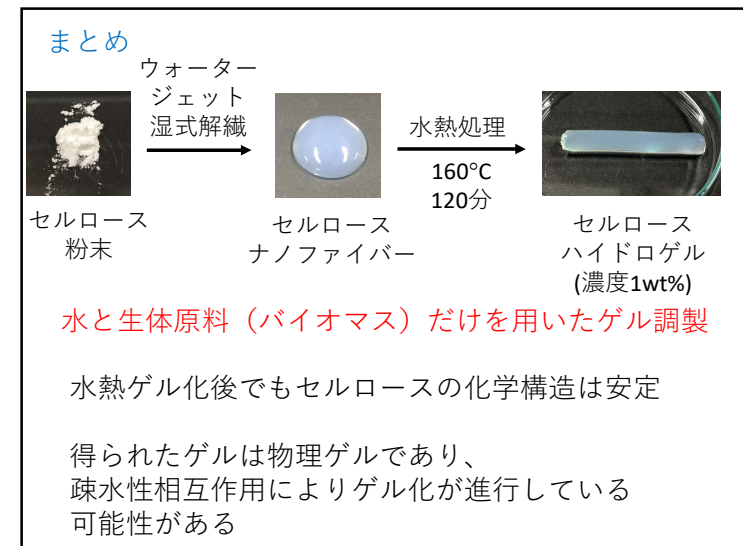
29



30



31



32