

【本件リリース先】  
10月30日(金) 15:00  
(資料配付)

文部科学省記者会、科学記者  
会、原子力規制庁記者会(仮  
称)、茨城県政記者クラブ、都庁  
記者クラブ



地方独立行政法人  
**東京都立産業技術研究センター**  
TOKYO METROPOLITAN INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE

東京大学 大学院  
理学系研究科・理学部  
SCHOOL OF SCIENCE, THE UNIVERSITY OF TOKYO

令和2年10月30日

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構  
地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター  
国立大学法人東京大学大学院理学系研究科

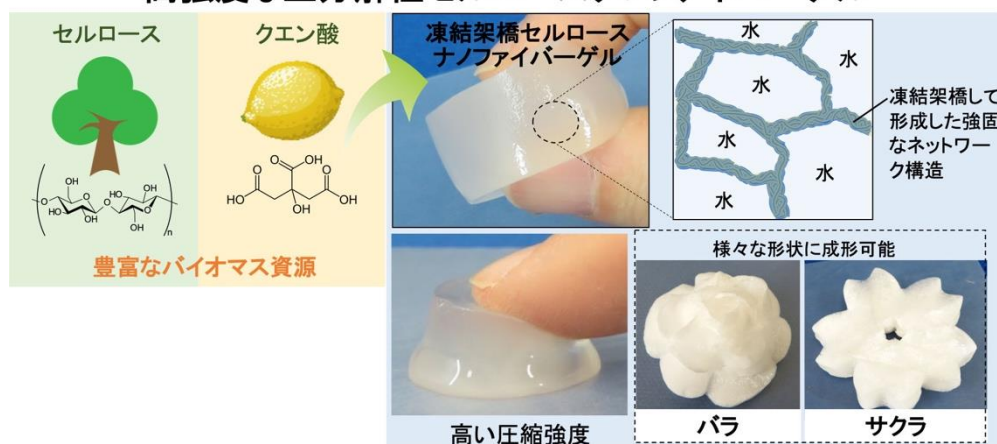
## 凍らせて、混ぜて、溶かすだけ 高い強度と成型性を持つ新しいゲル材料を開発

—身近なバイオマス素材を利用した汎用性の高い材料開発に新展開—

### 【発表のポイント】

- 環境中に残留するプラスチック由来の環境問題を解決するために、自然界に存在する微生物により生分解される生分解性材料に関心が高まっている。しかし、多くの生分解性材料では強度や成型性の向上が課題であった。
- 本研究で、凍らせたセルロースナノファイバーにクエン酸溶液を混ぜて溶かすと、凍結時に氷晶の周囲に凝縮したセルロースナノファイバーが水素結合による強固な三次元ネットワーク構造を形成することを発見した。
- 本手法により得られたセルロースゲル材料は2トンの圧縮負荷にも耐える強度を持ち、また、様々な三次元形状に成型できる高い成型性を示した。さらに、有害物質を吸着する吸着剤としての可能性も示した。
- このように、木材などから得られる“セルロース”、レモンなどに含まれる“クエン酸”、そして“水”から構成される環境にやさしい高強度なゲル材料を開発することに世界で初めて成功した。本成果は、環境に残留しない新たなプラスチック代替品や環境浄化材料、さらには再生医療材料など様々な用途への応用が期待される。

### “凍らせて”、“混ぜて”、“溶かす”だけで形成する 高強度な生分解性セルロースナノファイバーゲル



## 【概要】

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構(理事長 児玉敏雄 以下、原子力機構という)物質科学研究センターの関根由莉奈研究員、中川洋研究主幹、先端基礎研究センターの南川卓也研究員、杉田剛研究員、地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター(理事長 奥村次徳)の柚木俊二上席研究員、国立大学法人東京大学(総長 五神真)大学院理学系研究科の山田鉄兵教授の研究グループは、中性子線を利用して明らかにした高分子-水の構造研究に関する知見を活かして、木材から得られるセルロースナノファイバー[1]とレモンに含まれるクエン酸[2]、そして水から構成される、環境にやさしい高強度ゲル材料[3]「凍結架橋セルロースナノファイバーゲル」の開発に成功しました。

植物の細胞壁などに含まれるセルロースなどのバイオマス素材を活用した材料は、プラスチック由来の環境問題の解決策として注目を集めています。なかでも、バイオマス素材を原料とした生分解性ゲルは、環境浄化材や医療材料として幅広い展開が期待されています。しかし、一般的にバイオマス素材を原料とした材料には、強度や成型性に弱点があり、用途範囲が限定されていました。

この課題に対して、本研究グループは、氷の凍結現象に伴う物質の構造変化を利用することにより、高い強度と成型性を有するセルロースナノファイバーゲルを生成することに成功しました。

“セルロースナノファイバーを凍らせる”、“クエン酸溶液を混ぜる”、“溶かす”というごく簡単な工程で作製したゲルは、水素結合による強固な三次元ネットワーク構造を形成し、2トンの圧縮負荷にも耐える高い強度と、様々な三次元形状に成型できる高い成型性を示しました。さらに、環境を浄化する吸着剤として有用である可能性が高いことが分かりました。

この新しい生分解性ゲル材料は、これらの優れた特徴を活かして、自然由来の素材のみを利用した環境にやさしいプラスチック代替材料や環境浄化材料、体内で一定期間後に分解する再生医療用材料などの機能性材料などへの応用が期待されます。

本研究は、原子力機構 物質科学研究センターが研究全体をとりまとめ、先端基礎研究センター、東京都立産業技術研究センター、東京大学大学院理学研究科と共同で研究を行ったものです。

本成果は、国際学術誌「*ACS Applied Polymer Materials*」のオンライン公開版(10月30日(日本時間))に掲載されます。

## 【これまでの背景・経緯】

近年、環境中に残留するプラスチック由来の環境問題を解決するために、バイオマス[4]由来のセルロースなどの素材を活用した生分解性材料に関心が高まっています。なかでも、水を介した環境浄化や医療応用には、生分解性[5]ゲル材料が有用です。

一般的にセルロースなどの天然由来の素材からだけでは様々な用途に耐える丈夫な材料を作製することは困難でした。そのため、プラスチックや金属などの無機物と複合させて材料の強度を向上させる手法が用いられてきました。しかし、これらの手法で得られた材料は、環境中で完全に分解することはできず、プラスチック由来の環境問題に対する根本的解決にはつながりませんでした。

セルロースナノファイバーの一種であるカルボキシメチルセルロース(以下 CMC と呼ぶ)ナノファイバー[6]は、食品添加剤としても利用されている安全性の高い素材です。分子中に反応性が高いカルボキシル基[7]を持つため、他の物質と反応させてゲルやフィルムを作製することができます。例えば、同じくカルボキシル基を持つクエン酸と混ぜ合わせると、水素結合を介してゲルを形成します。しかし室温では、水中で混ざり合った CMC ナノファイバーとクエン酸が反応すると、不均一な構造を形成するため、持ち上げただけでも壊れてしまうほど強度が弱いといった問題がありました。

そこで本研究グループは、物質の強度の向上にはマイクロ[8]なレベルで構造制御することが必要であると考え、その手段として、水の凍結時に生じる物質の凝集挙動に着目しました。例えば、砂糖や食塩などの不揮発性物質[9]を含んだ水を冷やすと、0℃でも凍結しないという現象(凝固点降下現象[10])が見られます。これは、氷晶の周りに超濃厚に凝縮した砂糖水が、氷の成長を阻害するために見られる現象です。本研究グループは、このような凍結時に出現する凝縮構造を利用することで、ゲルのマイクロ構造の制御ができると考えました。

## 【今回の成果】

本研究グループは、食品添加剤として利用される安全で生分解性の高い素材として知られる CMC ナノファイバーとクエン酸を用いて実験を行いました。-20℃ の環境で凍結させた CMC ナノファイバー溶液にクエン酸溶液を混ぜて、-4℃ の環境で溶かしました。その結果、氷が溶けると同時に白く不透明なハイドロゲルが形成されることを確認しました(凍結架橋セルロースナノファイバーゲル)(**図1**)。作製した凍結架橋セルロースナノファイバーゲルの保水性を調べたところ、全体の重さの約95%の水をゲル内部に含めることができると分かりました。

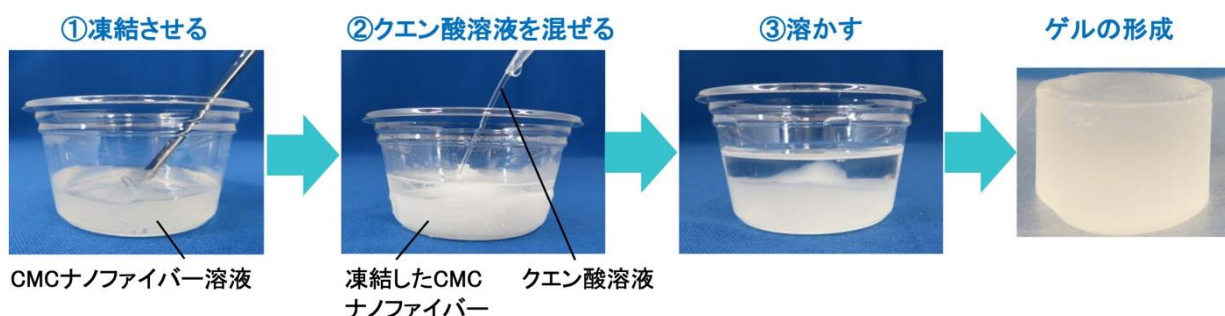


図1 凍結架橋セルロースナノファイバーゲルの形成

凍結架橋セルロースナノファイバーゲルの強度を調べるために、圧縮強度を測定しました。今回作製した凍結架橋セルロースナノファイバーゲルに圧縮負荷をかけると、水を放出しながら10分の1以下の厚みにつぶれるほどの柔らかさを持ちつつ、圧縮負荷を除荷すると同時に再び吸水して元どおりの形状に戻る高い復元性を示しました。さらにこの高い復元性について調べたところ、2トンの圧縮負荷にも壊れることなく高い復元性を示す、世界最高レベルの強度を示しました。

この強度発現メカニズムを調べるために、走査型電子顕微鏡[11]を使って凍結架橋セルロースナノファイバーゲルのマイクロ構造を調べたところ、薄い壁に囲まれた数百マイクロメートルの細孔構造が観察されました(図2)。すなわち、溶液の凍結時に、氷の周囲に凝集した CMC ナノファイバー溶液とクエン酸が反応した結果、水素結合による強固な三次元ネットワーク構造を形成し、高強度なゲルになったと考えられます(図3)。一方、凍らせずに CMC ナノファイバー溶液とクエン酸を混ぜて作製したゲルには細孔はほとんど観察されず、持ち上げただけで壊れてしまうほど脆弱でした(室温架橋セルロースナノファイバーゲル)。したがって、“凍結工程”により材料の強度が飛躍的に向上することがわかりました(図2)。

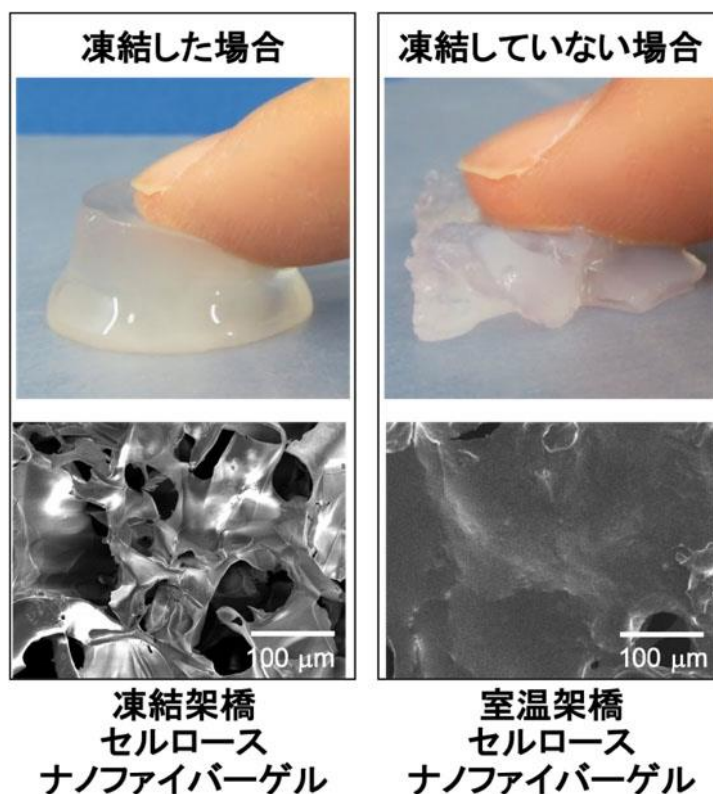


図2 凍結がゲルの物性に及ぼす効果

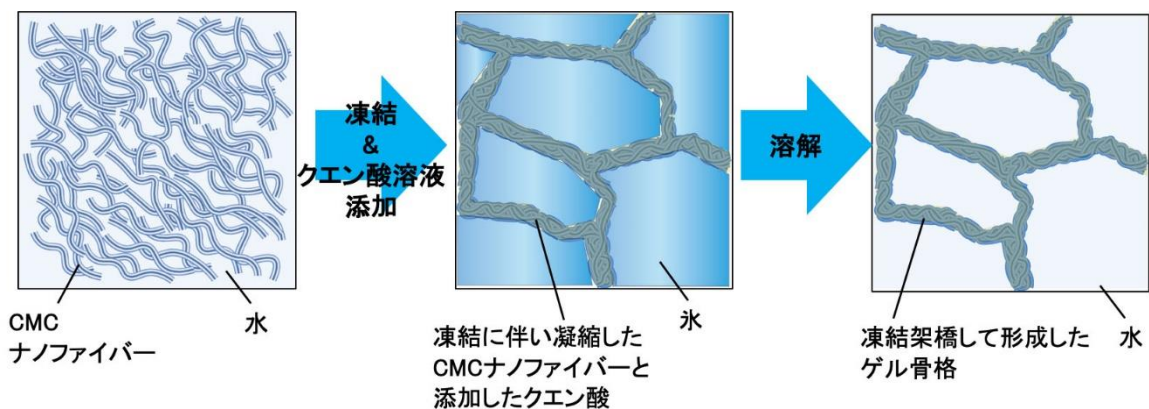


図3 凍結架橋セルロースナノファイバーゲルのゲル化メカニズム

CMC ナノファイバーを水に分散させた水溶液を凍結させると、一見すると普通の氷ができますが、内部では氷結晶の周りに CMC ナノファイバーの凝集体が形成されています。この凝集体は氷が存在している状態でクエン酸と反応します。形成した CMC ナノファイバークエン酸凝集体は氷が溶けた後もそのまま残り、強固なゲル骨格としてゲルの強度向上に寄与します。

研究グループはさらに、凍結架橋セルロースナノファイバーゲルの応用可能性の一つとして、汚染水から有害物質を回収する吸着剤としての性能を調べました。合成色素を含む溶液に作製したゲルを入れたところ、数分でほとんど全ての色素をゲルが吸着して、透明な水を得ることができました(図4)。以上のことから、凍結架橋セルロースナノファイバーゲルは環境を浄化する吸着剤として有用である可能性が高いことが分かりました。



図4 凍結架橋セルロースナノファイバーゲルによる色素吸着

#### 【今後の展望】

凍らせて、混ぜて、溶かすだけというごく簡単な工程で、安全で生分解性の天然由来の素材のみを利用して、極めて高い圧縮強度を示す生分解性ゲル材料の開発に初めて成功しました。こ

の新しい生分解性ゲル材料は、従来にはない強度と吸着性能を活かすことで、プラスチック代替材としての緩衝材やソフトロボット材料、また、吸着剤としての環境浄化材料などへの応用が期待されます。また、型に入れて凍らせることで様々な三次元形状に成型可能なことも特徴の一つです。丈夫で微細に三次元成型したゲル材料を用いることで、今までにない再生医療材料などへの展開が期待されます。

#### <付記>

各研究者の役割は以下の通りです。

- ・関根(日本原子力研究開発機構):凍結を利用した高強度セルロースナノファイバーゲルの合成にかかる実験のデザイン
- ・関根、南川、杉田、中川(日本原子力研究開発機構)、山田(東京大学):本研究にかかるデータの収集と分析
- ・関根、南川(日本原子力研究開発機構)、柚木(東京都立産業技術研究センター)、山田(東京大学):凍結を利用した高強度セルロースナノファイバーゲルの形成メカニズムについて理論に基づいた説明

#### 【論文情報】

- 雑誌名: *ACS Applied Polymer Materials*
- タイトル: Eco-friendly carboxymethyl cellulose nanofiber hydrogels prepared via freeze crosslinking and their applications
- 著者名: Yurina Sekine,<sup>1,2</sup> Takuya Nankawa,<sup>2</sup> Shunji Yunoki,<sup>3</sup> Tsuyoshi Sugita,<sup>2</sup> Hiroshi Nakagawa<sup>1</sup> & Teppei Yamada<sup>4</sup>
- 所属: 1 日本原子力研究開発機構 物質科学研究センター、2 日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター、3 東京都立産業技術研究センター、4 東京大学

**【本件に関する問合せ先】**

(研究内容について)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構  
原子力科学研究部門 原子力科学研究所  
物質科学研究センター 階層構造研究グループ  
関根 由莉奈  
TEL: 029-284-3871、Mail: sekine.yurina@jaea.go.jp

地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター  
開発第二部  
バイオ応用技術グループ  
上席研究員 柚木 俊二  
TEL: 03-5530-2671

国立大学法人東京大学  
大学院理学系研究科 化学専攻  
教授 山田 鉄兵  
TEL: 03-5841-4346、Mail: teppei@chem.s.u-tokyo.ac.jp

(報道担当)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構  
広報部 報道課長 小野 徳久  
TEL: 029-282-0749、Mail: ono.norihisa@jaea.go.jp

地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター  
経営企画室長 竹内 由美子  
TEL: 03-5530-2521

国立大学法人東京大学  
大学院理学系研究科・理学部 広報室  
学術支援職員 吉岡 奈々子  
TEL: 03-5841-8856、Mail: kouhou.s@gs.mail.u-tokyo.ac.jp

## 【用語の説明】

### [1] セルロースナノファイバー

木材などから得られる植物繊維のセルロースをナノレベルまでほぐすと得られる直径が3～100 nm の繊維状の素材。高強度、熱による膨張や収縮が少ないなどの特性を示すことから、新素材として注目されている。

### [2] クエン酸

レモンやミカンなどに含まれる有機酸。水に溶けやすく、爽やかな酸味がある。清涼飲料や医薬品などに利用されている。

### [3] ゲル材料

高分子が架橋されることで三次元的な網目構造を形成し、内部に水などの溶媒を吸収して膨潤した材料。固体と液体の中間的な性質を持ち、医薬品等のバイオ材料や食品・化粧品などに用いられる。

### [4] バイオマス

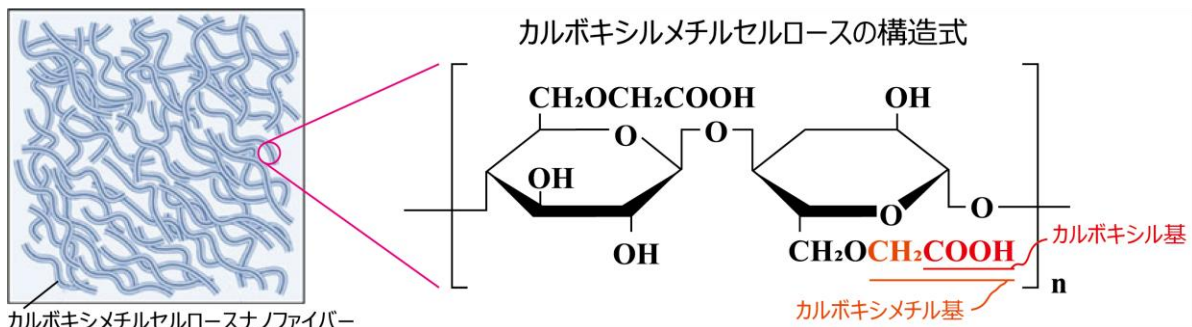
動植物由来の再生可能な有機性資源で化石燃料を除いたもの。

### [5] 生分解性

自然環境の中で容易に分解される性質を持つこと。

### [6] カルボキシメチルセルロース(CMC)ナノファイバー

セルロースのヒドロキシ基にカルボキシメチル基が置換したセルロースナノファイバーの一種。食品や化粧品の増粘剤として用いられる。



### [7] カルボキシル基

有機化合物の反応性官能基の一つで化学式-COOHで示される。この水素原子は水素イオンとして電離しやすく、酸性を示す。

### [8] ミクロ

ごく小さいこと。微小。

### [9] 不揮発性物質

気体にならない、または沸点が高く気体になりにくい物質のこと。

### [10] 凝固点降下現象

水などの溶媒に他の物質が溶けて溶媒の凝固点が下がる現象。

### [11] 走査型電子顕微鏡

電子顕微鏡の一種で電子線を試料に当てて表面を観察する装置であり、0.5～4nmほどの構造物を観察することができる。