

N-10

NaOH/Urea 水溶液を用いて調製したバクテリアセルロース/多糖類複合体の結晶構造と物性

Crystal Structure and Physical Properties of Bacterial Cellulose/Polysaccharide Composite Prepared by NaOH/Urea Aqueous Solution

○榎本隆弘¹, 星徹², 萩原俊紀², 澤口孝志², 矢野彰一郎²*Takahiro Enomoto¹, Toru Hoshi², Toshiki Hagiwara², Takashi Sawaguchi², Shoitiroi Yano²

Abstract: Bacterial cellulose (BC) gels are produced by *Gluconacetobacter Xylinus*. BC gels are a high-purity cellulose material with the fine network structure and hydrophilicity. Therefore, application of BC is expected in various fields. However, uses of BC are limited because casting BC gel arbitrary shape is difficult. In this study, BC gels and some kinds of polysaccharide were dispersed in NaOH/Urea aqueous solution. And they were regenerated from the dispersion. Polysaccharide was added to the dispersion for strengthening agent of compsite. The physical properties and internal structure of regenerated BC/Polysaccharide composites were compared with regenerated BC.

1. 緒言

バクテリアセルロース (BC) は食酢の醸造に用いられる酢酸菌の一種によって作られ, 不純物を含まないセルロースハイドロゲルとして産出される. ゲルを構成する BC は高重合度, 不溶性であり親水性が強く, 化学的に安定であり加水分解しにくい等の特徴がある. また力学的に剛直な優れた素材であるため様々な分野への応用が期待されている. しかし BC ゲルの形状は培養時の容器の形に支配され, 形状の制御が困難である. また部

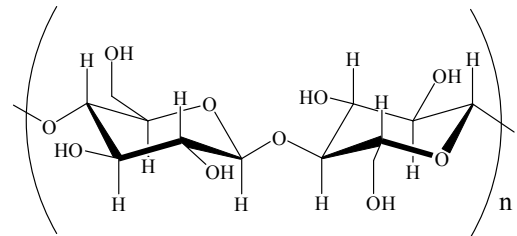


Fig. 1 The structure of Bacterial cellulose

位によって繊維密度が異なるため物性の再現性に乏しいという問題点も挙げられる. よって BC ゲルを繊維密度が均一でかつ任意の形状に成型することができれば, 分離膜等へのさらなる応用が期待できる. BC ゲルは NaOH/Urea 水溶液へ溶解することが知られている^[1]ため, BC ゲルを一度溶液に分散し再ゲル化することで, この 2 つの問題点を解消しようと試みたが, BC ゲルをそのまま溶液に投入しても分散しにくいことが判明した. そのため BC ゲルを一度ミキサーにかけ繊維を細かくした後に分散・再ゲル化を行ったところ, 容易に分散する代わりに強度がある再生 BC ゲルは得られなかった. これはミキサーで短繊維化した場合, BC 繊維同士の水素結合の数が少なくなったことにより強度のない再生 BC ゲルが得られたと考えられる. そこで再生 BC ゲルの強度を強くするために, 補強剤を BC 分散液に添加し再ゲル化させることで, 強度のある再生ゲルを得ることを本研究の目的とした. 添加する補強剤としては, BC の特性である生分解性を活かすために, 同じく生分解性を有する多糖類を選択した.

2. 実験

BC ゲルは既報に従い調製した^[2]. 分散媒(水)を Urea 水溶液に置換した尿素置換 BC ゲルをミキサーで粉碎しペースト状にし, -12°C に冷却した NaOH 水溶液中に加えて攪拌し, BC 分散液を得た^[3]. その後凝固剤(1M 塩酸)を入れたシャーレに分散液を展開し, 凝固剤に浸漬した. 凝固後, 流水で洗浄し再生ゲルを得た. その後 PET シートで複合ゲルの上下を挟み, 常温で静置し乾燥を行い再生 BC を得た. また再ゲル化前の分散液に種々の多糖類[ヒドロキシプロピルセルロース(HPC-SSL[Mn=0.4×10⁵], HPC-SL[Mn=1.0×10⁵]), グルコマンナン(GM), カルボキシメチルセルロース(CMC), 寒天(アガロース)]を尿素置換 BC ゲル内のセルロース繊維量に対し種々の割合で添加し, 同様の再ゲル化・洗浄・乾燥工程を経て BC/多糖類複合体を得た. この複合体と再生 BC の熱物性や広角 X 線回折(WAXD)による結晶構造の解析, 走査型電子顕微鏡(SEM)による複合体の表面及び断面の観察を行った. また比較対象として BC と溶媒キャスト法により調製した HPC キャストフィルムも同様の測定を行った.

1: 日大理工・院 (前)・応化 Department of Materials and Applied Chemistry, Graduate School of Science and Technology, Nihon-U.

2: 日大理工・教員・応化 Department of Materials and Applied Chemistry, CST, Nihon-U.

3. 結果

Fig.2 に WAXD パターンを示す. 通常セルロースはセルロース I 型の結晶構造を有し, BC も同じく I 型の構造を示す^[3]. また化学処理などを施したセルロースは I 型から II 型へ結晶構造が変化することが分かっており, 今回調製した再生 BC はセルロース II 型の結晶構造を示す^[4]. BC 分散液中ではセルロース同士の水素結合が切断されており溶解しやすい状態であり, I 型の結晶構造を保持していない. BC 分散液を凝固剤に展開しセルロースを再ゲル化する際, I 型の構造を形成するよりも II 型の構造を形成する方が熱力学的に安定であるため, 再生 BC はセルロース II 型の構造を形成した. 今回用いた HPC キャストフィルムは WAXD パターンがブロードであり, 非晶質であった. HPC を BC 分散液と同様に分散・再ゲル化しても再ゲル化しない. しかし BC/HPC 複合体はセルロース I 型と II 型の両方の結晶構造を有しており, I 型と II 型の存在比率が HPC の添加量の増加に伴い変化した. このことから BC/HPC 分散液を再ゲル化する際に, HPC が I 型から II 型への構造変化を抑制しており, その効果は HPC の添加量に依存すると考えられる.

Fig.3 に動的粘弾性測定の結果を示す. HPC フィルムが 60 °C 程度で, 再生 BC が 200 °C 程度で破断したのに対し, BC/HPC 複合体は BC と同様に 300 °C 程度まで加熱しても破断せず, 再生 BC と比べて弾性率の温度依存性は低い. いずれのサンプルにも 0~50 °C 付近にセルロースが取り込んでいる水由来のピークが見られた. また BC/HPC 複合体の 230~280 °C 付近の $\tan \delta$ にセルロースの強い水素結合に由来するピークが見られる^[5]ことから, BC 間, HPC 間, BC-HPC 間の水素結合により BC/HPC 複合体内の網目が発達したことが示唆され, 破断温度の向上の原因と考えられる^[6].

熱重量測定においては耐熱性の指標の 1 つである 5% 重量減少温度(t_{d5})が再生 BC, BC/HPC 複合体, BC の順に高温側へシフトし, BC/HPC 複合体を 600 °C まで加熱した後の残渣は HPC 添加量の増加に伴い増加した. この原因は調査中である. また HPC を 50 wt% 以上添加しても, 耐熱性の向上には寄与しない傾向にあることが示唆された.

今回報告した内容はすべて HPC を用いた結果であり, 分子量の変化による物性・構造に及ぼす影響に差異は認められなかった. またこれらの結果が HPC を用いたときのみ生じる現象なのかは不明である. そこで HPC と構造が類似している他の多糖類を用いて同様の実験を行い複合体の調製および各種測定を行っており, その結果は当日発表する.

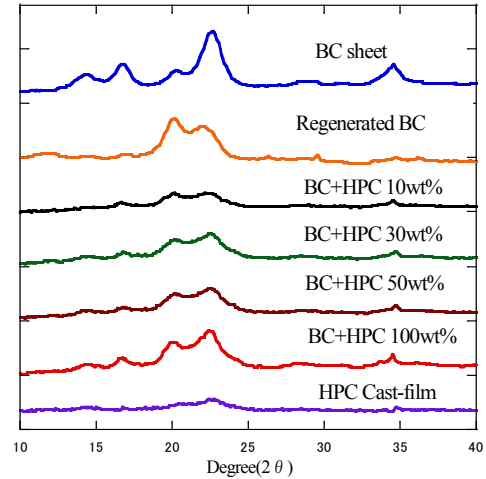


Fig.2 WAXD patterns of BC sheet, Regenerated BC, BC/HPC composite and HPC Cast-film

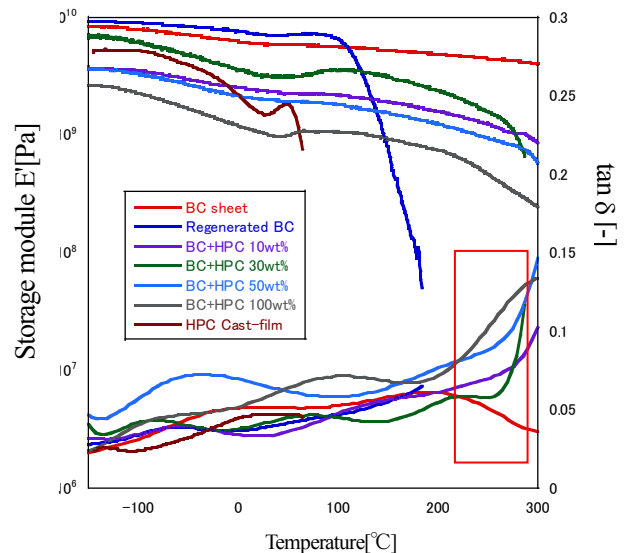


Fig.3 DMA curves of BC sheet, Regenerated BC, BC/HPC composite and HPC Cast-film (N₂ flow, heating rate: 5 °C/min)

4. 参考文献

[1] Jie Cai, et al., *ChemSusChem*, Vol.1, No.1, pp149-154, 2008
 [2] 星ら, 高分子論文集, **67**, 318-324, 2010
 [3] 星ら, 熱測定, **40**, 78-85, 2013
 [4] Jie Cai et al., *Macromolecules.*, No.41, pp9345-9351, 2008
 [5] S,Manabe et al. *Polymer Journal*,**18**,1-14 1986
 [6] H,Miyamoto et al.,*Food Sci,Technol, Res*, **15**,403-412,2009