

N-14

NaOH/Urea 水溶液を用いたバクテリアセルロース/ポリビニルアルコール複合体ゲルの調製 Preparation of Bacterial Cellulose/Poly(vinyl alcohol) Composite Gels Using NaOH/Urea Aqueous Solution

○中野 春奈¹, 星 徹², 萩原 俊紀², 澤口 孝志²*Haruna Nakano¹, Toru Hoshi², Toshiki Hagiwara², Takashi Sawaguchi²,

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 gels is expected in various fields. However, BC gels are limited in many application fields because the molding of the BC gel is difficult. And regenerated BC gels obtained from BC gels are very weak. In this study, BC gels and Poly(vinyl alcohol) (PVA) were dispersed in NaOH/Urea aqueous solution and were regenerated from the dispersion. PVA was added to the dispersion for strengthening agent. The physical properties of regenerated BC/PVA gels were compared with BC gels and regenerated BC gels.

1. 緒言

バクテリアセルロース (BC) ハイドロゲルは酢酸菌の一種によって作られ, ほぼ不純物を含まず 99%が水分で, 1%が繊維質である. 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, 力学的にも剛直な優れた高分子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器の形に支配される等, 形状の制御が困難であるため応用される分野が限られる. したがって BC ゲルを溶解し任意の形状に再ゲル化することができれば, 分離膜等への応用が期待できる. しかし, BC ゲルは NaOH/Urea 水溶液^[1]へ分散しにくいいため, BC ゲルをミキサーにかけ BC 繊維を細かくした後, 分散・再ゲル化を行ったが, 強度のある再生 BC ゲルは得られなかった. 分散した BC 繊維は BC 繊維同士で水素結合することにより再ゲル化する. 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いため強度のない再生 BC ゲルが得られたと考えられる. 再生 BC ゲルの強度を強くするために BC 繊維間を水素結合により繋げ, ネットワークを形成させることができれば, 強度のある再生ゲルを得ることが期待できる. そこで, 水溶性で水酸基を多く有し, NaOH/Urea 水溶液に溶解するポリビニルアルコール(PVA)を補強剤とし, NaOH/Urea/PVA 水溶液を用いて BC ゲルを分散させ再ゲル化することで, 強度のある再生 BC/PVA 複合体ゲルの調製を試みた.

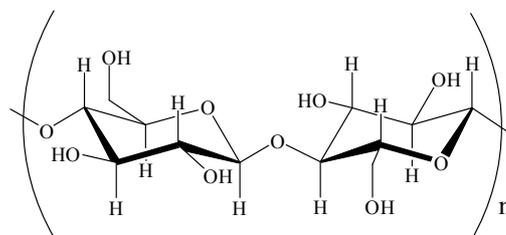


Fig. 1 The structure of Bacterial cellulose

再生 BC ゲルの強度を強くするために BC 繊維間を水素結合により繋げ, ネットワークを形成させることができれば, 強度のある再生ゲルを得ることが期待できる. そこで, 水溶性で水酸基を多く有し, NaOH/Urea 水溶液に溶解するポリビニルアルコール(PVA)を補強剤とし, NaOH/Urea/PVA 水溶液を用いて BC ゲルを分散させ再ゲル化することで, 強度のある再生 BC/PVA 複合体ゲルの調製を試みた.

2. 実験操作

Urea 水溶液で分散媒(水)を置換させた BC ゲルをミキサーで粉碎し, -12°Cに冷却した NaOH 水溶液中に加えて攪拌し, BC ゲル 60 g (繊維量 2.3 g)を分散させ, BC 分散液を得た. その後シャーレ又はガラス板に BC 分散液を展開し, 凝固剤(1M 塩酸, メタノール(MeOH)又は純水)に浸漬した. さらに純水で溶媒を洗浄し, 再生 BC ゲルを得た. MeOH で再生 BC ゲルの分散媒(水)を置換させた再生 BC アルコゲルを超臨界二酸化炭素で乾燥させ, 再生 BC エアロゲルを得た. また, BC ゲルを分散させる際に PVA(BC 繊維量の 30wt%量)を加え, 同様に分散・再ゲル化, 乾燥させ再生 BC/PVA エアロゲルを得た. さらに濾紙(FP)を用いて同様な操作で再生 FP エアロゲルを生成した. 広角 X 線回折(WAXD)及び走査型電子顕微鏡(SEM)により BC エアロゲル, PVA, 得られた再生エアロゲルの構造解析を行った.

1: 日大理工・院 (前)・応化 Graduate school of Science and Technology, Nihon Univ.

2: 日大理工・教員・応化 College of Science and Technology, Nihon Univ.

3. 結果・考察

Fig.2 に塩酸又は MeOH を凝固剤として再ゲル化した再生 BC ゲルを示す。それぞれの凝固剤で得られた再生 BC ゲルの強度及び収縮率の比較を行ったところ、塩酸により得た再生 BC ゲルは MeOH により得た再生 BC ゲルよりも強度があり、収縮が激しいことを確認した。これは塩酸のような酸性凝固剤の場合、分散溶媒中の NaOH と酸性凝固剤が中和反応を起こし、急速にゲル化が生じたためと考えられる。一方 MeOH のようなアルコール凝固剤の場合、BC 分散液中で徐々に溶媒交換が生じ長時間かけてゲル化するため、酸性凝固剤よりも強度はないが収縮しないゲルが得られたと思われる。

酸性凝固剤を使用することによって強度のある再生 BC ゲルを得たが、機械的物性が測定できる程の強度は無く、激しい収縮が生じているため均一なゲルは得られなかった。そこで、PVA を BC 分散液に加え、得られた BC/PVA 分散液をガラス板で挟み再ゲル化したところ、均一で強度のある再生 BC/PVA ゲルを得た。また、酸性凝固剤やアルコール凝固剤を使用せずに水のみで再ゲル化することが出来た。

Fig.3 にエアロゲル化した BC ゲル、再生 BC ゲル、再生 BC/PVA ゲル、再生 FP ゲル及び PVA の WAXD パターンを示す。BC ゲルはセルロース I 型の結晶に帰属されるピーク (●) が出現した^[2]。再生 FP ゲルはセルロース II 型の結晶に帰属されるピーク (▲) が見られたが、再生 BC ゲルと再生 BC/PVA ゲルでは I 型と II 型の結晶に帰属されるピーク (●, ▲) が生じた。また、再生 BC/PVA ゲルでは PVA の結晶型に帰属するピーク (□) が見られなかったことから、再生 BC/PVA ゲル中の PVA は結晶化していないと推察される。

Fig.4 にエアロゲル化した再生 BC ゲル及び再生 BC/PVA ゲル断面の SEM 像を示す。再生 BC ゲルは繊維 1 本ずつが確認できるが、再生 BC/PVA ゲルは繊維が束状または膜化した状態であることが確認された。このことから PVA は BC 繊維をコーティングしているか、または PVA が BC 繊維とともに膜を形成しているか、BC 繊維間で PVA が架橋のような役割をしているため再生 BC ゲルよりも強度のあるゲルが得られたと考察される。

4. 参考文献

- [1] “Cellulose Aerogels from Aqueous Alkali Hydroxide-Urea Solution”, Jie Cai, *et al.*, *ChemSusChem*, Vol.1, No.1, pp149-154, 2008
- [2] “Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material”, D. Klemm, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, No.44, pp3358-3393, 2005

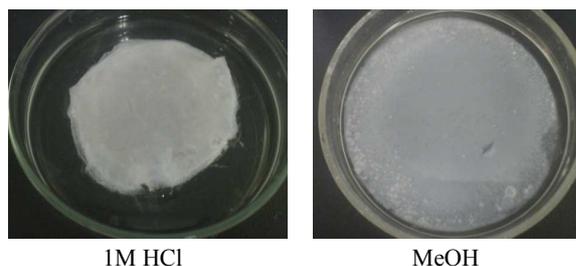


Fig. 2 Regenerated BC gels with various coagulants

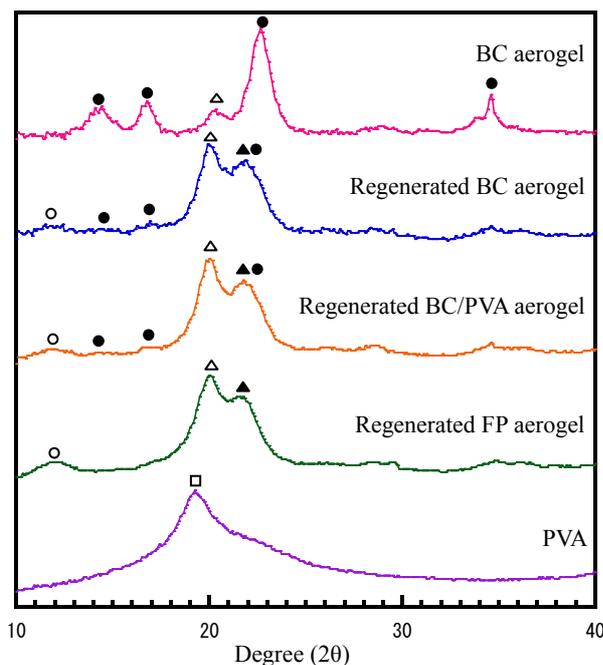


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of BC gel, Regenerated BC gel, BC/PVA gel and FP gel (after aerogelation), PVA

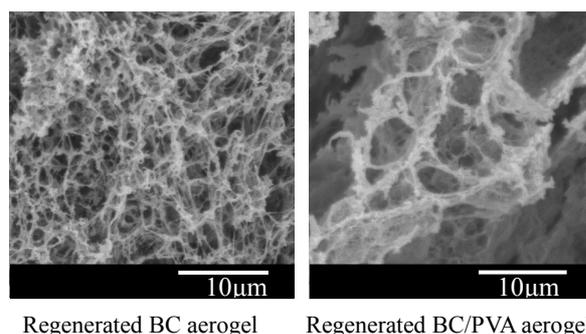


Fig. 4 Scanning electron microscopy cross-section images of Regenerated BC and BC/PVA gels (after aerogelation)