

N-17

バクテリアセルロース/ヒドロキシプロピルセルロース複合体ゲルの調製とその物性

Preparation and Properties of Composite gel using Bacterial Cellulose/Hydroxypropyl Cellulose

○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, Shoichiro 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 gels is expected in various fields. However, uses of BC gels are limited because casting BC gel arbitrary shape is difficult. And regenerated BC gels obtained from BC gels are very weak. In this study, BC gels were dispersed in NaOH/Urea aqueous solution and HPC (Hydroxypropyl cellulose) was added to the dispersion as strengthening agent. BC/HPC gels were regenerated from the dispersion. The physical properties of regenerated BC/HPC gels were compared with regenerated BC gel and HPC.

1. 緒言

バクテリアセルロース (BC) は酢酸菌の一種によって作られ、不純物を含まないハイドロゲルとして産出され、その 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に限られる。したがって BC ゲルを一度溶解し任意の形状に再ゲル化することができれば、分離膜等さらなる応用が期待できる。BC ゲルは NaOH/Urea 水溶液^[1]へ溶解することが知られているが、分散しにくい

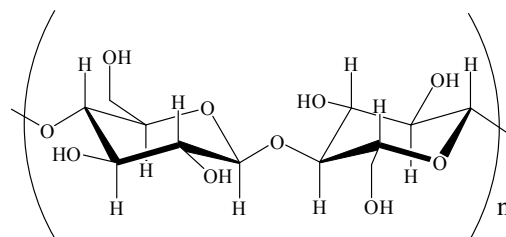


Fig. 1 The structure of Bacterial cellulose

ため BC ゲルを一度ミキサーにかけ 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。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いため強度に乏しい再生 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補強する方法を検討してきた。前任者は、水溶性で水酸基を多く有する PVA(ポリビニルアルコール)を分散液に添加し強度の向上を試みたが強度の向上には至らなかった^[2]。本研究では PVA の代わりに、セルロース誘導体であり食品増粘剤としても用いられる HPC(ヒドロキシプロピルセルロース)を添加して再ゲル化を行い、再生 BC/HPC 複合ゲルの調製を試みた。

2. 実験

BC ゲルは既報に従い調製した^[3]。Urea 水溶液で分散媒(水)を置換した BC ゲル 80 g(セルロース繊維量:2.7 g)をミキサーで粉碎し、-12℃に冷却した NaOH 水溶液中に加えて攪拌し、さらに HPC を BC 繊維量に対し 30wt%または 50wt%の割合で添加し BC 分散液を得た^[4]。その後シャーレに分散液を展開し、凝固剤(1M 塩酸)に浸漬した。さらに純水で溶媒を洗浄し再生 BC/HPC ゲルを得た。その後減圧乾燥を行い再生 BC/HPC エアロゲルを得た。また HPC を添加せずに BC ゲル 80 g を同様の方法で分散させ、同様の再ゲル化・洗浄・乾燥工程を経て再生 BC エアロゲルを得た。この再生 BC/HPC エアロゲルと、再生 BC エアロゲルおよび溶媒キャスト法によって調製した HPC フィルムの物性を調査した。

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

Fig.2 と Fig.3 にエアロゲル化した再生 BC/HPC ゲル, 再生 BC ゲルおよび HPC フィルムの動的粘弾性測定の結果を示す. 貯蔵弾性率 E' において再生 BC および HPC 単体が 200 °C 以下で破断しているのに対し, 30 wt% BC/HPC ゲルは破断温度が 300 °C 程度まで上昇している. 損失正接 $\tan\delta$ を見ると再生 BC ゲルではローカルモード由来の小さなピークが -40 °C 付近に, 100 °C 付近にセルロース鎖のミクロブラウン運動に由来する大きなピークが見られる. また HPC のセルロース骨格の緩和による 40 °C 付近のピークおよび HPC は側鎖の緩和による -30 °C 付近のピークが 30 wt% BC/HPC ゲルでは高温側にシフトしている^[5]. これは BC と HPC が水素結合をすることで分子運動が抑制されているためと考えられる. また 30 wt% の 220 °C 付近に水素結合の多いセルロースの非晶領域由来のピーク^[6]が現れており, 複合体内で BC と HPC が水素結合することが確認された.

再生 BC エアロゲルの E' が大きいのは BC を一度分散させて再ゲル化し, BC 繊維の繊維径が大きくなることで, 有効な断面積が小さくなったため, または再生ゲル内にセルロース繊維が密に詰まっているかのいずれかが考えられる.

Fig.4 にエアロゲル化した再生 BC/HPC ゲル, 再生 BC ゲルおよび HPC フィルムの TGA 曲線を, Table 1 に各サンプルの重量減少が 5 % に達したときの温度 (Td5) を示す. HPC を添加したエアロゲルは重量減少開始温度が高温側にシフトし, BC と比較して急激な重量減少を示した. また HPC を 50 wt% 添加したゲルは 30 wt% 添加したゲルより Td5 が高くなった. これはエアロゲル内の BC と HPC が水素結合を形成したことによると考えられる. しかし BC と添加した HPC との組成比は現在のところ明らかにできなかった.

SEM による観察結果および広角 X 線回折 (WAXD) の結果は当日報告する.

4. 参考文献

- [1] J. Cai, et al., *ChemSusChem*, 1, (1), 149-154, (2008)
- [2] 中野ら, 修士論文, (2012)
- [3] 星ら, 高分子論文集, (67), 318-324, (2010)
- [4] J. Cai et al., *Macromolecules*, (41), 9345-9351, (2008)
- [5] H.Miyamoto et al, *Food Sci, Technol Res*, (15), 403-412, (2009)
- [6] S.Yano, *Polymer*, 35, (25), 5566-5570, (1994)

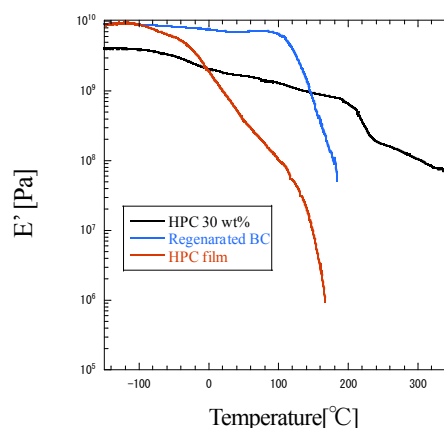


Fig.2 Temperature dependence of storage modulus (E') of BC/HPC aerogel, HPC film and regenerated BC aerogel (N_2 flow, heating rate: 5°C/min)

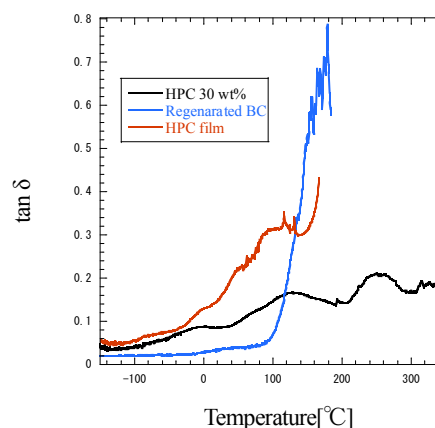


Fig.3 Temperature dependence of loss tangent ($\tan\delta$) of BC/HPC aerogel, HPC film and regenerated BC aerogel (N_2 flow, heating rate: 5°C/min)

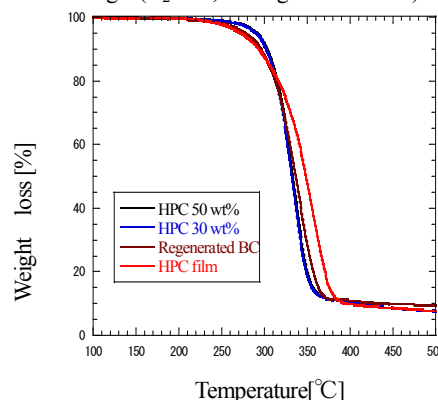


Fig.4 TGA curves of BC/HPC aerogel, HPC film and regenerated BC aerogel (N_2 flow, heating hold at 100°C for 10 minutes, heating rate: 5°C/min)

Table 1 Td5 of BC/HPC aerogel, HPC sheet and regenerated BC aerogel

Sample	Td5 (°C)
HPC 50wt%	291.2
HPC 30 wt%	290.2
BC	277.8
HPC	271.2