

N-7

バクテリアセルロースをベースとした新規生分解性材料の調製 Preparation of biodegradable composite materials based on bacterial cellulose

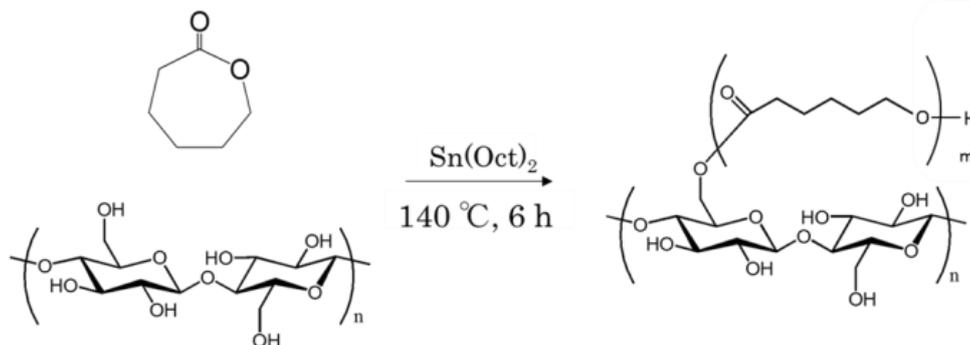
○木田勇一¹・星徹²・青柳隆夫²*Yuichi Kida¹, Toru Hoshi², Takao Aoyagi²

We have studied on the preparation of biodegradable composite materials by polymerization of ϵ -caprolactone (CL) from hydroxy groups of bacterial cellulose (BC). The composite materials were fibrillated in CHCl_3 . In this presentation, we report preparation and characterization of the composite materials.

1. 緒言

生分解性材料とは微生物によって分解され、最終的に水と二酸化炭素となる材料のことである。Bacterial Cellulose (BC) は生分解性を示す多糖類の一種で、水素結合を多く持ち、非常に高強度であることが知られている。その特徴を利点とする反面、成型加工性に難があり用途の拡大において解決すべき課題となっている。当研究室では尿素と水酸化ナトリウムを用い、低温状態で BC 中の水素結合を切断し、一度液体状にしたうえで再ゲル化に成功したり。しかしながら、再ゲル化した BC は、粉碎した影響によりセルロースの分子量が低下しているため、元の BC よりも強度が著しく低下することが確認されている。そこで我々は生分解性を有する Poly(ϵ -caprolactone) (PCL) の複合化 (Scheme 1) に着目した。セルロースに PCL をグラフトさせ、特定の溶媒に浸漬させるとセルロースは溶媒に対し分散する²⁾。この現象を利用し、BC に PCL をグラフトさせることで、BC の粉碎を行わないため、BC の分子量を低下させることなく CHCl_3 などの特定の溶媒中で PCL グラフト化 BC を分散させることができ、BC 本来の強度を保持させることができると考えられる。また、グラフトさせる PCL は約 60 °C 付近に結晶融解温度をもち、材料に温度応答性を付与させることが可能であると考えられる。

以上のことから本研究では、温度応答性を併せ持つ成形加工性に優れた新規生分解性材料の調製を目的とする。



Scheme 1 Synthesis of BC-PCL.

2. 実験

酢酸菌を静置培養して得られた BC を ϵ -caprolactone (CL) に浸漬させ BC (CL-gel) を調製した。調製した BC (CL-gel) に 2-エチルヘキサン酸スズ (II) ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) を減圧下で含浸後、CL 中に浸漬させ、再度減圧し CL の脱気を行った。脱気後、BC を CL に浸漬させた状態で、Ar 雰囲気下、140 °C、6 h で重合を行った。重合後の試料を CHCl_3 中に浸漬させることで、BC 外で重合した PCL (BC 外 PCL) 及び、BC 繊維とは独立して重合した PCL (単体 PCL) を除去した。洗浄後、 CHCl_3 中で 5 日間攪拌を行い、試料を解繊させた。解繊させた試料は CHCl_3 を流しながら篩にかけ、比較的大きな塊を取り除いた。塊を取り除いた試料は、1.0 μm のメンブレンフィルターを用いて吸引濾過を行い、濾物と濾液を回収した。回収した濾物は CHCl_3 を加えて再度分散させ、テフロンシャーレに展開し、キャストフィルム (Cast film 1) を作製した。また、回収した濾液も同様に展開し、キャストフィルム (Cast film 2) を作製した。

比較試料として、BC を超臨界二酸化炭素により乾燥させた BC (aerogel) と、Aldrich 社製の PCL (Mn: 80000) を CHCl_3 によりキャストフィルム化したもの (PCL film) をそれぞれ用いた。

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. 1 に BC (aerogel), PCL film, および作製したキャストフィルムの ATR-IR 測定結果を示す。

BC(aerogel)及び Cast film 1 からは、3350 cm⁻¹ 付近に O-H の吸収が観測された。このことから、Cast film 1 における BC の存在が示唆された。Cast film 2 からは、BC の存在は確認されなかったことから、1.0 μm のメンブレンフィルターを用いることによって解繊した BC の分離が可能であることが判明した。

また、PCL film 及び今回調製した2つのキャストフィルムにおいて、1750 cm⁻¹ 付近に BC(aerogel)では見られない C=O の吸収が観測された。このことから、今回作製したキャストフィルムにおける PCL の存在を確認した。

Fig. 2 に各試料の DSC 測定結果を示す。PCL フィルムから観測された 57 °C 付近の結晶融解ピークと同様のピークが、作製した両方のキャストフィルムからも観測された。このことから、両キャストフィルム内に PCL の存在が確認された。

Cast film 2 の結晶融解ピークが PCL film と同様の融解挙動を示しているのに対し、Cast film 1 の結晶融解ピークは、PCL film よりも低温側にシフトしており、ブロード化していることが分かる。また、結晶融解エンタルピー(ΔH)においても、Cast film 1 は Cast film 2 より小さな値を示した。これは、Cast film 1 中の PCL が PCL film や Cast film 2 とは異なる状態になっているためであると考えられる。すなわち、Cast film 1 に含まれる PCL は、BC にグラフトして片末端が固定されており、高分子鎖の運動が制限されているため、結晶化が阻害されて結晶のサイズが低下していると考えられる。

Fig. 3 に作製したキャストフィルムの画像を示す。Cast film 1 は透明であり、Cast film 2 は白みがかっていることが分かる。ATR-IR と DSC の測定結果から、Cast film 2 には BC が含まれず、単体の PCL と同等の結晶化度を示すと考えられる。また、PCL film も同様に白色であったことから、Cast film 2 は、PCL が有する結晶性により白色を呈すると考えられる。一方で、Cast film 1 は PCL ほどの結晶性をもたないため、透明なフィルムになったと考えられる。

4. 参考文献

- 1) 榎本 隆弘:「日本大学理工学部 物質応用化学専攻 平成 25 年度修士論文」
- 2) Anders Hult, *et al.*:“Surface grafting of microfibrillated cellulose with poly(*ε*-caprolactone)-Synthesis and characterization”, European Polymer Journal, Vol. 44, p2991–2997, 2008.

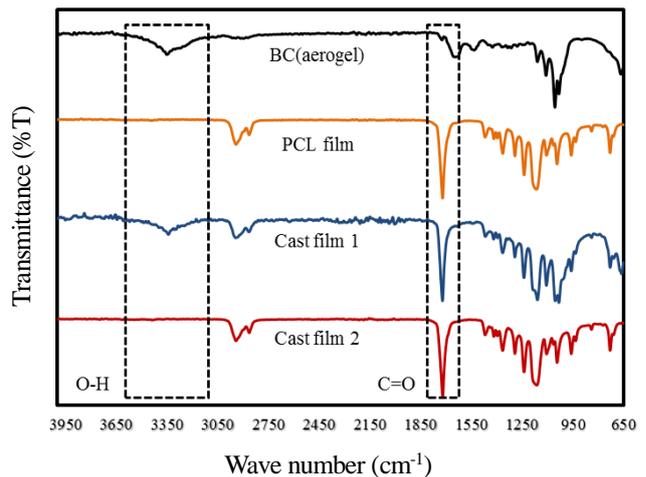


Fig. 1 ATR-IR spectra of BC (aerogel) and Cast film.

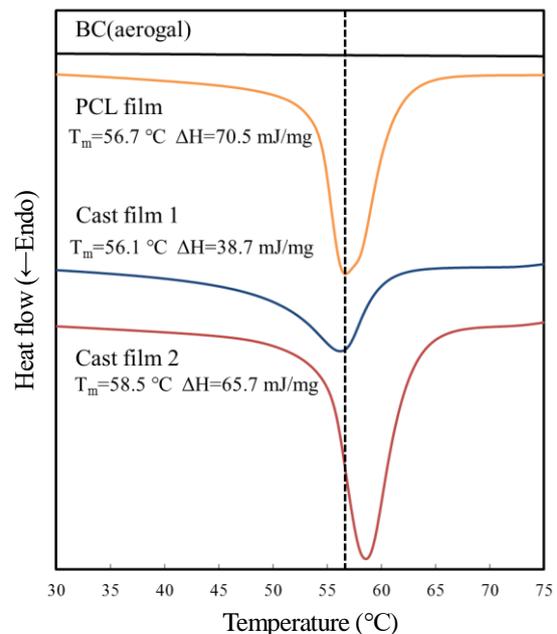


Fig. 2 DSC curves of BC(aerogel) and Cast film.
(2nd heating run, heat rate: 10°C/min, N₂ flow)

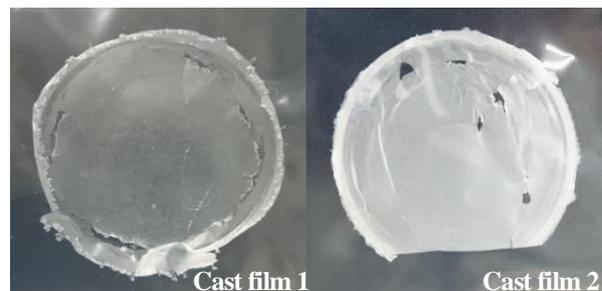


Fig. 3 Photographs of Cast film 1 and Cast film 2.