

ノート~~~~~

## N-クロルバクテリアセルロースシートの耐水性評価

知久 達哉\*、鈴木 恭治\*\*、鮫島 一彦\*\*\*

### Evaluation of Water-resistant Properties of N-chlorinated Bacterial Cellulose Sheets

Tatsuya CHIKYU\*, Kyoji SUZUKI\*\* and Kazuhiko SAMESHIMA\*\*\*

N-クロル化バクテリアセルロース (N-CIBC) のハンドシートを作製し、耐水性について検討した。N-CIBC はバクテリアセルロース (BC) を基材としてシアノエチル化 (CE 化)、カルバモイルエチル化 (CB 化) および N-Cl 化の 3 段階の反応により調製された。N-CIBC シートの湿潤引張強度は BC シートに比置換度 0.025 で 2.2 倍、置換度 0.05 で約 3.2 倍となり、優れた耐水性を示した。また N-CIBC シートの寸法安定性も BC シートに比べ向上した。N-Cl 化による耐水性向上は繊維間結合形成とシートの地合い向上によるものと考えられる。

Water-resistant properties of N-chlorinated bacterial cellulose (N-CIBC) handsheets were investigated. N-CIBC was prepared by the three step reaction: cyanoethylation, carbamoylethylation and N-chlorination. Wet tensile index of N-CIBC sheet increased about 2.2 times when degree of substitution (DS) was 0.025, and increased about 3.2 times when the DS was 0.05 comparing with BC sheet. Dimensional stability of N-CIBC sheet was also improved as compared with that of BC sheet. It is considered that remarkable improvement of water-resistance and dimensional stability by N-chlorination is attributed to the inter-fiber bond formation and the improvement of sheet-formation

キーワード：バクテリアセルロース、N-クロル化、耐水紙

Keywords: bacterial cellulose, N-chlorination, water-resistant paper

#### 1. 緒言

紙は通常木材パルプをはじめとする天然植物繊維で構成され、パルプ繊維間には水素結合によって実用強度を維持している。しかし紙は水に触れると水素結合間に水が入り繊維と水が水素結合し、繊維どうしの水素結合が壊れ、紙の強

度を低下させる。これはトイレ紙や古紙リサイクルには利点といえるが、一方で紙に耐水性を付与することで新たな用途に繋がる。

紙の強度を維持している水素結合は主にセルロースをはじめとする多糖類の水酸基が担っており、セルロース生産のほとんどが植物由来であるが、酢酸菌もセルロースを生産する。酢酸

\* 岐阜大学大学院連合農学研究科 〒501-1193 岐阜市柳戸 1-1 TEL 090-8079-6827

The United Graduate School of Agriculture Science, Gifu University 1-1 Yanagito, Gifu 501-1193, Japan

著者連絡先 (e-mail:tatsuyac84@hotmail.com)

\*\* 静岡大学農学部 Faculty of Agriculture, Shizuoka University

\*\*\* 高知大学名誉教授 Kochi University Professor emeritus

菌のつくるバクテリアセルロース (BC) は繊維幅が植物セルロースの 1/100 以下と極めて微細な繊維からなり、しかも純粋なセルロースで構成されていることから新素材として注目されている<sup>1)2)</sup>。BC については BC の生産性向上を目的とした研究が多く見られるが、利用についてもいくつかの報告がある。BC を他のポリマーとコンポジット化したものや、紙力向上を目的としての紙への添加も試みられている<sup>3)~6)</sup>。

静置培養で生成したゲル状 BC 膜を乾燥して得られたシートは比較的良好な機械的強度を有するが、ゲルを離解してシート化した場合、ゲル形成時の網目構造の破壊を伴うため機械的強度は通常低下する。ただし、シートの成形加工の観点からサイズ・厚さの自由度は BC の製造工程、ゲル状の BC 膜は極めて含水率の高いゲル状物質であることを考えると、離解してシート化した場合の方が有利である。そこで離解による機械的強度の低下に対する解決策の一つとして、繊維表面の化学改質が考えられる。著者らはシート強度の向上および耐水性付与の方法として不均一系での化学反応に着目した。植物セルロース繊維にはすでに試みられており、好結果が示されている<sup>7)8)</sup>。本研究では BC 本来の特徴を活かすとともに、N-Cl 化した BC 繊維を調製した後、それを抄紙することにより耐水性を付与したシートを作製し、その特性を評価した。

## 2. 実験

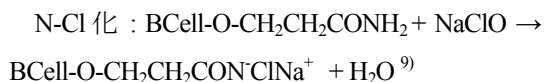
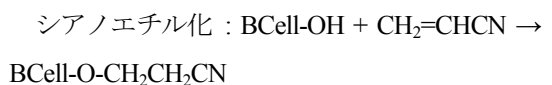
### 2.1 バクテリアセルロース(BC)の調製

1.0%D-グルコース、0.3%リン酸水素二ナト

リウム、0.1%クエン酸、0.5%バクトペプトンおよび 0.5%乾燥酵母を含む液体培地に酢酸菌 (*Acetobacter xylinum* ATCC 10245) を添加し、30°C で 7~14 日間静置培養を行った。得られたゲル状のペリクル (pellicle) を採取し、1N NaOH に投入し 80°C、1 時間処理し、菌体を除去した。その後 1%酢酸水溶液で中和し、BC を得た。

### 2.2 BC の N-Cl 化

N-Cl 化 BC はシアノエチル化、カルバモイルエチル化および N-Cl 化の 3 段階の反応により調製した。シアノエチル化は BC のペリクルをブレンダー (11,500 rpm) で解繊した後、アセトン対水を 1:2 で混合した溶液中に分散させ、アクリロニトリルと NaOH をそれぞれ 0.42 mol/L、0.1 mol/L の濃度になるように添加し、反応温度 40°C でマイケル付加を行い、シアノエチル化 BC (CEBC) を得た。カルバモイルエチル化はシアノエチル化 BC を NaOH 0.1 mol/L、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0.3 mol/L、室温(20°C)の条件下で反応させ、カルバモイルエチル化 BC (CBBC) を得た。CBBC を NaOH 0.1 mol/L、反応温度 0°C の条件下で NaClO (反応液中での濃度 0.1 mol/L) と反応させ、N-Cl 化 BC (N-CIBC) を得た。各反応式を次に示す。



ここで BCell-OH は BC の水酸基を表す。

なお、各反応の追跡はシアノエチル化反応における CE 化度は反応時の BC のケルダール分解による窒素定量により求め、カルバモイルエチル基ならびに N-Cl 基の定量はヨード法を用いた。また各反応で得られた BC 誘導体は FT-IR (島津製作所製 8400S 型) により IR スペクトルを測定し、反応を確認している<sup>10)</sup>。

### 2.3 シート作製

バクテリアセルロースおよび各反応で得たセルロース誘導体はブレンダー (11,500rpm) で解繊した後、pH6.5 に調整したスラリーを Fig. 1 に示す装置で吸引ろ過し、ハンドシート (60g/m<sup>2</sup>) を作製した。ハンドシートはプレス後、緊張状態で風乾した。

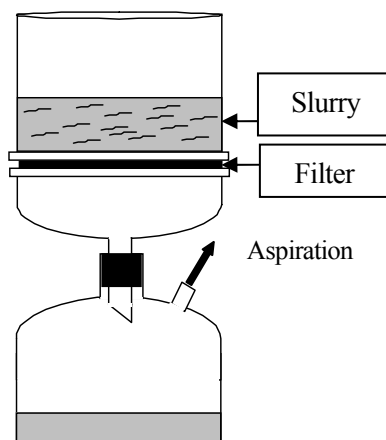


Fig. 1 Apparatus for preparing BC handsheets. Slurry was obtained by defibrating the BC pellicle and BC derivatives by blender (15000rpm). Filter used was PTFE (Polytetrafluoroethylene) filter PF020 (ADVANTEC).

### 2.4 ハンドシートの物性評価

作製したハンドシートの強度および耐水性を評価するために乾燥引張試験 (JIS P 8113)、破裂強さ試験 (JIS P 8131)、引裂強さ試験 (JIS P8116)、耐折強さ試験 (JIS P8115)、湿潤引張

強さ試験 (JIS P 8135) に準拠し試験を行った。寸法安定性はハンドシートから長さ 10 cm、幅 15 mm の試験片を作製し、24 時間蒸留水中に浸漬、105°C、2 時間の熱乾燥、24 時間風乾の乾湿繰り返し試験の際の寸法変化率を測定した。

Table 1 Strength properties of BC, CEBC, CBBC and N-CIBC handsheets.

Pulp	D.S.*	Dry tensile index (N·m/g)	Wet tensile index (N·m/g)	Burst factor (kgf/cm <sup>2</sup> ·m <sup>2</sup> /g)	Tear index (mN·m <sup>2</sup> /g)	Folding endurance (log <sub>10</sub> N)**
BC	0	63.13	8.15	0.38	2.09	2.97
CEBC	0.025	56.72	7.14	0.30	3.02	2.79
	0.05	57.21	7.39	0.38	3.78	3.11
CBBC	0.025	65.72	6.68	0.26	2.13	3.26
	0.05	63.13	10.27	0.49	2.80	3.32
N-CIBC	0.025	67.09	18.17	0.59	3.61	3.33
	0.05	89.29	26.86	0.79	4.82	3.42

\*D.S. (Degree of substitution): Number of corresponding functional group per glucose unit.

\*\*Folding endurance was tested under a tension of 1.5kgf.

### 3. 結果と考察

#### 3.1 BC および各種改質 BC シートの特性

BC および各種改質 BC シートの各種強度を Table 1 に示す。CEBC および CBBC シートの各強度は、置換度を上げると CBBC シートの引張強度を除き向上するものの、BC シートと大差ない。しかし N-CIBC シートは置換度を上げると各強度が向上し、BC シートに比べ置換度 0.05 において乾燥引張強度が約 1.4 倍、破裂強さが約 2 倍、引張強さが約 2.3 倍、耐折強さが約 2.8 倍、湿潤引張強度が約 3.2 倍向上した。また BC シートの乾燥引張強度に対する湿潤引張強さ残留率を求めると BC シートが約 12% であるのに対し N-CIBC シートは置換度 0.025 で約 28%、置換度 0.05 で約 42% であった。BC を N-CI 化することにより BC シートに比べ乾燥状態での各強度が向上するだけでなく、湿潤引張強度すなわち耐水性も向上することが示された。

#### 3.2 N-CIBC の耐水性

3.1 において、N-CIBC シートの湿潤引張強度が向上することが示された。そこで N-CIBC の耐水性についてさらに詳しく検討するため、シートの湿潤時の特性を経時的に測定した。

Fig. 2 に BC シートおよび N-CIBC (置換度 0.05) シートを水に浸漬した場合の浸漬時間と湿潤引張強度の関係を示す。BC シートおよび N-CIBC シート共に強度低下がみられたが、BC シートは浸漬期間 14 日目、N-CI 化 BC シートは 28 日目以降明らかな強度低下がみられず、N-CIBC シートが BC シートの強度まで低下しないことが示された。

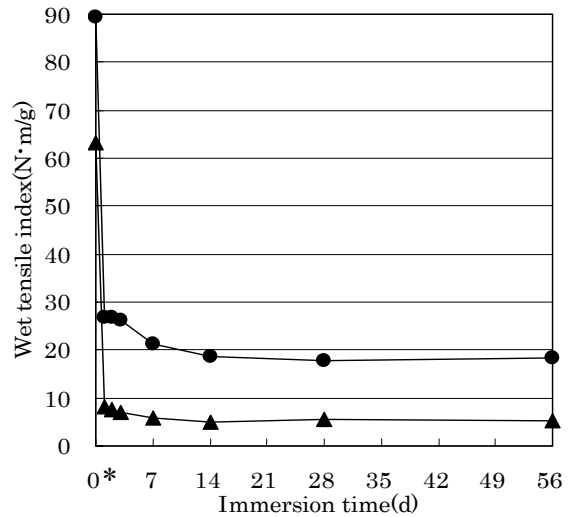


Fig. 2 Effect of immersion time in water on the wet tensile index of BC and N-CIBC sheets.  
 Symbols: BC sheet : ▲, N-CIBC (D.S. 0.05)sheet : ●.  
 \* Tensile index of immersion time 0 is dry tensile index.

Fig. 3 に各シートを 24 時間浸漬後、水中から引き上げ、ろ紙で過剰の水を除いた後、23°C±1°C、相対湿度 50±2% 下で乾燥した時の引張強度の経時変化を示す。乾燥時間が経過するとともに BC シートおよび N-CIBC シートは含水率も低下し、引張強度が向上し、BC シートでは乾燥時間 11 分で浸漬前の乾燥引張強度と等しくなった。N-CIBC シートでは置換度 0.025 で 9 分、置換度 0.05 で 7 分と置換度を上げることにより浸漬前の乾燥引張強度と等しくなる時間が早くなる傾向が示された。

Fig. 4 に乾燥湿潤繰り返し試験による寸法変化率の結果を示す。BC シートの最大変化率は 4.0% であった。これに対し N-CIBC シートは置換度 0.05 で 2.4%、置換度 0.025 で 1.9% であり BC に比べ寸法変化率が減少したことが示され

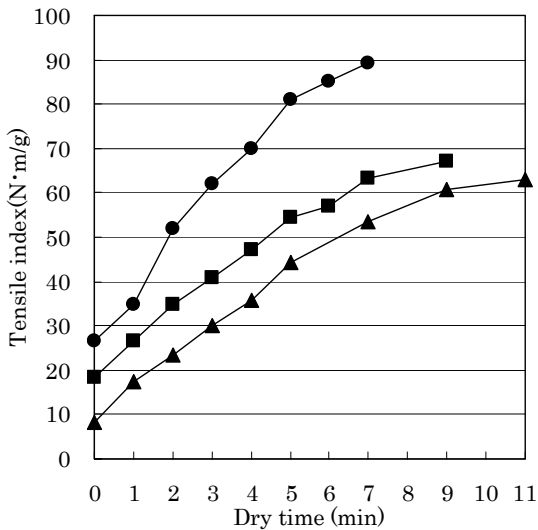


Fig. 3 Changes in tensile strength of sheets by leaving in an atmosphere of 23° C, 50%RH after 24 hours immersion in water.

Symbols: BC sheet : ▲, N-CIBC (D.S. 0.025)sheet : ■, N-CIBC (D.S. 0.05)sheet : ●.

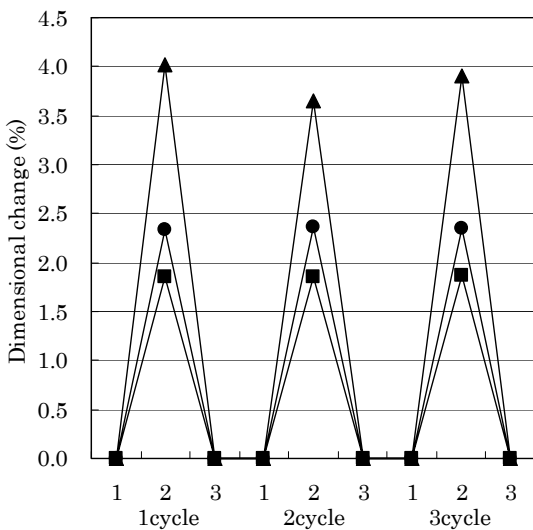


Fig. 4 Dimensional changes of BC and N-CIBC sheets by wet-dry cycle.

Notes : 1 : air dry, 2 : wet (24hr immersion), 3 : thermal dry (105° C, 2min)

Symbols: BC sheet : ▲, N-CIBC (D.S. 0.025)sheet : ■, N-CIBC (D.S. 0.05)sheet : ●.

た。また湿潤状態における寸法変化率の経時変化を測定した結果 (Fig. 5)、BC シートは 14 日目、N-CIBC シートは BC シートに比べ緩やかに寸法変化率が上昇し 28 日目で最大変化率に到達した。

以上の結果より N-CIBC シートは N-Cl 化により BC に比べ地合が均一化され、繊維間結合数が増加し、N-Cl 基がシート作製時には Fig.6 に示すように、主にアルキルアシル尿素結合となり<sup>8)</sup>、繊維間結合強度を向上させたことにより、耐水強度および寸法安定性が向上したと考えられる。

#### 4. 結論

本研究では N-CIBC の耐水性を評価するため、CEBC、CBBC および N-CIBC をシート化し、JIS に準じて各種強度試験を行った。その結果 N-CIBC シートは BC シートよりも優れた強度を示し、また特に湿潤引張強度が著しく向上した。CEBC および CBBC に関しては BC と大差がなかったが置換度を上げるによりわずかに湿潤引張強度と耐折強さが向上した。

N-CIBC の耐水性をさらに詳しく検討するためシートを水に浸漬した場合の浸漬時間と湿潤引張強度の関係、湿潤シートの乾燥試験、及び寸法安定性の測定を行った。その結果 N-Cl 化により N-CIBC は BC よりも繊維が均一化され速乾性が向上し、N-Cl 基がシート作製時には、主にアルキルアシル尿素結合となり繊維間結合強度も向上することにより耐水性が向上すると推察した。

<参考文献>

- 1) 高井光男：繊維学会誌 **48**(4), 153-157 (1992)
- 2) 柴崎秀樹, 空閑重則：紙パ技協誌 **50**(5), 772-776 (1996)
- 3) M. Takai, F. Nonomura, T. Inukai, M. Fujiwara, J. Hayashi: SEN-I GAKKAISHI **47**(3) 119-129 (1991)
- 4) K. Tajima, H. Ito, M. Fujiwara, M. Takai, J. Hayashi : SEN-I GAKKAISHI **51**(7) 323-332 (1995)
- 5) A.N. Nakagaito, S. Iwamoto, H. Yano: Applied Physics A **80**, 93-97(2005)
- 6) 火置信、堀禎憲、渡部乙比古、森永康、吉永文弘、日比野良彦、小倉利允: 紙パ技協誌 **49**(4), 718-723 (1995)
- 7) 鈴木恭治：機能紙研究会誌 **33**, 33-36 (1994)
- 8) 鈴木恭治：機能紙研究会誌 **45**, 11-17(2006)
- 9) 樋口光男、野間耕一、千手諒一：紙パ技協誌 **25**(4), 29-37(1971)
- 10) 知久達哉、鈴木恭治、鮫島一彦：高分子学会誌 **70**(2), 50-54(2013)

(原稿受付 2012年11月5日)

(審査受理 2013年1月11日)

