

解 説

## バクテリアセルロースゲルを利用した 材料の調製と構造

星 徹<sup>a</sup>, 澤口 孝志<sup>a</sup>, 矢野 彰一郎<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 日本大学 理工学部

<sup>b</sup> 日本大学 理工学部理工学研究所

(受取日 : 2013 年 2 月 22 日, 受理日 : 2013 年 3 月 22 日)

### Preparation and Microstructure of Novel Materials using Bacterial Cellulose Gel

Toru Hoshi<sup>a</sup>, Takashi Sawaguchi<sup>a</sup>, and Shoichiro Yano<sup>b</sup>

<sup>a</sup> College of Science and Technology, Nihon University,

<sup>b</sup> Nihon University Research Institute of Science and Technology

(Received Feb. 22, 2013; Accepted Mar. 22, 2013)

Bacterial cellulose (BC), which is produced by *Acetobacter xylinum* (*A. xylinum*) in culture, is made up of a three dimensional network of ribbon-shaped bundles of cellulose microfibrils. Recently, novel techniques to prepare shape-controlled BC hydrogels having various shapes such as tubular and hollow sphere have been reported, and are reviewed here. In order to reinforce these BC hydrogels, preparation of BC composites incorporated with hydrophilic polymers or inorganic materials are attempted. For instance, two methods such as so-called culture method and soaking method are adopted. In culture method, *A. xylinum* is incubated in medium containing dispersoids. In soaking method, BC hydrogel is immersed in e.g. silica sols, then silica particles diffuse into the BC hydrogel and lodge in the spaces between the ribbon-shaped fibrils. If we can use porous BC aerogel, preparation of the hybrids will be readily available. BC hydrogel has three dimensional network of ribbon-shaped fibrils, and pores between the fibrils are filled with water. When the BC hydrogel is dried by using supercritical CO<sub>2</sub> fluid, then water in the pores is replaced with CO<sub>2</sub> and BC aerogel can be obtained just maintaining the structure in BC hydrogel. In this paper, composite materials using BC aerogel is also reviewed.

Keywords: Bacterial cellulose, *Acetobacter xylinum*, shape-controlled BC gel, nanocomposite, gel electrolyte



星 徹  
Toru Hoshi  
E-mail: hoshi.toru@nihon-u.ac.jp



矢野 彰一郎  
Shoichiro Yano  
E-mail: yano@trust.ocn.ne.jp



澤口 孝志  
Takashi Sawaguchi  
E-mail: sawaguchi.takashi@nihon-u.ac.jp

## 1. はじめに

セルロースは、地球上で最も多く産する有機天然高分子である。良く知られているのは、植物由来のセルロースであり、光合成によってつくられる。植物に日光が照射されると、植物細胞中のクロロフィルの触媒作用により、炭酸ガスと水からグルコースと酸素を生産する。植物の細胞中では、セルロース合成酵素複合体 (terminal complex; TC) が関与して、グルコースが重合されると共にセルロースの分子鎖が、数 10 本結束して結晶化し、マイクロフィブリル (直径 ~ 20 nm, 長さ数  $\mu\text{m}$ ) を形成している。このマイクロフィブリルの間にヘミセルロースが存在するといわれている。セルロースは、ヘミセルロースやリグニンと共に複合体を形成し、植物の強固な細胞骨格を作り上げている。植物中のセルロース含有量は種類によって異なり、木材中では 40~45%、草本類では 10~25%、亜麻、大麻などの韌皮繊維では 60~80%、綿では約 90% 含まれているといわれている。変わったところでは、原索動物被のう類の海鞘 (ほや) は、唯一動物セルロースを産生する。<sup>1)</sup>

さらに興味深いのは、原核生物、バクテリアが作り出すバクテリアセルロース (BC) である。これは、糖を含む培養液中で酢酸菌 (*Acetobacter xylinum*; *A. xylinum*) の体内で作られるセルロースであり、水に膨潤したヒドロゲルの形で得られる。ヒドロゲル中の固形分は約 1% 以下で、ほとんど純粋なセルロースである。フィリピンやインドネシアなどの東南アジアでは、デザート食品のナタデココ (Nata de coco) としてなじみ深い。

BC の構造的特徴は、培養の過程でバクテリアの体内から排出されたセルロースはフィブリル化し、最終的にはリボン状フィブリルの 3 次元網目構造を取る。リボン状フィブリルの空間は水が充填されているが、固体のリボン状フィブリルの部分は、わずか 1% を占めている。この BC ヒドロゲルを圧縮脱水し、乾燥したシートは、引っ張り破断強度 129~180 MPa (室温)、弾性率 15~20 GPa (室温)、0.8 GPa (200 °C) という極めて高い力学特性を示す。これは、BC の構造的特徴によるものと考えられている。<sup>2)</sup>

本稿では、BC の構造的特徴を生かした材料の調製を紹介する。BC ゲルの形は、通常は直方体であるが、チューブ状ゲル、中空球状ゲル、繊維状ゲルなどの調製も可能である。また、BC ゲルの分散媒は水だけではなく、アルコールや気体のアルコゲルやエアロゲルの調製法も紹介する。エアロゲルの調製ができると、無機質や有機ポリマーなどを BC エアロゲルに含浸させることにより、種々の機能性 BC 複合体ゲルの調製が可能となる。

## 2. バクテリアセルロースヒドロゲルの調製

バクテリアセルロース (BC) は好気性グラム陰性菌、*A. xylinum* という酢酸菌の作用により糖から誘導される発酵によって作られ、セルロースのヒドロゲルとして得られる。セルロースヒドロゲル中の固形分は約 1% 以下であるが、

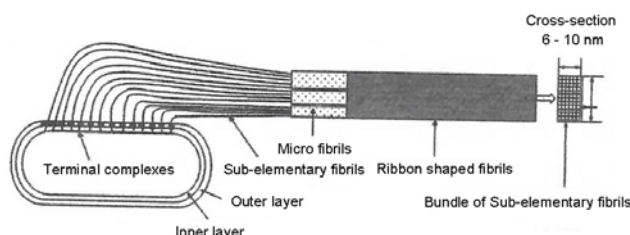


Fig.1 Formation of cellulose fibrils from *Acetobacter xylinum*.

リグニンやヘミセルロースを含まないほとんど純粋なセルロースである。Haigler ら<sup>3)</sup>によると、Fig.1 に示したようにバクテリアのセルロース排出部位の構造体、ターミナルコンプレックス (TC) から無定形状態で排出されたセルロースは、引き延ばされて径が 2~4 nm のサブエレメンタリーフィブリル (プロトフィブリル) になると同時に結晶化する。サブエレメンタリーフィブリルは束ねられてマイクロフィブリルとなる。さらにこのマイクロフィブリルは、断面が約 6~10 nm  $\times$  30~50 nm のリボン状フィブリルへと成長する。バクテリアは、サブエレメンタリーフィブリルを吐き出す反作用で激しく動き回りながら、また細胞分裂を繰り返しながらセルロースフィブリルを作り続けるため、リボン状フィブリルは 3 次元網目状に発達する。<sup>3-5)</sup> X 線回折から、バクテリアセルロースは結晶学的には植物セルロースに見られるセルロース I 型と同じ構造をとることが認められている。そして結晶の(1  $\bar{1}$  0)面がマイクロフィブリルの表面に選択的に面配向している。Fig.2 は BC の SEM 写真であるが、網目状に発達したリボン状フィブリルと大きさ約 2  $\mu\text{m}$  のバクテリアが見られる。このフィブリルの緻密な網目状構造のために乾燥 BC フィルムが高破断強度や高弾性率を持つ所以であるといわれている。<sup>6)</sup>

静置培養によって得られる BC ゲルは、好気性条件下で酢酸菌による糖の発酵により作られるため、培養液と空気界面でセルロースが多く生成し、徐々に膜厚が増加する。試験管を用いた静置培養の場合、円柱状の BC ゲルが得られるなど、BC ゲルの形状は容器形状に依存する。BC ゲルは、その特徴的な構造のため、成型加工などにより形状を変えることが困難である。そのため、種々の方法により任意形状の BC ゲルの調製が試みられてきた。

### 2.1 チューブ状 BC ゲル

チューブ状 BC ゲルは、二通りの方法が報告されている。一つは、ガラス管にガラス棒を組み合わせたドーナツ型容器を用いた静置培養法である。比較的短いチューブ状 BC ゲル (BASYS®, Bacterial Synthesized Cellulose) が得られている。<sup>7,8)</sup> BC ゲルは、そのフィブリルの緻密な網目構造のため、生体高分子や血球成分は拡散しないが、水、イオン、低分子成分などの拡散は可能であるため、組織や血液適合性に優れた人工血管への応用研究が行われている。

上記の静置培養法では、チューブ状 BC ゲルの長さは徐々に増加するため、長いチューブ状 BC ゲルを得るのは困難である。Putra ら<sup>9)</sup>は、培養液を充てんしたポリジメチルシロキサン (PDMS) チューブを酸素雰囲気下に静置することで、チューブ状 BC ゲルを得た。酸素透過性に優

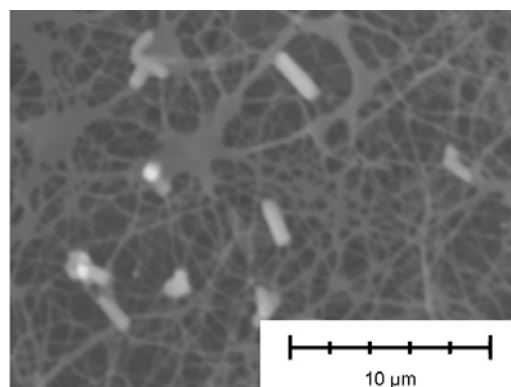


Fig.2 SEM image of *Acetobacter xylinum* and cellulose fibrils.

れた PDMS - 培養液界面付近は酸素に富むため、PDMS - 培養液界面で BC ゲルが生成し、10 cm と長いチューブ状 BC ゲルを得た。使用する PDMS チューブの内径によって、チューブ状 BC ゲルの外径は 1 ~ 20 mm と作り分けことができ、その膜厚は培養日数によって制御できる。また、小口径 PDMS チューブを用いると、チューブの長さ方向にフィブリルが配向することも興味深い。

## 2.2. 球状 BC ゲル

球状 BC ゲルは、攪拌培養法によって、調製できることが報告されている。<sup>10,11)</sup> この方法では、8 mm 程度の比較的大きな球状 BC ゲルを得られている。また、Hu ら<sup>11)</sup> は、攪拌時に使用する容器の大きさによって、加わるせん断応力が異なり、サイズの異なる球状 BC ゲルや中空状 BC ゲルが得られることを報告している。

前述の PDMS (疎水性) - 培養液界面でも BC ゲルが生産されたことから、我々は疎水性媒体中に培養液を滴下して、疎水性媒体中に培養液滴を浮かべ、静置培養を行った。<sup>12,13)</sup> 培養液滴は、その滴下量によって液滴サイズを制御することが可能であり、粒径 10 mm 以下の球状 BC ゲルを得た。疎水性媒体 - 培養液滴の界面から BC ゲルが生産するため、得られた球状 BC ゲルは中空状であった (Fig.3)。疎水性媒体の種類によってセルロースの生成量が異なり、炭化水素系のサラダ油を用いた場合、セルロース生産量はある一定値以上に増加せず、PDMS と類似した構造のシリコーンオイルでは、培養日数によってセルロースの生成量が増加した。シリコーンオイルを用いることで中空球状 BC ゲルの膜厚制御が期待される。サラダ油は、シリコーンオイルと比べて酸素透過性が劣り、培養液滴中に含まれる溶存酸素のみが発酵に使われたため、ある一定量のセルロースしか生産しなかったと思われる。疎水性 - 培養液界面が存在すると、培養液中の溶存酸素により BC ゲルが産生することから、培養液表面にポリプロピレンプレートやサラダ油を展開することで、薄膜 BC ゲルシートも得られる (Fig.4)。

## 3. BC 複合材料の調製と物性

### 3.1 BC 培養過程での複合材料の調製

BC に新たな特性を付与するために、BC といろいろな高分子との複合化が試みられている。例えば、植物の細胞壁のモデルとして、BC と種々のヘミセルロース類との複合体が調製され、セルロースとヘミセルロースの相互作用が研究されている。Iwata ら<sup>14)</sup> は、アセチルガラクトグルコマンナンなどのグルコマンナン系やアラビノグルクロノキシラン等のキシラン系天然ヘミセルロースを BC の培養液に混合し *A. xylinum* を植菌し、28°C で振とう培養あるいは攪拌培養により BC とヘミセルロースの複合体を合成した。Astley ら<sup>15)</sup> は、樹木の一次細胞壁のモデルとして、BC とキシログルカンとペクチンとの複合材料を合成した。Tokoh らは同様にアセチル化グルコマンナン<sup>16)</sup> やペクチン、キシラン、グルコマンナン<sup>17)</sup> などのヘミセルロースを培養液に混合することにより BC との複合材料を合成した。

BC は、樹木などのセルロースと同じセルロース I 型の結晶構造を取るが、特定の(1  $\bar{1}$  0)面が生成膜面に平行に並ぶ選択的配向構造を有し、X 線回折における  $2\theta = 14.5^\circ$  の(1  $\bar{1}$  0)面の反射が強く出る。つまり、リボン状マイクロフィブリルが生成膜面に平行に配列するほど面配向度が高くなるといわれている。<sup>18-20)</sup> BC にアセチル化グルコマンナン、<sup>16)</sup> カルボキシメチルセルロース (CMC)、メチルセルロース (MC)、ヒドロキシエチルセルロース (HEC)、ヒ

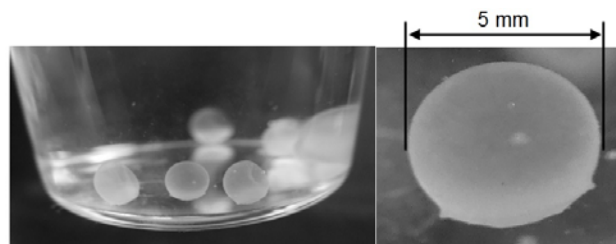


Fig.3 Hollow sphere of bacteria cellulose gel.

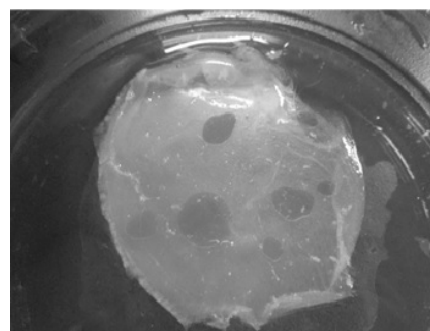


Fig.4 Bacteria cellulose gel sheet.

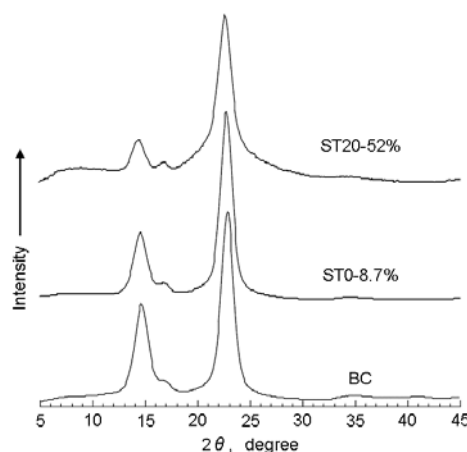


Fig.5 Wide-angle X-ray diffraction profiles of BC and BC/silica hybrids.

ドロキシプロピルセルロース (HPC)、CM-キチン等<sup>20)</sup> を加えると、セルロースマイクロフィブリルの配列を抑制し(1  $\bar{1}$  0)面の選択的配列が崩れ、 $2\theta = 14.5^\circ$  付近の(1  $\bar{1}$  0)ピーク強度が低下した。このような現象は、シリカナノ微粒子 (ST20 = 径 10 ~ 20 nm, pH9.5, ST0 = 径 10 ~ 20 nm, pH2.4) を培養液に添加して得た乾燥 BC/シリカ複合体 (ハイブリッド) についても見られた。

BC と BC/シリカハイブリッドの広角 X 線回折を測定すると、Fig.5 のようになる。BC では、 $2\theta = 14.5^\circ$  に(1  $\bar{1}$  0)面、 $16.5^\circ$  に(1 1 0)面、 $22.5^\circ$  に(0 2 0)面の反射を生じる。BC では、(1  $\bar{1}$  0)面がリボン状フィブリルの表面に平行に選択的に配向し  $2\theta = 14.5^\circ$  のピークが強く出るといわれている。<sup>16,17)</sup> しかし、培養過程でシリカを充てんすると Fig.5 に示したように、(1  $\bar{1}$  0)面のピーク強度がシリカの充てん量と共に低くなっていることが分かる。これは、生成されたセルロースマイクロフィブリルが、束ねられてリボン状フィブリルへ成長する過程で、共存するシリカ微粒子のためにリボン状

フィブリルの形成が阻害され、(1 1̄ 0)面の配高度が低下したものと考えられる (Fig.6)。そのため強度や弾性率は、シリカ含有量が高いほど低くなる。<sup>21)</sup> しかし、ポリエチレングリコール (PEG) やポリビニルアルコール (PVA) では変化しなかった。<sup>20,22)</sup>

樹木の細胞モデルとしてではなく、高性能材料の開発を目的で BC と水溶性高分子との複合化の研究も多くなされている。Seifert ら<sup>23)</sup> は、BC を医療用生体材料として改良するために、培養液に MC, CMC, PVA などを加えて複合材料を調製した。CMC や MC では、多孔質状のセルロースフィブリルの網目構造が形成され、保水性が改善された。しかし、PVA の場合には水分吸着能力は低下した。また BC/CMC 複合材料では、銅イオンの吸着量が BC の 3 倍になった。Takai ら<sup>20)</sup> は、CM-キチン、HEC、MC と BC との複合材料の分離膜特性を調べたところ CM-キチンと HEC が優れていることを報告している。

### 3.2 BC ヒドロゲルを用いた複合材料

今まで述べてきたのは、培養液に水溶性高分子を混合しておき、培養過程で BC との複合材料を調製する方法であるが、BC ヒドロゲルを加圧してシート状にしたものに高分子を含浸して複合材料を創ることも可能である。例えば、Nogi ら<sup>24,25)</sup> は、以下のような方法で BC/アクリル樹脂複合材料を得た。まず、BC ヒドロゲルをアセトンに浸漬し、BC 中の水をアセトンと交換する。コールドプレスによってアセトンを絞り出しながら、繊維含有率が 7 wt% になるように厚さを調整する。これをアクリル樹脂に浸し、減圧下でアセトンを揮発させながら紫外線を照射すると、アクリル樹脂は硬化して、透明な BC/アクリル樹脂複合材料が得られる。同様に、BC シートにアクリル樹脂やエポキシ樹脂を 30~40% 含浸することにより、波長 500 nm で 90% の光透過率をもち、熱膨張率  $6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、ヤング率 20 GPa、引張り強度 328 MPa という高性能材料が得られている。<sup>26)</sup> また、フェノール樹脂を BC シートに含浸させ、100 MPa で加圧すると力学特性が大幅に増大し、例えばヤング率は 28 GPa にまでなった。

BC は、極めて細く強靱なマイクロフィブリルから成っており、機械的特性が優れている。そこでこれを解繊してナノファイバーを得、パルプと混抄し、パルプを強化する試みがなされている。柴崎ら<sup>27)</sup> は、BC をホモジナイザーで解繊し、叩解した広葉樹漂白パルプ (LBKP) と混合し、抄紙した。その結果、ヤング率、引張り強度、フォールディングエンデュランスなどの力学特性は増大し、寸法安定性も良好であった。これは BC のフィブリルがリボン状で柔軟であるため、パルプ繊維に絡みつき、バインダーとして働くためといわれている。同様に BC を製紙用のウェットエンド添加剤として用いる試みがなされている。その結果、填料歩留まりの向上剤としての機能が特に優れており、裂断長は BC の添加量と共に大きく直線的に増大した。

BC の熱的・力学的性質を向上させるために、金属アルコキシドの加水分解、重縮合を伴うゾル-ゲル法を利用して BC ヒドロゲル中にシリカ等の金属酸化物を導入することが可能である。<sup>28)</sup> これは、テトラエトキシシラン (TEOS) のような金属アルコキシドがアセトン、エタノール、テトラヒドロフラン等の親水性溶媒中の塩酸、酢酸等の酸あるいはアンモニア、トリエタノールアミン等のアルカリ触媒下に容易に加水分解してシラノール ( $\equiv\text{SiOH}$ ) となり、これが重縮合して最終的にシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) となる反応が利用される。有機高分子マトリックス中でこの反応が行われてできる複合材料を有機・無機ハイブリッド、ナノハイブリッド、または高分子ナノコンポジットなどといわれる。<sup>29-31)</sup>

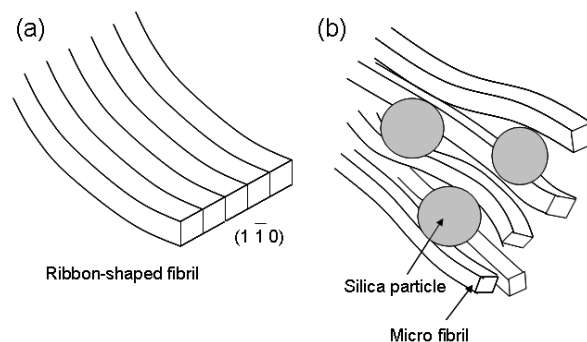


Fig.6 Deformation of ribbon-shaped fibrils by inclusion of silica nanoparticles in cultivation of *A. xylinum*. (a) Complete ribbon in BC prepared without silica sol and (b) disruption of ribbon-shaped fibril formation by silica particles.

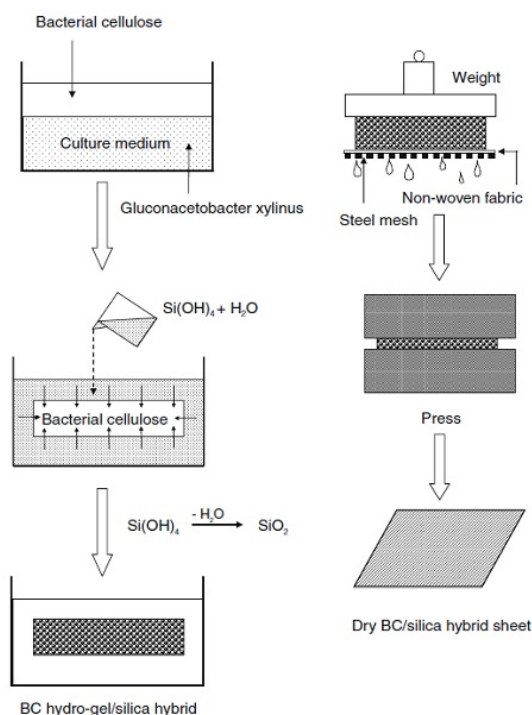


Fig.7 Preparation of BC hydrogel/silica hybrid and dry BC/silica hybrid sheet.

また、有機・無機ハイブリッドを得るために、シリカナノ微粒子を溶媒に分散したシリカゾルを混合する方法もある。

我々は、ゾル-ゲル法やシリカ超微粒子ゾルを利用して、BC にシリカのような無機酸化物を充てんして複合材料 (ハイブリッド) を調製することを試みた。<sup>32)</sup> ゾル-ゲル法による BC ハイブリッドでは、Fig.7 のように TEOS を水に分散しておき、少量の塩酸触媒を添加した中に予め調製しておいた BC ヒドロゲルを浸漬する。TEOS は加水分解されてシラノールになる。シラノールは BC ヒドロゲル中に拡散浸透し、容易に重縮合してシリカになる。Fig.8 は、TEOS の濃度を変えて複合化した BC/シリカヒドロゲルハイブリッドの 20 °C における水中での圧縮クリープの測定結果である。<sup>32)</sup> BC/シリカハイブリッドの圧縮変形量  $\gamma(t)$  は、シリカの充てん量が増大するほどゲルが硬くなるため、小さくなるのが分かる。Fig.8 の実線は、このクリープ現象が 2 つの Voigt モデルで近似できるとして引いたものであ

る。実験値と良く合っていることが分かる。BC ヒドロゲルのハイブリッドを加熱圧縮するとシート状の BC/シリカハイブリッドを調製することができる。Fig.9 は、BC/シリカヒドロゲルハイブリッドを 120 °C で 1~2 MPa で加圧して得た乾燥 BC/シリカハイブリッドの 20 °C における応力 - ひずみ曲線である。BC シートの破断強度は約 150 MPa であるが、シリカの充てん量が多くなるほど強度は増大し、7.1 wt% で 185 MPa にまで増加した。

BC/シリカハイブリッドは、シリカナノ微粒子 (粒径 10~20 nm) の充てんによっても得ることができる。<sup>33-35)</sup> その方法は 2 種類ある。一つは、既に前項で述べたが、シリカナノ粒子を分散させたシリカゾルを培養液に混合し、*A. xylinum* を植菌して、培養過程で BC ヒドロゲルにシリカ微粒子を充てんする方法である。他の一つの方法は、Fig.7 に示したようにあらかじめ BC ヒドロゲルを調製しておき、これをシリカゾル中に浸漬して BC ヒドロゲル中にシリカ等の無機微粒子を拡散によって含浸させる方法である。この方法は、あらかじめ通常の方法で BC を調製しておき、これをシリカゾル溶液中に浸漬して拡散によってシリカ微粒子を BC 中に充てんしようとするものである。Fig.10 にシリカゾルの濃度に対するハイブリッド中に充てんされたシリカ量の関係を示す。この方法では、リボン状フィブリルの破壊はないので、Fig.11 の AFM 像に見られるようにシリカはフィブリルの中には入り込まず、リボン状フィブリルの間に捕捉される。シリカを充てんした BC ヒドロゲルは、120 °C、2 MPa で加熱プレスすることにより乾燥 BC シートを得ることができる。加熱プレスで乾燥するときフィブリルの収縮に伴いシリカはリボン状フィブリル間に固定される。しかし、加圧時にシリカの一部は流出し、BC 中に残って固定されるシリカの量は少ない。

### 3.3 BC エアロゲルの調製とそれを用いた BC 複合体

前項までに水を分散媒とする BC ヒドロゲルを扱ってきたが、空気を分散媒とするエアロゲルを用いると、吸水性が良いため容易に複合材料を得ることができる。ここでは BC エアロゲルの調製法とそれを利用した BC 複合材料について述べる。水を分散媒とするヒドロゲルや有機液体を分散媒とするオルガノゲルは、圧力と温度を適切に制御しながら分散媒を蒸発させると空気を分散媒とするエアロゲルとすることができる。通常、ヒドロゲルやオルガノゲルを乾燥させる場合、分散媒が蒸発する段階で毛管力が生じ、柔軟なゲルは収縮し、柔軟性の乏しいゲルは構造が破壊される。膨潤した多孔質から分散媒を除いていくと、乾燥の初期段階では、分散媒の蒸発のみが生じるが、乾燥が進行して多孔体の表面が露出してくると、細孔の内部には気相と液相の界面が生じる。この界面には接線方向に界面張力に起因する毛管力が生じ、細孔を収縮させる方向に応力が発現する。

溶媒の表面張力が大きいほど、接触が小さいほど、また細孔径が小さいほど毛管力は大きくなる。例えば、直径 17 μm のシリカ粒子から成るゲルの空隙は約 5 μm となる。このシリカヒドロゲルを乾燥させるときに生じる毛管力は 1 cm<sup>2</sup> 当たり 155 kg にもなる。<sup>36)</sup> この毛管力による収縮をいかに制御するかが、エアロゲルを得るために極めて重要となってくる。<sup>37)</sup>

BC ヒドロゲルに含まれるセルロース固形分はわずか 1 wt% 程度で、残りの 99 wt% は水である。またフィブリルの径は 10~40 nm である。このようなゲルの体積収縮を起こすことなく乾燥させるには二通りの方法がある。一つは凍結乾燥法であり、細孔内の分散媒を一度凍結固体化し、その後昇華によって固体を取り除く。この過程では毛管力が

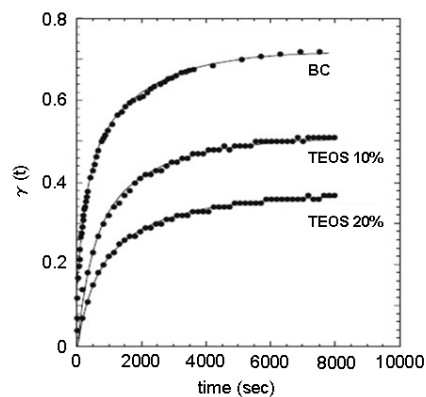


Fig.8 Compression creep of BC hydro-gel and BC hydro-gel/silica hybrids in water at 20 °C

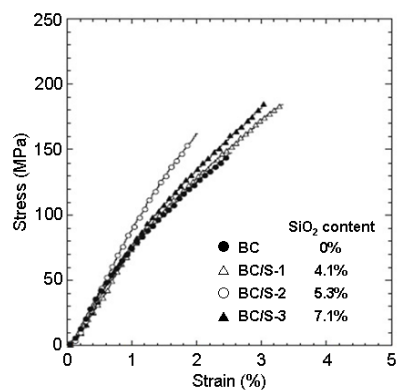


Fig.9 Stress-strain curves of dry BC/silica hybrids as a function of silica content.

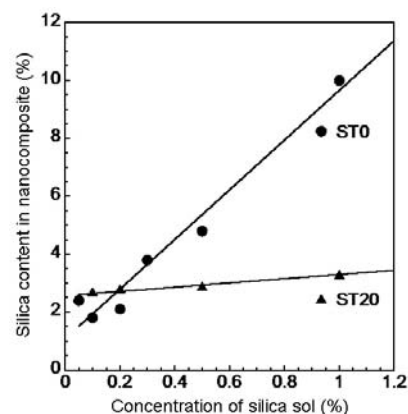


Fig.10 Silica content in BC nanocomposites as a function of the silica sol concentration in the soaking method.

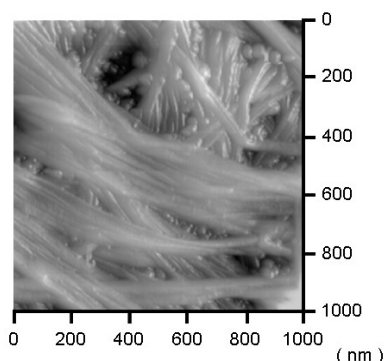


Fig.11 AFM image of BC/silica nanocomposite prepared by the soaking method.

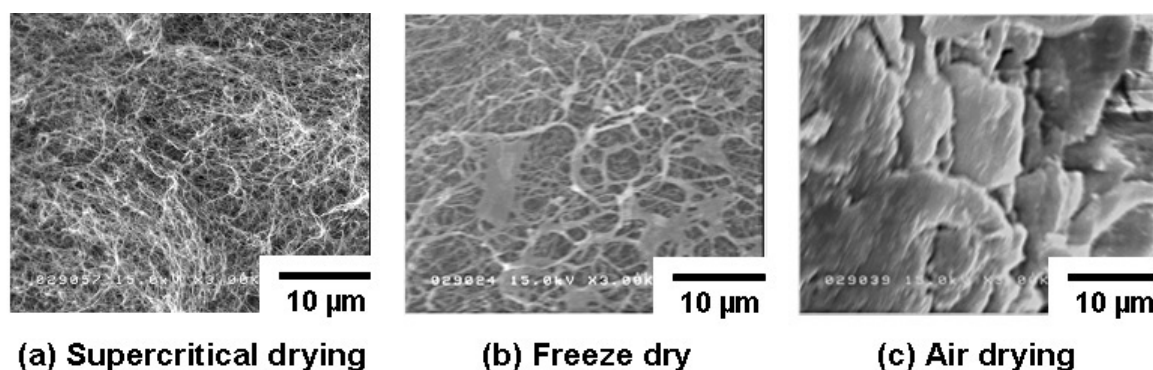


Fig.12 SEM images of BC aerogels prepared by the various procedures.

はかからないが、分散媒の凍結の過程で固体へ相変化する時、体積の膨張が起こる。水の場合、体積は約 1.1 倍となり、ゲルにダメージを与えてしまう。これを防ぐためには t-ブチルアルコールなど、凍結の際に体積変化が少ない溶媒に置換してから乾燥を行う方法が研究されている。<sup>38)</sup> もう一つの手法は超臨界乾燥である。高温、高压の条件下では液体と気体の密度が等しくなり、両者の境がなくなる点があり、これが臨界点である。ゲルをオートクレーブに密閉し、加熱・昇圧させ、内部の分散媒を超臨界状態とした後、温度を保ったまま分散媒系外に排出させ、超臨界状態から気相状態へ変化させて乾燥する方法である。

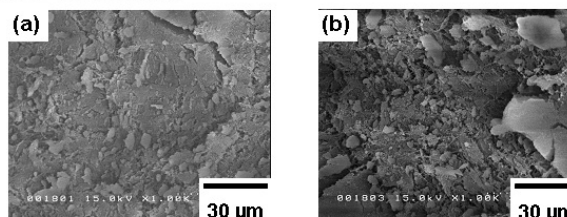
我々は、BC ヒドロゲルの分散媒をエタノールに交換しエタノールゲルとし、超臨界二酸化炭素 (scCO<sub>2</sub>) 中 60 °C、20 MPa において 1 昼夜乾燥することにより BC エアロゲルを得た。<sup>39-42)</sup> Fig.12 に自然乾燥、凍結乾燥 (分散媒: 水) および scCO<sub>2</sub> を用いた超臨界乾燥によって調製した BC エアロゲルの SEM 像を示す。超臨界乾燥で得られた BC エアロゲル (Fig.12(a)) の内部は空隙が多く、20~60 nm という極めて細いセルロースリボンが高度に分岐し、絡み合った構造を形成していることがわかる。凍結乾燥ではセルロースリボン同士が水素結合によりバンドル構造を形成し、繊維径が太くなっており、また部分的に膜化している (Fig.12(b))。自然乾燥においては、セルロース繊維のバンドル構造が確認できず、全体にわたって膜化が進行していた (Fig.12(c))。自然乾燥や凍結乾燥では、気液界面の形成による毛管力や分散媒の液相から固相への転移による体積変化によってゲルのマイクロ構造に大きな影響を及ぼす。これに対し、超臨界乾燥では、scCO<sub>2</sub> によく溶解するエタノールを連続的に抽出することで気液界面を形成せずに乾燥させることができ、BC ヒドロゲルのマイクロ構造を保持したままエアロゲル化したと考えられる。

得られた BC エアロゲルは減圧下で水に浸漬させると外観上および力学的に元のヒドロゲルにもどすことができる。また、減圧下で有機溶媒中に浸漬させることにより、容易に、かつ迅速にオルガノゲルを得ることができる。

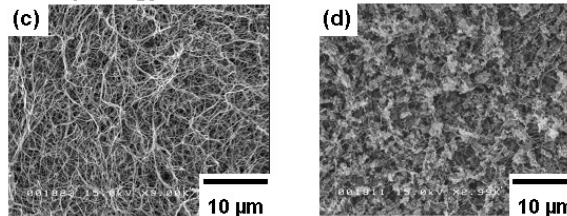
Fig.13 に BC エアロゲルを用いてシリカと複合化した BC/シリカハイブリッドエアロゲルの表面と断面中央部の SEM 写真を示す。<sup>43)</sup> 複合化は TEOS 濃度 5 wt% のエタノール溶液を用いたゾル-ゲル法により行い、エアロゲルの調製は上述の超臨界乾燥により行った。比較として、BC エタノールゲルを用いて 3-2 項のゾル-ゲル法により複合化を行った。BC エタノールゲルから調製した複合化エアロゲル (Fig.13(a)) および BC エアロゲルから調製した複合化エアロゲル (Fig.13(b)) の表面は、BC リボン状フィブリル間の空隙が微細な SiO<sub>2</sub> 粒子で埋め尽くされており、調製の違いは確認されなかった。これに対して、BC/SiO<sub>2</sub> 複合

化エアロゲル内部の SEM 像では、BC エタノールゲルから調製した場合 (Fig.13(c)) は、BC リボン状フィブリル間の空隙が確認できる。一方、BC エアロゲルから調製した場合 (Fig.13(d))、BC リボン状フィブリル間の空隙に SiO<sub>2</sub> 粒子が析出していることが認められる。BC エタノールゲルを用いて BC/SiO<sub>2</sub> 複合化ゲルを調製した場合、分散媒であるエタノールとシラノール溶液が溶媒置換しながら BC ゲル内部に徐々に浸透していくため、BC ゲル内部まで均一にシラノールが浸透するよりも先にゲル化が起こり、表面近傍の BC ゲル内でのみシラノールのゲル化が進行したと考えられる。BC エアロゲルを用いて BC/SiO<sub>2</sub> 複合化ゲル調製した場合、シラノールのゲル化よりも速く BC ゲル内部までシラノール溶液が浸透する。そのため、BC ゲル内部で均一にゲル化が進行し、BC ゲルの緻密な網目構造の空隙に SiO<sub>2</sub> が均一に充てんされた。このようにエアロゲル化した BC を用いると、ゾル-ゲル法により内部まで均一な有機・無機複合体を調製することが可能である。

Surface morphology



Inner morphology



Prepared from BC ethanol gel (SiO<sub>2</sub> content 42wt%) Prepared from BC aerogel (SiO<sub>2</sub> content 73wt%)

Fig.13 SEM images of surface and cross sectional views of BC/SiO<sub>2</sub> hybrid aerogels prepared from BC ethanol gel and BC aerogel.

3.4 BC エアロゲルを用いたゲル電解質の調製

我々は、BC ゲルにリチウムイオン導電性を付与するために、リチウムビス (トリフルオロメタン) スルホン

ミド $[(CF_3SO_2)_2NLi]$ を分子量 250 及び 550 の PEO に溶解させたリチウムイオン電解質に BC エアゲルを浸漬し、BC ゲル電解質 (BC/PEO 複合材料) を調製した。リチウム塩は PEO 中のエーテル酸素の孤立電子対とイオン双極子相互作用をすることにより、カチオン-アニオンの相互作用を弱めて解離し溶解する。ポリエーテル系高分子中のメチレン鎖と酸素の間の結合の回転障壁は低く、回転しやすいため、そのセグメント運動によりエーテル酸素に配位したリチウムイオンは容易に移動し、イオン導電性を発現する。

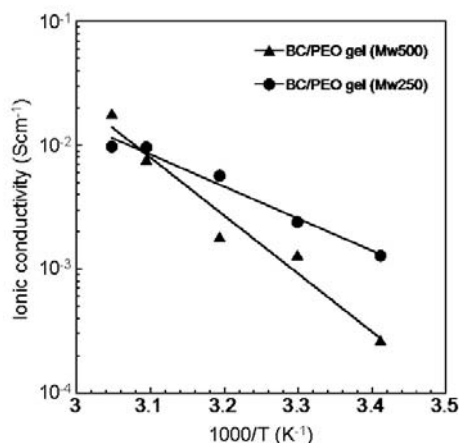


Fig.14 Temperature dependence of the ionic conductivity of BC/PEO gel electrolytes.

Fig.14 に BC/PEO ( $M_w=250$  もしくは  $550$ ) 複合体のゲル電解質のリチウムイオン導電性の温度依存性の結果を示す。BC/PEO ( $M_w=250$ ) ゲルのイオン導電性は  $20^\circ\text{C}$  で  $2.3 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 、 $50^\circ\text{C}$  で  $9.6 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  であり、BC/PEO ( $M_w=550$ ) ゲルのイオン導電性は  $20^\circ\text{C}$  で  $1.3 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 、 $50^\circ\text{C}$  で  $7.7 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 、 $55^\circ\text{C}$  では  $1.8 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$  と極めて高い値を示した。BC/PEO ゲル電解質のイオン導電性は液状 PEO 電解質のそれとほぼ同じ値を示している。これは BC ゲルに含まれるセルロース固体成分が極めて少量であるため、リチウムイオンの移動にほとんど影響を与えなかったためである。分子量が  $550$  の試料では  $250$  の試料と比べ温度依存性が高く、また  $50^\circ\text{C}$  以下のイオン導電性は、 $250$  の試料よりも低い値を示した。これは分子量の増加に伴う粘性の影響と考えられる。リチウムイオン伝導が  $10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  を超えると実用レベルといわれている。<sup>44)</sup> カソードをマンガン酸リチウム、アノードをリチウムリボンとし、BC/PEO ( $M_w=250$ ) ゲル電解質を間にはさみ、アルゴン雰囲気下でリチウム二次電池を作成したところ、起電力は  $3.4 \text{ V}$  であり繰り返し充放電が可能であった。

#### 4. おわりに

バクテリアセルロースは、光合成によって生成される植物系のセルロースとは異なり、酢酸菌 (*Acetobacter xylinum*) が作るユニークな天然高分子のナノファイバーである。バクテリアから押し出されたセルロースファイブリンは、培養の過程でリボン状ファイブリンに成長し、加熱圧縮成形した半透明フィルムは、熱膨張が小さく極めて高強度・高弾性率のエンブレ並みの高性能材料である。<sup>2)</sup> 現在音響スピーカー<sup>45)</sup> や人工皮膚<sup>46)</sup> 等に実用化されているが、他の高分子と複合化して物性を制御することにより、さらなる用途が広がるものと考えられる。BC は、培養によってヒドロ

ゲルとして得られるが、ある程度の加工性もあり、形状も板状のみならず、チューブ状や中空球状といった形のものも得ることができる。また、培養液に水溶性高分子を混合したり、得られたヒドロゲルに分散相を含浸させたりすることにより、BC との複合化が可能である。また BC は、超臨界  $\text{CO}_2$  を利用してエアロゲル化が可能で、これをマトリックスとして分散相を含浸させることにより興味ある複合材料を創製することができる。BC ヒドロゲルは、ある程度成形性もあり、分離膜、<sup>20)</sup> 製紙工業分野、<sup>22)</sup> 導電性カーボンフィルム、<sup>47)</sup> Li イオン導電性をなど機能性材料への用途も検討されている。

今後 BC は、他の再生可能なグリーンポリマー例えば、グルコマンナン、デンプン、キチン、キトサン、プルラン、アガロースなどととも石油の枯渇への対策、地球環境保護の観点から生分解性のエンブレとして期待される場所である。

#### 文 献

- 1) セルロース学会編, 「セルロースの辞典」, 朝倉書房, p.70 (2000).
- 2) A. J. Brown, *J. Chem. Soc.* **49**, 432 (1886).
- 3) C. H. Haiger, R. M. Brown Jr., and M. Benziman, *Science* **210**, 906 (1980).
- 4) 山中茂, 渡部乙比古, 井口正俊, 西美緒, 日本農芸化学会誌 **72**, 1039 (1998).
- 5) 三橋重信, 山中茂, 西美緒, 紙パルプ技術タイムス, 1988年3月
- 6) M. Iguchi, S. Yamanaka, and A. Budhiono, *J. Mater. Sci.* **35**, 261 (2000).
- 7) D. Klemm, D. Schumann, U. Udhart, and S. Marsh, *Prog. Polym. Sci.* **26**, 1561 (2001).
- 8) D. Klemm, B. Heublein, H-P. Fink, and A. Bohn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 3358 (2005).
- 9) A. Putra, A. Kakugo, H. Furukawa, J. P. Gong, and Y. Osada, *Polymer* **49**, 1885 (2008).
- 10) P. G. Verschuren, T. D. Cardona, M. J. Robert Nout, K. D. De Gooijer, and J. C. Van Den Heuvel, *J. Biosci. Bioeng.* **89**, 414 (2000).
- 11) Y. Hu and J. M. Catchmark, *Biomacromolecules*, **11**, 1727 (2010).
- 12) 星徹, 柿沼祐香, 澤口孝志, 矢野彰一郎, 特願 2012-256809 (2012).
- 13) 柿沼祐香, 星徹, 萩原俊紀, 澤口孝志, 矢野彰一郎, 第 56 回日本大学理工学部学術講演会論文集, 1235 (2012).
- 14) T. Iwata, L. Indrarti, and J. Azuma, *Cellulose* **5**, 215 (1998).
- 15) O. M. Astley, E. Chanliaud, A. M. Donald, and M. J. Gidley, *Int. J. Biol. Macromol.* **32**, 28 (2003).
- 16) C. Tokoh, K. Takabe, M. Fujita, and H. Saiki, *Cellulose* **5**, 249 (1998).
- 17) C. Tokoh, K. Takabe, J. Sugiyama, and M. Fujita, *Cellulose* **9**, 351 (2002).
- 18) 高井光男, 紙パ技協誌 **42**, 237 (1988).
- 19) 高井光男, 繊維学会誌 **48**, 153 (1992).
- 20) M. Takai, *Cellulose Polymer Blends Composites (Gilbert, Richard D. ed.)*. Munich: Hanser 233 (1994).
- 21) S. Yano, H. Maeda, M. Nakajima, T. Hagiwara, and T. Sawaguchi, *Cellulose* **15**, 120 (2008).
- 22) K. Tajima, M. Fujiwara, M. Takai, and J. Hayashi, *Mokuzai Gakkaishi* **41**, 749 (1995).
- 23) M. Seifert, S. Hesse, V. Kabrelian, and D. Klemm, *J. Polym. Sci.: Part A, Polym. Chem.* **42**, 463 (2004).
- 24) M. Nogi, J. Sugiyama, A. N. Nakagaito, and H. Yano., *Appl. Phys. Lett.* **87**, 243110-1 (2005).

- 25) 能木雅也, 阿部賢太郎, 半田敬信, 伊福伸介, 矢野浩之, セルロース学会第13回年次大会講演要旨集, p.13 (2006).
- 26) A. N. Nakagaito, S. Iwamoto, and H. Yano, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. & Processing* **80**, 93 (2005).
- 27) 柴崎秀樹, 空閑重則, 尾鍋史彦, 紙バ技協紙 **48**, 1621 (1994).
- 28) 作花濟史著, 「ゾル - ゲル法の化学」, アグネ承風社 (1989).
- 29) S. Yano, K. Iwata, and K. Kurita, *Mater. Sci. Eng.* **C6**, 75 (1998).
- 30) K. Kurita and S. Yano, *Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn.* **43**, 689 (2000).
- 31) 矢野彰一郎, 材料科学 **36**, 259 (1999).
- 32) H. Maeda, M. Nakajima, T. Hagiwara, T. Sawaguchi, and S. Yano, *J. Mater. Sci.* **41**, 5646 (2006).
- 33) S. Yano, H. Maeda, M. Nakajima, T. Hagiwara, and T. Sawaguchi, *Cellulose* **15**, 120 (2008).
- 34) 矢野彰一郎, 中島恵, 前田英朗, 上田智恵, 伊掛浩輝, 萩原俊紀, 澤口孝志, 栗田公夫, *Polym. Prepr. Jpn.* **53**, 3700 (2004).
- 35) 中島恵, 前田英朗, 上田智恵, 萩原俊紀, 澤口孝志, 矢野彰一郎, *Polym. Prepr. Jpn.* **53**, 1160 (2004).
- 36) G. Alexander 著, *Chemistry in Action Series* 「シリカと私」 (“SLICA AND ME”) 井上勝也訳, Doubleday & company (1967).
- 37) 依田智, 表面 **40**, 256 (2002).
- 38) H. Tamon, H. Ishikawa, *Drying Technol.* **17**, 1653 (1999).
- 39) 前田英朗, 中島恵, 萩原俊紀, 澤口孝志, 矢野彰一郎, 第13回ポリマー材料フォーラム予稿集, 127 (2004).
- 40) 前田英朗, 中島恵, 萩原俊紀, 澤口孝志, 矢野彰一郎, *Polymer Preprints Japan* **54**, 3383 (2005).
- 41) 前田英朗, 矢野彰一郎, 高分子 **54**, 478 (2005).
- 42) 前田英朗, 矢野彰一郎, 高分子論文集 **63**, 135 (2006).
- 43) 星徹, 前田英朗, 溝渕耕輔, 鉄川明日香, 澤口孝志, 矢野彰一郎, 高分子論文集 **67**, 318 (2010).
- 44) 芳尾真幸著, 「リチウムイオン二次電池」, 日刊工業新聞社 (2001).
- 45) 市川秀一, 繊維と工業 **51**, 397 (1995).
- 46) J. D. Fontana, A. M. De Souza, C. K. Fontana, I. N. Torriani, J. C. Moreschi, B. J. Galloti, S. J. De Souza, G. P. Narcisco, J. A. Bichara, and L. F. X. Farah, *Appl. Bioche. and Biotechnol.* **24-25**, 253 (1995).
- 47) K. Yoshida, R. Matsuoka, A. K. Nogami, H. Araki, O. Yamamoto, K. Watanabe, M. Takahashi, and M. Monoma, *Synthetic Materials* **42**, 1593 (1991).