

〔ノ ー ト〕

## バクテリアセルロースエアロゲルの調製と物性

前田 英朗<sup>\*1</sup>・中島 恵<sup>\*1</sup>・萩原 俊紀<sup>\*1</sup>  
澤口 孝志<sup>\*1</sup>・矢野 彰一郎<sup>\*1</sup>

(受付 2005 年 10 月 14 日・審査終了 2005 年 12 月 1 日)

### 1 緒 言

バクテリアセルロース(BC)ゲルは酢酸菌の一種である *Gluconacetobacter xylinus* を液体培地で培養することにより得られるヒドロゲルである<sup>1)</sup>。酢酸菌はグルコースを取り込み、セルロースを合成しそれをフィブリルとして体外に排出する。この時、バクテリアはフィブリルをはき出しその反作用で自由に動くことにより、複雑なからみ合い構造を形成する。さらにバクテリアが分裂するとき、フィブリルを共有しながら二つのバクテリアとなる<sup>2)</sup>。これにより、フィブリルに分岐構造ができる。バクテリアは分裂を繰り返すことで、高度な分岐構造を形成する。この BC は極めて純粋なセルロースであり、植物由来のセルロースのように、リグニンやセミヘルロースを含まない。ゲルは 99.5 wt% が水でセルロースを 0.5 wt% しか含まない。

シリカなどの無機化合物のエアロゲルの調製は依田<sup>3)</sup>らにより多く報告されている。またセルロースエアロゲルについても再生セルロースを用いたエアロゲルの報告<sup>4)</sup>はあるが結晶型はセルロース II 型である。これは凍結乾燥法を用いており、乾燥にかかる時間が長く、得られるゲルも小さい。

本研究では、この BC ヒドロゲルを超臨界乾燥法を用い、乾燥時間が数分で 2 cm 角以上のエアロゲルを得た。このゲルのモルホロジーと物性について報告する。

### 2 実 験

#### 2.1 バクテリアセルロースヒドロゲルの調製

水 500 mL にグルコース 15 g, ポリペプトン 2.5 g, 硫酸マグネシウム 7 水和物 0.5 g, 酵母エキス 2.5 g, マンニトール 0.5 g を溶解させた。これをオートクレーブを用いて、120°C で 9 分間加熱殺菌し室温まで冷却し

た。その後 0.5 g のエタノールと少量のビタミン剤を加え培養液とした。直径 100 mm, 深さ 60 mm の深底シャーレに培養液を 200 mL 入れ, *Gluconacetobacter xylinus* (YMNU-01 株, NPND) を植菌し, 30°C にて 25 日間静地培養を行い, 厚さ 35 mm のゲルを得た。得られた BC ヒドロゲルを 1 wt% の水酸化ナトリウム水溶液に 2 日間, その後 1 wt% 次亜塩素酸ナトリウム水溶液に 2 日間浸漬し, ゲル内のバクテリアを溶解除去した。さらに流水で 1 週間洗浄し得られたゲルを試料とした。

#### 2.2 試 薬

用いた試薬は以下のとおりである。

D-グルコース; 関東化学(株)製特級, D-マンニトール; 関東化学(株)製特級, 硫酸マグネシウム 7 水和物; 関東化学(株)製特級, ポリペプトン; 和光純薬(株)製, 酵母エキス; 三光純薬(株)製, エタノール(95%); 関東化学(株)製特級, ポボン S 小児用(ビタミン剤として); 塩野義製薬(株)製, エタノール(99.5%)(超臨界乾燥用として); 関東化学(株)製一級。

#### 2.3 エアロゲルの調製

洗浄した BC ヒドロゲルを約 10 mm 角にカッターを用いて切り出した。これをエタノールに浸漬し, デカンテーションを 4 回繰り返す, 分散媒を水からエタノールに交換して BC オルガノゲルとした。このオルガノゲルを少量のエタノールとともに 50 mL のオートクレーブに仕込み, 6.38 MPa, 243°C(エタノール超臨界状態)以上まで加熱した後, 緩やかにエタノール蒸気を系外に排出することにより BC エアロゲルを得た。

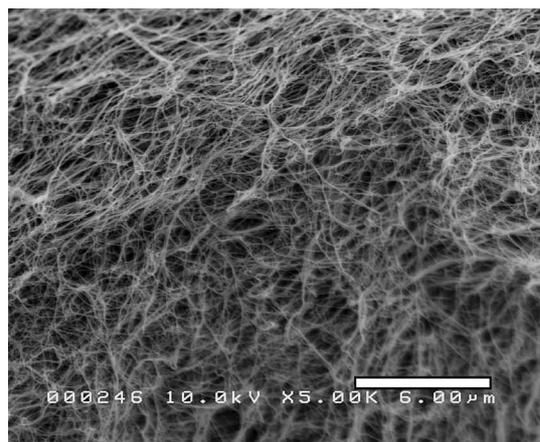
#### 2.4 BC エアロゲルからのオルガノゲルの調製

得られた BC エアロゲルに減圧下で水や種々の有機溶媒を加えることにより, ヒドロゲルおよびオルガノゲルを得た。

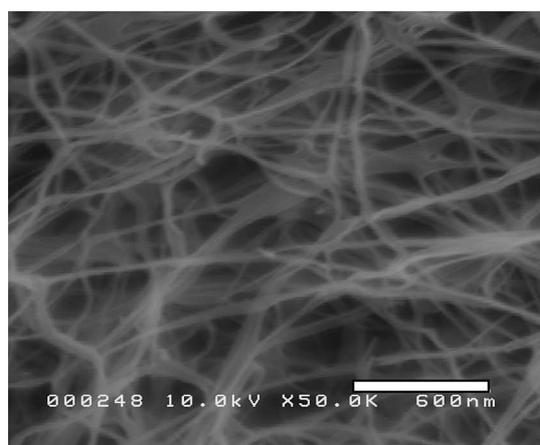
#### 2.5 測定

モルホロジーの観察は, 電解放射走査型電子顕微鏡((株)日立ハイテクノロジーズ製 S-4500)を用いて加速電圧 10 kV の条件で行った。

<sup>\*1</sup> 日本大学理工学部物質応用化学科(〒101-8308 東京都千代田区神田駿河台 1-8-14)



X5,000



X50,000

Figure 1. SEM images of BC aerogel.

X線回折は、X'Pert PRO MPD (Panalytical) 用いて 45 kV, 40 mA で Ni フィルターを通した  $\text{CuK}\alpha$  線で測定した。ステップ  $0.2^\circ$ 、反射モードで測定を行った。

応力-ひずみ測定は万能試験機 ((株) インテスコ製 IM-20) を用い試料を 10 mm の立方体とし、JIS 7208 に基づき圧縮速度 3 mm/min で行った。

### 3 結果および考察

10 mm 角で切り出した BC ヒドロゲルの重さは 1.04 g であり、これをエタノールに浸け、デカンテーションを繰り返すと重さは 0.83 g となった。これを超臨界エタノールを用いて乾燥したところ、得られたゲルの重さは 6.2 mg であった。このことからゲルに含まれるセルロースは 6.2 mg、BC エアロゲルの見掛けの密度は約  $6 \text{ mg/cm}^3$  であった。内部の空隙率は 99 vol% を超える。これは仮に体積を 1 L とした場合、重さはわずか 6 g という極めて軽いゲルである。

Figure 1 に BC エアロゲルの SEM 像を示す。BC エ

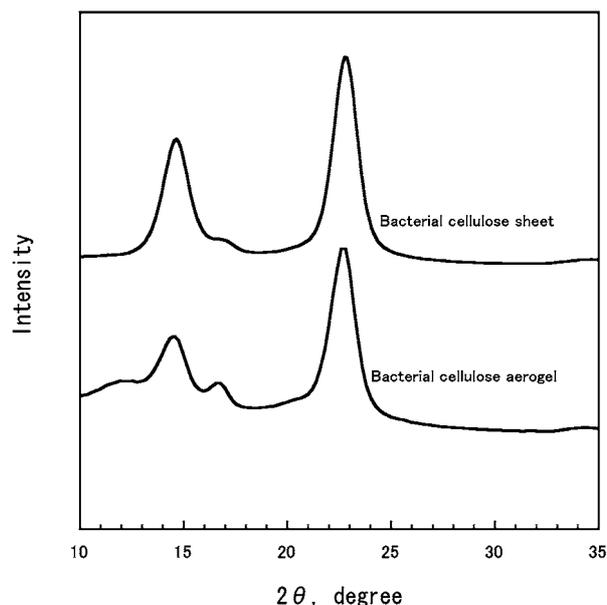


Figure 2. X-ray diffraction patterns of BC sheet and BC aerogel.

アロゲルの内部は空隙が多く、また 20 nm~60 nm という極めて細いセルロースリボンが三次元に高度に分岐し、からみ合った構造をとっていることがわかる。これは細菌が吐き出す糸が極めて細く、細菌が分裂を行うときに親糸を共有したまま分裂を行うため、分裂した場所が架橋点になるためであると思われる。細菌が糸を吐き出すときにその反作用として細菌が水中を自由に動き回るため、このように複雑な構造をとる。

BC エアロゲルの結晶構造を調べるため、広角 X 線回折を測定すると Figure 2 のようになる。BC ヒドロゲルを  $120^\circ\text{C}$  でヒートプレスすることにより得た BC フィルムと、超臨界乾燥によりえられた BC エアロゲルの結果を比較した。プレスして得たセルロースフィルムでは  $2\theta=23^\circ$  に (020) 面、 $2\theta=17^\circ$  付近に (110) 面、 $2\theta=14.5^\circ$  に (1 $\bar{1}$ 0) 面の回折がみられ、典型的なセルロース I 型の結晶構造を示している。また  $2\theta=14.5^\circ$  のピーク強度が高く、(1 $\bar{1}$ 0) 面が強く面配向している。一方、エアロゲルでも同様の回折結果を示しており、セルロース I 型の結晶構造であることがわかる。しかし、 $2\theta=14.5^\circ$  のピーク強度が低くなっており、(1 $\bar{1}$ 0) 面の面配向が熱と圧力により崩れたものと考えられる。

#### 3.1 応力-ひずみ試験結果

Figure 3 に BC ヒドロゲルとエアロゲルの圧縮応力-ひずみ測定の結果を示す。BC ヒドロゲルの応力-ひずみ曲線は 60% ひずみで 20 kPa、80% で 65 kPa であった。これに対しエアロゲルではひずみ 60% で 54 kPa、80% で 140 kPa と高い値を示し、また弾性率も高いことがわ

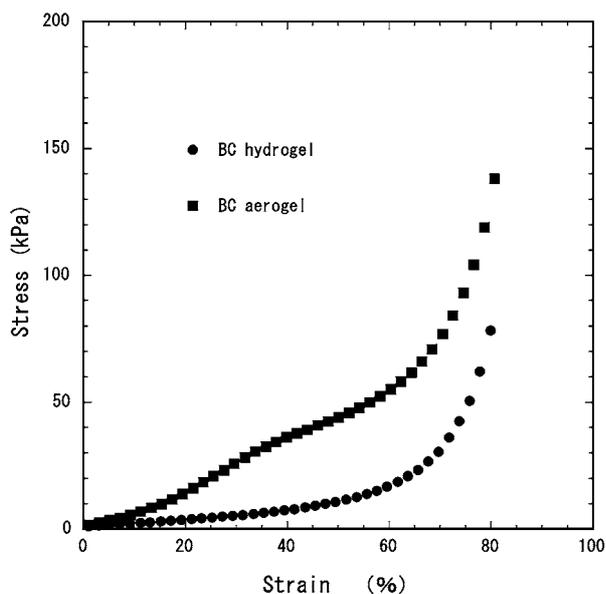


Figure 3. Stress-strain curves of BC hydrogel and BC aerogel (Compression mode).

かる。これはヒドロゲルではセルロースのアモルファス領域が水により可塑化されるが、エアロゲルではセルロースは可塑化されないためである。

### 3.2 BC オルガノゲルの調製

得られたエアロゲルは水を浸漬させると外観上および

力学的にヒドロゲルにもどすことができる。また有機溶媒を浸漬することによりオルガノゲルを得ることができる。プロピレンカーボネート、テトラヒドロフラン、ブタノール、オリーブオイル、酢酸エチル、アセトン、ジメチルスルホキシドなど多様な有機溶媒を分散媒とした BC オルガノゲルが得られた。

## 4 結 論

超臨界乾燥法を用い、BC ヒドロゲルからエアロゲルを得た。エアロゲルの見かけの密度は  $6 \text{ mg/cm}^3$  と極めて軽く、内部はナノメートルオーダーの極めて細かいフィブリルが三次元に高度に分岐した構造をとり、高い空隙率をもっている。このエアロゲルは減圧下で種々の溶媒を加えることにより容易にヒドロゲルやオルガノゲルとなる。

## 文 献

- 1) Hibbert, H, *Science*, **71**, 419 (1930).
- 2) S. Yamanaka, K. Watanabe, N. Kitamura, M. Iguchi, S. Mitsuhashi, Y. Nishi, and M. Uryu, *J. Mater. Sci.*, **24**, 3141 (1989).
- 3) 依田 智, 表面, **40**, 256 (2002).
- 4) Hao Jin, Y. Nishiyama, M. Wada, and S. Kuga, *Colloids Surf., A Physicochem. Eng., Aspects*, **240**, 63 (2004).

### [Notes]

#### Preparation and Properties of Bacterial Cellulose Aerogel

Hideaki MAEDA<sup>\*1</sup>, Megumi NAKAJIMA<sup>\*1</sup>, Toshiki HAGIWARA<sup>\*1</sup>, Takashi SAWAGUCHI<sup>\*1</sup>, and Shoichiro YANO<sup>\*1</sup>

<sup>\*1</sup>Department of Materials and Applied Chemistry, College of Science and Technology, Nihon University (Kandasurugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8308, Japan)

Bacterial cellulose (BC) aerogel was obtained by treating BC hydrogel in super critical fluid of ethanol at 6.38 MPa and 243°C. The apparent density of the BC aerogel was  $6 \text{ mg/cm}^3$  and the porosity was more than 99 vol%. Scanning electron microscopy results showed that micro fibrils with 20–60 nm developed into a highly branched three-dimensional network structure. Compression stress-strain measurement indicated that the stresses of BC hydrogel were 20 kPa at 60% strain and 65 kPa at 80%, while the stresses of BC aerogel were 54 kPa at 60% strain and 140 kPa at 80%. If the BC aerogel was immersed in organic solvents, various kinds of organogels were obtained.

KEY WORDS Bacterial Cellulose / Supercritical Ethanol Fluid / Aerogel / Supercritical Drying System /

(Received October 14, 2005; Accepted December 1, 2005)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **63**(2), 135–137 (2006)]