

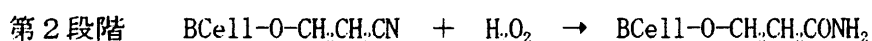
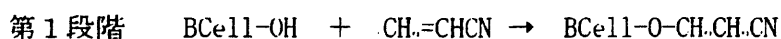
氏 名 (本国籍)	知 久 達 哉 (静岡県)
学 位 の 種 類	博士 (農学)
学 位 記 番 号	農博甲第601号
学位授与年月日	平成25年3月13日
学位授与の要件	学位規則第3条第1項該当
研究科及び専攻	連合農学研究科 生物資源科学専攻
研究指導を受けた大学	静岡大学
学 位 論 文 題 目	機能性膜としてのバクテリアセルロース膜の 製造と特性評価
審 査 委 員 会	主査 静岡大学 教授 釜 谷 保 志 副査 静岡大学 教授 鈴 木 恭 治 副査 岐阜大学 教授 光 永 徹

論 文 の 内 容 の 要 旨

セルロースは主に高等植物によって生産されるが、*Acetobacter* 属、*Agrobacterium* 属、*Rhizobium* 属、*Sarcina* 属、*Pseudomonas* 属、*Achromobacter* 属、*Alcaligenes* 属、*Aerobacter* 属、*Azotobacter* 属のようにセルロースを生産する多くの微生物が存在する。本研究ではそれらの微生物の代表格である酢酸菌 (*Acetobacter xylinum*) が生産するバクテリアセルロースに着目し、その機能化と極薄シートの製造を試みた。

セルロースは自然界で最も豊富に存在する有機高分子であり、再生産可能なバイオマス資源であるが、植物繊維のようにリグニンやヘミセルロースと共存している場合が多い。一方、バクテリアセルロースは非常に純粋なセルロースであり、重合度や結晶化度も高い特徴を有している。またナノレベルの繊維幅をもつ極細繊維でありことから木質等の植物繊維とは異なった種々の特性を有する。

まず機能化を目的としてバクテリアセルロースの N-クロル化誘導体を調製するとともに、その優れた強度特性を利用して極薄シートの作製を検討した。N-クロル化バクテリアセルロースはアクリロニトリルをマイケル付加するシアノエチル化、過酸化水素添加によるカルバモイルエチル化、次亜塩素酸ナトリウム添加による N-クロル化の 3 段階で調製された。反応経路を以下に示した。



ここで BCell-OH はバクテリアセルロースの水酸基を示す。

これらの反応を経て得られた厚さ 10 μm の N-クロル化シートは、未反応のバクテリアセルロースから調製したシートの約 1.7 倍の乾燥引張強度と約 3.6 倍の湿潤引張強度を有し

ていた。またバクテリアセルロースを N-クロル化することにより、厚さ 3 μm の極薄シートの作製に成功した。

N-クロル化バクテリアセルロースシートの引張強度向上は N-クロル化による繊維間結合の強化とシートの地合い向上によるものと考えられた。なお前段のシアノエチル化バクテリアセルロースシートとカルバモイルエチル化バクテリアセルロースシートでは未反応のバクテリアセルロースシートと大きな強度特性の違いは見られなかった。

未反応のバクテリアセルロースシートと N-クロル化バクテリアセルロースシートの寸法安定性を比較するため乾燥湿潤繰り返し試験を行った結果、N-クロル化バクテリアセルロースシートは未反応に比べ約 1/2 の寸法変化率であることが分かった。これも N-クロル基による繊維間結合の強化によるものと推察した。

更なる機能化としてバクテリアセルロースのカチオン化を検討した。カルバモイルエチル化バクテリアセルロースをホフマン分解することによりアミノエチル化バクテリアセルロースが得られた。反応の確認は FTIR 分析と染色法で行った。ホフマン分解反応の適正な水酸化ナトリウム濃度は 1mol/L であった。アミノエチル化バクテリアセルロースシートは N-クロル化シートと同様湿潤引張強度に優れていると同時に速乾性にも優れていた。

次に N-クロル化バクテリアセルロース繊維を広葉樹から得た晒クラフトパルプと混抄した場合の強度特性変化を検討した。晒クラフトパルプに N-クロル化バクテリアセルロース繊維を 1% 加えることにより乾燥引張強度は 30% 向上した。また混抄率を上げることにより湿潤引張強度も向上した。これらの強度向上は反応性を有する N-クロル化バクテリアセルロースがクラフトパルプ繊維間の結合に寄与し、紙力増強剤ポリマーの役割を担ったと考えられる。

以上から、バクテリアセルロースを N-クロル化あるいはアミノエチル化することにより耐水性並びにカチオン性を付与することができた。特に N-クロル化においてはバクテリアセルロース繊維の分散状態を向上させることにより地合いが向上し極めて薄いシートの製造が可能となり、極薄機能性膜が製造できた。

したがって本研究で調製した N-クロル化バクテリアセルロース並びにアミノエチル化バクテリアセルロースは、今後耐水機能性膜あるいは耐水性複合材としての利用が大いに期待できる。

審 査 結 果 の 要 旨

本論文は微生物が生産するバクテリアセルロースに着目し、その機能化と極薄シートの製造を試みたものである。

セルロースは自然界で最も豊富に存在する有機高分子であり、再生産可能なバイオマス資源であるが、木質バイオマスのようにリグニンやヘミセルロースと共存している場合が多い。一方、バクテリアセルロースは非常に純粋なセルロースであり、重合度や結晶化度も高い特徴を有している。またナノレベルの繊維幅をもつ極細繊維でありことから木質等の植物繊維とは異なった種々の特性を有する。

本研究ではまずバクテリアセルロースの N-クロル化誘導体を調製するとともに、その優れた強度特性を利用して極薄シートの作製を検討した。N-クロル化バクテリアセルロースはアクリロニトリルをマイケル付加するシアノエチル化、過酸化水素添加によるカルバモイルエチル化、次亜塩素酸ナトリウム添加による N-クロル化の 3

段階で調製された。得られた厚さ 10 μm シートは未反応のバクテリアセルロースの約 1.7 倍の乾燥引張強度と約 3.6 倍の湿潤引張強度を有していた。またバクテリアセルロースを N-クロル化することにより、厚さ 3 μm の極薄シートの作製に成功した。

N-クロル化バクテリアセルロースシートの引張強度向上は N-クロル化による繊維間結合の強化とシートの地合い向上によるものと考えられた。なお前段のシアノエチル化バクテリアセルロースシートとカルバモイルエチル化バクテリアセルロースシートでは未反応のバクテリアセルロースシートと大きな強度特性の違いは見られなかった。

未反応のバクテリアセルロースシートと N-クロル化バクテリアセルロースシートの寸法安定性を比較するため乾燥湿潤繰り返し試験を行った結果、N-クロル化バクテリアセルロースシートは未反応に比べ約 1/2 の寸法変化率であることが分かった。これも N-クロル基による繊維間結合の強化によるものと推察した。

更なる機能化としてバクテリアセルロースのカチオン化を検討した。カルバモイルエチル化バクテリアセルロースをホフマン分解することによりアミノエチル化バクテリアセルロースが得られた。反応の確認は FTIR 分析と染色法で行った。ホフマン分解反応の適正な水酸化ナトリウム濃度は 1mol/L であった。アミノエチル化バクテリアセルロースシートは N-クロル化シートと同様湿潤引張強度に優れていると同時に速乾性にも優れていた。

次に N-クロル化バクテリアセルロース繊維を広葉樹から得た晒クラフトパルプと混抄した場合の強度特性変化を検討した。晒クラフトパルプに N-クロル化バクテリアセルロース繊維を 1% 加えることにより乾燥引張強度は 30% 向上した。また混抄率を上げることにより湿潤引張強度も向上した。これらの強度向上は反応性を有する N-クロル化バクテリアセルロースがクラフトパルプ繊維間の結合に寄与し、紙力増強剤ポリマーの役割を担ったと考えられる。

以上の結果から、バクテリアセルロースを N-クロル化あるいはアミノエチル化することにより耐水性並びにカチオン性を付与することができ、特に N-クロル化においてはバクテリアセルロース繊維の分散状態を向上させることにより極薄シートの製造が可能となり、機能性膜が製造できた。したがって本研究で調製した N-クロル化バクテリアセルロース並びにアミノエチル化バクテリアセルロースは、今後耐水機能性膜あるいは耐水性複合材としての利用が期待される。

以上について、審査委員全員一致で本論文が岐阜大学大学院連合農学研究科の学位論文として十分価値のあるものと認めた。

[学位論文の基礎となる学術論文]

知久達哉, 鈴木恭治, 鮫島一彦, N-クロル化バクテリアセルロースの調製とその極薄シート化、高分子論文集 印刷中 (2013 年 2 月掲載予定)

知久達哉, 鈴木恭治, 鮫島一彦, N-クロルバクテリアセルロースシートの耐水性評価、日本包装学会誌 印刷中 (2013 年 4 月掲載予定)

知久達哉, 村田 淳, 鈴木恭治, 鮫島一彦, アミノエチル化バクテリアセルロースシートの製造とその強度特性、高分子論文集 印刷中 (2013 年 4 月掲載予定)