

官能基変換反応によるバクテリアセルロース改質について

鎌倉 駿*

抄 録

本報では、セルロースナノファイバー (CNF) の一種であるバクテリアセルロース (BC) の官能基を化学的変換し、その生成物の性質について検討した。水スラリー状となっている BC を N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に溶媒置換し、一晚任意のカルボン酸塩化物と反応させることで BC の 6 位水酸基を変換できることが確認できた。その方法により、BC を *n*-オクタノイル化、クロトノイル化した。クロトノイル化 BC について、走査型電子顕微鏡 (SEM) での観察及び有機溶媒への溶解性を確認するために、テトラヒドロフラン (THF) への溶解性の検討を行った。変換前の BC と比較して、官能基変換を行った BC は、凝集している様子が確認できた。

1 はじめに

セルロースナノファイバー (CNF) は近年、高機能素材として期待されている。CNF の一種として、酢酸菌が生産するバクテリアセルロース (BC) がある。BC は植物由来の CNF に比べ、純度が高く、保水性、生分解性に優れているが、研究や実用化は植物由来の CNF に比べ進んでいない。そこで、BC の官能基を化学的に変換し、新たな用途開発を目的として、検討を行った。

2 方法

2・1 BC の変換方法

BC (フジッコ(株)製) (図 1) を流水で 1 晩洗浄し、既知の方法¹⁾により、溶媒置換、反応、処理を行った。反応物については、それぞれ *n*-オクタノイルクロリド、クロトノイルクロリドを用い、C6 位の水酸基を *n*-オクタノイルエステル、クロトノイルエステルに置換し、*n*-オクタノイル化 BC (試料 1)、クロトノイル化 BC (試料 2) を作製した。

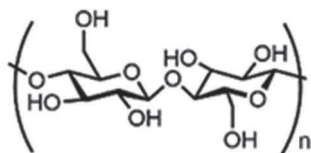


図 1 BC の構造式

2・2 分析・評価方法

(1) 構造解析方法

構造解析については、生成物を定温乾燥器により

60°C、2 日間乾燥させたものを試料とし、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR, アジレント・テクノロジー, Cary 660FTIR/Cary620FTIR) を用いて行った。測定方法については、試料の表面分析を行う ATR (全反射測定) 法、試料を透過してくる赤外光を分析する透過法の両方の分析を行い有意差がないことを確認した。

(2) 評価方法

走査型電子顕微鏡 (SEM, 日本電子 (株), JSM-6010LA) 観察, THF への溶解性の検討を行うためには、乾燥を行う必要があるが、CNF の場合、単純に熱や大気中に放置する方法で乾燥すると乾燥中に凝集が起これ、実際の試料と異なった性状になることがわかっている。そこで、BC, 試料 2 については、凍結させた試料から水分を昇華させて乾燥を行う真空凍結乾燥法で乾燥した。乾燥後、SEM による観察を行った。

3 結果と考察

3・1 構造解析

まず BC から試料 1 への官能基変換反応 (図 2) については、水酸基 OH が *n*-オクタノイル基 OCOC₇H₁₅ へと変化すると考えられた。そのことにより、FT-IR スペクトルは、アルカンの C-H 伸縮振動由来である 2800cm⁻¹ から 3000cm⁻¹, カルボニルの C=O 伸縮振動由来である 1600cm⁻¹ から 1800cm⁻¹ に吸収が現れると予測した。次に、BC から試料 2 への官能基変換反応 (図 3) は、水酸基 OH がクロトノイル基 OCOCHCHCH₃ へと変換され、カルボニル

* 企画総務担当

の C=O 伸縮振動由来である 1600cm^{-1} から 1800cm^{-1} , アルケンの炭素炭素二重結合の伸縮振動由来である 1640cm^{-1} 付近に吸収が現れると考えた. BC, 試料 1, 試料 2 の FT-IR で測定した結果を以下に示した (図 4). BC のスペクトルと試料 1 のスペクトルを比較すると, 試料 1 のスペクトルでは, 2800cm^{-1} から 3000cm^{-1} , 1700cm^{-1} 付近のピークが確認できた. 同様に試料 2 では, 1700cm^{-1} , 1650cm^{-1} 付近のピークが確認できた. 以上のことより, 想定どおりの変換反応が達成できたと考えた.

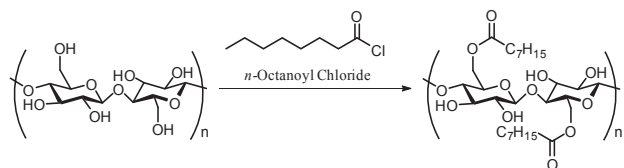


図 2 試料 1 への変換反応

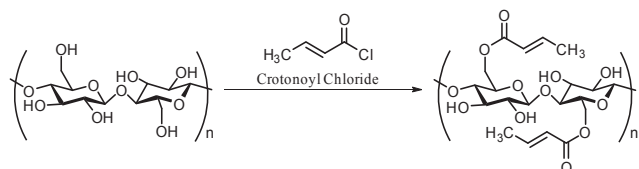


図 3 試料 2 への変換反応

3・2 物性の評価

試料 2 について, それぞれ官能基変換前, 変換後の SEM 画像を示した (図 5, 6). 変換前の BC には, 凝集している部分も一部あったが, 数百~数十 nm 程度の繊維幅で構成されていることがわかった. 試料 2 の SEM 画像については, 変換前の BC から様子が変化しているが, これは分子間の相互作用が, より強くなったため, 繊維同士が凝集し, このような形になっていると考えられる.

4. まとめ

BC の官能基変換の方法, BC 及び反応生成物表面の観察, 有機溶媒への溶解性の検討を行った. カルボン酸塩化物を用い, 水酸基をエステルへと変換することができた. また, クロトノイル化 BC については, 変換前の BC に比べ, 凝集している様子が確認できた.

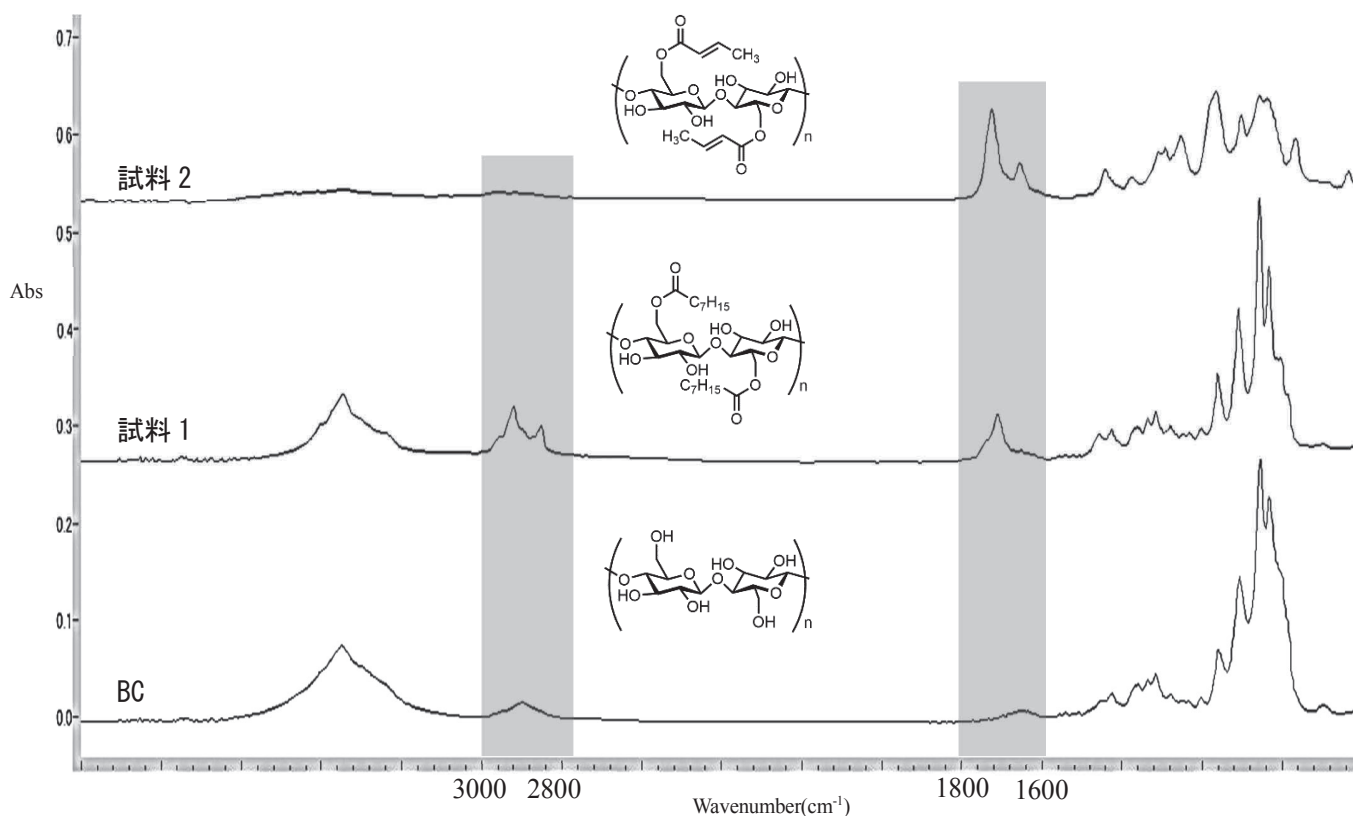


図 4 BC, 試料 1, 試料 2 の FT-IR スペクトル

参考文献

1) Yoshida, Naoki. "Surface chemical modification of cellulose nanofiber (octanoylation)." *Sustainable humanosphere : bulletin of Research Institute for Sustainable Humanosphere Kyoto University*, 2010, vol.6, p.32.

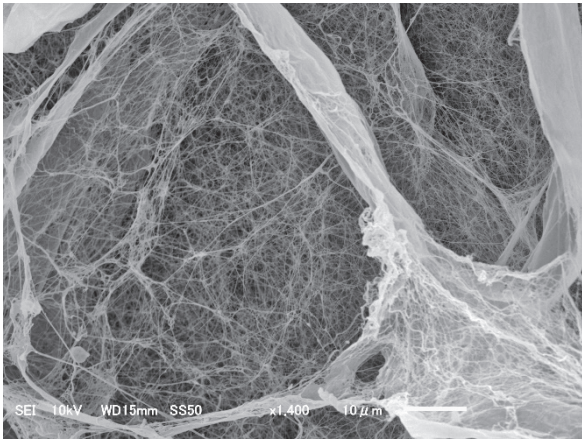


図5 変換前のBCのSEM画像

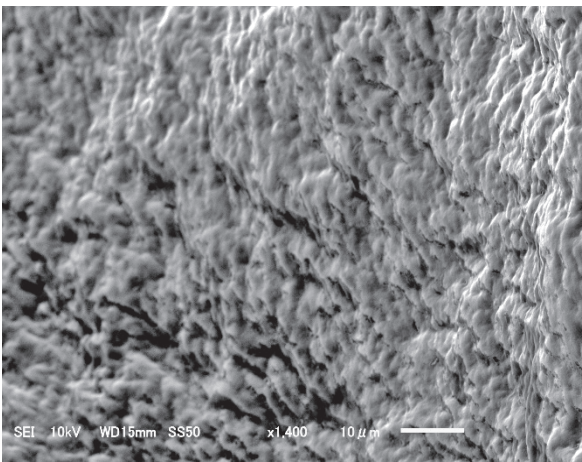


図6 試料2のSEM画像