

## 《様式B》

研究テーマ	「イオン液体法を用いたバイオマス由来抗菌性セルロース繊維の開発」		
研究責任者	所属機関名	三重大学 大学院生物資源学研究科	
	官職又は役職	教授	
	氏名	野中 寛	メールアドレス nonaka@bio.mie-u.ac.jp
共同研究者	所属機関名	フタムラ化学株式会社 大垣工場開発グループ	
	官職又は役職	係長代理	
	氏名	岩田 一平	

### (令和3年度募集) 第34回 助成研究 完了報告書

#### 1. 実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要 (1, 000字程度)

\*産業技術として実用化の可能性や特許出願(予定も含む)の有無についてもご記載ください。

脱炭素社会の実現、プラスチック問題等の回避のため、現在石油から製造している化成品を、植物原料化(バイオマス化)することが急務である。繊維生産においても、合成繊維が86%を占める(2019年)ため、木材、竹、稲わら等の主成分であるセルロースを用いた「セルロース繊維」のシェア拡大が望まれる。本研究では、既存のセルロース繊維製造法であるビスコース法に代わり、環境負荷の低いイオン液体法を採用し、かつ、銀ナノ粒子等を使わずしてバイオマス成分のみで抗菌性を発現するセルロース繊維の開発に取り組んだ。

木材由来のパルプの苛性抽出液を pH=2, 5, 10 に酸性化した際、沈殿として回収される成分( $\beta$ -セルロース)と、沈殿しない成分( $\gamma$ -セルロース)を回収し、各成分の 0.5wt%水分散液を用いて微生物限度値検査を行った。その結果 pH=10 で回収した場合は、両成分とも微生物の増殖抑制効果があり、抗菌性は $\beta$ -セルロース> $\gamma$ -セルロースであることを見出した。二段階硫酸加水分解に基づく糖組成分析により、 $\beta$ -セルロースは、キシランが主成分、副成分がセルロース、 $\gamma$ -セルロースは、グルコマンナンが主成分、副成分がキシランであり、酸性化 pH に応じた違いはみられなかった。これらのデータをもとに、 $\beta$ -セルロースを配合したセルロース繊維の開発を目指し、 $\beta$ -セルロースブレンド率 0~100%の割合で、セルロースと $\beta$ -セルロースをイオン液体に溶解し、湿式紡糸を実施した。得られた再生セルロース繊維の組成分析により、繊維中のキシラン含有量増に成功し、 $\beta$ -セルロースの添加量を変えることで複合量を制御可能であることを示せた。一方、イオン液体に溶解したまま、繊維に複合されない $\beta$ -セルロースの存在も確認された。再生率に関しては、凝固浴温度が低温ほど高く、凝固浴濃度や pH は影響を与えなかった。より強い抗菌性を付与するために、天然由来の抗菌性物質(茶、キトサン)のブレンドも検討した。緑茶粉末については、セルロースとともにイオン液体に溶解・再生させる方法と、凝固浴の水に加えておきセルロース再生の際に複合する方法を開発した。キトサンに関しては前者の方法で、0.43%ブレンドした不織布を試作し、菌液吸収法(黄色ブドウ球菌)にて、抗菌活性値 4.7 の高い抗菌性を示す繊維の創製に成功した。フタムラ化学のイオン液体法(大垣法)は、すでに産業技術として実用化を進められている。天然由来の抗菌成分をごく少量ブレンドするだけで、バイオマス由来抗菌性セルロース繊維に転換できるため、再生しない成分の蓄積さえクリアすれば、社会実装の可能性は十分に高いと考えられる。

## 2. 実施内容および成果の説明（A 4で、5 ページ以内）

**【緒言】**近年、プラスチックによる化石資源の枯渇、海洋へのマイクロプラスチック流出等が問題視されている。衣服や不織布に使用される化学繊維もまた、化石資源から製造されており環境問題を進行させる一因となっている。そのため繊維産業においても、バイオマテリアルを用いた繊維への転換が望まれている。なかでも木材由来セルロースを利用した再生セルロース繊維は、その膨大な資源量より期待が大きい。現在、工業的に広く利用されているセルロースの溶解・再生システムは、水酸化ナトリウムと二硫化炭素を用いるビスコース法である。しかしパルプからビスコースを調製するまでに多くの設備と時間を要し、製造過程で排水、排ガスが発生するため、環境負荷が高いと考えられる。これに対し、フタムラ化学株式会社は、セルロースを容易に溶解でき、かつリサイクル可能な溶媒としてイオン液体：Tetrabutylammonium acetate (TBAA) /Dimethyl sulfoxide (DMSO) 混合溶媒<sup>1)</sup>に注目し、短時間でのセルロース溶解・再生システム「大垣法」の実用化を進めている (Fig. 1)。すでに

本法により生産される環境配慮型不織布「ネイチャーレース®」の上市も決定している<sup>2)</sup>。本助成研究では、大垣法を採用し、かつ、銀ナノ粒子等を使わずしてバイオマス成分のみで抗菌性を発現する再生セルロース繊維を製造することが可能か探索することを目的とした。



Fig. 1 大垣法による再生セルロース不織布の製造 (フタムラ化学ホームページ<sup>2)</sup>より)

### [1] 木材パルプ中の $\beta$ , $\gamma$ -セルロースの回収とその組成や抗菌性調査

以前、木材パルプを大垣法により溶解、再生した再生セルロース繊維が、抗菌性を有することを示唆する結果を得た。そのため、まず木材パルプ中の成分を分画し、各画分の組成や抗菌性を調査した。フタムラ化学株式会社では、木材パルプ (LNDP, 針葉樹広葉樹混合溶解パルプ) を濃アルカリ処理し、不溶解成分である $\alpha$ -セルロースを用いてセロハンを製造している。その際の苛性抽出液中に溶出する成分の有効利用も兼ねて、分画、特性解析を行うこととした。

#### (1) 木材パルプ苛性抽出液に含まれる成分分画・回収

LNDP の苛性抽出液を、硫酸により pH= 2, 5, 10 まで酸性化し、その際析出した成分を $\beta$ -セルロースとして回収した (それぞれ $\beta$ 2,  $\beta$ 5,  $\beta$ 10 とする)。析出せず酸性化した溶液に溶解している成分は、合成吸着剤により吸着を試み、回収できた成分を $\gamma$ -セルロース (それぞれ $\gamma$ 2,  $\gamma$ 5,  $\gamma$ 10 とする) とした。なお合成吸着剤で回収できなかった成分も多かった。

#### (2) $\beta$ , $\gamma$ -セルロースの組成分析

得られた $\beta$ 2, 5, 10 および $\gamma$ 2, 5, 10 について、アメリカ・再生可能エネルギー研究所 (NREL) の提供する組成分析手法<sup>3)</sup>を参考に試料中の糖組成を定量した。なお加水分解時間は試料の分解性に合わせて適宜調整した。

Table 1 に $\beta$ ,  $\gamma$ -セルロースの糖組成を示す。 $\beta$ -セルロースはキシランリッチ、 $\gamma$ -セルロース

はキシランとマンナンが同程度であった。しかしながら合計収率は 80 %程に留まり，加水分解中の過分解が考えられた。木材に含まれるグルコマンナンの糖組成は，グルコース：マンノース=1:3~4 である。β-セルロースの加水分解液中にはマンノースが少なかったため，β-セルロース中のグルカンは低分子セルロースと考えられる。一方，γ-セルロースは，広葉樹キシランや針葉樹グルコマンナンと推測された。なお pH の違いによる組成への影響はほとんど見られなかった。

Table 1 β, γ-セルロースの糖組成

β (pH=2)			β (pH=5)			β (pH=10)		
	(%)	単糖モル比		(%)	単糖モル比		(%)	単糖モル比
Glucan	25.4	4.0	Glucan	20.9	3.3	Glucan	22.4	3.5
Xylan	55.3	10.7	Xylan	57.2	11.2	Xylan	56.2	10.7
Mannan	2.1	0.3	Mannan	1.1	0.2	Mannan	1.9	0.3
Total	82.8		Total	79.2		Total	80.6	

γ (pH=2)			γ (pH=5)			γ (pH=10)		
	(%)	単糖モル比		(%)	単糖モル比		(%)	単糖モル比
Glucan	15.8	2.6	Glucan	14.0	2.3	Glucan	16.4	2.7
Xylan	33.7	6.8	Xylan	34.6	6.9	Xylan	27.6	5.6
Mannan	32.2	5.2	Mannan	34.0	5.6	Mannan	39.1	6.4
Total	81.7		Total	82.7		Total	83.1	

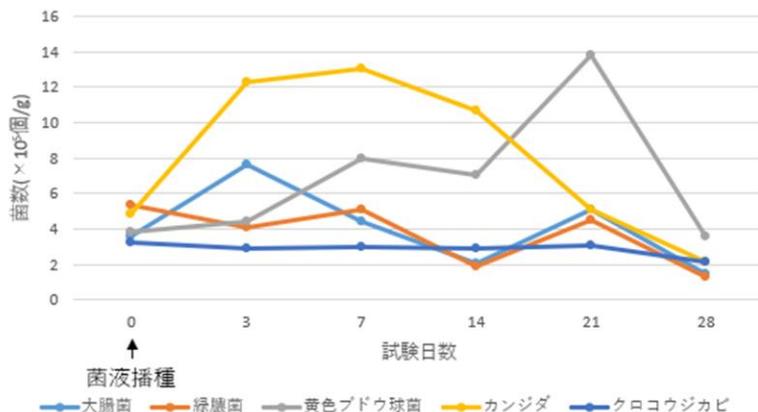
### (3) β, γ-セルロースの抗菌試験

得られた β 2, 5, 10 および γ 2, 5, 10 について，0.5wt%水分散液（ブランクはイオン交換水で実施）を調製し，微生物限度値検査を行った。水分散液作製から約 1 週間後に，サンプル液中の細菌数・真菌数・黄色ブドウ球菌の測定する方法で実施した (Table 2)。β, γ-セルロースともに，高 pH で析出，吸着回収した試料ほど，微生物の増殖が抑制された。Table 1 より成分の違いは少ないと考えられるため，ナトリウム塩の抗菌性が高い傾向があると示唆された。また β-セルロースのほうが，γ-セルロースよりも抗菌効果が高いことが明らかとなった。

Table 2 β, γ-セルロースの抗菌試験（微生物限度値検査）

サンプル	pH	細菌(個/g)	真菌(個/g)	黄色ブドウ球菌
ブランク		630	80	陰性
β	2	1,500	2,900	陰性
	5	150	<10	陰性
	10	<10	<10	陰性
γ	2	4,200	1,400	陰性
	5	1,300	2,000	陰性
	10	230	340	陰性

続いて，最も抗菌性が高い結果がでた β 10 について，保存効力試験を行った。β 10 の 1 wt%分散液を調製し，サンプルに 5 種類の菌液を播種し，経時で菌数を測定する方法で実施し，化粧品用抗菌剤の合否判定基準を満たすか評価した。なお菌液播種前の初期菌数は，細菌  $1.4 \times 10^3$  個/g，真菌 <10 であり，pH= 7.1 である。結果を Fig. 2 に示す。いずれの菌種においても，化粧品用抗菌剤としての合否判定基準には至らなかった。β 10 は，静菌効果は発現するものの，抗菌剤としての効果まではないことが判明した。



合否判定基準（化粧品用抗菌剤）

（細菌）

7日後：接種菌数に比べ3log以上の減少

14日後：接種菌数に比べ3log以上の減少，かつ7日後に比べ増加がないこと

28日後：接種菌数に比べ3log以上の減少，かつ14日後に比べ増加がないこと

（真菌）

14日後：接種菌数から増加がないこと

28日後：接種菌数に比べ1log以上の減少，かつ14日後に比べ増加がないこと

Fig. 2 β10の抗菌試験（保存効力試験）

[2] β-セルロース複合セルロース繊維の調製

前項実験より，β-セルロースは化粧品用抗菌剤としての効力は持たないまでも，酸性化・析出のpHに応じて然るべき抗菌作用を発現することが明らかとなった。そのため大垣法における再生セルロース繊維製造工程において，β-セルロースをブレンドし，成分が複合されるかを検討することとした。さらには，イオン液体溶解後，セルロースを再生させる凝固浴の温度，pH，濃度が，β-セルロース成分の複合に及ぼす影響を調査した（Table 3）。

結晶セルロースであるアビセルに，ブレンド率 0，25，50，75，100%となるようβ-セルロースを添加し，合計試料 7 g に対して TBAA/DMSO 混合溶媒を 93 g 加えた。55℃で溶解処理を行った後に水を加えて攪拌し，凝固浴濃度（「TBAA/DMSO」/Water (g/g)）が 5，10，20%となるよう調製した。凝固浴 pH は 2，7，10，凝固浴温度は 5，25，50℃で行い，各試料における再生固体収率を測定した（Table 3）。アビセルのみのときの再生率は 100%である（No.1）のに対して，β-セルロースのみの場合は，再生率はわずか 12.9%（No.5）だった。β-セルロースは TBAA/DMSO が混入した水中（pH=7）では析出・再生されにくいことを示す。

Fig. 3 にβ-セルロースのブレンド率を横軸に，再生固体収率を縦軸にとったグラフを示す。青点線は，アビセル，β-セルロースがそれぞれ単独で析出した場合の再生収率を示す。これよりも大きい収率であったことから，セルロースとの相互作用によりβ-セルロースが保持，再生されやすくなることが

Table 3 アビセルとβ-セルロース複合繊維の調製

No.	βブレンド率 (%)	凝固浴条件			再生固体収率 (%)
		温度(°C)	濃度 (%)	pH	
1	0	25	5	7	101.4
2	25	25	5	7	88.4
3	50	25	5	7	71.5
4	75	25	5	7	55.9
5	100	25	5	7	12.9
6	50	5	5	7	77.5
7	50	50	5	7	65.0
8	50	25	10	7	71.5
9	50	25	20	7	72.3
10	50	5	5	2	71.7
11	50	5	5	10	71.1

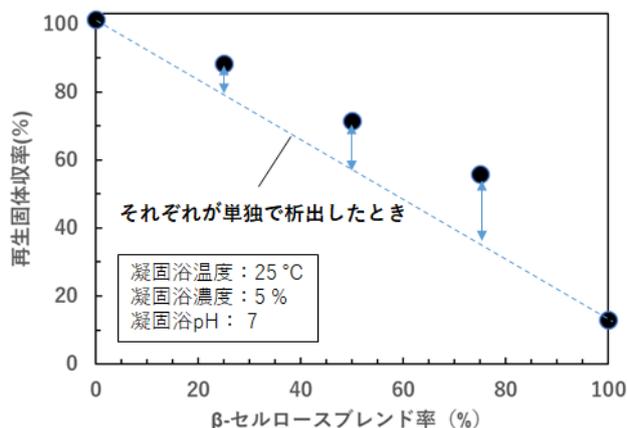


Fig. 3 β-セルロース率と再生収率の関係

推定された。しかしながら、計算により算出されるβ-セルロース再生率は50%程度であり、完全に析出させることは困難で、凝固浴糖濃度が上昇した。

Fig. 4に、β-セルロースブレンド率を50%に固定して、凝固浴温度、濃度、pHを変化させたときの再生固体収率を示す。温度が高いほど再生率が低くなった一方で、凝固浴濃度および凝固浴pHについては再生率への影響は小さいことが明らかになった。ゆえにβ-セルロースをブレンドして、pH=7や10で析出させれば、一定の抗菌効果を有する再生セルロース繊維が得られることが期待される。またpH=2で凝固させても、使用するpHの環境次第で抗菌効果を発現しうる。Fig. 5に各条件で再生したセルロース繊維の糖組成分析の結果を示す。β-セルロースブレンド率の増大とともに、確かにキシラン量の増大が認められた。マスバランスが100%に達しないのは、主にヘミセルロースの過分解に由来するものと思われ、実際のキシラン、グルコマンナン量はこれより多いと推定される。

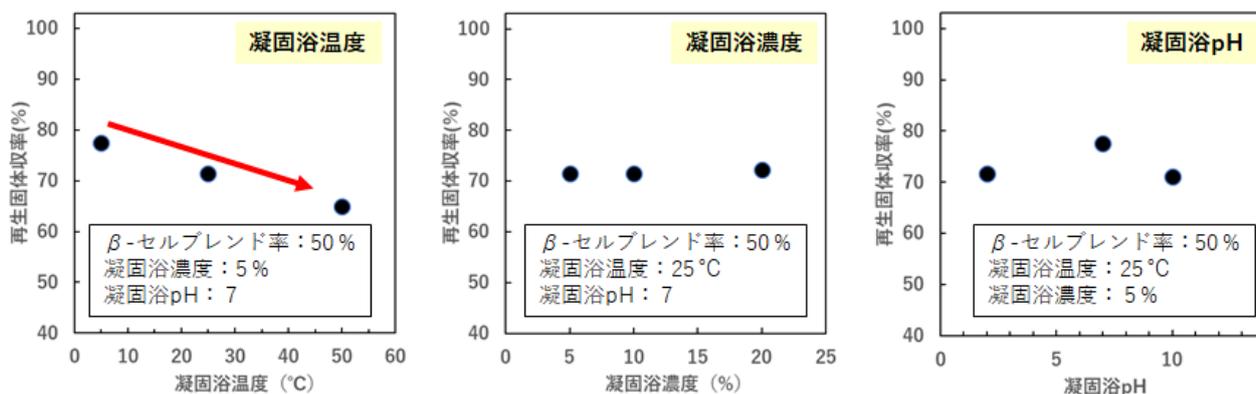


Fig. 4 凝固浴濃度、温度、pHと再生収率の関係（β-セルロースブレンド率は50%）

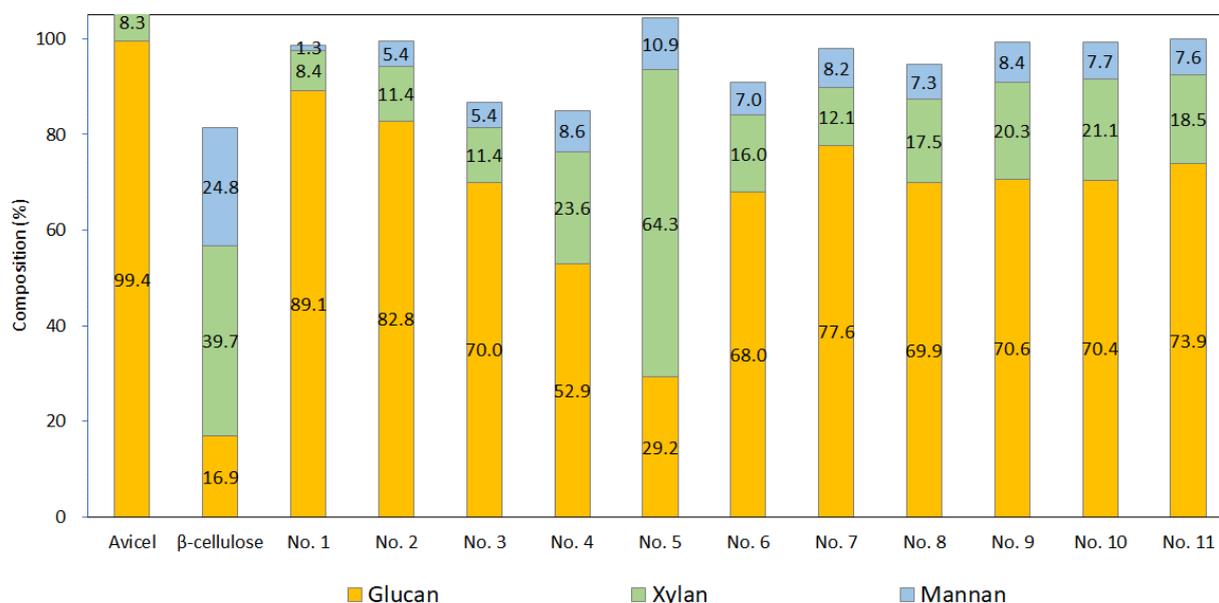


Fig. 5 各条件 (Table 3) で再生したセルロース繊維の糖組成  
 (\*この実験で用いたβ-セルロースの糖組成は、Table 1と異なりグルコマンナンが多かった)

### [3] β-セルロース複合セルロース繊維の調製

より強い抗菌性を付与するために、天然由来の抗菌性物質（茶、キトサン）のブレンドを検討した。

気乾状態の緑色の緑茶粉末(株式会社 大井川茶園)を 0.05~0.1 %, 木材パルプ (LDKP) を 3 %溶解させたイオン液体ドープ (TBAA/DMSO 混合溶液) をキャストして, 脱イオン水に浸漬したところ, 茶色のフィルムを形成した。茶粉をイオン液体に溶解した時点で茶色であり, 茶の成分が分子レベルでセルロースに複合した状態と考えられる。一方で, 木材パルプ (LDKP) を溶かしたイオン液体ドープを, 緑茶粉分散液中に浸漬させたところ, お茶らしい緑色のフィルムが得られた。これは緑茶粉がセルロース再生中に内包された状態と推定している。双方の方法について, 緑茶成分の歩留まりや抗菌性について検討を続ける予定である。キトサンは, カニやエビの甲羅に含まれるキチンを, アルカリ処理により脱アセチル化した多糖類であり, 抗菌性があることが知られている。フタムラ化学にて, キトサンをセルロースに対して 0.43 %ブレンドした不織布 (目付約 80~90 g/m<sup>2</sup>) を試作し, 菌液吸収法 (黄色ブドウ球菌) にて抗菌性試験を行ったところ, 抗菌活性値: 4.7 であった。3.0 以上で強い抗菌効果ありの評価であるため, 抗菌性の付与に成功したといえる。

**【結言】** 木材パルプをアルカリ処理し, 溶出液 (苛性抽出液) に含まれるヘミセルロース成分として  $\beta$ ,  $\gamma$ -セルロースを回収した。前者はキシランと低分子セルロース (ロットによってはグルコマンナンも), 後者はグルコマンナンとキシランを主成分とすることが推定され, 微生物限度値検査によって  $\beta$ -セルロースの方が抗菌性は高いことが明らかとなった。また析出させる pH が高い (アルカリ寄り) ほど, 抗菌性は高い傾向にあった。ただし化粧品用抗菌剤の要求水準は満たさなかった。セルロースに対して,  $\beta$ -セルロースを異なるブレンド率でイオン液体に溶解・再生することにより, キシランの含有率を変化させた再生セルロース繊維を製造できることを明らかにした。これらの繊維は,  $\beta$ -セルロース成分含量の違いにより, 少しずつ抗菌性が異なることが期待される。茶粉とセルロースの複合方法についても目途をつけ, キトサンについては実際にキトサン複合セルロース繊維の紡糸試験を行い, 高い抗菌性を有する繊維が得られた。

### 【参考文献】

- 1) 熊田, 岩田ら, 特開 2015-93876 (P2015-93876A)
- 2) フタムラ化学株式会社, [https://www.futamura.co.jp/products/nonwoven\\_fabric/naturelace.php](https://www.futamura.co.jp/products/nonwoven_fabric/naturelace.php)
- 3) A. Sluiter et al., NREL/TP-510-42618 (2012)

### 【学会発表】

- セルロース学会第 29 回年次大会 (金沢, 2022/7/21-22)  
P091 イオン液体法 (大垣法) によるヘミセルロース配合再生セルロース繊維の開発  
○服部汐里<sup>1</sup>, 野中 寛<sup>1</sup>, 山崎明日香<sup>2</sup>, 岩田一平<sup>2</sup> (三重大院生資<sup>1</sup>, フタムラ化学(株)<sup>2</sup>)
- 第 73 回日本木材学会大会 (福岡, 2023/3/14-16)  
K14-09-1430 イオン液体を用いた  $\beta$ -セルロース複合セルロース繊維の調製  
○服部汐里<sup>1</sup>, 野中 寛<sup>1</sup>, 山崎明日香<sup>2</sup>, 岩田一平<sup>2</sup> (三重大院生資<sup>1</sup>, フタムラ化学(株)<sup>2</sup>)
- 2023 年度日本木材学会中部支部大会 (金沢, 2023/10/12)  
B07 TBAA/DMSO 混合溶媒における含水率がセルロース溶解能に与える影響  
○沖 あかり<sup>1</sup>, 野中 寛<sup>1</sup>, 山崎明日香<sup>2</sup>, 岩田一平<sup>2</sup> (三重大院生資<sup>1</sup>, フタムラ化学(株)<sup>2</sup>)