

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 12 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25450243

研究課題名(和文)新規分子鎖配向セルロースゲルの調製とその構造および機能

研究課題名(英文)Structure and function of molecular oriented cellulose gel

研究代表者

巽 大輔 (Tatsumi, Daisuke)

九州大学・(連合)農学研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60293908

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：セルロースを水酸化ナトリウム水溶液に溶解させ、これにイオン交換樹脂を添加、または電圧を印加したところ、いずれにおいても配向ゲルが得られた。これらのゲルの偏光顕微鏡観察により、セルロース分子鎖がイオン交換樹脂面、またはイオン交換膜面に平行に配向することが示された。小角X線散乱測定では、得られたゲルのネットワーク構造を検討した。サンプル中の相分離の相関長は、配向したエレメントに特徴的な長さともなせ、8～11 nmのオーダーであった。また、配向ゲルには凝集が存在し、そのスケールは20～30 nmであることが示された。以上より、配向ゲルは棒状のエレメントが並んだドメインを有することが示唆された。

研究成果の概要(英文)：We have prepared the optically anisotropic gel by using the method in which cellulose solution was only contacted with ion-exchange resins. We also prepared another optically anisotropic cellulose gel under electric field with ion exchange membrane. The relation between molecular network formation and deionization is discussed. Optically anisotropic cellulose gels were successfully prepared from cellulose in sodium hydroxide aqueous solutions under electric field with ion exchange membrane. The gel was formed on the membrane surface of the anode side, although it was not formed on the cathode side. This result suggested that the deionization from the solution was one of the important factors in the formation of the optical anisotropic gel. In the rheological measurements, the storage modulus of cellulose solutions increased with time of applying electric field to them. It was indicated that deionization and molecular network formation proceed correlatively.

研究分野：高分子材料学

キーワード：セルロース ゲル 配向 光学異方性 小角X線散乱

1. 研究開始当初の背景

近年、環境への影響を配慮してセルロースなど生物系高分子材料の利用に関心が高まっている。申請者は、これまでにセルロースの溶液特性について研究を行ってきた¹⁻³⁾。セルロースは汎用の溶媒には溶解せず、これがセルロースの溶液における研究を制限してきたが、我々はこれを塩化リチウム/ジメチルアセトアミド溶媒に溶解させ、その特性を検討してきた。その結果、セルロースの生物学的由来によってその溶液特性が大きく異なること、またその相異は溶液中における分子の構造(コンフォメーション)とそれに由来する分子間相互作用に起因することも明らかとなった。

以上を踏まえ、最近ではセルロース溶液から新規材料を創製することに挑んでいる。そのひとつが、本申請課題である分子鎖配向ゲルである。ゲルは最も重要な高分子材料の一つで、汎用性が高いため様々な分野で利用されている。今後ゲルの利用をより一層拡大するには、ゲルに新たな機能を付与することが必要であり、その方法の一つに分子の配向がある。分子配向を制御するには、材料へ電場あるいは磁場を印加する方法や材料を延伸する方法が知られている。最近、我々はセルロース溶液をイオン交換樹脂と接触させ脱塩することで光学異方性をもつゲルを調製できることを見出した⁴⁾。

しかし、この方法で得られる光学異方性ゲルは、ゲル化および分子鎖が配向するメカニズムが詳しく分かっていない。そこで、セルロースの溶媒としてより単純な系である水酸化ナトリウム水溶液を用いた。また、イオン交換樹脂を用いた配向ゲル調製に加えて、イオン交換膜を用いた電圧印加による溶媒からのイオン除去によっても、配向ゲル調製を試みた。

2. 研究の目的

イオン交換樹脂による脱塩という、きわめて簡便な方法で分子鎖が配向したゲルが調製されることがわかったが、その生成メカニズムに関してはまだ明らかにはなっていない。そこで本研究では、得られたゲルの構造を偏光顕微鏡観察および小角X線散乱測定によって明らかにし、また、その物性をレオロジー測定によって明らかにしようとするものである。材料が示す機能あるいは物性は、その構造と密接に相関している。したがって、構造および物性を測定することにより、材料の特性が明らかになる。

これによってゲル生成のメカニズムが解明できれば、自在にゲル中の分子鎖配向をコントロールすることができることになる。このことを用いて、分子の配向方向をさまざまに制御したゲルを調製し、上述の測定を行うことによってこのゲルの構造と物性の相関を明らかにし、ひいてはゲルの生成メカニズムを明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、セルロース溶液に対してイオン交換樹脂添加あるいは電場印加を施し、分子鎖配向の程度および方向が異なる種々のゲルを調製し、得られたゲルの構造を偏光顕微鏡観察および小角X線散乱測定によって検討し、さらにその物性をレオロジー測定により検討した。

偏光顕微鏡観察では、試料の配向の様子および複屈折を知ることができる。小角X線散乱測定では、分子鎖の相関長と呼ばれるゲルの網目構造に関係した特性値を求めることができる。またエレメントのサイズに関する値や構造のフラクタル性なども求められる。レオロジー測定では、ゲルの強度の経時変化など、さまざまな物性値を求めることができる。これらを包括的に検討および考察を加えることで、ゲル生成のメカニズムについての知見を得ることを目指した。

まずは、セルロース溶液を調製した。すなわち、市販の微結晶セルロース(MCC)あるいは再生セルロース(cupro)をそれぞれ2 wt%および3 wt%の濃度で水酸化ナトリウム(NaOH)に溶解させた。NaOHへの溶解法は磯貝らの手法⁵⁾を参考にした。得られたセルロース/NaOH水溶液を、イオン交換樹脂を底に敷いた容器に注ぎゲルを調製した。また、同溶液を陽イオン交換膜で中央をしきった内寸H12 x W13 x D50 mmのガラスセルに注ぎ、両端に白金電極を設置した。ZETA-MATER[®]を用いて、0 にて5 Vの電圧を印加し、ゲル化の様子と配向の有無を観察した。

偏光顕微鏡観察では、ゲルを樹脂面に対して垂直方向と水平方向にスライスし、光学異方性の有無と配向方向を検討した。また、ゲル化と異方性の形成を経時的に観察した。

小角X線散乱測定は、九州シンクロトロン光研究センター(SAGA-LS)のBL11で行った。測定条件は、波長0.155 nm、カメラ長は2,605 mmであった。検出にはPILATUS検出器を用いた。得られた2次元像は、fit2dを用いて円環平均し、1次元像を得た。

線形粘弾性測定は、粘弾性測定装置(Rheosol-G2000, (株)UBM)を用いて各セルロース/NaOH水溶液の貯蔵弾性率 G' および損失弾性率 G'' の角周波数依存性について、線形領域内の歪みで測定を行った。なお、測定には30 mmの円錐円板を使用し、測定温度範囲は0~75とした。

4. 研究成果

(1) 溶液特性

セルロース溶液の調製において凍結解凍の回数が少ない試料は、弾性率の周波数依存性に平坦部が見られた(Fig. 1: 図は微結晶セルロース/NaOH溶液)。これは、溶液中に何らかのネットワークが存在することを示している。これらの系では、溶液中のセルロースは分子分散状態ではなく凝集体を形成していて、それらがネットワークを形成してい

ることが推察される。また、凍結回数が多い場合は平坦部が見られなくなるという傾向が得られた。このことから、凍結解凍の回数を増やすほど分子の凝集が解けて分子分散していくものと推察された。

微結晶セルロース/NaOH 溶液の小角 X 線散乱測定の結果を Kratky plots にて示した (Fig. 2)。粘弾性測定の結果同様、凍結回数の増加に伴い分子凝集の状態からランダムコイルの状態に変化することが示唆された。

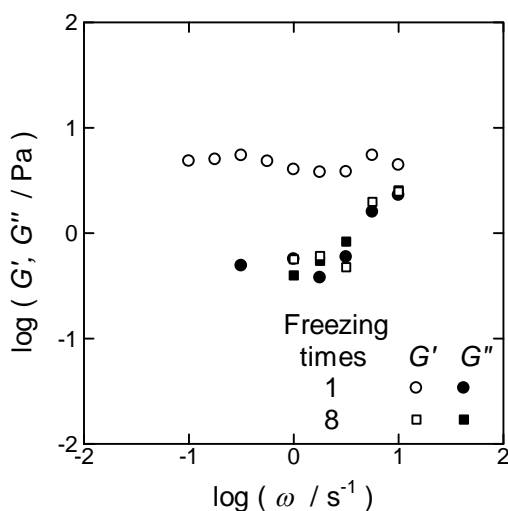


Fig. 1. Frequency dependence of G' and G'' for 3% MCC/NaOH aq.

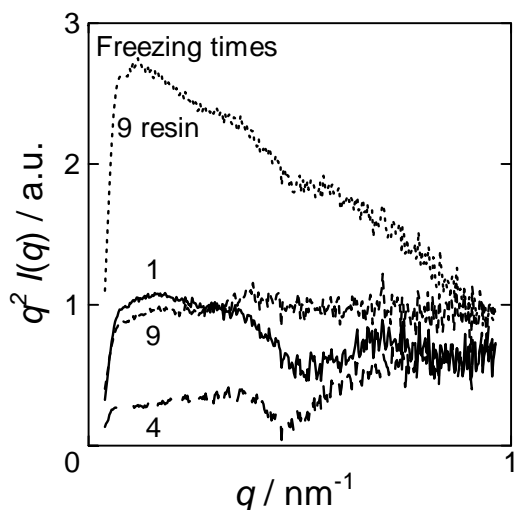


Fig. 2 Kratky plots for 3% MCC/NaOH aq.

(2) ゲル形成過程

室温にて MCC/NaOH 水溶液を用いてゲルを調製した結果、白濁したひびのあるゲルが得られた。なお、濃度 3%、凍結回数 4 回以上の試料では光学異方性が見られた。ゲルのひびは MCC の分子量が小さいためにゲルがもろくなったことに起因すると考えられる。(1)で

は、溶液中に分子凝集が存在していることが示唆されたが、そのこともゲルの白濁とひびに関係していると考えられる。以上のことから、光学異方性ゲル形成には、i) 溶液の分子分散状態が高いこと、ii) 分子量が高いこと、が重要であると示唆された。

そこで、より大きい分子量で溶解性の高い条件を実現させるために、cupro/NaOH を用いて 0 で観察したところ、凍結回数 8 回、3% cupro/NaOH においてイオン交換樹脂との界面に平行に分子鎖が配向していることを示唆する光学異方性が強く現れた。ゲル形成の経時的変化に関しては、MCC は時間経過によってゲルが白濁していくが、cupro/NaOH の場合はその傾向の程度が低かった。また、この溶液はイオン交換樹脂に触れさせると速やかに異方性が現れた。

したがって、ゲル化および異方性の形成に関しては、セルロースの分子量および溶解状態が重要な因子であるものと推定された。

(3) 電圧印加

セルロース/NaOH 水溶液に電場をかけた結果、ゲル化が起こった。電場によるイオン流動によって、分子鎖がネットワークを形成することが示された。3% cupro 溶液を用いて得られたゲルは、偏光顕微鏡下での観察により、イオン流動方向に水平に分子鎖が並ぶことが示唆された。これはイオン交換樹脂添加により得られたゲルの分子鎖配向方向がイオン流動方向に対し垂直であることと異なっている。また、SAXS 測定の結果、電場印加によって得られたゲルでは明瞭な凝集は見られなかった。これもイオン交換樹脂添加により得られたゲルの特徴とは異なっている。すなわち、同じイオン流動をオリジンとしながらも、電場印加とイオン交換樹脂添加とではゲル形成のメカニズムが異なっていることが示唆された。

(4) 電圧印加により調製したゲルの構造と物性

2 および 3 wt % cupro/NaOH aq. に電圧を印加した結果、陽極側のイオン交換膜付近で配向ゲルが形成された。このゲルは、鋭敏色検板下での観察により、分子鎖がイオン交換膜に平行に配向することが示された。また、ナトリウムイオンが増加するイオン交換膜の陰極側では、ゲル化は起こらなかった。このことから、ゲルの架橋にはイオン濃度の減少が重要であることが考えられる。また、MCC/NaOH aq. では、ゲル化は起こらなかった。

SAXS 測定の結果を Kratky plots にて Fig. 3 に示した。電場印加によって得られたゲルではわずかに凝集の存在が認められるのに対し、同溶液でイオン交換樹脂を用いて得られた配向ゲルでは、明瞭な凝集の存在が示された。イオン交換膜では、ナトリウムイオンが除去されるのみであるのに対し、イオン交換樹脂では、樹脂付近でナトリウムイオンの

除去とプロトンの放出が同時に起こるとい
う点が、その差異を引き起こす原因であると
考えられる。

得られた散乱像を、Debye-Bueche の式を用
いてフィッティングすることにより、サンプ
ル中の相分離の相関長を求めた。これは、配
向したエレメントに特徴的な長さともみなせ、
8~11 nm のオーダーであった。また、散乱デ
ータを Kratky plots にて示した結果、配向
ゲルに凝集が存在し、そのスケールは 20~30
nm であることが示された。これは、棒状粒子
の断面 Guinier の式を用いたフィッティング
により得られた断面半径とおよそ一致した。
これらの結果から、配向ゲルは棒状のエレメ
ントが並んだドメインを有することが示唆
された。

線形粘弾性測定では、2 wt % cupro / NaOH
aq. に関して、電圧を印加した時間の増加に
伴い、貯蔵弾性率 G' が増加し、周波数
に対するその傾きは減少した。これにより、電
圧の印加に伴うイオンの除去によって、ネッ
トワークが形成されたことが示された。

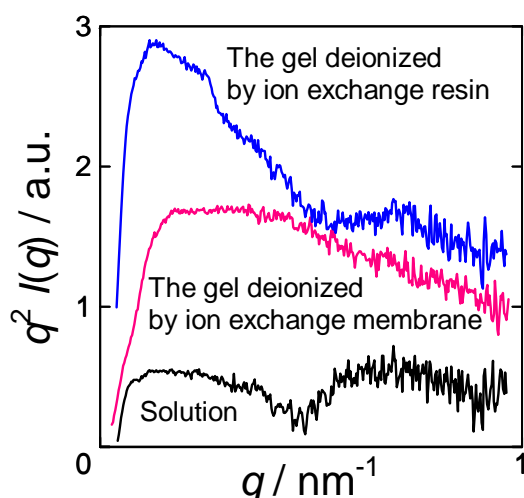


Fig. 3. Kratky plots for 3% cupro / NaOH aq.

<引用文献>

- 1) Matsumoto, T., Tatsumi, D., Tamai, N., Takaki, T., *Cellulose* **8**, 275-282 (2001).
- 2) Tamai, N., Aono, H., Tatsumi, D., Matsumoto, T., *Nihon Reoroji Gakkaishi* **31**, 119-130 (2003).
- 3) Tamai, N., Tatsumi, D., Matsumoto, T., *Biomacromolecules* **5**, 422-432 (2004).
- 4) Ishii, D., Tatsumi, D., Matsumoto, T., Murata, K., Hayashi, H., Yoshitani, H., *Macromol. Biosci.*, **6**, 293-300 (2006).
- 5) A. Isogai and R. H. Atalla, *Cellulose* **5**, 309-319 (1998).

5. 主な発表論文等
(研究代表者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

1. 巽 大輔, マリアージュで生まれるセル
ロース材料の評価, 高分子, 65 巻 3 号,
132-133, 査読なし

〔学会発表〕(計 7 件)

1. Yuka KOGA, Daisuke TATSUMI,
Viscoelastic behavior of optically
anisotropic gel during formation
process from cellulose solution under
electric field, 2015 Pusan-Gyeongnam/
Kyusuh-Seibu Joint Symposium On High
Polymers (17th) and Fibers (15th),
2015.11.13., 釜山 (大韓民国)
2. 巽 大輔, 矢部 雄大, 石丸 梓, 古賀 優
佳, セルロース材料の成形加工における
「接点」を探る, 成形加工シンポジア'15,
2015.11.03., 福岡大学 (福岡)
3. 古賀 優佳, 巽 大輔, 電場による光学異
方性ゲル形成とその過程における粘弾性
挙動, 第 63 回レオロジー討論会,
2015.09.25., 神戸大学 (神戸)
4. 古賀 優佳, 巽 大輔, 電場下におけるセ
ルロース/水酸化ナトリウム水溶液からの
光学異方性ゲルの形成, セルロース学会
第22回年次大会, 2015.07.09., 北海道大
学 (札幌)
5. 古賀 優佳, 巽 大輔, 電場によるセルロ
ース/NaOH 水溶液からの光学異方性ゲル
形成, 第 52 回化学関連支部合同九州大会,
2015.06.27., 北九州国際会議場 (北九州)
6. 古賀 優佳, 巽 大輔, 近藤 哲男, セル
ロース/NaOH 水溶液中のセルロース分子
の分散状態が光学異方性ゲル形成に及ぼ
す影響, 第 62 回レオロジー討論会,
2014.10.17., AOSSA (福井市交流プラザ)
(福井)
7. 古賀 優佳, 巽 大輔, 近藤 哲男, セル
ロース/水酸化ナトリウム水溶液の光学異
方性ゲル形成に及ぼす溶液特性, 第 51 回
化学関連支部合同九州大会, 2014.06.28.,
北九州国際会議場 (北九州)

〔図書〕(計 1 件)

1. 巽 大輔, ゲルの安定化と機能性付与・次
世代への応用開発, (株)技術情報協会, 第 3
章 第 20 節, 2013.

〔その他〕

ホームページ等

<http://ffpsc.agr.kyushu-u.ac.jp/pol/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

巽 大輔 (TATSUMI, Daisuke)

九州大学大学院農学研究院・准教授

研究者番号: 60293908