

令和 2 年 6 月 2 日現在

機関番号：12605

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K19107

研究課題名(和文)水溶性化学修飾セルロースの溶存形態とゲル化機構の研究

研究課題名(英文)Structure and gelation mechanism of water soluble chemically modified celluloses in aqueous solution

研究代表者

四方 俊幸(Shikata, Toshiyuki)

東京農工大学・(連合)農学研究科(研究院)・教授

研究者番号：10178858

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：水に対する溶解性を高めるために水酸基がメチル化或いはヒドロキシプロピル化されたメチルセルロース(MC)やヒドロキシプロピルメチルセルロース(HpMC)等のセルロースエーテル(CE)類の水溶液中での溶存形態の解明は、「CE類分子は水中で屈曲性高分子として振る舞う」と言うこれまでの定説の存在によって妨げてきた。本研究では、CE類の希薄(D2O)水溶液の広-小角中性子散乱実験を行うことで、CE類が水中で棒状形態を有することを結論付けることができる確定的な成果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

セルロースの高度に発達した分子内及び分子間水素結合を、化学修飾で阻害する技術が確立している。特に、水に溶けるように水酸基がメチル化或いはヒドロキシプロピル化されたメチルセルロース(MC)やヒドロキシプロピルメチルセルロース(HPMC)等は、既に大量生産され、色々な実用品に用いられてきた実績があり、今後も水溶性天然高分子素材としての利用が期待される。これらMCやHPMC等のセルロースエーテル(CE)類の水溶液中での溶存形態について真の理解を得ることが本研究で達成された。この成果は、CE類の応用分野をさらに広げることにつながる。

研究成果の概要(英文)：The structure and conformation of cellulose ether (CE) samples, such as methyl cellulose (MC) and hydroxypropyl methyl cellulose (HpMC) ethers, dissolved in aqueous solutions have not been fully understood due to the long-accepted idea that CE samples are dissolved into water in a flexible chain-like conformation. In this study, we carried out small- and wide-angle neutron scattering experiments for some CE samples in dilute aqueous (D2O) solutions and clearly clarified that CE samples possess an extended long, rigid rod-like particle structure in aqueous solution.

研究分野：高分子科学

キーワード：化学修飾セルロース 小角中性子散乱 回転拡散定数 並進拡散定数 棒状高分子

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

申請者は、木質バイオマスの中でも特に豊富な天然資源であるセルロースをこれからの高分子材料の素材として利用することの重要性を強く認識している。特に、水溶性が付加された化学修飾セルロースであるセルロースエーテル(CE)類の応用が重要だと考え、それらの温度に強く依存した水溶性の原因解明に取り組んできた。CE類は冷水に良く溶けるが、化学修飾度合いに依存して40°C程度の温度で溶解しなくなる特徴が以前から知られていた。この現象は、CE類分子の水和数が修飾度合いに依存した温度依存性をもつとして説明できたので、次の研究課題として水和数が修飾度合いに依存する理由を探っている。その研究の中で基本情報としてCE類の水溶液中での溶存形態について調べると、ある化学修飾度合いのヒドロキシプロピルメチルセルロース(HPMC)試料が示す水溶液中での極限粘度 $[\eta]$ が重量平均分子量 M_w の0.8乗($[\eta] \propto M_w^{0.8}$)であると1980年代に報告されていた。その冪数が0.8程度であることから、従来の高分子溶液論に基づきCE類は屈曲性の溶存形態を有すると長年信じられてきたのである。しかし、CE類の水溶液が示す最近の粘弾性特性や小角X線散乱の測定結果は、屈曲性の溶存形態では説明できない事実が幾つも見出されてきた。この状況は、有望な天然高分子素材であるCE類の水溶液中の構造と物性の本質が実験事実に基づいて合理的に理解されることなく、従来の誤った定説のままに放置されていることを意味していたのである。

申請者は、この状況を打開してCE類の水溶液中での構造と物性、さらにゲル化機構の本質を合理的に理解する研究を始めることが、高分子科学者としての急務であると感じたのである。そこで、直ちに状況を改善するため研究を開始することを決心し、効率的にゴールに至るための研究手法を考え始めた。

2. 研究の目的

水に溶けるように水酸基がメチル化或いはヒドロキシプロピル化された化学修飾セルロースであるMCやHpMC等のセルロースエーテル(CE)類は、冷水中で高い水溶性を示しその水溶液は低濃度域から強い粘弾性を呈する。しかし、それらの水溶液は40°C程度の温度域で脱水和を起こして白濁し、化学修飾度合いに依存してゲル化することが知られている。実用面でCE類のさらなる利用を促進するには、水への溶解性の温度依存性を理解することやゲル化の機構を完全に理解しておくことが当然欠かせない。CE類の水溶性についての新たな視点に基づく研究が最近申請者によって展開されつつあるが、水溶液内でのCE類の溶存形態と分子運動、さらにゲル化機構についての解明は進んでいない。CE類の製造法が確立されてから長い時間が経過したため、過去の研究結果に基づく定説に近いものが存在するのである。例えば、全てのCE類分子は水中で屈曲性高分子として振る舞うと長い間信じられてきた。しかし、申請者が動的な光散乱を応用した粘弾性測定法を用いてCE水溶液の粘弾性挙動を検討すると、CE類の中には屈曲性鎖ではなく棒状高分子として振る舞うものが見出された。また、小角X線散乱実験のデータでも、棒状の溶存形態を有することを支持する結果が得られつつある。従って、これまで信じられてきた定説は誤りであったのである。そこで、CE類の水溶液中での溶存形態についての真の理解を得ることを本研究の第一の目的とした。

一方、CE類の昇温に伴うゲル化については、30年ほど前に提案された「臨界ゲル」状態を経由するという考えに従う報告がなされ、それが半ば定説化している。しかし、申請者によるCE類水溶液の粘弾性測定結果には、臨界ゲル挙動を呈した後にゲル化するものがほとんど見出せなかった。従って、臨界ゲル挙動を経由するという報告の多くは、定説を信じた研究者らの妄想であったと結論付けられる。結局、CE類水溶液のゲル化機構の解明は、全くの振り出し状態であり、これを明らかにすることも本研究のもう一つの重要な目的である。

3. 研究の方法

CE類は、国内外の企業において様々な化学修飾度合いで分子量が異なるものが工業的に大量生産されているので、試料の入手は極めて容易である。ただ、入手可能なCE類の分子量分布はかなり広い。試料の分子量分布に依存して敏感に変化する静的及び動的な光散乱や小角X線及び中性子散乱挙動さらに粘弾性挙動の精密な議論が、研究目的を達成するためには必須である。そこで、まず入手した市販品であるEC試料の分子量分別を行う必要がある。用いる手法は、通常のゲル濾過分取法であり、条件に適合するゲル濾過カラムやゲル充填剤を購入する。それぞれのCE試料の分子量分布の指標である、数平均分子量に対する重量平均分子量の比である M_w/M_n が1.2程度に納まるまで分取操作を繰り返す。分取精製された各CE試料を、凍結乾燥して各種測定に用いる。また、比較的狭い粒子サイズ分布を有し、確実に棒状の形態を保ったまま水中に懸濁すると考えられるセルロースナノ結晶試料も対照的な試料としてカナダのInnoTech Alberta社などから入手して精製する。

水溶液内での溶存形態の議論には、光散乱及び小角X線及び中性子散乱測定、さらに粘弾性挙動の分子量依存性を用いる。分子量分別された各CE試料の希薄水溶液が示す静的な光散乱と小角X線及び中性子散乱挙動の散乱角依存性から、溶存形態を決定する。決定される溶存形態は棒状であることが期待されるので、それぞれのCE試料水溶液について動的な光散乱(DLS)測定を幾つかの散乱角で行い、CE試料分子の並進拡散定数と回転拡散定数(D_R)を決定する。

各CE試料が水溶液中で棒状形態を取れば、水溶液の粘弾性はCE分子の回転速度に支配され、希薄な水溶液中では粘弾性緩和時間 τ_w が、 $\tau_w = (2D_R)^{-1}$ と与えられるので、この関係式の成

立を確かめる。希薄な水溶液試料の粘弾性測定は、DLS 測定を用いて行う。この手法は、粒径が分かっているプローブ粒子を試料水溶液に懸濁させ、その粒子からの散乱光ゆらぎを観測することで粒子の平均移動速度（平均自乗変位の時間依存性）を求め、最終的に水溶液試料の弾性率を周波数の関数として決定する。この測定法は、通常のレオメータを用いた力学的測定法とは異なり、測定周波数範囲が $10^{-1} \sim 10^5$ Hz 程度と高周波数側に広く、低い粘弾性も正確に測定できる特徴がある。一方で、濃度が高く CE 分子同士のからみ合いが生じた水溶液試料では、レオメータを用いた粘弾性測定を行う。DLS とレオメータを用いた粘弾性測定結果を総合して、それぞれの化学修飾度合いの CE 試料の水溶液がもつ平均粘弾性緩和時間と弾性率の濃度及び分子量依存性を系統的にまとめる。さらに、ゲル化機構を研究する際には、通常のレオメータを用い昇温に伴う動的粘弾性挙動の変化を精密に測定する。

以上が本研究で用いる実験手法である。高分子物質を対象とした研究手法としては古典的でオーソドックスな手法が多いが、DLS 粘弾性測定法は希薄な水溶液の粘弾性が測定できる新しい手法である。

それぞれの化学修飾度合いをもつ CE 試料において、広範囲の分子量で得られた全ての実験結果に矛盾しない溶存形態の表現法を再検討する必要がある。これまで合成高分子系で成功を収めてきた、溶液中の高分子がもつ局所形態は変わらず分子量増加に伴い排除体積を感じながら連続的に広がるとした従来の考え方は適用できず、分子内や分子間で温度に依存しながら水素結合を生じるセルロースならではの特性を自然に取り込んだものになると予想される。これまでの定説に基づいた結論に誘惑されることなく、確実な実験結果に基づいた大胆な結論を出す必要がある。

4. 研究成果

MC と HpMC 分子の 25°C における稀薄水 (D_2O) 溶液中でのコンフォメーションと構造について、小 - 広角中性子散乱 (S-WANS) 測定の結果に基づいて詳細に再考した。MS 試料は、メチル基による水酸基の置換度が $DS = 1.8$ で、重量平均モル質量は $M_w = 37 \times 10^3$ と $79 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ であった。一方、HpMC 試料のヒドロキシプロピル基による置換数は $SN = 0.25$ 、メチル基による置換度は $DS = 1.9$ 、また平均モル質量は $M_w = 50 \times 10^3$ と $71 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ であった。

濃度で還元された試料分子に由来する中性子散乱強度は、すべての試料において散乱ベクトル q の値が $0.05 - 2.0 \text{ nm}^{-1}$ の範囲で q^{-1} に比例し、干渉性の小さなピークが $q = 7$ と 17 nm^{-1} に観測された。これらの実験結果は、MC と HpMC 分子がそれぞれ 0.8 と 0.9 nm の直径をもち、両試料とも長く剛直な棒状粒子構造を有し、その内部構造に化学修飾度合いに依存せず 0.9 と 0.37 nm の周期的な特性距離が存在することを明確に示した。光散乱の測定結果からは、棒状粒子の長さは分子長のほぼ半分程度であることも明らかになった。これらの構造に関わる全ての情報を総合すると、図 1. に示すような直線状に良く引き伸ばされた分子鎖のコンフォメーションを有し、ヘアピンの様に二つ折りの構造をもつと考えられた。 0.9 nm の特性距離は二つ折りになった分子鎖間の距離、一方で 0.37 nm は引き伸ばされたセルロース分子の繰り返し単位であるセロピオースの分子サイズを反映していると解釈された。さらに、二つ折りヘアピン構造を剛直に保つ原因は、セルロース分子の特徴である多数の水酸基間、或いは水酸基とエーテル基間の水素結合形成であろうと推測された。

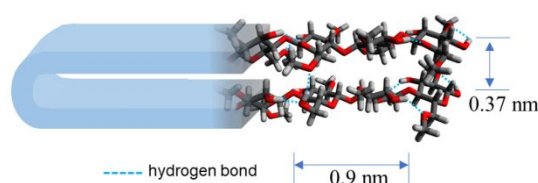


図 1. メチルセルロース MC の水溶液中での二つ折りヘアピン構造とその中に存在する特性距離。

本研究で新たに確定化された CE 類の水溶液中における二つ折りヘアピン構造は、平均モル質量が $10 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ 以下の比較的低い領域での結論であり、それよりも高いモル質量を有する CE 試料の溶存形態の解明は次の研究課題である。モル質量の増加に伴い、二つ折りヘアピン構造を保ったまま長く伸びるのか、或いは三つ折りや四つ折りの構造に変化するのかを今後明らかにする予定である。

CE 類水溶液におけるゲル化挙動は、上で述べた溶液内で形成された棒状形態の CE 分子が昇温に伴う脱水和によって分子間集合体を形成することが原因で生じるものと結論付けられる。昇温に伴う粘弾性挙動をゲル化温度まで観察すると、多くのゲル化過程で成立すると言われている臨界ゲル挙動を呈することは無く、周波数に依存しない一定値の弾性率が昇温に伴い出現し、その値が徐々に増加することが多くの CE 類水溶液において見出された。この結果は、昇温に伴い分子間の集合体が統計的に出現して成長するのではなく、偶然生じた集合体同士が共同的に集合し合っただけでさらに大きく成長する機構に従ってゲル化が生じることを意味している。

化学パルプから硫酸を用いた加水分解によって得られるセルロースナノ結晶(CNC)試料は、長さ 170 nm、幅 7.8 nm のサイズが良くそろったほぼ単分散の棒状ナノ粒子であることを電子顕微鏡観察と希薄な水懸濁液における動的光散乱測定法を用いて明らかにした(図 2. 参照)。次に、その CNC 試料を棒状粒子懸濁液が示すレオロジー研究のモデル物質として用いた。高い粘性率をもつ 60 % のショ糖水溶液を分散媒とし、準濃厚域に属する広範囲な CNC 濃度の懸濁液を調製し、動的粘弾性挙動を幾つかの温度で測定した。得られた粘弾性挙動は、温度 - 時間換算則を満たし分散媒と同じ移動因子を用いて 25°C を基準温度とした滑らかなマスターカーブが得られた。得られたマスターカーブの貯蔵弾性率と損失弾性率の周波数依存性から、ゼロずり粘性率、平均緩和時間、さらに定常状態コンプライアンスの逆数等の基本的な粘弾性パラメータを CNC 粒子濃度の関数として正確に決定できた。

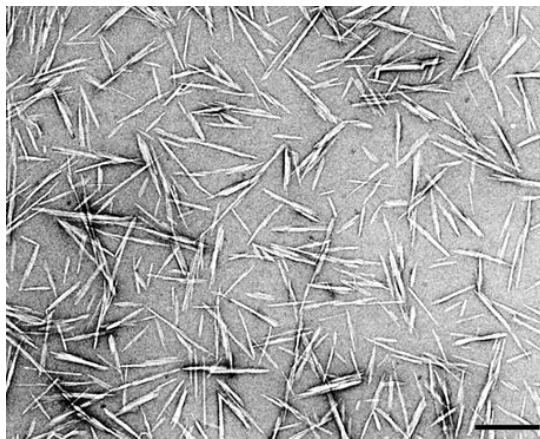


図 2 CNC 試料の透過型電子顕微鏡写真。黒尺は 200 nm。平均長さ 170 nm、平均幅 7.8 nm のサイズが良くそろった紡錘形或いは棒状粒子と考えられる。

一方、同じ 60% ショ糖水溶液を分散媒とした懸濁液中における CNC 粒子の無限希釈状態における並進及び回転拡散定数を動的な光散乱測定法を用いて決定することもできた。希薄域では、回転拡散定数の逆数が粘弾性測定から得られた平均緩和時間に対応することが確かめられ、土井 - Edwards 理論で予言される通りに準濃厚域では平均緩和時間が CNC 濃度の自乗に比例して長くなることが観測され、さらに液晶形成が始まるまでの準濃厚域では定常状態コンプライアンスの逆数が CNC 濃度に比例することも確かめられた。一方で、単分散剛直棒状粒子懸濁液のレオロジー挙動の本質をとらえているとこれまで信じられてきた土井 - Edwards 理論において前提にとされてきた幾つかの仮定に矛盾する測定結果も幾つか見出された。中でも、粘弾性の平均緩和時間分布が CNC 濃度の増加に伴い徐々に広くなることを本研究で初めて明らかにすることができた。これらの発見は、剛直棒状粒子懸濁液のレオロジー理論をより精密化するのに欠かせない成果であると言える。

以上の粘弾性挙動から、本研究に用いた CNC 試料は棒状粒子懸濁液の特性を詳細に研究するための理想的な単分散剛直棒状粒子として振舞うことが明らかになった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Hasegawa Hikaru, Horikawa Yoshiki, Shikata Toshiyuki	4. 巻 53
2. 論文標題 Cellulose Nanocrystals as a Model Substance for Rigid Rod Particle Suspension Rheology	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 2677 ~ 2685
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.9b02641	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Arai Kengo, Horikawa Yoshiki, Shikata Toshiyuki, Iwase Hiroki	4. 巻 10
2. 論文標題 Reconsideration of the conformation of methyl cellulose and hydroxypropyl methyl cellulose ethers in aqueous solution	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 19059 ~ 19066
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0ra03437a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Arai Kengo, Shikata Toshiyuki	4. 巻 21
2. 論文標題 Molecular motions, structure and hydration behaviour of glucose oligomers in aqueous solution	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 25379 ~ 25388
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9cp05214c	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tagawa Ayana, Shikata Toshiyuki	4. 巻 21
2. 論文標題 Anti-parallel dimer and tetramer formation of cyclic and open structure tertiary amides, N-methyl-2-pyrrolidone and N,N-dimethylacetamide, in solution of a non-polar solvent, benzene	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 22081 ~ 22091
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9cp02500f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yuichi Satokawa, Toshiyuki Shikata	4. 巻 47
2. 論文標題 Molecular Association and Hydration Behavior of 2-n-Butoxyethanol in Aqueous Solution Nihon Reoroji Gakkaishi in 2019	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nihon Reoroji Gakkaishi	6. 最初と最後の頁 17 ~ 23
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1678/rheology.47.17	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kengo Arai, Yoshiki Horikawa, Toshiyuki Shikata	4. 巻 3
2. 論文標題 Transport Properties of Commercial Cellulose Nanocrystals in Aqueous Suspension Prepared from Chemical Pulp via Sulfuric Acid Hydrolysis	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 13944 ~ 13951
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.8b01760	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Urakawa Osamu, Yamane Minoru, Tomie Shota, Inoue Tadashi, Shikata Toshiyuki, Adachi Keiichiro	4. 巻 148
2. 論文標題 Relationship between global and segmental dynamics of poly(butylene oxide) studied by broadband dielectric spectroscopy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 034904, 1 ~ 10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5006364	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 Toshiyuki Shikata, Kengo Arai, Hiroki Iwase,
2. 発表標題 Structure of Chemically Modified Cellulose Ethers in Aqueous Solution
3. 学会等名 Okinawa Colloids 2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 四方俊幸, 新井健悟
2. 発表標題 化学修飾セルロースの水溶液中での構造
3. 学会等名 第67回レオロジー討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 四方俊幸, 長谷川ひかる
2. 発表標題 セルロースナノ結晶の水系懸濁液の粘弾性挙動
3. 学会等名 セルロース学会第26回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 四方俊幸, 新井健悟, 長谷川ひかる
2. 発表標題 セルロースナノクリスタル懸濁液の粘弾性挙動
3. 学会等名 第68回高分子年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 四方俊幸, 新井健悟
2. 発表標題 セルロースナノクリスタルの水懸濁液中でのダイナミックス
3. 学会等名 第66回レオロジー討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 四方俊幸, 新井健悟, 堀川祥生
2. 発表標題 セルロースナノクリスタルの水懸濁液中でのダイナミクス
3. 学会等名 第69回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 四方俊幸
2. 発表標題 セルロースナノクリスタルの水中でのダイナミクス
3. 学会等名 18-1高分子と水・分離に関する研究会（招待講演）
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

東京農工大学 四方研究室 http://web.tuat.ac.jp/~shikata/

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考