

平成 22 年 5 月 31 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007 ～ 2009

課題番号：19550205

研究課題名（和文）天然高分子ナノ構造体の磁場による構造制御

研究課題名（英文）Structure Control of Native Polymer Nano-Assemblies by Magnetic Field

研究代表者

平井 諒子（HIRAI ASAKO）

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：20156623

研究成果の概要（和文）：環境にやさしい天然有機高分子であるセルロースおよび天然無機高分子であるイモゴライトよりナノサイズの構造体を作製し、磁場による構造制御を試みた。セルロースとして、海産動物であるホヤの外皮を精製して得たセルロースとバクテリアが産生するセルロースとを用いた。濃硫酸処理（1）、あるいは塩酸処理後に TEMPO 触媒酸化処理（2）することによりセルロースナノロッドを作製し、液晶挙動を検討した。ナノチューブであるイモゴライトは、精製後の超音波処理により長さを調製した。これらの試料の液晶状態での磁場配向挙動を検討した。

研究成果の概要（英文）：The objective of our research is the development of environment-friendly polymers promising application to a sustainable society. Tunicate cellulose and bacterial cellulose were used as native cellulose materials. Cellulose and imogolite, naturally occurring inorganic polymer, were treated under various conditions to produce nano-sized rods. Structural control of the nano-rods by magnetic field was examined.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2008 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2009 年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：天然高分子、ナノ材料、磁場配向、セルロース、電子顕微鏡、液晶、
固体高分解能 NMR

1. 研究開始当初の背景

持続可能な資源循環型社会をつくることは、21世紀の最重要課題の一つである。それを実現するために、環境および資源問題に対応

できる天然高分子材料の有効利用が望まれる。天然有機高分子であるセルロースは、濃硫酸で処理することによりナノファイバーを作製できることが知られている。カナダの D. G.

Grayらは、硫酸処理したセルロースナノファイバーの作製および液晶構造の研究に関する先駆者で、精力的に研究を進めている。しかし、長軸と短軸の比であるアスペクト比の小さいバルブやコットンフィルターペーパーを用いている。

われわれは、木綿やパルプに比べて、アスペクト比が大きく、微結晶サイズの大きいホヤセルロースとバクテリアが産生するセルロース（以後、バクテリアセルロースと呼ぶ。）を用いる。また、イモゴライトはアルミノシリケートの水酸化物よりなる無機高分子で、外径 2.5nm、内径 1 nm の中空円筒状のいわゆるナノチューブである。本研究は、これら天然高分子を有効利用するための基礎研究であり、社会的意義は大きい。

2. 研究の目的

本研究では、環境にやさしい天然有機高分子であるセルロースと天然無機高分子であるイモゴライトを用いて、ナノサイズの構造体を作製し、磁場により構造を制御し、環境にやさしい新規材料を開発することを目的とする。

ホヤは、岩手県で養殖されている海産動物である。その内臓は酒の肴として食されており、外皮はセルロースからなり、廃物である。バクテリアセルロースは、よく知られているナタデココそのものである。一方、イモゴライトは天然の鉱物であり、北上市で採取できる。

セルロースナノファイバーを作製するために、濃硫酸処理 (1)、あるいは塩酸処理後に TEMPO 触媒酸化処理 (2) する方法を用いる。得られたナノファイバーのキャラクタリゼーションを透過型電子顕微鏡 (TEM)、原子間力顕微鏡 (AFM)、X 線回折、フーリエ変換型赤外分光 (FT-IR)、最近開発された表面高分解能 NMR などにより行う。液晶形成下でのみ磁場配向が可能であることから、その配向メカニズムの解明に先立って、ナノファイバー水懸濁液の相分離挙動を調べる。

イモゴライトは、超音波処理条件を検討することによってナノロッドを作製し、同様の検討を行う。

3. 研究の方法

(1) 濃硫酸処理により作製したバクテリアセルロースナノファイバー

セルロース試料として、フジッコ (株) 提供のバクテリアセルロース (BC) を用いた。BC を 1 wt% NaOH 水溶液で 100 °C、2 時間処理し、除菌後、純水で十分に洗浄し、ホモジ

ナイザーで細分化した。次に、60 wt%硫酸を用い、51 °C で 1 時間あるいは 2 時間、加水分解処理した。遠心分離により硫酸を大量の純水で洗浄・除去し、BC ナノファイバー水懸濁液を作製した。このようにして作製した BC ナノファイバー水懸濁液系の相分離挙動および NaCl の添加効果について検討した。相挙動は、偏光方向が互いに直交する 2 枚の偏光板の間に試料を置いて観察した。液晶相の観察は、偏光顕微鏡により行った。得られたセルロースナノファイバーの長さと幅を TEM により、高さ (厚さ) を AFM により求めた。また、導入された SO₃H 基の量は伝導度滴定により求めた。磁場配向挙動は、0.8 T の水平磁場と 9 T の垂直磁場を用いて調べた。

(2) 濃硫酸処理により作製したホヤセルロースナノファイバー

KOH 水溶液および漂白剤を用いて精製したホヤセルロースを、ホモジナイザーで細かく砕いた後、60 wt%の硫酸で 50°C、数時間、処理した。さらに、純水を用いて遠心分離と透析による精製を行い、セルロースナノファイバーの水懸濁液を得た。ナノファイバーの水懸濁液の液晶形成に及ぼす超音波処理の効果について検討した。

(3) 塩酸処理および TEMPO 触媒酸化処理により得たホヤセルロースナノファイバー

ホヤセルロースを 4 N HCl を用い、種々の温度 (80 °C、100 °C、煮沸) で 4 時間、加水分解した。次に、種々の条件下で TEMPO 触媒酸化を行った。得られたセルロースナノファイバーのキャラクタリゼーションは、TEM、X 線回折、FT-IR、により行った。また、堀井らにより開発された表面固体高分解能 NMR を用いて表面や内部構造を主に解析した。TEMPO 触媒酸化の条件を検討して、COOH 基の導入量を調節し、液晶を形成し始める濃度などの相挙動および液晶構造を調べた。また磁場配向性について調べた。

(4) イモゴライト

イモゴライトは、精製後、超音波処理により長さを数十から数百 nm に調整した。イモゴライトの酢酸水溶液 (pH=3) は、ある濃度以上でキラルネマチック相を形成する。キラルネマチック相を形成した試料の磁場配向挙動を調べた。

4. 研究成果

(1) 濃硫酸処理により作製したバクテリアセルロースナノファイバー

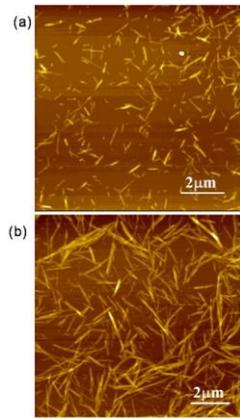


図 1. 全セルロース濃度が 2.0 wt%の BC 懸濁液の上層(a)および下層(b)における BC ナノファイバーの AFM 像。

Table 1.
Properties of the suspensions of BC nanocrystals prepared by sulfuric acid hydrolysis at 51 °C for 1h.

	upper layer	lower layer
average length, L (nm)	800	1670
standard deviation in L , (nm)	250	460
average width, W (nm)	40	54
standard deviation in W , (nm)	20	16
average height, H (nm)	8.5	9.8
standard deviation in H , (nm)	2.4	2.6
average of aspect ratio, $L/(W \cdot H)^{1/2}$	44	73
standard deviation in aspect ratio	15	22
surface charge ($\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	15.3	13.9
surface charge density ($\text{e} \cdot \text{nm}^{-2}$)	0.051	0.055

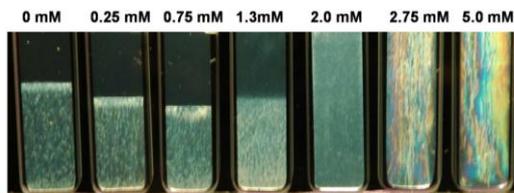


図 2. BC ナノファイバー懸濁液の相挙動に及ぼす添加塩の影響。セルロース濃度は、3.0 wt%に固定。

60 wt%硫酸を用い、51 °Cで 1 時間、加水分解処理して作製した BC ナノファイバー水懸濁液は、0.42 wt%以上の濃度で等方相とキラルネマチック相の 2 相に相分離した。図 1 は、全セルロース濃度が 2.0 wt%の BC 懸濁液の上層(a)および下層(b)における BC ナノファイバーの AFM 像である。上層の等方相中のナノファイバーの長さが、下層のキラルネマチック相に比べて、短い。

全セルロース重量が 2.0 wt%の上層および下層の BC ナノファイバーの長さ、幅、高さの平均値、アスペクト比および表面電荷量、を、表 1 に示す。パルプや木綿とは異なり、アスペクト比が大きいいため、ドメインサイズの大きいキラルネマチック液晶が得られた。

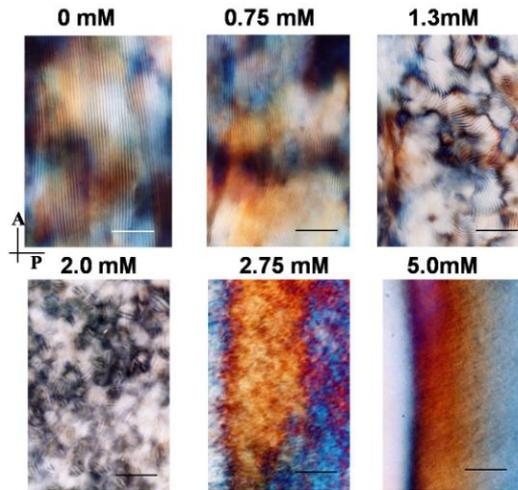


図 3. 0-5 mM の NaCl を添加した場合の BC ナノファイバー懸濁液の液晶相のテクスチャー。スケールバーは 0.1mm。0 mM の写真の左下に示した A と P とはそれぞれ検光子と偏光子の偏光方向を示す。(図 4 も同様)。

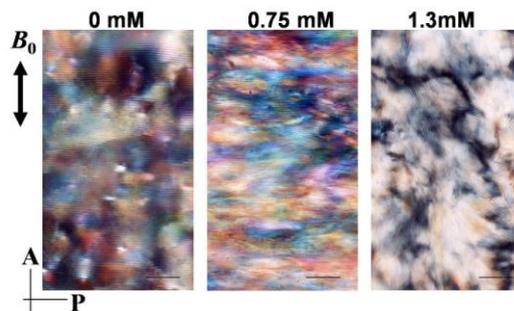


図 4. ナノファイバー懸濁液の磁場配向に及ぼす添加塩の影響。矢印は磁場の方向を示す。

セルロース濃度を 3.0 wt%と固定して、系に 0-5 mM の NaCl を添加した場合の相分離挙動を調べた。図 2 に示すように、キラルネマチック相の体積分率は、添加塩濃度の増加と共に減少し、1.0 mM 付近で極小となり、その後は逆に、1.5 mM まで増加した。しかし、2 mM 以上では相分離せず、全体が液晶状態となり、濃度の増加に伴いクロスニコル下では、呈色の度合いが増加した。

図 3 の偏光顕微鏡写真に示すように、キラルネマチック相のピッチは、塩濃度の増加と共に減少し、1.0 mM 付近で極小となり、その後は、1.5 mM まで増加した。キラルネマチック相のドメインサイズは、添加塩濃度の増加とともに 1.5 mM まで減少した。これまで、硫酸処理したコットンセルロースマイクロファイブリンの水懸濁液系において、キラルネマチック相の体積分率が添加塩濃度の増加(0-2.4 mM)と共に、減少することが報告されている。また、同様に処理したコットンセルロースマイクロファイブリン水懸濁液に NaCl を

添加した系（添加 NaCl 濃度：0, 0.1, 1.0, 10 mM）の超小角 X 線散乱研究では、1.0 mM までは散乱強度プロファイルにピークがあり、その位置は変わらないが、その強度が減少することが、また、10 mM ではピークが消失することが報告されている。本研究において、塩添加により体積分率が極小値を持つことと、2 mM 以上で相分離せず、全体が液晶状態を示すことが、初めて見出された。

試料に、9 T で 20 °C で 24 時間、垂直磁場を印加した。図 4 に示すように、塩が存在しない場合は、規則正しくフィンガープリントが配列し、ヘリックス軸が磁場の方向に対して平行に並んでいる。0.75 mM の塩存在下では、ヘリックス軸は、磁場の方向にほぼ平行に並んでいる。しかし 1.0 mM 以上の場合は、ヘリックス軸は磁場の方向に並ばず、無配向のままであった（1.3 mM の場合を図 4 に示す）。塩の添加により、ドメインサイズが減少し、ヘリックス軸が磁場の方向に平行に並ぶのが妨げられるものと考えられる。

これらの結果は、235th ACS National Meeting（2008 年 4 月 8 日, New Orleans, USA.）の招待講演で発表し、一部は *Langmuir*（Vol. 25, 2009, pp. 497–502）に論文として掲載された。

(2) 濃硫酸処理により作製したホヤセルロースナノファイバー

①セルロースナノファイバー水懸濁液の液晶形成に及ぼす超音波処理の効果について検討した。超音波処理時間が長くなるにつれてナノファイバーは短くなり、長さの分布が狭くなった。その結果、超音波処理時間が長くなるにつれて液晶相を形成するのに必要なセルロース濃度が増加した。超音波処理時間が 4 分以内の場合は、キラルネマチックのピッチは観察出来なかったが、14 分以上では、明瞭なキラルネマチックのピッチが観察できた。ナノファイバーが短く、かつ長さの分布が狭い場合のみ磁場配向することがわかった。

②セルロースの液晶紡糸は誰にも試みられていない。ホヤセルロースの場合、液晶紡糸によってセルロース I の結晶構造を保持し、高結晶性で高弾性率の繊維が誕生することが期待出来る。本研究では、ホヤセルロースについて液晶紡糸が可能かどうかの予備検討を行った。注射針と注射器を用いて糸状のセルロースを作製することに成功したが、細いファイバーができなかった。また、糸状のものは強度が弱かった。ナノファイバーの長さの分布を狭くすることが必要であることがわかった。

(3) 塩酸処理および TEMPO 触媒酸化処理により得たホヤセルロースナノファイバー

TEMPO 触媒酸化処理では、構造の乱れた成分のみの側鎖 CH_2OH 基が酸化され、結晶成分は影響を受けないとされている。しかし、その構造の乱れた成分がナノファイバー中にもどのように分布しているか明らかになっていない。また、ナノファイバーの長さの制御のための実験条件も検討されていない。本研究では、塩酸加水分解処理と TEMPO 触媒酸化処理とを組み合わせることにより、長さとの制御されたセルロースナノファイバーの作製条件を検討した。80 °C、100 °C、煮沸状態の 3 つの温度条件で 4N 塩酸処理を行い、次いで、それぞれを TEMPO 触媒酸化処理をすることによって得られたナノファイバーの長さとの幅を TEM 観察により求めた。煮沸状態で塩酸処理を行った場合、ナノファイバーの平均の幅が 34 nm、平均長さが 1.9 μm となり、検討した条件の中では、幅および長さの分布が一番狭い事から、以後、塩酸処理を煮沸状態で行った。

ホヤセルロース、塩酸処理ホヤセルロース及び COOH 基導入セルロースナノファイバーの X 線回折測定を行った。いずれの回折強度プロファイルにおいても、ピークの鋭さに変化は見受けられないため、出発物であるホヤセルロースの結晶性を維持したまま、ナノファイバー化していることがわかった。

堀井らが開発した表面高分解能 NMR 法により、表面構造、特に構造の乱れた成分および COOH 基の表面近傍の分布状態を明らかにすることを試みた。構造の乱れた成分は、ナノファイバー表面から約 2 nm 以内のみ存在しており、それより内部には結晶成分のみが存在していることが明らかになった。

COOH 基導入セルロースナノファイバーの水懸濁液の液晶相形成について調べた。0.2 wt% で相分離が始まり、1.4 wt% という非常に低い濃度で完全に液晶相となることが分かった。ホヤセルロースを 60 wt% 硫酸で 50 °C、5 時間、加水分解することによって得られる硫酸処理ナノファイバーの場合は、0.3 wt% から相分離が始まり、完全に液晶相となる濃度は、外挿値ではあるが 4.3 wt% であった。この COOH 基導入セルロースナノファイバーでは、硫酸処理ナノファイバーと比較して、アスペクト比に大きな違いは見られなかったにも関わらず、かなり低い濃度で液晶相が形成された。これは、それぞれのナノファイバー表面に導入された官能基量、すなわち表面電荷量の違いによるものと考えられる。COOH 基導入セルロースナノファイバー水懸濁液は、キラルネマチック相を形成せず、磁場配向性を観測することが出来なかった。更なる実験条件の検討が必要であることがわかった。

(4) イモゴライト

北上市で採取して保存していたイモゴライトを精製し、超音波処理により長さを数十から数百 nm に調整した。3 wt% のイモゴライトの酢酸水溶液 (pH=3) を 25 °C で静置することにより、上層の等方相と中層と下層の液晶相に 3 相分離した。3 相分離した液を入れたセルをそのまま 9T の垂直磁場下に置くと、最下層のキラルネマチック液晶相ではヘリックス軸が磁場の方向に平行に配向することがわかった。

以上、バクテリアセルロース、ホヤセルロース、イモゴライトからナノファイバー (特にナノロッド) を作製し、その懸濁液の相分離挙動を明らかにしてきた。バクテリアセルロースとホヤセルロースから得たナノロッドは、木綿やパルプに比べてアスペクト比が大きく、微結晶サイズが大きく、結晶性が高いため、キラルネマチック液晶相を形成する場合は、ドメインサイズが大きい。特に、ホヤセルロースの場合は、キラルネマチックのピッチが、他のセルロースの十倍は大きい。しかし、化学処理により得られたナノロッドの幅と長さの分布が大きいと、キラルネマチック液晶相を形成する収率が低い。今後、ナノロッドの幅と長さの分布を出来るだけ狭くした試料を、いかに収率よく得るかが課題である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① Asako Hirai, Osamu Inui, Fumitaka Horii, Masaki Tsuji, Phase separation behavior in aqueous suspensions of bacterial cellulose nanocrystals prepared by sulfuric acid treatment, *Langmuir*, Vol.25, 2009, pp.497-502, 査読有。
- ② 平井諒子, 乾 靖, 堀井文敬, 辻 正樹, 濃硫酸処理により得たバクテリアセルロースマイクロファイブールの水懸濁液の液晶形成に関する研究、第 133 回ポパール会記録、2008, pp.8-15、査読無。
- ③ 堀井文敬, 天然セルロースの階層構造とナノファイバーの表面構造、*Cellulose Communication*, Vol.15, pp.2-8、(2008)、査読無。
- ④ 日下雅史, Qing Luo, 蟹江康正, 岩田大樹, 平井諒子, 堀井文敬, 表面高分解能 NMR—種々の高分子材料の表面および表面近傍の構造、第 131 回ポパール会記録、2007, pp.17-24、査読無。
- ⑤ Fumitaka Horii, Disordered Structure of polymer materials as revealed by high-resolution solid-state NMR

spectroscopy, *Proceedings of the International Symposium organized by ICR (ICRIS'07)*, pp.33-36 (2007)、査読無。

- ⑥ Asako Hirai, Masaya Ikuno, Fumitaka Horii, Masaki Tsuji, Formation and structure of liquid crystals in aqueous suspensions of tunicate cellulose microfibrils, *Proceedings of the International Symposium organized by ICR (ICRIS'07)*, pp.147-150 (2007)、査読無。

[学会発表] (計 11 件)

- ① 平井諒子, 野村晃敬, 辻井敬亘, 辻 正樹, 登阪雅聡, 梶 弘典, ホヤセルロースナノファイバー懸濁液の液晶形成と磁場配向, 第 58 回高分子討論会、2009 年 9 月 17 日、熊本。
- ② 金 正植, 後藤 淳, 平井諒子, 辻井敬亘, 福田 猛, セルロースナノファイバーからの表面開始リビングラジカル重合、セルロース学会第 16 回年次大会、2009 年 7 月 2 日、北海道。
- ③ 平井諒子, 岩田大樹, 堀井文敬, 野村晃敬, 辻井敬亘, 辻 正樹, 塩酸処理および TEMPO 触媒酸化処理により得たホヤセルロースナノファイバー水懸濁液の相分離挙動, セルロース学会第 15 回年次大会、2008 年 7 月 10 日、京都。
- ④ Asako Hirai, Inui Osamu, Fumitaka Horii, Shinpei Yamamoto, Masaki Tsuji, Effects of added electrolytes on the phase separation behavior in aqueous suspensions of bacterial cellulose microfibrils and on the magnetic alignment of the chiral nematic phase, 235th ACS National Meeting, 2008 年 4 月 8 日, New Orleans, USA.
- ⑤ Asako Hirai, Osamu Inui, Fumitaka Horii, Masaki Tsuji, Phase separation behavior of aqueous suspensions of bacterial cellulose microfibrils, 2nd International Cellulose Conference, 2007 年 10 月 22 日, 東京。
- ⑥ 平井諒子, 乾 靖, 堀井文敬, 山本真平, 辻 正樹, バクテリアセルロースマイクロファイブール懸濁液の磁場配向に及ぼす添加塩の影響、第 56 回高分子討論会、2007 年 9 月 20 日、名古屋。
- ⑦ 岩田大樹, 日下雅史, 蟹江康正, Qing Luo, 平井諒子, 堀井文敬, 種々の条件下により作製した天然セルロースナノファイバーの表面及び表面近傍の構造、2007 年 9 月 20 日、名古屋。
- ⑧ 堀井文敬, 表面高分解能 NMR—高分子ナノ材料の表面及び表面近傍の構造解析—, 第 56 回高分子討論会、2007 年 9 月 19 日、

名古屋.

- ⑨ 平井諒子、乾 靖、堀井 文敬、辻 正樹、バクテリアセルロースマイクロフィブリル水懸濁液の相分離に及ぼす添加塩効果、セルロース学会第14回年次大会、2007年7月20日、静岡.
- ⑩ 日下雅史、蟹江康正、Qing Luo、岩田大輔、平井諒子、堀井文敬、 ^1H スピントラバースを利用した固体 ^{13}C NMRによるセルロースナノファイバーの表面解析、セルロース学会第14回年次大会、2007年7月19日、静岡.
- ⑪ 岩田大樹、日下雅史、蟹江康正、Qing Luo、平井諒子、堀井文敬、種々の条件下での塩酸処理及びTEMPO触媒酸化処理により得たホヤセルロースナノファイバーの表面及び内部構造、セルロース学会第14回年次大会、2007年7月19日、静岡.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平井 諒子 (HIRAI ASAKO)
京都大学・化学研究所・助教
研究者番号：20156623

(2) 研究分担者

堀井 文敬 (HORII FUMITAKA)
京都大学・化学研究所・教授
研究者番号：70124758
(H20-21：連携研究者)
辻 正樹 (TSUJI MASAKI)
京都大学・化学研究所・准教授
研究者番号：60172003
(H20-21：連携研究者)