

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2014

課題番号：23550180

研究課題名(和文)セルロース誘導体水溶性の物性制御

研究課題名(英文)Physical Property Control of Aqueous Cellulose Derivatives

研究代表者

西田 幸次(Nishida, Koji)

京都大学・化学研究所・准教授

研究者番号：80189290

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：メチルセルロース(MS)は、セルロースの水酸基の一部をメトキシ基に置換することにより、水酸基間の水素結合を弱め、水に可溶化させたものである。MS水溶液は、室温では透明な液体であるが加熱することで相分離を起こす下部臨界完溶型(LCST型)の挙動を示す。適度なメトキシ基の導入によりMSは水に可溶化するが、過度のメトキシ基の導入は疎水性を増大させ可溶化を損なうため、LCST点の制御には限界があった。本研究では、有機塩の添加によりLCST点を大幅に上昇させることに成功した。

また、昇温に伴いLCST点よりも低温側で生じる緩慢な透過光強度の低下の原因を動的光散乱法により解明した。

研究成果の概要(英文)：Methylcellulose(MS) attains the water-solubility by reducing the strong hydrogen-bonding. The reduction of the hydrogen bonding is achieved by partially substituting hydrophobic methoxy group for hydroxy group in cellulose. However, the substitution gives double-bladed property to the aqueous MS, namely, excessive substitution makes again MS insoluble in water. Therefore, the lower critical solution temperature (LCST) of aqueous MS is found in a restricted extent of temperature. In this study, we have successfully modified the extent of LCST by the addition of various organic salts.

We have also found a structure formation of aqueous MS at 20 °C where the solution has so far been assumed homogeneous, i.e., below the lower critical solution temperature (LCST). With increasing the time of aging at 20 °C, the slower relaxation component increased. Consequently, the time of storage at R.T. affects the solution property in the subsequent heating.

研究分野：化学

キーワード：メチルセルロース ヒドロキシプロピルメチルセルロース キトサン 添加塩 LCST UCST 高分子電解質

1. 研究開始当初の背景

セルロースは草木の主成分であることから地球上最も豊富な再生可能な資源と言える。したがって、化石資源由来の各種材料をセルロースやその誘導体で置き換えることができれば環境への負荷を大幅に軽減できることは言うまでもない。例えば、熱で可塑化できるセルロース誘導体[荒西, 西尾, *Cellulose Commun.* **13**, 70 (2006)]は、製造・廃棄の両面で環境への負荷が少なく石油由来のプラスチックの有望な代替材料と言える。環境への波及効果を考えると、合成高分子が発現する様々な物性や現象をセルロース誘導体で再現したり、制御したりする研究は、いわゆる「銅鉄実験」の域を超えて重要であると言えよう。場合によっては新物質を合成すること以上に重要と言っても過言でない。このような視点に立って、合成高分子溶液が示す溶解、相分離、ゲル化等の基礎物性をセルロース誘導体に置き換えて検討すべきである。

セルロース誘導体の一つであるメチルセルロースは、もともと水に不溶であるセルロース中の水酸基の一部をメチル化することにより、強い凝集作用を持つ水酸基間の水素結合を弱め、水に可溶化させたものである。メチルセルロースの水溶液は、60~70℃付近へ加熱することでゲル化を伴った下部臨界完溶型(LCST)の挙動を示すことが大きな特徴である。高温側で白濁やゲル化する高分子としては、卵の白身の主成分であるアルブミンがよく知られているが、これは、タンパク質の変性による不可逆的な変化である。その点、メチルセルロースのLCST型の挙動は可逆性であり強い関心が持たれてきた。

2. 研究の目的

メチルセルロースのLCST型の挙動に関する基礎研究は、1980年代までに盛んに行われ、今日では既に食品、医薬品をはじめ建設資材、工業用途にいたるまで広範囲に利用されている。しかしながら、分子間水素結合切断のための水酸基のメチル化は同時に疎水化も起こすため、メチル基への置換度(DS)や分子量(M_n)などの一次構造を調整することによるメチルセルロース水溶液の相分離やゲル化温度の制御には、限界があった。そのため、実用上の用途もこれにより大きく制約を受けてきた。

これまで、メチルセルロース固有と考えられてきた60~70℃付近と言う比較的高温の相分離やゲル化温度を例えば室温や体温といった「生活温度域」にまで下げることができれば、様々な分野での感温性の機能性材料としての用途が広がるものと考えられる。一方、セメントの増粘目的など、建設資材との混練りを行う際には発熱によりゲル化温度を超えてしまい工程に支障をきたすことが問題点としてあげられるが、逆に転移

温度を90℃付近にまで上げることができれば、この問題も解決できると考えられる。そこで、本研究では、主としてメチルセルロース等の水溶性セルロース誘導体を対象として、相分離とゲル化挙動の制御を目的とした。

3. 研究の方法

透過光強度測定法をもちいて、各種有機塩を添加したメチルセルロース水溶液に対して、メチルセルロースの濃度、添加塩の濃度をパラメーターとして、昇温過程での曇点を決定する。また、有機塩の構造(疎水性、立体障害、塩の親水部・疎水部の正負極性)と相互作用との関係を、また、相互作用と塩析・塩溶効果との相関関係を明らかにする。

また、動的光散乱測定法(DLS)を用いて、ゲル化などの凝集体の形成と曇点との関係を明らかにする。

4. 研究成果

4.1 メチルセルロース水溶液の下部臨界完溶型挙動に及ぼす有機塩の効果(投稿中)

4.1.1 緒言

水に溶解や分散しているタンパク質やコロイドに塩類を添加することで沈殿や凝集を起こす現象は、塩析として知られている。逆に、可溶化が促進する場合は、塩溶と呼ばれる。塩析や塩溶を起こす条件は、溶質、および、添加する塩の種類や濃度はもとより、温度にも依存する。

LCST型の挙動を示すメチルセルロース水溶液の場合、均一な一相状態となる温度域が転移点の低温側に位置するため、塩類の添加により転移温度が低下すれば塩析であり、逆に、上昇すれば塩溶となる。

メチルセルロースの水溶液に対しても塩化ナトリウム(NaCl)やヨウ化ナトリウム(NaI)などの無機塩を添加することで塩析や塩溶効果を示すことが既に報告されている。本研究では、無機塩の代わりに以下の三種類の有機塩を選定し、これらを添加した際のメチルセルロース水溶液のLCST型の挙動に与える効果を調べることとした。

まず始めに、塩類としてはやや馴染みが薄い、スチレンスルホン酸ナトリウム($C_8H_7SO_3Na$, 以下SSNaと略す)を有機塩として選定した。その意図としては、強酸型の解離基を有しながら有機の疎水部を合わせ持つため、メチルセルロース側の疎水部との何らかの相互作用を期待してのことである。次に、SSNaの重合体であるポリスチレンスルホン酸ナトリウム($[-C_8H_7SO_3Na-]_n$, 以下PSSNaと略す)を選定した。PSSNaは、SSNaの重合体であり代表的な合成高分子電解質でもある。これにより、同じ骨格を持つ低分子の有機塩と高分子の有機塩(高分子電解質)との効果を比較することができる。最後にアニオン性高分子電解質とカチオン性高分子電解質との比較を目的として、キトサ

ン塩酸塩を高分子有機塩として選定した。キトサン塩酸塩も高分子電解質であるが、PSSNa が解離によりポリアニオンとなり低分子カチオンである Na^+ を放出するのに対してキトサン塩酸塩はポリカチオンとなり低分子アニオンである Cl^- を放出する点が異なる。

4.1.2 結果と考察

セルロース誘導体の水溶液の昇温過程での透過光強度の低下の仕方は、用いた試料の素性により様々な様相を呈する。昇温過程中的のある狭い温度範囲内で急激に透過光強度が低下するものもあれば、広い温度範囲にわたって緩慢に低下するものもある。その理由としては、 M_w やその分布の違い、 DS やその分布の違いであろうとの議論がなされているが、ゲル化と相分離が競合して起こるため、実験的手法により平衡状態の正確な相図を決めることが本質的に困難な系でもある。困難さの理由はともあれ、「見掛けの」という限定付きではあるが、極力合理的な何らかの基準にしたがってその系の曇点を定義しなければならない（以下、本稿で単に曇点と言えば見掛けの曇点を指すこととする）。運良く狭い温度範囲で急激に透過光強度が低下するような場合は、低下し始めるの温度をもって曇点とすれば良いが、そうでない場合には、「透過光強度が元の何%になった温度をもって曇点とする」等の方法がとられるのが一般的である。本研究で用いた試料の場合、やや特殊な透過光強度の低下の仕方を示したので、以下でそれに見合った曇点の評価法を提案する。

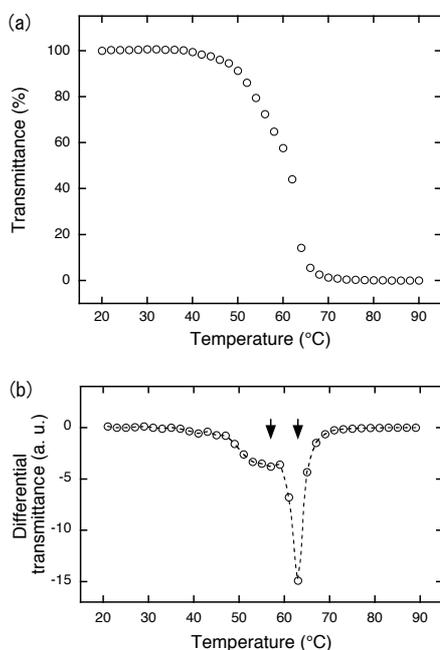


Fig. 1 a: Light transmittance curve as a function of temperature for aqueous methylcellulose (SM-4, 8 wt%).
b: Differential light transmittance curve as a function of temperature for the upper figure.

図 1a は、濃度 8 wt% の試料溶液（塩は無添加）に対する昇温過程での透過光強度の測定例である。40 °C 付近で透過光強度が低下し始めている。残念ながら低下の仕方が緩慢であるゆえ、この付近を曇点とするには上述のような透過光強度何%といったやや人工的な基準を導入する必要がある。一方、63 °C 付近で透過光強度が急激に低下していることが判る。すなわち、緩急二段階で白濁が進行している。

この特徴をより詳細に検討するために、透過光強度曲線を微分したのが図 1b である。図中の下向き矢印で示したように 2 つの極小が存在し、高温側の極小の方がよりシャープで極小値の絶対値も大きい。この特徴は、後の節で述べるメチルセルロースの濃度を変化させた場合や塩を添加した際にも再現されるので、この高温側の極小を与える温度をもって本研究における曇点とすることとする。

図 2 はメチルセルロース水溶液に有機塩の SSNa を添加した際の透過光強度曲線を調べたものである。塩類の濃度は電解質を扱う際の慣例により mol/L (M) を単位として用いた（高分子電解質の場合は、モノマー単位での濃度）。添加塩濃度の増加に伴い曇点が大きく高温側にシフトし、SSNa がメチルセルロース水溶液に対して非常に強い塩溶効果を示すことが判明した。この結果に関する考察は、PSSNa やキトサン塩酸塩を添加した際の結果と合わせて行うこととする。

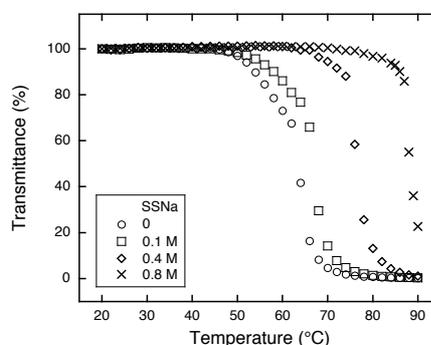


Fig. 2 Light transmittance curves as a function of temperature for aqueous methylcellulose (SM-4, 6 wt%) with various SSNa concentrations.

図 3 はメチルセルロース水溶液に高分子有機塩の PSSNa を添加した際の透過光強度曲線を調べたものである。今度は SSNa を添加した場合とは逆に、塩濃度の増加に伴い曇点が低温側にシフトし、PSSNa がメチルセルロース水溶液に対して一般的な塩析効果を示すことがわかる。

重合体であるか否かにより塩析と塩溶の効果が反転するという大変興味深い現象である。

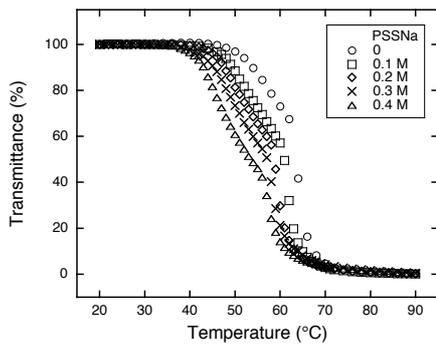


Fig. 3 Light transmittance curves as a function of temperature for aqueous methylcellulose (SM-4, 6 wt%) with various PSSNa concentrations.

図4はメチルセルロース水溶液に高分子有機塩のキトサン塩酸塩を添加した際の透過光強度曲線を調べたものである。透過光強度の低下し始めの挙動がPSSNaを添加した場合に比べて若干緩やかであること以外はPSSNaの場合とほぼ一致している。すなわち、カチオン性高分子電解質であるキトサン塩酸塩とアニオン性高分子電解質であるPSSNaとが共に類似の塩析効果を示したことになる。

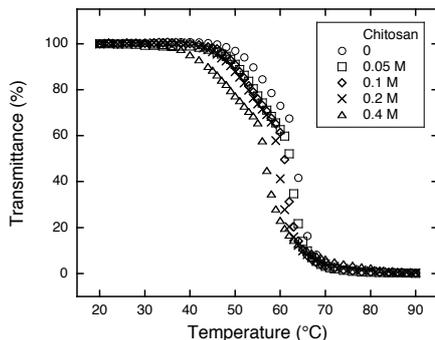


Fig. 4 Light transmittance curves as a function of temperature for aqueous methylcellulose (SM-4, 6 wt%) with various Chitosan concentrations.

図5は透過光強度曲線に微分法を適用して得られた曇点を添加塩濃度に対してプロットしたものである。SSNaを添加した場合は曇点が大きく上昇し、PSSNaやキトサン塩酸塩を添加した場合は曇点が低下する様子が明瞭に読み取れる。図3と図4の挙動が類似していたことから推察されたように、PSSNaとキトサン塩酸塩のプロットがほぼ重なっており、定量的にも同等の塩析効果を示したことになる。いずれの場合も添加塩濃度に対して曇点はおよそ一次関数的な変化を示しているが、高濃度側で変化が鈍化する傾向もみられるため、初期勾配から、添加塩の単位濃度当りの曇点の変化量を見積もることとした。その結果は、図中の三角形の勾配で示すように、PSSNaとキトサン塩酸塩

では $-19\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{M}$ の塩析効果であり、SSNaでは $+33\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{M}$ の塩溶効果であった。

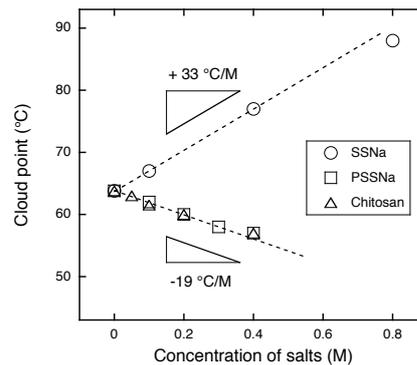


Fig. 5 Cloud point as a function of concentration of added salts.

メチルセルロース水溶液に典型的な無機塩であるNaClおよび、NaIを添加した場合の曇点に対する添加塩濃度依存性を既報の文献[Y. Xu and L. Li, *Polymer*, **46**, 7410 (2005)]の表1に与えられた値を基に初期勾配から抽出すると、それぞれ、 $-34.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{M}$ (NaCl)の塩析効果、および、 $+11\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{M}$ (NaI)の塩溶効果であった。PSSNaやキトサン塩酸塩を添加した際の $-19\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{M}$ という値は、文献から抽出したNaClの $-34.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{M}$ に比べておよそ半分という比較的小さな塩析効果であると言える。一方、SSNaを添加した際の $+33\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{M}$ という値は、典型的な塩溶効果を示す無機塩であるNaIの $+11\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{M}$ に比べて実に3倍もの塩溶効果を示したことになる。

低分子の無機塩による塩析効果は、塩が解離して生じたイオンが水和することで溶媒である水が構造を形成し、たんぱく質などの溶質に対する溶媒としての効力が低下するためと定性的に説明される。塩溶効果は、逆に、水の構造形成を阻害することで生じるとされる。古くは、この考え方はバルク状態での溶媒(水)に対して当てはまると考えられてきたが、溶質と溶媒との界面近傍へのイオンの吸着や枯渇といった局所的な挙動が主要因との見方に移ってきた[P. Alexandridis and J. F. Holzwarth, *Langmuir*, **13**, 6074 (1997)]. 一般に、電子を失ったカチオンの方が電子を得たアニオンに比べてイオン半径が小さい。イオン半径が小さなカチオンは水和され易く、逆に、 I^- 等のイオン半径が大きなアニオンは水和され難く、溶質界面へ吸着する傾向を持つ。イオンが吸着すれば溶質が見掛上電荷を持つことになり溶解し易くなる(塩溶効果)とされる。SSNaは低分子とはいえ、ベンゼン環に結合したビニル基という比較的大きな疎水性部位を有する。しがたって、 SS^- は I^- よりもさらに水和され難く、溶質界面へ吸着する傾向も特に強いアニオンである。その結果、SSNaは、NaIよりも強い塩溶効果をもたらしたものと考えられる。

最後に、強い塩溶効果を持つ添加塩の用途に関してコメントしておく。低置換度のセルロース誘導体が、高機能繊維材料として応用されている。しかしながら、置換度の低過ぎや高過ぎのセルロース誘導体は難水溶性であり工程中の加工性が問題となる。このような場合において、強力な塩溶化剤が効果を発揮するものと期待される。

4.2 キトサン塩酸塩水溶液の溶解挙動における臨界イオン強度 (5. 主な発表論文 雑誌論文①)

4.2.1 緒言

キトサン塩酸塩は、前節 (4.1) ではメチルセルロース水溶液への有機の添加塩の一つとして用いたが、キトサン塩酸塩 (以下、キトサンと略称) 自身もメチルセルロースと同じ糖鎖骨格を有する天然物由来の水溶性高分子でもある。そこで、本節ではキトサンの相分離とゲル化に対する添加塩の効果を検討した。なお、本節の内容は雑誌に公表済みであるので概要を記すにとどめる。

キトサン (ポリ-β1→4-グルコサミン) は、カニやエビの甲殻から得られるキチン (ポリ-β1→4-N-アセチルグルコサミン) を濃アルカリ中で煮沸処理することにより部分的に脱アセチル化がされ得られる。現在では、その安全性や加工の簡易性に注目され、医薬食品分野、化学工業分野などで広く利用されている。キトサンはアミノ基を有するため酸に可溶であり、さらに塩酸で処理することでアンモニウムクロライド化し、高分子電解質となり良好な水溶性を示す。

4.2.2 結果の概要

添加系のキトサン水溶液の溶解挙動を観察したところ、同濃度の試料でも室温付近の温度領域において形成されるキトサンの凝集体は、温度経路によって異なることがわかったが、その後昇温させた時の溶解挙動には影響を及ぼさないことが確認できた。また、キトサンの溶解温度はイオン強度に強く依存し、電解質的な挙動の消える臨界イオン強度が存在することが明らかになった (図 6)。

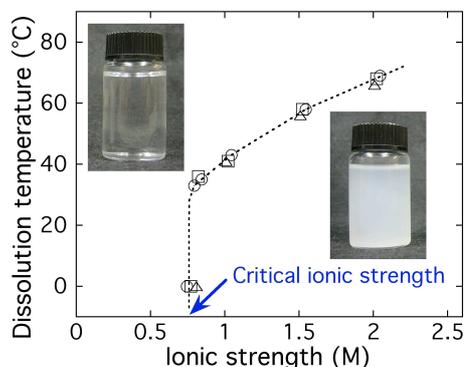


Fig. 6 Dissolution temperature as a function of ionic strength for different chitosan concentrations.

その臨界イオン強度から計算されるデバイの遮蔽長はキトサンのモノマー長を下回っており、その臨界状態を越えるとあらゆる静電相互作用が遮蔽され、水素結合などによるセグメント間引力の効果が有効になると思われる。イオン強度が臨界イオン強度を上回る領域では、水溶性高分子非電解質に類似した状態で水溶液中に存在すると考えられ、その溶解温度挙動には添加塩による塩析効果の影響が見られることがわかった。

4.3 メチルセルロース水溶液の下限臨界相溶温度以下における構造形成 (投稿準備中)

4.3.1 緒言

前々節 (4.1) で述べたようにセルロース誘導体の水溶液の昇温過程での透過光強度の低下の仕方は、用いた試料の素性により様々な様相を呈する。昇温過程のある狭い温度範囲内で急激に透過光強度が低下するものもあれば、広い温度範囲にわたって緩慢に低下するものもある。急激に透過光強度が低下する現象の主要因は、 M_w やその分布の違い、 DS やその分布の違いが存在したとしてもその主たる成分の LCST によるものと考えられる。それでは、LCST よりも低温域で透過光強度が緩慢に低下する原因は何であろうか。そこで、本節では透過光強度の低下として観察できない程度の会合体の形成にも敏感な動的光散乱測定 (DLS) を用いてその原因を調べた。

4.3.2 結果と考察

図 7 は 20 °C のメチルセルロース水溶液に対して行った動的散乱測定 (DLS) の時分割測定により得た相関関数である。

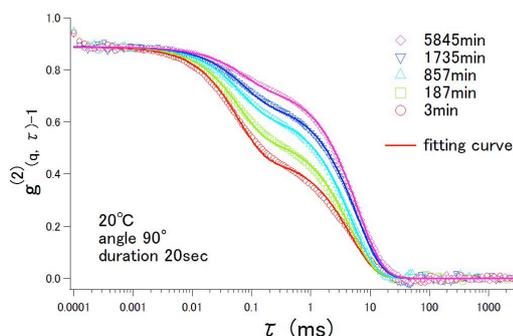


Fig. 7 Time resolved correlation function of aqueous methylcellulose at 20 °C.

二つの緩和過程が観測されたので、以下の二つの緩和時間を持つ式でフィッティングを行った。

$$g^2(q, \tau) - 1 = B \left\{ A \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_{R1}}\right) + (1 - A) \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_{R2}}\right) \right\}$$

ここで、 τ_{R1} , τ_{R2} : 緩和時間、A, B: 定数。
20 °C への昇温後、時間の経過にしたがい遅い緩和成分の割合とその緩和時間が増加した。その間速い緩和成分の緩和時間はほぼ一定であった。さらに、Einstein-Stokes の

関係式より、緩和時間から流体力学的半径を導出すると、速い緩和成分の流体力学的半径 R_{H} は時間にあまり依存せずおよそ 10nm となった。文献[H. Takeshita, K. Saito, M. Miya, K. Takenaka and M. Shiomi, *J. Polym. Sci., B: Polym. Phys.*, **48**, 168 (2010)]を参考にして求めたメチルセルロースの回転半径 R_g がおよそ 7.8nm であることから速い緩和成分は単量体の自己拡散に起因していると考えられる。遅い緩和成分は流体力学的半径に換算すると数百 nm に相当し、メチルセルロースの会合体の自己拡散に起因するものであるとされる。またこの会合体の大きさは時間の経過により増加することが分かった。

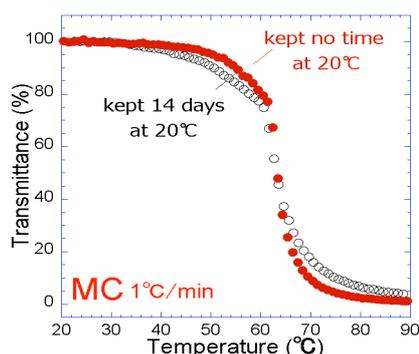


Fig. 8 Transmittance as a function of temperature for aqueous methylcellulose after kept at 20 °C for 14 days and immediately after raising temperature to 20 °C.

図 8 に 20 °C で 14 日間保存後と 20°C へ昇温直後のメチルセルロース水溶液の透過光強度の温度変化を示す。会合体を十分に成長させた前者は曇点が低温側にシフトし、その後の透過光強度の変化の仕方にも後者と明らかな差が見られた。

以上のことからメチルセルロース水溶液において、これまで一相・ゾル領域と考えられてきた 20 °C においても会合体の存在と成長が確認された。また、この会合体の状態がその後の昇温により形成されるゲルの構造に影響を与えるとされる。

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 1 件)

① K. Tanaka, K. Nishida, B. J. Gabrys, M. J. Lawrence, T. Kanaya, *Critical Dissolution Ionic Strength of Aqueous Solution of Chitosan Hydrochloride Salt, Sen' i Gakkaishi (J. Soc. Fiber Sci. Technol., Jpn)* **70**, 225-231 (2014). https://www.jstage.jst.go.jp/article/fiber/70/9/70_225/_pdf

[学会発表] (計 7 件)

① 藤嶋雄大、西田幸次、小川紘樹、井上倫太郎、金谷利治、ヒドロキシプロピルメチルセルロース水溶液のゲル化と相分離に対する置換位置分布の効果、平成 26 年度繊維学会年次大会、2015 年 6 月 10 日、タワーホール船堀 (東京都)

② K. Nishida, Y. Katayama, R. Inoue, T. Kanaya, Structure Formation of Aqueous Cellulose Derivatives below Lower Critical Solution, International Symposium on Fiber Science and Technology 2014, 2014 年 9 月 28 日、東京国際展示場 (東京都)

③ 藤嶋雄大、西田幸次、井上倫太郎、金谷利治、ヒドロキシプロピルメチルセルロース水溶液のゲル化と相分離、高分子学会 第 60 回高分子研究発表会、2014 年 7 月 25 日、兵庫県民会館 (神戸市)

④ 片山豊、西田幸次、井上倫太郎、金谷利治、メチルセルロース水溶液の下限臨界相溶温度以下における構造形成、繊維学会 平成 25 年度繊維学会年次大会、2013 年 6 月 12 日、タワーホール船堀 (東京都)

⑤ 片山豊、西田幸次、井上倫太郎、金谷利治、メチルセルロース水溶液の見かけ上ゾル領域における構造形成、高分子学会 第 57 回高分子夏季大学、2012 年 7 月 18 日、琵琶湖ホテル (大津市)

⑥ 片山豊、西田幸次、井上倫太郎、金谷利治、メチルセルロース水溶液の相分離とゲル化挙動に及ぼす置換基の効果、繊維学会 平成 24 年度繊維学会年次大会、2012 年 6 月 6 日、タワーホール船堀 (東京都)

⑦ 片山豊、矢島大士、森田秀幸、田中健太郎、西田幸次、井上倫太郎、金谷利治、水溶性高分子の相分離の制御、高分子学会 高分子討論会 (特定テーマ依頼講演)、2011 年 9 月 30 日、岡山大学 (岡山市)

[その他]

ホームページ等

<http://rdb.kuicr.kyoto-u.ac.jp/researchers/view/nishida+koji>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西田 幸次 (NISHIDA KOJI)

京都大学・化学研究所・准教授

研究者番号：80189290