

博士論文

論文題目 セルロースゲルの構造形成とその制御

氏名 磯部紀之

目次

第 1 章 序論	3
1.1 セルロース	3
1.2 セルロース溶剤と溶解	5
1.3 再生セルロースとセルロースゲル	6
1.4 セルロースのアルカリによる膨潤と溶解	7
1.5 本研究の主眼	13
1.6 ゲルの定義とセルロースゲルという表記について	13
第 2 章 アルカリ・尿素水溶液由来のセルロースゲルの構造	15
2.1 緒言	15
2.2 水系凝固浴と非水系凝固浴	16
2.2.1 緒言	16
2.2.2 実験	16
2.2.3 結果と考察	19
2.3 アルコール系凝固浴	39
2.3.1 緒言	39
2.3.2 実験	39
2.3.3 結果と考察	40
2.4 結言	46
第 3 章 セルロースゲルの構造形成	48
3.1 緒言	48
3.2 広角 X 線回折測定	49
3.2.1 実験	49
3.2.2 結果と考察	50
3.3 小角 X 線回折測定	56
3.3.1 緒言	56
3.3.2 実験	56
3.3.3 結果と考察	56
3.4 予想されるゲル構造形成機構	59
3.5 結言	60

第 4 章 結論	62
参考文献	65
投稿論文	76
参考論文	76
謝辞	77

第 1 章 序論

1.1 セルロース

セルロースは図 1 に示すような、D-グルコピラノースが β -1,4 グリコシド結合したホモ多糖である。陸上植物の主要な構成要素であるが、シオグサやバロニアなどの藻類、酢酸菌などバクテリアや海洋に生息するホヤ類なども産生し、地球上に最多量存在するバイオマスとして知られている (Kelmm et al. 2005)。生物体内においてセルロースが果たす役割は様々で、植物の場合では細胞壁を形成し、植物体の骨格として機能する。

こういった生物が産出する天然セルロースは、マイクロフィブリルと呼ばれる結晶性構造体として生産される。生産体によって形状やサイズに差異はあるものの、セルロースマイクロフィブリルは長さ 1~数 μm 、幅 3~10 nm の構造体であり、その結晶弾性率は 140~150 GPa にも及ぶ (Sakurada et al 1962; Nishino et al 1995)。このセルロースマイクロフィブリルが有する結晶は Cellulose I と呼ばれ、Cellulose I α と I β の 2 種類の結

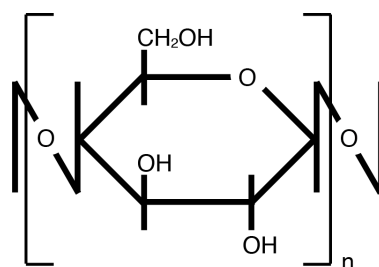


図 1. セルロースの構造式

晶形が存在し (Atalla and VanderHart 1984)、生物種によって異なる存在比で産出される (Wada et al. 1993)。こういった高い力学的物性やその再生産性から、人類は古くからセルロースを材料やエネルギー源として利用してきた。その材料利用は、1) 天然セルロースと 2) 再生セルロースに大別される (図 2)。

天然セルロースとは、セルロースの天然状態、すなわちセルロースがマイクロフィブリルを維持した状態を指す。製材や紡糸などの最低限の処理のみでの利用 (木材や綿、麻など) から、物理的／化学的処理によって抽出したセルロース繊維まで、その利用は多岐にわたる。物理的／化学的処理の代表格であるのが、製紙過程 (パルプ化、叩解、抄紙) を経て得られる紙である。このとき使用されるセルロース繊維のサイズは、長さ 1~5 mm、幅 20~50 μm である。これをさらに細かく解繊し、その構成単位であるセルロースマイクロフィブリルまたはその凝集体を取り出し、利用しようという動きが、1980 年代から現在にかけて急激な展開を見せている。このナノスケールでのセルロースの利用は、「ナノスケールからの材料設計で、マクロスケールでの機能性発現を目指す」という、従来は材料科学分野で用いられてきた発想が、セルロース科学へと適用されたもので、ナノセルロースが有する高い強度、液晶性、高比表面積などを利用した機能性材料の開発が目覚ましい (Eichhorn et al 2010; Siro and Plackett 2010)。ナノセルロースの代表的な調製法は、機械的処理 (Nakagaito and Yano 2004) や酸加水分解 (Marchessault et al. 1959)、酸化 (Isogai et al 2010) であり、フィルム (Fukuzumi et al. 2008; Nogi et al. 2009) やゲル (Saito et al. 2011) といった形状に成形され、材料利用が検討されている。

天然セルロースは、その結晶の高い熱安定性から、プラスチックとは異なり熱分解点以下に融点を持たない。そのため、溶融成形ができず、成形加工性が極めて低い。これを克服するために用いられてきたのが、溶解／再生プロセスである。これは、溶剤を用いて天然セルロースを溶解、それらを再び凝集（再生）させ、フィルムや繊維といった任意の形状に成形するプロセスで、このプロセスを経て得られるものを再生セルロースと呼ぶ。この再生セルロースは、繊維からフィルムまで、様々な形状に成形加工が可能なため、衣類から医療まで、生活全般に渡って使用されている。Schweizer が銅アンモニア水溶液を発見して以来（Schweizer 1857）、多くのセルロース溶剤が発見されている。再生セルロースは、Cellulose II と呼ばれる結晶形を有しており（Langan et al 1999）、この結晶化度は、使用する溶剤や凝固方法に応じて異なる。そのため、新規セルロース溶剤およびその成形物に対する検討が、産業分野からの要請と共に積極的に行われてきた。また、材料としての利用のみならず、セルロース溶液は、Staudinger による高分子の発見で用いられたように、高分子研究の主たる対象とされ（Staudinger 1953）、高分子の溶液理論の構築に大きく寄与してきた。

以下の項では、材料利用としてのセルロース溶剤に焦点を当て、再生セルロースとともに詳細に述べる。

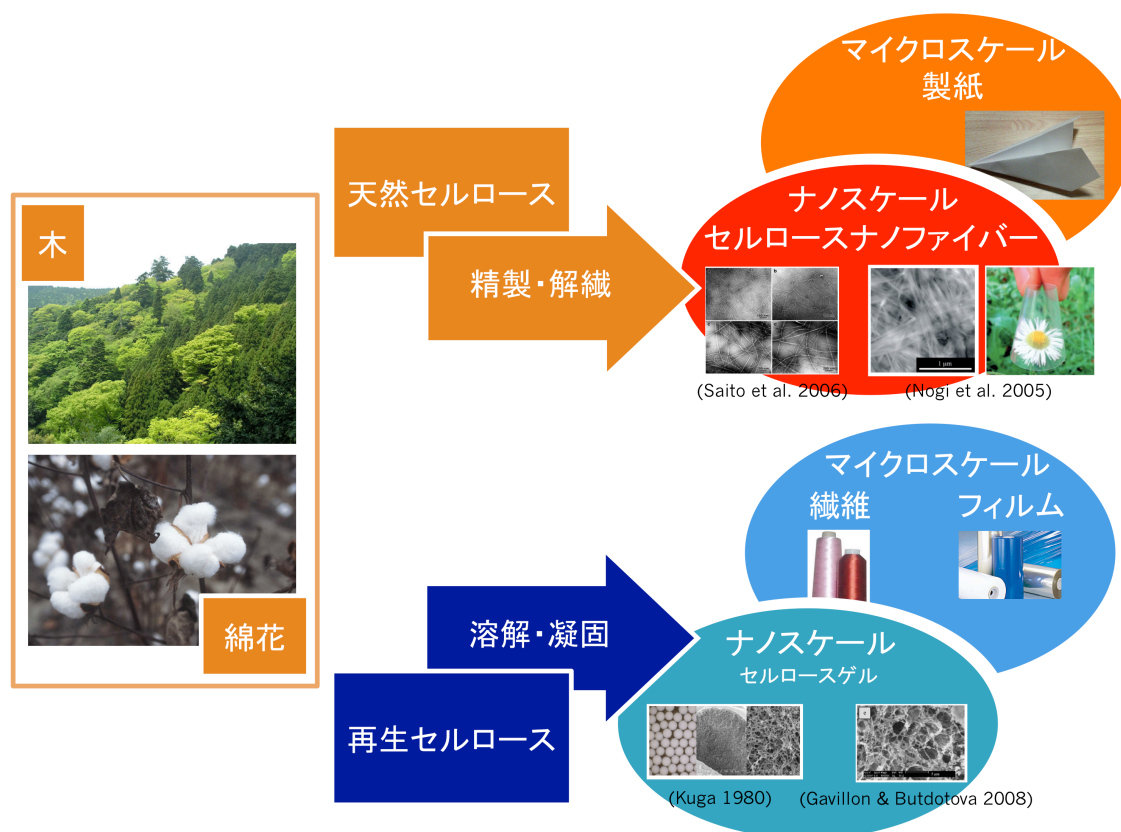


図 2. セルロースの利用

1.2 セルロース溶剤と溶解

1857 年の Schweizer による銅アンモニア水溶液の発見以来、数多くのセルロース溶剤が発見されてきた。代表的な溶剤の一覧を表 1 に示す。水系溶剤、有機溶剤、金属塩水溶液、イオン液体など、セルロース溶剤の種類は多岐に渡る。共通した性質として挙げられるのは、その高い極性であり、これはセルロース結晶内に存在する無数の水素結合を切断するために不可欠であると

考えられている (Dawsey and McCormick 1990; Okajima and Yamane 2001)。

代表的なセルロース溶剤としては、NaOH/CS₂ (Cross et al. 1893)、NMMO/水 (Johnson 1969; Fink et al. 2001)、銅アンモニア水溶液である。これらの溶剤システムでは再生セルロース製造プラントが構築され、産業スケールでの利用が進んでおり、調製されるセルロース繊維はそれぞれレーヨン、テンセル／リヨセル、キュプラと呼ばれ、衣料品の分野で広く用いられている。これらのセルロース溶剤の利用が広く進む一方で、環境負荷の高さがたびたび問題とされてきた。そのため、現在においても新規セルロース溶剤、とりわけ環境負荷の低いものの探求が盛んに行われている。

こういった新規溶剤の探求、また、最終生産物である再生セルロースの生産および物性向上のためには、セルロースの溶解機構を解明することは非常に重要である。そのため、溶解機構に関する数多くの検討が行われてきた (Miyamoto et al. 1995, Hattori et al. 1998 など)。しかし、現在提案されている溶解機構は、セルロース「溶液」に対して行われた X 線回折、NMR、FT-IR 測定などのデータに基づく、あくまでも間接的な予測に過ぎない。

セルロースの溶解機構解明を困難にしている要因は多いが、その最たるものとして、1) 混合系のセルロース溶剤が多い、2) セルロース溶解の考察には熱力学が適用できない、という 2 点が挙げられる。1) は、表 1 から明らかなように、セルロース溶剤には構成要素が単一のものが少ない。そのため、系が複雑にならざるを得ず、セルロースの溶解を支配するパラメータを決定するのが難しい。また、2) は、セルロースの溶解には平衡状態が存在しないことに起因する。通常の溶液では、温度を上下させることで溶解度が上下し、それに応じて溶解→析出→溶解という過程を経るため、正確な平衡状態に基づいた溶解度を求めることができる。しかし、セルロースの場合、i) セルロースを溶解させるためには、まず結晶を膨潤させなければならぬ、ii) 天然セルロースを溶解させても析出するのはセルロース II 型結晶である、iii) 析出した

表1. 主なセルロース溶剤

<u>重金属錯体形成</u>	<u>誘導体化</u>
<ul style="list-style-type: none"> • [Cu(NH₃)₄](OH) • [Cd(en)₃](OH)₂ 	<ul style="list-style-type: none"> • Viscose (NaOH/CS₂)
<u>有機酸塩</u>	<u>有機溶剤</u>
<ul style="list-style-type: none"> • Ca(SCN)₂ (50wt%～) 	<ul style="list-style-type: none"> • DMAc/LiCl (8%LiCl/DMAc) • NMMO (80～95% NMMO aq.)
<u>酸</u>	<u>アルカリ</u>
<ul style="list-style-type: none"> • Cold H₂SO₄ (65wt%～) 	<ul style="list-style-type: none"> • Cold NaOH/LiOH (& Urea)
<u>イオン液体</u>	
<ul style="list-style-type: none"> • Imidazolium chloride 	

セルロースを昇温（低温溶解型の場合は降温）しても、溶解状態に戻らない、などの理由から、平衡状態が存在しない。その結果、溶解度を用いた溶解エンタルピー、ギブズの自由エネルギーなどの算出に至らず、定量的な議論ができない。以上の要因から、セルロース溶解機構に関する研究は、溶液自体の実験データからの定性的な議論に終始している。

これまでの検討では、セルロース間の水素結合を切断することが、セルロース溶解の必要十分条件であるとされてきた（Kamide et al. 1985; Isogai and Atalla 1998 など）。しかし近年、セルロース分子間の疎水性相互作用が、セルロースの溶解性を左右する重要な因子のひとつであるという論調が目立つ（Lindman et al. 2010; Medronho et al. 2012; Glasser et al. 2012）。セルロース分子は、分子鎖方向に対し赤道方向が OH 基に由来する親水性、子午線方向が CH 基に由来する疎水性という、両親媒性を有している（図 3）。そのため、このような疎水的相互作用という観点からのセルロース溶解の検討は極めて自然である。

水素結合にせよ疎水性相互作用にせよ、このような弱い相互作用を実験手段のみで明示するのは極めて困難である。近年、分子動力学の発達が目覚ましく、セルロース分子の溶解状態の予測は、オリゴマー程度の分子量であれば行うことができ、そこから実験データの予測を行うことも可能になっている。よって、今後のセルロース溶解の研究は、散乱法などで得られた実験データを、計算機化学から予測されるデータと比較することで、理論的な裏付けを行うことが主流になっていくと考えられる（Bergenstrahle-Wohlert et al. 2012）。

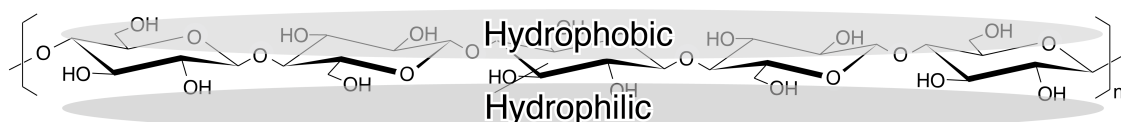


図 3. セルロースの両親媒性

1.3 再生セルロースとセルロースゲル

セルロース溶液に不溶剤を加えることで、セルロースを凝固させることを「再生」と呼び、凝固して得られたセルロースを再生セルロースと呼ぶ。セルロース溶剤の種類（水系／非水系）や凝固浴の種類により、得られる再生セルロースの物性は様々であり、主に紡糸やフィルム化を目指した利用の観点から検討が行われてきた（Takahashi 1968 a and b; Chanzy et al. 1990; Hongo et al. 1996; Yamane et al. 1996 など）。しかし、1) セルロース溶剤自体の構成が多成分系であること、2) セルロースの結晶化や配向、絡み合いなど高分子的振る舞い、3) セルロース分子自体の異方性（両親媒性）、などに阻まれ、凝固過程の完全な理解には至っていない。

セルロース溶剤の種類に応じて、再生されるセルロースの物性は大きく異なる。多くのもの

は、凝固再生の際に大きな収縮を伴い、フィルム状／繊維状の再生セルロースが得られる。しかし、限られたいくつかのセルロース溶剤では、その体積収縮率は 10~20%程度と小さく、水洗後に高度に膨潤したゲル状の再生セルロースを供する。このような溶剤として知られているものに、Ca(SCN)₂水溶液 (Jin et al. 2004)、NMMO/H₂O (Innerlohinger et al. 2006)、アルカリ水溶液 (Gavillon and Budtova 2008)、アルカリ・尿素水溶液 (Cai et al. 2008A)、イオン液体 (Sescousse et al. 2011) や、LiCl/DMAc (Togawa and Kondo 2007)、LiCl/DMSO (Wang et al. 2012) などが挙げられる。

このようなセルロースゲルは、分子同士の絡み合いやセルロース II 型結晶によって形成されるため、物理ゲルとして区分される (1.6 で後述)。物理ゲルを供する多糖類は他にも数多く存在するが、セルロースゲルの特徴は、セルロース分子自体の特性に由来する熱や溶媒に対しての安定性と、比表面積 100 m²/g を超える多孔体構造である。このような特性を活かし、ゲル濾過担体 (Kuga 1980) や金属担持体 (Cai et al. 2009)、吸着担体 (Isobe et al. 2013A) などの応用研究が盛んである (Chang and Zhang 2011)。

ゲルを供するセルロース溶剤のなかで、環境調和性、コストの低さ、溶解力の高さという実用的観点から、最も優れていると考えられるのが本研究で使用するアルカリ・尿素水溶液 (Cai and Zhang 2005) である。以下に、セルロースとアルカリの関係について詳細に述べる。

1.4 セルロースのアルカリによる膨潤と溶解

1844 年に Mercer が、アルカリによるセルロース処理方法を発見して以来、アルカリがセルロースを膨潤させ、構造を改変させることはよく知られている (Heines 1944)。このマーセル化によって天然セルロースは高度に膨潤し、結晶形が Cellulose I から Cellulose II へと変態することが知られている。さらにその過程で温度やアルカリ濃度といった条件に応じて、アルカリはセルロースと錯体を形成する (図 4)。そのようなセルロース／アルカリ錯体として、現在までに Na-cellulose I、IIA、IIB、III、Q という構造が確認されている (Sobue et al. 1939; Okano and Sarko 1984; Nishimura et al. 1991; Nishimura and Sarko 1991)。なかでも、Na-cellulose Q 領域では、セルロースが高度に膨潤し、一部のセルロースが溶解することが報告されている (Sobue et al. 1939)。このアルカリセルロース Q 領域、すなわち 4℃以下、水酸化ナトリウム濃度 9%のアルカリ水溶液 (Porro et al. 2007) は、新規セルロース溶剤の候補として積極的に検討され、溶解に最適なセ

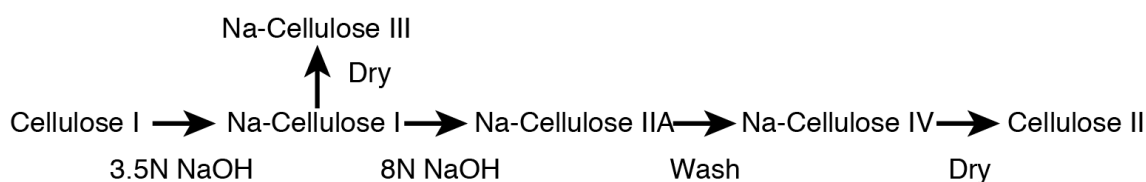


図 4. マーセル化とアルカリセルロース

ルロース試料・溶解条件の模索が、旭化成の研究グループや Isogai らによって行われてきた (Saito 1989; Isogai 1997a; Isogai 1997b; Isogai and Atalla 1995)。しかし、紡糸やフィルム成形に必要なセルロース濃度を獲得するためには、セルロース試料の分子量や結晶化度の低下を目的とした爆砕や湿式ボールミル (Kamide et al. 1984; Yamashiki et al. 1990; Kamide et al. 1992; Isogai and Atalla 1995, 1998) などの前処理が必要であるため、積極的な検討にも関わらず実用化には至らなかった。

アルカリによるマーセル化では、アルカリ投入量を下げ、マーセル化の効率を上げるために、添加物の付与が盛んに研究されてきた (Warwicker et al. 1966; Jeffries and Warwicker 1969; Kunze and Fink 2005)。このような添加物として、エタノール、尿素などがあり、一定の効果が確認されている。同様の添加物付与は、アルカリによるセルロース溶解にも適用され、アルカリ水溶液に尿素もしくはチオ尿素を添加すると、セルロースの溶解度が格段に向上することが、武漢大学のグループによって見出された (Zhou and Zhang 2000)。このアルカリ・尿素水溶液は、爆砕等の前処理なしでも、紡糸に必要な濃度のセルロース溶液を調製することができ、すでにパイロットプラントにおける生産も開始している (Cai et al. 2007B)。

アルカリ単一の水溶液では、アルカリが直接セルロースの水酸基に作用し、セルロースを溶媒和させることが知られている (Schwarzoph 1932; Isogai and Atalla 1998; Kamide et al. 1985)。その一方で、なぜ尿素添加によりアルカリ水溶液のセルロース溶解能が向上するのか、ということに関しては依然として不明な点が多く、複数の研究グループが積極的な検討を行ってきた。発見者である武漢大学のグループは、溶解の際にアルカリと尿素がセルロース分子を包み込み、「包接錯体 ("an inclusion complex")」を形成し、水素結合の再形成を阻害することで、溶媒和したセルロース分子が安定化すると主張した (Cai et al. 2007A; Cai et al. 2008B; Lu et al. 2011; Lue et al. 2011)。しかし、この主張は、透過型電子顕微鏡像、つまり乾燥物の観察結果に基づいたものであり、溶解状態との関連性が一切存在しない。他方、Egal らは、溶液に対して行った示差式走査型熱量計 (DSC) 測定から、尿素はアルカリに対しても、セルロースに対しても、どちらにも相互作用を持たないことを示した (Egal et al. 2008)。また、Wang と Deng は、結晶膨潤速度を熱力学的に解釈することにより、セルロースの溶解時に発生する結晶膨潤エンタルピーを測定することを試みた (Wang and Deng 2009)。尿素の添加により、結晶の膨潤に必要な負のエンタルピーが減少することを見出したが、系の複雑さに阻まれ、すべての実験結果を説明できる解釈を見出すことはできなかった。

筆者らは、セルロースの溶解過程の DSC 測定と X 線回折測定による直接観察を行い (Isobe et al. 2013B)、尿素はセルロースと直接相互作用を持たないが、調製されるセルロース溶液の熱安定性を高めることを見出した (1.4.1 補足に詳説)。これより筆者らは、セルロースの溶解過程において尿素は、セルロース分子の疎水的相互作用をなんらかの形で弱め、一度溶解したセル

ロースの再凝集を妨げているということを提案した。このような尿素の疎水的相互作用は、尿素によるたんぱく質の変性においても提案されており (Tanford 1964; Zangi et al. 2009; Shimizu 2011)、前述したセルロースの疎水性と合わせ、今後も検討が必要な課題である。

このアルカリ・尿素水溶液のさらなる特徴は、再生によって透明なセルロースゲルを与えることにある。このセルロースゲルは、フィブリル径 20~50 nm、孔径 100~200 nm のナノ多孔体構造から成り、他の再生セルロースゲル (比表面積: ~200 m²/g (Innerlohinger et al. 2006; Gavillon and Budtova 2008)) と比べ、300~400 m²/g という高比表面積を有することが知られている (Cai et al. 2008A)。また、ゲルを与える凝固浴は、水と相溶な液体であれば使用可能であり、水、希酸、アルコール、アセトンなど多岐に渡る。このセルロースゲルのナノ多孔体構造を利用した応用研究は盛んで、コンポジットの基材 (Isobe et al. 2011) や金属粒子を担持させた磁性体 (Zhou et al. 2009)、機能性フィルム (Yang et al. 2011) などの開発が行われている。

しかしその一方で、このセルロースゲル自体の基本的な物性に関する検討は極めて少ない。特に、使用する凝固浴と調製されるゲルとの関係を検討したものは皆無である。そこで本研究では、その構造、特に表面物性を始めとした基本的な物性に関する検討を行う。

1.4.1 補足：セルロースのアルカリによる膨潤と溶解 (筆者らによる検討)

アルカリとして水酸化ナトリウムを使用した場合とは異なり、水酸化リチウムを使用した場合、凍結→融解のプロセスにより、攪拌を行わずともアルカリ水溶液中にセルロースを溶解させることができる。これは、アルカリ・尿素水溶液における場合でも同様である。そこで、凍結→融解の過程を X 線回折測定や DSC 測定などで追跡することで、セルロースがアルカリ水溶液およびアルカリ・尿素水溶液に溶解していく様子を直接観察できると考え、両者の比較、検討を行った。

図 5 は、セルロース試料として用いた微結晶セルロース (Whatman CF11) の、アルカリ水溶液およびアルカリ・尿素水溶液への溶解度曲線である。全温度領域でアルカリ・尿素水溶液への溶解度がアルカリ水溶液へのそれよりも高く、尿素がセルロースの溶解度を高めていることがわかる。

図 6 に X 線回折測定の結果を示す。温度の低下に伴い、Cellulose I 型結晶が消失していく様子がわかる。このプロファイルに対してピーク分離を行い、各温度における結晶化度を求めた結果が図 7 である。アルカリ水溶液に比べ、アルカリ・尿素水溶液のほうが結晶領域の減少 (膨潤) が高い温度から始まっているのがわかる。これより、尿素はセルロース結晶のアルカリによる膨潤を促進する役割があると考えられる。

図 8~10 に DSC 測定の結果を示す。図 8 は室温から -60℃ までの降温過程を追跡したものである。図 8A のピーク a、b はそれぞれアルカリ水和物・尿素水和物の凝固熱、バルク水の凝固熱

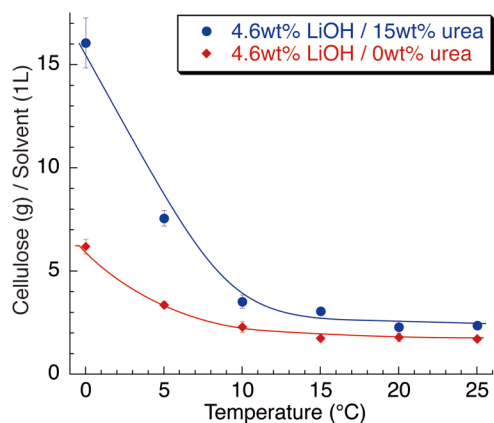


図 5. セルロースの溶解度曲線

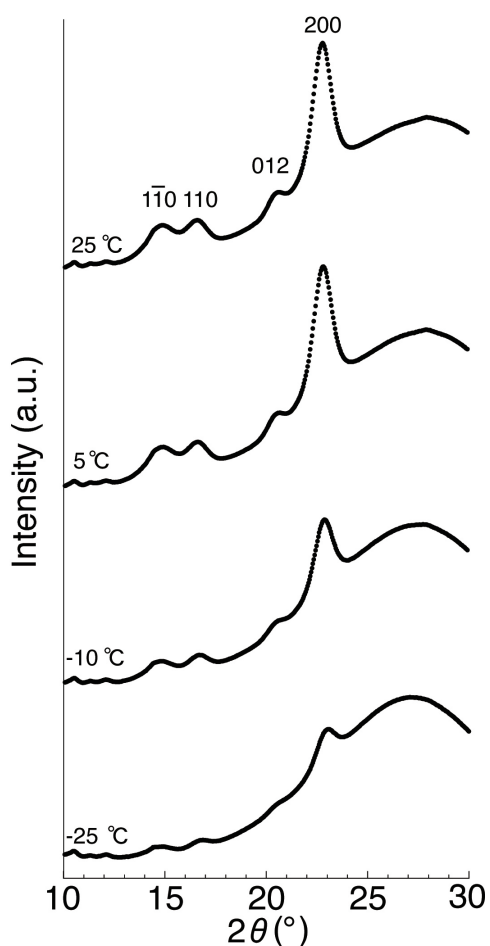


図 6. 降温過程の各温度におけるセルロースの X 線回折プロファイル。
溶剤：アルカリ・尿素水溶液

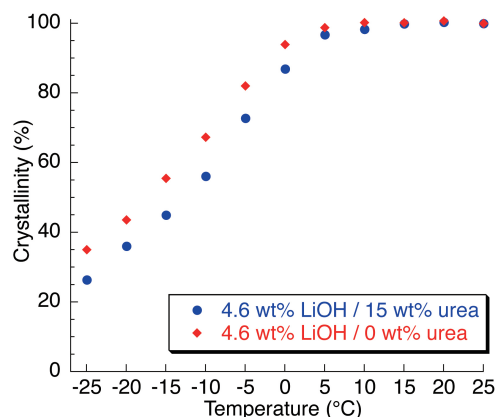


図 7. 降温過程の X 線回折プロファイル
(図 7) から算出したセルロースの
結晶化度

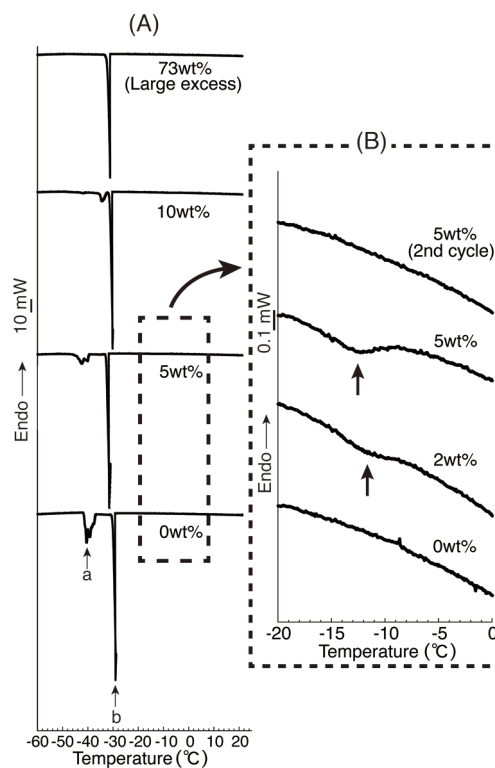


図 8. (A) 降温過程の DSC プロファイル。
濃度は使用したセルロース濃度。
(B) 0~20 °C を拡大したもの。2nd cycle
は、2 度目の降温過程を示す。

である。図 8B には、矢印で示したように-10~15℃付近に発熱ピークが確認された。このピークは、セルロース濃度の上昇に伴って大きくなり、また、2 度目の降温過程では確認されないため、アルカリによるセルロース結晶の膨潤（溶媒和）によるものと考えられる。

図 9 は、昇温過程の DSC プロファイルである。ピーク a'、b'、c' はそれぞれ、アルカリ水和物の融解熱、尿素水和物の融解熱、バルク水の融解熱である。セルロース濃度の増加に伴い、a' のアルカリ水和物の融解熱のみが減少し、その他 2 つのピークには変化がなかった。これは、アルカリ水和物のみがセルロースに吸着され、不凍水となったことを示す。これより、セルロースの溶解過程において、直接セルロース分子に作用しているのはアルカリのみであることがわかった。

図 10 には 1 度目と 2 度目の昇温過程の比較を示す。1 度目の昇温過程に比べ、2 度目の昇温過程では a' のアルカリ水和物由来のピークはさらに減少した。2 度目の昇温過程のプロファイルは、3 度目の昇温過程（図示せず）のものとはほぼ同じであったため、凍結→融解プロセスにおけるセルロースの溶解は、降温過程で達成されるのではなく、昇温過程が終了した後には達成されることがわかった。

図 11 には、セルロース溶液の粘度の経時変化を示す。アルカリ・尿素水溶液を溶剤として使用した場合、セルロース溶液の粘度は 8 時間後も大きな変化を見せず、極めて高い熱安定性を示した（曲線 i）。その一方で、アルカリ水溶液を溶剤として使用した場合、セルロース溶液の濃度は 30 分後を過ぎたあたりから上昇に転じ、8 時間後には流動性を失ったゲル状物質となった（曲線 ii）。ところが、曲線 ii の場合と

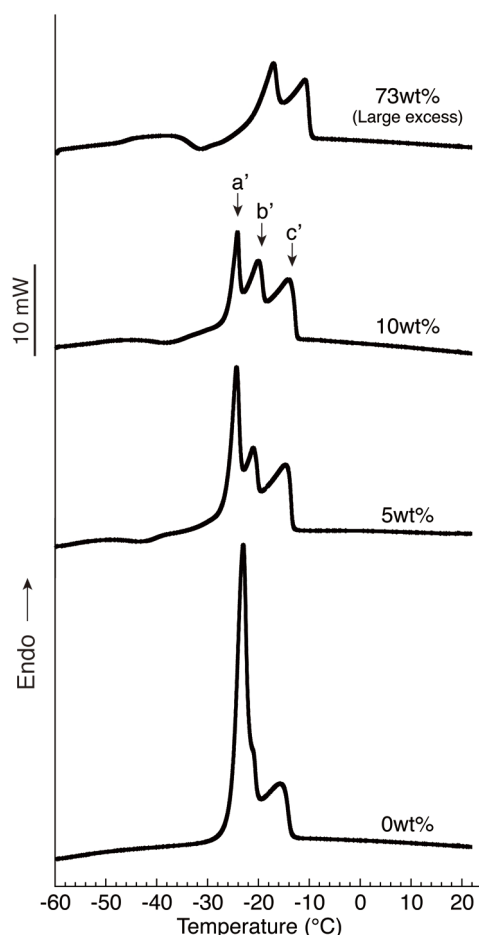


図 9. 昇温過程の DSC プロファイル。濃度は使用したセルロース濃度。

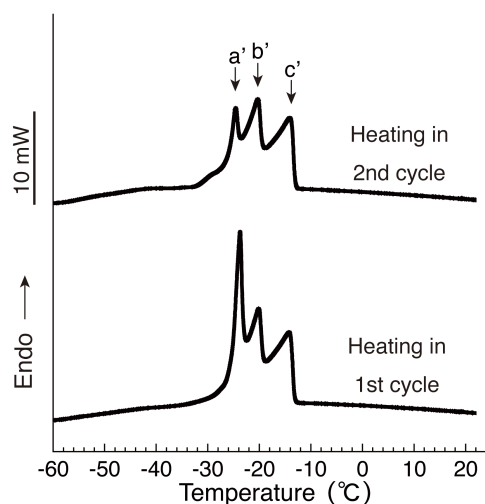


図 10. 昇温過程 1 度目と 2 度目の DSC プロファイル。セルロース濃度は 6wt%。

同様にアルカリ水溶液を溶剤として使用しセルロースを溶解させた後、尿素を添加したもの(曲線 iii)は、曲線 i の場合と同様に粘度の経時変化がごくわずかに上昇したのみであった。これより、溶解後に尿素を加えることでも、始めからアルカリ・尿素水溶液をセルロース溶剤として使用した場合と同様なセルロース溶液を調製できることがわかった。

これまでに、セルロースの熱ゲル化は、セルロース分子同士が疎水的相互作用によって会合することで開始するというを示した (Isobe et al. 2012)。これより尿素は、このセルロース分子同士の疎水的相互作用による会合を阻害していると考えられる。

以上の結果から推測される尿素の役割について図 12 に図示する。尿素は、セルロースの溶解度を高めるが、これは熱力学的な平衡状態の溶解度が上昇したのではなく、尿素によりセルロース結晶の膨潤が促進された結果、溶解状態に移行できたセルロース分子が増えたためだと考えられる。このセルロース膨潤の尿素による促進は、尿素によるセルロース分子同士の疎水的相互作用の阻害と密接な関係があると考えられる。つまり、尿素の添加により、一度膨潤したセルロース分子が会合せず、良好な分散状態を保つため、さらなるセルロース結晶のアルカリによる膨潤が進行するためと考えられる。

熱分析の結果からは、尿素はセルロース分子への直接的な相互作用を持たないと考えられるため、尿素の果たす役割の要因は不明である。しかし近年の報告で、尿素はセルロース分子の近傍に凝集している可能性が示唆されている (Bergenstrahle-Wohlert et al. 2012)。このときに生じる熱エネルギーは極めて小さいため、本検討の熱分析では検知できなかった可能性が考えられる。

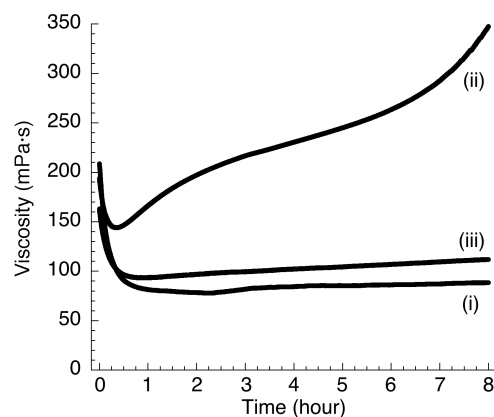


図 11. 30℃浴中におけるセルロース溶液の粘度の経時変化。i) セルロース濃度 5wt%のアルカリ・尿素水溶液、ii) セルロース濃度 5wt%のアルカリ水溶液、iii) アルカリ水溶液のみでセルロースを溶解後、尿素を添加したもの。最終セルロース濃度は 5wt%。

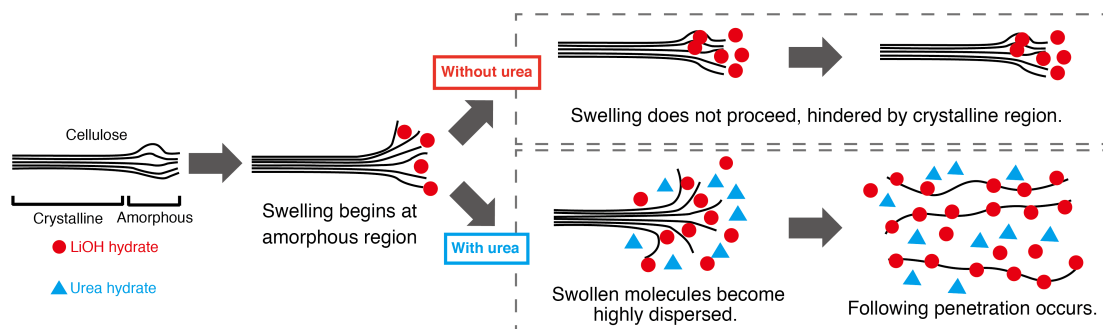


図 12. アルカリ水溶液へのセルロース溶解における尿素の予想される役割

1.5 本研究の主眼

セルロースは図 3 で先述したとおり、その分子構造に由来する両親媒性を有する。しかし、天然セルロースでは、その構成単位であるセルロースマイクロフィブリルの表面が水酸基に覆われており、高い親水性を有する。そのため、物理的／化学的処理により得られたナノセルロースを、目的によってはさらに化学反応により疎水化する必要がある (Eichhorn et al 2010; Siro and Plackett 2010)。

一方、再生セルロースでは、一度溶解したものを再構築するため、調製法によってはセルロース分子自身が本来的に有する疎水性を引き出さうということが分子動力学によって示唆されている (Miyamoto et al. 2009)。また筆者らは、セルロースゲルを基材として調製した合成高分子／セルロース複合材料フィルムに関する検討において、このような疎水性に起因すると考えられる特異的な力学特性の発現を観察している (Isobe et al. 2011)。

そこで本研究の主眼は、アルカリ・尿素水溶液由来のセルロースゲルが有する構造、表面物性といった基本物性が、凝固浴の種類によってどのように違うか、またその違いが制御可能か、を明らかにすることにある。

さらに必要に応じて非晶セルロースゲルを与えることで知られている (Togawa and Kondo 2007) 非水系セルロース溶剤の LiCl/DMAc との比較を交えながら、水系溶剤であるアルカリ・尿素水溶液由来のセルロースゲルの構造とその発現機構を明らかにする。

1.6 ゲルの定義とセルロースゲルという表記について

新版高分子事典 (1988 年、高分子学会編) によると、ゲルは「あらゆる溶媒に不溶の三次元網目構造を持つ高分子およびその膨潤体」という定義がなされている。この三次元網目構造は架橋点と呼ばれる高分子同士の結合点から形成される。この架橋点がどのようにして形成されたかによってゲルは大別され、化学反応による共有結合によるものを化学ゲル、絡み合い・結晶化・イオン結合などの物理的結合によるものを物理ゲルと呼ぶ。

化学ゲルは、温度や pH、溶媒種、溶媒の塩濃度などの外的な刺激によって、膨潤・収縮などの応答 (相転移現象) を示すことが 1970 年代後半に田中らによって見出され、ゲル分野は新たな局面を迎えた (Shibayama and Tanaka 1993)。田中や De Gennes らは、ゲルを「流動性を失い弾性を有するようになった高分子液体」として捉え、Flory の高分子溶液理論を発展させゲルの相転移現象を説明することに成功した (De Gennes 1979; Shibayama and Tanaka 1993)。このような化学ゲルの外部刺激応答性は、センサーなど高機能材料としてゲルを利用することへの扉を開き、理論の発展から急激な研究展開を見せ、ゲル科学という独立した分野を確立するに至った。このようなゲルの外部刺激への応答は、ゲルを構成する高分子の親／疎水性や電荷量などの諸物性に強く依存し、目的に応じた材料設計が比較的容易であるため、現在も盛んな検討が

行われている。

一方で物理ゲルは、天然物由来のことが多い。タンパク質や多糖類などの天然高分子は、多くの場合天然状態でゲル状物質として存在し、それらは物理的結合による架橋点からなる物理ゲルである。ゲルを与える天然高分子としては、タンパク質ではコラーゲン由来のゼラチンゲルがその代表であり、また多糖類では海藻由来のカラギーナン、アガー（寒天）、アルギン酸や、植物体に存在するペクチン、でんぷんなど数多くの種類が存在する。セルロースは限られた溶剤のみに溶解するため、水可溶化したヒドロキシプロピルセルロースなど、セルロース誘導体に関する検討がほとんどである。これらのゲルは、食品としての利用や医療分野における材料利用などの可能性から、構造や物性など積極的な検討が行われてきた。一方で、こういった物理ゲルが材料として利用可能な強度を得るためには、高い架橋点密度が必要である。そのため、溶媒による膨潤度が低下する、すなわち、分子同士の凝集が大きくなってしまうため（Piculell 1998）、構成単位である高分子鎖が分散した状態が得られず、化学ゲルでは可能であった外部刺激に対する鋭敏な応答性を付与することが困難であった。その結果、物理ゲルを高機能性材料の候補として捉えた研究例は少なく、ゲル構造の精査（広角・小角 X 線回折測定や光散乱、円偏光二色性測定や電子顕微鏡観察）や、力学的物性の評価（引張／圧縮試験、粘弾性測定）に終始している（Clark and Ross-Murphy 1987）。

先述した通り、架橋点が物理的な相互作用で構成されるため、セルロースゲルは物理ゲルという区分にあてはまる。しかし、その凝集構造のスケールは 20 nm 以上と大きいため、このようにして得られるセルロースゲルを「水によって高度に膨潤した物体」として捉え、「ゲル状物質」として検討を行う論調が散見される（Gavillon and Budtova 2008）。しかし、著者は、体積相転移現象（本論文には未収録）など、ゲル科学で観察される特徴的な現象が、本研究で使用するアルカリ・尿素水溶液由来のセルロースゲルでも起こることを確認し、また、博士論文自体の簡略化のため、本博士論文では「水によって高度に膨潤した再生セルロース」という表現は用いず、「セルロースゲル」という表記で統一することにする。

第2章 アルカリ・尿素水溶液由来のセルロースゲルの構造

2.1 緒言

第1章で述べたように、セルロースはその分子構造に由来する親水性と疎水性を併せ持つ両親媒性分子である。この両親媒性を制御することは、Staudinger がセルロースの四塩化炭素包蔵能を発表して以来 (Staudinger 1953)、長く再生セルロースに携わる研究者の課題であった。図1に示すように、セルロース II 型結晶の親水面は水酸基が大量に存在する (1-10) 面であり、疎水面はグルコピラノース環からなる (110) 面である。もし、この2面の配向状態を完全に制御することが可能であれば、理論上、その表面エネルギーは、42.0 mN/m という親水性表面から、19.8 mN/m という疎水性表面まで変化させることができると試算されている (Okajima and Yamane 2001)。

このような親疎水性の発現とその制御という観点から行われた検討は数多く、代表的なものとしては、ビスコースフィルムにおける (1-10) 面配向の発現とそのメカニズム (Takahashi 1968a and b)、異なる凝固浴によって調製された再生セルロースフィルムの物性と構造 (Matsui et al. 1995; Inamoto et al. 1996; Yamane et al. 2006; Yang et al. 2007)、また、調製された再生セルロースを有機溶剤によって後処理することで疎水化を目指した研究 (Sato et al. 2004) などが挙げられる。これらの検討では、調製・処理方法により多少の物性の違いを示し、また、再生セルロース内部に親水性ドメインと疎水性ドメインが存在することは確認されたものの (Manabe and Fujioka 1996)、セルロースがその両親媒性、特にその疎水性を顕著に現すことはなかった。これは、得られる再生セルロースが繊維状またはフィルム状であるため、その比表面積は小さく、接触角測定など表面の荒さによっても左右されるような分析手段では、表面物性のわずかな違いを検知することができなかったためであると考えられる。

序論でも述べたように、アルカリ・尿素水溶液由来のセルロースゲルは、比表面積が 300~400 m²/g のナノ多孔体構造を有することが報告されている (Cai et al 2008A)。また、水や希酸からアルコール、アセトンまで、水と相溶であればどんな液体も不溶剤として用いることができる。そのため、1つのセルロース溶液から、物性の異なるセルロースゲルを調製でき、また、その表面物性の違いが比表面積の高さから顕著に現れることが予想される。そこで本研究では、アルカリ・尿素水溶液由来のセルロースゲルを用いて、凝固浴に応じて、得られるゲル

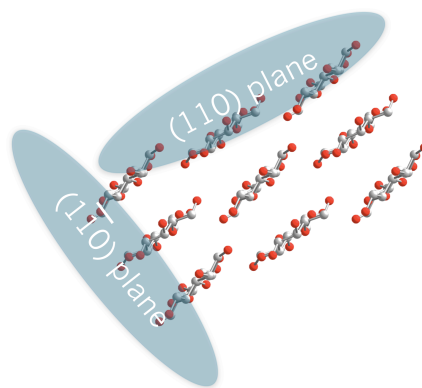


図 1. Cellulose II 型結晶の親／疎水面

ルの構造と物性がどのように異なるかを観察し、可能ならばそれを制御することを試みた。

本研究では、凝固浴として、水 (Water)、希硫酸 (H_2SO_4)、硫酸塩 (Na_2SO_4) 水溶液など水系液体、また、メタノール (MeOH)、エタノール (EtOH)、プロパノール (PrOH)、ブタノール (BuOH)、アセトン (Acetone) など水と相溶な非水系溶液を使用した。これらの凝固浴から調製されたセルロースゲルに対して、X 線回折測定、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察、窒素および染料吸着、固体 NMR などの実験を行うことで、ゲルの詳細な構造と物性の検討を行った。

2.2. 水系凝固浴と非水系凝固浴

2.2.1 緒言

まず、凝固浴として水系凝固浴と非水系凝固浴を用いて検討を行った。試薬は、特記していない限り、和光試薬特級のものをを用いた。

2.2.2 実験

2.2.2.1 セルロース溶液の調製

セルロース試料として無灰パルプ (ADVANTEC、重合度：約 530 (Cai et al 2008)) をを用いた。セルロース溶剤として、4.6wt%水酸化リチウム／15wt%尿素水溶液を用いた (Cai and Zhang 2005)。セルロースの溶解は凍結融解法 (セルロース溶剤に任意量の乾燥セルロース試料を加え攪拌、液体窒素で急速凍結させたのち、4~5°Cで融解させ、透明なセルロース溶液を得る) をを用いて行った。この方法により、4wt%セルロース溶液を調製した。このセルロース溶液を遠心分離 (3500 rpm、20 min) により脱気し、セルロースゲル調製に供した。

また、セルロース試料として微結晶セルロース (Whatman 製 CC31、重合度：約 220 (Cai et al 2008)) をを用い、濃厚セルロース溶液 (10wt%) を調製した。この溶液から得られたゲルは、X 線回折測定の一部に使用した。

さらに、対照セルロース溶剤として 8wt%塩化リチウム (LiCl) /ジメチルアセトアミド (DMAc) 溶液を用いて、セルロース溶液を調製した。任意量の乾燥セルロース試料 (CC31) を水に分散させ、遠心分離 (2000 rpm、20 min) によって回収した。さらに DMAc を加え再び分散、同様に遠心分離によって回収、その後再び DMAc に分散・遠心分離により回収という前処理を 3 回繰り返した。これを 8wt%LiCl/DMAc に加え、3 日間室温で攪拌させることで 8wt%セルロース溶液を調製した。

2.2.2.2 セルロースゲルの調製

2.2.2.1 で調製したセルロース溶液をガラス板上に展開し、不溶剤中に浸漬させることで凝固再生させた。不溶剤として、水 (脱イオン水)、5wt%硫酸、5wt%硫酸ナトリウム水溶液、メタ

ノール、エタノール、アセトンを用いた。また、水／メタノール混合溶液（20、40、50、60、80wt%水）も使用した。以降、これらの凝固浴をそれぞれ、Water、 H_2SO_4 、 Na_2SO_4 、MeOH、EtOH、Acetone、MeOH 20%、MeOH 40%、MeOH 50%、MeOH 60%、MeOH 80%、と表記する。

不溶剤中で完全に凝固したセルロースゲルを、脱イオン水で中性になるまで洗浄し、透明なセルロースヒドロゲル（厚み：約 0.5 mm）を得た。このセルロースゲルを以下の実験に供した。

対照試料として調製した LiCl/DMAc 系のセルロースゲルの調製は、気相において行った。LiCl/DMAc セルロース溶液をガラスシャーレ上に展開し、水または MeOH を底に満たしたデシケータ内に 3 日間放置し、ゲル化を行った。このゲルを脱イオン水によって完全に洗浄し、LiCl/DMAc 由来のセルロースゲル（厚み：約 0.5 mm）を調製した。

調製されたセルロースゲルの一部を 105℃のオーブンで 2 時間放置し、絶乾させることで、重量の変化から含水率を測定した。

2.2.2.3 ヨウ素呈色反応

得られたゲルをヨウ素（5 mmol/L）・ヨウ化カリウム（30 g/L）水溶液に 1 時間浸漬させ、色の変化を観察した。

2.2.2.4 セルロースエアロゲルの調製

電子顕微鏡観察と窒素吸着測定のためには乾燥試料（エアロゲル）を調製する必要がある。そこで、溶媒置換と凍結乾燥によりセルロースゲルのエアロゲル化を行った。まず、セルロースヒドロゲル（溶媒は水）の溶媒を、EtOH へと置換した。次に *t*-ブチルアルコールへと置換した後、凍結乾燥によりセルロースエアロゲルを調製した。

2.2.2.5 走査型電子顕微鏡観察

エアロゲル試料に対し、オスミウムコーティング（Meiwa Fosis Neoc-ST）を施し、Hitachi S4800（印加電圧 700 V）を用いて観察を行った。

2.2.2.6 窒素吸着実験

エアロゲル試料に対して Quantachrome 社製 NOVA 4200e を用いて測定を行った。得られた吸着等温線の相対圧 0.05-0.3 の範囲を用い、BET（Brunauer–Emmett–Teller）法により比表面積（以降 S_{BET} と表記）（Brunauer et al. 1938）を計算した。また、得られた吸着等温線の吸着過程を用いて、Dollimore–Heal（DH）法（Dollimore and Heal 1964）により孔径分布を求めた。

2.2.2.7 染料吸着実験

ヒドロゲル試料に対して、吸着質としてコンゴーレッドを用いて吸着実験を行った。セルロースゲル約 30 mg に対して、1 mL のコンゴーレッド溶液（濃度: 0.4-6.0 g/L）を添加し、十分な平衡状態を得るまで 1 週間穏やかな震盪を続けながら 25°C で放置した。この上澄みの濃度を、吸光度計（Shimadzu 製 UVmini-1240）で測定した波長 500 nm での吸光度から求めた。吸光度と濃度の検量線は、予め調製した濃度既知のコンゴーレッド溶液を用いて作成した。

2.2.2.8 X 線回折測定

X 線回折測定を複数の方法で行った。

2.2.2.8.1 反射法

エアロゲル試料を乳鉢で直径 1~2 mm 程度になるまで粉碎し、錠剤状にプレス成形したのに対して、RINT2000（Rigaku）を用いて反射法により X 線回折測定（ $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ）を行った。

2.2.2.8.2 シンクロトロン放射光による透過法

SPring8（BL40B2）において、ヒドロゲル試料に対して X 線回折測定（ $\lambda = 0.7 \text{ \AA}$ ）を行った。回折図は、イメージングプレート上に記録され、R-Axis V（Rigaku）を用いて読み込んだ。シリカ粉末（ $d = 0.31355 \text{ nm}$ ）を用いてカメラ長を校正した。

2.2.2.8.3 プレス乾燥させて得られたセルロースフィルムに対しての透過法

濃厚セルロース溶液（10wt%）から得られた各種ヒドロゲルをスライドガラスに挟み、両端をクリップで留め、室温で数日放置することで、圧縮しながら乾燥を行い、セルロースフィルムを得た。このセルロースフィルムに対して、透過方向（Through view）と断面方向（Edge view）の 2 方向に対して、Philips PW3830（30 kV, 20 mA）を用いて X 線回折測定を行った。回折図は、イメージングプレート上に記録され、Fujifilm BAS-1800II bioimaging analyzer によって読み込んだ。

2.2.2.9 固体 NMR 測定

各種セルロースヒドロゲル試料に対して、Bruker Avance DSX spectrometer（ ^{13}C 周波数：100.6 MHz）を用いて、交差分極／プロトンデカップリング／マジック角測定（CP/MAS）法により、 ^{13}C CP/MAS NMR 測定を行った。

2.2.3 結果と考察

2.2.3.1 セルロースヒドロゲルの外観とヨウ素呈色反応

図 2 にゲルの外見を示す。5 種類の凝固浴から得られたセルロースヒドロゲルはどれも高い透明性を有し、表 1 に示すとおり 90%以上という高い含水率を有していた。



図 2. 各種凝固浴から得られたセルロースヒドロゲルの外観。凝固浴：(a) MeOH、(b) EtOH、(c) Acetone、(d) H_2SO_4 、(e) Na_2SO_4

凝固浴による違いを知るため、まず簡便な手段としてヨウ素／ヨウ化カリウム水溶液による呈色を行った。その結果を図 3 に示す。 H_2SO_4 や Na_2SO_4 などの水系凝固浴によって得られたゲルでは、ヨウ素ヨウ化カリウム水溶液の元の色である茶褐色のままであり、呈色は観察されなかった。その一方で、MeOH、EtOH、Acetone など非水系凝固浴によって凝固再生を行ったゲルは、青紫～紫色の呈色が確認された。

ヨウ素の呈色反応は、ヨウ素イオンが polyiodide という直線上の配列を形成し、電子遷移が生じることに由来するとされ、このときに必要なヨウ素イオンの数は最低 9 個であると報告されている (Yu et al. 1996)。ヨウ素でんぷん反応 (Hollo and Szeitli 1968) で見られる呈色は、ヨウ素イオンがアミロース分子の螺旋構造内に包接され polyiodide が形成されるために生じるということが確認されており、これはアミロース螺旋構造内の疎水性に起因するものであると考えられている (Rundle and French 1943; Noltemeyer and Saenger 1976)。

本研究で確認された呈色反応は、ヨウ素イオンがゲルの表面上に吸着し、polyiodide を形成し

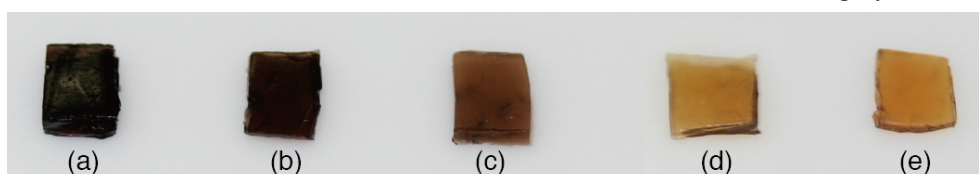


図 3. ヨウ素の呈色反応をセルロースゲルに行った結果。凝固浴：(a) MeOH、(b) EtOH、(c) Acetone、(d) H_2SO_4 、(e) Na_2SO_4

表 1. セルロースゲルの含水率

Coagulant	Water content (wt%)
MeOH	93.0
EtOH	92.7
Acetone	92.8
H_2SO_4	90.2
Na_2SO_4	89.7

たために生じたと考えられる。これより、一見して同様な外観を有しているセルロースヒドロゲルも、その凝固再生に用いた不溶剤の種類によって、異なる内部表面物性を有していることが示唆された。

以降の項では、その内部表面物性とその構造について行った詳細な検討について示す。

2.2.3.2 セルロースゲルの表面物性と空隙構造

窒素吸着測定から得られた比表面積 (S_{BET}) を表 2 に、また、孔径分布を図 4 に示す。得られたセルロースゲルは、どれも 330-350 m^2/g という高い比表面積を有し、凝固浴の種類間での大きな差は確認されなかった。また、孔径分布曲線も同様の傾向を示し、凝固浴によっても 8-12 nm 付近にピークを有していた。これより、サイズの点では、セルロースゲルの空隙構造に大きな違いは見られないことがわかった。

表 2. セルロースゲルの比表面積

Coagulant	Specific surface area (m^2/g)
MeOH	332.5
EtOH	326.1
Acetone	331.0
H_2SO_4	355.2
Na_2SO_4	341.2

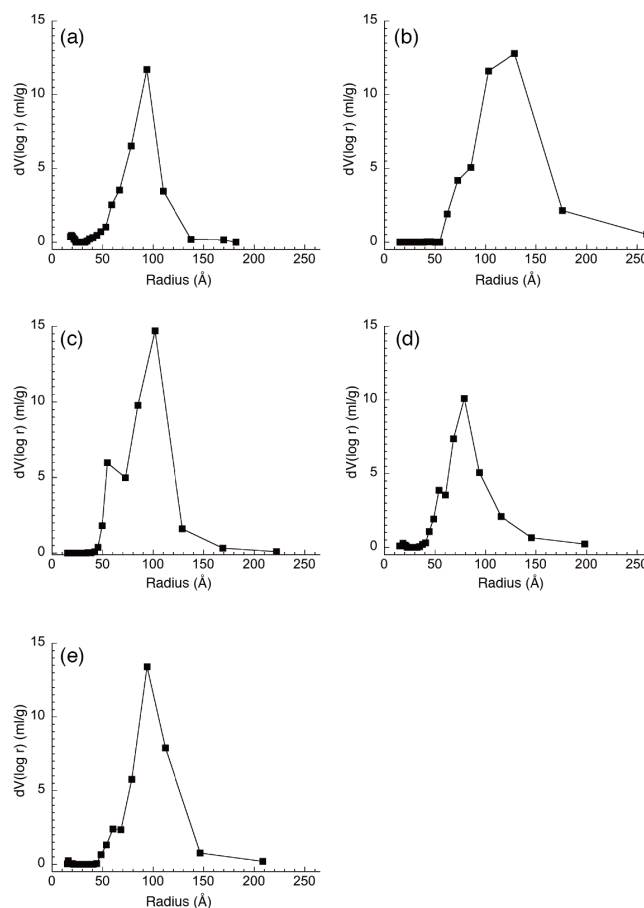


図 4. DH 法によって得られた孔径分布。凝固浴：(a) MeOH、(b) EtOH、(c) Acetone、(d) H_2SO_4 、(e) Na_2SO_4

吸着質としてコンゴーレッドを用いて行った染料吸着実験の結果を図5に示す。図5は吸着等温線と呼ばれ、横軸に平衡濃度、縦軸に吸着量を取ったもので、吸着様式や飽和吸着量など吸着現象に関する様々な情報を手に入れることができる。このコンゴーレッドの吸着等温線において、非水系凝固浴（MeOH、EtOH、Acetone）由来のセルロースヒドロゲルは、水系凝固浴（H₂SO₄、Na₂SO₄）の場合よりも多くのコンゴーレッドを吸着し、その順位は MeOH > EtOH > Acetone > Na₂SO₄ ~ H₂SO₄ であった。

これらの吸着等温線の低濃度領域（< 2 g/L）は Langmuir の式

$$W = \frac{W_{max} \cdot C \cdot K}{1 + C \cdot K}$$

によりよく表されるため（R>0.95）（W：吸着量、W_{max}：飽和吸着量、C：平衡濃度、K：平衡定数）、希薄コンゴーレッド濃度でのセルロースゲル内部表面上への吸着は単層吸着であると考えられる。よって、Langmuir 式に回帰させた結果から飽和吸着量を求めた（表3）。非水系凝固浴由来ゲルの飽和吸着量は、水系凝固浴由来のそれよりも多く、最大で2倍の差があった（MeOH再生：0.18 g/g、H₂SO₄もしくはNa₂SO₄再生：0.09 ~ 0.10 g/g）。前述した通り、セルロースゲルの比表面積に大きな差はなく、また、孔径分布にも大きな差がないことから、このコンゴーレッド吸着量の差は、セルロースゲル内部表面物性の違いに直結するものと考えられる。

コンゴーレッドは、図6に示すような平面状の分子構造をしており、π電子共役系を有する。そのため、コンゴーレッドはセルロースの表面に対して疎水的な相互作用で吸着すると考えられている（Engle et al. 1994; Yuguchi et al. 2005; Mazeau and Wyszomirski 2012）。これより、非水系凝固浴から得られたセルロースヒドロゲルは、水系凝固浴由来のゲルよりも疎水性の高い表面を有していると考えられる。

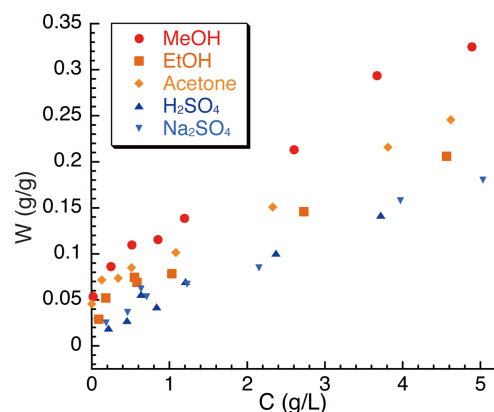


図5. 各種セルロースヒドロゲルへのコンゴーレッドの吸着等温線。C：平衡濃度、W：吸着量

表3. 各種ゲルへのコンゴーレッドの飽和吸着量

Coagulant	Wmax (g/g)
MeOH	0.18
EtOH	0.14
Acetone	0.12
H ₂ SO ₄	0.09
Na ₂ SO ₄	0.10

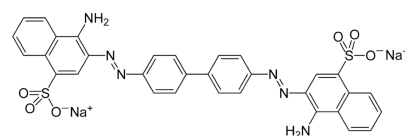


図6. コンゴーレッドの分子構造

2.2.3.3 Water/MeOH 混合溶液による凝固

Water/MeOH 混合溶液を凝固浴として使用して得られたセルロースゲルに対して、前述と同様の検討を行った。その結果を図 7、8、表 4、5 に示す。比表面積は $300\sim 375\text{ m}^2/\text{g}$ (表 4) で大きくは変わらず、また孔径分布も $8\sim 12\text{ nm}$ 付近にピークを有し (図 7)、Water/MeOH の比率に応じて大きな違いは確認されなかった。しかし、コンゴーレッド吸着量は、MeOH 濃度が 0 から 100wt%へと増加していくにつれて増加した (図 8、表 5)。これより、このセルロースゲルの内部表面の疎水性は、Water/MeOH の比率を変化させることで制御が可能であることがわかった。

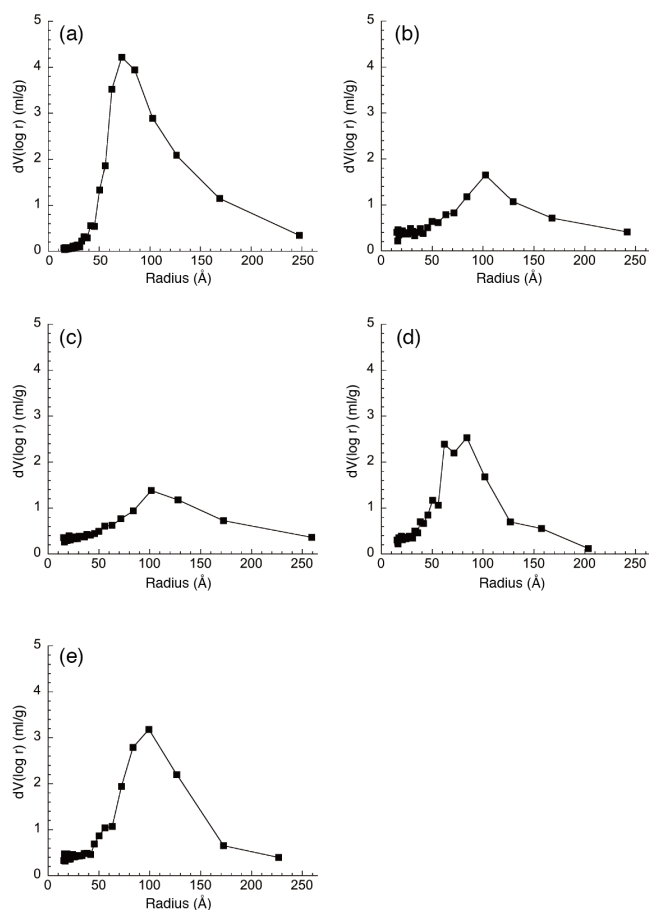


図 7. DH 法によって得られた孔径分布。凝固浴：(a) 80% MeOH、(b) 60% MeOH、(c) 40% MeOH、(d) 20% MeOH、(e) 0% MeOH

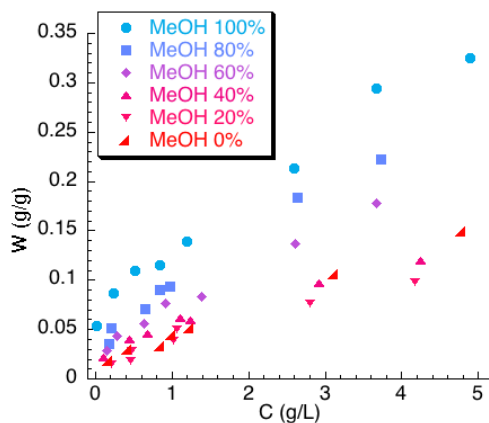


図 8. 各種セルロースヒドロゲルへのコンゴーレッドの吸着等温線。C：平衡濃度、W：吸着量

表 4. 各種ゲルの比表面積	
MeOH concentration	Specific surface area (m ² /g)
100%	332.5
80%	375.5
60%	354.8
40%	308.1
20%	346.4
0%	356.5

表 5. 各種ゲルへのコンゴーレッド の飽和吸着量	
MeOH concentration	Wmax (g/g)
100%	0.18
80%	0.16
60%	0.13
40%	0.12
20%	0.10
0%	0.10

2.2.3.4 セルロースゲルの構造観察

実際の多孔体構造を確認するため、電子顕微鏡観察を行った。図 9、10 にその走査型電子顕微鏡（SEM）画像を示す。

MeOH、EtOH、Acetone などの非水系凝固浴由来のゲルは、幅 20-50 nm のフィブリル状構造からなるのに対し（図 9a、b、c）、H₂SO₄、Na₂SO₄ などの水系凝固浴由来のゲルでは（図 9d、e）、フィブリル状構造とともに拡大図に見られるような膜状構造の存在が確認された。

図 10 には Water/MeOH 混合溶液での結果を示す。0% MeOH から 80% MeOH へと濃度が高くなるにつれ（図 10e→a）、0% MeOH（Water）再生ゲルにおいて観察されたような膜状構造が減少し、徐々に MeOH 再生ゲルに見られるような完全なフィブリル状構造体へと変化して行く様子が確認された。

以上の結果から、非水系凝固浴由来のゲルがフィブリル状構造を有するのに対し、水系凝固浴由来のゲルは、部分的なフィブリル状構造が膜状構造によって覆われたような構造を有していることがわかった。さらにその 2 種類の構造は、Water/MeOH の比率に応じて変化することがわかった。

染料吸着測定の結果を踏まえると、この膜状構造は、セルロースゲルの内部表面物性の親水性部分に相当するのではないかと予想される。

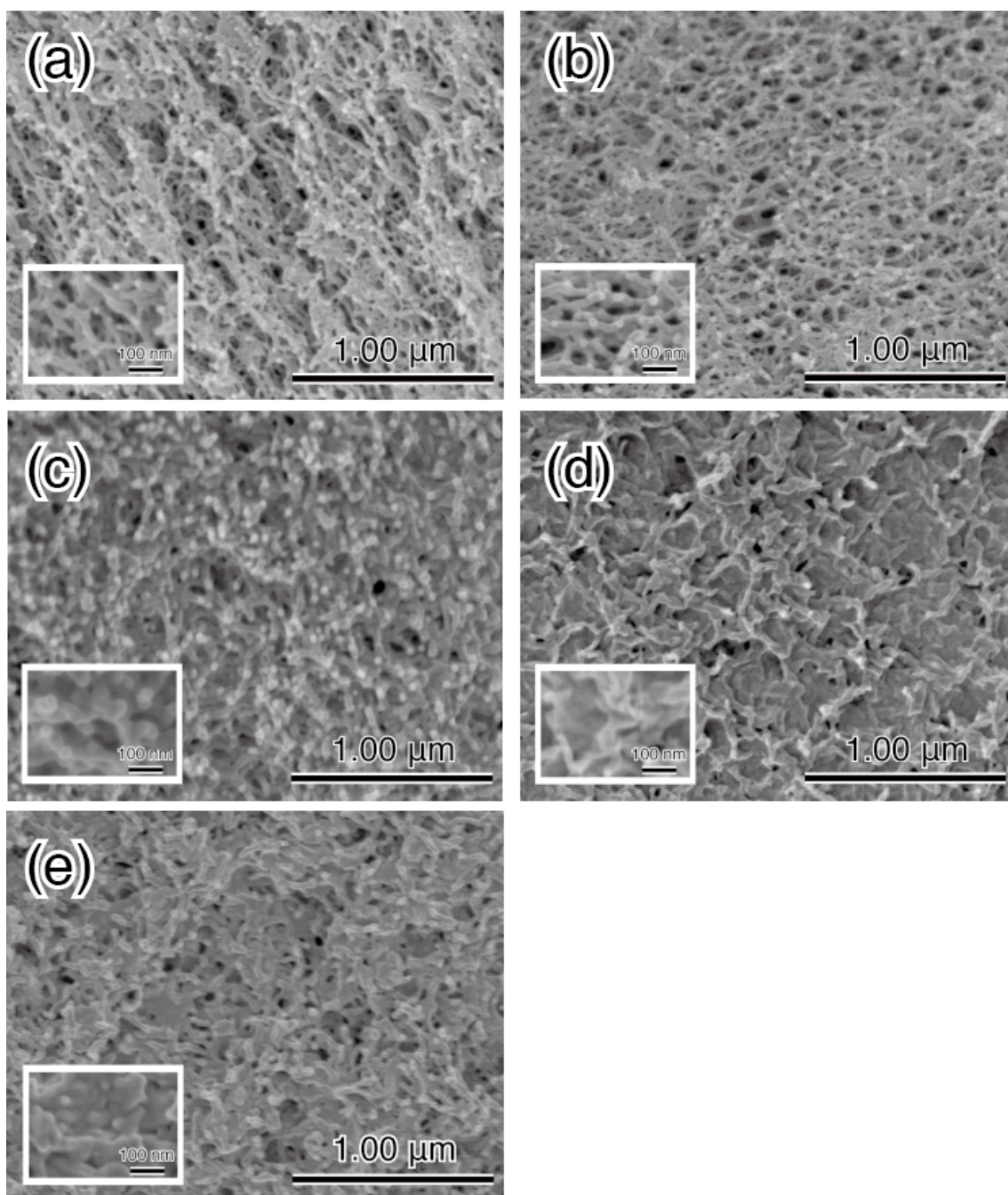


図 9. 各種セルロースエアロゲルの断面 SEM 像。凝固浴：(a) MeOH、(b) EtOH、(c) Acetone、
(d) H₂SO₄ (e) Na₂SO₄

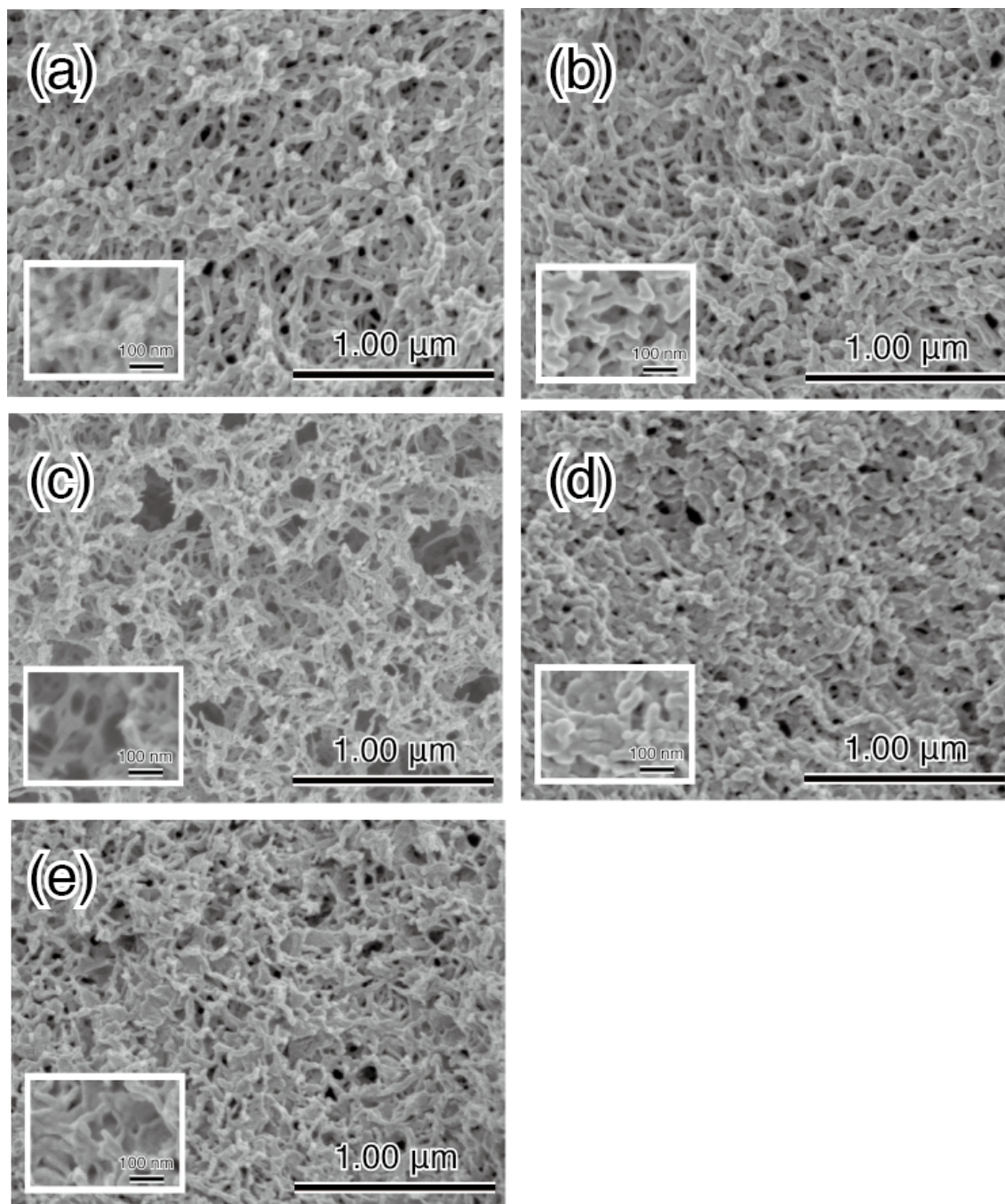


図 10. 各種セルロースエアロゲルの断面 SEM 像。凝固浴：(a) 80% MeOH、(b) 60% MeOH、
(c) 40% MeOH、(d) 20% MeOH、(e) 0% MeOH (Water)

2.2.3.5 X 線回折測定（反射法）

再生セルロースゲルのゲル架橋点は、分子同士の絡み合いとセルロース II 型結晶の形成により生じる。そのため、結晶構造解析の主要な分析手段である X 線回折測定は、セルロースゲル構造に関する有用な情報を与える。

図 11 に反射法による X 線回折測定の結果を示す。非水系凝固浴由来のゲルは、ぼんやりとしたセルロース II 型結晶のプロファイル (Isogai et al. 1989) を示すものの (図 11a、b、c)、大半が非晶構造由来のハローから構成されている。その一方で、水系凝固浴由来のゲルは、明確なセルロース II 型結晶のピークを示した (図 11d、e)。また、 $2\theta = 12.5^\circ$ 付近に存在する(1-10)面のピークが強く発現していることから、水系凝固浴で再生させたセルロースゲルは、強い(1-10)面面配向を有していることがわかった。このような再生セルロースにおける(1-10)面面配向は、ビスコースレーヨンにおいて報告されている (Takahashi 1968a and b)。

また、凝固浴として Water/MeOH 混合溶液を用いた場合では、この(1-10)面の面配向が MeOH 濃度の増加に伴い、次第に減少していくのが確認された (図 12)。図 1 に示した通り、(1-10)面は、水酸基が豊富に存在する親水性面である。そのため、この(1-10)面配向の減少は、染料吸着実験で観察されたようなゲル内部表面の疎水化、および、SEM 観察で観察された膜状構造の減少・消滅に密接な関係があると考えられる。

2.2.3.6 X 線回折測定（シンクロトロン放射光による透過法）

前項で述べた反射法では、一度ゲル試料を乾燥させる必要があった。そのため、乾燥過程で構造が変化している可能性を否定できない。そこで、シンクロトロン放射光を用いて透過法に

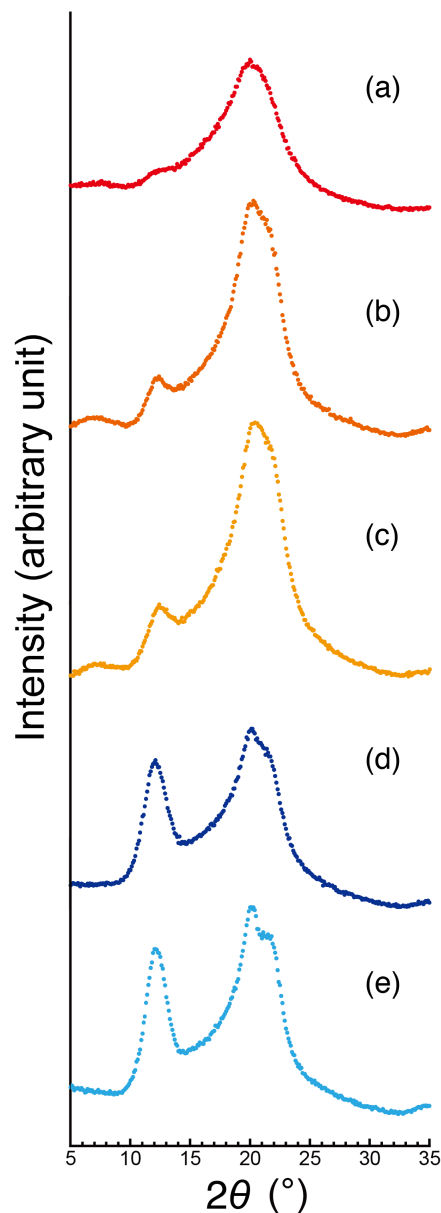


図 11. 各種セルロースエアロゲルの X 線回折プロファイル。凝固浴：(a) MeOH、(b) EtOH、(c) Acetone、(d) H_2SO_4 、(e) Na_2SO_4

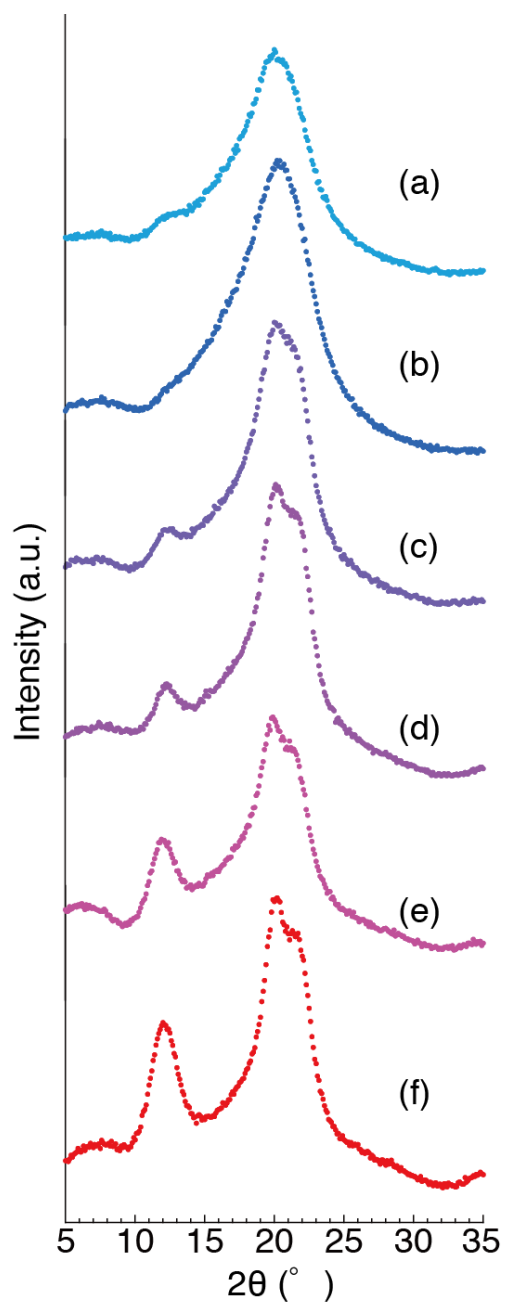


図 12. 各種セルロースエアロゲルの X 線回折プロファイル。凝固浴：(a) 100% MeOH、(b) 80% MeOH、(c) 60% MeOH、(d) 40% MeOH、(e) 20% MeOH、(f) 0% MeOH

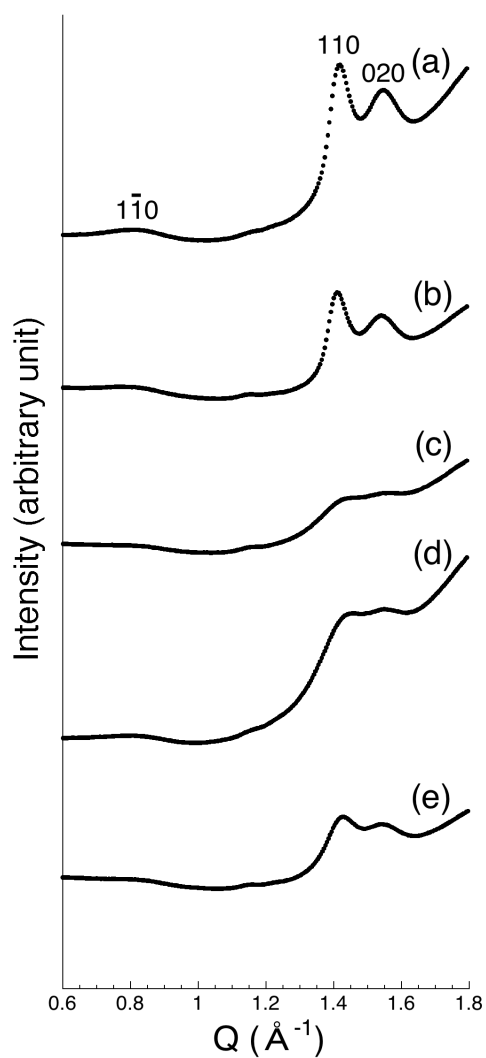


図 13. 各種セルロースヒドロゲルの X 線回折プロファイル。凝固浴：(a) H_2SO_4 、(b) Na_2SO_4 、(c) MeOH、(d) EtOH、(e) Acetone。

よる X 線回折測定を行った。

図 13 にその結果を示す。 $q = 2.0 \text{ \AA}^{-1}$ にあるブロードなピークは水分子からの散乱である (Head-Gordon and Hura 2002)。 $q = 0.65, 1.2, 1.4 \text{ \AA}^{-1}$ には、セルロース結晶由来のピークが確認された。これらは報告されている Na-cellulose IV のピークとよく一致し、それぞれ低角側から 1-10、110、020 と指数付けされる (Nishimura and Sarko 1991; Kobayashi et al. 2011)。Na-cellulose IV とは、マーセル化の中間体として生成されるもので、アルカリによって膨潤したセルロース分子 (Na-cellulose I または II) を水洗することによって得られる。水洗後であるため、結晶内部にはアルカリは存在せず、また、基本的な構造はセルロース II と大きな差はないとされ、主な相違は (1-10) 面間に水分子が存在していることである。

本測定において、水系凝固浴から得られたセルロースゲルは Na-cellulose IV の明瞭なピークを示し (図 13a、b)、非水系凝固浴から得られたセルロースゲルはブロードなピークを示した (図 13c、d、e)。これは、前項の反射法によって得られた結果、つまり非晶領域の多い非水系凝固浴由来のゲルと結晶領域の多い水系凝固浴由来のゲルという結果によく一致する。よって、本研究で用いたエアロゲル化では、乾燥過程における影響は最小限であると考えられる。これより、本章で確認されたような凝固浴に応じた構造や表面物性の違いは、ゲル構造形成の際に生じるものと考えられる。

2.2.3.7 固体 NMR 測定

セルロースゲルの構造に関する情報のさらなる取得のため、 ^{13}C CP/MAS NMR 測定を行った。

NMR 測定とは、原子核に外部磁場を印加し共鳴させ、その緩和を観測することで、対象となる原子核が置かれた電磁気的環境を知るものである。特に、 ^{13}C CP/MAS NMR 測定とは、炭素の同位体である ^{13}C を対象原子核とし、流動性のない固体に対しても使用することができるため、固体 NMR とも称される。

X 線回折測定が空間的な情報（周期性やサイズ）を与えるのに対し、NMR 測定は各原子の情報を与えるため、タンパク質の構造解析等で X 線回折測定の補完的手段として用いられている。

^{13}C CP/MAS NMR 測定のセルロースへの適用は 1980 年代に始まり (Atalla et al. 1980; Earl and VanderHart 1980)、セルロース分子の運動性（非晶／結晶）(Newman and Hemmingson 1995)、Cellulose I α / I β (VanderHart and Atalla 1984)、C6 位のコンフォメーション (Horii et al. 1983)、官能基 (Berlitz et al. 2009) など、 ^{13}C CP/MAS NMR のスペクトラムから、様々な情報が入手できるということが示されてきた (Atalla and VanderHart 1999)。

本研究では、この ^{13}C CP/MAS NMR 測定を、ネバードライ状態であるセルロースヒドロゲルに対して行う。これは、水がセルロース分子の運動性を高めるため、各炭素の鋭いピークを観察することができる（Fyfe et al. 1984; Newman and Davidson 2004; Newman and Hemmingson 1995; Horii et al 1985）ため、ネバードライの測定条件では、セルロースゲルそのものの構造情報を手に入れることができると予想される。

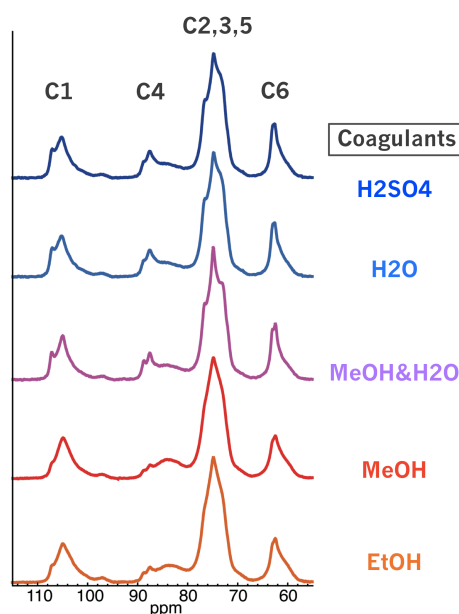


図 14. アルカリ・尿素系由来の各種セルロースエアロゲルの固体 NMR スペクトラム

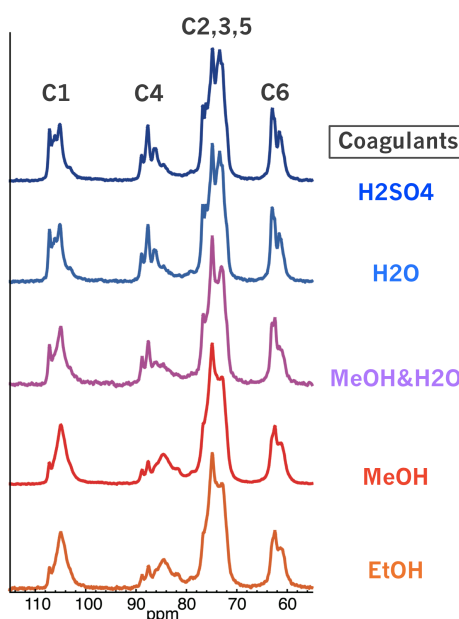


図 15. アルカリ・尿素系の各種セルロースヒドロゲルの固体 NMR スペクトラム

まず図 14 と図 15 より、セルロースヒドロゲルとセルロースエアロゲルの比較を行う。ともにアルカリ・尿素系のセルロースゲルであるが、予想された通り、ヒドロゲル (図 15) はエアロゲル (図 14) に比べ、鋭く分解されたピークを与えた。以降、各種凝固浴から得られたセルロースヒドロゲルについて述べる。

図 15 は、各種凝固浴から得られたセルロースヒドロゲルを試料として行った NMR 測定の結果である。このスペクトラムは C1 から C6 までのすべての炭素のピークが含まれており、低磁場側から C1、C4、C2/3/5、C6 である (Atalla and VanderHart 1999)。このスペクトラムから得られる詳細な情報は後述するとし、ここでは凝固浴に応じたおおまかな傾向を見ることにする。

水系凝固浴から得られたゲルは、ほぼ同様なスペクトラムを示し、非水系凝固浴から得られたスペクトラムもほぼ同様であった。また、Water/MeOH の 50wt%/50wt% 混合溶液を凝固浴として使用した場合、アルカリ・尿素水溶液由来のセルロースゲルは、水系凝固浴と非水系凝固浴の間のようなスペクトラムを示した。この結果は、前項の X 線回折測定などの結果とよく一致する。

図 16 は、対照試料として調製した LiCl/DMAc 溶剤由来のセルロースゲルに対して行った ^{13}C CP/MAS NMR 測定の結果である。アルカリ・尿素系の場合とは対照的に、凝固浴の種類による違いは確認されなかった。

次に、詳細な検討を行うため、それぞれの炭素、特に C4 位と C6 位に焦点を当てて検討を行った。

図 17 に示したのは C4 位由来のスペクトラムの拡大図である。この領域は、結晶/非晶領域の算

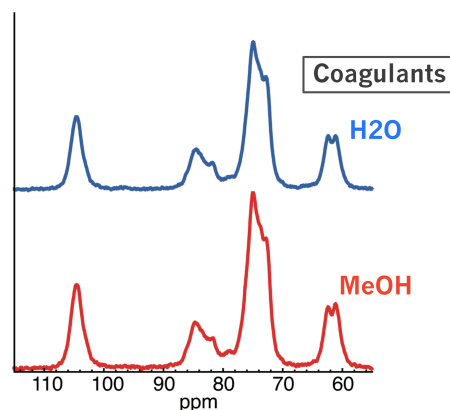


図 16. LiCl/DMAc 系の各種セルロースゲルの固体 NMR スペクトラム

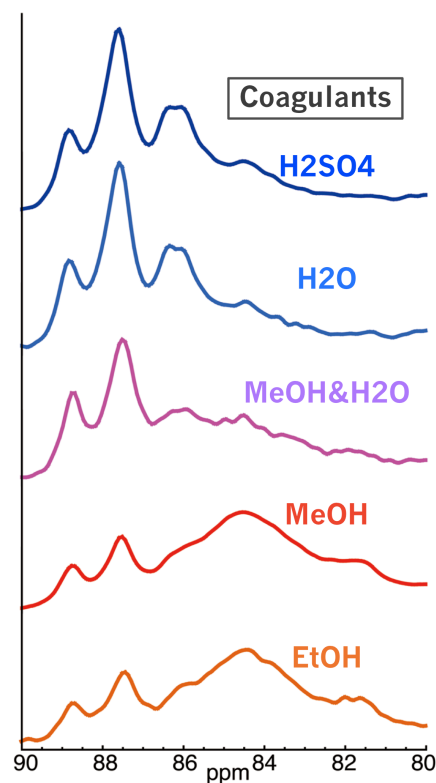


図 17. C4 位の部分を拡大したアルカリ・尿素系の各種セルロースヒドロゲルの固体 NMR スペクトラム

出に使用されるなど (Horii et al. 1982; Teeäär et al. 1987; Newman and Davidson 2004)、多くの情報を有している。すでに多くの研究グループが、種々のセルロース結晶多形を用いて各ピークの帰属を行っている。しかし、ネバードライのセルロースゲルに対して行った検討はごくわずかである (Östlund et al 2013)。そこで、本研究では、ピーク分離とスピン-格子緩和時間 (T_1) の測定により、各ピークの運動性を検討し、それぞれのピークの帰属を行った。

まず、図 18 にあるようにピーク分離を行った。

C4 位のピークは、88.7、87.5、86.2、84.5、81.5 ppm の 5 つのピークによって最も適切に分離された。これは、これまでの報告とよく一致する (Horii et al. 1982; Newman and Hemmingson 1994; Östlund et al 2013)。次に、これらの各ピークに対して、スピン-格子緩和時間 (T_1) の測定を行った。これは、磁場によって励起した炭素分子が減衰していく過程を時間経過で記録し (図 19)、その緩和時間を求めることで、分子の運動性を探るものである。剛直性の高い状態に置かれている分子は、その減衰に時間を要するため緩和時間は長く、また、自由度の高い分子はその緩和に要する時間は短い。この結果を、表 6 に示す。

Water 再生したセルロースゲルの T_1 は、MeOH 再生のものよりもやや短い値が得られたが、どちらもほぼ同様な値を示した。この結果とこれまでの検討 (Newman and Hemmingson 1994 など) を踏まえ、各ピークの帰属を行った。88.7 ppm と 87.5 ppm は 60 秒以上の長い T_1 を有するため、セルロース結晶由来 (ここでは末乾燥のセルロースヒドロゲルなので、結晶型は Na-cellulose IV)、30 秒程度の T_1 を有する 86.2 ppm は結晶構造に近い秩序を有しているが、自由度が高い領域、つまり結晶の表面部分かやや崩れた結晶領域であると結論づけた。 T_1 が 20 秒代の 84.5 ppm は非晶領域であり、より短い T_1 を有する 81.5 ppm はさらに自由度の高い非晶領域であると考えられる。

最高磁場の 81.5 ppm を除いた 4 つの化学シフトに関しては報告があるが、81.5 ppm の存在について明記した研究はごく限られており、その数少ない検討のなかでも、Zuckerstätter らはこの

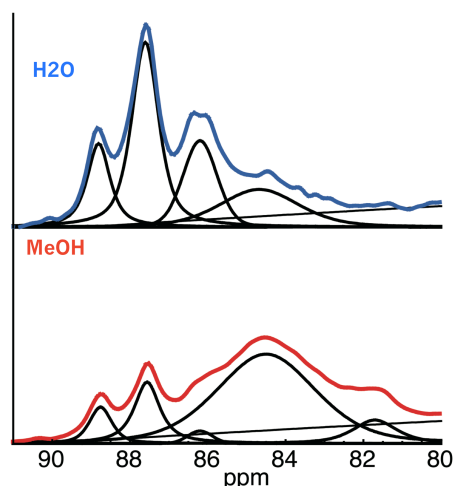


図 18. ピーク分離後のアルカリ・尿素系の各種セルロースゲルの固体 NMR スペクトラム (C4 位)

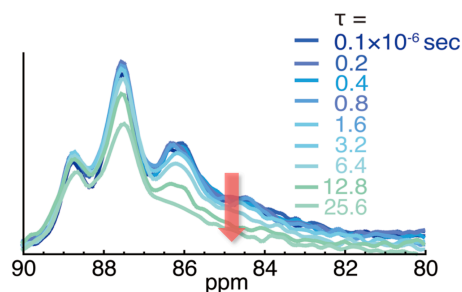


図 19. アルカリ・尿素系のセルロースゲル (Water 再生) に対して行った T_1 測定の概要

ピークがヘミセルロース由来であると結論づけた (Zuckerstätter et al. 2013)。しかし、本研究ではヘミセルロースは存在せず、この解釈は妥当ではない。Porro らは、各種アルカリセルロースに対して固体 NMR 測定を行い、C4 位の化学シフトが、セルロース鎖が 2 回らせんから 3 回らせんに移行するにつれ、85.0 ppm から 79.5 ppm へと高磁場側にシフトすることを明らかにした (Porro et al. 2007)。この検討を踏まえると、81.5 ppm の化学シフトは、非晶領域に存在する C4 位の中でも、3 回らせんに近づいた、つまり非晶領域中においてもわずかに保持していた 2 回らせんという秩序も失い、大きくねじれた構造をしている領域に由来するものと結論づけた。

対照セルロースゲルとして調製した LiCl/DMAc 由来のゲルにも同様の検討を行った。図 20 に示すように C4 位にはピークが非晶領域由来の 2 つしか確認されなかった。よって、これまでの報告にあるように、LiCl/DMAc 溶液から得られる再生セルロースは、完全な非晶構造を有しているということが確かめられた (表 6)。

上述した化学シフトの帰属を利用し、各種セルロースゲルの結晶／非晶領域の割合を算出した。その結果を表 6 および 7 に示す。

水系凝固浴では結晶領域は 52~59%であったが、非水系凝固浴由来のゲルにも一定量の結晶領域が存在した。特に、X 線回折測定では非晶構造を有し

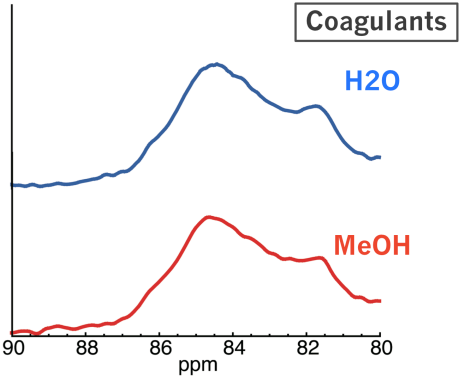


図 20. C4 位の部分を拡大した LiCl/DMAc 系の各種セルロースゲルの固体 NMR スペクトラム

表6. ピーク分離により得られた各領域の割合と T1測定の結果

		Crystalline		Paracrystalline or surface	Amorphous	"Disordered" amorphous
LiOH/Urea	ppm	88.7	87.5	86.2	84.5	81.5
MeOH	T1 (sec)	111.1	71.4	34.5	27.8	21.7
	Percentage	8.3	16.0	4.9	63.0	7.8
Crystallinity (%)		24.3				
LiOH/Urea	ppm	88.7	87.5	86.2	84.5	N.D.
H2O	T1 (sec)	100.0	62.5	31.3	21.3	N.D.
	Percentage	14.0	44.7	16.6	24.5	0.2
Crystallinity (%)		58.7				
LiCl/DMAc	ppm	N.D.	N.D.	N.D.	84.5	81.7
H2O	T1 (sec)	N.D.	N.D.	N.D.	28.6	15.4
	Percentage	0.0	0.0	7.6	75.4	17.0
Crystallinity (%)		0.0				

表7. ピーク分離により得られた結晶領域の割合

Coagulant	MeOH	EtOH	MeOH&H ₂ O	H ₂ O	H ₂ SO ₄
Crystallinity (%)	24.3	28.2	51.8	58.7	58.8

表8. ピーク分離により得られたgt / ggの割合（アルカリ・尿素系）

Coagulant	MeOH	EtOH	MeOH&H ₂ O	H ₂ O	H ₂ SO ₄
gt / gg (%)	57.4 / 42.6	53.9 / 46.1	64.1 / 35.9	64.1 / 35.9	61.6 / 38.4

ているように見えた MeOH 再生セルロースゲルでさえ、24%の結晶領域を有していることが確認された。

さらに、C6 位に関して行った検討を図 22、23 に示す。C6 位は、図 21 に示すように gg、gt、tg という 3 種類のコンフォメーションを有することが知られ、それらのコンフォメーションはそれぞれ、gg : 60.0 ~ 62.6 ppm、gt : 62.5 ~ 64.5 ppm、tg : 65.5 ~ 66.5 ppm という化学シフトを示すことが報告されている (Horii et al. 1983; Newman and Davidson 2004)。

アルカリ・尿素系から得られたゲルの C6 位は、gt と gg のコンフォメーションを有していることがわかった (図 22)。その割合を表 8 に示す。水系凝固浴では gt/gg が約 65% / 約 35% であり、非水系凝固浴では約 55% / 約 45% であった。gt は Cellulose II 型結晶の内部にあるセルロース分子が有するコンフォメーションであるとされ (Langan et al. 1999)、gg は非晶領域および結晶表面のセルロース分子が取るコンフォメーションであるとされるため (Newman and Davidson 2004)、凝固浴間で gt/gg 比に違いがあることは妥当であるように見える。しか

し、C4 位から測定した結晶 / 非晶領域の割合の違いほどの差はない。これは、図 23 に示した LiCl/DMAc 由来のセルロースゲルの結果からも明らかなように、完全な非晶セルロースゲルに

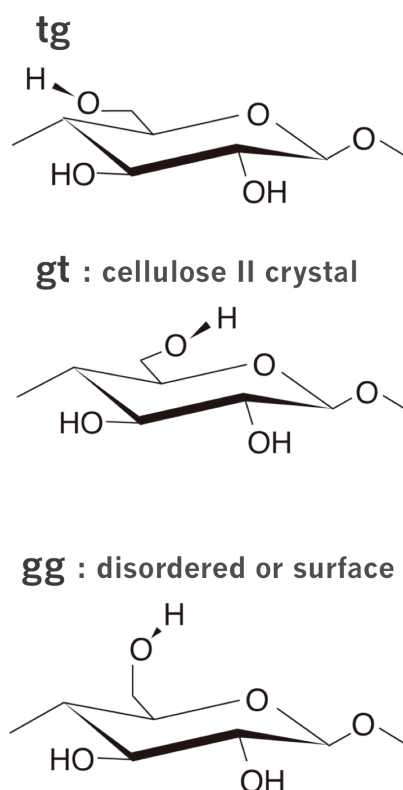


図 21. C6 位の 3 つのコンフォメーション

においても、gg コンフォメーションのみならず、ほぼ等量の gt コンフォメーションも存在するためである（表 9）。

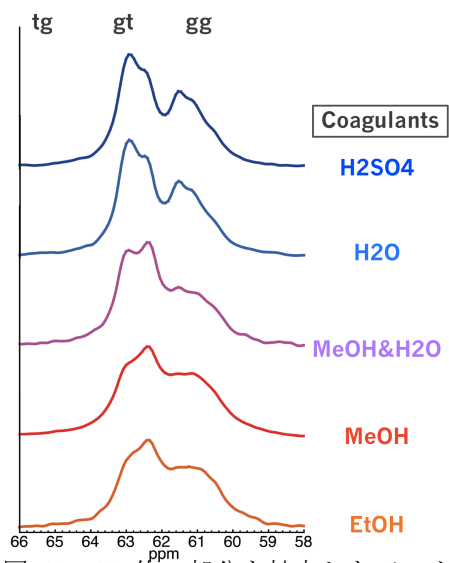


図 22. C6 位の部分を拡大したアルカリ・尿素系の各種セルロースゲルの固体 NMR スペクトラム

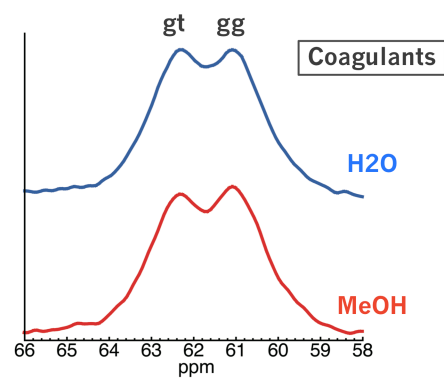


図 23. C6 位の部分を拡大した LiCl/DMAc 系の各種セルロースゲルの固体 NMR スペクトラム

表9. ピーク分離により得られたgt/ggの割合 (LiCl/DMAc)

Coagulant	MeOH	H ₂ O
gt / gg (%)	56.7 / 43.3	54.9 / 45.1

以上の結果から、アルカリ・尿素水溶液から水系凝固浴によって得られたセルロースゲルは、主に結晶領域と準結晶領域からなり、また、非水系凝固浴によって得られたセルロースゲルは、主に非晶領域から成るものの、X 線回折測定では確認できないサイズの小さな結晶領域を有していることがわかった。

さらに LiCl/DMAc 系由来のゲルは、凝固浴の種類によらず、完全な非晶構造を有していることがわかった。

2.2.3.8 プレス乾燥して得られたセルロースフィルムに対しての X 線回折測定

X 線回折測定では、繊維回折図のように、異方性を生じさせることで、より多くの構造情報の取得を目指す手法がある。

アルカリ・尿素由来のセルロースゲルは、ゲルの剛直性が高いため、LiCl/DMAc とは異なり (Togawa and Kondo 2007)、延伸による配向を行うことが難しい。しかし、プレス乾燥を施すことで異方性が生じることが報告されている (Wang et al. 2013)。本研究ではこの手法を応用し、異なる溶剤・凝固浴由来のセルロースゲルをプレス乾燥・フィルム化し、X 線回折測定を行うことで、より多くの構造情報の入手を目指した。

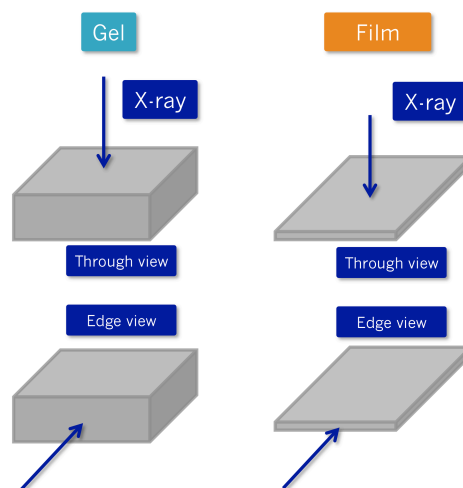


図 24. X 線回折測定の概要

図 24 にあるように、エアロゲルと、ゲルを圧縮乾燥させて得られた乾燥フィルムの 2 種類の試料に対して、2 方向 (Through view および Edge view) から X 線回折測定を行った。その結果を、図 25～28 に示す。

まず、図 25 と 26 はエアロゲルに対して Through view と Edge view、2 方向から測定した結果である。アルカリ・尿素系においても、LiCl/DMAc 系においても、2 方向の回折図には大きな差は見られなかった。よって、どちらのセルロースゲルも等方的な構造を有していると言える。

次に、プレス乾燥して得られたセルロースフィルムに対して Through view と Edge view、2 方向から測定した結果を図 27 と 28 に示す。いずれの回折図からも、プレス乾燥することで異方性が生じていることがわかった。

図 27 は LiCl/DMAc 系の結果である。MeOH 再生のフィルムのほうがややシャープなパターンが見られるものの、配向の様子に大きな違いは見られなかった。前述した固体 NMR 測定の結果を踏まえると、LiCl/DMAc 系の場合は、凝固浴によって構造に大きな違いが見られないことがわかった。

図 28 にアルカリ・尿素系の結果を示す。MeOH 再生によって得られたフィルムは、LiCl/DMAc 系と同様の、Through view でリングパターン、Edge view ではアークが存在するという回折図が得られた。これは、フィルム面内方向にセルロース分子鎖が配向していることを示す。

その一方で、Water 再生によって得られたフィルムでは、上述の回折図とは顕著な違いを示した。Through view では、ゲル状態では最低角に存在した 1-10 のピークが消失し、さらに、Edge view では 1-10 のピークは子午線方向に、110 および 020 のピークは赤道方向に存在した。これは、セルロース分子がフィルム面内のみならず、フィルムの断面方向に対しても配向状態を有して

いることを示す。

以上の X 線回折測定の結果から考えられる、プレス乾燥したフィルムの構造と、そこから予想できる乾燥前のセルロースゲル構造体の構成要素を図 29 に示す。

MeOH 再生では、110 と 1-10 が同じ方向に存在する。このような構造では断面方向に対して等方的な構造を有している必要があるため、未乾燥のゲル状態での構造体の断面形状は円形となる（図 29 右）。これは、SEM 観察によって確認されたフィブリル状構造とよく一致する。また、そのフィブリル状構造は先述したように疎水性表面を有していると考えられるので、グルコピラノース環が露出するように配列していると考えられる。

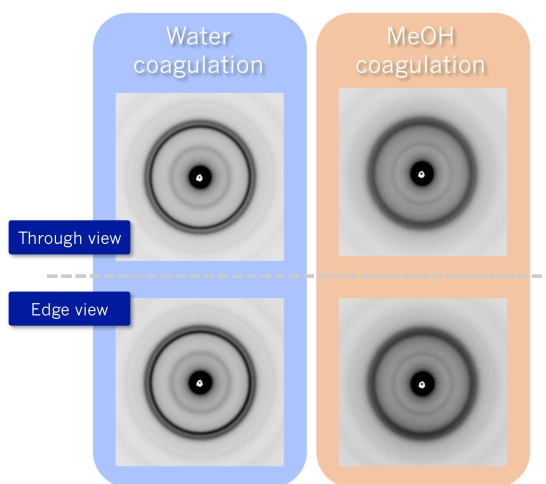


図 25. アルカリ・尿素系のアエロゲル対し 2 方向から観察した X 線回折図

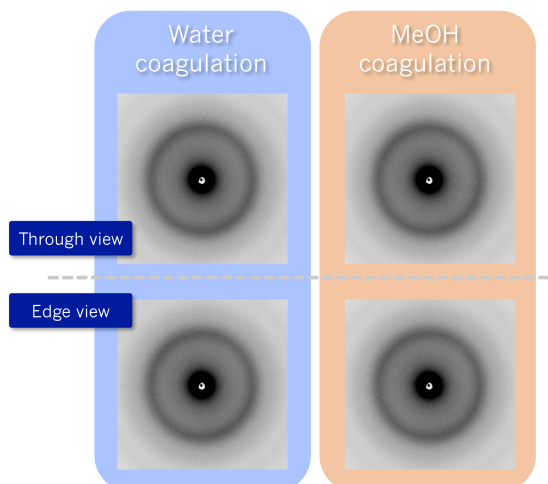


図 26. LiCl/DMAc 系のアエロゲルに対して 2 方向から観察した X 線回折図

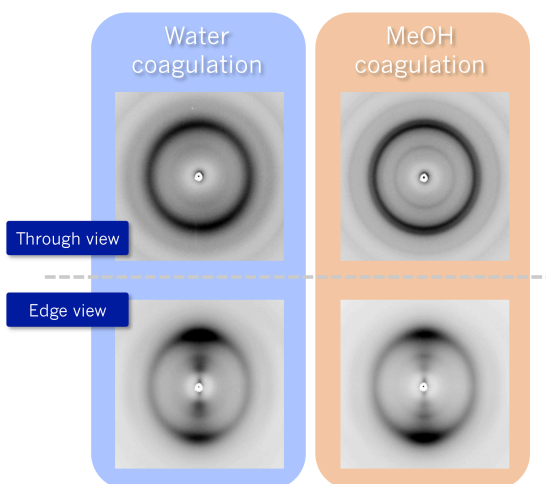


図 27. LiCl/DMAc 系のプレス乾燥フィルムに対して 2 方向から観察した X 線回折図

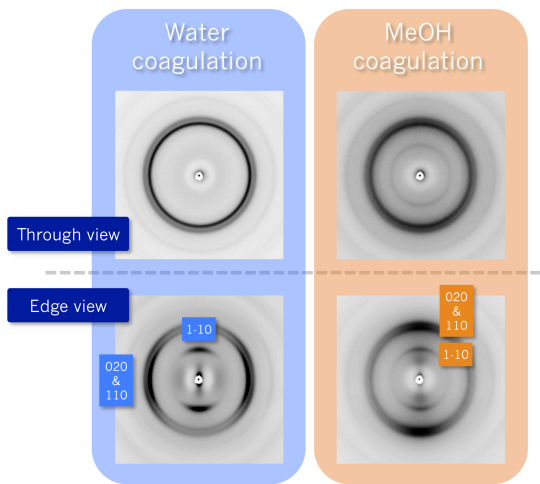


図 28. アルカリ・尿素系のプレス乾燥フィルムに対して 2 方向から観察した X 線回折図

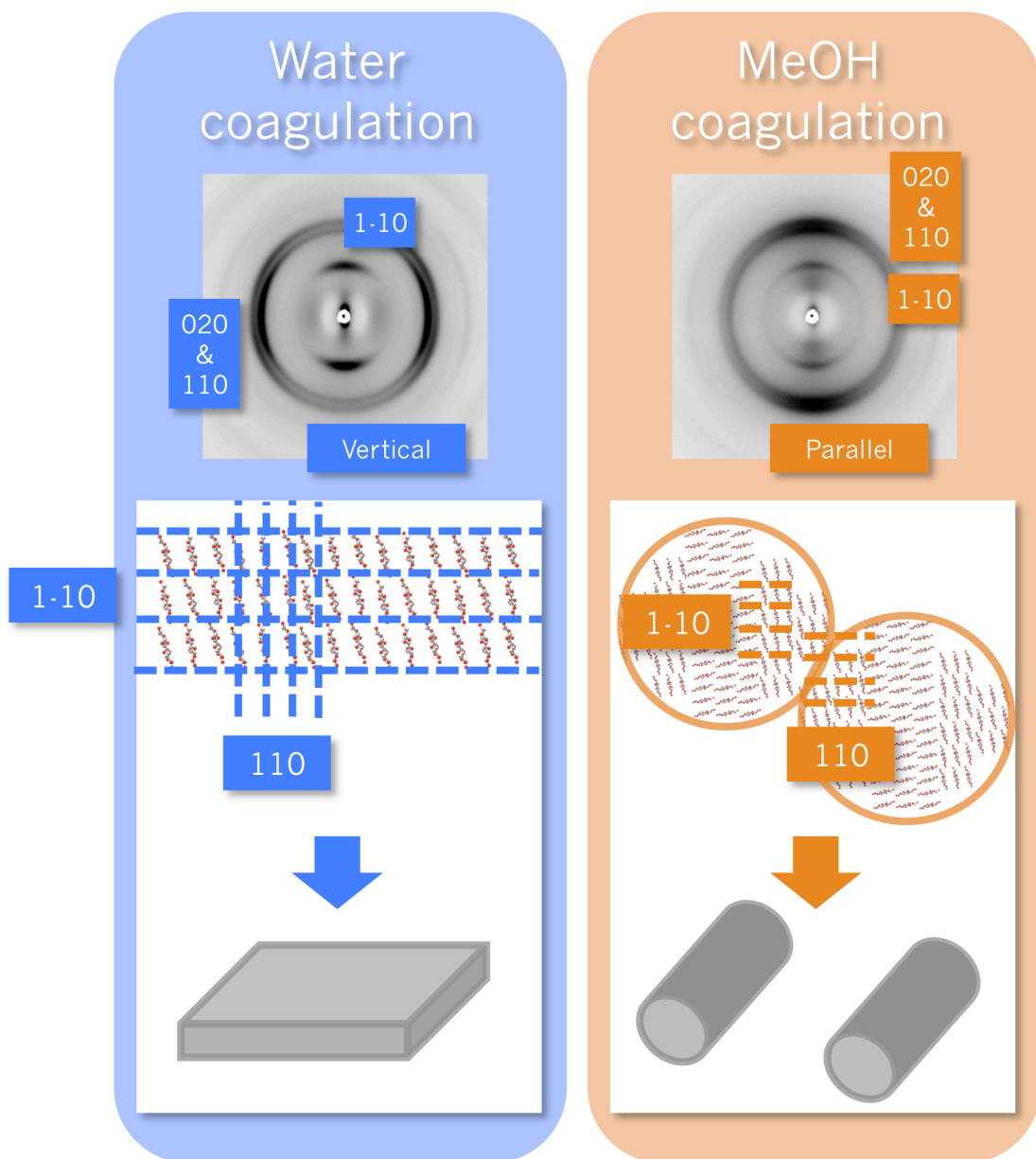


図 29. X 線回折測定の結果から考えられる、アルカリ・尿素系のプレス乾燥したフィルムの構造と、そこから予想される乾燥前のセルロースゲルの構造体の要素

その一方で、Water 再生から得られるフィルムでは、110 と 1-1 0 が垂直に存在し、Through view では 1-10 による回折が生じない図 29 左)。よって、(1-10) 面と (110) 面は垂直に配列し、さらに (1-10) 面がフィルム表面と平行に配列した矩形形状の断面形状を有していると考えられる。そのため、未乾燥のゲル状態での構造体も断面形状は矩形と考えられ、表面に露出するのは親水面の(1-10)面であると考えられる。これは SEM 観察によって確認された膜状構造とよく一致する。このような構造は他のセルロース II 型結晶においても報告されており (Atkins et al. 1979)、水系凝固浴中では、セルロースの疎水性相互作用によってセルロース結晶が[110]方向に優先的に成長するためであると考えられている。

2.2.3.9 予想されるアルカリ・尿素水溶液由来のセルロースゲルの構造

以上の結果を踏まえ、図 30 にアルカリ・尿素水溶液由来のセルロースゲルの構造を示す。非水系凝固浴は、小さな結晶領域と非晶領域から成るフィブリル状構造を与え、表面にはセルロースのグルコピラノース環が露出している。そのため高い疎水性表面を有している。

その一方で、水系凝固浴では結晶領域から成る膜状構造体が形成され、表面に (1-10) 面が露出することで、高い親水性を有していると考えられる。

さらに、Water/MeOH 混合溶液を凝固浴として使用することで、こういった表面物性の違いや構造を制御することが可能であることがわかった。

本項で検討した範囲では、水系凝固浴から親水性表面が得られ、非水系凝固浴から疎水性の高い表面が得られるため、表面物性の違いは使用する凝固浴の極性に依存する可能性が示唆された。

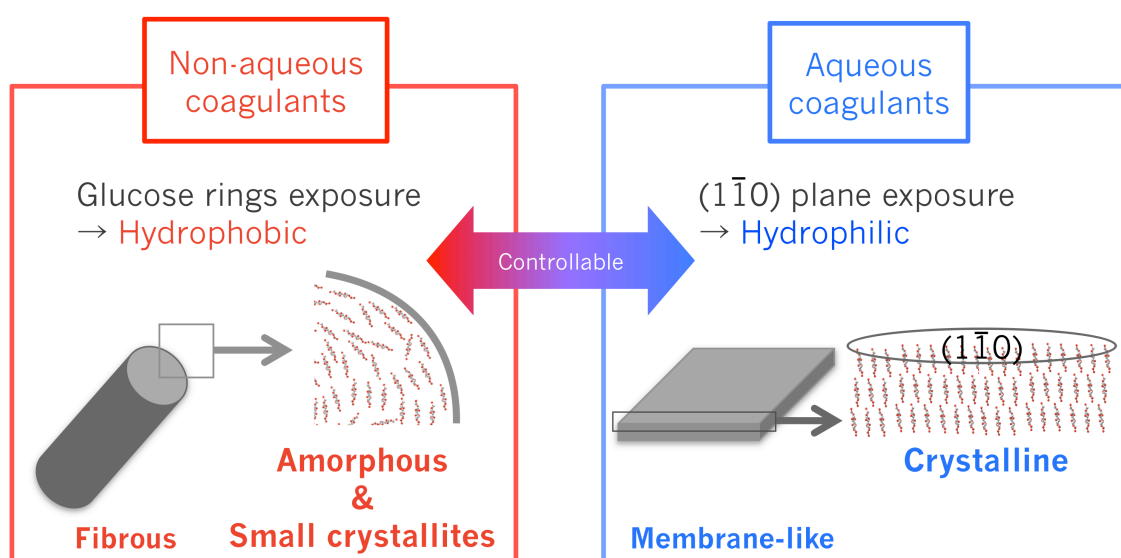


図 30. アルカリ・尿素水溶液から得られたセルロースゲル構造の模式図

2.3 アルコール系凝固浴

2.3.1 緒言

前項では、凝固浴として MeOH を使用した際に、最も疎水性の高い内部表面を有するセルローズゲルが得られるということがわかった。このような表面物性の違いが、使用した凝固浴の極性のみに依存すると考えれば、より極性の低いアルコール、つまり水と相溶な可能な限り炭素数の多いアルコールを使用すれば、より疎水性の高い表面を有するセルローズゲルが得られることが予想される。

そこで本項では、凝固浴として、前項で使用したメタノール (MeOH)、エタノール (EtOH) に加え、2 種類のプロパノール (1-PrOH、2-PrOH)、4 種類のブタノール (1-BuOH、2-BuOH、*i*-BuOH、*t*-BuOH) を使用して、前項と同様の検討を行った。

2.3.2 実験

2.3.2.1 セルローズゲルの調製

2.2.2.1、2.2.2.2 と同様の手段でセルローズ溶液を調製、上述のアルコール系凝固浴を使用し、セルローズゲルを調製した。

また、セルローズ溶剤として、アルカリ単体の水溶液、すなわち 4.6wt%LiOH 水溶液を使用し、同様の方法で 3.0wt%セルローズ溶液を調製した。この溶液から得られたセルローズゲルは、

2.3.2.6.2 シンクロトロン放射光による透過法において使用した。

2.3.2.2 セルローズエアロゲルの調製

2.2.2.4 と同様の方法でセルローズエアロゲルを調製した。

2.3.2.3 走査型電子顕微鏡観察

エアロゲル試料に対し、2.2.2.5 と同様の方法で観察を行った。

2.3.2.4 窒素吸着実験

エアロゲル試料に対して 2.2.2.6 と同様に実験を行った。

2.3.2.5 染料吸着実験

2.2.2.7 と同様に、吸着質としてコンゴーレッドを用いて吸着実験を行った。

2.3.2.6 X 線回折測定

X 線回折測定を複数の方法で行った。

2.3.2.6.1 反射法

エアロゲル試料を乳鉢で直径 1~2 mm 程度になるまで粉碎し、錠剤状にプレス成形したものに對して、RINT2000 (Rigaku) を用いて反射法により X 線回折測定 ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) を行った。

2.3.2.6.2 シンクロトロン放射光による透過法

SPring8 (BL40B2) において、ゲル化直後、未水洗のセルロースゲル試料に對して、2.2.2.8.2 と同様に X 線回折測定を行った。

2.3.2.7 固体 NMR 測定

2.2.2.9 と同様に、各種セルロースヒドロゲル試料に對して、 ^{13}C CP/MAS NMR 測定を行った。

2.3.3 結果と考察

2.3.3.1 セルロースゲルの含水率と比表面積

含水率を表 10 に示す。いずれの凝固浴による再生でも、得られたセルロース凝集物は高い含水率を有し、ヒドロゲル状態を維持していた。しかし、凝固浴として使用したアルコールの炭素数の増加に伴って含水率が低下していく傾向が見られ、特に 1-BuOH、2-BuOH、*i*-BuOH で顕著であった。これは、表 10 に示すように、凝固浴の水への相溶性と一定の相関が見られた。また、*t*-BuOH は水との相溶性が高いにも関わらず、大きめの収縮が見られた。これは、*t*-BuOH の分子サイズが大きいため、拡散に時間を要し、相溶性が低い場合と同様に、セルロースのゲル化の際に収縮をもたらしたと考えられる。また、比表面積にも同様な傾向があり、水と相溶性の低い 1-BuOH、*i*-BuOH

は他のゲルよりも低い比表面積を与えた。これは、ゲル化の際の収縮に起因するものと考えられる。このように、凝固浴の相溶性と得られるセルロースゲルの構造は一定の相関があると考えられるが、不明な点が多く、さらなる詳細な検討を必要とする。

表 10. 各種セルロースゲルの含水率と比表面積
および使用した凝固浴の水との相溶性

	Water content (wt%)	S_{BET} (m^2/g)	Solubility in Water at 20°C
MeOH	93.0	332.5	Miscible
EtOH	92.7	326.1	Miscible
1-PrOH	89.2	333.6	Miscible
2-PrOH	91.0	380.5	Miscible
1-BuOH	63.3	168.0	77 g/L
2-BuOH	73.0	341.3	125 g/L
<i>i</i> -BuOH	73.2	299.0	87 g/L
<i>t</i> -BuOH	81.9	369.2	Miscible

2.3.3.2 セルロースゲルの表面物性

コンゴーレッドを染料として、染料吸着実験を行った。その吸着等温線を図 31 に示す。最もコンゴーレッド吸着量の多かったのは MeOH 再生ゲルであり、使用したアルコールの炭素数の増加に伴って、徐々にコンゴーレッドの吸着量が低下していく傾向が確認された。吸着量の順位は、MeOH > 2-PrOH > EtOH > 1-PrOH > 2-BuOH ~ *t*-BuOH > *i*-BuOH (~1-BuOH) であった (1-BuOH 再生ゲルは、比表面積が 2 倍近く小さかったため、カッコ内に記述した)。これより、使用したアルコールの炭素数増加に伴って、より疎水性の高いゲルの内部表面を得ることはできず、逆に親水性が強くなっていく傾向があることがわかった。

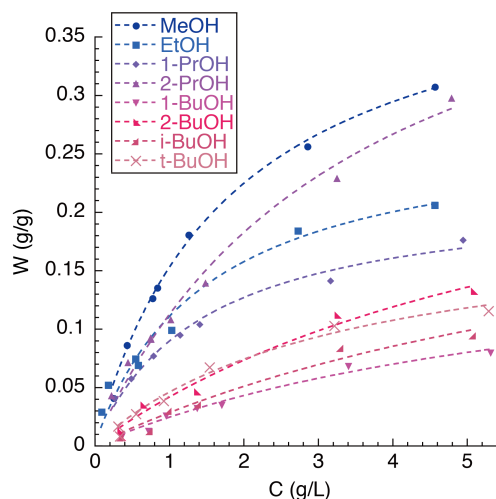


図 31. 各種セルロースヒドロゲルへのコンゴーレッドの吸着等温線。C：平衡濃度、W：吸着量

2.3.3.3 セルロースゲルの構造観察

各種エアロゲル試料断面に対して行った SEM 観察の結果を図 32 に示す。

すべてのゲルはフィブリル状構造からなることが確認されたが、BuOH 再生したゲルでは、フィブリル同士が会合し、膜状構造を形成しているのが確認された (図 32e、f、g、h)。この膜状構造の形成は、1-BuOH 再生で特に顕著であり、同様に相溶性の低い 2-BuOH や *i*-BuOH においても部分的に確認された。このようなフィブリル同士の会合は、先述したゲル化における収縮をもたらすものと考えられる。

2.3.3.4 X 線回折測定 (反射法)

各種エアロゲル試料に対して行った X 線回折測定の結果を図 33 に示す。

すべての試料は Cellulose II 型結晶のパターンを示した。ブロードなピークを示した MeOH 再生ゲルに対し、その他のゲルはよりシャープなピークを示し、特に BuOH 再生では明瞭な Cellulose II のプロファイルを示し、ゲル構造体の結晶領域の多さが示唆された。

2.3.3.5 固体 NMR 測定

各種ヒドロゲル試料に対して行った固体 NMR 測定の結果を図 34 に示す。

MeOH 再生や EtOH 再生ゲルに比べ、PrOH や BuOH で再生したゲルは 2.2.3.7 で示した水系凝固浴由来のゲルと同様な概観を示した。C4 位に対してピーク分離を行い、その結果得られた結

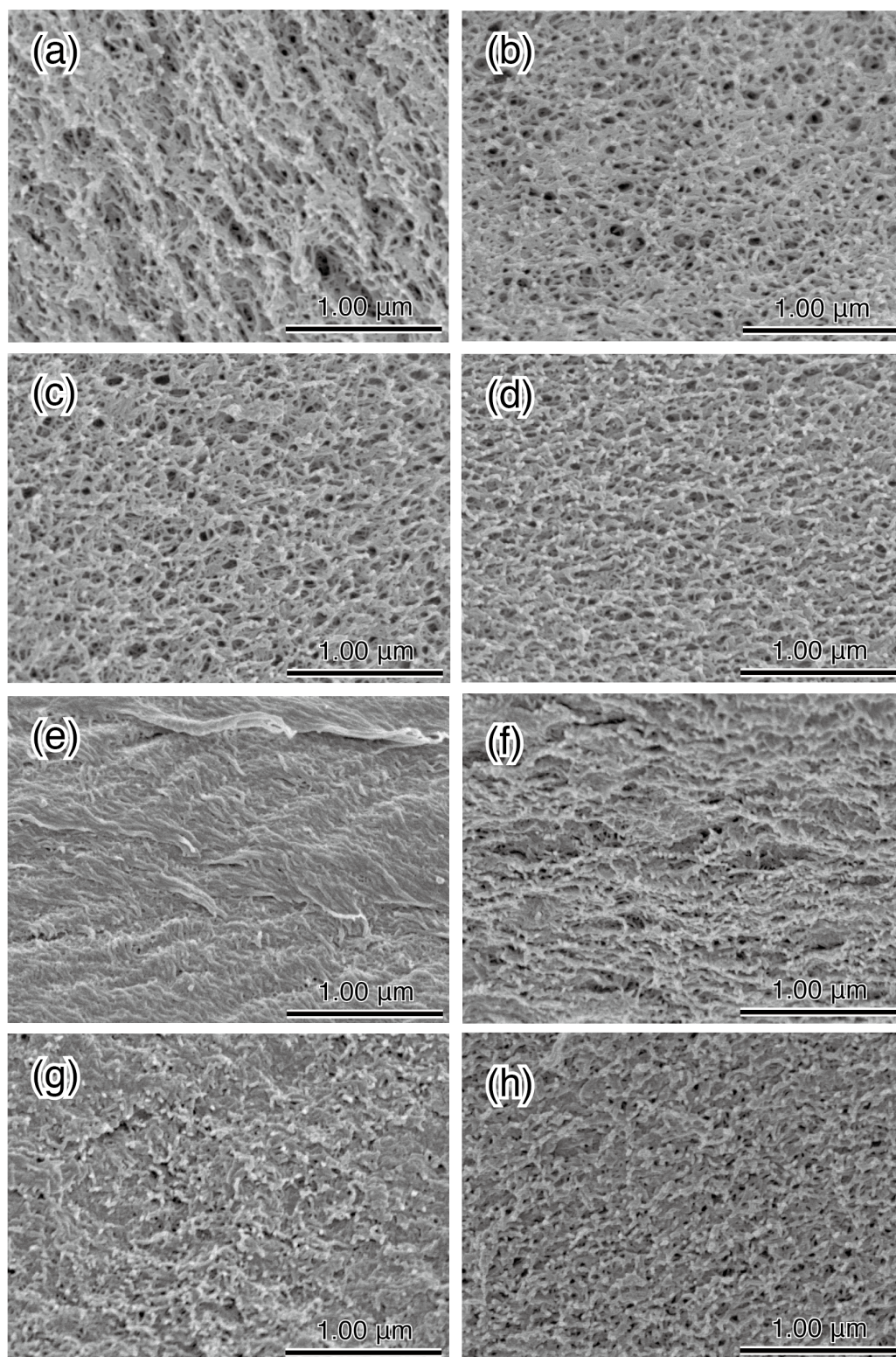


図 32. 各種セルロースゲルの断面 SEM 像。凝固浴：(a) MeOH、(b) EtOH、(c) 1-PrOH、
(d) 2-PrOH、(e) 1-BuOH、(f) 2-BuOH、(g) *i*-BuOH、(h) *t*-BuOH

晶／非晶領域の割合を表 11 に示す。PrOH や BuOH で再生したゲルは 48~55%が結晶領域であることがわかった。これは X 線回折測定で見られた傾向と大まかに一致する。

Cellulose II の結晶表面には水酸基が多く露出しているので、このような結晶性の高さは、ゲル内部表面の親水性の高さに直結すると考えられる。

2.3.3.6 X 線回折測定（シンクロトロン放射光による透過法）

炭素数の増加に伴って結晶領域が増加し、親水性が高まる理由を探るため、凝固浴で再生させた直後の未洗浄のゲルに対して、シンクロトロン放射光を用いて X 線回折測定を行った。

図 35 はその結果である。a はセルロース溶液のプロファイルで、水の散乱による $q = 2.0 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に位置するブロードなピークのみが確認される。MeOH 再生したゲル（図 35b）では、MeOH の拡散によって溶液由来の散乱ピークはやや低角に移動し（Vahvaselkä et al. 1995）、 $q = 0.65 \text{ \AA}^{-1}$ 付近と $q = 1.15 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に、それぞれ Na-cellulose IV の 1-10 と 002 に相当するブロードなピークが確認された。 $q = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ 付近にある小さく鋭いピークは、析出したアルカリに由来するものと考えられる。

EtOH 再生したゲルのプロファイル（図 35c）では、 $q = 1.15 \text{ \AA}^{-1}$ 、 1.5 \AA^{-1} 付近に存在するピークは MeOH 再生したゲルと同様であるが、 $q = 0.65 \text{ \AA}^{-1}$ のピークはより顕著となり、 $q = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ には面間隔 20.9 \AA に相当する未知のピークが確認された。

Warwicker と Wright は（Warwicker and Wright 1967）、アルカリセルロース（Na-cellulose I）を各種アルコールで洗浄することで、結晶型がどのように変化するかを検討した。MeOH で洗浄した場合は、アルカリの存在しないアルコール／セルロース錯体が形成した。他方、EtOH で洗浄した場合は、アルカリ／セルロース錯体（Na-cellulose III）が形成されることが報告されている。この違いは、アルカリの各種アルコールへの溶解度の違いに由来するものであると結論づけられた。すなわち、MeOH にはアルカリの溶解度が高いために、アルカリはセルロースと錯体を形成せず溶出

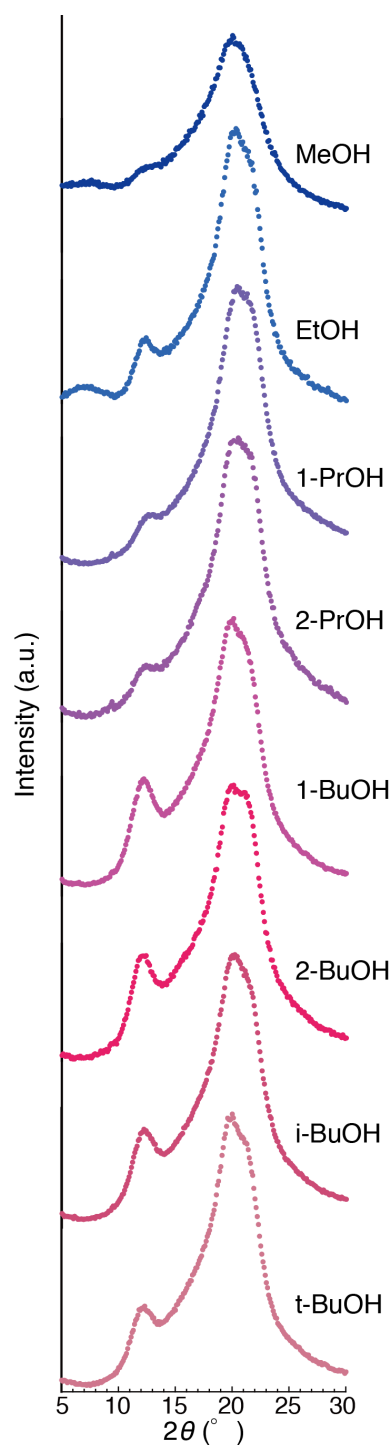


図 33. 各種セルロースエアロゲルでの X 線回折プロファイル

するが、EtOH ではアルカリの溶解度が低く析出するため、アルカリはセルロースと錯体を形成するのではないかと予想された (Warwicker and Wright 1967)。しかし、Warwicker と Wright による研究で観察されたピークには、本研究で観察されたような 20.9 \AA という広い面間隔に相当するピークは観察されていない。

アルカリに水酸化リチウム (LiOH) を使用した場合、尿素なしでも凍結融解法によってセルロースが溶解することが報告されている (Kamide and Saito 1986)。そこで、アルカリ単体の水溶液 (4.6wt%LiOH 水溶液) を用いて凍結融解法によってセルロース溶液を調製し、EtOH 再生によってゲル化、X 線回折測定を行った。その結果、アルカリ・尿素系の場合に観察された $q = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ 、面間隔 20.9 \AA に相当するピークは確認されなかった (図 36)。

EtOH 中ではアルカリは析出しセルロースと錯体を形成するという検討と (Warwicker and Wright 1967)、尿素の存在下のみで面間隔 20.9 \AA に相当する未知のピークが確認されるという事実をふまえると、この $q = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ に観察された未知のピークは、アルカリ／尿素／セルロース錯体に由来するものと結論づけられる。

このような錯体の形成は、MeOH 以外のアルコールを使用した際の結晶領域の増加に寄与していると考えられ、内部表面の親水化にも寄与していると考えられる。

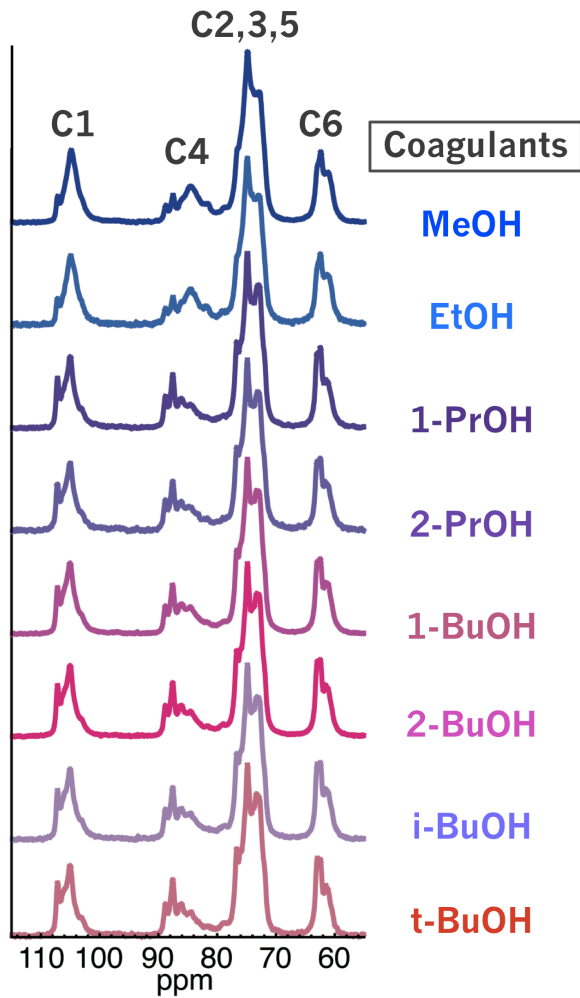


図 34. 各種セルロースヒドロゲルの固体 NMR スペクトラム

表 11. ピーク分離により得られた結晶領域の割合

Coagulant	MeOH	EtOH	1-PrOH	2-PrOH	1-BuOH	2-BuOH	i-BuOH	t-BuOH
Crystallinity (%)	24.3	28.2	52.1	51.1	48.4	53.7	52.1	55.7

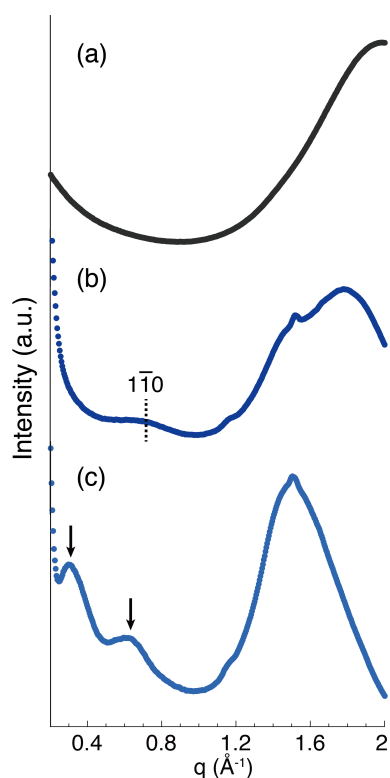


図 35. X 線回折プロファイル：(a) 4wt%セルロース溶液（凝固浴なし）、(b) 未水洗の MeOH 再生ゲル、(c) 未水洗の EtOH 再生ゲル。矢印は、未知の錯体形成に由来すると考えられるピーク

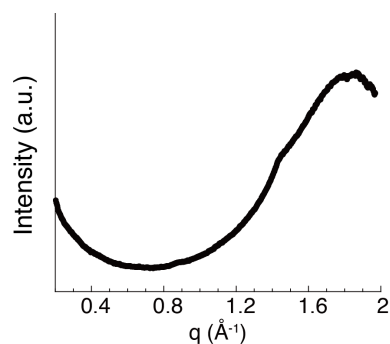


図 36. LiOH 水溶液から得られた未水洗のセルロースゲル（EtOH 再生）の X 線回折プロファイル

2.3.3.6 予想されるアルコール凝固浴におけるセルロースの凝集様式

以上の結果を踏まえ、図 37 にアルコール類によって凝固したセルロースゲル構造形成の予想メカニズムを示す。MeOH 再生の場合では、セルロース分子が凝集し、非晶領域と一部の小さな結晶領域を有するフィブリル構造体を形成する。一方、EtOH 再生の場合では、セルロースはアルカリ・尿素と錯体を形成する。これは、水洗後に Na-cellulose IV の結晶領域となり、水酸基が豊富な親水面となると考えられる。

同様の錯体形成は、PrOH や BuOH でも生じると考えられ、MeOH 以外のアルコールを使用した際の表面親水化の一端を担っていると考えられる。しかし、X 線回折測定や固体 NMR、染料吸着の結果は大まかな傾向のみが一致しているだけであるため、このようなアルコール類によ

る凝固・再生におけるゲルの構造形成メカニズムは、凝固浴とセルロース溶液の相溶性や、アルカリや尿素の凝固浴への溶解度など、複雑な要因からなるプロセスであり、さらなる詳細な検討が必要である。

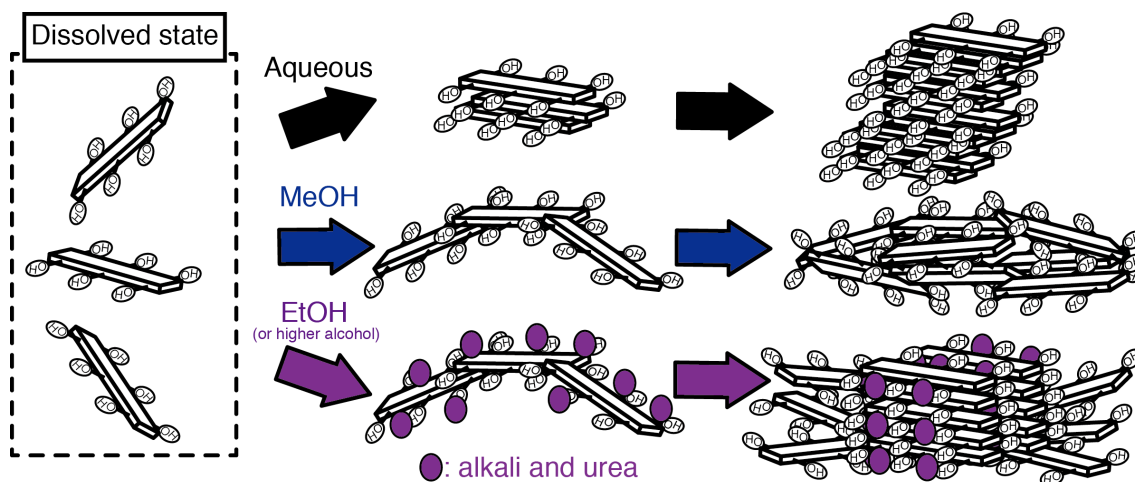


図 37. アルカリ・尿素水溶液からアルコール系凝固浴によって得られたセルロースゲル構造形成の模式図

2.4 結言

2.4.1 ゲル構造の区分

アルカリ・尿素水溶液由来のセルロースゲルは、凝固浴の種類に応じて異なる構造と表面物性を有していた。これは、凝固浴の種類に関わらず同様の完全非晶構造を有している LiCl/DMAc 由来のセルロースゲルとは対照的である。

本研究では、アルカリ・尿素系のセルロースゲルは以下の 4 種類に区分できることがわかった。

i) 凝固浴として、水や希酸、塩水溶液などを使用した場合

セルロースゲルは、(1-10)面の水酸基に由来する親水性内部表面を有した膜状の構造体を有している。この構造体は、60%近くが結晶構造からなる。

ii) 凝固浴として MeOH を使用した場合

セルロースゲルは、グルコピラノース環に由来する高い疎水性内部表面を有したフィブリル状構造を有している。この構造体は、20%程度の非晶領域と、80%程度の非晶領域からなる。

iii) 凝固浴として Water/MeOH 混合水溶液を使用した場合

Water/MeOH の比率に応じて、それぞれの中間的な性質を有するゲルが得られる。これを利用

した、構造や物性の制御が可能である。

iv) 凝固浴としてとして EtOH など炭素数の多いアルコール類を使用した場合

炭素数の増加に伴って、ゲルの内部表面物性は親水化する傾向があった。この現象の主な要因は、構造体の結晶領域が増大するためであると考えられる。この結晶成分は、ゲル構造形成時に生じるアルカリ／尿素／セルロース錯体に由来すると考えられる。

現在のところ、最低でも上記の 4 種類が考えられるが、下記のように依然として不明な点が多い。

a) i) の更なる区分

SEM 観察の結果でわかるように、希酸 (H_2SO_4) 再生したものは、その他の水系凝固浴 (Na_2SO_4 や Water) よりも膜状構造が強く発現している。これは、凝固浴中の酸とセルロース溶剤中のアルカリの中和に関連すると予測されるが、SEM 像以外のデータ、つまり染料吸着実験や固体 NMR などの測定結果では大きな違いはなく、具体的な要因は不明である。

b) iv の更なる区分

炭素数の増加に伴って、ゲルの内部表面物性は親水化するという大まかな傾向は得られたが、炭素数に反して染料吸着量などの測定値が前後している部分もあり、すべてのデータを説明できる一貫した解釈は得られていない。これは、アルコール類を凝固浴として使用した際のセルロースの凝集様式は、凝固浴とセルロース溶液の相溶性や、アルカリや尿素の凝固浴への溶解度など、複合的要因に左右されるためと考えられる。

2.4.2 今後の検討

これまで、セルロースのゲル化の際に注目されることが少なかった尿素の存在が、アルカリ／セルロースと錯体を形成することによって、最終的な構造体形成に影響を与えることがわかったことは大きな意義がある。セルロース溶解やセルロース溶液中で尿素が果たす役割とともに、セルロースがゲル構造を形成する際に果たす尿素の役割を解明することは、アルカリ・尿素水溶液のメカニズムをさらに深く理解することに不可欠であると考えられる。

第 3 章 セルロースゲルの構造形成

3.1 緒言

第 2 章までに述べたように、アルカリ・尿素水溶液由来のセルロースゲルは、使用した凝固浴の種類に応じて、親／疎水性の異なる構造を発現することがわかった。この表面物性の更なる疎水化及び親水化など、セルロースゲルの物性制御・向上のためには、この物性の発現機構を理解することが不可欠である。

これまで、高分子ゲルの構造発達に関する研究は数多く存在し、その多くは光散乱 (Takeshita 1999 など)、X 線散乱 (Gommes et al. 2004 など) または中性子散乱 (Shibayama 1998 など) などの散乱手法や粘弾性測定 (Ross-Murphy 1992 など) によって行われてきた。

第 2 章までに述べたように、本研究で使用しているアルカリ・尿素水溶液由来のセルロースゲルは、その構成要素として Na-cellulose IV 型 (水セルロース) 結晶を含む。そのため、凝固過程のセルロース溶液に対して広角 X 線回折を行うことで、Na-cellulose IV 型結晶が成長していく様子を追跡できると考えられる。また、小角 X 線回折測定を行うことで、発達するゲル構造のサイズや形状に関する情報を手に入れることができると考えられる。

そこで本章では、アルカリ・尿素水溶液によって得られたセルロース溶液が、凝固浴によってゲル化して行く様子を、前章と同様に対照セルロース溶剤である LiCl/DMAc との比較を交えながら、X 線散乱／回折手法を用いて明らかにすることを試みた。

セルロースの凝固浴によるゲル化は、時間経過とともに進行していくので、X 線の照射時間をなるべく短く抑える必要がある。そこで、本研究では、シンクロトロン放射光を光源として使

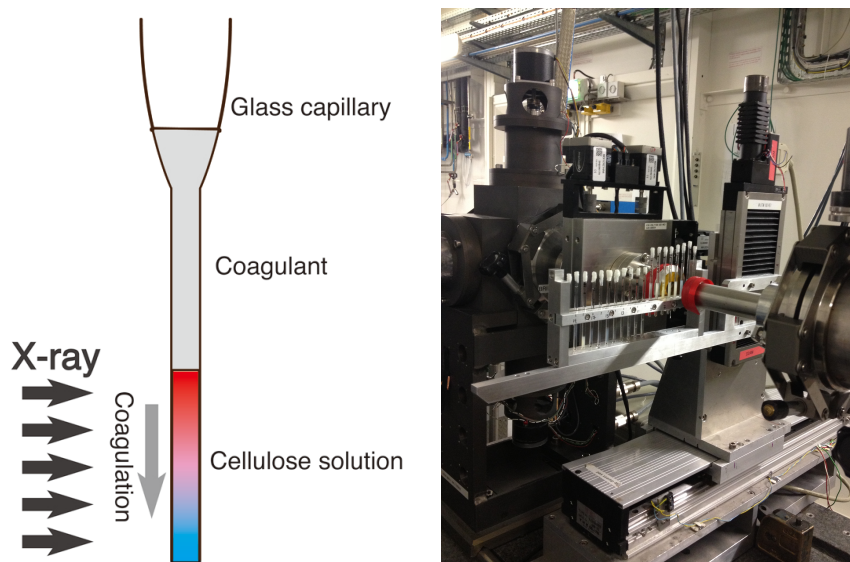


図 1. シンクロトロン放射光実験の概要 (左) と実際の実験の様子 (右)

用し、X 線散乱／回折測定を行った。また、実験設定として、ガラスキャピラリーにセルロース溶液を注入し、さらにその上部に凝固浴を注入することでゲル化を開始させ、セルロース溶液が凝固していく過程を追跡した。このとき、ゲル化の時間経過を追跡するには、ある深さ 1 点に対して連続的に測定を行うべきであるが、照射時間やイメージングプレートの読み取り・データの読み込みなどのために、1 測定に最低でも 1 分間を要してしまい、その間にゲル構造が大きく発達してしまうため、ゲルの成長過程を詳細に追跡することができなかった。

そこで本研究では、図 1 にあるように、キャピラリーの深さ方向に複数点の X 線回折測定を行うことで、ゲル化の進行度が異なるセルロース溶液の X 線回折プロファイルを入手し、その解析を行った。

3.2 広角 X 線回折測定

3.2.1 実験

3.2.1.1 セルロース溶液の調製

CF11 (Whatman 製、重合度：約 220 (Isogai et al 2008)) と CC31(Whatman)をセルロース試料として使用し、2.2.2.1 と同様の方法で、アルカリ・尿素水溶液と LiCl/DMAc 溶液の 2 種類の 10wt% セルロース溶液を調製した。

CF11 により調製したセルロース溶液は、3.2.1.2 シンクロトロン放射光測定 (アルカリ・尿素系／Na₂SO₄ 凝固浴) に供し、CC31 により調製したセルロース溶液は、3.2.1.3 シンクロトロン放射光測定 (アルカリ・尿素系 Water 再生、H₂SO₄ 再生、MeOH 再生、EtOH 再生および LiCl/DMAc 系 EtOH 再生) に供した。

3.2.1.2 シンクロトロン放射光測定 (アルカリ・尿素系 Na₂SO₄ 凝固浴)

調製されたセルロース溶液をガラスキャピラリー中にガラスピペットを使用して注入し、その上部にガラスピペットを使用してセルロース溶液を注意深く注入した。凝固浴として 5wt% 硫酸ナトリウム水溶液を使用した。このセルロース溶液の深さ方向の複数点に対して、SPRing8 (BL40B2) において X 線回折測定 ($\lambda = 1.0 \text{ \AA}$ 、照射時間 60 秒) を行った。

3.2.1.3 シンクロトロン放射光測定 (アルカリ・尿素系水系／非水系凝固浴および LiCl/DMAc 系)

調製されたセルロース溶液をガラスキャピラリー中にガラスピペットを使用して注入し、その上部にガラスピペットを使用してセルロース溶液を注意深く注入した。凝固浴として Water、H₂SO₄、MeOH、EtOH (アルカリ・尿素系) および EtOH (LiCl/DMAc 系) を使用した。このセルロース溶液の深さ方向の複数点 (10~15 点) に対して、オートサンプルチェンジャーを使用し 1 mm 間隔で X 線回折測定 (ESRF、BM2、 $E = 14 \text{ keV}$) を行った。また、Silver behenate ($d = 58.38$

Å) を使用してカメラ長を校正した。

3.2.2 結果と考察

3.2.2.1 アルカリ・尿素系 Na_2SO_4 再生

ガラスキャピラリー内の異なる深さで X 線回折測定を行った結果を図 2 に示す。すべてのプロファイルに共通する、 $q = 2.0 \text{ Å}^{-1}$ 付近に位置するブロードなピークは水の散乱である。プロファイルは下から上に向かって (a→f)、ゲル化が進行していく様子を示す。まず、 $q = 1.4 \text{ Å}^{-1}$ 付近に、Na-cellulose IV の 110 に相当するピークが現れた (b→c→d)。次に、d から f にかけて次第に、 $q = 1.6 \text{ Å}^{-1}$ 付近の Na-cellulose IV の 020 に相当するピークが現れ始め、十分にゲル化した領域では明瞭な Na-cellulose IV のプロファイル (Complete Regeneration) を示した。

このプロファイルの変化と Na-cellulose IV 型結晶の構造 (図 3) から求められる、アルカリ・尿素系の水系凝固浴におけるセルロース分子の凝集様式を図 4 に示す。

まず、セルロース分子鎖は、疎水的相互作用によって分子がスタッキングし、分子シートを形成する。これが Na-cellulose IV の (110) 面に相当する。つぎにそのセルロース分子シートが、水素結合によって配列し、より大きな結晶へと成長していく。その結果、(1-10) 面や (020) 面といった繰り返しが確認されるようになる。

再生セルロースの初期凝集体は、疎水性相互作用によって会合したセルロース分子鎖シートであるということは、Hermans (Hermans 1949) や Hayashi ら (Hayashi et al 1974) によって提案されてきた。

さらに、Miyamoto ら (Miyamoto et al 2009) による

分子動力学によるシミュレーションにおいても、同様な提案がなされた。しかし、実際に初期構造を直接観察した研究例はなく、マーセル化の水洗過程での (110) 面の発達は西山らによって

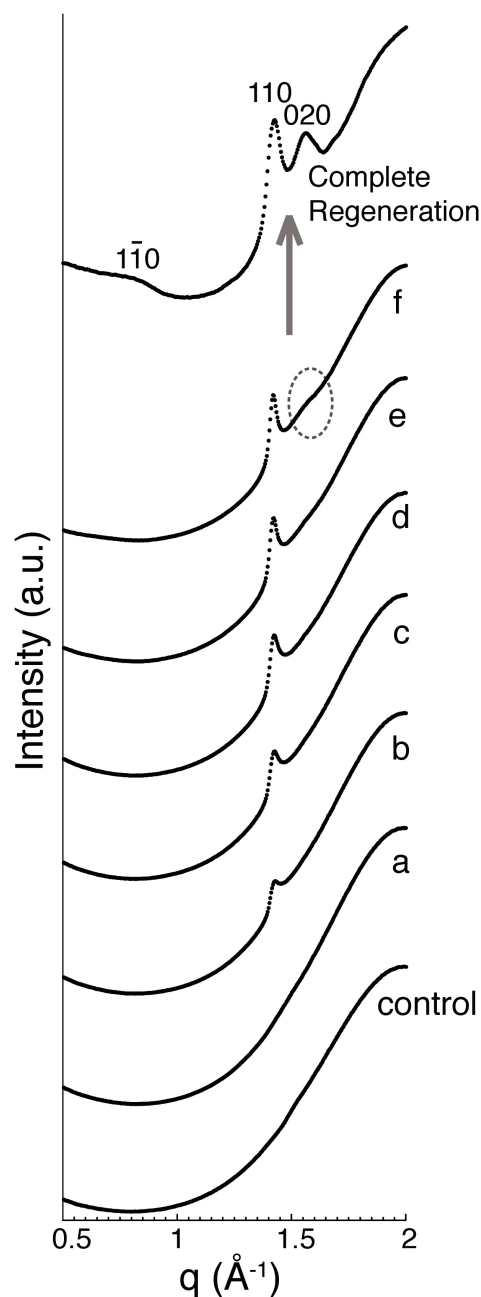


図 2. アルカリ・尿素系で凝固浴に Water を使用した場合の X 線回折測定プロファイル。Control は凝固浴無添加のセルロース溶液で、a から f にかけて構造が発達する様子を示す。

観察されていたものの (Nishiyama et al 2000)、セルロースが溶解した状態から凝集する過程での初期構造体を観察した報告はなかった。

そこで本研究で観察されたような、疎水スタッキングによるセルロース分子鎖シートの形成→水素結合による分子鎖シートの配列、という凝集様式は、これまで提案されてきた仮説「再生セルロースの初期構造体は、疎水スタッキングしたセルロース分子鎖シートである」を裏付ける、初めての実験事実となった。

このような分子の凝集様式は、使用したセルロース溶剤と凝固浴がともに水系であることに起因すると考えられる。すなわち、セルロース分子が凝集する際、表面自由エネルギーの上昇を避けるため、水系環境に相溶性の低い疎水性部分（グルコピラノース環）を内部に隠すように凝集すると考えられる。

セルロース溶剤や凝固浴が水系でない場合は、本項で観察されたような凝集様式とは異なる挙動を示す可能性があると考えられる。

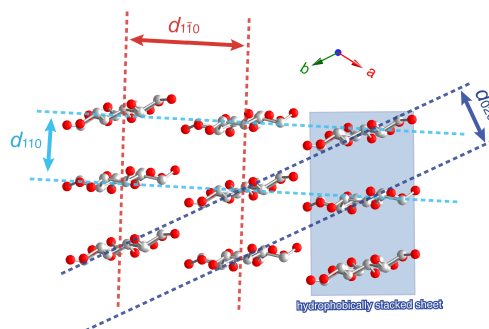


図 3. Na-cellulose IV の構造

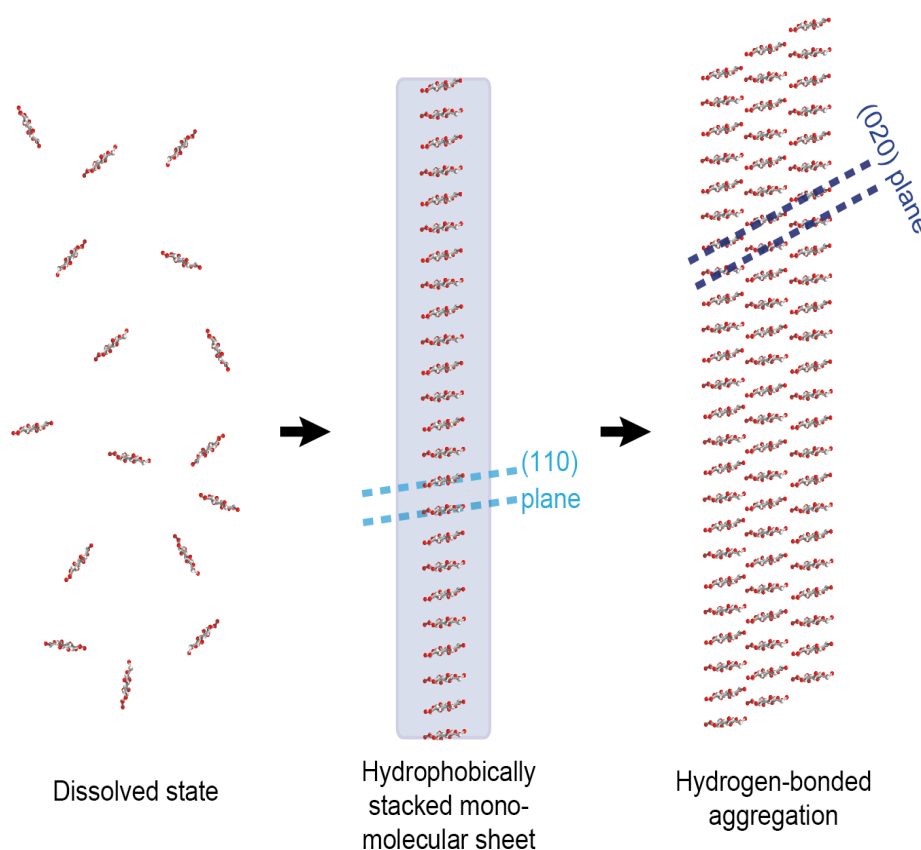


図 4. アルカリ・尿素系／水系凝固浴におけるセルロース分子の凝集様式の模式図

3.2.2.2 アルカリ・尿素系 Water 再生

前項の実験では、垂直方向でのキャピラリーの移動を手動で行い、各深さに X 線を照射、得られたプロファイルをゲル構造の成長度順に並べ、考察を行った。この実験操作では、1 回の X 線照射ごとに実験ハッチを開閉する必要があり、一連の測定に必要な時間が極めて長く、SPRING 8 のビームタイム内では測定できた凝固浴は 1 種類 (Na_2SO_4) のみであった。そこで、筆者らはヨーロッパ放射光施設 (ESRF) のビームタイムに応募し、測定しきれなかった凝固浴やセルロース溶剤に関して同様の実験を行った。また、オートサンプルチェンジャーを使用することで、迅速かつより正確に実験を行うことができた。

まず、アルカリ・尿素系 Water 再生の結果を図 5 示す。前項の Na_2SO_4 再生の場合と同様、まず (110) 面が発達し (図 5a)、次に (1-10) 面が発達した (図 5b)。これより、水中に存在するイオンの有無に関わらず、水系凝固浴では「セルロース分子の疎水スタッキング→水素結合による凝集」というプロセスを経ることがわかった。

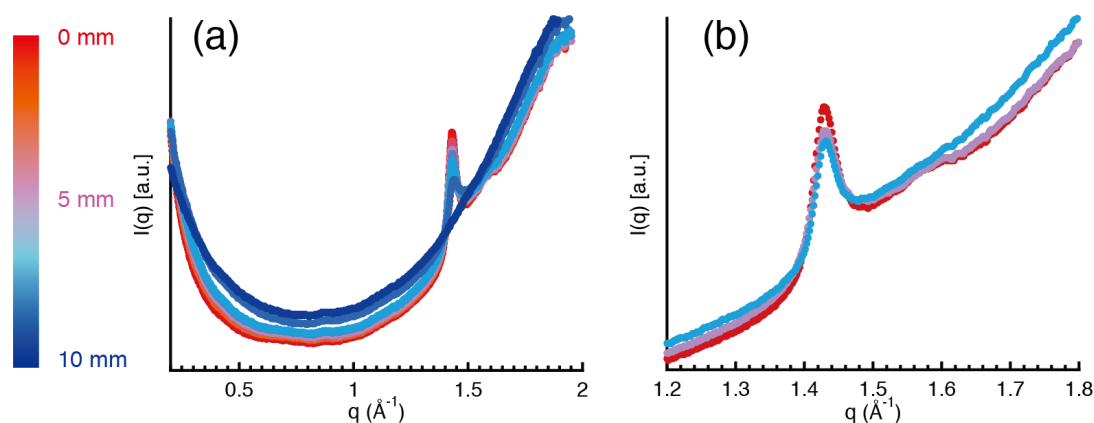


図 5. アルカリ・尿素系で凝固浴に Water を使用した場合の X 線回折測定プロファイル。目盛りは測定したキャピラリーの深さ。プロファイルは、青から赤にかけて構造が発達する様子を示す。(a) : 全領域、(b) : (a) のプロファイルの代表的な部分を選び、 q 領域 : $1.2 \sim 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ について拡大した図。

3.2.2.3 アルカリ・尿素系 H_2SO_4 再生

図 6 は、 H_2SO_4 再生の結果を示す。前項の Na_2SO_4 再生、Water 再生の場合と同様、まず (110) 面が発達し (図 6a)、次に (1-10) 面が発達した (図 6b)。図 6 は、図 5 のプロファイルとほぼ同じ概形を示し、希酸によるアルカリの中和が構造形成に及ぼす影響は、広角 X 線回折では観察できなかった。

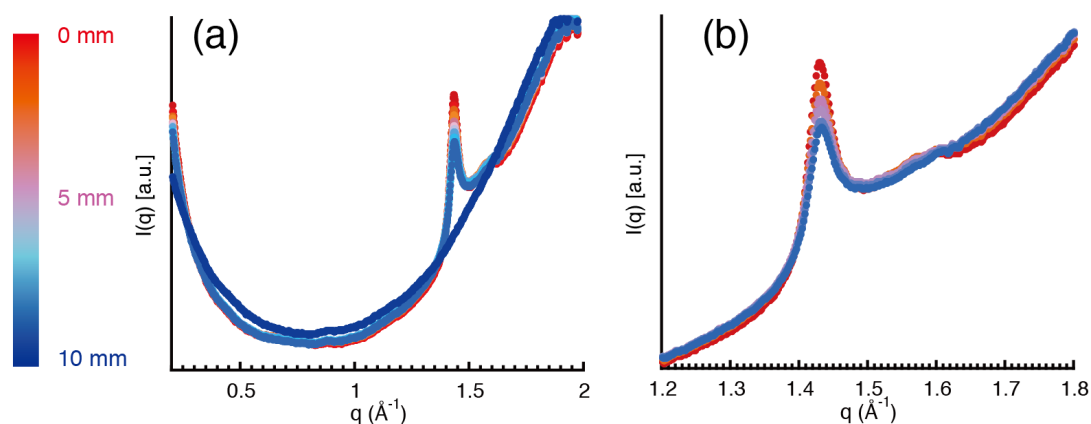


図 6. アルカリ・尿素系で凝固浴に H_2SO_4 を使用した場合の X 線回折測定プロファイル。目盛りは測定したキャピラリーの深さ。プロファイルは、青から赤にかけて構造が発達する様子を示す。(a) : 全領域、(b) : (a) のプロファイルの代表的な部分を選び、 q 領域 : $1.2 \sim 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ について拡大した図。

3.2.2.4 アルカリ・尿素系 MeOH 再生

同様の検討を、凝固浴として MeOH を使用して行った。その結果を図 7 に示す。まず、構造が発達するにつれて、 $q = 2.0 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に存在した水の散乱に起因するブロードなピークが、徐々に低角に移動していくのが確認された。これは、凝固浴である MeOH がセルロース溶液中に拡散していく様子を示している (Vahvaselkä et al. 1995)。

次に、セルロースゲルの構造発達についてであるが、これは、前述したアルカリ・尿素系水系凝固浴の場合と同様、ブロードではあるが、まず $q = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に(110)面の発達が確認された (図 7a)。しかし、最終的なゲル構造体のプロファイル (赤色) においても、(110)面のブロードなピークのみが確認されるため、MeOH 再生におけるセルロース分子の凝集様式は以下のように説明される。

まず始めに、水系凝固浴の場合と同様、疎水スタッキングしたセルロース分子鎖シートが形成されるが、2 章で述べたように構造の大半が非晶領域であるため、分子鎖シートの形成よりも、セルロース分子同士のランダムな絡み合いが優先し、セルロース分子鎖シートは大きな結晶へと成長することではなく、大部分の非晶領域と小さい結晶からなる最終的な構造体へと発達していくものと考えられる。

また、わずかではあるが、第 2 章 (2.3) において確認された $q = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ 、面間隔 20.9 \AA に相当するピークが MeOH 再生においても確認された (図 7b)。しかし、ゲル構造の発達に伴い、

一度はピークが増加する傾向にあったが（図 7b 青～紫色のプロファイル）、さらなるゲル構造の成長に伴って、次第にピークが減少した（図 7b 紫～赤色のプロファイル）。これは、アルカリ・尿素の MeOH への溶解性に由来するものと考えられる。ゲル化の初期段階では、アルカリ・尿素／セルロース錯体が形成されるが、MeOH の拡散に伴ってアルカリや尿素が溶出し、徐々にアルカリ・尿素／セルロース錯体の量が減少していくと考えられる。第 2 章 (2.3) において、MeOH 再生のゲルでは $q = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ 、面間隔 20.9 \AA に相当するピークは確認されなかったが、これは、大過剰量の MeOH 浴において再生を行ったため、アルカリや尿素はすべて溶出し、アルカリ・尿素／セルロース錯体が存在しなかったためと考えられる。

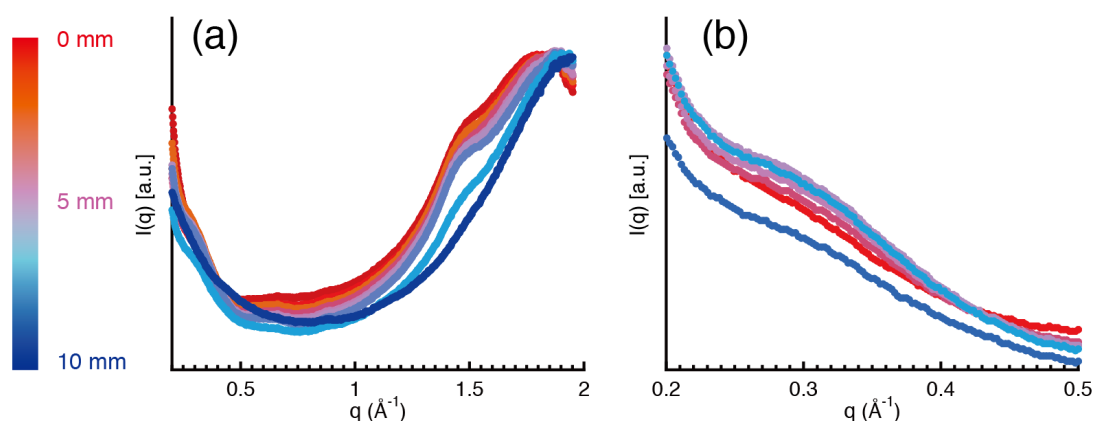


図 7. アルカリ・尿素系で凝固浴に MeOH を使用した場合の X 線回折測定プロファイル。目盛りは測定したキャピラリーの深さ。プロファイルは、青から赤にかけて構造が発達する様子を示す。(a)：全領域、(b)：(a) のプロファイルの代表的な部分を選び、 q 領域： $0.2 \sim 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ について拡大した図。

3.2.2.4 アルカリ・尿素系 EtOH 再生

図 8 にアルカリ・尿素系 EtOH 再生の結果を示す。まず、構造が発達するにつれて、 $q = 2.0 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に存在した水の散乱に起因するブロードなピークが、徐々に低角に移動していくのが確認された。これは、凝固浴である EtOH がセルロース溶液中に拡散していく様子を示している (Vahvaselkä et al. 1995)。

次に、セルロース由来のピークであるが、前述したアルカリ・尿素系水系凝固浴の場合と同様、 $q = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に(110)面の発達が確認された。それと同時に、 $q = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ や 0.65 \AA^{-1} といったアルカリ・尿素／セルロース錯体由来のピークが出現し、発達していく様子が確認された。

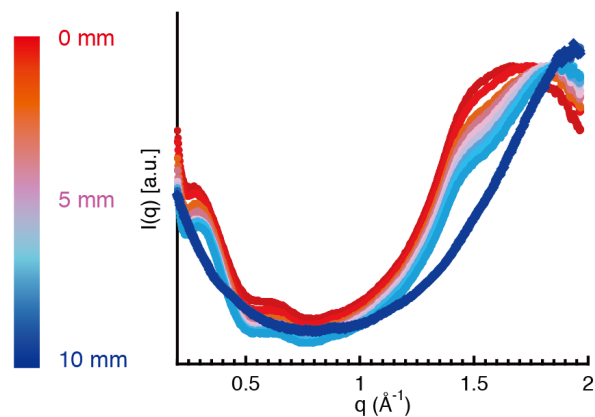


図 8. アルカリ・尿素系で凝固浴に EtOH を使用した場合の X 線回折測定プロファイル。目盛りは測定したキャピラリーの深さ。プロファイルは、青から赤にかけて構造が発達する様子を示す。

3.2.2.5 LiCl/DMAc 系

さらに同様の検討を、セルロース溶剤として LiCl/DMAc、凝固浴として EtOH を使用して行った。この結果を図 9 に示す。

$q = 1.4 \text{ Å}^{-1}$ 付近に確認された LiCl/DMAc 溶液のブロードな散乱ピークが、凝固浴である EtOH の拡散に伴って、広角側にシフトしていく様子のみが確認された。主だったセルロースに由来するピークの出現はなく、最終的なゲル構造においても（赤色のプロファイル）ピークは存在しなかった。これは、第 2 章で示したとおり、LiCl/DMAc のゲルは完全な非晶領域によって構成されているため、広角 X 線回折測定では LiCl/DMAc 系のゲルの構造の発達を追跡することは不可能であった。

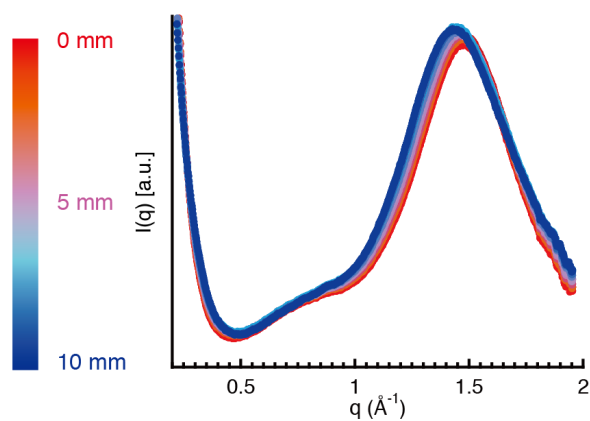


図 9. LiCl/DMAc 系で凝固浴に EtOH を使用した場合の X 線回折測定プロファイル。目盛りは測定したキャピラリーの深さ。プロファイルは、青から赤にかけて構造が発達する様子を示す。

3.3 小角 X 線回折測定

3.3.1 緒言

広角 X 線回折測定と同様の実験設定で、カメラ長を変え、小角 X 線回折測定を行った。

3.3.2 実験

3.3.2.1 セルロース溶液の調製

CC31(Whatman)をセルロース試料として使用し、2.2.2.1 と同様の方法で、アルカリ・尿素水溶液と LiCl/DMAc 溶液の 2 種類の 10wt%セルロース溶液を調製した。

3.3.2.2 シンクロトロン放射光測定

調製されたセルロース溶液をガラスキャピラリー中にガラスピペットを使用して注入し、その上部にガラスピペットを使用してセルロース溶液を注意深く注入した。凝固浴として、Water、 H_2SO_4 、MeOH、EtOH（アルカリ・尿素系）および EtOH（LiCl/DMAc 系）を使用した。このセルロース溶液の深さ方向の複数点（10~15 点）に対して、オートサンプルチェンジャーを使用し 1 mm 間隔で X 線回折測定（ESRF、BM2、 $E = 14 \text{ keV}$ ）を行った。Silver behenate を使用してカメラ長を校正した。

3.3.3 結果と考察

小角 X 線回折の結果を図 10~12 に示す。

3.3.2.1 線形表示

図 10 は散乱ベクトル q に対して強度 $I(q)$ プロットしたグラフである。アルカリ・尿素系（図 10b、c、d、e）では、低 q 領域に向かって連続的に強度が上昇していくだけであったのに対し、LiCl/DMAc 系では、 $q = 0.015 \text{ \AA}^{-1}$ 付近にピークが出現し、発達していく様子が確認された（図 10a）。このようなピークは、ポリビニルアルコール（PVA）のゲル化などで典型的に観察されるスピノダル分解によるものである（Nunes and Inoue 1996; Takeshita et al. 1999）。

スピノダル分解とは、高分子溶液中において、濃度の揺らぎが発生・増幅し、高分子の濃厚層へと発展、最終的には凝集体を形成するプロセスを指す。このような濃度の揺らぎは、高分子溶液中で均一な相間間隔で発生するため、均一な構造体間距離（相間距離）に由来する Bragg の散乱ピークが観察される。

図 10a においてもこのような Bragg の散乱ピークが確認されることから、LiCl/DMAc 系では、セルロースゲルがスピノダル分解により構造を形成することが明らかになった。

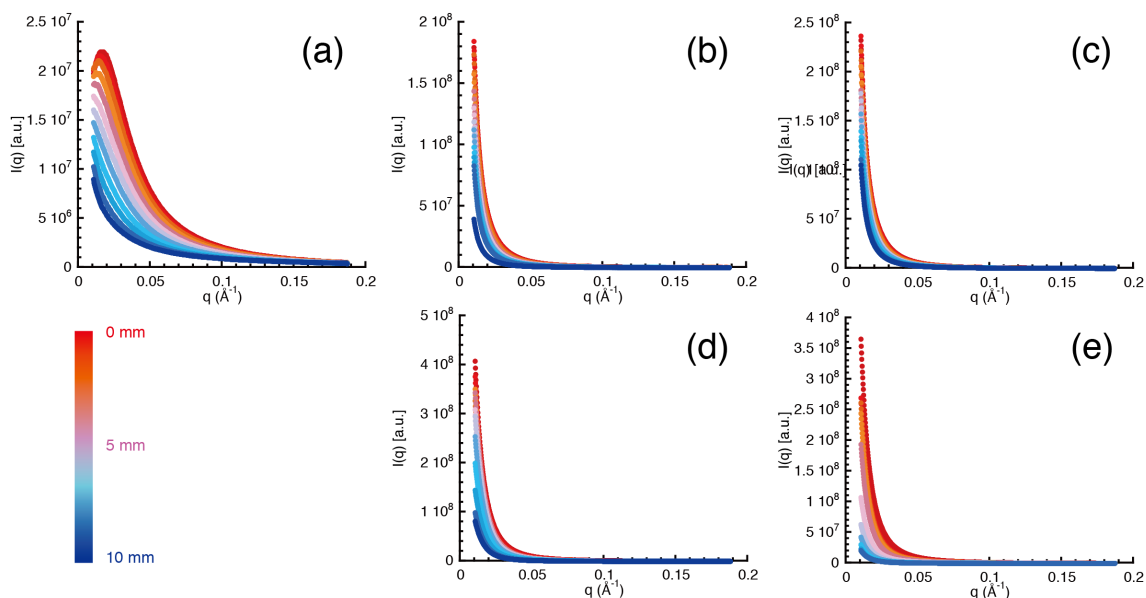


図 10. 小角 X 線回折測定のプロファイル。目盛りは測定したキャピラリーの深さ。プロファイルは、青から赤にかけて構造が発達する様子を示す。(a) : LiCl/DMAc 系 EtOH 再生、(b) : アルカリ・尿素系 Water 再生、(c) : アルカリ・尿素系 H_2SO_4 再生、(d) : アルカリ・尿素系 MeOH 再生、(e) : アルカリ・尿素系 EtOH 再生

3.3.2.2 対数表示

図 10 のプロットを対数表示したものを図 11 に示す。通常、Guinier 領域といった散乱体の形態やサイズといった情報を含む領域では、LiCl/DMAc 系の薄紫～紫色のプロファイルのように、最低 q 領域にプラトーが存在するようなプロファイルを示す。しかし、アルカリ・尿素系では、そのようなプラトーは確認されず、低 q 領域に向かって連続的に増加していくプロファイルが得られた。これは、アルカリ・尿素系における Guinier 領域は、本研究で観察した q 領域よりもさらに低 q 側にあることを示す。ゲル構造形成の初期段階（青～薄紫色のプロファイル）においても同様のプロファイルを示すことから、アルカリ・尿素系では、ゲル化過程における初期構造体のサイズは、本研究で観察できた散乱ベクトル q の下限である 0.01 \AA^{-1} 、散乱体のサイズに換算して約 60 nm よりも大きいということがいえる。

また、強度がアルカリ・尿素系と LiCl/DMAc 系では 1 桁の違いがあった（アルカリ・尿素系 : 10^8 、LiCl/DMAc 系 : 10^7 ）。これも同様に、アルカリ・尿素系の初期構造体のサイズの大きさに由来するもので、アルカリ・尿素系での初期凝集体は、LiCl/DMAc 系のそれよりも大きなサイズを有していることがわかる。

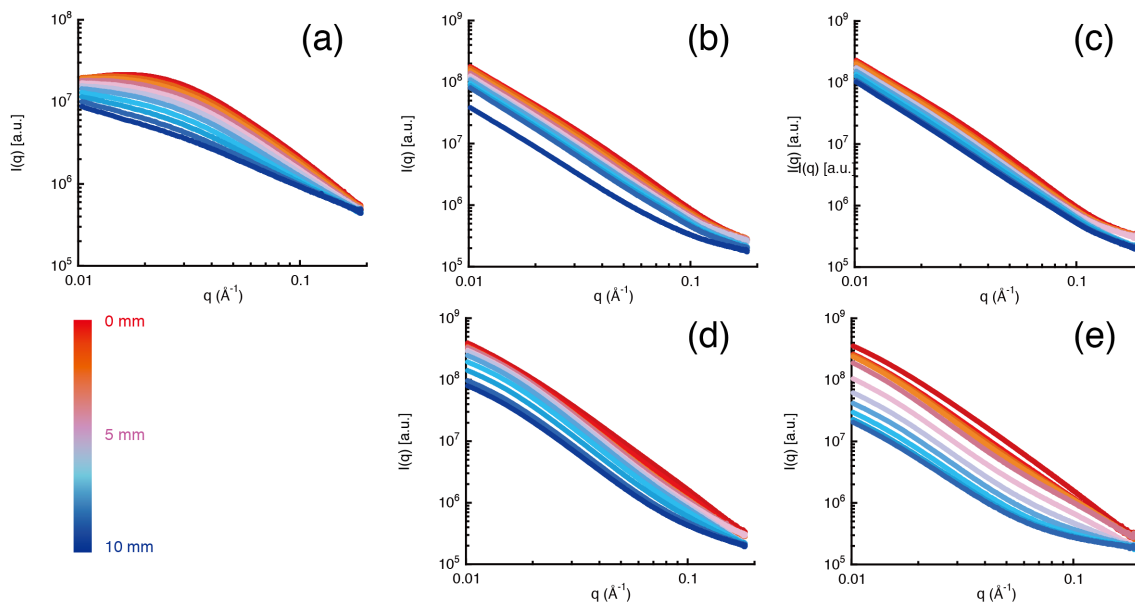


図 11. 小角 X 線回折測定のための対数表示プロファイル。目盛りは測定したキャピラリーの深さ。プロファイルは、青から赤にかけて構造が発達する様子を示す。(a) : LiCl/DMAc 系 EtOH 再生、(b) : アルカリ・尿素系 Water 再生、(c) : アルカリ・尿素系 H_2SO_4 再生、(d) : アルカリ・尿素系 MeOH 再生、(e) : アルカリ・尿素系 EtOH 再生

3.3.2.3 Kratky プロット

ゲルなどの構造形成過程観察に用いられるプロットが図 12 に示した Kratky プロットである。これは、散乱ベクトル q に対して、強度に散乱ベクトルの 2 乗をかけた $q^2 \cdot I(q)$ をプロットしたものである。通常、剛直性の高い高分子が溶解している高分子溶液に対して小角散乱を行うと、その強度 $I(q)$ は、 $I(q) \sim q^{-1}$ となることが知られている (Gratter and Kratky 1982)。また、ゲルのように、明確な界面が存在する物質に対して小角散乱実験を行うと、その強度 $I(q)$ は、 $I(q) \sim q^d$ ($-4 < d < -3$) となることが知られている (Gratter and Kratky 1982)。そのため、強度に散乱ベクトルの 2 乗をかけた $q^2 \cdot I(q)$ は、それぞれ $q^2 \cdot I(q) \sim q$ (高分子溶液)、 $q^2 \cdot I(q) \sim q^d$ ($-2 < d < -1$) (凝集体) となる。よって、Kratky プロットにおいて、剛直性の高い高分子の溶液では高 q 領域に向かって線形に増加していくプロファイルが得られる。一方、溶液中に凝集体が存在する場合は、プロファイルにピークが現れる。これより、Kratky プロットにおけるピークの有無から凝集体の有無を探ることができる。

LiCl/DMAc 系では、 $q < 0.06 \text{ Å}^{-1}$ のピークの出現と発達から、凝集構造の発達が確認できる (図 12a)。

同様に、アルカリ・尿素系でも凝集構造の発達が確認されるが、MeOH 再生 (図 12d) や EtOH

再生（図 12e）のプロファイルに見られる鋭いピークは、Water 再生（図 12b）や H_2SO_4 再生（図 12c）では確認されなかった。これは、Water 再生や H_2SO_4 再生のピークがより低 q 側に位置しているためである。アルカリ・尿素系では、Water 再生・ H_2SO_4 再生（水系凝固浴）と MeOH 再生・EtOH 再生（非水系凝固浴）とでピークの位置・形状が異なるため、水系凝固浴と非水系凝固浴ではその初期凝集体のサイズや形状が異なることが示唆された。

アルカリ・尿素系では、広角 X 回折測定で観察されたように、セルロース分子の Na-cellulose IV 型結晶が初期構造体である。これより、第 2 章で観察された構造の違いや、本章の広角 X 線回折測定の結果を踏まえると、このような水系再生と MeOH・EtOH 再生のあいだの違いは、初期構造体である Na-cellulose IV 型結晶のサイズや凝集形態の違い（水系凝固浴：矩形の断面形状を有する大きな結晶領域、非水系凝固浴：フィブリル状構造を構成する大部分の非晶領域と小さな結晶領域）に直結しているものと考えられる。

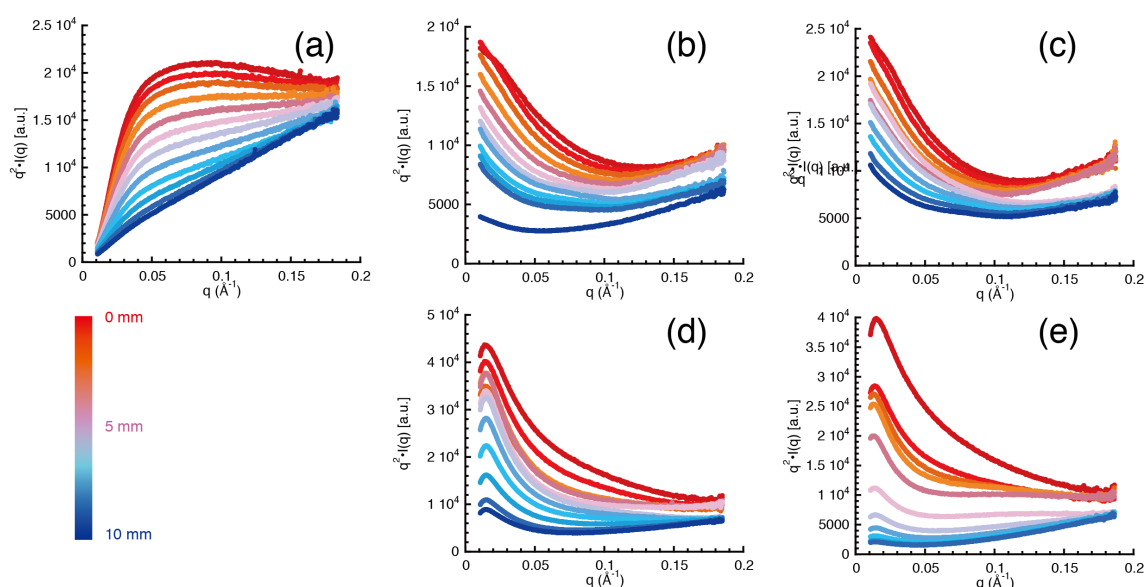


図 12. 小角 X 線回折測定の Kratky プロット。目盛りは測定したキャピラリーの深さ。プロファイルは、青から赤にかけて構造が発達する様子を示す。(a) : LiCl/DMAc 系 EtOH 再生、(b) : アルカリ・尿素系 Water 再生、(c) : アルカリ・尿素系 H_2SO_4 再生、(d) : アルカリ・尿素系 MeOH 再生、(e) : アルカリ・尿素系 EtOH 再生

3.4 予想されるゲル構造形成機構

以上の結果を踏まえ、セルロースゲルの構造形成メカニズムを図 13 に示すように提案した。

LiCl/DMAc 系では、スピノダル分解によりゲル構造が発達し、得られるゲルは完全な非晶構造を有する。

一方でアルカリ・尿素系では、そのゲル構造発達はセルロース分子が疎水スタッキングした分子シートを核とする、核形成と成長からなり、凝固浴の種類に応じて最終的な構造体が異なる。水系凝固浴では、水素結合により分子シートが配列し、断面形状が矩形の構造体を構成する。**MeOH** 再生では、核の成長は見られず、大半が非晶領域によって構成されたフィブリル状構造を形成するものと考えられる。また、**EtOH** 再生では、点線で囲まれたようなアルカリ・尿素／セルロース錯体を形成し、部分的な結晶領域を与える。その結果、**MeOH** 再生に比べてやや親水性の高い内部表面を有するゲル構造体となるものと考えられる。

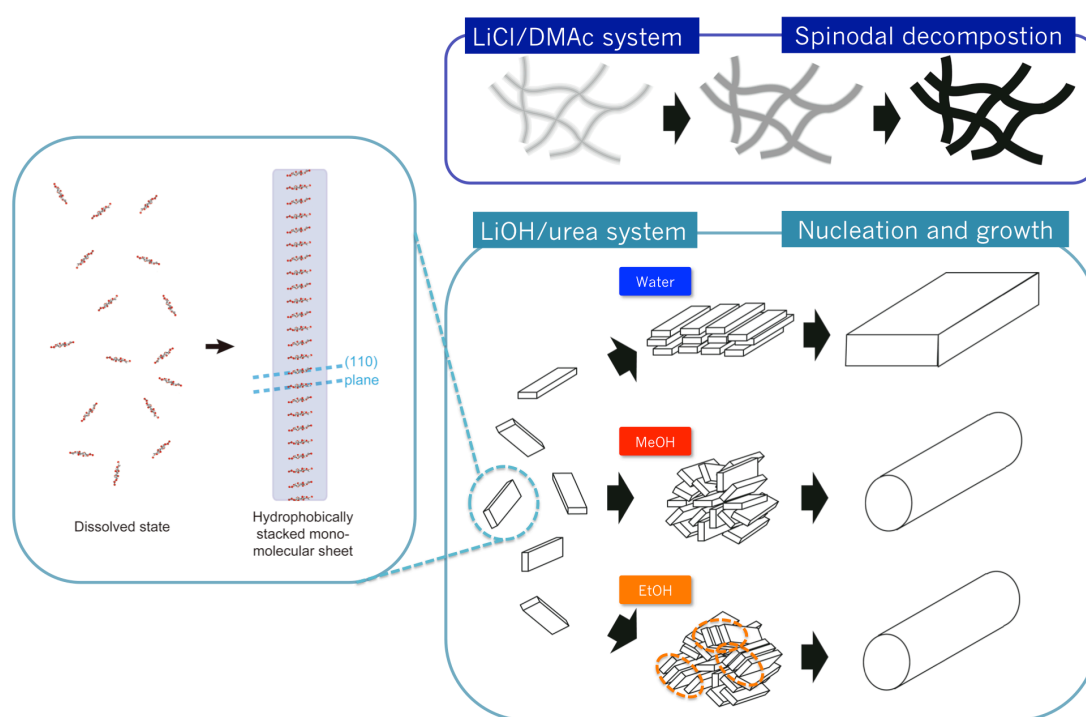


図 13. 予想されるセルロースゲルの構造形成メカニズム

3.5 結言

本研究の結果、アルカリ・尿素水溶液からの凝固浴によるセルロースの凝集機構には、少なくとも 1) 水系再生、2) **MeOH** 再生、3) **EtOH** 再生の 3 種類あることが明らかになった。

1) では、**Water** 再生、**H₂SO₄** 再生、**Na₂SO₄** 再生のどれもが同様な凝集様式を有していることがわかった。第 2 章で観察されたような **H₂SO₄** 再生と **Water** または **Na₂SO₄** 再生での膜状構造の度合いの差異は、酸によるアルカリの中和が関与している可能性があると考えられたが、広角／小角 X 線回折測定の結果からは、その構造発達の違いを確認することができなかった。

また、2) **MeOH** 再生と 3) **EtOH** 再生では、錯体形成の有無により最終的な構造・表面物性が

異なっていた。これは、セルロース溶剤の成分であるアルカリや尿素の MeOH や EtOH への溶解性の違いに由来するものと考えられる。EtOH 以上の炭素数を有するアルコール、すなわち PrOH や BuOH では、水との相溶性も合わせ、より複雑な凝集様式が生じていると考えられる。

さらに、非水系セルロース溶剤である LiCl/DMAc 溶液では、スピノダル分解によるゲル構造の成長が確認された。この凝集様式は、水系溶剤であるアルカリ・尿素系での核の形成・成長というメカニズムと対照的である。このような違いは、LiCl/DMAc 溶液とアルカリ・尿素水溶液におけるセルロースの溶解状態の違いに由来するものと筆者は予測している。

既存のセルロース溶剤では、分子鎖 1 本 1 本を完全溶解させるのは難しく、ある程度の凝集が存在する。そのなかでも、非水系セルロース溶剤の LiCl/DMAc 溶液は良溶媒であるとされ、セルロース分子の凝集は極めて少ない (McCormick et al. 1985)。その一方で、水系セルロース溶剤であるアルカリ・尿素系では、流体力学半径が 20 nm 程度と 160 nm 程度の 2 つのピークを示し (重合度 : 620、室温)、溶液中でも凝集体を形成していることが報告されている (Cai et al. 2008B)。アルカリ・尿素系セルロース溶剤は水系溶剤であることから、このアルカリ・尿素系セルロース溶液中で確認される凝集体は、セルロース分子数本が疎水性相互作用によってスタッキングしたものではないか、と筆者は予測している。この凝集体は、凝固浴が導入された際に核となり、これが成長することでセルロースゲルの構造が発達していくのではないかと考えられる。

第4章 結論

本研究では、多様な凝固浴を使用することができるアルカリ・尿素水溶液をセルロース溶剤として使用し、得られるセルロースゲルが凝固浴の種類に応じてどのような違いを示すのかを、表面物性の親・疎水性およびその構造に焦点を当てながら、回折法や吸着実験、顕微鏡観察といった手段を用いて明らかにすることを試みた。また、塩化リチウム・ジメチルアセトアミド溶液 (LiCl/DMAc) を対照セルロース溶剤として比較検討を行い、アルカリ・尿素系におけるセルロースゲルの構造形成メカニズムを明らかにすることを試みた。

セルロースゲルの構造とその制御

i) 水系凝固浴と非水系凝固浴

非水系凝固浴は、小さな結晶領域と非晶領域から成るフィブリル状構造を与え、表面にはセルロースのグルコピラノース環が露出している。そのため高い疎水性表面を有している。

その一方で、水系凝固浴では結晶領域から成る膜状構造体が形成され、表面に(1-10)面が露出することで、高い親水性を有していると考えられる。

さらに、水／メタノール混合溶液を凝固浴として使用することで、こういった表面物性の違いや構造を制御することが可能であることがわかった。

検討した範囲内では、水系凝固浴から親水性表面が得られ、非水系凝固浴から疎水性の高い表面が得られるため、使用する凝固浴の極性が得られるゲルの内部表面物性を決定する要因の一つであると考えられる。

ii) アルコール系凝固浴

MeOH 再生の場合では、セルロース分子が凝集し、非晶領域と一部の小さな結晶領域を有するフィブリル構造体を形成する。

一方、EtOH 再生の場合では、セルロースはアルカリ、尿素と錯体を形成する。これは、水洗後、Na-cellulose IV の結晶領域となり、水酸基が豊富な親水面となると考えられる。

このようなアルカリ／尿素／セルロース錯体の形成は、凝固浴に対するアルコールやアルカリ、尿素的溶解度を反映した結果であると考えられる。よって、セルロースゲルの構造を決める要因として、凝固浴の極性以外にも、凝固浴とセルロース溶液の相溶性や、アルカリや尿素的凝固浴への溶解度などが存在し、凝固プロセスの解明には、さらなる詳細な検討が必要である。

セルロースゲルの構造形成

セルロースゲルの構造形成を明らかにするため、ガラスキャピラリー内にセルロース溶液を注入し、その上部に凝固浴を加え、深さ方向に X 線を入射することで、ゲル構造が発達していく過程を観測した。

i) 広角 X 線回折

LiCl/DMAc 系では主だったセルロース結晶のピークは確認されず、凝固浴の拡散によるブロードなピークの移動のみが確認された。その一方で、アルカリ・尿素系では、アルカリセルロース IV 由来のピークが発達を確認され、特に、水再生の場合は $q = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$ 付近の (110) 面の発達から、次いで (020) 面の形成という過程が確認された。これは、これまで提案されてきた仮説（再生セルロースの初期構造体は、疎水スタッキングしたセルロース分子鎖シートである）を裏付ける、初めての実験事実となった。

ii) 小角 X 線散乱

LiCl/DMAc 系ではスピノダル分解に由来するピークの出現が $q = 0.015 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に確認された。また、対数プロットでは、強度のオーダーが 1 桁違うことが確認された（アルカリ・尿素系： $\sim 10^8$ 、LiCl/DMAc 系： $\sim 10^7$ ）。これは、アルカリ・尿素系のほうが、凝集体のサイズが大きいことを示す。さらに、Kratky プロットでは、 $q < 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ でのピークの上昇から凝集構造の発達が確認でき、特に、アルカリ・尿素系では水系再生と MeOH / EtOH 再生で、ピークの位置・形状が異なるため、その初期凝集体のサイズや形状が異なることが示唆された。このような水系再生と MeOH・EtOH 再生のあいだの違いは、初期構造体である Na-cellulose IV 型結晶のサイズや凝集形態の違い（水系凝固浴：矩形の大きな結晶領域、非水系凝固浴：フィブリル状構造を構成する大部分の非晶領域と小さな結晶領域）に直結しているものと考えられる。

iii) 予想される構造形成メカニズム

LiCl/DMAc 系では、スピノダル分解によりゲル構造が発達し、得られるゲルは完全な非晶構造を有する。

対してアルカリ・尿素系では、核形成とその成長というプロセスからなる。まず、疎水性相互作用によってスタッキングしたセルロースの単分子シートが初期凝集体として生成する。その初期凝集体の発達は、凝固浴の種類に応じて異なる。

水系凝固浴では、水素結合により分子シートが配列し、断面形状が矩形の構造体を構成する。

MeOH 再生では、核の成長は見られず、大半が非晶領域によって構成されたフィブリル状構造を形成するものと考えられる。また、EtOH 再生では、アルカリ／尿素／セルロース錯体を形

成し、部分的な結晶領域を与える。その結果、MeOH 再生に比べてやや親水性の高い内部表面を有するゲル構造体となるものと考えられる。

今後の展望

本研究で確認されたようなアルカリ・尿素水溶液のような水系セルロース溶剤と、LiCl/DMAc 溶液のような非水系セルロース溶剤との間で観察されたようなセルロース分子の凝集様式の違いは、凝固浴とセルロース溶液の相互関係のみならず、セルロース分子鎖の溶液中での溶解状態（凝集体の有無やコンフォメーションなど）にも依存すると考えられる。よって、今後の検討は、これまでと同様の散乱・回折法だけでなく、ソフトマテリアルの分野で伝統的に用いられてきたレオロジー測定の実用が必要であると考えられる。凝固浴によって、セルロース分子が溶解状態からゲル状態へと移行していく過程を、レオロジー測定、特に散乱・回折法とレオロジーの同時測定を行うことで、セルロースの分子鎖のコンフォメーションがどのように変化していくかを追跡し、アルカリ・尿素系におけるセルロースのゲル化機構の完全理解を目指す。

参考文献

- Atalla RH, Gast JC, Sindorf DW, Bartuska VJ, Maciel GE (1980) Carbon-13 NMR spectra of cellulose polymorphs. *Journal of American Chemical Society* 102:3249-3251
- Atalla RH, VanderHart DL (1984) Native cellulose: A composite of two distinct crystalline forms. *Science* 223: 283-285
- Atalla RH, VanderHart DL (1999) The role of solid state ^{13}C NMR spectroscopy in studies of the nature of native celluloses. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 15:1-19
- Atkins EDT, Blackwell J, Litt MH (1979) Texture of cellulose crystallized from hydrazine. *Polymer* 20:145-147
- Bergenstrahle-Wohlert M, Berglund LA, Brady JW, Larsson PT, Westlund P, Wohlert J (2012) Concentration enrichment of urea at cellulose surfaces: results from molecular dynamics simulations and NMR spectroscopy. *Cellulose* 19:1-12
- Berlitz S, Molina-Boisseau S, Nishiyama Y, Heux L (2009) Gas-phase surface esterification of cellulose microfibrils and whiskers. *Biomacromolecules* 10:2144-2151
- Brunauer S, Emmett PH, Teller E (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* 60:309-319
- Cai J, Kimura S, Wada M, Kuga S (2009) Nanoporous cellulose as metal nanoparticles support. *Biomacromolecules* 10: 87-94
- Cai J, Kimura S, Wada M, Kuga S, Zhang L (2008A) Cellulose aerogels from aqueous alkali hydroxide-urea solution. *ChemSusChem* 1:149-154
- Cai J, Zhang L (2005) Rapid dissolution of cellulose in LiOH/ urea and NaOH/urea aqueous solutions. *Macromolecular Bioscience* 5:539-549
- Cai J, Zhang L, Chang C, Cheng G, Chen X, Chu B (2007A) Hydrogen-bond-induced inclusion complex in aqueous cellulose/LiOH/urea solution at low temperature. *ChemPhysChem* 8:1572-1579
- Cai J, Zhang L, Liu S, Liu Y, Xu X, Chen X, Chu B, Guo X, Xu J, Cheng H, Han CC, Kuga S (2008B) Dynamic self-assembly induced rapid dissolution of cellulose at low temperatures. *Macromolecules*

41:9345-9351

Cai J, Zhang L, Zhou J, Qi H, Chen H, Kondo T, Chen X, Chu B (2007B) Multifilament fibers based on dissolution of cellulose in NaOH/urea aqueous solution: Structure and properties. *Advanced Materials* 19: 821–825

Chang C, Zhang L (2011) Cellulose-based hydrogels: Present status and application prospects. *Carbohydrate Polymers* 84:40–53

Chanzy H, Paillet M, Hagège R (1990) Spinning of cellulose from N-methyl morpholine N-oxide in the presence of additives. *Polymer* 31:400–405

Clark AH, Ross-Murphy SB (1987) Structural and mechanical properties of biopolymer gels. In *Biopolymers*. Springer Berlin Heidelberg, pp 57-192

Cross CF, Bevan BT, Beadle C (1893) Thiokohlensäureester der cellulose. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 26:1090–1097

Dawsey TR, McCormick CL (1990) The lithium chloride/dimethylacetamide solvent for cellulose: a literature review. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* 30:405-440

De Gennes PG (1979) *Scaling concepts in polymer physics*. Cornell university press

Dollimore D, Heal GR (1964) An improved method for the calculation of pore size distribution from adsorption data. *Journal of Applied Chemistry* 14:109-114

Earl WL, VanderHart DL (1980) High resolution, magic angle sampling spinning carbon-13 NMR of solid cellulose I. *Journal of American Chemical Society* 102:3251-3252.

Egal M, Budtova T, Navard P (2008) The dissolution of microcrystalline cellulose in sodium hydroxide-urea aqueous solutions. *Cellulose* 15:361–370

Eichhorn SJ, Dufresne A, Aranguren M, Marcovich NE, Capadona JR, Rowan SJ, Weder C, Thielemans W, Roman M, Renneckar S, Gindl W, Veigel S, Keckes J, Yano H, Abe K, Nogi M, Nakagaito AN, Mangalam A, Simonsen J, Benight AS, Bismarck A, Berglund LA, Peijs T (2010) Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *Journal of Material Science* 45:1–33

Engle RE, Purdie N, Hyatt JA (1994) Induced circular dichroism study of the aqueous solution complexation of celooligosaccharides and related polysaccharides with aromatic dyes. *Carbohydrate*

Research 265:181–195

Fink HP, Weigel P, Purz HJ, Ganster J (2001) Structure formation of regenerated cellulose materials from NMMO- solutions. *Progress in Polymer Science* 26:1473–1524

Fukuzumi H, Saito T, Iwata T, Kumamoto Y, Isogai A (2008) Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation. *Biomacromolecules* 10:162–165

Fyfe CA, Stephenson PJ, Taylor MG, Bluhm TG, Deslandes Y, Marchessault RH (1984) Hydration effects in the carbon-13 CP/MAS NMR spectra of solid (1→3)- β -D-glucans. *Macromolecules* 17:501–502

Gavillon R, Budtova T (2008) Aerocellulose: new highly porous cellulose prepared from Cellulose-NaOH aqueous solutions. *Biomacromolecules* 9:269–277

Glasser WG, Atalla RH, Blackwell J, Brown RM, Burchard W, French AD, Klemm DO, Nishiyama Y (2012) About the structure of cellulose: debating the Lindman hypothesis. *Cellulose* 19:589–598

Glatter O, Kratky O (1982) *Small Angle X-ray Scattering*. Academic Press, London.

Gommes C, Blacher S, Goderis B, Pirard R, Heinrichs B, Alié C, Pirard JP (2004) In situ SAXS analysis of silica gel formation with an additive. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108:8983-8991

Hattori M, Koga T, Shimaya Y, Saito M (1998) Aqueous calcium thiocyanate solution as a cellulose solvent. Structure and interactions with cellulose. *Polymer Journal* 30: 43-48

Hayashi J, Masuda S, Watanabe S (1974) Plane lattice structure in amorphous region of cellulose fibers. *Nippon Kagaku Kaishi* 5:948–954.

Head-Gordon H, Hura G (2002) Water structure from scattering experiments and simulation. *Chemical Reviews* 102:2651–2670

Heines SV (1944) John Mercer and mercerization, 1844. *Journal of Chemical Education* 21:430–433

Hermans HP (1949) Degree of lateral order in various rayons as deduced from X-ray measurements. *Journal of Polymer Science* 4:145–151

Hollo J, Szejtli J (1968) The reaction of starch with iodine. In Radley JA (ed) *Starch and its Derivatives*, fourth edition. Chapman and Hall, London, pp 203-246

- Hongo T, Yamane C, Saito M, Okajima K (1996) Super-molecular structures controlling the swelling behavior of regenerated cellulose membranes. *Polymer Journal* 28:769–779
- Horii F, Hirai A, Kitamaru R (1982) Solid-state high-resolution ^{13}C -NMR studies of regenerated cellulose samples with different crystallinities. *Polymer Bulletin* 8:163-170
- Horii F, Hirai A, Kitamaru R (1983) Solid-state ^{13}C -NMR study of conformations of oligosaccharides and cellulose. Conformation of CH_2OH group about the exo-cyclic C–C bond. *Polymer Bulletin* 10:357–361
- Horii F, Hirai A, Kitamaru R, Sakurada I (1985) Cross-polarization/magic-angle spinning ^{13}C NMR studies of cotton and cupra rayon with different water contents. *Cellulose Chemistry and Technology* 19:513-523
- Inamoto M, Miyamoto I, Hongo T, Iwata M, Okajima K (1996) Morphological formation of the regenerated cellulose membranes recovered from its Cuprammonium solution using various coagulants. *Polymer Journal* 28:507–512
- Innerlohinger J, Weber HK, Kraft G (2006) Aerocellulose: aerogels and aerogel-like materials made from cellulose. *Molecular Symposia* 244:126–135
- Isobe N, Chen X, Kim UJ, Kimura S, Wada M, Saito T, Isogai A (2013A) TEMPO-oxidized cellulose hydrogel as a high-capacity and reusable heavy metal ion adsorbent. *Journal of Hazardous Materials* 260:195–201
- Isobe N, Kimura S, Wada M, Kuga S (2012) Mechanism of cellulose gelation from aqueous alkali-urea solution. *Carbohydrate Polymers* 89:1298–1300
- Isobe N, Noguchi K, Nishiyama Y, Kimura S, Wada M, Kuga S (2013B) Role of urea in alkaline dissolution of cellulose. *Cellulose* 20:97–103
- Isobe N, Sekine M, Kimura S, Wada M, Kuga S (2011) Anomalous reinforcing effects in cellulose gel-based polymeric nanocomposites. *Cellulose* 18:327–333
- Isogai A (1997a) NMR analysis of cellulose dissolved in aqueous NaOH solutions. *Cellulose* 4:99–107
- Isogai A (1997b) Properties of handsheets containing cellulose regenerated from cellulose/aqueous NaOH solution. *Sen'i Gakkaishi* 53:96–100

- Isogai A, Atalla RH (1995) Alkaline method for dissolving cellulose. US patent 5410034
- Isogai A, Atalla RH (1998) Dissolution of cellulose in aqueous NaOH solutions. *Cellulose* 5:309–319
- Isogai A, Saito T, Fukuzumi H (2010) TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale* 3:71–85
- Isogai A, Usuda M, Kato T, Uryu T, Atalla RH (1989) Solid-state CP/MAS ^{13}C NMR study of cellulose polymorphs. *Macromolecules* 22:3168–3172
- Isogai T, Yanagisawa M, Isogai A (2008) Degrees of polymerization (DP) and DP distribution of dilute acid-hydrolyzed products of alkali-treated native and regenerated celluloses. *Cellulose* 15:815–823
- Jeffries R, Warwicker JO (1969) The function of swelling in the finishing of cotton. *Textile Research Journal* 39:548–559
- Jin H, Nishiyama Y, Wada M, Kuga S (2004) Nanofibrillar cellulose aerogels. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 240:63–67
- Johnson DL (1969) Compounds dissolved in cyclic amine oxides. US Patent 3, 447, 939
- Kamide K, Kowsaka K, Okajima K (1985) Determination of intramolecular hydrogen bonds and selective coordination of sodium cation in alkalicellulose by CP/MASS ^{13}C NMR. *Polymer Journal* 17:707–711
- Kamide K, Okajima K, Kowsaka K (1992) Dissolution of natural cellulose into aqueous alkali solution: role of super-molecular structure of cellulose. *Polymer Journal* 24:71–86
- Kamide K, Okajima K, Matsui T, Kowsaka K (1984) Study on the solubility of cellulose in aqueous alkali solution by deuteration IR and ^{13}C NMR. *Polymer Journal* 16:857–866
- Kamide K, Saito M (1986) Light scattering and viscometric study of cellulose in aqueous lithium hydroxide. *Polymer Journal* 18:569–579
- Klemm D, Heublein B, Fink HP, Bohn A (2005) Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie International Edition* 44:3358–3393
- Kobayashi K, Kimura S, Togawa E, Wada M (2011) Crystal transition from Na–cellulose IV to cellulose II monitored using synchrotron X-ray diffraction. *Carbohydrate Polymers* 83:483–488
- Kuga S (1980) New cellulose gel for chromatography. *Journal of Chromatography* 195:221–230

- Kunze J, Fink HP (2005) Structural changes and activation of cellulose by caustic soda solution with urea. *Molecular Symposia* 223:175–187
- Langan P, Nishiyama Y, Chanzy H (1999) A revised structure and hydrogen-bonding system in cellulose II from a neutron fiber diffraction analysis. *Journal of American Chemical Society* 121:9940–9946
- Langan P, Nishiyama Y, Chanzy H (2001) X-ray Structure of Mercerized Cellulose II at 1 Å Resolution. *Biomacromolecules* 2:410-416
- Lindman B, Karlström G, Stigsson L (2010) On the mechanism of dissolution of cellulose. *Journal of Molecular Liquids* 156:76–81
- Lu A, Liu Y, Zhang L, Potthast A (2011) Investigation on metastable solution of cellulose dissolved in NaOH/urea aqueous system at low temperature. *Journal of Physical Chemistry B* 115:12801–12808
- Lue A, Liu Y, Zhang L, Potthast A (2011) Light scattering study on the dynamic behaviour of cellulose inclusion complex in LiOH/urea aqueous solution. *Polymer* 52:3857–3864
- Manabe S, Fujioka R (1996) Thermal molecular motion from 150 to 350K for regenerated cellulose solids. *Polymer Journal* 28:860-866
- Marchessault RH, Morehead FF, Walter NM (1959) Liquid crystal systems from fibrillar polysaccharides. *Nature* 184:632-633
- Matsui T., T. Sano, C. Yamane, K. Kamide, K. Okajima (1995) Structure and morphology of cellulose films coagulated from novel cellulose/aqueous sodium hydroxide solutions by using aqueous sulfuric acid with various concentrations. *Polymer Journal* 27:797-812
- Mazeau K, Wyszomirski M (2012) Modelling of Congo red adsorption on the hydrophobic surface of cellulose using molecular dynamics. *Cellulose* 19:1495–1506
- McCormick CL, Callais PA, Hutchinson BH (1985) Solution studies of cellulose in lithium chloride and N, N-dimethylacetamide. *Macromolecules* 18:2394-2401
- Medronho B, Romano A, Miguel MG, Stigsson L, Lindman B (2012) Rationalizing cellulose (in)solubility: reviewing basic physicochemical aspects and role of hydrophobic interactions. *Cellulose* 19:581–587
- Miyamoto H, Umemura M, Aoyagi T, Yamane C, Ueda K, Takahashi K (2009) Structural reorganization

of molecular sheets derived from cellulose II by molecular dynamics simulations. *Carbohydrate Research* 344:1085–1094

Miyamoto I, Inamoto M, Matsui T, Saito M, Okajima K (1995) Studies on structure of cuprammonium cellulose I. A circular dichroism study on the dissolved state of cellulose in cuprammonium solution. *Polymer Journal* 27:1113–1122

Nakagaito AN, Yano H (2004) The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites. *Applied Physics A* 78:547–552

Newman RH, Davidson TC (2004) Molecular conformations at the cellulose–water interface. *Cellulose* 11:23–32

Newman RH, Hemmingson JA (1995) Carbon-13 NMR distinction between categories of molecular order and disorder in cellulose. *Cellulose* 2:95–110

Nishimura H, Okano T, Sarko A (1991) Mercerization of cellulose. 5. Crystal and molecular structure of Na-cellulose I. *Macromolecules* 24:759–770

Nishimura H, Sarko A (1991) Mercerization of cellulose. 6. Crystal and molecular structure of Na-cellulose IV. *Macromolecules* 24:771–778

Nishino T, Takano K, Nakamae K (1995) Elastic modulus of the crystalline regions of cellulose polymorphs. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 33:1647–1651

Nishiyama Y, Kuga S, Okano T (2000) Mechanism of mercerization revealed by X-ray diffraction. *Journal of Wood Science* 46:452–457

Nogi M, Iwamoto S, Nakagaito AN, Yano H (2009) Optically Transparent Nanofiber Paper. *Advanced Materials* 21:1595–1598

Noltemeyer M, Saenger W (1976) X-ray studies of linear polyiodide chains in alpha-cyclodextrin channels and a model for the starch-iodine complex. *Nature* 259:629–632

Nunes SP, Inoue T (1996) Evidence for spinodal decomposition and nucleation and growth mechanisms during membrane formation. *Journal of membrane science* 111:93–103

Okajima K, Yamane C (2001) Approach to the production of new regenerated cellulose fibers. *Sen-I*

Gakkaishi, 57:156-162

Okano T, Sarko A (1984) Mercerization of cellulose. I. X-ray diffraction evidence for intermediate structures. *Journal of Applied Polymer Science* 29:4175–4182

Östlund Å, Idström A, Olsson C, Larsson PT, Nordstierna L (2013) Modification of crystallinity and pore size distribution in coagulated cellulose films. *Cellulose* 20:1657–1667

Piculell L (1998) Gelling polysaccharides. *Current opinion in colloid & interface science* 3.6:643–650

Porro F, Bédoué O, Chanzy H, Heux L (2007) Solid-state ¹³C NMR study of Na–cellulose complexes. *Biomacromolecules* 8:2586–2593

Ross-Murphy SB (1992) Structure and rheology of gelatin gels: recent progress. *Polymer* 33:2622–2627

Rundle RE, French D (1943) The configuration of starch in the starch-iodine complex. III. X-ray diffraction studies of the starch-iodine complex. *Journal of American Chemical Society* 65:1707-1710

Saito M (1989) Molecular characterization of cellulose in aqueous alkali solution. In Kennedy JF, Philips GO, Williams PA (ed) *Cellulose: Structural and Functional Aspects*. Ellis Horwood, Chichester, pp 53-60

Saito T, Uematsu T, Kimura S, Enomae T, Isogai A (2011) Self-aligned integration of native cellulose nanofibrils towards producing diverse bulk materials. *Soft Matter* 7:8804-8809

Sakurada I, Nukushima Y, Ito T (1962) Experimental determination of the elastic modulus of crystalline regions in oriented polymers. *Journal of Polymer Science* 57:651–660

Sato K, Mochizuki H, Okajima K, Yamane C (2004) Effects of hydrophobic solvents on X-Ray diffraction patterns of regenerated cellulose membrane. *Polymer journal* 36:478-482

Schwarzkopf O (1932) Zur Kenntnis der Alkalicellulose. I. Ein Beispiel für die Bestimmung der Verteilung bei Gelreaktionen. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* 38:353–358

Scweizer E (1857) Das Kupferoxyd-Ammoniak, ein Auflösungsmittel für die Pflanzenfaser. *Journal für praktische Chemie* 72:109–111

Sescousse R, Gavillon R, Budtova T (2011) Aerocellulose from cellulose–ionic liquid solutions: preparation, properties and comparison with cellulose-NaOH and cellulose-NMMO routes. *Carbohydrate*

Polymers 83:1766–1774

Shibayama M (1998) Spatial inhomogeneity and dynamic fluctuations of polymer gels. *Macromolecular Chemistry and Physics* 199:1-30

Shibayama M, Tanaka T (1993) Volume phase transition and related phenomena of polymer gels. In *Responsive gels: volume transitions I*. Springer Berlin Heidelberg, pp1-62

Shimizu S (2011) The effect of urea on hydrophobic hydration: preferential interaction and the enthalpy of transfer. *Chemical Physics Letters* 517:76–79

Siro I, Plackett D (2010) Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose* 17:459–494

Sobue H, Kiessig H, Hess K (1939) The system: cellulose–sodium hydroxide–water in relation to the temperature. *Zeitschrift für Physikalische Chemie B* 43:309–328

Staudinger H (1953) *Macromolecular Chemistry*. Nobel Lecture, December 11, 1953

Takahashi, T. (1968a). Studies on the selective uniplanar orientation of (101) planes of cellulose II crystals in regenerated cellulose films. *Sen-I Gakkaishi*, 25, 80–87

Takahashi, T. (1968b). Studies on the selective uniplanar orientation of (101) planes of cellulose II crystals in regenerated fibers. *Sen-I Gakkaishi*, 25, 122–127

Takeshita H, Kanaya T, Nishida K, Kaji K (1999) Gelation process and phase separation of PVA solutions as studied by a light scattering technique. *Macromolecules* 32:7815-7819

Tanford C (1964) Isothermal unfolding of globular proteins in aqueous urea solutions. *Journal of American Chemical Society* 86:2050– 2059

Teeäär R, Serimaa R, Paakkari R (1987) Crystallinity of cellulose, as determined by CP/MAS NMR and XRD methods. *Polymer Bulletin* 17:231-237

Togawa E, Kondo T (2007) Unique Structural Characteristics of Nematic Ordered Cellulose-Stability in Water and Its Facile Transformation. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 45:2850–2859

Vahvaselkä KS, Serimaa R, Torkkeli M (1995) Determination of liquid structures of the primary alcohols methanol, ethanol, 1-propanol, 1-butanol and 1-octanol by X-ray scattering. *Journal of Applied*

Crystallography 28:189–195

VanderHart DL, Atalla RH (1984) Studies of microstructure in native celluloses using solid-state ^{13}C NMR. *Macromolecules* 17:1465-1472

Wada M, Sugiyama J, Okano T (1993) Native celluloses on the basis of two crystalline phase ($I\alpha/I\beta$) system. *Journal of Applied Polymer Science* 49:1491–1496

Wang Q, Cai J, Zhang L, Xu M, Cheng H, Han CC, Kuga S, Xiao J, Xiao R (2013) A bioplastic with high strength constructed from a cellulose hydrogel by changing the aggregated structure. *Journal of Material Chemistry A* 1:6678-6686

Wang Y, Deng Y (2009) The kinetics of cellulose dissolution in sodium hydroxide solution at low temperatures. *Biotechnology and Bioengineering* 102:1398–1405

Wang Z, Liu S, Matsumoto Y, Kuga S (2012) Cellulose gel and aerogel from LiCl/DMSO solution. *Cellulose* 19:393–399

Warwicker JO, Jeffries R, Colbran RL, Robinson RN (1966) A review of the literature on the effect of caustic soda and other swelling agents on the fine structure of cotton. The cotton silk and man-made fibres research association, Manchester

Warwicker JO, Wright A (1967) Function of sheets of cellulose chains in swelling reactions on cellulose. *J App Polym Sci* 11:659–671

Yamane C, Aoyagi T, Ago M, Sato K, Okajima K, Takahashi T (2006) Two different surface properties of regenerated cellulose due to structural anisotropy *Polymer Journal* 38:819-826

Yamane C, Mori M, Saito M, Okajima K (1996) Structures and mechanical properties of cellulose filament spun from cellulose/aqueous NaOH solution system. *Polymer Journal* 28:1039–1047

Yamashiki T, Matsui T, Saitoh M, Okajima K, Kamide K, Sawada T (1990) Characterisation of cellulose treated by the steam explosion method. Part 2: effect of treatment conditions on changes in morphology, degree of polymerisation, solubility in aqueous sodium hydroxide and supermolecular structure of soft wood pulp during steam explosion. *British Polymer Journal* 22:121–128

Yang G, Miyamoto H, Yamane C, Okajima K (2007) Structure of Regenerated Cellulose Films from Cellulose/Aqueous NaOH Solution as a Function of Coagulation Conditions. *Polymer Journal* 39:34–40

Yang Q, Fukuzumi H, Saito T, Isogai A, Zhang L (2011) Transparent Cellulose Films with High Gas Barrier Properties Fabricated from Aqueous Alkali/Urea Solutions. *Biomacromolecules* 12:2766–2771

Yu X, Houtman C, Atalla RH (1996) The complex of amylose and iodine. *Carbohydrate Research* 292:129-141

Yuguchi Y, Hirotsu T, Hosokawa J (2005) Structural characteristics of xyloglucan-Congo red aggregates as observed by small angle X-ray scattering. *Cellulose* 12:469–477

Zangi R, Zhou R, Berne BJ (2009) Urea's action on hydrophobic interactions. *Journal of American Chemical Society* 131:1535–1541

Zhou J, Li R, Liu S, Li Q, Zhang L, Zhang L, Guan J (2009) Structure and Magnetic Properties of Regenerated Cellulose/Fe₃O₄ Nanocomposite Films. *Journal of Applied Polymer Science* 111:2477–2484

Zhou J, Zhang L (2000) Solubility of cellulose in NaOH/urea aqueous solution. *Polymer Journal* 32:866-870

Zuckerstätter G, Terinte N, Sixta H, Schuster KC (2013) Novel insight into cellulose supramolecular structure through ¹³C CP-MAS NMR spectroscopy and paramagnetic relaxation enhancement. *Carbohydrate Polymers* 93:122–128

新版高分子辞典、高分子学会高分子辞典編集委員会編、1988年、朝倉書店

投稿論文

1. N. Isobe, UJ. Kim, S. Kimura, M. Wada, S. Kuga "Internal surface polarity of regenerated cellulose gel depends on the species used as coagulant" *Journal of Colloid and Interface Science* (Elsevier) 359 (1), pp194-201, 2011
2. N. Isobe, S. Kimura, M. Wada, S. Kuga "Mechanism of cellulose gelation from aqueous alkali-urea solution" *Carbohydrate Polymers* (Elsevier) 89 (4), pp1298-1300, 2012
3. N. Isobe, Y. Nishiyama, S. Kimura, M. Wada, S. Kuga "Origin of hydrophilicity of cellulose hydrogel from aqueous LiOH/urea solvent coagulated with alkyl alcohols" *Cellulose* (Springer) DOI 10.1007/s10570-013-0080-7

参考論文

1. UJ. Kim, N. Isobe, S. Kimura, S. Kuga, M. Wada, JH. Ko, HO. Jin "Enzymatic degradation of oxidized cellulose hydrogels" *Polymer Degradation and Stability* (Elsevier) 95 (12), pp2277-2280, 2010
2. N. Isobe, M. Sekine, S. Kimura, M. Wada, S. Kuga "Anomalous reinforcing effects in cellulose gel-based polymeric nanocomposites" *Cellulose* (Springer) 18 (2), pp327-333, 2011
3. S. Kimura, N. Isobe, M. Wada, S. Kuga, JH. Ko, UJ. Kim "Enzymatic hydrolysis of chitosan-dialdehyde cellulose hydrogels" *Carbohydrate Polymers* (Elsevier) 83 (4), pp1850-1853, 2011
4. N. Isobe, DS. Lee, YJ. Kwon, S. Kimura, S. Kuga, M. Wada, UJ. Kim "Immobilization of Protein on Cellulose Hydrogel" *Cellulose* (Springer) 18 (5), pp1251-1256, 2011
5. N. Isobe, K. Noguchi, Y. Nishiyama, S. Kimura, M. Wada, S. Kuga "Role of urea in alkaline dissolution of cellulose" *Cellulose* (Springer) 20 (1), pp97-103, 2013
6. N. Isobe, X. Chen, UJ. Kim, S. Kimura, M. Wada, T. Saito, A. Isogai "TEMPO-oxidized cellulose hydrogel as a high-capacity and reusable heavy metal ion adsorbent" *Journal of Hazardous Materials* (Elsevier) 260, pp195-201, 2013

謝辞

本研究の遂行にあたり、皆様のご助力・ご助言を賜りました。

まず、2007 年から在籍させていただいた東京大学大学院農学生命科学研究科生物素材科学研究室の皆様に感謝申し上げます。研究室に入室した際にテーマを下さった空閑重則名誉教授には、研究の着想から取り組み方、学会発表、論文執筆など、様々な面でのご指導を賜り、自分の研究活動の礎を築いて頂きました。また、本博士論文の主査である和田昌久准教授には、研究を仕上げるのに必要な論理的思考を、木村聡助教授には実際の実験系の組み方を丁寧に教えて頂きました。さらに、同期である小川悠君と小林加代子さんとは、常に喧嘩が絶えませんでした。結果として多大な刺激・影響を受けました。優秀な 2 人の同期に恵まれたことに感謝しています。

2012 年 11 月～2013 年 11 月まで在籍させていただいた、フランス国立植物高分子研究所の皆様にもご助力・ご助言を賜りました。特に、快く指導委託を引き受けてくださった西山義春博士には、生活から研究まで厳しく指導をして頂きました。また固体 NMR 測定に関して、Laurent Heux 博士には装置の使い方からデータ解釈まで、大変お世話になりました。ESRF での実験では、Cyrille Rochas 博士に、測定からデータ解析まで手厚い指導をして頂きました。

SPring8 での実験では、ビームライン 40B2 の担当者様にお世話になりました。

セルロースの材料利用という、同様のテーマに取り組んでいらっしゃる製紙科学研究室の皆様にも、実験装置の利用などで大変お世話になりました。特に、磯貝明教授には折に触れてお声かけ頂き、また、齋藤継之准教授には様々なご相談をさせて頂きました。同期の藤澤秀次君とはキャッチボールからテニスまで公私ともに様々な経験をさせて頂きました。

本博士論文に関しまして、磯貝明教授、岩田忠久教授、松本雄二教授（東京大学）、山根千弘教授（神戸女子大学）に、厳正な審査をして頂きました。篤く御礼を申し上げます。

最後に、学生生活を支えてくださった友人や家族に感謝したいと思います。

ありがとうございました。