論 文 の 内 容 の 要 旨

生物材料科学専攻
平成 23 年度博士課程進学
氏　　名　磯部紀之
指導教員名　和田昌久

論文題目　セルロースゲルの構造形成とその制御

植物の主要な構成要素であるセルロースは、地球上に最多量存在するバイオマスであり、エネルギー源や材料として、生活に密接した様々な場面で利用されてきた。セルロースの利用は、精製・解繊を経た天然セルロース（紙、セルロースナノファイバーなど）と、溶解・凝固プロセスを経た再生セルロース（繊維やフィルムなど）に大別される。セルロースは熱分解点以下に融点を持たないため、後者の溶解・凝固プロセスはセルロースの成形加工のためには不可欠である。これまでに、ビスコースや銅アンモニア水溶液などを始めとした、多くのセルロース溶剤が報告されている。その中でも、近年発見されたアルカリ・尿素水溶液は、低温で高濃度のセルロースを溶解することのできる、環境調和性の高い水系セルロース溶剤である。このアルカリ・尿素水溶液によって調製されたセルロース溶液は、凝固浴によって再生させることで透明なヒドロゲルとなる。このセルロースゲルは、孔径 50-200 nm、比表面積 300-400 m^2/g というナノ多孔体構造から成ることが知られている。また、ゲル化に使用する凝固浴は、水と相溶であれば希酸からアルコール類まで幅広く選択できる。しかし、凝固浴の選択に応じた構造や物性の詳細な検討例は少なく、依然として不明な点が多い。

セルロース分子は、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親水性が強く発現するため、用途によっては化学反応による表面疎水化が必要であった。再生セルロースは、溶解・凝固のプロセスを経るため、凝固過程でセルロース分子の凝集様式をコントロールできれば、セルロース分子が本来的に有する親水性／疎水性をコントロールできるという可能性が長く示唆されている。そのような観点からの検討は数多く行われてきたが、これまでに表面物性の完全制御を可能にした検討例はない。

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。

アルカリ・尿素水溶液由来のセルロースゲルの構造

図 1 および表 1 に示す通り、得られたゲルはどれも高い透明度と 325~355 m^2/g という高比表面積を有していた。その一方で、内部構造は使用した凝固浴の種類により大きく異なっていた。図 2 に走査型電子顕微鏡によって観察したセルロースゲルの断面像を示す。非水系凝固浴（図 2a、b、c）ではフィブリル状構造を有するのに対し、水系凝固浴（図 2d、e、f）では、膜状構造を有していた。

このゲルの表面物性を、染料吸着実験により評価した（図 3）。非水系凝固浴を使用した場合の染料吸着量は、水系凝固浴のそれに比べ最大 2 倍近く高くなった。よって、染料として使用したコンゴーレッドの吸着様式を踏まえ、非水系凝固浴を使用した場合は、ゲルの内部表面の疎水性が高くなると結論付けた。X 線回折や固体 NMR 測定（図示せず）の結果から、図 4 に示すようなアルカリ・尿素水溶液由来のゲル構造を提案した。

非水系凝固浴で再生したゲルは、非晶領域と小さな結晶領域からなるフィブリル状構造体で疎水性表面を有する。一方、水系凝固浴で再生したゲルは、結晶領域からな

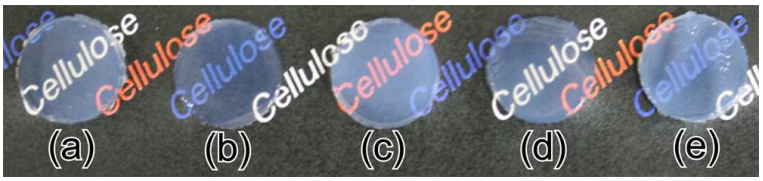

図 1. 各種凝固浴から得られたセルロースゲルの外観（凝固浴：(a) メタノール、(b) エタノール、(c) アセトン、(d) 5wt%硫酸、(e) 5wt%硫酸ナトリウム水溶液）

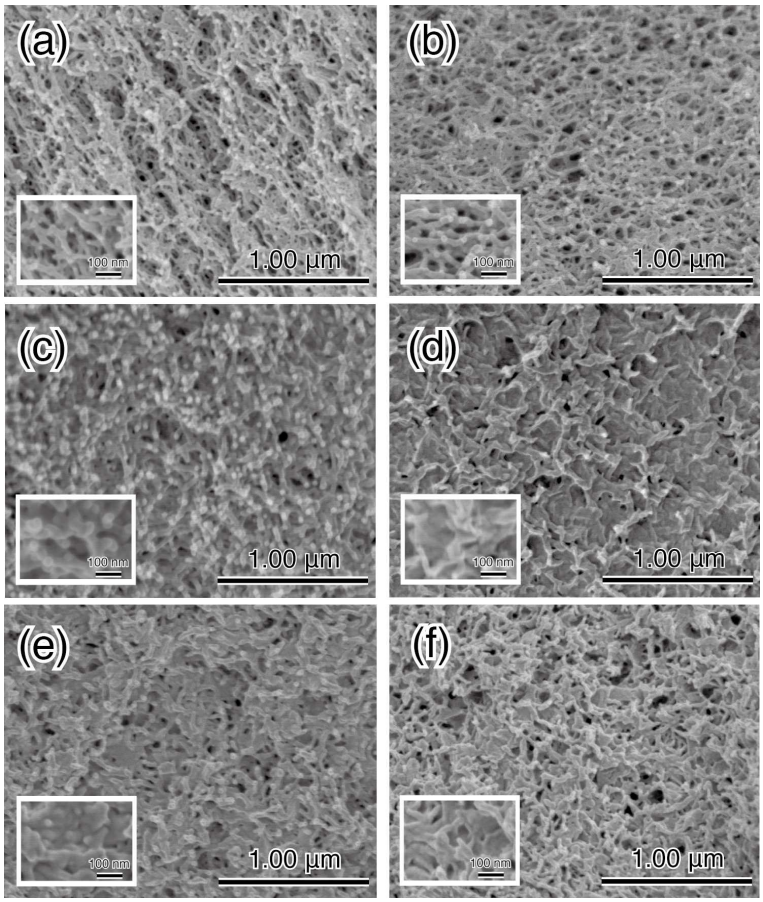

図 2. 各種凝固浴から得られたセルロースゲルの走査型電子顕微鏡画像（凝固浴：(a) メタノール、(b) エタノール、(c) アセトン、(d) 5%硫酸、(e) 5%硫酸ナトリウム水溶液）、(f) 水

る膜状構造体で親水性表面を有する。このような物性の違いは、セルロース自体が有する両親媒性と、セルロース溶液と凝固浴の相互関係（相溶性やアルカリの溶解度など）に起因するものと考えられる。

さらに、こういった表面物性は、図 5 の染料吸着等温線からもわかるように、水／メタノール混合液を凝固浴として使用することで、任意に制御できることがわかった。

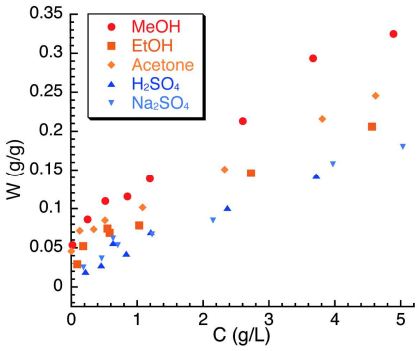

図 3. 各種セルロースゲルに対するコンゴーレッド吸着等温線（C: 平衡濃度、W: 吸着量）

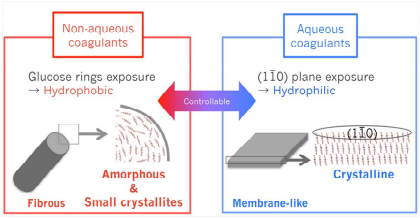

図 4. アルカリ・尿素水溶液由来のセルロースゲルの構造

表 1. 窒素吸着測定より求めたセルロースゲルの比表面積（S_{BET}）

Coagulatns	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

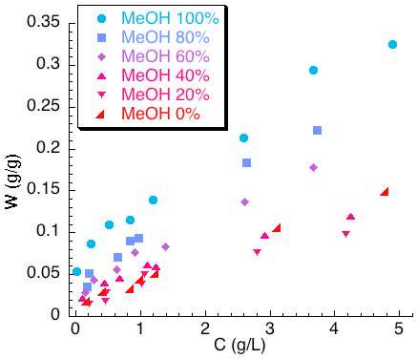

図 5. 各種セルロースゲルに対するコンゴーレッド吸着等温線（C: 平衡濃度、W: 吸着量）

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、図 6 に示すように、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。図 7 はその広角 X 線回折の結果である。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 由来のピークの発達が確認され、特に、水再生の場合は q = 1.4 $Å^{-1}$ 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。

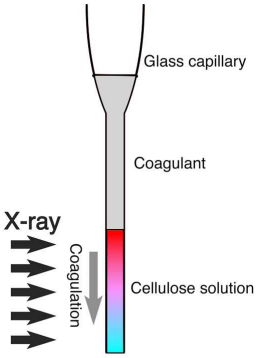

図6. シンクロトロン放射光実験の概要

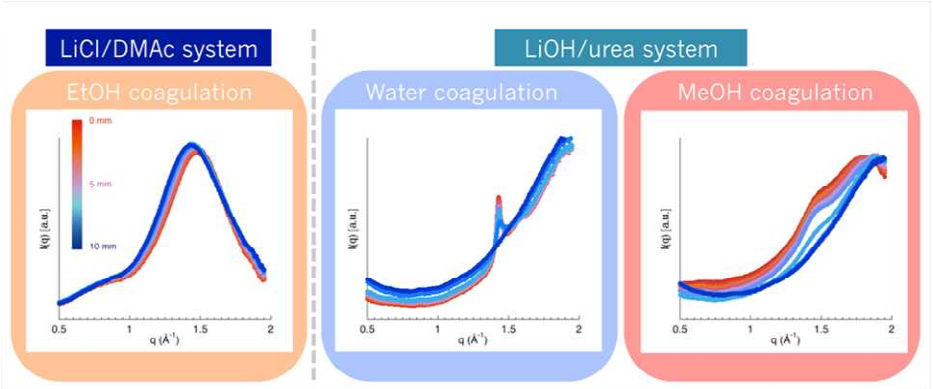

図 7. LiCl/DMAc 系のエタノールによる凝固（左）とアルカリ・尿素系の水による凝固（中央）とメタノールによる凝固（右）の広角 X 線回折プロファイル（図中の目盛りはセルロース溶液の深さ。青から赤にかけてゲル構造が発達して行く様子を示す）

次に小角X線回折の結果を図 8 に示す。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 Å^{-1} 付近に確認された（図 8a、b、c）。また、対数プロット（図 8d、e、f）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：~10^8、LiCl/DMAC 系:~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（図 8g、h、i）では、q < 0.1 Å^{-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・尿素系では水再生とメタノール再生で、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。

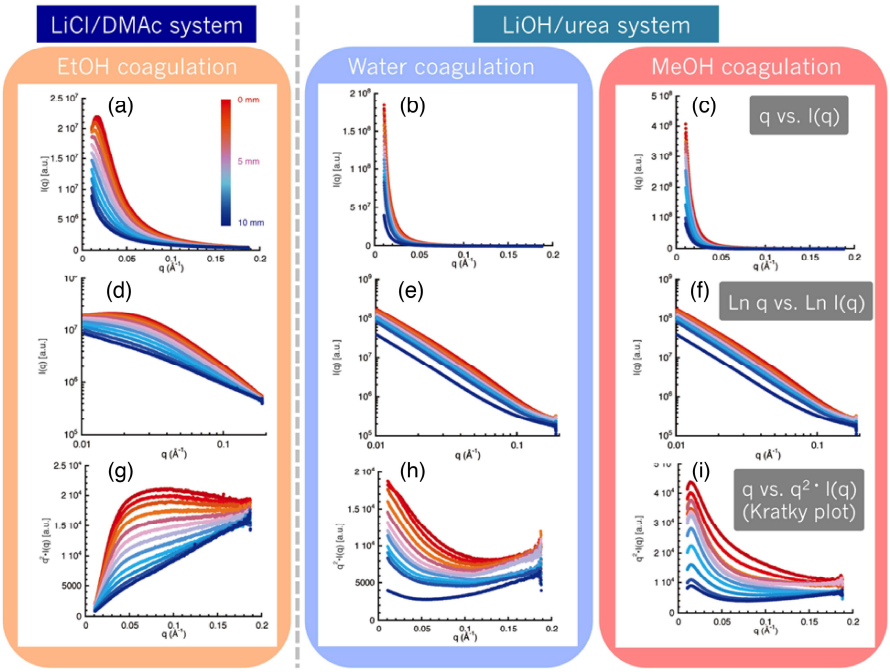

図 8 LiCl/DMAc 系のエタノールによる凝固（a、d、g）、およびアルカリ・尿素系の水による凝固（b、e、h）とメタノールによる凝固（c、f、i）の小角 X 線回折プロファイル。図中の目盛りはセルロース溶液の深さ。青から赤にかけてゲル構造が発達して行く様子を示す。（通常のプロット：a、b、c、対数プロット：d、e、f、Kratky プロット：g、h、i）

予想される構造形成メカニズム

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 9 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。

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し、さらにそれが凝固浴の種類に応じ、水系凝固浴では膜状に、非水系凝固浴ではフィブリル状に配列することで最終構造に到達する、と結論づけた。

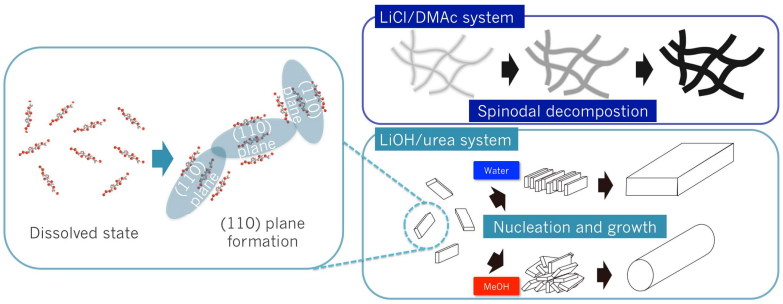

図 9. セルロースゲルの構造形成メカニズム