〔原 著 論 文〕

セルロースの溶解促進法およびその分子特性

巽 大輔^{*1}・常樂寺 宏行^{*2}・青野 初^{*3}・松本 孝芳^{*3}

(受付 2016 年 1 月 18 日・審査終了 2016 年 3 月 14 日)

(早期公開 2016 年 5 月 2 日・DOI:10.1295/koron.2016-0007)

要 旨 セルロースは汎用の溶媒には溶解しない。塩化リチウムを含んだアミド系溶媒はセルロースを良好に溶解するものの、その溶解速度は非常に遅い。この点が、セルロースの分子特性についての研究、さらには種々の応用研究を妨げる要因となっている。そこで本研究では、セルロースの溶解促進法の開発を目的として種々の前処理とその過程におけるセルロースの分析を行った。その結果、エチレンジアミンによるセルロースの膨潤と、それに続くメタノールでの溶媒置換がセルロースの溶解促進には有効であることがわかった。この処理により、セルロースの結晶はセルロース III に転移していた。凍結乾燥処理もまた有効であった。これらの処理は、セルロースの分子量を低下させないことも明らかとなった。このような処理を経て得られたセルロース溶液を用いて希薄溶液物性および粘弾性特性を測定し、セルロースの分子特性の評価を試みた。

1 結 言

分子特性解析などの基礎研究から成形加工などの工業的利用に至るまで、高分子の溶解状態を作り出すことは非常に重要である。しかしながら、よく知られているようにセルロースは汎用の溶媒には溶解しない。近年では、種々のイオン液体がセルロースを溶解させる¹⁾ことが見いだされたが、溶液の安定性の点では塩化リチウムを含んだアミド系溶媒が良好²⁾であり、分子特性解析などの研究には現在もアミド系溶媒が用いられている^{3)~8)}。ところが、この溶媒にセルロースを溶解させるには時間がかかる。脱脂綿を分子特性解析に供するには、これをアミド系溶媒に投入後、約 1 カ月を経たからでないと安定したデータを得ることができない^{7),8)}。とりわけ、分子量が大きい場合には溶解に時間を要し、ホヤから得られたセルロース (重量平均分子量: 約 400 万) は一般に用いられるアミド系溶媒である塩化リチウム/*N,N*-ジメチルアセトアミド (LiCl/DMAc) には溶解せず、より溶解能の高い塩化リチウム/1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (LiCl/DMI) には溶解するものの、溶解には半年以上を要する⁹⁾。そこで、筆者らはセルロース

のアミド系溶媒に対する溶解促進処理について取り組むことにした。

アミド系溶媒にセルロースを溶解させる際には、溶媒を加熱還流するかセルロースに対して溶媒置換による前処理を行うことが必須である²⁾。加熱還流では、溶媒が着色する、あるいはセルロースの分子量が低下するなどといったことが知られており、分子特性解析には溶媒置換による前処理が望まれる。この溶媒置換処理がセルロースにもたらす影響については、筆者らによって明らかにされた^{9)~11)}。セルロースのさらなる溶解促進に関して、溶媒の加熱や冷却は効果をもたらさない。Röderら¹²⁾は再生セルロースを液体アンモニア処理することによって溶解促進に成功した。また、筆者らは液体アンモニアよりも扱いが容易な前処理を模索し、エチレンジアミン (EDA) による処理が効果的であることを見いだした¹³⁾。すなわち、75% EDA に 35°C で 24 時間浸漬処理したセルロースでは明らかに溶解が促進された。さらに、EDA 処理の前に凍結乾燥処理を施すと、さらに溶解速度が増大することも明らかとなった。ところが、この方法は分子量が高いホヤ由来セルロースに対してはさほど効果が見られず、この溶解促進処理には改善の余地が残されていた。

本報では、ホヤ由来セルロースを原料として、さらなる溶解促進法の開発を目的として種々の処理とその過程におけるセルロースの分析を行った。さらに得られた溶液を用いて希薄溶液物性および粘弾性特性を測定し、ホ

^{*1} 九州大学大学院農学研究院 (〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1)

^{*2} 京都大学農学部 (〒606-8502 京都市左京区北白川迫分町)

^{*3} 京都大学大学院農学研究科 (〒606-8502 京都市左京区北白川迫分町)

や由来セルロースの分子特性の評価を試みた。

2 実験

2.1 試料

試料は気仙沼産のマボヤから精製したセルロース (TC) を用いた。TC を蒸留水置換→凍結乾燥 (FD) 処理→EDA 置換を行った後、DMI 置換した試料 (TCi), TCi を FD 処理した試料 (TCid), メタノール置換→2-メチル-2-プロパノール (*t*-ブタノール) 置換→FD 処理した試料 (TCmtd1), および蒸留水置換→FD 処理した試料 (TCwd) について、それぞれ 8 wt% LiCl/DMI 溶液への溶解実験を行った。各試料の調製については、Scheme 1 に示した。凍結乾燥機は東京理化学器械 FDF-2000 を使用した。

以上の処理のうち、溶解促進効果が見られた処理についてさらに条件を変えて溶解実験を行うとともに、各々の試料を以下の測定を用いて比較分析し、最適な溶解促進条件およびその要因について検討した。また得られた溶液について極限粘度数測定、光散乱測定、粘弾性測定を行い、TC の分子特性を評価した。

2.2 測定

試料表面の観察には走査電子顕微鏡 (SEM; (株) 日本電子製 JSM-6060) を用い、加速電圧 5 kV で観察した。X 線回折測定には X 線回折装置 ((株) リガク製 RINT2200V) を用い、電流 30 mA, 電圧 40 mV で測定を行った。FT-IR 測定には、フーリエ変換赤外分光光度計 ((株) 島津製作所製 FTIR-8200PC) を用いて測定した。分解能は 4 cm^{-1} , 積算 100 回で行った。

極限粘度数測定には、ウペローデ型毛管粘度計 (30°C 水 25 秒) を用い、30°C 恒温槽中で行った。静的光散乱測定には、光散乱光度計 (大塚電子 (株) 製 SLS-5000HM, $\lambda=632.8\text{ nm}$) を用い、25°C にて測定を行った。屈折率増分 dn/dc は、カードランを用いて測定した 0.0406 mL/g^5 を用いた。

動的粘弾性測定には、円錐-円板型レオメーター (UBM 製 Rheosol-G2000, 直径 50 mm, 円錐角 2°) を用いた。最大 -15°C~150°C の温度範囲、基準温度を 30°C とし、時間-温度換算則を用いて合成曲線を作成した。

Scheme 1. Preparation of TC samples.

リザーバーを溶媒で満たすことにより、試料の周囲を飽和蒸気で満たし、試料の乾燥および空気中の水分によるゲル化を防いだ。

3 結果と考察

3.1 溶解促進した試料の溶解性

TCi, TCid, TCmtd1, および TCwd を LiCl/DMI 溶液に 0.1 wt% に分散させ、その溶解過程を観察した。TCi および TCwd は、約 3 カ月経過しても溶解する様子は見られなかったが、TCi では溶媒が試料内部にまで浸透して試料が半透明になっている様子が見られた。一方、TCid および TCmtd1 では 1 カ月後にはほぼ溶解した。TCid と TCmtd1 が溶解したことから、「EDA 処理→DMI 置換→FD 処理」および「EDA 処理→メタノール置換→2-メチル-2-プロパノール置換→FD 処理」の両処理が、TC の 8 wt% LiCl/DMI に対する顕著な溶解促進効果を示すことが明らかとなった。また、TCi は溶解せず、TCid が溶解したことから、溶解させる段階での FD 処理が溶解促進に寄与することが判明した。

EDA 処理回数を 3 回に増やした TCmtd2 (EDA 処理回数のみならず、その後のメタノール置換も回数を 3 回に増やしている) では、さらに溶解速度が向上し、0.1 wt% 溶液においてはほぼ 10 日で溶解が完了した。なお、EDA 浸漬の時間を増やした TCmtd3 も調製したが、これについては TCmtd2 と同等の溶解速度であった。以上より、EDA 処理と FD 処理はそれぞれ溶解促進に寄与し、組合せることで大きな溶解促進作用を示すことが明らかとなった。

3.2 溶解促進がセルロース固体に及ぼす影響

TCmtd1 と TCwd の SEM 写真を Figure 1 に示す。TCmtd1 ではフィブリルがはっきりと見えているのに対し、TCwd ではフィブリルが融着したような形態を示しており、このフィブリルの形態の違いが両者の溶解度の差異の一因である可能性がある。

一連の試料の X 線回折図を Figure 2 に示す。図において、TCwd はセルロース I に典型的な X 線回折像を示した。TCid および TCmtd1 はそれとは異なり、基本的にセルロース III (セルロース I 由来なのでセルロース III_I) の回折像を示した¹⁴⁾。しかし、15.0, 16.7, および 22.7° に小さなピークが認められることから、セルロース I を少し含んでいると考えられる。TCid と TCmtd1 の比較では、TCid は 8.2° にピークが存在するのに対し、TCmtd1 は 11.9° にピークが存在している。TCmtd1 の 11.9° のピークはセルロース III_I のピークと一致する。一方、TCid の 8.2° のピークはセルロース III_I のピークとは一致せず、EDA が除き切れていないために (1 $\bar{1}$ 0) 面が広がった構造をもつことが示唆される。

溶解挙動観察において、TCmtd1 も TCid も溶解速度

Figure 1. SEM images of TCmtd1 (upper) and TCwd (lower).

Figure 2. X-Ray diffraction profiles of TC, TCwd, TCmtd1, and TCid.

は速かったのに対し、TCwdはFD処理をしていても遅かった。この結果からはセルロース III_Iの結晶構造が溶解促進と関係があることが示唆される。セルロース Iでは分子鎖シート内のみに分子間水素結合が存在し、分子鎖シートどうしは疎水性相互作用によってスタッキングされているが、セルロース III_Iでは分子鎖シート内およびシート間に分子間水素結合が存在する¹⁵⁾。これは、水素結合を切断するような親水性溶媒はセルロース Iの

Figure 3. FT-IR spectra of TCwd, TCmtd1, and TCid, comparing with those of EDA.

分子鎖シート間の結合を切ることはできないが、セルロース III_Iの分子鎖シート内およびシート間の結合は切ることができるということを意味する。このような違いが、セルロース III_Iへの結晶転移が溶解促進に寄与する理由のひとつであると考えられる。

一連の試料のFT-IR測定結果をFigure 3に示す。TCmtd1では 3480 cm^{-1} に鋭いピークが存在するが、TCwdでは存在せず、TCidではごくわずかに存在する。また、TCmtd1では 3270 cm^{-1} と 3134 cm^{-1} に幅広いバンドが認められる。 3480 cm^{-1} の鋭いピークはセルロース III_Iに特徴的なOH伸縮振動、さらに詳しく言えばO3...O5'の分子内水素結合に起因するOH伸縮振動であり、 3270 cm^{-1} と 3134 cm^{-1} のバンドは分子間水素結合に起因することが報告されている¹⁶⁾。よってTCmtd1はセルロース III_Iであり、TCidは完全なセルロース III_Iの結晶構造ではないことがわかる。一方 3340 cm^{-1} 付近のバンドにおいては、TCwdとTCidの形が類似しており、TCidはセルロース Iに近い分子内水素結合をしていることが示唆される。TCidには 810 cm^{-1} および 1600 cm^{-1} 付近にバンドが認められ、とくにNH₂基に由来する 1600 cm^{-1} 付近のバンドは明確に現れている。これはTCid試料内部にEDAが存在しているためであると考えられる。

3.3 溶液特性

以降の溶液特性の検討には、もっとも溶解が早かったTCmtd2をおもに用いた。Figure 4には、極限粘度数測定の結果を示す。これより得られた極限粘度数およびHuggins定数の値はそれぞれ $[\eta]=2162\text{ mL/g}$ および $k'=0.28$ であった。これらは、既報⁵⁾の値(それぞれ $[\eta]=2645\text{ mL/g}$ および $k'=0.42$)と比較的近い値であり、今回用いた溶解促進処理がセルロースの分子特性に影響を及ぼさないことがわかる。

Figure 5に、TCmtd2の8 wt% LiCl/DMIに対する溶液

Figure 4. Concentration dependence of η_{sp}/c and $(\ln \eta_r)/c$ for TCmtd2 solutions in 8 wt% LiCl/DMI at 30°C. Intercept of each line at $c = 0$ corresponds to $[\eta]$.

Figure 5. Zimm plot for TCmtd2 solution in 8 wt% LiCl/DMI at 25°C.

Table 1. Characteristic value for TCs

sample	$10^{-4} M_w$	$\langle s^2 \rangle_z^{1/2}$ /nm	$10^3 A_2$ /g ⁻² ·mL·mol	$[\eta]$ /mL·g ⁻¹	k'
TCmtd2	406	106	0.606	2162	0.28
TC ⁵⁾	413	114	0.923	2645	0.42

について行った静的光散乱の測定結果をZimmプロットで示す。これより得られた重量平均分子量、第二ビリアル係数、自乗平均回転半径の値はそれぞれ、 $M_w = 4.06 \times 10^6$ 、 $A_2 = 0.606 \times 10^{-3} \text{ g}^{-2} \text{ mL mol}$ 、 $\langle S^2 \rangle^{1/2} = 106 \text{ nm}$ 、となった。 M_w に関しては、既報⁵⁾の値(4.13×10^6)とかなり近い値が得られ、TCは試料によって分子量に大きな差がないことが示唆された。また、TCmtd2で行った溶解促進処理は分子量の低下を及ぼさないと考えられる。 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ に関しても、ほぼ既報⁵⁾の値(114 nm)に近い値が得られた。これは、極限粘度数測定の結果を指示するものであり、TC溶液中での広がりか前処理に依らずほぼ同じであることを示している。得られた分子特性値をTable 1に示した。

Figure 6には、種々の濃度のTCmtd2溶液について、

Figure 6. Dependence of dynamic storage modulus, G' (open symbols), and loss modulus, G'' (filled symbols), on reduced angular frequency, ωa_T , for TCmtd2 solutions at various weight fraction of polymer. Reference temperature is 30°C.

貯蔵弾性率 G' および損失弾性率 G'' の角周波数依存性を示す。図中の曲線は $-15^\circ\text{C} \sim 130^\circ\text{C}$ の温度範囲で測定を行い、それぞれの温度で得られた合成曲線である。以前筆者らが測定したTC⁵⁾は1 wt%までしか溶解しなかったが、TCmtd2では2 wt%まで溶解させることができた。今回のTCも他の生物由来セルロースに比べて低濃度において、ゴム状平坦部が観測されることから、低濃度でも高分子鎖間からみ合いが生じていることがわかる。また、ゴム状平坦部が他の生物由来セルロースに比べて広い。ゴム状平坦部が顕著に観察されるのは分子量分布が狭く、分子量の大きな直鎖状高分子であることから、TCはそのような特徴をもった高分子であると考えられる。図から判断して、0.3 wt%程度から分子がからみ合っていると考えられる。さらに濃度の上昇に伴い、流動領域が長時間側ヘシフトし、観測される平坦領域の周波数範囲が広がった。これらの現象は典型的な高分子の粘弾性挙動であるが、比較的低濃度かつ狭い濃度範囲においてこのように明瞭に観察されることは特筆すべき点である。なお、これらの結果も既報⁵⁾と相違ない。

Figure 7に、定常流動測定および動的粘弾性測定により得られた各濃度のTCmtd2溶液の零せん断粘度の還元濃度依存性を示す。横軸は重量分率 ϕ_w と極限粘度数を掛け合わせた無次元の還元濃度、横軸は溶液の粘度から溶媒の粘度を引いた値をとり、両対数プロットした。また、図には以前同様の測定を行ったTCの値⁵⁾も同様に

Figure 7. Dependence of $\eta - \eta_0$ on $\phi_w[\eta]$ for TC solutions in 8 wt% LiCl/DMI at 30°C. For each solution, the dependence can be approximately represented by two straight lines with a slope of 1 in the dilute region, and a slope of 7.5 in semi-dilute region.

プロットした。溶液中において分子と分子が重なり合い始める臨界濃度より低い濃度領域では $\eta - \eta_0 \propto \phi_w[\eta]^a$ 、高い濃度領域では $\eta - \eta_0 \propto \phi_w[\eta]^7$ である。このべき数である a はランダムコイル状で 4、棒状で 3 であることが知られている¹⁷⁾。しかし、既報の TC では 7.5 という高い値が得られており⁵⁾、この値は従来の理論では説明できなかった。今回も低濃度領域と高濃度領域に 2 本の直線を引くとその勾配はそれぞれ 1 と 7.5 であった。このことから、勾配 7.5 には TC 特有の分子形態が関与している可能性が考えられる。

4 結 論

新たな溶解促進処理の開発に成功した。エチレンジアミン処理と凍結乾燥処理を組合せて TC に施すことで、TC の 8 wt% LiCl/DMI へ著しい溶解促進作用がもたらされることが見いだされた。具体的には、エチレンジアミン処理の回数を増やす (TCmtd2) と溶解が早くなることから、エチレンジアミン処理が有効であることがわかった。また、エチレンジアミン処理後に DMI で溶媒置換し、湿潤状態のまま (TCi) では溶解しないことから、溶液調製前に凍結乾燥を行う (TCid) が必要であることが明らかになった。エチレンジアミン処理の後に水で置換する (TCwd) と溶解しなかったことから、エチレンジアミン処理後の水置換は溶解促進作用を打ち消すことが示された。よって、エチレンジアミン溶解促進作用を保ったまま、エチレンジアミンを溶媒置換することが重要である。エチレンジアミン処理後の溶媒置換に DMI を用いる (TCid) とエチレンジアミンが結晶格子内に残る

ことが示された。そこで、エチレンジアミン処理後の溶媒置換にはメタノールで十分置換を行う必要があることが明らかになった。以上から、凍結乾燥した TC をエチレンジアミンに浸漬させ、その後メタノールで十分置換し、2-メチル-2-プロパノールで置換、凍結乾燥すると、8 wt% LiCl/DMI に溶解が促進されることが示された。これらの処理を施したあとのセルロース試料は、結晶がセルロース III_I になっており、このことが溶解促進に寄与していると考えられる。TC の分子特性解析においては以前のデータと同様の分子量などが得られ、溶解促進処理が分子特性値の変化をもたらさないことがわかった。

謝 辞 実験に協力いただいた高田賢一氏に感謝申し上げます。

文 献

- 1) R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, and R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4974 (2002).
- 2) C. L. McCormick, P. A. Callais, and B. H. Hutchinson Jr., *Macromolecules*, **18**, 2394 (1985).
- 3) T. Matsumoto, D. Tatsumi, N. Tamai, and T. Takaki, *Cellulose*, **8**, 275 (2001).
- 4) N. Tamai, H. Aono, D. Tatsumi, and T. Matsumoto, *Nihon Reorogi Gakkaishi*, **31**, 119 (2003).
- 5) N. Tamai, D. Tatsumi, and T. Matsumoto, *Biomacromolecules*, **5**, 422 (2004).
- 6) H. Aono, N. Tamai, D. Tatsumi, and T. Matsumoto, *Nihon Reorogi Gakkaishi*, **32**, 169 (2004).
- 7) H. Aono, D. Tatsumi, and T. Matsumoto, *Biomacromolecules*, **7**, 1311 (2006).
- 8) H. Aono, D. Tatsumi, and T. Matsumoto, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **44**, 2155 (2006).
- 9) D. Ishii, D. Tatsumi, and T. Matsumoto, *Biomacromolecules*, **4**, 1238 (2003).
- 10) D. Ishii, Y. Kanazawa, D. Tatsumi, and T. Matsumoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 3976 (2007).
- 11) D. Ishii, D. Tatsumi, and T. Matsumoto, *Carbohydr. Res.*, **343**, 919 (2008).
- 12) T. Röder, B. Morgenstern, N. Schelosky, and O. Glatter, *Polymer*, **42**, 6765 (2001).
- 13) 異 大輔, 岡崎美緒, 船山ますみ, 中田皓介, 三原一郎, 松本孝芳, 材料, **58**, 297 (2009).
- 14) 磯貝 明, “セルロースの材料科学”, 東京大学出版, 東京 (2001).
- 15) M. Wada, H. Chanzy, Y. Nishiyama, and P. Langan, *Macromolecules*, **37**, 8548 (2004).
- 16) M. Wada, L. Heux, A. Isogai, Y. Nishiyama, H. Chanzy, and J. Sugiyama, *Macromolecules*, **34**, 1237 (2001).
- 17) M. Doi and S. F. Edwards, “The Theory of Polymer Dynamics”, Oxford University Press, New York (1986).

[Original Papers]

Cellulose can Easily be Dissolved without Degradation by Using Ethylene Diamine

Daisuke TATSUMI^{*1}, Hiroyuki JORAKUJI^{*2}, Hajime AONO^{*3}, and Takayoshi MATSUMOTO^{*3}

^{*1}*Faculty of Agriculture, Kyushu University (Hakozaki 6-10-1, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581, Japan)*

^{*2}*Faculty of Agriculture, Kyoto University (Kitashirakawa Oiwake-cho, Sakyo-ku, Kyoto 606-8502, Japan)*

^{*3}*Graduate School of Agriculture, Kyoto University (Kitashirakawa Oiwake-cho, Sakyo-ku, Kyoto 606-8502, Japan)*

Cellulose does not dissolve in commonly used solvents. Although some amide-type solvents containing lithium chloride dissolve cellulose well, the speed of dissolution is quite slow. This slows the research on the molecule characteristics of cellulose and also on potential applications using cellulose solution. We were able to accelerate the speed of dissolution and measured the solution properties of cellulose properly by pre-swelling with ethylenediamine and substitution by methanol. The crystalline structure of the cellulose has been transferred to cellulose III. Freeze-drying processing was also effective. The dilute solution and viscoelastic properties obtained through this technique corresponded to those of cellulose solutions obtained by published methods. Thus, the dissolution acceleration technique did not reduce the molecular weight of cellulose.

KEY WORDS Cellulose / Dissolution / Characterization / Ethylenediamine / Rheology /

(Received January 18, 2016; Accepted March 14, 2016; Advance Publication May 2, 2016)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **73**, 252—257 (2016)]

©2016, The Society of Polymer Science, Japan