

キシランおよびシクロデキストリン/セルロース溶液の構造と粘弾性

京都大学 ○巽 大輔*, 中田 皓介, 松本 孝芳

*現所属 九州大学[院]

Structure and Viscoelastic Properties of Xylan- and Cyclodextrin-Cellulose Solutions

Daisuke TATSUMI, Kousuke NAKATA, and Takayoshi MATSUMOTO

1 緒 言

材料に機能を付与させる際にはさまざまな手法や処理があるが、高分子材料に対しては化学修飾や複合化などの手法がよく用いられている。しかし、生体由来の高分子材料は元来何らかの機能を有している場合がほとんどで、これに化学修飾を施すことによりその持つ本来の機能を損なう場合も考えられる。このような場合、他の物質との複合化による機能化が有効であると考えられる。セルロースに関しては、これまでは化学修飾によって機能を付与させる場合が圧倒的に多く、複合化に関する研究はあまり見られない。そこで本研究では、セルロースに他物質を複合化させてその諸特性を測定し、複合化による新たな機能発現の可能性について検討した。

複合化させる物質としては、まずキシランを用いた。キシランはヘミセルロースの一種であり、樹木細胞壁の構成成分であることからセルロースとの相互作用も期待できる。また、シクロデキストリンも複合化に用いた。シクロデキストリンは疎水性物質との包接化合物をつくることでよく知られている環状オリゴ糖である。最近ではこれに線状高分子を包接させ、新規機能性ゲルとして用いる研究も進んでいる¹⁾。本研究では、セルロースの塩化リチウム/ジメチルアセトアミド溶液にキシランあるいはシクロデキストリンを添加し、動的粘弾性測定など各種測定を行って、系の構造と物性を検討した。

2 実 験

2.1 試料 セルロース試料には、針葉樹溶解パルプ(日本製紙(株))を用いた。キシランはカバノキ由来(SIGMA)を、次亜塩素酸で漂白して用いた。シクロデキストリンは β -Cyclodextrin (nacalai teague)を用いた。これらを 8 wt%塩化リチウム/ジメチルアセトアミド(LiCl/DMAc)混合溶媒に溶解させて溶液とした。

2.2 測定 レオロジー測定は、円錐-円板形レオメータ(Rheosol-G2000, UBM Ltd., 円板直径: 5 cm)を用い、溶液の濃度をさまざまに変えて 30°Cで動的粘弾性測定を行った。また、溶液のX線回折測定も行った。

3 結 果 と 考 察

3.1 キシラン/セルロース溶液 Fig. 1に、キシラン/セルロース溶液の動的粘弾性測定結果を示す。セルロース濃度は 3 wt%、キシランは対セルロースあたり 1 wt%添加した。キシランを添加した系では、測定した角周波数 ω の範囲で、貯蔵弾性率 G' および損失弾性率 G'' ともに未添加系にくらべて大きくなった。以前の研究では、広葉樹さらしクラフトパルプの水系懸濁液中にキシラ

ンを添加すると系の弾性率が低下することが報告されている²⁾。この原因として、キシランが繊維表面に吸着することで繊維同士の接触点の強度が低下することが予想されているが、今回はこれとは逆の結果になった。すなわち、分散系と溶液ではセルロースとキシランの間の相互作用が異なることが示されたが、これには溶媒の違いによる影響が大きいと考えられる。

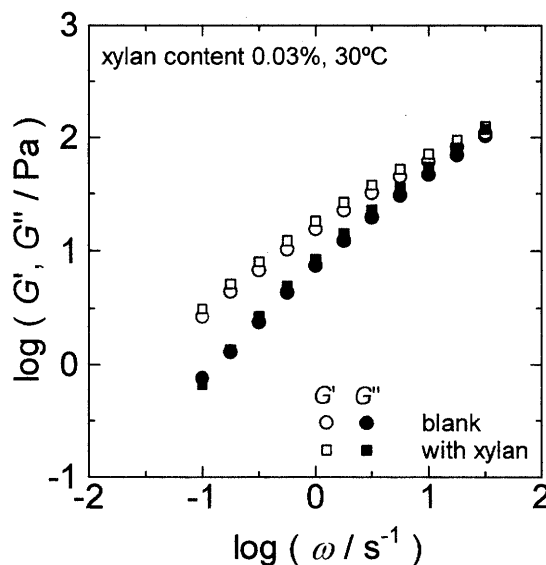


Fig. 1. Logarithmic plots of G' and G'' versus angular frequency, ω , for xylan/3%-cellulose in LiCl/DMAc solution.

3.2 シクロデキストリン溶液 シクロデキストリンのDMAc溶液について、相対粘度 $\eta_r (= \eta / \eta_0)$ 、ただし η および η_0 はそれぞれ溶液および溶媒の粘度の濃度依存性をFig. 2に示す。シクロデキストリンの濃度が 15 wt%より低い範囲では η_r が濃度の1乗に比例している。これは溶質同士が離れているため、溶質間の相互作用が無視できることを示す。濃度が 15 wt%以上になると η_r の濃度依存性が急激に大きくなるのがわかるが、これは溶質同士の相互作用がこの濃度以上で顕著になることを示す。さらに、LiClの有無で直線の傾きが異なっており、LiClがその相互作用に大きく寄与していることがわかる。

そこで、シクロデキストリン溶液中でのシクロデキストリン分子間の距離を調べるため、広角X線回折測定を行った(Fig. 3)。 $2\theta < 5^\circ$ の範囲における回折ピークに

Bragg の式をあてはめて得られた分子間隔 d が溶液濃度の $1/3$ に比例することから、シクロデキストリン分子は溶液内で均一に分散していることが示された。さらに、 d からシクロデキストリン分子自身の大きさを差し引いた値を r (r : 近接分子間距離) とすると、 $1/r^7$ は濃度の 5.4 乗に比例した。この値は、シクロデキストリン/LiCl・DMAc 溶液における η_r の濃度依存性のべき数と一致することから (Fig. 2)、この溶液の分子間相互作用には van der Waals 力が影響を及ぼしていることが示唆される。

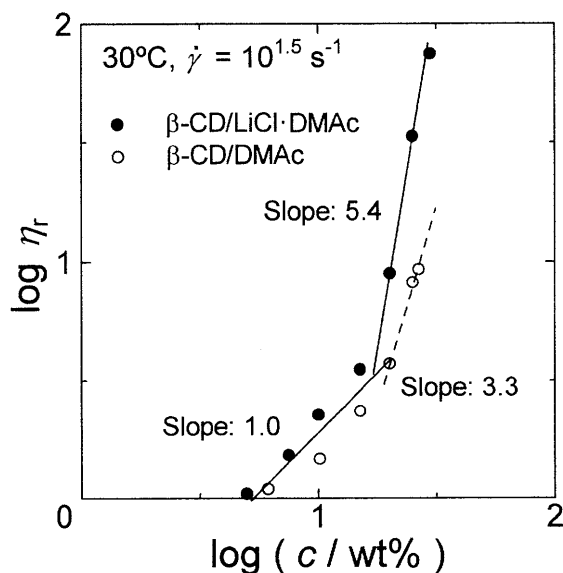


Fig. 2. Logarithmic plots of relative viscosity, η_r , versus concentration, c , for cyclodextrin (β -CD) in DMAc solution.

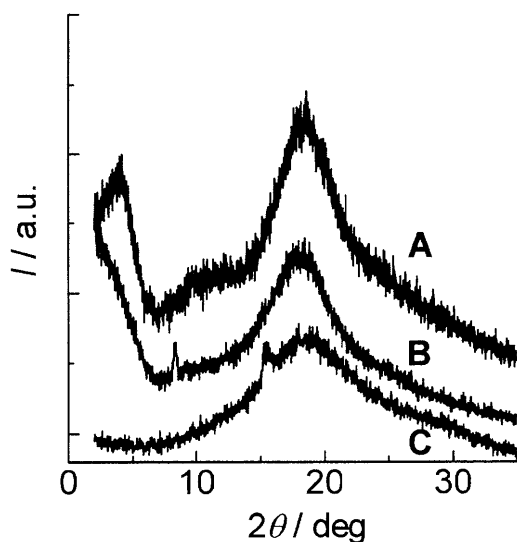


Fig. 3. WAXD patterns for (A) 25 wt% β -CD/LiCl·DMAc, (B) 25 wt% β -CD/LiCl, and (C) LiCl·DMAc.

3. 3 シクロデキストリン/セルロース溶液 7.5 wt% シクロデキストリンと 1 wt%セルロース混合溶液 (溶媒: LiCl・DMAc) の動的粘弾性測定の結果を Fig. 4 に示す。7.5 wt% シクロデキストリン溶液に 1 wt%セルロースを加えた試料の貯蔵弾性率および損失弾性率は、シクロデキストリン溶液およびセルロース溶液の個々の弾性率がそれぞれ足し合わされた結果を示している。ところが、添加する順序を逆にした場合 (1 wt%セルロース溶液に 7.5 wt%シクロデキストリンを添加)、弾性率の周波数依存性が小さく、ゲル的な挙動を示した。また、測定温度を 90°C まで上げると弾性率が高くなった。さらに、偏光顕微鏡観察を行ったところ、流動複屈折が確認された。このように、シクロデキストリン/セルロース溶液においては、添加順序や温度によってその特性を変化させることができ、複合化による機能化という点では非常に興味深い。

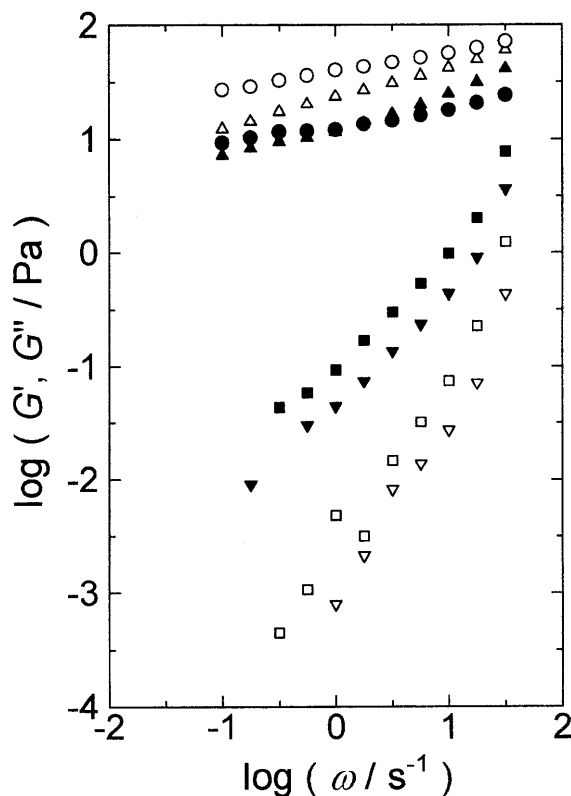


Fig. 4 Logarithmic plots of G' (open) and G'' (filled) versus angular frequency, ω , for 7.5%- β -CD/1%-cellulose in LiCl/DMAc solution. Circles: 7.5 wt% β -CD was added to 1 wt%-cellulose solution (90°C), Triangles: 7.5 wt% β -CD was added to 1 wt%-cellulose solution (30°C), Rectangles: 1 wt% cellulose was added to 7.5 wt%- β -CD solution (30°C), Rev. triangles: blank (1 wt% cellulose solution at 30°C).

参考文献

- 1) Y. Okuyama and K. Ito, *Adv. Mater.*, 13, 485 (2001).
- 2) D. Tatsumi, H. Kourogi, B. Chen, and T. Matsumoto, *Colloid Surf. A*, submitted.