

総説

[木材学会誌 Vol. 52, No. 3, p. 129-136 (2006)]

セルロースの溶液特性*1

松本孝芳*2

Solution Properties of Cellulose*1

Takayoshi MATSUMOTO*2

In 1926-1936, H. Staudinger clarified scientifically the existence of "macromolecules" in which low molecular substances link together by covalent bonds. In the experiments for this clarification, he used the solutions of cellulose and its derivatives. At the present time, it seems that many researchers in the field of cellulose science are interested in the structure and properties of the solid (crystalline) state of cellulose. However the investigations for the solution properties are also very important for characterizing cellulose as a "macromolecule". This review provides an insight into the molecular characteristics of cellulose through its solution properties using light scattering and rheological methods.

Keywords : cellulose solution, light scattering, viscoelastic properties, limiting viscosity number, mercerization.

シュタウディングが、低分子物質が共有結合でつながった“巨大分子”が存在することを科学的に示したのは、1926-1936年頃である。彼はこれを証明する研究において、セルロース及びその誘導体の溶液を使用した。現時点では、セルロースに関する多くの研究者は、セルロースの固体（結晶）状態に興味があるように思える。しかし“巨大分子”としてのセルロースの特性を知るためには、溶液特性に関する研究も極めて重要である。この総説では、光散乱及びレオロジ－的測定を用いた溶液特性から観た、セルロースの分子特性について紹介する。

1. はじめに

セルロースが高分子、即ち巨大分子 (macromolecule) として認識されたのは1926-1936頃である。これはセルロースに限らず当時用いられていたすべての高分子（例えば天然ゴム）についても言えることである。それ以前はセルロース、ゴム、その他現在では高分子物質と呼ばれている多くの物質は、副原子価で会合したコロイド粒子とみなす方が有力であった。これに異を唱えたのがH. Staudingerである¹⁾。彼はセルロース及びセルロース誘導体溶液の極限粘度数 $[\eta]$ が、末端基定量法

および浸透圧法で測定したそれらの分子量にほぼ正確に比例すること、またセルロースおよびその誘導体溶液の $[\eta]$ や分子量が、化学修飾前後で変化しないこと等を、精緻なデータで示したのである。これによって、Staudinger はセルロースが低分子の会合体でなく、低分子化合物が共有結合で結合した巨大分子であることを確信したのである。彼が実験試料としてセルロースを用いたことは、その理由は明らかでないが、彼の深い洞察力に基づく幸運でもあった。何故なら、セルロースおよびその誘導体溶液では $[\eta] \propto M^\alpha$ において、近似的に $\alpha = 1$ が成り立つからである²⁾（一般的には α は 0 ~ 2 まで変化する³⁾）。

上の記述は、分子量（分子質量）は物質の基本的な特性であり、高分子物質は分子を個々に引き離して（溶解させて）、始めてその本質を知ることがで

*1 Received November 9, 2005; accepted December 5, 2005.

*2 京都大学名誉教授 2-931-7 Kokubu, Otsu 520-0844

きるということを示唆している。このような背景から、本誌説ではセルロースの分子量について、及び巨大分子であることから生じる分子鎖の特性について概説する。

2. 分子量について

一般的に高分子物質の分子量は分布を持つ。従って何らかの平均をとる必要がある。分子量の分布関数を $n(M)$ とし、 $n(M)dM$ を分子量 $M \sim M+dM$ を持つ分子の数分率すると、 k 次の平均は次式で与えられる。

$$M_k = \frac{\int_0^{\infty} M^k n(M) dM}{\int_0^{\infty} M^{k-1} n(M) dM} \quad (2.1)$$

ここで $\int_0^{\infty} n(M) dM = 1$ である。 k は任意の正の整数値をとれるが、一般的には $k=1, 2, 3$ について、それぞれ数平均分子量 M_n 、重量平均分子量 M_w 及び z 平均分子量 M_z という。即ち、

$$M_n = \frac{\int_0^{\infty} M n(M) dM}{\int_0^{\infty} n(M) dM} \quad (2.2)$$

$$M_w = \frac{\int_0^{\infty} M^2 n(M) dM}{\int_0^{\infty} M n(M) dM} \quad (2.3)$$

$$M_z = \frac{\int_0^{\infty} M^3 n(M) dM}{\int_0^{\infty} M^2 n(M) dM} \quad (2.4)$$

高次の平均になるほど、高分子量成分の寄与率が大きくなる。末端基定量法あるいは束一的性質 (colligative properties) からは数平均分子量を、光散乱法からは重量平均分子量を、沈降平衡法からは重量平均分子量及び z 平均分子量を求めることができる。分子量に分布がなければ $M_n = M_w = M_z$ であり、従って M_w/M_n は分子量分布の広さの目安となる。

この他、Staudinger の用いた極限粘度数からも、分子量を知ることができる。ただしこの方法は絶対測定ではなく、原則的には先に述べた方法と組み合わせることが必要である。ここでは最も一般的に用いられている、光散乱法と粘度法について述べる。

2.1 光散乱法¹⁾

高分子溶液では、溶媒の密度揺らぎと、溶質分子の熱運動による濃度揺らぎに伴う、局所的な屈折率

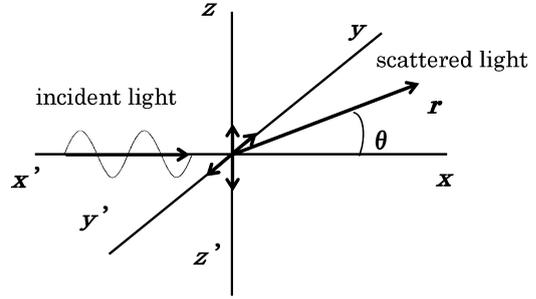


Fig. 1. Schematic representation of light scattering.

の不均質性によって光の散乱が起きる。光散乱について、Fig. 1 を用いて説明しよう。自然光が x 軸に沿って入射され、原点に置かれた粒子によって散乱されるとする。また散乱の原因となる粒子は光の波長に比べて、十分小さいとする。原点から距離 r における、溶媒分子からの散乱の寄与を除いた散乱光強度 I_θ は、Rayleigh 散乱の式によって、次のように表される。

$$I_\theta = I_0 \frac{2\pi^2}{r^2 \lambda_0^4 N_A} n_0^2 \left(\frac{dn}{dc} \right)_0^2 (1 + \cos^2 \theta) M c \quad (2.5)$$

ここで、 θ は x 軸からの散乱角、 λ_0 は真空中の光の波長、 I_0 は入射光の強度、 n_0 は溶媒の屈折率、 (dn/dc) は溶質の溶解に伴う屈折率増分、 N_A はアボガドロ数、 M 及び c は溶質の分子量及び濃度 (g/ml) である。ここで (過剰) レイリー比 R_θ を次のように定義する。

$$R_\theta = \frac{I_\theta r^2}{I_0 (1 + \cos^2 \theta)} \quad (2.6)$$

従って、

$$K = \frac{2\pi^2 n_0^2 (dn/dc)_0^2}{\lambda_0^4 N_A} \quad (2.7)$$

とすれば、

$$\frac{K_c}{R_\theta} = \frac{1}{M} \quad (2.8)$$

となり、単純には左辺の量を実験で求めれば分子量 M が求まる。しかし高分子溶液の場合は、分子間相互作用が強いため、次のようにビリアル展開により、無限希釈の条件で求めることが必要になる。

$$\frac{K_c}{R_\theta} = \frac{1}{M} = 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots \quad (2.9)$$

ここで式 (2.5) の右辺 $(1 + \cos^2 \theta)$ の項について、簡単に述べておこう。式 (2.5) は自然光に関する式である。自然光は Fig. 1 を参照にして、 zz' 及び yy' を偏光面とする二つの等価な平面偏光の和で表される。それらの偏光の強度は、 $I_z = I_y = (1/2)I_0$ である。そして、 I_z 成分からの散乱光への寄与は $(1 + \cos^2 \theta)$

の1に、 I_y 成分からの寄与は $\cos^2\theta$ に相当する。分子量測定には鉛直方向に振動する平面偏光を用いる場合が多い。従ってその場合は、式(2.5)の $\cos^2\theta$ の項は不要であり、 I_z からの寄与のみを考えればよい。ただしもともと偏光しているのであるから、強度は I_z の2倍になるから、式(2.7)の K に関する数係数2を4に変える必要がある。

高分子は巨大分子であるから、溶媒中で分子鎖はかなり広がった状態にあると考えられる。従って分子鎖は光の波長と比べて、十分小さいというRayleigh散乱の条件は十分満たされていると言えない。このような場合、分子内の異なった場所からの散乱光の干渉を考慮に入れる必要がある。干渉の程度は散乱角に依存し、その効果を粒子散乱関数 $P(\theta)$ を用いて表す。

$$P(\theta) = \frac{\text{干渉のある場合の散乱強度}}{\text{干渉のない場合の散乱強度}} \quad (2.10)$$

と定義する。分子内干渉の効果を入れると、式(2.9)は

$$\frac{K_r}{R_\theta} = \frac{1}{MP(\theta)} + 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots \quad (2.11)$$

と表される。 $P(\theta)$ は散乱粒子(分子鎖)の形態によって異なる。しかし散乱角の十分小さい領域では、散乱粒子の形状に関わらず、次のように近似できる。

$$P(\theta) = 1 - \frac{1}{3} \langle R_g^2 \rangle q^2 + \dots \quad (2.12)$$

$$q = \frac{4\pi \sin(\theta/2)}{\lambda} \quad (2.13)$$

ここで $\langle R_g^2 \rangle$ は溶質粒子(分子鎖)の二乗平均回転半径(mean square radius of gyration)、 λ は溶液中の光の波長である。式(2.12)を用いれば、式(2.11)は

$$\frac{K_r}{R_\theta} = \frac{1}{M} \left(1 + \frac{1}{3} \langle R_g^2 \rangle q^2 + \dots \right) + 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots \quad (2.14)$$

となる。従って、 K_r/R_θ を、 $[\sin^2(\theta/2) + kc]$ (ここで k は任意の定数)に対しプロット(Zimmプロットという)すれば、 $c=0$ へ外挿した直線の勾配から二乗平均回転半径 $\langle R_g^2 \rangle$ を、 $\theta=0$ へ外挿した直線の勾配から、第二ビリアル係数 A_2 を求めることができる。また、両直線の縦軸の切片(通常は一致する)から、分子量 M を求めることができる。分子量分布のある場合は、この方法で求まる分子量は、重量平均分子量となる。

Fig. 2には、コットンセルロース(CC)の8% LiCl/DMAc(ジメチルアセトアミド)溶液に対するZimmプロットを示す。この図から、コットンセル

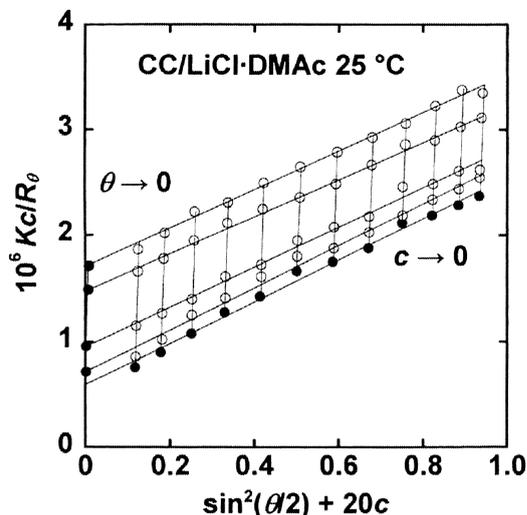


Fig. 2. Zimm plot for CC solution in 8 wt% LiCl/DMAc at 25°C.

ロースの M_w は 170×10^4 、 $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ は109 nmと求まる⁵⁾。この他最近では、サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)あるいはそれと光散乱を組み合わせて(SEC-MALS)、セスロース及びその誘導体に関して、回転半径と分子量の関係等、多くのデータが得られている。これによるとセルロース分子は良溶媒中で、半屈曲性高分子として挙動していることが示されている^{6,7)}。さらに後に述べるように、動的光散乱による測定も行われている⁸⁾。

2.2 粘度法

前述のように、Staudingerは末端基定量法及び浸透圧測定によって求めた分子量が、極限粘度数と比例関係にあることを示した。またこれらのデータから、極限粘度数を用いて計算した分子量が、先の二つの方法から求めた分子量とよく一致することを示した¹⁾。極限粘度数 $[\eta]$ (limiting viscosity number)(あるいは固有粘度(intrinsic viscosity)という)は、一般的に分子量と次の、Mark-Houwink-桜田の式によって関係付けられる。

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (2.17)$$

ここで、 K (式(2.7)の K とは別物である)及び α は高分子と溶媒の組合せ、あるいは温度によって定まる定数である。現在多くの高分子-溶媒系に関して、膨大な K 、 α に関するデータが蓄積されている⁹⁾。溶液の粘度を η 、溶媒の粘度を η_m とすれば、相対粘度(relative viscosity) η_r は $\eta_r = \eta/\eta_m$ で、また比粘度(specific viscosity) η_{sp} は $\eta_{sp} = \eta_r - 1$ で定義される。そこで、極限粘度数は次のように定義さ

れる。

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{c} \quad (2.18)$$

ここで c は溶質の濃度であるが、単位は g/ml あるいは g/dl で表す場合が多い。 η_{sp}/c あるいは $\ln \eta_r/c$ を濃度 c に対してプロットし、 $c=0$ へ外挿すれば、縦軸の切片として $[\eta]$ を求めることができる。LiCl-DMAc を溶媒としたセルロース溶液に対しては、McCormick らによって、

$$[\eta] = 1.278 \times 10^{-4} M^{1.19} \quad (2.19)$$

が提出されている²⁾。

濃度の単位を g/ml とすれば、 $[\eta]$ の単位は ml/g である。 $[\eta]$ の呼称に粘度という言葉が入っているが、 $[\eta]$ は粘度の次元 (MKS 系では Pa s) を持たずに、比容の次元を持つ。このことから $[\eta]$ は、溶媒中での粒子の流体力学的広がりの程度を表す量である。従ってそれが分子量と式(2.17)の関係にあることも理解できるであろう。ある溶媒と溶質の組合せで、分子量既知の試料であらかじめ $[\eta]$ を測

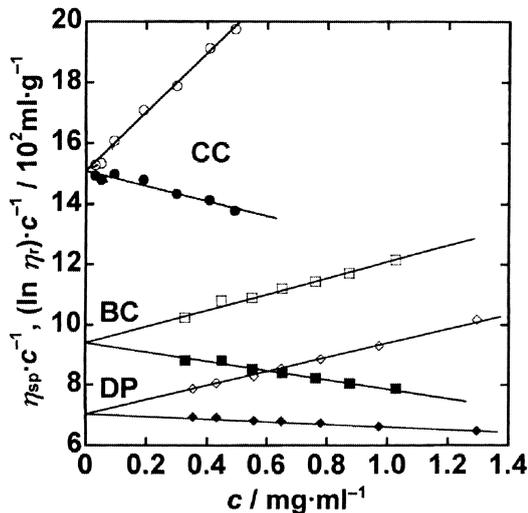


Fig. 3. Concentration dependence of η_{sp}/c (open symbols) and $\ln \eta_r/c$ (filled symbols) for different cellulose solutions in LiCl-DMAc (concentration of LiCl is 8wt%).

定し、式(2.17)の K と α の値を求めておけば、分子量未知の試料の $[\eta]$ を測定することによって、その分子量を求めることができる。Fig. 3 にはいくつかのセルロースに関する η_{sp}/c および $\ln \eta_r/c$ の c 依存性を示す。それぞれの試料で、二つの直線の $c=0$ への外挿値は一致し、その値が $[\eta]$ となる。

Table 1 には、ホヤ由来のセルロース (TC)、溶解パルプ (DP)、コットンセルロース (CC)、及びバクテリアセルロース (BC) について、光散乱法によって求めた重量平均分子量 M_w 、回転半径 $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ 、第二ビリアル係数 A_2 を、極限粘度数とともに示す¹⁰⁾。表中DMIはジメチルイミダゾリジノンを示す。Table 1 から次のことが注目される。植物由来のセルロースであるCCとDPを比較すると、CCの分子量はDPのその約二倍であり、両者の極限粘度数も、ほぼこれと同じ関係にある。しかしバクテリア由来のセルロースBCの分子量はCCのそれより大きいにもかかわらず、BCの極限粘度数はCCのそれより遥かに小さい。これはCC (及びDP) とBCでは、溶液内の分子の形態に違いのあることを示唆している。

3. セルロース溶液の粘弾性

3.1 動的挙動

一般に高分子溶液は粘性と弾性を示す。即ち粘弾性を示す。粘性は主に高分子と溶媒分子間の摩擦抵抗に起因する。一方弾性は、分子がひも状に長い巨大分子であることから生じる特徴である。Fig. 4 に模式的に示すように、ひも状の長い分子は、溶媒中で分子の各部分 (セグメントという) の拡散のため広がろうとする。もし各々のセグメントが連結されていないければ、セグメントは溶液全体に均質に分布するまで拡散するであろう。しかし実際には各セグメントは共有結合で結ばれているため、余り広がると分子鎖の配位エントロピーが減少するため、逆に縮まって、エントロピーを増大させようとする。これが高分子鎖の弾性 (エントロピー弾性) の原因である。従ってセルロース分子もある程度長くなると、その溶液は典型的な粘弾性体となるとともに、後述

Table 1. Molecular characterization of various cellulose samples.

sample	solvent	$10^{-4}M_w$	$\langle R_g^2 \rangle_z^{1/2}$ nm	$10^3 A_2$ $g^{-2} \cdot ml \cdot mol$	$[\eta]$, $ml \cdot g^{-1}$
TC	LiCl/DMI	413	114	0.932	2645
DP	LiCl/DMI				756
CC	LiCl/DMAc	170	109	1.33	1504
DP	LiCl/DMAc	98.2		2.16	704
BC	LiCl/DMAc	192	98.1	1.12	935

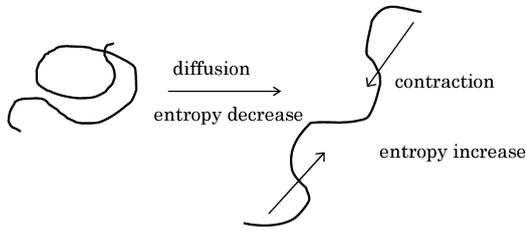


Fig. 4. Schematic figure for the deformation of a single polymer chain.

するように、セルロース分子の濃度が高くなると、分子同志がからみ合い、典型的なゴム状弾性を示すようになる。

粘弾性体の特徴は、そのものの粘弾性的特性が、測定タイムスケールに依存する点である。そのものの力学的緩和時間と比較して、早い刺激に対しては弾性的に応答し、遅い刺激に対しては粘性的に応答する（この辺りのことは文献¹¹⁾の2章参照）。

このような粘弾性を表すために、Hookeの法則に類似させて、応力 σ とひずみ γ の間に次式が成り立つとしよう。

$$\sigma = G^* \gamma \quad (3.1)$$

ここで G^* は弾性率であるが、後に述べるように複素数になるので、複素弾性率 (complex modulus) と呼ぶ。また、ひずみとして複素ひずみ

$$\gamma = \gamma_0 e^{i\omega t} = \gamma_0 (\cos \omega t + i \sin \omega t) \quad (3.2)$$

に対する応答をみよう。ここで ω は角周波数で、 $i = \sqrt{-1}$ である。ここで G^* を、

$$G^* = G' + iG'' \quad (3.3)$$

とおく。これらの関係から応力 σ も複素数になるが、実際に測定される量はその実数部 σ_R である。従って、実数部のみに注目すれば、

$$\sigma_R = G' \gamma_0 \cos \omega t - G'' \gamma_0 \sin \omega t \quad (3.4)$$

となる。あるいはひずみの実数部 $\gamma_R = \gamma_0 \cos \omega t$ を用いれば、

$$\sigma_R = G' \gamma_R + \frac{G''}{\omega} \dot{\gamma}_R \quad (3.5)$$

となる。式(3.5)右辺第一項はフックの法則を、第二項は $(G''/\omega) = \eta'$ (動的粘度) とおけばニュートンの粘性法則を表している。従って第一項は弾性項であり、エネルギーの貯蔵に関する項で、 G' は貯蔵弾性率 (storage modulus) と呼ばれる。第二項は粘性項であり、エネルギーの熱としての散逸に関する項で、 G'' は損失弾性率 (loss modulus) と呼ばれる。

Fig. 5には、コットンセルロース (CC) のLiCl/DMAc溶液 (塩濃度8wt%)の種々のセルロース濃度における、 G' 及び G'' の角周波数依存性を示す⁸⁾。

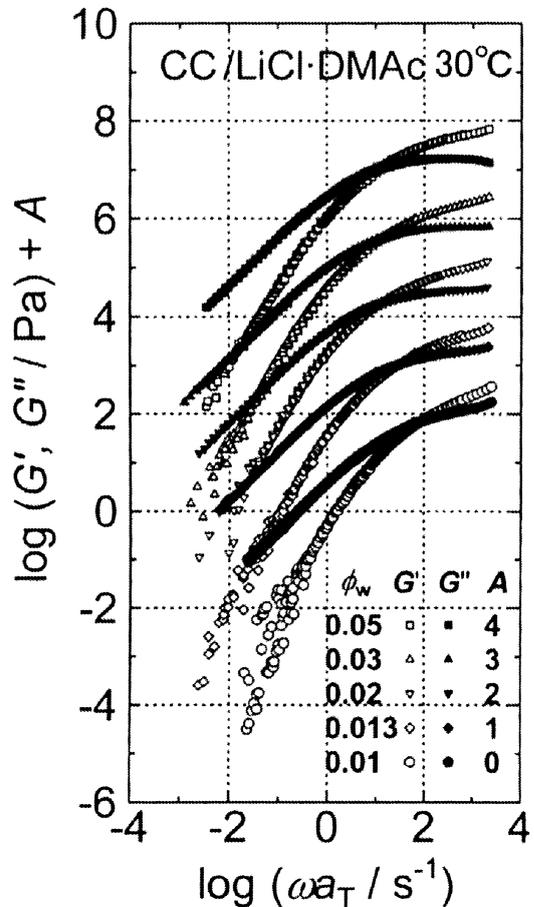


Fig. 5. Frequency dependence of storage modulus G' and loss modulus G'' for CC solutions at various concentrations in LiCl-DMAc. Here, ϕ_w is the weight fraction of cellulose.

これらの G' 及び G'' の曲線は、 -15°C から 80°C で測定したデータに、 30°C を基準温度として、時間-温度換算則を適用した合成曲線である (時間-温度換算則については文献¹¹⁾の4章参照)。横軸の a_T はこの換算に伴う移動係数である。また各濃度における曲線は、見やすいように係数 A だけ縦軸に移動してある。Fig. 5のデータは典型的な均質系高分子溶液の動的粘弾性挙動を示している。即ち低周波数側で G' は ω^2 に G'' は ω に比例する。これは系がこの周波数領域で、ほぼ流動領域にあることを意味する。この領域で系は一定の粘度を示す。この粘度を零せん断粘度という。また特に濃度の高い系で顕著であるが、高周波数側で G' 及び G'' ともに周波数軸に対し、ほぼ水平になる。いわゆる高分子鎖のからみ合いに起因するゴム状平坦部を示す。これは系がこの

周波数領域で、近似的に架橋高分子のように挙動していることを意味する。同様のデータは木材由来のセルロース (DP) 及びホヤ由来のセルロース (TC) 溶液に対しても得られている¹⁰⁾。また G' と G'' の交点の角周波数の逆数は時間の次元を持ち、その系の代表的な緩和時間の目安でもある。

3.2 粘度及び弾性率の濃度依存性

Fig. 6 には、種々のセルロース溶液について、零せん断粘度から求めた比粘度 η_{sp} と濃度の両対数プロットを示す⁹⁾。ただし濃度は、溶媒の違いや分子量の違いを補償するために、極限粘度数及び溶媒の密度 (ρ_{solv}) で補正してある。図から解るように低濃度領域では、すべての系の η_{sp} は重なり (これは試料による分子量の違いがうまく補償されているこ

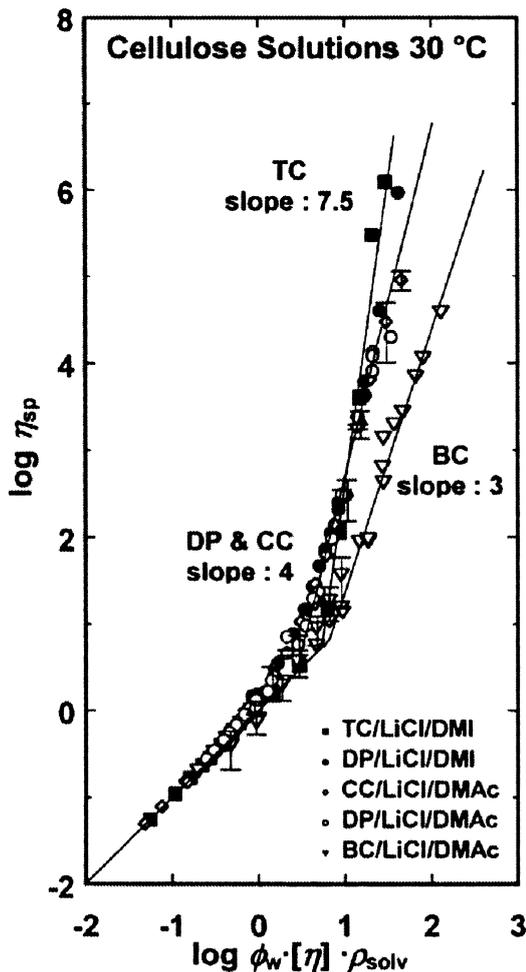


Fig. 6. Logarithmic plots of η_{sp} versus $\phi_w [\eta] \rho_{solv}$ for DP, CC, BC and TC solutions in LiCl-DMAc or LiCl-DMI. Salt concentration is 8wt% in all solutions.

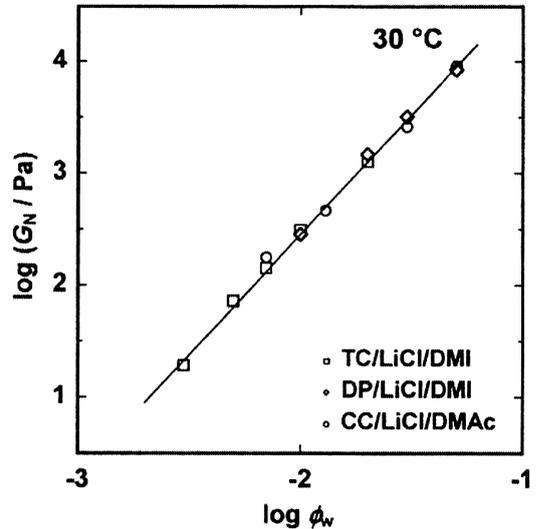


Fig. 7. Dependence of plateau modulus G_N on the weight fraction of polymer for TC, DP and CC solutions.

とを意味する)、濃度の一乗で増加する。しかしある濃度以上になると、植物由来のセルロース (DP 及び CC)、バクテリアセルロース (BC)、ホヤ由来のセルロース (TC) の η_{sp} は、それぞれ濃度の 4 乗、3 乗及び 7.5 乗の冪数で増加する。これは、分子間相互作用が無視できる低濃度領域では、いずれの系でも粘度は濃度に比例するが、分子間相互作用が顕著になる高濃度領域では、それぞれの由来の異なるセルロース系で、分子間相互作用の粘度に対する影響が異なることを意味する。具体的な相異に関するこれ以外の情報は現時点ではないが、Table 1 についても述べたように、CC (及び DP) と BC に関する分子形態の違いと併せて考察することが重要になる。

Fig. 7 には、いくつかのセルロース溶液に対して、高周波数側における G' の平坦部の値 G_N (擬平衡弾性率とみなせる) の濃度依存性を示す¹⁰⁾。この関係は勾配がほぼ 2 の直線で表される。ゴム弾性理論によれば、平衡弾性率 G_N は

$$G_N = \nu kT \quad (3.6)$$

で表される。ここで ν は単位体積当たりの架橋数 (架橋密度)、 k , T はボルツマン定数と絶対温度である。これをからみ合いのある溶液系に適用すれば、からみ合い点間分子量を M_c として、

$$G_N = \frac{c}{M_c} RT \quad (3.7)$$

となる。一般的に $M_c \propto c^{-1}$ と考えられるから、 G_N は c の 2 乗に比例することになり、Fig. 7 に示した

実験結果と一致する。従ってセルロース分子は溶液中で相互にからみ合い、そのからみ合い点が擬似的な架橋点として、弾性力を支えていると考えられる。これも巨大分子である高分子物質の特徴である。上式から高分子溶液の弾性率は絶対温度に比例することがわかる。これはエントロピー弾性の特徴でもある。前述のように高分子鎖の弾性は、分子鎖が熱運動によって丸まった形態を取ろうとすることに起因している。熱運動のエネルギーは kT に比例するからである。セルロース溶液についても、Fig. 5 に示したように、動的粘弾性関数の周波数依存性曲線に、時間-温度の換算則が適用できるということは、セルロース溶液の示す弾性はエントロピー弾性であることを意味する（この辺りのことについては、文献11を参照のこと）。

4. マーセル化による分子特性の変化⁸⁾

天然セルロースを比較的濃厚なアルカリ水溶液で処理することをマーセル化という。この操作によって、セルロースの結晶形態はIからIIへ変化することが知られている。マーセル化は古くからビスコース製造工程において重要な操作であったが、セルロースに与える分子的变化については、必ずしも明らかにされていない。ここではマーセル化がセルロースの分子特性に与える影響について述べる。

4.1 動的散乱による測定^{4,12)}

微小な粒子は一般にブラウン運動によって常に揺らいている。大きな粒子は揺らぎが遅く（拡散が遅い）、小さな粒子は揺らぎが大きい（拡散が速い）。動的散乱はこの粒子の揺らぎ（拡散）を、散乱光強度の相関関数として測定し、粒子の大きさに関する情報を得る。二次相関関数 $g^{(2)}(\tau)$ は、散乱光強度 I を用いて次式で定義される。

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I \rangle^2} \quad (4.1)$$

ここで τ は任意の時間間隔であり、 $\langle \rangle$ は時間平均を表す。

$g^{(2)}(\tau)$ は規格化された一次相関関数 $g^{(1)}(\tau)$ と次の関係にある。

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + |g^{(1)}(\tau)|^2 \quad (4.2)$$

また、多分散系では

$$g^{(1)}(\tau) = \int_0^\infty G(\Gamma) \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma \quad (4.3)$$

と表される。ここで Γ は一次相関関数の減衰速度、 $G(\Gamma)$ はその確率密度関数である。 Γ は次式によって並進拡散係数 D と関係付けられる。

$$\Gamma = q^2 D \quad (4.4)$$

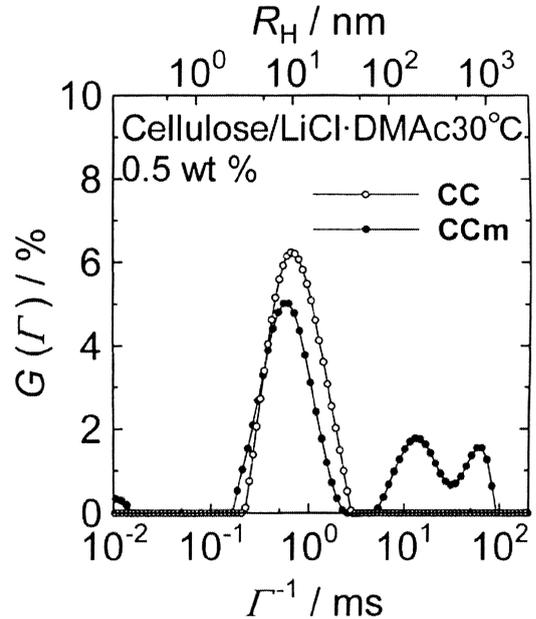


Fig. 8. Decay rate distribution $G(\Gamma)$ plotted against the reciprocal decay rate Γ^{-1} for CC and mercerized cellulose CCm solutions. Hydrodynamic radius R_H is also shown at the top axis.

ただし、 q は散乱ベクトルで、式(2.13)で与えられる。さらに D は Stokes-Einstein の関係

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R_H} \quad (4.5)$$

から、流体力学的半径 R_H と関係付けられる。

Fig. 8 はこのようにして求めたコットンセルロース及びそのマーセル化物の $G(\Gamma)$ の Γ^{-1} 及び R_H 依存性を示す⁸⁾。コットンセルロース (CC) は $R_H = 10$ nm 付近に一つのピークが観察されるが、そのマーセル化物 (CCm) では $R_H = 10$ nm 付近のピークの他に、 $10^2 - 10^3$ nm 付近に他のピークが観察される。これはマーセル化によって、セルロース分子は凝集しやすくなり、希薄溶液においても分子の集合体が存在していることを示す。これは次節でも述べるように、セルロースはマーセル化によって、LiCl-DMAc 溶媒に溶解し難くなることを示す。

4.2 粘弾性挙動の変化

Fig. 9 には、マーセル化セルロース CCm の LiCl-DMAc 溶液について、種々の濃度における動的弾性率 G' 及び動的損失 G'' の周波数依存性を示す⁸⁾。先に示した CC に関する同様なデータ (Fig. 5) と比較すれば、CCm では低周波数領域で、 G' 及び G'' に僅かであるが平坦部が観察される（特に G' で顕著である）。この緩和機構は、Fig. 5 に示したように、コ

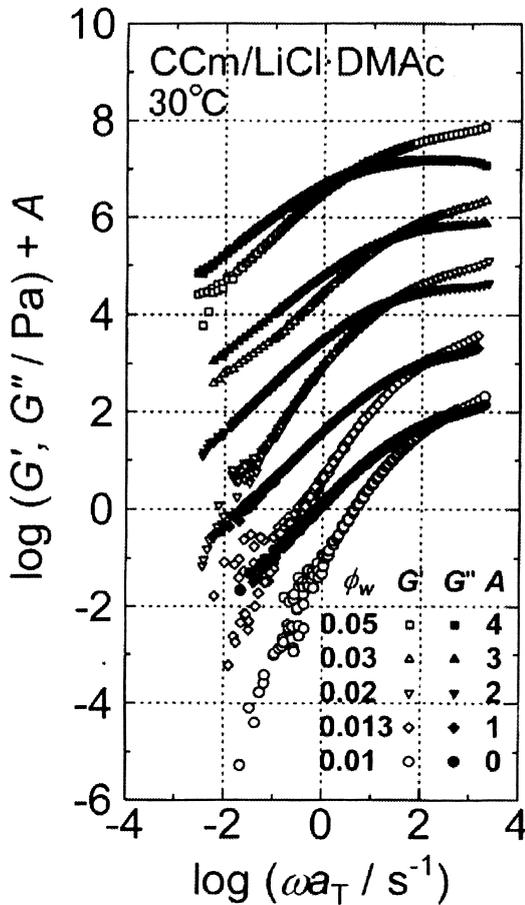


Fig. 9. Frequency dependence curves of G' and G'' for the mercerized cellulose solutions.

ットンセルロースそのものの溶液では観察されない。これは長時間緩和といって、不均質な系に特有の緩和機構である¹³⁾。この系では、分子のオーダーより大きい凝集体による緩和機構の存在を示している。これは動的光散乱で認められた、分子の凝集体に起因しているとみなせる。以上のことから、凝集の機構については現時点で不明であるが、セルロースはマーセル化によって分子凝集を起こし易くなったと判断できる。

5. おわりに

本総説ではセルロースが示す巨大分子としての特徴について簡単にまとめた。その中で生物学的に由来の異なるセルロースの溶液特性に違いのあること

が判明した。これは、分子間相互作用の無視できない準希薄溶液における溶液粘度とセルロース濃度の関係に現われている。現時点では詳細は不明であるが、セルロースの由来により分子間相互作用の機序に差があることを示唆する。またマーセル化によってセルロース分子は、LiCl-DMAC溶液中で分子凝集を起こし易くなることが、動的光散乱および動的粘弾性測定から明らかになった。

文 献

- 1) Staudinger, H.: Nobel Lecture, 1953.
- 2) McCormic, C. L., Callais, P. A., Hutchinson, B. H. Jr.: *Macromolecules* **18**(2), 2394-2401 (1985).
- 3) 岡村誠三, 中島章夫, 小野木重治, 河合弘迪, 西島安則, 東村敏延, 伊勢典夫: “高分子化学序論” 第二版, 化学同人, 京都, 1981, p. 52.
- 4) “高分子化学の基礎” 第2版, 高分子学会編, 東京化学同人, 東京, 1995, 新実験科学講座19 “高分子化学Ⅱ”, 日本化学会編, 丸善, 東京, 1978, 目黒謙次郎, 田中公二, 今村喜夫: “カステラン物理化学(下)”, 第3版, 東京化学同人, 東京, 1986, 加藤忠哉, 高橋 彰: “高分子溶液”, 共立出版, 東京, 1982.
- 5) Tamai, N., Aono, H., Tatsumi, D., Matsumoto, T.: *Nihon Reoroji Gakkaishi* **31**(3), 119-130 (2003).
- 6) Kuga, S., Muton, N., Isogai, A., Ueda, M., Brown, R. M. Jr.: “Cellulose, Structure and Functional Aspects”, J. F. Kenedy et al ed., John Wiley & Sons, NY, 1989, pp. 81-86.
- 7) Yanagizawa, M., Isogai, A.: *Biomacromolecules* **6**(3), 1258-1265 (2005).
- 8) Aono, H., Tamai, N., Tatsumi, D., Matsumoto, T.: *Nihon Reoroji Gakkaishi* **32**(4), 169-177 (2004).
- 9) “Polymer Handbook” 4th Ed., Brandrap, J., Immergut, E. H., Grulke, E. A. ed., John Wiley & Sons, NY, 1999, VII/1- VII/83.
- 10) Tamai, N., Tatsumi, D., Matsumoto, T.: *Biomacromolecules* **5**(2), 422-432 (2004).
- 11) 松本孝芳: “コロイド科学のためのレオロジー”, 丸善, 東京, 2003, pp. 49-56.
- 12) 今榮東洋子: “コロイド科学Ⅳ”, 日本化学会編, 1996, pp. 94-110.
- 13) 松本孝芳: “分散系のレオロジー”, 高分子刊行会, 東京, 1997, pp. 84-98.