

化学架橋硫酸セルロースナトリウム塩ヒドロゲルの ナノレベル構造と熱的性質

大 西 徹*・畠 山 兵 衛**

Nano Level Structure and Thermal Properties of Chemically Cross-linked Sodium Cellulose Sulfate Hydrogels

Toru Onishi*・Hyoe Hatakeyama**

Sodium cellulose sulfate (NaCS)-based polyurethane (PU) hydrogels were prepared from the solution of NaCS and hexamethylene diisocyanate (HDI). Water content (W_c) of the obtained PU hydrogels was less than 3.0 g g^{-1} and NCO/OH ratio was varied from 0.05 to 0.6 mol mol^{-1} . Phase transitions of NaCS and NaCS-PU hydrogels were measured by differential scanning calorimetry (DSC). From DSC curves, glass transition temperature (T_g), melting peak at low temperature (T_{ml}), melting peak at high temperature (T_{mh}) and liquid crystal transition temperature (T_{lc}) were obtained. It was also confirmed that there were three kinds of water, non-freezing water, freezing bound water, and freezing water. T_g decreased in a W_c from 0.05 to 1.0 g g^{-1} , reached a minimum and then increased W_c from 1.0 to 3.0 g g^{-1} . The T_g lowest value increased with increasing NCO/OH ratio indicating that molecular motion was restricted by cross-linking. The nano level structures of NaCS and NaCS-PU hydrogels were observed by atomic force microscopy (AFM).

Key Words: sodium cellulose sulfate, polyurethane, hydrogels, phase transition

1. 緒言

多糖電解質である硫酸セルロースナトリウム塩 (NaCS) は水分子の共存下において、リオトロピック、サーモトロピック液晶を形成することが、すでに知られている[1-3]。温度可変の広角 x 線解析により、一定の水分率においては、NaCS 分子鎖が水分子をはさんで平行に配位し、温度の上昇とともに、分子間距離が増大することが確かめられている[4]。これらの結果は NaCS 分子鎖が水との相互作用により、特異な機能を発揮する可能性を示すものである。多くのセルロース誘導体は自己会合により、物理ゲルを形成することが知られている[5-8]。物理ゲルは熱可逆性を示すのが普通であり、広い温度領域にわたって、安定性を求めることが難しく、実用的展開に難があるといえる。NaCS は前述のように、自己会合はするが、そのままではゲル化せず、架橋構造構築という見地からも、NaCS の新しい機

* 応用理化学専攻大学院生 ** 応用理化学専攻教授

能を探究することは興味ある課題であると考えられる。

本研究では、NaCS を水中で反応可能なヘキサメチレンジイソシアネート(HDI) 誘導体と反応させて化学架橋し、化学架橋ヒドロゲルを調製し、その熱的及びナノレベルでの形態学的性質を明らかにする。得られた化学架橋ヒドロゲルの水分率 (W_w) を 3.0 g/g 以下、架橋度(イソシアネート基/水酸基比) (NCO/OH 比) を 0.05 から 0.6 mol/mol に調整する。示差走査熱量計 (DSC) 及び走査型プローブ顕微鏡 (AFM) 等を用い、NaCS 水溶液と化学架橋硫酸セルロースナトリウム塩ヒドロゲル (NaCS-PU) との熱的性質及び形態学的性質を比較、検討する。

2. 実験

2.1 化学架橋硫酸セルロースナトリウム塩ヒドロゲルの調製

NaCS の粉末を蒸留水 (約 50℃) に入れ完全に溶解するまで攪拌した。また、旭化成 (株) 製の HDI 誘導体を、蒸留水 (約 50℃) 中で、溶解するまで攪拌した後、さらに触媒として、和光純薬工業 (株) 製のジラウリン酸ジ-n-ブチルスズ (DBTDL) を少量加えた。そして、上記の 2 種類の溶液を混合して、強攪拌した。強攪拌した後、約 50℃ で数分間湯せんをした後、室温でデシケーター中にて一晩放置した。NCO/OH 比は 0.05 から 0.6 mol/mol とした。

2.2 示差走査熱量測定

熱的性質の測定に用いた示差走査熱量計はセイコー電子工業製 DSC 220C を使用し、流速約 30ml/min の窒素ガス気流中で約 -150℃ ~ 80℃ の範囲で、昇温速度 10℃/min で測定を行った。

DSC 測定に際し、測定を行う目的とする水分量 (W_w) の試料が約 5mg になるように、アロジン処理された DSC 用簡易密封パンに試料を秤量し、蓋をせずに放置して、目的とする W_w まで水分を蒸発させた。目的としていた W_w に達した時点で、電動サンプルシーラーで密閉した。水分率 (W_c) は約 0.01 ~ 2.5 g/g の範囲で調整した。DSC 測定後にサンプルパンの蓋に孔を開け、115℃ の高温槽中で 2 時間乾燥し、重量を計った。この重さを絶乾サンプル量 (W_s) とし、試料中の W_c を式 (1) に従って求めた。

$$W_c = \text{水分量} (W_w, \text{g}) / \text{絶乾サンプル量} (W_s, \text{g}) \quad (1)$$

2.3 走査型プローブ顕微鏡測定

AFM 測定に際し、NaCS 及び NaCS-PU 水溶液の希薄溶液を作り、その溶液を新しく剥離したマイカ表面に滴下し、シャーレを被せ 1 日自然乾燥させた。希薄溶液は 10 μ g/ml を基準に調製し、必要に応じて濃度を变化させた。ナノレベル構造の測定に用いた走査型プローブ顕微鏡 (AFM) は、セイコーインスツルメンツ (株) 製の SPA400 を使用し、測定周波数は約 1Hz、タッピングモードで行った。

3. 結果・考察

Fig. 1 に NaCS-PU の分子構造模式図を示す。

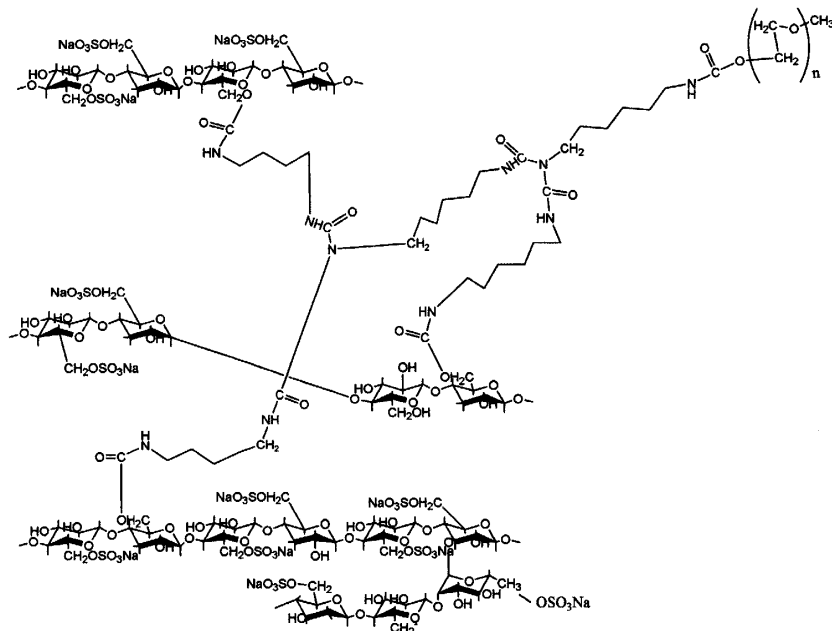


Fig.1 Schematic chemical structure of chemically cross-linked sodium cellulose sulfate

Fig. 2 に NaCS-水系の DSC 昇温曲線を示す。低温から、ガラス転移に基づく変移が認められ、接線法によってガラス転移温度(T_g)を求めた[9-11]。 W_c が 0.27g/g では、ガラス転移に基づく変移のみ認められた。 T_g は -50°C 付近で観測された。 W_c が 0.58g/g では、ガラス転移によるベースラインの変移の他に、1つの発熱ピークと2つの吸熱ピークが認められた。発熱ピークは、冷結晶化によるピークと考えられる。低温側のピークは水の融解ピークと考えられる。高温側のピークは液晶相転移のピークと考えられる[1-6, 12]。このとき T_g は最も低い温度 -90°C 付近で観測された。その時、冷結晶化温度(T_{cc})は -36°C 付近でこの系ではこの W_w において最初に観測された。水の融解(T_m)は高温側と低温側に融解ピークが認められた。高温側は自由水(W_{cf})の融解(T_{mh})で、低温側は凍結可能束縛水(W_{fb})の融解(T_{ml})と考えられる[13]。水の融解ピークに T_{ml} と T_{mh} とが重なって観測された。 T_{ml} は -10°C 付近で観測され、また T_{mh} は -8°C 付近で観測された。液晶転移(T_{lc})が 30°C 付近で観測された。 W_c が 1.03g/g, 1.50g/g, 2.15g/g 及び 2.47g/g では、ガラス転移によるベースラインの変移、結晶化ピークと1つの融解ピークが認められた。この図では、一部の系の融解ピークの先端部分が省略されている。 W_c が 1.03g/g 以上では、 T_g は -70°C 付近で観測された。 T_{cc} は -20°C 付近で観測された。 T_{ml} は -8°C 付近で観測され、また T_{mh} は 0°C 付近で観測された。

Fig. 3 に NaCS-PU ヒドロゲルの DSC 昇温曲線を示す。低温から、ガラス転移に基づくベースラインの変移が認められ、Fig. 2 と同様にしてガラス転移温度(T_g)を求めた。 W_c

が 0.20g/g では、ガラス転移に基づくベースラインの変移しか認められなかった。 W_c が 0.46g/g では、ガラス転移の変移、結晶化ピークと 3 つの吸熱ピークが認められた。このとき T_g は -80°C 付近で観測され T_g は最も低い値となった。その時、 T_{cc} は -50°C 付近で最初に観測された。Fig2 と同様に 1 つめの融解ピークに T_{m1} と T_{mh} とが重なって観測され、 T_{m1} は -16°C 付近で、また T_{mh} は -12°C 付近で観測された。 W_c が 0.97g/g 以上では、ガラス転移に基づくベースラインの変移、結晶化ピークと 1 つの融解ピークが認められた。Fig. 2 と同様に融解ピークの先端が省略されている。 W_c が 0.97g/g 以上では、 T_g は -70°C 付近で観測された。 T_{cc} は -20°C 付近で観測された。 T_{m1} は -8°C 付近で観測され、また T_{mh} は 0°C 付近で観測された。

未架橋の NaCS と比較すると、 T_g の最小値が上昇していることがわかる。 T_{m1} と T_{mh} の最初に観測された値は低温側に移り、 T_{lc} の値は減少している。

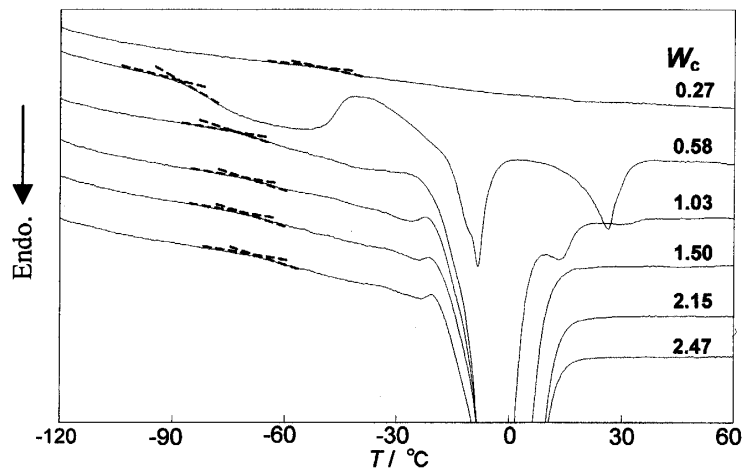


Fig.2 Stacked DSC heating curves of sodium cellulose sulfate-water systems

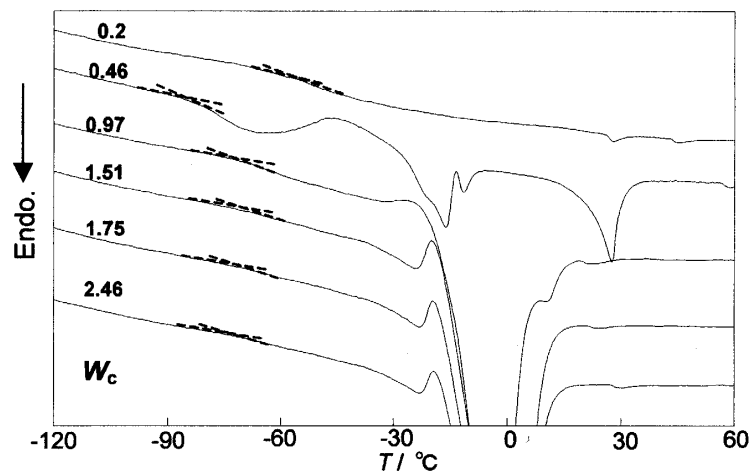


Fig.3 Stacked DSC heating curves of sodium cellulose sulfate polyurethane hydrogels with NCO/OH ratio 0.1 mol mol^{-1}

Fig. 4 に NaCS-水系及び代表的 NaCS-PU ヒドロゲルの相図を示す。NaCS-水系の T_g は、 W_c が 0.58 g/g で最小値は -89.0°C であった。また、NaCS-PU ヒドロゲルの T_g は、 W_c が 0.46 g/g で最小値 -81.7°C である。 W_c の増加に伴い、 T_g は緩やかに上昇し一定値になる。 W_c が 0.5 g/g までは少量の水分子が NaCS 分子鎖の分子間相互作用を切断し、分子鎖のモビリティが増加するため T_g は低温側に移動すると考えられる[1-6, 14, 15]。さらに W_c が増加すると系中に氷の結晶が生成し、高分子鎖の動きに抑制され T_g が高くなると考えられる。 T_m は、NaCS-水系及び NaCS-PU ヒドロゲルともに高温側と低温側に融解ピークが認められた。 T_{mh} は、NaCS-水系及び NaCS-PU ヒドロゲルでは約 -10°C で認められ、 W_c の増加に伴い緩やかに上昇し、 0°C 付近で一定となった。 T_{lc} は、 W_c の増加に伴い減少し、融解ピークに吸収され明瞭に観測できなくなった。

Fig. 4 に示したような相図をすべての NaCS-PU ヒドロゲルについて作製し、それぞれの転移温度について特徴的な温度及び水分率を読み取った。その代表的な例として、相図中で T_g の最低温度と NCO/OH 比の関係を Fig. 5 に示す。この図からも明らかなように NCO/OH 比の上昇と共に T_g の上昇が認められた。このことは、分子間架橋により、高分子鎖の動きが抑制され、NCO/OH 比の上昇と共に抑制が強くなり T_g が上昇すると考えられる。

Fig. 2 及び Fig. 3 に示した DSC 昇温曲線から、測定した系の融解エンタルピーを計算することができる。すでに報告したように[6, 13, 16]系中の束縛水の量は、

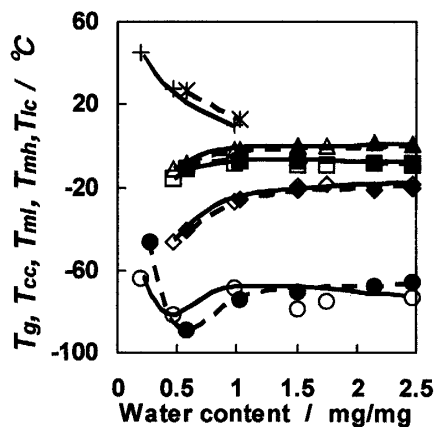


Fig.4 Phase diagram of NaCS-water system and NaCS-PU hydrogels with NCO/OH ratio 0.1 mol mol⁻¹
NaCS-PU ○ T_g ◇ T_{cc} □ T_{ml} △ $T_{mh} + T_{lc}$
NaCS ● T_g ◆ T_{cc} ■ T_{ml} ▲ T_{mh} * T_{lc}

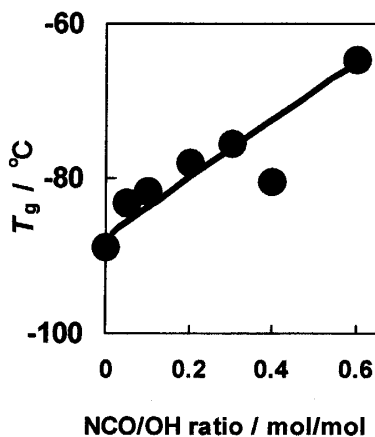


Fig.5 Relationship between T_g showed the minimum value in phase diagram and NCO/OH ratio

$$W_{nf} = W_c - (W_{fb} + W_f) \quad (2)$$

式(2)を用いて計算した不凍水 (W_{nf}) の値と水分率の関係を代表的な NaCS-PU ヒドロゲルと NaCS-水系について、Fig. 6 に示す。この図からも明らかなとおり W_{nf} の値は、NaCS-水系では W_c が 0 から 0.5g/g の間で増加し、その後 W_c が 0.5g/g を超えると減少し、その後一定となった。NaCS-PU ヒドロゲルの W_{nf} の値も、 W_c が 0 から 0.5g/g の間で増加し、その後 W_c が 0.5g/g を超えると減少し、その後一定となった。未架橋の NaCS と比較すると、NaCS-PU ヒドロゲルの W_{nf} の値の減少が認められた。架橋することにより W_{nf} の値が減少するのは、 W_{nf} がセルロースの水酸基と水素結合している水と考えられているので[6, 17]、架橋することによりセルロースの水酸基は減少するので W_{nf} の値は減少すると考えられる。

不凍水の値が平衡に達したときのそれぞれの W_{nf} の値と NCO/OH 比の関係を Fig. 7 に示す。この図からも明らかなとおり、NCO/OH 比の上昇と共に W_{nf} の値は減少し NCO/OH 比 0.2mol/mol のとき最小値をとり、その後 W_{nf} の値は上昇した。NCO/OH 比が 0.2mol/mol までは、化学架橋することによりセルロースの水酸基は減少するので W_{nf} の値は減少すると考えられる。さらに、NCO/OH 比が上昇するとネットワーク構造内に水が取込まれ強く束縛されて W_{nf} の値が上昇すると考えられる。

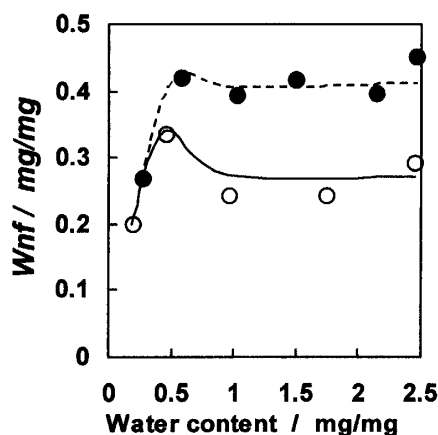


Fig.6 Relationship between W_{nf} and W_c of NaCS and representative NaCS-PU hydrogels
○ NaCS-PU ● NaCS

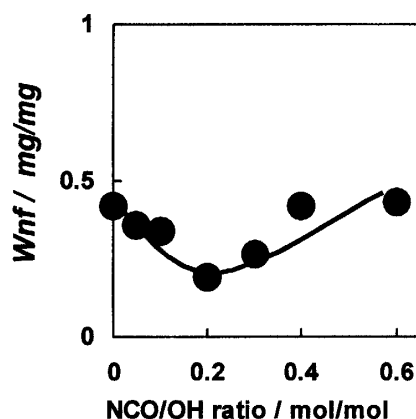


Fig.7 Relationship between W_{nf} and NCO/OH ratio of NaCS-PU hydrogels

Fig. 8 及び Fig. 9 に NaCS-水系 (濃度 $10 \mu\text{g/ml}$) および NaCS-PU (NCO/OH 比 0.2 mol/mol、濃度 $10 \mu\text{g/ml}$) の AFM の結果を示す。Fig. 8 の NaCS-水系の AFM 画像は、直鎖状の NaCS 分子を示している。Fig. 9 の NaCS-PU ヒドロゲル (NCO/OH 比 0.2 mol/mol) の AFM 画像は NaCS 分子が架橋すると強固なネットワーク構造が形成されることを示している。

4. 結論

以上の結果から以下のような結論が得られた。すなわち、

1. NaCS を水中でウレタン架橋することにより、NaCS 化学架橋ヒドロゲルを調製することができた。
2. DSC 測定により、NaCS 化学架橋ヒドロゲルでは、架橋によって高分子鎖の分子運動が架橋点により阻害され NCO/OH 比の上昇と共に T_g の値が上昇した。
3. AFM の画像から NaCS-水系及び NaCS 化学架橋ヒドロゲルの分子のネットワーク構造が認められた

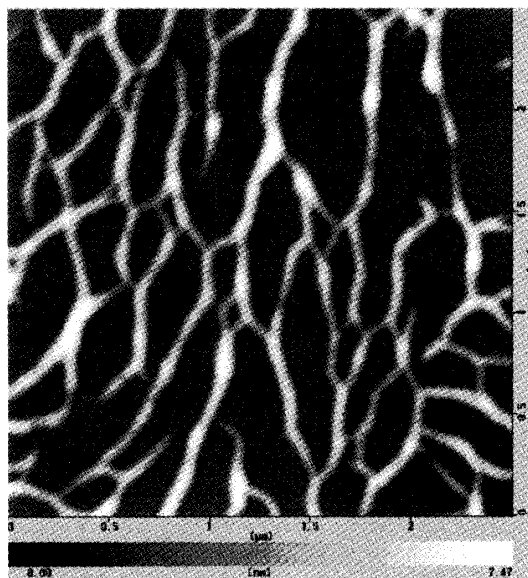


Fig.8 AFM image of network structure of NaCS (conc.=10 μ g/ml)

5. 参考文献

- 1) T. Hatakeyama, H. Yoshida and H. Hatakeyama, "A Differential Scanning Calorimetry Study of the Phase Transition of the Water-Sodium Cellulose Sulfate System", *Polymer*, **28**, 1282 - 1286 (1987).
- 2) T. Hatakeyama, H. Hatakeyama, "Thermal Properties of Green Polymers and Biocomposites", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004
- 3) H. Hatakeyama, "Structure Formation of Polyelectrolytes with Water", 物質工学工業技術研究所報告 第1巻,第2号, 別冊 (1993)
- 4) T. Hatakeyama, H. Yoshida and H. Hatakeyama, "The liquid crystalline state of water-sodium cellulose sulphate systems studied by DSC and WAXS", *Thermochimica Acta*, **266**, 343-354 (1995).

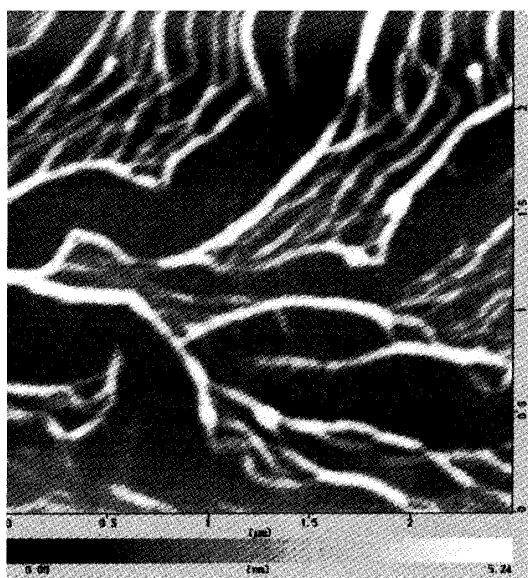


Fig.9 AFM image of network structure of NaCS-based PU hydrogel (NCO/OH ratio = 0.2 mol/mol conc.=10 μ g/ml)

- 5) T. Hatakeyama, H. Yoshida, K. Nakamura and H. Hatakeyama, "DSC Studies on Ice in Polysaccharide Hydrogels", *Physics and Chemistry of Ice* (N.Maezono and T. Hondoh eds.), Hokkaido University Press, Sapporo, 262 -269(1992).
- 6) T. Hatakeyama, H. Hatakeyama, "Thermal Properties of Green Polymers and Biocomposites", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004
- 7) 高橋正人、畠山立子、畠山兵衛、「溶液の熱処理が多糖/水系のゲル形成能に及ぼす効果」、*高分子論文集*, **55** (12), 760-767 (1998)
- 8) 荻野一善, 長田義仁, 伏見隆夫, 山内愛造, 「ゲルソフトマテリアルの基礎と応用」, pp.33-44, 産業図書 (2002)
- 9) JIS K7121⁻¹⁹⁸⁷
- 10) *Handbook of Thermal Analysis*, T. Hatakeyama and Z. Liu, John Wiley, UK, 1999
- 11) *Thermal Analysis, fundamentals and applications to polymer science*, 2nd ed, T. Hatakeyama, F. X. Quinn, John Wiley, U.K. 1999
- 12) T. Hatakeyama, S. Naoi, H. Hatakeyama, "Liquid crystallization of glassy guar gum with water", *Thermochemica Acta*, **416**, 121-127 (2004)
- 13) H. Hatakeyama and T. Hatakeyama, "Interaction between Water and Hydrophilic Polymers", *Thermochimica Acta*, **308**, 3-22 (1998).
- 14) H. Hatakeyama and T. Hatakeyama, "Mesomorphic Properties of Polyelectrolytes with Water", *Properties of Ionic Polymers Natural and Synthetic*, L. Salmen and Myat Htun (editors), STFI-meddelande, a **989**, p123-147 (1991).
- 15) H. Yoshida, T. Hatakeyama, H. Hatakeyama, "Effect of Water on Main Chain Motion of Polysaccharide Hydrogels", *ACS Symposium Series*, **489** (Viscoelasticity Biomater.), 217-230 (1992)
- 16) K. Nakamura, T. Hatakeyama and H. Hatakeyama, "Studies on Bonud Water of Cellulose by Differential Scanning Calorimetry", Reprinted from *TEXTILE RESEARCH JOURNAL*, Vol.51, No.9, U.S.A. (1981)
- 17) 畠山兵衛, *セルロースの事典* (セルロース学会編), pp.258-262, 朝倉書店 (2000)

(平成17年12月 1 日受理)