

# メチルセルロースの乾燥過程における自己組織化

西田 玲子, 高橋 雅江

日本女子大学理学部数物科学科

(2002年12月28日受理)

**要 旨** メチルセルロース水溶液は、ゼラチンなどで見られるゾルーゲル転移とは逆に、温度の上昇によってゲル化する物理ゲルとして大変興味深い物質である。また、モノマー中に親水基と疎水基を持つため、両親媒性分子の性質を有すると考えられ、凝集過程においてもその特徴が反映されると予想される。

そこで、ゾル、ゲル、相分離の各相を保つ温度において、親水性ガラス基板上で溶媒を蒸発させた時の各乾燥膜の形成過程と結晶形状の比較検討を、透過型偏光顕微鏡、AFM、MDG 広角 X 線散乱などを用いて行った。その結果、自己組織化により高分子鎖を折りたたみながら乾燥膜を形成するが、膜周辺と膜中心部とでは繊維軸の配向が異なることが示唆された。

**キーワード**：メチルセルロース、自己組織化、結晶形状

## 1. はじめに

セルロースは、植物の細胞壁を構成する主成分の一つであり、繊維・紙をはじめ多岐に亘り利用されている我々に非常に身近な高分子である。また、地球上の資源として、再生産可能であり生分解時も環境への負荷が小さいという、今後更なる利用が期待されるバイオマスでもある。しかし、その構造、特に高次構造の発現性に関しては解明されていないことが多い。

メチルセルロース (MC) 水溶液は、ゼラチンなどで見られるゾルーゲル転移とは逆に温度の上昇によってゲル化する、物理ゲルとして大変興味深い物質である。また、MC はモノマー中に親水基と疎水基を持つため、両親媒性分子の性質を有すると考えられ、凝集過程においてもその特徴が反映されると予想される。

そこで、本報告では、ゾル、ゲル、相分離の各相を保つ温度において、親水性ガラス基板上で溶媒を蒸発させた時の各乾燥 MC 膜の形成過程と結晶組織形状の比較検討を行うこと、さらに一度形成された乾燥 MC 膜上に水または MC 水溶液を滴下することにより、膜に生じる変化を検討することを目的とした。

## 2. 実験方法

### 2. 1. 試 料

MC は Fig. 1 に示すようにセルロースの水酸基がメチル基に置換されたもので、置換度 1.6~2.0 で水溶性を持つ。Table 1 に示す MC のうち、今回は分子量の大きな MC-4 を用いた。MC-4 はこれまでに Fig. 2 に示す濃度・温度を変数とした相図が作製されている<sup>1)</sup>。なお、ゲル領域は均一ゲルであるゲル 1 と不均一ゲルであるゲル 2

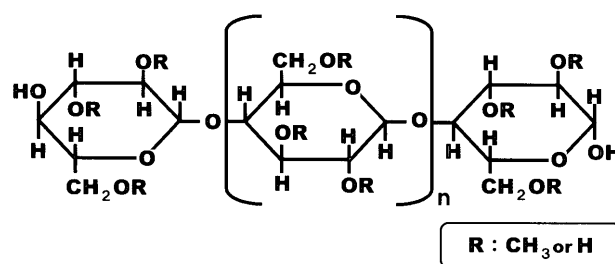


Fig. 1 Molecular structure of Methyl Cellulose

Table 1. Molecular Characteristics of MC

Samples	DS	Weight-Average Molecular Weight	Degree of Polymerization
MC-1	1.77	$1.24 \times 10^5$	660
MC-2	1.75	$3.57 \times 10^5$	1910
MC-3	1.79	$7.83 \times 10^5$	4190
MC-4	1.78	$9.36 \times 10^5$	5010

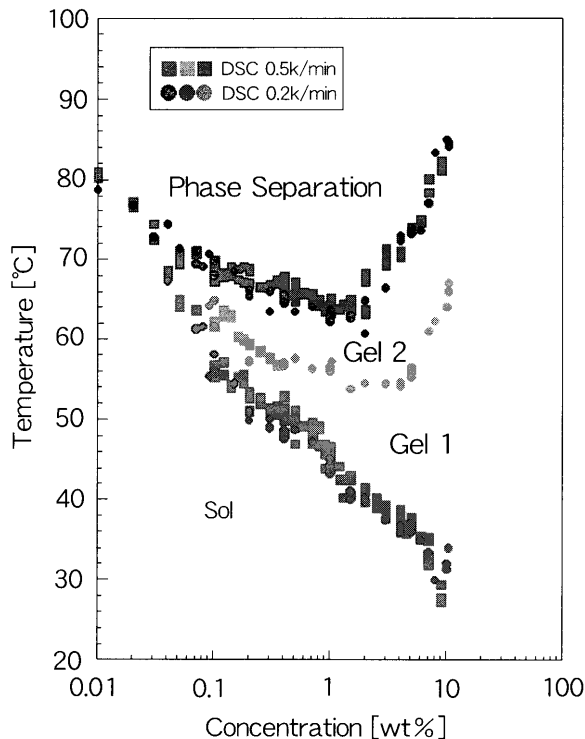


Fig. 2 Phase Diagram of MC-4

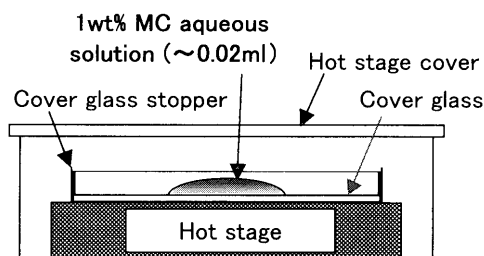


Fig. 3 Schematic diagram of solvent evaporation for MC-4 film

の2つの領域に分けられている。

乾燥MC膜では、1 wt%のMC水溶液を用い、Fig. 3に示す構成で、各相に対応する温度（ゾル；30°C，ゲル1；45°C，ゲル2；60°C，相分離；80°C）を保ちながら乾燥膜を作製した。また、キャスト膜では、基板に滴下した5 wt% MC水溶液を、ガラスを用いて一方向に伸ばした後、乾燥MC膜と同様の方法で乾燥させた。

## 2. 2. 測定

乾燥過程と乾燥膜の形状の観察は、光学顕微鏡用ホットステージ（ジャパンハイテック製 LK-600PK）上に試料を載せ、透過型偏光顕微鏡（OM）（Nikon製 OPTIPHOTO2-POL）のオルソスコープ観察などにより行った。また、乾燥膜の表面構造、結晶組織形状は、AFM（日本ビーコ製 タッピングAFM大型サンプル B-Dimtap）を用いて測定した。なお、使用探針はTESPD7、水平分解能は1 nmであった。

さらに、乾燥膜の微結晶構造は、MDG 広角X線散乱（MDG-WAXS）（リガク製 湾曲PSPC-MDG (RAD-IC)）によって測定を行った。このときの測定条件は、管電圧－管電流を30kV-20mAとし、コリメータに0.1mmφを用いた。なお、試料ホルダは3軸揺動型であるが、面内回転のみとし、4,000秒測定した。また、膜全体の測定には広角X線散乱（WAXS）（リガク製 RINT-1500）を使用した。このときの測定条件は、管電圧－管電流40 kV-200mA、スキャンスピード4°/min、スキャンステップ0.02°とした。

## 3. 結果と考察

### 3. 1. 乾燥膜の形成過程

ゲル1領域の乾燥膜形成過程をOMにより観察した結果をFig. 4に示す。時間経過に従い膜周辺より膜形成が進み、525秒で全体が一様に乾燥したように見える

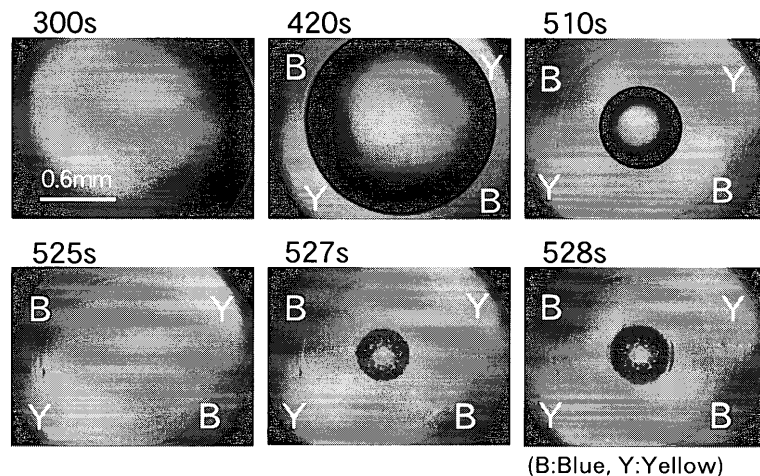


Fig. 4 OM images of Drying Process of MC aqueous solution

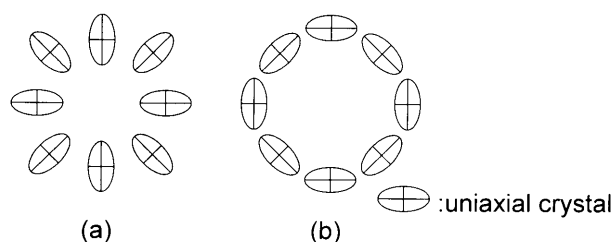


Fig. 5 Schematic diagram of (a) positive spherulites (b) negative spherulites

が、その後、中心に微結晶が形成されることが観察された。

MC は光学的一軸性結晶で、分子鎖（繊維軸）方向の方がそれに垂直な方向より屈折率が大いといわれている<sup>2)</sup>。OM 観察において、Fig. 5 に示すような一軸性結晶が正または負の球晶は、直交ニコルではいずれもマルテゼクロス（十字の暗帯）が見え区別がつかないが、鋭敏色検板を挿入すると、正の球晶では第 1, 3 象限が青、第 2, 4 象限が黄色に色づき、負の球晶では第 1, 3 象限が黄、第 2, 4 象限が青色に色づく<sup>3)</sup>。Fig. 4 の結果では、膜周辺部は負の球晶のように色づいたことから、MC の繊維軸が膜中心に対し接線方向に配向していると考えられる。

### 3. 2. 各領域における乾燥膜の比較

ゾル、ゲル 2、相分離の各領域についても、ゲル 1 と同

様にその領域の状態を保つようにしながら乾燥膜を作製し、形成された膜を OM で観察した。結果を Fig. 6 に示す。

直交ニコルの観察および鋭敏色検板挿入の結果から、いずれの領域でも膜周辺部では繊維軸が膜中心に対し接線方向に配向していることが推測される。特にゲル 1、ゲル 2 はゾルおよび相分離領域に比べ、マルテゼクロスが明確に現れていることから、より結晶性の高い構造をとっていると予想される。

一方、膜中心の微結晶は、ゲル 1、ゲル 2、相分離の領域で見られた。ゲル 1 ではいくつかの大きな樹枝状の結晶に分かれているのに対し、ゲル 2 では微結晶部の中心と周辺で樹枝状の結晶の大きさに違いがあり、相分離では微結晶部が同心円の縞状に分布しているなど、領域による違いが見られた。

### 3. 3. 膜中心部の結晶構造

膜中心の微結晶構造についてさらに検討するため、大きな樹枝状結晶が見られたゲル 1 領域で、微結晶の密に集合している部分と、微結晶が疎である部分の 2 箇所について AFM、MDG-WAXS 測定を行った (Fig. 7, 8)。微結晶が密である部分は、AFM では樹枝状の凹凸が明確に表れ、MDG-WAXS のピーク強度も大きいことから、結晶性が高いことが示唆された。また、MDG-WAXS のピーク位置を比較すると、微結晶の疎密に関らず同じピーク位置であることから、結晶構造は同一で

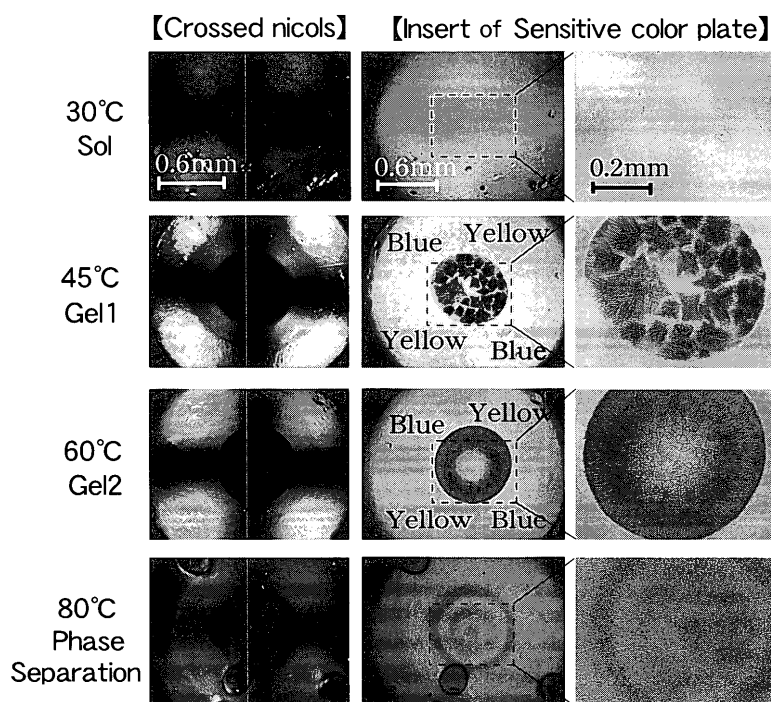


Fig. 6 OM images of MC-4 films

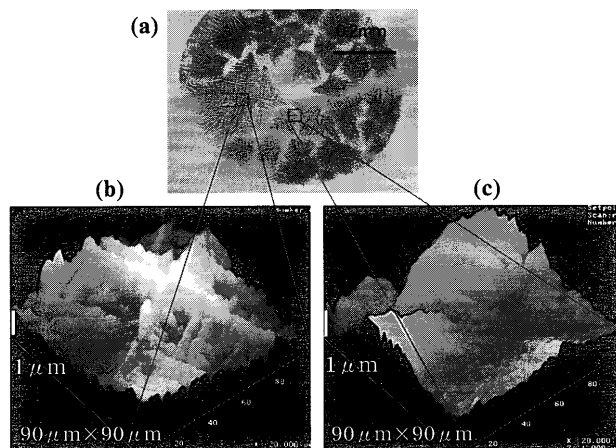


Fig. 7 Images of MC-4 film (Gel1 center) (a) OM image (b) (c) AFM images

あることが示唆された。

MDG-WAXSの結果を用いて回折面を考察するにあたり、MCは単斜晶形または斜方晶形で、c軸（繊維軸方向）の単位長さは10~11Å程度である<sup>4,5)</sup>とされているため、式(1)~(3)を用い、c軸を11.4Åとして面指数をつけた。また、結晶子の大きさをシェラーの式(4)より求めた。(Table 2)

ブラッグの公式；

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

単斜晶系；

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} + \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right) \quad (2)$$

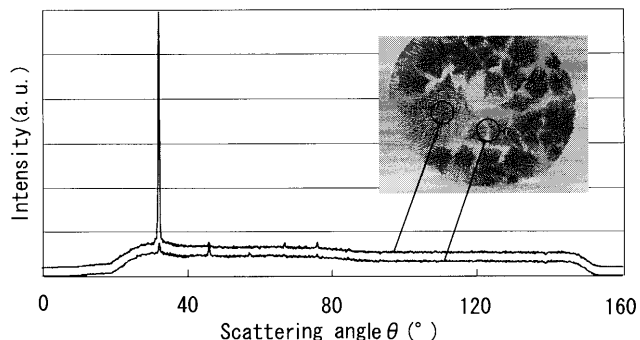


Fig. 8 X-ray patterns using MDG-WAXS and OM Images of MC-4 film (Gel1 center) (○: X-ray irradiation region by the collimator)

斜方晶系；

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3)$$

シェラーの式；

$$t = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta} \quad (4)$$

(λ; 測定X線波長, d; 面間隔, θ; 回折角, a, b, c, β; 格子定数, h, k, l; 面指数, t; 結晶子の大きさ, B; 半価幅)

その結果、ゲル1の領域では、いずれのピークもc軸による反射であること、結晶子の大きさが100Å程度であることから、膜中心は約100Åの微結晶がガラス基板に垂直の方向に積層していると予測された。

さらに、ゲル1以外の領域についてAFMで測定した

Table 2. X-ray analysis of MC-4 films

Phase	Diffraction angle	Interplanar spacing	Miller Index	half width	crystal size
	$2\theta [^\circ]$	$d [\text{\AA}]$	$(h\ k\ l)$	$B [^\circ]$	$t [\text{\AA}]$
Sol	32.0	2.8	(0 0 4)	1.276	64.8
	45.6	2.0	(0 0 6)	1.276	67.3
	66.5	1.4	(0 0 8)	1.094	85.2
	75.5	1.3	(0 0 9)	1.094	88.8
Gel 1	32.1	2.8	(0 0 4)	0.815	101.4
	45.7	2.0	(0 0 6)	0.906	94.8
	56.8	1.6	(0 0 7)	0.906	98.7
	66.5	1.4	(0 0 8)	0.815	114.3
	75.5	1.3	(0 0 9)	0.815	119.2
	84.1	1.2	(0 0 10)	0.996	101.8
Gel 2	32.2	2.8	(0 0 4)	0.815	101.4
	45.7	2.0	(0 0 6)	0.906	94.8
	56.9	1.6	(0 0 7)	0.906	98.8
	66.5	1.4	(0 0 8)	0.906	102.8
	75.5	1.3	(0 0 9)	0.815	119.2
Phase Separation	32.0	2.8	(0 0 4)	1.459	56.6
	45.8	2.0	(0 0 6)	1.276	67.4
	56.6	1.6	(0 0 7)	1.276	70.0

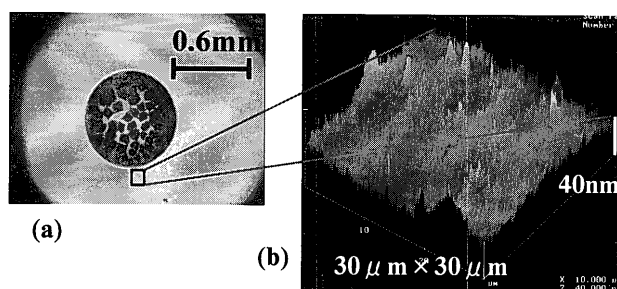


Fig. 9 Images of MC-4 film (Gel1 circumference) (a) OM image (b) AFM image

結果, OM では微結晶が観察されなかったゾル領域でも微結晶が形成されていること, また, 凹凸の差は, ゲル1が最も大きく, 次いでゲル2, 相分離, ゾルの順に大きいことが確認できた。また, MDG-WAXSで測定を行い, 同様に面指数づけおよび結晶子の大きさを計算したところ (Table 2), 面指数はいずれもゲル1領域と同じであったが, 結晶子の大きさはゾルおよび相分離領域でゲル領域に比べ少し小さい値となった。AFMでの微結晶の凹凸の表れ方が結晶子の大きさと同じ傾向であることから, 結晶形状が反映されていると考えられる。

### 3. 4. 膜周辺部の結晶構造

膜周辺部の結晶構造を, 膜中心部と同様に AFM および MDG-WAXS で測定した。AFM では, Fig. 9 に示すように膜中心に対して同心円状に凹凸が表れており, OM で推測したように接線方向に配向している様子が測定できたと考えられる。

一方, MDG-WAXS では局所的な測定であるため, 膜周辺部ではバックグラウンドと同じ回折結果となり, 特徴的なピークは測定できなかった。そこで, 膜全体を WAXS で測定することにより, 膜周辺の結晶構造を検討した。比較のためにキャスト膜の測定も行ったところ,

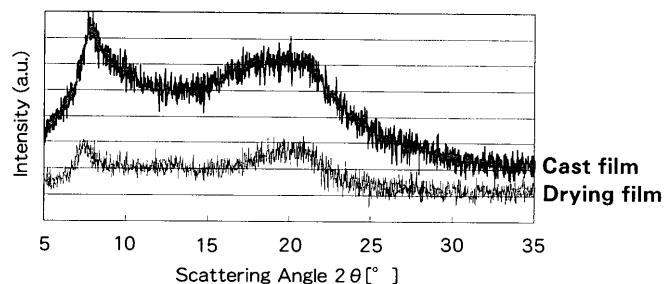


Fig. 10 X-ray patterns using WAXS

Fig. 10 に示すように, ピーク強度に違いはあるが, ほぼ同じ位置にピークが現れていることが確認できた。キャスト膜は, その作製法から繊維軸が一様な方向に伸ばされていると考えられる。乾燥膜とキャスト膜で類似した回折結果が得られたことから, 膜周辺部はガラス面に垂直な方向への繊維軸の配向は少なく, ガラス面に沿った配向をしていると考えられ, これまでの OM 観察による膜周辺の繊維軸配向の予測と一致する結果であった。

### 3. 5. 乾燥膜の自己組織化

以上のことから, 乾燥膜の形成過程としては, 乾燥前は Fig. 11 (a) のように MC が分散しているが, 乾燥により膜周辺部から溶媒が蒸発し, MC 結晶が析出していくと考えられる。

一般に結晶性高分子の球晶構造には, 長い分子鎖が折りたたまれ板状結晶 (ラメラ) をとるものがあることが知られており, その大きさは 100 Å 前後とされている<sup>9)</sup>。膜周辺部では負の球晶が観察されたこと, 膜中心部の結晶子の大きさは 100 Å 程度であったことから, 膜全体がラメラ構造をとっているとして考察すると, 膜周辺部では繊維軸がガラス面に沿って, 膜中心に対し接線方向に配向し, 折りたたみながら球晶を形成していき, ラメラを構成していると考えられる。一方, 析出せずに膜中心

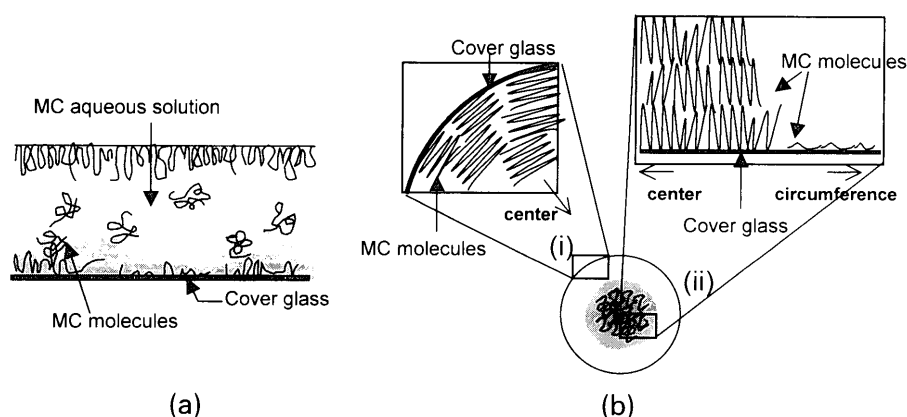


Fig. 11 Schematic structures (a) MC aqueous solution (b) MC film (i) viewpoint of the top (ii) viewpoint of the side

まで集まったMCは、ガラス面に対し繊維軸が垂直方向に配向し、ガラス面にラメラが立って積層した構造を形成していくと考えられ、Fig. 11 (b) のような模式図が考えられる。

なお、OM観察では膜中心の微結晶の結晶組織形状は領域により少し異なって見えたが、MDG-WAXSの結果から結晶構造は同一であり、いずれの領域でも図11に示した模式図が適用できると考えられる。

### 3. 6. キャスト膜上での乾燥膜の作製

これまで各領域から乾燥膜が形成される過程について検討を行ったが、一度形成された膜にMC水溶液の溶媒である水、またはMC水溶液を新たに滴下した時に膜がどのように変化するかを、キャスト膜を用いて検討した。水を滴下したOMの観察結果 (Fig. 12) から、一度作製された膜でも、これまで検討してきた乾燥膜の形成過程と同様に、膜周辺部は接線方向に配向し、膜中心部には微結晶が生じることが明らかになった。また、微結晶部分のMDG-WAXSより、これまでの乾燥膜と同様の結晶構造を形成していることが確認された。さらに、水の代わりにMC水溶液を用いても同様の結果が得られた。

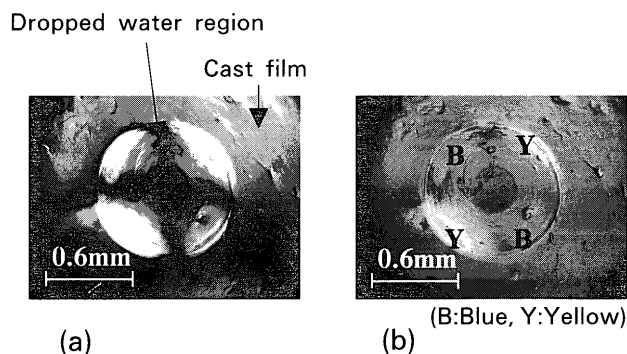


Fig. 12 OM images in dropping the water on the cast film  
(a) Crossed nicols (b) Insert of Sensitive color plate

従って、一度乾燥膜として形成された試料においても、溶媒の存在により再度溶媒中にMCが分散し、その後溶媒の蒸発とともに自己組織化していくことが確認できた。

### 4. ま と め

MC水溶液をゾル、ゲル、相分離の各領域を保ちながら乾燥させた時に形成される乾燥膜は、膜周辺部では膜中心に対し接線方向に繊維軸が配向しながらラメラ構造を形成し、膜中心部ではガラス面に対し垂直に繊維軸が配向し、ラメラ構造が積層していくことが予測された。膜中心部は微結晶としてOMで観察できるほどの大きさとなるが、領域によりその結晶組織形状は異なっていた。また、一度乾燥膜として形成された試料においても、水またはMC水溶液の滴下により、MCは再度溶媒中に分散し、その後溶媒の蒸発により自己組織化していくことが確認された。

なお、今回は親水性ガラス基板を用いた検討であったが、MCは両親媒性の性質を持つことから、今後は疎水性ガラス基板を用いた時の自己組織化についても検討する予定である。さらに、WAXS測定結果に対し、面指数づけを行い、乾燥膜の結晶構造の解明を進めたいと考えている。

謝 辞；本研究にあたりご協力いただいた卒研生の西澤華子さん、宿屋真理さんに深く感謝いたします。

### 参 考 文 献

- 1) M. Takahashi, M. Shimazaki, J. Yamamoto: *J. Polym. Sci. Part B* **39**, 91-100 (2001).
- 2) 高分子学会編：高分子光学講座 2 高分子の物理学，地人書館
- 3) 坪井誠太郎：偏光顕微鏡，岩波書店
- 4) セルロース学会編：セルロースの事典，朝倉書店
- 5) David N.-S.Hon: *Cellulose* **1**, 1-25 (1994)
- 6) 日本学術振興会 情報科学用有機材料第142委員会 液晶部会編：液晶辞典，培風館

# Self-Assembly in Drying Process of Methyl Cellulose Gel

Reiko Nishida and Masae Takahashi

Department of Mathematical and Physical Sciences, Japan Women's University

(Received December 28, 2002)

**Abstract:** Methyl cellulose aqueous solution is an interesting material, which shows the reverse sol-gel transition temperature dependence with the gelatin. We have derived phase diagrams for aqueous solution methyl cellulose. Then, based on this phase diagram, we examined how physical gel like the methyl cellulose aqueous solution shows the selfassembly in drying process at the temperature which keeps each condition, such as the sol, gel and phase separation state. Comparison examination of crystalline morphology of each drying film formed under the above-mentioned condition was tried using polarizing microscope (OM), WAXS, AFM. For around the spreading droplet, there is a thin film made by solvent evaporation. The any thin films obtained regardless of drying conditions of sol and/or gel, showed the Maltese cross and the birefringent pattern like negative spherulites at the OM observation. Furthermore, it was indicated by WAXS using MDG that the crystalline morphology of the droplet, which was formed under the condition of gel, is fold chain crystal.

**Key words:** Methyl Cellulose , Self-Assembly , Crystalline Morphology