

# ネマティックオーダーセルロース(NOC)からの高配向性セルロースフィルムの製造

## Highly Oriented Cellulose Films from Nematic Ordered Cellulose (NOC)

近藤 哲 男

### 1. はじめに

天然繊維高分子のセルロースは、自然が与えた最大の恵みの一つである。最大というのは、量的にも、また人類と共存し続けてきたという点をも考慮した上でのことである。セルロースの利用の歴史をさかのぼると、約5000年前からインドで木綿繊維が用いられ始めたときとされる。人造繊維としても、1884年フランスのChardonnetの硝酸セルロースからの人造絹糸の工業化が創始とみなされており、すでに100年以上の利用の歴史がある。しかし、誘導体としても用いられてはいるものの、未だ最大の利用は、紙パルプであり、木質材料であり、木綿繊維であって、恵みを受けた構造(高次構造)そのものに由来した性能に基づいた用いられ方が中心である。もちろん、セルロース分子、すなわち(1→4)-β-グルカン一本鎖は単独では存在できず、高次構造を形成して特性を発現しているわけであるから、セルロースの繊維高分子としての利用は、天然セルロース結晶構造(セルロースI)に依存していることになる。

著者らはここ数年来、上記のような従来のセルロース利用からの脱却を目指し、誘導体化せず、セルロースそのまま高次構造のみを積極的に変化させる試みを続けてきた。その結果、セルロース溶液を飽和水蒸気下に放置することにより、分子間水素結合形成を極めて低く抑え、それを水と溶媒交換して得られる高水膨潤セルロースを開発した。これは透明な不可逆ゲル状シートとなって生成されるため、さらに延伸し、乾燥固定することにより、分子鎖が極めて一軸配向した、非結晶性の新たなセルロース高次構造を有するシートが形成されることを発見した<sup>1)</sup>。また、この構造はいったん乾燥後、常温付近では比較的安定である一方で、化学処理によって容易に変化する、いわゆる“準安定”な構造体であることが判明した。この流れにおいて本稿では、この構造から出発したセルロースの結晶多形を含む配

向フィルムの製造について、高次構造形成の観点から考察してみる。

### 2. ネマティックオーダーセルロース(NOC)

「はじめに」で述べたように、著者らは最近、分子鎖が極めて一軸配向した、非結晶性を示す新しいセルロースの高次構造を見出し、それに「ネマティックオーダーセルロース」(Nematic Ordered Cellulose : NOC)と名付けた。

現在のところ、このNOCの構造がセルロースの示すコレステリック(カイラルネマティック)液晶に由来するのではないかと考えている。1976年にGrayらがヒドロキシプロピルセルロース濃厚水溶液がコレステリック(カイラルネマティック)液晶を示すことを発見して以来、セルロース系液晶の研究は活発に行われてきており<sup>2)</sup>、またセルロースがマイクロフィブリルを形成しても自発的にカイラルネマティック構造を形成することが知られている<sup>3)</sup>。著者らの場合においても、セルロースのジメチルアセトアミド-リチウム溶液から透明な高水膨潤セルロースを調製する過程で、一種のセルロース濃度上昇がおこり、液晶のような中間層を形成する可能性がある。その後、いったん固定された構造を延伸によって変型させるため、コレステリック(カイラルネマティック)相のヘリコイダル構造が、ある程度そのねじれを解消して、図1に示すようなNOCが出来上がると考えられる。

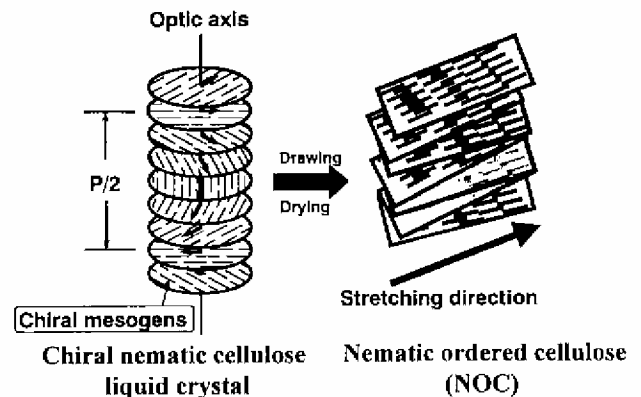


図1 Schematic representation of formation of nematic ordered cellulose from chiral nematic cellulose liquid crystal.



TETSUO KONDO  
 独立行政法人 森林総合研究所 主任研究官 農学博士、博士(工学)  
 〒305-8687 茨城県つくば市農林研究団 地内私書箱16号  
 Tel: 0298-73-3211  
 e-mail: kondot@fpri.affrc.go.jp  
 〈専門〉高分子物理化学、セルロース科学  
 〈趣味〉映画、音楽鑑賞、楽しく巨人戦を視聴すること

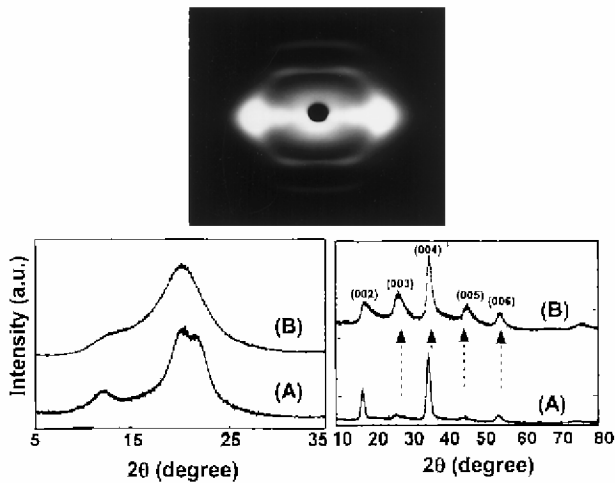


図2 Equatorial (left) and meridional (right) intensity curves of the wide angle X-ray diffraction for cellulose II fibers (A) and NOC films (B). The a. u. indicates arbitrary unit.

図2にNOCのX線回折結果を、再生セルロース繊維の場合と比較して示す。子午線回折において、2回らせんに起因する通常のセルロース繊維図(右図A)では見られない、奇数次の面反射(NOCは非結晶なので正確には未定)が見られる。一方、赤道方向の回折は、左図Aのような再生セルロース結晶(セルロースII)のパターンを示さず、低結晶性を支持する散漫なパターンを示している。

さらに、この構造の高分解能電子顕微鏡による分子像、高分解能原子間力顕微鏡による表面解析等の手法で解析したところ、表面構造(図2のNOC中の単分子層)は、図3に示すように、グルコピラノース環面が表面に対して垂直(Narrow axis)に位置し、平行な分子鎖間間隔が0.66nmで配列した構造であることが明らかとなった<sup>4)</sup>。グルコース残基の水酸基が赤道結合(環面に平行方向)していることから、この分子鎖の配列を考えると、いずれの水酸基も表面に対して垂直方向を向くことになる。とくにC-6位のCH<sub>2</sub>OH

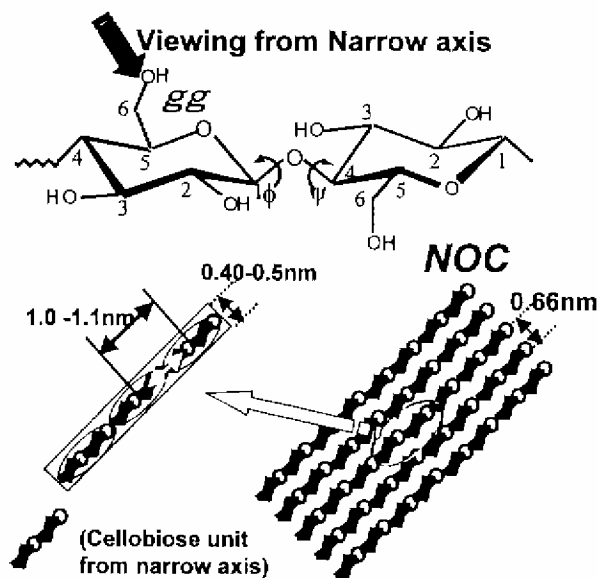


図3 Structural characterization of a NOC monolayer.

基は、*tg*(O(6)がO(5)に対してトランス、C(4)に対してゴーシュの位置)、*gt*(O(6)がO(5)に対してゴーシュ、C(4)に対してトランスの位置)あるいは*gg*(O(6)がO(5)、C(4)いずれに対してもゴーシュの位置)という3種のコンホメーションをとる可能性があるため、そのコンホメーション解析が表面構造を知る上で必要となる。そこで、CP MAS <sup>13</sup>C-NMRによる解析<sup>6)</sup>をおこなったところ、図3に示すような水酸基が上を向く*gg*コンホメーションをとっていることが判明した。これは分子鎖のみでなく水酸基も表面に対して垂直に配向していることを意味し、表面の極性が高いことが予想された。以上の結果は、図1で示したNOCの三次元構造、すなわち単分子層において一軸方向に分子鎖がNarrow axisを維持した状態で配向し、分子鎖方向に振動しながら積層したものであるという仮説を支持するものであった。このNOCの構造は、乾燥処理したのち空気中のみならず(少くとも数カ月は安定)、水中に浸漬しても100℃付近まで構造変化を起こさず安定であった<sup>4)</sup>。

### 3. NOCからの高配向性セルロースフィルム

高配向で低結晶性を示し、高配向領域での分子間距離が結晶に比べて広いという構造を利用して、これまでの結晶転移処理に比べて容易に、NOCシートをセルロースの結晶多形を有する配向フィルムに変換することができる<sup>7)</sup>。通常、天然セルロース(セルロースI)をほかの結晶多形(セルロースII、III、IV)に転移させる場合、かなり過酷な条件で処理する。例えば、IIはIを21.5%NaOH水溶液で20℃、20時間処理し、IIIはIあるいはIIを-80℃下で20時間液体アンモニア処理、IVはIIIをグリセリン中260℃で20分間加熱処理して得られる。このような条件下の処理では、試料中の分子鎖間に乱れを生じ、必ずしも配向性は保持できず、最終的に無配向試料となるのが普通である。NOCは結晶と異なり、上記のように“準安定”な構造とみなされるので、図4に示すように、7%NaOH水溶液でセルロースIIに、50%エチレンジアミンでIIIへ、そして120℃

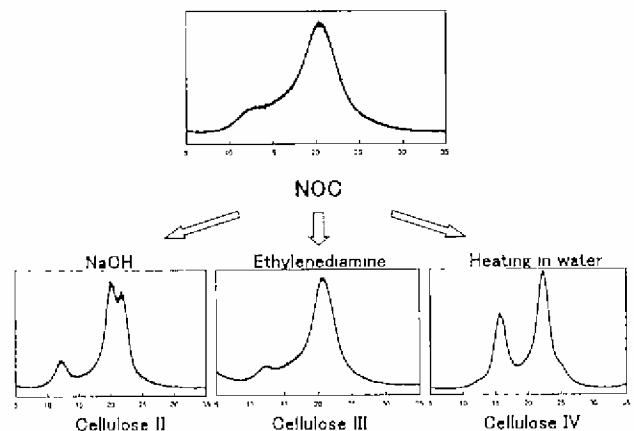


図4 Equatorial intensity curves of wide angle X-ray diffraction for ordered cellulose films including cellulose allomorphs from NOC.

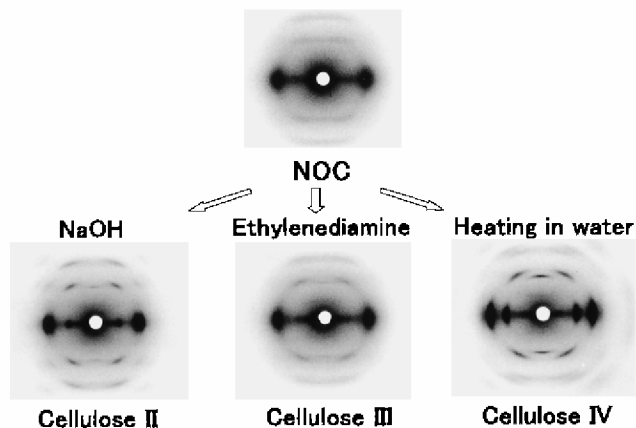


図5 Wide angle X-ray diffraction patterns of ordered cellulose films including cellulose allomorphs from NOC.

以上のオートクレーブ熱水処理でIVへという従来に比べ温和な条件で、他の結晶形を経ずに、直接転移させることができる。そればかりでなく、NOCシートを出発物質とすると、もともとのNOCの有する88%の配向度は、これらの処理後も失われることなく、逆に結晶構造形成により若干向上し、90%程度となる。図5にNOCシートから調製された、それぞれのセルロース結晶形を含む配向フィルムのX線回折図を示すが、極めて配向性が高いフィルムが形成されたことを示唆している。結晶化度においても、従来の条件で得られる結晶より高くなることが明らかとなった<sup>7)</sup>。

#### 4. おわりに

以上述べてきたように、分子鎖が一軸方向に極めて配向した、非結晶性の準安定構造体であるNOCシートを出発として、比較的容易にセルロース結晶多形を有する配向フィルムの調製が可能となった。これらのフィルムについては、ユニークなマクロ構造を有するため、現在物性の検討を行っているところである。さらに、配向度、結晶化度のコントロールも可能となっている。加えて、不均一での化学反応性も、従来のセルロースフィルムに対する場合と異なっているため、さらにユニークな材料への転換も可能となるであろう。このようなことから、近い将来、セルロースの新たな側面をかいま見ることができるのではないかと期待している。

#### 参考文献

- 1) E. Togawa and T. Kondo, *J. Polym. Sci., B; Polym. Phys.*, **37**, 451(1999)
- 2) T. Kondo, E. Togawa, and R. M. Brown Jr., *Biomacromolecules*, Submitted
- 3) D. G. Gray, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **79**, 257 (1985); *Carbohydr. Polym.*, **25**, 277(1994)
- 4) J-F. Revol, *et al.*, *Int. J. Biol. Macromol.*, **14**, 170(1992)
- 5) F. Horii, A. Hirai, and R. Kitamaru, *Polym. Bull.*, **10**, 357 (1983).
- 6) 戸川英二, 近藤哲男 未発表
- 7) 戸川英二, 近藤哲男, 第6回セルロース学会 '99 *Cellulose R&D*, **6**, 47(1999)

## スガウェザリング学術講演会 東京(第33回)・大阪(第34回)

主催：財団法人スガウェザリング技術振興財団

[東京] 日 時：平成13年11月2日(金)10:00~16:00

会 場：学会館202号室

〒101-0054 千代田区神田錦町3-28 TEL(03)3292-5931

[大阪] 日 時：平成13年11月21日(水)10:00~16:00

会 場：国民會館ホール

〒540-0008 大阪市中央区大手前2-1-2 TEL(06)6941-2433

テーマ：ウェザリング技術の最新動向

#### プログラム

- |                 |                  |                  |                |
|-----------------|------------------|------------------|----------------|
| [1] 10:00~11:00 | 最新の色彩学と国際的動向     | 国際色彩学会 会長        | 池田 光 男         |
| [2] 11:00~12:00 | 建築用塗料の耐候性試験(第2報) | 日本塗料工業会(日本ペイント株) | 若 林 英 樹        |
|                 | 12:00~13:00      | (休憩)             |                |
| [3] 13:00~14:00 | 宇宙航空における有機材料の耐久性 | 文部科学省 宇宙科学研究所    | 横 田 力 男        |
| [4] 14:00~15:00 | IT産業における材料の耐久性   | (予定)             |                |
| [5] 15:00~16:00 | 最近の耐腐食促進試験機      | スガ試験機株 取締役社長     | 須 賀 蒨<br>(敬称略) |

●後 援：文部科学省 経済産業省

●協 賛：(社)繊維学会ほか

#### — 参加方法 —

●入場無料

●参加登録制：定員300名

●申込先：(財)スガウェザリング技術振興財団 TEL(03)3354-5248