

配向結晶化によるセルロースの高次構造制御

成分利用研究領域□□戸川 英二

□□□□□□□□近藤 哲男

セルロースの基本構造はグルコースが(1→4)-β結合した高分子である。セルロースの材料としての性質は、ミクロ繊維を基本構造単位とする集合状態に依存している。この集合状態の違いにより、布地や紙、あるいは木質材料といった構造材料に多く用いられている。独特の食感を持つナタデココや、木綿、レーヨンも同じセルロース分子からできている。繊維の形態は、分子レベルでの構造、すなわち分子鎖の並び方、そしてその構造の繊維全体に対する存在割合に依存している。この並び方が極めて良好な場合に、結晶という構造形態をとる。ナイフの切り傷のように、紙で指先が切れるのは、結晶部分によるものであるし、反対に結晶性の低い繊維はやわらかい布地となる。また、木綿糸の引張強さは、結晶化した分子鎖が規則正しく一定の方向に並んでいること(配向)に由来する。このように、セルロースの分子レベルから繊維レベルまでの構造と材料の性質・性能は密接に関連している。従って、分子レベルでの構造を制御することは、これまでの物性の改良だけでなく、新たなセルロース材料を創成する道も開く。

ところが、熔融成形加工の可能な合成高分子とは異なり、天然高分子であるセルロースがもともと分子間力が強く凝集しやすいため、上に述べた結晶性や配向度を任意に制御することは、非常に困難であった。もし、分子集合状態の準安定なセルロースが調製できれば、そこから自由に構造を転換できることになる。



写真1. 水膨潤セルロース

天然で分子集合状態ができあがっているセルロースの性質を変えることは難しい。そこで、セルロースを一度溶液にして分子集合状態を崩し、そこから新たに構造を再構築することを検討した。その結果、セルロースの溶液をゆっくりと凝固させることによって、写真1に示す準安定な水膨潤セルロースの開発に成功した。これはセルロースと水のみからなり、重量の90%以上が水である。透明度も高い。この水膨潤セルロースの最大の特徴は、これまでは困難であったセルロース凝集再生後の延伸を可能としたところにある。水膨潤セルロースの両端をつまんで延伸することにより、分子鎖を延伸方向へ配向させることができるようになった。

そこで、上記の水膨潤セルロースを出発物質として、3種類の異なるセルロースを調製した。これら3種類のセルロースのX線回折図を図1に示す。Aは水膨潤セルロースをそのまま乾燥して得られたセルロースの回折図である。散漫な円環パターンから、Aは無配向の非結晶性セルロースとみなされた。Bは水膨潤セルロースを延伸した後、得られたセルロースの回折図である。散漫な状態のままスポットとなったことから、Bは延伸によって分子鎖が配向した非結晶性セルロースであることが示唆された。CはBを熱水処理したのち得られたセルロースの回折図である。明瞭なスポットは、Cは結晶性が高く、配向したセルロースであることを示した。つまり、配向を保持させた状態で、セルロースを熱水処理のみにより結晶化させることができるようになった。

以上のように、水膨潤セルロースから構造(分子集合状態)の異なるセルロースを容易に調製することが可能となった。今後、この研究成果を応用することによって、様々な用途にふさわしい結晶性や配向性を有する高性能なセルロース材料を創成できる可能性が開けてきた。

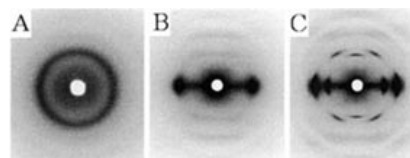


図1. 水膨潤セルロースから調製したセルロースのX線回折図

A: 未処理, B: Aの延伸処理後, C: Bの熱水処理後