

セルロース系液晶のキラル特性と機能材料としての応用

杉村和紀, 西尾嘉之

セルロース系多糖誘導体とセルロースナノクリスタル (CNC) が各々形成するコレステリック液晶を対象に、キラル特性の基礎的キャラクター化に加えて、モダンな機能材料への応用に関する最近の研究を紹介する。特に、側鎖構造・溶媒種・共存塩などによって変化する液晶構造 (コレステリックピッチとセンス) の詳細と、電場や磁場の外場印加による液晶光学機能の制御や力学性能に優れた液晶複合固体の創製について解説する。コレステリック層状構造を鋳型とした無機物との新規ハイブリッド化などと併せて、多機能材料の開発に向けた設計指針の一助としたい。

キーワード：セルロース系多糖誘導体, セルロースナノクリスタル, コレステリック液晶, キラリティー, 機能材料

1. はじめに

水と二酸化炭素から光合成によって生成されるグルコースを構成モノマーとするセルロースは、植物の細胞壁や植物繊維を構成する主成分であり、生体機能の観点から硬質の構造多糖に分類される。供給源に恵まれ、量的に豊富なことから、古くから木質建材や衣料繊維・製紙原料として、近年ではプラスチック材料や食品添加剤として幅広く利用されている天然高分子である¹⁾。また、環境適合性・C-neutralといった生来特性に加え、バルク体レベル ($\geq 10^{-2}$ m) に始まり、マイクロフィブリル・分子集合体レベル ($10^{-7} \sim 10^{-9}$ m)、さらには単分子レベル ($10^{-9} \sim 10^{-10}$ m) に至る各階層構造に応じた種々のユニークな特性を有することから、高機能化用のポリマー素材としても魅力に富む^{2,3)}。筆者らの研究グループでは、キラリティーや半剛直性、被化学修飾能などの分子特性とそれらに由来する分子集合体特性 (液晶形成、ゲル化など) を究める基礎研究、および各構造特性を活かした先進的高機能材料の創製を目指す応用研究の両面において、“セルロース” に注力してきた³⁻⁵⁾。

本稿では、セルロース系多糖誘導体の分子性液晶ならびにセルロースナノクリスタル (CNC) のコロイド分散性液晶に関する最近の主要研究をレビューするとともに、それらを構築ベースとしたモダンな機能材料への展開例を紹介する。外場印加による光学機能の制御や、有機・無機との新規ハイブリッド化などの成功例を踏まえ、天然多糖類の高性能化・高機能化路線における新たな設計指針を提示したい。

2. セルロース系多糖誘導体の分子性液晶

2.1 分子特性と液晶構造

セルロース分子は、0.52 nm 長の D-グルコピラノースが $\beta(1 \rightarrow 4)$ 結合で連なった直鎖状ポリグルカンである (Fig. 1(a))。鏡像関係にある D 体・L 体のうち、片方の光学活性単糖 (D 体) の規則的連鎖であるため、高分子鎖には方向性が生じるとともに、全体的にも部分的にも分子不斉のあるキラルポリマーと捉えられる。また、希薄溶液系において成立する Mark-Houwink-櫻田式 ($[\eta] = K \times M^a$) のべき指数 a は 1 程度であり、半剛直鎖に位置づけられる。これらの分子特性に由来して、セルロース系高分子は濃厚状態で液晶相を発現し超分子構造も通常キラルになる。ただし未修飾セルロースは、分子内・分子間に形成される強

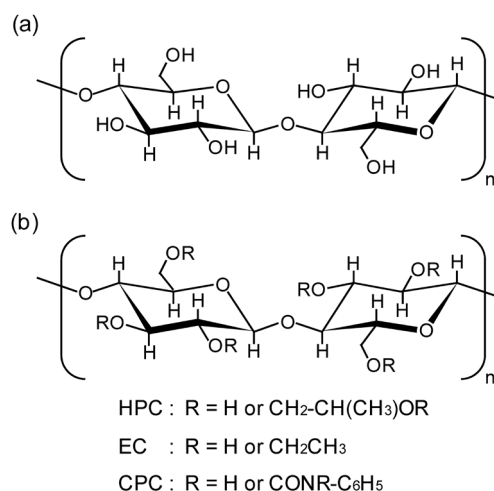


Fig. 1 Structural formulae of (a) cellulose and (b) representative liquid crystalline cellulose derivatives, i.e., hydroxypropyl cellulose (HPC), ethyl cellulose (EC), and cellulose phenylcarbamate (CPC).

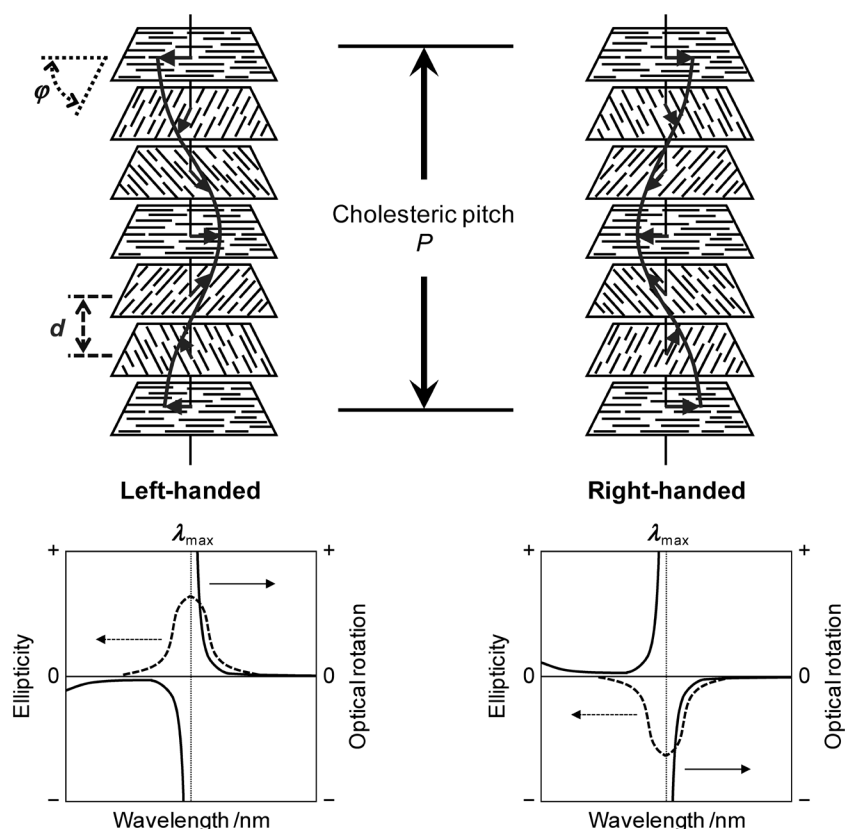


Fig. 2 Illustration showing left-handed and right-handed cholesteric mesophases (upper), and diagrammatic CD and ORD spectra imparted by the mesophases (lower). In the upper figure, the nematic layer spacing d and twist angle ϕ are defined so that they satisfy a relation $\phi/d = 360^\circ/P$.

固な水素結合のために熱分解温度以下では熔融せず、水や汎用有機溶剤にも溶解しがたい。高極性の特殊な混合溶剤やイオン液体に溶解限界に近い濃度で（部分）溶解した系で異方性相が認められるという、僅少の報告があるだけである⁵⁻⁷⁾。したがって、セルロース系高分子の液晶に関する研究のほとんどは、グルコピラノース環上のC2, C3, C6位の水酸基を置換基で適度に封鎖して、一般溶剤への溶解性を向上させた各種誘導体を対象としている。本稿では、**Fig. 1 (b)**に示す代表的な液晶性セルロース誘導体である(1)ヒドロキシプロピルセルロース (HPC)、(2)エチルセルロース (EC)、(3)セルロースフェニルカルバメート (CPC) の3つを中心に解説する。これら誘導体の分子構造パラメーターとなる置換度DSは、グルコピラノース1残基あたりの水酸基の平均置換数 (≤ 3) として定義される。また、置換基（側鎖）が連鎖伸張しうる場合は、1側鎖あたりの平均ユニット数 DP_s も考慮する必要がある。グルコピラノース1残基あたりに導入された連鎖単位基の平均個数としてモル置換度MS ($=DS \times DP_s$) が定義される。

セルロース誘導体が形成する液晶相は、リオトロピック系・サーモトロピック系を問わず、ネマチック分子層がラセン積層したコレステリック（またはキラルネマチック）の周期配列（**Fig. 2**）をとる場合が多い³⁻⁷⁾。コレステリック液晶は、試料への入射光のうち、ネマチック層のラセン周期（ピッチ P ）と旋回方向（センスまたは掌性）に対応

した円偏光を反射する性質（選択光反射特性）を有しており、肉眼下でしばしば呈色する。最も強く反射される円偏光の波長（最大選択光反射波長 $\lambda_{\max}$ ）はピッチ P と液晶の平均屈折率 n の積に等しく、反射円偏光の回転方向はセンスと同方向である。**Fig. 2**に模式的に示したように、円二色性（CD）または旋光分散（ORD）スペクトルから反射円偏光を解析すれば、液晶試料の $\lambda_{\max}$ （ひいては P ）とセンス（左巻きor右巻き）を決定できる。波長 $\lambda_{\max}$ をピークトップとして、左巻きコレステリックの場合には正のCDシグナルを、右巻きの場合には負のCDシグナルを与える。 $\lambda_{\max}$ 評価のみならば紫外-可視（UV-Vis）分光測定も有効である。 $\lambda_{\max}$ が赤外域（ $\gg 1\mu\text{m}$ ）にある液晶試料については、偏光顕微鏡（POM）下に現れる指紋パターンの間隔からピッチを、低波長域のORDデータにもとづく簡便認識法⁶⁾によってセンスを、それぞれ決めることができる。

コレステリック構造の近距離秩序をヘキサゴナルモデルに近似することで、広角X線回折（WAXD）からネマチック層間隔 d を算出できる。これにより、 P の増減現象に及ぼす d および層間の捩れ角 $\phi (=360^\circ \times d/P)$ の各寄与を議論できる。セルロース系液晶におけるこれら液晶構造パラメーターは、側鎖の化学構造とDS（および DP_s ）、溶媒種、濃度、温度、さらには第3成分などに依存して鋭敏に変化し、それに応じて呈色状態などの光学的性質も変化する。

2.2 各種誘導体の液晶形成挙動

2.2.1 ヒドロキシプロピルセルロース系

2.2.1.a リオトロピック液晶

ヒドロキシプロピルセルロース HPC は、濃度 45 wt% 以上の水溶液中でコレステリック液晶を形成することが Gray らによって見いだされて以来⁸⁾、代表的な液晶性セルロース誘導体として主要な研究対象となっている。また、水溶液系では LCST (下限臨界溶液温度) を有し、昇温に伴って白濁相分離する。その際の曇点 T_c は、液晶のピッチ P もそうであるが、無機塩⁹⁾ やイオン液体¹⁰⁾ の第3成分が少量共存することによって大きく変化する。共存無機塩については、その構成イオンを、 P を増加し T_c を上昇させるカオトロピック能の高いイオン種と、 P 減少と T_c 下降を引き起こすアンチカオトロピック効果を示すイオン種に分類できる⁹⁾。イミダゾリウム系イオン液体 (Fig. 3(a)) を用いる場合には、対アニオン X^- のカオトロピック効果 (例: 小 $\leftarrow Cl^- < Br^- < NO_3^- < I^- \rightarrow$ 大) に加えて、HPC 鎖のコンホメーションと水和構造に及ぼす有機塩特有の効果が付随する¹⁰⁾。

一般に、イミダゾリウム塩添加により P は増加し (Fig. 3(b)), HPC 液晶の呈色は長波長シフトする。この効果はカチオン $[CnMim]^+$ のアルキル鎖長 n の伸長とともに強まる。なお、温度上昇につれて P の温度依存性が鈍感となるのは、測定温度が T_c 近傍になるためである。有機塩の解離度は系中の溶媒量に強く影響を受けるため、Fig. 3(c) に示すように HPC 低濃度 (高水分量) 域の等方性溶液では十分に解離して、HPC 側鎖の静電的安定性を上昇させるカオトロピック要因 (T_c は上昇) として働くのに対して、HPC 高濃度 (低水分量) 域の液晶溶液では解離度が低下し、その作用は弱くなる (T_c は下降)。また、長いアルキル鎖を有する $[CnMim]^+$ は界面活性化能を有し、等方相での HPC 側鎖の静電的安定性を増大させ T_c 上昇に寄与する。一方で溶媒の少ない HPC 高濃度域ではイミダゾリウム塩は近辺の水を取り込みながら自己会合し、HPC 側鎖同士の疎水性相互作用を強める (T_c 下降) 要因ともなる。これら複数の効果のバランスによって、有機塩添加系の相構造および LCST の挙動が変化する。その程度は対アニオン種の選択に加え、イミダゾリウム塩構造を設計することでコントロールできる。例えば、アルキル鎖末端に水酸基を配すると、親水性の向上と界面活性化能の低下により P および T_c シフトの程度は小さくなる (Fig. 3(b) および 3(c) 参照)。なお、これら HPC 系リオトロピック液晶は、濃度・温度・第3成分の共存にかかわらず、右巻きのコレステリックセンスを維持する。

2.2.1.b サーモトロピック液晶

セルロース系サーモトロピック液晶に関する研究においても、HPC はその端緒である。約 160~205°C の比較的狭い温度範囲で溶融異方性を示す HPC 市販試料 (DS $\approx$ 2,

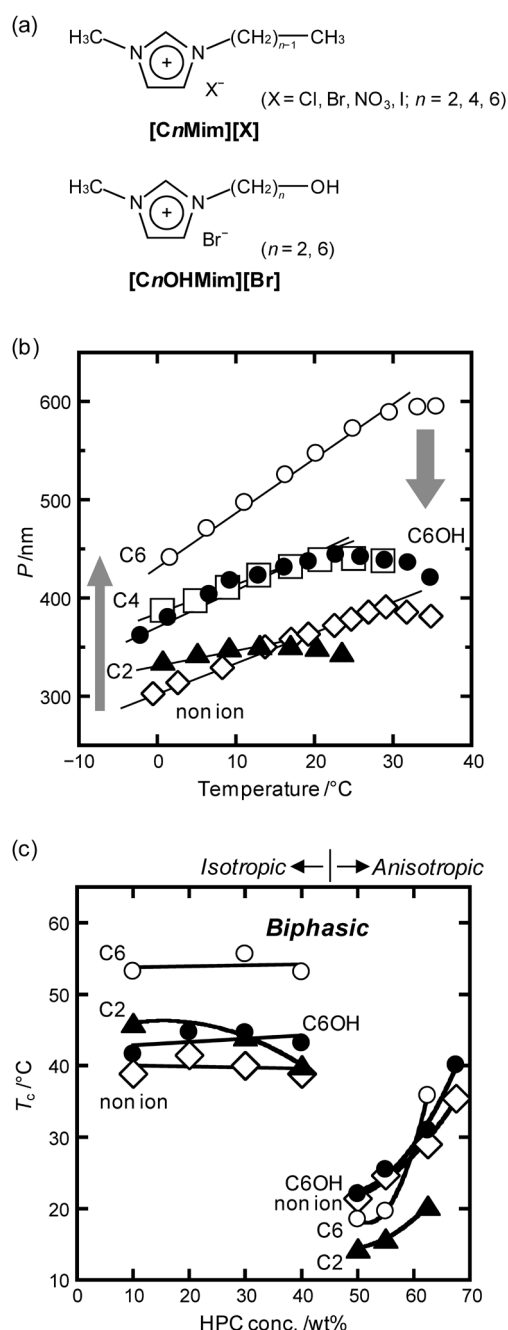


Fig. 3 (a) Structural formulae of representative *N*-alkyl-substituted methylimidazolium salts, and (b, c) addition effects of imidazolium bromides on the HPC/water lyotropic system (salt conc., 2.5×10^{-4} mol/g-HPCaq.); (b) P vs. temperature (at 62.5 wt% HPC); (c) T_c vs. HPC conc. Symbols: $\diamond$, non ion; $\blacktriangle$, $[C2Mim][Br]$; $\square$, $[C4Mim][Br]$; $\circ$, $[C6Mim][Br]$; $\bullet$, $[C6OHMim][Br]$ (Rearranged by using data from [10]).

MS $\approx$ 4) は、その豊富な水酸基をさらにアルキルエーテル化¹¹⁾あるいはエステル化¹²⁾することによって広い温度領域で明瞭なコレステリック液晶を形成するようになる⁵⁾。筆者らは、ブチリル (Bu) 基とヘプタフルオロブチリル (7FBu) 基を種々の割合で導入した HPC 誘導体 Bu7FBu-HPC (残存水酸基 $\approx$ 0) を合成し、両アシル基の相対比を関数としてコレステリック特性を評価している。Bu:7FBu=3:0~2:1 の範囲で調製したいずれの Bu7FBu-

HPC 試料も $-30 \sim -25^{\circ}\text{C}$ 以下ではガラス状態であり、昇温とともにコレステリック液晶となって、 $150 \sim 170^{\circ}\text{C}$ 以上で等方性融体へと転移する。類似の熱転移挙動にもかかわらず、例えば中間域温度の 70°C で比較すると、液晶のピッチ P は 7FBu 基導入率のわずかな上昇によって顕著に増大し、試料の呈色も鋭敏に長波長側にシフトする。WAXD 測定からネマチック層間隔 d はほぼ一定であり、 P の増大は層間の捩れが解消されること (ϕ 減少) に起因する¹³⁾。パーフルオロアシル側鎖の双極子相互作用などが寄与していると考察される。直近では、イオン液体構造を側鎖導入した HPC 誘導体の合成に成功しており、サーモトロピック液晶挙動について詳細な知見を得ている¹⁴⁾。異方的イオン伝導や電場刺激による呈色制御といった機能展開が期待される。

現在までに知られている HPC 誘導体のサーモトロピック液晶では、例外なく P は温度上昇とともに増大し、呈色 λ_{max} は長波長側へシフトする。 P の逆数は温度に対してほぼ線形的に減少する。ただし、実測範囲ではどの誘導体も温度変化によらず右巻きコレステリック構造を維持し、センスの反転は観測されていない。 $P = \infty$ のコレステリックであるネマチック液晶となる温度を経てセンス反転に至るまでに、液晶-等方相転移が起こるためである。

2.2.2 エチルセルロース系

常に右旋性を維持する HPC 液晶に対して、DS や溶媒種に応じたセンス反転を示すセルロース誘導体はいくつか報告されている³⁻⁷⁾。エチルセルロース EC はその 1 つであり、例えばエチル DS ≈ 2.5 の EC は、クロロホルムと酢酸中で左巻きのコレステリック液晶を、ジクロロ酢酸中では右巻き液晶をそれぞれ形成する。また EC の残存水酸基 (残基当たり 0.5) を漸次アセチル化していくと、クロロホルム・酢酸溶液中においても右巻き液晶が形成される^{6,15)}。筆者らは、種々のアシル化 EC のリオトロピック液晶について、側鎖構造とセンス反転挙動の系統的な調査を進めており、一定の傾向を見いだしている^{5,16)}。クロロホルムまたは酢酸を溶媒としたリオトロピック系では (Fig. 4(a)), EC へのアシル基導入量 (アシル DS ≤ 0.5) の増加とともに P が増大 (左旋性の捩れ角 ϕ が減少) し、初めは左巻きであった液晶のセンスが $P \approx \infty$ のネマチック状態を経て右巻きへと反転する。センス反転後の右巻き液晶では、アシル DS が増加するにつれて P は減少 (右旋性の捩れ角 ϕ が増加) する。ジクロロ酢酸中ではアシル DS によらず常に右巻き液晶が維持されるものの、アシル DS 増加に伴って P は減少し、右向きの捩れ力は強まる。このような『(1) 右旋性を強めるアシル DS 効果』に対して、アシル化 EC の液晶構造に及ぼす温度および濃度の効果は、『(2) 液晶のセンスによらず、温度上昇により左旋性が強まる』、『(3) 濃度上昇に伴って P は減少し、右巻き液晶では右旋性が、左巻き液晶では左旋性がそれぞれ強まる』と整理できる^{5,16)}。

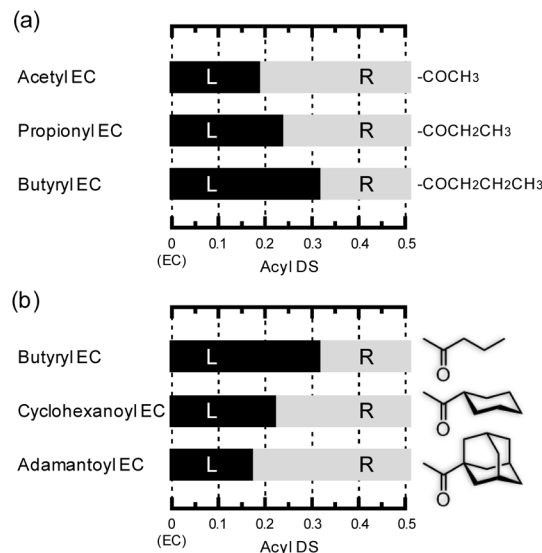


Fig. 4 Cholesteric handedness of various acylated EC lyotropics in CHCl_3 , estimated at 40 wt% polymer conc. and at 5°C : (a) acetyl, propionyl, and butyryl EC series; (b) butyryl, cyclohexanoyl, and adamantoyl EC series. Black and gray regions represent left-handed (L) and right-handed (R) cholesteric helical arrangements, respectively (Rearranged by using data from [5] and [16]).

アシル DS, 温度, 濃度に対するこれら 3 つの rule が導入側鎖種によらず成立することは、非常に興味深い。

Fig. 4 から明らかなように、センス反転に要するアシル DS 値は、導入側鎖の分子構造に影響される。柔軟性の高いアルキルアシル基の場合、アルキル鎖長の伸長に伴って、センス反転の臨界 DS 値は増加する (Fig. 4(a)). それに対して、側鎖長がほぼ同程度のブチリル基、シクロヘキシル基、アダマントイル基について比較すると、置換基が嵩高くなるほど反転領域が低アシル DS 側にシフトする (Fig. 4(b)). また F や Cl などのハロゲン元素を含む側鎖種の場合には、側鎖の極性や溶質-溶媒間の相互作用の変化によりセンス反転がさらに早まり、より低い DS にて起こる傾向が観測されている^{5,16)}。

2.2.3 セルロースフェニルカルバメート系

セルロースフェニルカルバメート CPC は溶媒に応じて左巻き・右巻きのいずれのコレステリック液晶も形成でき、温度・濃度に対する P 応答性も変化する⁷⁾。CPC リオトロピック系が左巻きのコレステリック液晶を形成する溶媒中で、セルロース 3-クロロフェニルカルバメート (3Cl-CPC; 側鎖ベンゼン環 3 位の水素を塩素 Cl に置換) は右巻き液晶を形成し、塩素の置換位置が 4 位のセルロース 4-クロロフェニルカルバメート (4Cl-CPC) は CPC と同様に左巻き液晶を形成するという、対照的挙動の報告がある¹⁷⁾。最近筆者らが液晶溶媒として見いだしたイオン液体の 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide ([C2Mim][N(CN)₂])¹⁸⁾ やアルコキシシランを溶媒に用いても、3Cl-CPC は右巻きの、4Cl-CPC は左巻きのコレステリック液晶をそれぞれ形成する^{19,20)}。[C2Mim][N(CN)₂] を共通

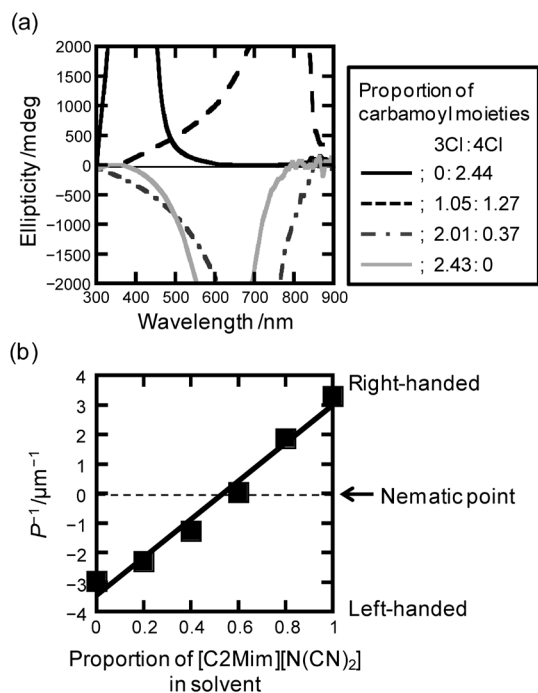


Fig. 5 (a) CD spectra for lyotropics of 3Cl-CPC (DS=2.43), 4Cl-CPC (DS=2.44), and cellulose chlorophenylcarbamates having both 3Cl- and 4Cl-carbamoyl moieties, measured with a solvent [C2Mim][N(CN)₂] (20°C) and at 40 wt% polymer conc. (rearranged by using data from [19]). (b) Plots of P^{-1} as a function of solvent composition for a lyotropic series of 46 wt% CtsPC (DS=3.02) in the mixed solvent [C2Mim][N(CN)₂]/DMF at 25°C (quoted from [18]).

溶媒とした3Cl-CPCと4Cl-CPCのブレンド濃厚系は、各々のコレステリック構造に由来する負と正の両CDシグナルを与え、少なくとも可視光波長以上のオーダーでドメインを形成する。これに対して、1分子鎖中に3-クロロフェニルカルバモイル基および4-クロロフェニルカルバモイル基の双方を有する3Cl4Cl-CPCの液晶は単一CDシグナルを与え、各置換基の導入比に応じてピークの中心位置 ($\lambda_{\max}$) さらには正負極性（センス）が変化する (Fig. 5(a))¹⁹⁾。

多糖フェニルカルバメートの分子構造パラメーターとして、DSに加えてモル置換度MSと側鎖連鎖数DP_sも考慮する必要がある。C2位に水酸基でなく（アセチル）アミノ基を有するキチン・キトサンのフェニルカルバメート誘導体について、各種NMR測定からそれらの構造パラメーターを正確に決定し^{21,22)}、液晶特性との相関を詳細に議論している²²⁾。種々の反応条件で合成したフェニルカルバメート誘導体のうち、DSとMSがともに3付近のキトサンフェニルカルバメート（CtsPC）は、非プロトン性極性溶媒の*N,N*-ジメチルホルムアミド（DMF）中で鮮やかな呈色を示す左巻きコレステリック液晶を形成する²²⁾。しかし、DP_sのわずかな増加（1.01→1.06）でコレステリック構造の整然さは低下し、反射光波長の選択性と温度依存性は鈍化する。DS=2.35~3.5（MS<1.1）のCtsPC試料は、イオン液体 [C2Mim][N(CN)₂] を単独溶媒としても呈色液晶を形成する¹⁸⁾。そのコレステリック構造は右巻きで

あるが、DMFとの混合溶媒中では混合比に応じてCtsPC液晶のピッチが変化し、[C2Mim][N(CN)₂]:DMF≈55:45（wt/wt）をネマチックポイントとしてセンスは左右反転する (Fig. 5(b))。現象論的には、類似の挙動を示すポリペプチド液晶系で議論されているように²³⁾、溶媒の溶質ポリマーに対する相対誘電率の変化に応じたセンス反転と解釈される。

2.3 外場印加ならびに無機との複合による機能化

光波と相互作用するセルロース系液晶は、波長・偏光状態を選択する光学機能材料としての応用展開が期待される。近年では、セルロース誘導体の分子構造や溶媒種、濃度といった初期条件による液晶構造の制御だけでなく、電場、磁場、圧縮などの外部刺激によるコレステリックピッチ（さらにはセンス）の動的制御が検討されている³⁻⁵⁾。

2.2.1.a項で解説したように、無機塩またはイオン液体添加のHPC/水系コレステリック液晶の呈色と透明度は、共存させるカチオン/アニオン種の組み合わせを適宜選択することによって制御できる^{9,10)}。さらに、泳動の容易なイオン粒子を外部電場の印加によって偏在分布させることで、HPCリオトロピック液晶のコレステリックピッチ（したがって呈色）を階段的に変化させることができる³⁻⁵⁾。Fig. 6(a)は、イミダゾリウム系イオン液体を添加したHPC液晶を2枚のライドガラス間にカーボン電極をスペーサーとして封入し、弱電場 ($E \approx 3$ V/cm) を印加した場合に観測される呈色変化の様子である²⁴⁾。時間経過とともに、例えば陰極側では、[C4Mim][Br] 添加系で橙色から青～紫色、[C6Mim][Br] 添加系で無色から青色といった短波長側への呈色シフトが観察される。電場印加の初期には、糖鎖周囲でイミダゾリウムカチオンの再配向が起こるとともにその界面活性化能も低下して、[C_nMim]⁺ 本来のアンチカオトロピック能 (P 減少効果; Br塩としての添加効果とは異なる) が顕在化する。その後、陰極側へ[C_nMim]⁺ が偏在することで P の減少と短波長色の発現に至ると考察される。電場を一定時間以上印加すると、両電極間の電位差と実効電圧とのバランスによりイオン変動が定常となり、それ以上の呈色グラデーション変化は見られなくなる。電極近傍にイオンが偏在化した系全体は、一種のキャパシターとなって蓄電作用を示す²⁴⁾。Fig. 6(b)に示したように、本液晶系に電場を1時間以上印加したのち、電圧供給源を切り離して両電極間の電位差を経時測定すると、測定開始直後に電位が急速に低下して10分ほどで飽和状態（例では~1.1 V）に達する。このとき呈色のグラデーションは依然としておおた保持されており、その後2日間の色調変化もわずかである。定性的には、電気抵抗と粘性の高い導体モデルによって解釈できる現象と捉えられる。

HPCやEC、CPCのコレステリック構造を凍結/固定化し

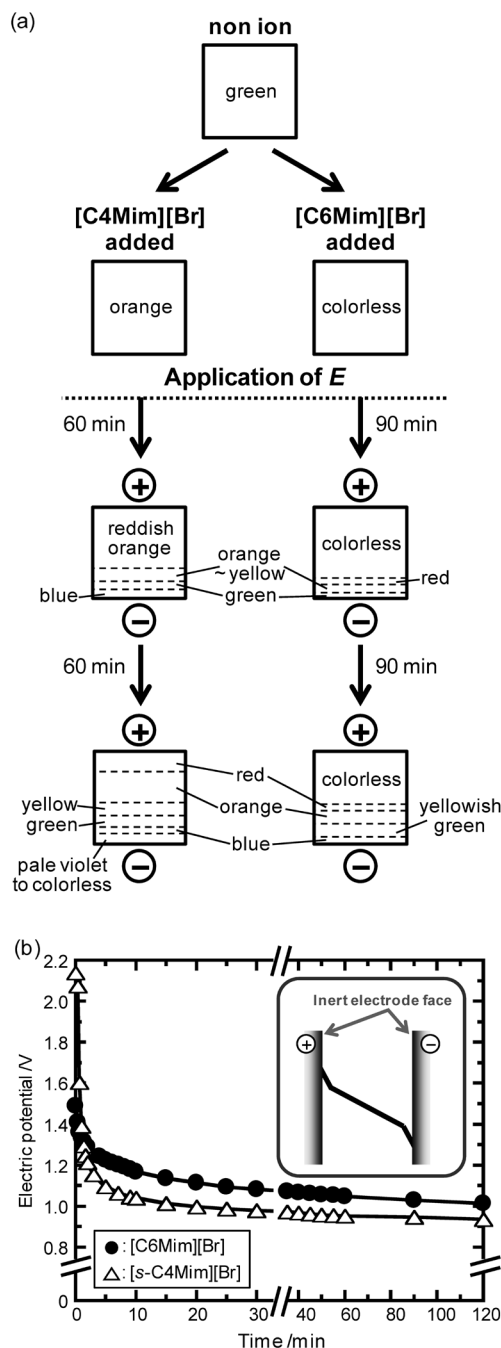


Fig. 6 (a) Schematic representation of time-evolving color gradations observed for imidazolium salt-added HPC aqueous liquid crystals (HPC conc., 62.5 wt%; salt conc., 2.5×10^{-4} mol/g-HPCaq.) at $\sim 23^\circ\text{C}$, under application of an electric field E (≈ 4.5 V/1.5 cm). (b) Electric potential change with time for imidazolium salt-added HPC lyotropics, followed after cessation of the electrification for 80 min. The inset represents a schematic model of electric potential distribution for high-resistant electrolyte (viscous solution), and the abbreviation [s-C4Mim][Br] indicates 1-sec-butyl-3-methylimidazolium bromide (Rearranged by using data from [24]).

た固体フィルム・ゲルの作製については、リオトロピック液晶からの溶媒キャストやサーモトロピック液晶からの急冷固化のほか、液晶状態での分子架橋やリオトロピック溶媒としてのモノマーの *in situ* 重合といった方法が検討されている^{3,5)}。溶媒モノマーの *in situ* 重合によって液晶構造

を固定化したフィルムのいくつかについては、明確な層状構造と周期性の存在が走査電子顕微鏡 (FE-SEM) 像などから確認されている。該フィルムは、異種高分子鎖が相互に侵入し合ったネットワーク構造 (IPN; Interpenetrating Polymer Network) を有するため、セルロース誘導体の単独フィルムと比較して力学性能にも優れる²⁵⁾。直近では、左巻きの EC コレステリック構造を *in situ* 重合法でポリアクリル酸 (PAA) 中に固定化した EC/PAA 液晶フィルムが“メカノクロミック特性”を示すとの報告がある²⁶⁾。ガラス転移温度 T_g 以上 ($>120^\circ\text{C}$) での圧縮によって呈色が短波長シフトするだけでなく、コレステリックセンスの反転 (左巻き→右巻き) も起こる。圧縮後、急冷してガラス化することで色彩とセンスが固定され、再び T_g 以上で熱処理することで圧縮前のバルク形状とコレステリック構造を回復することも可能である。

高分子材料の機能化における最近のトレンドとして、種々の無機物とのハイブリッド化が挙げられる。とりわけ、液晶場を足場 (scaffold) としたバイオミネラル (リン酸カルシウムや CaCO_3) の沈着成長は、多機能性新規ハイブリッド材料の創製の観点から興味深い²⁷⁾。筆者らは、PAA ネットワーク中に固定化した左旋性 EC および右旋性 HPC の各コレステリック液晶フィルムを調製し、これらを Ca^{2+} と HPO_4^{2-} を含む無機塩水へ浸漬膨潤させることで各フィルム“内部”に非晶リン酸カルシウム (ACP) あるいはヒドロキシアパタイト (HAp) を生成させ、液晶光学特性を維持し熱機械特性にも優れるハイブリッドフィルムの作製に成功している²⁵⁾。pH 調整による HPO_4^{2-} リッチなイオン環境と、 Ca^{2+} と PAA との錯形成に始まる液晶マトリックス内へのイオンの穏やかな one-way フロー (広義のドナン効果) によって、ミネラル生成を進行させるのがポイントである (Fig. 7(a))。該ミネラルゼーションにおいては、ネマチック層間に無機物が沈着することで層間距離 d が拡大し、コレステリックピッチ P が増大してフィルムの呈色は長波長側へとシフトする。無機沈着により液晶フィルムはハードマテリアルとなり、その動的粘弾性解析 (DMA) データは高温域においても $E' \geq 1\text{ GPa}$ および $\tan \delta \leq 0.1$ の値を示す (Fig. 7(b))。イオン種を Ca^{2+} と HCO_3^- に変えた CaCO_3 ミネラルゼーションでは、別途 Mg^{2+} イオンを加え、浸漬溶液のイオンコンディション (pH や Mg/Ca の mol 比) を制御することで、熱力学的に安定なカルサイト、準安定のアラゴナイト、および非晶 CaCO_3 (ACC) の各々を液晶フィルム内部に生成させることができる²⁸⁾。Fig. 7(c) に示すように、pH=9.0 の条件下における生成 CaCO_3 の形態は、 Mg/Ca 値の増加に伴ってカルサイト ($\text{Mg}/\text{Ca}=0\sim 1$) から ACC ($\text{Mg}/\text{Ca}=2\sim 5$)、そしてアラゴナイト ($\text{Mg}/\text{Ca}=6$) へと変化する。沈着 CaCO_3 の多形の異なりは、液晶フィルムの光学特性よりむしろ耐熱・難燃性において大きな差を生む。

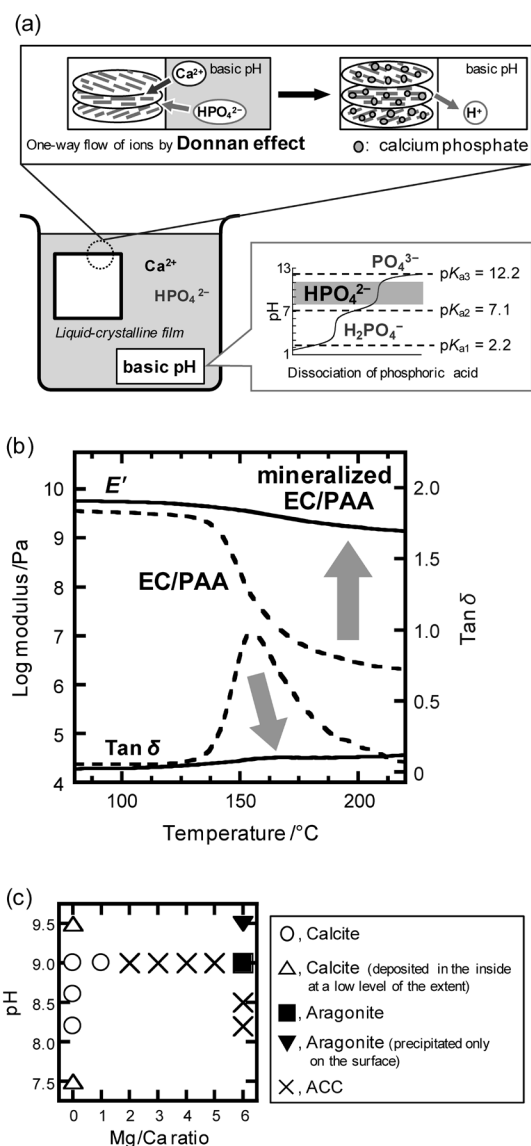


Fig. 7 (a) Schematic showing of the calcium phosphate mineralization; (b) DMA data obtained for film samples of calcium phosphate-deposited EC/PAA (solid line) and nonmineralized composite (dashed line) (rearranged by using data from [25]); (c) CaCO_3 polymorphs observed for mineralized EC/PAA samples, mapped as a function of the initial pH and Mg/Ca ratio of the salt solution for mineralization (quoted from [28]).

アルコキシシランを溶媒成分に用いた濃厚溶液中でゾル-ゲル重縮合反応を行えば、セルロース系多糖が形成する液晶構造をシリカ中に固定化（転写）できる²⁹⁾。高温焼成して多糖成分を除去することで、キラルな多孔構造を有するシリカガラスともなる。筆者らのグループでは、キラル物質（光学異性体）の分離能にも優れるCPC類（3Cl-CPC, 4Cl-CPCなど）について、アルコキシシラン溶液中でのラセン旋回構造をゾル-ゲル反応を介して固定化することにより、呈色シリカモノリス（有機-無機複合固体）を作製している²⁰⁾。波長および偏光性を制御するための光波分離材料の精密設計に寄与するだけでなく、新たなキラル物質分離材料の開発への一助になると期待される。

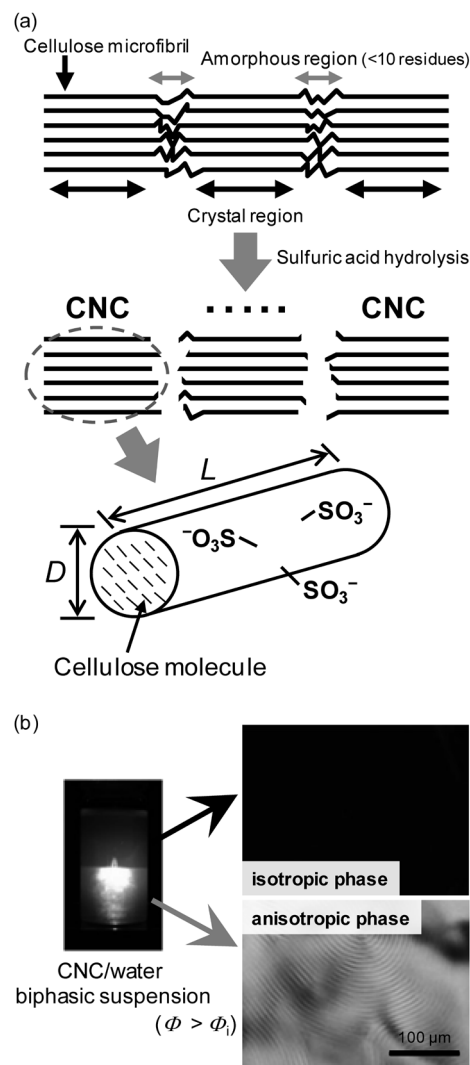


Fig. 8 (a) Schematic illustration of a typical procedure for CNC preparation and (b) visual appearance (left) and POM images (right) observed for a biphasic suspension of cotton-derived CNC in water (CNC conc., ~5 wt%).

3. セルロースナノクリスタルCNCのコロイド分散性液晶

3.1 水懸濁液中での液晶形成挙動

セルロースの天然での存在形態は基本的に繊維状であり、フラットリボン状の分子構造で結晶化して“マイクロフィブリル”をつくり、それが寄り集まってさらに高次の繊維構造を形成している¹⁾。その内部構造モデルとしては、分子鎖が規則正しく配列した結晶領域（伸びきり平行鎖のI型）と配列の乱れた非晶領域が混在し、両領域を分子鎖が貫通した（広義の）総状ミセルモデルが広く受け入れられている。セルロース繊維を酸中で適度に加熱処理すると、非晶領域が優先的に分解されるとともに（マクロ）フィブリルの解繊が生じ、レベルオフ長で切断されたマイクロフィブリルが高アスペクト比の結晶性微粒子となって単離される（Fig. 8(a)）。この棒状微結晶をセルロースナノクリスタル（CNC）、ナノウィスカーなどと称する。

CNCのサイズ（幅 D と長さ L ）は由来生物と調製条件によって異なり，高等植物からの試料では D が5～10nm, L が100～300nmであるのに対して，海藻やホヤ由来の場合には D は15～30nm, L は1～2 μm にも及ぶ³⁰⁾．このような高アスペクト比に加え，CNCナノロッドは高い結晶弾性率を有しており^{30,31)}，ポリマーマトリックスの特に力学物性を向上させる理想的なナノフィラーとして寄与しうる．

濃硫酸（例えば65wt%硫酸）で加水分解を行った場合には，セルロースの水酸基と硫酸との反応によって，CNC表面にアニオン性の硫酸（半）エステル基（ $-\text{OSO}_3^-$ ）が導入される．これにより，CNCロッド間には静電反発が生じ，水中で安定な分散性を示す．該CNC水懸濁液を臨界濃度（ ϕ_c ）以上で静置すると，Fig. 8(b)に示すように光学等方性相（上相）と異方性相（下相）に自発的に液-液二相分離する³²⁾．下相の光学異方性相は，ピッチ P が μm オーダーのコレステリック液晶相でありPOM下で指紋状組織を示す³²⁾．コレステリックラセン構造のセンスは左旋性であり³³⁾，その反転はこれまでは観測されていない．

棒状粒子であるCNCがコロイド分散系で異方性相を発現する濃度 ϕ_c は，ロッドのアスペクト比 L/D に応じて変化し，例えば $L/D \approx 100$ のホヤ由来CNCでは $\phi_c < 1\text{ wt}\%$ と，通常3～5wt%で二相分離するコットン由来CNC（ $L/D = 10 \sim 30$ ）と比べて低い濃度での異方相発現となる．なお，これらの臨界濃度はOnsager式 $\phi_c \approx 3.3D/L$ （体積分率）³⁴⁾による予測値を大きく下回る．酸加水分解条件によって変動するロッド表面電荷の影響が大きい．NaClやKClなどの電解質の添加によりCNC周囲の電荷を変化させて二相分離挙動を調査した結果³⁵⁾では，CNC懸濁液の臨界濃度 ϕ_c は，表面電荷による“有効アスペクト比の変化”と“ロッド間反発で生まれる捩れ因子”を考慮したOdijkらの理論³⁶⁾と概してよく一致すると報告されている．また，懸濁液中への電解質の添加量増加とともに，形成されるコレステリック液晶のピッチ P は減少する³⁵⁾．CNC表面の電荷が遮蔽されてCNCロッド自身の捩れ形体が顕在化し，ネマチック層間の捩れ（ ϕ ）が増加するためと考察されている．しかしながら，キラルな液晶相を形成する要因が，(1) CNCロッドの立体的な捩れ構造であるのか，それとも(2) CNCの表面アニオン荷電に起因する捻れ因子にあるのか，いずれが主かについては未だ解明されていない．

3.2 機能性CNCフィルム・コンポジット材料

分子性液晶の場合と同様に，溶媒蒸発あるいは溶媒（有機モノマーやアルコキシシラン）の重合によって，CNCのキラルな積層ラセン構造を凍結した固体フィルムが得られる^{5,37)}．CNCの濃度や電荷密度，および電解質の添加などの条件選択によってピッチ P を制御することで，可視光を選択反射する呈色フィルム（カラーペーパー）も製膜できる³³⁾．

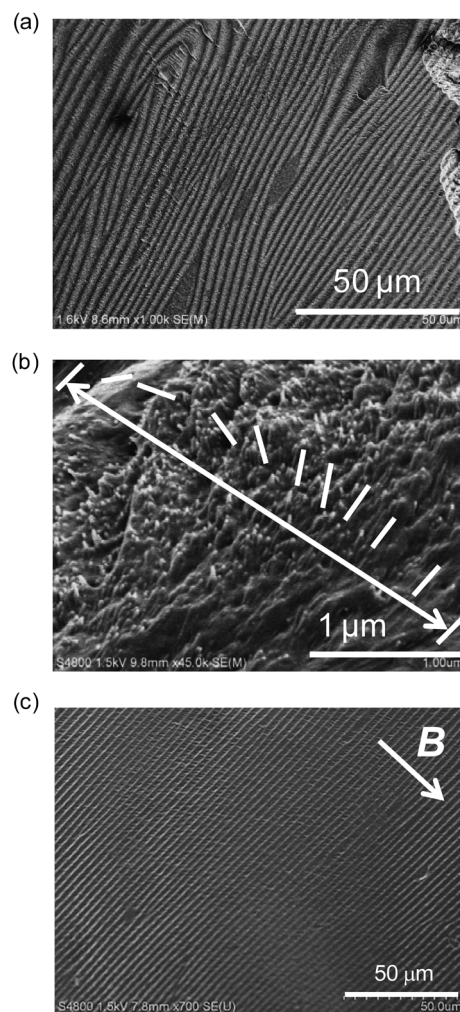


Fig. 9 Fracture surface FE-SEM images of PHEMA-CNC_{aniso} composites prepared by polymerization of HEMA from the anisotropic phase of a CNC/water/HEMA suspension (~5 wt% CNC; water/HEMA=0.46:1 by weight). The preparation was made under no magnetic field (a, b), or with application of a static magnetic field B of 8 T (c) (Reproduced from [38] and [39]).

CNC懸濁液の分散媒である水の大半を2-ヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA）などの水混和性モノマーに置換しても，等方相-液晶相の二相平衡を実現できる．筆者らは，光開始剤を含むCNC/水/HEMA懸濁液から分取した異方性相をUV照射下で重合硬化させることで，CNCの液晶構造がpoly-HEMA（PHEMA）マトリックス中に固定化された複合体（PHEMA-CNC_{aniso}）を作製している³⁸⁾．凍結断面のSEM像（Fig. 9(a)）からCNC液晶の指紋状組織の固定化を確認しており，Fig. 9(b)の拡大像は左巻きのコレステリック構造を支持するデータとなっている．PHEMA-CNC_{aniso}複合体のDMA測定と引っ張り試験から，CNCとの複合化によるポリマーマトリックスの力学性能の向上が認められている．その程度（特に弾性率と強度）は，懸濁液の等方相を分取して重合硬化させた複合体よりも顕著であり，CNC液晶ドメインのメゾフィラー効果でコンポジットの性能がより高まることを示している．

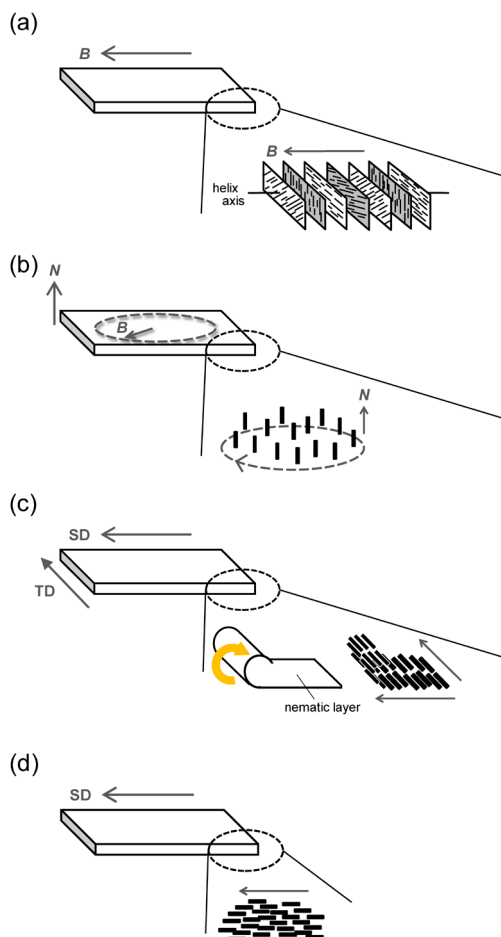


Fig. 10 Different orientation patterns of CNC rods observed for: (a, b) PHEMA-CNC_{aniso} composites prepared with application of a static or rotational magnetic field B , and (c, d) shear-deformed CNC films cast from aqueous suspension in an acidic (c, pH=2) or neutralized (d, pH=6.7) condition (Reproduced from [41]).

上記の発展として、外場印加によってCNC集合体の配向をコントロールすれば、メゾフィラーとしての“異方性強化機能”を鮮明化できる。例えば、CNC懸濁液から分取した異方性相（コレステリック“ポリドメイン”）を8Tの静磁場を印加して重合硬化させると、指紋状組織のレーダーションラインが磁場 B に対して垂直方向に揃ったPOM像とそれに対応したSEM像（Fig. 9(c)）が観察される³⁹⁾。Fig. 10(a)に示すように、磁場 B に対してCNCの長軸（磁化困難軸）が垂直に⁴⁰⁾、すなわち液晶のラセン軸が平行に配列した“モノドメイン”のコレステリック相が固定化されるためである。これに対して、回転磁場を印加した場合は、CNC長軸が磁場面に対して垂直に立つ“一軸配向ネマチック”の状態が固定化される（Fig. 10(b)）。これらの磁場配向複合体は、CNCの配列状態を反映した明確な力学異方性を示す³⁹⁾。Fig. 11(a)には、静磁場を用いて作製したPHEMA-CNC_{aniso}から切り出した短冊フィルム（記号 $S_{||}$ と $S_{\perp}$ を添える）について、引っ張りモードでのDMA測定結果を示す。比較のため、磁場印加せずに作製したPHEMA-CNC_{aniso}とPHEMA単独体についてのデータも併せて示し

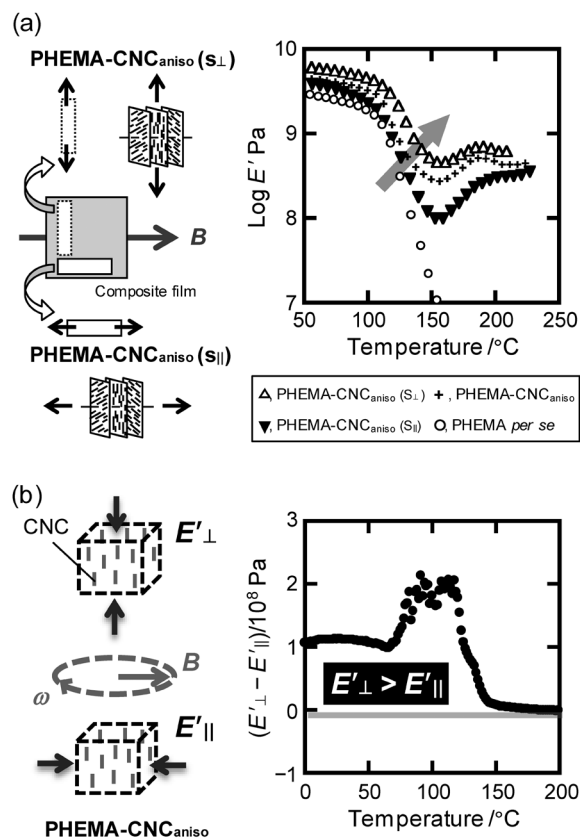


Fig. 11 DMA data demonstrating the mechanical anisotropy for two sorts of PHEMA-CNC_{aniso} composites that were synthesized with different magnetic fields, static field (a) and rotational field (b). For comparison, data for PHEMA and PHEMA-CNC_{aniso} prepared under no magnetic field are also shown in part (a) (Rearranged by using data from [39]).

である。図から明らかなように、磁場 B に対して垂直方向に切り出した試料（ $S_{\perp}$ ）で最も高い E' 値が得られる。なお、複合体に観察される高温域での E' 上昇は、CNCの酸触媒能によってPHEMA鎖間に架橋が発達する副次的な効果による³⁸⁾。回転磁場下で配向ネマチックとしたPHEMA-CNC_{aniso}試料では、Fig. 11(b)に例示したように、配向の主軸方向に圧縮応力を加えた場合に高い弾性率を示す。高配向（配向関数 $f=0.7$ ）のCNCロッドによってPHEMA鎖の架橋が効率的に進行するため、 T_g 領域（80～130°C）における力学異方性（ $E'_{\perp} > E'_{||}$ ）はより顕著になる。なお、懸濁液等方相への磁場印加実験ではCNCの高配向は見られず、本系における磁場配向挙動は、メゾ構造レベルのAssembly効果（集团的同調性）が大きく寄与する現象と捉えられる。このAssembly効果はCNCドメインの配向緩和の遅延にも寄与し、試料を磁場下からUV硬化に移す適度なインターバル（minオーダー）を入れたとしても、磁場配向状態を十分固定化することが可能である。

一方、二相分離前のCNC/水懸濁液（CNC濃度 ≈ 3 wt%）を入れた円筒容器を中心線（回転軸）が水平になるように保ち、液中の水分が蒸発していく環境で容器を回転させて懸濁液に剪断変形（回転方向が剪断方向SD）を与えると、

容器の内壁面に半透明の光学異方性フィルムを作製できる⁴¹⁾。該CNCフィルムの配向パターンは、用いる懸濁液のpHによって異なる。表面のOSO₃基により酸性pHとなるCNC懸濁液では、キャストに伴う濃縮過程において比較的早期にコレステリック液晶が形成され、構成ネマチック層がFig. 10(c)に示すようなロール変形(log-rolling)を受けることで、CNCロッドの長軸が剪断方向と垂直に配向するTDパターンを示す。他方、NaOHを加えて中性にした懸濁液では、Na⁺の添加効果により異方性相の発現濃度が上昇する³⁵⁾。このため、コレステリック層状構造が発達するまでにCNCロッドの長軸は剪断方向に沿って高配向し、キャストフィルムにはSD配向パターンが優先的に固定される(Fig. 10(d))。

CNC液晶と無機物との複合化に関しては、MacLachlanとHamadらが、アルコキシシランを加えたCNC懸濁液から“液晶template法”によってコレステリック配列の空孔を有するメソポーラスシリカを創製し、フォトニクス材料、吸着・分離材料などへの応用を提案している^{42,43)}。CNC液晶構造をscaffoldとしたCaCO₃ミネラルゼーションでは、CNCの硫酸エステル基も結晶生成の起点となり、カルサイト・アラゴナイトに加えて、天然鉱物として希少なバテライトも混在して生成する⁴⁴⁾。類縁他系のミネラルゼーションとして、キチンナノクリスタル/PAA液晶フィルムを非晶CaCO₃コロイド水溶液に浸漬し、フィルム中でカルサイト結晶を成長させることで甲殻類の外骨格に類似したハイブリッド材料を作製した先例がある⁴⁵⁾。

4. おわりに

以上、セルロース系多糖誘導体の分子性液晶とセルロースナノクリスタルCNCのコロイド分散性液晶を対象に、各液晶形成挙動の詳細と構造固定化法を含めた機能材料への展開について現況を解説した。

分子構造や溶媒種、濃度、第3成分添加といった初期設定だけでなく、電場、磁場、圧力、剪断などの外場印加によってもキラルな液晶構造(コレステリックピッチとセンス)を制御できることは、静的な光学機能材料にとどまらず高機能なスマートマテリアルの開発に繋がる可能性を示唆している。CNC液晶については、外場刺激によってメゾフィラーとしての液晶ドメインの配列制御が可能であり、ナノクリスタル表面の修飾法の進展と相まって、高性能複合材料の設計における展開の幅がさらに広がると期待できる。しかしながら一方で、分子性液晶におけるセンス反転のメカニズムと、それを引き起こす分子構造(側鎖種やDS)と溶媒種の様態については、未だ不明な点が多い。CNC液晶に関しても、キラルな液晶形成を誘起する主たる要因の解明に向けた基礎データの蓄積が必要である。

最後に付言すべきは、セルロース系液晶の実用面での挑戦的課題である“液晶紡糸による一次元高配向繊維の開

発”である。本稿で解説した「修飾側鎖種と(混合)溶媒の選択によるセンス反転直前のネマチックポイント」ならびに「磁場印加によるネマチック状態への配列転換」の利用は、実現への糸口になるかもしれない。

参考文献

- 1) 「セルロースの事典」(セルロース学会編), (2000), 朝倉書店, 東京.
- 2) 西尾嘉之, 寺本好邦, 「生物資源から考える21世紀の農学第4巻 森林の再発見」(太田誠一編), 第10章 (2007), 京都大学学術出版会, 京都.
- 3) Y. Nishio, Adv. Polym. Sci., **205**, 97 (2006).
- 4) 西尾嘉之, 千葉竜太郎, 液晶, **7**, 218 (2003).
- 5) Y. Nishio, J. Sato and K. Sugimura, Adv. Polym. Sci., **271**, 241 (2016).
- 6) J.-X. Guo and D. G. Gray, *Cellulosic Polymers, Blends and Composites* (Carl Hanser, Munich, 1994), Ch. 2.
- 7) P. Zugenmaier, *Cellulosic Polymers, Blends and Composites* (Carl Hanser, Munich, 1994), Ch. 4.
- 8) R. S. Werbowyj and D. G. Gray, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **34**, 97 (1976).
- 9) Y. Nishio, R. Chiba, Y. Miyashita, K. Oshima, T. Miyajima, N. Kimura and H. Suzuki, Polym. J., **34**, 149 (2002).
- 10) R. Chiba, M. Ito and Y. Nishio, Polym. J., **42**, 232 (2010).
- 11) T. Yamagishi, Y. Nakamoto and P. Sixou, Cellulose, **13**, 205 (2006).
- 12) H. Hou, A. Reuning, J. H. Wendorff and A. Greiner, Macromol. Chem. Phys., **201**, 2050 (2000).
- 13) 石井宏和, 杉村和紀, 西尾嘉之, 第66回高分子学会年次大会予稿集, 1Pa053 (2017).
- 14) 中嶋格, 杉村和紀, 西尾嘉之, 第67回高分子学会年次大会予稿集, 3Pc039 (2018).
- 15) J.-X. Guo and D. G. Gray, J. Polym. Sci., B, Polym. Phys., **32**, 2529 (1994).
- 16) T. Hirata, H. Ishii, S. Fujita, K. Sugimura and Y. Nishio, Proc. 4th Int. Cellulose Conf. (ICC2017), 2017, p. 208.
- 17) P. Zugenmaier, *Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility* (Marcel Dekker, New York, 1998), Ch. 2.
- 18) J. Sato, N. Morioka, Y. Teramoto and Y. Nishio, Polym. J., **46**, 559 (2014).
- 19) 佐藤潤一, 森岡信博, 寺本好邦, 西尾嘉之, 第62回高分子学会年次大会予稿集, 856 (2013).
- 20) J. Sato, Y. Teramoto and Y. Nishio, Book of Abstr. 3rd EPNOE Int. Polysaccharide Conf., 2013, p. 120.
- 21) 松原智之, 宮下美晴, 西尾嘉之, 高分子論文集, **67**, 135 (2010).
- 22) Y. Kuse, D. Asahina and Y. Nishio, Biomacromolecules, **10**, 166 (2009).
- 23) I. Uematsu and Y. Uematsu, Adv. Polym. Sci., **59**, 37 (1984).
- 24) M. Ito, Y. Teramoto and Y. Nishio, Biomacromolecules, **13**, 565 (2012).
- 25) T. Ogiwara, A. Katsumura, K. Sugimura, Y. Teramoto and Y. Nishio, Biomacromolecules, **16**, 3959 (2015).
- 26) K. Miyagi and Y. Teramoto, J. Mater. Chem. C, **6**, 1370 (2018).
- 27) A. Arakaki, K. Shimizu, M. Oda, T. Sakamoto, T. Nishimura and T. Kato, Org. Biomol. Chem., **13**, 974 (2015).
- 28) A. Katsumura, K. Sugimura and Y. Nishio, Polymer, **139**, 26 (2018).
- 29) E. Dujardin, M. Blaseby and S. Mann, J. Mater. Chem., **13**, 696 (2003).
- 30) Y. Habibi, L. A. Lucia and O. J. Rojas, Chem. Rev., **110**, 3479 (2010).
- 31) S. J. Eichhorn, Soft Matter, **7**, 303 (2011).
- 32) J.-F. Revol, H. Bradford, J. Giasson, R. H. Marchessault and D. G. Gray, Int. J. Biol. Macromol., **14**, 170 (1992).
- 33) J.-F. Revol, L. Godbout and D. G. Gray, J. Pulp Paper Sci., **24**, 146

- (1998).
- 34) L. Onsager, Ann. N. Y. Acad. Sci., **51**, 627 (1949).
- 35) X. M. Dong, T. Kimura, J.-F. Revol and D. G. Gray, Langmuir, **12**, 2076 (1996).
- 36) T. Odijk, Macromolecules, **19**, 2313 (1986).
- 37) D. G. Gray, Nanomaterials, **6**, 213 (2016).
- 38) M. Tatsumi, Y. Teramoto and Y. Nishio, Biomacromolecules, **13**, 1584 (2012).
- 39) M. Tatsumi, F. Kimura, T. Kimura, Y. Teramoto and Y. Nishio, Biomacromolecules, **15**, 4579 (2014).
- 40) F. Kimura and T. Kimura, Sci. Technol. Adv. Mater., **9**, 024212 (2008).
- 41) M. Tatsumi, Y. Teramoto and Y. Nishio, Cellulose, **22**, 2983 (2015).
- 42) M. Giese, L. K. Blusch, M. K. Khan and M. J. MacLachlan, Angew. Chem. Int. Ed., **54**, 2888 (2015).
- 43) W. Y. Hamad, Adv. Polym. Sci., **271**, 287 (2016).
- 44) 中尾祐貴子, 杉村和紀, 西尾嘉之, セルロース学会第25回年次大会講演要旨集, 159 (2018).
- 45) S. Matsumura, S. Kajiya, T. Nishimura and T. Kato, Small, **11**, 5127 (2015).

受理：2018.7.24



Kazuki SUGIMURA

京都大学大学院農学研究科森林科学専攻・助教
京都市左京区北白川追分町（〒606-8502）

E-mail: kazusugi@kais.kyoto-u.ac.jp

専門は、異種素材との複合化ならびに分子配向制御による天然多糖類の高機能化。



Yoshiyuki NISHIO

京都大学大学院農学研究科森林科学専攻・名誉教授

京都市左京区北白川追分町（〒606-8502）

E-mail: ynishio@kais.kyoto-u.ac.jp

現在の専門は、セルロース系多糖類を中心とした構造と物性および高機能材料の創製。