

強磁場によるセルロースナノクリスタルの三次元配向

3-Dimensional Alignment of Cellulose Nanocrystals under Strong Magnetic fields

京大・農 木村恒久, 木村史子, 久住亮介
東北大・金研 高橋弘紀, 渡邊和雄

T. Kimura¹, F. Kimura¹, R. Kusumi¹,
K. Takahashi², and K. Watanabe²

¹ Graduate School of Agriculture, Kyoto University

² Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

天然セルロースは、結晶とアモルファスからなっている。また、再生セルロースについても、高分子のため、微結晶とアモルファスが混在している。天然セルロース及び再生セルロースは、今のところ、大きな結晶を得ようとする試みは、成功していない。

セルロースなどの弱磁性体は、永久磁石などの弱い磁場での応答を観察することは困難である。しかし、近年超伝導磁石のような強い磁場が研究室レベルで使用可能になり、弱磁性物質の磁場効果について研究が進んでいる。その様な強力な磁場を用いると、磁化率の異方性の大きさにもよるが、ナノオーダーの微結晶も磁場配向が可能である。更に、20T級の強磁場を用いれば、より小さな微結晶を配向させることが出来る。

セルロース繊維を力学的に或いは化学的に分解して、セルロースの微結晶を得ることが出来る。セルロースには磁化率の異方性があることが知られており、セルロースの磁化率の測定^{1,2}やセルロース繊維、微結晶、ウィスカーの磁場配向については、既に報告がなされている³⁻⁸。しかし、これらの配向は全て、一軸配向であった。

3次元配向

2軸性結晶（三斜晶系, 単斜晶系, 斜方晶系）の磁化率テンソルは3つの異なる主値 $\chi_1 > \chi_2 > \chi_3$ とそれらに対応する主軸を持つ（主軸は全て直行している）。静磁場下では、磁化容易軸（ χ_1 ）が静磁場方向に一軸配向する⁹。回転磁場下では、磁化困難軸（ χ_3 ）が磁場回転軸に平行な方向に一軸配向する¹⁰。動的楕円磁場下では χ_1 及び χ_3 軸が（結果として χ_2 軸も）空間的に固定され、3次元配向が達成される^{11,12}。Fig. 1には3次元配向の様子を模式的に示した。即ち、媒体に懸濁した微結晶に変調回転磁場を印加すると微結晶は3次元配向し、その状態で媒体を固化すれば、3次元配向複合体（擬単結晶）が作製できる。



Fig. 1 変調回転磁場による2軸性結晶の3次元配向（擬単結晶化）

ところで、我々は、セルロース微結晶の懸濁液に動的楕円磁場を印加し、微結晶を3次的に配向させ、セルロース微結晶の結晶軸が同じ方向を向いた試料（擬単結晶）を試みている。今回、我々は、18Tの強磁場を用いて3次元配向を試みたので、報告する。

2. 実験

試料 コットンセルロース(Whatman CF11 セルロース粒子) 及びホヤセルロースを4N塩酸または65%硫酸で処理した後、純水を用いて遠心分離と透析により酸を取り除き、セルロースナノクリスタル懸濁液を得た。ポリエチレングリコールでその懸濁液を濃縮し、水溶性であるウレタンアクリレート系UV硬化樹脂ビームセットAQ-17に懸濁させた。その懸濁液を、無冷媒超伝導磁石に備え付けた回転装置にセットして、18Tの磁場を印加し、不均一回転（周波数変調）で回転させた。約20分後磁石内で試料を変調回転させたままで、UV照射し、配向を固定した。

磁場と試料回転 試料回転装置は18Tの鉛直磁場を発生させた超伝導磁石の磁場中心に設置した。回転軸は水平方向であった。変速回転では、回転数 ω を変調して試料を回した。即ち、90°毎に回転数を40と200rpmに変化させてサンプルを回転し試料を作製した。

3. 結果及び考察

Fig. 2 に変調回転磁場を用いて試料回転させて得られた試料の偏光顕微鏡写真を示した。このように、偏光写真の色がオレンジから青になることより、塩



Fig. 2 ホヤ微結晶（塩酸処理）の変調回転磁場を印加したサンプルの偏光顕微鏡写真。印の方向が変調回転磁場の回転軸。

酸処理したホヤセルロースが磁場配向していることが分かる。Fig. 2 の矢印が変調回転磁場の回転軸を示していることから、セルロース微結晶の磁化困難軸が配向したと思われる。そこで、X線回折実験を行った。2 θ 約 20 度付近にリングを観測したが、残念ながら結晶による回折スポットは観測されなかった。これは、微結晶の濃度が高くなかったためか或いは配向が不十分でスポット強度が上がらなかったためと思われる。

4. 謝辞

UV 硬化樹脂ビームセット AQ-17 を提供頂きました荒川工業㈱に謝意を表します。

参考文献

- [1] P. Nilakantan, *Proc. Indian Acad. Sci.* **A7**, 38 (1938).
- [2] E. Cotton-Feytis, E. Faure-Fremiet, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **214**, 996 (1942).
- [3] J. Sugiyama, H. Chanzy, and G. Maret, *Macromolecules* **25**, 4232 (1992).
- [4] J-F. Revol, L. Godbout, X-M. Dong, D. G. Gray, H. Chanzy, and G. Maret, *Liq. Cryst.* **16**, 127 (1994).
- [5] E. D. Cranston and D. G. Gray, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **7**, 319 (2006).
- [6] F. Kimura, T. Kimura, M. Tamura, A. Hirai, M. Ikuno, and F. Horii, *Langmuir* **21** 2034 (2005).
- [7] I. Kvien and K. Oksman, *J. Appl. Phys. A* **87**, 641 (2007).
- [8] F. Kimura and T. Kimura, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **9**, 024212 (2008).
- [9] T. Kimura, *Polymer J.* **35**, 823 (2003).
- [10] T. Kimura, M. Yamato, W. Koshimizu, M. Koike, and T. Kawai, *Langmuir* **16**, 858 (2000).
- [11] T. Kimura and M. Yoshino, *Langmuir* **21**, 4805 (2005).
- [12] T. Kimura, F. Kimura, and M. Yoshino, *Langmuir* **22**, 3464 (2006).