

三酢酸セルロース結晶多形の構造解析とその工業的応用に関する研究

甲野 裕之 [苫小牧工業高等専門学校物質工学科／准教授]

沼田 ゆかり [旭川工業高等専門学校物質化学工学科／助教]

背景・目的

三酢酸セルロース(TAC)は不燃性、電気絶縁性、高透過率、光学等方性、生分解性に優れた古典的高分子材料であるが、近年では液晶用偏光膜の支持・保護フィルム材として再び注目されている。TACは調製方法の違いによって、固体状態で幾つかの多形を形成するが、各多形は異なる物理的・化学的性質を示す。さらなる高度機能付加には分子構造の人為的制御が要求され、構造と物性の相関解明が必要と考えられている。本研究では固体高分解能NMR法を用いてTACに存在する二つの結晶多形(TAC I, TAC II)の構造を詳細に解明し、構造一機能相関の情報を得ることを目的とした。

内容・方法

真ボヤ、及びシオグサから抽出したセルロース、酢酸菌が生合成して得られる¹³C標識セルロースを原料とし、固液不均一酢化法、溶解酢化法で置換度2.9以上のTAC I、TAC IIをそれぞれ調製した。高温グリセロール処理(170°C)により高度に結晶化させ、NMR試料とした。固体高分解能NMRによる解析は次の(1)–(4)のステップにより実施した。

- (1) ¹³C DQ-SQ INADEQUATEによる¹³C CPMAS NMRスペクトルの解析
- (2) ¹³C RFDR、¹³C DARRによる¹³C–¹³C核間距離決定
- (3) ¹H–¹³C PMLG、FSLG HETCORによる¹H–¹³C核間距離の推定
- (4) 超高速MASと¹H–¹H windowless DUMBOによる¹H–¹H相関の解析

以上の測定結果から各結晶のモノマー骨格構造、アセチル基側鎖のコンフォメーション、隣接分子鎖間のスタッキング状態について解析を行った。得られた構造情報から物性を決定する構造因子を同定した。

結果・成果

(1) 主鎖骨格の構造比較

¹³C標識セルロースのDQ-SQ INADEQUATE法で得られる¹³C–¹³C相関マップにおいて、TAC Iは1種類のグルコピラノシリモノマー、TAC IIでは2種類のモノマー(G_A, G_B)の存在が確認された。また、¹H–¹³C双極子デカッピリング¹³C MAS定量測定の結果からG_A, G_Bのモノマー存在比は等価であった。TAC Iのグルコピラノシリ骨格共鳴線を基準にした場合、TAC IIのC1, C6共鳴

線がそれぞれ2ppm高磁場、3–4ppm低磁場シフトしていることが確認された。よってTAC IIの構造中でポリマー主鎖から外部に突出し、分子回転が最も容易な6位炭素側鎖が折り畳まれ、その歪んだ内部エネルギーがモノマー間のグリコシド結合の振れによって発散することで安定化していると考察した。また、C1-O-C4炭素間距離測定によってG_Aのβグリコシド結合角が若干α結合側へ振れていることが確認されたことからも、本考察を支持できる。

次に¹³C–¹³C DARR及びRFDR法によりTAC IIに存在するG_A, G_Bのモノマーシークエンスを決定した。本手法は特定の¹³C核近傍に存在する別の¹³C核との磁気双極子を復活(¹³C–¹³C Recoupling)させ、¹³C–¹³C核間距離を決定する手法である。セルロースの構造決定において、本手法は最大4nmまでの核間距離を観測可能であることが報告されているが*、G_A, G_B構成炭素間には相関が現れなかった。さらに高速MASとDUMBO法を組み合わせて得られるスペクトルにおいてもG_A, G_B間¹H–¹H相関は確認されないことから、G_A, G_Bは–G_A–G_B–繰返しの同一分子鎖を形成しておらず、独立した主鎖(–G_A–G_A–, –G_B–G_B–)を構成することが証明された。

(2) モノマー側鎖の構造的相違

アセチル置換基の化学シフト、¹H–¹³C, ¹H–¹H核間相関よりTAC I, TAC IIの側鎖の構造決定を行った。TAC IとTAC IIの側鎖における顕著な違いはG_A上のC6に置換したカルボニル炭素、メチル炭素の化学シフトがTAC I構成モノマー、G_Bに比較して0.9–1.2ppm高磁場シフトしている点であった。TAC Iのアセチル基近傍のコンフォメーション(C5–C6–O–CO–Me)は構造的に最安定なgaushe-gaushe(gg)構造であり、G_Bのアセチル基はTAC Iと同一の化学シフトである点からgg構造と推測された。G_Aについては顕著な高磁場シフトから準安定なtrans-gauche(tg)もしくはgt構造であると予測される。TAC多形の構造履歴現象ではTAC IからTAC IIへの変化は不可逆であり、TAC IIが最安定型である。これらのデータから、TAC IIの異なる構造を持つ2種類の主鎖のうち、G_Aを含む主鎖は側鎖をggからtgもしくはgtへ変化し、一方のG_Bを含む主鎖と密なパッキングをすることによって分子全体として最安定な構造をとっていると結論した。

以上の測定結果から、固体高分解能NMR法により従来のX線構造解析では得ることが不可能な新規構造情報が得られた。またNMR法によってモデル構造を構築した結果、TAC IとTAC IIの光学分割活性能の相違は側鎖のパッキングの違いによる隣接分子鎖間に生じる認識空間の有無であることが成果として得られた。

*Hiroyuki Kono, Yukari Numata, *Cellulose*, 13, 317–326 (2006)。

今後の展望

多次元固体NMR手法をTACに適用することで原子レベルの構造を詳細に決定することができた。得られた新規情報に分子構造制御を組み合わせることで、TACへの高機能付加、新規機能性の発現が期待できる。また本研究で用いた解析法はTACに限らず、他のセルロース性材料、結晶、アモルファスが複雑に混在した汎用高分子の局所構造解析にも適用可能であり、構造的側面からの機能性付加という高分子化学への寄与も予想される。