

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－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 ^{13}C 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℃) 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) ^{13}C DQ-SQ INADEQUATE による ^{13}C CPMAS NMR スペクトルの解析
- (2) ^{13}C RFDR, ^{13}C DARR による ^{13}C － ^{13}C 核間距離決定
- (3) ^1H － ^{13}C PMLG, FSLG HETCOR による ^1H － ^{13}C 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

^{13}C 標識セルロースの DQ-SQ INADEQUATE 法で得られる ^{13}C － ^{13}C 相関マップにおいて、TAC I は 1 種類のグルコピラノシルモノマー、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 － ^{13}C 双極子デカップリング ^{13}C 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 のグルコピラノシル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、本考察を支持できる。

次に ^{13}C － ^{13}C DARR 及び RFDR 法により TAC II に存在する G_A , G_B のモノマーシーケンスを決定した。本手法は特定の ^{13}C 核近傍に存在する別の ^{13}C 核との磁気双極子を復活 (^{13}C － ^{13}C Recoupling) させ、 ^{13}C － ^{13}C 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 － ^{13}C , ^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 *gauche-gauche* (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。