セルロース及び複合材料の磁場配向とその応用

Applications of Magnetic Alignment of Cellulosic Materials and Composites

木 村 恒 久

はじめに

磁場と鉄という組合せならば馴染みが良いが、磁場とセルロースという組合せには、違和感を覚える読者も多いかもしれない。しかしながら、セルロースも弱いながら印加磁場に対して応答する。ただその応答の大きさが鉄に比べると何桁も小さいため、通常、紙が磁場に応答して浮かび上がるといった現象は観察できない。セルロース等の反磁性体と呼ばれる物質はすでにファラデーの時代から知られており、その後の研究については成書¹⁾、データ集²⁾、総説³⁾などをご覧いただきたい。また、1990年代には冷凍機冷却型の超伝導磁石が普及したのに伴い、強磁場下での反磁性物質の新現象の発見や、それを積極的に材料プロセッシングに利用しようとする機運も高まっており⁴⁻⁸⁾、産業への応用も行われるようになってきた^{9,10)}。

これまでの磁場利用においては、主に強い静磁場に関心が払われていた。もちろん、多くの磁気現象が磁場強度の自乗に比例して発現することを考えれば、磁場は強いほど好ましいが、我々は、それに加え、時間的、空間的に変調された磁場を用いることにより更に興味深い現象が起こることを見出ししてきた。我々は数 Hz の回転楕円磁場印加により、静磁場では達成できない結晶の2軸配向が可能であることを見出した¹¹⁾。また、マイクロメーターオーダーで空間変調された磁場により、微粒子パターンニングができることを見出した¹²⁾。

本稿では、まず磁気プロセッシングに関して基礎的な事ながらを紹介したのち、セルロース、カーボンファイバー、微結晶等に対する応用例を紹介する。

時間変調磁場

物質の磁気異方性は、磁化率テンソル χ により記述される。磁化率テンソル χ を持つ微粒子を静磁場 $\mathbf{B}$ 中におくと磁気エネルギー

$$E = -(V/2\mu_0) \sum_{i,j} \chi_{ij} B_i B_j \quad (1)$$

を得る。 V および μ_0 は、微粒子の体積および真空の透磁率である。静磁場下では、 χ の主値 ($\chi_3 < \chi_2 < \chi_1 < 0$) のうち一番大きい主値 χ_1 に対応する軸(磁化容易軸)が磁場方向に配向した時エネルギーが最小になる。他方、動的磁場

$$\mathbf{B} = (B_x \cos \omega t, B_y \sin \omega t, 0) \quad (2)$$

を用いるともっと色々な配向が可能となる。ここで ω は磁場の回転周波数である。特に $B_x = B_y$ は回転磁場と呼ばれ、この場合一番小さい主値 χ_3 に対応する軸(磁化困難軸)が磁場回転面に垂直(z 軸方向)に配向した時エネルギーが最小になる。 $B_x > B_y$ かつ ω が十分大きい場合には χ_1 軸が x 軸方向に、 χ_3 軸が z 方向に配向した場合、エネルギー的に最も安定となる。すなわち、磁化軸が3次元的に固定される。2軸性結晶(三斜晶、単斜晶、斜方晶)では χ の主値がすべて異なるので、磁化軸の3次元固定が可能である。

繊維の場合には一軸性であるので、 $\chi_3 < \chi_2 = \chi_1$ または $\chi_3 = \chi_2 < \chi_1$ であり、磁気エネルギーは

$$E(\theta) = -\chi_a V B^2 \cos^2 \theta / (2\mu_0) \quad (3)$$

で表される。ここで χ_a は異方性磁化率 ($\chi_a = \chi_{//} - \chi_{\perp}$; $\chi_{//}$ および $\chi_{\perp}$ は繊維軸方向の磁化率およびそれに垂直方向の磁化率)、 θ は印加磁場と繊維軸のなす角度である。繊維軸が容易軸の場合、例えばカーボンファイバーやカーボンナノチューブは、静磁場下で繊維軸が磁場方向に配向した場合がエネルギー最小となり、繊維軸が困難軸の場合、例えばナイロン繊維、ポリエチレン繊維、セルロース繊維は、回転磁場下で繊維軸が磁場回転面に垂直に配向した場合がエネルギー最小となる。

空間変調磁場

空間的に強弱や方向の分布のある磁場を用いると、磁気パターンニングや¹²⁾、傾斜配向¹³⁾が可能である。磁場の空間変調は、均一磁場中に、強磁性体を持ち込むことにより達成される。強磁性体は磁束を吸い寄せるので、強磁性体の周りには大きな磁束密度分布が生じる。物質に働く磁気力

TSUNEHISA KIMURA

京都大学大学院農学研究科森林科学専攻
教授 工学博士

〒606-8502 京都市左京区北白川追分町

Tel: 075-753-6246 Fax: 075-753-6230

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

〈専門〉高分子物理化学、磁気科学、バイオマテリアルズ

F は磁束密度勾配に比例するので ($F = -\partial E / \partial x \propto B \partial B / \partial x$) 微粒子は磁気力を受け、反磁性体ならば磁場の弱いところにトラッピングされる。この原理は、磁気分離の分野では古くから利用されている；強磁場中に磁性細線を導入し大きな磁気勾配を作り出し、磁性微粒子を効率的に集めようとするものである。また、方向に分布を持つ磁場は、電磁石¹³⁾や永久磁石¹⁴⁾によっても作り出すことができる。

磁気エネルギーと他の競合エネルギー

微粒子がもつ磁気エネルギーは熱エネルギーに比べてあまり大きくないので、エネルギー最小の周りでの熱的な揺らぎが無視できない。熱揺らぎは、例えば繊維の場合、Boltzmann 分布 $f(\theta) \propto \exp(-E(\theta)/kT)$ に支配される。磁気エネルギーは粒子体積と粒子の異方性磁化率に依存するので、熱揺らぎはこれらのファクターに大きく左右される。 χ_a の値はグラフェン構造をもつカーボンファイバー等では大きい、ポリエチレンやセルロースでは小さい。体積に関しては、おおよそマイクロメートルサイズであれば、10 T 程度の磁場下で熱エネルギーに打ち勝つだけの磁気エネルギーを獲得し、有意に配向することが知られている。

配向には電場が用いられることも多い。粒子の電気泳動や電場配向はよく知られている。電場に対して磁場はどの程度パワーがあるであろうか。物質の磁気エネルギーが $E_{\text{mag}} = -(V/2\mu_0)\chi B^2$ で表されるのに対応して、物質が電場 E 中に置かれた場合に得る電場エネルギーは $E_{\text{elec}} = -\epsilon\epsilon_0 VE^2/2$ で表される。 ϵ_0 および ϵ は、真空の誘電率および物質の比誘電率である。磁場エネルギーが電場エネルギーと等しくなるための条件を調べるため、両者を等しいとすると、

$$c^2(|\chi|/\epsilon)(B/E)^2 = 1 \quad (4)$$

を得る。 c は光速である。代表的値として $\chi = -10^{-5}$ 、 $\epsilon = 10$ とおくと、 $B = 3.3 \times 10^{-6} E$ を得る。単位は B が [T]、 E が [V/m] である。物質の耐電圧を 10^7 V/m とすると、それに対応する磁場強度は 33 T となる。この程度の磁場強度は強磁場施設で発生できるので、磁場は電場に十分対抗できるパワーがあるといえる。さらに、磁場は電場と異なり物質への浸透性が高いので、バルク試料に対しても適している。高電場はバルク試料に対しては印加が困難である。

セルロースの磁気プロセッシング

セルロースは木材 ($\sim$ m)、パルプ ($\text{mm} \sim \mu\text{m}$)、ナノ繊維 ($\mu\text{m} \sim \text{nm}$)、セルロース分子 ($\sim$ nm) というように階層構造をなして存在しており、各階層で固有な構造を発現する。木材はセルロース、ヘミセルロース、リグニンからなる複合材料である。パルプ化により、ヘミセルロースとリグニンを取り除くと、純粋なセルロース繊維が得られる。これを抄くと紙が得られる。さらに加水分解により繊維を

小さくすると、マイクロメートルからナノメートルサイズまで微細化された繊維、あるいは微結晶が得られる。セルロース分子自体が比較的剛直な鎖状分子であることから、各階層において繊維状組織が発達している。セルロースは結晶性であるが、他の多くの高分子材料と同様、大きな単結晶を形成することはない。例えばパルプ繊維は非晶とナノ結晶の複合体であり、結晶は多結晶である。パルプを加水分解すると非晶部分が徐々に取り除かれ微細化され、結晶含量が上がり、更にナノオーダーまで微細化すると、単結晶が得られる。この単結晶もバラクリスタルであり、結晶性は良くない。

セルロース繊維は繊維軸方向が磁化困難軸であることが知られている¹⁵⁾。即ち静磁場に対して繊維軸が垂直に配向する(面配向)。回転磁場を印加すると繊維軸が磁場回転面に垂直に一軸配向する。図1にはパルプの磁場配向の様子を示す。抄紙用パルプ懸濁液をガラス基板上に滴下し静磁場中に静置し水を蒸発させて得られた¹⁶⁾。繊維が長く折れ曲がっているので配向度は高くないが、繊維が磁場に垂直方向に配向していることが見て取れる。残念ながら、磁場では繊維の曲がりを引き伸ばすことはできない。セルロース繊維は繊維軸方向が困難軸なので、静磁場下では、繊維軸の一軸配向は通常えられない。しかしながら、キャストにより磁場軸周りの自由回転が2次的に束縛されるために、繊維軸が一軸配向する。図2には加水分解したコットンセルロースの回転磁場下での配向を示す。一軸配向が達成されていることが分かる¹⁶⁾。

セルロースナノ結晶の水系懸濁液はキラルネマチック液晶を形成する。その模式図を図3に示す。ヘリックス軸が

図1 パルプの磁場配向。矢印は磁場方向。

図2 回転磁場によるセルロース繊維の一軸配向。

a: サイドビュー。

b: トップビュー。磁場回転軸は紙面に垂直。

図3 セルロースキラルネマチック相中でのセルロースナノ結晶の配列様式。ヘリックス軸が磁場配向する。

磁場と平行の場合、どのレイヤー中の微結晶も繊維軸が磁場と垂直となるのでエネルギー的に安定である。従って、静磁場下ではヘリックス軸が磁場に平行に配向する。この系は磁場中で溶媒を蒸発させるとモノドメインフィルムとなり(図4)、ヘリックスピッチの応じ、構造色を呈する。このような系に回転磁場を印加すると、個々の結晶は繊維軸が一軸配向したほうがエネルギー的に安定なので、ヘリックスが解ける力がかかる。実際そのような現象が観察された¹⁷⁾。磁場でピッチを調整することにより、光学機能をチューニングすることが可能である。

図4 キャストフィルムのモノドメイン構造。
a: 磁場なし。b: 磁場あり。

図5 動的楕円磁場を用いた微結晶の3次元配向。

図6 L-アラニンのX線回折像。
a: 擬単結晶。b: 真の単結晶。

微結晶の擬単結晶化と回折法への応用

二軸性微結晶懸濁系に式2の動的楕円磁場を印加するとすべての微結晶の磁化軸が同一方向に配向した試料を作製できる。この状況を図5に示す。この配向を懸濁媒体を固化させることにより固定すれば、得られたコンポジットは、あたかも単結晶と同等の回折像をあたえると期待される。我々はこのようなコンポジットを「擬単結晶」と呼んでいる。実際、擬単結晶のX線^{11,18)}あるいは中性子線回折像¹⁹⁾の測定に成功している。図6にはL-アラニン微結晶粉末から作製した擬単結晶のX線回折像を示す。真の単結晶に比べるとスポットの半価巾が広いが、それでも分離は十分であり、このデータから原子座標まで決定することができた。現在、タンパク質に対しても同様の解析が可能となっている。

擬単結晶中では個々の微結晶の3つの磁化軸が3次元配向しているが、磁化軸自体には正負の方向がないので、各々の磁化軸の周りに180°結晶を回転しても磁気エネルギー的には等価である。また斜方晶を除いて、磁化軸と結晶軸がすべて一対一に対応するわけではない。そのため擬単結晶中にはいくつかの異なる結晶配向が混在することになる。例えば、単斜晶の中で点群2に属する結晶は2種類の磁場配向形態を取りうる。このような2種類の配向が混在する結果、この点群から得られる擬単結晶の点群は222となる。他の結晶系についても同様な解析を行うと、表1にまとめたように、二軸結晶から得られる擬単結晶の点群は222かmmmになる。更に結晶によって2ないし4つ結晶配向が混在することになる。これらはX線回折においてはツイン構造として現れる。点群222とmmmに属する微結晶から作られる擬単結晶の点群は、もとの結晶の点群と同じである。

結晶構造解析の分野では、大きな結晶の作製がボトルネックになる場合が多い。X線結晶構造解析では10μm程度の結晶が、中性子結晶構造解析では2mm程度の結晶が必要とされる。しかしながら、これらのサイズまで結晶が成長しない系は多い。そのような場合には粉末X線構造解析に頼らざるを得ないが、粉末法ではピークの重なりが多く、確実な解を得られたかどうかの判定が困難である。そのような場合には擬単結晶法が有力である。先にも説明したように、サブミクロンサイズの微結晶が容易に磁場配

表1 2軸結晶から得られる擬単結晶(PSC)の点群と含まれる結晶配向の数。

crystal system	point group of single crystal	number of orientations	point group of PSC
triclinic	1	4	222
	$\bar{1}$	4	2/ mmm
monoclinic	2	2	222
	<i>m</i>	4	2/ mmm
	2/ <i>m</i>	2	2/ mmm
orthorhombic	222	1	222
	2 <i>mm</i>	2	2/ mmm
	2/ mmm	1	2/ mmm

向することから、粉末しか手に入らない試料の単結晶構造解析に擬単結晶化法は最適である。特に中性子線構造解析には大きな威力を発揮すると期待される²⁰⁾。更に、回折法のみならず、他の分光法、例えば固体 NMR 等にも有効であり、現在研究が進められている。

空間変調磁場の利用

図 7 には微粒子の磁気パターンニングの例を示した。ポリスチレンラテックス、細胞、赤血球がパターンニングされている。粒子が磁気異方性を持つ場合には、パターンニングと配向が同時に達成される。図 8 には有機結晶、カーボンナノチューブ、セルロース結晶のパターンニングと配向の様子を示す。

まとめ

セルロースを中心として、反磁性材料に対する磁気プロセスの解説を行った。反磁性効果は古くより知られていたが、その小さい効果を工業レベルで利用しようとするところまで進展したのは、超伝導技術の進歩によるところが大きい。これまで、基礎物理や核磁気共鳴に使われていた強磁場が、材料科学分野でもその恩恵を受けられるようになったからである。今後、強い磁場がますます手軽に利用できるようになると期待したい。時間、空間変調された磁場と物質の相互作用は、まだあまり研究が進んでおらず、今後の新たな発見が期待される領域である。繊維材料は少なくとも一軸の異方性を持つから、磁気プロセスの対象としては有望である。ナノ複合材料分野においては、今後単に混ぜるだけではなく、配向や配列の分布が重要になると思われる。そのような時、磁気プロセスは大いに役立つのではないかと期待している。

謝 辞

本研究は、東京都立大学(現首都大学東京)、物質・材料研究機構、京都大学において行った仕事をベースとしている。多くの共同研究者、学生諸君にこの場を借りて感謝の意を表します。特に、伊藤栄子教授、山登正文准教授、木村史子博士、久住亮介助教に感謝いたします。

図 7 a: ポリスチレンラテックス (20 μ m)、b: マウス骨芽細胞、c: 赤血球の磁気パターンニング。

図 8 a: 有機微結晶、b: マルチウォールカーボンナノチューブ、c: セルロース繊維のパターンニングと配向。ライン間距離は 600 μ m。

参考文献

- 1) ヴァイス、ヴィッテ著、徂徠訳：“磁気化学”、2 章、(みすず書房、1980)。
- 2) R. R. Gupta, Landolt-Bornstein, H. -H Hellwege, A. W. Hellwege Eds., Springer Verlag, Berlin, 1986, vol.II/16, Chapt. 8.
- 3) G. Maret and K. Dransfeld, In *Topics in Applied Physics*; Herlach, F., Ed., Springer Verlag, Berlin, 1985; Vol. 57, Chapt. 4.
- 4) 北澤監修、尾関、谷本、山口編著：「磁気科学」、(IPC, 2002)。
- 5) M. Yamaguchi, Y. Tanimoto Eds.: “Magneto-Science”, (Kodansha/Springer, 2006)。
- 6) T. Kimura, *Polym. J.*, **35**, 823 (2003)。
- 7) 木村恒久、高分子、**53**, 601 (2004)。
- 8) 木村恒久、まぐね、**4**, 516 (2009)。
- 9) 木村 亨、下山直之、青木 恒、高分子、**59**, 77 (2010)。
- 10) 瀧田泰司、高橋 敦、北原清志、山登正文、木村恒久、日本印刷学会誌、**45**, 27 (2008)。
- 11) T. Kimura, C. Chang, F. Kimura, M. Maeyama, *J. Appl. Crystallogr.*, **42**, 535 (2009)。
- 12) T. Kimura, M. Yamato, A. Nara, *Langmuir*, **20**, 572 (2004)。
- 13) M. Yamato, T. Kimura, *Chem. Lett.*, **2000**, 1296 (2000)。
- 14) T. Kimura, Y. Umehara, F. Kimura, *CARBON* in print.
- 15) J. Sugiyama, H. Chanzy, G. Maret, *Macromolecules*, **25**, 4232 (1992)。
- 16) F. Kimura, T. Kimura, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **9**, 024212 (2008)。
- 17) F. Kimura, T. Kimura, M. Tamura, A. Hirai, M. Ikuno, F. Horii, *Langmuir*, **21**, 2034 (2005)。
- 18) F. Kimura, T. Kimura, W. Oshima, M. Maeyama, K. Aburaya, *J. Appl. Crystallogr.*, **43**, 151 (2010)。
- 19) F. Kimura, T. Kimura, K. Matsumoto, N. Metoki, *Cryst. Growth Des.*, **10**, 48 (2010)。
- 20) 木村恒久、波紋、**17**, 55 (2007)。