

# 力によって変色するセルロース由来のゴム膜

東京理科大学 理学部第一部 いわた なおと  
 応用化学科 助教 岩田 直人

東京理科大学 理学部第一部 ふるみ せいいち  
 応用化学科 教授 古海 誓一

## 1. はじめに

2020年7月にレジ袋の有料化が義務づけられてから3年が過ぎようとしている。有料化の背景としては石油資源の枯渇という資源問題、使用済みのレジ袋を焼却処分する際の二酸化炭素の排出による地球温暖化に加えて、海洋中に流失した場合はマイクロプラスチックごみとなって生態系に悪影響を及ぼすという環境問題がある。実際に、レジ袋の有料化に伴ってマイバッグを持参する人が増えたという報道もあり、徐々に我々の生活に浸透してきているようだ。さらに最近では、コンビニエンスストアなどにおいて無料で配布されていたプラスチック製のスプーンやフォークなどが持ち手の部分に穴が空いたものに徐々に切り替わっていたり、大手コーヒーチェーンがプラスチック製のストローの配布を取りやめたりしたことからも、プラスチックの大量消費に対する社会の風当たりが強くなってきているといえる。そのため、研究開発の場においても、貴重な石油資源に頼らずにバイオマスを原料として機能材料を創製する「バイオマスリファイナリー」が強く求められるようになってきた。バイオマスは石油資源のように枯渇する心配が少ない。さらにバイオマスを利用した材料が製品寿命を迎えた際に焼却処分したとしても、発生する二酸化炭素は大気中の二酸化炭素総量の増減には影響を与えない。なぜならば、バイオマスを作り出す植物は大気中の二酸化炭素を吸収して成長しており、排出量と吸収量が相殺されるというカーボンニュートラルの考えに基づくからである。さらに、環境中に流出したとしても分解されやすいため、生態系に悪影響を及ぼす可能性を最小限にできる。これらの理由から、バイオマスリファイナリーは持続可能な社会の実現のために必須であるといえる。

このような背景のもと、筆者らはバイオマスを利用した機能材料の創製に取り組んできた。研究成果の一例として、植物の主成分であるセルロースの誘導体を活用することで、延伸・解放によって可逆的に変色するゴム材料（以下、セルロース液晶ゴム）の開発に成功した<sup>1)</sup>。本稿では筆者らの最近の研究成果と応用例に

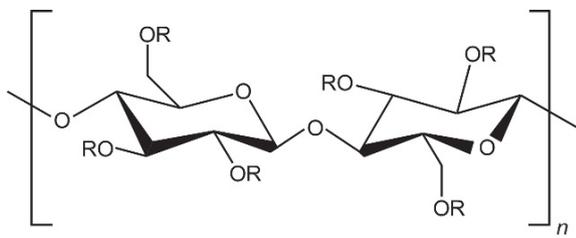
ついて紹介したい。

## 2. セルロース誘導体の特徴

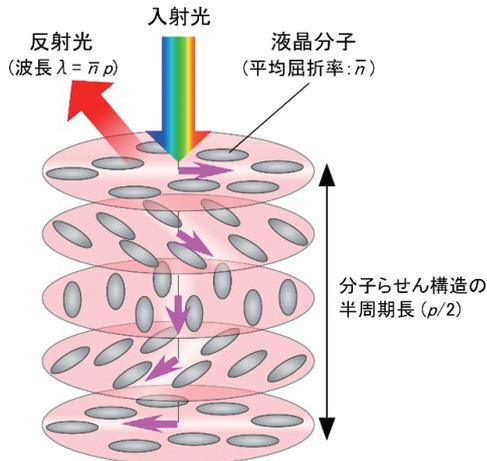
バイオマスの代表的な化合物であるセルロースは植物の主成分であり、地球上に最も豊富に存在する有機化合物である。 $\beta$ -グルコースがグリコシド結合を介して直鎖状に連なった構造であり、様々な溶媒に不溶であるだけでなく、高い強度も持つため、紙や木材などとして古来より使われてきた【図1】。

このように我々の生活で最も身近な高分子であるといっても過言ではないセルロースについて、その構造や特異的な性質については未解明な部分もまだ多く残っているため、現在においても化学と農学の両面から活発な研究が行われている。これだけでなく、持続可能な社会の実現が求められている昨今においては、バイオマスであるセルロースを利用した機能材料の開発は特に重要視されるようになってきた。たとえば、セルロースナノファイバーはセルロース繊維を直径が数～数十nmになるまで解きほぐすことで得られるナノ材料である。重量が鉄鋼の1/5であるのにもかかわらず、5倍も高い機械的強度を有している<sup>2)</sup>。また、鉄鉱石から鋼鉄を製造するのに膨大なエネルギーが必要である一方、セルロースナノファイバーは温和な条件でセルロースの水分散液を酸化するだけで得られることも特徴である。このような理由から、セルロースナノファイバーは鉄鋼に代わる次世代の構造材料として注目を集めている。セルロースのその他の特徴として、側鎖の水酸基に置換基を導入することで多様な誘導体を合成できることがあげられる。これらの誘導体はバイオマスであるセルロースから合成される低環境負荷な材料であるだけでなく、安全性と高い機能性を有しているため、様々な産業分野で活用されている。

数あるセルロース誘導体のなかでも、ヒドロキシプロピルセルロース（HPC）は特に興味深い性質を持っている。HPCはセルロースとプロピレンオキシドの反応によって得られ、増粘剤やコーティング材として食品や医薬品に用いられているほど安全性の高い材料



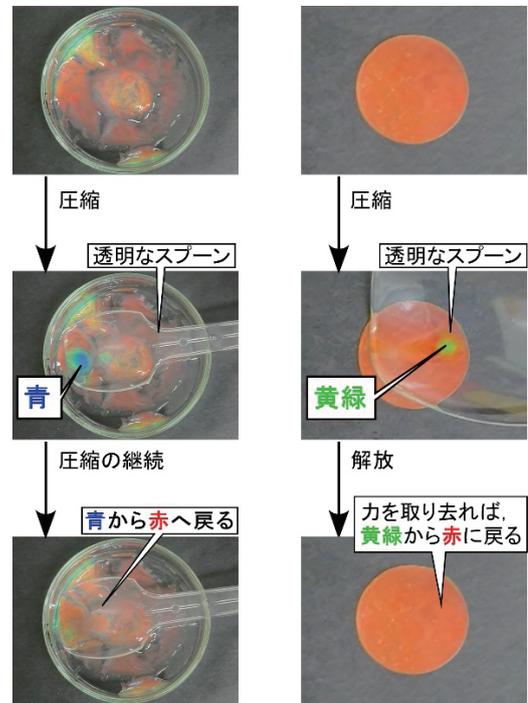
セルロース: R = H  
 ヒドロキシプロピルセルロース: R = H or CH<sub>2</sub>CH(OR)CH<sub>3</sub>  
 【図1】セルロースとヒドロキシプロピルセルロースの化学構造式。



【図2】コレステリック液晶 (CLC) の模式図。

である。HPCは白色粉末であるものの、側鎖の水酸基を適切に化学修飾すると高粘度の液体状態になるだけでなく、コレステリック液晶 (CLC) 相も発現することがある。CLCは液晶分子がらせん状に配列した周期構造を形成しており、らせんの周期長に応じた波長の光をブラッグ反射する。また、このときの反射波長 ( $\lambda$ ) は、液晶分子の平均屈折率 ( $\bar{n}$ ) と分子らせん構造の周期長 ( $p$ ) の積で、おおよそ決定できる【図2】。特に可視光線を反射する際、HPC誘導体は鮮やかな反射色を呈する。CLCが呈する反射色は構造色とも呼ばれることがあり、一般的な染料や塗料による着色とは大きく異なり、経年や紫外線などの影響で退色することはなく、CLCの分子らせん構造が崩れない限り、色を永久に維持できる。HPC誘導体が反射色を呈するCLC相を発現することは、1980年代にD. G. Grayらによって初めて報告された<sup>3)</sup>。その後、渡辺らはアルキルエステル化したHPC誘導体を系統的に合成し、これらのHPC誘導体が発現するCLCの反射波長がアルキル鎖長によって大きく影響されることを見いだしている<sup>4)</sup>。このようにHPC誘導体の化学構造をわずかに変えるだけでCLCの反射波長、すなわち反射色を自在に変調できることは非常に興味深く、多くの化学者にとって研究に取り組むモチベーションの一つとなっている。

もちろん、CLC相を発現する材料を化学合成によって作製することも可能であるが、石油資源を原料と



【図3】初期状態で赤色の反射を示すセルロース誘導体のコレステリック液晶とセルロース液晶ゴムが変色する様子。流動性を有する未架橋の液晶 (左) と、それを架橋することで得られたセルロース液晶ゴム (右) に透明なスプーンで圧力を加えた場合の比較。

しているだけでなく、多段階のステップで合成される複雑な分子構造を有した添加剤を使用する必要がある。その一方で、HPCはバイオマスであるセルロースを原料とした安全な材料であり、側鎖の水酸基を化学修飾するだけでCLC相を発現する誘導体を容易に得られる。この合成反応はわずか1ステップであり、非常に簡便で高収率である。このため、HPC誘導体はCLC相を発現する最も環境低負荷な材料といっても過言ではない。

### 3. セルロース液晶ゴムの特徴

このような背景のもと、筆者らはCLC相を発現するHPC誘導体を利用した機能材料の創製に取り組んできた。CLCの反射波長が圧力などの外部刺激に応じて変調する性質を活用すれば、センサーとしての活用が期待できるからである。たとえば、赤色の反射を呈するHPC誘導体のCLCに透明なスプーンで力を加えると、力を加えた部分だけ青色に変化する【図3・左上段および中段】。これは圧縮に伴ってCLCの分子らせんの周期長が縮まったからである。しかし、先に述べたようにHPC誘導体は高粘度の液体であり流動性を有している。これにより、一定の圧力を加え続けたとしても時間経過とともに徐々に液晶分子が再配向するため、CLCは元の赤色に戻ってしまう【図3・左下段】。圧力の印加を色変化で視認できる点は優れて

いるものの、圧力を印加し続けても徐々に元の色に戻ってってしまうため、どの程度の圧力が印加されているのかを定量的かつ正確に判断することはできない。そのため、高粘度の液体である CLC を圧力センサーとして活用することは非現実的である。

この課題を克服するため、筆者らはシート状の CLC 膜を作製することを考えた。CLC 膜であれば種々の材料表面上に貼り付けることが可能となり、圧力センサーとして活用しやすくなる。さらに、一般的なゴム材料は液体状の高分子を架橋させることで得られることも考慮すると、液体状の HPC 誘導体を架橋させることで CLC の特性を維持したセルロース液晶ゴム膜を作製できないかと予想した。実際に、側鎖に架橋性官能基を有する HPC 誘導体を新たに合成したところ CLC 相を発現し、これを架橋させることで赤の反射色を呈するセルロース液晶ゴム膜を得ることができた【図 3・右上段】。この理由は、CLC の分子らせん構造が膜中で固定化されているからである。このセルロース液晶ゴム膜を透明なスプーンで圧縮すると、圧力が印加された部分のみが黄緑色に変化し、圧力が加わっていないその周辺部においては赤色のままだった【図 3・右中段】。透明なスプーンで一定の圧力を加え続けている間は黄緑色の反射を維持していたものの、力を取り除くと速やかに元の赤色に回復した【図 3・右下段】。これは、圧縮によって縮まった CLC の分子らせんの周期長が、膜のゴム弾性により復元したからである。また、圧縮と解放を何度も繰り返しても、反射色が可逆的に変化したことからゴム膜であることを確認できた<sup>1)</sup>。このように、加えた圧力に応じて反射色が変わるため、セルロース液晶ゴムが示す反射色を見るだけで、どの程度の大きさの圧力がゴム膜のどこに印加されているのかを一目で判別することができる。これだけでなく、変色が可逆的であるため、何度でも繰り返し使用可能な点は省資源化の観点からも好ましい。

圧力センシングへ応用するには、多様な硬さのセルロース液晶ゴム膜を用意する必要がある。たとえば、硬いセルロース液晶ゴム膜に力を加えても、CLC の分子らせんの周期長が変化しにくいいため、ほとんど変色しない。一方で、柔らかいセルロース液晶ゴム膜を圧縮すると、わずかな力の印加で速やかに変色してしまう。このように使用環境や用途によって検知したい圧縮の圧力は大きく異なることが予想されるため、セルロース液晶ゴム膜の硬さを自在にチューニングする手法を確立することは必須であった。石油資源から合

成される一般的なゴム膜の場合は、化学構造を変えることで硬さを制御することが多いが、セルロース液晶ゴム膜の場合は基本となるセルロース誘導体の化学構造を変える必要はなく、添加剤の種類を変えるだけで容易に制御できるようになる。そのため、適切な圧力の印加で、所望の色変化を呈するようなセルロース液晶ゴム膜を作製することが可能であり、様々な用途で活用できると考えている。

ところが、筆者らがこれまでに作製してきたセルロース液晶ゴム膜は繰り返しの圧縮・解放に耐えられるほど丈夫であるものの、わずか数%の延伸ひずみの印加で破断してしまうほど柔軟性が低かった。そのため、延伸に必要な力を色の変化で視認することは不可能であった。この課題を解決するため、添加剤の種類を検討することでセルロース液晶ゴム膜の柔軟性を改善しようと試みたが、延伸できるほどの柔軟性を付与することはできなかった。そのため添加剤の検討ではなく、これまでに使用してきた架橋性 HPC 誘導体の化学構造を改めて見直したうえで徹底的に最適化することで、柔軟性に富み、延伸可能なセルロース液晶ゴムの創製を目指した。

近年、筆者らは独自に分子デザインした新規の架橋性 HPC 誘導体を合成することで、圧縮だけでなく延伸によっても変色する柔軟なセルロース液晶ゴムの開発に成功した<sup>1)</sup>。たとえば、赤色の反射を示す液晶ゴム膜を延伸すると、ひずみ 4% で橙色、12% で黄緑色、15% で緑色に変化した。さらに、延伸後に力を取り除くと速やかに元の赤色に戻った【図 4】。

このセルロース液晶ゴム膜を 100 回にわたって延伸・解放のプロセスを繰り返したが、破断することなく、ひずみに応じて可逆的に変色した。この際、反射光の強度が弱くなるといった光学特性の低下は見られなかった。このことから、新たに開発したセルロース液晶ゴムは高い柔軟性と耐久性を兼ね備えていることを確認できた。

#### 4. セルロース液晶ゴムの用途展開

これまでに述べてきたように、筆者らが開発したセルロース液晶ゴム膜は延伸や圧縮などの力学的な刺激に応じて可逆的に変色するだけでなく、優れた耐久性を有している。このため、延伸時の力やひずみを色の変化で容易に視認できるセンサーとして応用が期待できる。

用途展開の一例として、社会インフラである橋梁や

トンネルなどの構造物にセルロース液晶ゴムを貼り付けておけば、ごく小さなひずみ加わっただけで色変化するため、経年劣化によるひずみや荷重の増加を速やかに見つけることができる。さらに、対象物にセルロース液晶ゴム膜をかぶせて押しつけると、わずか数十 $\mu\text{m}$ の凹凸によって変色することから、構造物表面の微小なクラックを迅速に検知することもできる。構造物の劣化を見つける手段として、現在、打音検査や超音波検査が採用されている。しかし、打音検査で劣化の有無を正確に判別するようになるには多くの経験が必要であり、熟練の作業員を養成するには時間がかかる。超音波検査も非常に有効な手段であるものの、電力の供給がないと実施できないため、山間部などの僻地にある構造物の場合は検査が困難になる可能性もある。一方で、筆者らのセルロース液晶ゴムを用いれば、熟練の作業員でなくても構造物の劣化の具合を誰でも判別できるため、必要な補修を迅速に行うことも可能になる。高度経済成長期に作られた橋梁やトンネルなどの老朽化が急速に進行していることや昨今の建設業界の人手不足や少子高齢化社会の進展などを考えると、社会インフラを適切に維持管理できるような態勢作りは必須であり、セルロース液晶ゴムがその解決の一助になるのではないかと期待している。

## 5. まとめと今後の展望

このように筆者らが開発したセルロース液晶ゴムは、対象物に貼り付けるだけで、圧縮や延伸に伴うひずみや圧力を容易に判別できる。さらに、色変化の度合いによって、圧力が印加された二次元的な範囲やその大きさを推定できるようになる。今回は紹介しなかったが、セルロース液晶ゴムを手指の関節に貼り付けると、手指の動きに応じて変色することも確認しており、スポーツ障害の予防や高齢者のリハビリテーションなどへの応用も期待できる。持続可能な社会の実現が求められている昨今、セルロース液晶ゴムは安全で環境低負荷な新規の機能材料として多種多様な産業・医療分野で活用できると確信している。

一方で、現状のセルロース液晶ゴムは破断してしまうと再利用できないという課題点が残っている。石油資源から合成される一般的なゴムと同様、破断したセルロース液晶ゴムを一体化して元の形状に戻すことは不可能である。より一層の環境負荷の低減を目指すには、破断しても修復できるセルロース液晶ゴムの創製に取り組む必要がある。すでに筆者らは架橋部位の化



【図4】 柔軟なセルロース液晶ゴムを延伸した際の反射色の変化。

学構造を新たに設計し直すことで、セルロース誘導体を原料としながら、破断しても加熱によって修復できるリサイクル可能なゴム材料の創製に成功している<sup>5)</sup>。しかし、これらの材料は無色透明であり、室温でCLC構造に由来する反射色を呈していない。このように現状では加熱による自己修復性とCLCの特性を両立できておらず、様々な分子設計を検討しているものの、あちらを立てればこちらが立たぬといった状態になっている。これも冒頭で述べたようにセルロース誘導体の分子デザイン性の高さによるものであり、研究の魅力の一つでもある。今後も鋭意研究を進めることで、セルロースの持つユニークな特徴を解明するとともに、それを最大限に活用した材料の創製に取り組んでいきたい。

## 6. 謝辞

本稿で紹介したセルロース液晶ゴムの研究成果は、古海研究室の学生諸氏の日々の努力によるものです。また、セルロース液晶ゴム膜の物性の評価にご協力いただいた株式会社アントンパール・ジャパンの河西隆太様と東京工業大学の戸木田雅利教授に心より感謝申し上げます。

### 【参考文献】

- 1) 古海誓一ら, 特許第 6782485 号; *ibid*, PCT/JP2019/013328; *ibid*, PCT/JP2019/003267.
- 2) A. Isogai *et al.*, *Biomacromolecules* **2007**, 8, 2485.
- 3) D. G. Gray *et al.*, *Macromolecules* **1981**, 14, 715.
- 4) J. Watanabe *et al.*, *High Perform. Polym.* **1999**, 11, 41.
- 5) 古海誓一・岩田直人ら, 特願 2022-164356; *ibid*, 特願 2022-185974; *ibid*, 特願 2023-044719.