

セルロースを原料とした サステナブルなひずみ可視化シートの創成と応用

東京理科大学 古海 誓 一

Sustainable Strain-Visualizable Sheets Fabricated from Cellulose

by

Seiichi Furumi
Tokyo University of Science

ABSTRACT

Real-time visualization of the flexion and extension status in joints of athletes is of prime importance for improving their performance and skill. Furthermore, when the injured athletes or elderly person carry out rehabilitation, the visualization of joint flexion status by color changes would motivate them to overcome their injuries and illnesses too.

In this report, we designed and synthesized the cellulose-based liquid crystal materials (hereinafter called “cellulose liquid crystal elastomers”), which exhibit both reflection colors and lithe elasticity in order to produce the sustainable strain-visualizable sheets. For example, when a cellulose liquid crystalline elastomer film with red reflection was compressed by a transparent plastic spoon, the reflection color in only the compressed area changed from red to yellowish green. Although this yellowish green reflection was maintained as long as the pressure remained constant, the reflection color immediately recovered to the original red by releasing the compressed pressure. This happened from because the elasticity of cellulose liquid crystalline elastomer film. Such pressure-induced color changes of cellulose liquid crystalline elastomer films exhibited the correlation between pressure and reflection color change. Therefore, the reflection color of cellulose liquid crystalline elastomer films allows us

to quantitatively visualize the degree of pressure or strain at a glance.

キーワード

セルロース, コレステリック液晶, エラストマー, ブラッグ反射, ひずみ

Keyword

Cellulose, Cholesteric Liquid Crystal, Elastomer, Bragg Reflection, Strain

要 旨

アスリートの関節における屈曲と伸展の状態をリアルタイムに可視化することは、パフォーマンスやスキルの向上において重要である。これだけでなく、怪我を負ったアスリートや身体が不自由になってしまった高齢者がリハビリを行うとき、関節の屈曲状態を色の変化で可視化できれば、怪我や病気の克服へのモチベーションに繋がるはずである。

本研究では、材料化学の観点から、バイオマスであるセルロースを原料にして、カラフルな反射色だけでなく、やわらかいゴム弾性も示す液晶材料（以降、「セルロース液晶エラストマー」と呼ぶ）の分子デザインと合成を進め、サステナブルなひずみ可視化シートの創成を行った。たとえば、赤色の反射を呈するセルロース液晶エラストマー膜を透明なプラスチックスプーンで圧縮すると、押し付けた部分だけが赤色から黄緑色に変化した。一定の圧力が加え続けている間は黄緑色の反射を維持しているものの、力を取り除けばセルロース液晶エラストマーのゴム弾性により、速やかに元の赤色に回復した。この膜の変色において、圧縮の力と反射色の変化には相関があるため、セルロース液晶エラストマー膜が示す反射の変色を見れば、どの程度の力やひずみが加わっているか露見でき、多種多様なニーズに沿った新しいひずみ可視化シートへの応用が期待できる。

緒 言

私たち人類の生活は、19世紀後半の第二次産業革命以降、石油資源の恩恵を受けて豊かになった。石油資源は、その精製によってガソリンなどの液体燃料を抽出し利用するだけでなく、石油資源の化学反応によって合成されたプラスチックなどの化成品は今日の日常生活で幅広く使われている。このような石油資源の活用技術は、オイルリファイナリーと呼ばれている。20世紀になると社会的な状況は一転し、高度経済成長によって世界中で石油資源が大量に消費され、それに伴って温室効果ガスが増加した結果、地球温暖化が急速に進んでしまったことに疑いの余地はない。ここ最近では、私たち人間が大量に作ったプラスチック製品が海洋中に流出したことで、生態系の破壊や人体への悪影響をもたらす海洋マイクロプラスチックごみ問題もクローズアップされ、環境問題として深刻化している¹⁾。

地球上の石油資源の埋蔵量に目を向けてみると、2014年にピークを迎え、現時点ではすでに減少傾向である²⁾。あと50年分の石油資源しか残されていないとも予想されている³⁾。将来、持続可能な社会を実現するためには、貴重な石油資源への依存から脱却できる抜本的な技術改革が渴望されている。現在、天然資源を活用した技術であるバイオマスリファイナリーは注目されている。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、温室

効果ガスである二酸化炭素の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。

このような社会的な課題や要請がある中、筆者は2014年から、代表的なバイオマスであるセルロースを原料にして、周期的な分子らせん構造を自己組織的に形成するコレステリック液晶の合成とそのブラッグ反射を利用したフルカラー材料への展開に関する研究を進めている(図1)⁴⁻⁶⁾。セ

ルロースは、地球上で最も豊富に存在する炭水化物である。植物の光合成で二酸化炭素と水から生成したグルコースが脱水縮合することで、セルロースやデンプンが作り出される。セルロースの化学構造は、 β -グルコースがグリコシド結合を介して連なっており、隣り合う β -グルコースユニットは交互に環平面の上下の向きを変えながら結合しているため、全体としてほぼ直線状に伸びた化学構造になっている(図2)。セルロースは、

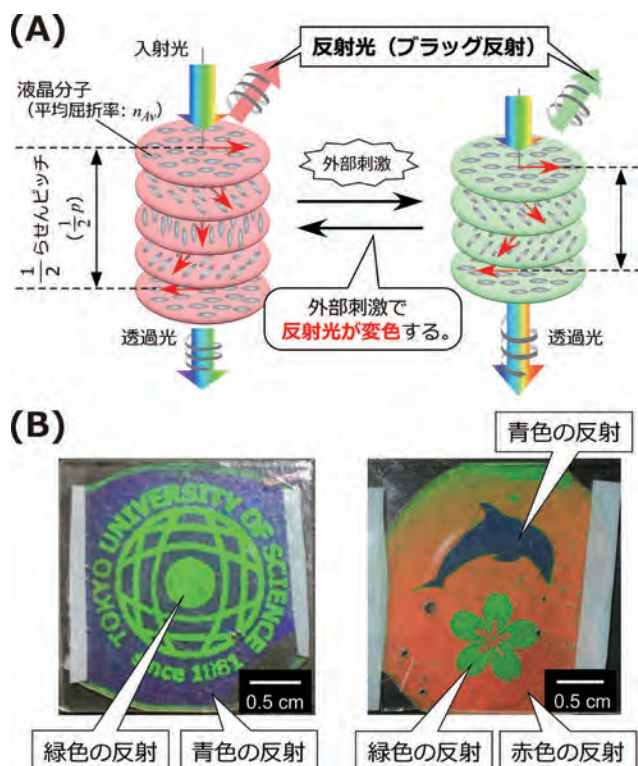


図1 (A) コレステリック液晶の分子らせん構造と光の反射特性に関する模式図
(B) 筆者らが取り組んだセルロース誘導体を用いたフルカラーイメージ材料への応用例。

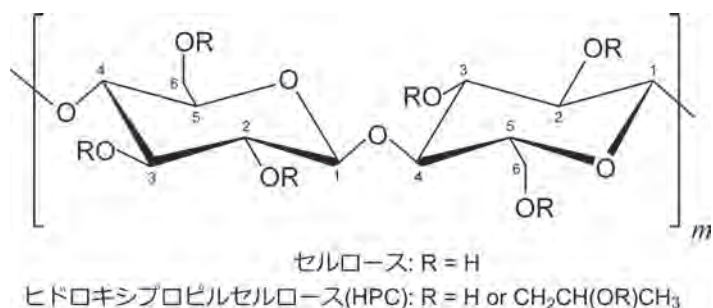


図2 セルロースとヒドロキシプロピルセルロースの化学構造式

ポリマーネットワーク間で働く多数の水素結合により、セルロース主鎖が強固に結びついた結晶領域が存在している結果、機械的に高い強度を持つ「かたい」材料と広く知られている。ここ最近の研究のトレンドとして、鉄鋼よりも1/5の軽さでありながら5倍の機械的強度を持つセルロースナノファイバー（CNF）は構造材料として注目を浴びている⁷⁾。

本研究では、前出のCNFのようなセルロースで「かたい」材料を目指す研究とは対照的に、セルロースの側鎖を適切に化学修飾することでコレステリック液晶由来のブラッグ反射の色を示すだけでなく、ゴム弾性にも富んだ「やわらかい」コレステリック液晶エラストマーの創製を目指した。これまで、セルロース誘導体そのものがコレステリック液晶エラストマーになるという研究は未開拓である。筆者らの研究を進める中で、ある種のセルロース誘導体がコレステリック液晶エラストマーになることを発見したので、その研究成果の一例をここでは紹介したい。

1. 実験方法

1. 1 セルロース誘導体の合成

筆者らは、コレステリック液晶エラストマーの出発原料としてセルロースそのものでなく、ヒドロキシプロピルセルロース（HPC）を使用した（図2）。このHPCとは、セルロースのヒドロキシ基をプロピレンオキシドでエーテル化したセルロース誘導体であり、水に可溶になるだけでなく、高濃度のHPC水溶液において鮮やかな反射色を示すリオトロピック・コレステリック液晶になることが古くから知られている⁸⁾。筆者らは、HPCの側鎖にあるヒドロキシ基を多種多様な官能基で化学修飾すると、温度変化で液晶相が発現するサーモトロピック・コレステリック液晶を自己組織的に形成する特徴に着眼して、系統的な研究を進めてきた。

たとえば、HPCのヒドロキシ基をアルキルカルボン酸塩化物で化学修飾したHPCエステル化物については、既報にしたがって合成した^{4, 9-11)}。HPC誘導体を用いて、ブラッグ反射だけでなくゴム弾性も示すコレステリック液晶エラストマー（以降、「セルロース液晶エラストマー」と呼ぶ）を調製するときには、HPCの側鎖に架橋性官能基を導入した¹²⁾。

1. 2 セルロース誘導体の物性評価

前述のように合成したHPC誘導体は、赤外吸収スペクトルと核磁気共鳴スペクトルから同定した。HPC誘導体の重量平均分子量と分子量分布は、高速ゲル浸透クロマトグラフィーを用いて測定した。

HPC誘導体の反射特性を評価するために、サンプルを2枚のガラス基板の間に挟んだ液晶セルを作製した。白色光源の光を液晶セルに法線方向から照射して、2枚のアクロマティック集光レンズで集光した透過光を小型分光器で透過スペクトルを測定した。さらに、液晶セルの温度を顕微鏡用ホットステージで精密に制御しながら、透過スペクトルの測定も行った。ここでは、5℃の温度変化を行った後、少なくとも30秒間、保持してから、透過スペクトルを測定した。

2. 実験結果と考察

2. 1 セルロース誘導体のコレステリック液晶

HPCの全てのヒドロキシ基をプロピオニル基で完全にエステル化したHPCプロピオニルエステル化物（HPC-Pr）は、室温で反射色を示さずに透明であった。これを2枚のガラス基板の間に挟み込んだ液晶セルを作製し、温度を変化させながら透過スペクトルを測定してみると、90℃まで加熱しても透過スペクトルは350nmから750nmまでの可視光線の波長範囲で光の透過率が80%以上のほぼフラットなスペクトル形状を示した。と

ころが、温度を90℃にすると紫外線の波長領域である390nm付近に特徴的なピークが現れた。これはまさに、コレステリック液晶相の分子らせん構造に由来した光の反射現象、いわゆるブラッグ反射である。この反射ピークの中心波長 (λ_{Ref}) は、コレステリック液晶の平均屈折率 (n_{AV}) と分子らせんピッチ (p) を含む次の式 (1) から、およそ求めることができる¹³⁾。

$$\lambda_{\text{Ref}} = n_{\text{AV}} \cdot p \quad \text{式 (1)}$$

90℃から引き続き昇温していくと、その反射ピークの波長は連続的に長波長側にシフトし、緑色の500nmを経て、130℃では赤色の620nmまで長波長側にシフトした。これは、HPC-Prがサーモトロピック・コレステリック液晶の特性を示した結果、昇温によって分子らせんピッチ〔式 (1) の p 〕が広がり、これに付随して反射ピーク〔式 (1) の λ_{Ref} 〕も長波長側にシフトしたと解釈できる。つまり、反射によるコレステリック液晶の色づき

具合で温度を検知できるのである。

2. セルロース液晶エラストマー膜の特徴

末端に不飽和結合を有する架橋性官能基などでHPCの水酸基を化学修飾した架橋性HPC誘導体は、コレステリック液晶相を示す温度に加熱しながら紫外線を照射すると、ポリマーネットワーク間で架橋することによって、室温で反射色を保持した固定化膜になった (図1B)。筆者らは、ある種の架橋性セルロース誘導体を光架橋すると、反射色のみならずゴム弾性も示す新しいセルロース液晶エラストマー膜になることを発見した¹⁴⁾。

このセルロース液晶エラストマー膜は、興味深い刺激応答性を示す。たとえば、初期状態で赤色の反射、つまり約630nmに反射ピークを示すセルロース液晶エラストマー膜に、透明なプラスチックスプーンで押しつけてみた (図3A・左の写真)。すると、圧縮した部分だけが赤色から青緑色の反射に変化したのである (図3A・右の写真)。この

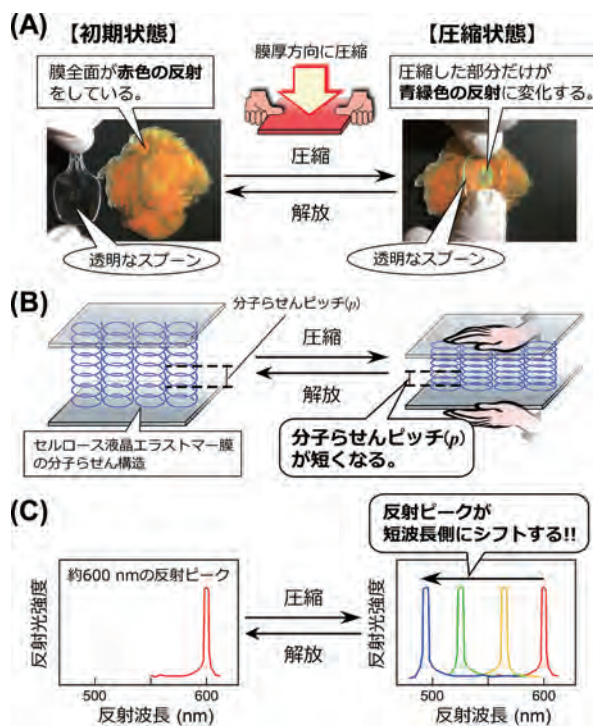


図3 (A)セルロース液晶エラストマー膜を透明なプラスチックスプーンで圧縮した際の反射色の変化。(B,C)セルロース液晶エラストマー膜を圧縮した際の分子らせん構造変化(B)と反射スペクトル変化(C)に関する模式図

とき、反射ピークの波長は約480nmであり、初期状態の約630nmから短波長側にシフトしていた。しかも、押しつけていたプラスチックスプーンを膜表面から取り去ったところ、青緑色の反射は速やかに元の赤色に瞬時に戻った。この圧縮と解放のプロセスを何度も繰り返しても、この反射色の変化が可逆的であることも確認した。

この膜の変色は、機械的な圧縮によりセルロース液晶エラストマー膜の膜厚を縮まったことで、コレステリック液晶の分子らせんピッチ〔式(1)の p 〕が同時に収縮し、その結果、反射ピークの波長〔式(1)の λ_{Ref} 〕も式(1)にしたがって短波長側にシフトしたと推察できる(図3B・3C)。その後、圧縮の力を取り去ると、セルロース液晶エラストマー膜のゴム弾性により元の膜厚に回復し、分子らせんピッチも戻ることで、反射ピークは初期状態の波長に長波長側にシフトするというメカニズムになる。

このように、圧縮のひずみや力に対して反射色の変化は相関があるため、セルロース液晶エラストマー膜が示す反射の変色を見れば、どの程度の圧縮のひずみや力が加わっているか一目瞭然になり、色の変化でひずみや力を定量的に検知できる。しかしながら、これまでのセルロース液晶エラストマー膜は圧縮と解放の繰り返しの耐えられるほど丈夫であるものの、伸ばそうとすると、数%の延伸ひずみ(延伸率)で破断してしまい、膜の延伸方向の柔軟性がなかった。つまり、延伸のひずみや力を変色で可視化し定量することがセルロース液晶エラストマー膜の研究課題として残されていた。

2. 3 延伸可能なセルロース液晶エラストマー膜への展開

一般的に、高分子のみならず金属やセラミックスにおいても、延伸過程における強度は圧縮過程と比較すると大幅に低くなる特性がある。圧縮過

程と延伸過程の応力-ひずみ曲線を比較すると、座屈するひずみまでは同様なプロファイルを示すが、圧縮過程の場合、座屈した後はひずみが増大するとともに圧縮応力の方が大きくなる特性を示す。つまり、ひずみで発生するクラックは、延伸の力が大きいとクラックが発生して容易に破壊してしまうが、圧縮過程ではクラックが発生しにくいので破壊に至らない。高分子の延伸過程では、それぞれのポリマーネットワークが離れるようになるので、分子間力は弱くなりクラックが発生して破壊する。一方で、圧縮過程ではポリマーネットワーク同士が近づくようになるので、クラックが発生しにくいと想像できる。

延伸可能なセルロース液晶エラストマー膜を実現するために、当初、種々の添加剤を検討したが、残念ながら、セルロース液晶エラストマー膜に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。そのため筆者らは、添加剤の検討ではなく、これまでに母材として使用してきた架橋性HPC誘導体そのものの化学構造を改良した結果、鮮やかな反射色だけでなく延伸方向の柔軟性に富んだセルロース液晶エラストマー膜を実現できたのである。

たとえば、赤色の反射を示すコレステリック液晶エラストマー膜をJIS規格の7号形ダンベル状に切り出した後、一軸的に延伸してみると、4%のひずみで橙色、15%のひずみで黄緑色、30%のひずみで緑色に変化した(図4A)。ここで、セルロース液晶エラストマー膜を一軸延伸しながら反射スペクトルを測定してみると、反射ピークが約630nmから約530nmまで連続的に短波長側にシフトしていた。その後、延伸していた力を取り除くと、セルロース液晶エラストマー膜は速やかに元の赤色に戻り、延伸と解放のプロセスにおいても反射色の変化は可逆性を有していることを確認した。

このセルロース液晶エラストマー膜をセンサーとしてデバイス応用するためには、繰り返しの伸縮

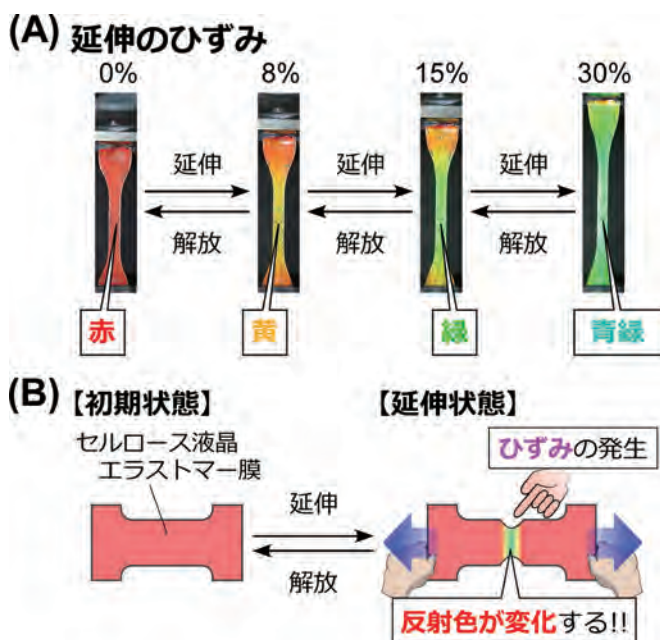


図4 (A)セルロース液晶エラストマー膜を一軸的に延伸した際の反射色の変化。
(B)セルロース液晶エラストマー膜を延伸した際の反射色変化に関する模式図

耐久性が必要になるが、驚くべきことに、このセルロース液晶エラストマー膜は少なくとも100回の延伸と解放のサイクル試験をした後でも破断することなく、延伸によるブラッグ反射の変色特性を維持していた。可逆的に変色するだけでなく、優れた繰り返し伸縮耐性も有するセルロース液晶エラストマー膜は、延伸過程のひずみや力を反射色の変化で検知できる。言い換えると、セルロース液晶エラストマー膜に微小なひずみが発生したら、反射色の変化によって、膜の力学的な状態を可視化することができることになる(図4B)。

最後に、筆者らのセルロース液晶エラストマー膜を使って、ウェアラブルセンサーとしての簡単なデモンストレーションを行ってみた。初期状態で赤い反射色を示すコレステリック液晶エラストマーを手指の第2関節付近の皮膚に貼り付けた後、指の関節を屈曲させると、反射色は赤から緑に変色した。この屈曲状態から、初期の関節を伸ばした状態に戻せば、反射色はすぐに緑から赤に回復した。このように、手指の関節の動きに応じて、

リアルタイムで可逆的に変色することを実証できた。この関節の屈曲による変色は、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が期待できる。

このようなウェアラブルセンサーだけでなく、社会インフラにおける老朽化検知のセンサーとしても応用の可能性を秘めている。橋梁やトンネルなどの社会インフラの多くは、高度型成長期に整備されたもので、現在、耐久年数を過ぎており、経年的な劣化や突然の地震によって、これら社会インフラがいつ崩壊してもおかしくない。このような構造物の外壁に、筆者らのセルロース液晶エラストマー膜を貼り付けておけば、微小なひずみが増えるだけで反射色が変わるため、経年劣化によるひずみや荷重の増加を誰でも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エラストマー膜をかぶせて押しつけると、わずか数十 μm 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できるようになる。

3. 結 論

筆者らが開発したセルロース液晶エラストマーは、電力を使わずに対象物に貼り付けるだけで、その反射色の変化を通じて圧縮や延伸のひずみや力を定量的に可視化できる。さらに、柔軟性に富んだシート状態なので、ひずみや力の大きさに加えて、それらの二次元的な分布や範囲を可視化できるようになる。この特徴を応用すれば、物体表面の凹凸やねじりの強さなども変色で検知できる。このセルロース液晶エラストマー膜だけでなく、派生的な研究成果として、バイオマスのセルロースを活用して、破断しても加熱によって修復できるリサイクル可能な自己修復材料の創製にも成功している^{15~17)}。これらセルロースの自己修復材料に、コレステリック液晶の機能を組み込むことができれば、サステナブルな材料開発において新たな研究展開が期待できる。

ものづくりは昨今、地球と共存共栄できるカーボンニュートラル、サステナビリティ、サーキュラーエコノミーが求められている。筆者らが開発したセルロースを利用したコレステリック液晶エラストマーは安全で環境低負荷であるため、国連総会が掲げた持続可能な開発目標（SDGs）における第12番目の開発目標「つくる責任 つかう責任」に貢献できる。このようなセルロース由来のコレステリック液晶エラストマーは、次世代のサステナブルなセンシングデバイスとして応用できる高いポテンシャルを有している。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、研究助成を賜りました公益財団法人 石本記念デサントスポーツ科学振興財団に厚く御礼申し上げます。また、本稿で紹介した研究成果は、古海研究室メンバーの皆さんの日々の努力によるものであり、心より感謝申し上げます。

文 献

- 1) Marfella R. et al., Microplastics and Nanoplastics in Atheromas and Cardiovascular Events, *N. Engl. J. Med.*, **390**, 900 (2024)
- 2) Nashawi I. S., Malallah A., Al-Bish M., Forecasting World Crude Oil Production Using Multicyclic Hubbert Mode, *Energy Fuels*, **24**, 1788 (2010)
- 3) エネルギー白書 2019 (経済産業省 資源エネルギー庁), 第2部 第2章 第2節
- 4) Ishizaki T., Uenuma S., Furumi S., Thermotropic Properties of Cholesteric Liquid Crystal from Hydroxypropyl Cellulose Mixed Esters, *Kobunshi Ronbunshu*, **72**, 737 (2015)
- 5) 古海誓一, 鈴木花菜, 府川将司, ゴム弾性を有するセルロース誘導体の新しい圧力センシング, *日本ゴム協会誌*, **91**, 49 (2018)
- 6) 府川将司, 古海誓一, 架橋性セルロース誘導体によるフルカラーイメージングと圧力センシング, *液晶*, **22**, 214 (2018)
- 7) Saito T., Kimura S., Nishiyama Y., Isogai A., Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose, *Biomacromolecules*, **8**, 2485 (2007)
- 8) Werbowyj R. S., Gray D. G., Liquid Crystalline Structure in Aqueous Hydroxypropyl Cellulose Solutions, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **34**, 97 (1976)
- 9) Matsumoto K., Ogiwara Y., Iwata N., Furumi S., Rheological Properties of Cholesteric Liquid Crystal with Visible Reflection from an Etherified Hydroxypropyl Cellulose Derivative, *Polymers*, **14**, 2059 (2022)
- 10) Ogiwara Y., Suzuki T., Iwata N., Furumi S., Room-Temperature Cholesteric Liquid Crystals of Cellulose Derivatives with Visible Reflection, *Polymers*, **15**, 168 (2023)
- 11) Ogiwara Y., Iwata N., Furumi S., Dominant Factors Affecting Rheological Properties of Cellulose Derivatives Forming Thermotropic Cholesteric Liquid Crystals with Visible Reflection, *Int. J. Mol. Sci.*, **24**, 4269 (2023)
- 12) 早田健一郎, 岩田直人, 古海誓一, 力やひずみを可視化するセルロース液晶ゴム, *高分子*, **70**, 430 (2021)
- 13) De Vries, H., Rotatory Power and Other Optical Properties of Certain Liquid Crystals, *Acta. Cryst.*, **4**, 219 (1951)

- 14) 古海誓一, 鈴木花菜, 石崎拓郎, 液晶材料, 液晶フィルム及びその製造方法, センサー, 並びに, 光学素子, 特許第6782485号
- 15) 古海誓一, 馬場蓉, 岩田直人, 自己修復性高分子, 自己修復性材料, 及び液晶膜, 特願2022-185974
- 16) 古海誓一, 金田隆希, 岩田直人, 自己修復性高分子を製造するための組成物, 自己修復性高分子及び自己修復性材料, 特願2022-185974
- 17) 古海誓一, 馬場蓉, 岩田直人, チオール化合物, 架橋剤, 硬化性組成物及び硬化物, 特願 2023-044719