

磁場によるナノ-マイクロスケールの構造制御 —セルロースを例として—

(京大院農) 久住 亮介

結晶、液晶、高分子短繊維は化学結合の電子分布異方性に起因した磁化率異方性を有しており、磁場による配向制御が可能である。磁化率異方性は χ_1, χ_2, χ_3 の3つの主値をもつ磁化率テンソル(反磁性体では全て負)で表される。一軸性結晶など一軸異方性の物質では主値のうち2つが等しいため、その異方性磁化率は $\chi_a (= \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}; \chi_{\parallel}$ および $\chi_{\perp}$ は偏長楕円体の長軸および短軸方向の磁化率)で表される。粘性媒体に懸濁させた一軸性結晶に静磁場 $\mathbf{B}$ を印加すると、 $\chi_a > 0$ の場合には $\chi_{\parallel}$ 軸が $\mathbf{B}$ と平行に配向し、 $\chi_a < 0$ であれば磁場と垂直な面上で面配向する。また、磁場効果の発現は、粒子のもつ磁気エネルギーと他のエネルギーの競合関係により決まる。粒子懸濁系において有意な配向が起こるためには、異方性磁気エネルギー E_{mag} と熱エネルギー $k_B T$ の比が少なくとも1以上となることが好ましい。Fig. 1 に、 $E_{\text{mag}} = k_B T$ とした場合の粒子サイズと磁場強度の関係^[1]を示す。 $\chi_a = 10^{-7}$ の粒子の場合、10 T 下では概ね 0.1 μm 以上のサイズであれば磁場配向することが分かる。なお、配向キネティクスについては媒体粘度や粒子形状を考慮する必要がある。

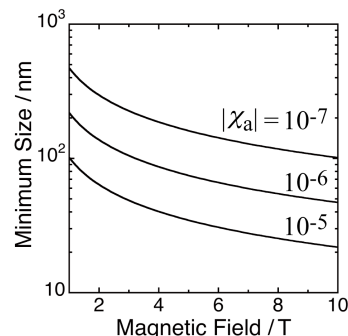


Fig. 1 Minimum particle size necessary to exceed the thermal energy at 300 K.

二軸性結晶 ($0 > \chi_1 > \chi_2 > \chi_3$) の場合、静磁場下では磁化容易軸 χ_1 が磁場に平行となるよう配向する。一方、回転磁場 ($\mathbf{B} \cos \omega t, \mathbf{B} \sin \omega t, 0$) を用いると、困難軸 χ_3 を磁場回転面と垂直な方向に配向させることができる。さらに、静磁場と回転磁場の概念を組み合わせた楕円磁場 ($\mathbf{B}_x \cos \omega t, \mathbf{B}_y \sin \omega t, 0$) を印加すると、 $\mathbf{B}_x \neq \mathbf{B}_y$ の条件下で三次元的に配向させることも可能である^[2]。微結晶をUV硬化モノマー中に懸濁させ、三次元配向させた後UV照射により配向を固定すると、微結晶が三次元配向した複合体が得られる。我々はこれを擬単結晶(Magnetically Oriented Microcrystal Array, MOMA)と呼び、微結晶粉末からの巨大単結晶の作製を可能とするものとしてX線・中性子回折法および固体NMR法への応用を図っている^[3-5]。

分子の集合形態とそのスケールに応じた磁場配向を考えるのに、セルロースは好例である。セルロースは生体由来であるが故に構造形態に階層性があり、各階層スケールにおいて磁場が有効に作用する。例えば、木質細胞壁から得られるパルプ繊維(mm~ μm)は、静磁場下で繊維軸が磁場と垂直に配向する^[6]。また、セルロース繊維を酸加水分解して得られるナノ結晶(μm ~nm)は、結晶表面の負電荷により棒状コロイドとして水中安定化し、臨界濃度以上でキラルネマチック液晶相を形成する。個々のナノ結晶は結晶長軸が磁場と垂直な場合にエネルギー的に安定なため、静磁場下でヘリックス軸が全て磁場に垂直な方向を向いたモノドメインとなる(Fig. 2 参照)^[7]。その他、セルロースには空間変調磁場による磁気パターンニングも有効^[6]であり、講演にて紹介する予定である。

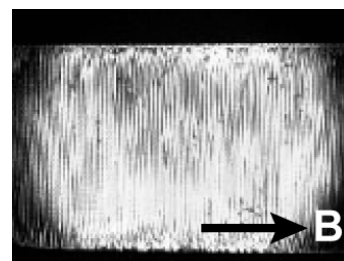


Fig. 2 Monodomain of chiral nematic liquid crystal suspension of cellulose nanocrystals achieved by magnetic alignment (10 T).

参考文献: [1], T. Kimura, *Polym. J.* **35**, 823 (2003); [2], T. Kimura et al., *Langmuir* **21**, 4805 (2005); [3], T. Kimura et al., *Langmuir* **22**, 3464 (2006); [4], F. Kimura et al., *Cryst. Growth Des.* **10**, 48 (2010); [5], R. Kusumi et al. *J. Magn. Reson.*, **223**, 68 (2012); [6], F. Kimura et al., *Sci. Technol. Adv. Mater.* **9**, 024212 (2008); [7], F. Kimura et al., *Langmuir* **21**, 2034 (2005).

Magnetic Processing of Cellulosic Materials on a Scale from Nanometers to Micrometers

R. KUSUMI (Kyoto Univ., r_kusumi@kais.kyoto-u.ac.jp)

The author reviews our recent work on the applications of magnetic processing. First, the theoretical backgrounds on magnetic alignment of feeble magnetic materials in a liquid medium are shown. Then, some examples of alignment control by using high magnetic fields are presented, including three-dimensional magnetic alignment of microcrystallites (Magnetically Oriented Microcrystal Array, MOMA) and its application to structure analyses by X-ray/neutron diffractometry and solid-state NMR spectroscopy. As an example of magnetic processing at different scales, magnetic alignment of cellulosic materials such as cellulose fiber (mm~ μm) and chiral nematic liquid crystal suspension of cellulose nanocrystallites (μm ~nm) are also described.