

令和 2 年 6 月 9 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K15295

研究課題名(和文)セルロース系多糖/ビニルポリマーの微視的複合法の新規開拓と機能材料設計

研究課題名(英文) Microcomposition of Cellulosic Polysaccharide with Vinyl Polymer: New Development of Blending Methods and Design of Functional Composites

研究代表者

杉村 和紀 (SUGIMURA, Kazuki)

京都大学・農学研究科・助教

研究者番号：30711783

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：セルロース系多糖とビニルポリマーとの微視的複合化ペアの拡充・機能化を目的に、各種ブレンド系の相溶性・分子間相互作用の解析評価を遂行した。セルロースあるいはキチンの汎用エステル誘導体とN-ビニルピロリドン-ビニルアセテートランダム共重合体との相溶性評価から、分子相溶化には側鎖置換基種の選択と置換基分布が重要であることを明らかにした。さらに、N-ビニルピロリドンとビニルアセテートのジブロック共重合体が自発的に形成するミクロ相分離構造のモルフォロジーを、セルロースアセテートとのブレンドによって変化・制御できることを例示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

セルロース系多糖の汎用エステル誘導体と既存の工業ポリマーとの相溶化機構について、多糖の分子修飾における決定的要素を明らかにした本研究成果により、従来の低分子可塑剤使用に伴う問題を解消できるだけでなく、簡便な手法でのセルロース系複合材料の作製も可能となる。また、特徴的なミクロ相分離構造を生かした高機能材料の実証が進められているブロック共重合体について、セルロース誘導体をブレンドすることで容易にモルフォロジー制御ができたことから、nmスケールでのセルロース系複合材料の構造制御や構造-物性に関する学術的調査の端緒となりうる。効果的な相溶化剤の開発も期待される。

研究成果の概要(英文)：Estimation of miscibility and intermolecular interaction was conducted for the blends of cellulosic polysaccharide with vinyl (co)polymers, to fabricate/design highly functionalized materials based on the cellulosics. From the characterization data obtained for binary systems of cellulose or chitin esters with poly(N-vinyl pyrrolidone-co-vinyl acetate) random copolymer, it was revealed that the blend miscibility should be significantly influenced by the type of introduced substituents and its regioselective pattern. Regularly microphase-separated structure, formed by poly(N-vinyl pyrrolidone)-block-poly(vinyl acetate) diblock copolymer, was controllable simply by blending cellulose acetate as well as the copolymer composition of the diblock copolymer.

研究分野：生物材料機能学

キーワード：セルロース 多糖類 ブレンド相溶性 アミド基 分子間相互作用 ブロック共重合体 相容化剤

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

量的に豊富で C-neutral の生来特性を有するセルロースは、古くから木質建材や衣料繊維・製紙原料として、近年ではプラスチック材料や食品添加物として幅広く利用されている天然高分子である。グルコピラノース環上の3つのヒドロキシ基を基点とした種々の誘導体化が可能であり、多くのセルロース誘導体が工業的に生産されている。中でもセルロースアセテート(CA)をはじめとするセルロース有機酸エステル(CE)は、光学フィルムや繊維、コーティング、薬物包埋剤、分離膜などの分野において既に重要な位置を占めている。

持続可能な環境調和型社会の構築がクローズアップされる現在、CEに更なる物性改変・高機能化を施し、その用途拡大を図ることには大きな意義がある。そのためのキーとなりうるのが、“異種ポリマーとの微視的複合化”である。とりわけ、CE類と異種高分子を単純混合するポリマーブレンド法は、比較的安価なコストでCEの短所の補完や対成分の有用機能の獲得が可能であり、単一高分子成分では得難い新たな機能の発現(シナジー効果)も期待できる。

しかしながら、熱力学的な制約から分子レベルで混合する(相溶する)ポリマーペアは限られている(互いに引き合う分子間相互作用が介在するペアのみ相溶し、それ以外のペアはマクロ相分離する)。したがって、「どのような分子構造・官能基を有する高分子がCE類と相溶するのか?」や「CEブレンド系の相溶化機構(どのような相互作用により相溶化するのか)」について、体系的な調査が必要である。

### 2. 研究の目的

機能性ポリマーとの分子相溶化を駆使して、セルロース系多糖をベースとした高機能・高性能複合材料の開拓・拡充を遂行する。具体的なアプローチは、以下の2種類である。

#### (1) アミド基含有ビニル(コ)ポリマーとのブレンド相溶性評価

セルロースエステルCEの置換基分布が相溶性に及ぼす影響

これまでにCE類との良好な相溶性が確認されているN-ビニルピロリドン(VP)含有ビニルポリマーを用いて、CE/VP含有ビニルポリマーブレンド系における相溶化機構、とりわけセルロースの6位ヒドロキシ基(一級水酸基)と2・3位ヒドロキシ基(二級水酸基)の相溶化への寄与度を解析する。CAの諸物性は置換基分布によっても変化するため、相溶性に及ぼす置換基分布の影響を明らかにすることは、CAの物性改善や高機能化を図る上で重要となる。

キチンエステルChE系との比較検討 ~2位置換基の相溶性への影響~

キチンは優れた生理活性を有する天然多糖であり、水揚げされるカニやエビなどの甲殻類の外骨格から得られる。地球上で生成される量は年間1,000億tと推測される豊富なバイオマスであるが、類縁のセルロースと同様、溶剤溶解性や熱加工性に難がある。D-グルコピラノースを構成単位とするセルロースに対して、キチンは2位がヒドロキシ基からアセチルアミノ基に変わったN-アセチル-D-グルコサミンを構成単位としている。したがって、キチンのエステル誘導体(ChE)とVP含有ポリマーとのブレンド相溶性を評価し、CEブレンド系との比較から、多糖成分側の官能基変化が相溶化挙動と分子間相互作用に及ぼす影響を調査できる。

#### (2) セルロースエステルCE/ジブロック共重合体ブレンドにおけるミクロ相分離

互いに非相溶なポリマーペアを“ブロック”共重合させたジブロックポリマーでは、成分間に斥力(反発)が生じるものの共有結合により相分離サイズは制限されるため、約100nm以下のスケールで特異なミクロ相分離構造が自発的に形成される。そのドメイン形態とサイズは、共重合組成や各ブロック鎖の重合度(分子鎖長)に依存するものの、片方のブロック鎖とのみ相溶するポリマーをブレンドすることで変化・制御できる。

CEと相溶なVP含有ビニルコポリマーの1つであるVP-ビニルアセテート(VAc)ランダム共重合体は、強烈に反発し合うVPとVAcユニットから成る。さらに、CEはポリN-ビニルピロリドン(PVP)とは相溶するものの、ポリビニルアセテート(PVAc)とは非相溶であり、PVPとPVAcとのジブロック共重合体(PVP-*block*-PVAc)は、ドメイン形態・サイズの制御が可能なジブロックポリマーとしての上記条件を満たす。そこで、PVP-*block*-PVAcをCEのブレンド対成分として用いて、ブレンド組成ならびに共重合組成がモルフォロジー変化に及ぼす影響について調査し、特異的なミクロ相分子構造を示すセルロース系複合材料の創製を試みる。

### 3. 研究の方法

#### (1) アミド基含有ビニルポリマーとのブレンド相溶性評価

セルロースエステルCEの置換基分布が相溶性に及ぼす影響

まずCEとして、最も生産量が多いCAを選定し、one-pot・one-stepでの置換基分布の制御が可能な、イオン液体中でのアセチル化によりCAを調製する。具体的には、1-アリル-3-メチルイミダゾリウム=クロリドあるいは1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム=アセテートに溶解させ

た微結晶セルロース (Avicel®) に、塩化アセチルまたは無水酢酸を反応させて、6 位の置換度 (DS) が 2・3 位の DS よりも高い、6 位優先的な置換基分布を有する 3 種類の CA 試料を、反応溶媒ならびにアセチル化試薬の組み合わせを変えることで調製する。次に、対成分ビニルポリマーには、CE 類と相溶な VP ユニットと熱可塑性の高い VAc ユニットから成るランダム共重合体を用いる。*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) あるいは *N,N*-ジメチルアセトアミド (DMAc) を共通溶媒として混合ポリマー溶液を調製後、溶媒の減圧留去により製膜したブレンドフィルムを示差走査熱量計 (DSC) による熱分析 (昇温速度: 20°C/min) に供する。ガラス転移温度 ( $T_g$ ) のブレンド組成依存性に基づいて、各種 CA/VP-VAc 共重合体ブレンドの相溶性を評価する。

得られた結果を、ビニルポリマーの VP 含有率を関数とした相溶マップとして整理する。アセチル基が 2・3・6 位に均等に導入された市販 CA を用いたブレンド系のデータと比較することで、ブレンド相溶性に及ぼす CA の置換基分布の影響を明らかにする。

#### キチンエステル ChE 系との比較検討 ~ 2 位置換基の相溶性への影響 ~

汎用有機溶剤への溶解性ならびに熱安定性の観点から、ChE としてキチンプロピオネート (ChP) を選択する。まず、カニ殻由来のキチン原試料を Hackman 処理により精製し、溶媒交換処理を施した後に塩化リチウム (LiCl) 濃度 7 wt% の DMAc-LiCl 溶剤に溶解させる。次に、触媒としてトリエチルアミンを添加した後、塩化プロピオニルを加えて均一溶液系でのプロピオニル化反応を行い、ChP 試料を調製する。<sup>1</sup>H NMR 測定により、ChP の DS (Total-DS = 3・6 位ヒドロキシ基の DS (O-DS) + 2 位アセチルアミノ基の DS (N-DS)) を算出する。

対成分ビニルポリマーとして VP-VAc ランダム共重合体を用い、DMF あるいは DMAc を共通溶媒として調製した混合溶液からブレンドフィルムをキャスト製膜し、DSC 熱分析 (昇温速度: 20°C/min) による  $T_g$  組成依存性の評価から、ChP/VP-VAc 共重合体ブレンドの相溶性を判定する。得られた結果を ChP の DS およびビニルポリマーの VP 含有率を関数とした相溶マップとして整理し、相溶性に及ぼす ChP の DS ならびにビニル(コ)ポリマーの共重合組成の影響について調査する。さらに、セルロースプロピオネート (CP) ブレンド系について得られた結果と比較するとともに、FTIR 等の分光測定により、グルコピラノース環における 2 位官能基がビニル(コ)ポリマーとの分子間相互作用に与える影響を解析評価する。

#### (2) セルロースエステル CE/ジブロック共重合体ブレンドにおけるミクロ相分離

PVP-*block*-PVAc は、分子構造や分子量分布の精密制御が可能なりビングラジカル重合の 1 つである可逆的付加-開裂連鎖移動 (RAFT) 重合により合成する。まず、*N*-メチル-*N*-フェニルジチオカルバミン酸シアノメチルを連鎖移動剤に用い、1,4-ジオキサソラン溶媒中で VP モノマー・VAc モノマーの順に RAFT 重合させる。次いで、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定によりブロック共重合体化を確認し、<sup>1</sup>H NMR 測定から共重合組成を決定する。

DMF を共通溶媒とした溶液キャスト法により CA (ジアセテート, DS = 2.18) とのブレンドフィルムを製膜し、DSC 熱分析からブレンド試料の  $T_g$  を評価することで、数十 nm スケールでの相分離構造を調査する。さらに、四酸化ルテニウム (RuO<sub>4</sub>) 染色後に樹脂包埋させた試料から作製した超薄切片を用いて透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行い、CA/PVP-*block*-PVAc ブレンドが形成するミクロ相分離構造の形態ならびにドメインサイズを評価し、ブレンド組成や共重合組成がモルフォロジー変化に及ぼす影響について調査する。

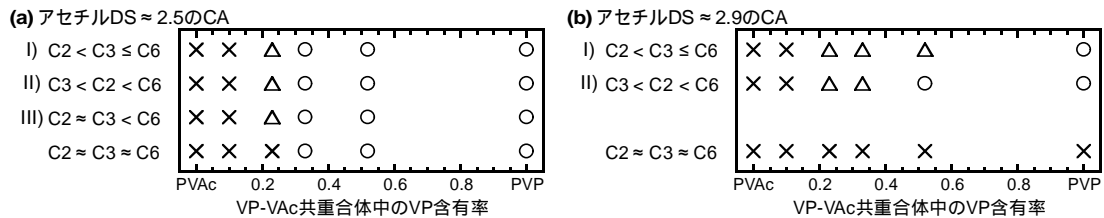
## 4. 研究成果

### (1) アミド基含有ビニル(コ)ポリマーとのブレンド相溶性評価

#### セルロースエステル CE の置換基分布が相溶性に及ぼす影響

相溶化学動に及ぼす CE の DS 効果に関する新たな知見の獲得を目的に、置換基分布の異なるセルロースアセテート CA と *N*-ビニルピロリドン VP-ビニルアセテート VAc ランダム共重合体との相溶性を評価した。one-pot・one-step での分布制御が可能な、イオン液体中でのアセチル化により CA を調製し、得られた結果について比較考察を行った。

反応溶媒ならびにアセチル化試薬の組み合わせを変えることで、6 位の DS 値が高い、6 位優先的な置換基分布を有する 3 種類の CA 試料 (シリーズ I, C2 < C3 ≤ C6; シリーズ II, C3 < C2 < C6; シリーズ III, C2 ≈ C3 < C6) を調製できた。得られた各 CA シリーズについて、ブレンド試料の  $T_g$  組成依存性に基づいて VP-VAc 共重合体との相溶性を判定した結果を 図 1 に示す。図 1a に示すように、均一な置換基分布を有する市販のジアセテート (DS ≈ 2.5) は VP 含有率 = 23 mol% のビニルコポリマーとは非相溶 (×) であったのに対して、6 位優先的な置換基分布の CA (シリーズ I・II・III) は、いずれも部分相溶性 (△, 組成依存性を示すダブル  $T_g$ ) を示した。DS ≈ 2.9 のトリアセテートの DS 領域 (図 1b) においても、シリーズ I (C2 < C3 ≤ C6) および II (C3 < C2 < C6) の CA は、VP 含有率 ≥ ~20 mol% の共重合体と部分相溶あるいは相溶 (○) し、市販の CA 系 (VP 含有率に依らず非相溶) よりも良好な相溶性を示した。



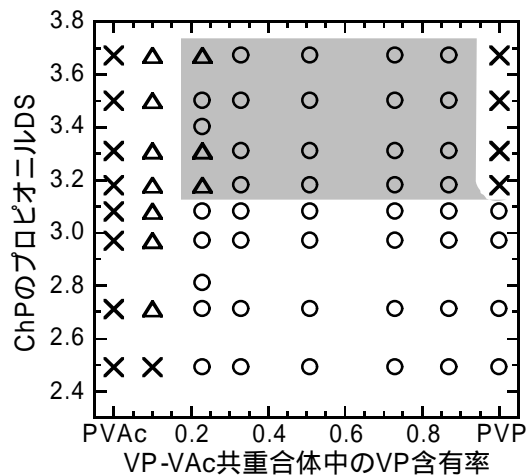
< 図1 VP-MMA 共重合体中の VP ユニット含有率を変数とした、置換基分布の異なる CA と VP-VAc 共重合体ブレンド系の相溶マップ。(a) アセチルDS ≈ 2.5 のブレンド系、(b) アセチルDS ≈ 2.9 のブレンド系。○は相溶、×は非相溶、△は部分相溶をそれぞれ示す。>

以上の結果から、2・3位のヒドロキシ基(二級水酸基)の方が、6位の一級水酸基よりもVPユニットと分子間水素結合を形成しやすく、アセチル基が6位に偏在し2・3位にフリーな水酸基が多いシリーズI・II・IIIのCAは、VP-VAc共重合体との相溶化に有利であるため、ブレンド相溶性にはCAの置換基分布が大きく影響することが示された。さらに、6位優先的な置換基制御を行うことで市販試料では困難であったトリアセテート体の相溶化も達成できることが示された。

#### キチンエステルChE系との比較検討 ~ 2位置換基の相溶性への影響 ~

セルロースの類縁多糖であるキチンのエステル誘導体であるキチンプロピオネート ChP と、VP-VAcランダム共重合体との相溶性を評価し、グルコピラノース環における2位官能基の変化が相溶化挙動と分子間相互作用に及ぼす影響を調査した。なお、相溶性評価に先立ち、均一溶液系でのプロピオニル化反応により調製したChPの分子構造(3・6位ヒドロキシ基のプロピオニル化度(O-DS)、2位アセチルアミノ基のプロピオニル化度(N-DS)、ならびに2位アセチルアミノ基の脱アセチル化度)を、<sup>1</sup>H NMR測定により算出した。

DMFあるいはDMAcを共通溶媒に用いた溶液キャスト法によりブレンドフィルム(肉眼下で均一透明)を製膜後、DSCにより熱転移挙動を調査して相溶性を評価した。得られたDSCサーモグラムによりChP/VP-VAc共重合体ブレンド系の相溶性を判定した結果を、ChPのプロピオニルDSならびにビニル(コ)ポリマーのVP含有率を関数とした相溶マップとして図2に示す。PVPホモポリマーとのブレンドでは、DS < 3.1のChPが相溶性を示した。置換位置に着目すると、残存アミノ基が0のChPは残存ヒドロキシ基数に依らずPVPと非相溶であるのに対し、残存アミノ基を有するChPは残存ヒドロキシ基数が0であってもPVPと相溶した。FT-IR測定からも、ChP系では残存アミノ基を介した分子間相互作用がVP含有ポリマーとの相溶化に寄与していることが裏付けられた。セルロースの残存ヒドロキシ基とVPカルボニル基間の水素結合が相溶化の駆動力となるセルロースプロピオネートCP系に対して、ChP系では残存アミノ基の寄与のみでPVPと相溶可能であることが分かった。VP-VAc共重合体とのブレンドでは、共重合体中のVP・VAcユニット間の反発から生じる異種ポリマー間の擬引力効果により、DS > 3.1およびVP含有率 = 33-87 mol%の領域にて miscibility window が発現した(図2中の灰色部)。VP含有率 = 10-62 mol%にて発現するCP系の miscibility window と比較して、ChP系ではVPリッチな領域での発現となったことから、高置換度ChPとVPリッチな共重合体との相溶化には、ChPの2位イミドとVPユニットの構造類似性も寄与していると推測された。



< 図2 ChPのプロピオニルDSとVP-VAc共重合体のVP含有率を変数とした、ChP/VP-VAc共重合体ブレンド系の相溶マップ。○は相溶、×は非相溶、△は部分相溶をそれぞれ示す。>

以上の結果から、ChPの2位官能基(残存アミノ基あるいはN-プロピオニル側鎖)とVPユニットとの良好な親和性により、幅広い置換度のChPがVPリッチな共重合体と相溶することが明らかとなった。生体親和性の高いフィルム材料への応用が期待できる。

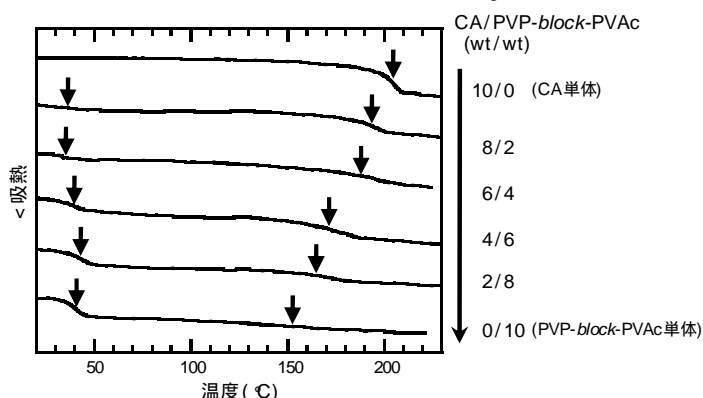
#### (2) セルロースエステルCE/ジブロック共重合体ブレンドにおけるミクロ相分離

特異なミクロ相分離構造を示すセルロース系複合材料の創製を目指して、PVPとPVAcとのジブロック共重合体PVP-block-PVAcを用いて、CAとのブレンドフィルムを作製した。CAとのブレンドならびにPVP-block-PVAcの共重合組成が、ミクロ相分離構造の形態やドメインサイズといったモルフォロジー変化に及ぼす影響について調査した。

RAFT重合で合成したPVP-block-PVAc試料のGPC曲線は、いずれも単一のピークを示した

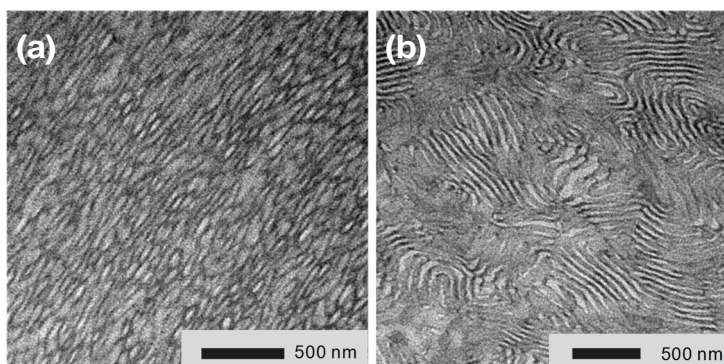
ことからブロック共重合体であることが確認され、<sup>1</sup>H NMR 測定から共重合組成を算出できた。CA (ジアセテート, DS = 2.18) とのブレンドフィルムは、ブレンド組成に依らずいずれも目視下で良好な透明性を示したことから、ブレンド成分は少なくとも数百 nm オーダーで均一混合していることが示唆された。さらに DSC サーマグラムでは、PVAc 成分の  $T_g$  近傍 (~40 °C) と CA・PVP 両成分の  $T_g$  の中間温度域 (150–200 °C) の、2 つの温度域に転移シグナルが発現した(図 3)。

PVAc 成分の  $T_g$  についてはブレンド組成依存性が確認されなかったのに対して、PVP 成分の  $T_g$  はブレンド組成に依存して系統的にシフトする傾向が観られた。この結果から、CA/PVP-*block*-PVAc ブレンド試料中では、CA が PVP 鎖と相溶した CA-PVP ドメインと、PVAc ドメインの二相から成る数十 nm スケールのミクロ相分離構造が形成されていることが示された。



< 図 3 CA/PVP-*block*-PVAc ブレンドについて得られた DSC サーマグラム．矢印は  $T_g$  位置を示す． >

続いて、より詳細なドメインサイズの評価とドメイン形態の調査を、TEM 観察から行った。CA 含有率の増加とともに、CA-PVP 相溶ドメインの領域(暗色領域)が増加し、PVP-*block*-PVAc 単体(図 4a)で観られた PVAc ドメイン(明色領域)の相分離形態(球状もしくは円柱状)が、ラメラ状(図 4b)を経て球状ミセル様へと変化することが確認された。CA-PVP 相溶ドメインの領域の拡大につれて PVAc ドメインが凝集し、そのドメインサイズもモルフォロジー変化に応じて増減することが分かった。



< 図 4 RuO<sub>4</sub> 染色後の CA/PVP-*block*-PVAc ブレンドフィルム(超薄切片)について得られた TEM 像。(a) PVP-*block*-PVAc 単体、(b) CA 含有率 = 20 wt% のブレンド試料．暗色領域が CA-PVP 相溶ドメイン、明色領域が PVAc ドメインにそれぞれ対応する． >

以上の結果から、PVP-*block*-PVAc ジブロックポリマーが形成するミクロ相分離構造(数十 nm スケール)は、CA 成分をブレンドすることで変化・制御できることが明らかとなった。特徴的なミクロ相分離構造を生かした、高機能・高性能な光学・電子材料や選択的透過性を有する膜材料への応用が期待できる。

その他、関連のセルロース系多糖の複合材料について、「PVP ホモポリマーは非相溶性 CA/ビニルアルコール (PVA) ブレンドの相容化剤として適用できること」や「カチオン性のキトサン(脱アセチル化キチン)とアニオン性のポリアクリル酸から成る IPN (相互侵入高分子網目) 型の電解質ハイドロゲルが、pH 応答性の膨潤挙動と粘弾性を示すこと」をそれぞれ見出した。さらに、セルロース誘導体やナノクリスタル(棒状微結晶)が形成する液晶場にバイオミネラル(炭酸カルシウム CaCO<sub>3</sub> ならびにリン酸カルシウム)を沈着成長させ、液晶光学特性を維持したまま、耐熱性を向上させることにも成功した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計15件（うち査読付論文 14件／うち国際共著 1件／うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Yukiko NAKAO, Kazuki SUGIMURA, Yoshiyuki NISHIO	4. 巻 141
2. 論文標題 CaCO <sub>3</sub> mineralization in polymer composites with cellulose nanocrystals providing a chiral nematic mesomorphic structure	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 International Journal of Biological Macromolecules	6. 最初と最後の頁 783 ~ 791
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijbiomac.2019.09.045	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Masahiro MORI, Kazuki SUGIMURA, Yoshiyuki NISHIO	4. 巻 68
2. 論文標題 Addition Effect of Poly( <i>N</i> -Vinyl Pyrrolidone) on the Miscibility of Cellulose Acetate/Poly(Vinyl Alcohol) Blends	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the Society of Materials Science, Japan	6. 最初と最後の頁 649 ~ 655
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2472/jsms.68.649	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Keiichi KODA, Shogo TAIRA, Atsushi KUBOTA, Tomofumi ISOZAKI, Xiangyu YOU, Yasumitsu URAKI, Kazuki SUGIMURA, Yoshiyuki NISHIO	4. 巻 39
2. 論文標題 Development of Lignin-Based Terpolyester Film and Its Application to Separator Material for Electric Double-Layer Capacitor	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Wood Chemistry and Technology	6. 最初と最後の頁 198 ~ 213
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/02773813.2018.1562472	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Junichi SATO, Kazuki SUGIMURA, Yoshikuni TERAMOTO, Yoshiyuki NISHIO	4. 巻 173
2. 論文標題 Preparation and chiroptical properties of cellulose chlorophenylcarbamate/silica hybrids having a chiral nematic mesomorphic structure	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 172 ~ 181
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2019.04.049	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -



1. 著者名 Shogo TAIRA, Makoto KURIHARA, Keiichi KODA, Kazuki SUGIMURA, Yoshiyuki NISHIO, Yasumitsu URAKI	4. 巻 26
2. 論文標題 TEMPO-oxidized cellulose nanofiber-reinforced lignin based polyester films as a separator for electric double-layer capacitor	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Cellulose	6. 最初と最後の頁 569-580
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10570-018-2101-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hirokazu ISHII, Kazuki SUGIMURA, Yoshiyuki NISHIO	4. 巻 26
2. 論文標題 Thermotropic liquid crystalline properties of (hydroxypropyl)cellulose derivatives with butyryl and heptafluorobutyryl substituents	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Cellulose	6. 最初と最後の頁 399-412
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10570-018-2176-6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 二文字 真一, 前田 良輔, 杉村 和紀, 西尾 嘉之	4. 巻 52
2. 論文標題 赤エビの外骨格由来キトサンとポリアクリル酸のコンプレックス形成に及ぼす脱アセチル化度の影響	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 北九州工業高等専門学校研究報告	6. 最初と最後の頁 45-48
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 杉村 和紀, 西尾 嘉之	4. 巻 22
2. 論文標題 セルロース系液晶のキラリティ特性と機能材料としての応用	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 液晶	6. 最初と最後の頁 228-238
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Itaru NAKAJIMA, Taishi KITAGUCHI, Kazuki SUGIMURA, Yoshikuni TERAMOTO, Yoshiyuki NISHIO	4. 巻 50
2. 論文標題 Mesomorphic glass-forming ionic complex composed of a pair of cholesterol phthalate and 1-Cn-3-methylimidazolium: Phase transition and enthalpy relaxation behavior	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 899-909
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-018-0047-5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 杉村 和紀, 津田 紘一, 荒川 洋行, 清家 京介, 宮下 美晴, 寺本 好邦, 西尾 嘉之	4. 巻 75
2. 論文標題 コレステロール誘導体/鎖状アミンから成るイオン錯体の相挙動および液晶ガラスのエンタルピー緩和特性	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 高分子論文集	6. 最初と最後の頁 371-380
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1295/koron.2018-0007	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 A. Katsumura, K. Sugimura, Y. Nishio	4. 巻 139
2. 論文標題 Calcium carbonate mineralization in chiral mesomorphic order-retaining ethyl cellulose/poly(acrylic acid) composite films	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 26 ~ 35
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2018.02.006	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. Hu, F. Wang, L. Yu, K. Sugimura, J. Zhou, Y. Nishio	4. 巻 6
2. 論文標題 Synthesis of Novel Fluorescent Cellulose Derivatives and Their Applications in Detection of Nitroaromatic Compounds	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Sustainable Chemistry & Engineering	6. 最初と最後の頁 1436 ~ 1445
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssuschemeng.7b03855	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する



1. 著者名 T. Tsuru, K. Sugimura, Y. Nishio	4. 巻 178
2. 論文標題 Superparamagnetic IPN gels of carrageenan/PHEMA excelling in shape retention	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Carbohydrate Polymers	6. 最初と最後の頁 1~7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbpol.2017.09.018	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 西尾嘉之, 杉村和紀	4. 巻 66
2. 論文標題 構造多糖由来の高機能材料	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 高分子	6. 最初と最後の頁 284 ~ 286
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 M. Abe, K. Sugimura, Y. Nishiyama, Y. Nishio	4. 巻 5
2. 論文標題 Rapid Benzoylation of Cellulose in Tetra-n-butylphosphonium Hydroxide Aqueous Solution at Room Temperature	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 ACS Sustainable Chemistry & Engineering	6. 最初と最後の頁 4505 ~ 4510
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssuschemeng.7b00492	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計45件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 Shota MORIMOTO, Kazuki SUGIMURA, Tatsuya AWANO, Hiroshi KAMITAKAHARA, Yoshiyuki NISHIO
2. 発表標題 Morphological change in the microphase separation of cellulose diacetate/diblock copolymer blends
3. 学会等名 259th ACS National Meeting & Exposition (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 梅野 聖斗, 杉村 和紀, 上高原 浩
2. 発表標題 イオン液体中でのセルロースアセテートの合成とその置換基分布がビニルポリマーとの相溶性に及ぼす影響
3. 学会等名 セルロース学会第26回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤田 真平, 杉村 和紀, 西尾 嘉之
2. 発表標題 エチルセルロース液晶の掌性反転に及ぼすフェニルカルバモイル基の導入効果
3. 学会等名 セルロース学会第26回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 熊谷 颯也, 杉村 和紀, 上高原 浩, 西尾 嘉之
2. 発表標題 セルロースナノクリスタルの液晶固定化フィルム中でのミネラルゼーション: ポリマーマトリックス組成がヒドロキシアパタイトの結晶化に及ぼす影響
3. 学会等名 セルロース学会第26回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 二文字 真一, 前田 良輔, 杉村 和紀, 上高原 浩, 西尾 嘉之
2. 発表標題 キトサンとポリアクリル酸のコンプレックス形成における脱アセチル化度の影響
3. 学会等名 セルロース学会第26回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤 潤一, 金城 知宏, 塩見 祥之, 杉村 和紀, 上高原 浩, 西尾 嘉之
2. 発表標題 円二色性分光法と量子化学計算によるセルロース銅アンモニア錯体の構造解析
3. 学会等名 セルロース学会第26回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西島 歳喜, 杉村 和紀, 西尾 嘉之
2. 発表標題 セルロースフェニルカルバメート類が形成するコレステリック構造の固定化と液晶フィルムにおけるCaCO <sub>3</sub> ミネラルゼーション
3. 学会等名 セルロース学会第26回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 辰巳 修平, 杉村 和紀, 上高原 浩, 西尾 嘉之
2. 発表標題 キチンプロピオネートとN-ビニルピロリドン含有ビニル共重合体から成るブレンド系の相溶性評価
3. 学会等名 セルロース学会第26回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡本 華奈, 杉村 和紀
2. 発表標題 キトサン/ポリアクリル酸から成る電解質IPNゲルのpH変化に伴う膨潤挙動
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤田 真平, 杉村 和紀, 西尾 嘉之
2. 発表標題 エチルセルロース液晶の掌性反転に及ぼすフェニルカルバモイル基の導入効果
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shota MORIMOTO, Tatsuya AWANO, Kazuki SUGIMURA, Yoshiyuki NISHIO
2. 発表標題 Morphological changes in microphase-separated structure of cellulose acetate/diblock copolymer blends
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森本 奨大, 粟野 達也, 杉村 和紀, 西尾 嘉之
2. 発表標題 セルロースアセテート/ジブロック共重合体ブレンドが形成するマイクロ相分離構造のモルフォロジー変化
3. 学会等名 第69回日本木材学会大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 杉村 和紀
2. 発表標題 セルロースエステル/ビニルポリマーのブレンド相溶性と分子間相互作用
3. 学会等名 セルロース学会 北海道・東北支部セミナー（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 二文字 真一, 前田 良輔, 杉村 和紀, 西尾 嘉之
2. 発表標題 赤エビ由来キトサンとポリアクリル酸の複合化における脱アセチル化度の影響
3. 学会等名 化学工学会第50回秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 辰巳 修平, 杉村 和紀, 西尾 嘉之
2. 発表標題 キチンプロピオネート/N-ビニルピロリドン-ビニルアセテート共重合体から成るブレンド系の相溶性：セルロース系との比較考察
3. 学会等名 セルロース学会第25回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤田 真平, 杉村 和紀, 西尾 嘉之
2. 発表標題 フェニルカルバモイル基を側鎖に有するエチルセルロース誘導体の液晶形成挙動
3. 学会等名 セルロース学会第25回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 森本 奨大, 栗野 達也, 杉村 和紀, 西尾 嘉之
2. 発表標題 セルロースアセテート/ジブロック共重合体ブレンドにおけるマイクロ相分離構造の発現
3. 学会等名 セルロース学会第25回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西島 歳喜, 杉村 和紀, 西尾 嘉之
2. 発表標題 セルロースフェニルカルバメート類の液晶固定化フィルムにおけるCaCO <sub>3</sub> ミネラリゼーション：マトリックス成分・組成の検討
3. 学会等名 セルロース学会第25回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中尾 祐貴子, 杉村 和紀, 西尾 嘉之
2. 発表標題 セルロースナノクリスタルの液晶固定化フィルムにおけるCaCO <sub>3</sub> ミネラリゼーションと生成結晶多形の評価
3. 学会等名 セルロース学会第25回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 熊谷 颯也, 杉村 和紀, 西尾 嘉之
2. 発表標題 小角光散乱により追跡したセルロースナノクリスタル懸濁液の乾燥濃縮過程における液晶構造変化
3. 学会等名 セルロース学会第25回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中嶋 格, 杉村 和紀, 西尾 嘉之
2. 発表標題 イオン液体構造を側鎖に有するアシル化ヒドロキシプロピルセルロースのサーモトロピック液晶挙動
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 森本 奨大, 杉村 和紀, 西尾 嘉之
2. 発表標題 セルロースアセテート/ジブロック共重合体ブレンドが形成するマイクロ相分離構造
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 悴田 健人, 杉村 和紀, 西尾 嘉之
2. 発表標題 セルロースプロピオネート/ポリビニルアルコールブレンド系の相溶マップ： プロピオニル置換基分布が相溶性に及ぼす影響
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中谷 百花, 杉村 和紀, 西尾 嘉之
2. 発表標題 アルギン酸/ポリ(4-ビニルピリジン)IPNゲルにおけるCaCO <sub>3</sub> のミネラルゼーションと結晶多形評価
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中尾祐貴子, 杉村和紀, 西尾嘉之
2. 発表標題 セルロースナノクリスタルの液晶固定化フィルムにおける炭酸カルシウムのミネラルゼーションと結晶多形評価
3. 学会等名 第68回日本木材学会大会
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 阿部充, 杉村和紀, 西山義春, 西尾嘉之
2. 発表標題 テトラアルキルホスホニウム水酸化物水溶液中でのセルロースの迅速エーテル化
3. 学会等名 第68回日本木材学会大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 阿部充, 杉村和紀, 西山義春, 西尾嘉之
2. 発表標題 テトラアルキルホスホニウム水酸化物水溶液中でのセルロースの迅速エーテル化反応
3. 学会等名 第8回イオン液体討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 A. Katsumura, Y. Nakao, K. Sugimura, Y. Nishio
2. 発表標題 Calcium carbonate mineralization in polymer composites with cellulose providing a chiral nematic mesomorphic structure
3. 学会等名 4th International Cellulose Conference (ICC2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 K. Sugimura, M. Mori, K. Kaseda, Y. Nishio
2. 発表標題 Miscibility and Intermolecular Interaction of Cellulose Ester/Poly(vinyl alcohol) Blends
3. 学会等名 4th International Cellulose Conference (ICC2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 M. Abe, K. Sugimura, Y. Nishiyama, Y. Nishio
2. 発表標題 Ester and ether derivatization of cellulose using ionic liquids and related solvent systems
3. 学会等名 4th International Cellulose Conference (ICC2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 T. Hirata, H. Ishii, S. Fujita, K. Sugimura, Y. Nishio
2. 発表標題 Chiroptical properties of lyotropic liquid crystals of ethylcelluloses modified with various substituents
3. 学会等名 4th International Cellulose Conference (ICC2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 K. Sugimura, Y. Nishio
2. 発表標題 Miscibility and physical properties of cellulose ester/vinyl polymer blends
3. 学会等名 5th EPNOE International Polysaccharide Conference (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 阿部充, 杉村和紀, 西山義春, 西尾嘉之
2. 発表標題 テトラブチルホスホニウム水酸化物水溶液中でのセルロースの迅速ベンジル化
3. 学会等名 セルロース学会第24回年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中尾祐貴子, 杉村和紀, 西尾嘉之
2. 発表標題 セルロースナノクリスタルの液晶固定化フィルムの作製ならびに無機物との新規ハイブリッド化の検討
3. 学会等名 セルロース学会第24回年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 西島歳喜, 勝村文夏, 杉村和紀, 西尾嘉之
2. 発表標題 液晶構造が固定化されたセルロース誘導体フィルムの作製ならびにミネラルゼーションによる無機とのハイブリッド化の検討
3. 学会等名 セルロース学会第24回年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 藤田真平, 杉村和紀, 西尾嘉之
2. 発表標題 クロロフェニルカルバモイル基を側鎖に有するエチルセルロース誘導体の液晶形成挙動
3. 学会等名 セルロース学会第24回年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 悴田健人, 杉村和紀, 西尾嘉之
2. 発表標題 セルロースプロピオネート/ポパールブレンドの相溶性に及ぼすプロピオニル置換基分布の影響
3. 学会等名 セルロース学会第24回年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中嶋格, 杉村和紀, 西尾嘉之
2. 発表標題 アシル化ヒドロキシプロピルセルロースの液晶挙動 ~ 側鎖末端へのイミダゾリウム塩構造の導入効果 ~
3. 学会等名 セルロース学会第24回年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 森本奨大, 杉村和紀, 西尾嘉之
2. 発表標題 セルロースアセテート/N-ビニルピロリドン-ビニルアセテートブロック共重合体のブレンド相溶性と相構造の解析
3. 学会等名 セルロース学会第24回年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中谷百花, 杉村和紀, 西尾嘉之
2. 発表標題 アルギン酸/ポリ(4-ビニルピリジン)IPNゲルにおける炭酸カルシウムミネラル化：溶液環境が膨潤率と生成量に及ぼす影響
3. 学会等名 セルロース学会第24回年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中嶋格, 北口太志, 杉村和紀, 西尾嘉之
2. 発表標題 コレステロール誘導体とイミダゾリウムカチオンからなる液晶性錯体の相挙動
3. 学会等名 第66回高分子学会年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 M. Abe, K. Sugimura, Y. Nishiyama, Y. Nishio
2. 発表標題 Rapid Benzoylation of Cellulose in Tetra-n-butylphosphonium Hydroxide Aqueous Solution at Room Temperature
3. 学会等名 第66回高分子学会年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 勝村文夏, 杉村和紀, 西尾嘉之
2. 発表標題 コレステリック構造が固定化されたエチルセルロース/ポリアクリル酸液晶ゲルのネットワーク制御下における炭酸カルシウムミネラリゼーション
3. 学会等名 第66回高分子学会年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 石井宏和, 杉村和紀, 西尾嘉之
2. 発表標題 フッ素含有基を有するアシル化ヒドロキシプロピルセルロースの液晶形成挙動
3. 学会等名 第66回高分子学会年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 K. Sugimura, Y. Nishio
2. 発表標題 Comparative studies on miscibility and intermolecular interaction for cellulose ester blends with vinyl copolymers
3. 学会等名 253rd ACS National Meeting (国際学会)
4. 発表年 2017年

## 〔図書〕 計2件

1. 著者名 杉村和紀, 寺本好邦, 西尾嘉之(分担執筆)	4. 発行年 2017年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 532
3. 書名 光学樹脂の屈折率、複屈折制御技術	

1. 著者名 Y. Nishio, Y. Teramoto, R. Kusumi, K. Sugimura, Y. Aranishi	4. 発行年 2017年
2. 出版社 Springer International Publishing AG	5. 総ページ数 125
3. 書名 Blends and Graft Copolymers of Cellulosics	

## 〔産業財産権〕

## 〔その他〕

複合材料化学分野 <a href="http://www.fukugou.kais.kyoto-u.ac.jp/">http://www.fukugou.kais.kyoto-u.ac.jp/</a>
---

## 6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----