

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：14301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2013～2014

課題番号：25892017

研究課題名(和文)セルロース系複合材料の拡充に向けた新規高分子相溶化剤の開拓

研究課題名(英文) Miscibility Estimation of Cellulose Ester Blends and Investigation of Novel Compatibilizer toward Designing of Cellulosic Composite Materials

研究代表者

杉村 和紀 (SUGIMURA, Kazuki)

京都大学・(連合)農学研究科(研究院)・技術補佐員

研究者番号：30711783

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,800,000円

研究成果の概要(和文)：ポリマーブレンド法を用いた微視的複合化により、セルロース有機酸エステルの更なる物性改善に資する基礎研究を遂行した。汎用のアセテートとプロピオネートを主対象とし、N-ビニルピロリドンユニットを含有するビニル共重合体あるいはポリ(ビニルアルコール)との相溶ブレンド試料の作製に成功した。有用な相溶マップとして結果を整理するとともに、相溶化の駆動力となる分子間相互作用を明らかにした。工業的に汎用度が高いグレードのセルロースアセテートとポリ(ビニルアルコール)との非相溶ブレンドについては、両成分の共通相溶成分であるポリ(N-ビニルピロリドン)を添加し、その高分子相溶化剤としての効果を例示しえた。

研究成果の概要(英文)：Basic research was conducted to fabricate highly functionalized materials based on organic ester derivatives of cellulose via microscopic incorporation with other polymeric ingredients. Miscible blends exhibiting homogeneity on a nanometer scale were obtained in binary systems of cellulose acetate or propionate with vinyl polymers (N-vinyl pyrrolidone-containing vinyl copolymer and poly(vinyl alcohol)). Compatibilization of an immiscible polymer pair of cellulose acetate (cellulose diacetate or triacetate)/poly(vinyl alcohol) was successfully achieved by adding poly(N-vinyl pyrrolidone) homopolymer as the third polymer component.

研究分野：生物材料機能学

キーワード：セルロースエステル 相溶化剤 分子間相互作用 N-ビニルピロリドン含有共重合体 ビニルアルコール 複合材料・物性 相溶化

1. 研究開始当初の背景

天然高分子セルロースは、エステルあるいはエーテル誘導体へと変換することで、溶剤溶解性・成形加工性が飛躍的に向上する。光学フィルムや繊維、分離膜等の分野において重要な材料であるセルロース有機酸エステル(CE)の更なる物性改善や新規機能開拓を図る上で、異種ポリマーとの微視的複合化は有用な方法である。とりわけ、CE類と相溶性な高分子を用い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という難点がある(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)。マクロ相分離に起因する白濁や脆性のため、非相溶ブレンドフィルムは使い物にならない。したがって、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)の体系的な調査に加え、数多いCE/異種ポリマー非相溶ブレンドの物性を改善しうる高分子相溶化剤の開発が必要である。

2. 研究の目的

以下に示すアプローチ、(1)CE/ビニルポリマーの相溶性ならびに分子間相互作用の評価、および(2)高分子相溶化剤の添加によるCE/ビニルポリマー非相溶ブレンドの相溶化を遂行し、汎用なCE類をベースとした機能性複合材料の開拓・拡充を目的とした。

(1) CE/ビニルポリマーブレンド系の相溶性ならびに分子間相互作用の評価

CEとビニル(コ)ポリマーから成る2成分ブレンドを混合ポリマー溶液からの溶媒キャストにより作製し、熱分析によりブレンド相溶性を評価する。得られた結果をCEの側鎖置換度(DS)およびビニルポリマーの共重合組成を変数とした、相溶マップとして整理する。良好な相溶性を示すブレンド試料について、各種分光測定ならびに溶液粘度測定によりブレンド成分間に働く引力または斥力効果の検証を行うとともに、ブレンド成分の均一混合スケールを解析評価する。

(2) 高分子相溶化剤の添加によるCE/ビニルポリマー非相溶ブレンドの相溶化

CE/ビニルポリマー非相溶ブレンドに、共通の相溶成分(CE類ならびに対成分ポリマーとそれぞれ相溶するポリマー)を第3成分として添加した3成分系ブレンドを作製する。得られたブレンドフィルム試料の相溶性を熱分析により評価する。CEのDSや対成分ビニルポリマー種、ブレンド組成等が、3成分ブレンドの相溶性に及ぼす影響を評価する。

3. 研究の方法

(1) CE/ビニルポリマーブレンド系の相溶性ならびに分子間相互作用の評価

CE/*N*-ビニルピロリドン(VP)含有ビニル共重合体ブレンド系

対成分ビニルポリマーとして、CE類と相溶性なVPユニットを1成分に有する*N*-ビニルピロリドン-メタクリル酸メチル共重合体(VP-MMA共重合体)を選定する。溶液キャスト法により、汎用のCE類(セルロースプロピオネートCPあるいはアセテートCA)とのブレンドフィルムを作製する。ブレンド試料のキャラクタリゼーション(相溶性評価、分子間相互作用評価等)は、示差走査熱量計(DSC)による熱分析、FTIR、固体NMR、溶液粘度測定等により行う。また、当該ブレンド構成成分(CE類ならびにメタクリル酸メチル(MMA)ユニット)が共に光学機器用部材としての適合物性を有していることに着目して、ブレンドフィルムの熱延伸により生じる光学的複屈折も解析評価する。

CE/ポリ(ビニルアルコール)(PVA)ブレンド系

分子間水素結合により未修飾セルロースと良好な混合非晶相を形成しうるPVAをブレンド対成分に用いて、汎用度の高いCAとのブレンドフィルムをキャスト製膜する。CAの置換度DSならびにPVAのケン化度Spを変数として、種々のCA/PVAペアの相溶性をDSC熱分析により評価し、得られた結果を相溶マップとして整理する。

(2) 高分子相溶化剤の添加によるCE/ビニルポリマー非相溶ブレンドの相溶化

ともに環境適合性や各種構造・機能材料の用途があるCAとPVAから成る非相溶ブレンド(2成分系)に、CAとPVAの共通の相溶成分であるポリ(*N*-ビニルピロリドン)(PVP)を配合した3成分ブレンドをキャスト製膜する。得られたブレンド試料をDSC熱分析に供して、3成分のブレンド相溶性を評価する。CAの置換度DSおよびPVAのケン化度Spに加え、PVPの分子量が相溶性(混和性)の改善に及ぼす影響を調査する。

4. 研究成果

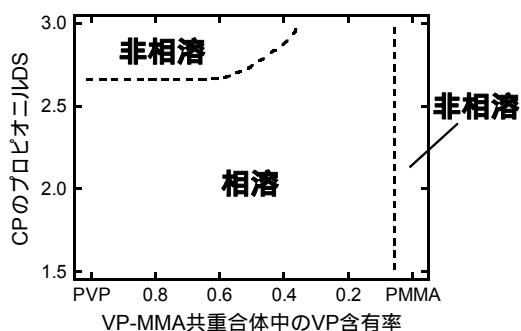
(1) CE/ビニルポリマーブレンド系の相溶性ならびに分子間相互作用の評価

CE/VP含有ビニル共重合体ブレンド系

汎用なCE類の1つであるセルロースプロピオネート(CP)の熱あるいは光学物性の改善を目指し、*N*-ビニルピロリドン(VP、各種CE類と相溶性)とメタクリル酸メチル(MMA、光学物性に優れる)の共重合体(VP-MMA共重合体)を対成分に用いたブレンド系について、相溶性ならびに分子間相互作用等を評価解析した。

N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)を共通溶媒に用いた溶液キャスト法により、ブレンドフィルムを製膜した。得られたフィルムは、

(試料のブレンド相溶性を反映して)透明あるいは白濁であった。DSCを用いた熱分析によりブレンド試料の相溶性を順次判定し、CP試料の側鎖置換度DSならびにVP-MMA共重合体の共重合組成を変数とした相溶マップとして整理した。図1に示すように、CP/VP-MMA共重合体ブレンド系は幅広いDSならびに共重合組成で良好な相溶性(数nmオーダーで両成分が均一混合)が発現することが分かった。



<図1 CPのプロピオニル置換度DSとVP-MMA共重合体中のVPユニット含有率を変数としたCP/VP-MMA共重合体ブレンド系の相溶マップ。>

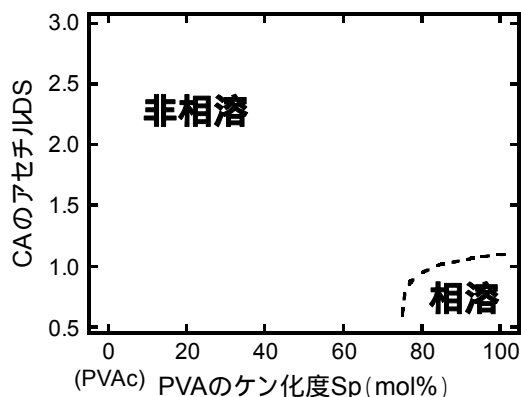
FT-IRならびに溶液粘度測定より、CP/VP-MMA共重合体ブレンドは(直接的な)成分間水素結合やブレンド成分間の親和性に加え、共重合体の構成モノマーユニット(VP-MMA)間の反発力に由来するCPとの(間接的)引力効果によっても相溶することが明らかとなった。また、相溶ブレンド化によるCP試料の熱機械的な物性の向上に加え、バルク材料の変形に伴う光学異方性の制御を達成した。

CA/PVAブレンド系

特に重要なCE類であるCAと良好な相溶性を示すポリマー種の開拓・拡充を図るべく、CAとポリ(ビニルアルコール)(PVA)とのブレンド相溶性を評価した。

DMFあるいはN,N-ジメチルアセトアミド(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CA/PVAブレンド系の相溶性を判定した結果を、CAのアセチル置換度DSならびにPVAのケン化度Spを関数とした相溶マップとして図2に示す。汎用グレードである $DS \geq 2.0$ のCA(セルロースジアセテートならびにトリアセテート)は、ポリ(ビニルアセテート)(PVAc, $Sp = 0 \text{ mol}\%$)を含め、PVA試料とはSpに依らず非相溶であった。それに対して、 $DS \approx 0.5-1.0$ の低DSのCA試料(水溶性セルロースモノアセテート)は、 $Sp > \sim 80 \text{ mol}\%$ のPVAと相溶した。したがって、CA/PVAブレンドの相溶化には、CA水酸基-PVA水酸基間の水素結合形成が寄与しており、CA・PVA両成分ともに水酸基を豊富

に含む必要があることが示された。

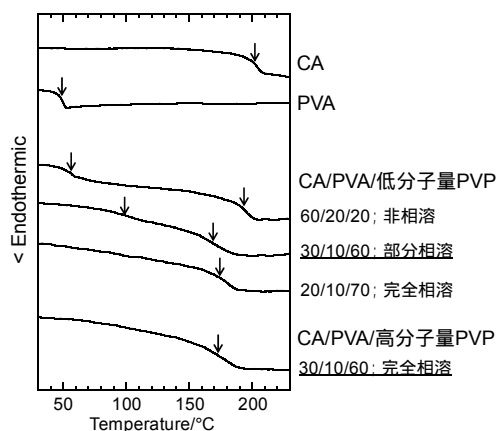


<図2 CAのアセチルDSとPVAのケン化度Spを変数としたCA/PVAブレンド系の相溶マップ。>

(2) 高分子相溶化剤の添加によるCE/ビニルポリマー非相溶ブレンドの相溶化

上記(1)で明らかとなったように、汎用性の高いグレードであるジアセテート($DS \approx 2.0-2.5$ のCA)ならびにトリアセテート($DS \geq 2.8$)は、ケン化度Spに依らずPVA試料とは非相溶である。他方、ポリ(N-ビニルピロリドン)(PVP)ホモポリマーは、CA($DS \leq 2.8$)およびPVA両ポリマーと相溶であるため、PVPはCA/PVA非相溶ブレンドの相溶性(混和性)を改善する高分子相溶化剤として寄与しうる。

CA($DS = 1.8-2.5$), PVA($Sp = 20-100 \text{ mol}\%$), ならびにPVPをDMFあるいはDMAcにそれぞれ溶解させた。各ポリマー溶液を種々の重量比で混合し、溶液キャスト法により3成分ブレンドフィルム(肉眼で均一透明)を製膜後、DSC熱分析により相溶性を評価した。得られた結果を、図3に例示する。DSCサーモグラムにおけるガラス転移温度の挙動から、当該3成分ブレンドでは各成分が互いに相分離した3相分離構造は観られず、PVP成分がCAまたはPVAのどちらか一方とのみ優先混合した2相分離構造(非相溶)、PVPが両成分とそれぞれ混合した2相構造(部分相溶)、および3成分による均一混合(完全相溶)が観られた。完全相溶・部分相溶となるブレンド組成は、用いるCAのアセチルDSならびにPVAのSpによって大きく変化し、CA-PVP間ならびにPVA-PVP間の両相互作用頻度のバランスによって決定することが示唆された。また、高分子量のPVPホモポリマーを用いた場合、いずれの3成分ブレンド系においても、完全相溶・部分相溶領域は拡大した。これは、分子鎖が長いPVPは1分子鎖中でCA・PVA両成分と分子間相互作用(水素結合)を形成することができ、非相溶な2成分の界面接着性を向上する相溶化剤として良好に機能したためであると考えられる。



<図3 CA/PVA/PVP 3成分ブレンドについて得られた DSC サーマグラムの一例 .CA のアセチル DS は 2.18 , PVA の Sp は 32 mol% . >

その他, 関連のセルロース系複合フィルムについて, 熱・光学・力学物性の改変のために, 相溶性や分子間相互作用の基礎データを集積した。

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)

K. Sugimura, Y. Teramoto, and Y. Nishio: Insight into miscibility behaviour of cellulose ester blends with *N*-vinyl pyrrolidone copolymers in terms of viscometric interaction parameters, *Cellulose*, online first. DOI: 10.1007/s10570-015-0660-9 [査読有り]

K. Sugimura, Y. Teramoto, and Y. Nishio: Blend miscibility of cellulose propionate with poly(*N*-vinyl pyrrolidone-*co*-methyl methacrylate), *Carbohydrate Polymers*, **98**, 532–541 (2013). DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.06.045 [査読有り]

[学会発表](計5件)

森政博, 杉村和紀, 西尾嘉之: セルロースアセテート/ポパール/ポリ *N*-ビニルピロリドン 3 成分ブレンドの相溶性評価, 日本木材学会第 65 回大会, 2015 年 3 月 18 日, タワーホール船堀 (東京).

K. Sugimura, Y. Teramoto, and Y. Nishio: Miscibility and optical property of cellulose alkyl ester blends with poly(*N*-vinyl pyrrolidone-*co*-methyl methacrylate), *International Symposium on Fiber Science and Technology 2014 (ISF 2014)*, Oct 1st 2014, Big Sight Tokyo Fashion Town Hall (Tokyo).

森政博, 杉村和紀, 西尾嘉之: セルロースアセテート/ポパール/ポリ *N*-ビニルピロリドン 3 成分ブレンドの相溶性評価, セルロース学会第 21 回年次大会, 2014 年

7 月 18 日, 鹿児島大学郡元キャンパス稲盛会館 (鹿児島市).

丸山諒, 杉村和紀, 寺本好邦, 西尾嘉之: セルロースエステル/*N*-ビニルピロリドン-メタクリル酸エチル共重合体ブレンドの相溶性ならびに分子間相互作用評価, セルロース学会第 21 回年次大会, 2014 年 7 月 17 日, 鹿児島大学郡元キャンパス稲盛会館 (鹿児島市).

杉村和紀, 寺本好邦, 西尾嘉之: 分子間相互作用パラメータの定量評価によるセルロースプロピオネート/*N*-ビニルピロリドン含有共重合体ブレンド系における相溶化挙動の検証, 日本木材学会第 64 回大会, 2014 年 3 月 14 日, 愛媛大学城北キャンパス共通教育講義棟 (松山市).

[図書](計2件)

K. Sugimura, Y. Teramoto, and Y. Nishio: “Cellulose Acetate” In *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials* (S. Kobayashi and K. Müllen, Eds.), Springer, Berlin/Heidelberg, in press, DOI: 10.1007/978-3-642-36199-9_328-1.

西尾嘉之, 杉村和紀, 寺本好邦 (分担執筆): シーエムシー出版, 『機能性セルロース次元材料の開発と応用』(近藤哲男監修), 2013 年, 総ページ数 239 (pp.69–78).

[その他]

ホームページ等

<http://www.fukugou.kais.kyoto-u.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

杉村 和紀 (SUGIMURA, Kazuki)

京都大学・大学院農学研究科・技術補佐員
研究者番号: 30711783