

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2014

課題番号：23580228

研究課題名(和文)セルロース誘導体の潜在特性を引き出す化学修飾と配向制御による光・電気的機能発現

研究課題名(英文) Fabrication of optically and electrically functional materials based on industrially available cellulose derivatives via mild chemical modification and orientation control

研究代表者

寺本 好邦 (TERAMOTO, Yoshikuni)

岐阜大学・応用生物科学部・准教授

研究者番号：40415716

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：工業的に重要なセルロース誘導体(セルロースアセテート(CA)とシアノエチルセルロース(CyEC))に軽度な分子修飾と熱加工を施し、分子鎖・セグメントの配向挙動を制御して、光学的・電気的機能材料の創製を為し得た。光学的機能として、ゼロ複屈折材料を含む光学異方性を精密に制御できるCAベースの材料の設計指針を得た。電気的機能としては、熱的に安定なセルロース誘導体の中で最も大きい誘電率を示す材料をCyECから得ることができた。

研究成果の概要(英文)：We accomplished the fabrication of optically and electrically functional materials based on industrially available cellulose derivatives (cellulose acetate (CA) and cyanoethyl cellulose (CyEC)), by controlling the orientation state of polymer chains and segments via combination of mild chemical modification and thermal processing. With regard to optical functionality, we synthesized CA-based graft copolymers by atom transfer radical polymerization; their optical anisotropy was delicately controllable by changing the copolymer composition, which is of great significance for designing optical retardant films including a specialty that shows a zero-birefringence nature irrespective of the elongation and ensuring molecular orientation growth. As electrically functional materials, we successfully obtained thermally-stable highly dielectric derivatives of CyEC.

研究分野：バイオマス材料化学

キーワード：セルロース 誘導体 分子修飾 配向制御 光学異方性 誘電性

1. 研究開始当初の背景

木質分野の主要化成品であるセルロース誘導体は、“元祖”熱可塑性ポリマーでありながら、優れた物理特性（曳糸・成膜性、強度、吸着性など）を活かして工業的重要性を保っている。その一方で、「材料としてのバイオマスの高機能化」を志す代表者は、“バイオベース”、“潜在資源量の豊富さ”といった今日的な訴求要素に加え、分子論的知見に基づいて未知機能を引き出せれば、セルロース誘導体の更なる発展が可能、と考えた。

研究開始当初までに、代表者らは、セルロース系多糖のエステル誘導体やグラフト共重合体の「熱・力学物性の統一的理解」を図ってきた。合成・精製・構造評価法を確立し、フィルム等のバルク体が何°Cで熱軟化・流動するか等を明確な分子構造に対して体系づけ、分子を構成するセグメントが熱転移や（非晶緩和や結晶化などの）高次構造発達過程でどう振る舞っているのかを明らかにしている（Cellulose Commun 2003, 2010）。

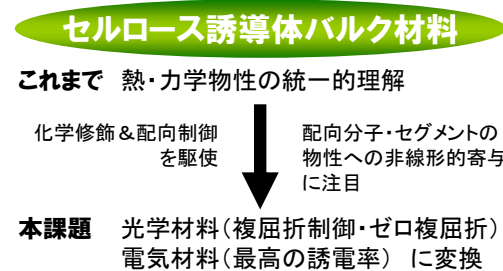


図1 研究開始当初の背景と構想。

本研究計画では、セグメントごとに細分化して得てきた知見を、セルロース誘導体の潜在機能を引き出すために統合・活用することを目指した。発現する機能として、バルク体の光学的・電気的機能を対象とした。そのために、必要十分で精密な化学修飾や、延伸等の適切なプロセッシングを駆使することとした。研究の立脚点は以下の通りである：

- i) 工業的なセルロース誘導体（セルローストリアセテートやシアノエチルセルロース（CyEC）など）の光・電気的物性は、液晶ディスプレイ保護膜や有機 EL バインダー等の製品に応用されている。セルロース系ならではの特徴（半剛直性、透明性、etc.）も発揮されている。ただし、学術的には分子構造と性能の相関が体系化されておらず、軽度な化学修飾によってさらに幅広く制御できる余地を残していた。
- ii) 具体的なターゲットは、光学材料では「セルロースアセテート（CA）由来のグラフト体に複屈折の補償効果を導入し、延伸配向時の複屈折制御を可能とすること」、電気材料では「CyEC の化学修飾と配向制御により、セルロース系で最高の誘電率の誘導体を得ること」ととした。

iii) 光・電気的物性制御のためには、幹鎖と側鎖（およびそのセグメント）の物性への寄与が単なる足し合わせとまらない点にも注目することとした。これについては、便宜的に「非線形性」とよぶこととする。この非線形性には、代表者が明らかにしてきた幹鎖による側鎖の anchoring 効果や幹/側鎖間での協同的分子運動等が効き、分子配向性の付与によっても増強される。現状では、セルロース誘導体の構造要素の物性発現への非線形性は意識されていないが、望ましい物性を持つ誘導体を得るための基本コンセプトに発展する可能性があると考えた。

計画を進めるにあたり、代表者は次のような予備的な研究結果を得ていた。

- 1) CA-graft-ポリ(L-ラクチド) (CA-g-PLLA) を延伸すると、幹鎖と枝鎖の分極率ユニットの配向様式が、枝鎖長に対して非線形的（不連続）且つ鋭敏に変化することを明らかにした（Cellulose Commun 2010）（→ グラフト体の幹/枝の複屈折補償効果によるバルク材料の光学特性の精密制御へ）。
- 2) CA-g-PLLA の誘電緩和挙動を詳細に調べ、熱分析では検知できない枝鎖の分子運動と、結晶化に先立つ双極子の再配列挙動を発見した（Cellulose Commun 2010）（→ 電気物性発現への足がかり）。

2. 研究の目的

上記の背景およびこれまでの研究成果をもとに、本研究では幹鎖/側鎖（およびそのセグメント）の物性発現への寄与の非線形性に着目しつつ、セルロース誘導体の潜在的分子特性を引き出し、バルク体として光・電気的機能材料へ応用することを目的とした。具体的な目的は下記の通りである。

課題(1) 原子移動ラジカル重合（ATRP）により、側鎖長の揃った CA のグラフト共重合体を合成し、延伸配向時の複屈折性を分子構造に対して精査する。セルロース由来ならではの成膜性・強靱性・透明性を活かしつつ、延伸に伴う屈折率の制御が可能な光学機能材料（含 ゼロ複屈折材料）を創製する。

課題(2) CyEC のシアノエチル基の分子運動性を高めるための誘導体化、あるいは CyEC の残存水酸基への分極率の高い側鎖の導入など、バルク体として分極率異方性を最大化できるような化学修飾を施す。分子配向処理を効果的に行い、セルロース系で最高の比誘電率を持つ材料を得る。

3. 研究の方法

(1) 光学機能材料の創製

アセチル置換度 ( $DS_{Ac}$ ) = 2.15 の CA の残存水酸基に 2-プロモイソブチリル基を導入し、マクロ開始剤 (CAmBBr) を合成した。次いで、CAmBBr を N-メチル-2-ピロリドンに溶解させ、MMA、臭化銅(I)および N,N,N',N'',N'''-ペンタメチルジエチレントリアミンを加え、窒素雰囲気下、70°C で ATRP

を行った。引き続き one-pot 反応でトリブチルスズにより枝鎖末端の臭素を水素化した。別途 CAmBBr も同様な方法で水素化した。CAmBBr とグラフト体の化学組成は NMR により求めた。枝鎖 PMMA の多分散度は、グラフト体のアルカリ加水分解物のアセトン可溶部の GPC 測定により測定した。グラフト体の熱転移挙動は DSC により評価した。光学測定に先立ち、グラフト体を蛍光性プローブと共に溶媒に溶解して得たキャストフィルムを窒素気流下で一軸熱延伸した。得られた延伸フィルムを蛍光偏光測定並びに複屈折 ( $\Delta n$ ) 測定に供した。

#### (2) 高誘電材料の創製

CyEC エステル誘導体を調製するために、カルボン酸を攻撃試薬前駆体、ピリジンを経過捕集剤、および *p*-トルエンスルホン酸を活性化剤として用い、*N,N*-ジメチルアセトアミド溶媒中で反応した。エステル誘導体のキャストフィルムを窒素雰囲気下ガラス転移点  $T_g$  (on-set) で一軸延伸した後、クエンチして延伸フィルムを得た。得られた試料の as-cast あるいは一軸熱延伸フィルムを、示差走査熱量 (DSC) 測定、広角 X 線回折 (WAXD) 測定、および誘電緩和測定に供した。

### 4. 研究成果

#### (1) 光学機能材料の創製

CAmBBr の 2-ブロモイソブチリル置換度 ( $DS_{BBr}$ ) および  $DS_{Ac}$  を定量  $^{13}C$  NMR から算出した。マクロ開始剤の合成の際にはアセチル基は脱離せず、 $DS_{BBr} = 0.40\text{--}0.73$  の CAmBBr が得られた。グラフト体の  $^1H$ - $^{13}C$  gHSQC NMR スペクトル (図 2) から  $^1H$  と  $^{13}C$  のシグナルを帰属し、枝鎖 PMMA のモル置換度 (MS) を定量  $^{13}C$  NMR により算出した。 $^1H$  NMR から平均重合度 (DPs) を求め、MS を DPs で除して、ATRP に寄与した 2-ブロモイソブチリル基の置換度 ( $DS_{grafted}$ ) を算出した。分子組成を表 1 に例示する。枝鎖 PMMA の多分散度 ( $M_w/M_n$ ) は 1.01–1.16 であり、ATRP の良好な進行が示された。

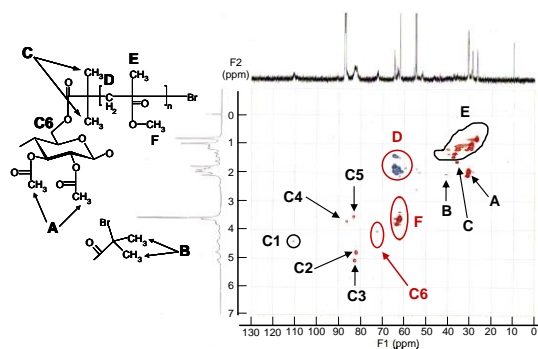


図 2 ATRP 生成物の  $^1H$ - $^{13}C$  gHSQC NMR スペクトル。

表 1 ATRP 生成物の分子組成の定量結果

entry	MS	DPs	$DS_{grafted}$	$DS_{BBr}$
1	1.62	66.5	0.02	0.60
2	4.60	46.9	0.10	0.60
3	5.26	46.4	0.11	0.60
4	6.84	45.6	0.15	0.60

DSC 熱分析の結果、いずれのグラフト共重合体も  $T_g$  は単一であったことから、非相溶な CA と PMMA が緊密に複合化されていることがわかった。さらに、それらの  $T_g$  は、MS の増加に伴って低下しており、元来熱加工性に乏しい CA をグラフト化により熱可塑性化した。

延伸フィルムの分子配向は、偏長回転楕円体型の分布形式に従い、グラフト体では MS の増加に伴い分子配向性が低下した。これは、枝鎖導入量の増加に伴い、枝鎖 PMMA の柔軟性の寄与が、CA 幹鎖の半剛直性の寄与よりも大きくなったことによると考えられる。グラフト共重合体は、枝鎖が幹鎖に固定されており、枝鎖末端側の部分はアンカリング効果が働きにくく、配向しやすいことを示唆している。

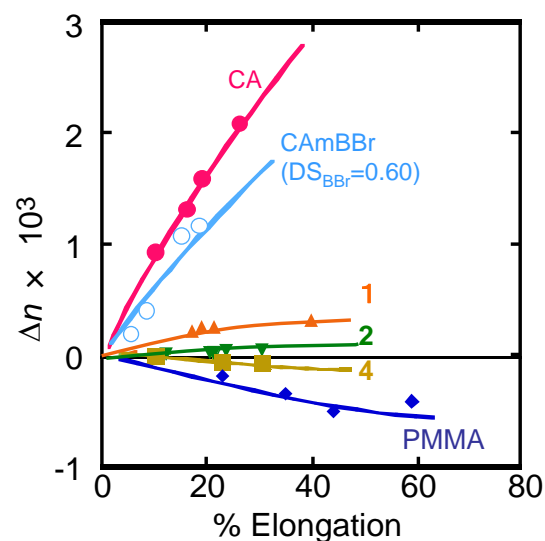


図 3 複屈折 vs. %ひずみのプロット。数値 1, 2, および 4 は表 1 中の entry 番号を示す。

CA および CAmBBr の  $\Delta n$  は正であるが、グラフト体では MS および  $DS_{grafted}$  の増加に伴って低下した。調査した中で最大の  $DS_{grafted}$  と MS をもつグラフト体では、負の  $\Delta n$  を示した (図 3)。これは、枝鎖の末端側が、幹鎖のもつ正の分極率異方性に対して負に寄与することによると考えられる。

以上より、グラフト共重合体の複屈折の精密な調整手法を確立できたといえる。本研究によって、ゼロ複屈折材料を含む光学機能材料の新たな設計指針を提案するに至った。

#### (2) 高誘電材料の創製

DSC 測定の結果、誘導体化後も  $T_g$  ( $\sim 160^\circ C$ )

には大きな変化が認められなかった。一方融点は CyEC の 284°C から、モノエステル (CnE-CyEC ( $n$  は側鎖炭素数)) のうち長い側鎖 ( $n = 12$  および 18) を導入した試料では 240°C まで低下した。WAXD プロファイルで観られる CyEC 結晶由来の回折はブロードになるものの、エステル化後も残存した。温度可変 WAXD 測定において、昇温に伴い回折強度の増大が認められたが、嵩高い側鎖を有する誘導体ではその増大の程度は比較的小さかった。CnE-CyEC では、as-cast フィルムの比誘電率が  $n$  の増大に伴い 18 (CyEC) から 12 (C18E-CyEC) (1kHz, 25°C) まで低下した。しかし、総じて長い側鎖を導入した試料ではより大きなひずみを与えることが可能であり、C18-ECyEC (%ひずみが 150) は、出発の CyEC よりも熱的な安定性を維持したまま、より高い比誘電率 24 (1 kHz, 25°C) を示した。以上の結果は、工業的なセルロース誘導体に軽度な化学修飾と熱加工を施すことによって、熱的に安定で使用可能な温度範囲が広いセルロース系高誘電体を得られることを示している。

#### 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 10 件)

(1) Y. Teramoto, “Functional Thermoplastic Materials from Derivatives of Cellulose and Related Structural Polysaccharides”, *Molecules*, 査読有, Vol. 20, 5487-5527 (2015).  
DOI: 10.3390/molecules20045487

(2) Y. Teramoto, “Material Functionalization and its Expanding Bioscientific Perspective for Structural Polysaccharides via Nanoscopic Multicomposition, Orientation Control, and Processing Development ナノスコピック複合化, 配向制御, プロセッシング法開発による構造多糖の機能材料化および生命科学との接点”, *Trends in Glycoscience and Glycotechnology*, 査読有, Vol. 27, 1-13 (2015).  
DOI: 10.452/tigg.1424.1

(3) K. Sugimura, Y. Teramoto, and Y. Nishio, “Blend miscibility of cellulose propionate with poly(*N*-vinyl pyrrolidone-co-methyl methacrylate)”, *Carbohydr. Polym.*, 査読有, Vol. 98, 532-541 (2013).  
DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.06.045

(4) C. Chang, Y. Teramoto, and Y. Nishio, “Synthesis of *O*-(2,3-dihydroxypropyl) cellulose in NaOH/urea aqueous solution: As a precursor for introducing “necklace-like” structure”, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 査読有, Vol. 51, 3590-3597 (2013).  
DOI: 10.1002/pola.26773

(5) 寺本好邦, 杉村和紀, 西尾嘉之, “セルロースエステルのポリマーブレンドならびにグラフト共重合体 ~配向特性と光学機能の制御~”, *日本接着学会誌*, 査読有, Vol. 49, 32-39 (2013).

(6) H. Yamanaka, Y. Teramoto, and Y. Nishio, “Orientation and Birefringence Compensation of Trunk and Graft Chains in Drawn Films of Cellulose Acetate-graft-PMMA Synthesized by ATRP”, *Macromolecules*, 査読有, Vol. 46, 3074-3083 (2013).  
DOI: 10.1021/ma400155f

(7) D. Aoki, Y. Teramoto, and Y. Nishio, “Cellulose acetate/poly(methyl methacrylate) interpenetrating networks: synthesis and estimation of thermal and mechanical properties”, *Cellulose*, 査読有, Vol. 18, 1441-1454 (2011).  
DOI: 10.1007/s10570-011-9580-5

(8) T. Unohara, Y. Teramoto, and Y. Nishio, “Molecular orientation and optical anisotropy in drawn films of cellulose diacetate-graft-PLLA: comparative investigation with poly(vinyl acetate-co-vinyl alcohol)-graft-PLLA”, *Cellulose*, 査読有, Vol. 18, 539-553 (2011).  
DOI: 10.1007/s10570-011-9508-0

(9) 寺本好邦, 青木 弾, 西尾嘉之, “機能性セルロース誘導体 -分子凝集構造の制御と複合化による機能設計-”, *バイオプラジャーナル*, 査読無, Vol. 11, 18-23 (2011).

(10) R. Kusumi, Y. Teramoto, and Y. Nishio, “Structural characterization of poly( $\epsilon$ -caprolactone)-grafted cellulose acetate and butyrate by solidstate  $^{13}\text{C}$  NMR, dynamic mechanical, and dielectric relaxation analyses”, *Polymer*, 査読有, Vol. 52, 5912-5921 (2011).  
DOI: 10.1016/j.polymer.2011.10.032

[学会発表] (計 8 件)

(1) 寺本好邦, “複合化と新規加工法開発によるセルロースからの機能性材料の創出” (招待講演), 第 44 回木材の化学加工研究会シンポジウム, 2014 年 11 月 20 日, ひだホテルプラザ (高山市・岐阜県)

(2) 武知慎吾, 寺本好邦, 西尾嘉之, “シアノエチルセルロースエステル誘導体の分子・セグメント配向制御と誘電ダイナミクス”, 第 63 回日本木材学会大会, 2013 年 3 月 27 日, 岩手大学 (盛岡市・岩手県)

(3) Y. Teramoto and Y. Nishio, “Molecular orientation and optical anisotropy in drawn films of cellulosic graft copolymers”, 3rd International Cellulose Conference (ICC2012), 2012 年 10 月

11 日, ガトーキングダムサッポロ (札幌市・北海道)

(4) 武知慎吾, 寺本好邦, 西尾嘉之, “シアノエチルセルロース誘導体の誘電特性: 側鎖種と一軸熱延伸の効果”, セルロース学会第 19 回年次大会, 2012 年 7 月 13 日, 名古屋大学 (名古屋市・愛知県)

(5) Y. Teramoto and Y. Nishio, “Molecular orientation and optical anisotropy in drawn films of cellulosic graft copolymers” (招待講演), 243rd ACS National Meeting, 2012 年 3 月 27 日, San Diego (米国)

(6) 武知慎吾, 佐藤恵, 寺本好邦, 西尾嘉之, “シアノエチルセルロースエステル誘導体の分子凝集構造および誘電特性の評価”, セルロース学会第 18 回年次大会, 2011 年 7 月 15 日, 信州大学工学部 (長野市・長野県)

(7) 山中博文, 寺本好邦, 西尾嘉之, “セルロースアセテート系マクロ開始剤を用いたメタクリル酸メチルの原子移動ラジカル重合と生成グラフトコポリマーの分子配向の評価”, セルロース学会第 18 回年次大会, 2011 年 7 月 15 日, 信州大学工学部 (長野市・長野県)

(8) 山中博文, 寺本好邦, 西尾嘉之, “セルロースアセテート系マクロ開始剤を用いたメタクリル酸メチルの原子移動ラジカル重合と生成グラフトコポリマーの特性解析”, 高分子学会第 60 回年次大会, 2011 年 5 月 26 日, 大阪国際会議場 (大阪市・大阪府)

[図書] (計 2 件)

(1) K. Sugimura, Y. Teramoto, and Y. Nishio, “Cellulose Acetate” In Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials (S. Kobayashi and K. Müllen Eds.), Springer, 総ページ数 2640, 印刷中

(2) 寺本好邦 (共著), セルロース学会編「セルロースのおもしろ科学とびっくり活用」, 講談社, 2012, 総ページ数 223, pp. 168-169

[その他]

ホームページ等

<http://www.abios.gifu-u.ac.jp/biomass/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

寺本 好邦 (TERAMOTO YOSHIKUNI)

岐阜大学・応用生物科学部・准教授

研究者番号: 40415716

### (2) 研究分担者

該当なし

### (3) 連携研究者

該当なし