

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：23803

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24658157

研究課題名(和文)セルロースを触媒とする新規イオン重合による材料の創製

研究課題名(英文) Synthesis of functional cellulose produced by cationic polymerization initiated by cellulose mechano cation

研究代表者

坂口 真人 (Sakaguchi, Masato)

静岡県立大学・環境科学研究所・特任教授

研究者番号：40113328

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：プロトン酸、金属触媒無で無溶媒反応系である新規開発メカノケミカルカチオン重合法によりブロック共重合体の合成に成功するとともに微粒子の表面化学修飾に成功した。真空中での微結晶セルロース(MCC)の機械的破壊により主鎖を構成する  $\beta$ -1,4グリコシド結合が不均一に切断し、MCCメカノカチオンが新鮮表面に生成する。このMCCメカノカチオンがイソブチルビニルエーテル(IBE)のカチオン重合を開始し、新規化合物であるMCC-ポリIBEブロック共重合体(MCC-block-PIBE)が合成されるとともにMCC-block-PIBE鎖で表面化学修飾されたセルロースナノ粒子を創製した。

研究成果の概要(英文)：The microcrystalline cellulose (MCC) mechano cations, which were produced by heterogeneous scissions of  $\beta$ -1,4 glycosidic linkage comprising MCC main chain due to a ball milling, initiated the cationic polymerization of isobutyl vinyl ether (IBE) on the surface of MCC nano particle in vacuum without both protonic acid and a Lewis acid, and produced the block copolymer of MCC and polyIBE (MCC-block-PIBE) during milling. This mechanochemical cationic polymerization produced chemically modified MCC nanoparticles covered with PIBE chains of the MCC-block-PIBE.

研究分野：農学

科研費の分科・細目：森林科学

キーワード：セルロース 木質材料 パルプ メカノケミカル重合 メカノカチオン

## 1. 研究開始当初の背景

セルロースは地球上で最大のバイオマスであり再生可能資源でもある。更に、生分解性でありカーボンニュートラルな材料でもある。セルロースは持続可能社会の構築に資する材料であり、新規セルロース材料の開発及びその利活用が強く望まれている。これまで人類は、セルロースを天然素材として、また、グルコピラノース環の3個のOH基の化学修飾(側鎖の化学修飾)により繊維から爆薬まで製造し、利活用してきた。しかしながら、グルコピラノース環の-1,4グリコシド結合の切断に基づくブロック共重合体の合成(主鎖の化学修飾)は、ほとんどなされておらずその反応機構も解明されていなかった。申請者は、固相メカノケミカル反応によりセルロースブロック共重合体の合成に伴うセルロースの主鎖の化学修飾に成功し、その反応機構は、機械的エネルギー付与による-1,4グリコシド結合の均一切断により生成するセルロース主鎖末端型ラジカル(セルロースメカノラジカルと命名)がブロック共重合の開始剤となる固相反応であることを明らかにした。この研究は、基盤研究(C)平成21年-23年(No.21580208)に採択され、成果は、Sakaguchi *et. al*, *Biomacromolecules*, 2010, 11, 3059-3066. に掲載された。また、特許2件(特願2010-268229、特願2010-268250)出願した。

一方、機械的エネルギー付与による-1,4グリコシド結合の切断機構を解明する段階において、均一切断によるラジカルの生成ばかりではなく、不均一切断によりセルロースイオンの生成が予測された。しかしながら、これまでにセルロースの-1,4グリコシド結合の不均一切断によるイオンの生成に関する報告は国内・国外ともに全く無い。これはイオンは、ラジカルとは異なり電子スピンを持たないため電子スピン共鳴装置(ESR)では検知できないためである。申請者は、電子捕捉法を応用することにより、機械的破壊により生成するバクテリアセルロースアニオンの検知に成功し、その収率は68.4%であることを明らかにした(Sakaguchi *et. al.*, *J. Phys. Chem. A*, 2012, 116, 9872-9877)。

このセルロースカチオンがカチオン重合の開始剤であるとともに触媒として作用するならば、これはカウンターイオンの無い、重金属を用いない、有機溶媒を使用しない新規イオン重合であり、今までのイオン重合の常識を覆すものとなるであろう。セルロース触媒によるイオン重合反応は、カウンターイオンが存在しない、重金属を用いない、有機溶媒を用いない固相反応であり低環境負荷反応でもあるという特徴から、生成するイオン重合体は従来とは非常に異なる新規重合体となる可能性が高い。

セルロース触媒により創製されるイオン重合体は、従来法の重金属触媒法と異なり反応後重金属の除去工程が省略できる。また、

有機溶媒を使用しないため低環境負荷反応である。これらの特徴から食品添加物を創製した場合セルロース自体は安全なものであり、従来法では重金属除去工程が必要であるが、本方法では重金属除去工程が省略できる。また、セルロースは生体適合性も高く、生体適合性物質のイオン重合法による応用展開が期待できる。

## 2. 研究の目的

本研究は、再生可能資源であるセルロースを触媒とし、重金属触媒を使用しない、カウンターイオンが存在しない、有機溶媒を使用しない低環境負荷固相反応による新規カチオン重合法を開発すること、そして新規カチオン重合法により持続可能社会の構築に資するための新規セルロース機能性材料の創製を目的としている。

## 3. 研究の方法

(1) セルロース $\beta$ -1,4グリコシド結合の不均一切断によるセルロースメカノカチオン生成の立証とその生成機構の解明

セルロースのモデル化合物として微結晶セルロース(MCC)を用いた。MCCを真空中373Kで7時間真空乾燥し、水分を除去した。ガラス製粉砕子が入っている特注のガラス製ボールミル中に既に真空乾燥したMCCと電子親和力の大きいテトラシアノエチレン(TCNE)を共存させ、77Kで2時間真空(0.6Pa)引きした後、熔封した。このガラス製ボールミルを液体窒素中に浸漬し、自作の振動型ボールミル装置を用いることにより、TCNE存在下真空中77KでのMCCの機械的破壊を21時間行った。粉砕後、粉砕試料を電子スピン共鳴分光器(ESR)で観測した。ESRスペクトルの解析から不均一切断機構、イオン収率を見積もった。

(2) セルロースメカノカチオンによるイソブチルビニルエーテル(IBVE)のカチオン重合の開始とブロック共重合体の創製

セルロースとしてMCC、カチオン重合性モノマーとしてIBVEを用いた。ガラス製粉砕子が入っている特注のガラス製ボールミル中でMCCを真空中373Kで7時間真空乾燥した。IBVE中の酸素をFreeze & Thaw法により除去した後、IBVEを乾燥済MCCが存在するガラス製ボールミル中に導入した。IBVE存在下MCCを真空中77Kで21時間機械的破壊を行った。

粉砕試料のFT-IR、<sup>1</sup>H NMR、GPC測定を行い、新規開発メカノケミカルカチオン重合法により生成したMCC-ポリIBVEブロック共重合体(MCC-block-PIBVE)の同定、キャラクタリゼーション、反応機構を明らかにした。

## 4. 研究成果

(1) セルロース $\beta$ -1,4グリコシド結合の不均一切断によるセルロースメカノカチオン生

### 成の立証とその生成機構の解明

TCNE 存在下真空中 77K での MCC の機械的破壊により MCC 主鎖の -1,4 グリコシド結合が不均一に切断して、MCC メカノアニオン及び BC メカノカチオンが対で生成すること(図 1)を ESR スペクトルの解析から明らかにした。

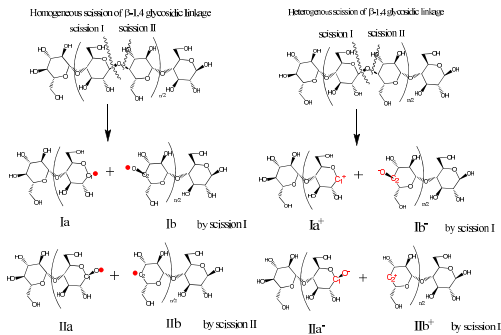


図 1 機械的破壊により生成するイオン種

そのイオン収率は、 $0.692 \pm 0.005$  と見積もられた (*Polymer*, 55, 2014, 1917-1919 に掲載された)。

また、種々のポリマーの主鎖の炭素-炭素結合の電子的偏りを  $\Delta$ Mulliken atomic charge として計算し、 $\Delta$ Mulliken atomic charge がイオン収率( $F_{an}$ )に依存することを見出し、その関係式を得た (*Polymer*, 55, 2014, 1917-1919)。(図 2)

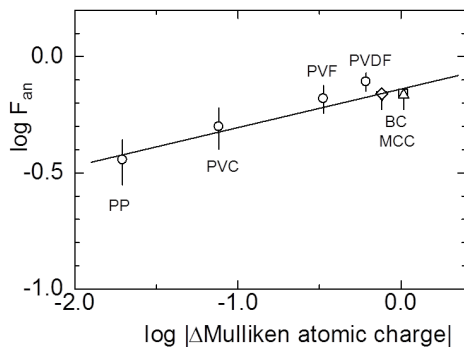


図 2  $\Delta$ Mulliken atomic charge とイオン収率の関係

### (2) セルロースメカノカチオンによる IBVE のカチオン重合の開始とブロック共重合体の創製

IBVE 存在下 MCC を真空中 77K で機械的破壊し、77K での ESR 観測により得られたスペクトル(図 3b)は、IBVE が存在しない MCC のみの真空中 77K での機械的破壊で得られたスペクトル(図 3a; MCC メカノラジカル)と一致した。これは、IBVE が存在していても機械的エネルギーにより MCC 主鎖主鎖が不均一に切断し MCC メカノラジカルが生成しているとともに IBVE のラジカルは生成していないことを示している。また、MCC メカノカチオンは電子スピンを有しないため ESR では検知されな

いため、MCC メカノカチオンが存在していても ESR スペクトルは認められなかったためである。

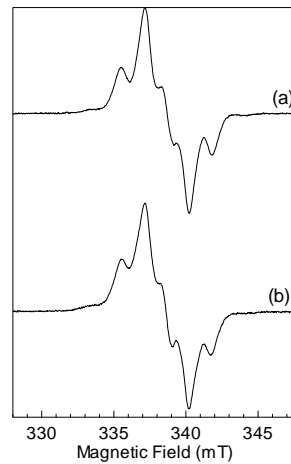


図 3 ESR スペクトル; (a) MCC のみの機械的破壊, (b) IBVE 存在下 MCC に機械的破壊

ESR 観測後、粉末試料を取り出し、真空乾燥し未反応の IBVE を除去、更に、クロロホルムを溶媒としソックスレー抽出により透明な濾液を得た。濾液を真空乾燥し、FT-IR 測定を行ったところ、ポリ IBVE (PIBVE) に起因するピークを観測するとともにセルロースに起因するピークを観測した(図 4b)。

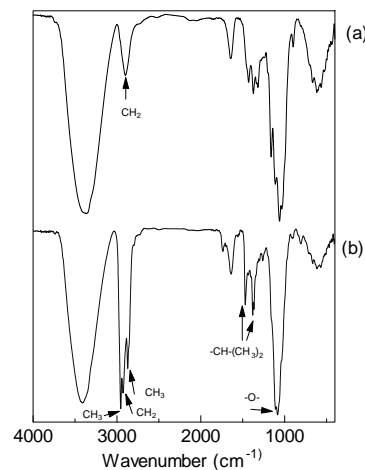


図 4 FT-IR スペクトル、(a)MCC のみ、(b) 乾燥濾液 (MCC-block-PIBVE)

これは新規開発メカノケミカルカチオン重合により MCC-PIBVE ブロック共重合体 (MCC-block-PIBVE) が合成されたことを示している。

更に、MCC-block-PIBVE がメカノケミカルカチオン重合により合成されたことを確認するために  $^1\text{H-NMR}$  を観測した。

図 4b の FT-IR スペクトルに示された MCC-block-PIBVE 試料を重クロロホルム溶液に分散させ  $^1\text{H-NMR}$  を観測すると、PIBVE に起

因するピーク；a,b,c,d,e は観測されているが、MCC に起因するピークは観測されていない(図 5a)。

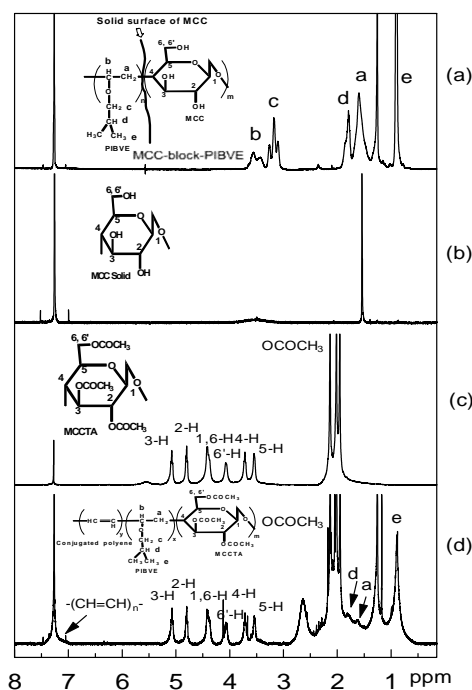


図 5  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル ; (a) MCC-block-PIBVE, (b) MCC, (c) MCCTA, (d) MCCTA-block-PIBVE

MCC-block-PIBVE は、MCC 固体ナノ粒子表面の MCC メカノカチオンにより IBVE のカチオン重合が開始され、PIBVE へと生長したものであり、MCC ナノ粒子表面の化学修飾となっているが、MCC ナノ粒子は重クロロホルムに溶解しないので MCC に起因する  $^1\text{H-NMR}$  のピークは観測されなかったといえる。これは MCC 粉末の  $^1\text{H-NMR}$  には対応するピークが観測されていないことから明らかである(図 5b)。

そこで、MCC をクロロホルムに溶解するためにアセチル化(MCCTA)した後、MCCTA を重クロロホルムに溶解し  $^1\text{H-NMR}$  を観測した。得られたスペクトル(図 5c)にはグルコピラノース環のプロトンに起因するピーク；1-H,2-H,3-H,4-H,5-H,6-H,6'-H が観測されている。

図 5a の MCC-block-PIBVE 試料をアセチル化(MCCTA-block-PIBVE)した後、重クロロホルムに MCCTA-block-PIBVE を溶解し、 $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを観測した。得られたスペクトル(図 5d)には、MCC のグルコピラノース環のプロトンに起因するピーク；1-H,2-H,3-H,4-H,5-H,6-H,6'-H が観測されているばかりではなく PIBVE に起因するピーク；a,d,e も観測されている。この結果は、メカノケミカルカチオン重合により新規化合物の MCC-block-PIBVE が合成されたことを示すと同時に MCC ナノ粒子表面が

MCC-block-PIBVE により化学修飾され新規機能性セルロースが創製されたことを示している。

反応機構は、以下のように考えている；IBVE 存在下 MCC の真空中 77K での機械的破壊により MCC の -1,4 グリコシド結合が不均一に切断し MCC メカノカチオン(MCC-1a<sup>+</sup>, MCC-11b<sup>+</sup>)が MCC ナノ粒子表面に生成し、捕捉されている。ナノ粒子表面の MCC-1a<sup>+</sup>, MCC-11b<sup>+</sup>が IBVE から電子を対で引き抜き新しい炭素-炭素結合を形成するとともに IBVE 末端カチオン(MCC-1a-IBVE<sup>+</sup>, MCC-11b-IBVE<sup>+</sup>)を形成する。ボールミルによる機械的混合により MCC-1a-IBVE<sup>+</sup>, MCC-11b-IBVE<sup>+</sup>と IBVE が接触し、IBVE のカチオン重合が進行し、MCC-block-PIBVE が合成されるとともに MCC ナノ粒子表面が MCC-block-PIBVE の PIBVE 鎖で覆われ化学修飾されたことになり、新規機能性 MCC の創製となる(現在論文執筆中)。

本新規開発メカノケミカルカチオン重合法は、(i)カウンターイオンの存在しないカチオン重合、(ii)無溶媒固相反応、(iii)ブロック共重合体の生成、(iv)ブロック共重合体による表面化学修飾という特徴がある。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 4 件)

Masato Sakaguchi, Masakazu Makino, Takeshi Ohura, Tadahisa Iwata, "The correlation between the ionic degree of covalent bond comprising polymer main chain and the ionic yield due to mechanical fracture" *Polymer*, 2014, 55,1917-1919. 査読有 <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2014.02.056>

Takeshi Ohura, Yusaku Tsutaki, and Masato Sakaguchi, "Novel Synthesis of Cellulose-Based Diblock Copolymer of Poly(hydroxyethyl methacrylate) by Mechanochemical Reaction" *The Scientific World Journal*, vol. 2014, Article ID 127506, 4pages. 査読有 <http://dx.doi.org/10.1155/2014/127506>

Masato Sakaguchi, Masakazu Makino, Takeshi Ohura and Tadahisa Iwata, "Mechanoanions Produced by Mechanical Fracture of Bacterial Cellulose: Ionic Nature of Glycosidic Linkage and Electrostatic Charging", *J. Phys. Chem. A*. 2012, 116, 9872-9877. 査読有, DOI:10.1021/jp306261k

M. Sakaguchi, T. Ohura, T. Iwata, and Y. Enomoto-Rogers, "Nano cellulose particles covered with block copolymer of cellulose and methyl methacrylate produced by solid mechano chemical polymerization", *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 97, 257-263. 査

読 有 <http://dx.doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2011.12.022>  
〔学会発表〕(計 9 件)  
坂口真人・牧野正和・大浦 健・岩田忠久：真空中 77K における高分子粉体の摩擦帯電機構、第 37 回静電気学会全国大会 2013 年 9 月 10-11 日千葉大学(千葉)、予稿集 pp.91-94 .  
津滝雄作・坂口真人・大浦健：メカノケミカル反応によるセルロース新規ジブロック共重合体の合成、日本化学会第 92 回春季年会 2012 年 3 月 25-27 日慶應義塾大学(横浜)、予稿集 3PA- 164(横浜 2012.3.25-27) .  
本川俊行、宮内啓行、太田 賢、坂口真人：微結晶セルロース/PMMA 界面に妨われた PMMA 鎖の分子運動、セルロース学会第 19 回年次大会講演要旨集, P128(名古屋 2012.7.12-13)  
Sakaguchi, M., Ohura, T.; Iwata, T.; Enomoto-Rogers, Y. : Cellulose nano-particle covered with poly(methyl methacrylate) chains of block copolymer of cellulose and methyl methacrylate produced by mechano chemical polymerization, 26th International Carbohydrate Symposium, F149, Madrid, Spain, July 22-27. 2012.  
Masato Sakaguchi, Masakazu Makino, Takeshi Ohura, Tadahisa Iwata, PMSE400 Electrostatic charging of polymers: Generation mechanism, p. TECH-199, 244th ACS National Meeting & Exposition, August 19-23, 2012, Philadelphia, Pennsylvania, USA.  
坂口 真人、牧野 正和、大浦 健、岩田 忠久： 高分子の帯電機構 第 61 回高分子討論会要旨集 p.2323, (名古屋 2012.9.19-21)  
坂口真人：粉体の摩擦帯電機構 日本画像学会 2012 年度第 3 回技術研究会(通算 116 回)、要旨集 pp.8-16(虎の門 発明会館、東京)  
坂口真人、牧野正和、大浦 健、岩田忠久：バクテリアセルロースの機械的破壊によるグリコシド結合の不均一切断に伴うメカノアニオンの生成と摩擦帯電との相関、セルロース学会第 19 回年次大会講演要旨集, P128 (名古屋 2012.7.12-13) .  
Masato Sakaguchi, Masakazu Makino, Takeshi Ohura, Tadahisa Iwata: Mechano anion produced by mechanical fracture of bacterial cellulose: Ionic nature of glycosidic linkage and electrostatic charging, 3<sup>rd</sup> International Cellulose Conference, 3<sup>rd</sup> International Cellulose Conference, pp.218, October, 9-12. 2012, Sapporo, Japan

〔図書〕(計 2 件)

坂口真人：“機能性セルロース次元材料の開発と応用”第 6 章セルロースブロック共重合体による新規複合材料の創製、シーエムシー出版、2013 年 6 月 28 日、総ページ数 239

M. Sakaguchi, T. Ohura, and T. Iwata, “Diblock Copolymers of Cellulose and Poly(methyl methacrylate) Initiated by Radicals Produced by Mechanical Scission of Cellulose” ACS Symposium series, Functional Materials from Renewable Sources, Chapter 7, pp 133-147, 2012.

〔産業財産権〕

出願状況(計 3 件)

名称：樹脂組成物、樹脂成形体および半導体装置

発明者：坂口真人、本川俊行

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2013-194573

出願年月日：2013 年 9 月 9 日

国内外の別：国内

名称：セルロースナノファイバーの製造方法、セルロースナノファイバーシートの製造方法

発明者：坂口真人、本川俊行

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2013-175177

出願年月日：2013 年 8 月 27 日

国内外の別：国内

名称：樹脂組成物、樹脂成形体および半導体装置

発明者：坂口真人、本川俊行

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2012-279555

出願年月日：2012 年 12 月 21 日

国内外の別：国内

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坂口 真人 (SAKAGUCHI MASATO)

静岡県立大学・環境科学研究所・特任教授  
研究者番号：40113328