

博士論文（要約）

長鎖と短鎖からなるセルロース混合エステルの
合成と構造および物性に関する研究

田 中 修 吉

「長鎖と短鎖からなるセルロース混合エステル合成と構造および物性に関する研究」

目 次

第一章 序 論.....	1
1-1 はじめに	2
1-2 植物資源を原料とするバイオプラスチック	3
1-3 セルロース系バイオプラスチック	5
1-3-1 従来の短鎖セルロースエステルの課題.....	6
1-3-2 長鎖アシル化によるセルロースの内部熱可塑性.....	8
1-3-3 その他のセルロース内部可塑化処方	9
1-3-4 長鎖短鎖セルロース混合エステルの可能性.....	10
1-4 カルダノールを用いた長鎖短鎖セルロース混合エステルの開発	11
1-5 本研究の目的	14
参考文献.....	16
第二章 カルダノールを用いた長鎖短鎖セルロース 混合エステルの不均一系合成と 反応溶媒の効果.....	21
2-1 緒言	22
2-2 実験	24
2-2-1 試料	24
2-2-2 長鎖短鎖混合酸無水物の調整	24
2-2-3 セルロースアセテート-3-ペンタデシルフェノキシアセテート(CAPA)の 不均一系合成	26
2-2-4 CAPA の分画	27
2-2-5 分析手法	28
2-2-6 DS の算出	29
2-2-7 各溶媒のセルロースに対する保液率(Liquid retention value: LRV)の測定	29

2-3 結果および考察	31
2-3-1 CAPA の FTIR 分析.....	31
2-3-2 各溶媒のセルロースに対する親和性の影響.....	34
2-3-3 CAPA の物性評価	35
2-3-4 CAPA の分画	39
2-3-5 溶媒の極性値の影響	41
2-3-6 長鎖・短鎖同時反応の不均一系合成プロセスの反応機構の推定.....	43
2-4 結言	44
参考データ	45
参考文献.....	47
 第三章 2 種類の長鎖短鎖セルロース混合エステルにおける 長鎖成分の構造の影響.....	50
3-1 緒言	51
3-2 実験	53
3-2-1 試料	53
3-2-2 DMAc/LiCl 系によるセルロースアセテート-3-ペンタデシルフェノキシ アセテート(CAPA)の合成.....	53
3-2-3 DMAc/LiCl 系によるセルロースアセテート-ステアレート(CAS)の合成	54
3-2-4 分析手法	56
3-2-5 DS の算出	57
3-2-6 セルロース混合エステル中の長鎖成分の重量分率の算出	57
3-3 結果および考察	59
3-3-1 CAPA および CAS の均一系合成.....	59
3-3-2 長鎖成分の熱特性への影響.....	63
3-3-3 均一系 CAPA および CAS の構造解析.....	67
3-3-4 長鎖成分の力学特性への影響	69
3-4 結言	72
参考データ	73
参考文献.....	77

第四章 セルロースステアレート系混合エステル の 不均一系合成とその物性.....	80
第五章 総 括.....	82
発表論文リスト.....	87
謝 辞.....	88

第一章

序 論

1-1 はじめに

プラスチックは、私たちの生活に欠かせない材料である。金属やガラスに比べて軽量で、高い耐久性や成形加工性を有するプラスチックは、特に 1950 年以降、石油化学工業の発展や重合技術・複合化技術の発達とともに多様な機能を獲得し、自動車、土木・建築、情報通信、食品、医療などあらゆる分野に適用が拡大した。Figure 1-1 に示すように、プラスチックの世界生産量は近年も増加し続け、2012 年には 2 億 8800 万 t に達し（日本プラスチック工業連盟の試算）、豊かで快適な社会の実現に寄与している。

しかしプラスチックは、石油などの化石資源を原料とする根源的な課題を有している。石油の可採年数は 1980 年頃以降、採掘技術の進歩やシェール革命などによってほぼ 40 年程度の水準を維持し続けているが、本質的に有限な資源であることには変わらない。また、産出国の偏りによる地政学的な問題や、CO₂ 排出による地球規模の気候変動の問題もある。

化石資源以外の炭素源を利用するプラスチックとして唯一の解が、植物資源を原料とするバイオプラスチックである。植物は成長の過程で空気中の CO₂ を光合成で固定化するため、植物を炭素源とすることは地上の炭素量を変化させない（カーボンニュートラル）。このようなバイオプラスチックの物性を改良し、さらに、低エネルギー・高効率な製造加工プロセスを確立することで、バイオプラスチックは真の環境低負荷素材となり、その利用拡大によって持続可能な低炭素社会を実現することができる (Fuyuno 2007; Stevens and Verhé 2004; 望月 2008)。

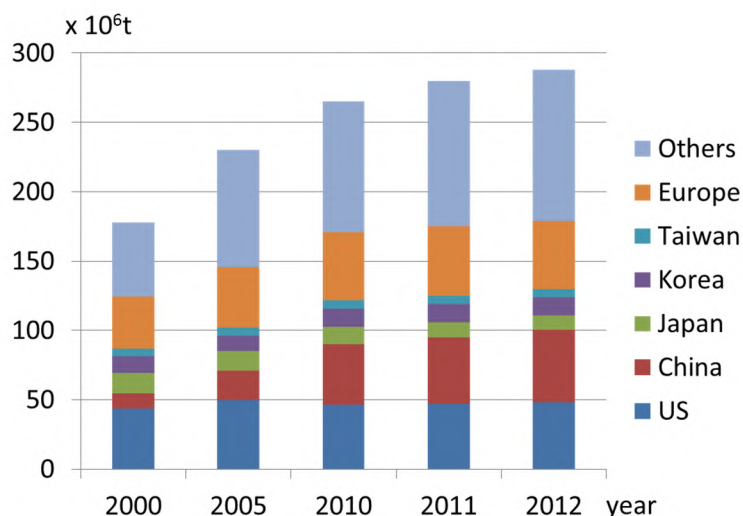


Figure 1-1 Global production quantities of plastics.

1-2 植物資源を原料とするバイオプラスチック

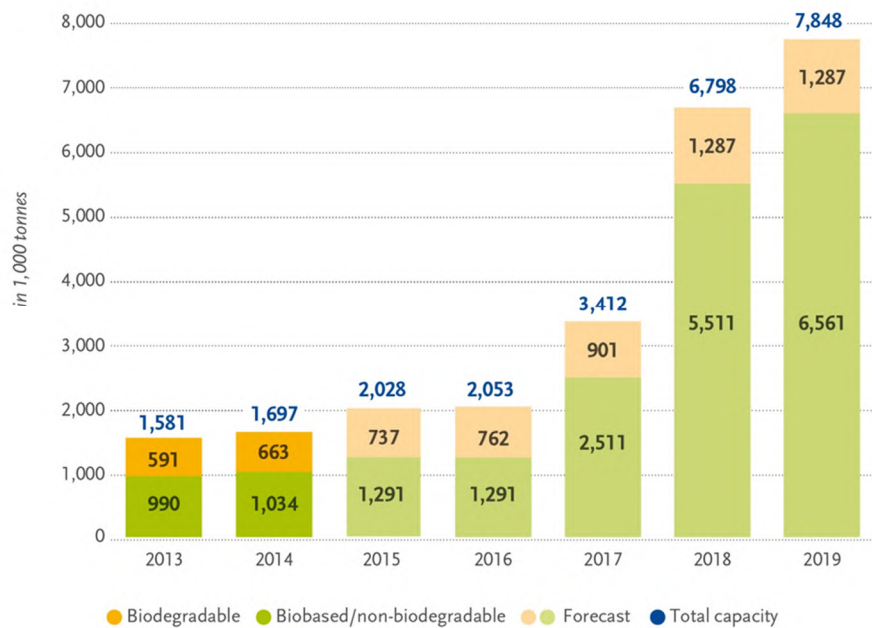
今日もっともよく知られているバイオプラスチックとして、2003年にCargill Dow社(現・Nature Works社)において量産が開始された脂肪族ポリエステル的一种、ポリ乳酸(PLA)が挙げられる。PLAの原料採取から製造工程まで含めたCO₂排出量は実用プラスチック中で最低レベル(Vink et al. 2003)であり、環境低負荷素材として注目されている。PLAは比較的高い融点(T_m 178)とガラス転移点(T_g 57)を有するため、脂肪族ポリエステルの中で最も成型加工性に優れる材料としてフィルム・繊維をはじめ、難燃性も付与して電子機器等の筐体材料などで製品化されている(Serizawa et al. 2006; 位地 et al. 2011)。

脂肪族ポリエステル系でもう一つ代表的なのが、微生物産生のポリヒドロキシブチレート(PHB)である。PLAと同レベルの T_m (176)を有しながら T_g が低い(4)という特徴を持つPHBは、特に1980年以降盛んに研究されてきた(土肥 et al. 1995)。成型加工性や強度の低さが課題であったが、1990年代以降物性改良の検討がなされ、超高分子量体を利用した2段階延伸法と熱処理による引張強度 1.3GPaの高強度繊維も報告されている(Iwata et al. 2004)。2009年にはカネカ㈱によってPHBとポリヒドロキシヘキサノエート(PHH)との共重合体(PHBH)の量産が開始され、コンポスト用ごみ袋や農業用マルチフィルムなどへ展開されている。

他には、ひまし油由来の11-アミノウンデカン酸を原料とするナイロン11 (Bio-PA)がArkema社によって生産されている他、グルコースから得られるイソソルビドを原料の一つとする脂環族系バイオポリカ(Bio-PC)が三菱化学㈱によって生産され、自動車部材などに適用されている。三菱化学はさらに、従来石油系樹脂であったポリブチレンサクシネート(PBS)の、原料モノマーの一つであるコハク酸を発酵法で生産することで部分的に植物由来とした新しいPBS(バイオマス度40%前後)を2015年から量産開始している。さらに、急速に低コスト化が進んだバイオエタノールを中間原料としてエチレンを製造し、これを重合するバイオポリエチレン(Bio-PE)や、同様にエチレングリコールを製造して石油由来のテレフタル酸と重合するバイオポリエチレンテレフタレート30 (Bio-PET30)など、石油由来プラスチックと同じ分子構造のバイオプラスチックも量産され、今後急速に生産量が拡大することが予想されている(Figure 1-2)。しかし、現状ではここに挙げたバイオプラスチックのほぼ全て(ナイロン11以外)が、可食成分であるデンプンから得られる単糖(グルコース)を原料として製造される。そのため、将来のさらなる食料需要増を考慮すれば、本

質的な解決策に向けた非可食植物資源の有効利用が重要となる。

Global production capacities of bioplastics



Source: European Bioplastics, Institute for Bioplastics and Biocomposites, nova-Institute (2015).
More information: www.bio-based.eu/markets and www.downloads.ifbb-hannover.de

Figure 1-2 Global production capacities of bioplastics.

1-3 セルロース系バイオプラスチック

植物の繊維や細胞壁の主成分であるセルロースは、地上で最も大量に生産される非可食植物資源として第一に挙げられる。その生産量は確定されていないが、陸上だけで年間 800 億 t 程度といわれ、さらに非木材繊維由来に限っても石油に匹敵する年間 25 億 t が生産される(種田 2003)。Figure 1-3 に、植物資源ごとのバイオプラスチック製造ルートを示す。木材や稲わらなどから取り出したセルロースを、酸加水分解や酵素分解で単糖(グルコース)に分解して様々なバイオプラスチックの原料とする研究(鮫島 2000; 飯塚 2000)も盛んに行われているが、元来植物が自らの体を支えるために生み出した構造多糖であるセルロースを分解するのは難易度が高く、いずれもテストプラントのレベルを超えていない。これに対して、セルロースを分解せず、ポリマーとしての構造を活かす利用ルートがセルロース系バイオプラスチックである。このルートでは、セルロースを単糖に分解しないため、一度単糖に分解して再度重合する従来のバイオプラスチックと比べて、エネルギー的に優位であると考えられる。

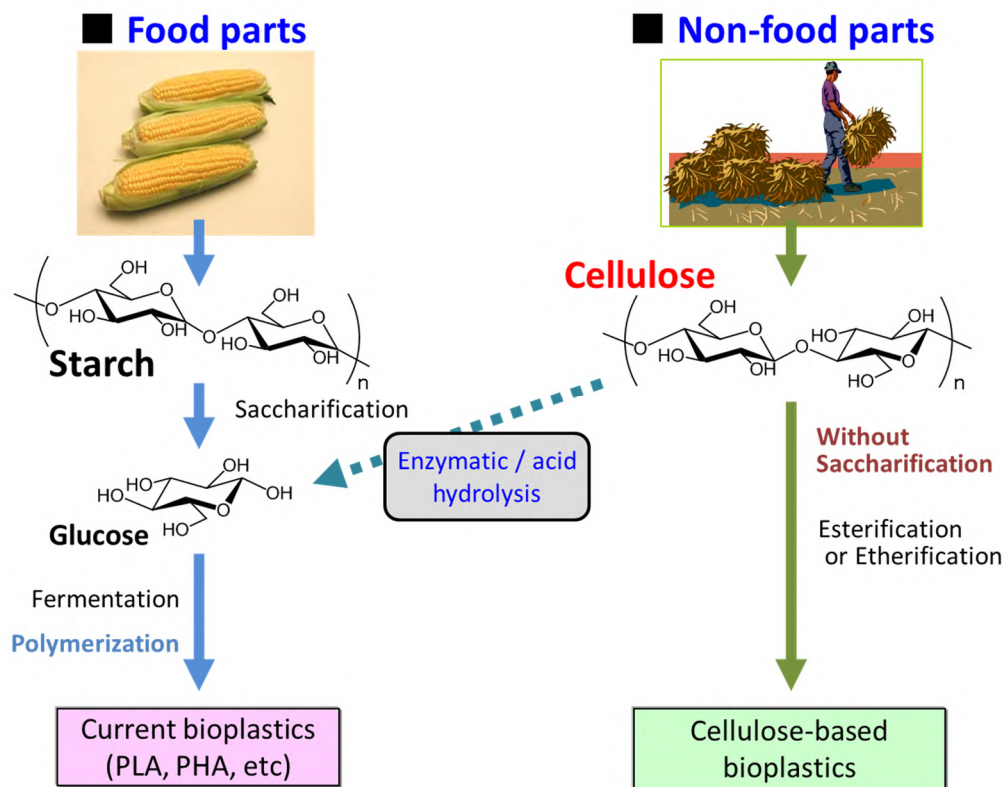


Figure 1-3 Process routes of bioplastics.

セルロースは、D-グルコースが β -1,4 グリコシド結合したホモ多糖類であり、高い結晶性と分子内・分子間の強固な水素結合により熱可塑性（プラスチック性）を示さない。しかし、グルコース単位の C2, C3, C6 に存在する 3 つの水酸基を置換（誘導体化）して水素結合を断ち切ることにより、分子間力が低下し、熱可塑性を示すようになる。このようにして得られるセルロース系バイオプラスチックは、石油系プラスチックより歴史が古く、1869 年に Hyatt が発明した、ニトロセルロースに可塑剤（樟脳）を添加した「セルロイド」が、初の人工的なプラスチックとして知られている。ニトロセルロースはセルロースの水酸基を硝酸エステル化した誘導体であるが、今日ではその他にも、水酸基を有機酸でアシル化して得られるセルロースエステル類や、アルキル化して得られるセルロースエーテル類などの様々なセルロース誘導体が工業的に生産されている。

各種のセルロース誘導体の中で、フィルムや繊維、成形体などプラスチック用途で主に用いられているのは、合成が比較的容易であることや可塑剤との高い親和性などの特長を有するセルロースエステル類である。現在、工業生産されているセルロースエステル類は、セルロースアセテート(CA)とセルロースアセテートプロピオネート(CAP)、およびセルロースアセテートブチレート(CAB)である。これらの樹脂は、先に開発されたニトロセルロースの易燃性を抑制するために開発され、セルロースの水酸基をアセチル基やプロピオニル基といった比較的短い炭素鎖(短鎖)のアシル基で置換したセルロースエステル(Short Chain Cellulose Ester: SCCE)である。いずれも 1920 年代～1940 年代に開発された古い樹脂であり、後からコスト面で有利な石油系プラスチックが発展したことにより現在では適用範囲が限定されているものの、吸水率 2~3% の適度な吸湿性、および光沢性や着色性を活かした繊維用途や、延伸しても複屈折がほとんど生じないという光学的等方性を活かした液晶ディスプレイの偏光板保護フィルム用途などに使用されている(辻 2015)。それに加え、近年の環境問題への意識の高まりによって、セルロースエステルは非可食原料バイオプラスチックとして改めて注目される材料となっている(Heinze and Liebert 2001; Klemm et al. 2005)。

1-3-1 従来の短鎖セルロースエステルの課題

セルロース系バイオプラスチックの代表であるセルロースエステルは、力学特性の面で高いポテンシャルを有した材料である。家庭やオフィス・店舗等で使用される、テレビや冷蔵庫、掃除機、パソコン、携帯電話、POS 端末、ATM などの電気・電子機器の部品および筐体（外装）、もしくは自動車のインパネやハンドル、コンソールボックスなどの自動車

内装部品には、バランスのとれた力学特性、高い耐熱性や耐水性による寸法安定性などが要求される。Figure 1-4 に、各種プラスチックの曲げ強度と耐衝撃性を示す。図中の着色領域は、上記の製品へ適用可能な力学特性の目安である。これらの製品には、現在主にポリプロピレン(PP)、高密度ポリエチレン(HDPE)、耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)、ポリカーボネート(PC)、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン(ABS)やポリブチレンテレフタレート(PBT)などの石油系プラスチックが使用されている。一方、セルロースエステル(CA, CAP)の力学特性は、この領域に当てはまるバランスのとれた力学特性を示し、バイオプラスチック（図中の緑色で表示）の中で上記の製品向けに適した材料であることがわかる。

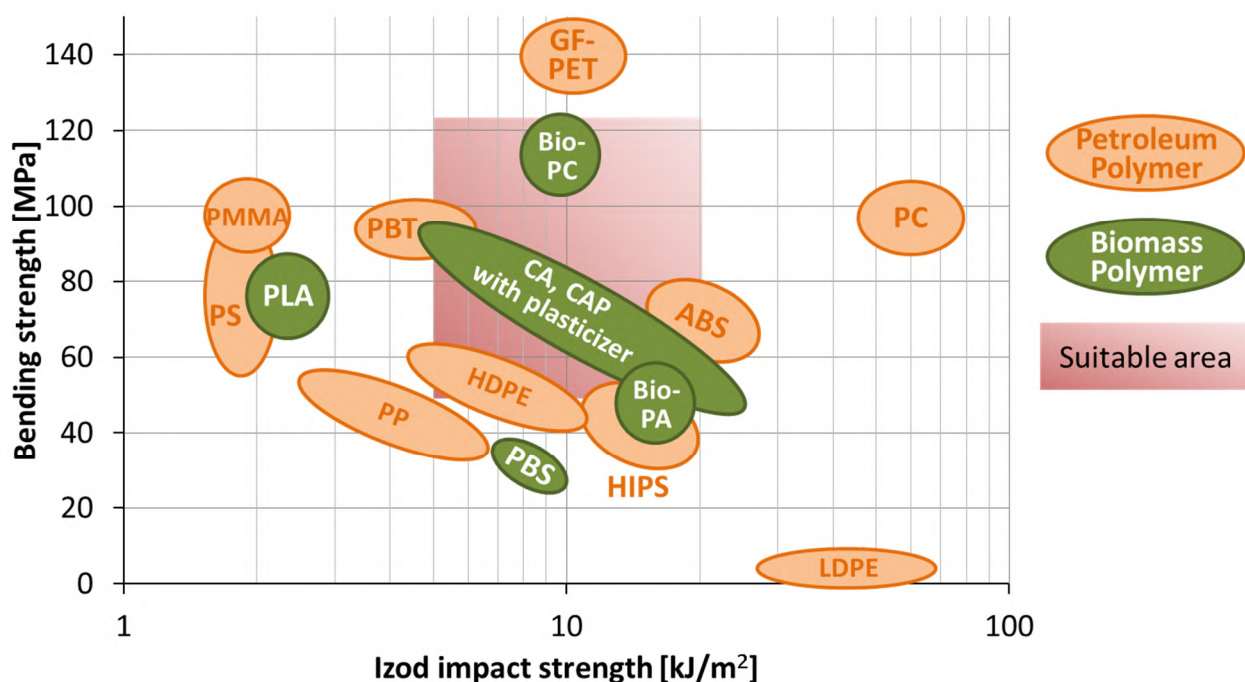


Figure 1-4 Izod impact strengths and bending strengths of several plastics.

しかし現状、CA や CAP など従来の短鎖セルロースエステル(SCCE)の成形加工用途としては、メガネや歯ブラシ、装飾品などの日用品向けに留まり、電子機器筐体などの分野へは適用されていない。その大きな要因は、SCCE に大量に添加される外部可塑剤の影響である。通常プラスチックは、 T_m より 20~30 程度高い温度で成形加工される。これに対し

て SCCE は、230 近辺に T_m を持つため、成形加工温度と樹脂自体の熱分解温度（実質 250 ~ 260 近辺）が近い、つまりプロセスウィンドウが狭いため、大量の外部可塑剤（フタル酸エステル、アジピン酸エステルなど）を添加して熱可塑性を向上させ、成形温度を 50 ~ 60 下げる必要がある。可塑剤の添加量をおよそ 10 ~ 30% に調整することで、Figure 1-4 に示すように幅広い物性領域をカバーすることができる利点があるが、それ以上に、可塑剤のブリード性（長期にわたる染み出しによる材料物性低下や安全性への影響）や揮発性といった欠点が多い。また、吸水率の高さ（24 時間室温下浸漬で 2~3% 以上）も要因の一つとして挙げられる。吸水率が高いと寸法安定性が損なわれ、高くても吸水率 1% 以下のレベルが必要な精密部品への適用は難しい。これらが、SCCE の適用範囲が限定される大きな要因となっている。

1-3-2 長鎖アシル化によるセルロースの内部熱可塑化

上述の課題を克服する処方として、セルロース水酸基の長鎖アシル化による内部熱可塑化がある。長鎖セルロースエステル(Long Chain Cellulose Ester: LCCE)については、1950 年代に Malm らによってなされた報告がよく知られている。Malm らは、1,4-ジオキサン中でピリジンと酸クロリドを用いた不均一系プロセスで炭素数が 2（アセチル基）から 16（パルミトイル基）の様々な長さのアシル基を有する高置換度の LCCE を合成し、アシル基の長さが LCCE の熱特性や力学特性に及ぼす影響を調査した(Malm et al. 1951a)。その結果、アシル基の炭素数 2 から 16 まで増加することで、引張強度が 72MPa から 5MPa に、吸水率が 7.8% から 0.2% に、それぞれ急激に減少し、セルロースエステルに柔軟性や疎水性が付与されること、また、ガラス転移温度が低下（炭素数 8 以上では緩やかに上昇）してプロセスウィンドウが拡大することなど、LCCE に関する重要な知見が得られている(Malm et al. 1951b)。

一般的な溶剤には溶解しないセルロースを温和な条件で溶解できる溶剤が登場した 1980 年代以降、LCCE の合成検討はさらに盛んになった。従来の不均一系プロセスでは長鎖アシル化剤が立体的・極性的にセルロースに近づけなかったのに対し、セルロースが溶解した均一系プロセスではその問題が大幅に低減され、様々な側鎖構造、置換度の LCCE の合成が可能になった。これまでに、トリフルオロ酢酸無水物(TFAA)系(Morooka et al. 1983; Morooka et al. 1984)、*N,N*-ジメチルアセトアミド / 塩化リチウム(DMAc/LiCl)系(Crépy et al. 2011; Glasser et al. 1995; Samaranayake and Glasser 1993; Sealey et al. 1996)、イオン液体（アル

キルイミダゾリウム)系(Huang et al. 2011)などの均一系プロセスで LCCE が合成されている。

しかし、均一系プロセスは、セルロース溶剤の価格や特殊な塩 (LiCl など) の回収の困難さから現時点では実用性が低い(Edgar et al. 2001)。これに対して、セルロースを予め溶剤に溶解せずに反応させる不均一系プロセスは、溶剤の汎用性の高さの点で実用的に有望である。不均一系プロセスでは、いかに簡便な前処理、少ない溶剂量 (あるいは無溶剤) で効率的な反応を実現するかが重要な課題となる。この分野での唯一の製品化例として、東レ(株)のフォレッセ™が挙げられる。フォレッセは、酢酸 / 硫酸を用いた不均一系プロセスで長鎖アシル基を一部導入することによって外部可塑剤なしに熔融紡糸が可能なセルロース繊維であり、保温性に優れる中空繊維など熔融紡糸ならではの機能を活かした展開がされている。一方最近では、長鎖アシル基の反応性向上と製造工程のさらなる簡略化を目指して、ボールミルによる無溶媒メカノケミカル処方(Huang et al. 2012)などの報告があるが、得られた LCCE について熱物性や高次構造を分析するにとどまっており、プラスチックとしての力学特性にはほとんど言及されていない。

1-3-3 その他のセルロース内部可塑化処方

セルロースの内部可塑化という目的からすれば、長鎖アシル化以外にも、長鎖エーテル化、長鎖カルバメート化、グラフトポリマー重合などの処方も考えられるが、それぞれ課題を有している。長鎖エーテル化については、セルロースの前処理を水系で実施 (マーセル化) するため、エーテル化剤の失活に伴う本質的な低反応性が課題として挙げられる。これに対して、Isogai らは非水系セルロース溶液 (無水亜硫酸(SO_2) ジメチルスルホキシド(DMSO)) 下で粉末状の水酸化ナトリウム(NaOH)を用いることで、高効率で長鎖エーテル化が可能なことを示した(Isogai et al. 1986)。長鎖カルバメート化については、イソシアネート化合物の高い反応性や副生物が出ないなどの利点があるが、カルバメート基の強い相互作用の影響で内部可塑化効果が阻害され、成形性が低下し材料が脆くなる課題がある(Tanaka et al. 2013)。グラフトポリマー重合(Roy et al. 2009)などについては、CA の残存水酸基からポリ乳酸(Teramoto and Nishio 2003)やポリ ϵ カプロラク톤(Yoshioka et al. 1999)、無水マレイン酸変性ポリスチレン(Nie and Narayan 1994)などのポリマーを重合、グラフトする研究や、DMAc/LiCl やイオン液体などセルロース均一溶解系でセルロース側鎖にポリ乳酸(Yan et al. 2009)やポリメタクリル酸(Enomoto-Rogers et al. 2009)を重合する研究などが報

告されている。しかし、いずれも製造工程の煩雑さなどが課題となっている。

本研究では比較的高い反応性、多様な側鎖カルボン酸の選択肢、簡便な製造工程などの観点から、長鎖アシル化による内部可塑化に着目した。

1-3-4 長鎖短鎖セルロース混合エステルの可能性

長鎖短鎖セルロース混合エステルは、文字通り長鎖アシル基（主に炭素数 6 or 8 以上）と短鎖アシル基（炭素数 2 or 3）を併せ持つセルロースヘテロエステルである。長鎖アシル基のみを有する LCCE が、長鎖アシル基の長さを変化させることで力学特性や熱特性を調整する材料であるのに対して、長鎖短鎖セルロース混合エステルは、長鎖アシル基の長さだけでなく長鎖 / 短鎖の比率を変化させることで幅広い物性を制御できる有望な材料である。すなわち、少量の長鎖アシル基（置換度およそ 1.0 以下）の範囲で物性制御するため、反応性の低い長鎖アシル基を大量にセルロースに導入する必要がなく、より緩やかな反応条件の設定が可能となる。Vaca-Garcia らは、長鎖脂肪族アシル基とアセチル基を有する長鎖短鎖セルロース混合エステルを DMAc/LiCl 均一系で合成し、長鎖アシル基のみを有する LCCE に比べて疎水性や力学特性が優れることを示した(Vaca-Garcia et al. 1998)。Edgar らは、酸無水物とチタン(IV)テトライソプロポキシドを用いた不均一系プロセスでセルロースアセテート オクタノエートやセルロースアセテート ノナノエートを合成し、一部の組成について外部可塑剤を使わずに優れた耐熱性や耐衝撃性を見出している(Edgar et al. 1998)。これは、長鎖アシル基のみを有する LCCE において、長鎖アシル基の長さや置換度を変化させても低密度ポリエチレン(LDPE)レベルの低い強度に留まると報告されているのと対照的である(Crépy et al. 2009; Joly et al. 2005)。長鎖と短鎖を混在して導入したセルロース主鎖の適度な熱可塑化、およびセルロース側鎖構造の乱れによる絡み合いの発生などが、長鎖短鎖セルロース混合エステルの優れた物性発現に影響を及ぼしていると推測される。

近年ではこれら長鎖短鎖セルロース混合エステルの合成処方に関する検討も多い。長鎖脂肪酸を溶媒代わりに用いる系(Vaca-Garcia and Borredon 1999)やイオン液体と超音波を併用する系(Possidonio et al. 2010)、またボールミルによる無溶媒メカノケミカル処方による系(Hu et al. 2015)などが報告されているが、プラスチックとしての物性発現には至っていない。LCCE と同様、長鎖短鎖セルロース混合エステルの優れた物性の発現と高い反応効率の両立は大きな課題である。

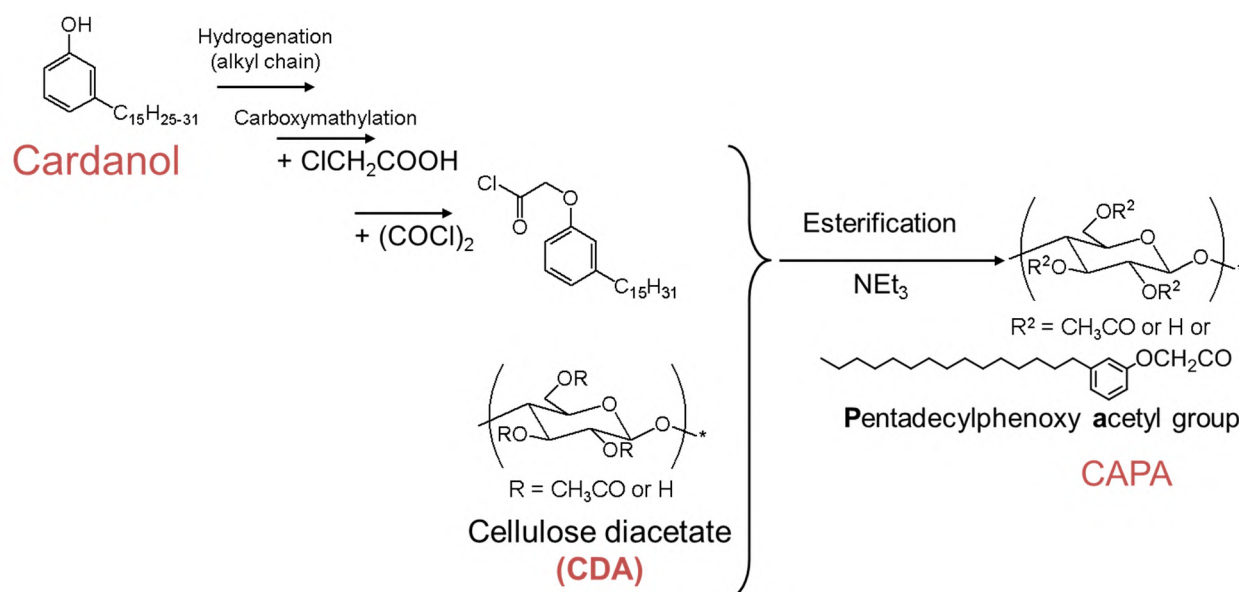
1-4 カルダノールを用いた長鎖短鎖セルロース混合エステルの開発

長鎖短鎖セルロース混合エステルの分子設計に際して、長鎖成分に植物由来化合物を利用することは、長鎖短鎖セルロース混合エステルのバイオマス度を高め、バイオプラスチックとしての価値を高める重要な手段である。Iji らは、カシューナッツの副生物であるカルダノールに着目し、これを長鎖成分として利用したセルロース系バイオプラスチックを開発した(Iji et al. 2011; Iji et al. 2013)。カルダノールとは、カシューナッツの生産時に大量に副生する殻から抽出される主成分(殻の重量の約 30%)で、炭素数 15 個の直鎖状脂肪族炭化水素鎖と芳香環を持つフェノール誘導体である(Phani Kumar et al. 2002)。カルダノールを水素添加、カルボキシメチル化してカルダノール誘導体(3-ペンタデシルフェノキシ酢酸:PAA)とし、その酸クロリドをセルロースアセテート(CDA)の残存水酸基と反応させることで長鎖短鎖セルロース混合エステル:セルロースアセテート-3-ペンタデシルフェノキシアセテート(CAPA)を得る(Scheme 1-1)。CAPA の分子構造の模式図を Figure 1-5 に示す。得られた CAPA は、カルダノール誘導体の導入による内部可塑化で十分な熱可塑性を示すとともに、外部可塑剤で同程度に熱可塑化した従来の CA 系樹脂よりも、優れた強度、耐熱性、耐水性などとともに、高いバイオマス度を示した(Figure 1-6)。これらの物性は、カルダノール誘導体の置換度を変化させることで制御可能である。さらに、この CAPA にポリオレフィンやシリコンなどを添加することによる、耐衝撃性の向上も検討されている(Kiuchi et al. 2014; Soyama et al. 2014)。

Tanaka らは、この CAPA の効率的な製造方法の一つとして、ジイソシアネート化合物をセルロース水酸基と長鎖成分との連結剤として利用する処方を報告している(Tanaka et al. 2013)。本処方では、反応性が高く副生物のないイソシアネート基を用いることで効率的に長鎖成分を導入できる一方で、エステル結合より水素結合的相互作用の大きなカルバメート基による熱可塑性の低下が明らかになった。また、相互作用の大きな長鎖成分によるサーモトロピック液晶性の発現も観察された。

Toyama らは、CAPA 合成プロセスを大幅に低エネルギー化した『2段階不均一系プロセス』について報告している(Toyama et al. 2015)。Figure 1-7 にその概要を示す。まず1段階目の不均一系反応で適切な量の長鎖成分・短鎖成分を導入する。ここでは生成物を溶解させずに膨潤レベルで留めることで、析出溶媒を使わずに中間生成物を固液分離で回収する。次に、2段階目の反応で短鎖成分のみ追加導入することにより、所望の熱可塑性を有する最終

生成物を得る。2 段目の工程では、短鎖成分と溶媒を留去するだけで樹脂を回収できる。この結果、プロセス全体で析出用の貧溶媒が不要となり、従来均一系プロセスに比べて溶媒使用量を約 90% 削減でき、製造エネルギーを約 1/10 に低減できることが示された。しかしその反面、生成物の均質性が失われ、特に耐衝撃強度が低い(目標 5.0 kJ/m² に対して 2.5 kJ/m²)という課題が発生しており、低エネルギー製造工程と優れた物性の両立は実現できていない。



Scheme 1-1 Synthesis of cellulose acetate-3-pentadecylphenoxyacetate (CAPA).

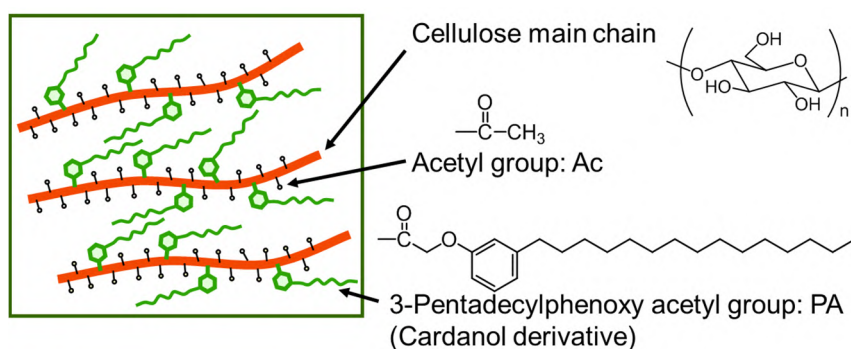


Figure 1-5 Schematic of cellulose acetate-3-pentadecylphenoxyacetate (CAPA).

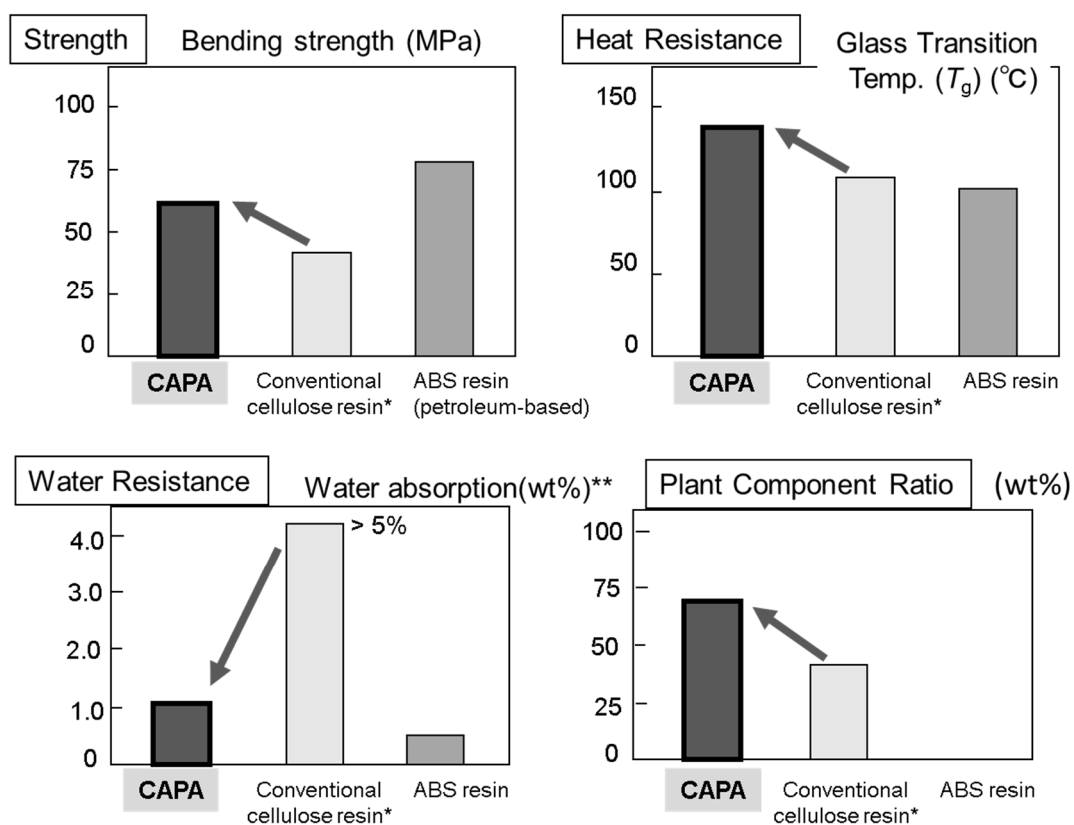


Figure 1-6 Characteristics of CAPA ($DS_{PA} = 0.5$, $DS_{Ac} = 2.1$).

*)CDA with 29wt% of plasticizer:triethylcitrate (TEC).

**)Soaking for 24 hours at r.t.

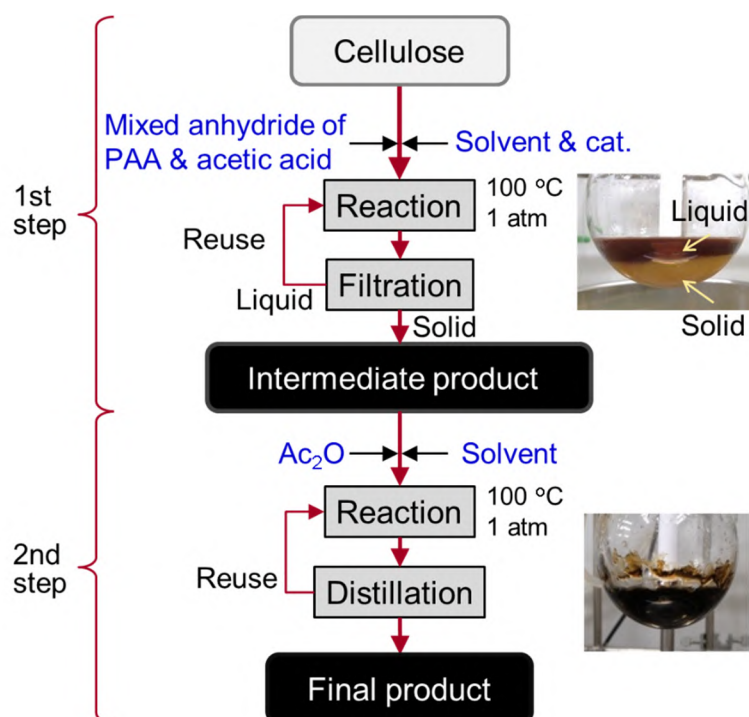


Figure 1-7 Flow chart of two-step heterogeneous process.

1-5 本研究の目的

セルロース系バイオプラスチックの適用領域拡大に向けて、外部可塑剤フリーで成型加工が可能な長鎖セルロースエステル、その中でも特に実用的に有望な長鎖短鎖セルロース混合エステルはこれまでに多数の合成検討がなされてきた。しかし、そのプラスチックとしての材料物性について言及した報告例は少なく、十分に検討されているとは言い難い。さらに、長鎖成分の低反応性を克服する効率的な合成手法の検討も課題である。具体的には、不均一系プロセスにおけるパルプ原料の絶乾や溶媒置換などの煩雑な前処理工程の省略、および、反応時のパルプ濃度（現状 1 w/v% 程度）の向上が挙げられる。長鎖短鎖セルロース混合エステルを普及させるためには、プラスチックとしての優れた材料物性と、上述の反応効率の高い製造方法の両立が求められている。一方で、バイオプラスチックとしての価値をより高めるため、セルロースに導入する長鎖成分として植物由来化合物を利用することも重要である。

そこで本研究では、植物由来化合物を長鎖成分として利用する長鎖短鎖セルロース混合エステルに着目し、その高効率な製造方法と優れた材料物性の両立を目指した合成処方と分子構造の解明を目的とする。具体的には、セルロースに長鎖成分と短鎖成分を同時に導入するワンポット合成プロセスを用いて得られた長鎖短鎖セルロース混合エステルの構造と物性の関係について検討する。

第二章「カルダノールを用いた長鎖短鎖セルロース混合エステルの不均一系合成と反応溶媒の効果」では、カルダノール誘導体を長鎖成分とし、アセチル基を短鎖成分とする長鎖短鎖セルロース混合エステル(CAPA)の不均一系合成プロセスについて検討した。構造や極性、ルイス塩基性などが異なる溶媒を用いて CAPA を合成し、反応溶媒種の違いが長鎖成分の反応性や生成物の力学特性、熱特性等に及ぼす影響について系統的に評価した。

第三章「2 種類の長鎖短鎖セルロース混合エステルにおける長鎖成分の構造の影響」では、2 種類の長鎖成分、すなわち芳香環を有するカルダノール誘導体と脂肪族構造のステアリン酸（植物油脂由来）について検討した。それぞれの長鎖成分を有する 2 種類の長鎖短鎖セルロース混合エステル、CAPA と CAS（セルロースアセレート ステアレート）を DMAc/LiCl 均一系で合成し、長鎖成分の構造がその力学特性や熱特性に及ぼす影響について検討した。

第四章「セルロースステアレート系混合エステルの不均一系合成とその物性」では、第

二章、第三章で得られた知見を基に、長鎖成分としてステアリン酸を用いた長鎖短鎖セルロース混合エステルのワンポット不均一系合成を試みた。エステル化剤に酸無水物もしくは酸クロリドを用い、短鎖成分としてアセチル基とプロピオニル基を選択して、高い反応効率と優れた物性の両立に向けた合成処方および分子構造を検討した。

第五章「総括」では、上記の実験で得られた結果をまとめ、長鎖短鎖セルロース混合エステルの効率的な合成と材料物性の両立についての知見をまとめた。また、本研究で得られた成果の意義について述べ、今後の課題をまとめた。

参考文献

- Crépy L, Chaveriat L, Banoub J, Martin P, Joly N (2009) Synthesis of Cellulose Fatty Esters as Plastics—Influence of the Degree of Substitution and the Fatty Chain Length on Mechanical Properties, *ChemSusChem* 2:165-170 doi:10.1002/cssc.200800171
- Crépy L, Miri V, Joly N, Martin P, Lefebvre J-M (2011) Effect of side chain length on structure and thermomechanical properties of fully substituted cellulose fatty esters, *Carbohydr Polym* 83:1812-1820 doi:10.1016/j.carbpol.2010.10.045
- Edgar KJ, Buchanan CM, Debenham JS, Rundquist PA, Seiler BD, Shelton MC, Tindall D (2001) Advances in cellulose ester performance and application, *Prog Polym Sci* 26:1605-1688 doi:10.1016/s0079-6700(01)00027-2
- Edgar KJ, Pecorini TJ, Glasser WG (1998) Long-Chain Cellulose Esters: Preparation, Properties, and Perspective. In: Cellulose Derivatives, vol 688. ACS Symposium Series. American Chemical Society, pp 38-60. doi:10.1021/bk-1998-0688.ch003
- Enomoto-Rogers Y, Kamitakahara H, Takano T, Nakatsubo F (2009) Cellulosic Graft Copolymer: Poly(methyl methacrylate) with Cellulose Side Chains, *Biomacromolecules* 10:2110-2117 doi:10.1021/bm900229g
- Fuyuno I (2007) Plastic promises, *Nature* 446:715-715
- Glasser WG, Samaranayake G, Dumay M, Davé V (1995) Novel cellulose derivatives. III. Thermal analysis of mixed esters with butyric and hexanoic acid, *J Polym Sci, Part B: Polym Phys* 33:2045-2054 doi:10.1002/polb.1995.090331406
- Heinze T, Liebert T (2001) Unconventional methods in cellulose functionalization, *Prog Polym Sci* 26:1689-1762 doi:10.1016/s0079-6700(01)00022-3
- Hu H, Li H, Zhang Y, Chen Y, Huang Z, Huang A, Zhu Y, Qin X, Lin B (2015) Green mechanical activation-assisted solid phase synthesis of cellulose esters using a co-reactant: effect of chain length of fatty acids on reaction efficiency and structure properties of products, *RSC Advances* 5:20656-20662 doi:10.1039/C5RA02393A
- Huang K, Xia J, Li M, Lian J, Yang X, Lin G (2011) Homogeneous synthesis of cellulose stearates with different degrees of substitution in ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride, *Carbohydr Polym* 83:1631-1635 doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.10.020>

- Huang Z, Tan Y, Zhang Y, Liu X, Hu H, Qin Y, Huang H (2012) Direct production of cellulose laurate by mechanical activation-strengthened solid phase synthesis, *Bioresour Technol* 118:624-627 doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.082>
- Iji M, Moon S, Tanaka S (2011) Hydrophobic, mechanical and thermal characteristics of thermoplastic cellulose diacetate bonded with cardanol from cashew nutshell, *Polym J* 43:738-741 doi:10.1038/pj.2011.57
- Iji M, Toyama K, Tanaka S (2013) Mechanical and other characteristics of cellulose ester bonded with modified cardanol from cashew nut shells and additional aliphatic and aromatic components, *Cellulose* 20:559-569 doi:10.1007/s10570-012-9832-z
- Isogai A, Ishizu A, Nakano J (1986) Preparation of Tri-O-alkylcellulose by the use of a nonaqueous cellulose solvent and their physical characteristics, *J Appl Polym Sci* 31:341-352 doi:10.1002/app.1986.070310205
- Iwata T, Aoyagi Y, Fujita M, Yamane H, Doi Y, Suzuki Y, Takeuchi A, Uesugi K (2004) Processing of a Strong Biodegradable Poly[(R)-3-hydroxybutyrate] Fiber and a New Fiber Structure Revealed by Micro-Beam X-Ray Diffraction with Synchrotron Radiation, *Macromol Rapid Commun* 25:1100-1104 doi:10.1002/marc.200400110
- Joly N, Granet R, Branland P, Verneuil B, Krausz P (2005) New methods for acylation of pure and sawdust-extracted cellulose by fatty acid derivatives—Thermal and mechanical analyses of cellulose-based plastic films, *J Appl Polym Sci* 97:1266-1278 doi:10.1002/app.21783
- Kiuchi Y, Soyama M, Iji M, Tanaka S, Toyama K (2014) Improvement in impact strength of modified cardanol-bonded cellulose thermoplastic resin by using olefin resins, *J Appl Polym Sci* 131:n/a-n/a doi:10.1002/app.39829
- Klemm D, Heublein B, Fink H-P, Bohn A (2005) Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material, *Angew Chem Int Ed* 44:3358-3393 doi:10.1002/anie.200460587
- Malm CJ, Mench JW, Kendall DL, Hiatt GD (1951a) Aliphatic Acid Esters of Cellulose. Preparation by Acid-Chloride-Pyridine Procedure, *Industrial & Engineering Chemistry* 43:684-688 doi:10.1021/ie50495a033
- Malm CJ, Mench JW, Kendall DL, Hiatt GD (1951b) Aliphatic Acid Esters of Cellulose. Properties, *Industrial & Engineering Chemistry* 43:688-691 doi:10.1021/ie50495a034
- Morooka T, Norimoto M, Yamada T, Shiraishi N (1983) Viscoelastic Properties of Cellulose Acylates,

Wood research 69:61-70

- Morooka T, Norimoto M, Yamada T, Shiraishi N (1984) Dielectric properties of cellulose acylates, *J Appl Polym Sci* 29:3981-3990 doi:10.1002/app.1984.070291230
- Nie L, Narayan R (1994) Grafting cellulose acetate with styrene maleic anhydride random copolymers for improved dimensional stability of cellulose acetate, *J Appl Polym Sci* 54:601-617 doi:10.1002/app.1994.070540511
- Phani Kumar P, Paramashivappa R, Vithayathil PJ, Subba Rao PV, Srinivasa Rao A (2002) Process for Isolation of Cardanol from Technical Cashew (*Anacardium occidentale* L.) Nut Shell Liquid, *J Agric Food Chem* 50:4705-4708 doi:10.1021/jf020224w
- Possidonio S, Fidale LC, El Seoud OA (2010) Microwave-assisted derivatization of cellulose in an ionic liquid: An efficient, expedient synthesis of simple and mixed carboxylic esters, *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* 48:134-143 doi:10.1002/pola.23770
- Roy D, Semsarilar M, Guthrie JT, Perrier S (2009) Cellulose modification by polymer grafting: a review, *Chem Soc Rev* 38:2046-2064
- Samaranayake G, Glasser WG (1993) Cellulose derivatives with low DS. I. A novel acylation system, *Carbohydr Polym* 22:1-7 doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0144-8617\(93\)90159-2](http://dx.doi.org/10.1016/0144-8617(93)90159-2)
- Sealey JE, Samaranayake G, Todd JG, Glasser WG (1996) Novel cellulose derivatives. IV. Preparation and thermal analysis of waxy esters of cellulose, *J Polym Sci, Part B: Polym Phys* 34:1613-1620 doi:10.1002/(sici)1099-0488(19960715)34:9<1613::aid-polb10>3.0.co;2-a
- Serizawa S, Inoue K, Iji M (2006) Kenaf-fiber-reinforced poly(lactic acid) used for electronic products, *J Appl Polym Sci* 100:618-624 doi:10.1002/app.23377
- Soyama M, Kiuchi Y, Iji M, Tanaka S, Toyama K (2014) Improvement in impact strength of modified cardanol-bonded cellulose thermoplastic resin by adding modified silicones, *J Appl Polym Sci* 131:n/a-n/a doi:10.1002/app.40366
- Stevens C, Verhé R (2004) Renewable Bioresources: Scope and Modification for Non-Food Applications. John Wiley & Sons,
- Tanaka S, Honzawa H, Iji M (2013) Development of cardanol-bonded cellulose thermoplastics: High productivity achieved by using isocyanate-modified cardanol, *J Appl Polym Sci* 130:1578-1587 doi:10.1002/app.39313
- Teramoto Y, Nishio Y (2003) Cellulose diacetate-graft-poly(lactic acid)s: synthesis of wide-ranging

- compositions and their thermal and mechanical properties, *Polymer* 44:2701-2709 doi:10.1016/s0032-3861(03)00190-3
- Toyama K, Soyama M, Tanaka S, Iji M (2015) Development of cardanol-bonded cellulose thermoplastics: high productivity achieved in two-step heterogeneous process, *Cellulose* 22:1625-1639 doi:10.1007/s10570-015-0601-7
- Vaca-Garcia C, Borredon ME (1999) Solvent-free fatty acylation of cellulose and lignocellulosic wastes. Part 2: reactions with fatty acids, *Bioresour Technol* 70:135-142 doi:10.1016/s0960-8524(99)00034-6
- Vaca-Garcia C, Thiebaud S, Borredon ME, Gozzelino G (1998) Cellulose esterification with fatty acids and acetic anhydride in lithium chloride/N,N-dimethylacetamide medium, *J Amer Oil Chem Soc* 75:315-319 doi:10.1007/s11746-998-0047-2
- Vink ETH, Rábago KR, Glassner DA, Gruber PR (2003) Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production, *Polym Degrad Stab* 80:403-419 doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00372-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00372-5)
- Yan C, Zhang J, Lv Y, Yu J, Wu J, Zhang J, He J (2009) Thermoplastic Cellulose-graft-poly(l-lactide) Copolymers Homogeneously Synthesized in an Ionic Liquid with 4-Dimethylaminopyridine Catalyst, *Biomacromolecules* 10:2013-2018 doi:10.1021/bm900447u
- Yoshioka M, Hagiwara N, Shiraishi N (1999) Thermoplasticization of cellulose acetates by grafting of cyclic esters, *Cellulose* 6:193-212 doi:10.1023/a:1009221730934
- 位地 正年, 井上 和彦, 芹澤 慎, 木内 幸浩, 中村 彰信, 柳澤 恒徳, 山城 緑 (2011) 電子機器用の高機能なポリ乳酸組成物の開発, *高分子論文集* 68:370-381 doi:10.1295/koron.68.370
- 鮫島 正浩 (2000) 酵素加水分解. In: 飯塚 堯介 (ed) ウッドケミカルスの最新技術. シーエムシー出版, pp 49-65
- 種田 英孝 (2003) 資源としてのセルロース. In: 磯貝 明 (ed) セルロースの化学. 朝倉書店, pp 12-18
- 辻 賢司 (2015) セルロース誘導体応用製品の市場動向. In: 木質バイオマスのマテリアル利用・市場動向. シーエムシー出版, pp 241-245
- 土肥 義治, 堀 克敏, 井上 義夫, 向井 克之, 熊谷 善敏 (1995) 微生物ポリエステル. In: 土肥 義治 (ed) 生分解性プラスチックハンドブック. エヌ・ティー・エス, pp 178-212

- 飯塚 堯介 (2000) 酸加水分解. In: 飯塚 堯介 (ed) ウッドケミカルスの最新技術. シーエム
シー出版, pp 35-48
- 望月 政嗣 (2008) バイオプラスチックの現状と課題. In: バイオプラスチックの高機能
化・再資源化技術. エヌ・ティー・エス, pp 3-60

第二章

カルダノールを用いた長鎖短鎖セルロース
混合エステルの不均一系合成と反応溶媒の効果

2-1 緒言

カシューナッツの殻液から抽出されるカルダノールの誘導体（3-ペンタデシルフェノキシアセチル(PA)基）を長鎖成分として用いた長鎖短鎖セルロース混合エステル（セルロースアセテート-3-ペンタデシルフェノキシアセテート：CAPA）は、Iji らによって報告された新しいセルロース系バイオプラスチックである(Iji et al. 2011)。このバイオプラスチックは、第一章 1-4 節でも述べたように、アセチル基やプロピオニル基などの短鎖成分のみを導入して外部可塑剤を添加する従来のセルロース系樹脂にはない、優れた耐水性や耐熱性、強度を実現し、電気・電子機器などの部品や筐体（外装）に利用できる実用特性を示した(Kiuchi et al. 2014; Soyama et al. 2014; Tanaka et al. 2013)。しかしその合成方法は、あらかじめ短鎖成分のみを導入した酢酸セルロース(CDA)を溶媒に溶解させ、長鎖成分（PA 基）を導入する均一系プロセス(PA-CDA)であり、原料セルロースから 2 段階（アセチル化 + 長鎖成分付加）の手順が必要な手法であった。

長鎖短鎖セルロース混合エステルをより効率的に合成するためには、セルロースに対して長鎖成分と短鎖成分を同時に反応させる必要がある。特に近年、*N,N*-ジメチルアセトアミド / 塩化リチウム(DMAc/LiCl)系などに代表される、セルロースを溶解できる溶剤を利用して、均一系に長鎖成分と短鎖成分を同時に仕込んで混合エステルを合成した例が報告されている(Vaca-Garcia et al. 1998)。しかし、これらセルロース溶剤の使用に際しては、試薬が特殊で高価である点や、セルロースに対して煩雑な前処理を必要とする点が課題として指摘され(Edgar et al. 1998)、現時点で実用的な手法ではない。一方、セルロースを溶解することなく反応させる不均一系プロセスは、回収困難な特殊な塩（LiCl など）を用いる必要がない点で上記均一プロセスより実用的な手法といえる。これまでに、長鎖成分を含むセルロースエステルの不均一系プロセスでの合成例が報告されている(Edgar et al. 2001; Freire and Gandini 2006)。不均一系プロセスにおいては、セルロースを溶解する必要がないため、より汎用的な溶媒を選択することが可能である。このような不均一系プロセスにおいて、溶媒の種類は、セルロースに対する長鎖・短鎖成分の反応性に対して大きな影響を及ぼす。しかし、特にカルダノール誘導体（PA 基）を長鎖成分として用いるセルロース混合エステルの合成に関して、反応溶媒の影響については経験的・体系的な知見が不足していた。

本章では、長鎖成分（PA 基）と短鎖成分（Ac 基）をセルロースに同時に導入して長鎖短鎖セルロース混合エステル（セルロースアセテート-3-ペンタデシルフェノキシアセテート

ト：CAPA)を効率的に合成する不均一系プロセスを検討した。本プロセスでは、使用する反応溶媒種が重要なファクターとなる。そこで本研究では、溶媒種が反応性に与える影響の調査を目的とした。具体的には、構造や極性、ルイス塩基性などが異なる 12 種類の溶媒を用いた不均一系プロセスで CAPA を合成し、反応溶媒種の違いが長鎖成分の反応性や生成物の力学特性、熱特性等に及ぼす影響について系統的に検討した。

2-2 実験

2-2-1 試料

セルロースは、日本製紙(株)製、溶解パルプ由来のセルロースパウダー「KC フロック」の工業用途グレードである“W-50GK”(重合度：約 1300、ヘミセルロース含有量：3~5 %、平均粒子径：約 45 μm)を使用した。カルダノール誘導体であるカルダノキシ酢酸(3-pentadecylphenoxy acetic acid: PAA)は、カルダノール水添カルダノール(3-ペンタデシルフェノール：純度 >90wt% , 水添率 >99%, ACROS Organics Co. (米国)製)を、モノクロロ酢酸(関東化学(株)製、試薬)を用いてから既報の手順でカルボキシメチル化して得た(Toyama et al. 2015)。その他、無水酢酸、*N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)、*N*-メチルピロリドン(NMP)、*N,N*-ジメチルアセトアミド(DMAc)、ピリジン(Py)、ジオキサン、テトラヒドロフラン(THF)、プロピレンカーボネート(PC)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、トリエチルアミン(TEA)、ベンゾニトリル、クロロホルム、メタノールは、関東化学(株)製の試薬を使用した。ヘキサメチルりん酸トリアミド(HMPA)は東京化成工業(株)製、2-プロパノールは(株)トクヤマ製、および *N,N*-ジメチルアミノピリジン(DMAP)は Sigma-Aldrich 社製の試薬をそのまま使用した。

2-2-2 長鎖短鎖混合酸無水物の調整

本研究では、セルロースに対して長鎖成分(3-ペンタデシルフェノキシアセチル(PA)基)と短鎖成分(アセチル(Ac)基)を同時に導入するためのエステル化剤として、長鎖短鎖(PA/Ac)混合酸無水物を用いた。PA/Ac 混合酸無水物は以下の手順で合成した。

ペンタデシルフェノキシ酢酸(PAA) 40.2 g (111 mmol, 3eq/AGU (anhydroglucose unit))と無水酢酸 21 ml (222.2 mmol, 6eq/AGU)を窒素雰囲気下で 100 $^{\circ}\text{C}$ 、1 時間加熱攪拌して、混合酸無水物を合成した。反応式を Scheme 2-1 に示す。NMR 分析の結果、反応溶液は3種類の酸無水物と2種類のカルボン酸からなる混合物となっていることが判明した。各成分のモル比は、無水酢酸：43.0 mol%、PA/Ac 混合酸無水物：20.8 mol%、PAA 無水物：2.0 mol%、酢酸：24.2 mol%、PAA：10.0 mol%であった。

2-2-3 セルロースアセテート-3-ペンタデシルフェノキシアセテート(CAPA)の不均一系合成

Scheme 2-2 は、今回検討した不均一系プロセスの反応式である。今回は 12 種類の溶媒を検討したが、その中で DMF を用いた場合のセルロースアセテート-3-ペンタデシルフェノキシアセテート(CAPA)の不均一系合成手順を以下に示す。

セルロースパウダー（含水率約 6%の未乾燥状態、絶乾重量 6.0 g (37.0 mmol/AGU)）をイオン交換水 90 ml 中で 24 時間攪拌し、90 mm 桐山ロート（ろ紙 No.5B）を用いた吸引濾過により水を除き、続いて酢酸 90 ml 中で 24 時間攪拌・吸引濾過、再度酢酸 90 ml 中で 24 時間攪拌・吸引濾過の作業を経て、酢酸膨潤状態の前処理セルロース（約 14 g）を得た。これを窒素置換した反応容器に投入し、DMAP 3.0 g、DMF 150 ml を加えて、100 °C で 15 時間加熱攪拌して CAPA を合成した。反応進行と共に溶液は濃茶～黒色に変化し、生成物の一部が溶解して粘度が増加する傾向が見られた。反応後、溶液を 60 °C まで冷却し、メタノール 1.5 L を加えて生成物の溶解分を析出させた。溶液中の固体を吸引ろ過で回収し、60 °C の 2-プロパノール 200 ml で 3 回洗浄、105 °C で 5 時間減圧乾燥して CAPA (12.6 g)を得た。生成物の置換度(DS)はフーリエ変換赤外吸収スペクトル (FTIR)によって分析され、長鎖成分置換度(DS_{PA})が 0.57、短鎖成分置換度(DS_{Ac})が 1.8 であった。FTIR による DS 算出の手法については 2-2-6 節で詳述する。また、得られた DS から計算された収率は 78 wt%であった。

今回の検討で使用した溶媒を極性値(Relative polarity: E_T^N)とドナー数(Donor number: D_N)でプロットしたものを Figure 2-1 に示す。ここでドナー数とは、溶媒の電子供与能力（ルイス塩基性）の指標である。本検討では全 12 種類の溶媒を、エーテルタイプ（ジオキサン、THF）、高極性タイプ（DMSO、PC）、高塩基性タイプ（TEA）、中塩基性タイプ（DMF、NMP、DMAc、Py、HMPA）、低塩基性タイプ（ベンゾニトリル、クロロホルム）の各グループに分類した。 D_N が 30 を超える Py と HMPA は一般的には塩基性溶媒として扱われるが、最も塩基性の高い TEA と比較すると低いため、本検討では中塩基タイプに分類した。上記で説明した DMF 以外の反応溶媒を用いた系においても、上記と同量の溶媒量(150 ml)、および同じ反応温度（100 °C）と時間（15 時間）で CAPA を合成した。この中で、沸点が 100 °C より低い THF、TEA およびクロロホルムを用いた際は、各溶媒の沸点（THF: 66 °C、TEA: 90 °C、クロロホルム: 61 °C）で反応させた。

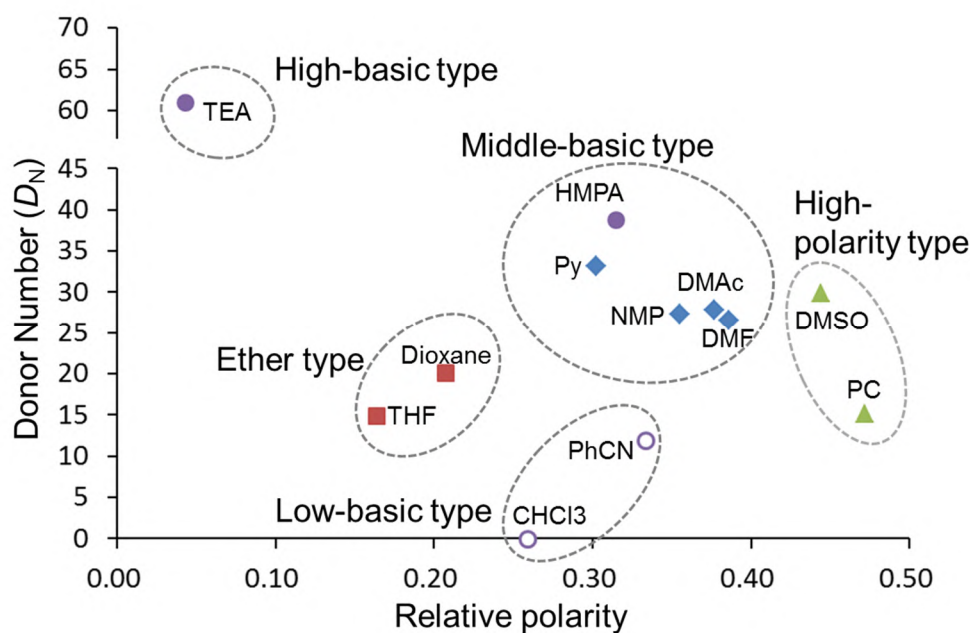


Figure 2-1 Solvents investigated in this study.

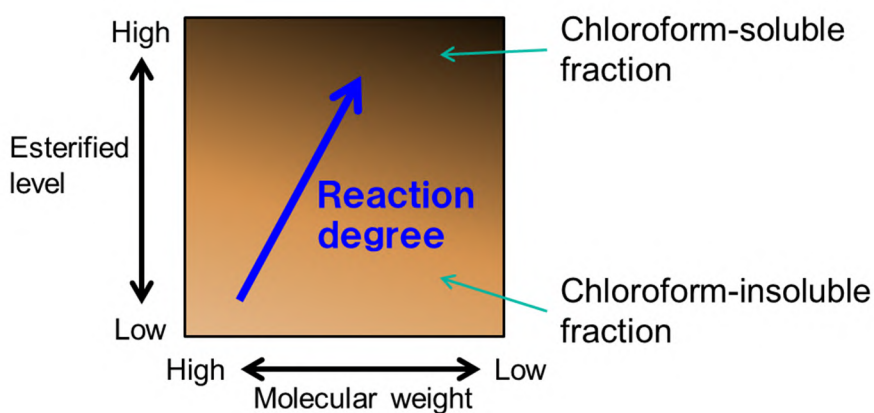


Figure 2-2 Fractionation of CAPA including various esterified level and molecular weight.

2-2-4 CAPA の分画

本プロセスでは、前節で述べたように、反応の進行に伴って溶液が増粘する傾向が見られた。これは、生成物が一部溶媒に溶解していることを示唆している。このことから、不均一系合成で得られた CAPA は、様々なエステル化度と分子量を持つ混合物となっており、溶媒に可溶性成分と不溶性成分を含む混合物となっていると考える(Figure 2-2)。そこで、各種溶媒が反応性にどのような影響を及ぼすかをより詳細に調査するため、一定の溶解力

をもつクロロホルムを用いて各種溶媒中で得られたバルク生成物を分画し、そのクロロホルム可溶分の分析を試みた。クロロホルムによる分画は下記の手順で実施した。

15 ml 蓋付き試験管に、バルク生成物を約 0.2 g 精秤し、クロロホルム 15 ml を加える。これをよく振とうした後、遠心分離機(2000rpm, 5 min)で固液分離する。得られた固相に再びクロロホルム 15 ml を加えて遠心分離し、これを計 3 回実施する。液相を集めてエバポレーションによりクロロホルムを留去し、可溶画分を得た。また、固相を減圧乾燥して不溶画分を得た。

2-2-5 分析手法

FTIR 測定は、日本分光(株)製フーリエ変換赤外分光光度計 FTIR-4100 を用い、KBr 法で実施した。

核磁気共鳴スペクトル(NMR)測定は、日本電子(株)製 NMR EX-400 を用い、サンプルを重クロロホルム(CDCl_3)に溶解して室温で測定した。

示差走査熱量分析(DSC)は、日立ハイテクノロジー(株)製 DSC6200/EXSTAR6000 を用いて測定した。測定雰囲気は窒素(50 ml/分)とし、 -100 から 230 まで 10 /分で昇温して 3 分間保持することでサンプルを完全に溶融させた(First run)。続いて、 50 /分で -100 まで急冷し、3 分間保持した後、再度 250 まで 10 /分で昇温した(Second run)。Second run のベースラインの段差からガラス転移点(T_g)を読み取った。

偏光顕微鏡観察は、(株)キーエンス製デジタルマイクロスコープ VX-2000 を用いて室温で実施した。

広角 X 線回折(WAXD)の測定は、(株)リガク製 X 線回折装置 RINT 2000 を用い、電圧 40 kV、電流 40 mA で発生させた波長 $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ の X 線をフィルムサンプルに照射して実施した。フィルムサンプルは、テスター産業(株)製卓上プレス成型機 SA-303-II-S を用い、バルク生成物を厚さ $200 \mu\text{m}$ のステンレス製スペーサーと共に 200 でプレスすることで作成した。

バルク生成物の力学特性は Instron 社製万能試験機 INSTRON 5567 を用い、米国試験材料協会(ASTM)D790 に準拠した曲げ試験で評価した。曲げ試験には、 210 に設定したプレス成型機でバルク生成物をプレスして得た、厚さ 2.4 mm × 長さ 80 mm × 幅 12.4 mm の直方体状の試験片を用いた。

2-2-6 DS の算出

不均一合成で得られる CAPA は、溶媒可溶分と不溶分を併せ持つため、DS の算出は固体状態での測定が可能な FTIR を用いて実施した。具体的には、FTIR で 1050 cm^{-1} に現れるグルコピラノース環のエーテル C-O 伸縮振動のピーク高さを基準として、 1586 cm^{-1} の芳香環由来のピーク高さから長鎖成分の DS (DS_{PA}) を算出した。また、 1750 cm^{-1} のエステル C=O カルボニル伸縮振動のピーク高さから、長鎖成分と短鎖成分の合計の DS (DS_{Total}) を算出した。ピーク高さから DS の算出にあたっては、CDA から均一系プロセスで合成した、溶媒可溶な CAPA (PA-CDA) を用いて、NMR と FTIR の測定結果から長鎖成分・短鎖成分それぞれの検量線を作成した。均一系の CAPA (PA-CDA) の合成手法、および検量線については章末に参考データとして記載した (Toyama et al. 2015)。

一方、クロロホルムで分画した後のクロロホルム可溶分の DS は NMR で以下の式を用いて算出した。

$$DS_{\text{PA}} = \frac{7 \times I_{\delta 0.86}}{(3 \times I_{\delta 3.0-5.5} - 2 \times I_{\delta 0.86})}$$
$$DS_{\text{Ac}} = \frac{7 \times I_{\delta 1.8-2.2}}{(3 \times I_{\delta 3.0-5.5} - 2 \times I_{\delta 0.86})}$$

式中、 $I_{\delta 0.86}$ は $\delta 0.86$ に現れる PA 基の末端メチルのピークの積分値を表す。また、 $I_{\delta 3.0-5.5}$ は $\delta 3.0$ から $\delta 5.5$ に現れるピークの積分値を示す。 $\delta 3.0$ から $\delta 5.5$ に現れるピークは、グルコピラノース環プロトンのピークと PA 基のカルボニル隣接メチレンのピークを含んでいる。さらに、 $I_{\delta 1.8-2.2}$ は $\delta 1.8$ から $\delta 2.2$ に現れるアセチルピークの積分値を表す。

2-2-7 各溶媒のセルロースに対する保液率(Liquid retention value: LRV)の測定

各溶媒のセルロースに対する保液率(LRV)は、溶媒中でのセルロースの膨潤度を定量する際に用いられる (Mantanis et al. 1995)。今回の検討では、各溶媒がセルロースに対してどの程度親和性を持っているかを比較する指標として LRV を利用することとした。具体的には以下の手法で LRV を測定した。

予め重量を測定した綿繊維製のろ紙 (5B, 40 mmφ, 含水率約 2%) を、各溶媒に室温下で浸漬する。1 時間後、溶媒から取り出し、表面のしずくを素早くふき取って重量を測定す

る。浸漬前後の重量から、以下の式によって LRV を算出した。各溶媒について 3 枚ずつ測定して平均を取った。

$$\text{LRV (vol\%)} = \frac{W - W_0}{W_0 \times d} \times 100$$

式中、 W_0 および W は浸漬前と浸漬後のろ紙の重量を示し、 d は各溶媒の比重を示す。

2-3 結果および考察

本検討の長鎖短鎖セルロース混合エステル合成には、長鎖カルボン酸と短鎖カルボン酸からなる混合酸無水物を用いた。混合酸無水物は、長鎖成分・短鎖成分という異なる2種類のアシル基を同時にセルロースに導入することができる有用なエステル化剤である。また、混合酸無水物は、長鎖カルボン酸と短鎖カルボン酸無水物（無水酢酸）から簡便に合成することができ、高エネルギーが必要な長鎖カルボン酸同志の無水物を合成する必要がない点で効率的である(Peydecastaing et al. 2011; Vaca-Garcia and Borredon 1999)。Toyamaらは、ペンタデシルフェノキシ酢酸(PAA)と無水酢酸から調整した PA/Ac 混合酸無水物を用いた二段階反応による CAPA の合成を報告している(Toyama et al. 2015)。

本プロセスでは、反応の進行と共に生成物が部分的に溶媒中に溶解し、可溶分と不溶分を含む混合物となる。特に長鎖成分の反応性が高い溶媒を用いた場合、反応溶液は黒色に変化し、溶媒可溶分の増加に伴い高粘度化が進行する。CAPA の不均一系合成プロセスにおける溶媒効果を調査するために、大きく2つの実験を実施した。まず、反応溶液中に生成した CAPA をメタノールによる再沈殿ですべて回収し、固体状態で分析するとともに、その力学特性や熱特性などの性質を評価した。次に、クロロホルムを用いて、CAPA をクロロホルム可溶分と不溶分に分画し、可溶画分について溶液状態でのより詳細な分析を実施した。

2-3-1 CAPA の FTIR 分析

セルロースへの長鎖成分（PA 基）および短鎖成分（Ac 基）の導入は、FTIR を用いて固体状態で確認した。代表的な例として、NMP 中で得られた CAPA の FTIR スペクトルを Figure 2-3 に示す。反応の進行と共に、 3400 cm^{-1} に観察される水酸基の O-H 伸縮振動由来のブロードなピークが減少していることから、セルロースの水酸基の大部分が PA 基および Ac 基で置換されていることがわかる。これに関連して、アルキル基の C-H 伸縮振動由来のピーク($2800\sim 2900\text{ cm}^{-1}$)が増大している。これは、PA 基の長いアルキル鎖が影響していると考えられる。また同時に、2つの新規なピークの成長が観察された。1つは 1586 cm^{-1} に観察される芳香環由来のピークである。このピークにより、芳香環を持つ PA 基がバルク生成物に導入されていることが確認された。もう1つは、 1750 cm^{-1} に観察されるカルボニル基の C=O 伸縮振動由来のピークである。このピークはエステル結合の存在を示唆してお

り、PA 基と Ac 基が所望の結合でセルロースに導入されていることが確認された。2-2-6 節で述べたように、グルコース環の C-O エーテル伸縮振動のピーク(1050 cm^{-1})を基準として、この 2 つのピーク($1586, 1750\text{ cm}^{-1}$)の高さから CAPA の DS (DS_{PA} , DS_{Ac})を算出した。

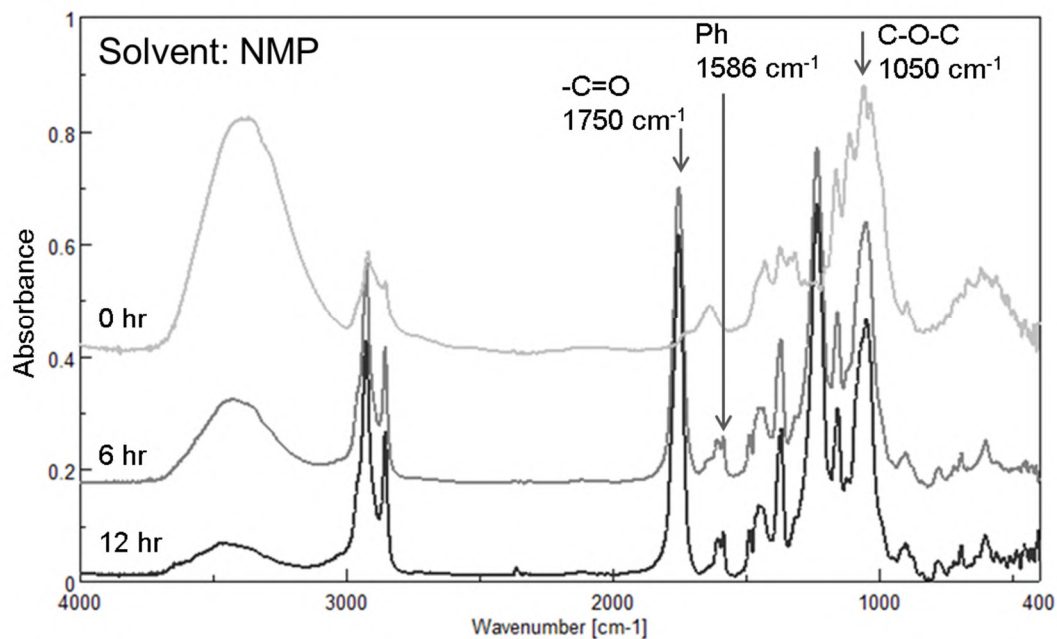


Figure 2-3 FTIR spectra of native cellulose (0 hr) and CAPA (6 and 12 hr)

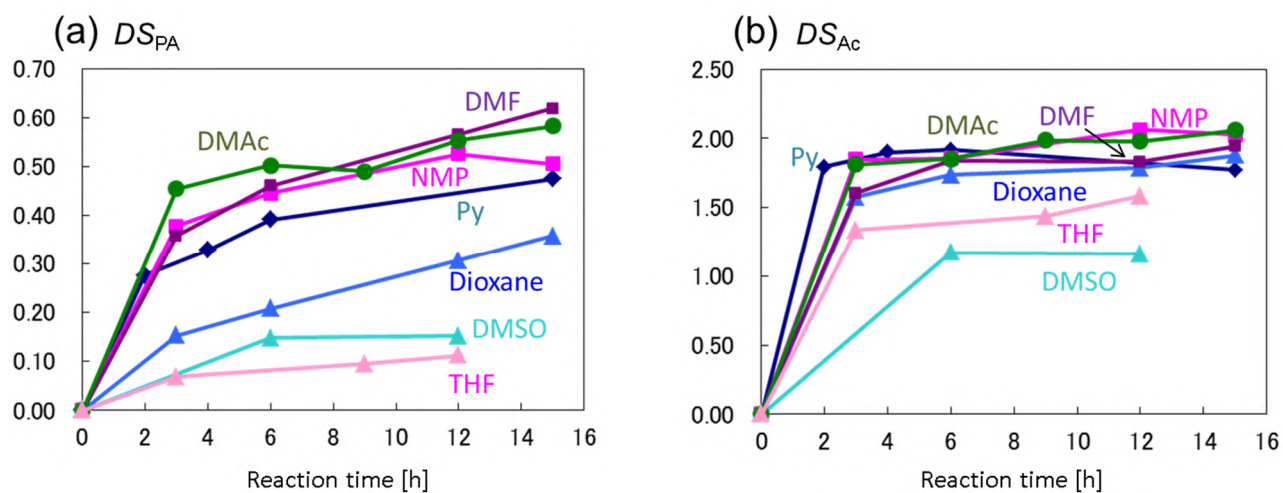


Figure 2-4 (a) DS of long chain moiety (DS_{PA}), and (b) DS of short chain moiety (DS_{Ac}) with several solvents, calculated with FT-IR.

Figure 2-4 は、いくつかの溶媒中で得られた CAPA の PA 基の DS (DS_{PA})および Ac 基の DS (DS_{Ac})を反応時間ごとにプロットしたものである。Figure 2-4(a)に示すように、 DS_{PA} は反応時間とともに増加するが、当初の予想通り長鎖成分 PA 基の反応性は溶媒によって異なることがわかった。一方、Figure 2-4(b)に示す DS_{Ac} はトータル DS (長鎖成分と短鎖成分の合計)から間接的に得られた数値であり、 DS_{PA} ほどの顕著な違いは見られなかったものの、 DS_{PA} が高い溶媒ほど DS_{Ac} も高い傾向が見られた。今回検討したすべての溶媒について、反応時間 12 時間での CAPA の DS を Table 2-1 にまとめる。中塩基性(Middle basic type)溶媒の DMF、NMP、DMAc および Py (HMPA を除く)において DS_{PA} が 0.5 前後に達し、長鎖成分 PA 基の反応性が高いことが判明した。それに対して、その他の溶媒中では PA 基の反応性は低かった。この反応性の違いが何に起因しているかを明らかにするため、各溶媒のドナー数、アクセプター数、誘電率、双極子モーメント、極性値および分極率など、主要なパラメータと比較したが、相関は見られなかった。しかし、DMF などのアミド系溶媒は他のタイプの溶媒に比べてセルロースをよく膨潤させる溶媒として知られている(Klemm et al. 2004)。そこで、各溶媒のセルロースに対する親和性について調査した結果を次節で述べる。

Table 2-1 Various parameters and LRV of solvents, and DS of CAPA (reaction time: 12 h).

Group	Solvent	$D_N^{(a)}$	$A_N^{(b)}$	$E_T^{N(c)}$	LRV ^(d) [vol%]	DS of CAPA (FT-IR)	
						DS_{Ac}	DS_{PA}
Ether type	Dioxane	14.8	10.8	0.164	93±10.3	1.8	0.36
	THF	20.0	8.0	0.207	70±9.3	1.6	0.11
High polar type	PC	15.1	18.3	0.472	86±2.2	1.3	0.21
	DMSO	29.8	19.3	0.444	180±6.3	1.2	0.15
High basic type	TEA	61	—	0.043	61±1.7	2.2	0.04
Middle basic type	DMF	26.6	16.0	0.386	129±4.2	1.8	0.57
	DMAc	27.8	13.6	0.377	112±12.7	2.0	0.55
	NMP	27.3	13.3	0.355	104±2.7	2.1	0.53
	Py	33.1	14.2	0.302	109±12.1	1.8	0.48
	HMPA	38.8	10.6	0.315	83±2.5	1.8	0.14
Low basic type	Benzonitrile	11.9	15.5	0.333	84±0.8	1.4	0.11
	Chloroform	—	23.1	0.259	74±3.6	1.2	0.06

a) Donor number, b) Acceptor number, c) Relative polarity (empirical solvent parameter)

d) Liquid retention value

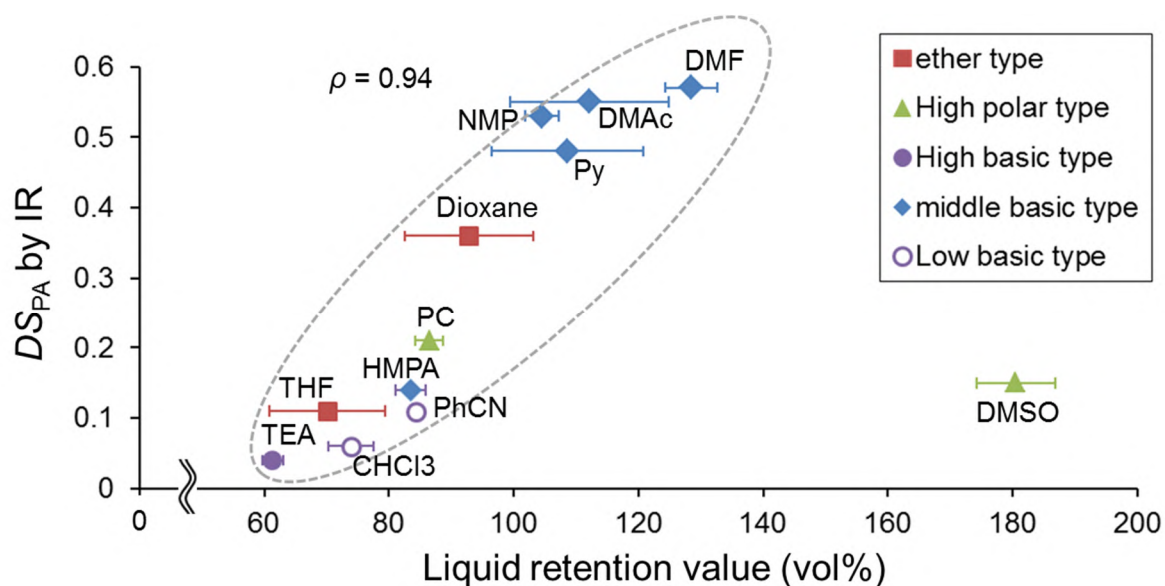


Figure 2-5 Correlation between DS_{PA} of CAPA and liquid retention value.

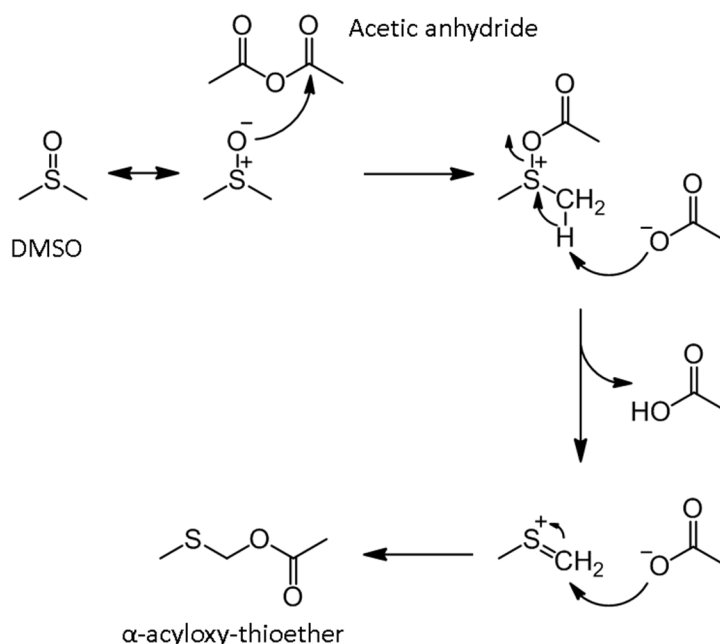
2-3-2 各溶媒のセルロースに対する親和性の影響

前節で述べた長鎖成分の反応性の違いの原因を明らかにするため、各溶媒のセルロースに対する親和性の指標として、保液率(LRV)を測定した結果を Table 2-1 に示す。得られた LRV に対し、各溶媒中で得られたバルク生成物の DS_{PA} をプロットしたところ、この 2 つの数値間には相関係数 ρ が 0.94 に達する強い正の相関があることを見出した(Figure 2-5)。LRV は厳密には、化学的な相互作用による膨潤に加えて物理的な毛管吸収からなり、特に後者については Lucas-Washburn 式に基づいて溶媒の粘度と表面張力から算出されることが知られている（紙へのインクの定着性評価などで利用される）(Washburn 1921)。しかし、今回の各溶媒について Lucas-Washburn 式で算出した吸収量は DS_{PA} とは相関を持たなかった。このことから、Figure 2-5 の結果については化学的な膨潤の効果が主に効いていると考えられる。すなわち、溶媒のセルロースに対する親和性が高いほど、長鎖成分の反応性も高いということが系統的に示される結果となった。これは、セルロースとの親和性の高い溶媒がセルロース結晶間のより内部・深部まで浸透、膨潤することによって、立体障害の大きな長鎖成分のセルロース内部への浸透を促進し、長鎖成分の反応可能な領域を拡大したためと考える。

Figure 2-5 において、最も親和性の高い DMSO のみ、この相関から外れている。Figure 2-4(b)や Table 2-1 にも示すように、DMSO 中で得られた CAPA は DS_{PA} だけでなく DS_{Ac} も他

の溶媒より低くなっている。これは、スルホキシドが無水酢酸の存在下で α -アシロキシチオエーテルに変化する、プメラ-転位反応によるものである。DMSO と無水酢酸によるプメラ-転位の反応機構を Scheme 2-3 に示す。今回の検討においても、DMSO と PA/Ac 混合酸無水物との反応による α -アシロキシチオエーテルの生成が溶液の NMR 分析により確認された。以上より DMSO 中では、この副反応によってセルロースと反応すべき酸無水物が消費され、セルロースのエステル化が阻害されたものと推定される。

一方、短鎖成分の反応性についても調査したところ、バルク生成物の DS_{Ac} と LRV の値に相関は見られなかった。短鎖成分は立体障害が小さく、長鎖成分より反応性が大幅に高いため、溶媒の種類に依らず一定以上の反応性を示した結果と推測する。



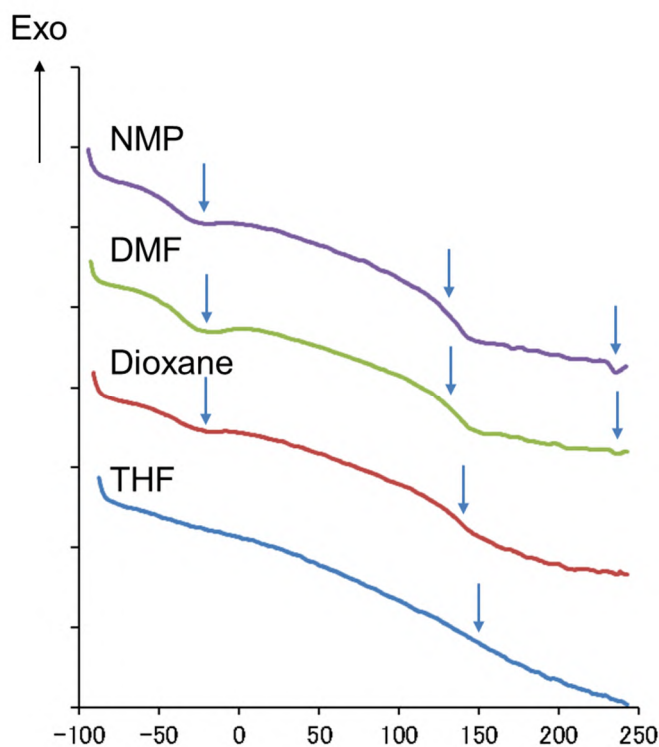
Scheme 2-3 Pummerer rearrangement of DMSO and acetic anhydride.

2-3-3 CAPA の物性評価

いくつかの代表的な CAPA に対して、力学特性（曲げ試験）、熱特性(DSC)を評価した結果を Table 2-2 にまとめる。DMF や NMP 中で得られた DS_{PA} の高い CAPA は 200 ~210 で十分な熱可塑性を示し、プレス成型などの熱加工が可能であった。熱プレス試験片の曲げ特性や耐熱性（ガラス転移温度）は、電子機器などの筐体材料として利用可能なレベルであった。一方、ジオキサンや THF 中で得られた CAPA は DS_{PA} が低いため熱可塑性に乏しく、力学特性の評価ができなかった。

Table 2-2 Mechanical and thermal properties of several CAPA.

Solvent	FT-IR		Bending		DSC		
	DS_{Ac}	DS_{PA}	Strength [MPa]	Modulus [GPa]	T_{m1} [°C]	T_g [°C]	T_{m2} [°C]
NMP	2.1	0.53	50	1.4	-21	131	235
DMF	1.8	0.57	47	1.3	-19	132	238
Dioxane	1.8	0.31	—	—	-20	140	—
THF	1.6	0.11	—	—	—	150	—
Primary specification for electronic devices			> 50		> 120		

**Figure 2-6** DSC thermograms of several CAPA (2nd run and +10 °C/min).

CAPA の DSC 曲線を Figure 2-6 に示す。ベースラインシフトを伴う T_g は 130 ~ 150 に観察され、CAPA の DS_{PA} が高いものほど、内部可塑化の効果により T_g が低下する傾向であった。また、一定以上の DS_{PA} の CAPA において、-20 前後に吸熱ピーク(T_{m1})が見られた。これは、既往の研究でも報告されているように、PA 基の長鎖アルキル部分の結晶融解に起因している(Crépy et al. 2011)。さらに、NMP および DMF 中で得られた CAPA においては、熱可塑化温度よりも高い温度領域に小さな吸熱ピーク(T_{m2})が観察された。このことから、

CAPA 中には短鎖 Ac 基のみが導入された領域がわずかに存在することが示唆される。これについてはこの後の WAXD 分析において詳述する。

Figure 2-7(a)は DMF および NMP 中で得られた CAPA を 210 でプレスして得たフィルムの写真である。目視では茶色がかった半透明のフィルムが得られたが、偏光顕微鏡(POM)観察の結果、不均一系合成で得られた CAPA は非晶性の熱可塑性マトリックス内に結晶性の繊維状物質が微分散していることが分かった(Figure 2-7(b))。これをより詳細に調べるため、NMP 中で得られた CAPA のプレスフィルムの WAXD を測定した結果を Figure 2-8 に示す。なお、データは示さないが、DMF 中で得られた CAPA も同様の結果を示した。Figure 2-8 を見ると分かるように、 $2\theta = 18^\circ$ 辺りの非晶ハローと、低角領域 $2\theta = 2.8^\circ$ ($d = 3.16 \text{ nm}$) のピークが主に観察されている。その他に主として鋭いピークは観察されず、本材料が全体的に非晶性であることが明らかになった。低角側のピークはセルロース主鎖の周期構造に起因しており、これまで合成されてきた長鎖セルロースエステルでも報告されているものである(Crépy et al. 2011; Yamagishi et al. 1991)。また、図中 で示したように、非晶ハローの隣のショルダーピーク($2\theta = 22.1^\circ$)と、 $2\theta = 34.6^\circ$ の小さなピークが観察された。これらはセルロース I 結晶構造の 002 および 004 面由来のピークと考えられる。この結果から、Figure 2-7(b)における結晶性の分散物は未反応のセルロース繊維であることが判明した。さらに、 $2\theta = 8.1^\circ, 10.4^\circ, 13.1^\circ$ (図中) に 3 つの小さなピークが観察された。これらは、セルローストリアセテート(CTA)II の結晶構造に特有のピークである(Roche et al. 1978)。このことから、今回の CAPA は、不均一系で長鎖成分と短鎖成分を同時にセルロースに導入して得られたものであるが、その中に短鎖成分のみが導入された CTA の領域がわずかながら含まれていることが推測される。しかし、CTA のみかけの融点は 306° (Glasser et al. 1995)であるのに対し、今回の CAPA の DSC 曲線では CDA の融点(231°)に近い $235 \sim 240^\circ$ 付近に T_{m2} が観察された。CAPA 中のセルロースエステル分子は、部分的に短鎖成分が局在することで微量の CTA II 結晶を形成する一方で、別の部分では長鎖成分が導入され動きやすい非晶領域を形成している。CAPA の T_{m2} が CTA の見かけの融点より低いのは、この長鎖成分による内部可塑化の影響によるものと推測する。

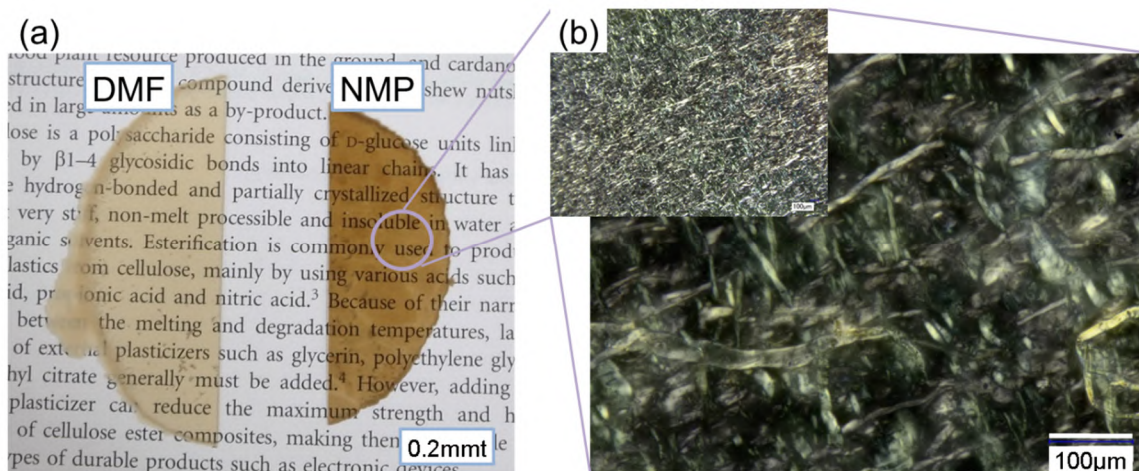


Figure 2-7 (a) Press film of CAPA, and (b) its POM observations.

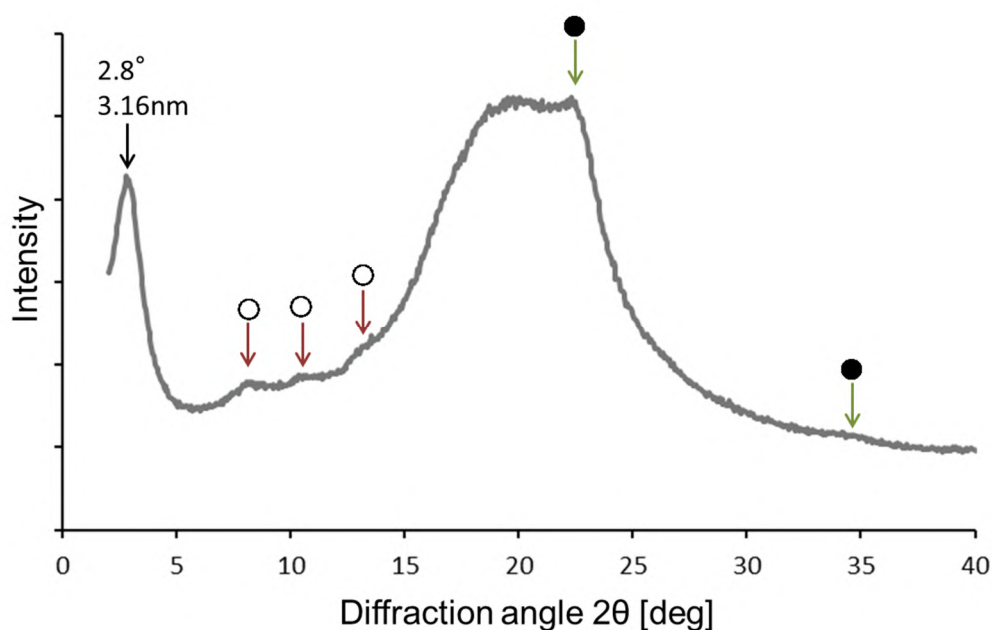


Figure 2-8 WAXD pattern of CAPA (solvents: NMP, DS_{Ac} 2.1, and DS_{PA} 0.53). Closed circles: the diffraction planes of cellulose I. Open circles: typical patterns of cellulose triacetate (CTA) II.

2-3-4 CAPA の分画

結果および考察の冒頭でも述べたように、各溶媒中で得られる CAPA は溶媒可溶分と不溶分を含んでいる。そこで、CAPA をクロロホルム可溶分と不溶分に分画し、クロロホルム可溶分についてより詳細に分析した。

まず、各 CAPA 中に占めるクロロホルム可溶分の割合（重量比）について述べる。クロロホルム可溶分の重量比は、いずれの溶媒においても反応時間とともに増加する傾向が見られたが、溶媒の種類によって異なる重量比を示すことが分かった。Figure 2-9 に示すように、CAPA の DS_{PA} とクロロホルム可溶分重量比の間には正の相関（相関係数 $\rho = 0.86$ ）があり、長鎖成分 PA 基の反応性が高い溶媒ほどクロロホルム可溶分の重量比が多いことが分かった。このことからクロロホルム可溶分の重量比は、PA 基によるエステル化度合いを表しているといえる。

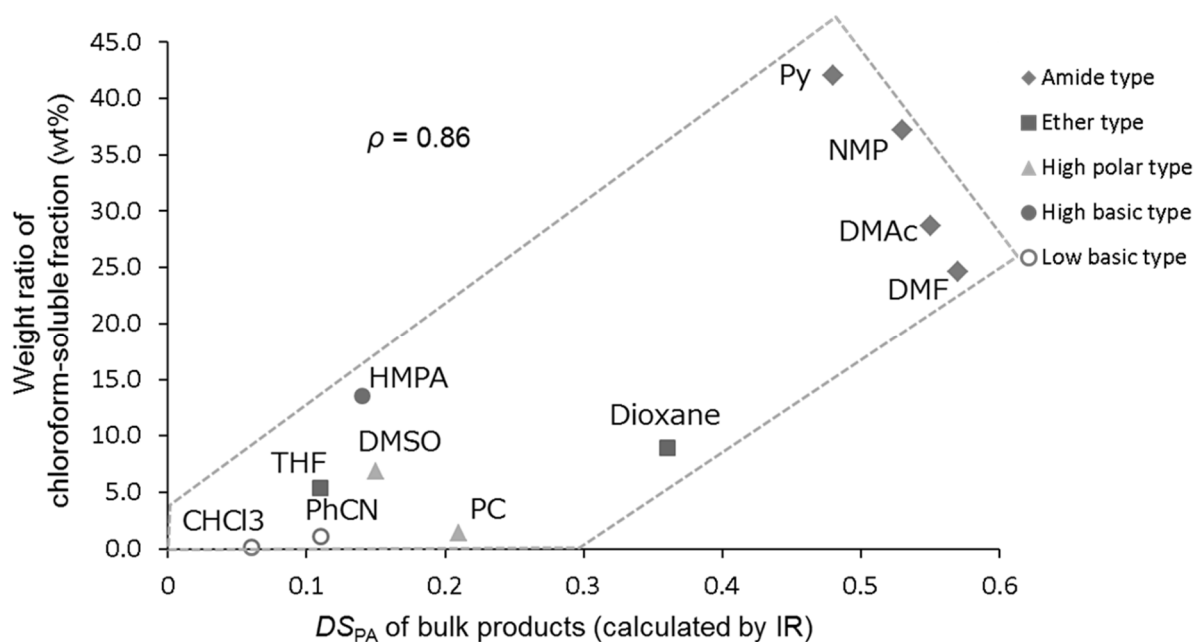


Figure 2-9 Correlation between weight ratios of chloroform-soluble fractions and DS_{PA} of CAPA.

次に、クロロホルム可溶分の DS について、 ^1H NMR で分析した結果について述べる。Figure 2-10 に、代表的な例として DMF 中で得られた CAPA のクロロホルム可溶分の NMR チャートを示す。Table 2-3 には、各溶媒中で得られた CAPA のクロロホルム可溶分の長鎖・短鎖成分の DS ($DS_{\text{Soluble-PA}}$, $DS_{\text{Soluble-Ac}}$)、およびその合計 DS ($DS_{\text{Soluble-Total}}$)をまとめる。いずれの溶媒においても、クロロホルム可溶分の合計 DS ($DS_{\text{Soluble-Total}}$)はおおよそ 3 であることが判明した。このことから、セルロース分子鎖中の全ての水酸基が置換された成分のみが溶媒に可溶となっていることが分かった。今回の不均一系反応では、長鎖・短鎖成分はセルロースフィブリルの外側から反応していく。そのため、溶媒可溶分はこれら、フィブリルの表層部や非晶部などの反応しやすい領域のセルロース鎖に由来していると推測される。

また、特に PC や DMSO など高極性タイプの溶媒を用いた場合のクロロホルム可溶分の長鎖成分 DS ($DS_{\text{Soluble-PA}}$)は 1.5 以上に達していることがわかった。これは、長鎖成分と短鎖成分が同当量でセルロースに導入されていることを意味しており、Table 2-1 や Figure 2-5 で示したような、CAPA (分画前) の DS_{PA} の傾向とは明らかに異なっている。そのため、クロロホルム可溶分の長鎖成分 DS ($DS_{\text{Soluble-PA}}$)には 2-3-2 節で述べたような、溶媒のセルロースとの親和性との相関はみられない。そこで溶媒の各パラメータについて検討を進めた結果、溶媒の極性値(Relative polarity: E_T^N)と相関していることが明らかになった。

Table 2-3 DS of chloroform-soluble fractions (reaction time: 12 h) and relative polarities of each solvent.

Group	Solvent	E_T^N (a)	Chloroform-soluble fraction (^1H NMR)		
			$DS_{\text{Soluble-Ac}}$	$DS_{\text{Soluble-PA}}$	$DS_{\text{Soluble-Total}}$
Ether type	Dioxane	0.164	2.30	0.65	2.95
	THF	0.207	2.27	0.64	2.92
High polar type	PC	0.472	1.52	1.56	3.08
	DMSO	0.444	1.22	1.64	2.86
High basic type	TEA	0.043	2.83	0.14	2.97
	DMF	0.386	2.32	0.76	3.08
Middle basic type	DMAc	0.377	2.42	0.65	3.07
	NMP	0.355	2.43	0.63	3.06
	Py	0.302	2.45	0.50	2.95
	HMPA	0.315	2.51	0.49	3.00
Low basic type	Benzonitrile	0.333	1.03	1.97	3.00
	Chloroform	0.259	n.d. ^(b)	n.d. ^(b)	n.d. ^(b)

a) Relative polarity (empirical solvent parameter)

b) The amount of chloroform-soluble fraction was too small for NMR analysis.

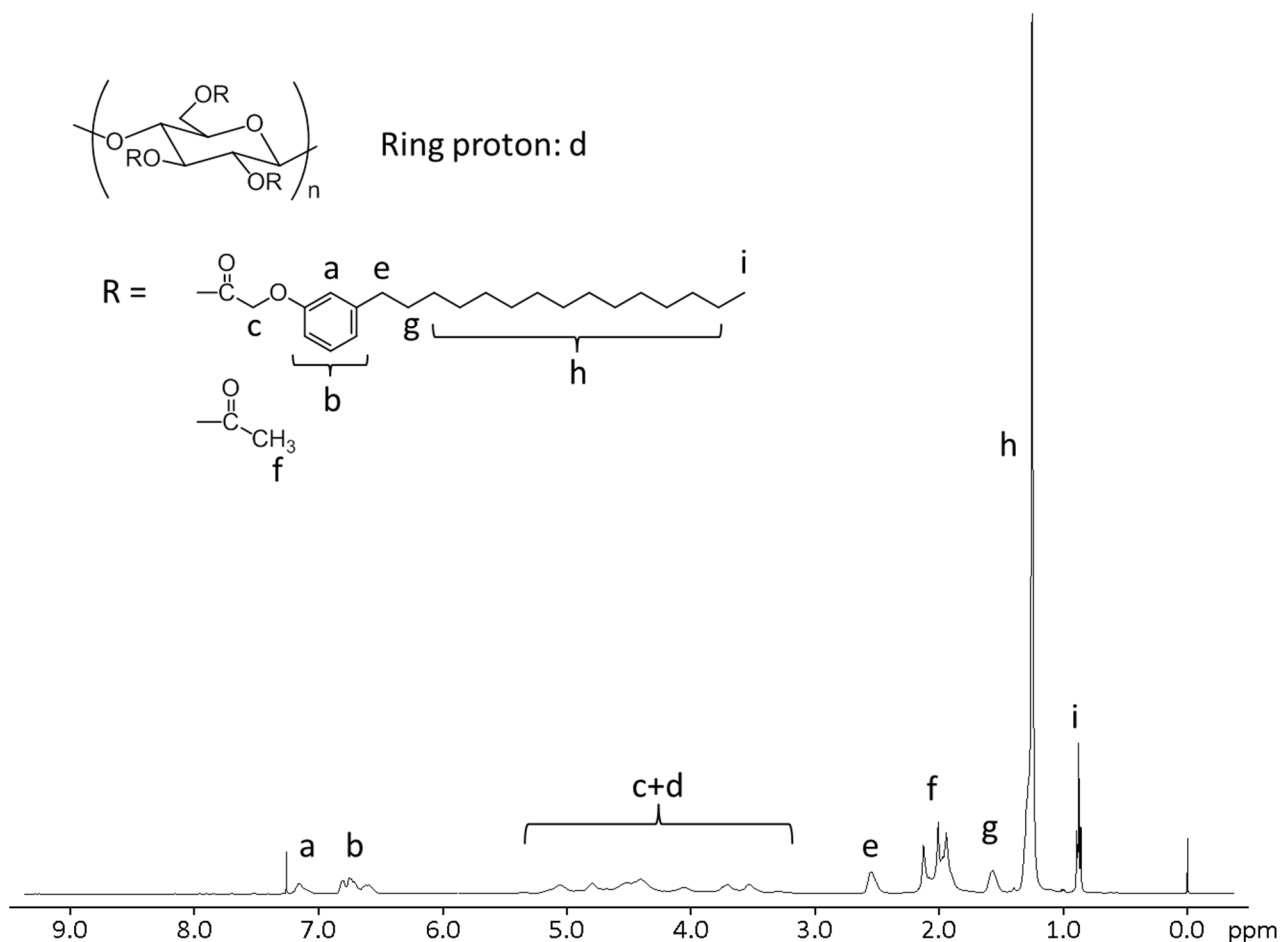


Figure 2-10 ^1H NMR spectrum of chloroform-soluble fractions
(reaction solvent: DMF, reaction time: 12h).

2-3-5 溶媒の極性値の影響

クロロホルム可溶分の長鎖成分 DS ($DS_{\text{Soluble-PA}}$)と、各溶媒の極性値(Relative polarity: E_T^N)をプロットした結果を Figure 2-11 に示す。溶媒の極性値 E_T^N は、ピリジニウム-*N*-フェノレートベタインのソルバトクロミズムから規格化(室温下、高極性の水を 1、低極性のテトラメチルシランを 0 と)した値で、溶媒の極性を表す一つの指標とされている(Reichardt 2004)。Figure 2-11 を見ると分かるように、 E_T^N が大きいほど $DS_{\text{Soluble-PA}}$ が大きくなる傾向が見られ、特に E_T^N が 0.4 を上回る PC や DMSO などの高極性タイプの溶媒では顕著であった。この傾

向は、これら高極性タイプの溶媒中では CAPA の長鎖成分 DS (DS_{PA})が低かった(Table 2-1) ことと対照的である。これについては、触媒として添加している DMAP の活性に起因していると考える。

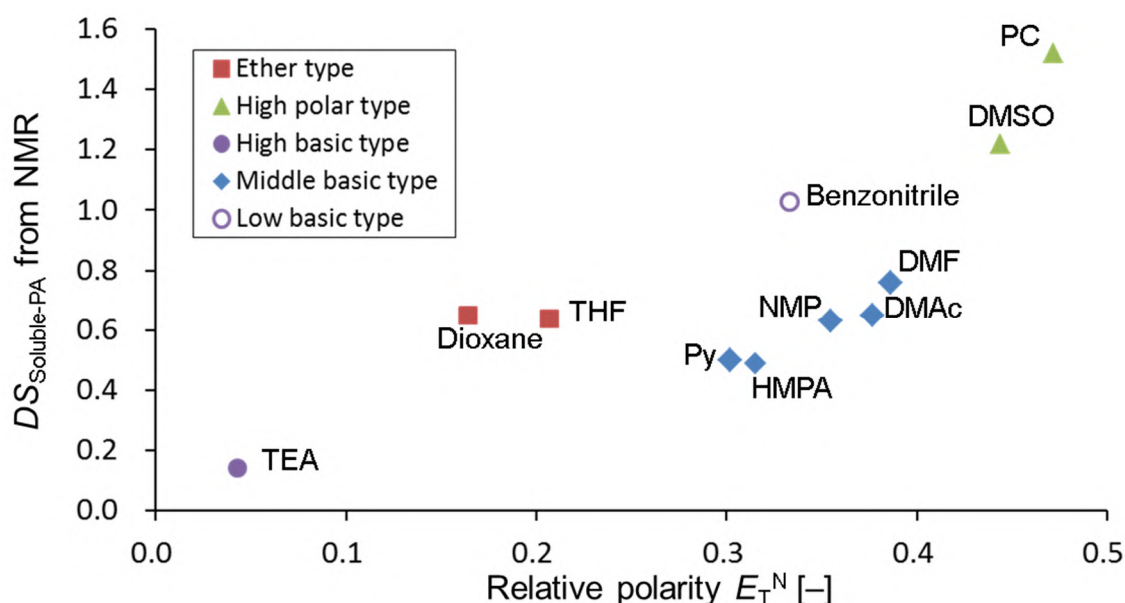


Figure 2-11 Correlation between relative polarity of solvent and $DS_{Soluble-PA}$ in various solvents.

一般的に酸無水物と DMAP によるアシル化反応では、補助塩基としてトリエチルアミン (TEA)などを当量以上添加し、DMAP が副生酸と塩を形成して失活するのを防ぐ(Berry et al. 2001)。しかし今回の系では塩基を添加していないため、副生酸との塩の安定性は溶媒の極性に影響される(Sakakura et al. 2007)。すなわち、PC や DMSO などの極性の高い溶媒中では、DMAP と副生酸との塩形成が促進されることにより DMAP の触媒活性が下がり、酸無水物の反応速度が低下する。その際により大きな影響を受けるのは、反応性の高い無水酢酸であり、無水酢酸の反応速度が大きく低下した結果、相対的に長鎖成分の反応性が高まったと推測する。あくまで相対的に高まったにすぎず、全体の反応性は 2-3-2 節で述べたように溶媒のセルロースへの親和性や副反応（プメラール転位）の有無で決定されるため、全体としては長鎖成分の反応性は低い（クロロホルム可溶分の重量比が小さい(Figure 2-9)）。反対に、Figure 2-11 において TEA 中の $DS_{Soluble-PA}$ が著しく低いのは、極性が低いことに加えて、溶媒自体が補助塩基として DMAP の失活を抑制し、無水酢酸の反応速度が高まった

結果と考えられる。

2-3-6 長鎖・短鎖同時反応の不均一系合成プロセスの反応機構の推定

これまでの結果から推定される、長鎖・短鎖同時反応の不均一系合成プロセスの反応機構を Figure 2-12 にまとめる。まず、(A)原料セルロースフィブリルの前処理および反応溶媒の浸透により、結晶間や非晶領域が膨潤する。そして、(B)反応性の高まったフィブリル表層部および非晶領域で長鎖・短鎖成分の導入が始まる。その際に、長鎖・短鎖成分の反応比率は溶媒の極性の影響を受ける。またその過程で、全ての水酸基が置換されトータル DS がほぼ 3 になったものから溶媒中に溶出していく。続いて、(C)セルロースフィブリルの内部まで反応が進行し、フィブリル全体の長鎖・短鎖の平均置換度がさらに増大するが、このときに長鎖成分がどの程度奥まで入り込むことができるかは、溶媒のセルロースに対する親和性で決定される。また、さらに奥の長鎖成分が到達できない領域では短鎖成分のみが導入され、部分的に CTA II が形成する。長鎖・短鎖成分を同時に反応させる不均一系合成プロセスではこのようなメカニズムで、様々な置換度や構造の分子鎖の混合物として長鎖短鎖セルロース混合エステルが得られていると考える。また、長鎖成分 PA 基はフィブリル表層部や非晶部を中心に導入されており、フィブリルの深部にいくほど短鎖成分 Ac 基の導入比率が高まっていくと推測される。

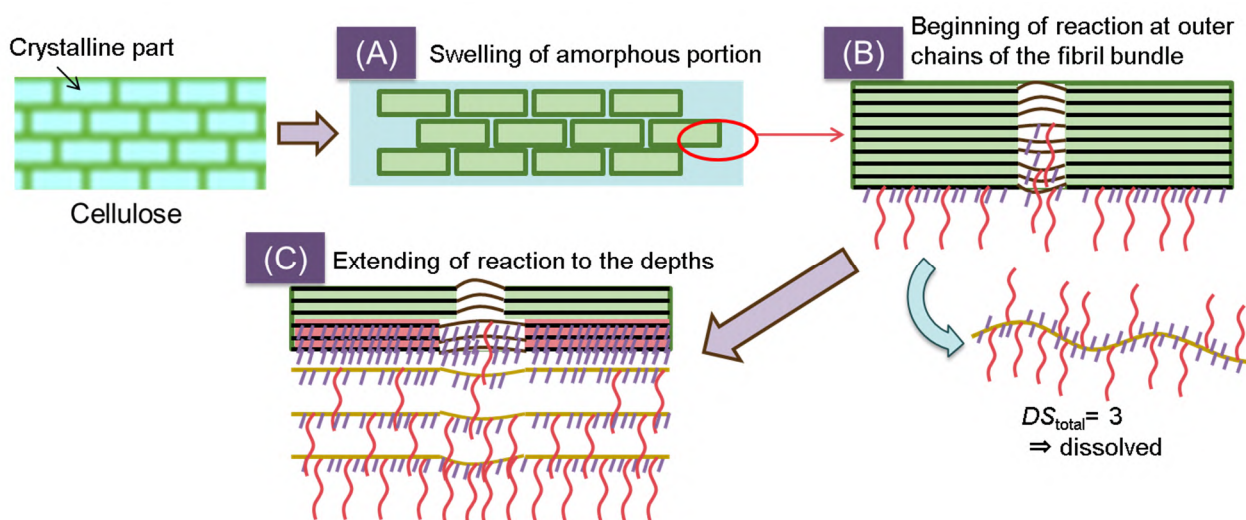


Figure 2-12 Conjectured schematic of heterogeneous process.

2-4 結言

安定供給可能な非可食植物原料であるカルダノールを長鎖成分として利用した、長鎖短鎖セルロース混合エステル CAPA の不均一系プロセスによる合成を検討した。特に、本プロセスにおける反応溶媒の効果について、構造や極性の異なる 12 種類の溶媒を用いて系統的に検討した結果、溶媒のセルロースに対する親和性、および溶媒の極性が、長鎖成分や短鎖成分のセルロースとの反応性に影響を及ぼすことを見出した。セルロースとの親和性が高い溶媒は、セルロース結晶間のより内部・深部までの浸透・膨潤、それに伴う立体障害の大きな長鎖成分のセルロース内部への浸透の促進によって、長鎖成分の反応可能な領域を拡大し、長鎖成分の高い反応性をもたらす。一方、溶媒の極性は、長鎖成分と短鎖成分の反応比を変化させるが、これは DMAP の触媒活性が影響していると推測される。

特に、DMF、DMAc、NMP および Py などの溶媒は、セルロースとの高い親和性を有し、CAPA の不均一系合成プロセスに適した溶媒であることが分かった。これらの溶媒中で合成された本樹脂は、FTIR 分析で DS 2 前後の短鎖成分 Ac 基と DS 0.5 前後の長鎖成分 PA 基を持ち、電子機器などの筐体用途に適した力学（曲げ）特性を示した。

また、DSC や WAXD 分析で得られた結果から、樹脂中に未反応のセルロースやセルローストリアセテートの結晶が含まれることが明らかになるとともに、不均一系合成プロセスにおける長鎖成分と短鎖成分の反応機構を推定した。長鎖成分 PA 基はセルロースフィブリルの表層部および非晶部の反応しやすいセルロース分子に導入されるのに対し、短鎖成分 Ac 基はフィブリル表層部のみならずフィブリル内部にも導入されていることが示唆された。

参考データ

FTIR の検量線

CDA を出発原料とした均一系プロセスでの CAPA (PA-CDA)の合成

Scheme 2-S1 に、本合成の反応式を示す。

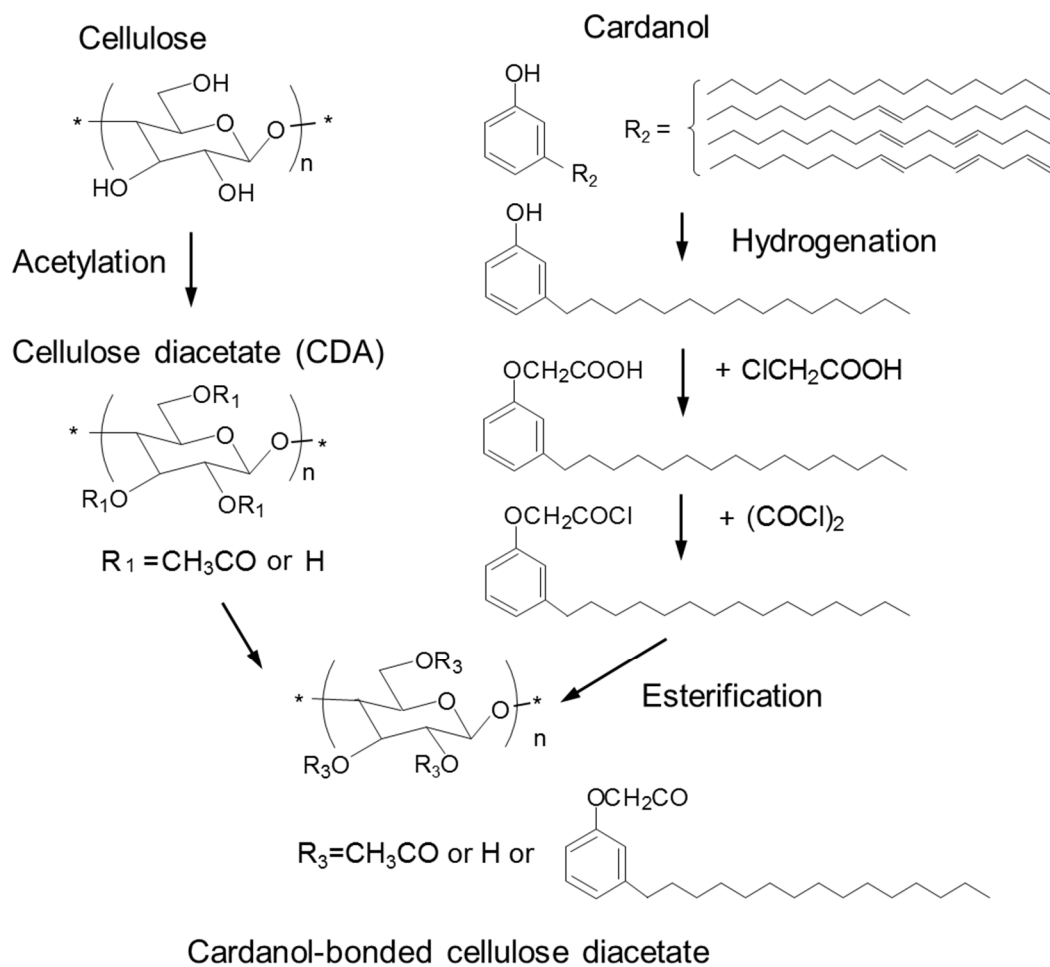
まず、以下の手順で 3-ペンタデシルフェノキシ酢酸クロライド(PAA-Cl)を合成した。既往の報告(Iji et al. 2011)に記載の方法で得られた 3-ペンタデシルフェノキシ酢酸(PAA) 56g (0.15 mol)を、脱水クロロホルム 450 ml に溶解させ、オキサリルクロライド 20 ml (0.23 mol) と数滴の DMF (0.4 ml)を加え、室温で 15 時間撹拌した。クロロホルム、過剰のオキサリルクロライド及び DMF を減圧留去し、PAA-Cl を収率 100%で得た。NMR によって生成物の構造を確認した。¹H-NMR [DMSO-*d*₆, ppm]: δ 0.86 (3H, R-CH₃), 1.26 (24H, -(CH₂)_n-), 1.6, 2.5 (2H, -CH₂-Ar), 4.60 (2H, -CH₂-CO), 6.65-6.73 (1H, Ar-H), 6.75 (1H, Ar-H), 7.15 (1H, Ar-H))

引き続き、得られた PAA-Cl を以下の手順で酢酸セルロース(CDA)と反応させた。窒素雰囲気下、CDA (株ダイセル製、”LM-80”、*DS*_{Ac} 2.1) 10 g を脱水ジオキサン 200 ml に 90 で溶解させ、室温まで冷却した。この溶液に、反応触媒および酸捕捉剤としてトリエチルアミン 5.0 ml (0.036 mol)を加えた。予め、上記で調整した PAA-Cl 6.9 g (0.018 mol)を脱水ジオキサン溶液 100 ml に溶解しておき、これを CDA 溶液にゆっくり滴下した。100 で 5 時間加熱還流した後、得られた反応溶液をメタノール 3 L に激しく撹拌しながらゆっくりと滴下して再沈殿し、固体を濾別した。濾別した固体をメタノール 1.5 L で 3 回洗浄し、105 で 5 時間減圧乾燥して目的の CAPA (PA-CDA)を収率 96%で得た。NMR によって生成物の DS を確認したところ、*DS*_{PA} 0.33, *DS*_{Ac} 2.1 であった。

長鎖成分 PA 基の DS が異なる CAPA (PA-CDA) (*DS*_{PA} 0.16 ~ 0.53)は、PAA-Cl の仕込み量を変える以外は上記と同様の手順で合成した。

FTIR の検量線の作成

上述の手順で得た、長鎖成分 PA 基および短鎖成分 Ac 基の置換度が異なる CAPA (PA-CDA)の FTIR のピーク高さと DS をプロットして、検量線を作成した。得られた検量線を Figure 2-S1 に示す。



Scheme 2-S1 Homogeneous synthesis of CAPA (PA-CDA).

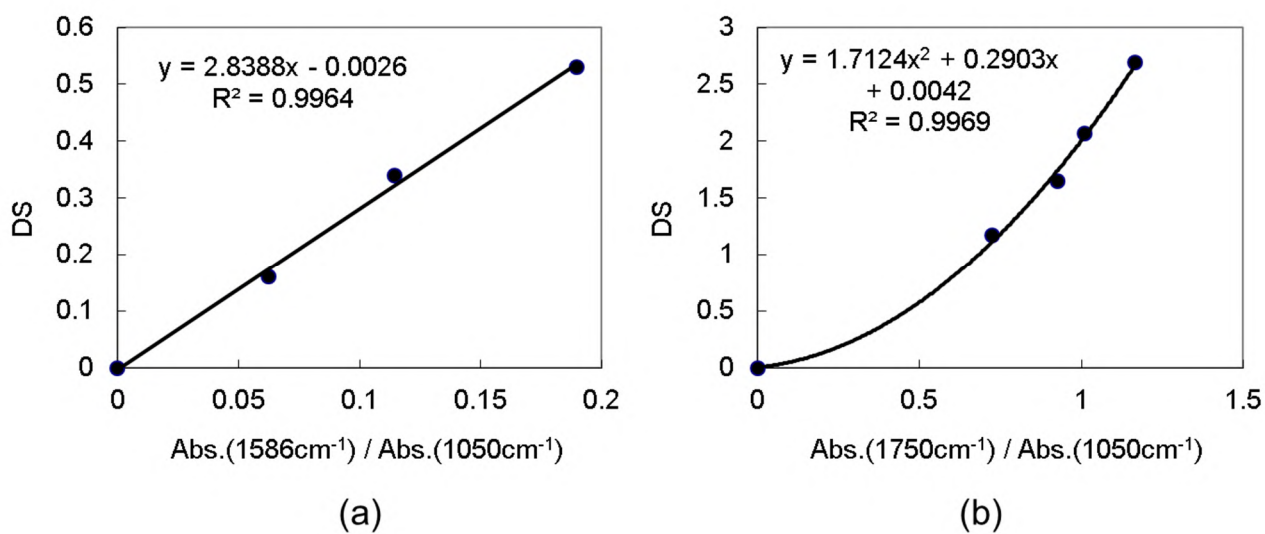


Figure 2-S1 Calibration curves for determining DS values from IR spectra: (a) long side chain (PA group) and (b) short side chain (acetyl group).

参考文献

- Berry DJ, DiGivanna CV, Metrick SS, Murugan R (2001) Catalysis by 4-dialkylaminopyridines, *ARKIVOC* 2001:201-226
- Crépy L, Miri V, Joly N, Martin P, Lefebvre J-M (2011) Effect of side chain length on structure and thermomechanical properties of fully substituted cellulose fatty esters, *Carbohydr Polym* 83:1812-1820 doi:10.1016/j.carbpol.2010.10.045
- Edgar KJ, Buchanan CM, Debenham JS, Rundquist PA, Seiler BD, Shelton MC, Tindall D (2001) Advances in cellulose ester performance and application, *Prog Polym Sci* 26:1605-1688 doi:10.1016/s0079-6700(01)00027-2
- Edgar KJ, Pecorini TJ, Glasser WG (1998) Long-Chain Cellulose Esters: Preparation, Properties, and Perspective. In: Cellulose Derivatives, vol 688. ACS Symposium Series. American Chemical Society, pp 38-60. doi:10.1021/bk-1998-0688.ch003
- Freire CSR, Gandini A (2006) Recent advances in the controlled heterogeneous modification of cellulose for the development of novel materials, *Cellul Chem Technol* 40:691-698
- Glasser WG, Samaranayake G, Dumay M, Davé V (1995) Novel cellulose derivatives. III. Thermal analysis of mixed esters with butyric and hexanoic acid, *J Polym Sci, Part B: Polym Phys* 33:2045-2054 doi:10.1002/polb.1995.090331406
- Iji M, Moon S, Tanaka S (2011) Hydrophobic, mechanical and thermal characteristics of thermoplastic cellulose diacetate bonded with cardanol from cashew nutshell, *Polym J* 43:738-741 doi:10.1038/pj.2011.57
- Kiuchi Y, Soyama M, Iji M, Tanaka S, Toyama K (2014) Improvement in impact strength of modified cardanol-bonded cellulose thermoplastic resin by using olefin resins, *J Appl Polym Sci* 131:n/a-n/a doi:10.1002/app.39829
- Klemm D, Philipp B, Heinze T, Heinze U, Wagenknecht W (2004) General Considerations on Structure and Reactivity of Cellulose: Section 2.2–2.2.3. In: Comprehensive Cellulose Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp 43-82. doi:10.1002/3527601929.ch2c
- Mantanis GI, Young RA, Rowell RM (1995) Swelling of compressed cellulose fiber webs in organic liquids, *Cellulose* 2:1-22 doi:10.1007/BF00812768
- Peydecastaing J, Vaca-Garcia C, Borredon E (2011) Bi-acylation of cellulose: determining the relative

- reactivities of the acetyl and fatty-acyl moieties, *Cellulose* 18:1015-1021 doi:10.1007/s10570-011-9528-9
- Reichardt C (2004) Empirical Parameters of Solvent Polarity. In: Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp 389-469. doi:10.1002/3527601791.ch7
- Roche E, Chanzy H, Boudeulle M, Marchessault RH, Sundararajan P (1978) Three-Dimensional Crystalline Structure of Cellulose Triacetate II, *Macromolecules* 11:86-94 doi:10.1021/ma60061a016
- Sakakura A, Kawajiri K, Ohkubo T, Kosugi Y, Ishihara K (2007) Widely Useful DMAP-Catalyzed Esterification under Auxiliary Base- and Solvent-Free Conditions, *J Am Chem Soc* 129:14775-14779 doi:10.1021/ja075824w
- Soyama M, Kiuchi Y, Iji M, Tanaka S, Toyama K (2014) Improvement in impact strength of modified cardanol-bonded cellulose thermoplastic resin by adding modified silicones, *J Appl Polym Sci* 131:n/a-n/a doi:10.1002/app.40366
- Tanaka S, Honzawa H, Iji M (2013) Development of cardanol-bonded cellulose thermoplastics: High productivity achieved by using isocyanate-modified cardanol, *J Appl Polym Sci* 130:1578-1587 doi:10.1002/app.39313
- Toyama K, Soyama M, Tanaka S, Iji M (2015) Development of cardanol-bonded cellulose thermoplastics: high productivity achieved in two-step heterogeneous process, *Cellulose* 22:1625-1639 doi:10.1007/s10570-015-0601-7
- Vaca-Garcia C, Borredon ME (1999) Solvent-free fatty acylation of cellulose and lignocellulosic wastes. Part 2: reactions with fatty acids, *Bioresour Technol* 70:135-142 doi:10.1016/s0960-8524(99)00034-6
- Vaca-Garcia C, Thiebaud S, Borredon ME, Gozzelino G (1998) Cellulose esterification with fatty acids and acetic anhydride in lithium chloride/N,N-dimethylacetamide medium, *J Amer Oil Chem Soc* 75:315-319 doi:10.1007/s11746-998-0047-2
- Washburn EW (1921) The Dynamics of Capillary Flow, *Phys Rev* 17:273-283 doi:10.1103/PhysRev.17.273
- Yamagishi T, Fukuda T, Miyamoto T, Takashina Y, Yakoh Y, Watanabe J (1991) Thermotropic cellulose derivatives with flexible substituents IV. Columnar liquid crystals from ester-type

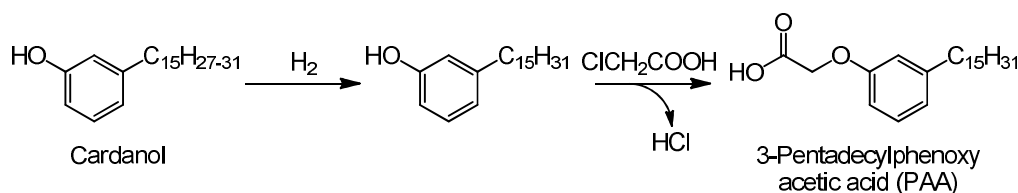
derivatives of cellulose, *Liq Cryst* 10:467-473 doi:10.1080/02678299108036436

第三章

2 種類の長鎖短鎖セルロース混合エステルにおける 長鎖成分の構造の影響

3-1 緒言

長鎖短鎖セルロース混合エステル分子設計に際して、植物由来化合物を長鎖成分として利用することは、長鎖短鎖セルロース混合エステルのバイオマス度を高め、環境訴求性の高い素材の創出につながる。第二章では、長鎖成分としてカルダノール誘導体を用いた長鎖短鎖セルロース混合エステル CAPA について検討した。カルダノールはカシューナッツ殻液から抽出される植物由来化合物で、自動車のブレーキパッドの摩擦材や塗料として一部利用されているが、毎年約 40 万 t が廃棄（燃料として燃焼）されており、未利用資源として魅力的である(Iji et al. 2011; Phani Kumar et al. 2002)。しかし一方で、カルダノールはフェノール誘導体であるため、セルロースに導入可能なアシル基（3-ペンタデシルフェノキシアセチル(PA)基）を得るにはカルボキシメチル化(Scheme 3-1)が必要となり、長鎖成分の原料コストが増加する課題を有している。そこで、より汎用性の高い長鎖短鎖セルロース混合エステルの開発に向けて、その他の長鎖成分についても検討する必要がある。



Scheme 3-1 Synthesis of PAA.

より汎用性の高い植物由来長鎖成分として最有力なのが、植物油脂由来の脂肪酸である。植物油脂はパーム油や大豆油をはじめ世界でおよそ 1.7 億 t の生産量があり、そのうち約 2 割弱が工業用として洗剤や化粧品として利用されている他、近年ではバイオディーゼル燃料としての利用も拡大している（日本植物油協会、油脂工業会館資料より）。また、非可食植物の観点からはヤトロファ油（ナンヨウアブラギリ）などの品種も広がりつつある。このような植物油脂の一次誘導体として容易に得られる脂肪酸は、コスト・安定供給の両面から長鎖短鎖セルロース混合エステルの長鎖成分として期待できる。

脂肪酸はセルロースの内部可塑化検討において古くから重要視され、主にそのアシル化

手法や脂肪族側鎖の長さの違いの影響について、近年に至るまで多数の検討がなされてきた(Crépy et al. 2011; Glasser et al. 1995; Malm et al. 1951a; Malm et al. 1951b; Morooka et al. 1984; Samaranayake and Glasser 1993; Sealey et al. 1996)。さらに、脂肪酸を用いた長鎖短鎖セルロース混合エステルについてもいくつかの報告(Vaca-Garcia et al. 1998; Wang and Tao 1999)があるが、実用的な力学特性の検討は十分にはなされていない。また、脂肪族側鎖の長さの違い以外の、例えば芳香環の存在が長鎖短鎖セルロース混合エステルの物性に及ぼす影響なども検討は十分ではなく(Iji et al. 2013)、より知見を深める必要がある。

今回、長鎖短鎖セルロース混合エステルに利用する長鎖成分として、芳香族系・脂肪族系の2種類の植物由来の長鎖成分、すなわちカルダノールを変性した3-ペンタデシルフェノキシアセチル(PA)基、および植物油脂から得られるステアロイル(St)基に着目した。St基の元となるステアリン酸は、炭素数18の飽和脂肪酸であり、植物油脂から得られる飽和脂肪酸として最も一般的なものの一種である。本章では、これら2種類の長鎖成分と、短鎖成分としてアセチル(Ac)基を有する長鎖短鎖セルロース混合エステルを、混合酸無水物を用いたDMAc/LiCl系で合成し、長鎖成分の構造がその力学特性や熱特性に及ぼす影響について検討した。

3-2 実験

3-2-1 試料

セルロースは、日本製紙(株)製、溶解パルプ由来のセルロースパウダー「KC フロック」の工業用途グレードである“W-50GK”(重合度：約 1300、ヘミセルロース含有量：3~5 %、平均粒子径：約 45 μm)を使用した。カルダノール誘導体であるカルダノキシ酢酸(3-pentadecylphenoxy acetic acid: PAA)は、カルダノール水添カルダノール(3-ペンタデシルフェノール：純度 >90wt% , 水添率 >99%, ACROS Organics Co. (米国) 製)を、モノクロロ酢酸(関東化学(株)製、試薬)を用いて既報の手順でカルボキシメチル化して得た(Toyama et al. 2015)。その他、無水酢酸、DMAc、LiCl、ステアリン酸(SA)は、関東化学(株)製の試薬を使用した。2-プロパノールは(株)トクヤマ製、および *N,N*-ジメチルアミノピリジン(DMAP)は Sigma-Aldrich 社製の試薬をそのまま使用した。

3-2-2 DMAc/LiCl 系によるセルロースアセテート-3-ペンタデシルフェノキシアセテート(CAPA)の合成

長鎖成分として PA 基、短鎖成分として Ac 基を用いた長鎖短鎖セルロース混合エステル(CAPA)の合成反応式を Scheme 3-2(a)に示す。本合成では、セルロースに対して長鎖成分と短鎖成分を同時に導入するためのエステル化剤として、第二章と同様に長鎖短鎖(PA/Ac)混合酸無水物を用いた。エステル化反応に先立ち、PA/Ac 混合酸無水物を以下の手順で合成した。

ペンタデシルフェノキシ酢酸(PAA) 13.4 ~ 80.4 g (37 ~ 222 mmol, 1 ~ 6 eq per anhydroglucose unit (AGU)) と無水酢酸 21.0 ml (222 mmol, and 6 eq/AGU)を窒素雰囲気下で 100 $^{\circ}\text{C}$ 、1 時間加熱撹拌して、混合酸無水物を合成した。生成物は第二章の Scheme 2-1 に示したように、3 種類の酸無水物(無水酢酸、PA/Ac 混合酸無水物、PAA 無水物)と 2 種類のカルボン酸(酢酸、PAA)からなる混合物となっている。PAA と無水酢酸の仕込み量による生成酸無水物のモル分率を NMR から求めた結果を章末の参考データ Table 3-S1 にまとめる。

続いて、セルロースのエステル化を以下の手順で実施した。セルロースパウダー(含水率約 6%の未乾燥状態、絶乾重量 6.0 g (37.0 mmol/AGU))をイオン交換水 90 ml 中で 24 時間撹拌し、90 mm 桐山ロータ(ろ紙 No.5B)を用いた吸引濾過により水を除き、続いて DMAc 90 ml 中で 24 時間撹拌・吸引濾過、再度 DMAc 90 ml 中で 24 時間撹拌・吸引濾過の作業を

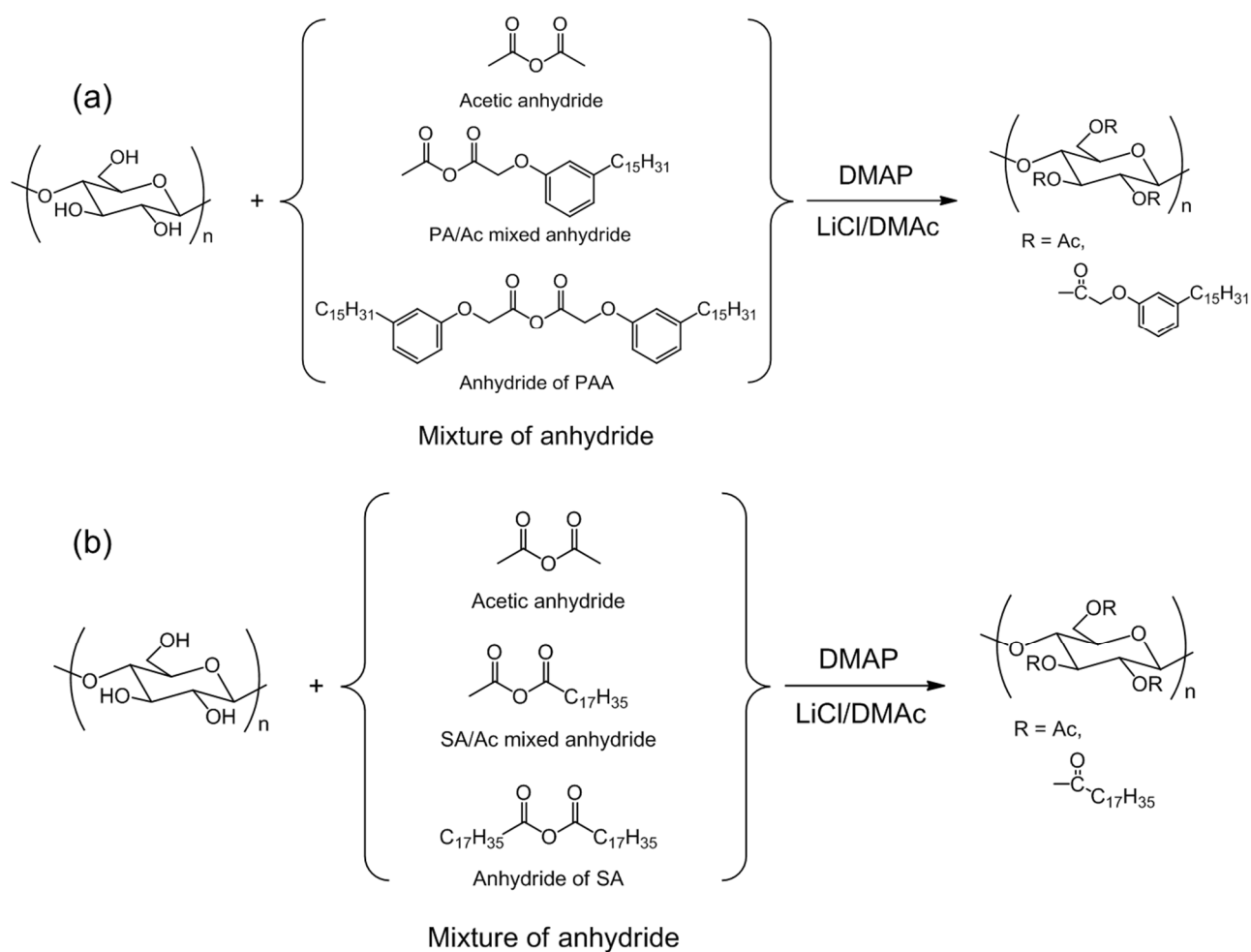
経て、DMAc 膨潤状態の前処理セルロース（約 14 g）を得た。これを窒素雰囲気下、8wt% LiCl/DMAc 溶液 194g に分散し、100 ℃ で 1 時間加熱撹拌した後ゆっくり室温まで冷却しながら一晩撹拌して完溶させた。得られたセルロースの透明溶液に DMAc 150ml を加えて希釈、続いて DMAc 120ml に溶解した DMAP 3.0g を 15 min かけて滴下した。その後、上述の手法で調整した酸無水物の混合物を DMAc 150ml に溶解したものを 15 min かけて滴下し、100 ℃、6 時間加熱撹拌してエステル化した。反応の進行と共に、PAA の仕込み量が多いほど反応溶液がゲル化する傾向が見られた。ゲル化の有無にかかわらず、反応溶液にメタノール 2.5L を加えて析出固体をろ過回収し、60 ℃ の 2-プロパノール 200 ml で 3 回洗浄、105 ℃ で 5 時間減圧乾燥して CAPA を得た。ゲル化して塊状になった析出固体については、洗浄効率を向上させるため液体窒素と卓上粉碎機で凍結粉碎して粉末状にした後、洗浄処理を施した。各サンプルの NMR による長鎖・短鎖置換度(DS)の分析結果を Table 3-1 に示す。

3-2-3 DMAc/LiCl 系によるセルロースアセテート-ステアレート(CAS)の合成

長鎖成分として St 基、短鎖成分として Ac 基を用いた長鎖短鎖セルロース混合エステル(CAS)の合成反応式を Scheme 3-2(b)に示す。本合成でも、セルロースに対して長鎖成分と短鎖成分を同時に導入するためのエステル化剤として、第二章と同様に長鎖短鎖(St/Ac)混合酸無水物を用いた。エステル化反応に先立ち、St/Ac 混合酸無水物を以下の手順で合成した。

ステアリン酸(SA) 31.6 ~ 126.3 g (111 ~ 444 mmol, 3 ~ 12 eq/AGU)と無水酢酸 21.0 ml (222 mmol, and 6 eq/AGU)を窒素雰囲気下で 100 ℃、1 時間加熱撹拌して、混合酸無水物を合成した。生成物は 3-2-2 節で述べた PA/Ac 混合酸無水物の際と同様、3 種類の酸無水物（無水酢酸、St/Ac 混合酸無水物、SA 無水物）と 2 種類のカルボン酸（酢酸、SA）からなる混合物となっている。SA と無水酢酸の仕込み量による生成酸無水物のモル分率を NMR から求めた結果を章末の参考データ Table 3-S2 にまとめる。

続いて、セルロースのエステル化を 3-2-2 節と同様の手順で実施し、CAS を得た。長鎖成分が St 基の場合、CAPA 合成時に見られた反応溶液のゲル化は見られなかった。各サンプルの NMR による長鎖・短鎖置換度(DS)の分析結果を Table 3-1 に示す。



Scheme 3-2 Synthesis of CAPA (a) and CAS (b) with mixture of anhydrides

Table 3-1 Infeed and compositions of CAPA and CAS.

No.	Infeed/AGU			¹ H NMR (CDCl ₃)				Conversion ratio of long chain (%)*	Weight ratio (WR) of long chain (wt%)	Note
	PAA	SA	Ac ₂ O	DS _{PA}	DS _{St}	DS _{Ac}	DS _{Total}			
CAPA1	1eq	—	6eq	0.4	—	2.6	3.0	40	34	
CAPA2	2eq	—	6eq	0.8	—	2.2	3.0	40	52	Partly gelatinized
CAPA3	3eq	—	6eq	1.0	—	2.0	3.0	33	59	Gelatinized
CAPA4	6eq	—	6eq	1.5	—	1.2	2.8	25	71	Gelatinized
CAS1	—	3eq	6eq	—	0.4	2.6	3.0	13	28	
CAS2	—	6eq	6eq	—	0.7	2.3	3.0	12	42	
CAS3	—	9eq	6eq	—	1.0	2.0	3.0	11	52	
CAS4	—	12eq	6eq	—	1.1	1.9	3.0	9.2	55	

*) Ratio of long chain DS in the infeed amount.

3-2-4 分析手法

核磁気共鳴スペクトル(NMR)測定は、日本電子(株)製 NMR EX-400 を用い、サンプルを重クロロホルム(CDCl_3)に溶解して室温で測定した。

ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)は、島津製作所(株)製 10A-VP システムを用いて実施した。検出器は RID-10A 示差屈折計、カラムは Simpack GPC-80MC \times 2 と GPC-8025C、温度は 40 $^{\circ}\text{C}$ 、移動相はクロロホルム、流速 1.0 ml/分で測定した。分子量の算出には、6 点の異なる分子量を有するポリスチレンスタンダードを用いて検量線を作成し、これを使用した。

熱重量分析(TGA)は、日立ハイテクノロジー(株)製 TGA6200/EXSTAR6000 を用いて測定した。測定雰囲気は窒素(200ml/分)とし、50 から 600 $^{\circ}\text{C}$ まで 10 $^{\circ}\text{C}$ /分で昇温した。サンプル(10 mg)は、予め 120 $^{\circ}\text{C}$ で 0.5 時間乾燥してから測定に供した。1%の重量減少が見られた温度を熱分解温度($T_{d1\%}$)とした。

動的粘弾性測定(DMA) は、日立ハイテクノロジー(株)製 DMS6200/EXSTAR6000 を用い、引張モードで測定した。周波数は 0.1, 1, 2, 5, 10 Hz、温度は -100 から 150 $^{\circ}\text{C}$ までの 5 $^{\circ}\text{C}$ ずつのステップモードで測定した。得られた $\tan \delta$ の極大温度から、各サンプルの緩和温度(T_{α} , T_{β})を得た。測定に用いた $0.3 \times 5 \times 40$ mm のフィルムサンプルは、テスター産業(株)製卓上プレス成型機 SA-303-II-S を用い、厚さ 0.3 mm のステンレス製スペーサーと共に 210 $^{\circ}\text{C}$ でプレスすることで作成した。

示差走査熱量分析(DSC)は、日立ハイテクノロジー(株)製 DSC6200/EXSTAR6000 を用いて測定した。測定雰囲気は窒素(50 ml/分)とし、-100 から 230 $^{\circ}\text{C}$ まで 10 $^{\circ}\text{C}$ /分で昇温して 3 分間保持することでサンプルを完全に溶融させた(First run)。続いて、50 $^{\circ}\text{C}$ /分で -100 $^{\circ}\text{C}$ まで急冷し、3 分間保持した後、再度 250 $^{\circ}\text{C}$ まで 10 $^{\circ}\text{C}$ /分で昇温した(Second run)。Second run のベースラインの段差からガラス転移点(T_g)を読み取った。

広角 X 線回折(WAXD)の測定は、(株)リガク製 X 線回折装置 RINT 2000 を用い、電圧 40 kV、電流 40 mA で発生させた波長 $\lambda = 0.15418$ nm の X 線をフィルムサンプルに照射して実施した。

力学特性評価用の直方体状試験片($2.4 \times 80 \times 12.4$ mm)は、ThermoFischer Scientific 社製卓上小型射出成型機 HAAKE MiniJet-II を用いて、シリンダ温度 210 $^{\circ}\text{C}$ で成形した。曲げ試験は Instron 社製万能試験機 INSTRON 5567 を用い、米国試験材料協会(ASTM)D790 に準拠して実施した。ノッチ入り Izod 衝撃試験は、東洋精機(株)製 ノッチングツール A-4E および衝撃

試験機 C1 を用い、日本工業標準調査会(JIS) K 7110 に準拠して実施した。曲げ試験と衝撃試験は 4 つのサンプルで測定し、その平均値をとって評価した。

3-2-5 DS の算出

合成した CAPA の DS は、NMR で以下の式を用いて算出した。

$$DS_{PA} = \frac{7 \times I_{\delta 0.86}}{(3 \times I_{\delta 3.0-5.5} - 2 \times I_{\delta 0.86})}$$

$$DS_{Ac} = \frac{7 \times I_{\delta 1.8-2.2}}{(3 \times I_{\delta 3.0-5.5} - 2 \times I_{\delta 0.86})}$$

式中、 $I_{\delta 0.86}$ は δ 0.86 に現れる PA 基の末端メチルのピークの積分値を表す。また、 $I_{\delta 3.0-5.5}$ は δ 3.0 から δ 5.5 に現れるピークの積分値を示す。 δ 3.0 から δ 5.5 に現れるピークは、グルコピラノース環プロトンのピークと PA 基のカルボニル隣接メチレンのピークを含んでいる。さらに、 $I_{\delta 1.8-2.2}$ は δ 1.8 から δ 2.2 に現れるアセチルピークの積分値を表す。

また同様に、合成した CAS の DS も、NMR で以下の式を用いて算出した。

$$DS_{St} = \frac{7 \times I_{\delta 0.86}}{3 \times I_{\delta 3.0-5.5}}$$

$$DS_{Ac} = \frac{7 \times I_{\delta 1.8-2.2}}{3 \times I_{\delta 3.0-5.5}}$$

式中、 $I_{\delta 0.86}$ は δ 0.86 に現れる St 基の末端メチルのピークの積分値を表す。また、 $I_{\delta 3.0-5.5}$ は δ 3.0 から δ 5.5 に現れるグルコピラノース環プロトンのピークの積分値を示す。さらに、 $I_{\delta 1.8-2.2}$ は δ 1.8 から δ 2.2 に現れるアセチルピークの積分値を表す。

3-2-6 セルロース混合エステル中の長鎖成分の重量分率の算出

長鎖成分を含むセルロースエステルの力学特性や熱特性は、セルロースエステル中の長鎖成分の重量分率が影響を及ぼすといわれている(Edgar et al. 1998)。今回合成した CAPA と CAS は、長鎖成分の構造が異なるため、DS が同じでも重量分率は異なる値になる。この重

量分率は以下の式で算出した。

$$WR_{PA}(\text{wt}\%) = \frac{345.55 \times DS_{PA}}{159.12 + 43.05 \times DS_{Ac} + 345.55 \times DS_{PA}} \times 100$$

$$WR_{St}(\text{wt}\%) = \frac{267.48 \times DS_{St}}{159.12 + 43.05 \times DS_{Ac} + 267.48 \times DS_{St}} \times 100$$

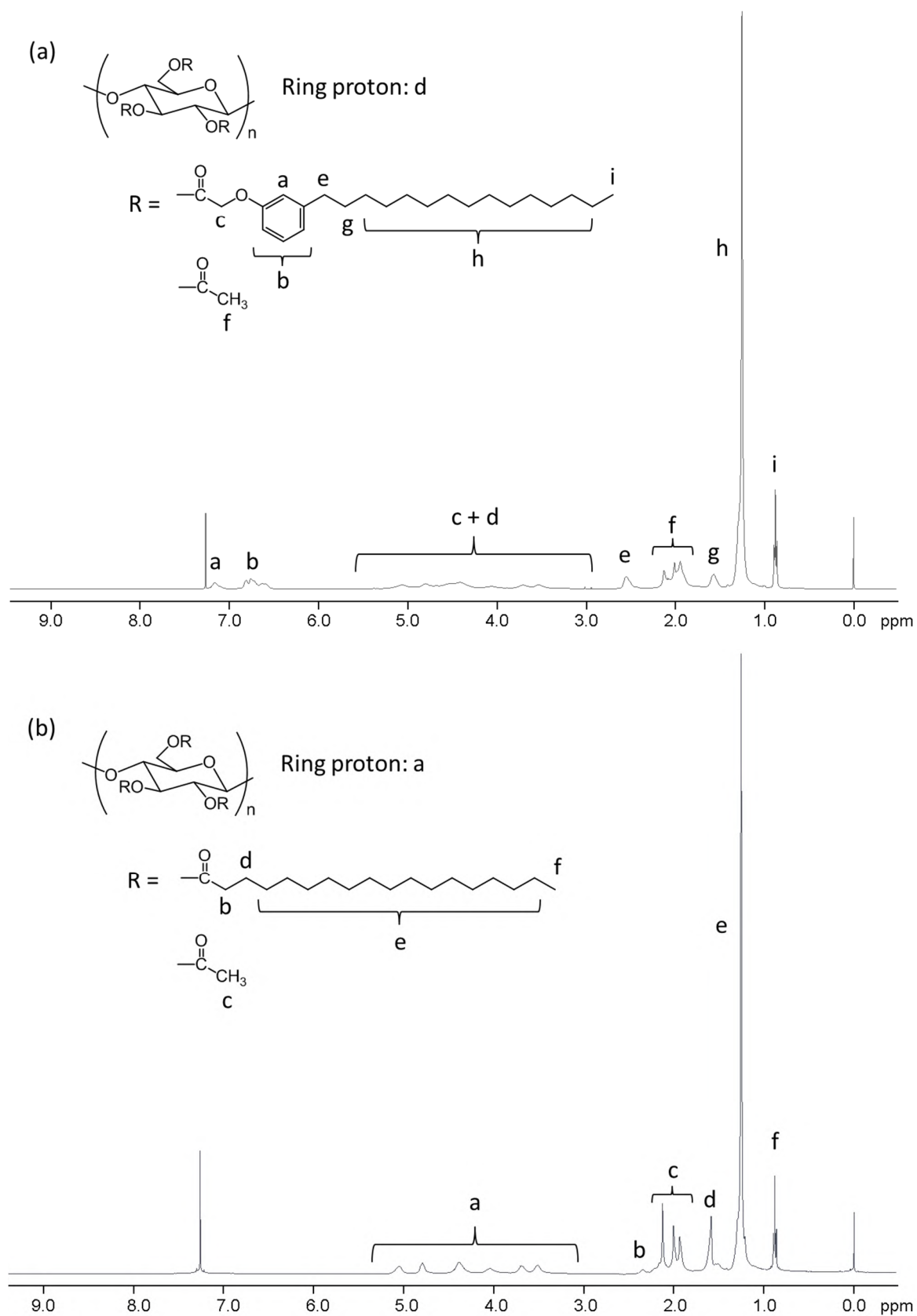
式中、 WR_{PA} は CAPA 中の PA 基の重量分率、 WR_{St} は CAS 中の St 基の重量分率を表す。
また、 DS_{Ac} は CAPA もしくは CAS 中の Ac 基の DS、 DS_{PA} は CAPA 中の PA 基の DS、 DS_{St} は CAS 中の St 基の DS を示す。

3-3 結果および考察

3-3-1 CAPA および CAS の均一系合成

今回の DMAc/LiCl 系での長鎖短鎖セルロース混合エステルの一系合成においても、第二章と同様にエステル化剤として長鎖カルボン酸（3-ペンタデシルフェノキシ酢酸(PAA)、ステアリン酸(SA)）と短鎖カルボン酸無水物（無水酢酸）から調整される混合酸無水物を用い、長鎖成分と短鎖成分を同時にセルロースに導入した(Peydecastaing et al. 2011; Vaca-Garcia and Borredon 1999)。

得られた CAPA および CAS の DS は、 ^1H NMR スペクトルから算出した。Figure 3-1 に示すように、それぞれ 0.8–0.9 ppm 付近に長鎖成分の末端メチル基由来のトリプレット、1.8–2.1 ppm 付近にアセチル基由来のピークが観察され、長鎖短鎖セルロース混合エステルが得られていることを確認した。Figure 3-1 (b)において、アセチル基由来のピーク c がグルコピラノース環の C6, C3, C2 位に結合した 3 本のピークとなっているのに対して、ステアロイル基由来のピーク b, d が 1 本しか観察されていないが、ピークがブロードなため 1 本に見えているものである。長鎖成分の位置選択性については後述する。各生成物の DS を Table 3-1 にまとめる。今回合成した CAPA および CAS の各生成物の長鎖と短鎖の合計の DS は、いずれもほぼ 3 となっており、ほぼ全ての水酸基が置換されていた。また、仕込み量を変化させることによって長鎖と短鎖の DS を制御可能であることもわかった。また、実験項でも述べたように、CAPA の合成においては PAA の仕込み量の増加に伴い反応溶液がゲル化する傾向が見られた。一方で SA を反応させた CAS の合成では仕込み量が多くてもゲル化しなかった。このことから、CAPA で生じたゲル化は、ペンタデシルフェノキシアセチル(PA)基の芳香環による π - π スタッキング相互作用か、PA 基の芳香環とセルロース疎水面による CH- π 相互作用によるものとする。ゲル化が進行した CAPA2、CAPA3、CAPA4 において、生成物のゲル化成分と非ゲル化成分の DSC を測定したところ、いずれも同一のチャートが得られたことから、両成分の組成は同一であると思われる。恐らく分子量の大小がゲル化の有無に影響していると推定する。このことは、CAPA2 の GPC 分析において、ゲル化成分のみの分子量($M_n = 13.1 \times 10^4$) が CAPA2 全体（ゲル化成分+非ゲル化成分）の分子量($M_n = 4.3 \times 10^4$)より高かったことから示唆される。



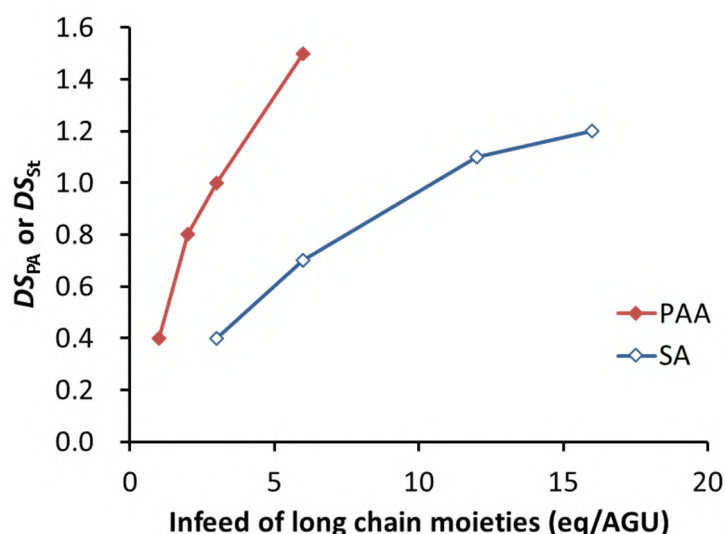


Figure 3-2 Reactivity comparison between PAA and SA.

Figure 3-2 に、長鎖成分の仕込み量に対する置換度を示した。ステアロイル(St)基の反応性は、PA 基より低く、同レベルの長鎖 DS を得るためにより多くの SA 仕込み量が必要であった。長鎖成分の転化率(Table 3-1)をみると、PA 基は 25 ~ 40 % に達しているのに対し、St 基は 9.2 ~ 13 % に留まっていることがわかる。実際は仕込んだ PAA, SA の全てではなく、予め調整した混合酸無水物中の 3 種類の酸無水物（詳細は 3-2-2 節、3-2-3 節に記載）が反応に寄与しているが、これら反応に寄与する成分をベースに比較しても PA 基の方が St 基より高い反応性を示していた（詳細は章末の参考データに記載）。これは、アシル化における反応活性種であるアシリウムカチオンの反応性に起因していると推察する。PA 基では、カルボニル 位炭素に結合した酸素原子による電子吸引的な誘起効果で、アシリウムカチオン中心の安定性が St 基よりも低下している。そのため、PA 基のアシリウムカチオンの方が St 基のそれより相対的に反応性が高まり、PA 基は St 基より高い反応性を示したと考える。

CAPA および CAS の均一合成において、長鎖成分は短鎖成分より立体障害が大きいため、グルコピラノース環の C6 位により多く導入されることが予想される(Marson and El Seoud 1999)。しかし、¹³C NMR 測定の結果、予想された置換位置の偏りは存在しないことが判明した。Figure 3-3 に CAPA3 および CAS2 の ¹³C NMR のカルボニル炭素領域のチャートを示す。CAPA, CAS 共に、カルボニル炭素の領域(170 ppm 付近)に大小 2 つのトリプレットが観察され、既に算出済みのそれぞれの DS から、大きい方が短鎖アセチル基、小さい方が長鎖アシル基由来と同定された。PA 基がアセチル基より高磁場側、St 基がアセチル基より低

磁場側に観察されたことは、上述した PA 基の誘起効果の存在を支持する。すなわち、PA 基が結合したカルボニル炭素では、酸素の誘起効果で OCO エステルの共鳴性の寄与の度合いが大きくなり、カルボニル炭素原子上の電子密度が高まって高磁場側に観察されている。長鎖アシル基のトリプレットをさらに詳しくみると、CAPA3 (Figure 3-3(a))では、168.7, 168.1, 167.6 ppm の3つピークがそれぞれグルコピラノース環の C6, C3, C2 位に導入された PA 基のカルボニル炭素由来と同定される。同様に、CAS2 (Figure 3-3(b))では、173.1, 173.5, 171.9 ppm の3つのピークがそれぞれ C6, C3, C2 位に導入された St 基のカルボニル炭素由来と同定される。これらの結果から、CAPA および CAS の均一合成においては長鎖成分の位置選択性はないことが分かった。一般的に、セルロースの位置選択的エーテル化については、トリチル基などの嵩高い置換基を利用することで容易に達成できることが知られているが(Fox et al. 2011; Iwata et al. 1992)、エステル化については、アダマントイル基やトリメチルベンゾイル基のような嵩高い酸クロライドを用いても位置選択的な反応は困難であることが報告されている(Xu et al. 2011)。それらに比べると今回の合成に用いる PA 基や St 基はカルボニル周辺の嵩高さが不足しており、位置選択性が得られなかったと推測する。

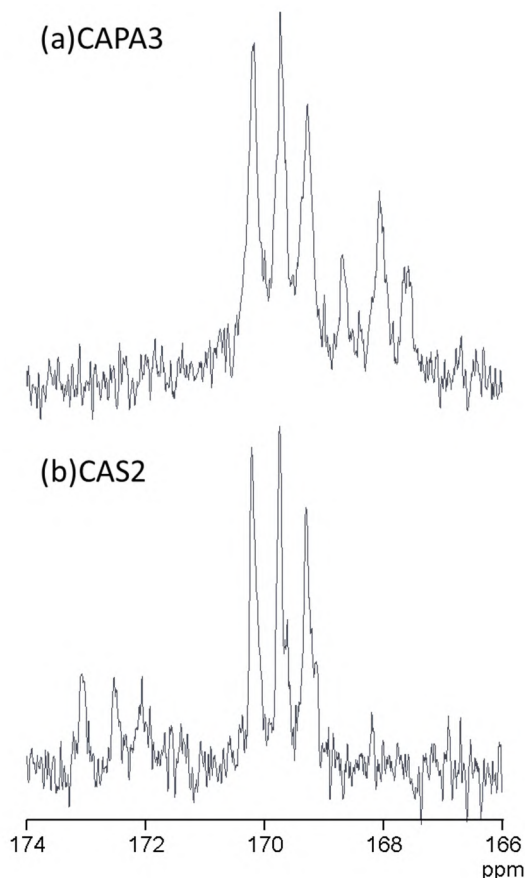


Figure 3-3 ^{13}C NMR spectra of carbonyl carbons in CAPA3 (a) and CAS2 (b).

Table 3-2 Thermal properties of CAPA and CAS.

No.	DS_{PA}	DS_{St}	DS_{Ac}	TGA	DSC				DMA	
				$T_{d1\%}$ [°C]	T_{m1} [°C]	ΔH_{m1} [J/g]	T_{m2} [°C]	ΔH_{m2} [J/g]	T_{β} [°C]	T_{α} [°C]
CAPA1	0.4	—	2.6	286	—	—	—	—	-34	142
CAPA2	0.8	—	2.2	315	-22	7.5 (23.9)	144	2.1	-29	135
CAPA3	1.0	—	2.0	311	-9	10.2 (28.5)	150	3.3	-24	125
CAPA4	1.5	—	1.2	302	12	25.6 (58.6)	121	2.5	-13	99
CAS1	—	0.4	2.6	324	—	—	—	—	-41	138
CAS2	—	0.7	2.3	327	-17	5.9 (15.9)	156	4.1	-34	126
CAS3	—	1.0	2.0	281	-1	15.6 (34.3)	168	7.5	-28	123
CAS4	—	1.1	1.9	290	7	20.9 (42.5)	165	7.5	-23	119

Between blankets: the melting enthalpy by weight of aliphatic chain.

3-3-2 長鎖成分の熱特性への影響

均一系 CAPA および CAS の各サンプルの TGA, DMA, DSC の測定結果を Table 3-2 にまとめる。TGA の結果、長鎖成分の種類や DS によらず、どのサンプルも熱分解温度($T_{d1\%}$)は 300 付近で同じだった。これは、一般的な長鎖セルロースエステルと同レベルの耐熱性である(Glasser et al. 1995)。

DMA や DSC の測定においても、CAPA、CAS それぞれ類似したチャートが得られた。Figure 3-4 に各サンプルの DSC チャート、Figure 3-6 に DMA のせん断貯蔵弾性率 E' および損失正接 $\tan \delta$ のチャートを示す。DSC では、CAPA, CAS とともに 2 つの吸熱ピーク (低温側では、 $T_{m1} = -20 \sim 10$ 、高温側では $T_{m2} = 120 \sim 160$)が観察された。DMA においても、 $\tan \delta$ のピークから得られる高温側、低温側 2 つの緩和温度(T_{α} , T_{β})がいずれのサンプルでも観察された。

DSC で観察された低温側の吸熱ピーク(T_{m1})は、長鎖成分の脂肪族側鎖(メチレン鎖部分)の結晶融解に由来すると考えられる(Sealey et al. 1996)。また、この T_{m1} ピークは PA 基や St 基の置換度(重量分率)が増加するほど大きくなり、より高温シフトする傾向が見られた。これは長鎖成分の置換度が増えるほど、長鎖成分の結晶化度および結晶厚さが上昇することを示す。Table 3-2 に示すように、結晶融解エンタルピー(ΔH_{m1})は長鎖成分の置換度と相関関係を示し、CAS で最も DS_{St} の大きな CAS4 における脂肪族側鎖重量当たりの ΔH_{m1} は 42.5 J/g であった。Crépy らの報告によれば、St 基のみをセルロースに導入したセルローストリステアレートでの脂肪族側鎖重量当たりの ΔH_m は 74.5 J/g である(Crépy et al. 2011) ことから、CAS4 の ΔH_{m1} はその約半分強程度となる。この結果から、限定的な置換度の長鎖

成分、および長鎖成分と短鎖成分の混在によって長鎖成分の結晶性が阻害されることが明らかになった。また、脂肪族側鎖の重量分率に対する CAPA および CAS の ΔH_{m1} をプロットしたところ、CAPA の方が CAS より ΔH_{m1} が大きくなる傾向が見出された(Figure 3-5)。このことは、同程度の長鎖成分導入量では PA 基の方が St 基より結晶化度が高いことを示している。同様の傾向は後述する DMA の分析でも現れた。

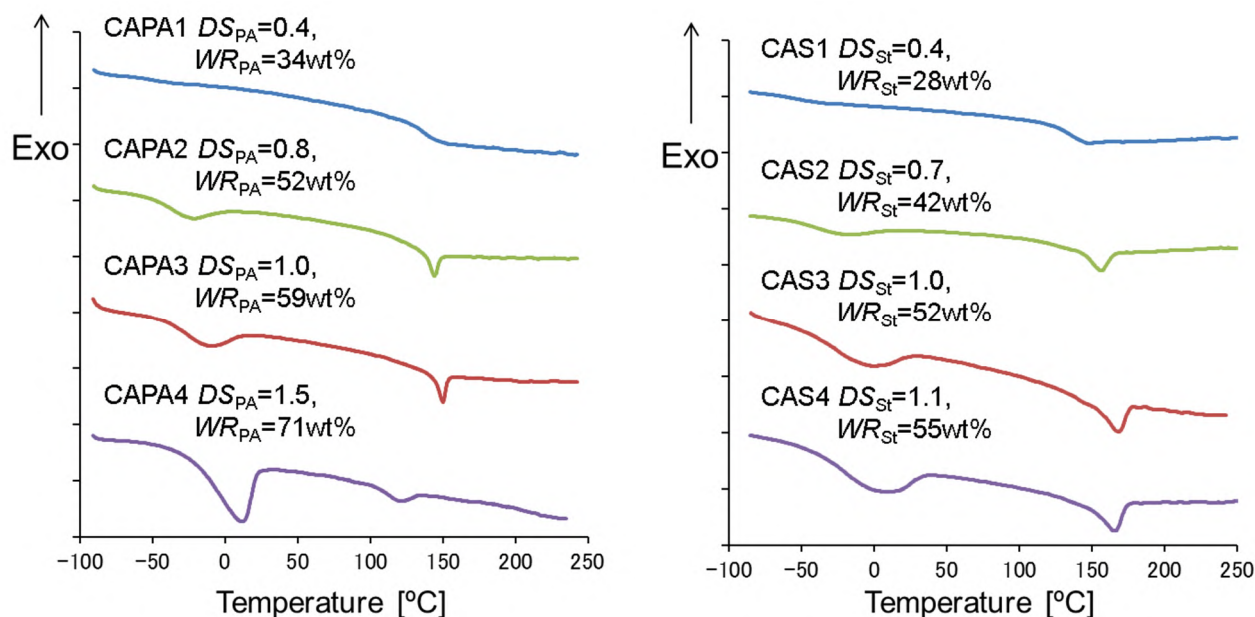


Figure 3-4 DSC thermograms of CAPA and CAS (2nd run).

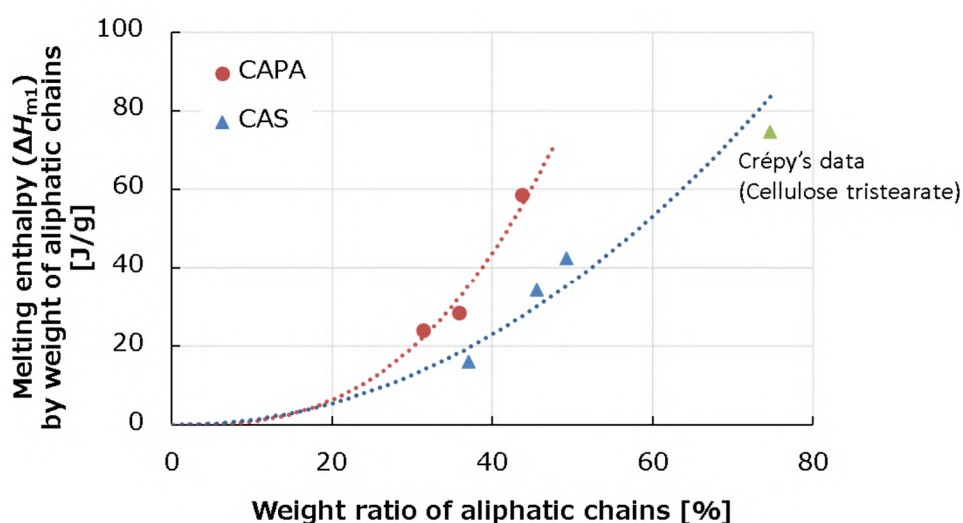


Figure 3-5 Melting enthalpy (ΔH_{m1}) of CAPA and CAS.

DSC で観察された高温側の吸熱ピーク(T_{m2})は、Glasser らによるセルロースアセート-ヘキサノエートの熱分析で観察されたものと類似している(Glasser et al. 1995)。 T_{m2} ピークのエンタルピー(ΔH_{m2})は 3 ~5 J/g であるため、ポリマーの融点として同定するには小さすぎ、むしろガラス転移直後に見られるエンタルピー緩和に近いようにも予想される。ここで、CAPA1~4 のプレスフィルムを偏光顕微鏡で観察した結果、複屈折もしくは異方相の領域が DS_{PA} とともに増加する傾向がみられたのに加え、 T_{m2} 以上の温度領域では複屈折が消失し、異方相が等方相に変化することが判明した(偏光顕微鏡の観察写真は章末の参考データに掲載)。長鎖アシル基をセルロース主鎖に導入した長鎖セルロースエステルは、剛直なセルロース主鎖に比べて柔軟性の高い長鎖アシル基に起因して高粘度サーモトロピック液晶性を示すことが知られている(Yamagishi et al. 1991)。このことから、 T_{m2} は液晶相 - 等方相の相転移温度であるとするのが妥当である。

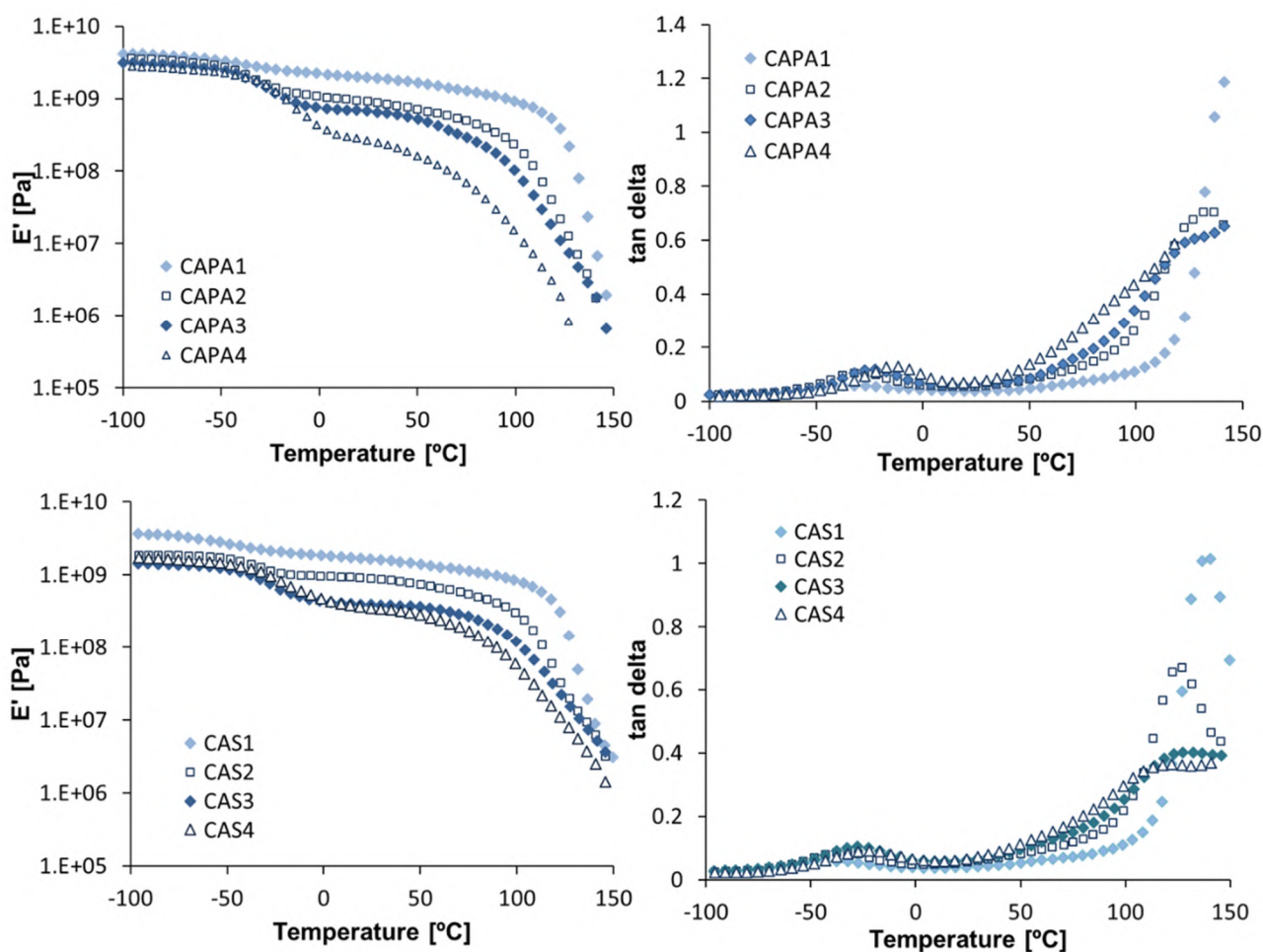


Figure 3-6 E' and $\tan \delta$ of CAPA and CAS measured by DMA (1Hz).

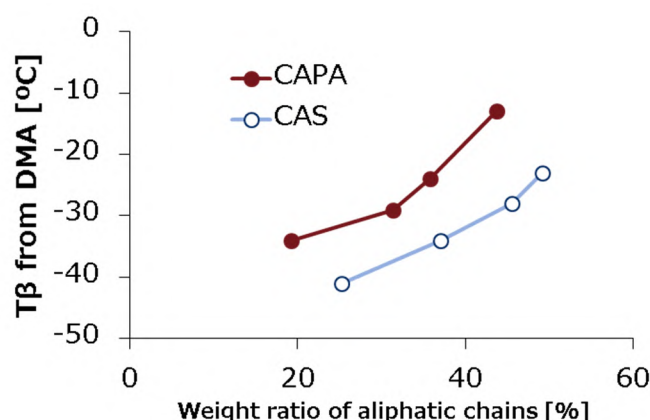


Figure 3-7 T_{β} of CAPA and CAS from DMA.

DMA で低温側に観察された、 E' の低下を伴った $\tan \delta$ のピーク(T_{β})は、長鎖成分の脂肪族側鎖の力学緩和に起因する(Morooka et al. 1983)。この緩和は、長鎖成分の非晶領域の分子運動によるものと推測される。長鎖成分の脂肪族側鎖の重量分率に対する CAPA と CAS の T_{β} をプロットした結果、DSC の T_{m1} と同様に、 T_{β} についても PA 基や St 基の置換度が増加するほど高温にシフトすることが判明した(Figure 3-7)。DSC の ΔH_{m1} の分析で、 DS_{PA} や DS_{St} の増加によって長鎖成分の結晶化度が増加することが示されたが、それに伴って長鎖成分の非晶領域の分子運動が制限され、 T_{β} が増加したと推測される(Crépy et al. 2011)。また、Figure 3-7 では CAPA の方が CAS より T_{β} が高い傾向が示された。さらに、DMA 測定における T_{β} の周波数依存性から導かれるアレニウスプロットによって、この力学緩和の活性化エネルギーを算出した結果、CAPA (PA 基) の方が CAS (St 基) より脂肪族側鎖部分の力学緩和の活性化エネルギーが大きいことが見出された(アレニウスプロットの詳細は章末に参考データとして記載)。これらの結果から、脂肪族側鎖の相互作用は St 基より PA 基の方が強いということが推測される。このことは、Figure 3-5 において PA 基の側鎖結晶性が高いことから支持される。合成時のゲル化にも現れているように、PA 基には芳香環に由来する相互作用が存在するため、この芳香環由来の相互作用が脂肪族側鎖の相互作用に影響を及ぼしていると考えられる。

DMA で高温側に観察された $\tan \delta$ のピーク(T_{α})は、ガラス転移に伴う主分散と同定される。DSC の分析において、CAPA1 および CAS1 ではそれぞれ 136 と 135 にベースラインのシフトを伴うガラス転移点が観察されたことも、上記の同定を支持する。また T_{α} は、PA 基や St 基の置換度が増加するほど低温シフトする傾向が見られた。これは、長鎖成分が内部可塑剤として機能していることを示している。長鎖成分の重量分率に対する CAPA

と CAS の T_g を比較すると、CAPA の方が CAS より約 10 程度高い傾向が見られた(Figure 3-8)。これも上述の PA 基の芳香環に起因しており、芳香環がセルロース主鎖近傍に配置されることで CAPA の主鎖の剛直性が向上したためと考える。

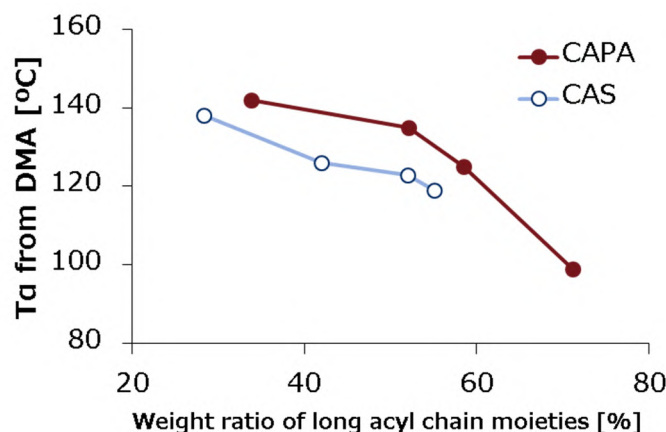


Figure 3-8 T_g of CAPA and CAS from DMA.

3-3-3 均一系 CAPA および CAS の構造解析

CAPA と CAS の WAXD の結果を Figure 3-9 に示す。WAXD のパターンは CAPA と CAS でほとんど違いはなく、いずれのサンプルにも広角領域($2\theta \approx 20^\circ$)、小角領域($2\theta \approx 3^\circ$)に 2 つの大きなピーク (点線で図示) が主に観察された。広角領域のピークは非晶ハローと考えられる。その他に主として鋭いピークは観察されず、今回の材料が全体的に非晶性樹脂であることが示された。また、 $2\theta = 22 \sim 23^\circ$, $5 \sim 6^\circ$ にも小さなピーク (矢印で図示) が観察されたが、前節で述べた異方相によるものと推測される。同様のピークは、炭素数 14 以上の長鎖脂肪酸で完全にアシル化(DS3)した長鎖セルロースエステル WAXD でも観察されている(Crépy et al. 2011)。

小角領域($2\theta \approx 3^\circ$)に観察されたシャープなピークは、長鎖成分を導入したセルロース誘導体によくみられる層構造 (主鎖間の距離) に由来するものと同定され、前節で述べた液晶性異方相の主因と考えられる(Yamagishi et al. 1991)。ピークの強度は長鎖成分の置換度 (重量分率) の増大と共に大きくなる傾向が見られた。このことは、長鎖成分の置換度 (重量分率) が大きいほど層構造を形成する領域が増大していることを示している。CAPA および CAS について、長鎖成分の重量分率に対するピークの半値幅を比較した結果、長鎖成分の構造による影響は小さく、それぞれ重量分率の増加と共に小さくなっている傾向が見られた(Figure 3-10)。このことから、前節で述べた長鎖成分の力学緩和と同様に、層構造の形

成度合いについても、長鎖成分中の芳香環の有無の影響は小さく、脂肪族側鎖の長さの影響が聞いていることが推測される。一方、ピーク的位置(CAPA: $2\theta = 2.8^\circ$ ($d = 3.15$ nm), CAS: $2\theta = 2.9^\circ$ ($d = 3.05$ nm))は長鎖成分の置換度によらず変化しなかった。この結果から、予想に反して、長鎖成分の置換度が異なっても層構造における主鎖間の距離は変化しないことが明らかになった。

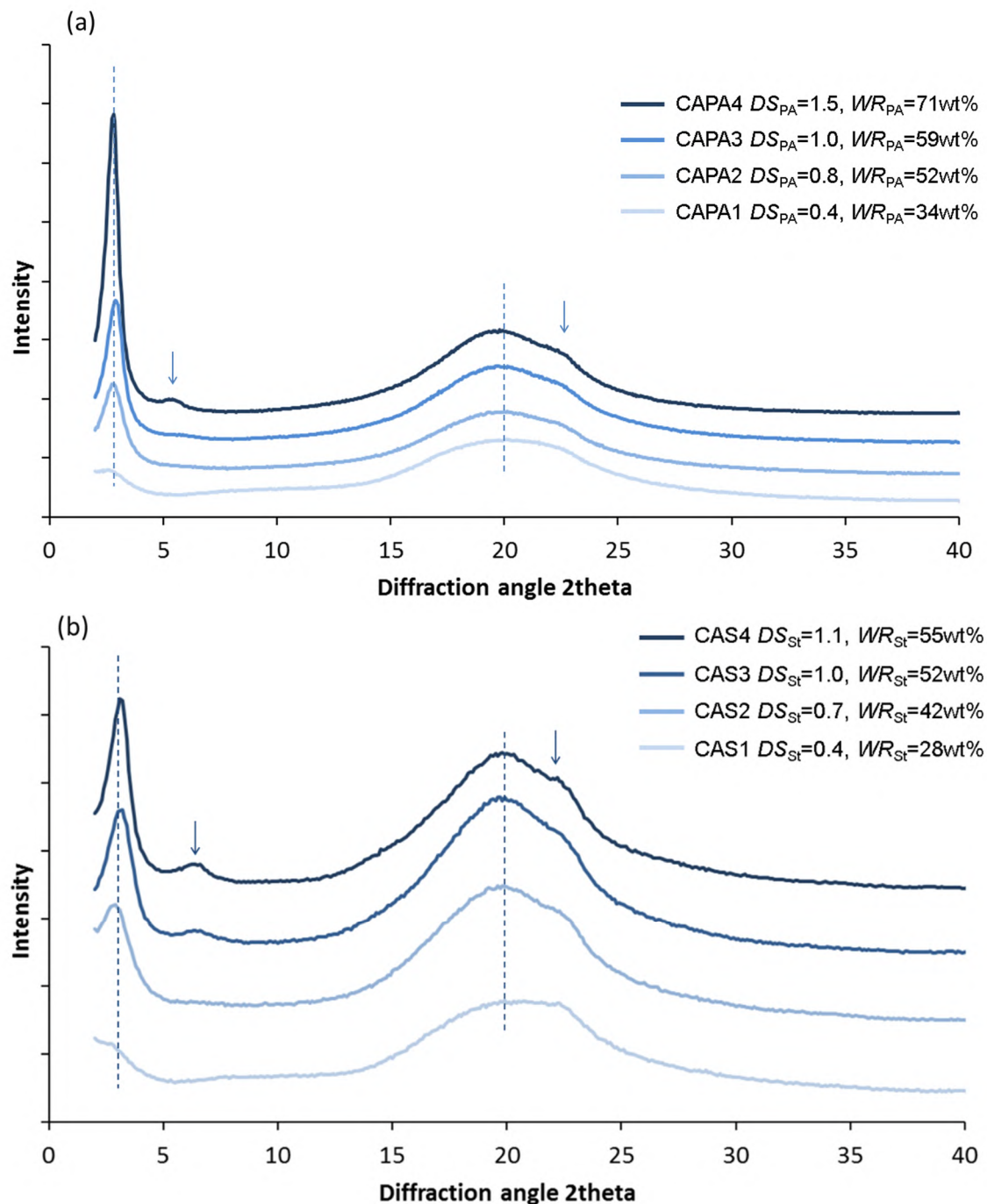


Figure 3-9 WAXD patterns of CAPA (a) and CAS (b).

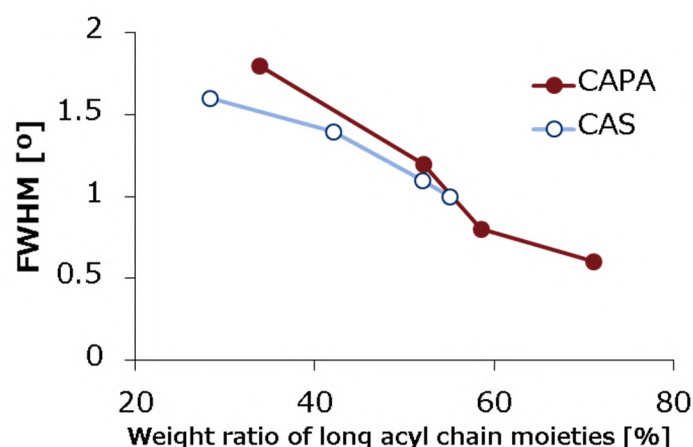


Figure 3-10 Full width at half maximum (FWHM) of the sharp peaks. ($2\theta = 2.8^\circ$ in P-series, $2\theta = 2.9^\circ$ in S-series).

3-3-4 長鎖成分の力学特性への影響

各生成物の力学特性について、曲げ試験とノッチ入り Izod 耐衝撃試験を評価した結果を Table 3-3 にまとめた。曲げ強度については、長鎖成分の置換度を DS 0.3~1.0 前後（重量分率を 30~70 %程度）に変化させることで、最大 85MPa の剛直な材料から最少 14MPa の柔軟な材料まで制御できることが明らかになった。長鎖成分の種類によらず、長鎖成分の置換度（重量分率）が増加するほど内部可塑化の効果が増大し、曲げ強度および曲げ弾性率が低下する傾向が見られた。また、Figure 3-11(a)に示すように、曲げ強度は全体的に CAPAの方が CAS より高い傾向が見られた。これについては、3-3-2 節で述べた T_g の傾向(Figure 3-8)と同様に、PA 基が有する芳香環によるセルロース主鎖の剛直性の向上が主因と考える。

Table 3-3 Mechanical properties of CAPA and CAS.

No.	DS_{PA}	DS_{St}	DS_{Ac}	Bending test		Izod Impact [kJ/m ²]
				Strength [MPa]	Modulus [GPa]	
CAPA1	0.4	—	2.6	84	2.6	3.7
CAPA2	0.8	—	2.2	48	1.3	4.4
CAPA3	1.0	—	2.0	34	0.90	2.0
CAPA4	1.5	—	1.2	14	0.33	1.9
CAS1	—	0.4	2.6	85	2.5	5.9
CAS2	—	0.7	2.3	44	1.3	6.7
CAS3	—	1.0	2.0	26	0.71	24.8
CAS4	—	1.1	1.9	22	0.58	27.9

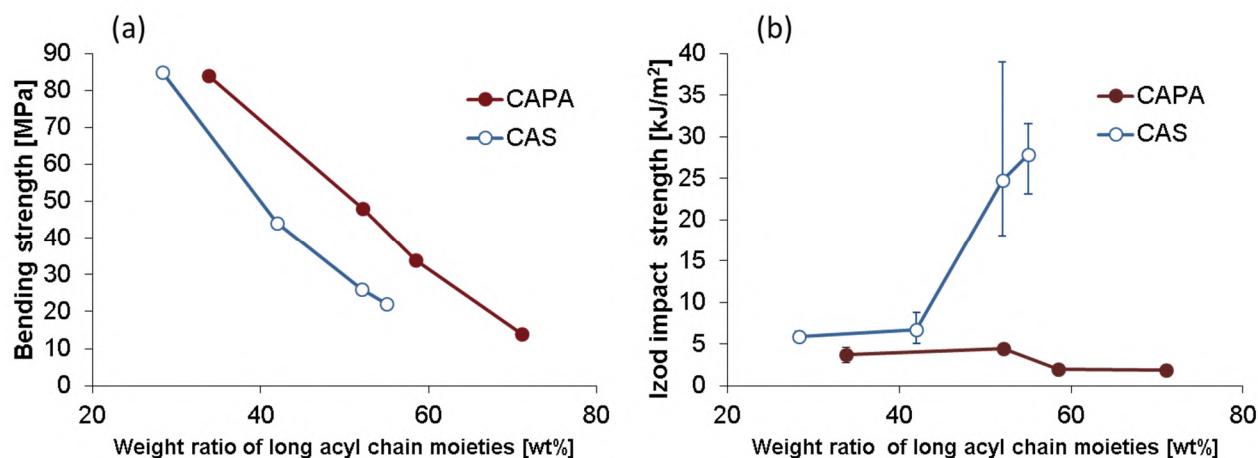


Figure 3-11 Bending strength (a) and impact strength (b) of CAPA and CAS.

IZOD 衝撃強度については、それぞれのシリーズで大きく異なる傾向を示した(Figure 3-11 (b))。CAPA では DS_{PA} (PA 基の重量分率) が増加しても衝撃強度に変化が見られなかったのに対して、CAS では DS_{St} の増加に伴って 27.9 kJ/m^2 まで大幅に増加した。この数値は強靱性材料として知られる石油系の ABS (アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン) 樹脂の耐衝撃強度(約 20 kJ/m^2)を上回り、外部可塑剤を含まないセルロースエステルとしては最高レベルとなる。セルロース誘導体の耐衝撃性については澤井らが詳細に検討しており、セルロース誘導体の分子構造の空間的な自由度の高さ、および低温での分子運動成分の存在が、耐衝撃性発現に密接な関係をもつことを明らかにしている(澤井 2012)。これまで、ステアリン酸など長鎖成分のみを導入した長鎖セルロースエステルは、靱性に乏しい材料であることが報告されてきた(Crépy et al. 2009; Joly et al. 2005)が、これは長鎖成分の高い結晶性(融点 40 前後)の影響で分子構造の空間的な自由度が低かったためと考えられる。これに対して、長鎖短鎖セルロース混合エステルでは、3-3-2 節の DMA によって低温での分子運動の存在が確認されたのに加え、DSC で長鎖成分と短鎖成分の混在による長鎖成分の結晶性の低下が示され、分子構造の空間的な自由度が高まっていると推測される。特に CAS3 および CAS4 については、この柔軟な長鎖成分領域が $50\text{wt}\%$ を超えているため、樹脂マトリクス中で連続相を形成し、耐衝撃強度が大幅に向上したものとする。

一方 CAPA では、DMA, DSC 分析で CAS と同様の傾向が見えていたにもかかわらず、 DS_{PA} が増加しても耐衝撃強度が向上しなかった。3-3-2 節でも述べたように、CAPA は合成

時にゲル化が発生するほど大きな、PA 基の芳香環に起因する相互作用を有しており、その影響で CAS より脂肪族側鎖部分の相互作用が強く、結晶性も高い。そのため、CAPA の分子構造の空間的自由度が大きく制限されているのではないかと推察する。PA 基の芳香環に由来するこの強い分子間相互作用によって、DMA で見られた低温での分子運動の効果も打ち消され、衝撃変形時の応力緩和が阻害されて耐衝撃性が向上しなかった可能性が高い。

電気・電子機器などの部品や筐体（外装）へ適用するには、強度と靱性を兼ね備えたバランスのとれた物性（目安：曲げ強度約 50 MPa 以上と Izod 衝撃強度 5 kJ/m² 以上）を有することが要求される。今回合成した長鎖短鎖セルロース混合エステルの中では、CAS1 および CAS2 がこの物性を満たしている。このことから、脂肪族系の長鎖成分（St 基）を用いること、およびその置換度を DS_{St} 0.4 ~ 0.7 (WR_{St} 28 ~ 42 wt%) に調整して短鎖成分（Ac 基）と併用することで、上記製品に適したセルロース系バイオプラスチックを創出可能であることが分かった。

3-4 結言

芳香族系および脂肪族系 2 種類の植物由来長鎖成分 (PA 基、St 基) と短鎖成分 (Ac 基) とを用いて、様々な置換度 (DS) 比率の長鎖短鎖セルロース混合エステル (CAPA, CAS) を DMAc/LiCl 均一系で合成し、長鎖成分の構造が各種物性に及ぼす影響について検討した。長鎖成分のセルロースとの反応性については、カルボニル α 位に結合した酸素による共鳴効果の影響で、PA 基の方が St 基より高い反応性を示すことが分かった。熱特性分析では、2 つの相転移挙動 (T_{m1} , T_{m2}) と 2 つの力学緩和挙動 (T_{α} , T_{β}) が観察された。低温側の挙動 (T_{m1} , T_{β}) はそれぞれ長鎖成分の分子運動に由来し、高温側の挙動 (T_{m2} , T_{α}) はセルロース主鎖の分子運動に由来するものと同定された。また、長鎖成分と短鎖成分の混在によって長鎖成分の結晶性が低下することが判明した。

PA 基が導入された CAPA は、St 基が導入された CAS より高い曲げ強度とガラス転移温度を示したが、耐衝撃強度は低かった。この物性の傾向は、PA 基が有する芳香環に起因している。すなわち、PA 基の芳香環によってセルロース主鎖の剛直性が向上したこと、および芳香環を介した分子間相互作用により分子構造の空間的自由度が低下したことが上記物性の傾向をもたらしたと考える。

一方 CAS は、合成時の St 基の反応性は PA 基に劣るものの、脂肪族側鎖の柔軟性が発現して非常に高い耐衝撃強度を示した。これまで長鎖成分のみを導入した長鎖セルロースエステルは結晶性の高い長鎖成分領域の影響で靱性に乏しい材料であると報告されてきたのに対し、CAS では St 基と Ac 基の混在によって空間的自由度の高い分子構造が形成され、高い耐衝撃性を有する材料が得られることが示された。長鎖成分と短鎖成分の導入比率を検討した結果、 DS_{St} 0.4 ~ 0.7 の St 基と、短鎖 Ac 基を組み合わせた際に曲げ強度も一定レベルを保持し、バランスのとれた物性が得られることが判明した。外部可塑剤を添加することなくこの物性を実現できる CAS は、電気・電子機器などの部品や筐体材料として有望である。

参考データ

混合酸無水物の組成

Table 3-S1 Infeed and compositions of anhydride mixtures.

No.	Infeed/AGU		Composition (mol%) calculated by ^1H NMR				
	PAA	Ac ₂ O	PA/Ac mixed anhydride	Anhydride of PAA	Ac ₂ O	PAA	Acetic acid
CAPA1	1eq	6eq	12.7	0.4	72.1	2.0	12.7
CAPA2	2eq	6eq	19.7	1.3	54.3	6.3	18.3
CAPA3	3eq	6eq	20.8	2.0	43.0	10.0	24.2
CAPA4	6eq	6eq	22.3	3.8	23.4	23.5	27.0

Table 3-S2 Infeed and compositions of anhydride mixtures.

No.	Infeed/AGU		Composition (mol%) calculated by ^1H NMR				
	SA	Ac ₂ O	St/Ac mixed anhydride	Anhydride of SA	Ac ₂ O	SA	Acetic acid
CAS1	3eq	6eq	24.3	4.5	38.3	7.7	25.2
CAS2	6eq	6eq	23.6	7.1	19.9	17.6	31.9
CAS3	9eq	6eq	17.0	9.0	7.4	33.1	33.5
CAS4	12eq	6eq	8.8	9.1	1.8	53.8	26.5

混合酸無水物中の長鎖成分無水物量（長鎖酸無水物、長鎖短鎖混合酸無水物）に対する生成物の置換度の比較

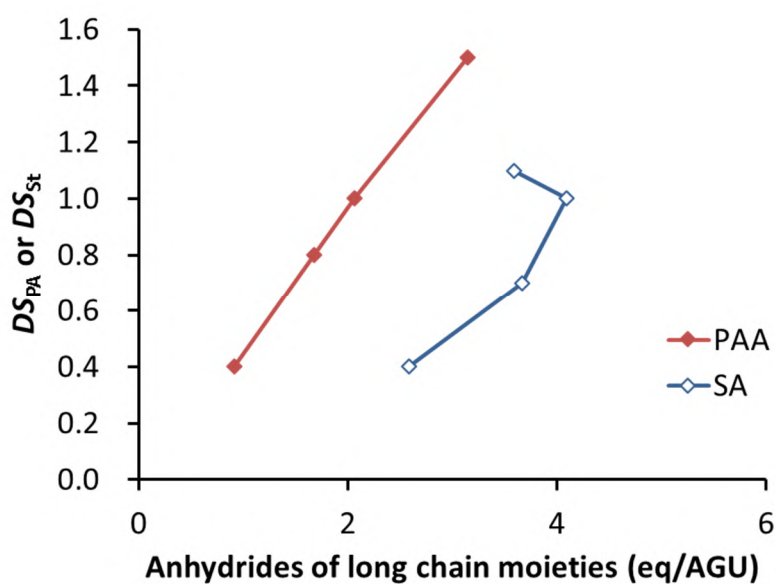
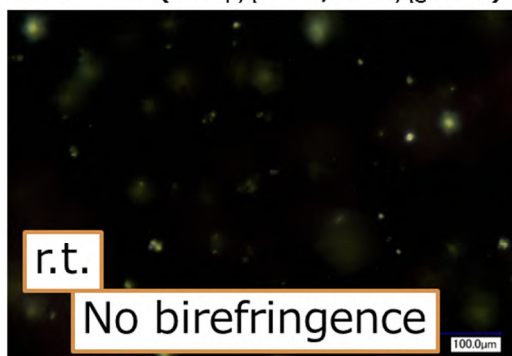


Figure 3-S1 Reactivity comparison between PAA and SA.

CAPA プレスフィルム(0.2mm)の偏光顕微鏡観察

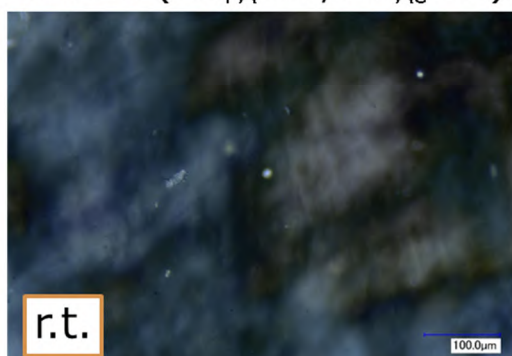
CAPA1 ($DS_{PA}0.4, DS_{AC}2.6$)



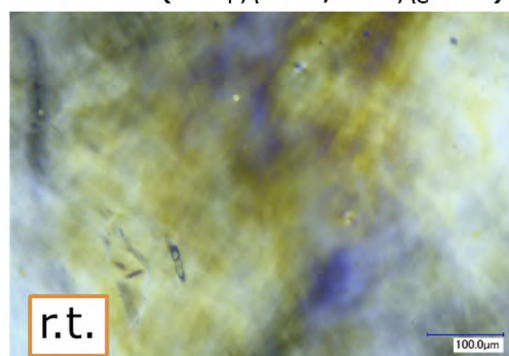
CAPA2 ($DS_{PA}0.8, DS_{AC}2.2$)



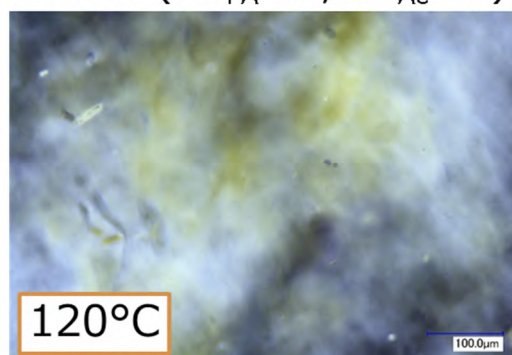
CAPA3 ($DS_{PA}1.0, DS_{AC}2.0$)



CAPA4 ($DS_{PA}1.5, DS_{AC}1.2$)



CAPA4 ($DS_{PA}1.5, DS_{AC}1.2$)



CAPA4 ($DS_{PA}1.5, DS_{AC}1.2$)

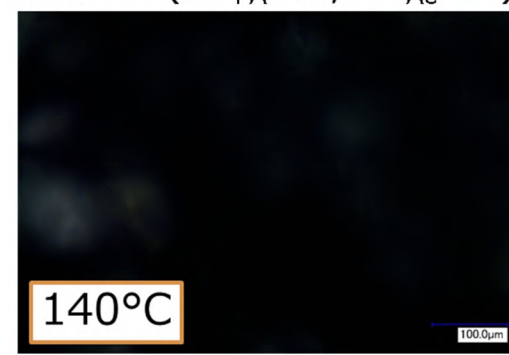


Figure 3-S2 POM observations of hot press films of CAPA.

アレニウスプロットによる長鎖成分の活性化エネルギーの算出

DMA 測定結果によるアレニウスプロットの作成

DMA で観察された T_{β} ピークは、CAPA および CAS の長鎖成分 (PA 基、St 基) の脂肪族側鎖部分の力学緩和に起因する。DMA の各周波数におけるせん断損失弾性率 E'' のピーク温度から、本ピークに関するアレニウスプロットを作成した。その結果、Figure 3-S3 に示すように、CAPA・CAS それぞれのサンプルにおいて直線性の高いプロットが得られた。

長鎖成分の活性化エネルギーの算出と比較

アレニウスプロットの傾きから、各サンプルの活性化エネルギーを算出し、各サンプルの長鎖成分の脂肪族側鎖部分の重量分率に対してプロットした図を Figure 3-S4 に示す。その結果、CAPA と CAS で傾向が異なり、脂肪族側鎖の力学緩和に伴う重量当たりの活性化エネルギーは、PA 基の方が St 基より大きいことが判明した。このことから、PA 基の脂肪族側鎖の方が St 基のそれより相互作用が大きいことが示唆される。

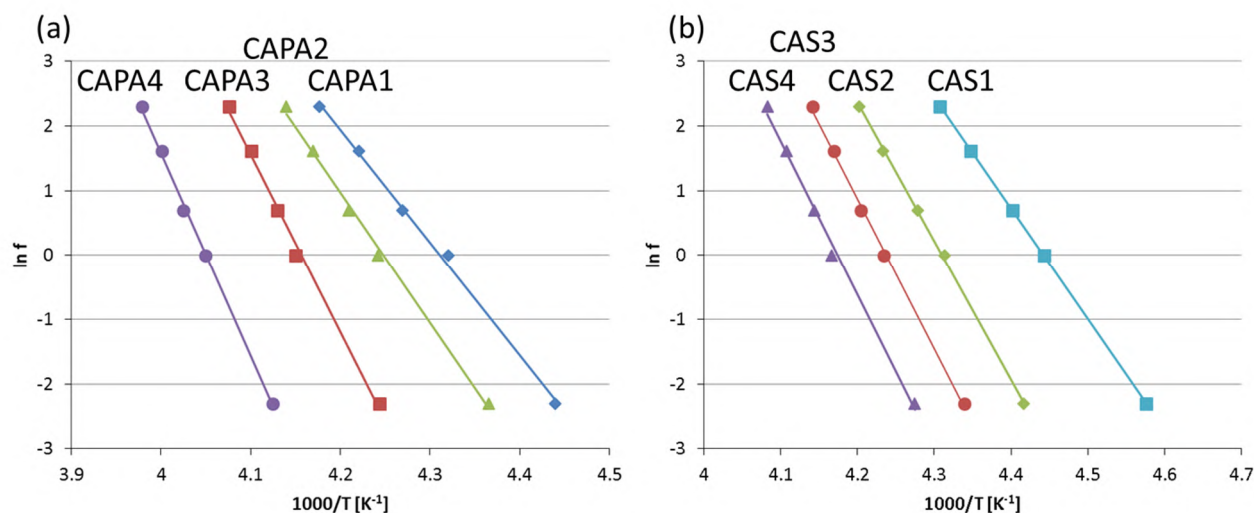


Figure 3-S3 Arrhenius plots of CAPA (a) and CAS (b) obtained from E'' peak shift in low temperatures.

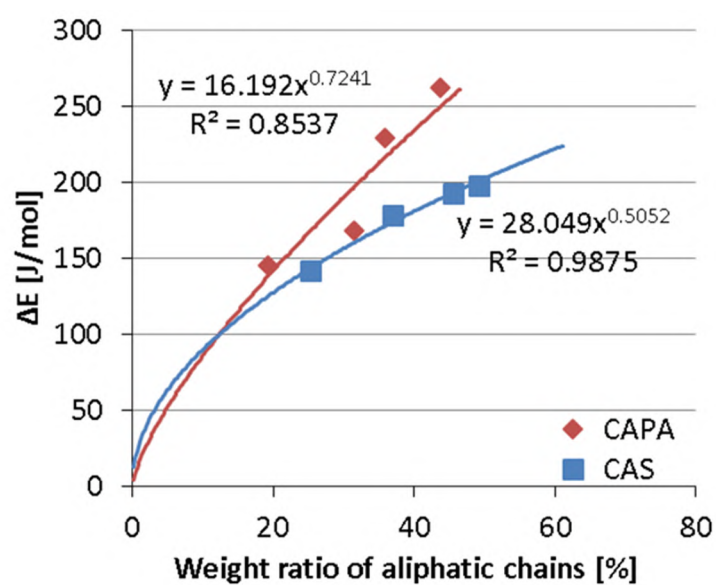


Figure 3-S4 Relation between the activation energy and weight ratio of long chain moieties.

参考文献

- Crépy L, Chaveriat L, Banoub J, Martin P, Joly N (2009) Synthesis of Cellulose Fatty Esters as Plastics—Influence of the Degree of Substitution and the Fatty Chain Length on Mechanical Properties, *ChemSusChem* 2:165-170 doi:10.1002/cssc.200800171
- Crépy L, Miri V, Joly N, Martin P, Lefebvre J-M (2011) Effect of side chain length on structure and thermomechanical properties of fully substituted cellulose fatty esters, *Carbohydr Polym* 83:1812-1820 doi:10.1016/j.carbpol.2010.10.045
- Edgar KJ, Pecorini TJ, Glasser WG (1998) Long-Chain Cellulose Esters: Preparation, Properties, and Perspective. In: Cellulose Derivatives, vol 688. ACS Symposium Series. American Chemical Society, pp 38-60. doi:10.1021/bk-1998-0688.ch003
- Fox SC, Li B, Xu D, Edgar KJ (2011) Regioselective esterification and etherification of cellulose: a review, *Biomacromolecules* 12:1956-1972 doi:10.1021/bm200260d
- Glasser WG, Samaranayake G, Dumay M, Davé V (1995) Novel cellulose derivatives. III. Thermal analysis of mixed esters with butyric and hexanoic acid, *J Polym Sci, Part B: Polym Phys* 33:2045-2054 doi:10.1002/polb.1995.090331406
- Iji M, Moon S, Tanaka S (2011) Hydrophobic, mechanical and thermal characteristics of thermoplastic cellulose diacetate bonded with cardanol from cashew nutshell, *Polym J* 43:738-741 doi:10.1038/pj.2011.57
- Iji M, Toyama K, Tanaka S (2013) Mechanical and other characteristics of cellulose ester bonded with modified cardanol from cashew nut shells and additional aliphatic and aromatic components, *Cellulose* 20:559-569 doi:10.1007/s10570-012-9832-z
- Iwata T, Azuma J-I, Okamura K, Muramoto M, Chun B (1992) Preparation and n.m.r. assignments of cellulose mixed esters regioselectively substituted by acetyl and propanoyl groups, *Carbohydr Res* 224:277-283 doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0008-6215\(92\)84113-7](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6215(92)84113-7)
- Joly N, Granet R, Branland P, Verneuil B, Krausz P (2005) New methods for acylation of pure and sawdust-extracted cellulose by fatty acid derivatives—Thermal and mechanical analyses of cellulose-based plastic films, *J Appl Polym Sci* 97:1266-1278 doi:10.1002/app.21783
- Malm CJ, Mench JW, Kendall DL, Hiatt GD (1951a) Aliphatic Acid Esters of Cellulose. Preparation by Acid-Chloride-Pyridine Procedure, *Industrial & Engineering Chemistry* 43:684-688

doi:10.1021/ie50495a033

- Malm CJ, Mench JW, Kendall DL, Hiatt GD (1951b) Aliphatic Acid Esters of Cellulose. Properties, *Industrial & Engineering Chemistry* 43:688-691 doi:10.1021/ie50495a034
- Marson GA, El Seoud OA (1999) A novel, efficient procedure for acylation of cellulose under homogeneous solution conditions, *J Appl Polym Sci* 74:1355-1360 doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19991107)74:6<1355::AID-APP5>3.0.CO;2-M
- Morooka T, Norimoto M, Yamada T, Shiraishi N (1983) Viscoelastic Properties of Cellulose Acylates, *Wood research* 69:61-70
- Morooka T, Norimoto M, Yamada T, Shiraishi N (1984) Dielectric properties of cellulose acylates, *J Appl Polym Sci* 29:3981-3990 doi:10.1002/app.1984.070291230
- Peydecastaing J, Vaca-Garcia C, Borredon E (2011) Bi-acylation of cellulose: determining the relative reactivities of the acetyl and fatty-acyl moieties, *Cellulose* 18:1015-1021 doi:10.1007/s10570-011-9528-9
- Phani Kumar P, Paramashivappa R, Vithayathil PJ, Subba Rao PV, Srinivasa Rao A (2002) Process for Isolation of Cardanol from Technical Cashew (*Anacardium occidentale* L.) Nut Shell Liquid, *J Agric Food Chem* 50:4705-4708 doi:10.1021/jf020224w
- Samaranayake G, Glasser WG (1993) Cellulose derivatives with low DS. I. A novel acylation system, *Carbohydr Polym* 22:1-7 doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0144-8617\(93\)90159-2](http://dx.doi.org/10.1016/0144-8617(93)90159-2)
- Sealey JE, Samaranayake G, Todd JG, Glasser WG (1996) Novel cellulose derivatives. IV. Preparation and thermal analysis of waxy esters of cellulose, *J Polym Sci, Part B: Polym Phys* 34:1613-1620 doi:10.1002/(sici)1099-0488(19960715)34:9<1613::aid-polb10>3.0.co;2-a
- Toyama K, Soyama M, Tanaka S, Iji M (2015) Development of cardanol-bonded cellulose thermoplastics: high productivity achieved in two-step heterogeneous process, *Cellulose* 22:1625-1639 doi:10.1007/s10570-015-0601-7
- Vaca-Garcia C, Borredon ME (1999) Solvent-free fatty acylation of cellulose and lignocellulosic wastes. Part 2: reactions with fatty acids, *Bioresour Technol* 70:135-142 doi:10.1016/s0960-8524(99)00034-6
- Vaca-Garcia C, Thiebaud S, Borredon ME, Gozzelino G (1998) Cellulose esterification with fatty acids and acetic anhydride in lithium chloride/N,N-dimethylacetamide medium, *J Amer Oil Chem Soc* 75:315-319 doi:10.1007/s11746-998-0047-2

- Wang P, Tao BY (1999) Characterization of Plasticized and Mixed Long-Chain Fatty Cellulose Esters. In: Biopolymers, vol 723. ACS Symposium Series, vol 723. American Chemical Society, pp 77-87. doi:10.1021/bk-1999-0723.ch006
- Xu D, Li B, Tate C, Edgar K (2011) Studies on regioselective acylation of cellulose with bulky acid chlorides, *Cellulose* 18:405-419 doi:10.1007/s10570-010-9476-9
- Yamagishi T, Fukuda T, Miyamoto T, Takashina Y, Yakoh Y, Watanabe J (1991) Thermotropic cellulose derivatives with flexible substituents IV. Columnar liquid crystals from ester-type derivatives of cellulose, *Liq Cryst* 10:467-473 doi:10.1080/02678299108036436
- 澤井 大輔, 野副 寛, 芳谷 俊英, 塚田 芳久 (2012) 溶融成型可能な新規セルロース誘導体の開発, 富士フイルム研究報告 57: 55-57

第四章

セルロースステアレート系混合エステル の不均一系合成とその物性

本章の内容は、学術雑誌論文として出版する計画があるため公表できない。1年以内に出版予定。

第五章

総 括

近年、植物資源を原料とするバイオプラスチックは、石油資源の枯渇や地球温暖化の要因となる二酸化炭素の排出削減に寄与できる新しいプラスチックとして注目されている。しかし、先に量産化されたポリ乳酸などは、デンプンなどの可食性の植物資源を原料としている。そのため、地上最大量の非可食植物資源であるセルロースの利用拡大の重要性が高まり、セルロースの代表的な誘導体であるセルロースエステルに注目が集まっている。しかし、アセチル基やプロピオニル基といった短鎖アシル基を導入した従来の短鎖セルロースエステル（セルロースアセテートやセルロースアセテートプロピオネートなど）は、セルロース同士の分子間力の抑制が小さいため単独での熱可塑性に乏しい。そのため、大量の外部可塑剤を添加して成型加工性を向上させる必要があるが、外部可塑剤はブリードアウト（染み出し）や揮発などの課題を有し、セルロースエステルのプラスチック用途の適用範囲が限定される大きな原因となっている。一方で、嵩高い長鎖アシル基を内部可塑剤として機能させる長鎖セルロースエステルの検討も古くからなされてきたが、長鎖アシル基の低反応性が障害となり実用化には至っていない。

これに対して、長鎖アシル基と短鎖アシル基を併せ持つ長鎖短鎖セルロース混合エステルは、少量の長鎖アシル基（置換度およそ 1.0 以下）の範囲で幅広い物性を制御できる有望な材料である。これまでにいくつかの合成検討がなされてきたが、そのプラスチックとしての材料物性について言及した報告例は少なく、実用化に向けた材料特性の検討は十分ではない。また、長鎖成分の低反応性を克服する効率的な合成手法の検討も課題である。

そこで本論文では、植物由来化合物を長鎖成分として利用する長鎖短鎖セルロース混合エステルに着目し、電気・電子機器などの部品や筐体に適用可能なバランスのとれた物性を持つバイオプラスチックを、効率的な製造方法で得るための合成処方と分子構造の解明を目的とした。

第一章「序論」では、セルロースの熱可塑プラスチック化について、長鎖短鎖セルロース混合エステルに関する既往の研究と筆者らによるこれまでの検討をまとめ、さらに本研究の目的を記した。

第二章「カルダノールを用いた長鎖短鎖セルロース混合エステルの不均一系合成と反応溶媒の効果」では、カルダノール誘導体（3-ペンタデシルフェノキシアセチル(PA)基）を長鎖成分として、アセチル(Ac)基を短鎖成分として選択し、長鎖と短鎖をセルロースに同時

に導入する長鎖短鎖セルロース混合エステル（セルロースアセテート-3-ペンタデシルフェノキシアセテート：CAPA）の不均一系プロセスによる合成を検討した。構造や極性の異なる 12 種類の溶媒を用いて系統的に検討した結果、溶媒のセルロースに対する親和性、および溶媒の極性が、長鎖成分や短鎖成分のセルロースとの反応性に影響を及ぼすことを見出した。セルロースとの親和性が高い溶媒は、セルロース結晶間のより内部・深部までの浸透・膨潤、それに伴う立体障害の大きな長鎖成分のセルロース内部への浸透の促進によって、長鎖成分の反応可能な領域を拡大し、長鎖成分の高い反応性をもたらす。また、溶媒の極性は、長鎖成分と短鎖成分の反応比を変化させるが、これは DMAP の触媒活性が影響していると推測される。特に、DMF、DMAc、NMP および Py などの溶媒は、CAPA の不均一系合成プロセスに適した溶媒であることが分かった。これらの溶媒中で合成された本樹脂は、DS 2 前後の短鎖成分と DS 0.5 前後の長鎖成分を有し、電子機器などの筐体向けに適した曲げ強度(ca. 50 MPa)を示した。また、DSC や WAXD の分析によって、樹脂中に未反応のセルロースやセルローストリアセテートの結晶が含まれることが明らかになった。

第三章「2 種類の長鎖短鎖セルロース混合エステルにおける長鎖成分の構造の影響」では、2 種類の植物由来長鎖成分（カルダノール誘導体（PA 基）、ステアリン酸（St 基））と短鎖成分（Ac 基）を有する長鎖短鎖セルロース混合エステル、CAPA および CAS（セルロースアセテート ステアレート）を DMAc/LiCl 均一系で合成し、長鎖成分の構造がその力学特性や熱特性に及ぼす影響について調査した。長鎖成分の仕込み量を変化させることで、DS 0.4 ~ 1.5 の長鎖成分を有する樹脂が得られた。2 種類の長鎖成分を比較した結果、カルダノール誘導体を導入した CAPA は PA 基中の芳香環の分子間相互作用により耐衝撃性が低いレベル(2 ~ 4 kJ/m²)に留まったのに対して、ステアリン酸を導入した CAS は反応効率および曲げ強度は CAPA よりやや低いものの、耐衝撃性が大幅に向上(~ 27 kJ/m²)することが判明した。DSC、DMA、WAXD 分析により、長鎖と短鎖の混在で長鎖成分の結晶性が低下し、空間的自由度の高い分子構造が形成されて CAS の耐衝撃性が向上したことが示された。長鎖成分と短鎖成分の導入比率を検討した結果、ステアリン酸を DS 0.4 ~ 0.7 程度に調整した際に曲げ強度(> 40 MPa)と耐衝撃性(> 5 kJ/m²)を両立するバランスのとれた物性が得られることが判明した。

第四章「セルロースステアレート系混合エステルの不均一系合成とその物性」では、第

二章、第三章で得られた知見を基に、長鎖成分としてステアリン酸を用いた長鎖短鎖セルロース混合エステルの不均一系合成を試みた。エステル化剤に酸無水物もしくは酸クロリドを用い、短鎖成分としてアセチル基とプロピオニル基を選択して、高い反応効率と優れた物性の両立に向けた合成処方および分子構造を検討した。ジオキサン中で酸無水物を用いたエステル化の場合、反応効率（転化率：仕込んだステアリン酸量に対する導入されたステアロイル基量の割合）は2～3%と低いレベルに留まり、反応溶液中のパルプ濃度も約1 w/v%より高くすることはできず、大量のジオキサンの使用が必要であった。これに対して、ピリジン中で酸クロリドを用いたエステル化の場合、絶乾や溶媒置換などの煩雑な前処理なしで、より高いパルプ濃度（約2.5 w/v%）で高い反応性（ステアリン酸の転化率60%前後）を示した。塩化ステアロイルと塩化アセチルの同時反応によるCAS合成では、十分な物性を有する材料を得ることはできなかったが、塩化アセチルを塩化プロピオニルに代替することで、バランスのとれた物性を有する長鎖短鎖セルロース混合エステル、セルロースプロピオネート ステアレート(CPS)の高効率な合成に成功した。得られた生成物をDSCとWAXDで分析した結果、不均一系合成における長鎖成分と短鎖成分の偏在度合いが生成物の物性に大きな影響を及ぼすと同時に、偏在度合いはエステル化処方や短鎖成分の構造によって影響を受けることが明らかになった。

以上、本論文「長鎖と短鎖からなるセルロース混合エステルの合成と構造および物性に関する研究」では、長鎖成分・短鎖成分の種類、および合成処方の最適化により、優れた材料物性を有する長鎖短鎖セルロース混合エステルを高い反応効率で得ることができた。ステアリン酸とプロピオン酸の酸クロリドによって簡便に合成され、バランスのとれた力学特性を有するセルロースプロピオネート ステアレート(CPS)は、新しいセルロース系バイオプラスチックの実用化の扉を開く有望な材料である。さらに、今回の合成処方を他の側鎖構造にも適用することで、様々な側鎖構造の組み合わせを有する高機能な長鎖短鎖セルロース混合エステルの分子設計も可能となる。

今後、この長鎖短鎖セルロース混合エステルを新しいセルロース系バイオプラスチックとして実用化するためには、合成処方の更なる効率化が必要である。プロセスのスケールアップに向けて、特に反応溶液中のパルプ濃度の向上（反応溶媒の使用量削減）が重要であり、約2.5 w/v%である現状のパルプ濃度を5 w/v%、10w/v%、もしくはそれ以上に高めていく必要がある。そこでは、原料パルプの形状や結晶状態の最適化、また、通常の回分式

反応器では得られない剪断力を生じる混練機などを用いたプロセスの検討が有効であると考えられる。

さらに、長鎖短鎖セルロース混合エステルの適用範囲を拡大するため、今回検討した曲げ強度や衝撃強度、耐熱性といった必要不可欠な熱力学特性以外に、セルロース系ならではの特徴を見出すことも重要である。これらの取り組みで、従来の石油系プラスチックにはない価値を付加できれば、長鎖短鎖セルロース混合エステルの実用可能性がさらに高まると期待される。

発表論文リスト

第二章

(1) *Polymer*, Vol. 99, Page 307–314 (**2016**)

“Solvent effects on heterogeneous synthesis of cardanol-bonded cellulose thermoplastics”

(Shukichi Tanaka, Tadahisa Iwata, and Masatoshi Iji)

第三章

(2) *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, Vol. 5, Issue 2, Page 1485–1493 (**2017**)

“Long/short chain mixed cellulose esters – effects of long acyl chain structures on mechanical and thermal properties”

(Shukichi Tanaka, Tadahisa Iwata, and Masatoshi Iji)

謝 辞

本研究を行うに当たり、研究の進め方から論文作成に関するまで、多大なご指導、ご教授を頂きました東京大学大学院農学生命科学研究科・岩田忠久教授に心より御礼を申し上げます。

本研究を行うに当たり、社会人博士課程学生としての入学を承諾して頂いただけでなく、多大なご教授、ご助言とご支援を頂きました日本電気株式会社・位地正年主席研究員に心より御礼を申し上げます。

本論文での学位申請に当たり、ご指導、ご助言を頂きました東京大学大学院農学生命科学研究科・松本雄二教授、磯貝明教授、竹村彰夫准教授、岐阜大学大学院応用生物科学研究科・寺本好邦准教授に心より感謝いたします。

本研究におきまして、的確なご助言、および実験でご協力を頂きました東京大学大学院農学生命科学研究科・石井大輔特任助教、木村聡特任准教授に御礼申し上げます。

本研究を行うに当たり、社会人博士課程学生としての入学を承諾して頂いた日本電気株式会社スマートエネルギー研究所（当時）・嶋脇秀徳所長（現：NECエナジーデバイス株式会社）、IoTデバイス研究所・辻正芳研究部長、萬伸一所長代理、津村聡一所長に御礼申し上げます。

本研究の実験や考察でご助言やご協力を頂きました東京大学大学院農学生命科学研究科・ロジャース有希子博士（現：産業技術総合研究所）、加部泰三博士（現：高輝度光科学研究センター）に感謝いたします。

また、本研究を進めるに当たり、日常的にお世話になりました東京大学高分子科学研究所の大学院生、学部生、日本電気株式会社バイオマテリアルR Gのメンバーの皆様に御礼申し上げます。

最後に、今日まで大きな負担をかけたにもかかわらずいつも応援し、気を遣い、見守ってくれた妻、そして4人の子どもたちに深く感謝します。ありがとう。