

セルロースエステル系ブレンドの設計と機能発現
Design and functionalization of cellulose ester blends

For further functional development of organic esters of cellulose (CEs), the microcomposition such as grafting or blending with other polymers is a promising approach. Especially, "miscible" polymer blending is practically useful to manipulate the physical properties and functions of CEs readily at the lowest cost possible. *N*-Vinyl pyrrolidone (VP)-containing vinyl (co)polymers can conditionally form a miscible monophasic system with CEs; the mixing behavior is seriously affected by the chain length (i.e. carbon number) and DS as to the acyl substituent of the CE component, and also by the VP fraction in the copolymer component. To comprehend the behavior, we measured a viscometric interaction parameter μ and clarified the contribution of attractive or repulsive interactivity between the related polymer ingredients to the miscibility attainment. For the blend system of cellulose acetate/VP-methyl methacrylate copolymer, an additional interest was focused on the molecular orientation and optical anisotropy in drawn films of the miscible blends. The birefringence of the deformed blends was widely controllable, due to cooperative orientation of the two polymer components with a mutually opposite birefringence induced by the drawing process.

京都大学大学院農学研究科
Graduate School of Agriculture, Kyoto University
杉村和紀・西尾嘉之
Kazuki SUGIMURA, Yoshiyuki NISHIO

1. はじめに

量的に豊富で C-neutral の生来特性を有するセルロースは、古くから利用されてきた高分子素材であり、その工業的利用は非常に多岐にわたる。中でもセルロースアセテート (CA) をはじめとするセルロース有機酸エステル (CE, Fig. 1a) は、光学フィルムや繊維、コーティング、薬物包埋剤、分離膜などの分野において重要な位置を占めている^{1,2)}。また、近年における高分子材料の用途は極めて多様化しており、高度に要求されるニーズに合わせて CE に更なる物性改変・高機能化を施し、その用途拡大を図る必要がある。そのためのキーとなりうるのが、異種ポリマーとの複合化 (≡ ポリマーアロイ) である。CE と機能性ポリマーとを分子レベル (数 nm オーダー) で微視的且つ精密に複合化できれば、CE 類の短所の補完や対成分の有用機能の獲得に加えて、予期せぬ新規機能が発現する可能性も高く、新生的・非加成的な複合効果を期待できる。

CE 系ポリマーアロイは大きく、i) 共有結合を介した強制連結による共重合体化 (e.g., グラフト化) と、ii) 溶液あるいは熔融状態にて異種高分子を (物理的に) 混合するポリマーブレンドに分類できる³⁻⁵⁾。化学修飾を経る前者のプロセスと比較して、2 成分を単純混合するポリマーブレンド法は安価且つ簡便な手法であるが、熱力学的な制約から十分な引力

的相互作用（水素結合やイオン相互作用等）の介在が相溶化に必要不可欠である。CA を含む汎用の CE 類と相溶しうる数少ないビニルポリマーの例として、*N*-ビニルピロリドン（VP）ユニット含有ポリマー（Fig. 1b）がある。本稿では、CE/VP 含有ビニルポリマー系に関する筆者らの主要成果を解説し、特にセルロース系光学フィルムの設計指針を提示する。

2. CE 系ブレンドの相溶化挙動と分子間相互作用

エステル置換度（DS）と共重合組成（VP 含有率）を試料パラメーターとし、種々の CE/VP 含有ビニルポリマーペアについて示差走査熱量計（DSC）によるガラス転移点（ T_g ）の組成依存性の調査から相溶性を順次評価した。ここで DS とは、グルコピラノース 1 残基当たりで水酸基がエステル基に置換された平均個数として定義され、上限は 3 である。

2.1 CE/VP 含有ビニルポリマーブレンド系の相溶マップ

N-ビニルピロリドン-ビニルアセテート（P(VP-co-VAc)）ブレンド系⁶⁻⁹⁾： Fig. 2a 左に、アセテート CA と PVP, ポリ(ビニルアセテート) (PVAc), P(VP-co-VAc)ランダム共重合体との各ブレンドペアに対して相溶性を判定した結果をマッピングした。DS <2.8 の CA と VP >25 mol% の P(VP-co-VAc)から成るブレンドは相溶し（○），より高 DS の CA または VP 含有率の極めて低いビニル共重合体（含ホモ PVAc）を成分とした場合には非相溶（×）となる。この結果から、本系における相溶性発現の駆動力は CA の残存水酸基とビニルポリマー中の VP カルボニル基との間で形成される水素結合であることが示唆され、実際にそれを支持するデータが FT-IR と固体 ^{13}C CP-MAS NMR の各スペクトル測定より得られている。

Fig. 2b および 2c の左側には、CE 成分をプロピオネート CP およびブチレート CB にそれぞれ変えて同様に評価した相溶マップを示す。前述の CA 系ではかなり高い DS (<2.8) の試料もホモ PVP と相溶したのに対し、CB ではブチリル DS <2.5 の試料だけが相溶性を示す。CP を用いた系（Fig. 2b）では、相溶する DS 値の上限が中間の約 2.7 となり、エステル鎖長に依存する水素結合阻害効果が明確に示された。

Fig. 2 b・2c のマップの最大の特徴は、プロピオニル DS >2.7 ならびにブチリル DS >2.5 の領域で“miscibility window”が顕在化していることである。すなわち該当の高置換 CE は、PVP・PVAc の両ホモポリマーとは相溶しないにも拘わらず、P(VP-co-VAc)とは相溶している。この領域ではブレンド成分間の水素結合形成が確認されず、ランダム共重合体中のモノマーユニット間の斥力作用を介した他成分ポリマーとの間接的引力効果に基づく相溶化現象と捉えられる。さらに興味深いことに、DS >2.4 の CP と PVAc ホモポリマーとのブレンド系においては、両成分の T_g が組成に応じてシフトする様子が確認され、CA・CB 系よりも良好な混和状態（部分相溶，△）であった。プロピオニル側鎖と VAc ユニット間で双極子-双極子相互作用が働いたためであると考えられる。

ただし、DSC 熱分析による T_g 評価で見積もられる均一混合スケールの上限值は約 20–30 nm^{10, 11)}であり、相溶化に寄与するメインの駆動力が異なれば、それ以下のスケールにおいて均一性に差が生じることが示唆されている。例えば、固体 NMR による ^1H 核の回転系で

のスピン-格子緩和時間 ($T_{1\rho}^H$) 測定から、低 DS の CB ブレンド系 (分子間水素結合により相溶化) では約 3 nm 以下のレベルでの均一性が保証されているのに対して、window 領域に位置する高 DS の CB ブレンドは $T_{1\rho}^H$ でのスピン拡散距離 (3–5 nm) より大きい相構造を形成していると評価されている。

N-ビニルピロリドン-メタクリル酸メチル (P(VP-co-MMA)) ブレンド系^{12, 13)}: 続いて、ビニル共重合体の構成ユニットを VAc からメタクリル酸メチル (MMA) に変え、同様のマッピングを行った。Fig. 3a 左にマッピングしたように、CA/P(VP-co-MMA)系ではおおよそ DS <2.6 の CA と VP 含有率 >30 mol% の P(VP-co-MMA) から成るブレンドが相溶する。CA/P(VP-co-VAc)系と同様、相溶ペアの領域では成分間の水素結合頻度が高く、非相溶の領域ではそれが乏しいというデータが得られている。

CP/P(VP-co-MMA)系 (Fig. 3b 左) では、DS <2.7 の CP が VP 含有率のかなり低い (~10 mol%) 共重合体とも分子間水素結合を形成し、相溶化する。PVP・ポリ(メタクリル酸メチル) (PMMA) の両ホモポリマーと相溶しない高 DS (>2.7) の CP も、VP 含有率=10–40 mol% の P(VP-co-MMA)ランダム共重合体と相溶 (miscibility window の発現) しており、CA 系 (VP 含有率~10–30 mol% の共重合体とは非相溶) よりも相溶領域が拡大した。MMA リッチな組成域へと相溶のペアリング領域が拡大していることから、CP-PMMA 間の親和性が相溶化に寄与していると考えられる。

2.2 分子間相互作用パラメーターの定量評価による比較検証

以上のように CE/VP 含有ビニルポリマー系の相溶性は、大局的には、①CE の残存水酸基と VP のカルボニル基との間に形成される分子間水素結合、②CE のエステル側鎖による水素結合阻害効果 (立体障害)、および③ランダム共重合体を構成するコモノマー間の斥力効果に由来する異種ポリマー同士の擬引力効果 (共重合体効果)、これら 3 つの効果のバランスによって決定される。さらに CP ブレンド系では、①~③のバランスの良さに加えて、④プロピオニル側鎖と、VAc あるいは MMA ユニット間の良好な親和性 (e.g., 双極子-双極子相互作用) も相溶化の駆動力として寄与しうるため、いずれの共重合体に対しても相溶ペアリング領域は大きく拡張する。しかしながら、駆動力③と④は分光測定によって直接検知することが困難な、非常に弱い相互作用である。

そこで各 CE ブレンド系の選抜ペアについて、溶液粘度測定から得られる Krigbaum-Wall の分子間相互作用パラメーター $\Delta b^{15)}$ を成分ポリマーの極限粘度によって無次元標準化した $\mu^{16)}$ の値を定量した^{12, 14)}。ここで、 $\mu > 0$ は両ポリマーが引力的で相溶を、 $\mu < 0$ は逆に反発的で非相溶をそれぞれ予測する。また、 μ 値の絶対値が大きいほど、成分間の引力あるいは斥力効果が大きいことを示す。Fig. 2 と 3 の右側に、各々のブレンド系における μ データを例示した (比較用の CE 類の DS は約 2.7 に固定)。いずれの系においても、 μ 値による予測は実際の熱分析による相溶性評価の結果とよく合致している。Fig. 2 において、CP/PVAc 部分相溶ブレンド (ペア S4) の μ 値は負の値をとり非相溶を予測しているが、その絶対値は CA/PVAc (ペア S1) や CB/PVAc (ペア S7) の値と比べて極めて小さく、CP と PVAc との親和性は他の CE 系よりも良好であることが確認された (上記④の効果)。さらに、CP, PVP, PVAc の 3 者、ならびに CB, PVP, PVAc の 3 者の間ではいずれのペアも非相溶であり、PVP-PVAc

間の μ 値が最も小さく（負で絶対値は大）、斥力的である。『P(VP-co-VAc)ランダム共重合体は互いに反発し合う成分同士（VP および VAc）が共有結合により強制的に連結させられているため、共重合体中の反発力を弱めようと、ブレンド中でより反発の少ない異種高分子成分（CE）に近接する擬引力効果が働く。その結果、両成分が相溶する共重合組成（miscibility window）が発現する。』という上記③の効果による相溶化を支持するデータである。

CP/P(VP-co-MMA)ブレンド系（Fig. 3b）においても同様に、i) CP-PMMA 間の良好な親和性によって相溶領域は MMA リッチな共重合組成へと拡張すること、ii) ランダム共重合体中の VP-MMA ユニット間の斥力効果が miscibility window 発現に寄与していること、がそれぞれ確認された。また、Fig. 2b と 3b のデータ比較から、PVP-PMMA 間の反発作用は PVP-PVAc 間よりも弱く（CP-PVP 間の反発とほぼ同程度）、CP/P(VP-co-MMA)系では共重合体効果の相溶化への寄与が小さいと考察される。Fig. 3b での window 領域が Fig. 2b よりも縮小されることの説明がつく。

なお、CA のブレンド系（Fig. 2a および 3a）でも③の効果は潜在しているはずであるが、高 DS の CA は自己凝集性が極めて高く（トリアセテートは結晶性でもある）、該効果は miscibility window としてマップ上にはあらわには出現していない。ただし、CA（DS=2.70）は P(VP-co-VAc）（VP 含有率=52 mol%）とは相溶しているのに対し（ペア S3）、P(VP-co-MMA）（VP 含有率=50 mol%）とは非相溶である（ペア S12）。PVP-PMMA 間の斥力が PVP-PVAc 間に比べて弱いことを反映していると考えられる。

3. 光学媒体としての CE ブレンドフィルムの分子配向と光学異方性

セルロース系に限らず高分子を繊維やフィルムとして利用する場合、それらの製造工程において紡糸や延伸、圧延などの加工処理を受けるため、成形物の力学的・光学的性質をはじめとした諸物性には少なからず異方性が生じる。この異方性は分子鎖の特定方向への優先的配向分布によりもたらされるものである。光学フィルムの用途においては材料の歪み変形に伴う配向誘起の複屈折現象は好ましくないため、その制御法の確立はとりわけ重要である^{4, 17, 18)}。以下では、CA と PMMA が共に光学機器用部材としての適合物性（フィルム形成能やその透明性など）を有していることに鑑み、特に CA/P(VP-co-MMA)相溶ブレンドフィルムの熱延伸に伴う分子配向と複屈折を解析評価した例¹⁹⁾を示す。

3.1 蛍光偏光測定による分子配向挙動の解析評価

高分子鎖の配向状態を評価する方法には、広角 X 線回折や蛍光偏光測定、偏光 FT-IR 測定、複屈折測定などがある。その中でも蛍光偏光測定は、高分子固体中に分散させた蛍光性プローブ（e.g., スチルベン誘導体）を直線偏光で選択励起し、系から発せられる蛍光の偏光成分強度を解析することでプローブ分子（分子軸 $\mathbf{M}$ 、約 2.5 nm 単位）の配向の二次および四次モーメントが得られ、分子配向の程度のみならずその分布形式まで評価することができる²⁰⁻²²⁾。overall の分子配向挙動を追跡する方法と、分極率異方性を表す数 Å 単位（ $\mathbf{S}$ ベクトル）の local なセグメント配向が総和的に反映される複屈折度（ Δn ）の測定とを相補的に用いることで、構成成分のミクロな配向状態の精密な描像が可能となる。Fig. 4 には、観測単位のディメンションと配向角の規定を模式化した。

Fig. 5 には、Fig. 3a の相溶ペア S13 に該当する CA (DS=1.80) /P(VP-co-MMA) (VP 含有率=35 mol%) ブレンドのフィルムについて、蛍光偏光測定により求めた分子配向の二次モーメント $\langle \cos^2 \omega \rangle$ を試料の延伸率 (% Elong.) に対してプロットした。いずれの組成 (100/0–0/100) のフィルムについても、 $\langle \cos^2 \omega \rangle$ 値は延伸率とともに 0.33 (三次元ランダム分布) から単調に増加しており、正の分子配向性を示す (配向係数 $f=(3\langle \cos^2 \omega \rangle - 1)/2 > 0$)。半剛直な CA 単独のフィルム (100/0) は延伸によって Kratky 型のアフィン変換モデル (Fig. 5 中の点線ライン)^{18, 23)}に近い高配向性を示すが、ビニルポリマー単体 (0/100) の分子配向性は高くない。ブレンドでは P(VP-co-MMA)含有率が増加するにつれて低配向の挙動 ($\langle \cos^2 \omega \rangle$ が減少) に転じており、両成分が共同的に分子配向していることがわかる。

さらに $\langle \cos^4 \omega \rangle$ vs. $\langle \cos^2 \omega \rangle$ のプロットから、上記 S13 シリーズの延伸ブレンドの分子配向は、一般的な回転楕円体の分布形式に従って進行する (扁長に歪む) ことが判明している。CA の DS や P(VP-co-MMA)の共重合組成を変化させて同様の検討を行ったところ、それらの構造パラメーターに依らず、各ブレンドは全て、延伸方向に対して“正の分子配向性 ($f > 0$)”を示し、配向分布形式は“扁長回転楕円体モデル”に従うことが明らかとなった。

3.2 一軸熱延伸に伴うブレンドフィルムの複屈折評価

Fig. 6a には、ペア S13 のブレンド系についての複屈折度 Δn vs. 延伸率のプロットを示す。Fig. 1 の構造式上に例示した分極率ユニットの異方性から明らかなように、CA (DS ≤ 2.75) と P(VP-co-MMA)はそれぞれ正と負の固有複屈折 Δn° を有する (ただし、CA の Δn° は DS 増加に伴って小さくなり、DS > 2.8 のトリアセテートではむしろ負の値を示す)。そのため延伸ブレンドでは両成分による複屈折補償効果が発生する。Fig. 6a のデータでは、ビニルポリマーの混合割合の増加に伴って Δn vs. 延伸率の上昇曲線は漸次消沈し、およそ 30/70 のブレンド組成で変形によって分子が配向しても複屈折の生じない“力学的には異方性 (延伸方向に高強度) であるが、光学的には等方性のゼロ複屈折フィルム”となる。DS=2.48 の CA と VP 含有率=50 mol% の P(VP-co-MMA)から成る相溶ブレンド (Fig. 3a のペア S14) では、Fig. 6b に示したように、ビニルポリマーの低配合によって Δn vs. 延伸率の曲線は素早く消沈し、CA/P(VP-co-MMA)=75/25 ないし 70/30 の組成でゼロ複屈折性を示す。さらに 50/50 および 30/70 の組成になると、ブレンドフィルムの Δn が P(VP-co-MMA)単独のそれよりも大きな負の値を与えている。これは、元来配向性の乏しい該ビニルポリマーの分子鎖配向が CA との異種高分子間相互作用 (i.e., 水素結合) によって促進され、ブレンドの全複屈折へのビニルポリマーによる負の寄与が増幅された結果であり、両成分ポリマー間の高い相溶性を反映している。

CA の DS やビニルポリマーの VP 含有率を変化させて同様の複屈折評価を行った結果、これらの構造パラメーターおよびブレンド組成を適宜選択することによって、延伸フィルムの光学異方性の極性 (正・零・負) および程度 (絶対値) を幅広く制御できることが判った。また、エステル DS を約 2.1 に揃えた CA と CP の各フィルムについて、同等の延伸率における Δn を比較すると、CP フィルムの方が大きな正の Δn 値を示す¹³⁾。CE 側の光学異方性の程度は、導入するエステル側鎖種によっても制御可能である。

4. おわりに

セルロースに代表される多糖類がもつ数多くの特性は、新たな高機能材料やエコマテリアルの創製に寄与するのに十分な魅力とポテンシャルに富んでいる。今般紹介した研究内容の他にも、生分解性の脂肪族ポリエステルと CE²⁴⁾あるいは将来的に有望なキチンエステル誘導体^{25, 26)}との相溶ブレンドや、層状粘土鉱物のナノ分散によるブレンドの高機能化²⁷⁾など、セルロース系ブレンド材料に関する興味深い機能化研究が進展しており、今後の新たな機能繊維や光学フィルムの設計開発・実用化が期待される。

文献

- 1) Edgar, K. J., Buchanan, C. M., Debenham, J. S., Rundquist, P. A., Seiler, B. D., Shelton, M. C., Tindall, D., *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 1605 (2001).
- 2) Rustemeyer, P., Ed., *Cellulose Acetates: Properties and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- 3) Nishio, Y., *Adv. Polym. Sci.*, **205**, 97 (2006).
- 4) Teramoto, Y., *Molecules*, **20**, 5487 (2015).
- 5) Sugimura, K., Teramoto, Y., Nishio, Y., in *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, Kobayashi, S., Müllen, K., Eds., Springer, Berlin/Heidelberg, 2015, pp 339–347.
- 6) Miyashita, Y., Suzuki, T., Nishio, Y., *Cellulose*, **9**, 215 (2002).
- 7) Ohno, T., Yoshizawa, S., Miyashita, Y., Nishio, Y., *Cellulose*, **12**, 281 (2005).
- 8) Sugimura, K., Katano, S., Teramoto, Y., Nishio, Y., *Cellulose*, **20**, 239 (2013).
- 9) Ohno, T., Nishio, Y., *Cellulose*, **13**, 245 (2006).
- 10) Utracki, L. A., *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*, Hanser, Munich, 1990.
- 11) Nishio, Y., in *Cellulosic Polymers, Blends and Composites*, Gilbert, R. D., Ed., Carl Hanser, Munich, 1994, pp 95–113.
- 12) Ohno, T., Nishio, Y., *Macromol. Chem. Phys.*, **208**, 622 (2007).
- 13) Sugimura, K., Teramoto, Y., Nishio, Y., *Carbohydr. Polym.*, **98**, 532 (2013).
- 14) Sugimura, K., Teramoto, Y., Nishio, Y., *Cellulose*, **22**, 2349 (2015).
- 15) Krigbaum, W. R., Wall, F. T., *J. Polym. Sci.*, **5**, 505 (1950).
- 16) Chee, K. K., *Eur. Polym. J.*, **26**, 423 (1990).
- 17) Yamaguchi, M., Manaf, M. E. A., Songsurang, K., Nobukawa, S., *Cellulose*, **19**, 601 (2012).
- 18) 寺本好邦, 杉村和紀, 西尾嘉之, 日本接着学会誌, **49**, 32 (2013).
- 19) Ohno, T., Nishio, Y., *Macromolecules*, **40**, 3468 (2007).
- 20) Nishijima, Y., *J. Polym. Sci., Part C*, **31**, 353 (1970).
- 21) Nishio, Y., Suzuki, H., Sato, K., *Polymer*, **35**, 1452 (1994).
- 22) Murase, S., Hirami, M., Nishio, Y., Yamamoto, M., *Polymer*, **38**, 4577 (1997).
- 23) Kratky, O., *Kolloid-Z.*, **64**, 213 (1933).
- 24) Kusumi, R., Inoue, Y., Shirakawa, M., Miyashita, Y., Nishio, Y., *Cellulose*, **15**, 1 (2008).
- 25) Sugimoto, M., Kawahara, M., Teramoto, Y., Nishio, Y., *Carbohydr. Polym.*, **79**, 948 (2010).

- 26) Hashiwaki, H., Teramoto, Y., Nishio, Y., *Carbohydr. Polym.*, **114**, 330 (2014).
- 27) Yoshitake, S., Suzuki, T., Miyashita, Y., Aoki, D., Teramoto, Y., Nishio, Y., *Carbohydr. Polym.*, **93**, 331 (2013).



杉村和紀

京都大学大学院農学研究科森林科学専攻

助教 博士（農学）

2013 年京都大学大学院農学研究科博士後期課程研究指導認定退学後，京都大学大学院農学研究科技術補佐員，2015 年同教務補佐員，2016 年より現職

専門：生物材料機能学，バイオマス材料化学

趣味：フットサル，お城巡り，先生・学生とのディスカッション



西尾嘉之

京都大学大学院農学研究科森林科学専攻

教授 工学博士

1981 年京都大学大学院工学研究科博士課程満期退学，1982 年福井大工学部助手，1985-86 年カナダ McGill 大化学科研究員，1990 年長岡技術科学大工学部助教授，1995 年東京農工大工学部助教授，1999 年同教授，2001 年より現職専任。

専門：生物材料機能学，複合材料化学，天然高分子の構造物性・高機能化

趣味：博物館巡回，ワイン嗜み，学生とのディスカッション

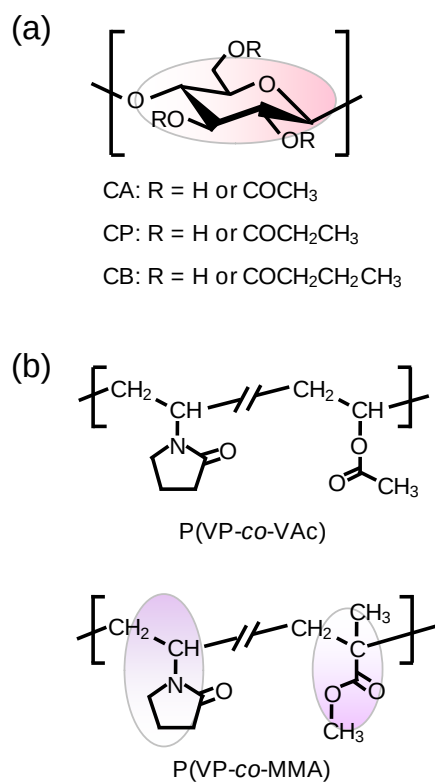


Fig. 1 Structural formulae of (a) CEs and (b) VP-containing copolymers. Polymeric chains are illustrated in terms of a sequence of the polarizability ellipsoids of the constituent monomeric units.

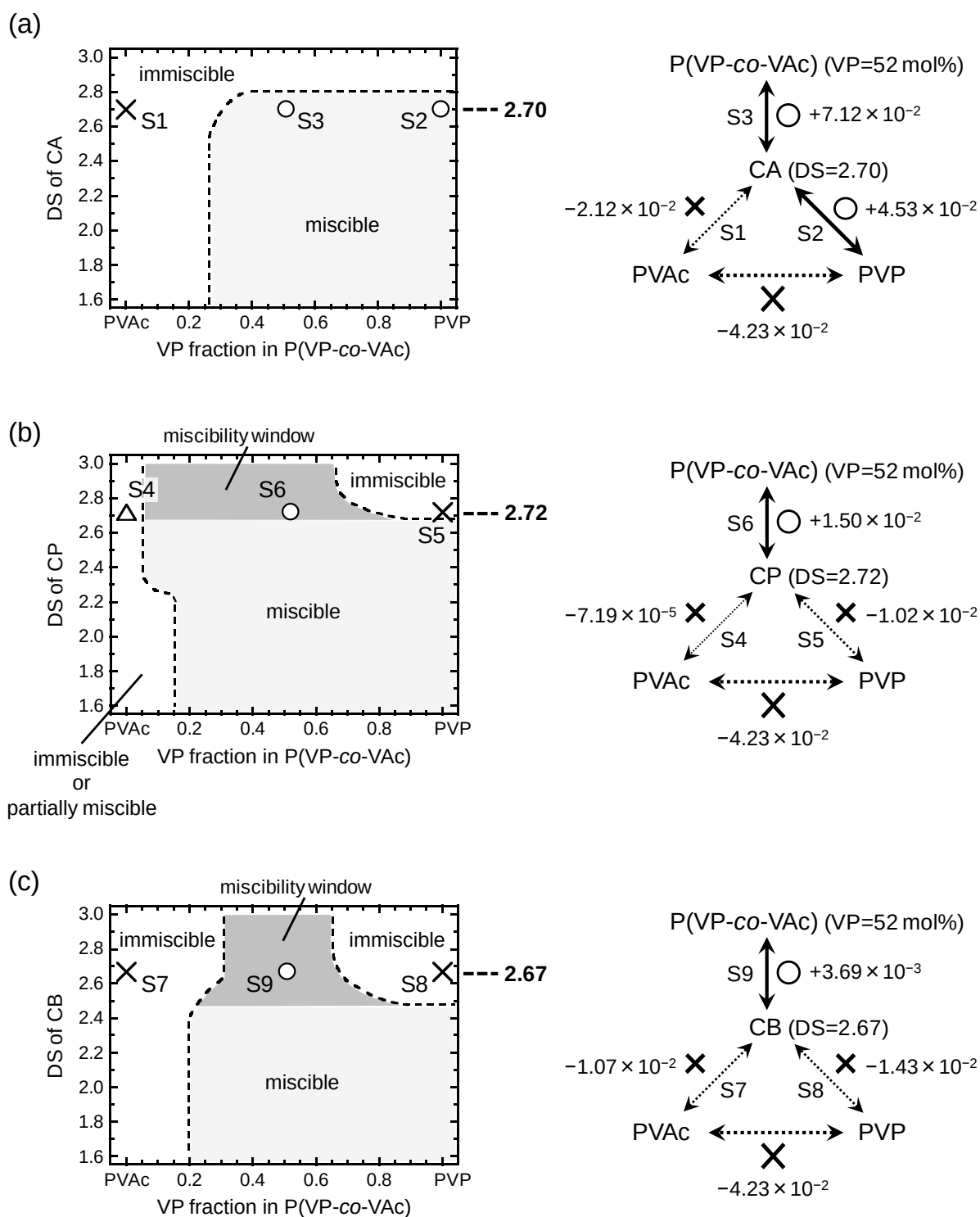


Fig. 2 Miscibility maps (left) with additional illustrations using μ data^{12, 14)} (right) for (a) CA/P(VP-co-VAc)⁶⁾, (b) CP/P(VP-co-VAc)⁸⁾, and (c) CB/P(VP-co-VAc)⁹⁾.

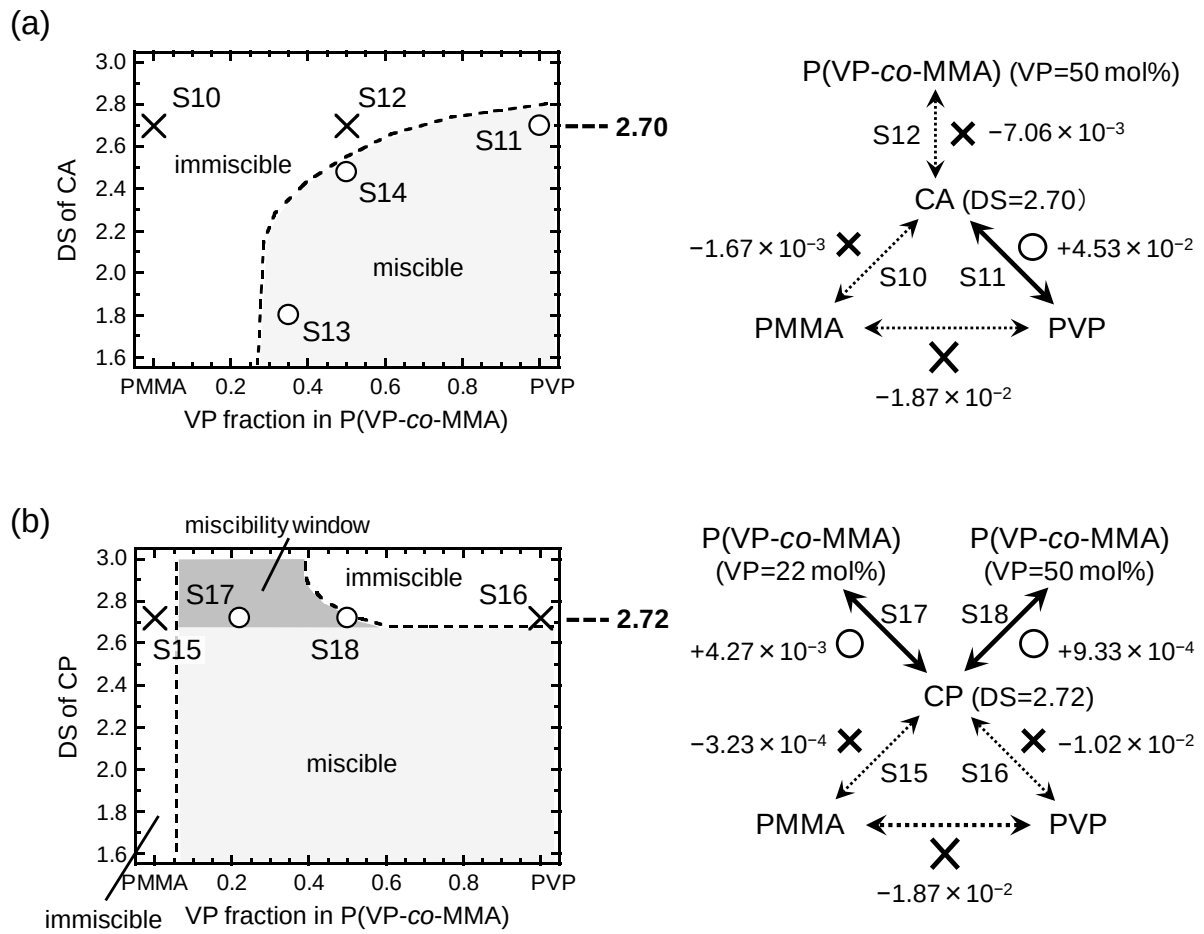


Fig. 3 Miscibility maps (left) with additional illustrations using μ data^{12, 14)} (right) for (a) CA/P(VP-co-MMA)¹²⁾ and (b) CP/P(VP-co-MMA)¹³⁾.

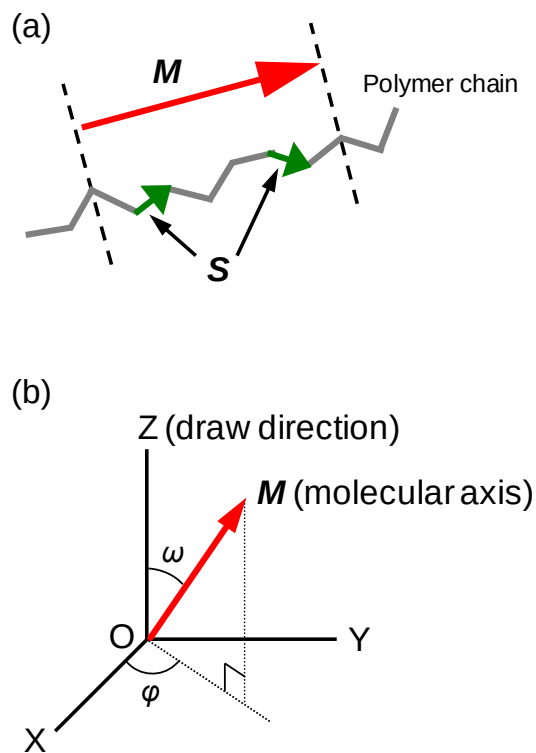


Fig. 4 (a) Schematic representations of two structural units M and S : M is the molecular axis of a fluorescent probe with a length of ~ 2.5 nm, and S is a statistical segment of shorter length, having a specific anisotropy in polarizability. (b) Orientation specification of molecular axis M .

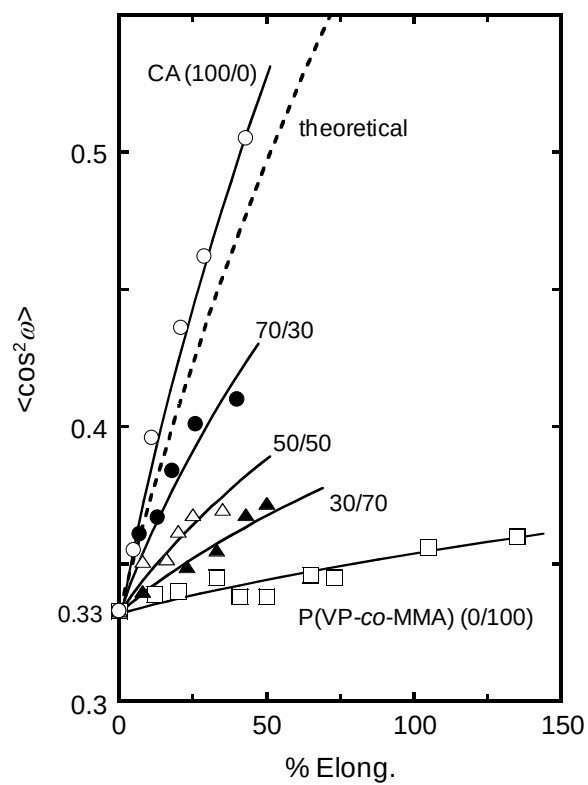


Fig. 5 Plots of $\langle \cos^2 \omega \rangle$ vs. % elongation for CA (DS=1.80)/P(VP-co-MMA) (VP fraction=35 mol%) blends¹⁹.

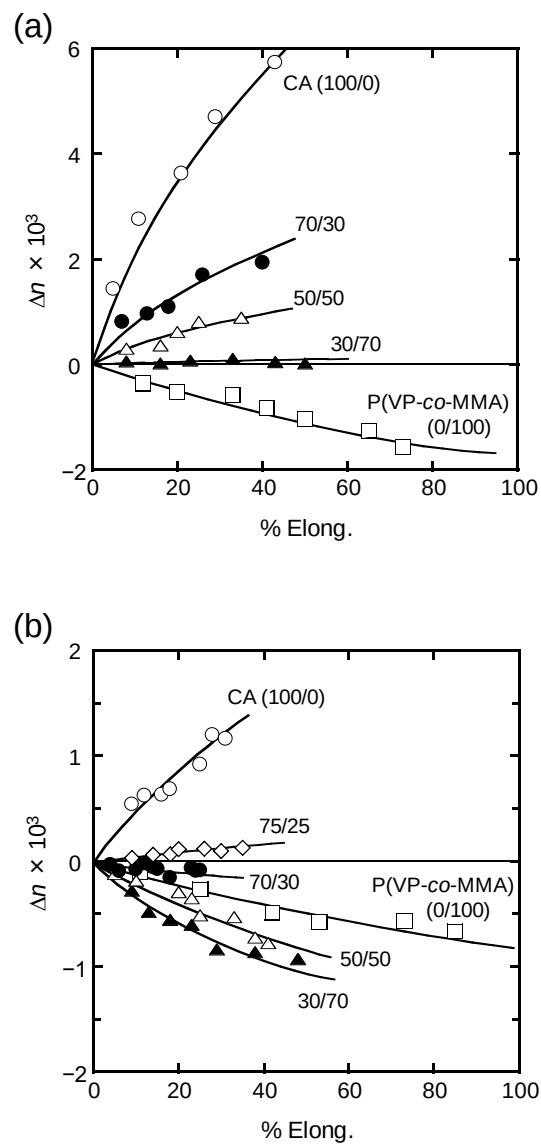


Fig. 6 Birefringence vs. % elongation for selected drawn blends¹⁹⁾ of (a) CA (DS=1.80)/P(VP-co-MMA) (VP fraction=35 mol%) and (b) CA (DS=2.48)/P(VP-co-MMA) (VP fraction=50 mol%).