

《様式B》

研究テーマ	「光異性化分子を利用した溶融成形可能なセルローストリアセテートの開発」		
研究責任者	所属機関名	名古屋工業大学	
	官職又は役職	准教授	
共同研究者	氏名	信川 省吾	メールアドレス nobukawa@nitech.ac.jp
	所属機関名		
	官職又は役職		
	氏名		

(令和元年度募集) 第32回 助成研究 完了報告書

上記様式記載後

1. 実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要

セルローストリアセテート (CTA) はセルロースを原料とするバイオベース材料であり、透明性、耐熱性に優れ、様々な光学用途に用いられている。CTA は結晶性高分子であり、その融点 (280 ~ 300 °C) は分解温度 (300 °C) に近いこと、工業的には溶液キャスト法により成形される。しかし、この方法では溶媒が流出することによる環境負荷が問題となり、SDGs などの環境に配慮した材料としては適切ではない。環境負荷を低減するには、溶媒を用いない溶融成形に切り替える必要があるが、CTA の高い融点が問題となっている。ところで、高分子中に分散したアゾベンゼンに紫外光を照射し、trans 体から cis 体に異性化させると、数 GPa 程度の膨張力が発生することが報告されている。我々は、光異性化にともなう膨張力を利用すれば、CTA の結晶化の抑制や融点の低下が可能ではないかと考えた。そこで、本研究ではアゾベンゼンを添加した CTA を作成し、紫外光照射による CTA の結晶性や融解挙動への影響を調べた。

まず、CTA とアゾベンゼン (10 wt%) を共通溶媒 (ジクロロメタン) に溶解させ、その溶液をシャーレ上でキャストさせることでアゾベンゼン添加 CTA (CTA/Azo) フィルムを得た。そのフィルムについて、溶融温度付近 (200 ~ 250 °C) でのアゾベンゼンの耐久性 (残存性) を調べるため、CTA/Azo の熱機械分析を行った。その結果、CTA 中のアゾベンゼンは 160 ~ 230 °C の間でわずかに揮発し、3 wt%ほど濃度が低下するものの、250 °C でもアゾベンゼンは残留していることが示された。次に、紫外光照射前後で赤外分光測定を行い、アゾベンゼンの trans-cis 異性化を評価した。その結果、CTA 中でも trans 体の一部は cis 体に異性化することが判明した。また、紫外光を照射してから 1 ~ 3 分で cis 体分率が 30%で一定となった。

最後に、示差走査熱量測定を行い、紫外光照射前後でのアゾベンゼン添加 CTA の融点と結晶化度の変化を調べた。その結果、CTA のガラス転移温度 (T_g) 付近 (~ 170 °C) で紫外光を照射すると、結晶化度や融点が低下することがわかった。特に、 150 °C で紫外光を照射した際は、融点が 280 °C から 269 °C まで低下し、結晶化度も 40% から 28% まで減少した。一方、 T_g 以上の 200 °C で紫外光を照射すると結晶化度は低下したものの、融点が上昇するという結果となった。

以上のように、CTA にアゾベンゼンを添加し、紫外光を 3 分程度照射することで、結晶化度や融点が抑制できることが明らかとなった。しかしながら、結晶性を大幅に低下させることは達成できておらず、現状では研究成果の産業技術への移転は難しい。結晶性に与える影響が小さかったことの原因として、アゾベンゼンが CTA の結晶部分に入り込めないことが考えられる。そこで、今後は、CTA の側鎖にアゾベンゼンを導入し、異性化にともなう構造変化が結晶性により強く影響を与える系を用いて、光照射による CTA の熔融成形技術の確立を目指す予定である。また、熔融混合の可能性が判明した段階で、成果の特許出願や学会発表などを行い、産業界へ技術移転を進めていきたい。

2. 実施内容および成果の説明

①研究背景と目的

CTA (Fig.1) はセルロースを原料とするバイオベースの材料であり、透明性、耐熱性に優れ、様々な光学用途に用いられている。CTA は結晶性高分子であり、その融点 (280 ~ 300 °C) は分解温度 (300 °C) に近いため[1]、工業的には溶液キャスト法により成形される。しかし、この方法では

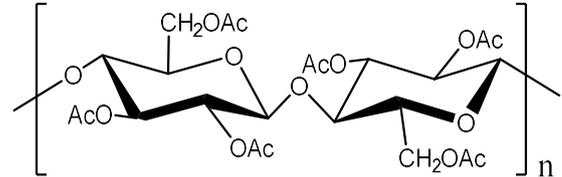


Fig.1 CTA の化学構造

成形過程で溶媒が流出することによる環境負荷が問題となる。環境負荷を低減するには、溶媒を用いない熔融成形に切り替える必要があるが、CTA の高い融点の低下が課題となっている。

通常、低分子を少量添加すれば高分子結晶の融点は低下するが、その程度は 10 °C ほどに過ぎない。これまでに、鎖長の長いアシル基をセルロース側鎖に導入する手法[2]や、リン酸系の低分子可塑剤による融点低下[3]が報告されている。しかし、どちらの場合でも融点低下はわずかであり、CTA の熔融成形は実現できていない。

光応答性分子であるアゾベンゼンは通常 trans 体で存在するが、紫外光を照射することで cis 体に異性化し、可視光の照射や加熱によって再び trans 体に戻る (Fig. 2)。この光異性化を利用したアクリル高分子のガラス転

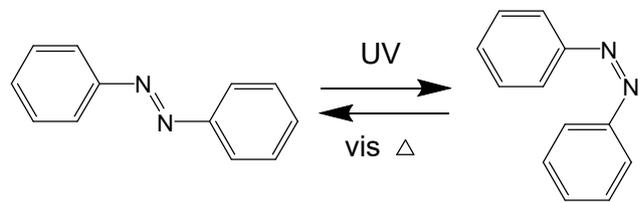


Fig.2 アゾベンゼンの trans-cis 異性化

移温度 (T_g) の低下[4]や、アゾベンゼン化合物と液晶から成る高分子複合材料に紫外光を照射することで T_g を低下させる研究[5]が報告されている。しかしながら、光異性化を用いた結晶性高分子の融点 (T_m) の低下に関する報告例はない。

高分子中に添加されたアゾベンゼンが trans-cis 異性化する際には、周囲に 4 GPa 程度の膨張力が作用することがシミュレーション研究により報告されている[6]。CTA の結晶弾性率はおよそ 33 GPa なので[7]、CTA の結晶に膨張力が作用すると 10 %程度の歪みを与えられることになる。これにより、結晶が大きく不安定化し、 T_m が低下する可能性が考えられる。そこで、本研究では CTA にアゾベンゼンを添加し、紫外線照射によるアゾベンゼンの trans - cis 光異性化を利用して CTA の T_m を低下させることで、熔融成形が可能な CTA 材料の開発を目標とする。

②実験

CTA（ダイセル）、アゾベンゼン（関東化学）は購入したものをそのまま用いた。CTA の重量平均分子量 (M_w) は 17.6 万、数平均分子量は 8.6 万であり、アセチル基の置換度は 2.93 である。CTA とアゾベンゼン (10 wt%) を、ジクロロメタン/メタノール溶媒中で混合し、溶液キャスト法により CTA/アゾベンゼン (CTA/Azo) フィルム (厚み 100 μm) を調製した。

フィルムの熱分解温度、および分解の挙動を調査するために熱重量分析 (TGA) を行った。また、フィルムに紫外光 (365 nm) を照射した後、アゾベンゼンの光異性を追跡するために赤外分光測定 (FT - IR) を実施した。また、示差走査熱量測定 (DSC) と広角 X 線回折測定 (WAXD) を行い、CTA の熱特性と結晶性を調べた。

③研究成果

熱重量分析

アゾベンゼン単体, CTA, CTA/Azo の熱重量分析の結果を Fig. 3 に示す。まずアゾベンゼン単体の結果を説明する。130 $^{\circ}\text{C}$ 付近の重量減少はアゾベンゼンの揮発が開始したためと考えられる。アゾベンゼンの融点が 69 $^{\circ}\text{C}$ 、沸点が 293 $^{\circ}\text{C}$ であることを考慮すると、熱分解の可能性もあるが、蒸気圧の点から揮発の影響もある。Azo 単体の結果より、CTA/Azo の 160 $^{\circ}\text{C}$ 付近からの重量減少はアゾベンゼンの揮発に帰属できる。アゾベンゼン単体の場合よりも高い温度で観測されているのは、高分子のマトリックスによって揮発が抑制されているためである。また、CTA の融点は 280 ~ 300 $^{\circ}\text{C}$ であり、CTA 単体の結果と比較すると、300 $^{\circ}\text{C}$ 以降の重量の急激な減少は CTA の熱分解に由来することがわかる。以上より、アゾベンゼンを添加しても CTA の熱分解温度は低下せず、耐熱性への影響は小さいことがわかった。

アゾベンゼンの光異性化の追跡

アゾベンゼンの光異性化を追跡するために赤外分光測定 (FT - IR) を行った。得られた FT - IR スペクトルを Fig. 4 に示す。図において、紫外光の照射に伴って cis 体に由来する 761 cm^{-1} 付近のピークが増大し、trans 体に由来する 781 cm^{-1} 付近のピークが低下していることから、異性化が進行していることがわかる。異性化は 1 ~ 3 分ほどで定常状態となり、完全に cis 体には異性化しないことがわかる。最終的な cis 体分率は CTA/Azo で 28 %であった。本来は紫外光照射により trans 体はほぼ 100%の割合で cis 体に異性化するが、本実験ではフィルムが 100 μm の厚みであり、裏面のアゾベンゼンには紫外光が届かず、異性化しなかったためである。[8]

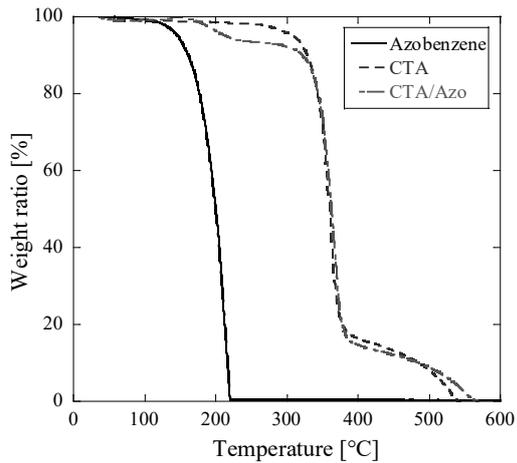


Fig.3 アゾベンゼン, CTA, CTA/Azo (アゾベンゼン) の熱重量分析の結果

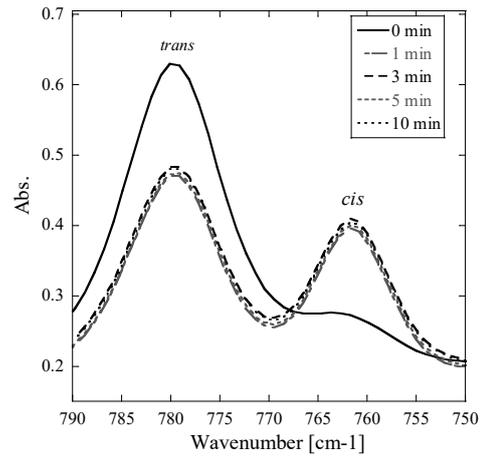


Fig.4 アゾベンゼン, CTA, CTA/Azo (アゾベンゼン) の熱重量分析の結果

融点と結晶化度

CTA/Azo の結晶化度と融点の測定結果を Fig. 5 に示す。図中の” Cast film “は紫外光照射前の試料であり、それ以外は紫外光照射時の温度を表している。この結果より、 T_g (170 °C 付近) 以下の温度では紫外光照射によって結晶化度や融点は低下し、特に 150 °C で照射した試料では融点が 280 °C から 269 °C に低下することがわかった。これはアゾベンゼンの異性化の影響により、高温下で結晶が不安定化したことを示唆している。なお、Fig.3 で示されたように、アゾベンゼンの揮発は 160 °C 付近から開始するため、150 °C では CTA 中のアゾベンゼンの流出は生じない。また、 T_g より高い 200 °C で紫外光を照射した時は、結晶化度は低下するが、融点は上昇した。これは T_g 以上での熱処理により結晶化が促進されたためと考えられる。

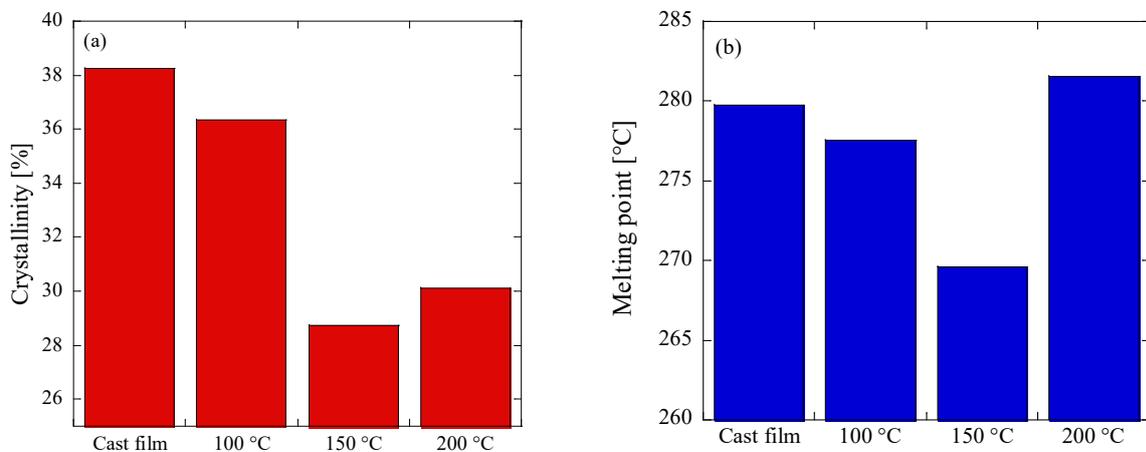


Fig. 5 CTA/Azo 中の CTA の結晶化度 (a) と 融点 (b) ※結晶化度は CTA の完全結晶の融解エンタルピーを 58.8 [J/g] を用いて、各試料の結晶融解エンタルピーから決定した[9]。

光異性化に伴う結晶構造の変化

CTA/Azo の 1 次元の広角 X 線回折 (WAXD) のプロファイルを Fig. 6 に示す。” No UV “は紫外光照射前の試料を、” UV “は結晶化度が最も低下した 150 °C での紫外光照射を行った試料を表している。図より、どちらの試料においても $2\theta = 6.4^\circ$ に回折ピークが強く観測されていることがわかる。このピークは、CTA 結晶(I)の (010) 面に帰属される[10]。紫外光照射前の試料では、(002) 面に帰属される $2\theta = 16.8^\circ$ のピークも僅かに観測された[10, 11]。しかし、全体としてピークはブロードであり、有意な差は確認できなかった。この結果から 2 つのことが考えられる。1 つは、ピークがブロードなことから、この CTA/Azo はアモルファスの成分が多く[12]、結晶のような長距離秩序が少ないことである。もう 1 つは、アゾベンゼンの異性化は、主に WAXD でピークとして現れない微結晶の破壊を引き起こしているということである。WAXD プロファイルの比較では結晶構造は大きく変化していないと考えられるが、Fig.5 の結果より紫外光の照射によって結晶化度は低下している。

以上の結果を踏まえると、この CTA/Azo には微結晶が多く存在しており、紫外光照射による結晶化度の低下は、アゾベンゼンの異性化に伴う微結晶の消失で説明できる。しかし、それを裏付ける証拠は得られていないため今後の検討課題である。

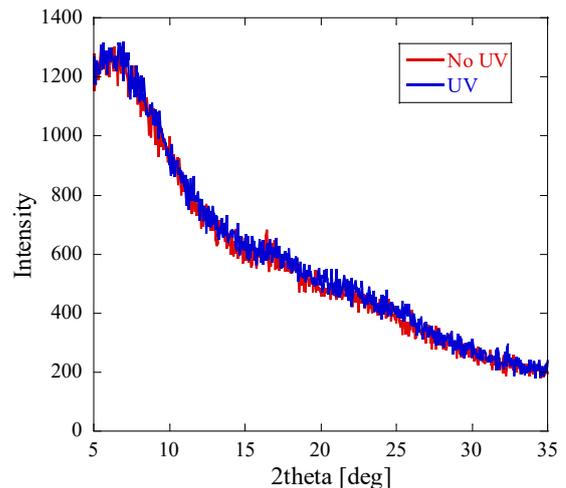


Fig.6 CTA/Azo の X 線回折パターン

④総括

本研究では、アゾベンゼンをセルローストリアセテート (CTA) に添加し、熱特性や結晶性への影響を調査した。まず TGA 測定より、試料中のアゾベンゼンは 160 °C 付近から揮発するが、全体の熱分解温度は変化しないことがわかった。DSC 測定より、CTA/Azo は T_g を超えない 150 °C で紫外光を照射した時に結晶化度が最も低下し、269 °C となることがわかった。これは温度上昇によって結晶が不安定化し、アゾベンゼンの異性化の影響が大きく出たためであると考えられる。WAXD プロファイルは、紫外光照射の前後でほとんど変化しなかった。DSC 測定の結果と合わせて考察すると、CTA の結晶構造の変化は小さく、結晶化度の低下はアゾベンゼンの異性化による微結晶の消失に起因する可能性が示唆された。以上より、アゾベンゼンの異性化により CTA の融点を 11 °C ほど低下させることに成功したが、そのメカニズムについて

ては明らかにするには至っていない。また、 T_m を 250 °C に低下させる目標は達成できておらず、今後の課題である。

謝辞

本研究を進めるにあたり、一般財団法人東海産業技術振興財団の皆様にご支援いただきました。この場を借りて、感謝申し上げます。

参考文献

- [1] M.-R. Huang and X.-G. Li, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 293-304 (1998)
- [2] L. Crépy, V. Miri, N. Joly, P. Martin, and J.-M. Lefebvre, *Carbohydrate Polymers*, **83**, 1812-1820 (2011)
- [3] M. E. Abd Manaf, M. Tsuji, Y. Shiroyama, and M. Yamaguchi, *Macromolecules*, **44**, 3942-3949 (2011)
- [4] 鷲見拓哉、修士論文、名古屋工業大学大学院 (2020)
- [5] 小池滯夏, 山本貴広, 川田友紀, 木原秀元, 青柳隆夫, SAT テクノロジー・ショーケース P.73 (2017)
- [6] V. Toshchevikov, J. Ilnytskyi, and M. Saphiannikova, *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**, 1094–1098 (2017)
- [7] T. Nishino, K. Takano, K. Nakamae, K. Saitaka, S. Itakura, J. Azuma, and K. Okamura, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **33**, 611-618 (1995)
- [8] T. Ikeda, J. Mamiya, and Y. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 506- 528 (2007)
- [9] D. A. Cerqueira, G. R. Filho, and R. M. N. Assunção, *Polymer Bulletin*, **56**, 475-484 (2006)
- [10] P. Sikorski, M. Wada, L. Heux, H. Shintani, and B. T. Stokke, *Macromolecules*, **37**, 4547-4553 (2004)
- [11] J. L. Brawn and J. F. Kadla, *J. Carbohydrate Chemistry*, **32**, 120-138 (2013)
- [12] S. Nobukawa, A. Nakao, K. Songsurang, P. Pulkerd, H. Shimada, M. Kondo, and M. Yamaguchi, *Polymer*, **111**, 53-60 (2017)