

## セルローストリアセテートからの トリアルキルセルロースの合成とフィルム特性

岩手大理工 ○佐竹 美祐、塚本 匡、大石 好行、芝崎 祐二

### Abstract

Tri-substituted celluloses were synthesized by introducing alkyl groups into the side chains of triacetyl cellulose (TAC) in DMSO. The synthesized trisubstituted celluloses were converted into the films by film casting method, and the properties were evaluated. The solubility test showed that the introduction of alkyl groups improved the solubility, and the tensile test confirmed that the tri-octyl cellulose(C8) film was more flexible than TAC. The refractive index measurement showed that the Abbe number of the C8 film was larger than that of TAC. In the contact angle test, the contact angle of C8 film, which have hydrophobic groups, was larger than that of the TAC film.

### 要旨

トリアセチルセルロース (Triacetyl cellulose ; TAC) を出発物質とし、側鎖にアルキル基を導入して3置換セルロースを合成した後、フィルムキャスト法によってフィルム化を行い、各種特性評価を行った。溶解性試験からアルキル基を導入すると溶解性が向上することがわかり、また引張試験では TAC と比較してヨウ化オクチル (C8) のアルキル鎖を導入した3置換セルロースフィルムのほうが柔軟なフィルムであることが確認できた。屈折率測定では TAC と比較して C8 のフィルムのほうが、アッベ数が大きいことが分かった。接触角試験では、疎水基であるアルキル基を導入したフィルムのほうが TAC フィルムよりも接触角が大きくなった。これらの結果より、アルキル基を側鎖に導入することで TAC と比較して優れたバイオベース材料になる素質があると考えられる。

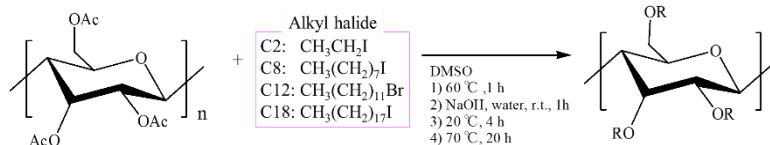
### 1. 緒言

セルロースは植物細胞の細胞壁を構成し、地球上に最も多く存在する有機化合物である。また、β-グルコピラノースが1,4-グリコシド結合した直鎖状ポリマーであり、分子間、分子内多重水素結合により強力な繊維状構造を形成しているという特徴を持つ。セルロースは多くのヒドロキシ基を持つため水素結合による分子鎖間の凝集力が強く、そのままでは加工・成形が困難である。しかし、ヒドロキシ基を他の官能基に変換することで、溶解性や物性の異なるセルロースを得ることができる。従来、多置換セルロースの合成研究は様々な形で行われてきた。中でもトリアセチルセルロース (TAC) のアルカリ加水分解同時アルキルエーテル化反応では効率良く全てのヒドロキシ基のアルキルエーテル化を達成できると報告されている。しかし、合成されたチカンセルロースに関する詳細な物性評価は行われていない。本研究では TAC に様々な側鎖置換基を導入し、フィルム化、物性評価を行うことを目的とした。

### 2. 実験

#### 【トリアルキルセルロースの合成】

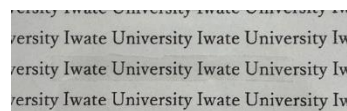
DMSO 中に TAC を1時間・60°Cかけて溶解させ、蒸留水と NaOH を加え室温で1時間攪拌した後アルキルハライドを段階的に加え、最終的に70°C・20時間攪拌してアルキルセルロースを合成した。



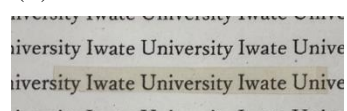
なお、文献ではポリマーの単離を抽出にておこなっているが、簡便化のため、本研究では重合溶液をメタノールに沈殿させることで単離した。

【フィルムの作製】

合成したアルキルセルロースを NMP に溶かし、1 晩攪拌した後、ガラス盤にキャストして真空乾燥してから徐々に昇温して最終的に 150°C まで温度をかけてフィルムを作製した。TAC は半透明のフィルム(1)となり、トリオクチルセルロースはやや薄い黄色のフィルム(2)となった。



(1) Cellulose triacetate



(2) Tri-(octyl) cellulose

3. 結果と考察

【構造確認】

合成したトリアルキルセルロースの構造確認は FT-IR と <sup>1</sup>H-NMR にて行った。

**FT-IR** : TAC で 1700 cm<sup>-1</sup> 付近にみられるアセチル基由来の C=O 二重結合のピークが C2-C18 では消失していることが分かる。また、TAC では導入するアルキル鎖が大きくなるにつれてアルキル基由来の 2800 cm<sup>-1</sup> 付近のピークが大きくなっていることから、合成によってアルキル基が適切に導入されていることが分かる。(Figure 1)

**<sup>1</sup>H-NMR** : TAC にみられる環由来のシグナルが、アルキルセルロースでは高磁場側 (4.5-2.8 ppm 付近) にシフトして観測できる。また、側鎖に導入したアルキル基のメチル水素が 0.9 ppm 付近に観測され、メチレン水素が 1.2 ppm 付近に観測された。(Figure 2)

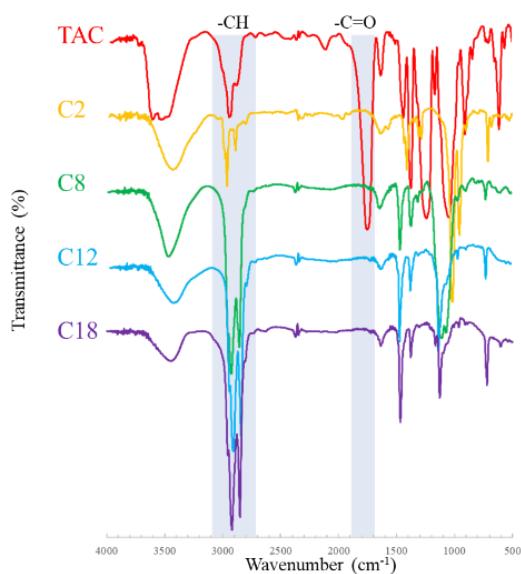


Figure 1. FT-IR spectra of TAC and Trialkyl cellulose

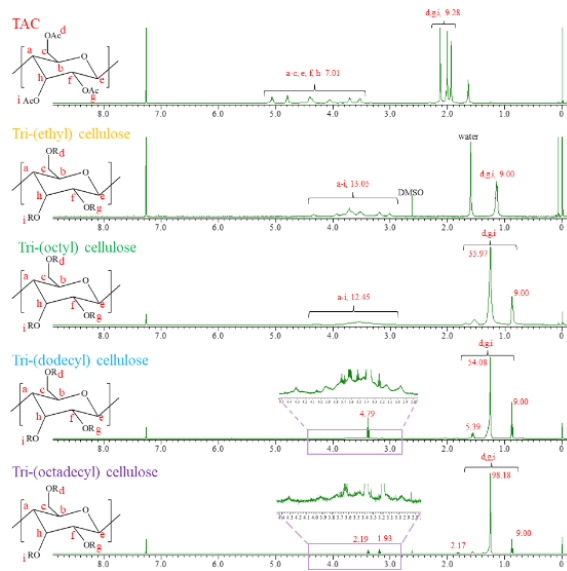


Figure 2. <sup>1</sup>H-NMR spectra of TAC and Trialkyl cellulose

【Properties】

**溶解性試験** : TAC は NMP や塩化メチレンなど限られた溶媒のみに溶けるが、アルキル基を導入した C2 から C18 のセルロースは溶解性が向上し、C18 が最も様々な溶媒に溶解した。これはある程度長いアルキル基を導入することでポリマー間の結晶化が抑制されたためであると考えられる。(Table 1)

**TGA** : 5% 質量減少温度、10% 質量減少温度とも

Table 1. Solubility test of TAC and Trialkyl cellulose

	Water	AcOEt <sup>b)</sup>	THF <sup>b)</sup>	NMP <sup>b)</sup>	Toluene	CHCl <sub>3</sub>	MeOH	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Hexane	Acetone	DMSO <sup>b)</sup>
TAC	-	-	-	++	-	++	-	++	-	-	±
C2	-	++	++	++	-	±	±	±	-	-	++
C8	-	-	++	++	-	±	-	++	-	-	++
C12	-	-	++	++	±	++	-	++	-	-	±
C18	-	-	++	++	±	++	±	±	±	-	±

a) Polymer 10 mg / Solvent 5 mL (++) soluble at room temperature; + soluble after heating; ± partially soluble; - insoluble. b) AcOEt; ethyl acetate, THF; tetrahydrofuran, NMP; N-methyl-2-pyrrolidone, DMSO; dimethyl sulfoxide.

に、アルキル基の鎖長が長くなるにしたがって、低下していることが分かる。これは側鎖に導入したアルキル基の鎖長が長くなるにつれて、生成物中に過剰に使用したアルキル化試薬が残留し、除去しきれていないことを示唆している。混合物をヘキサンでソックスレー洗浄するなどの検討を行ったが、残留試薬の完全な除去には至っていない。ポリマーの単離方法が確立できれば、質量減少温度は全てのポリマーでほぼ同様の挙動をとると考えられる。(Table 2)

**DSC** : TAC のガラス転移温度 ( $T_g$ ) は DSC 測定から 187°C であった。これは文献値である 178 °C に近い値である。C8 のアルキル基導入セルロースについてはガラス転移温度を観測することができなかった。(Figure 3)

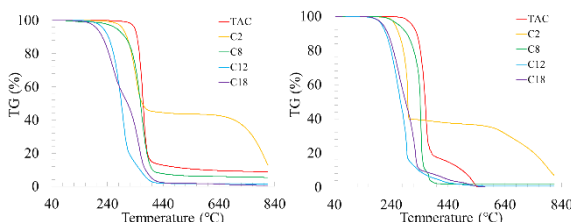


Table 2. Thermal properties of TAC and Trialkyl cellulose

	$T_{5\%}$ (°C)		$T_{10\%}$ (°C)		Char yield (%)
	In N <sub>2</sub>	In air	In N <sub>2</sub>	In air	
TAC	339	313	346	329	9
Tri-(ethyl) cellulose	295	255	310	270	18
Tri-(octyl) cellulose	274	266	303	294	5
Tri-(dodecyl) cellulose	225	206	243	221	1.5
Tri-(octadecyl) cellulose	202	211	222	228	0.6

\* 5% and 10% weight loss temperatures by TG measurement in air or nitrogen at a heating rate of 10 °C/min.

**DMA** : 原料の TAC の測定を行ったところ、 $\tan \delta$  のピークトップから、 $\beta$ 緩和が 130°C 付近に、さらに  $\alpha$ 緩和 ( $T_g$ ) が 192°C で観測された。一方、C8 のトリアルキルセルロースでは残留試薬の揮発のため測定温度を 150°C までしかかけることができず、 $T_g$  の測定ができなかったものの、 $\beta$ 緩和が 140°C 付近に観測されている。TAC はアセチルのエステルが分子間相互作用を向上させること、C8 の置換セルロースではアルキル鎖の導入によりピラノース環の分子間相互作用が低減することから、 $T_g$  は 180°C あるいはそれ以下に観測されると考えられる。ポリマーの単離操作が確立されれば緩和現象の詳細を観測可能であると考えられる。

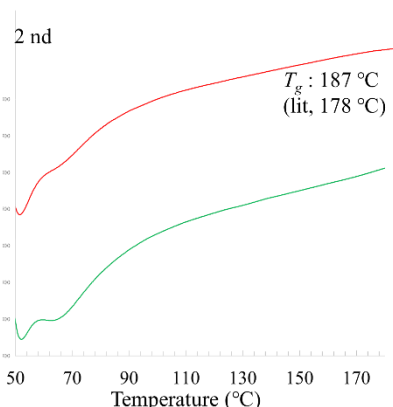


Figure 3. DSC curves of TAC and tri-(octyl)cellulose

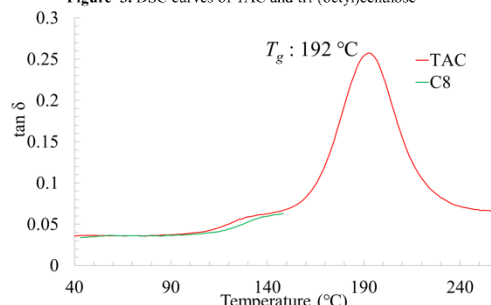


Figure 4. DMA of TAC and tri-(octyl)cellulose

**屈折率** : TAC と比較して C8 フィルムでは屈折率が高くなった。TAC ではアセチル基、すなわちエステルカルボニルがあり、C8 ではアルキルエーテルであることから、屈折率は低下するはずである。今回の測定結果から、C8 フィルム内には残留試薬が相当量混入していると考えられる。フィルムがやや黄身がかっていることから、おそらく、フィルム内には反応した際に生じたヨウ化ナトリウムが残存していると考えられる。

(Table 3)

Table 3. Refractive indices of TAC and Trioctyl cellulose films

	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	Mode <sup>a)</sup>	$n_f$ <sup>b)</sup>	$n_d$ <sup>b)</sup>	$n_c$ <sup>b)</sup>	$V_d$ <sup>c)</sup>	$n_{ave}$ <sup>d)</sup>	$\epsilon$ <sup>e)</sup>
TAC	32	TE	1.4780	1.4727	1.4698	58.1	1.4727	2.17
		TM	1.4780	1.4727	1.4696	56.5		
		$\Delta n$	0.0000	0.0000	0.0002			
Tri-(octyl) cellulose	54	TE	1.5417	1.5348	1.5304	47.5	1.5344	2.35
		TM	1.5407	1.5338	1.5306	52.8		
		$\Delta n$	0.0010	0.0010	-0.0002			

a) TE, in-plane refractive index; TM, out-of-plane refractive index. b) Refractive index by Prism coupler: F-line, 486 nm; d-line, 589 nm; C-line, 656 nm. c) Abbe's number:  $n_d = (n_f - 1) / (n_f - n_c)$ . d)  $n_{ave} = (n_{TE} + n_{TM} \times 2) / 3$ ;  $n_{TM}$  and  $n_{TE}$  were used at a wavelength of 588 nm. e) Dielectric constant calculated from the equation:  $\epsilon = n_{ave}^2$ .

**引張試験**：TAC フィルムは強靱で透明であった。このフィルムは引っ張り強度 10 MPa、弾性率 1.8 GPa、破断のび 0.5%であり、弾性率はエンブレナみである一方で、強度、伸びが小さかった。一方、C8 フィルムは引っ張り強度 7.3 MPa、弾性率 0.2 GPa、破断のび 28%であり、TAC フィルムと比べて弾性率、強度は劣るものの、靱性が大幅に向上していることがわかる。これはアセチル基から長鎖アルキルエーテル基に変えたことでセルロースのピラノース環の分子間相互作用が減少し、ポリマー鎖がより運動しやすくなったことに由来するといえる (Table 4)。

Table 4. Tensile test of polymers

	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	Ts <sup>a)</sup> (MPa)	E <sub>b</sub> <sup>b)</sup> (%)	T <sub>M</sub> <sup>c)</sup> (GPa)
TAC	32	10.1	0.5	1.8
C8	65	7.3	28	0.2

a) Tensile strength. b) Elongation at break. c) Tensile modulus.

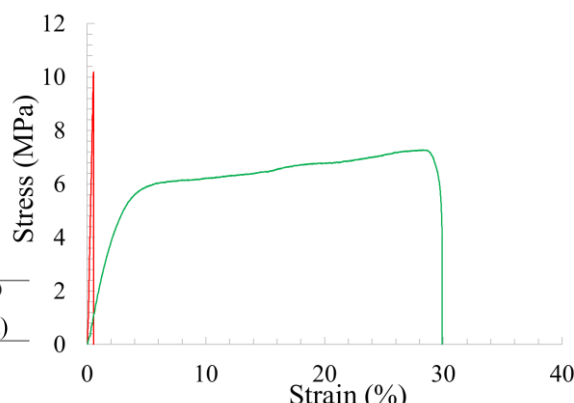
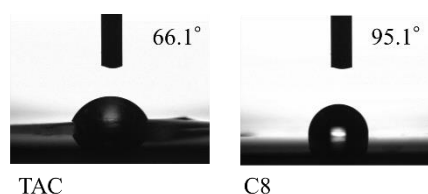


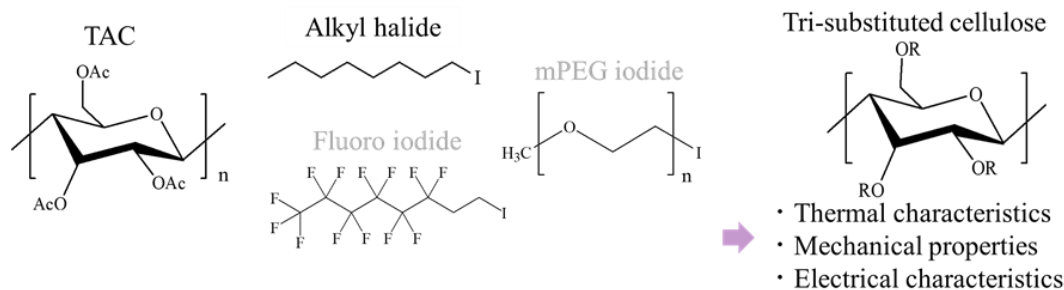
Figure 5. Stress-Strain curves of TAC and tri-(octyl)cellulose

**接触角**：TACと比較して、C8のフィルムは接触角が約 30° 大きくなっていることがわかる。これは疎水基であるアルキル基が側鎖に導入されたことでフィルム表面が疎水化されたためである。今回はTACとC8のみの比較であるが、C2からアルキル基の長くなるほど、疎水性が高まり、接触角が大きくなると予想できる。



#### 4. 結論

TAC から 3 置換アルキルセルロースの合成を行った。3 置換反応は進行したものの、生成ポリマー中から反応試薬の除去が困難であり、物性の評価が正しく実施できなかった。一方で、C8についてはフィルムの作製まで至り、原料の TAC より靱性の高さを証明できた。今後、精製方法を確立し、3 置換アルキルセルロース、フルオロアルキルセルロース、水溶性側基を有するポリマーの合成と各種特性評価を行い、高透明、高溶解性、高靱性材料への展開を進めていく。



#### 5. 参考文献

- (1) Basque *et al.* *Lamguir* 12, 5614-5619 (1996)
- (2) Kondo *et al.* *J. Appl. Polym. Sci.* 45, 417-423 (1992)