

カラフルな反射色を永続的に維持できるセルロース誘導体の創製

東京理科大学理学部第一部応用化学科

古海 誓一

This report describes the syntheses and reflection properties of cellulosic derivatives with permanently colorful reflection characteristics. Cellulosic derivatives tethering appropriate side chains are well known to form cholesteric liquid crystals with visible reflection features in line with Bragg's law. When hydroxypropyl cellulose (HPC) was chemically modified by various aliphatic groups in the side chains, the reflection peak monotonously shifted to longer wavelength upon stepwise heating process. This happened from the increase in CLC helical pitch. By using crosslinkable HPC derivatives tethering acryloyl side chains, we succeeded in the permanent preservation of periodic helical CLC structure with visible reflection features by photocrosslinking reaction between the acryloyl groups, resulting in facile fabrication of full-color imaging films. Such films of cellulose derivatives could be also applied to intriguing sensors with respect to mechanical stress and surface roughness. This report provides promising clues to fabricate the next-generation photonic devices from an environment- and human-benign biomass of cellulose.

1. 緒言

私たち人間の生涯で最も触れる化合物は、何であろうか？液体では「水」になるが、固体であれば「セルロース」かもしれない。なぜならば、セルロースは古代から現代にわたる日常生活において人間と密着しているからである。人間は衣類に使われている綿を身に付けることがあり、何かを書き記すときには紙を使う。建物や家具に木材を使うこともある。これら綿、紙、木材の主成分は、セルロースである。さらに、文房具として古くから身近なセロハンテープは、セルロースを水酸化ナトリウムと二硫化炭素で反応させたビスコースから製造されている。セルロースと無水酢酸を反応させた酢酸セルロースは半合成繊維であるアセテート繊維として知られており、難燃性という特徴があるため繊維だけでなく、電線の中の絶縁体やたばこのフィルターにも使われている。さらに、今日の生活で一日に一度は目にする液晶ディスプレイの中には直線偏光子が組み込まれているが、その保護フィルムとして、光学異方性がほとんどないセルローストリアセテートが採用されている。

セルロースは、水と二酸化炭素を使った植物の光合成によって作られる天然高分子である(図1(a))。地球表面の約1割は森林により覆われており、この森林、すなわち植物の質量の約4割はセルロースが占めていることから、セルロースが地球上に最も豊富に存在する天然高分子であることがわかれると思う。セルロースの化学構造は、 β -グル

コースユニットが隣り合うグルコースユニットと交互にグルコースの環平面の上下の向きを変えながら結合しており、直鎖状の高分子になっている。デンプンもグルコースからできた天然高分子であるが、デンプンとセルロースの大きな違いは、モノマーユニットであるグルコースの化学構造がそれぞれ α -グルコースと β -グルコースで構成されていることである。人間は α -グルコースからできたデンプンを栄養源として食べることができるが、 β -グルコースからなるセルロースを食べても分解できず栄養源にならない。すなわち、セルロースは人間にとって非可食性の天然資源である。しかしながら、自然界には、セルロースをグルコースに変換できる酵素をもった草食動物や昆虫も数多く存在している。

このような研究背景があるなか、本研究者らは最近、セルロースの側鎖を化学修飾することにより室温付近で鮮やかな反射特性を示す新しいコレステリック液晶の合成に成功した¹⁾。コレステリック液晶はキラルな液晶分子が平行配列した層を有し、隣り合う層と連続的に回転することで全体として分子らせん構造を自発的に形成することができる(図1(b))。このように、コレステリック液晶の分子らせん構造は屈折率(誘電率)が周期的に変調しているため、液晶の中に侵入した光は干渉を起こし、ブラッグの条件を満たすある特定の波長領域の光だけが反射される。この光の反射現象は、ブラッグ反射と呼ばれている。この反射光の中心波長(λ_{Ref})は、コレステリック液晶の平均屈折率(n_{Av})と分子らせんピッチ(p)でおおよそ決定でき、ブラッグの法則を満たす次式で表すことができる。

$$\lambda_{Ref} = n_{Av} \times p \cdots \cdots (1)$$

分子らせんピッチが数百ナノメートルのコレステリック液晶に白色光を照射すると、可視波長域に現れたブラッグ反射を目で観察できる。流動性の高い低分子コレステリック液晶は温度、電場、磁場といった外部刺激によって分子



Cellulose Derivatives with Permanently Colorful Reflection Characteristics

Seiichi Furumi

Department of Applied Chemistry,
Faculty of Science, Tokyo University of
Science

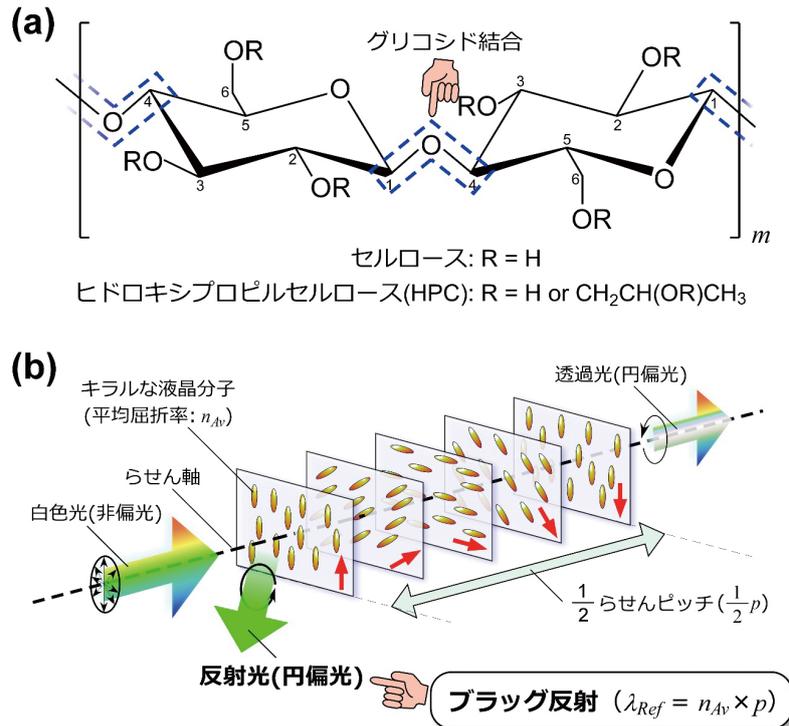


図1 (a) セルロースとヒドロキシプロピルセルロースの化学構造式。
 (b) コレステリック液晶における分子らせん構造とブラッグ反射の模式図。

らせんピッチを容易に伸縮することができるので、ブラッグ反射を任意にコントロールすることで反射型ディスプレイ、光メモリー、レーザーへ応用できる^{2,3)}。

本研究課題の目的は、地球環境や人体に優しいセルロースに着目して、新しい架橋性セルロース誘導体の合成とフルカラーイメージング材料への応用である。不飽和二重結合を有する官能基でセルロースの側鎖を化学修飾すると、ブラッグ反射が全可視波長領域で発現するだけでなく、光架橋反応を施すとカラフルな反射色を永続的に維持した固体膜になることを見出した。しかも、ある種の架橋性セルロース誘導体はコレステリック液晶由来の反射色だけでなく、ゴム弾性も有したセルロース・コレステリック液晶エラストマー膜（以降、「セルロース液晶エラストマー膜」と呼ぶ）になることがあり、圧力や凹凸のセンシングへの応用も実証することができた。

2. 方法

2.1. 試料

図1(a)に示すようなヒドロキシプロピルセルロース(HPC; M_w : 2.8×10^4 ; M_w/M_n : 1.6) は和光純薬工業(株)製を用いた。¹H-NMR測定からHPCの β -グルコースモノマーユニットにおけるヒドロキシプロピル基の平均数(MS)は4.0であり、モノマーユニットにおける置換されたヒドロキシ基の平均数(DS)はイソシアン酸トリクロロ

アセチルを用いた滴定によって2.3であることを確認した⁴⁾。エステル化反応で用いる溶媒と塩基は、和光純薬工業(株)製の脱水アセトンまたは脱水テトラヒドロフランと脱水ピリジンをそのまま用いた。

2.2. 測定

赤外吸収スペクトルは、日本分光(株)製フーリエ変換赤外分光光度計FT/IR-4600により測定した。¹H-NMRスペクトルは、BRUKER製ULTRASHIELD 400 PLUSを用いて測定した。HPCおよびHPC誘導体の重量平均分子量(M_w)と分子量分布(M_w/M_n)は、東ソー製高速ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)システムHLC-8220GPCを使用し、テトラヒドロフランを溶離液として用い測定した。標準スチレンの検量線を基準として、 M_w と M_w/M_n の値を換算した。

液晶セルの透過スペクトルは、Ocean Optics製HALOGEN LIGHTSOURCE HL-2000を光源ランプとして液晶セルに法線方向から照射し、2枚のアクロマティック集光レンズで集光した透過光をOcean Optics製小型分光器USB2000+で透過スペクトルを測定した。液晶セルの温度は、METTLER TOLEDO製ホットステージHS82で制御した。

2.3. HPC混合エステル合成

HPC混合エステルは、次に述べるような簡便な方法で

合成した¹⁾。

たとえば、HPCプロピオニル・ブチリル混合エステル(HPC-Pr/Bu)の合成では、減圧下、50℃で12時間以上乾燥したHPC3.0gを三口フラスコに秤量し、脱水アセトン50mLに攪拌しながら溶解した。このとき、β-グルコースモノマーユニットにおけるヒドロキシ基のモル数はMS値から23mmolと計算することができる。脱水ピリジン3.7mL(46mmol)を入れた後、塩化ブチリル1.2mL(12mmol)を加えた。55℃のオイルバス中で4時間反応させた後、塩化プロピオニル2.6mL(30mmol)を加え、さらに20時間反応させた。反応終了後、反応溶液を1.0Lの超純水に投入し、白色の生成物を得た。超純水で生成物の洗浄を2回行った後、乾燥した。引き続き、少量のアセトンで生成物を溶解した後、1.0Lの超純水に再析出した。生成物を超純水で洗浄した後、乾燥することで、HPCプロピオニル・ブチリル混合エステル(HPC-Pr/Bu)を得た。

同様の合成手順で、他のHPC混合エステルも合成した。

2.4. 液晶セルの作製

液晶配向膜材料はAldrich製ポリビニルアルコール(PVA; $M_w: 1.3 \times 10^4 \sim 2.3 \times 10^4$, 87~89% hydrolyzed)を用い、1.0wt%水溶液を調製した。Active製スピコートアクターACT-220D IIを用いてスライドガラスに1.0wt% PVA水溶液を800rpmで4秒間、続けて2000rpmで7秒間ピン塗布した。その後、キュプラで巻いた棒を用いてPVA塗布基板の表面を一軸方向に10回擦り、ラビング処理を施した。110℃から120℃に加熱したホットステージ上で、2枚のラビング処理PVAガラス基板の間に200μmのPTFEスペーサーとともにHPCエステルを挟んだ。さらに、せん断配向処理を施すことで、均質に配向した液晶セルを得た。

3. 結果と考察

3.1. HPC混合エステルの合成と構造解析

本研究者はHPCの側鎖を化学修飾することで、100℃

以下の温度領域で鮮やかなブラッグ反射を示す新しいコレステリック液晶の創製を目指した。

HPCに塩化プロピオニルや塩化ブチリルといった種々の酸塩化物と反応させて、図2のようなさまざまなHPC-R'エステルを合成した。¹H-NMRスペクトルから、HPC混合エステルにおける2種類の官能基のエステル化度を算出することができる。HPCにおける一つのグルコースユニットには3つのヒドロキシ基が存在しているので、理論的にはそれぞれのエステル化度の総和は3.0になるはずであるが、¹H-NMRスペクトルにおける積分値を使ったエステル化度の算出値には約0.1の誤差が生じることがある¹⁾。

3.2. HPC混合エステルの温度による反射特性変化

2枚のガラス基板にHPC-R'エステルを挟み込むことで液晶セルを作製し、温度を変化させながら透過スペクトルを測定した。図3(a)は、HPCをプロピオニル基単独で十分にエステル化したHPCプロピオニルエステル(HPC-Pr; PrE=2.97)の透過スペクトルの変化である。HPC-Prの液晶セルを90℃に加熱すると、紫外波長領域である390nm付近にブラッグ反射のピークを観察することができた。その後、10℃ずつ昇温すると、ブラッグ反射の波長は連続的に長波長側にシフトし、緑色の500nmを経て、130℃では赤色の620nmまでシフトした。これは、HPC-Prはサーモトロピックなコレステリック液晶特性を示し、昇温することで分子らせんピッチが伸張し、これに付随して反射波長が長波長シフトしたと解釈できる。一方で、プロピオニル基よりも炭素数が一つ増えたブチリル基単独で十分にエステル化したHPCブチリルエステル(HPC-Bu; BuE=2.95)では、可視波長のブラッグ反射が現れる温度はHPC-Prよりも低い70℃から120℃になり、さらに、ブラッグ反射波長のシフト範囲は拡大し、480nmから780nmの波長範囲でシフトすることがわかった(図3(b): ●)。

この実験結果を踏まえて、HPC側鎖をプロピオニル基とブチリル基の2種類の官能基を異なるエステル化度で混

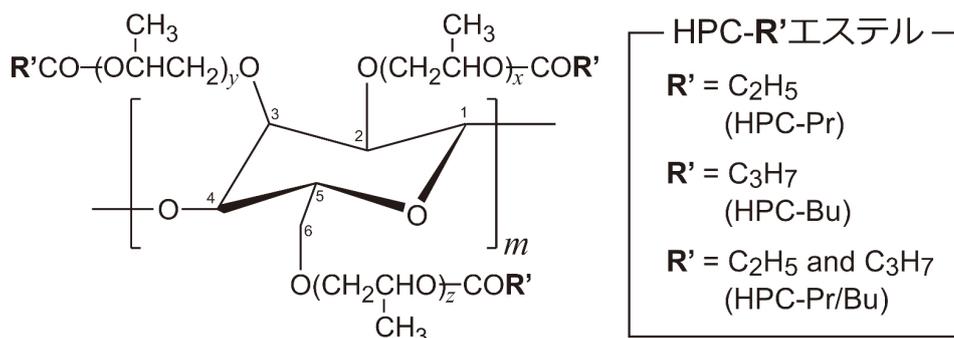


図2 ヒドロキシプロピルセルロースのエステル化物の化学構造式。

合修飾したHPC-Pr/Bu混合エステル (PrE: BuE=1.56: 1.41, PrE: BuE=0.45: 2.49) を合成して、温度変化によるブラッグ反射の波長シフトを調査した。その結果、単独で官能基をエステル化したHPC-Pr (図3(b): ○) とHPC-Bu (図3(b): ●) の反射波長シフトの間の値を保ちながら、HPC-Pr/Bu混合エステルの反射波長はシフトした (図3(b): ■, □)。したがって、HPC側鎖をプロピオニル基とブチリル基を有する2種類の酸塩化物でエステル化することで、それらが相分離を起こさずに、ブラッグ反射のピーク波長はシフトすることがわかった。さらに、図3(b)の実験結果を詳しく考察すると、一定温度におけるブラッグ反射の波長は、ブチリル基の導入量が増加するにつれて長波長側に現れた。この実験結果から、HPCをエステル化する酸塩化物のアルキル鎖長が長い程、コレステリック液晶の分子らせんピッチを拡大していると推察できた。実際に、図2(a)のR'の官能基として、分子的に嵩高く、かつ分子キラリティーを有するコレステリル基を導入したHPC混合エステルを合成した。HPCのヒドロキシ基に対

してわずか4.7%のコレステリル基をエステル化で導入し、残りをプロピオニル基で化学修飾したHPC混合エステルについて昇温過程における透過スペクトルを測定すると、30℃から80℃の比較的低い温度範囲においてブラッグ反射を観察することができた¹⁾。しかも、温度を変えることで、ブラッグ反射のピーク波長は400nmから800nmの全可視波長域で連続的にシフトすることも見出した。

3.3. 架橋性HPC誘導体によるフルカラーイメージング

前述のように、鎖長の異なるアルキル基で混合エステル化したHPC混合エステルは、その化学構造を最適化すると100℃以下の比較的低い温度範囲で可視波長のブラッグ反射が現れた。しかし、当然ながら、ある温度に加熱して観察できたコレステリック液晶由来の反射色は、異なる温度にすると変色してしまう。そこで、図2(a)のようなコンセプトで、HPC混合エステルの官能基として不飽和二重結合を有するアクリロイル基を導入することで、ポリマーネットワーク間における架橋反応を利用してコレステリック液晶の反射色の固定化を試みた。

たとえば、図4(a)に示すように、側鎖の一部をアクリロイル基で残りをブチリル基で混合エステルした架橋性セルロース誘導体、すなわちHPC-Ac/Bu混合エステルを合成した。アクリロイル基とブチリル基の混合比で異なるが大半のHPC-Ac/Buでは、30℃から110℃の温度範囲において、400nmから800nmの全可視波長領域におけるブラッグ反射を示した。しかも、HPC-Ac/Buをコレステリック液晶相温度に加熱しながら紫外線を照射すると、誘導体側鎖のアクリロイル基間で光架橋反応が進行し、コレステリック液晶由来の分子らせん構造、すなわち反射色を永続的に固定化できることを発見した。また、アクリロイル基の導入量が多いHPC-Ac/Buでは100℃程度に加熱し続けると、アクリロイル基間で熱架橋反応が起き、分子らせん構造を固定化できた。一方、アクリロイル基の導入量が比較的少ないHPC-Ac/Buでは、一度、100℃程度に加熱した後以降温しても、ブチリル基の導入量が多いことでアクリロイル基の過度の架橋反応を抑制し、反射波長は可逆的に短波長シフトすることも見出した。

この現象を利用すると、図4(b)に示すように、架橋性セルロース誘導体を用いて多種多様なフルカラーイメージングを作製することに成功した。まず、架橋性セルロース誘導体の液晶セルをある液晶相温度に加熱しながらフォトマスクを通じて紫外線を照射し、フォトマスクのパターンをある反射色で固定した。続いて、異なる液晶相温度にして全体に紫外線を照射することで、先のパターンの色とは異なる反射色の背景などを創り出すことができた。このように、架橋性セルロース誘導体はブラッグ反射特性で赤・緑・

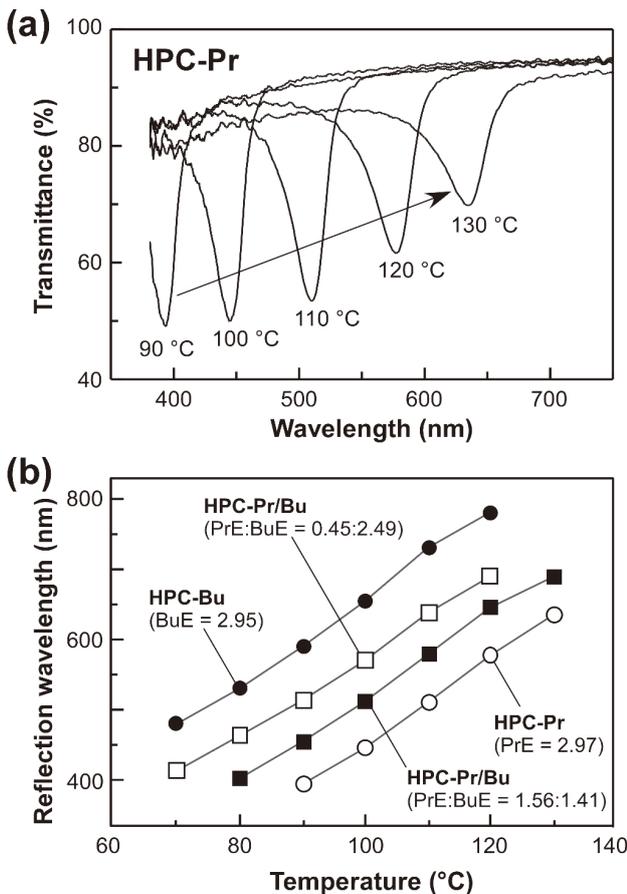


図3 (a) HPC-Pr (PrE=2.97) の液晶セルを90℃から130℃に昇温した時の透過スペクトル変化。(b) HPC-Prエステル(○: PrE=2.97)、HPC-Buエステル(●: BuE=2.95)、HPC-Pr/Bu混合エステル(□: PrE: BuE=0.45: 2.49, ■: PrE: BuE=1.56: 1.41)における反射ピークの温度依存性。

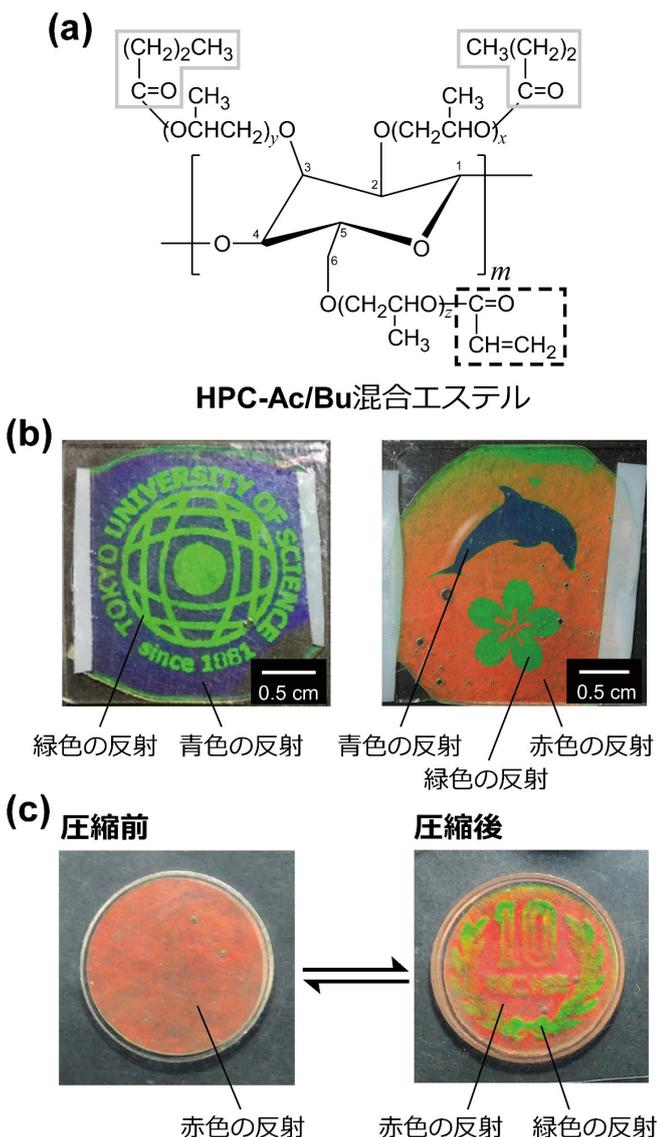


図4 (a) 架橋性セルロース誘導体であるHPC-Ac/Bu混合エステルの化学構造式。(b) 架橋性セルロース誘導体によるフルカラーイメージングフィルム。(c) 架橋性セルロース誘導体を用いた物体表面上の凹凸の可視化。圧縮前、赤色の反射を示すフィルムに10円硬貨を押し付けると、緑色の数字と模様が浮かび上がり、10円硬貨表面のわずかな凹凸を反射色の変化で可視化できる。

青の「光の三原色」を表現でき、光照射による架橋反応を利用することでフルカラーイメージングを実証することができた⁵⁾。

3.4. 架橋性HPC誘導体による凹凸センシング

前述した架橋性セルロース誘導体のさらなる特長として、ブラッグ反射特性のみならずゴム弾性を有したセルロース液晶エラストマー膜になることが挙げられる。2枚のガラス基板の間で作製したセルロース液晶エラストマー膜を2枚のガラス基板から剥離すると、この膜は反射色を保ちつつゴム弾性も有していた⁶⁾。

たとえば、初期状態で赤色の反射、すなわち約630nmの反射波長を示すセルロース液晶エラストマー膜を用意して透明なプラスチックスプーンで押しつけると、興味深いことに、圧縮した部分だけが赤色から緑色の反射に変化した。このときの反射波長は約480nmであった。しかも、押しつけていたスプーンを膜表面から取り去れば、緑色の反射は初期状態の赤色に直ちに戻った。圧縮と解放を繰り返しても、この反射色の変化は可逆的であることも確認した。この現象は、機械的圧力によってセルロース液晶エラストマー膜の膜厚を縮めたことで、コレステリック液晶の分子らせんピッチ(p)も同時に収縮し、式(1)にしたがってブラッグ反射の中心波長(λ_{Ref})が短波長側にシフトしたと推察できる。

この現象を利用すると、物体表面の凹凸を可視化することができた⁷⁻⁹⁾。たとえば、黒いゴムシート上にセルロース液晶エラストマー膜を作製し、10円硬貨の表面上にこの黒いゴムシートを載せた。圧縮前は赤色の反射を示したが、透明なアクリル板を介してセルロース液晶エラストマー膜を圧縮すると、図4(c)のように10円硬貨の表面上に刻まれた数字や模様が緑色の反射として浮かび上がり、物体表面の凹凸を可視化することができた。なお、10円硬貨の表面上の凹凸の高さの差はおおよそ100 μ mである。今後、セルロース液晶エラストマー膜をさらに最適化すれば、より微細な表面の凹凸を可視化することができるはずである。

本研究で発見したセルロース液晶エラストマー膜をトンネルや高速道路の外壁などに貼り付ければ、外壁にクラックや歪みなどが生じたときに反射色が瞬時に変化するので、いち早く崩落の危険性を視覚的に察知することができる。さらに、人体の表面に貼り付ければ、ウェアラブルセンサーとして活用でき、脈拍や血圧などリアルタイムでモニターができる可能性がある。これらに加えて、圧電素子を使えば、簡便で低環境負荷な反射型フルカラーディスプレイへの応用も期待できる。

4. 総括

本報告では、セルロースを原料にしたコレステリック液晶の創製とフルカラーイメージングや凹凸センシングへの応用について紹介した。

本発表者らは低環境負荷なセルロースに着目して、セルロースの側鎖を適切な官能基で化学修飾すると、100℃以下という比較的低い温度領域で鮮やかなブラッグ反射を示す新しいコレステリック液晶を創製することができた。さらに、ある種の架橋性セルロース誘導体は全可視波長領域、すなわち赤・緑・青でブラッグ反射を示し、加熱しながら光架橋反応を起こせば、フルカラーイメージングへの応用も実証することができ、今後、人体に優しい化粧品の色材

への応用を目指す。しかも、これだけでなく、機械的な圧力を加えることで反射色が変わるセルロース・コレステリック液晶エラストマー膜になることも発見し、物体表面の凹凸センシングも可能であった。

謝 辞

ここで紹介した研究は当研究室のメンバーの協力による成果であり、メンバー各位に心よりお礼を申し上げます。また、本研究課題を遂行するにあたり、公益財団法人コスメトロジー研究振興財団のご支援を頂きましたことに深謝を申し上げます。

(引用文献)

- 1) T. Ishizaki, S. Uenuma, and S. Furumi, *Kobunshi Ronbunshu*, **72**, 737 (2015).
- 2) S. Furumi, *Chem. Rec.*, **10**, 394 (2010).
- 3) S. Furumi, *Polym. J.*, **45**, 579 (2013).
- 4) M. Fukawa and S. Furumi, *EKISHO*, **22**, 214 (2018).
- 5) <https://www.nikkan.co.jp/articles/view/00495823>.
- 6) 古海 誓一, 鈴木 花菜, 石崎 拓郎, 特願 2016-186266.
- 7) 古海 誓一, 鈴木 花菜, 府川 将司, 特願 2018-014066.
- 8) 古海 誓一, 府川 将司, 鈴木 達也, 鈴木 花菜, 特願 2018-063259.
- 9) 古海 誓一, 鈴木 花菜, 府川 将司, 早田 健一郎, 古川 真実, 青木 瑠璃, 川口 茜, PCT/JP2019/003267.