

研究助成報告書（中間・終了）

整理番号	H28-J-021	報告者氏名	古海 誓一
------	-----------	-------	-------

研究課題名 新規セルロース誘導体によるフルカラーイメージングへの応用

<代表研究者> 機関名：東京理科大学 職名：准教授 氏名：古海 誓一

<共同研究者> なし

<研究内容・成果等の要約>

ヒドロキシプロピルセルロース (HPC) は、紙、綿、パルプの主成分であるセルロースの誘導体であり、人体や環境に無害なので医薬品やサプリメントにも使われている汎用性の高い高分子である。側鎖を適切な官能基で化学修飾した HPC 誘導体はコレステリック液晶相を発現することが知られており、自己組織的に形成する分子らせん構造によってブラッグ則に応じた波長の反射色を呈する。これまで研究されている HPC 誘導体は 100 °C 以上の高い温度範囲で可視波長領域の反射色を呈するコレステリック液晶相が発現するため、デバイス応用を目指すには取り扱いにくいことが課題であった。

本研究では、独自の分子デザインによって比較的低い温度範囲で全可視波長領域において鮮やかな反射特性を示すセルロース誘導体のコレステリック液晶固定化膜を作製した。温度を変えながら紫外線を照射すると、コレステリック液晶由来の鮮やかな反射色を維持できるばかりでなく、フルカラーイメージングを実証することができた。しかも、架橋したセルロース誘導体の膜はゴム弾性を示し、機械的圧力の印加によってブラッグ反射が波長変化し、新たな圧力センシングを発見することができた。

架橋性 HPC 誘導体は、¹H-NMR や FT-IR のスペクトルによって化学構造を同定した[1]。配向処理を施したガラス基板で架橋性 HPC 誘導体の液晶セルを作製し、ブラッグ反射特性の温度依存性を評価するだけでなく、架橋反応後、液晶セルからセルロース液晶エラストマー膜を取り出して、そのゴム弾性特性についても測定を行った。

側鎖を化学修飾した架橋性 HPC 誘導体の液晶セルを作製し、ブラッグ反射特性の温度依存性を調べると、60 °C から 120 °C に昇温することで反射波長は 400 nm から 715 nm の可視波長領域で連続的に長波長シフトした。この反射波長シフトは昇温過程のみならず降温においても可逆的であり、液晶セルを所定のコレステリック液晶の液晶相温度に保持しながら紫外線を照射すると、任意の反射色を維持することが可能であった。紫外線を照射した架橋性 HPC 誘導体の液晶セルを室温から 130 °C まで昇温しても、ブラッグ反射の波長はある程度維持でき、HPC 誘導体のポリマーネットワーク間で起こった架橋反応によって反射波長の熱安定性を向上することができた。

さらに、この架橋性 HPC 誘導体を紫外線照射して架橋した固定化膜は、ブラッグ反射だけでなくゴム弾性も示すセルロース液晶エラストマー膜になることを発見した[1]。この膜の膜厚方向に機械的な圧力を加えると、圧縮した部分だけブラッグ反射のピーク波長が短波長シフトした。さらに、圧力の印加と解放を繰り返すことで反射色を可逆的に変化させることができた。この機械的圧力による反射色の変化はセルロース液晶エラストマー膜のゴム弾性に基づいた分子らせんピッチの伸縮に起因しているため、セルロース誘導体を活用した新しい圧力センシングへの応用が期待できる。

【参考文献】 [1] 古海 誓一・鈴木 花菜・石崎 拓郎, 特願2016-18266.

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭

- (1) 古海 誓一、京都大学 化学研究所 高分子材料設計化学研究領域 講演会（2016年10月27日）。
- (2) 古海 誓一、科学技術振興機構(JST)・東京理科大学 新技術説明会（2016年11月8日）。
- (3) 古海 誓一・鈴木 花菜・木下 大樹・鈴木 達也・石田 豪・石崎 拓郎、日本ゴム協会・2017年
年次大会（2017年5月18～19日）
- (4) 古海 誓一、理窓会 理窓光学会・第70回講演会（2017年6月3日）。
- (5) 古海 誓一、高分子学会 高分子同友会・勉強会（2017年6月20日）。
- (6) 古海 誓一、イノベーション・ジャパン2017（2017年8月31日～9月1日）。
- (7) 古海 誓一、日本化学会 東海支部・第11回 東海支部若手研究者フォーラム ～高次な構造形成
がもたらす次世代の化学～（2017年11月30日）。
- (8) 古海 誓一、北海道大学 電子科学研究所 スマート分子材料講演会（2018年1月25日）。

ポスター

- (1) 鈴木 花菜・石崎 拓郎・石田 豪・古海 誓一、高分子学会・第25回ポリマー材料フォーラム（2016
年11月10～11日）。
- (2) 石崎 拓郎・鈴木 花菜・古海 誓一、高分子学会・第25回ポリマー材料フォーラム（2016年11
月10～11日）。
- (3) Kana Suzuki, Takuro Ishizaki, Go Ishida, Seiichi Furumi、2nd International Conference on Photoalignment
and Photopatterning in Soft Materials（2016年11月24～27日）。
- (4) Takuro Ishizaki, Kana Suzuki, Daiki Kinoshita, Seiichi Furumi、2nd International Conference on
Photoalignment and Photopatterning in Soft Materials（2016年11月24～27日）。
- (5) Daiki Kinoshita, Takuro Ishizaki, Seiichi Furumi、2nd International Conference on Photoalignment and
Photopatterning in Soft Materials（2016年11月24～27日）。
- (6) 酒井 瞭・大西 耀・井戸 里美・青井 遼・本田 智士・古海 誓一、日本MRS・第26回 日本MRS
年次大会（2016年12月19～22日）。
- (7) 大西 耀・井戸 里美・青井 遼・酒井 瞭・古海 誓一、ナノ学会・第15回大会（2017年5月10
～12日）。
- (8) 井戸 里美・大西 耀・青井 遼・酒井 瞭・古海 誓一、ナノ学会・第15回大会（2017年5月10
～12日）。
- (9) 古海 誓一・鈴木 花菜・木下 大樹・鈴木 達也・石田 豪・石崎 拓郎、日本ゴム協会・2017年
年次大会（2017年5月18～19日）
- (10) 木下 大樹・石田 豪・鈴木 花菜・鈴木 達也・障子 雄介・府川 将司・古海 誓一、高分子学会・
第26回ポリマー材料フォーラム（2017年11月16～17日）。
- (11) 鈴木 達也・石田 豪・鈴木 花菜・木下 大樹・障子 雄介・府川 将司・古海 誓一、高分子学会・
第26回ポリマー材料フォーラム（2017年11月16～17日）。
- (12) 鈴木 花菜・石田 豪・木下 大樹・鈴木 達也・障子 雄介・府川 将司・古海 誓一、高分子学会・
第26回ポリマー材料フォーラム（2017年11月16～17日）。
- (13) 山田 陽平・大西 耀・佐藤 龍・小池 尊・土屋 沙織・古海 誓一、日本MRS・第27回 日本MRS
年次会（2017年12月5～7日）。
- (14) 山根 拓也・大西 耀・酒井 瞭・山田 陽平・土屋 沙織・古海 誓一、日本MRS・第27回 日本
MRS 年次会（2017年12月5～7日）。
- (15) 酒井 瞭・大西 耀・山根 拓也・井戸 里美・金子 希望・青井 遼・光山 健太・古海 誓一、日本
MRS・第27回 日本MRS 年次会（2017年12月5～7日）。

誌上

- (1) 古海 誓一，“身のまわりのソフトなフォトニクス材料”，理工系の基礎 教養化学（丸善出版），

- 98–99 (2016).
- (2) S. Sato, A. Yoshii, S. Takahashi, **S. Furumi**, M. Takeuchi and H. Isobe, “Chiral intertwined spirals and magnetic transition dipole moments dictated by cylinder helicity”, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **114**, 13097–13101 (2017).
 - (3) **S. Furumi**, H. Fudouzi and T. Sawada, “Tuneable Micro-Patterned Colloid Crystal Lasers”, *Micro- and Nanophotonic Technologies* (WILEY), Chapter 21, 489–505 (2017).
 - (4) **古海 誓一**, “自己組織化によるソフトな有機フォトニック結晶レーザー”, *レーザー研究* **46** (1), 30–35 (2018).
 - (5) **古海 誓一**, “アルコールから、書き換え可能なフルカラー記録材料を合成!!”, *高分子*, **67** (1), 40 (2018).
 - (6) H. Onishi, S. Ido, R. Aoi, M. Hosaka, S. Honda and **S. Furumi**, “One-pot synthesis of silver indium sulfide ternary semiconductor nanocrystals with highly luminescent performances from low-toxic precursors”, *Chem. Lett.*, in press (2018).
 - (7) **古海 誓一**, 府川 将司, 鈴木 花菜, “紙材料から新しい圧力センシングゴムの開発”, *加工技術*, 印刷中 (2018).
 - (8) **古海 誓一**, 鈴木 花菜, 府川 将司, “ゴム弾性を有するセルロース誘導体の新しい圧力センシング”, *日本ゴム協会誌*, 印刷中 (2018).
 - (9) 木下 大樹, **古海 誓一**, “ジオール誘導体のコレステリック液晶による書き換え可能なフルカラー記録への応用”, *機能材料*, 印刷中 (2018).

メディアでの報道発表や新聞発表

- (1) 日経産業新聞 第1面・第8面、2016年11月8日 掲載（当記事は「日経産業新聞セクション」に選定されました。）。
- (2) TBS テレビ「未来の起源」、2017年1月22日 放送。
- (3) 化学工業日報 第1面、2017年11月13日 掲載。
- (4) 化学工業日報 第1面、2017年11月28日 掲載。

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

セルロースは、デンプンと同様にグルコース（ブドウ糖）が直鎖状に重合した植物由来の天然高分子である（図 1a）。水と二酸化炭素を使った光合成によって、植物がセルロースを生産してくれる。デンプンとセルロースの大きな違いとして、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が挙げられる。人類は 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。つまり、人類にとってセルロースは非可食性の天然資源である。しかしながら、自然界には、セルロースを分解できる酵素を持った草食動物や昆虫がいて、栄養源としてセルロースを食べて体内でグルコースに変換することができる。

セルロースは紙、綿、パルプの主成分なので、ノート、書物、衣類、建材などに使われており、古くから私たちの日常生活において身近な天然資源である。その他の化成品の例として、文房具であるセロハンテープは、セル

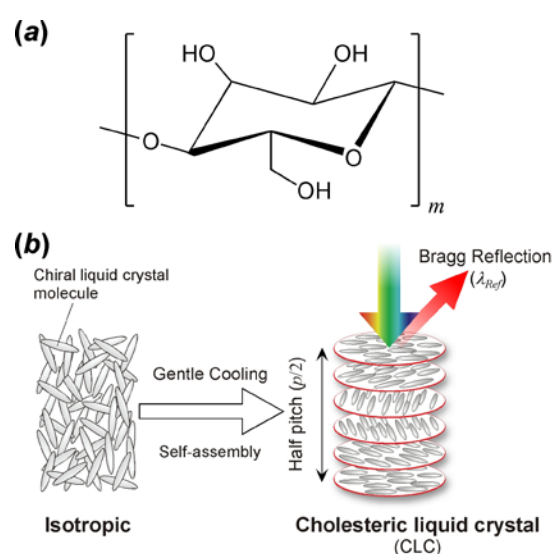


Figure 1 (a) Chemical structure of cellulose. (b) Illustration of supramolecular helical assemblies of chiral liquid crystal molecules at cholesteric liquid crystalline phase.

ロースを加工しビスコースを経て製造されている。ニトロセルロースを原料にして合成されたセルロイドは、19世紀後半に開発された樹脂であり、写真フィルムやピンポン玉として使われている。しかしながら、摩擦などで発火しやすい欠点があることから、現在ではセルロイドを目にすることが少なくなっている。また、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、セルロイドとは異なり難燃性であるため、繊維だけでなく、電線の中の絶縁体、たばこのフィルター、防火カーテンとしても使われている。グルコースモノマー中の3つのヒドロキシ基を全て酢酸エステルに化学修飾したセルローストリアセテート (TAC) のフィルムは、光学異方性がほとんどないために液晶ディスプレイで必要不可欠な偏光板保護フィルムとして採用されており、このフィルムのシェアは日本企業によってほとんど占められている。さらに、セルロースのグルコースモノマーユニットのあるヒドロキシ基をプロピレンオキシドでエーテル化したヒドロキシプロピルセルロース (HPC) は今日の医薬品、サプリメント、食料品の添加物として使われており、実は私たちは HPC を口にしていることがある。グルコースモノマーのヒドロキシ基の一部をカルボキシメチル基で化学修飾したカルボキシメチルセルロース (CMC) は、アイスクリームなどの増粘剤や乳化安定剤として使われており、CMC の毒性やアレルギー性は極めて低い。ここ最近の社会的風潮として、セルロースナノファイバー (CNF) も注目されている。CNF は鋼鉄の 1/5 の軽さで鋼鉄の 5 倍の機械的強度を示すので、カーボンファイバーの代替材料を目指した研究開発が活発化している。しかも、CNF は 1 兆トン以上の蓄積があるといわれており、将来、持続的再生可能な生物資源 (バイオマス) のキーマテリアルとして期待されている。このように、古代から現代にわたって、セルロースは幅広い分野で活躍していることがわかる。

セルロースのモノマーユニットであるグルコースには、3つのヒドロキシ基が存在しており (図 1a)、セルロースのポリマーネットワーク間で働く多数の水素結合が形成しているので熱水にも溶かすことは難しい。しかしながら、前述したヒドロキシプロピル基を持つ HPC は水に溶けるようになるばかりでなく、高濃度の HPC 水溶液は可視波長領域にブラッグ反射を示すリオトロピック・コレステリック液晶になることが知られている。

コレステリック液晶とは、キラルな液晶分子が平行配列したネマティック液晶の層を有し、その各層の分子軸方向が隣接する層の分子軸方向とわずかに回転することで、全体として常光と異常光の屈折率が周期的に変調した超分子らせん構造を形成している (図 1b)。超分子らせん軸に沿って入射した光は右回りと左回りの2つの円偏光成分に分かれ、コレステリック液晶の分子掌性と同一方向の円偏光は液晶の超分子らせん構造によって反射されるが、逆向きの円偏光は液晶を感じずにそのまま透過していく。この反射光の中心波長 (λ_{Ref}) はコレステリック液晶の分子らせんピッチ (p) と平均屈折率 (n_{Av}) によって決定でき、ブラッグの法則を満たす式(1)で表すことができる。

$$\lambda_{Ref} = n_{Av} \times p \quad \text{式(1)}$$

さらに、この反射バンドの波長範囲 ($\Delta\lambda_{Ref}$) は、液晶の複屈折 (Δn) を含む式(2)によっておおよそ求めることができる。

$$\Delta\lambda_{Ref} = \Delta n \times p \quad \text{式(2)}$$

数百ナノメートルの分子らせんピッチを持つコレステリック液晶に白色光を照射すると、可視波長域に発現したブラッグ反射を目視することができる。しかも、コレステリック液晶の分子らせんピッチは温度、電場、磁場といった外部刺激によって伸縮し、それに伴ってブラッグ反射のピーク波長もコントロールできるので、反射型ディスプレイや光メモリーへ応用できる。さらに、最近では、コレステリック液晶を一次元フォトニック結晶と見なし、ブラッグ反射、すなわちフォトニックバンドギャップのバンド端における群速度異常の現象を利用したミラーレスレーザー発振に関する研究が大きな注目を集めている。

前述のように、セルロースを原料として用いたコレステリック液晶に関する研究は当初、溶媒を加えて液晶相が発現するリオトロピック液晶が主流であったが、その後、セルロースや HPC の側鎖に

あるヒドロキシ基をさまざまな官能基で化学修飾することで、温度によって液晶相が現れるサーモトロピック・コレステリック液晶が報告されてきた。これまでの研究報告例を調べてみると、側鎖を化学修飾した HPC 誘導体は可視波長域でブラッグ反射を呈することができるが、100 °C 以上の高い温度範囲でコレステリック液晶相が発現するので、デバイス応用を目指すには取り扱いにくいことが課題であった。

本研究では、本申請者らが最近、取り組んでいる「セルロース誘導体によるコレステリック液晶の発現」に関するノウハウを生かして、側鎖に重合性官能基を有し、400~800 nm の全可視波長領域でブラッグ反射を示す新しい架橋性セルロース誘導体を合成した。

本申請者らは、セルロースをプロピレンオキシドによってエーテル化したヒドロキシプロピルセルロースを出発原料として用いた。はじめに、ヒドロキシプロピルセルロースの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定し、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: Molar Substitution) を算出した。同時に、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: Degree of Substitution) は、イソシアン酸トリクロロアセチルで滴定することで算出した。これらの MS や DS 値は、今後、セルロース側鎖に導入するアクリロイル基や他の官能基の導入量、すなわちエステル化度を求める際、必要不可欠な情報である。

ついで、ヒドロキシプロピルセルロースと塩化アクリロイルを反応させて、側鎖を重合性官能基のアクリロイル基でエステル化した架橋性セルロース誘導体を合成した。繰り返し再沈殿で精製したセルロース誘導体の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの測定で、5.8~6.6 ppm 付近に現れるアクリロイル基由来の積分値とヒドロキシプロピルセルロース由来の積分値から、セルロースに対するアクリロイル基のエステル化度を算出した。加えて、これまでの申請者の知見では、セルロースの側鎖に嵩高い官能基を導入すると、官能基の立体的な効果によってコレステリック液晶相の温度範囲が低くなる実験事実がある。そこで、アクリロイル基に加えてさまざまな官能基を混合修飾したセルロース誘導体も合成した。

側鎖の一部をアクリロイル基で残りをブチル基で混合エステルした架橋性セルロース誘導体 (HPC-Ac/Bu) を合成した (図 2a)。温度によるブラッグ反射の変化はアクリロイル基とブチル基の混合比で異なるが、30 °C から 110 °C の温度範囲において、大半の HPC-Ac/Bu ではブラッグ反射のピーク波長は 400 nm から 800 nm の全可視波長領域でシフトした。しかも、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 °C 程度に加熱した後に降温しても、ブチル基の導入がアクリロイル基の過度の架橋反応を抑制することで、反射波長は可逆的に短波長シフトすることを見出した。

この現象を利用すると、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 (図 2b)。コレステリック液晶相温度に加熱しながら紫外線照射すると、セルロース誘導体のポリマーネットワーク間でアクリロイル基の光架橋反応が起こり (図 2a)、コレステリック液晶由来の超分子らせん構造、つまりブラッグ反射の色を固定化することができる。よって、ある温度で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後、異なる温度にして全体に紫外線を照射すれば異なる反射色の背

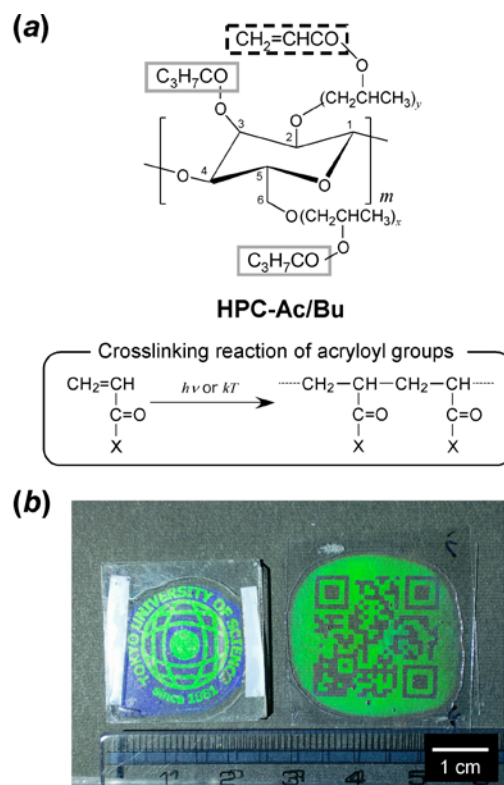


Figure 2 (a) Chemical structure of the crosslinkable cellulose derivative possessing both butyryl and acryloyl groups in the side chains (HPC-Ac/Bu). The lower scheme represents the crosslinking reaction of acryloyl groups initiated by irradiation with UV light or thermal treatment. (b) Photograph of color images written on cells of the crosslinked cellulose derivative, which were prepared by patterned irradiation with UV light through photomasks at the appropriate cholesteric liquid crystalline temperatures.

景などを創り出すことができる。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・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。

前述した架橋性セルロース誘導体のさらになる特長として、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・コレステリック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・コレステリック液晶エラストマー膜を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。

初期状態で赤色の反射を示すセルロース・コレステリック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に変化した(図3a)。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(図3b)。この現象は、機械的圧力によってセルロース・コレステリック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。

本研究で発見したセルロース・コレステリック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時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、脈拍センサーや血圧センサー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可能である。

以上のように、セルロースによるコレステリック液晶の創製と応力センシングへの応用について紹介した。本申請者らは環境や人体に優しく安価で入手できるというセルロースの特徴に着目して、独自の分子デザインによってセルロースの側鎖を化学修飾すると、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、全可視波長領域、すなわち赤・緑・青で光のブラッグ反射を呈する新しい架橋性セルロース誘導体を合成したところ、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た。今日の生活に深く浸透している液晶ディスプレイ(LCD)は、石油資源を原料として人工的に化学合成した液晶材料を採用しており、環境や人体に有害な材料である。しかも、LCDの2枚の透明電極に挟まれた液晶材料を選択的に抽出することは極めて困難であり、リサイクル・リユースができない。そのまま廃棄すれば、将来、液晶材料による公害・環境問題になる可能性がある。それに対して、セルロースは地球や人体に優しいので、天然資源を活用した低環境負荷なソフトフォトリソグラフィデバイス創製が実現できれば、資源が乏しいわが国にとって貴重な石油資源を使わなくて済み、今日、直面している省資源・環境問題に貢献できる。

この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も発見した。膜表面から機械的な力を加えると、分子らせんピッチの伸縮によってブラッグ反射の色が可逆的に変化した。今後、高

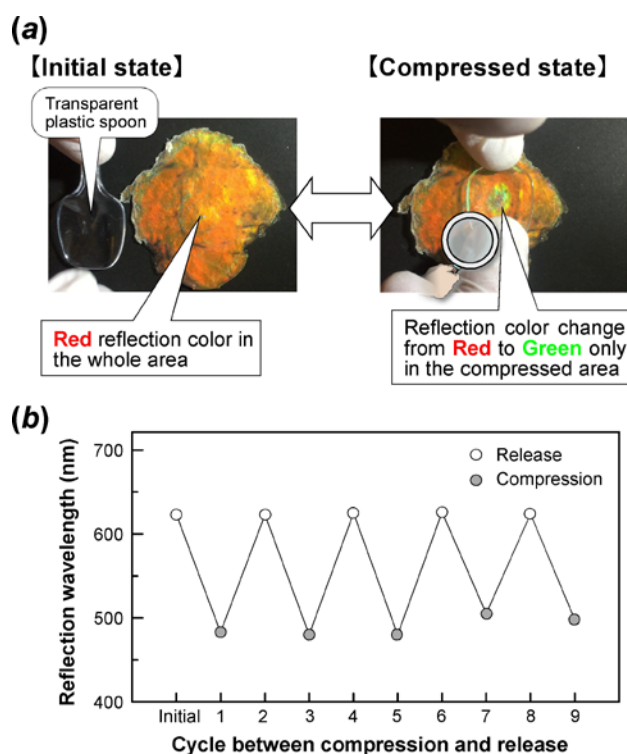


Figure 3 (a) Photographs of the elastic film of crosslinked cellulose derivative before (left) and after mechanically compressing the film surface with a transparent plastic spoon (right). (b) Changes in Bragg reflection wavelength observed from the elastic cellulose film by compressing and releasing in the repetitive way.

速道路やトンネルの外壁といった社会インフラなどの老朽化をいち早く検知できる歪みセンサーや皮膚表面に加わるわずかな力をリアルタイムで察知できるウェアラブルセンサーなどへ研究展開をしていく予定である。