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

古 海 誓 一*・鈴 木 花 菜・府 川 将 司

Elastic Cellulose Derivatives for Novel Mechanical Stress Sensing

Seiichi FURUMI*, Kana SUZUKI and Masashi FUKAWA (Department of Applied Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science 1-3 Kagurazaka, Shinjuku, Tokyo 162-8601) furumi@rs.tus.ac.jp

This review article highlights an overview of cellulose derivatives for novel mechanical stress sensing. Natural polymers such as cellulose are known to form cholesteric liquid crystal (CLC) phase typically over 100 °C after chemical modification of their side chains. Bragg reflection is one of the most unique and important optical properties of the CLC helical structures. When hydroxypropyl cellulose (HPC) was esterified with both propionyl and another groups, we serendipitously found the continuous changes of Bragg reflection peak throughout the full visible-wavelength range between 400 nm and 800 nm at relatively low CLC mesophase temperatures below 100 °C. Furthermore, full-color imaging could be realized by crosslinkable HPC derivatives tethering acryloyl side chains. More interestingly, we succeeded in the demonstration of novel mechanical stress sensing by the elastic CLC films of crosslinked HPC derivatives, leading to the visualization of external mechanical stress as the changes in Bragg reflection color. In this way, the elastic cellulose CLC films are available as the social infrastructure sensors for deterioration or damage of concretes, wearable sensors for human medical care, and so forth.

(Received on October 31, 2017)

Key Words : Cellulose, Cholesteric Liquid Crystals, Bragg Reflection, Elasticity, Mechanical Stress

1. は じ め に

セルロースは、Figure 1aに示すように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。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ート（TAC）のフィルムは、光学異方性がほとんどない

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

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。

2. セルロースを用いたコレステリック液晶の研究背景

セルロースのモノマーユニットであるグルコースには、Figure 1aに示したように3つのヒドロキシ基が存在しており、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リोट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^{1,2)}。

コレステリック液晶とは、Figure 1bに示すように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。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じ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、逆回りの円偏光は液晶を感じずにそのまま透過していく³⁾。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。

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

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。

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

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⁴⁻⁷⁾。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⁸⁻¹⁰⁾。

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リोट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¹¹⁻¹⁷⁾。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℃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。

3. HPC誘導体のサーモトロピック・コレステリック液晶

筆者らは、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を礎に

してHPCの側鎖を化学修飾すると、室温付近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の創製に成功した¹⁸⁾。

HPC ($M_w: 2.8 \times 10^4$; $M_w/M_n: 1.6$) を出発物質として、Figure 2aに示すように塩化プロピオニルとR'のような官能基をもつ種々の酸塩化物と反応させて、HPC-Pr/R'混合エステルを得た。ここで用いたHPCの¹H-NMRスペクトルを測定すると、モノマーユニットであるβ-グルコース中のヒドロキシプロピル基の平均数 (MS) は4.0であった。ヒドロキシ基の反応性を考慮すると、Figure 2a中のxとyの値はそれぞれ2になると推察できる。さらに、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) はイソシアン酸トリクロロアセチルを用いた滴定により2.3であることを確認した¹⁸⁾。HPCのエステル化反応後、FT-IRスペクトル測定をすると、HPCのヒドロキシ基の伸縮振動に由来した3,600 ~ 3,000 cm⁻¹のブロードな吸収帯が完全に消失しており、反応が進行していることを確認した。繰り返しの再沈殿によって精製した後、HPC-Pr/R'におけるプロピオニル基とR'の官能基のそれぞれエステル化度を算出するために、後述のような¹H-NMRスペクトルの解析を行った。

代表的な実験結果として、プロピオニル基とブチリル基で混合エステルしたHPC-Pr/Buの¹H-NMRスペクトルをFigure 2bに示す。それぞれのピークを帰属すると、0.9 ~ 1.0 ppmのピークはブチリル基の末端メチルの水素であり、1.0 ~ 1.3 ppmのピークはヒドロキシプロピル基の末端メチルの水素とプロピオニル基の末端メチルの水素が重なっている。1.6 ~ 1.7 ppmのピークはブチリル基の末端に隣接するメチレン基の水素、2.2 ~ 2.4 ppmのピークはカル

ボキシル基に隣接するプロピオニル基とブチリル基のメチレン基の水素、2.8 ~ 4.5 ppmのピークはβ-グルコースモノマーユニットにある水素と鎖中のヒドロキシプロピル基が有するメチン基の水素と帰属した。4.8 ~ 5.1 ppmのピークは、末端のヒドロキシプロピル基がエステル化した場合のメチン基の水素とβ-グルコースモノマーユニットの2位または3位のヒドロキシ基がエステル化した場合のメチン基の水素の可能性はある。

HPC-Pr/Buのプロピオニルエステル化度をPrE、ブチリルエステル化度をBuEと定めると、Figure 2bの¹H-NMRスペクトルから、PrEは1.56、BuEは1.41であると計算できた。Figure 2aにHPCの化学構造式を示したように、セルロースと同様にHPCにおいても、1つのグルコースモノマーユニットに3つのヒドロキシ基が存在しているので、理論的にはPrEとBuEの総和は3.0になるはずであるが、これらのエステル化度の算出値には0.1程度の誤差が生じる。したがって、HPC-Pr/Buの中には未反応のヒドロキシ基はほぼ存在していないと推察できる。

4. HPC誘導体によるコレステリック液晶の反射特性

HPC誘導体の液晶セルを作製し、温度を変化させながら透過スペクトルを測定することで、ブラッグ反射の温度依存性について調べた。ラビング処理をした2枚のポリビニルアルコール塗布ガラス基板の間に200 μmのPTFEスペーサーとともにHPC誘導体を挟み込み、液晶セルを作製した。

Figure 3aは、HPCをブチリル基単独で十分にエステル化したHPC-Bu (HPC-Bu: BuE = 2.95) の透過スペクトルの変化である。HPC-Buの液晶セルを70 °Cに加熱すると、ブラッグ反射は青色の波長領域である480 nm付近に現れた。その後、10 °C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、緑色と赤色の波長領域を経て、120 °Cでは近赤外波長領域の780 nmまでシフトした。一方で、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) では、90 °Cから130 °Cへ昇温すると、ブラッグ反射波長は400 nmから635 nmまで長波長シフトした (Figure 3b: ○)。

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種類の官能基で混合エステル化したHPC-Pr/Bu (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べた。その結果、単独で官能基をエステル化したHPC-Pr (Figure 3b: ○) とHPC-Bu (Figure 3b: ●) の反射波長シフトの間の値を保ちながら、混合エステルであるHPC-Pr/Buの反射波長は変化した (Figure 3b: ■, □)。したがって、HPC側鎖をプロピオニル基とブチリル基を

Figure 2 (a) Esterification of hydroxypropyl cellulose (HPC) for the HPC mixed esters possessing both propionyl and another R' groups in the side chains. (b) ¹H-NMR spectrum of the HPC mixed ester tethering both propionyl and butyryl groups (HPC-Pr/Bu, PrE:BuE = 1.56:1.41) in CDCl₃ with tetramethylsilane as the internal standard.

Figure 3 (a) Changes in the transmission spectra of the HPC-Bu (BuE = 2.95) cell upon heating from 70 °C to 120 °C in a stepwise manner. (b) Temperature dependence of Bragg reflection wavelength observed from the HPC-Pr/Bu cells (closed circles: PrE:BuE = 0.2:9.8, open squares: PrE:BuE = 0.45:2.49, closed squares: PrE:BuE = 1.56:1.41, open circles: PrE:BuE = 2.97:0).

有する2種類の酸塩化物でエステル化すると、それらが相分離を起こさずに、ブラッグ反射の波長シフトを制御することがわかった。さらに、Figure 3b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 側鎖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、Figure 2aのR'の官能基として、大きな立体障害を持ち、かつ分子キラリティーを有するコレステリル基に着目して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%で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 °Cから80 °Cの比較的低い温度範囲においてブラッグ反射が発現した。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400 nmから800 nmの全可視波長域で連続的にシフトすることを見出した。

5. 架橋性HPC誘導体によるコレステリック液晶と応用

前述のように、鎖長の異なるアルキル基で混合エステルしたHPC混合エステルは、その化学構造を最適化すると100 °C以下の温度で可視波長のブラッグ反射を確認することができた。しかし、当然ながら、ある温度で観察できたブラッグ反射由来の色は、異なる温度にすると変色してしまう。そこで、Figure 2aのようなコンセプトで、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、Figure 4a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 (HPC-Ac/Bu) を合成した。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リ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、ブチリ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、Figure 4b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。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、Figure 4aの化学反応式のように、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、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¹⁹⁾。

6. 架橋性HPC誘導体による新しい応力センシング

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・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²⁰⁾。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。

Figure 4 (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.

Figure 5aにあるように、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。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。Figure 5bに示すように、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・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

Figure 5 (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 repetitious way.

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。

7. ま と め

本稿では、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。

筆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の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。

謝辞

本稿で論述した研究は、石崎拓郎氏（現 東レ㈱）をはじめとする当研究室のメンバーの協力による成果であり、関係者に心よりお礼を申し上げます。また、科学技術推進機構（JST）・戦略的創造研究推進事業 さきがけ、科学研究費・基盤研究（B）、さらには中部電気利用基礎研究振興財団、倉田記念日立科学技術財団、池谷科学技術振興財団、双葉電子記念財団、泉科学振興財団、コスメトロジー研究振興財団からの研究費のご支援を受けて、本研究成果を得ることができました。この場を借りて深く感謝申し上げます。

References

- 1) Werbowyj, R. S.; Gray, D. G.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **34**, 97 (1976)
- 2) Fried, F.; Sixou, P.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **22**, 239 (1984)
- 3) Coles, H.: "Handbook of Liquid Crystals Vo. 2A" Demus, D.; Goodby, J.; Gray, G. W.; Spiess, H.-W.; Vile, V. Eds., Wiley-VCH, Weinheim, p. 335 (1998)
- 4) Tamaoki, N.: *Adv. Mater.*, **13**, 1135 (2001)
- 5) Akagi, K.; Mori, T.: *Chem. Rec.*, **8**, 395 (2008)
- 6) Nishiyama, I.: *Chem. Rec.*, **9**, 340 (2009)
- 7) O'Neill, M.; Kelly, S. M.: *Adv. Mater.*, **14**, 1135 (2003)
- 8) Ford, A. D.; Morris, S. M.; Coles, H. J.: *Materials Today*, **9** (7-8), 36 (2006)
- 9) Ozaki, M.; Matsuhisa, Y.; Yoshida, H.; Ozaki, R.; Fujii, A.: *Phys. Stat. Sol. (a)*, **204**, 3777 (2007)
- 10) Furumi, S.: *Chem. Rec.*, **10**, 394 (2010)
- 11) Yamagishi, T.-A.; Guittard, F.; Godinho, M. H.; Martins, A. F.; Cambon, A.; Sixou, P.: *Polym. Bull.*, **32**, 47 (1994)
- 12) Guittard, F.; Yamagishi, T.; Cambon, A.; Sixou, P.: *Macromolecules*, **27**, 6988 (1994)
- 13) Kosho, H.; Hiramatsu, S.; Nishi, T.; Tanaka, Y.; Kawauchi, S.; Watanabe, J.: *High Perform. Polym.*, **11**, 41 (1999)
- 14) Hou, H.; Reuning, A.; Wendorff, J. H.; Greiner, A.: *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 2050 (2000)
- 15) Hou, H.; Reuning, A.; Wendorff, J. H.; Greiner, A.: *Macromol. Biosci.*, **1**, 45 (2001)
- 16) Yamagishi, T.-A.; Nakamoto, Y.; Sixou, P.: *Cellulose*, **13**, 205 (2006)
- 17) Wenzlik, D.; Zentel, R.: *Macromol. Chem. Phys.*, **214**, 2405 (2013)
- 18) Ishizaki, T.; Uenuma, S.; Furumi, S.: *Kobunshi Ronbunshu*, **72**, 737 (2015)
- 19) <https://www.nikkei.com/article/DGXMZO09235700X-01C16A1X90000/>
- 20) Furumi, S.; Suzuki, K.; Kinoshita, D.; Suzuki, T.; Ishida, G.; Ishizaki, T.: *Nippon Gomu Kyokai Nenjitaikai Yoshishu*, 107 (2017)

日本語表記参考文献

- 18) 石崎拓郎, 上沼駿太郎, 古海誓一: 高分子論文集, **72**, 737 (2015)
- 20) 古海誓一, 鈴木花菜, 木下大樹, 鈴木達也, 石田豪, 石崎拓郎: 日本ゴム協会年次大会要旨集, 107 (2017)

古海 誓一；東京理科大学 理学部第一部 応用化学科（〒162-8601東京都新宿区神楽坂1-3）准教授。工博。平成13年、東京工業大学大学院 総合理工学研究科 物質科学創造専攻 博士課程 修了。専門は、高分子材料科学、フォトリソグラフィ材料。

鈴木 花菜；東京理科大学大学院 総合化学研究科 総合化学専攻（〒162-8601東京都新宿区神楽坂1-3）。平成28年、東京理科大学理学部第一部 応用化学科 卒業。専門は、高分子化学。

府川 将司；東京理科大学 理学部第一部 応用化学科（〒162-8601東京都新宿区神楽坂1-3）。現在、東京理科大学 理学部第一部 応用化学科 在学中。平成30年、卒業見込み。専門は、高分子化学。