セルロース系材料における基礎と応用

2. セルロース系分子複合材料

西 尾 嘉 之*

Basics and Applications of Cellulosic Materials

II : Molecular Compositional Materials Based on Cellulosics

by

Yoshiyuki NISHIO*

Key words : Cellulose, Molecular compositional materials, Biodegradable graft copolymers, Miscible blends, Interpenetrating polymer networks, Liquid-crystalline composites

1 緒 言

化石資源の漸減問題や持続可能な環境調和型循環社会の構築がクローズアップされる近年、バイオマスの新たな有効利用の途を開拓することは極めて意義の大きい課題である。特にセルロースは、水と二酸化炭素から光合成によって生成する有機物を起源とした天然高分子であり、莫大な生産性とクリーンな循環性をもつ素材として、その旧来利用の改善拡張と新たな用途開発がとりわけ重要となっている。

セルロースは、生物体構成由来の素材であるが故に、その存在する構造形態には階層性があり、例えば木細胞の集積体としての木材バルクのレベル ($10^0 \sim 10^2$ m) から、繊維集合体レベル ($10^{-2} \sim 10^{-5}$ m)、単繊維・フィブリルレベル ($10^{-4} \sim 10^{-7}$ m)、マイクロフィブリル・分子集合体レベル ($10^{-7} \sim 10^{-9}$ m)、そして単分子レベル ($10^{-9} \sim 10^{-10}$ m) に至る各階層構造に応じた種々の特性を有して

いる (表 1)。本連載講座の趣旨は、それらの各構造・特性を活かした種々の複合化によって、セルロースベースの高性能あるいは高機能性材料を新規設計する方法論を説くことにある。今回は、主として分子ならびに分子集合体レベルでの複合化を取り扱い、木材/プラスチック複合 (WPC)、フィブリル (微細繊維) やマイクロフィブリル (ナノクリスタル) の複合などに関する最近の進展については次回以降に紹介される予定である。

2 セルロースの分子構造と特性

セルロースは D-グルコピラノース (6 員環構造の D 体グルコース) が β -1, 4-グリコシド結合したポリグルカンの多糖であり、分子鎖は半剛直性とみなされる (図 1 (a))。グルコピラノース環上の 3 つの水酸基を接点に種々の修飾・誘導体化が可能であり、汎用のエステル誘導体 (図 1 (b)) やエーテル誘導体 (図 1 (c)) の生産方法は工業的に確立されている。また、共有結合だけでなく、水素結

表 1 天然素材セルロースが有する (a) 生来の基本特質と、(b) 各階層構造レベルにおける諸特性

(a) 生来の基本特質	
環境・生体適合性, 生物分解性を含めたりサイクル性, 再生産性	
(b) 各階層レベルにおける諸特性	
分子レベル ($10^{-9} \sim 10^{-10}$ m) :	豊富な官能基量 (水素結合などの相互作用能, 被化学修飾能), キラリティー, 半剛直性, 形態特異性
分子集合体レベル ($10^{-7} \sim 10^{-9}$ m) :	錯体形成, ゲル形成, 液晶形成 (中間相形成), 分子層・LB 膜形成, ミクロフィブリル・ナノクリスタル形成
単繊維 (フィラメント) レベル ($10^{-4} \sim 10^{-7}$ m) :	高アスペクト比 (小体積・大表面積), 指向性・集束性, 柔軟性, 力学的性能, 中空構造, 拡散輸送・収着機能
繊維集合体レベル ($10^{-2} \sim 10^{-5}$ m) :	集積構造, 交絡性, 吸湿・透湿性, 染色性, 光沢・風合い
材 / テキスタイルレベル ($10^0 \sim 10^2$ m) :	日常的条件下での静的・動的性能の均整化, 各種感性機能 (美感, 涼感・暖感, 良触感・音感, 和み・安心感), 嗜好的・付加的加工性 (表面修飾, 樹脂含浸, 焼成炭化)

† 原稿受理 平成 19 年 6 月 12 日 Received June 12, 2007 ©2008 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 京都大学大学院農学研究科森林科学専攻 〒606-8502 京都市左京区北白川追分町, Division of Forest and Biomaterials Sci., Graduate School of Agriculture, Kyoto Univ., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8502

図1 セルロースおよび汎用のエステルならびにエーテル誘導体: (a) セルロース; (b) セルロースエステル; (c) セルロースエーテル

合や配位結合などの二次結合によっても他分子・金属イオンなどとの相互作用をする。(ただし、この反面、自身の分子同士でも相互作用して会合でき、その強い分子間力のために溶媒に不溶または難溶であることになる)。さらに蛋白質などと同様に、生物由来であることによる分子特性としてキラリティーを保有している。蛋白質はアミノ酸を、多糖類は単糖を構成単位としているが、これらの構成単位は鏡像関係にあるL体、D体のいずれか一方の光学活性分子であり、その連結様式には高分子種に応じた規則性がある。したがって、できあがった高分子鎖には方向性が生じ、かつ全体的にも部分的にも分子不斉のある光学活性体となっている。

分子集合体レベルにおいては、セルロースは高結晶性のマイクロフィブリルを形成する。このフィブリルはパルプ状にしたセルロース繊維の酸処理によって、たとえば幅5～10nm、長さ100～200nm程度の針状ナノクリスタルとして取り出すことができる。また、セルロースとその誘導体の溶液は、光学的異方性の粘稠体である液晶相を自発形成したり、溶媒を孕んだまま固まるゲル化の挙動を示したりする。さらに、分子修飾による後天性の機能ともいえるが、糖鎖骨格(主鎖)が一平面内に配列し各側鎖がその平面に対して一定傾角で配向した、分子層の累積膜(LB膜)をガラス基盤上に形成させることができる。ただし、階層構造の合理性から、高次レベルの構造・特性は低次レベルのそれらと密接な因果関係を持って生じているはずである。たとえば、セルロース系の液晶相形成では、分子鎖が一方に並んだネマチック薄層が順次配向角を少しずつ変えながら積層した、旋回ラセン周期を持つコレステリック相(キラルネマチック相ともいう)をとる場合が多い(後述の図8参照)。実は、ネマチック配向層の形成要因は分子鎖の半剛直性に、積層の振れ要因は分子鎖の不斉(キラリティー)にそれぞれ由来している。

上に例示したように、セルロースは、環境適合性、リサイクル性、再生産性といった生来の基本特質に加えて、機能化用の分子素材としても魅力に富む有数の特性を備えている。ただし、このポリグルカンベースとした新規高機能性材料を創製するためには、石油系の純合成ポリマーに比較して構造設計上の任意性・多様性が概して

乏しい点や溶解性・成形加工性にも劣るというハンデを克服していく必要がある。以下では、既存のセルロース改質成果を利用しつつ、環境・生体適合性の高い異種素材との分子複合化手法を用いて、制御分解型の生分解性グラフト物、諸物性可変の相溶ブレンド体、相互侵入高分子網目(IPN)、および液晶光学材料などへの高機能化を図った最近の進展研究について紹介する。

3 セルロース系分子複合材料の設計と特性解析

3・1 生分解性グラフト共重合体

生分解性プラスチックとは、既存のプラスチックと同様に使え、廃棄後は微生物(酵素)などによって分解されて最終的に水と二酸化炭素として自然に還るプラスチックのことであり、その素材となるポリマーは、化学合成系(ポリ乳酸、ポリコハク酸ブチル、ポリε-カプロラクトンなど)、微生物産生系(ポリ-3-ヒドロキシ酪酸など)、および天然高分子系(改質セルロース・デンプンなど)の三種に大別される。これらのうち、微生物産生系と化学合成系の生分解性ポリマーの殆どは、化学構造上の分類からは脂肪族ポリエステル(またはポリヒドロキシアリカノエート)の一群に属し、天然高分子系は多糖類が主体である。なお、化学合成系に含めたポリ乳酸は、植物バイオマス由来のポリマー素材であり、トウモロコシや芋類のデンプンから得られる乳酸を原料として、それを直接重縮合するかまたは環状二量体としたラクチドを開環重合することによって合成される。天然高分子系の改質セルロースの代表格は、環境・コストの両面において優れた製造法が確立されているセルロースアセテート(CA)やセルロースプロピオネート(CP)であり(図1(b))、エステルの置換度が2.5と高くても生分解性であることが、活性汚泥法やコンポスト法によって確認されている。^{1), 2)}ここで置換度(DS)とは、セルロースの分子構造パラメーターの一つであり、グルコピラノース1残基当たりで元の水酸基が他基で置換された平均個数として定義され、上限は3である。

生分解性材料の設計において重要なのは分解速度および分解領域の制御と物性上のさらなる機能付加であり、それに適う1つの方法が、セルロース分子鎖に脂肪族ポリエステル鎖をグラフト共重合することである。²⁾グラフト共重合は多糖類の分子複合法の一つで、糖鎖を幹(骨格)として、その水酸基より別の分子鎖を枝接ぎする方法である。たとえば、環状エステルモノマーのグラフト重合反応を選択的に水酸基から開始させる触媒である2-エチルヘキサン酸スズ(SnEht)の使用は簡便であり、糖鎖を前もってアセチル置換しておくことで生分解性を維持したまま開始点密度(したがって枝密度)の調節ができる(図2)。この方法および類似法によって、種々の脂肪族ポリエステル鎖を枝鎖としたセルロースアセテート-*graft*-ポリヒドロキシアリカノエート(CA-*g*-PHA)が幅広い共重合組成(幹/枝重量比)に渡って合成されている。^{3), 4)}なお、本セルロース系グラフト物の特徴づける分子構造パラメーターとして、前項に記したDSとは別に、ピラノース環1個あたりに導入されたオキシアリカノイ

図2 生分解性を有するセルロース系グラフト共重合体の調製例

ル基（枝鎖中の繰り返し構造単位）の平均個数であるモル置換度 MS を定義でき、枝鎖エステル含有率を表す指標となる。DS 値や MS 値は、通常、 ^1H NMR スペクトルの測定によって定量できる。

特に枝鎖がポリ乳酸 (PLLA) の CA-*g*-PLLA については、共重合体組成と熱および力学物性との相関^{3), 4)}熱処理による分子凝集構造の発達と酵素分解挙動に与えるその効果^{5), 6)}などが詳細に検討されている。汎用の CA はガラス転移温度 T_g が高く ($> 195^\circ\text{C}$)、分解温度以下では熱可塑性に乏しいために単独での溶融加工に難がある。現状では環境に好ましくない低分子可塑剤の多量配合を伴って樹脂としての成形がなされている場合が多い。実際にアセチル DS = 2.1 ~ 2.4 の CA は 200°C で熱圧成形してもシート状にうまく加工できない。しかし、柔軟な脂肪族ポリエステル鎖で適度にグラフト化された CA-*g*-PLLA は、 200°C 以下でも均一透明なフィルムに成形可能となる。これは、導入されるラクチル基の MS の増加とともに T_g が急激に低下し熱流動性が著しく高まることによる。ただし MS > 14 (PLLA > 75 wt%) の高グラフト率の組成物 ($T_g = 50 \sim 65^\circ\text{C}$) では、溶融後急冷して得られる透明フィルムも、 T_g より高温で熱処理されると枝鎖 PLLA に由来する結晶相を誘起するので光学的性質（濁度）や引張強度・弾性率などが顕著に変化する。

生分解の“時空間制御”に関するモデル実験⁶⁾として、CA-*g*-PLLA の熱プレスフィルムを PLLA 分解酵素 Proteinase K を用いた加水分解に供し、分解前後における表面形態を原子間力顕微鏡 (AFM) で比較観察した一例を図 3 に示す。37°C の Tris-HCl 緩衝液 (pH 8.6) 中での 1 ヶ月にわたる試験で、初期には平滑であったフィル

図3 CA-*graft*-ポリ乳酸フィルムの酵素加水分解試験。分解前後において原子間力顕微鏡により得られた試料の断面プロファイル

ム表面に多数の微細突起が形成されているのが分かる。この突起形成は枝鎖のラクチル基が選択的に脱離したために生じたもので、別途、表面多重反射赤外スペクトル分析によってその選択性が確認されている。表面浸食による突起のサイズはグラフト物の共重合組成と作製フィルムの熱履歴によって変化し、特に熱処理によって誘起される非晶体積緩和と結晶化が分解速度を制御する重要因子になることも明らかになっている。また肉眼下では、フィルム表面の突起間に入射した光の拡散反射とその後の干渉効果によって、分解試料はしばしば真珠様の虹色を呈する。これら一連の結果は、分解速度の制御はもちろん、成分選択分解による成形物の微細切削（大表面積化）と光学機能の付与が可能で、新しい生分解性材料の設計コンセプトを提起するものである。

現在筆者らは、他の幹／枝鎖の組み合わせをとり揃え、セルロース系グラフト共重合体全般に渡って詳細な分子・材料特性の解析と比較考察を進めている。生分解性材料は、包装材・家電品筐体・文具・玩具・レジャー用品などの日常品用途をはじめ、農業・園芸用、医療用に需要が伸びると見込まれる。材料形態としては、三次元成形物、フィルム、および繊維以外に、発泡体や微粒子などの形態でも環境に適合する緩衝材や塗料などへの用途展開が可能である。

3・2 相溶ブレンド体

グラフト系と並行して、セルロースおよび誘導体の諸物性の改変を目的として、柔軟なビニルポリマーや脂肪族エステルとのブレンド体に関する一連の研究が進展している。本項では、特にフィルムや分離膜分野で重要なセルロース有機酸エステルの相溶ブレンドについて述べる。

一般に、異種のポリマー同士が分子オーダーで相溶（混和）するのはまれであり、互いに引き合う分子間相互作用の介在する場合に限られる。セルロースアセテート (CA)・ブチレート (CB) と相溶しうる数少ないビニルポリマーの例としてビニルピロリドン (VP) ユニット含有ポリマーがあり、糖鎖上の残存水酸基と VP のカルボニル基との間での水素結合形成が相溶化の駆動力となる（図 4 中の構造式参照）。図 5 には、CA とポリビニルピロリドン (PVP)、ポリメタクリル酸メチル (PMMA)、および VP-メタクリル酸メチル (MMA) ランダム共重合体 (P(VP-co-MMA)) との各ブレンド系について相溶性を判定した結果を例示した。⁷⁾アセチル DS と VP 含有率が

図4 CA/P(VP-co-MMA)ブレンド系における各成分の分子構造式と分極率ユニットの異方性

図5 CA/P(VP-co-MMA)ブレンド系の相溶マップ。
○は相溶, ×は非相溶を表す

異なる種々の CA/P(VP-co-MMA) ペアについて、各々約 10 組成のフィルム試料を混合溶液からキャスト製膜し、示差走査熱分析 (DSC) による T_g の組成依存性の調査から評価したものである。図 6 に DSC サーマグラムの実測例を示した。DS = 1.80 の CA と PMMA ホモポリマーから成るペアでは (図 6 (a)), 両ポリマーに由来する 2 つの T_g が観測されている。これに対して、同じ CA と VP : MMA = 0.50 : 0.50 mol/mol の P(VP-co-MMA) から成るペアでは (図 6 (b)), ブレンド試料の T_g が両成分ポリマーの T_g の中間位置にただ 1 つ現れ、それが CA 含有率の増加に伴って系統的に高温側に移動している。それぞれ、典型的な非相溶と相溶の挙動を示している。

図 5 にマッピングしたように、CA/P(VP-co-MMA)系では、おおそ DS < 2.5 の CA と VP > 30mol% の P(VP-co-MMA) から成るブレンドは相溶し、より高置換度の CA または VP 含有率の極めて低いビニルポリマーを成分とした場合には非相溶ブレンドとなる。フーリエ変換赤外分光ならびに ¹³C CP/MAS 固体 NMR の各スペクトル測定によって、図中の相溶ペアの領域では成分間の水素結合頻度が高く、非相溶の領域ではそれが乏しいというデータが得られている。また、相溶ブレンドについては、固体 NMR 法によるプロトンのスピン-格子緩和時間の測定結果に基づいて、3nm 以下のスケールで混合の均一性が保証されている。

本 CA/P(VP-co-MMA)系については、PMMA と CA が共に光学機器用部材としての適合物性を有しているこ

図6 (a) CA (DS = 1.80)/PMMA ブレンド系および (b) CA (DS = 1.80)/P(VP-co-MMA)ブレンド系について得られた DSC サーマグラムの実測例。矢印は T_g 位置を表す

とから、相溶ブレンドフィルムの延伸に伴う分子配向挙動と複屈折が評価検討されている。⁸⁾特に CA は、液晶ディスプレイなどにおける偏光板の保護フィルムとしても利用されるが、その際、材料のひずみ変形に伴う配向誘起の複屈折現象は好ましくない。図 5 の相溶領域内にラインマークされているように、例えば 50/50 ライン上に位置する DS $\approx$ 2.2 の CA と VP : MMA $\approx$ 0.5 : 0.5 の P(VP-co-MMA) から成る相溶ペアでは、ブレンド組成 50/50 で作製したフィルムは変形によって分子が配向しても複屈折の生じない材料となる。これは、各成分の分子鎖を構成する分極率ユニットの異方性 (図 4 参照) のバランスがとれて、正負の複屈折寄与が相殺されるためである。

ビニル共重合体中の構成ユニット MMA を酢酸ビニル (VAc) に変えた P(VP-co-VAc) を対成分ポリマーとする CA のブレンド系では、図 5 と同様にマップを作成すると、相溶のペアリング領域がかなり拡張する。⁷⁾さらに、セルロースエステル側も変えた CB/P(VP-co-VAc) 系では、ブチリル基の立体障害の効果やビニル共重合体の構成ユニット間の斥力効果などが顕在化するため、特異な相溶領域が発現する。⁹⁾

上記の他に、代表的な脂肪族ポリエステルであるポリ ϵ -カプロラクトン (PCL) と各種セルロース有機酸エステルとのブレンド系について、相溶性に及ぼす後者のアルキル側鎖長と置換度の効果などが検討されている。¹⁰⁾CA をはじめ汎用セルロースエステルの熱加工性改善という観点からは、これらと相溶しうるビニルポリマーや PCL は高分子可塑剤とも定義でき、現在使用されている低分子可塑剤の発煙やしみ出し現象 (ブリードアウト) を回避する一手段になる。

3・3 セルロースのIPN

天然の繊維質セルロースは分子内・分子間に形成されている強固な水素結合のために溶解せず、また汎用の単一有機溶剤にも難溶である。したがって、この天然高分子をできるだけ分解せずに種々の合成高分子と分子複合化するためには、セルロースが元来有する内部相互作用を一旦断ち切って適当な溶剤中に均一安定に溶解させる必要がある。幾つかの特殊溶剤を利用した未修飾セルロースのブレンド研究が活発化したのは、1980年代の後期以降である。全組成域で完全相溶する系は未だ皆無に等しいが、均一なポリマー混合溶液からの (1) 溶媒蒸発によるキャスト法あるいは (2) 非溶剤中への凝固再生法によって、相溶状態のよいブレンドフィルムが数例調製されており、物性・機能面での synergistic な効果も報告されている。¹¹⁾

反応性モノマーを含浸させたセルロースゲルの重合硬化を経由する (3) 溶液凝固/塊状重合法¹²⁾は、上記 (1)、(2) の2法とは趣向が異なり、セルロースのIPNを構築するユニークな方法である。IPN (Interpenetrating Polymer Network) とは、異種高分子鎖が相互に浸入しあった網目状構造から成る高分子複合系のことをいい、ポリマーの化学的ブレンド法の一つとしても位置づけられる。例えば、ジメチルアセトアミド塩化リチウム溶剤 (DMAc-LiCl) を用いたセルロース溶液をアルコール雰囲気中で凝固させると透明なセルロースゲルが得られる。次いで、少量の重合開始剤を含んだアクリロイルモルホリン (ACMO) で溶媒置換し、ACMO モノマー含浸セルロースゲルとする。ACMO 含浸量を調節後、紫外線照射下で塊状重合すると、セルロース/ポリアクリロイルモルホリン (CELL/PACMO) のIPN¹³⁾を合成できる (図7(a))。図7(b)には、CELL = 10wt% の組成で得られたIPN試料の動的粘弾性曲線が、同一条件下で合成したPACMOのそれと比較されている。PACMO ホモポリマーの貯蔵

弾性率 E' は約 80℃ を中心としたガラス転移領域において大きく落ち込み、同時に損失弾性率 E'' も主分散ピークを与えた後に急速低下し、両者共に 150℃ 以上では測定不能となっている。一方 IPN では、ガラス転移領域での E' の落ち込みが著しく抑制され、また、 E'' 曲線も高温域までブロードな形状を維持している。セルロースのゲル構造が一樣に拡がったまま重合マトリックス中に固定化されて、PACMO を効果的に補強したことになる。

本法では、重合するモノマー種を選択、架橋剤の併用、多糖鎖の修飾などによってネットワーク形態のバリエーションアップを図ることができ、多様な IPN の設計が可能である。^{2), 11)}

3・4 液晶複合膜

セルロース系多糖類は、第2章に述べたように、分子鎖の半剛直性とキラリティーに由来して濃厚な溶液系などでコレステリック液晶相 (図8) を自発形成しうる。¹⁴⁾ 例えば図1(c)に挙げたセルロースのエーテル誘導体であるエチルセルロース (EC) やヒドロキシプロピルセルロース (HPC) は、多くの汎用溶媒中で濃度約 40 あるいは 50 wt% 以上でコレステリックな液晶溶液となる。これらの液晶は肉眼で独特の呈色現象 (構造発色) を示す。この発色は、入射光の液晶媒体中での波長がコレステリックピッチ (ラセン構造周期 P) に等しいとき、その光が選択的に反射されて可視化されるために起こる。この場合、ラセンの旋回方向 (センス) に対応する円偏光が反射される。光波と相互作用するこの機能は、波長・偏光状態を選択する光学フィルター、反射プレート、装飾材料などとしての応用展開が可能である。そのためには、コレステリック液晶を非流動化し固体フィルムにすることが要求される。

例えば筆者らは、HPC の液晶溶媒としてのメタクリレート系ビニルモノマーの重合・架橋反応によってコレステリック構造を固定化し、青色から赤色に至る様々な彩色フィルムを得ることに成功している。¹⁵⁾ これは前項に記した IPN 作製法に類似の手法であり、生成フィルムは分子鎖が架橋された HPC / メタクリレートポリマーから成っている。図9に二例を示したように、これらのフィルム

図7 (a) 重合性モノマーを含浸させたセルロースゲルからのIPN調製の概念図; (b) CELL/PACMO系IPNの動的粘弾性測定例

図8 コレステリック液晶の層状構造と分子配列様式

図9 HPC /メタクリレートポリマーから成る液晶複合膜：(a) 緑色フィルム F1 と (b) 赤橙色フィルム F2 の塩水浸漬効果（塩濃度は 0.5M）

を無機塩を溶かした水に漬けると呈色状態や透明度が変化する。緑色のフィルム F1 を LiSCN 水溶液に浸漬すると赤色に変わり、赤橙色のフィルム F2 を KNO₃ 水溶液に浸漬すると赤みが失せて青白く曇る。これらをそのまま乾燥すると F1 は赤色透明フィルムに、F2 は白濁フィルムになるが、蒸留水で洗浄後に乾燥すると両者とも元の呈色状態に回復する。HPC は異なるイオン雰囲気によって分子鎖形態を微妙に変え、それに伴ってコレステリックピッチの変化やドメイン凝集が誘起され易いことに起因する現象である。¹⁶⁾なお、塩水を孕んだフィルムの両端に正負の電極板を接して電界を印加すると、時間と共に色彩や透明度のグラデーションがフィルム面に生じる。ニュータイプの調光・遮光機能材料の設計が可能となる。

4 結 言

本稿では、ポリグルカン鎖の分子および分子集合体レベルの特性を活かした複合化によって新規セルロース系機能材料の創製へと導く基礎事項と幾つかの応用例について、筆者らの直近の研究成果を交えて解説した。成果の一部は、繊維・フィルム関連分野での新たな実用化技術に貢献しつつある。なお、今回の講座では取り上げなかったが、セルロース系多糖類と層状粘土鉱物や磁性酸化鉄などの無機素材とのハイブリッド化²⁾も興味深い研究課題であり、今後さらに進展することが期待されている。

参 考 文 献

- 1) K. J. Edgar, C. M. Buchanan, J. S. Debenham, P. A. Rundquist, B. D. Seiler, M. C. Shelton and D. Tindall, "Advances in cellulose ester performance and application", *Progress in Polymer Science*, Vol.26, pp.1605-1688 (2001).
- 2) Y. Nishio, "Material functionalization of cellulose and related polysaccharides via diverse microcompositions", *Advances in Polymer Science*, Vol.205, pp.97-151 (2006).
- 3) Y. Teramoto and Y. Nishio, "Cellulose diacetate-*graft*-poly (lactic acid)s : synthesis of wide- ranging compositions and their thermal and mechanical properties", *Polymer*, Vol.44, pp.2701-2709 (2003).
- 4) Y. Teramoto, S. Ama, T. Higeshiro and Y. Nishio, "Cellulose acetate-*graft*-poly (hydroxyalkanoate)s : synthesis and dependence of the thermal properties on copolymer composition", *Macromolecular Chemistry and Physics*, Vol.205, pp.1904-1915 (2004).
- 5) Y. Teramoto and Y. Nishio, "Biodegradable cellulose diacetate-*graft*-poly (L-lactide)s : thermal treatment effect on the development of supramolecular structures", *Biomacromolecules*, Vol.5, No.2, pp.397-406 (2004).
- 6) Y. Teramoto and Y. Nishio, "Biodegradable cellulose diacetate-*graft*-poly (L-lactide)s : enzymatic hydrolysis behavior and surface morphological characterization", *Biomacromolecules*, Vol.5, No.2, pp.407-414 (2004).
- 7) T. Ohno and Y. Nishio, "Estimation of miscibility and interaction for cellulose acetate and butyrate blends with *N*-vinylpyrrolidone copolymers", *Macromolecular Chemistry and Physics*, Vol.208, pp.622-634 (2007).
- 8) T. Ohno and Y. Nishio, "Molecular orientation and optical anisotropy in drawn films of miscible blends composed of cellulose acetate and poly (*N*-vinylpyrrolidone-co-methyl methacrylate)", *Macromolecules*, Vol.40, No.9, pp.3468-3476 (2007).
- 9) T. Ohno and Y. Nishio, "Cellulose alkyl ester/vinyl polymer blends : effects of butyryl substitution and intramolecular copolymer composition on the miscibility", *Cellulose*, Vol.13, pp.245-259 (2006).
- 10) R. Kusumi, Y. Inoue, M. Shirakawa, Y. Miyashita and Y. Nishio, "Cellulose alkyl ester/poly (ϵ -caprolactone) blends : characterization of miscibility and crystallization behaviour", *Cellulose*, in press, DOI 10.1007/s10570-007-9144-x.
- 11) Y. Nishio, "Hyperfine composites of cellulose with synthetic polymers", In *Cellulosic Polymers, Blends and Composites*, R. D. Gilbert, Editor, pp.95-113 (1994) Hanser Publishers, Munich.
- 12) Y. Nishio and N. Hirose, "Cellulose/poly (2-hydroxyethyl methacrylate) composites prepared via solution coagulation and subsequent bulk polymerization", *Polymer*, Vol.33, pp.1519-1524 (1992).
- 13) Y. Miyashita, N. Kimura, H. Suzuki and Y. Nishio, "Cellulose/poly(acryloyl morpholine) composites : synthesis by solution coagulation/bulk polymerization and analysis of phase structure", *Cellulose*, Vol.5, pp.123-134 (1998).
- 14) Y. Nishio and R. Chiba, "Structural characteristics and novel functionalisation of liquid-crystalline polysaccharides and cholesterol derivatives", *Ekisho*, Vol.7, No.3, pp.218-227 (2003).
- 15) R. Chiba, Y. Nishio, Y. Sato, M. Ohtaki and Y. Miyashita, "Preparation of cholesteric (hydroxy-propyl) cellulose/polymer networks and ion-mediated control of their optical properties", *Biomacromolecules*, Vol.7, No.11, pp.3076-3082 (2006).
- 16) R. Chiba, Y. Nishio and Y. Miyashita, "Electrooptical behavior of liquid-crystalline (hydroxy-propyl) cellulose/inorganic salt aqueous solutions", *Macromolecules*, Vol.36, No.5, pp.1706-1712 (2003).