セルロースの安息香酸・テレフタル酸混合芳香族エステル化および PET グラフト化[†]

石 井 大 輔^{*} 板 原 一 樹^{**} 林 久 夫^{**}

Preparation of Benzoate/Terephthalate Mixed Cellulose Esters and PET-Grafted Cellulose

by

Daisuke ISHII^{*}, Kazuki ITOHARA^{**} and Hisao HAYASHI^{**}

Graft copolymerization of poly(ethylene terephthalate) (PET) to cellulose was attempted via esterification of cellulose with benzoyl chloride and terephthaloyl dichloride. The esterification of cellulose was performed in 8 wt% LiCl/DMAc under reflux in N₂ at 100°C using pyridine as basic catalyst. Cellulose benzoate terephthalate (CBT), further transformed to chloride form using thionyl chloride, was reacted with ethylene glycol and terephthaloyl dichloride in THF under reflux in N₂ at 50°C using pyridine as basic catalyst. Formation of CBT and PET-grafted cellulose (PET-C) was suggested from FTIR spectra. PET-C showed melting transitions between 150 to 190°C and formed mesophase, in spite of the possible remaining of free PET chains.

Key words : Cellulose, Poly(ethylene terephthalate), Graft copolymerization, Solubility, Thermal properties

1 緒 言

セルロースは、木質および種々の植物における主要な細胞壁構成成分であり、枯渇が懸念される石油資源の代替資源として注目を浴びている。¹⁾しかしプラスチック等の化成品への応用という観点においては、セルロースは汎用の有機溶媒に不溶であり、なおかつ熱分解温度以下での融解は不可能で熱可塑性も示さないことから、汎用高分子としての利用は極めて限定される。そこでセルロースの水酸基に適当な置換基を導入する誘導体化により、溶解性や熱成形性の付与がなされてきた。例として、無水グルコース単位に含まれる三つの水酸基をすべてアセチル化したトリアセチルセルロースは、クロロホルム、塩化メチレンに溶解し、複屈折性を示さないことから液晶ディスプレイの保護フィルムとして利用されている。また芳香族セルロースエステルである安息香酸セルロースは、置換度 0.99 以上でジメチルスルホキシド、1.49 以上でテトラヒドロフラン、2.43 以上でアセトンやクロロホルムに溶解することが知られている。²⁾その一方、これら汎用性セルロース誘導体は硬くて脆いために成形性に劣るという短所を有するため、成形性を改善するために側鎖に異種高分子鎖を導入するグラフト化が検討されてきた。特に生分解性を有し比較的柔軟な構造を有する脂肪族ポリエステルである、ポリ乳酸やポリ(ε-カプロラクトン)とのグラフト化により、顕著な成形性および熱的特性の改善、さらに生分解挙動の制御による新規なモルフォロジーの付与が可能となっている。^{3)~7)}その一方、これら脂肪族ポリエステルは融点と熱分解開始温度が近接するた

め、高温下での熱分解耐性という点でなお改善の余地を残していた。熱分解耐性の改善のためには耐熱性に優れる芳香族系高分子とのグラフト化が有効であると考えられるが、その検討例は少ない。そこで本研究では、最も汎用されている芳香族ポリエステルであるポリエチレンテレフタレート (Poly(ethylene terephthalate): PET) とセルロースのグラフト化を検討することとした。

PET はテレフタル酸とエチレングリコールの重縮合により合成される芳香族ポリエステルであり、主鎖中に含まれる芳香環に起因する剛直性に加え、結晶化挙動の制御により高いじん性も発現する。さらに高いガスバリア性および透明性を備えることから飲料ボトルなどの食品容器として最も汎用されている。その一方、原料が石油由来であるため、資源節約の観点からリサイクルが行われている。しかしながらリサイクル工程においてエステル結合の加水分解による分子量低下が起こり、結果として力学強度が低下するため、再生 PET の用途は高い力学強度を要求されない不織布等に限定されている。そのためリサイクル後の成形性や機械的特性の保持を目的に、PET と異種高分子の複合化が検討されている。例えば、PET とカルボン酸化低密度ポリエチレン (LDPE) から、エポキシ系カップリング剤を用いて長鎖分岐構造を形成することで、ドローダウン性の抑制、衝撃強度の改良がみられた報告がある。⁸⁾

セルロース系多糖類に関しても多数の水酸基を有するためカルボキシル末端を有する PET とのグラフト化による複合化が原理的には可能である。しかしながら、セル

[†] 原稿受理 平成 24 年 8 月 17 日 Received Aug. 17, 2012 ©2013 The Society of Materials Science, Japan

^{*} 正 会 員 龍谷大学理工学部 〒520-2194 大津市瀬田大江町, Faculty of Sci. and Tech., Ryukoku Univ., Seta, Otsu, 520-2194

^{**} 龍谷大学理工学部 〒520-2194 大津市瀬田大江町, Faculty of Sci. and Tech., Ryukoku Univ., Seta, Otsu, 520-2194

ロースと PET を直接エステル結合させることは, PET のカルボキシル末端とセルロースの水酸基との反応確率や両高分子の相溶性を考慮すると実際には困難と見込まれる。このため, PET との相溶性を付与するために, セルロースを芳香族エステル化した後 PET とのグラフト化を試みた。すなわち, 均一溶解条件下でのエステル化反応が可能なセルロース溶剤である塩化リチウム・*N,N*-ジメチルアセトアミド (LiCl/DMAc)^{9)~13)} 中において, セルロース側鎖として芳香族官能基であるベンゾイル基およびテレフタロイル基を導入し, 得られる安息香酸テレフタル酸セルロース (CBT) について均一溶解条件下でエチレングリコールおよびテレフタル酸との縮合反応を行い, テレフタル基末端のカルボキシル基を反応開始点として PET グラフト鎖の導入を行うこととした。

2 実験操作

2・1 セルロース/8 wt% LiCl・DMAc 溶液の調製

セルロース (Advantec No.2 ろ紙) 10g を蒸留水 11 中に懸濁させ, 1 日攪拌した後吸引ろ過を行い, 次いでアセトン 1 l 中で 1 日攪拌し吸引ろ過を行った。アセトン中での攪拌-吸引ろ過のサイクルは 2 回を行い, *N,N*-ジメチルアセトアミド (DMAc) 中でも同様のサイクルを 2 回行った。その後 60℃ で 2 日間真空乾燥を行った後, 8 wt% 塩化リチウム (LiCl)・DMAc 100ml に対して 1g のセルロースを加え, 常温下で 1 日以上固形分が消失するまで攪拌し, 10mg/ml セルロース溶液を調製した。

2・2 安息香酸テレフタル酸セルロース (CBT) の合成

DMAc 25ml に溶解した表 1 に示す量の塩化ベンゾイルおよび二塩化テレフタロイルを 10mg/ml セルロース溶液 10ml に滴下し, 常温で 1 時間攪拌した。溶液中のセルロース (0.10g) に含まれる水酸基が 1.85×10^{-3} mol であることを考慮し, 酸クロリドの仕込み量はセルロース水酸基に対して 10 倍 (-10) ないし 20 倍 (-20) モル量とした。さらにその中での塩化ベンゾイルと二塩化テレフタロイルのモル比率を 75:25 (CBT-7525) もしくは 50:50 (CBT-5050) とした。このように異なる量の酸クロリドを添加した後, オイルバス中窒素雰囲気下で 100℃ まで昇温し, ピリジンを滴下後 100℃ で 24 時間還流した。反応混合物をメタノールに加え 10000 × g で 10 分間遠心分離を行い, 回収した沈殿を 80℃ で 24 時間真空乾燥し, 塩化ベンゾイルおよび塩化テレフタロイルの仕込み

量が異なる 4 種類の CBT (CBT-7525-10, CBT-7525-20, CBT-5050-10, CBT-5050-20) を得た。

2・3 THF 中での CBT のクロリド化と PET グラフト化

CBT-7525-10 0.20g をテトラヒドロフラン (THF) 40ml に溶かし, 窒素雰囲気下で攪拌しながら塩化チオニル 0.27ml および, ピリジン 0.29ml を滴下し, 50℃ で 24 時間還流した。次に, THF 50ml 中に溶かしたエチレングリコール 2.3g と塩化テレフタロイル 7.5g を加え, ピリジン 2.9ml を滴下し, 再び窒素雰囲気下で 50℃ で 24 時間還流した。反応混合物をメタノールに加え, 吸引ろ過により回収した沈殿物を 80℃ で 24 時間真空乾燥を行い PET グラフト化セルロース (PET-C) 0.51g を得た。なお得られた PET-C には遊離の PET 鎖が含まれることが予想されたが, PET の溶解には 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール等の極めて極性の高いハロゲン系溶剤が必要であり, かつこうした溶剤は微量の水分の存在によっても容易に加水分解を受け強酸である塩酸を生成する。そのため PET-C 中のエステル結合の切断が起こることが見込まれたため, 遊離 PET 鎖の抽出は行わなかった。

2・4 CBT および PET-C のキャラクタリゼーション

CBT および PET-C の化学構造は FT-IR (日本分光 FTIR-660plus, 分解能 2cm⁻¹, 積算 32 回, ATR 法) および ¹H NMR (Bruker Infinity400, 積算 16 回) により行った。PET-C の熱的挙動の検討は加熱下での偏光顕微鏡観察 (Nikon ECLIPSE 50i POL に井元製作所製ホットステージを装着, 直交ニコルに 546nm の鋭敏色検版を挿入) および示差走査熱量測定 (リガク DCS-8230, 空気雰囲気下 10K/min で室温から 250℃ まで昇降温) により行った。

3 結果と考察

3・1 CBT および PET-C の化学構造と溶解性

ATR 法で測定したセルロースおよび CBT の IR スペクトルを Fig. 1 に示す。1702cm⁻¹ のエステル C=O 伸縮, 1615cm⁻¹ のカルボキシル C=O 伸縮, 1240cm⁻¹ のエステル C-O 伸縮, 749cm⁻¹ のフェニル基 C-H 変角振動および

Fig. 1 FTIR spectra of cellulose and cellulose benzoate terephthalate (CBT).

Table 1 Feeding amounts of reactants for synthesizing cellulose benzoate (CB) and cellulose benzoate terephthalate (CBT).

sample code	acid chlorides (mol)	benzoyl chloride (g)	terephthaloyl dichloride (g)	pyridine (ml)
CB-100-10	1.85×10^{-2} (×10)	2.10	0	1.5
CBT-7525-10	1.85×10^{-2} (×10)	1.95	0.94	1.5
CBT-7525-20	3.70×10^{-2} (×20)	3.90	1.88	3.0
CBT-5050-10	1.85×10^{-2} (×10)	1.30	1.88	1.5
CBT-5050-20	3.70×10^{-2} (×20)	2.60	3.76	3.0

1420 cm^{-1} の *p*-フェニレン基 C-H 変角振動の各ピークが観測された。また 3381 cm^{-1} のセルロース O-H 伸縮ピーク強度が減少し、残存する水酸基 O-H 伸縮ピークも芳香族置換基導入に伴う水素結合状態の変化によると思われる 3469 cm^{-1} への高波数シフトを示した。これらのことから、セルロースへのベンゾイル基およびテレフタロイル基の導入が確認された。

Fig. 2 に示す PET-C の FTIR スペクトルにおいて、CBT で観測された置換基由来の各ピークに加えて、O-H 伸縮振動ピーク強度が更に減少し 1615 cm^{-1} のカルボキシル C=O 伸縮ピークがほぼ消失した。一方で 1339 cm^{-1} にエチレングリコール中のメチレン基の縦ゆれ (wagging) 振動に起因するピークが観測された。これらのことから CBT のカルボキシル基を反応開始点とする PET グラフト鎖の伸長が示唆された。

Fig. 3 に示す CBT-7525-10 の ^1H NMR スペクトルにおいて、セルロース無水グルコース単位中の C-H および O-H プロトンのピークがそれぞれ 3 ~ 4ppm および 4 ~ 6ppm に、エステル化により導入された芳香環 (ベンゾイル基およびテレフタロイル基) 由来のピークが 7 ~ 9ppm に観測された。これらピークの積分強度から、CBT-7525-10 における芳香環置換度は 1.5 と算出された。

CBT および PET-C の収量、収率および可溶溶媒を Table 2 に示す。セルロース誘導体に対して高い溶解性を示すことが知られている TFA, DMSO, 8wt% LiCl/DMAc, THF の 4 種類の溶剤について検討を行ったとこ

Fig. 2 FTIR spectra of cellulose, CBT7525-10, and PET-C.

Fig. 3 ^1H NMR spectrum of CBT7525-10 (in TFA-*d*).

Table 2 Production, yield, and solvents of CBTs and PET-C.

sample code	production (mg)	yield (%) ^{*1}	solvents
CBT-7525-10	89.8	43.4	TFA, DMSO, 8 wt %LiCl/DMAc, THF
CBT-7525-20	90.2	-	none
CBT-5050-10	81.1	-	TFA, DMSO
CBT-5050-20	89.8	-	none
PET-C	510	-	none

*1 Assuming that the compositional ratio of substituents (benzoyl and terephthaloyl groups) are equal to their feed ratio.

ろ、酸クロリドの仕込み量が多い CBT7525-20 および CBT5050-20 や、グラフト化物である PET-C はいずれの溶媒にも溶解しなかった。ベンゾイル基のみを有する安息香酸セルロースでは置換度の増大と共にこれらの溶剤への溶解性が増すことから、溶解性の低下はテレフタロイル基含有量の増大によるものと考えられる。特に、PET-C では 3400 cm^{-1} 付近の O-H 伸縮由来の吸収がほぼ消失していることから、出発物質である CBT7525-10 に含まれる残存水酸基に対しても PET グラフト化反応の際にテレフタロイル基が導入されたと考えられる。このことと CBT7525-10 の仕込み量に対する PET-C 生成量の増分 (0.31g) を考慮して PET-C におけるセルロース主鎖直結テレフタロイル基当たりのグラフト化率を求めたところ、セルロース直結テレフタロイル基当たり 1.44 個の PET 繰り返し単位が結合していると算出された。このことから CBT7525-10 への PET グラフト化反応においては、セルロース主鎖全体にわたってほぼ一様に 1 ないし 2 個の PET 繰り返し単位がテレフタロイル基末端に導入されたと考えられる。

3・2 PET-C の熱的・光学的特性

Fig. 4 に示す DSC 曲線において、昇温過程において 46 $^{\circ}\text{C}$ に単一のガラス転移点 (T_g) が観測され、さらに 92 $^{\circ}\text{C}$ に遊離 PET 鎖の結晶化に伴うと思われる発熱ピーク (T_c) が観測された。さらに 150 $^{\circ}\text{C}$ から 190 $^{\circ}\text{C}$ にかけて複数の吸熱ピーク (T_m) が観測された。PET の一般的な T_g , T_c および T_m はそれぞれ約 80 $^{\circ}\text{C}$, 150 $^{\circ}\text{C}$ および 260 $^{\circ}\text{C}$ であるので、セルロースとのグラフト化 (あるいは CBT の相溶化剤としての作用) によって PET の大幅な可塑性がなされたとみることがができる。また降温過程においても 170 $^{\circ}\text{C}$ で大きな発熱ピークが見られ、150 $^{\circ}\text{C}$ 付近でも微

Fig. 4 DSC thermogram of PET-C.

弱な発熱ピークが観測された。昇温過程および降温過程において複数の融点が見られるのは非相溶な高分子の混合系ないしはサーモトロピック性高分子液晶においてであるが、PET-C においては単一の T_g が観測されたことから相溶系とみなすことができる。そこでサーモトロピック液晶としての性質をより詳細に検討するためホットステージ上での昇降温下における偏光顕微鏡観察を行った。Fig. 5 (a)～(c)に見られるように、昇温過程では 164℃から 182℃で融解挙動が観測された。さらに 250℃まで昇温の後、降温過程において、Fig. 5 (d)～(f)に見られるように、200℃から 180℃にかけて液晶相転移によるものと思われるテクスチャーの変化が観察された。

元来 PET 自体はサーモトロピック高分子液晶ではないが、類似の主鎖構造を有するポリ(フェニレンセバケート)がサーモトロピック高分子液晶であることから類推されるように、分子配向を形成しやすい主鎖構造であると考えられる。一方セルロース系多糖類に関してもリオトロピック液晶であるヒドロキシプロピルセルロース^{14), 15)}やサーモトロピック液晶であるケイ皮酸セルロース¹⁶⁾のように、液晶性を示す誘導体が種々存在する。これらのことを考慮すると、芳香族官能基であるベンゾイル基およびテレフタロイル基を導入することで PET 鎖との相溶性が増大したセルロース鎖に、さらに PET 鎖がグラフトされることで、サーモトロピック液晶としての性質が発現したと考えられる。

Fig. 5 Polarized optical micrographs of PET-C. (a) to (c) : taken under heating scan ; (d) to (f) : taken under cooling scan after heated up to 250℃. (a) : 164℃ ; (b) : 172℃ ; (c) : 182℃ ; (d) : 200℃ ; (e) : 190℃ ; (f) : 182℃. Arrows and ellipsoids denote the positions where phase transition was clearly observed. Scale bar in (f) denotes 50μm.

4 結 言

8 wt% LiCl/DMAc を溶媒とする均一反応条件下でのセルロースと塩化ベンゾイルおよび二塩化テレフタロイルとのエステル化により、安息香酸テレフタル酸セルロース(CBT) を合成し、さらに THF 中でクロリド化した CBT にエチレングリコールと二塩化テレフタロイルを加えることで PET グラフト化セルロース (PET-C) を合成した。

CBT の合成は FTIR により確認され、セルロース水酸基に対し 10 倍モル量の酸クロリドを添加し、かつ二塩化テレフタロイルと塩化ベンゾイルの仕込みモル比を 25 : 75 とした CBT7525-10 では、¹H NMR より芳香族置換度が 1.5 と算出された。CBT の溶解性は酸クロリドの仕込み量によって異なり、セルロース水酸基に対し 20 倍モル量の酸クロリドを添加した CBT は、塩化ベンゾイルと二塩化テレフタロイルの仕込み比にかかわらず 8 wt % LiCl/DMAc, THF, DMSO, TFA のいずれにも不溶であった。これはテレフタロイル基含有量の増加によって溶解性が低下したためであると考えられた。

PET-C におけるグラフト化は FTIR 測定でエチレングリコール中のメチレン基由来の吸収が観測されたこととカルボキシル基 C=O ピークの消失により示唆されたが、PET 自体の溶解性の低さから遊離 PET 鎖の抽出操作を行わなかったため、得られた PET-C は残存 PET 鎖との混合物とみなして物性評価を行った。

DSC 測定において PET-C は昇温時 46℃に単一のガラス転移点および 92℃に遊離 PET 鎖の結晶化に伴うと思われる発熱転移を示し、さらに 150℃から 190℃にかけて複数の吸熱転移を示した。さらに 280℃まで昇温後降温過程で 170℃から 150℃にかけて複数の発熱転移を示した。さらに昇降温下での偏光顕微鏡観察において、上記の吸発熱転移に対応すると思われる光学的テクスチャーの変化が観察された。これらのことから PET-C がサーモトロピック液晶性を有することが示された。

本研究は平成 19 年度龍谷大学理工学学術研究助成基金および龍谷大学革新的材料・プロセス研究センターからの支援のもとに行われた。ここに感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) S. Saka, "Biomass, energy, environment" (2001) IPC.
- 2) J. Zhang, J. Wu, Y. Cao, S. Sang, J. Zhang and J. He, "Synthesis of cellulose benzoates under homogeneous conditions in an ionic liquid", *Cellulose*, Vol.16, pp.299-308 (2009).
- 3) 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, pp.397-406 (2004).
- 4) Y. Teramoto and Y. Nishio, "Biodegradable cellulose diacetate-graft-poly(L-lactide)s : enzymatic hydrolysis behavior and surface morphological characterization", *Biomacromolecules*, Vol.5, pp.407-414 (2004).
- 5) R. Kusumi, S. H. Lee, Y. Teramoto and Y. Nishio, "Cellulose ester-graft-poly(ϵ -caprolactone) : effects of copolymer

- composition and intercomponent miscibility on the enzymatic hydrolysis behavior", *Biomacromolecules*, Vol.10, pp.2830-2838 (2009).
- 6) R. Kusumi, Y. Teramoto and Y. Nishio, "Crystallization behavior of poly(ϵ -caprolactone) grafted onto cellulose alkyl esters : effects of copolymer composition and intercomponent miscibility", *Macromolecular Chemistry and Physics*, Vol.209, pp.2135-2146 (2008).
- 7) R. Kusumi, Y. Inoue, M. Shirakawa and Y. Nishio, "Cellulose alkyl ester/poly(ϵ -caprolactone) blends : characterization of miscibility and crystallization behaviour", *Cellulose*, Vol.15, pp.1-16 (2008).
- 8) T. Wada, Y. Tsukahara, M. Tsunoda, T. Nagata, K. Miyata, T. Fujimaki, M. Sugimoto, T. Taniguchi and K. Koyama, "Uniaxial elongational rheology of recovery PET/carboxylic LDPE blend melt", *Seikei Kakou*, Vol.15, pp.123-124 (2003).
- 9) A. F. Turbak, "Recent developments in cellulose solvent systems", *Tappi Journal*, Vol.67, pp.94-96 (1984).
- 10) C. L. McCormick, P. A. Callais and B. H. Hutchinson Jr., "Solution studies of cellulose in lithium chloride and *N,N*-dimethylacetamide", *Macromolecules*, Vol.18, pp.2394-2401 (1985).
- 11) T. Heinze and T. Liebert, "Unconventional methods in cellulose functionalization", *Progress in Polymer Science*, Vol.26, pp.1689-1762 (2001).
- 12) Y. Nishio, S. K. Roy and R. St John Manley, "Blends of cellulose with polyacrylonitrile prepared from *N,N*-dimethylacetamidelithium chloride solutions", *Polymer*, Vol.28, pp.1385-1390 (1987).
- 13) D. Ishii, D. Tatsumi, H. Aono, N. Tamai and T. Matsumoto, "Solid structure of native celluloses from different origins and their solubility in LiCl/amide solvents", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.59, pp.273-278 (2010).
- 14) R. S. Werbowyj and D. G. Gray, "Liquid crystalline structure in aqueous hydroxypropyl cellulose solutions", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Vol.34, pp.97-103 (1976).
- 15) R. Chiba, Y. Nishio and Y. Miyashita, "Electrooptical behavior of liquid-crystalline (hydroxypropyl) cellulose/inorganic salt aqueous solutions", *Macromolecules*, Vol.36, pp.1706-1712 (2003).
- 16) A. Ishizu, A. Isogai, M. Tomikawa and J. Nakano, "Preparation of cellulose cinnamate and distribution of cinnamoyl groups", *Mokuzai Gakkaishi*, Vol.37, pp.829-833 (1991).