

2018 年度 修士論文

セルロース誘導体への芳香族化合物のグラフト重合

Graft polymerization of aromatic compounds to cellulose derivatives

指導教員

杉本 隆一 教授

高知県公立大学法人高知工科大学大学院

工学研究科基盤工学専攻化学コース

1215072

森元 奎太

はじめに

本論文は、2017 年 4 月から 2019 年 3 月まで、高知県公立大学法人高知工科大学大学院工学研究科基盤工学専攻化学コース、杉本研究室において著者が行った研究について記したものである。

目次

第1章 序論

1-1. セルロース

1-2. 芳香族共役系高分子

第2章 セルロースへの芳香族化合物のグラフト重合

2-1. 3-ヘキシルチオフェン(3HT)と芳香族化合物の共重合体の合成

2-2. セルロースグラフトポリマー合成の計画

2-3-1. セルロースへのフルオレンのグラフト重合

2-3-2. セルロースへの1,4-ジフェノキシベンゼン(1,4-dpb)のグラフト重合

2-3-3. セルロースへの3-ヘキシルチオフェン(3HT)のグラフト重合

2-3-4. セルロースへのその他の芳香族化合物のグラフト重合

2-4. セルロースへの2種類の芳香族化合物のグラフト共重合

2-4-1. セルロースへの3HTとその他の芳香族化合物のグラフト共重合

2-4-2. セルロースへのフルオレンとその他の芳香族化合物のグラフト共重合

2-5. 結論

第3章 セルロース誘導体への芳香族化合物のグラフト重合

3-1. メチルセルロースへの芳香族化合物のグラフト重合

3-2. カルボキシメチルセルロースへの芳香族化合物のグラフト重合

3-3. 結論

第4章 試薬・測定機器

第5章 参考文献

第6章 謝辞

第1章 序論

1-1. セルロース

セルロースは天然に最も多く存在する高分子化合物であり、数千のグルコースユニットが β -1,4-グリコシド結合により連なってできたバイオ高分子で、その生産量は年間640億トンとされている。セルロースは木材成分のおよそ5割を占めており、その他の成分であるヘミセルロース、リグニンを取り除き、セルロースのみを抽出し成形することで紙として普段利用されている。このセルロースは最も安価な合成ポリマーであるポリエチレンよりもさらに安価である。現在では生態系に悪影響の少ない持続可能な生分解性資源としてセルロース及びその誘導体は石油製品の代替製品になると考えられており、紙はもちろん医薬品や繊維など幅広い用途で利用されている。

セルロース表面を修飾することで物理的、化学的性質の向上が見込まれることから、近年多くの研究者による検討が行なわれている。セルロース表面を修飾する方法はいくつかあるがその方法の一つにグラフト重合がある。これまでにグラフト重合によりセルロースにビニルモノマーをグラフト重合できることが確認されている。このグラフトセルロースは成膜性に優れ、ドラッグデリバリー物質などに利用できるなど注目を集めている。また、近年では共役系ポリマーと生体材料を組み合わせた研究によって新規材料の機能性を高め、さらなる応用範囲を広げることが可能であるとされている。さらに、セルロースに官能基を修飾したメチルセルロースやカルボキシメチルセルロース (Figure. 1) など溶解性を有する基質を利用することによって近年セルロースの用途は拡大し続けている。これらのセルロース誘導体にさらなる機能性を付与することは化石燃料由来の製品の代替品として~~の~~使用出来る新しい材料として開発が急がれている。

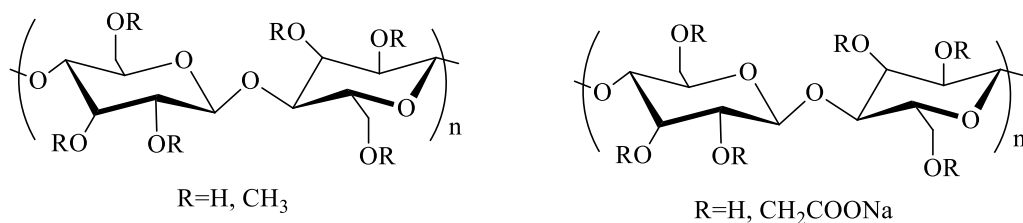


Figure.1 メチルセルロース (左)、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩 (右)

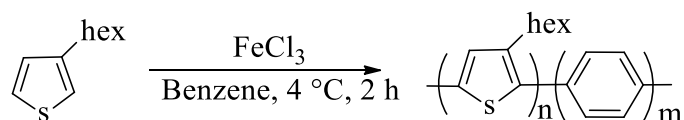
1-2. 芳香族共役系高分子

芳香族共役系高分子は芳香環を主鎖とする高分子である。これらは分子面に対して垂直方向に π 電子雲を有していることから、相互作用によって分子間力が高まり、高い熱安定性と強度を持っている。これらの性質から芳香族化合物は他の化学物質の製造に用いる原料として利用されている。用途としてはプラスチックやゴム、樹脂といった化成品、また医薬品などが挙げられる。また、分子中で環を構成する炭素原子に加えて窒素原子や硫黄原子、酸素原子などの他の原子を有するものを複素環式化合物と呼ぶ。ピロールやフランなどが例として挙げられる。これらの化合物はポリマー化した際に π 共役系が高度に発達し、ポリマー骨格内で電子が非局在化することによって導電性の特性を持つ。さらに温度・電圧・光などの外部刺激により光学的特性が変化することから物理的センサーや化学センサー、太陽電池材料、ルミネッセンス材料等としても用いられている。その中でもポリチオフェンは安定性や成膜性に優れている点から商業的に生産されている。ポリチオフェンは溶媒に不溶であるが側鎖にアルキル基を導入することで溶解性や熔融性が付与され、成形加工が可能となる。本研究では特にチオフェンにヘキシル基を導入した 3-ヘキシルチオフェンを中心とする芳香族化合物の導電性高分子の合成が塩化鉄(Ⅲ)を用いる簡易な酸化重合法で進行することに着目した。

第2章 セルロースへの芳香族化合物のグラフト重合

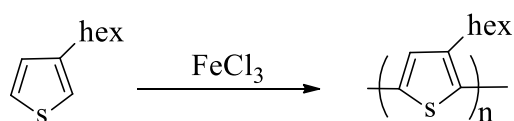
2-1. 3-ヘキシルチオフェン (3HT) と芳香族化合物の共重合体の合成

当研究室では塩化鉄(Ⅲ)を酸化剤とする 3-ヘキシルチオフェン (3HT) の重合をベンゼン溶媒中で行うとポリ 3-ヘキシルチオフェン (P3HT) の主鎖にベンゼン骨格を含む重合体が生成することを確認している。(Scheme 1)

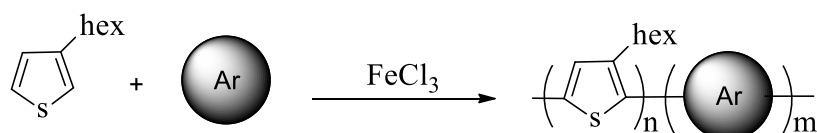


Scheme 1

Scheme 1 から 3HT の単独重合のみならず 3HT と芳香族化合物の共重合が進行する可能性が示唆され、当研究室で、それらの可能性について検討を行なった結果、3HT と芳香族化合物の共重合が進行することが確認されている。(Scheme 2, 3)



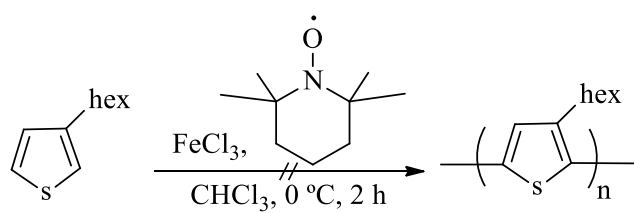
Scheme 2



Scheme 3

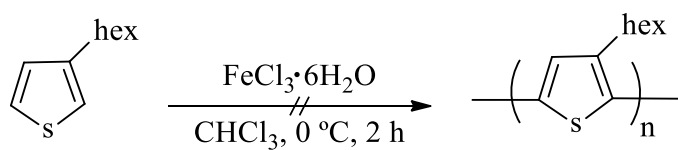
これまでの検討の結果より、塩化鉄(Ⅲ)を酸化剤とする簡便な方法での P3HT の合成や共重合体の合成が可能であり、チオフェンへの新たな機能性を付与することが確認された。さらに当研究室の大島によって共重合に用いるモノマーにアルキル基以外の置換基を有した芳香族化合物の導入も検討され、その結果、3HT と置換基を有するベンゼン系芳香族化合物や芳香族化合物との直接共重合が可能であることが見出されている。

ここでポリチオフェンの重合機構についての先行研究を述べる。同研究室の富田によってラジカル補足剤である TEMPO を重合時に添加しても、重合を阻害しないことから、3HT は単純なラジカル重合機構で進行しているのではないことを確認している。(Scheme 4)



Scheme 4

さらに塩化鉄（Ⅲ）六水和物を酸化剤に用いても重合が進行しないことが確認されている。(Scheme 5)



Scheme 5

これらの結果からポリチオフェンの重合機構は候補としてラジカルカチオン重合機構で進行していることが推測できる。(Figure. 2)

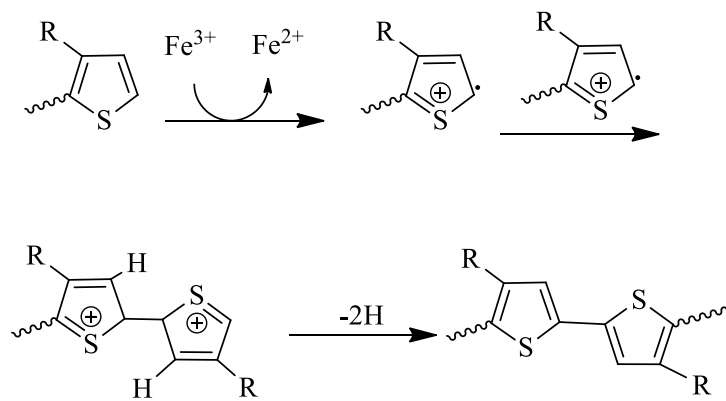
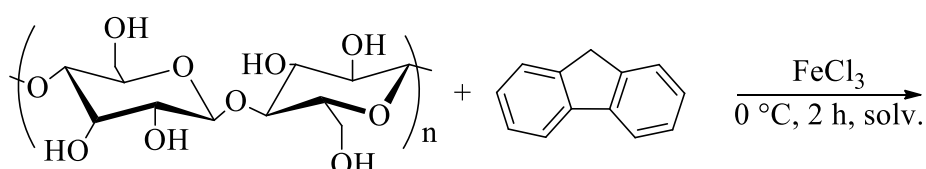


Figure. 2 ラジカルカチオン重合機構

2-2. セルロースグラフトポリマー合成の計画

上述のように塩化鉄を用いることで芳香族化合物モノマーの重合が可能であることが見出された。この手法は非常に簡便な方法でありながらポリマーの分子量は比較的高く、反応性の低いベンゼン系芳香族化合物にも有用である。また一方でセルロースは石油製品の代替として期待されている化合物であり機能性の付与が求められている。そこで上記の方法を用い、セルロースに芳香族化合物をグラフト重合することでセルロースが持つ性質はそのままに耐熱性や蛍光性といった機能の付与が可能であると考えた。

2-3-1. セルロースへのフルオレンのグラフト重合



Scheme 6

各種溶媒にフルオレンを加えたモノマー溶液を調整後、各反応温度で塩化鉄(Ⅲ)とセルロースの入った各種反応溶媒へモノマー溶液を滴下、温度 0 °C で 2 時間攪拌したのちメタノールによって反応を停止させ、得られた沈殿物を円筒ろ紙に入れ、ソックスレー抽出をメタノール、クロロホルムの順に行った。(Scheme 3)

ソックスレー抽出クロロホルム不溶部の重量からグラフト率を算出、また、クロロホルム可溶部を回収後、スペクトル用クロロホルムに溶かし、GPC を用いて平均分子量を測定した結果を Table. 1 示す。

Table. 1 反応溶媒の検討

Entry	反応溶媒	GPC		グラフト率 (%)
		Mn	PDI	
1	CHCl ₃	470	1.4	2.6
2	CH ₂ Cl ₂	410	1.3	2.6
3	PhNO ₂ (23 °C)	570	1.6	0.1
4	Hexane	500	1.3	4.1

クロロホルム不溶部は黄色のセルロースと同様のパウダー状で得られた。このパウダーを用いて FT-IR, UV-vis スペクトル, 蛍光スペクトル, TG-DTA 測定を行った。これらの結果より 0 °C においてもグラフト反応が進行することが確認できたため、次にこの反応の最適条件の検討を行った。Table. 1 より反応溶媒はヘキサンで行うものとし、モノマーと塩化鉄の比は大島らが求めた最適条件である 1:4（モル比）を固定し、反応温度とモノマー濃度、塩化鉄とセルロースの重量比の検討を行った。

Table. 2 セルロースと塩化鉄の重量比の検討

Entry	W _C /W _{Fe}	グラフト率 (%)
5	1:2	2.8
6	1:1	4.1
7	2:1	2.1

W_C/W_{Fe} : セルロースと塩化鉄の重量比

モノマー濃度は 0.025 mol/L、反応温度は 0 °C で検討を行った。セルロースと塩化鉄の比をそれぞれ変化させたところ Table. 2 に示した結果となり、以下の実験はグラフト率の大きかった重量比を 1:1 で行うものとした。

Table. 3 反応温度の検討

Entry	温度 (°C)	GPC		グラフト率 (%)
		Mn	PDI	
8	0	500	1.3	4.1
9	10	530	1.3	1.6
10	23	620	1.4	7.0
11	50	580	1.2	–

モノマー濃度は 0.025 mol/L、セルロースと塩化鉄の重量比は 1 : 1 で行った。重合温度を 0°C から 50°C まで 4 段階の温度で検討を行ったところ Table. 2 に示した結果が得られた。23°C の時、グラフト率と分子量の両方の値が最も高くなった。また、50°C では架橋ポリマーが生成したため、グラフト率の算出はできなかった。これらの結果より分子量、グラフト率の両方が安定しており、反応操作の簡便な 23 °C の条件で、さらに以下の検討を行うものとした。

Table. 4 モノマー濃度の検討

Entry	モノマー濃度 (mol/L)	グラフト率 (%)
12	0.01	2.3
13	0.025	7.0
14	0.05	9.4
15	0.075	9.6
16	0.1	4.8

温度 23 °C、セルロースと塩化鉄の重量比 1 : 1 で検討を行った。Table. 4 にモノマー濃度を 0.01-0.1mol/L まで変化させた時のグラフト率の変化をまとめた。この反応は不均一系で行っているため溶媒の量が少なく、モノマー濃度が高い条件で反応が進行しやすいことがわかる。Entry16 の条件よりもさらに溶媒を少なくした条件で行うと、セルロースや塩化鉄がフラスコの壁面に付いてしまうため反応結果が不正確になってしまった。これらの結果より、さらに以下の反応における条件は温度 23 °C、セルロースと塩化鉄の重量比 1 : 1、モノマー濃度 0.075 mol/L で行うこととした。反応溶媒はモノマーが溶解し、かつ塩化鉄が溶解しないものが望ましいと言える。

ソックスレー抽出クロロホルム不溶部より FT-IR (Figure. 3), UV-vis スペクトル (Figure. 4), 蛍光スペクトル (Figure. 5), TG-DTA (Figure. 6), 水の接触角 (Figure. 5) の測定を行い、反応前のセルロースと比較することでグラフト重合しているか否かの判断を行った。測定は全て Entry15 のサンプルを用いて行った。

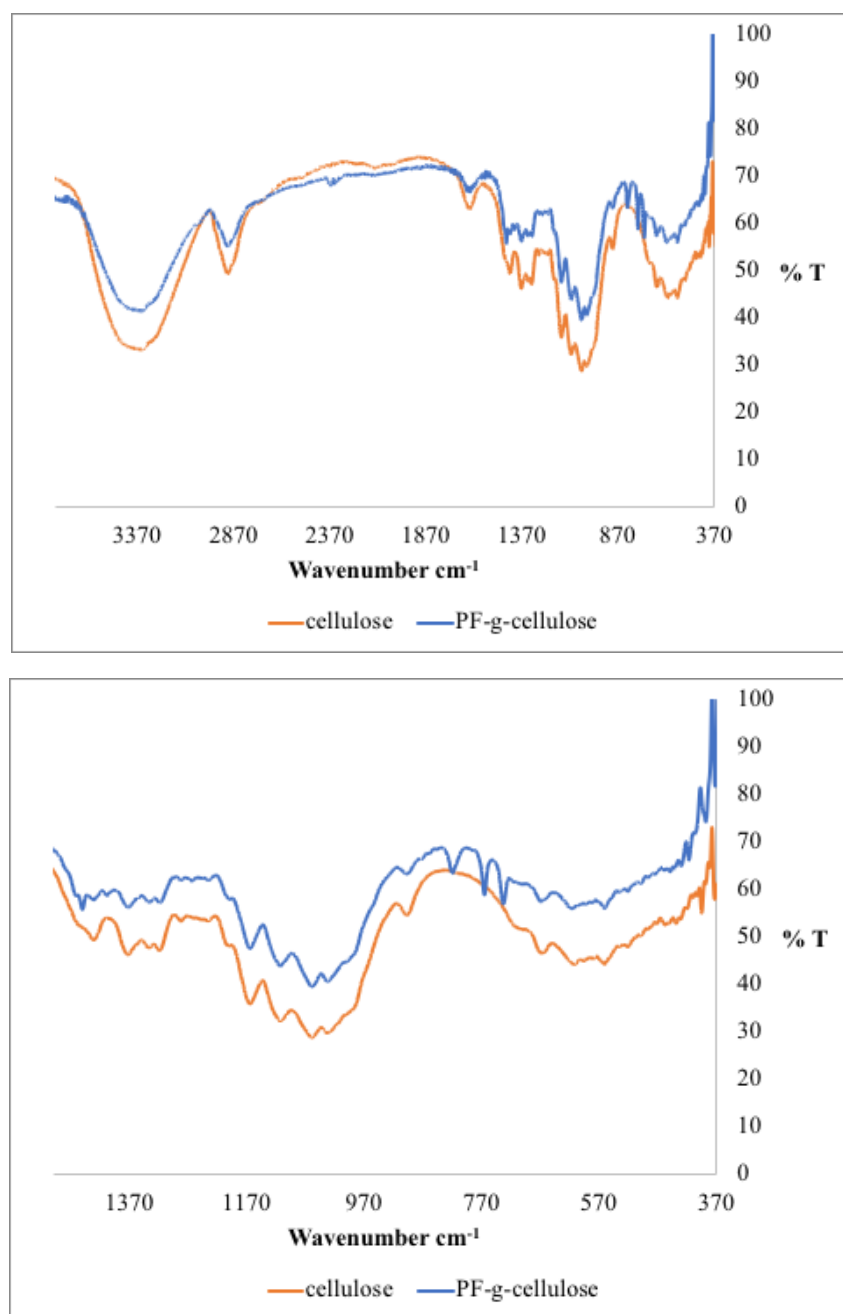


Figure. 3 セルロースとフルオレングラフトセルロースの FT-IR スペクトル測定結果比較

基質のセルロースと反応後のセルロースを比べたものである。反応後のセルロースは $818, 764, 730\text{cm}^{-1}$ に芳香環の C-H 面外変角の特徴的なピークが現れている。生成物にフルオレンの存在が示唆され、グラフト反応が進行しているとしてその他の測定を行った。

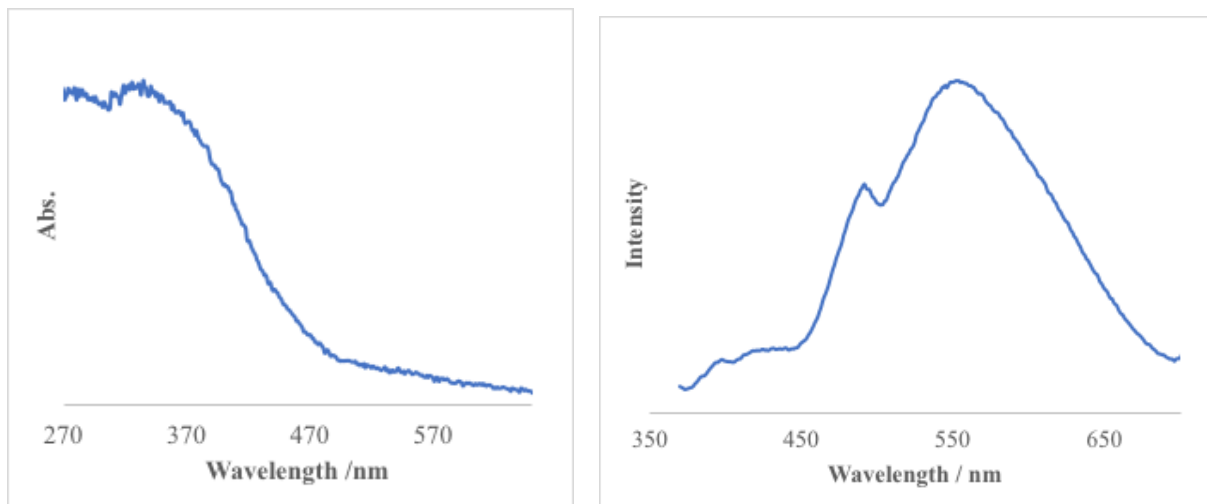


Figure. 4, 5 フルオレングラフトセルロースの UV-vis (**Figure. 4** 左) , 蛍光スペクトル測定 (**Figure. 5** 右) (励起波長 : 360nm)

固体試料を石英板に挟み UV-vis、蛍光スペクトルをそれぞれ測定した。Figure. 4 より 360nm に極大吸収波長が見られ、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移を表している。Figure. 5 は UV-vis スペクトル測定で得られた結果をもとに励起波長を設定し、測定範囲を 350–650 nm として測定したものである。基質であるセルロースからは UV-vis、蛍光スペクトルともに一切のピークは検出されないが上図のようなピークが現れたことからセルロースにフルオレンがグラフトしていると考えられる。

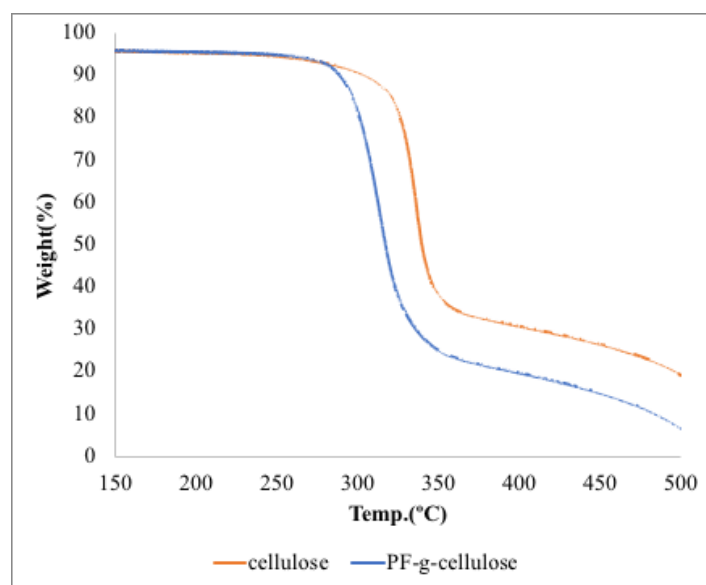


Figure. 6 セルロースとフルオレングラフトセルロースの TG-DTA 測定結果比較

Figure. 6 はセルロースとフルオレングラフトセルロースの TG-DTA 測定結果である。セルロースと試料を約 2.5 mg 測り取り、25-650 °C まで昇温させた時の重量の減少率を表している。フルオレングラフトセルロースの試料の方が低い温度で分解が始まっていることがわかる。これはグラフトしたとによって整っていたセルロースの結晶性がわずかに低下したため酸化分解を受けやすくなったものと考えられる。

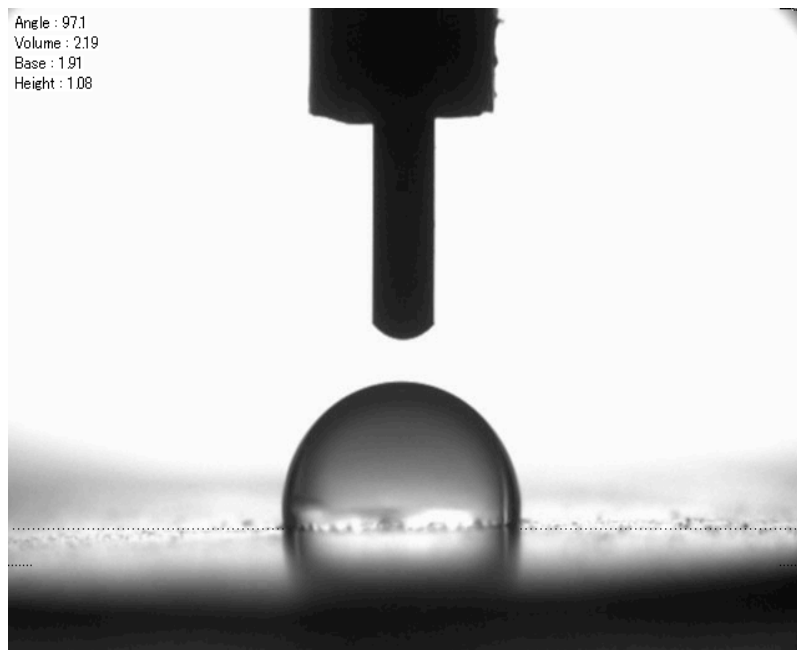
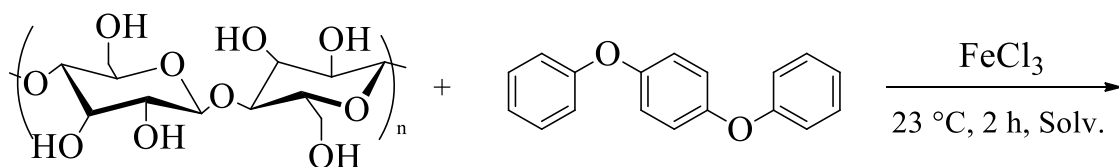


Figure. 7 フルオレングラフトセルロースの Contact angle 測定結果

Figure. 7 はセルロースパウダーの代わりにろ紙を用いて同様のグラフト実験を行ったものに水滴を滴下することでセルロース表面の水の接触角を測定したものである。ろ紙やセルロースパウダーは水を吸収する性質を持っているがこのようにグラフト反応が進行してフルオレンがグラフトしたセルロースには表面に疎水性の機能が付与されたことが確認でき、その接触角は 97° であった。

2-3-2. セルロースへの 1,4-ジフェノキシベンゼン (1,4-dpb) のグラフト重合



Scheme 7

実験操作や反応条件はフルオレンの時と同条件で行った。この時の反応溶媒を変化させた時の結果を Table 5. に示す。

Table. 5 反応溶媒の検討

Entry	反応溶媒	GPC		グラフト率 (%)
		Mn	PDI	
17	CHCl_3	1500	2.3	0.4
18	CH_2Cl_2	1600	1.6	0.4
19	PhNO_2	1900	1.6	0.1
20	Hexane	2600	1.4	6.1

クロロホルム不溶部から黄色粉末の固体を得た。この試料を用いてフルオレン同様に FT-IR (Figure. 8), UV-vis スペクトル (Figure. 9), 蛍光スペクトル (Figure. 10), TG-DTA (Figure. 11), 水の接触角 (Figure. 12) の測定を行った。この後に示す各測定結果は全て Entry 20 の測定結果である。

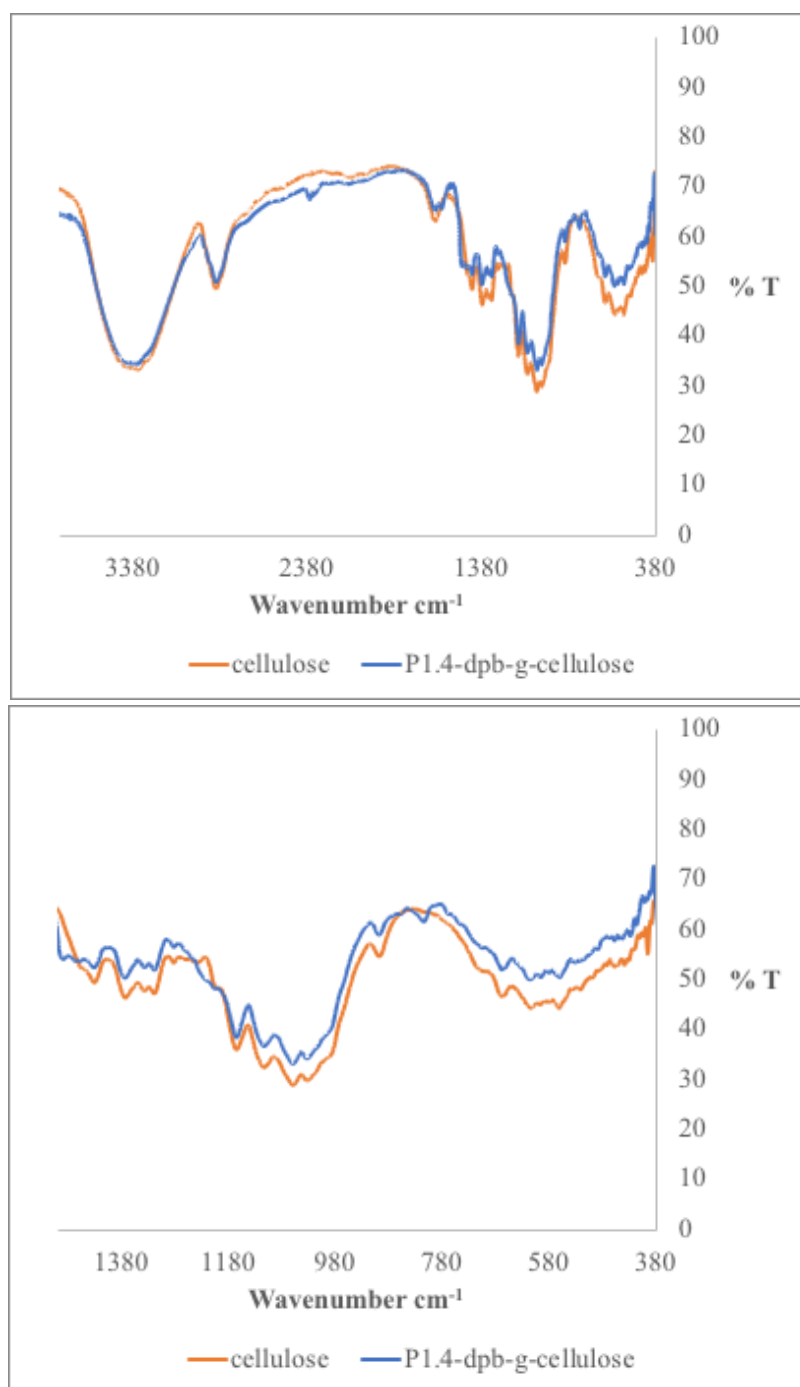


Figure. 8 セルロースと 1.4-dpb グラフトセルロースの FT-IR スペクトル測定結果比較

反応後のセルロースからは元のセルロースにはないピークが 811 cm^{-1} 付近に検出された。これは 1.4-dpb の芳香環の存在によるものでありグラフト反応が進行したことが示唆される。

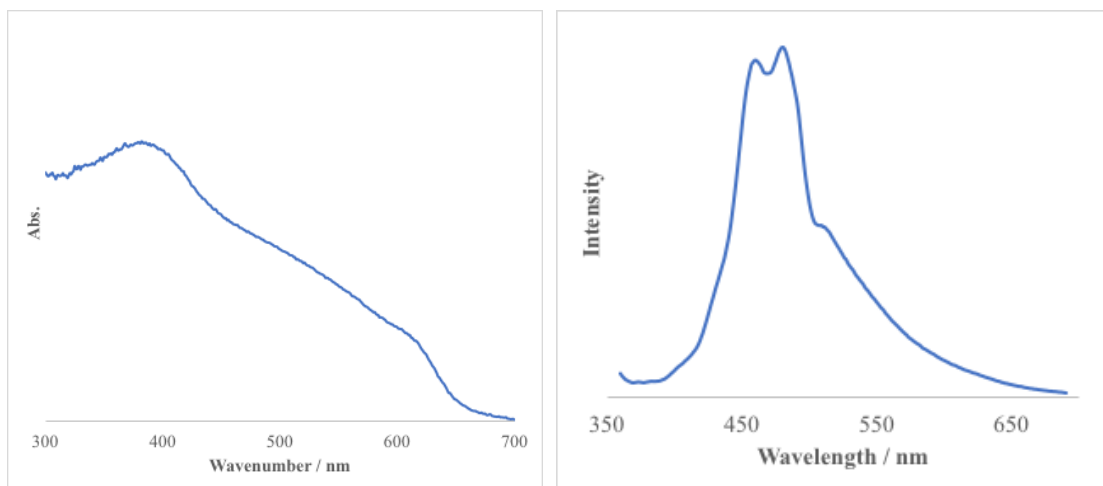


Figure. 9, 10 1,4-dpb グラフトセルロースの UV-vis (**Figure. 9** 左) , 蛍光スペクトル測定 (**Figure. 10** 右) (励起波長 : 350 nm)

固体試料を石英板に挟み UV-vis、蛍光スペクトルをそれぞれ測定した。Figure.9 より 350nm に極大吸収波長が見られ、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移を表している。Figure.10 では UV-vis スペクトル測定で得られた結果をもとに励起波長を 350 nm に設定し、測定範囲を 360-690 nm として測定したものである。基質であるセルロースからは UV-vis、蛍光スペクトルともに一切のピークは検出されないが上図のようなピークが現れたことからセルロースに 1,4-dpb がグラフトしていることによる影響である。また、Entry20 以外の条件でも同様のピークが見られ、いずれもグラフト反応が進行していることが示唆された。

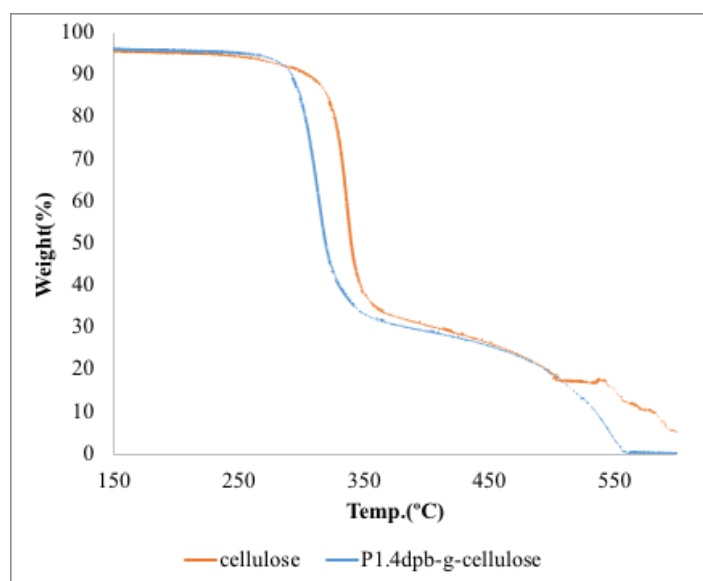


Figure. 11 セルロースと 1.4-dpb グラフトセルロースの TG-DTA 測定結果比較

Figure. 11 はセルロースと試料を約 2.5 mg 測り取り、25-650 °C まで昇温させた時の重量の減少率を表している。反応後の試料の方が低い温度で分解が始まっていることがわかる。これはグラフトしたとによって整っていたセルロースの結晶性がわずかに低下したため酸化分解を受けやすくなったものと考えられる。

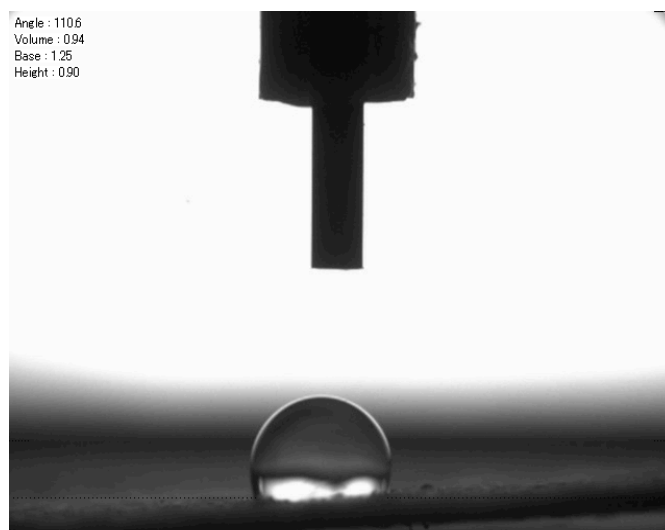
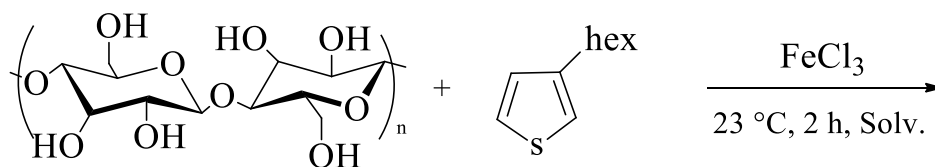


Figure. 12 1.4-dpb グラフトセルロースの Contact angle 測定結果

Figure. 12 はセルロースパウダーの代わりにろ紙を用いて同様の 1.4-dpb グラフト反応を行ったものに水滴を滴下することでセルロース表面の水の接触角を測定したものである。フルオレンをグラフト重合させたもの同様に 1.4-dpb をグラフトした表面に疎水性の機能

が付与されたことが確認でき、接触角は 110° であった。

2-3-3. セルロースへの 3-ヘキシルチオフェン(3HT)のグラフト重合



Scheme 8

実験操作および反応条件はフルオレンのグラフト反応と同条件で行った。反応溶媒としてジクロロメタン、ヘキサンの2種類の溶媒で検討を行ない、それらの結果を Table 6. に示す。

Table. 6 反応溶媒の検討

Entry	反応溶媒	GPC		グラフト率 (%)
		Mn	PDI	
21	CH ₂ Cl ₂	59000	1.5	8.0
22	Hexane	9200	4.1	13

クロロホルム不溶部から赤色粉末の固体を得た。この試料を用いてフルオレンのグラフト反応と同様に FT-IR (Figure. 13), UV-vis スペクトル (Figure. 14), 蛍光スペクトル (Figure. 15), TG-DTA (Figure. 16), 水の接触角 (Figure. 17) の測定を行った。この後に示す各測定結果は全て Entry22 の測定結果である。

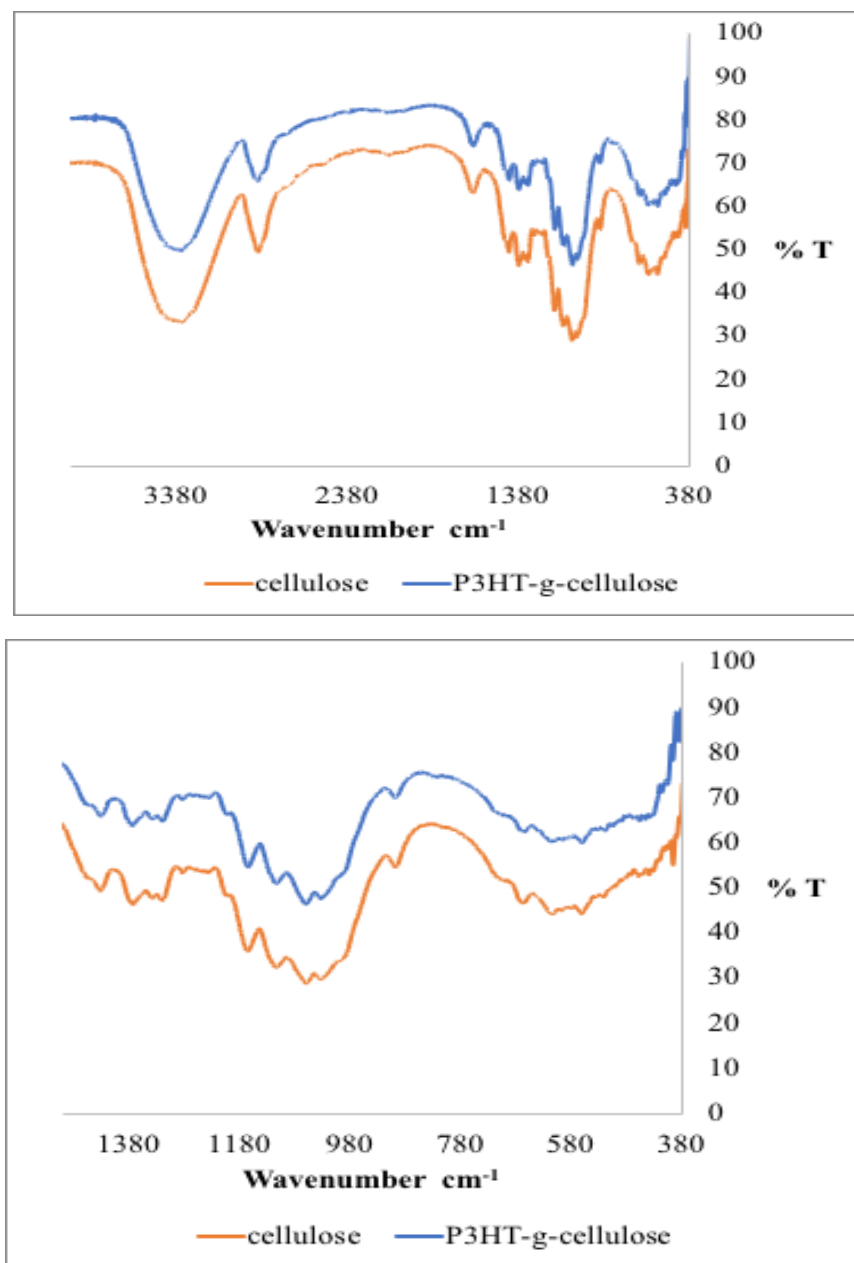


Figure. 13 セルロースと 3HT グラフトセルロースの FT-IR スペクトル測定結果比較

グラフト反応後の生成物の吸収ピークは反応前のセルロースの吸収ピークと同様であるが 790 cm^{-1} 付近に 3HT の芳香環の C-H 面外変角振動と思われるごく小さな変化が見られる。しかしこの FT-IR スペクトルからだけではグラフト反応が進行しているかの判断は困難である。

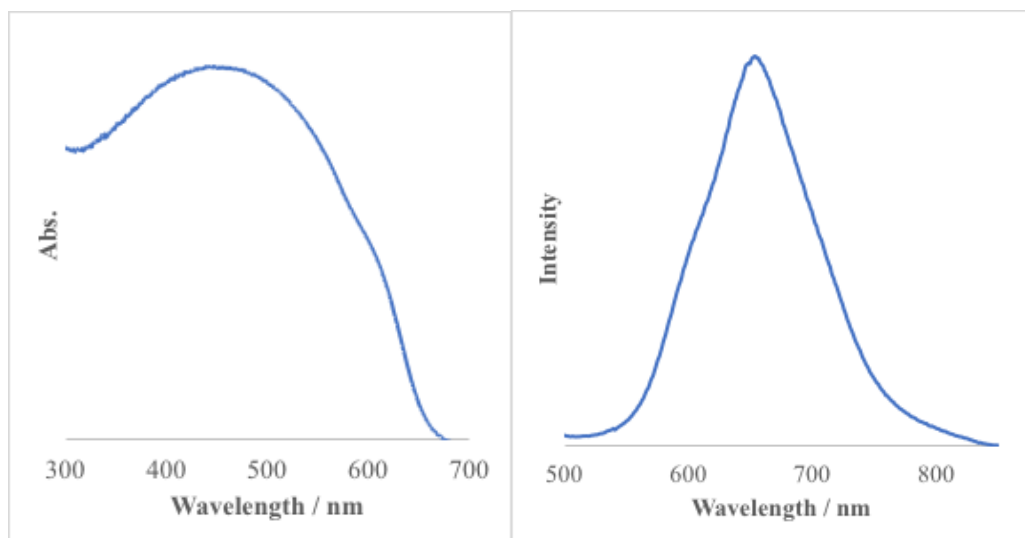


Figure. 14, 15 3HT グラフトセルロースの UV-vis (**Figure. 14** 左) , 蛍光スペクトル測定 (**Figure. 15** 右) (励起波 長:450 nm)

固体試料を石英板に挟み UV-vis、蛍光スペクトルをそれぞれ測定した。Figure. 14 より 450nm に極大吸収波長が見られ、これは $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移を表している。Figure. 15 では UV-vis スペクトル測定で得られた結果をもとに励起波長を 450 nm に設定し、測定範囲を 460-890 nm として測定したものである。基質であるセルロースからは UV-vis、蛍光スペクトルともに一切このようなピークは検出されないが上図のようなピークが現れたことからセルロースに 3HT のグラフト反応が進行していることが示唆された。

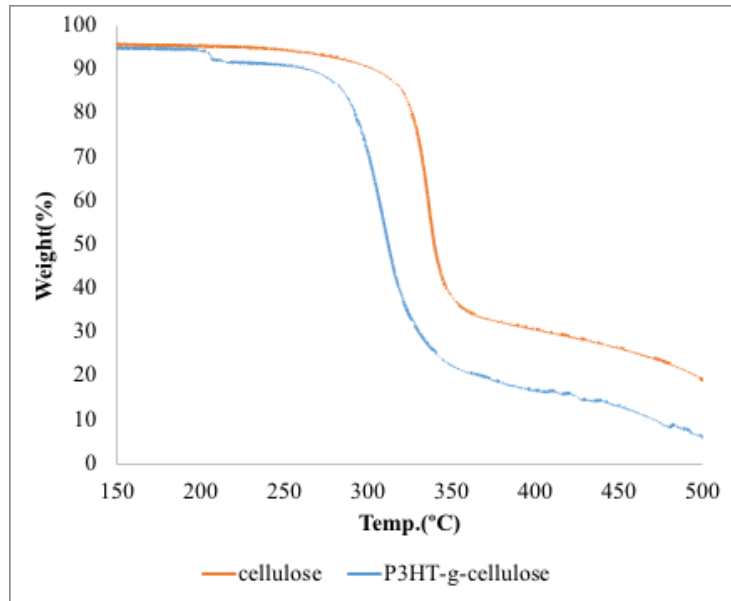


Figure. 16 セルロースと 3HT グラフトセルロースの TG-DTA 測定結果比較

Figure. 16 はセルロースと試料を約 2.5 mg 測り取り、25-650 °C まで昇温させた時の重量の減少率を表している。反応後の試料の方が低い温度で分解が始まっていることがわかる。これはグラフトしたとによって整っていたセルロースの結晶性がわずかに低下したため酸化分解を受けやすくなったものと考えられる。

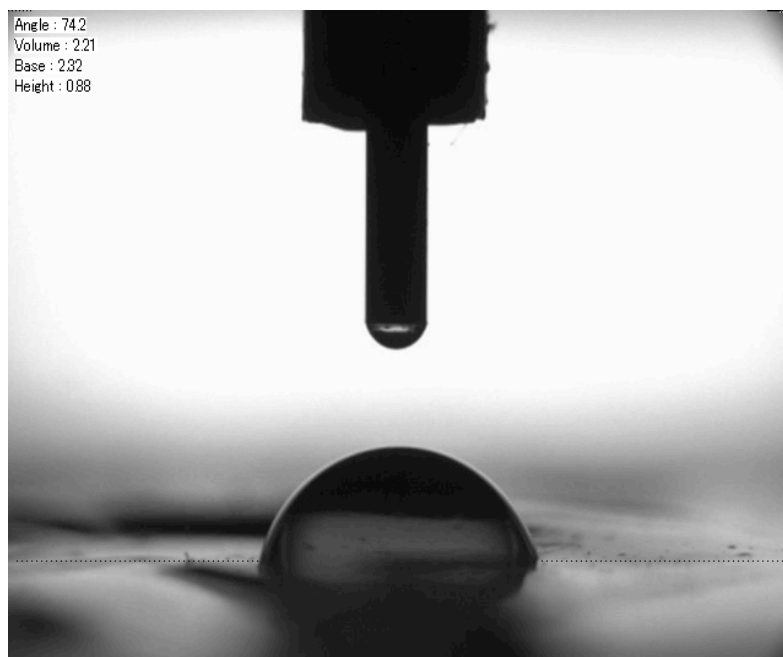
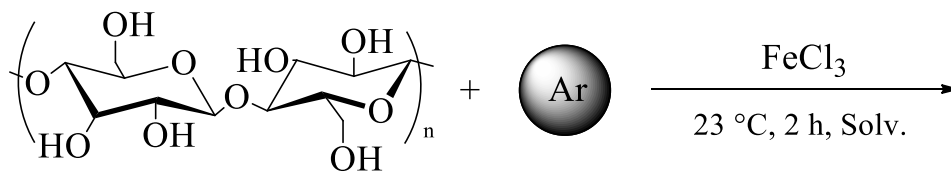


Figure. 17 3HT グラフトセルロースの Contact angle 測定結果

Figure. 17 はセルロースパウダーの代わりにろ紙を用いて同様に 3HT グラフト反応を行ったものに水滴を滴下することでセルロース表面の水の接触角を測定したものである。これまで同様に 3HT をグラフトした表面に疎水性の機能が付与され、接触角は 74° であった。

2-3-4. セルロースへのその他の芳香族化合物のグラフト重合



Scheme 9

これまでに検討してきた芳香族化合物の他にアントラセン、ジエチルフルオレン、9-エチルカルバゾール、4-メチルトリフェニルアミンの4つの芳香族化合物モノマーでも同様の実験方法でグラフト反応の検討を行った。その結果を Table. 7 に示す。

Table. 7 セルロースへの芳香族化合物のグラフト重合

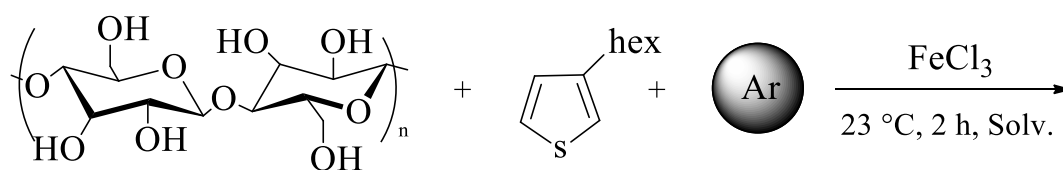
Entry	モノマー	反応溶媒	GPC		グラフト率 (%)
			Mn	PDI	
23	アントラセン	CHCl ₃	570	1.6	2.3
24	アントラセン	Hexane	—	—	0
25	ジエチルフルオレン	Hexane	1300	2.0	5.2
26	9-エチルカルバゾール	Hexane	—	—	0
27	4-メチルトリフェニルアミン	Hexane	—	—	0

アントラセン、ジエチルフルオレン、9-エチルカルバゾール、4-メチルトリフェニルアミンのグラフト検討では Table. 7 の結果になった。Entry 24, 26, 27 の条件ではグラフト反応は進行しなかった。これらはモノマーの溶解性が低く、溶媒であるヘキサンに溶けなかったため反応が進行しなかったと考えられる。Entry 23, 25 の条件でグラフト反応が見られ、23 では桃色の固体、25 では黄色の個体を得られ、それぞれ測定を行いこれまでと同様の変化が見られた。

2-4. セルロースへの2種類の芳香族化合物のグラフト共重合

セルロースに一つのモノマーをグラフト重合させる際、3HT が最もグラフト重合しやすくグラフト率、分子量共に高い値を示すことがこれまでで確認できた。しかし、4-メチルトリフェニルアミンなどのモノマーはグラフト重合が進行しなかった。これは構造に π 共役系を持たないためであると考えられるが、これらをグラフトさせることでさらなる熱耐性の向上や、単一モノマーのグラフト重合体とは異なった発光を示すようになることが期待できる。そこでセルロースに3HT やフルオレンなど単独でグラフト重合できるモノマーと共に芳香族化合物を共重合することで単独ではグラフト重合しないモノマーもグラフト共重合が進行すると考えた。

2-4-1. セルロースへの 3HT とその他の芳香族化合物のグラフト重合



Scheme 10

単独でのグラフト重合が最も進行しやすかった 3HT とその他のモノマーを用いたグラフト共重合を検討した。(Scheme 10) 反応条件は 3HT とその他のモノマーの物質質量比で 1 : 1、モノマー濃度 0.075mol/L、セルロースと塩化鉄は重量比で 1 : 1、反応温度 23 °C、2 時間で反応を行った。2 時間後メタノールによって反応を停止させた後、ソックスレー抽出をメタノール、クロロホルムの順に行い、クロロホルム可溶部から GPC、¹H NMR 測定を行い、クロロホルム不溶部より FT-IR, UV-vis スペクトル, 蛍光スペクトル, TG-DTA の測定を行った。

Table. 8 セルロースへの 3HT とのグラフト共重合

Entry	モノマー	GPC		グラフト率 (%)	¹ H NMR 3HT:Ar
		Mn	PDI		
28	フルオレン	1100	1.8	10	3:10
29	1,4-dpb	1300	3.2	6.0	2:3
30	9-エチルカル バゾール	900	2.0	7.5	3:1
	4-メチルトリ ン				
31	フェニルアミ ン	560	1.5	4.7	20:1

それぞれの条件でグラフト反応が進行し、グラフト物がそれぞれ得られた。¹H NMR より共重合比を求めたが実際にグラフト重合しているコポリマーと同様の共重合比かの判断は困難であった。そのため、共重合しているかどうかの判断は蛍光スペクトルの結果から行った。

以下に各種測定結果を Entry28 から順に幾つか載せる。これらの結果から生成物がグラフト共重合したものか判断した。

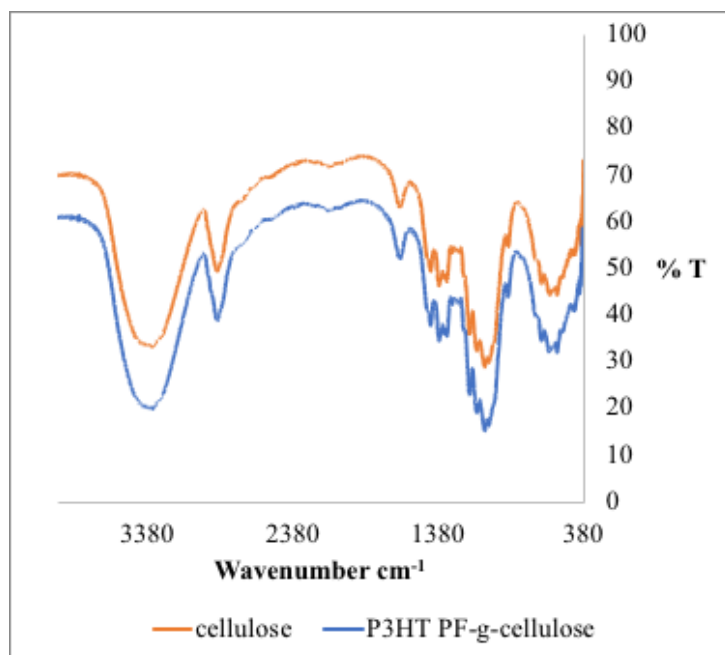


Figure. 18 セルロースと 3HT, フルオレングラフトセルロースの FT-IR スペクトル測定結果
比較

Figure. 18 のセルロースと 3HT, フルオレングラフトセルロースの FT-IR スペクトルピークに大きな差は見られず、FT-IR スペクトルからはグラフト重合が進行しているかの判断は難しく、その他の測定結果から判断するものとした。

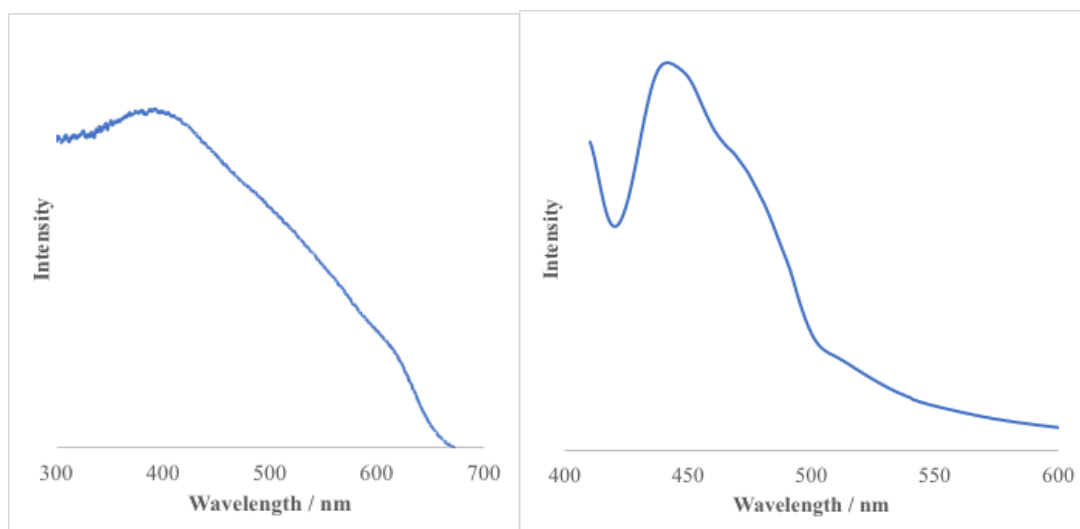


Figure. 19, 20 3HT, フルオレングラフトセルロースの UV-vis (**Figure. 19** 左) , 蛍光スペクトル測定 (**Figure. 20** 右) (励起波長 : 400nm)

固体試料を石英板に挟み UV-vis、蛍光スペクトルをそれぞれ測定した。Figure. 19 より 400nm に極大吸収波長が見られ、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移を表している。Figure. 20 では UV-vis スペクトル測定で得られた結果をもとに蛍光スペクトルの測定を行った。励起波長 400nm に設定し、測定範囲を 410-790nm として測定した。上図のようなピークが見えたことからセルロースに 3HT とフルオレンのグラフト反応が進行したことが示唆される。また最大発光波長は 570nm であることがわかった。

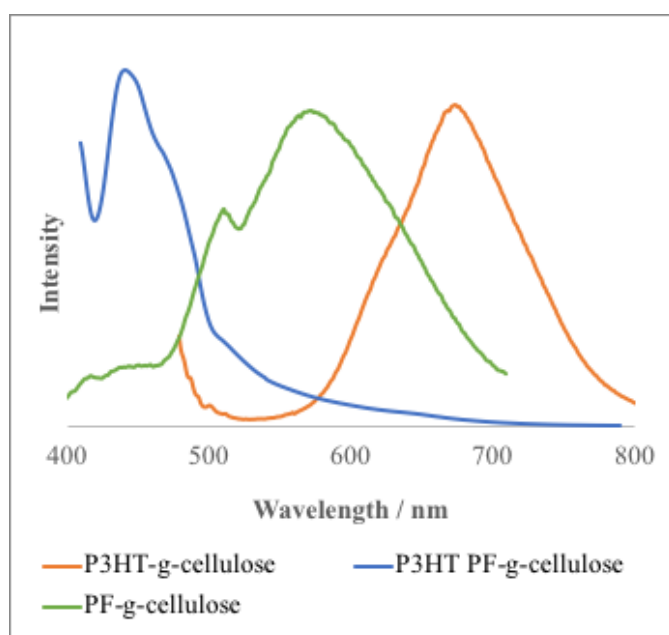


Figure. 21 単独グラフト体とグラフト共重合体の蛍光スペクトル測定結果比較

Figure. 21 は 3HT とフルオレンをそれぞれ単独でグラフトさせたセルロースと Entry28 の 3HT とフルオレンのグラフト共重合体の蛍光スペクトルである。Entry28 のグラフト物は単独グラフト物より極大吸収波長が低波長側にシフトして現れることが確認された。これは単独でグラフトする場合に比べ、セルロースにグラフト重合するポリマーの重合度が下がり、共役系が短くなりこのようになったと考えられる。

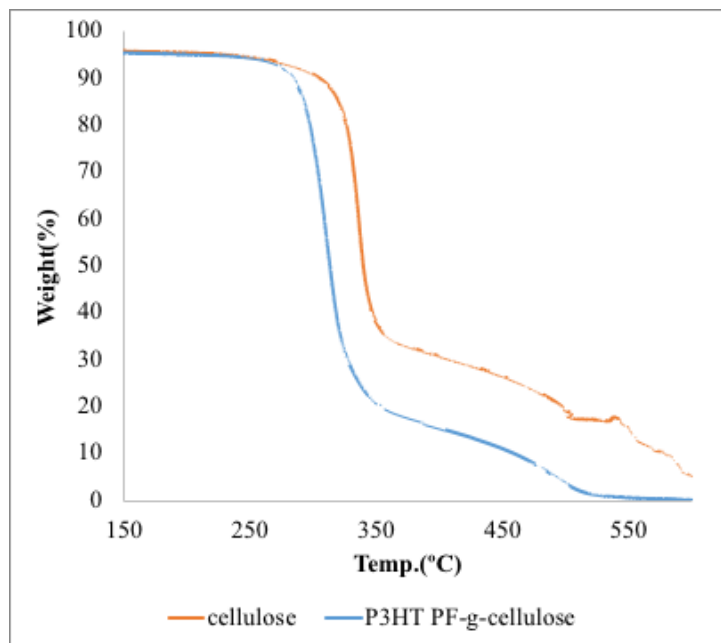


Figure. 22 セルロースと 3HT, フルオレングラフトセルロースの TG-DTA 測定結果比較

セルロースと試料を約 2.5 mg 測り取り、25-650 °C まで昇温させた時の重量の減少率を表している。反応後の試料の方が低い温度で分解が始まっていることがわかる。これはグラフトした こ によって整っていたセルロースの結晶性がわずかに低下したためである。また単独グラフト物との大きな差は認められなかった。

次に Entry29 の 3HT と 1,4-dpb のグラフト共重合体の測定結果を以下に示す。

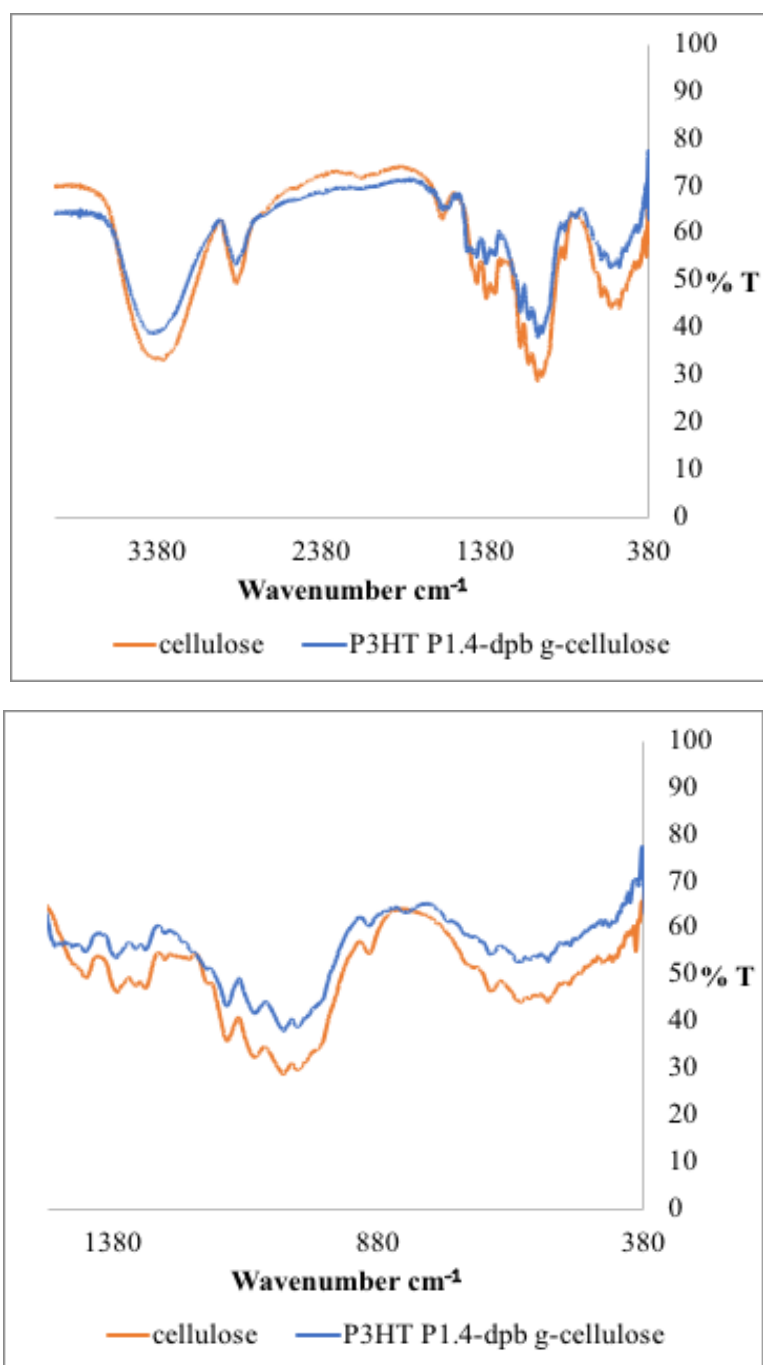


Figure. 23 セルロースと 3HT, 1, 4-dpb グラフトセルロースの FT-IR スペクトル測定結果
比較

特徴的なものとして生成物のみに 820cm^{-1} にピークが見える。これはモノマーである 3HT、1, 4-dpb の C-H 面外変角振動を表している。このことからセルロースへの 3HT と 1, 4-dpb のグラフト反応の進行が示唆される。

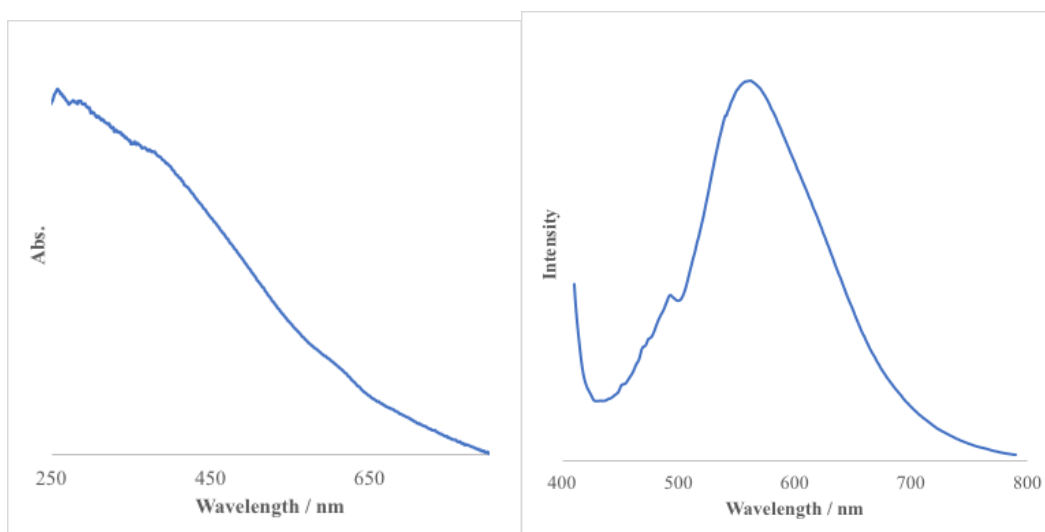


Figure. 24, 25 3HT, 1,4-dpb グラフトセルロースの UV-vis (**Figure. 24** 左) , 蛍光スペクトル測定 (**Figure. 25** 右) (励起波長 : 400nm)

固体試料を石英板に挟み UV-vis、蛍光スペクトルをそれぞれ測定した。Figure. 22 より 400nm 付近に変曲点が見られ、この点を極大吸収波長として蛍光スペクトルの測定を行った。励起波長 400nm に設定し、測定範囲を 410-790nm として測定した。上図のようなピークが見えたことからセルロースに 3HT と 1,4-dpb のグラフト反応が進行したことが示唆される。最大発光波長は 570nm であることがわかった。得られた測定結果を 3HT と 1,4-dpb をそれぞれ単独でグラフト重合させたものと比較した結果を Figure. 26 に示す。

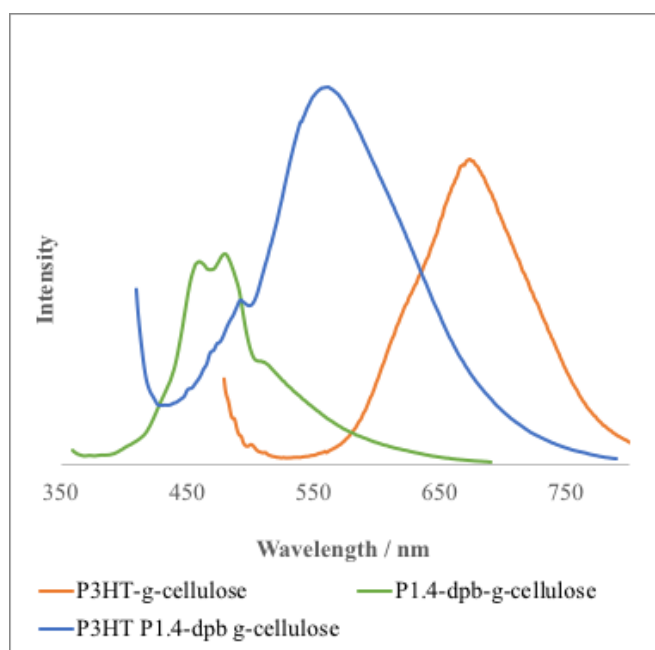


Figure. 26 単独グラフト体とグラフト共重合体の蛍光スペクトル測定結果比較

3HT をグラフト重合させたものの最大発光波長は 680nm、1,4-dpb をグラフト重合させたものの最大発光波長は 470nm であったのに対し、グラフト共重合体の最大発光波長はおよそ中間の値の 570nm であった。これは共重合が進行したことによる影響であると考えられる。

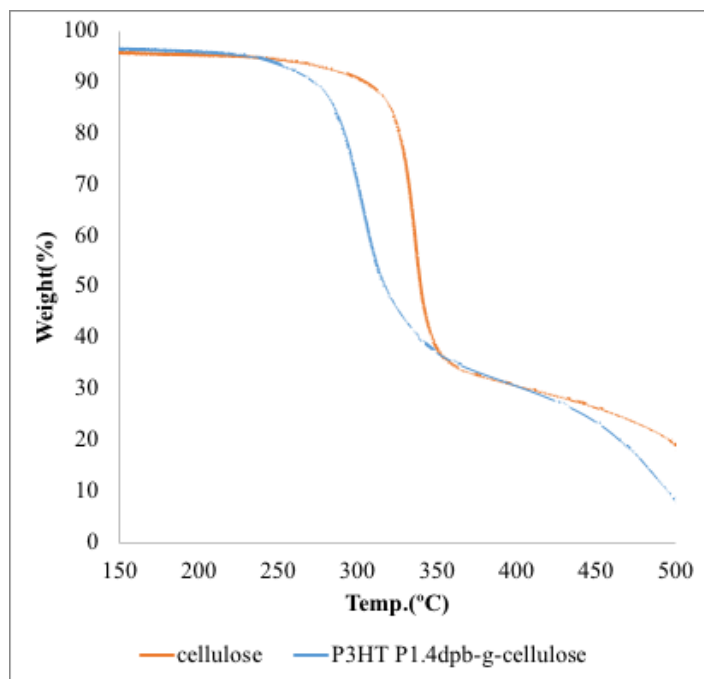


Figure. 27 セルロースと 3HT, 1,4-dpb グラフトセルロースの TG-DTA 測定結果比較

セルロースと試料を約 2.5 mg 測り取り、25-650 °C まで昇温させた時の重量の減少率を表している。反応後の試料の方が低い温度で分解が始まっていることがわかる。これはグラフトしたとによって整っていたセルロースの結晶性がわずかに低下したためである。また単独グラフト物との大きな差は認められなかった。

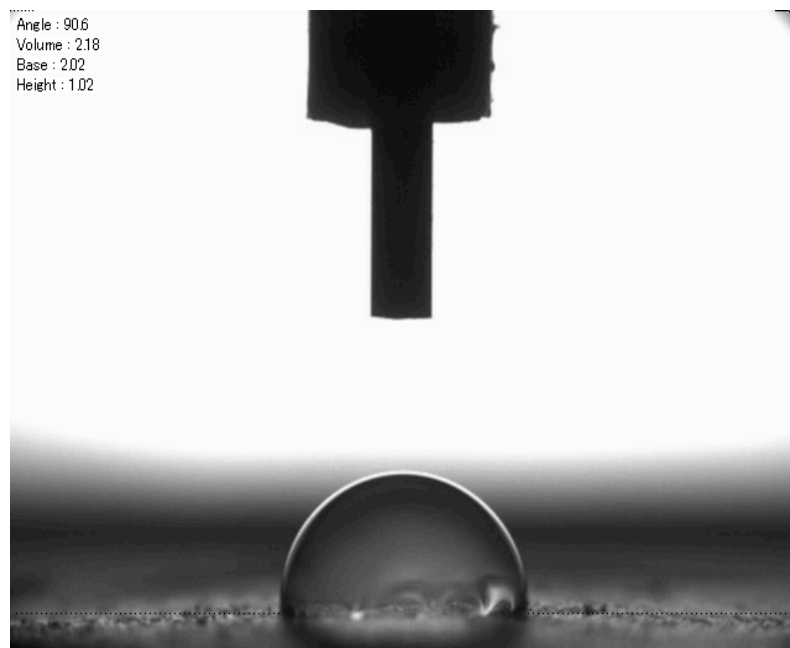
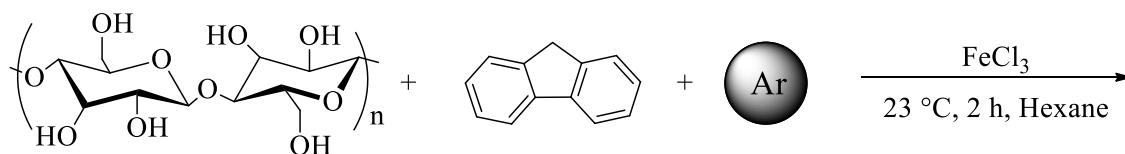


Figure. 28 3HT, 1.4-dpb グラフトセルロースの Contact angle 測定結果

セルロースパウダーの代わりにろ紙を用いて同様のグラフト実験を行ったものに水滴を滴下することでセルロース表面の水の接触角を測定したものである。これまで同様に 3HT と 1.4-dpb をグラフトした表面に疎水性の機能が付与され、接触角は 90° であった。

2-4-2. セルロースにフルオレンとその他の芳香族化合物のグラフト重合



Scheme 11

次にフルオレンとその他のモノマーを用いたセルロースへのグラフト共重合を検討した。(Scheme 8) 反応条件は先の 3HT とその他のモノマーの時と同様でフルオレンとその他のモノマーの物質質量比で 1 : 1、モノマー濃度 0.075mol/L、セルロースと塩化鉄は重量比で 1 : 1、反応温度 23 °C、2 時間で反応を行った。2 時間後メタノールによって反応を停止させた後、ソックスレー抽出をメタノール、クロロホルムの順に行い、クロロホルム可溶部から GPC、¹H NMR 測定を行い、クロロホルム不溶部より FT-IR、UV-vis スペクトル、蛍光スペクトル、TG-DTA 測定を行った。

Table. 9 セルロースへのフルオレンとのグラフト共重合

Entry	モノマー	GPC		グラフト率 (%)	¹ H NMR F:Ar
		Mn	PDI		
32	1,4-dpb	510	1.9	5.5	6:1
33	9-エチルカル バゾール	400	1.4	0.8	5 : 1
	4-メチルトリ				
34	フェニルアミ ン	—	—	0	—

Entry32、33 でグラフト反応が進行したことが確認された。しかしどれもフルオレンの単独グラフト物と酷似した見た目であり、外見だけではグラフト共重合が進行したか判断することは難しく測定結果より確認することとした。また、Entry36 ではフルオレンの単独重合ですら認められなかった。これはポリ 4-メチルトリフェニルアミンはπ共役系ではなく不対電子が窒素原子上から容易に除去されることから酸化的に安定であるため反応性が低いことが考えられ、そしてフルオレン自体の量が少なくなっているため、必然的にセルロースに接触する頻度が下がったためである。次に Entry32 の測定結果について示す。

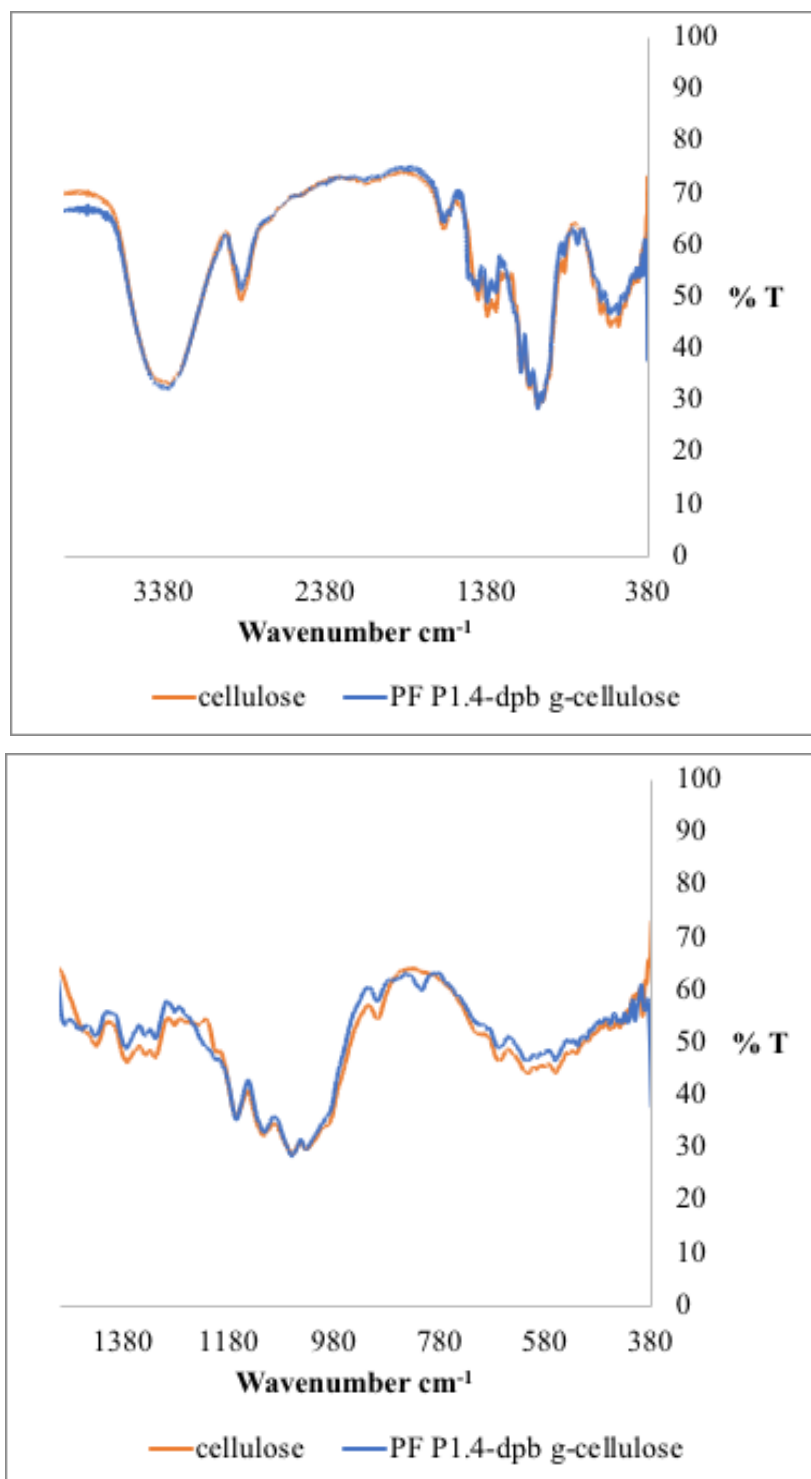


Figure. 29 セルロースとフルオレン, 1, 4-dpb グラフトセルロースの FT-IR スペクトル測定結果

反応後の生成物は 811cm^{-1} に C-H 面外変角振動の特徴的なピークを持っている。反応前の

セルロースにはこのピークはなくグラフト重合の進行を示唆するが、フルオレンと 1,4-dpb が共重合しているものかの判断は困難である。

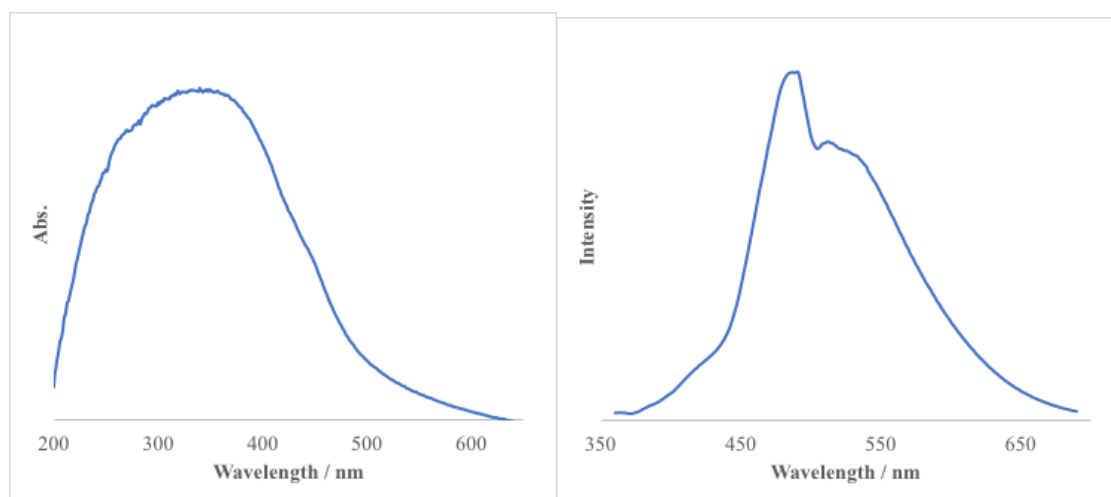


Figure. 30, 31 フルオレン, 1,4-dpb グラフトセルロースの UV-vis (**Figure. 30** 左) , 蛍光スペクトル測定 (**Figure. 31** 右) (励起波長 : 350nm)

固体試料を石英板に挟み UV-vis、蛍光スペクトルをそれぞれ測定した。Figure. より 350nm に極大吸収波長が見え、これは $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移を表している。この結果をもとに励起波長を 350nm に、測定範囲を 360nm-690nm として設定し蛍光スペクトル測定を行った。

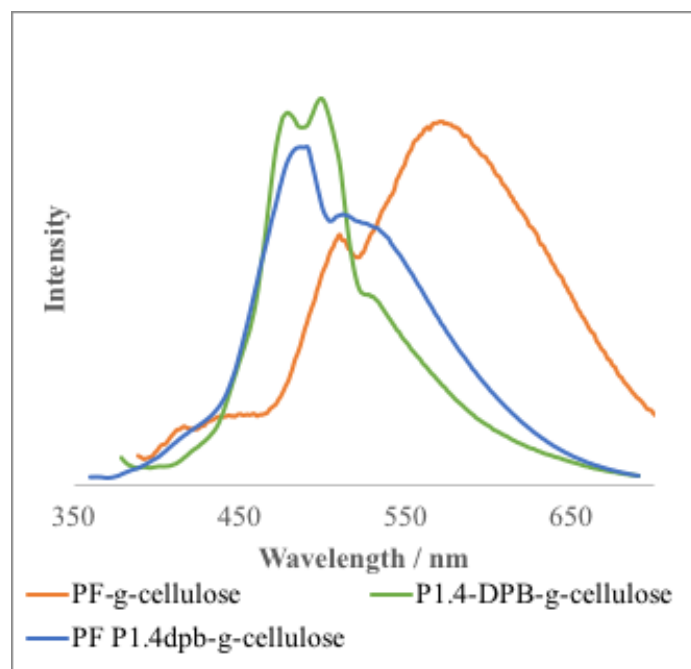


Figure. 32 単独グラフト体とグラフト共重合体の蛍光スペクトル測定結果比較

Figure. 32 はフルオレンと 1.4-dpb をそれぞれ単独でグラフト重合させたセルロースと Entry33 のフルオレンと 1.4-dpb のグラフト共重合体の蛍光スペクトルである。試料のピークは単独グラフト物の 2 つのピークのどちらとも異なっていることからグラフト共重合が進行したことが示唆される。しかしそれぞれの最大発光波長を比べた時、1.4-dpb をグラフトしたものと近い値を示していることからグラフト重合したコポリマーは 1.4-dpb が大部分を占めていると考えられる。

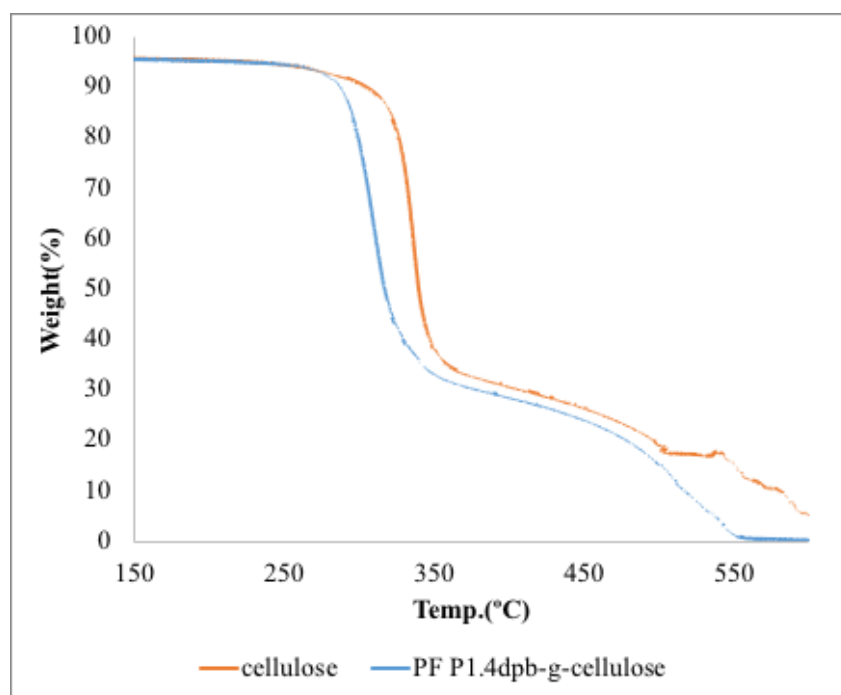


Figure. 33 セルロースとフルオレン, 1, 4-dpb グラフトセルロースの TG-DTA 測定結果比較

セルロースと試料を約 2.5 mg 測り取り、25-650 °C まで昇温させた時の重量の減少率を表している。反応後の試料の方が低い温度で分解が始まっていることがわかる。これはグラフトしたとによって整っていたセルロースの結晶性がわずかに低下したためである。また単独グラフト物との大きな差は認められなかった。

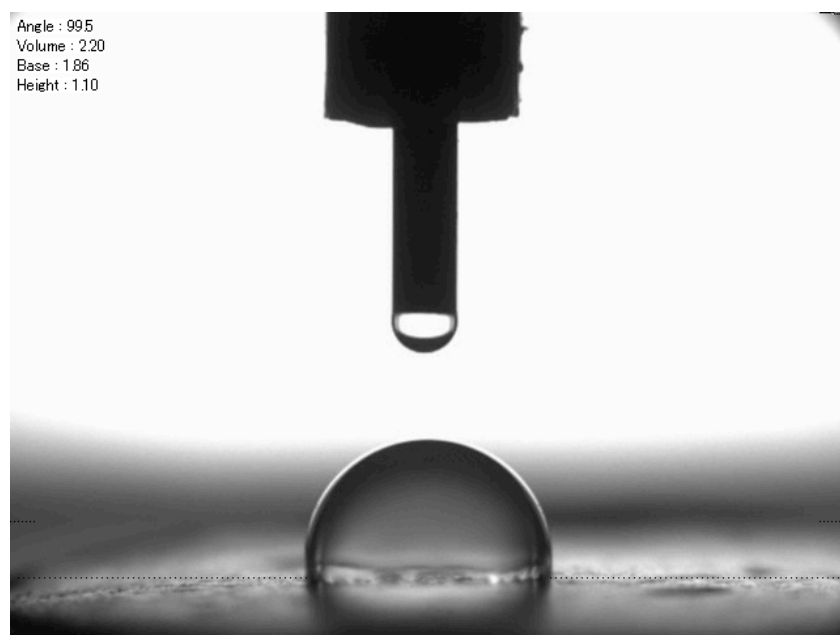


Figure. 34 フルオレン, 1,4-dpb グラフトセルロースの Contact angle 測定結果

セルロースパウダーの代わりにろ紙を用いて同様のグラフト実験を行ったものに水滴を滴下することでセルロース表面の水の接触角を測定したものである。これまで同様にフルオレンと 1,4-dpb がグラフトした結果、表面に疎水性の機能が付与され、接触角は 100° であった。

その他のグラフト共重合が進行したもので測定結果に大きな差がないか確かめることを目的に次にフルオレンと 9-エチルカルバゾールのセルロースへのグラフト共重合 (Entry33) の測定結果について示す。

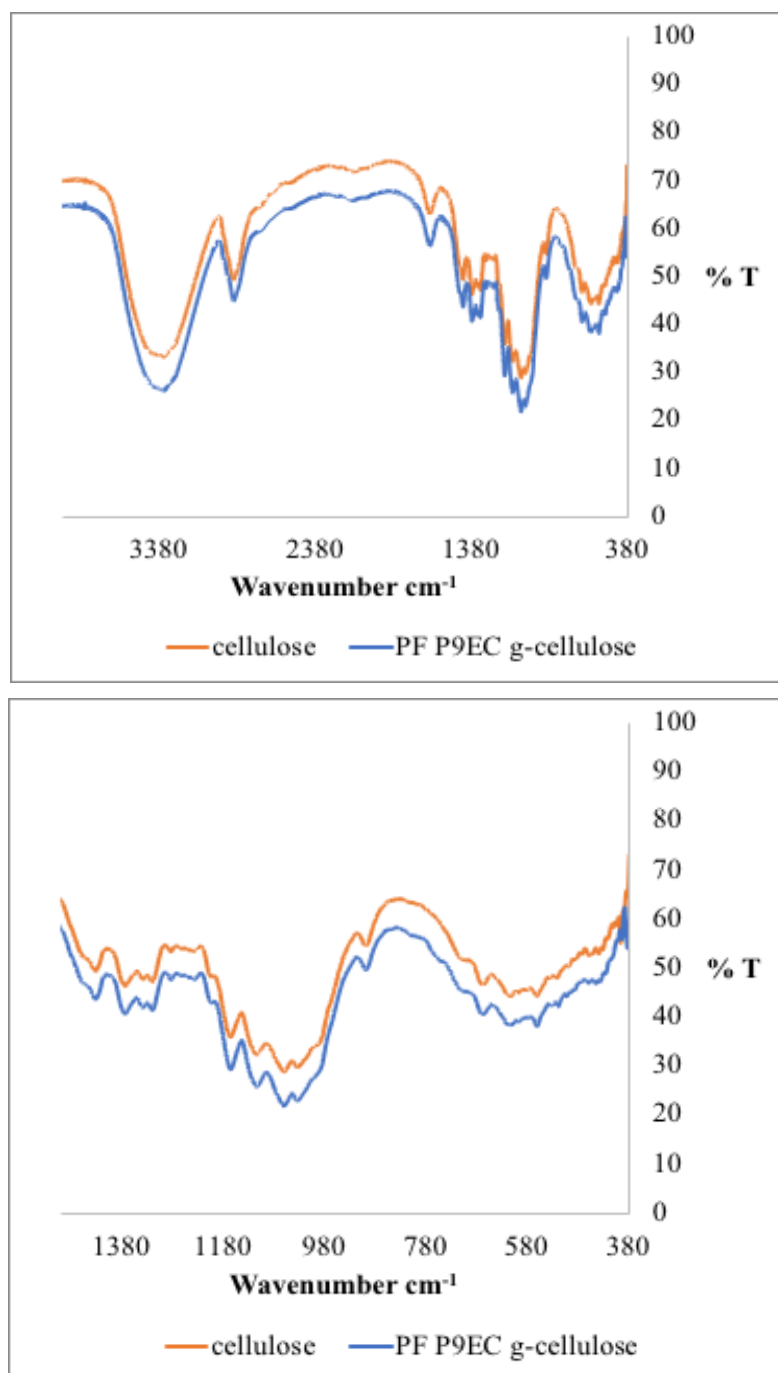


Figure. 35 セルロースとフルオレン, 9EC グラフトセルロースの FT-IR スペクトル測定結果

反応後の生成物は 780cm^{-1} , 730cm^{-1} に C-H 面外変角振動の特徴的なピークを持っている。反応前のセルロースにはこのピークはなくグラフト重合の進行を示唆するが、フルオレンと 9-エチルカルバゾールが共重合しているものかの判断は困難である。

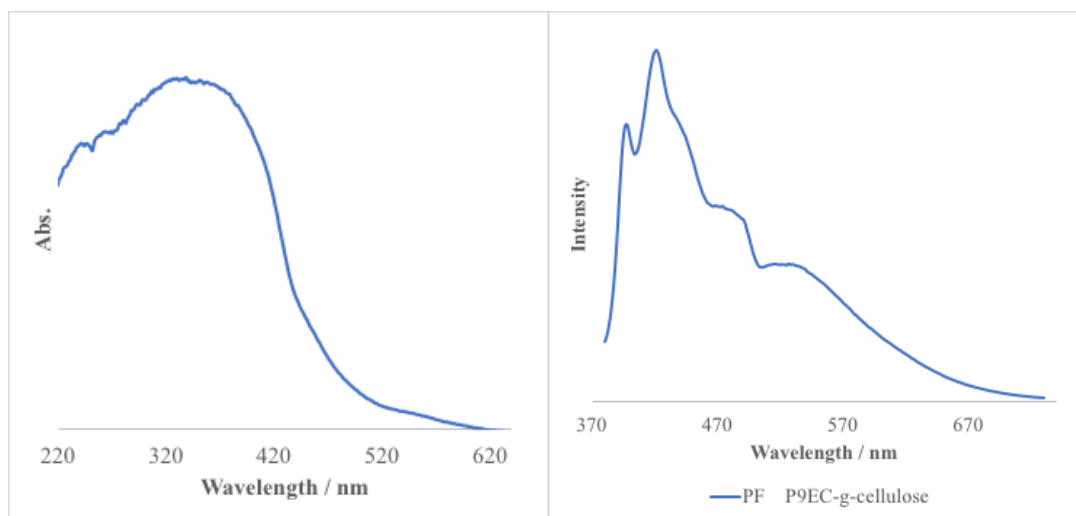


Figure. 36, 37 フルオレン, 9EC グラフトセルロースの UV-vis (**Figure. 36** 左) , 蛍光スペクトル測定 (**Figure. 37** 右) (励起波長 : 370nm)

固体試料を石英板に挟み UV-vis、蛍光スペクトルをそれぞれ測定した。Figure. 36 より 370 nm に極大吸収波長が見え、これは $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移を表している。この結果をもとに励起波長を 370 nm に、測定範囲を 380-730 nm として設定し蛍光スペクトル測定を行った。

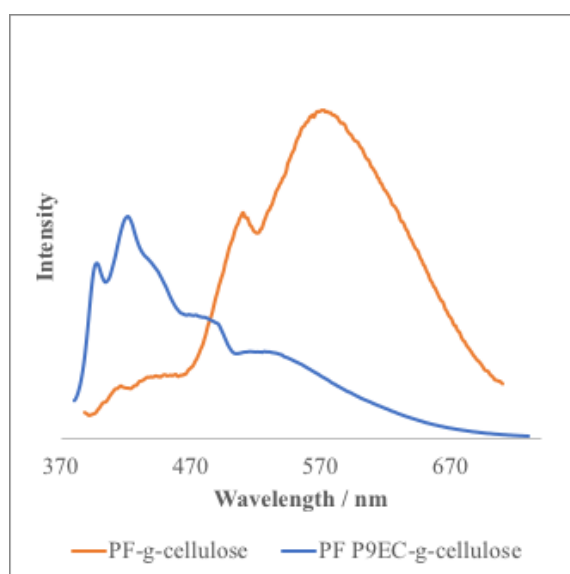


Figure. 38 単独グラフト体とグラフト共重合体の蛍光スペクトル測定結果比較

Figure. 38 はフルオレンを単独でグラフト重合させたものと Entry34 の試料を比較したものである。試料の外見は黄色固体であり、フルオレンが単独でグラフト重合したものとよく似ているが蛍光スペクトルが異なることから共重合体がグラフト重合していることが

示唆される。

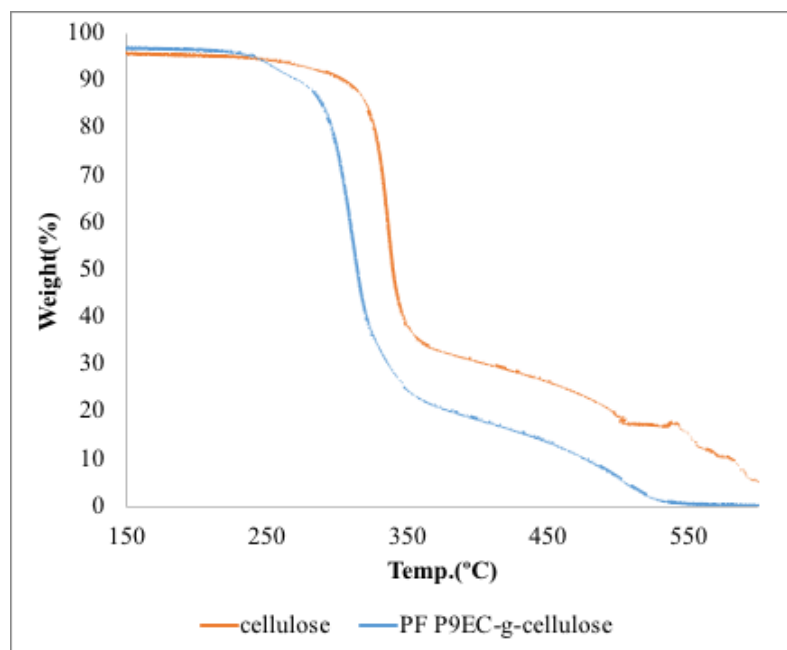


Figure. 39 セルロースとフルオレン, 9EC グラフトセルロースの TG-DTA 測定結果比較

セルロースと試料を約 2.5 mg 測り取り、25-650 °C まで昇温させた時の重量の減少率を表している。反応後の試料の方が低い温度で分解が始まっていることがわかる。これはグラフトしたとによって整っていたセルロースの結晶性がわずかに低下したためである。また単独グラフト物との大きな差は認められなかった。

2-5. 結論

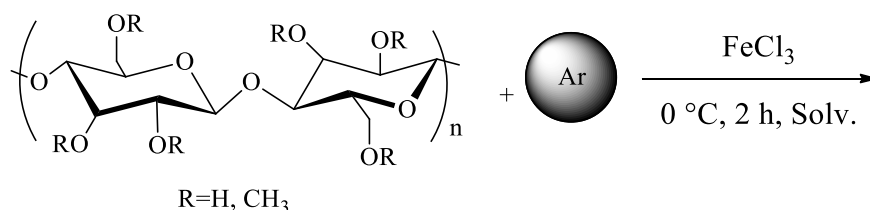
塩化鉄(III)を用いた酸化重合法によってこれまでにグラフト反応が進行することが確認されていた 3HT 以外のフルオレンや 1,4-dpb といった芳香族化合物がグラフト重合することが確認できた。しかしながら 9EC などの塩基性が高いモノマーや 4mTPA などの立体障害が大きいモノマーはグラフト反応が進行しにくいことが判った。また、この酸化重合法によって単独のモノマーだけでなく複数の芳香族化合物をグラフト共重合させることが可能であることが確認され、特に単独で反応が進行しないモノマーでも反応性の高い 3HT のようなモノマーと組み合わせることで共重合の形でグラフト重合することが確認された。セルロースにグラフト重合を行うことでセルロース表面に疎水性の機能を付与することに成功した。これは繊維類への応用が期待でき、現在のフッ素を用いたものより低コストかつ簡便に疎水性材料を合成できると考えられる。今回煩雑な手順を必要としない簡便な方法でセルロースに芳香族化合物がグラフト重合できることを示すことができたことは学術的のみならず工業的にも有益な結果が得られたと言える。

~~しかし~~今回の検討ではモノマーと塩化鉄の溶解度に着目して溶媒検討を行い、モノマーが溶解し、塩化鉄の固体性が保たれるヘキサン溶媒が最も適している結果が得られたが、その他のモノマーをグラフトする時にはヘキサンと異なる最適な溶媒がある可能性や固相反応でもグラフト反応が進行する可能性が考えられことから、今後も検討する余地がある。一方、物性の観点からは単独でグラフト重合したものやグラフト共重合したものでも大きな性質の変化は見られなかった。考えられる理由としてはグラフト率が低いことやグラフトしているポリマーの分子量がオリゴマー程度であることが挙げられる。グラフト率はろ紙にグラフト反応を行い、反応前と反応後の重量の差から算出しているが、この方法は誤差が生まれやすく正確性に欠ける一面がある。分子量についてもソックスレー抽出のクロロホルム可溶部を GPC 測定したものと同程度の分子量のポリマーがグラフトしていると仮定しているためこちらも正確性に欠ける。また、構造の解析などは行えず生成物の表面の性質の測定しかできない。なお、本文中では述べていないが単独でグラフト重合したものやグラフト共重合したもので導電性の有無を測定を行なっているが今回の試料では導電性は確認できなかった。

第3章 セルロース誘導体への芳香族化合物のグラフト重合

2-3 や 2-4 の検討で 3HT やフルオレンのセルロースへの単独重合やその他の芳香族化合物でのグラフト共重合がセルロースに可能であることを確認した。この結果を受けて次にセルロース同様のバイオベース資源であるメチルセルロース (MC)、カルボキシメチルセルロース (CMC)) へのグラフト重合の検討を行うことにした。これらの基質は冷水に溶け熱水でゲル化するという特徴を持つ。そのためセルロースとは異なる分野での応用が期待できる。

3-1. メチルセルロースへの芳香族化合物のグラフト重合



Scheme 12

Table. 10 メチルセルロースへのグラフト重合

Entry	モノマー	反応溶媒	GPC		ホモポリマー (%)
			Mn	PDI	
35	3HT	ヘキサン	59000	2.1	28
36	3HT	クロロホルム	36000	1.5	33
37	フルオレン	ヘキサン	530	1.2	34
38	フルオレン	クロロホルム	610	1.5	6
39	1,4-dpb	ヘキサン	1000	2.7	12
40	1,4-dpb	クロロホルム	1900	2.0	9

反応条件はモノマーと塩化鉄はモル比 1:4、モノマー濃度 0.075mol/L、メチルセルロースと塩化鉄は重量比で 1:1、反応温度 0 °C、2 時間で反応を行った。2 時間後メタノールによって反応を停止させた後、ソックスレー抽出をメタノール、クロロホルムの順に行い、クロロホルム可溶部から GPC、¹H NMR 測定を行い、クロロホルム不溶部より FT-IR、

UV-vis スペクトル、蛍光スペクトル、TG-DTA 測定を行った。また、今回の手法では目的物が円筒ろ紙に詰まってしまい、正確なグラフト率の算出が困難であったためホモポリマーの回収率を提示している。

Entry35 のヘキサン溶媒での 3HT をグラフト重合させたサンプルの測定結果を次に示す。

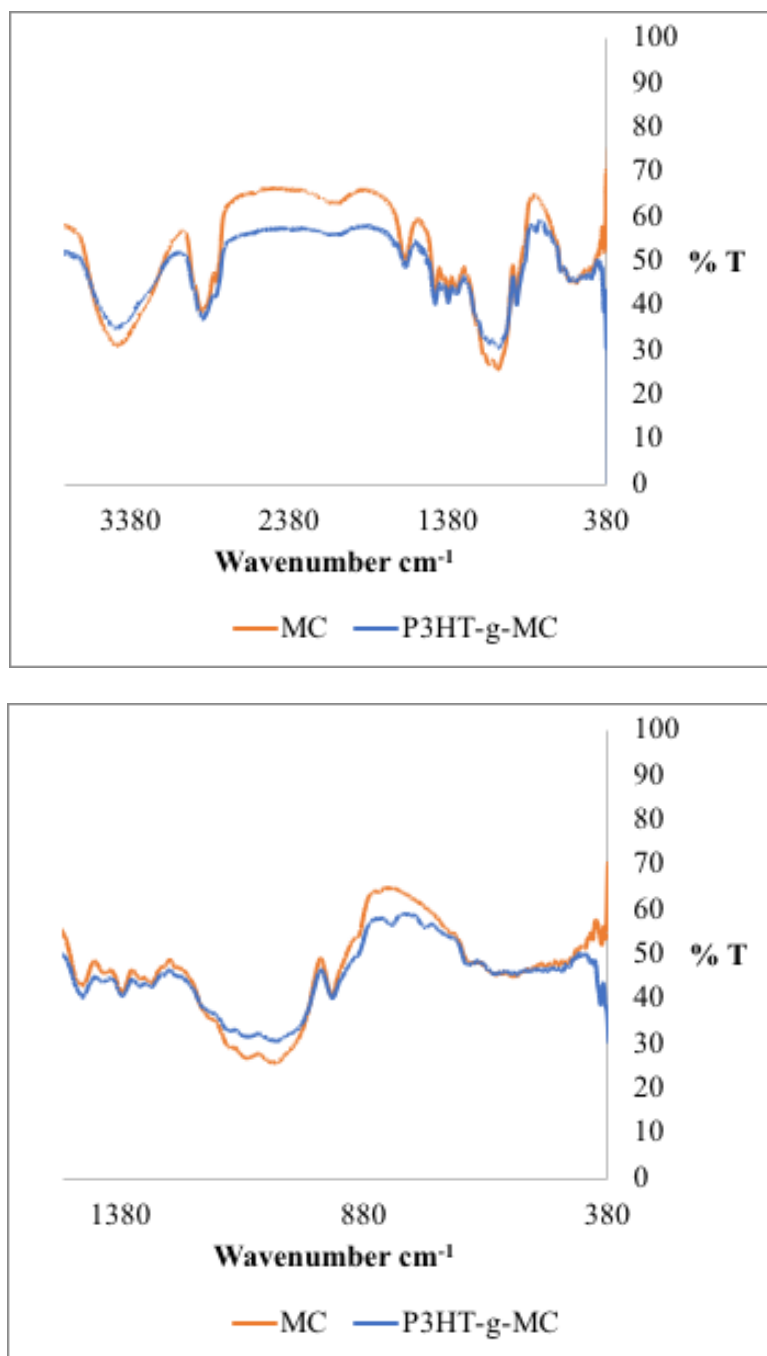


Figure. 40 メチルセルロースと 3HT グラフト MC の FT-IR スペクトル測定結果

反応後の生成物は 819 cm^{-1} , 724 cm^{-1} に C-H 面外変角振動の特徴的なピークを持っている。反応前のメチルセルロースにはこのピークはなくグラフト重合の進行を示唆する。ここでは 3HT がグラフトしたもののみを載せているがその他のモノマーの条件の生成物も同様のピークが確認できた。

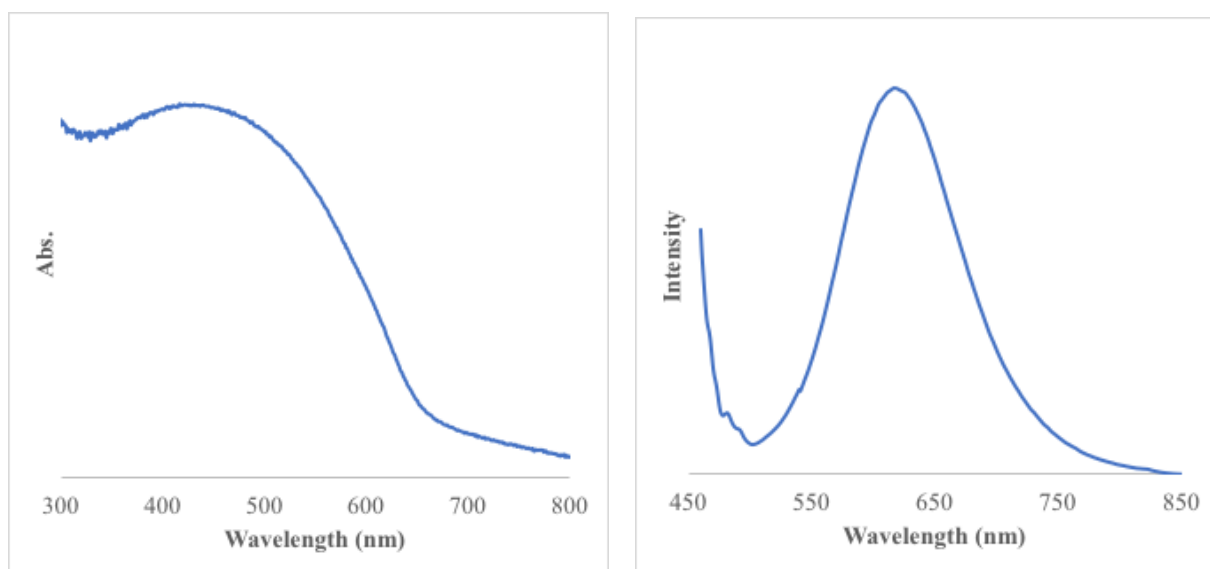


Figure. 41, 42 3HT グラフトメチルセルロースの UV-vis (**Figure. 41** 左) , 蛍光スペクトル測定 (**Figure. 42** 右) (励起波長 : 480nm)

固体試料を石英板に挟み UV-vis、蛍光スペクトルをそれぞれ測定した。Figure. 37 より 約 450 nm に極大吸収波長が見え、これは $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移を表している。この結果をもとに励起波長を 450 nm に、測定範囲を 460-900 nm として設定し蛍光スペクトル測定を行った。セルロース同様反応前の基質である MC からは蛍光発光は見られないが生成物からは Figure. 42 よりポリ 3HT 由来のピークが検出されたことからグラフト反応が進行していると考えられる。

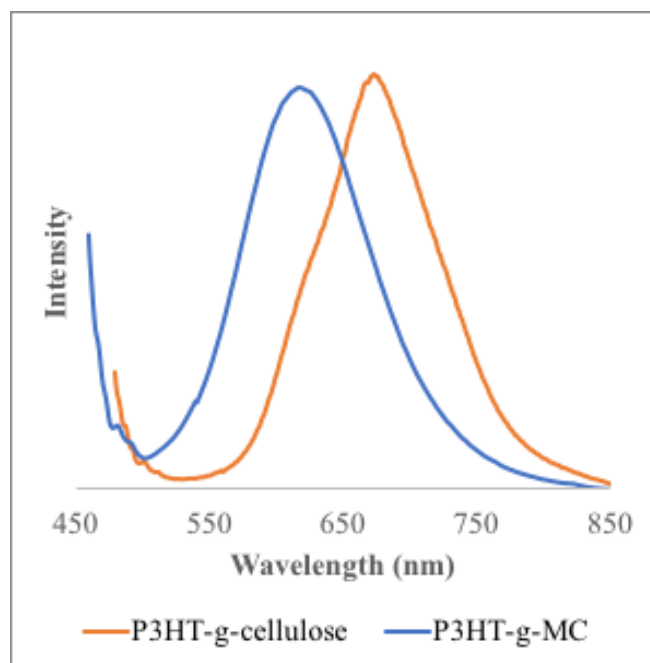


Figure. 43 セルロースグラフト体と MC グラフト体の蛍光スペクトル測定結果比較

3HT をセルロースにグラフト重合したものとメチルセルロースにグラフト重合させたものの蛍光スペクトル測定の結果を比較したものである。最大発光波長が大きくシフトする様子が確認でき、グラフトしているポリ 3HT の重合度によるものと考えられる。

Table. 10 最大発光波長

サンプル	λ_{\max} (nm)
P3HT-g-cellulose	680
P3HT-g-MC	629

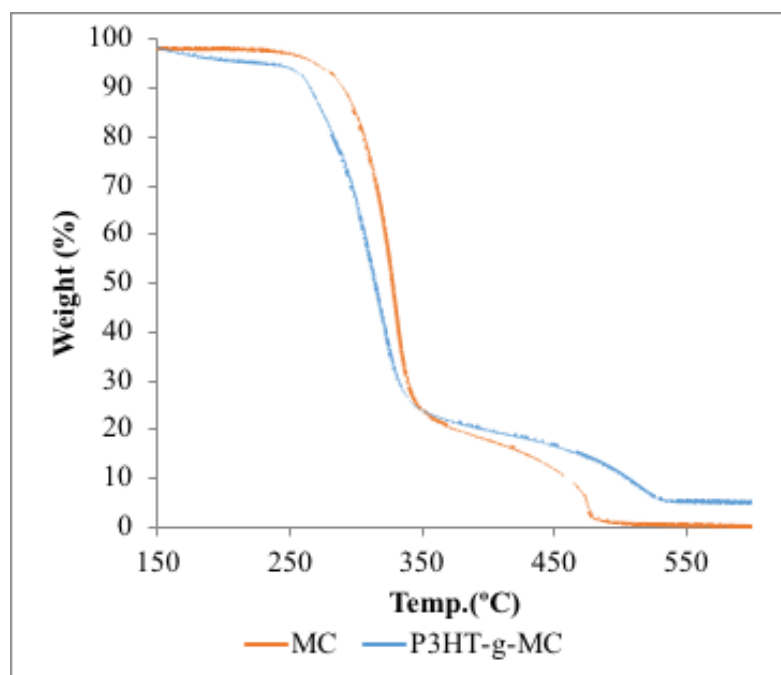
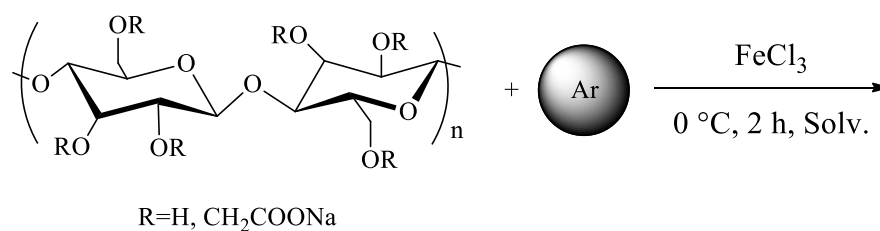


Figure. 44 メチルセルロースと 3HT グラフトメチルセルロースの TG-DTA 測定結果比較

メチルセルロースと試料を約 2.5 mg 測り取り、25-650 °C まで昇温させた時の重量の減少率を表している。反応後の試料の方が低い温度で分解が始まっていることがわかる。これはセルロースの時同様、グラフトしたことによって整っていたメチルセルロースの結晶性がわずかに低下したためである。

3-2. カルボキシメチルセルロースへの芳香族化合物のグラフト重合



Scheme 13

次にカルボキシメチルセルロースに同様の検討を行い、その結果を次に示す。

(Table. 11)

Table. 11 カルボキシメチルセルロースへのグラフト重合

Entry	モノマー	反応溶媒	GPC		ホモポリマー (%)
			Mn	PDI	
41	3HT	ヘキサン	24000	2.2	5.2
42	3HT	クロロホルム	3300	2.0	55
43	フルオレン	ヘキサン	590	1.2	6.2
44	フルオレン	クロロホルム	570	1.5	76
45	1,4-dpb	ヘキサン	710	1.4	58
46	1,4-dpb	クロロホルム	1200	2.2	18

反応条件はモノマーと塩化鉄はモル比 1:4、モノマー濃度 0.075mol/L、カルボキシメチルセルロースと塩化鉄は重量比で 1:1、反応温度 0 °C、2 時間で反応を行った。2 時間後メタノールによって反応を停止させた後、ソックスレー抽出をメタノール、クロロホルムの順に行い、クロロホルム可溶部から GPC、¹H NMR 測定を行い、クロロホルム不溶部より FT-IR、UV-vis スペクトル、蛍光スペクトル、TG-DTA 測定を行った。また、グラフト率に関してはメチルセルロース同様に算出が困難であったためホモポリマーの回収率を示した。

Entry41 のヘキサン溶媒での 3HT をグラフト重合させたサンプルの測定結果を次に示す。

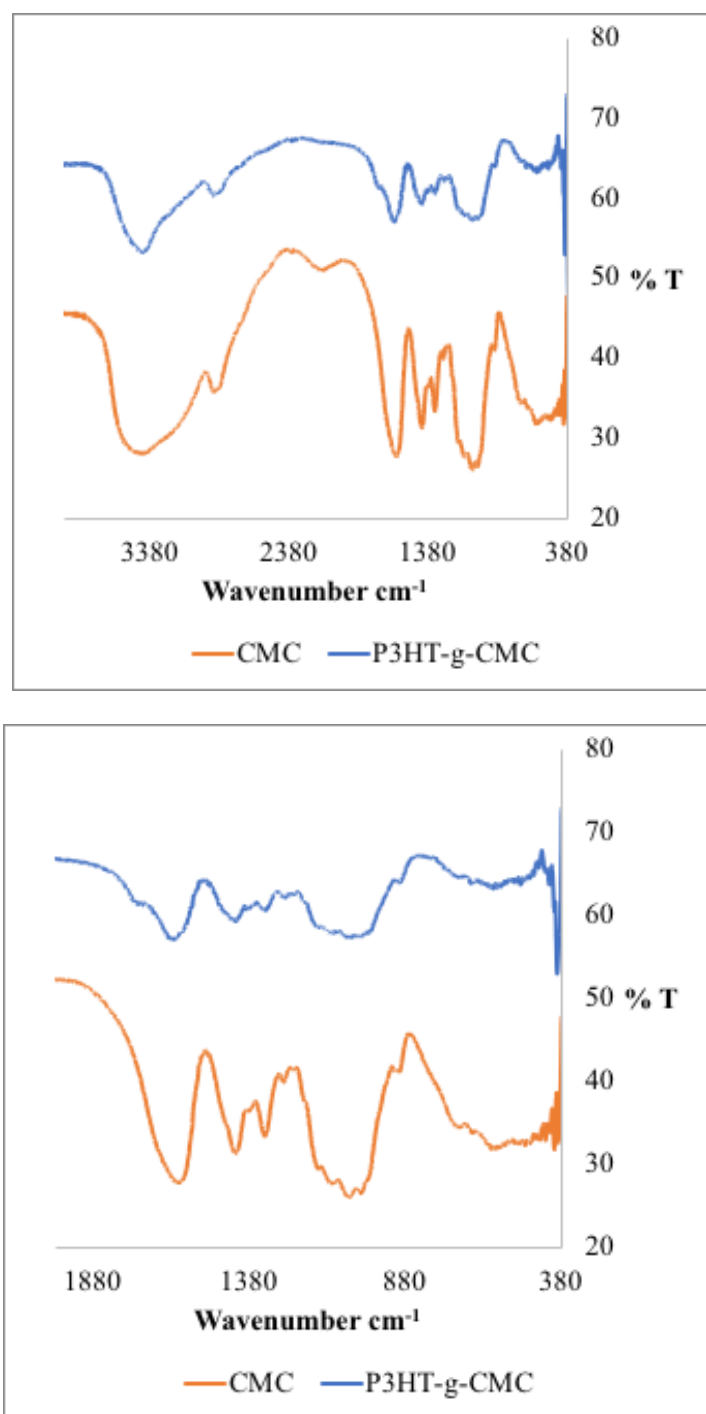


Figure. 45 カルボキシメチルセルロースと 3HT グラフト CMC の FT-IR スペクトル測定結果

反応前の基質と生成物をそれぞれ測定したが大きなピークの差が見られず FT-IR スペクトル測定ではグラフト反応が進行しているかを確認ができなかった。しかしその他のモノマーをグラフト重合させた時、772 cm^{-1} にモノマーの存在が示唆される芳香環の面外変角

振動に当たるピークが見られた。(Figure. 46)

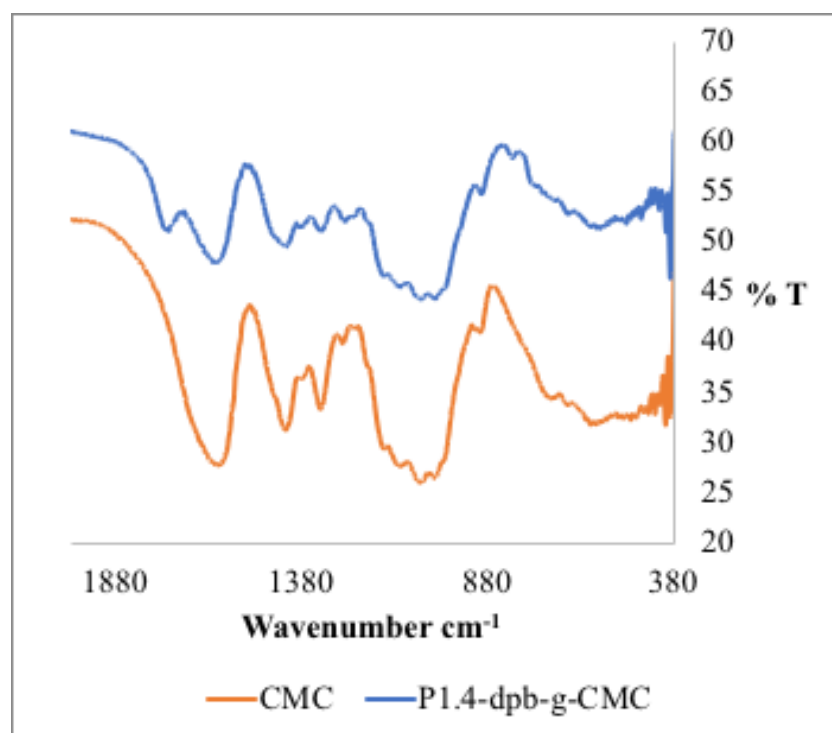


Figure. 46 カルボキシメチルセルロースと 1,4-dpb グラフト CMC の FT-IR スペクトル測定結果

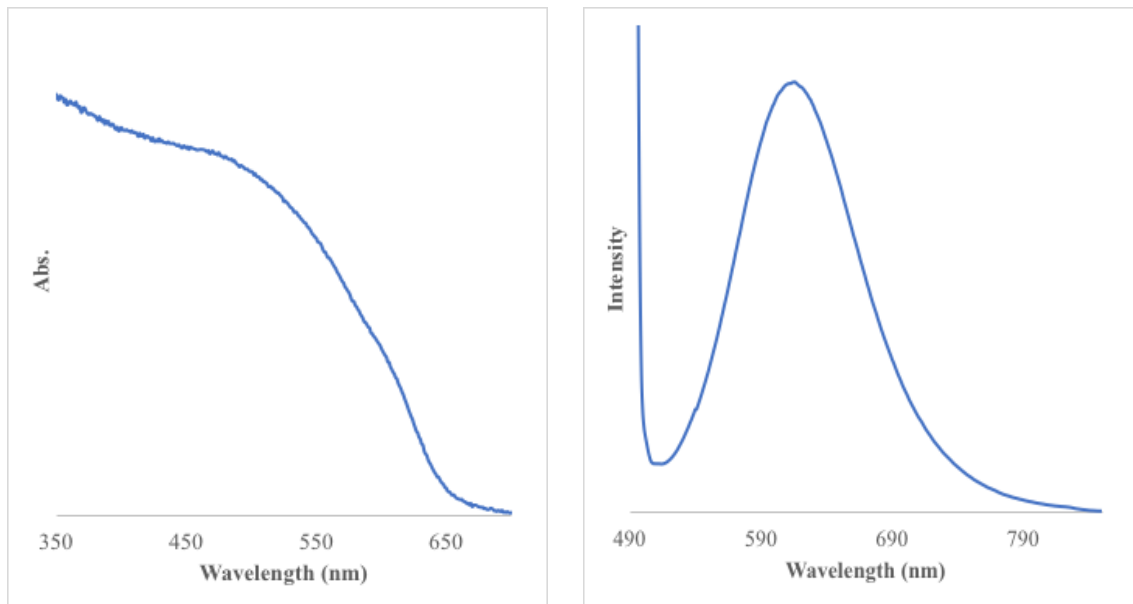


Figure. 47, 48 3HT グラフトカルボキシメチルセルロースの UV-vis (**Figure. 47** 左) , 蛍光スペクトル測定 (**Figure. 48** 右) (励起波長：480nm)

固体試料を石英板に挟み UV-vis、蛍光スペクトルをそれぞれ測定した。Figure. 47 より 約 480 nm に極大吸収波長が見え、これは $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移を表している。この結果をもとに励起波長を 480 nm に、測定範囲を 490-900 nm として設定し蛍光スペクトル測定を行った。セルロース同様反応前の基質である CMC からは蛍光発光は見られないが生成物からは Figure. 48 よりポリ 3HT 由来のピークが検出されたことからグラフト反応が進行していると考えられる。

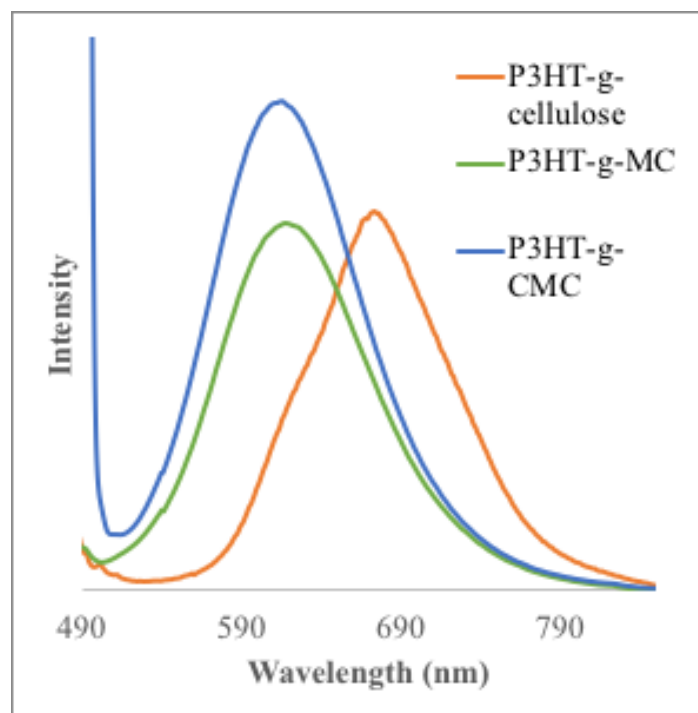


Figure. 49 セルロースグラフト体と MC グラフト体と CMC グラフト体の蛍光スペクトル測定結果比較

3HT をセルロースにグラフト重合したものとメチルセルロースにグラフト重合させたものとカルボキシメチルセルロースにグラフト重合させたものの蛍光スペクトル測定の結果を比較したものである。カルボキシメチルセルロースにグラフト重合させたものはメチルセルロースにグラフト重合させたものとほぼ同様の最大吸収波長を示し、セルロースにグラフト重合させたものから最大発光波長が大きくシフトする様子が確認された。

Table. 12 最大発光波長

サンプル	λ_{\max} (nm)
P3HT-g-cellulose	680
P3HT-g-MC	629
P3HT-g-CMC	621

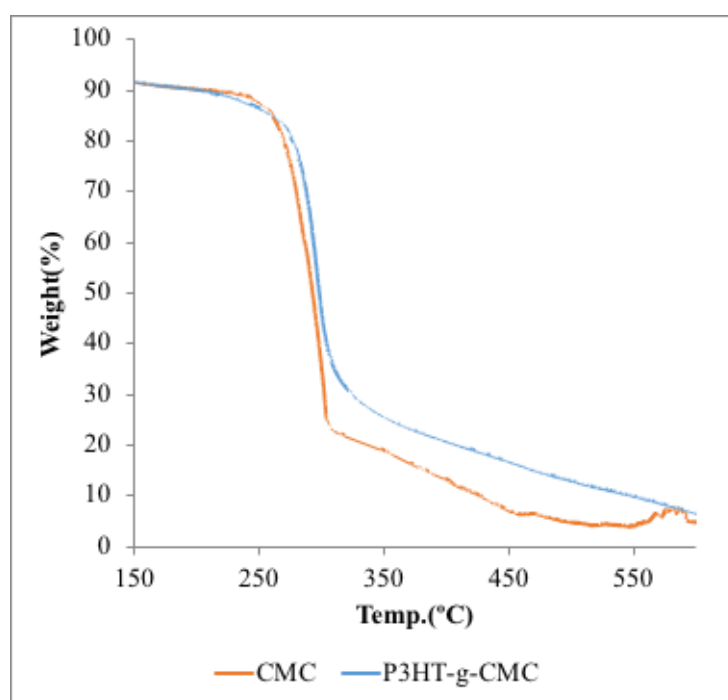


Figure. 50 カルボキシメチルセルロースと 3HT グラフト CMC の TG-DTA 測定結果比較

カルボキシメチルセルロースと試料を約 2.5 mg 測り取り、25-650 °C まで昇温させた時の重量の減少率を表している。わずかではあるが反応前のカルボキシメチルセルロースよりも反応後の生成物の方が熱分解が遅くなっていることが確認できた。セルロースや MC の場合では結晶性の低下によってより低い温度で熱分解する様子が確認できたが CMC では異なる結果が得られた。これは CMC が他の二つの基質に比べ熱耐性が低いことが関係していると考えられる。推測にはなってしまうが熱耐性が低い CMC に高い熱耐性を持つ芳香族系ポリマーがグラフト重合したことによってこのような変化が見られたと考えられる。また、グラフト率によっての変化という可能性も考えられるため正確なグラフト率の算出が可能な手法も今後求められる。

3-3. 結論

セルロース誘導体であるメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースに塩化鉄(Ⅲ)を用いた酸化重合法で芳香族化合物のグラフト重合反応が進行することを確認した。FT-IR, UV-vis スペクトル, 蛍光スペクトル, TG-DTA などの測定はセルロースへのグラフト反応の時と同じ手法で行い、ほぼ同様の結果が得られた。これらの基質はセルロースとは異なり水に溶ける性質を有していることから、接着剤や増粘剤、食料品、化粧品、フィルムなど様々な用途に用いられており、セルロースの用途の拡大に大きく貢献していると言える。このようなセルロース誘導体にも塩化鉄を用いる簡便な本方法でグラフト反応が進行したことは非常に有益な結果が得られたと考えられる。これらの基質はセルロースよりも OH 基が少ないことから表面は水を弾く性質を有していたため水の接触角の測定は行わなかったが、代わりに CMC、P3HT-g-CMC、P1. 4-dpb-g-CMC の水への溶解性についての変化を調べたところ次のようになった。(Figure. 51)



Figure. 51 CMC(左)、P3HT-g-CMC(中)、P1. 4-dpb-g-CMC(右)の水への溶解性

Figure. 51 に示すように反応後のグラフト CMC はグラフト反応が進行したことによって水に不溶となったことが確認され、これは今回検討したモノマーでは全て同様に水に不溶となったことが確認され、MC にグラフト重合させた場合も同様の結果が得られた。今回検討に使用したモノマーは全て疎水性であったことを考えるとこの結果は自然なことであると言える。グラフト重合させるモノマーに現在確認されている水溶性ポリチオフェン誘導体などを使用することで水溶性を保持したままの複合材料の合成も可能であり、導電性を有すると考えられることから従来の製品の代替品としての利用など、新たな材料への展開が期待される。

第4章 試薬・測定機器

- ・原料に用いた試薬は市販品をそのまま使用した。
- ・塩化鉄(III)の秤量はアルゴンボックス内で行い、重合はアルゴン雰囲気下で行った。
- ・反応に用いた溶媒は全て超脱水溶媒で行い、ソックスレー抽出で使用した溶媒は市販品をそのまま用いた。
- ・ ^1H NMR スペクトルは、重クロロホルムを溶媒とし、テトラメチルシランを内部標準として測定機器は BRUKER Ascend TM400 を用いた。ソックスレー抽出精製後のクロロホルム可溶部を用いて 5 mg 程度のサンプルを 0.6 ml の重溶媒に溶かして測定を行った。
- ・IR スペクトルは島津の IR Prestige-21/IR Affinity-1/FTIR-8400S を用いた。KBr 法を用いた錠剤法で KBr の粒にソックスレー抽出精製後のクロロホルム不溶部をスパチュラで少量取り、乳鉢ですりつぶし、プレス機を用いてペレットを作成し測定した。
- ・GPC はスペクトル用クロロホルム溶媒、カラム KF-806L、KF-804L(Shodex 社製)、ポンプ日本分光 PU-2080、UV 検出器 TOSOH UV-8020、Standard polystyrene を用いた。ソックスレー抽出精製後のクロロホルム可溶部を用いてサンプル 0.5 mg を 1 ml の重溶媒に溶かし、疎水フィルターでろ過した後、シリンジで 100 μl 取り測定した。
- ・UV-vis スペクトルには日本分光 V-650 spectrofluorometer を用いた。ソックスレー抽出クロロホルム不溶部を石英板に挟み込み測定を行った。
- ・蛍光分光光度計には日本分光 FP-8300 spectrofluorometer を用いた。ソックスレー抽出クロロホルム不溶部を石英板に挟み込み測定を行った。

- ・熱重量分析は日立 STA7200RV を用いた。ソックスレー抽出クロロホルム不溶部を 2.5 mg 取り、空気下で 25-600 °C までを 10 °C/min の条件で昇温させて測定した。

第5章 参考文献

1. Synthesis, mechanism and characterization of conjugated polymers and their applications for designing novel interface materials through surface functionalization PHUNG, An, 2018 年度博士論文
2. Hongli Zhu, Zhengguo Xiao, Detao Liu, Yuanyuan Li, Nicholas J. Wadock, Zhiqiang Fang, Jinsong Huang and Liangbing Hu *Energy Environ. Sci.*, **2013**, 6, 2105 DOI:10.1039/c3ee40492
3. Daniel Nystrom, Josefina Lindqvist, Emma Ostmark, Andres Hult and Eva Malmstrom Superhydrophobic bio-fibre surfaces via tailored grafting architecture *Cambridge, UK.* **2006** DOI:10.1039/b607411a
4. Michiko Shimizu, Tsuguyuki Saito, Hayaka Fukuzumi, and Akira Isogai Hydrophobic, Ductile, and Transparent Nanocellulose Films with Quaternary Alkylammonium Carboxylates on Nanofibril Surfaces *Biomacromolecules* **2014**, 15, 11, 4320-4325 DOI:10.1021/bm501329v
5. サイエンス社 基礎高分子化学
6. シーエムシー出版 CMC テクニカルライブラリー 149 機能性セルロース
7. Debashish Roy, Mona Semsarilar, James T. Guthrie and Sebastien Perrier Cellulose modification by polymer grafting: a review *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 2046-2064 DOI:10.1039/b808639g
8. 吉村 進/安島 廣行 高分子測定法入門講座 導電性 **1988**
9. Thien An Phung Hai and Ryuichi Sugimoto Synthesis and characterization of copolymers composed of 3-hexylthiophene and fluorene via chemical oxidation with FeCl₃ *Polymer Journal* **2016**, 1-7 DOI:10.1038/pj.2016.90

10. Thien An Phung Hai, Ryuichi Sugimoto Effect of molar ration of oxidizer/3-hexylthiophene monomer in chemical oxidative polymerization of poly(3-hexylthiophene) *Journal of Molecular Structure* **2016**, 660-668
11. Haoquan Zhong, Chunchen Liu, Wenjiao Ge, Runcang Sun, Fei Huang, and Xiaohui Wang *American Chemical Society* **2017**, 9, 22875-22884
12. V. M. Niemi, P. Knuuttila and J.-E. Osterholm and J. Korvola Polymerization of 3-alkylthiophenes with FeCl₃ *Butterworth-Heinemann* **1992**, Volume33, 1559-1562
13. Thien An Phung Hai and Ryuichi Sugimoto Photoluminescence control of Cellulose via Surface Functionalization Using Oxidative Polymerization *Biomacromolecules* **2017**, 18, 4011-4021 DOI:10.1021/acs.biomac.7b01067
14. Thien An Phung Hai, Ryuichi Sugimoto Surface functionalization of cellulose with poly(3-hexylthiophene) via novel oxidative polymerization *Carbohydrate Polymers* **2018**, 179, 221-227
15. 大島 和将 2016 年度修士論文
16. 加藤 暁憲 2014 年度東洋大学審査学位論文
17. Takuya Nakashita, Ryuichi Sugimoto, and Thien An Phung Hai *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, 89, 1328-1330 DOI:10.1246/bcsj.20160248

第6章 謝辞

本研究を行うにあたり、ご相談にのっていただき、適切な助言やご指導、ご鞭撻を賜りました杉本隆一教授には心より深く御礼申し上げます。

また、他研究室であるにもかかわらず日頃よりお世話になりました西脇永敏教授、小廣和哉教授、伊藤亮孝講師、大谷政孝講師におかれましてもご指導いただきましたことを深く御礼申し上げます。

本研究にあたってだけでなく学部生の頃からお世話になりました先輩方や同級生、研究のお手伝いをしていただきました後輩の皆様にも御礼申し上げます。

最後になりましたが長い大学生活を支えてくださった両親や姉妹には大変感謝しております。ありがとうございました。