

セルロース誘導体の非線形光学特性に関する研究

藤澤 理枝

2018 年 2 月

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科博士論文

博士（工学）

セルロース誘導体の非線形光学特性に関する研究

藤澤 理枝
電子・物理工学専攻

目次

1. 第1章 序論 : 高機能セルロースフィルムの開発	3
1-1. 諸言	
1-2. 測定原理	
1-3. 参考文献	
2. 第2章 セルロースアセテートフィルムの含水時動的挙動の研究	15
2-1. 諸言	
2-2. 実験	
2-3. 結果と考察	
2-4. 結論	
2-5. 参考文献	
3. 第3章 セルロースアセテートフィルムの含水挙動に関する延伸操作の効果	27
3-1. 諸言	
3-2. 実験	
3-3. 結果と考察	
3-4. 結論	
3-5. 参考文献	
4. 第4章 セルロースアセテートフィルムの含水挙動に関する耐水剤の効果	36
4-1. 諸言	
4-2. 実験	
4-3. 結果と考察	
4-4. 結論	
4-5. 参考文献	
5. 第5章 セルローストリス (フェニルカルバメート) による光学異性体のキラル分離に関する 非線形光学特性に関する研究	44
5-1. 諸言	
5-2. 実験	
5-3. 結果と考察	
5-4. 結論	
5-5. 参考文献	
6. 第6章 高感度マルチプレックス CARS 顕微分光システムの開発	56
6-1. 諸言	
6-2. 実験	
6-3. 結果と考察	
6-4. 結論	
6-5. 参考文献	
7. 結論	69

第 1 章 序論

高機能セルロースフィルムの開発

1-1. 諸言

セルロースは、天然の植物質の 1/3 を占め、地球上で最も多く存在するバイオマス資源として有用である。セルロースは光合成による年間生産量が約 1,000 億トン以上で、世界の穀物年間生産量の 50 倍である。しかし、セルロースそのものは、溶解性が低いため、工業的な観点では、用途が制限される。^{1,2} 図 1-1 にセルロースの化学構造を示す。

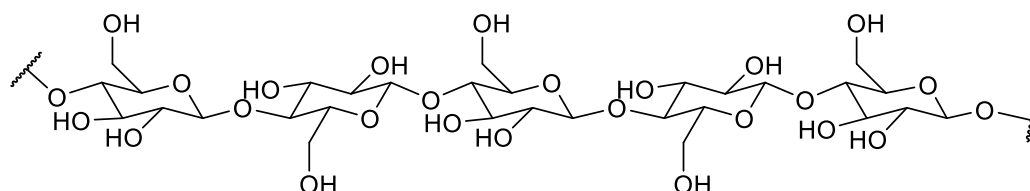


図 1-1 セルロースの化学構造

表 1-1 代表的なポリマーの物性

	固体密度 (g/cm ³)	CO ₂ ガス透過性(ml/m ²)	ガラス転移温度
セルロース	1.46~1.63	50(セロファン)	なし
ポリエチレン	0.91~0.98	9,100-42,500	室温以下
PET	1.34~1.42	320	67-81°C
6,6-ナイロン	1.22~1.25	175	57-58°C

セルロースの特徴として、他の高分子に比べ固体密度が高く、二酸化炭素の透過性が極めて低い（ガスバリア性が高い）ことが挙げられる。石油から合成される高分子はガラス転移温度が低いため比較的低い温度で軟化してしまうが、セルロースは 200 °C まで熱分解せずに使用できる、非常に耐熱性が高い材料である。³

セルロースは、図 1-1 に示す構造のように、置換基（修飾基）を導入することが可能な水酸基（OH 基）をピラノース環 1 個あたりに 3 個有しているため、シンプルな化学反応により様々な置換基を、置換度を自由に制御して導入することができる。^{1,2,4} 代表的な置換基導入反応の一例として、セルロースを無水酢酸と反応させてアセチル基を導入し、セルロースアセテートを合成する反応スキームを図 1-2 に示す。

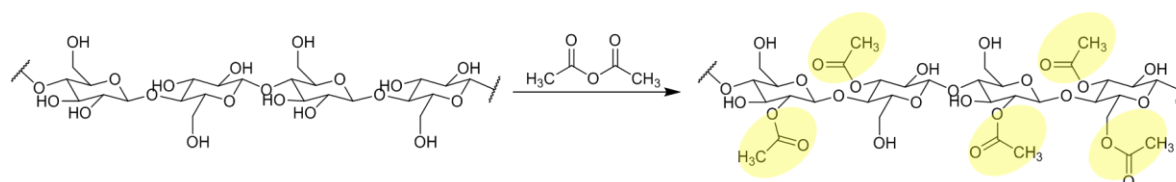


図 1-2 セルロースからセルロースアセテートへの置換基導入反応スキーム

上記の反応により得られたセルロース誘導体は、表 1-2 に示すように、あらゆる産業において広く利用されている。⁴

表 1-2 セルロース誘導体の種類と用途

セルロース誘導体	構造	用途	市場価値
セルロースアセテート(CA)	$R=COCH_3$	写真フィルム 光学フィルム	生産量多く 安価
メチルセルロース	$R=CH_3$	食品添加物	市場は主に 国内、アジア
エチルセルロース	$R=CH_2CH_3$	建築材料 コーティング剤	
セルローストリス (フェニルカルバメート) (CPC)	$R=CONHPh$	キラルカラム充填剤	高価 市場:世界

セルロースアセテートはセルロースにアセチル基を導入した誘導体であり（図 1-2）、海水から真水を作る逆浸透膜やたばこ用フィルターにも利用されている。^{1,2} セルロースアセテートは置換度の違いにより溶解性や屈折率などを自由にコントロールすることができるため、液晶ディスプレイ用の位相差フィルムとして多くの製品に使われている。⁵

メチルセルロースは水溶性のセルロース誘導体であり、日本では 1960 年に食品添加物に認可された人体に安全な物質である。^{1,2} 食品用の増粘剤、ゲル化剤、気泡安定化剤としての利用の他、化粧品中での油脂や顔料の分離防止剤としても用いられている。建築・土木分野においては、増粘剤として海中に打ち込むコンクリートに添加し、水中での分離防止や水質汚濁防止に役立っている。

エチルセルロースは、有機溶剤に可溶で多くの樹脂との相溶性を有するセルロース誘導体である。金属や硝子のバインダー、インク等の増粘剤、医療用のフィルムや、医薬品の結合剤などとして利用されている。^{1,2}

カルボキシメチルセルロースは、水溶性のセルロース誘導体であり、メチルセルロースと同様に、増粘性・吸水性・保水性を有している。食品添加物、飼料添加物、化粧品、増粘剤や粘結剤、バインダー、吸水剤、保水剤として幅広い用途で利用されている。^{1,2}

ヒドロキシプロピルセルロースは、医薬品を製剤化する際の結合剤として最も多く使われている両親媒性のセルロース誘導体である。安全性が高く、1971 年に日本薬局方に、2005 年に食品添加物に指定されている。^{1,2,4}

セルローストリス（フェニルカルバメート）（CPC）は、上述のセルロース誘導体とは異なり、芳香族基を有するセルロース誘導体である。脂肪族基を有するセルロース誘導体に比べて、有機溶媒への溶解性が限られるため、その用途は広くはない。しかし、CPC は、らせん構造をとることを特徴とする稀有なセルロース誘導体である。でんぷんの主成分であるアミロースは、セルロースと同じピラノース環から構成されるが、ピラノース環をつなぐ結合様式が異なる（図 1-3）。

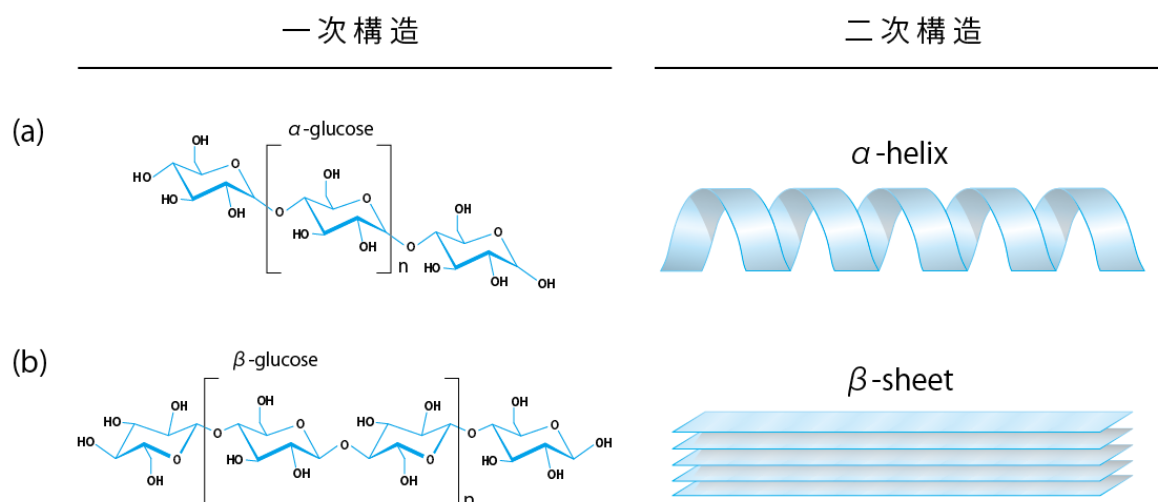


図 1-3 一次構造と二次構造；(a) アミロース、(b)セルロース

アミロースはらせん構造をとるが（図 1-3(a)）、セルロースは通常、らせん構造にはならず、シート状の構造である（図 1-3(b)）。しかし、フェニルカルバメート基が 3 つの水酸基全てに置換した CPC は、らせん構造をとり、しかも、キラル化合物を分離する性質を持つ。⁶

医薬品など多くの光学異性体を分離するための高速液体クロマトグラフィー（HPLC）用のキラルカラムの充填剤（固定相）として、セルロースやアミロースなどの多糖のフェニルエステルやフェニルカルバメート誘導体が有効であることが知られている。特に、CPC は、最も優れたキラル分離能を有することが知られている。CPC のらせん構造がキラル分離能に影響していることが予想されるが、CPC がどのような機構でキラル分離しているのか、未だ明らかにはなっていない。

これらのセルロース誘導体の中で、材料単価が最も高く、広い市場が期待できるのは CPC である。しかし、現状では、シリカゲルに CPC を修飾した充填剤としてしか製品化されていない。CPC 自体がキラル分離能を有するのであれば、シリカゲルは不要であり、液体クロマトグラフィー装置が必須であるカラムという形式をとる必要もない。

そこで筆者らは、キラルカラムに代わる「キラルフィルター」を提案する。CPC だけをフィルム状に加工してフィルターとして成型できれば、ろ紙と同様に、単純なる過装置に設置するだけでキラル分離が可能となる。CPC を修飾したシリカゲルを充填したキラルカラムは価格が 1 本 20 万円以上するが、CPC のフィルムであれば、1 枚数百円以下で提供できる。また、液体クロマトグラフィー装置で分離する場合には、分離に使用する溶媒の組み合わせを検討する必要があるが、カラムフィルターであれば、分離したい光学異性体が溶解する溶媒であれば溶媒種に制限がないため、様々

な化合物が分離可能となる。

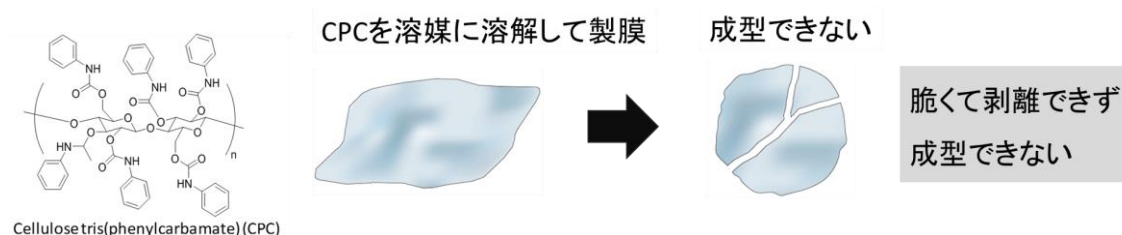
	キラルカラム		キラルフィルター	
装置	クロマトグラフィー専用装置が必要		ろ過できる器具があればよい	
価格	装置:500万円< カラム:20万円<		(概算) 1枚 数百円>	
溶媒	溶媒を選択しなければならない		分離したいものが溶解する溶媒であればよい	
スペース	横40x奥45x高60 常時設置		横20x奥20x高30 ろ過時のみ	
所用時間	1時間~2時間		5分~10分	

実験スペースについても、キラルカラム使用時には液体クロマトグラフィー装置が必須となるため、大型の装置を設置するスペースが必要であり、使用していないときにも装置は設置されたままであるため、実験台が占有されてしまう。キラルフィルターであれば、簡単なろ過装置さえ設置できればよく、使用していないときには片付けることができる。

キラル分離に要する時間についても、キラルカラム使用時には、分離に要する時間に加え、液体クロマトグラフィー装置を安定化させる時間及びキラルカラムを洗浄する時間を必要であり、凡そ1時間~2時間かかる。一方、キラルフィルターを使用した場合には、フィルターに光学異性体の溶液を流し込むだけであるため、数分~10分程度で操作は完了する。

以上のように、キラルフィルターはキラルカラムに比べ、安価で簡便なキラル分離法を実現する製品として高い付加価値を提供できると考えた。

そこでまず初めに、CPC をフィルム状に成型できるかどうかを試した。



CPC をテトラヒドロフラン (THF) に溶解してガラス状に製膜した後に乾燥し、剥離しようとしたが、CPC フィルムは脆く崩れて剥離できなかった。

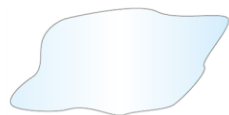
CPC だけではフィルム状にできないため、対策として、(1) 脆さを抑制する添加剤を入れる方法と、(2) フィルム形成しやすいポリマーをブレンドする方法、が考えられる。(1) では、添加する化合物により CPC のキラル分離能が発現する部位がブロックされてしまう可能性がある。(2) であれば、ブレンドするポリマーが CPC の特定部位をブロックする可能性が低いいため、今回は(2)を検討した。

フィルム形成しやすいポリマーであり、かつ、CPC と相溶するポリマーとして、筆者の所属する

コニカミノルタ（株）において写真フィルムや位相差フィルムとして長年開発されてきた、セルロースアセテートを第一候補とした。

CPC に CA を混合した溶液をガラス状に塗布し、乾燥、剥離したところ、フィルム状となった。

CPCとCAを溶媒に溶解して製膜 成型できる



CPCにCAを混ぜたブレンドポリマー
であればフィルム状に成型できる

CA フィルムに関する過去の知見を活用し、CA フィルムに CPC によるキラル分離という付加価値を付与した「高機能フィルム」として製品化を目指すこととした。

CA フィルムを工業用のフィルムとして製品化する際に課題となる性質として、CA は分子内に OH 基を有するために親水性が高いことが挙げられる。CA と CPC のブレンドポリマーをキラルフィルターとして実用化するためには CA の耐水対策が重要となる。

本研究では、CA と水との相互作用メカニズムを解明することにより、CA の耐水対策を考える。

セルロース誘導体のような非晶質固体と水との相互作用を分析する代表的な分析方法として、X 線回折、核磁気共鳴、赤外分光法、ラマン散乱などが挙げられる。X 線回折 (XRD、X - ray diffraction) は、原子が規則的に並んだ結晶に X 線を入射させて、特定の方向で観察される強い X 線 (回折現象) から、物質固有の特有な規則性を調べる方法である。⁷ XRD 観察により、結晶の秩序性、結晶配向、残留応力などの評価を行うこともできる。測定対象が固体であれば、化合物同士の相互作用点が分子レベルで解明できるが、測定対象がセルロース誘導体などの非晶質物質の場合には、得られる回折パターンがブロード化してしまい、的確な情報が得られないことが多い。

核磁気共鳴 (NMR、Nuclear Magnetic Resonance) は、磁場の中で原子核の核スピン共鳴現象を観測することにより、物質の分子構造を原子レベルで解析する方法である。⁸ NMR 法は XRD とは異なり測定試料を非破壊で分析できる利点がある。一般的な NMR 装置では、測定試料を溶媒に溶解させる必要がある。そのため、溶媒に溶解しない高分子や、固体状態 (フィルムなど) での現象を測定したい場合には、特殊な固体 NMR 装置を使用しなければならない。固体 NMR 装置で非晶状態の固体の官能基レベルの相互作用を観察することは非常に困難である。

赤外分光法 (IR、Infrared spectroscopy) は、測定試料に赤外光を照射し、透過 (または反射) した光を測定することで、試料の構造解析や定量を行う分析手法である。^{9,10} 非晶質固体の測定が可能であるが、水が共存する場合には水由来の IR のバンドが特徴的な官能基である OH 基や NH 基などのピークや、C=O 基や CH₂ 基などのピークと重なってしまう。セルロース誘導体と水との相互作用を観察したい場合には測定できない方法である。

ラマン散乱は、物質に光を照射したときに光と物質の相互作用により散乱した光のうち、分子振動によって入射光とは異なる波長に散乱されたラマン散乱 (非弾性散乱) を観察する方法である。

¹⁰ IR とは異なり、水分子のピークと指紋領域のピークが重複しないことが利点であるが、測定対象物質がレーザー照射により蛍光を発光する場合、蛍光発光波長とラマン散乱光の検出波長が重なるため、蛍光に妨害されてしまうことが欠点である。本研究の観察対象であるセルロース誘導体は蛍光発光するため、ラマン散乱では正確な解析を行うことができない。

本研究では、コヒーレントアンチストークスラマン散乱（coherent anti-Stokes Raman scattering; CARS）を用いて、セルロース誘導体の非線形光学特性に関する研究を行った。筆者は、CARSを用いることで、他の分析方法では解析が困難であると推測される非晶質であるセルロース誘導体について、高感度、高速、高い時間分解能で非線形光学特性を観察することができると考えた。CARSの測定原理は次節で述べる。

	XRD	NMR	IR	ラマン	CARS
検出感度	△	○	○	○	◎
測定領域	nm	nm	数十 μ m	数百 nm	百-数十 nm
測定速度	秒	分	分	秒	マイクロ秒
含水試料	○	△	△	○	○
蛍光試料	○	○	○	△	○
外部刺激 (電気・光・熱)	可	不可	可	可	可
欠点	非晶 不得意	固体 不得意	水試料 不得意	蛍光試料 不得意	レーザーで損傷する試料あり

1-2. 測定原理

コヒーレントアンチストークスラマン散乱 (coherent anti-Stokes Raman scattering; CARS) はラマン散乱の一種で、三次の非線形光学現象である。¹¹ 本研究では、白色レーザーを用いた CARS 過程であるマルチプレックス CARS 過程を採用している。CARS 過程は顕微イメージングに最も活用されているコヒーレントラマン過程の一つである。

CARS 過程では、角振動数の異なる三つのレーザー光、ポンプ光 (ω_1)、ストークス光 (ω_2)、プローブ光 (ω_3) を用いる。まず初めに、ポンプ光とストークス光が分子と相互作用し、その角振動数の差

$$\Delta\omega = \omega_1 - \omega_2$$

が、試料分子の振動モードの角振動数 Ω と一致した場合に、分子振動が励振される。更に、プローブ光 (ω_3) が分子と相互作用すると CARS 光 (ω_{CARS}) が発生する。

$$\omega_{\text{CARS}} = \omega_1 - \omega_2 + \omega_3$$

プローブ光はポンプ光と同じ角振動数 (ω_1) のパルスが用いられることが多く、本研究の装置においても、プローブ光は角振動数 ω_1 のパルスを用いた ($\omega_3 = \omega_1$)。その場合、CARS 光 (ω_{CARS}) は、

$$\omega_{\text{CARS}} = 2\omega_1 - \omega_2$$

となる。図 1-4 に CARS のエネルギーダイアグラムを示す。

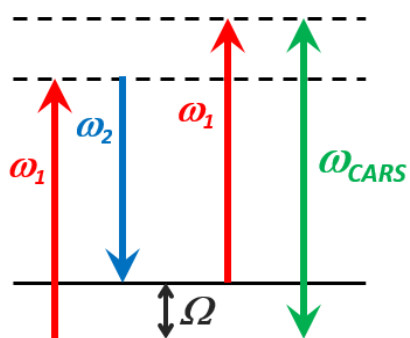


図 1-4 CARS 過程のエネルギーダイアグラム

ポンプ光の波数ベクトルを k_1 、ストークス光の波数ベクトルを k_2 とすると、位相整合条件より、CARS 光は、

$$k_{CARS} = 2k_1 - k_2$$

を満たす波数ベクトル k_{CARS} の方向に指向性を持つ。通常の CARS 顕微鏡では、ポンプ光 (ω_1) とストークス光 (ω_2) は、それぞれ単色のレーザー光を用いるため、特定かつ単一の振動モードしか励振できない。また、CARS 過程において測定により得られる ω_{CARS} 光の波長成分には、CARS 光の他に、図 1-5 に示す非共鳴バックグラウンド (nonresonant background; NRB) と呼ばれるシグナルも含まれるため S/N 比の低下を招く。NRB は分子振動に関する情報は持たないが、角周波数 ω_{NRB} は

$$\omega_{NRB} = 2\omega_1 - \omega_2$$

で表され、 ω_{CARS} と同じ値を示す。

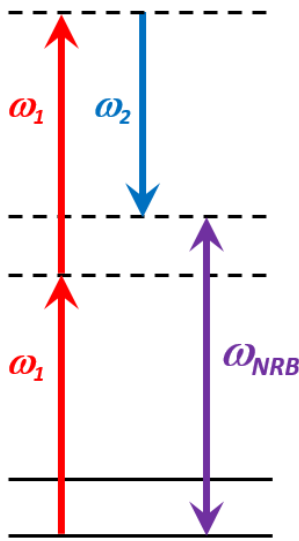


図 1-5 NRB のエネルギーダイアグラム

シングルチャンネルの CARS 測定では、このようなシングルチャンネルによる CARS 測定では、CARS 信号と NRB との区別が困難であるため、指紋領域のように多数のバンドが密集しているスペクトル領域において致命的な欠点となる。

本研究では、ストークス光 (ω_2) をフォトニック結晶ファイバー (Photonic Crystal Fiber: PCF) に通して得られるスーパーコンティニューム (supercontinuum: SC) 光を用いた、マルチプレックス CARS 分光による測定を行った。これにより、複数の角振動数を持つ多数の分子振動を同時に励

振し、CARS スペクトルが得られる。図 1-6 にマルチプレックス CARS 過程のエネルギーダイアグラムを示す。

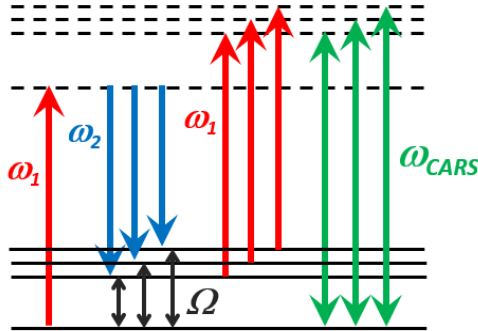


図 1-6 マルチプレックス CARS 過程のエネルギーダイアグラム

SC 光は広帯域（典型的には 1 オクターブ以上）な連続スペクトル分布を持った短パルスレーザーである。従来の白熱灯などの白色光源と比較すると、指向性・可干渉性・集束性・エネルギー密度・輝度などレーザーの特徴をポテンシャルとして有している。1970 年代に初めて、自己位相変調（Self-Phase Modulation : SPM）によって広帯域に広がった SC 光が実観測された。¹⁴ 当初はガラスなどの固体や液体、気相など様々な非線形媒質を用いて、光パルスによる SC 光発生が観測されてきた。しかし、そのようなバルク材料で広帯域のスペクトル広がりを実現するには、高いピークパワーを要する。SC 光の発生には、最近では高非線形 PCF が主に用いられている。¹⁵ シリカでできたコアの周りに、微細な空洞のクラッドを配置することによる屈折率差を用いて、光パルスを高強度に閉じ込める。ファイバー内部で様々な非線形光学過程が同時に発生し、超短パルスの波長成分が広がり SC 光が発生する。SC 光発生には、従来尖頭出力の大きいフェムト秒レーザーが用いられてきたが、近年では PCF の技術発展などに伴い、ピコ秒やナノ秒のパルスレーザーでの SC 光の発生が可能となった。

マルチプレックス CARS 過程で得られる CARS スペクトルの信号強度を $I(\omega)$ とすると、

$$I(\omega) = A_{NRB} + \sum_r \frac{A_{Rr}}{(\omega_r - \omega) - i\Gamma_r}$$

である。ここで、 A_{NRB} は非共鳴バックグラウンドの振幅、 A_{Rr} は振動 r の共鳴成分の振幅、 ω_r は振動 r の共鳴振動数、 Γ_r は振動 r のバンド幅を表す。

CARS スペクトルは、CARS シグナルと NRB シグナルとの干渉により分散型をとる。干渉効果により、NRB の寄与が十分大きい場合には CARS シグナルが NRB にヘテロダイン検出されると考えられる。従って、 $A_{NRB} \gg A_{Rr}$ のとき、上式は、

$$I(\omega) = |A_{NRB} + \frac{A_{Rr}}{(\omega_r - \omega) - i\Gamma_r}|^2$$

と、近似できる。

実際の測定では、試料が接着しているガラスに由来する NRB が CARS スペクトルに含まれる。検出される CARS スペクトルから、試料分子の振動共鳴に由来する真のスペクトルを得るために、本研究の実験では、試料近くのカバーガラスを測定することで NRB スペクトルを実測し、そのスペクトルを利用することで、試料の CARS スペクトル上に現れる、実験装置に由来する様々な効果を補正している。試料から得られた CARS スペクトルを NRB で割ることで、SC 光のスペクトルによらない CARS スペクトルを得ることができる。補正後の CARS スペクトルは、分散型をしたスペクトルである。ラマンスペクトルに相当する $\text{Im}[\chi^{(3)}]$ スペクトルを抽出するために、筆者らは最大エントロピー法 (maximum entropy method; MEM) を用いている。¹² MEM では三次の非線形感受率 $\chi^{(3)}$ の位相情報の計算も行い、振幅スペクトルの復元を行っており、求められた $\text{Im}[\chi^{(3)}]$ スペクトルは自発ラマンスペクトルと同等の情報を有している。CARS スペクトルの復元には、振動スペクトルをローレンツ型と仮定して前述の式からフィッティングによって求める方法もあるが、MEM による解析では振動バンドの形状を予め仮定する必要がないため、生体組織や生細胞においてよく見られる幅広い非対称な振動バンドが存在していても復元可能である。¹³

1 – 3. 参考文献

1. G. D. Hiatt, W. J. Rebel, Esters in: Cellulose and Cellulose Derivatives, **1971**.
2. J. Sugiyama, Cellulose no “jiten”. Asakura shoten, *Tokyo*, **2000**, 81.
3. M. D. Donohue, B. S. Minhas, S. Y. Lee, *Journal of membrane science*, **1989**, *42*, 197.
4. K. Kamide, Cellulose and cellulose derivatives. Elsevier, **2005**.
5. J. Puls, S. A. Wilson, D. Hölder, *J. Polym. Envir.* **2001**, *19*, 152.
6. J. Shen, Y. Okamoto, *Chemical reviews*, **2015**, *116*, 1094.
7. N. Terinte, R. Ibbett, K. C. Schuster, *Lenzinger Berichte*, **2011**, *89*, 118.
8. A. E. Tonelli, NMR spectroscopy and polymer microstructure: the conformational connection. Wiley & Sons Australia, **1989**.
9. T. Kondo, C. Sawatari, *Polymer* **1996**, *37*, 393.
10. J. Blackwell, P. D. Vasko, J. L. Koenig, *J. Appl. Phys.* **1970**, *41*, 4375.
11. H. Kano, H. Hamaguchi, *Analytical chemistry*, **2007**, *79*, 8967.
12. M. Okuno, H. Kano, P. Leproux, V. Couderc, J. P. R. Day, M. Bonn, H. Hamaguchi, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2010**, *49*, 6773.
13. E. M. Vartiainen, H. A. Rinia, M. Muller and M. Bonn, *Opt. Express* **2006**, *14*, 3622.

第2章 セルロースアセテートフィルムの水時動的挙動の研究

2. 第2章 セルロースアセテートフィルムの含水時動的挙動の研究

2-1. 諸言

セルロースは自然界に豊富に存在するバイオマス資源として有用であり、シンプルな化学反応により容易に改良することができる。これまで、セルロースを使った様々な機能材料が開発されてきた。^{1,2} 化学修飾されたセルロースの最も有名なもののひとつがセルロイドであるが、その高い可燃性のために、現在は欧米で製造禁止となっている。セルロイドの代替材料として産業用途で注目された樹脂の一つがセルロースアセテート (CA) である。CA の最も価値ある用途は、液晶ディスプレイ (LCD) 用の光学フィルムである。LCD では反射防止フィルムや、位相差フィルム、偏光フィルムなど、いくつかの種類の機能性光学フィルムが使われるが、全て、CA フィルムを利用することができる。³ CA フィルムのアセチル基の置換度や延伸度を変えることによって、それぞれのフィルムに求められる光学特性を調整して付与することができる。^{4,5}

従来は、ポリエチレン (PE)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリカーボネート (PC)、シクロオレフィンポリマー (COP)、セルロースアセテート (CA) のような熱可塑性樹脂が LCD に用いられてきたが、これらの樹脂の中で、特に CA は、屈折率値を精密に調整できる、耐熱性が高い、透明性が高い、という点で最良の樹脂である。¹⁻³

本研究では、CA にキラル分離能を有する CPC をブレンドしたポリマーをキラルフィルターとして開発するために、CA の耐水性を改良することが望ましい。耐水 CA フィルムを設計するためには、CA に水が浸透する詳細な機構を理解する必要がある。

CA フィルムは非晶質であるため、解析手法として、赤外吸収 (IR) やラマン散乱などの振動分光が最も適した方法の一つである。これまでにも、水とセルロースフィルムとの相互作用に関する研究が数例報告されているが、⁶⁻¹⁵ ラマン分光法を用いた動的研究については、長時間露光を必要とする測定手法の欠点のため、報告数が限られていた。そこで本研究では、コヒーレントアンチストークスラマン顕微分光 (Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy; CARS) を用いて、CA フィルムへの水浸透の動的過程を解析した。

2-2. 実験

2-2-1. 測定試料作成

CA樹脂〔置換度 (DS) 2.4〕は Eastman Chemical Company から入手した。CA フィルムは以下に示す溶液キャスト法で作成した。作成手順を図 2-1 に示す。

CA 樹脂を塩化メチレンとエタノールに溶解し、#14 ワイヤバーコーターを用いてガラス板上に塗布し、室温で 5 分間乾燥させた。更に、120 °C で 20 分間加熱した。乾燥させた CA フィルムを図 2-2 ③ に示すように、ワイヤーバーで引いた方向に横長になるように 2 枚のピース (5 mm × 15 mm) に切り出した。スライドガラスとカバーガラスの間に、2 枚のピースを並べ、2 枚の間に 0.5 ~ 1.0 mm 程度の空間を空けて試料の端部から水を垂らした際に 2 枚のフィルムの間に水が入り込むように配置し、シリコーン接着剤を使用して接着した。

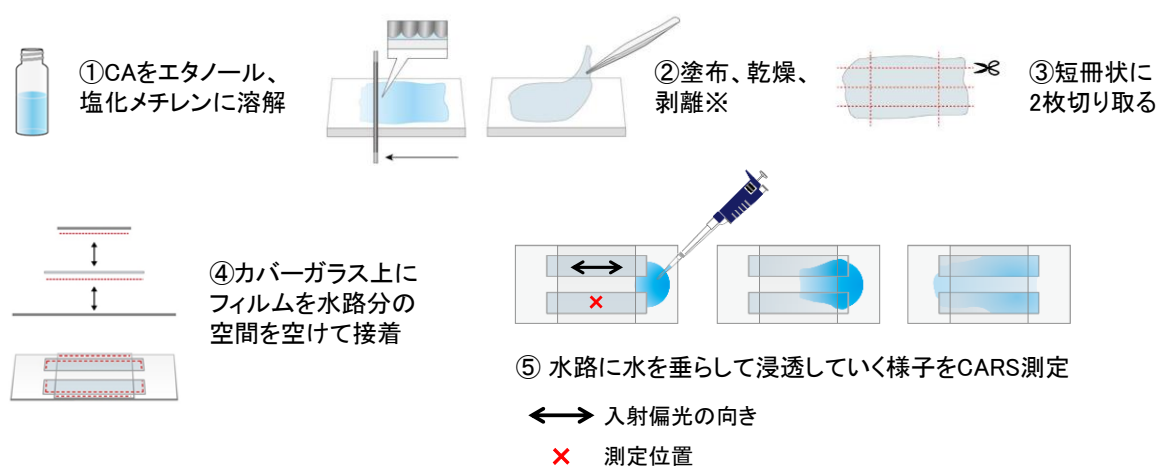


図 2-1 CARS 測定用 CA フィルム試料の作成手順

2-2-2. 実験装置

マルチプレックス CARS システムは、筆者らによって開発されたものであり、既に報告済みである。¹⁶⁻²⁹ cw Q スイッチマイクロチップ Nd : YAG レーザーを光源として用いた。中心波長、パルス幅および繰り返し周波数はそれぞれ 1064 nm、800 ps、33 kHz である。本研究で使用したマルチプレックス CARS システムの光学系を図 2-2 に示す。

マスターレーザーの出力の一部レーザーを ω_1 レーザー（ポンプレーザー）として使用した。 ω_2 レーザーには、スーパーコンティニューム（SC）光を用いた。SC 光を生成するためにフォトニック結晶ファイバー（Photonic Crystal Fiber; PCF）の中に導入した。可視から NIR まで幅広いスペクトル帯域をもつ超広帯域 SC 光を ω_2 レーザーとして使用した。ロングパスフィルタを用いて SC 光の 1064 nm 以下の波長成分を除去した後、 ω_1 および ω_2 パルスをノッチフィルターで同軸に重ね合わせ、倒立顕微鏡（Nikon : ECLIPSE Ti）に導入した。二つの光パルスは対物レンズ（Nikon Plan Apo 60x NA 1.25）によりサンプル上に集光した。サンプルは、位置選択を行うためにピエゾステージ（PZT, Mad City Lab: Nano-LP200）上にマウントした。CARS シグナルは透過方向に配置したもう一つの対物レンズで集光した後、分光器（Princeton Instruments: LS785）に導入し、CCD カメラ（Princeton Instruments: PIXIS 100BR）にて検出した。露光時間は 1 スペクトルあたり 50 ミリ秒であった。データ解析には、実測の複雑な CARS スペクトルから振動共鳴の振幅と位相を抽出するために最大エントロピー法（MEM）を採用した。MEM は振動バンドに関する事前情報を必要とせず、CARS 過程に由来する $\chi^{(3)}$ の 3 次非線形感受率の振幅・位相情報を取り出すことができる。 $\chi^{(3)}$ の虚数部すなわち $\text{Im}[\chi^{(3)}]$ は自発ラマンスペクトルに対応し、その強度は分子濃度に比例する。

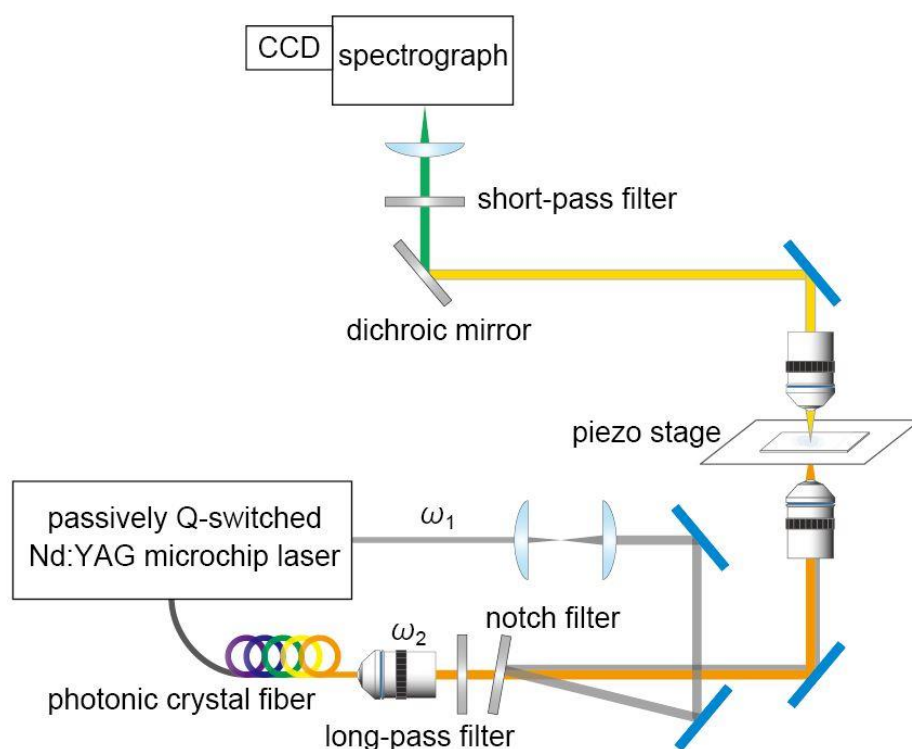


図 2-2 マルチプレックス CARS システムの光学系

2-3. 結果と考察

まず初めに、CA フィルムの水浸透前後の含水率を測定した。含水率は、乾燥減量法により測定した。上記手段によって測定した CA フィルムの含水率は、水浸漬前が 2.4 重量%、水浸漬後が 13.6 重量%であった。

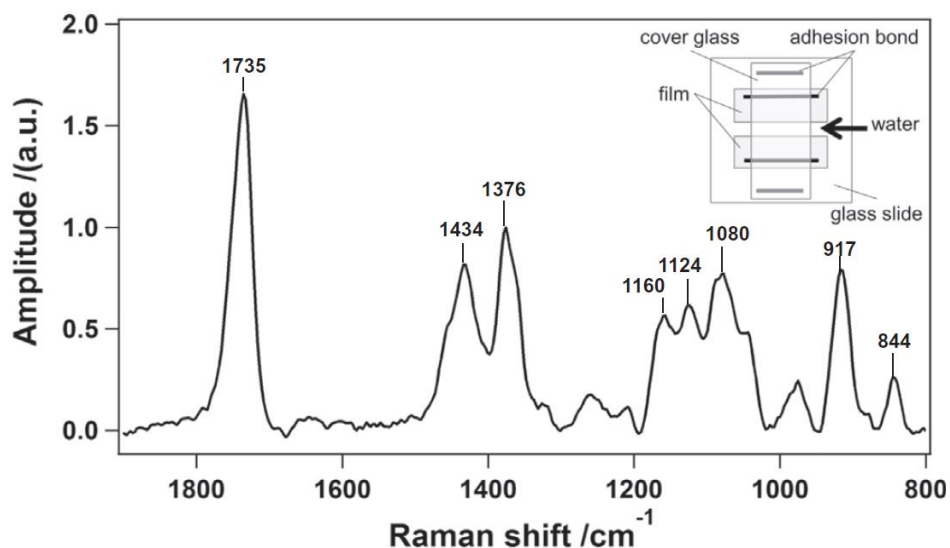


図 2-3 CA フィルムの指紋領域の $\text{Im}[\chi^{(3)}]$ スペクトル

続いて、水浸漬前の CA フィルムのスペクトルを測定した。図 2-3 に CA フィルムの指紋領域の $\text{Im}[\chi^{(3)}]$ スペクトルを示す。結果は過去に報告されている CA のラマンスペクトルとよく一致した。³⁰⁻³⁵ CA フィルムのラマンスペクトルの帰属を表 2-1 に示す。

表 2-1 CA フィルムのラマンバンド

Ramand band	Assignment	References
1740 cm^{-1}	Stretching vibrational modes of C=O bonds	30
1434 cm^{-1}	Deformation vibrational modes of CH_3	31
1376 cm^{-1}	Deformation vibrational modes of cellulose backbones	32
1160 cm^{-1}	Assymmetric vibrational mode of C-C and C-O bonds in cellulose (ring breathing)	32
1124 cm^{-1}	Stretching vibrational modes of C-O-C bridges between neighboring pyranose rings	33
1080 cm^{-1}	Symmetric ring breathing mode of C-O-C	32, 34
917 cm^{-1}	Bending modes of C-O-C, C-O-H	35
844 cm^{-1}	Stretching vibrational modes of C-C-H, bending modes of C-O-C	35

次に、CA フィルムへの水浸透過程をリアルタイムで観察した。図 2-4 に時間分解 CARS スペクトルを示す。水導入前に記録を開始した時間を 0 秒とした 50 ミリ秒の間隔で 600 ミリ秒まで観測を継続した。水浸透は 50 秒前後にスペクトル変化として検出されている。サンプルステージは同じ位置に固定して測定した。

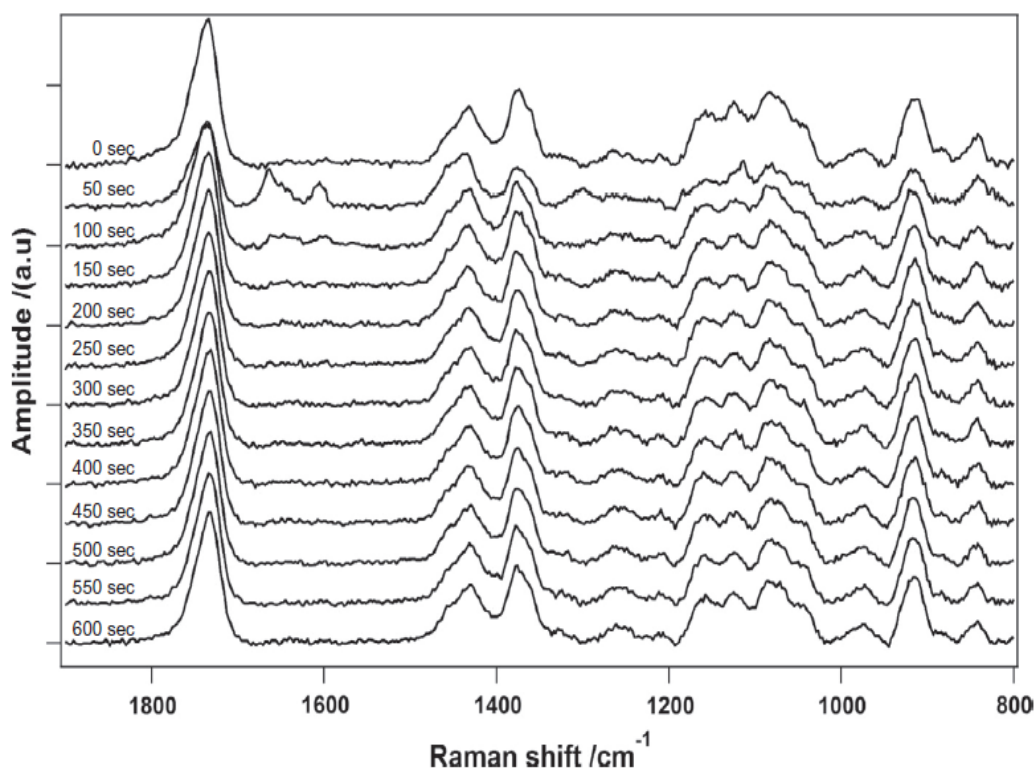


図 2-4 CA フィルムの水浸漬時間分解 $\text{Im}[\chi^{(3)}]$ スペクトル. それぞれのラマンスペクトルは 500 ミリ秒 (10 ポイント) で平均化し、50 秒ごとのスペクトルを示す. ベースライン補正を行っている. 0 秒は水添加前の測定開始時間である. 水が浸漬した時間は約 50 秒後である.

C=O バンドのスペクトル変化から、フィルムと水とによる水素結合形成が明確に観察された。図 2-5 (a)、(b)に 1735 cm^{-1} 付近の C=O バンドを拡大したスペクトルを示す。図 2-5 (a)は水浸透前のスペクトルを、図 2-5 (b)は水を浸透させてから十分に時間が経過した 600 秒後のスペクトルである。これらのスペクトルは、10 個 (0.5 秒間の平均) のスペクトルを平均して計算した。 1735 cm^{-1} の C=O バンドは水の浸透により 1732 cm^{-1} からレッドシフトした。このレッドシフトは以前の研究とよく一致している。³⁰⁻³⁵ カルボニル基と、浸透した水分子との間に水素結合が形成した結果、レッドシフトが起こったと解釈できる。本研究で筆者らは、C=O バンドの形状が非対称であることを見出した。3つのガウス関数の和を使ってこの非対称なバンド形状をフィッティングした。図 2-5 (a) (水浸透前)、(b) (水浸透後) に、ガウス関数でフィッティングした結果を示す。図 2-5 (a)にお

ける3つのバンドのピーク位置は、それぞれ、 1731 ± 0.2 、 1743 ± 0.4 および $1791 \pm 0.7 \text{ cm}^{-1}$ と求められた。一方、図 2-5 (b)においては、 1729 ± 0.7 、 1740 ± 0.3 及び $1789 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ と求められた。ここで、3つのガウスバンド全てがレッドシフトしていることに注目すべきである。

図 2-5 に示したすべての CARS スペクトルについて同様のスペクトル解析を行った。3つのガウス関数を用いて、ピーク位置およびバンド幅を固定したフィットを行うことで、非対称な C=O バンドのスペクトルが、測定時間全てで再現された。

図 2-5 (c) に C=O バンドの動的挙動をフィッティングした結果を示す。図 2-5 (c) (上) は振幅を重みとして有する周波数を重み付けして計算した時間プロファイルに対応する。他方、図 2-6 (c) (下) は、3つのバンドの面積の和として計算された C=O バンド強度の時間プロファイルに対応する。C=O バンドの信号強度は、水を負荷したおよそ 50 秒の直後に落ちていた。これはおそらく、水浸透により屈折率が不均一になり、フォーカスが不安定になったためか、フィルムへの水分散が均一ではないために引き起こされたと考えられる。信号強度は減少したが、バンドシフトは、水浸透プロセスを通して明確に観察された。 1743 cm^{-1} のバンドにおけるスペクトルシフトを指数関数でフィッティングしたところ、時定数は 140 ± 2 秒であった。

興味深いことに、 $1600\text{--}1700 \text{ cm}^{-1}$ の領域の新しいバンドが、水浸透プロセスの初期段階にのみ現れた (図 2-4 の 50 秒のスペクトル)。

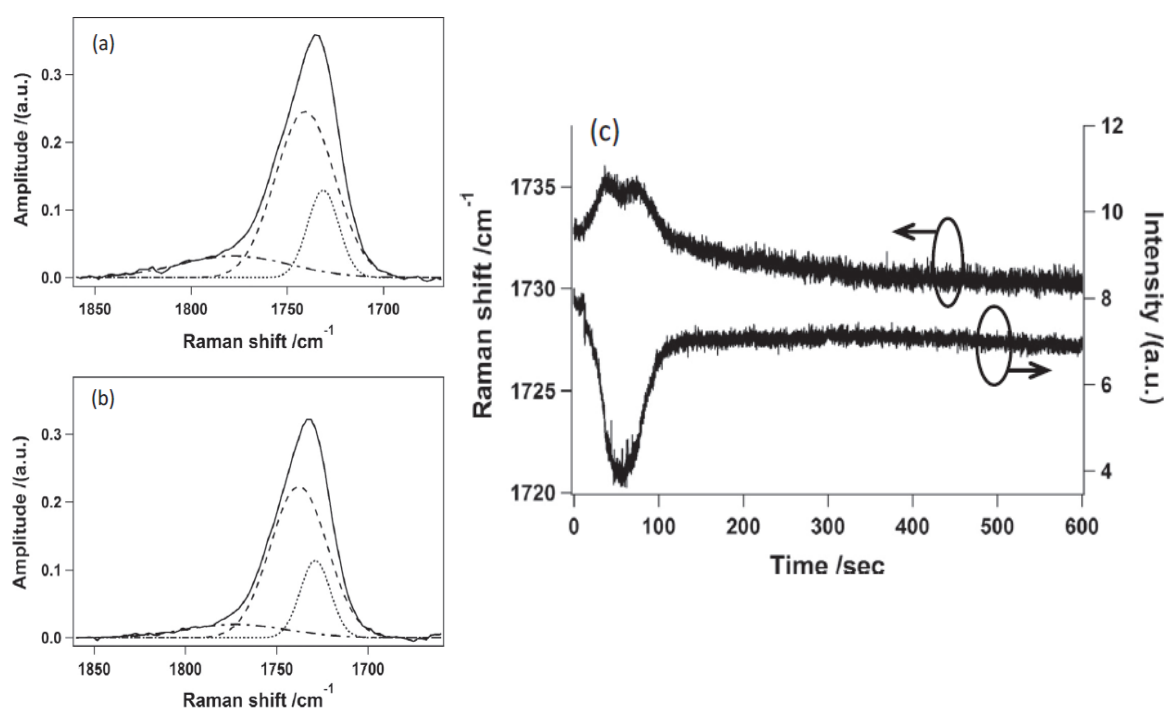


図 2-5 水浸漬前 (a) と水浸漬後 (b) の C=O バンドのスペクトル。スペクトルは 0 秒(a) と 600 秒 (b)において 500 ミリ秒(10 ポイント)で平均化した。ガウス関数でフィッティングした結果も示した；各バンド位置での3つのガウス関数を用いてフィッティングを行った。(a) 1731 cm^{-1} (点線)、 1743 cm^{-1} (破線)、 1791 cm^{-1} (一点短鎖線)、(b) 1729 cm^{-1} (点線)、 1740 cm^{-1} (破線)、 1789 cm^{-1} (一点短鎖線)。(c) C=O バンドの時間プロファイル；上は、振幅を重みとして有する周波数を重み付けして計算した時間プロファイル、下は、3つのバンドの面積の和として計算された C=O バンド強度の時間プロファイル。

55 秒での 1570 から 1710 cm^{-1} の間の拡大スペクトルプロファイルを図 2-6 (a)に示す。主として 2 つのバンドが観測された。 1606 と 1663 cm^{-1} それぞれのバンドに対して、一つ又は二つのガウス関数を用いて、2 つのバンドのフィッティングを行なった。

前者のピーク位置は $1606 \pm 0.3\text{ cm}^{-1}$ であった。一方、後者の 1663 cm^{-1} 付近のバンドは 2 つのバンドに分解され、ピーク位置は 1655 ± 0.9 と $1665 \pm 0.3\text{ cm}^{-1}$ であった。半値幅を固定して、 1570 – 1710 cm^{-1} の領域で、すべての測定時間における CARS スペクトルのフィッティングを行った。図 2-6 (b)に 2 つのバンドの動的挙動を示す。水浸透によるサンプルの屈折率変化、あるいはフィルム中への水分散が均一ではないことによって生じると考えられる 50 秒前後の見かけ上の信号の減少を補正するために、過渡曲線を $\text{C}=\text{O}$ のバンド振幅で割った。

図 2-6 (b)に示すように、2 つのバンドはともに瞬間的な応答成分、および裾を引く成分とで表すことができた。時間変化は、ガウス関数と誤差関数（ガウス関数と指数関数との畳み込み）の和によりフィットすることができた。図 2-6 (b)にフィッティングカーブを示す。指数関数減衰成分の減衰時定数は 20 ± 5 秒であった。これは、観察された振動バンドが CA フィルムへの水浸透の初期段階においてのみ特異的に観察されることを示唆している。

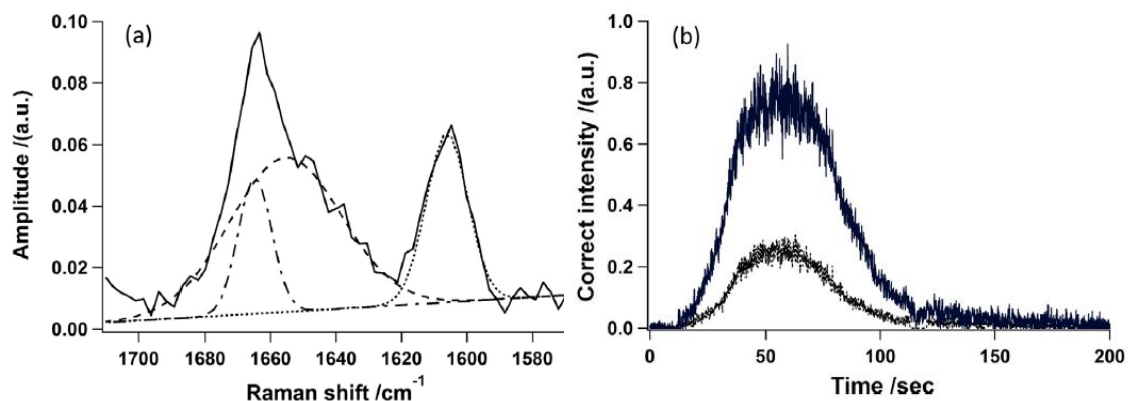


図 2-6 (a) 55 秒での 1570 – 1710 cm^{-1} の拡大スペクトルプロファイル.500 ミリ秒で平均化した。負のベースラインは MEM 処理により生じた。ガウス関数でフィッティングした結果も示した； 1606 cm^{-1} (点線)、 1655 cm^{-1} (破線)、 1665 cm^{-1} (一点短鎖線)で 3 つのガウス関数を用いてフィッティングを行った。(b) 1606 cm^{-1} (点線)、 1663 cm^{-1} (実線) 付近のバンド面積を積分した時間プロファイル。時間変化は、ガウス関数と誤差関数（ガウス関数と指数関数との畳み込み）の和によりフィットした。

バンドの帰属を明らかにするために、DFT 計算を行った。実際の CA と同じ、高分子量の CA 鎖は数百ユニットの繰り返しであり、同じ構造を計算することは困難であるため、CA 1 量体、2 量体、3 量体、4 量体、6 量体、10 量体で、末端基を OCH_3 によって置換した構造の計算を行った。結果は、CA 3 量体、4 量体、6 量体及び 10 量体の周波数計算結果がほぼ同一であったため、本研究においては、CA 4 量体をモデル構造として計算した。CA 4 量体に、2つの水分子を有する構造をモデルとして使用した。水分子の数は、CA フィルムの水浸漬時の含水率から計算した。Gaussian 09 Revision D.01 を使用して、ジオメトリ最適化と周波数計算を行った。³⁶

図 2-7 に、水分子一つがピラノース環のカルボニル基と水酸基の周りに位置する、最適化されたジオメトリを示す。

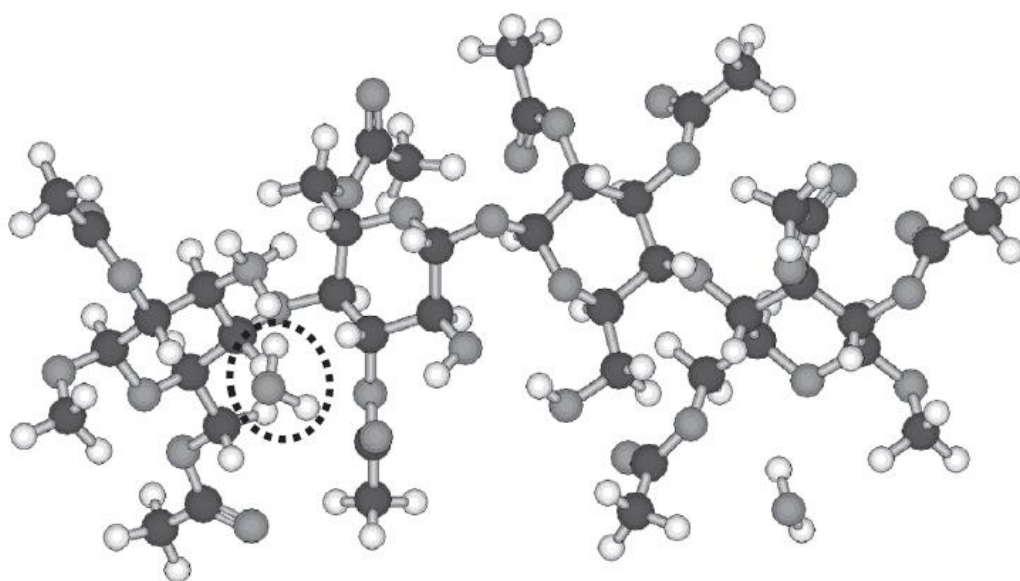


図2-7 Gaussian 09 Revision D.01 (基本設定 B3LYP/6-31G(d,p)) により計算した、CA4量体と水2分子の最適化構造. 黒：炭素原子、灰：酸素原子、白：水素原子. 水素結合している水分子を点線で示す。

実験結果と計算結果を図 2-8 (a)と(b)に示す。計算された結果は、 $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動モードに由来する 1735 cm^{-1} 付近のスペクトルプロファイル、及び、水浸透プロセスの初期段階にのみ現れる 1606 と 1665 cm^{-1} 付近の2つのバンドを良好に再現した (図 2-8 (a))。2つのバンドのピーク位置は、 1594 cm^{-1} と 1684 cm^{-1} であり、実験結果 (1606 と 1665 cm^{-1}) に近い。計算に基づいて、 1594 と 1684 cm^{-1} のバンドは、それぞれ、水素結合した浸透水と、ピラノース環上の水素結合した OH 基に由来する OH 変角振動モードとアサインした。実験及び計算により、 1580 から 1700 cm^{-1} の間に過渡的に出現したバンドが OH 変角振動モードとよく一致することが明らかとなったが、瞬間的な応答は依然として不明である。これらの OH 変角振動の瞬時応答の起源とメカニズムを解明するためには、さらなる研究が必要である。

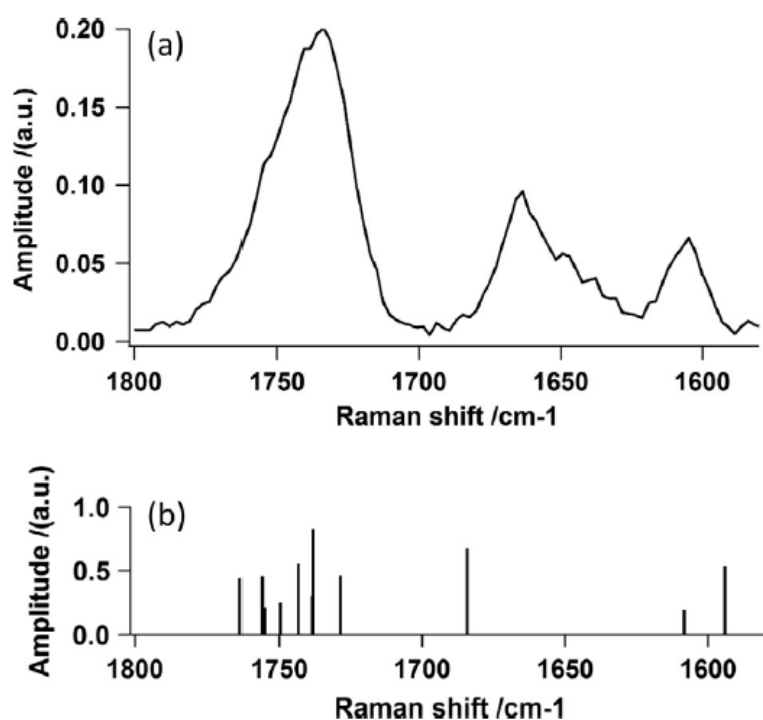


図2-8 1580–1800 cm⁻¹のIm[$\chi^{(3)}$]スペクトル (a)とDFT計算結果 (b).

2-4. 結論

筆者らは CARS を用いて CA フィルムへの水浸透の動的過程を追跡した。水浸透は、1734 cm⁻¹ から 1731 cm⁻¹ への C=O バンドのレッドシフトが起こり、以前の研究とよく一致している。時間分解能が高いために、OH 変角振動モードのバンドは、水浸入プロセスの初期段階にのみ現れたことも分った。この知見は耐水性 CA の開発に有用である。このバンドを観察し、水の浸透過程でこのバンドの出現を抑制することにより、フィルム表面の耐水性を改善することができる。

2 – 5. 参考文献

1. G. D. Hiatt, W. J. Rebel, *Wiley-Intersci.* **1971**, 741.
2. K. Kamide, *Cellulose and cellulose derivatives*. Elsevier **2005**.
3. S. Oka, T. Takebe, T. Ikeda, K. Shimizu, *Konica Minolta technology report*, **2009**, 6, 88.
4. K. Songsurang, A. Miyagawa, M. E. A. Manaf, P. Phulkerd, S. Nobukawa, M. Yamaguchi, *Cellulose* **2013**, 20, 83.
5. D. Tatsumi, S. Inoue, *Zairyou* **2016**, 65, 371.
6. D. Cristina, R.M.J. Rosa, M.N. de Pinho, *J. Membr. Sci.* **1998**, 138, 259.
7. S.O. Han, J.H. Youk, K.D. Min, Y.O. Kang, W.H. Park, *Mater. Lett.* **2008**, 62, 759.
8. A. Watanabe, S. Morita, S. Kokot, M. Matsubara, K. Fukai, Y. Ozaki, *J. Mol. Struct.* **2008**, 799, 102.
9. A. Watanabe, S. Morita, Y. Ozaki, *Biomacromolecules* **2006**, 7, 3164.
10. S. Morita, M. Tanaka, Y. Ozaki, *Langmuir* **2007**, 23, 3750.
11. J.R. Scherer, G.F. Bailey, *J. Membr. Sci.* **1983**, 13, 43.
12. J.R. Scherer, G.F. Bailey, S. Kint, R. Young, P. Malladi, B. Bolton, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 312.
13. G. Arthanareeswaran, P. Thanikaivelan, K. Srinivasn, D. Mohan, M. Rajendran, *Eur. Polym. J.* **2004**, 40, 2153.
14. K. Kowsaka, K. Okajima, K. Kamide, *Polym. J.* **1998**, 20, 827.
15. T. Iwata, J. Azuma, K. Okamura, F. Tanaka, *Sen-i Gakkaishi* **1991**, 47, 379.
16. M. Okuno, H. Kano, P. Leproux, V. Couderc, J.P. Day, M. Bonn, H. Hamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6773.
17. M.D. Duncan, J. Reintjes, T.J. Manuccia, *Opt. Lett.* **1982**, 7, 350.
18. A. Zumbusch, G.R. Holtom, X.S. Xie, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 4142.
19. M. Hashimoto, T. Araki, S. Kawata, *Opt. Lett.* **2000**, 25, 1768.
20. T.W. Kee, M.T. Cicerone, *Opt. Lett.* **2004**, 29, 2701.
21. J.X. Cheng, X.S. Xie, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 827.
22. H. Kano, H. Hamaguchi, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 121113.
23. G.I. Petrov, V. Yakovlev, *Opt. Express* **2005**, 13, 1299.
24. A. Volkmer, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2005**, 38, R59.
25. C.L. Evans, X.S. Xie, *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2008**, 1, 883.
26. J.P. Day, K.F. Domke, G. Rago, H. Kano, H. Hamaguchi, E.M. Vartiainen, M. Bonn, *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 7713.
27. J.X. Cheng, S.X. Xiaoliang (Eds.), *Coherent Raman Scattering Microscopy*, CRC Press, **2012**.
28. E.M. Vartiainen, K.E. Peiponen, T. Tsuboi, *J. Opt. Soc. Am. B-Opt. Phys.* **1990**, 7, 722.
29. E.M. Vartiainen, H.A. Rinia, M. Muller, M. Bonn, *Opt. Express* **2006**, 14, 3622.
30. D.L. VanderHart, J.A. Hyatt, R.H. Atalla, V.C. Tirumalai, *Macromolecules* **1996**, 29, 730.
31. S.P. Firsov, R.G. Zhbankov, *J. Appl. Spectrosc.* **1982**, 37, 940.

32. K. Schenzel, S. Fischer, *Cellulose* **2001**, *8*, 49.
33. D. Ostrovskii, A.L. Kjøniksen, B. Nyström, L.M. Torell, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1534.
34. H.G.M. Edwards, D.W. Farwell, D. Webster, *Spectrochim. Acta Part A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **1997**, *53*, 2383.
35. B.H. Holder, Characterization of Starch by Vibrational Spectroscopy, **2012**.
36. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.

第3章 セルロースアセテートフィルムの 含水挙動に関する延伸操作の効果

3. 第3章 セルロースアセテートフィルムの含水挙動に関する延伸操作の効果

3-1. 諸言

CAフィルムはLCD用の位相差フィルムとして利用されている。位相差フィルムに必要な性能として、光透過性が高いこと、複屈折が発現すること、耐光性や耐熱性、機械的強度、耐湿度性に優れること、等が挙げられる。CAフィルムが特に優れている点は、溶媒溶解性と延伸性である。^{1,2} 一般的な光学フィルム作成プロセスは、

(1) 樹脂を揮発性有機溶媒に溶解させた溶液を、ガラス又は金属プレート上にキャスト製膜し、乾燥させた後に剥離させ、

(2) 剥離したフィルムを延伸し、所望の膜厚、及び所望の光学値（屈折率）となるように延伸倍率を調整し、

製品となる。

CAは、親水性と疎水性を併せ持つ性質であり、様々な溶媒に溶解するため、キャスト製膜方法にバリエーションがある。また、延伸性が高く、膜厚や光学値の調整範囲が広くとれることも利点である。³ 以上の特性から、CAはディスプレイ用光学フィルムとして広く利用されてきた。ELディスプレイなどの表示デバイスの軽量化や高性能化のために、位相差フィルムを初めとする光学フィルムは、薄膜化・機能性向上が求められており、特に、延伸操作の精密な制御が必要となっている。

一般的に、高分子フィルムをある方向に延伸すると、フィルム中の高分子鎖が延伸方向に配向し、延伸方向の屈折率と、延伸方向に対して直角な方向の屈折率との間の差が増加するため、複屈折が生じる。複屈折 Δ は次式で与えられる。

$$\Delta = \tilde{n}_1 - \tilde{n}_2 = \frac{(\bar{n}^2 + 2)^2}{\bar{n}} \cdot \frac{2\pi N_A}{45} (\alpha_{01} - \alpha_{02}) \left(\gamma^2 - \frac{1}{\gamma} \right)$$

ここで、 α_{01} 、 α_{02} は構成要素の長さ方向(1)、長さ方向に垂直な方向(2)における主分極率であり

N_A はアボガドロ数、 γ は伸長比、 \bar{n} はフィルム全体の平均屈折率を表す。式が示すように、高分子フィルムの複屈折は、長さ方向と横方向の光学異方性に起因するものである。

CA鎖の配向の観点から、未延伸CAフィルムと延伸CAフィルムの違いに関する基本的特性が報告されている。⁴⁻¹⁶ しかしながら、水とセルロースフィルムとの間の力学的な相互作用を研究した研究はほとんどない。¹⁷ 特に、未延伸CAフィルムと延伸CAフィルムとの間の差異の顕微鏡的メカニズムはまだ解明されていない。

本研究では、延伸されたCAフィルムへの水の浸透の動的プロセスを調べるために、CARSマイクロスペクトロスコピーを用いた。非線形光学プロセスによる信号増幅のために、50 ミリ秒の時間分解能で時間分解試験を行った。

3-2. 実験

3-2-1. 測定試料の作成

図 3-1 に作成手順を示す。2 章と同様にして作成した CA フィルムを、一軸延伸機（井元製作所製）に設置し、恒温槽内を 200 °C に加熱した。フィルムを元のサイズの 2 倍になるまで、毎分 55% の延伸速度で延伸した。延伸した CA フィルムから、図 3-1 に示すように、延伸方向に横長になるように、2 枚のピース（5 mm×15 mm）に切り出し、スライドガラスとカバーガラスの間にシリコーン接着剤を使用して接着した。試料の端部から水を垂らし、2 枚のフィルムの間に入り込むように配置した。

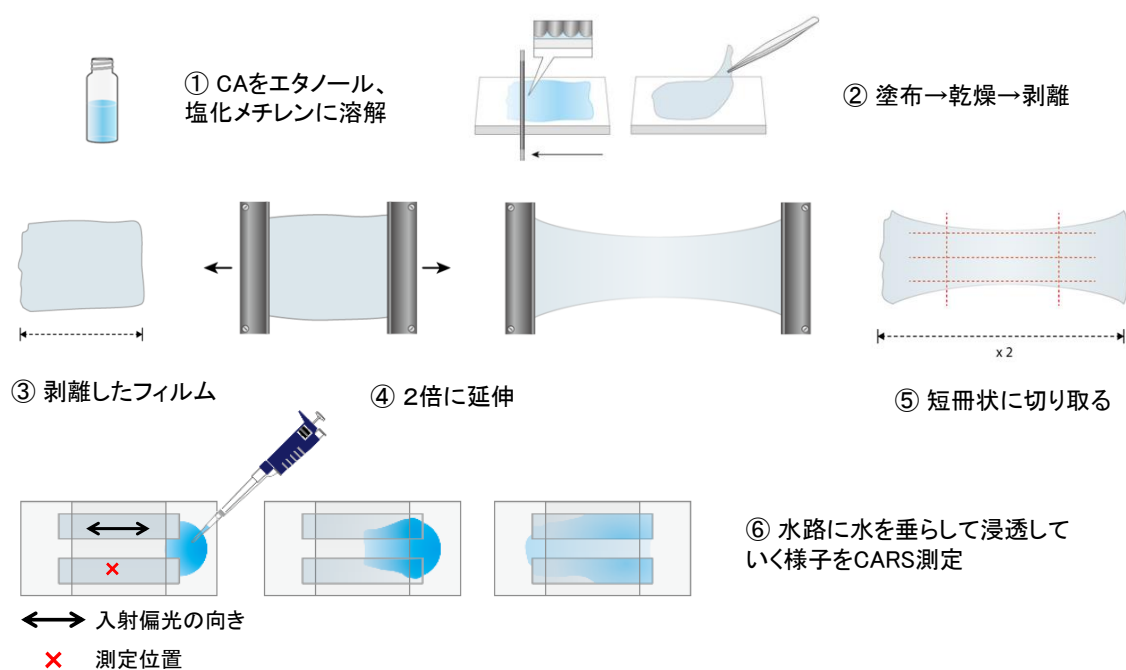


図 3-1 CARS 測定用 CA 延伸フィルム試料の作成手順

3-2-2. 実験装置

CARS システムについては、2 章と同様である。

3-3. 結果と考察

CA フィルムの含水率を2章と同様に乾燥減量法により測定した。未延伸フィルムの水浸漬前の含水率は2.4%、水浸漬後の含水率は13.6%であり、延伸フィルムの水浸漬前の含水率は1.5%、水浸漬後の含水率は10.0%であった。

水浸透前後のCA 延伸フィルムとCA 未延伸フィルムのスペクトルを比較した。図3-2 (a)に、延伸（赤）、及び未延伸CA フィルム（黒）の指紋領域の $\text{Im}[\chi^{(3)}]$ スペクトルを示す。それぞれのスペクトルは 844 cm^{-1} （C-O-C グリコシド結合由来のバンド）で規格化している。両方の結果ともに、既報のCA のラマンスペクトルの結果とよく一致した。¹⁸⁻²⁵

本研究では、延伸CA フィルムの水浸透プロセスのリアルタイム観察を2章と同様の方法で行った。図3-2 (b) に時間分解 $\text{Im}[\chi^{(3)}]$ スペクトルを示す。水導入前に記録を開始した時間を0秒とした。50ミリ秒間隔で600秒まで継続して測定した。水導入開始は50秒前後であった。サンプルはスキャンせず、同一の場所で高速連続測定を行った。

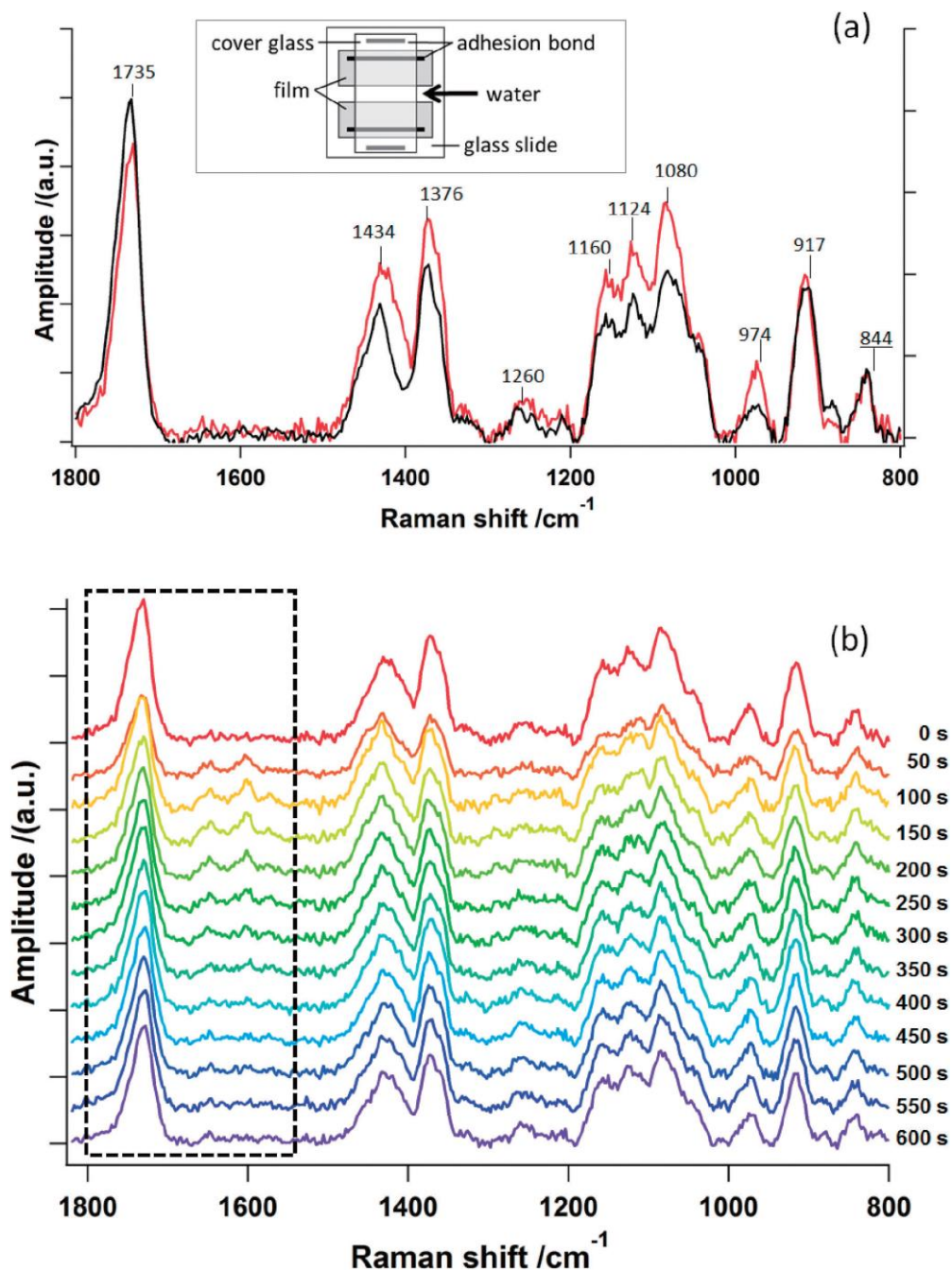


図 3-2 (a) CA 延伸フィルム(赤)と CA 未延伸フィルム(青)の $\text{Im}[\chi^{(3)}]$ スペクトル. それぞれのスペクトルは 844 cm^{-1} で規格化した. 挿入図は測定用試料の図. (b) CA 延伸フィルムの時間分解 $\text{Im}[\chi^{(3)}]$ スペクトル. 各スペクトルは 500 ミリ秒(10 ポイント)の平均. ベースライン補正した. 0 秒は測定開始時間. 水浸透開始は約 50 秒後. 点線囲み部分は図 3-3 に拡大図を示した.

最も目立った違いは 1550 と 1700 cm^{-1} の間のスペクトル領域における 2 つのバンドの動的挙動で観察された。これらのバンドの時間変化を、図 3-3 (a) に示す。

2 個のガウス関数により 2 つのバンドをフィッティングした。ピーク位置は 1605 及び 1656 cm^{-1} であり、未延伸フィルムの場合 (1606 と 1663 cm^{-1}) とよく似ている。2 章において、DFT 計算によれば、 1606 及び 1665 cm^{-1} は水素結合した浸透した水分子とピラノース環上の OH 基由来の OH 変角振動モードに対応するバンドであった。これらの 2 つのバンドは未延伸フィルムでは瞬時的な応答が支配的であった。これに対して延伸フィルムでは、図 3-3 (b) に示すように、これらのバンドは瞬時応答と有限の立ち上がりを持つ指数関数減衰成分の和であった。

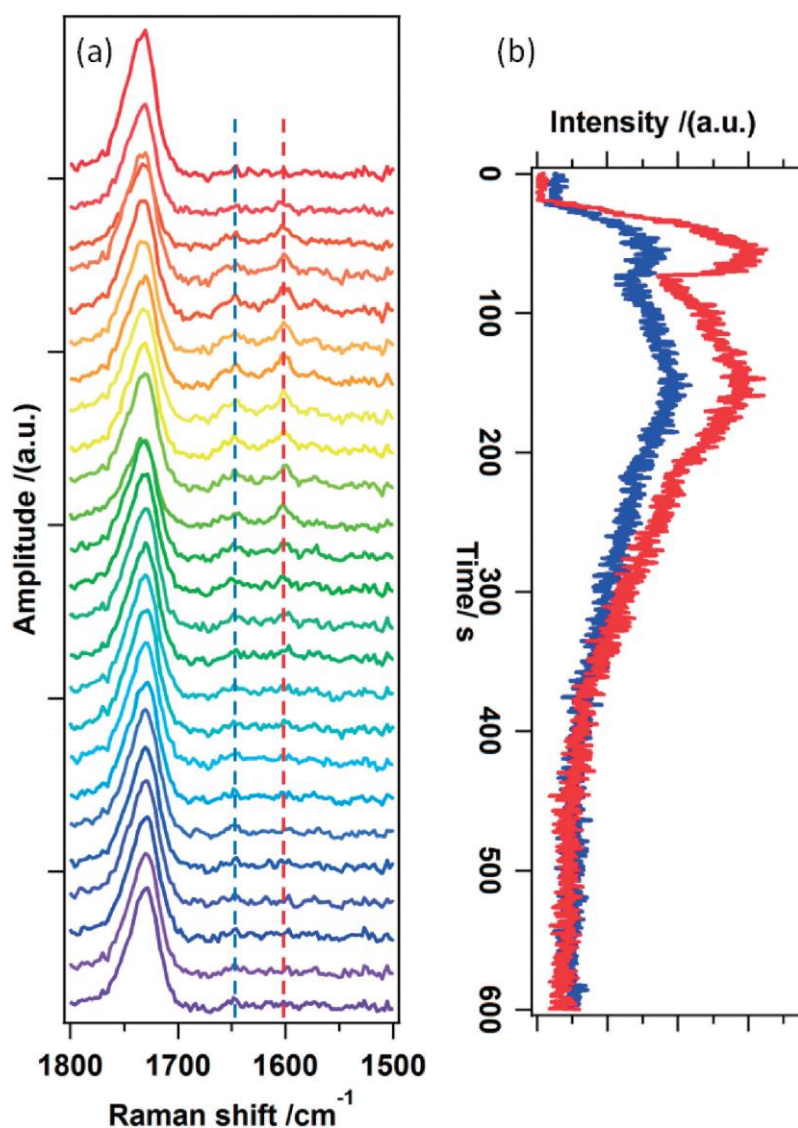


図3-3 (a) 図3-2点線囲み部分；0秒から600秒までの $1500-1800\text{ cm}^{-1}$ の $\text{Im}[\chi^{(3)}]$ スペクトル. (b)

図3-3(a)中の赤点線： 1605 cm^{-1} （赤線）と 青点線： 1656 cm^{-1} （青線）における時間分解スペクトル.

時間的プロファイルをより正確に評価するために、まずは各バンド（1605 及び 1656 cm^{-1} ）の時間的プロファイルを C=O 伸縮モードの時間的プロファイルで割った。

2 章で報告したように、水浸透による屈折率変化あるいはフィルムへの水分散が均一ではないことにより、C=O バンドは水浸漬直後に急激に減少し、徐々に元の振幅に回復したと推測される。

動的挙動をより詳細に調べるために、1605 cm^{-1} と 1656 cm^{-1} のバンドの時間プロファイルをフィッティングした。時間プロファイルは、瞬時応答成分と、有限の立ち上がり時間および減衰時間を有する応答成分に分解される。したがって、時間的挙動は次の式を用いてフィットした。

$$I(t) = F(t) \times \left[A\delta(t) + B(1 - \exp\left(\frac{t}{\tau_1}\right)\exp\left(\frac{t}{\tau_2}\right) \right]$$

ここで、 $F(t)$ 及び $\delta(t)$ は、それぞれ装置関数及びデルタ関数に対応する。 $F(t)$ はガウス関数を仮定した。フィッティング関数、 A 、 B 、 τ_1 、 τ_2 は瞬時応答成分(以下同様)の振幅、立ち上がり時間及び減衰時間を有する応答成分の振幅に対応する。フィッティングした結果を図 3-4 に点線で示す。1605 cm^{-1} のバンドに関して、減衰時間定数は 38 ± 1 、 65 ± 1 及び 113 ± 2 秒と求められた。他方、1656 cm^{-1} のバンドについては、それぞれ 31 ± 1 、 72 ± 2 及び 107 ± 3 秒と求められた。瞬時応答

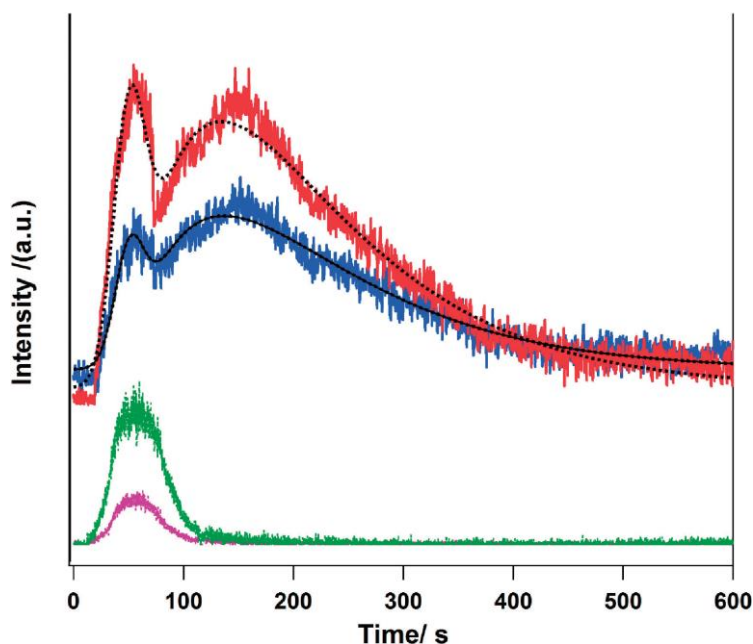


図3-4 1605 cm^{-1} (赤)と1656 cm^{-1} (青)のCA延伸フィルムの時間分解プロファイル.フィッティングした結果を黒点線で示す. CA未延伸フィルムにおけるそれぞれに該当する1606 cm^{-1} (桃)と1663 cm^{-1} (緑)の時間プロファイルも示した.¹⁷

は未延伸フィルムのもものと類似しているので ($F(t)$ の FWHM は 44 ± 1 秒)、この成分は未延伸フィルムと同じメカニズムに起因すると考えられる。一方、立ち上がりおよび減衰応答を伴うその後の動的挙動は、延伸された CA フィルムについてのみ観察された。文献によれば、^{26,27} 樹脂フィルムの密度及び配向性は延伸操作に伴い増加し、水浸透を抑制することが報告されている。

1606 及び 1663 cm^{-1} のバンドの緩やかな上昇および減衰は、延伸操作による CA 鎖の配向構造が、水の浸透を部分的に抑制していることを示していると考えられる。特に、1605 と 1656 cm^{-1} のバンドの立ち上がり時定数、それぞれ 65 ± 1 及び 72 ± 2 秒は、フィルムの端から約 3 mm 離れた観察点までの水の移行時間と関連している可能性がある。

3 - 4. 結論

延伸操作による CA 鎖の配向が、水浸透プロセスにおける時間スケールの明確な差異を示すことを見出した。延伸した CA フィルムは、密度及び配向性が増加し、水浸透を抑制する効果があることが検証できた。本研究により、 1600 cm^{-1} 付近のバンドの動的挙動が、CA フィルムの耐水性を調べるのに有用であることも示された。

3－5．参考文献

1. K. Matsumoto, Y. Tachibana, T. Kawamura, *Sen-i Gakkaishi*, **2000**, *56*, 12.
2. G. Takahashi, *Kobunshi* **1964**, *13*, 100.
3. D. Tatsumi, S. Inoue, *Zairyou* **2016**, *65*, 371.
4. C. R. Dias, M. J. Rosa, M. N. Pinho, *J. Membr. Sci.* **1998**, *138*, 259.
5. S. O. Han, J. H. Youk, K. D. Min, Y. O. Kang, W. H. Park, *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 759.
6. A. Watanabe, S. Morita, S. Kokot, M. Matsubara, K. Fukai, Y. Ozaki, *J. Mol. Struct.* **2006**, *799*, 102.
7. A. Watanabe, S. Morita, Y. Ozaki, *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 3164.
8. S. Morita, M. Tanaka, Y. Ozaki, *Langmuir* **2007**, *23*, 3750.
9. J. R. Scherer, G. F. Bailey, *J. Membr. Sci.* **1983**, *13*, 43.
10. J. R. Scherer, G. F. Bailey, S. Kint, R. Young, D. P. Malladi, B. Bolton, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 312.
11. G. Arthanareeswaran, P. Thanikaivelan, K. Srinivasn, D. Mohan, M. Rajendran, *Eur. Polym. J.* **2004**, *40*, 2153.
12. K. Kowsaka, K. Okajima, K. Kamide, *Polym. J.* **1988**, *20*, 827.
13. T. Iwata, J. Azuma, K. Okamura, F. Tanaka, *Sen-i Gakkaishi* **1991**, *47*, 379.
14. M. Fan, D. Dai, B. Huang, *Fourier Transform: Materials Analysis*, **2012**.
15. K. Songsurang, A. Miyagawa, M. E.-A. Manaf, P. Phulkerd, S. Nobukawa, M. Yamaguchi, *Cellulose* **2013**, *20*, 83.
16. H. Shimada, S. Nobukawa, M. Yamaguchi, *Carbohydr. Polym.* **2015**, *120*, 22.
17. R. Fujisawa, T. Ohno, J. F. Kaneyasu, P. Leproux, V. Couderc, H. Kita, H. Kano, *Chem. Phys. Lett.* **2016**, *655*, 86.
18. K. Zhang, A. Feldner, S. Fischer, *Cellulose* **2011**, *18*, 995.
19. B. H. Holder, *Characterization of Starch by Vibrational Spectroscopy*, **2012**.
20. K. Schenzel, S. Fischer, *Cellulose* **2001**, *8*, 49.
21. D. L. VanderHart, J. A. Hyatt, R. H. Atalla, V. C. Tirumalai, *Macromolecules* **1996**, *29*, 730.
22. S. P. Firsov, R. G. Zhibankov, *J. Appl. Spectrosc.* **1982**, *37*, 940.
23. J. H. Wiley, R. H. Atalla, *Carbohydr. Res.* **1987**, *160*, 113.
24. D. Ostrovskii, A.-L. Kjøniksen, B. Nyström, L. M. Torell, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1534.
25. H. G. M. Edwards, D. W. Farwell, D. Webster, *Spectrochim. Acta, Part A* **1997**, *53*, 2383.
26. T. Kawaguchi, *Kobunshi* **1963**, *12*, 726.
27. S. Hibi, M. Satoh, A. Tanaka, Y. Torasawa, M. Makihara, M. Maeda, *Kobunshi Ronbunshu* **1988**, *45*, 383.

第4章 セルロースアセテートフィルムの 含水挙動に関する耐水剤の効果

4. 第4章 セルロースアセテートフィルムの含水挙動に関する耐水剤の効果

4-1. 諸言

セルロースアセテート (CA) は、有害性がなく、優れた機械的性質および耐候性を有している、最も有用なポリマーの 1 つであり、強い紫外線照射下でも分解しない。CA は、石油由来の他の工業用合成ポリマーよりもはるかに低コストで、高い溶解性および優れた機械的特性のためにエンジニアリングプラスチックに広く使用されている。しかし、ポリカーボネート (PC)、ポリ (エチレンテレフタレート) (PET)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、シクロオレフィンポリマー (COP) などの他の工業用樹脂に比べ、親水性であるために、耐水性は高くはない。

水分の影響に関しては、CA の水浸透について研究され、¹⁻⁹ 本研究者らの研究を含む文献に報告されている。^{10,11} 筆者らは、OH 曲げモードに由来する 1600 cm^{-1} 付近に、水浸透過程のマーカーバンドを発見した。このバンドの力学的挙動より、ポリマーフィルムの密度および秩序の増加による延伸された CA フィルムの水浸透の抑制を明らかにした (第3章)。

耐湿性を向上させるために工業用 CA には耐水剤が添加されている。^{12,13} いくつかのタイプの耐水剤は、熱可塑性樹脂の可塑性を改善することが知られている。¹³ このような可塑剤を CA に添加すると、ガラス転移温度が低下し、同時に、樹脂の柔軟性と機械的強度も増加させる。CA は高いガラス転移温度を示すので、エンジニアリングプラスチック用途への CA の実用化のための可塑剤を添加する必要がある。

これまで、カルボン酸や疎水性フェノール誘導体などの耐水剤が広く CA に使用されてきたが、CA の水浸透に関する基礎的研究は報告されていない。代表的な耐水剤の構造を図 4-1(a)および(b)に示す。^{12,13}

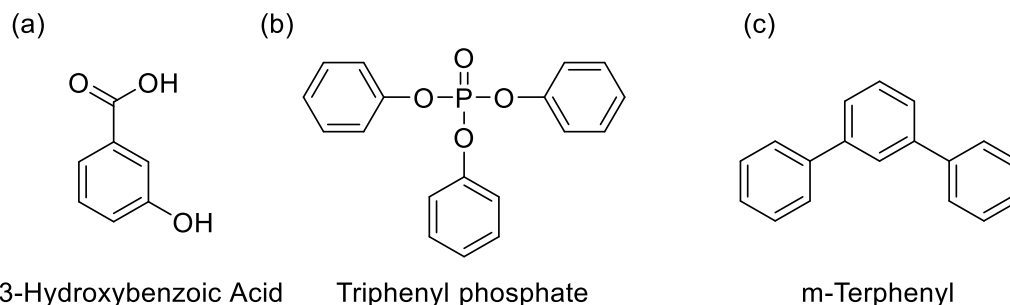


図 4-1 代表的な耐水剤の化学構造 ; (a) 3-Hydroxybenzoic acid、(b) Triphenyl phosphate、(c) m-Terphenyl.

図 4-1(a)に示すようなカルボン酸の耐水剤に関しては、カルボン酸が、水と相互作用する CA の OH 基またはカルボニル基と水素結合することによって、水の相互作用部位を塞ぎ、CA への水浸透を抑制する機構が提案されている。¹² 一方、図 4-1(b)に示すような疎水性フェノール誘導体の耐水剤については、耐水機構は未知である。¹³ 特に、耐水剤を添加した CA の水浸透過程の動的挙動に関する報告はない。本研究では、m-ターフェニル (m-TP) を用いた CA の水浸透過程を調べるために、コヒーレントアンチストークスラマン散乱 (CARS) 技術を適用した。m-TP の化学構造を図 4-1(c)に示す。m-TP は、業界でより広く使用されている疎水性フェノール誘導体の 1 つである。¹⁴⁻¹⁶ CARS 技術の高速データ収集により、リアルタイムで、m-TP 含有 CA フィルムの水

浸透プロセスの検出を行った。

4-2. 実験

4-2-1. 測定用試料の作成

CA フィルムは2章と同様に、図 4-2 に示す手順で作成した。CA 樹脂と m-TP (10mol%) を塩化メチレンとエタノールに溶解し、#14 ワイヤークーパーを用いてガラス板上に塗布し、室温で5分間乾燥させた。更に、120℃で20分間加熱した。乾燥させた CA フィルムを図 4-2 ③に示すように2枚のピース (5 mm×15 mm) に切り出し、スライドガラスとカバーガラスの間にシリコン接着剤を使用して接着した。試料の端部から水を垂らし、2枚のフィルムの間に入り込むように配置した。^{10, 11}

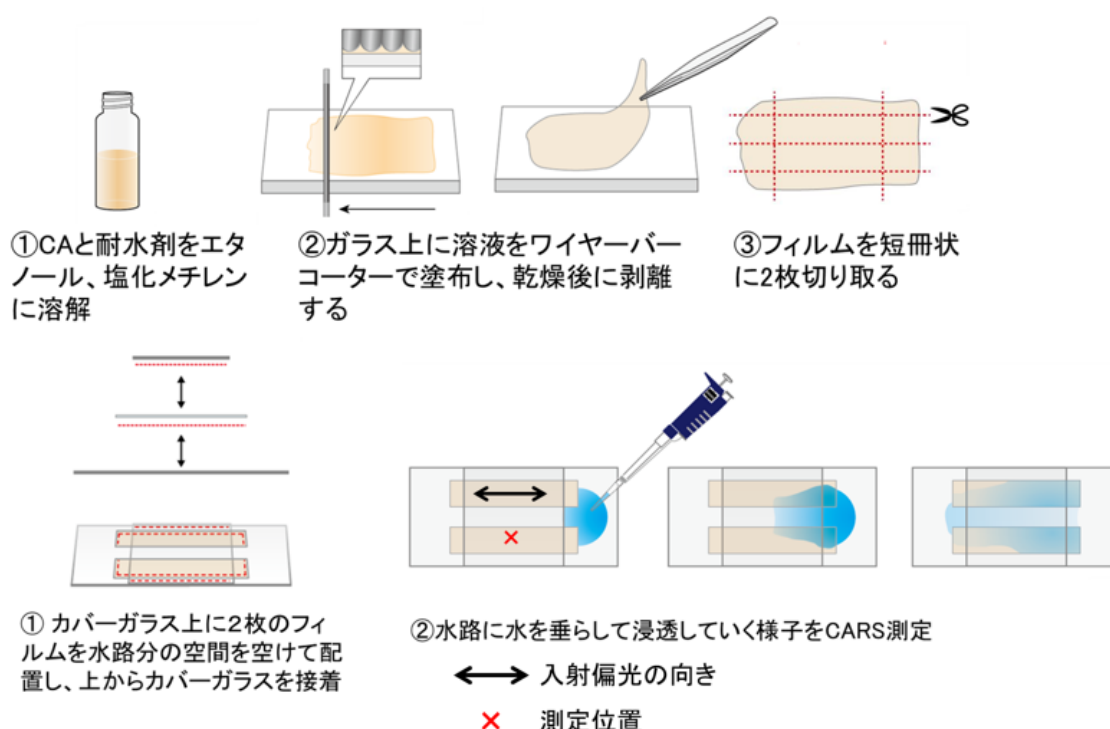


図 4-2 CARS 測定用 耐水剤添加 CA フィルム試料の作成手順

4-2-2. 実験装置

CARS システムは2章と同様である。

4-3. 結果と考察

初めに、m-TP 含有 CA フィルムの含水率を乾燥減量法によって測定した。m-TP 含有 CA フィルムの含水率は、水浸透前で 1.1%、水浸透後で 9.8%であった。これらの値は m-TP を含有しない

CA フィルムの含水率と比較すると、水浸透前 (2.4%) で 2.2 倍、水浸透後 (13.6%) で 1.4 倍小さい値となっている。

次に、m-TP 含有 CA フィルムの、水浸透前の定常スペクトルを測定した。図 4-3 に m-TP を含有する CA フィルム (赤) と m-TP を含有しない CA フィルム (黒) の $\text{Im}[\chi^{(3)}]$ スペクトルを示す。スペクトルプロファイルは m-TP の有無によらず、大きな違いは見られなかった。CA 由来の振動バンドは文献値とよく一致した。¹⁷⁻²³ m-TP 由来の振動バンドは 1595 cm^{-1} (芳香環)、 1562 cm^{-1} (芳香環)、 1492 cm^{-1} (C=C 伸縮)、 1307 cm^{-1} (CC 伸縮)、 1239 cm^{-1} (CC 伸縮)、 1155 cm^{-1} (CC 伸縮)、 1042 cm^{-1} (CH 変形)、 1003 cm^{-1} (環呼吸) である。²³

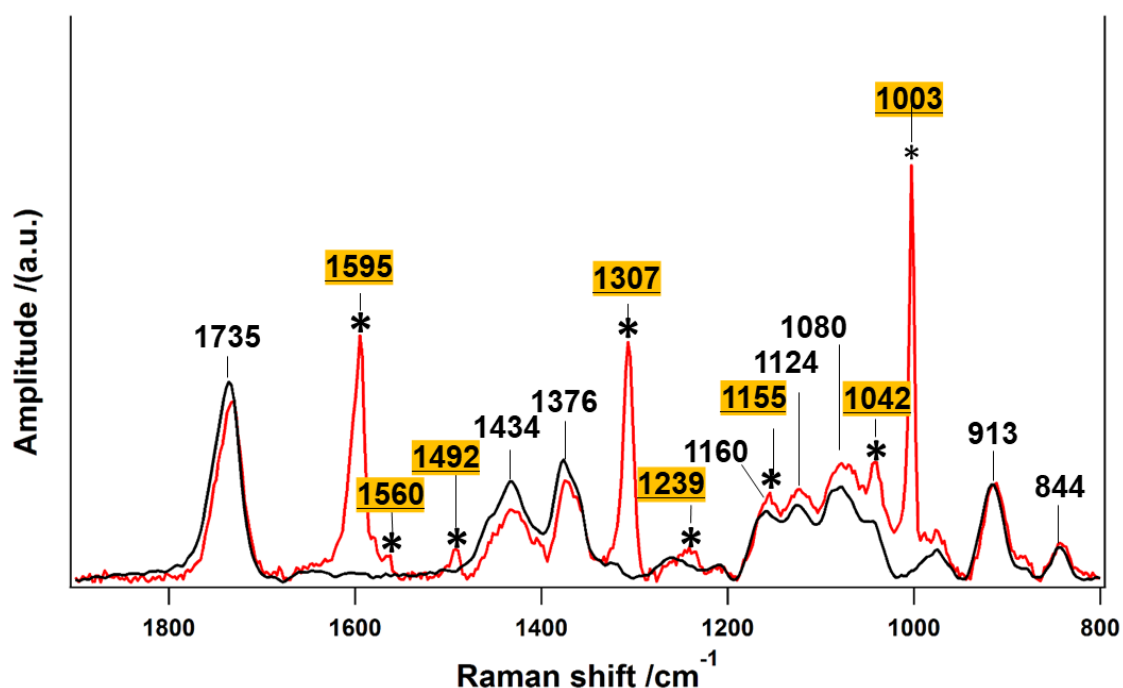


図 4-3 m-TP 添加 CA フィルム(赤)と m-TP 未添加 CA フィルム(黒)の $\text{Im}[\chi^{(3)}]$ スペクトル。それぞれのスペクトルは 913 cm^{-1} で規格化した。* は m-TP 由来のバンドを示す。

続いて、m-TP 含有 CA フィルムの時間分解 CARS を測定した (図 4-4(a))。サンプル測定位置は同一の場所である。測定位置は図 4-3 の挿入図にあるように、フィルムの端から 3 mm の場所である。データ取得開始から約 50 秒後に水を導入した。スペクトルプロファイル全体としては、600 秒までの範囲では大きな変化はなかった。

より詳細に CARS スペクトルを解析するために、 $\text{Im}[\chi^{(3)}]$ スペクトルの差を計算した。水浸透前に得られたスペクトルプロファイル (0~195 ミリ秒の範囲の平均 ; 20 スペクトル) から $\text{Im}[\chi^{(3)}]$ スペクトルプロファイルを差し引くことによって計算した。

図 4-4 (b)に 1500 から 1700 cm^{-1} の間の差スペクトルを示す(図 4-4(a)の点線の範囲)。1600 cm^{-1} 付近のバンドが、水浸透後 (約 50 秒) に出現し、徐々に減少していることが分かる。2 章及び 3 章の研究によれば、^{10,11} このバンドは、水素結合している水分子の OH 変角振動に由来するバンドであり、ピーク位置が 1593 cm^{-1} 、FWHM が $20 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ である。このバンドのピーク位置は、WPA なしの未延伸 (1603 cm^{-1}) および延伸 (1606 cm^{-1}) CA フィルムと比較して、わずかにレッドシフトしていることに注目すべきである。本研究で得られたデータと 2 章及び 3 章におけるデータとの最も顕著な違いの一つは、m-TP を含有しない未延伸 CA フィルムで 1663 cm^{-1} に、m-TP を

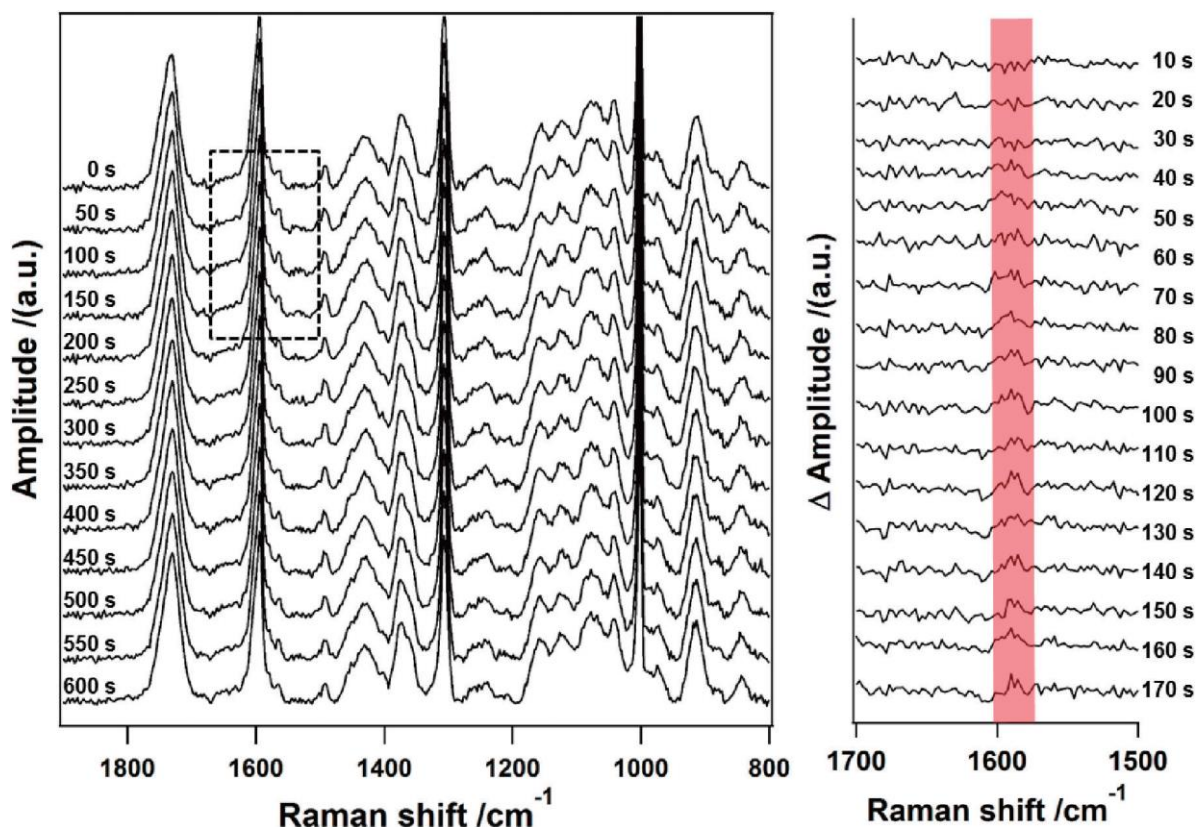


図4-4 (a) m-TP添加CAフィルムの 800–1900 cm^{-1} の範囲の時間分解 $\text{Im}[\chi^{(3)}]$ スペクトル. 各スペクトルは500ミリ秒(10ポイント)の平均. ベースライン補正を行った. 0秒は測定開始時間. 水添加は約50秒後. (b) 図4-4(a)の点線囲み部分の差スペクトル. 0秒のスペクトルは 10秒～170秒 (10秒間隔) の1500–1700 cm^{-1} の範囲のすべてのスペクトルから減算した.

含有しない延伸 CA フィルムで 1656 cm^{-1} に見られた、もう一つの OH 変角振動がないことである。^{10,11} このバンドは水と水素結合しているピラノース環上の水酸基由来の OH 変角振動に対応することから、m-TP 含有 CA フィルムでは、浸透した水分子は m-TP を含有しない CA フィルムとは異なる位置に存在しているものと予想されるが、詳細な機構については調査中である。本研究において、OH 変角振動の振幅は、以前の研究のものの約 1/2 程度であった。^{10,11} これは、水の浸透が m-TP によって有意に抑制されることを示す。また、水の浸透に伴って減少する m-TP に起因するバンド (1596 cm^{-1}) の 1 つが、OH 変角振動由来のバンドと重なることにも留意すべきである。

図 4-4(b)の下部のスペクトルにあるように、170 秒より後の一過性の差スペクトルは、正の（OH 変角振動）および負の（m-TP）信号の重ね合わせによるスペクトルプロファイルが示されている。

図 4-5 に、OH 変角振動の振幅の時間的プロファイルを示す（赤）。時間プロファイル（黒）は、ガウス関数と指数関数の畳み込みからなる関数を用いてフィットした。ガウス関数の FWHM と減衰時間はそれぞれ、 14 ± 1 、 109 ± 4 秒であった。減衰時間は m-TP を含有しない未延伸 CA フィルムの減衰時間（ 20 ± 5 秒）よりもかなり大きく、m-TP を含有しない延伸 CA フィルム（ 113 ± 2 秒）とほぼ同等であった。

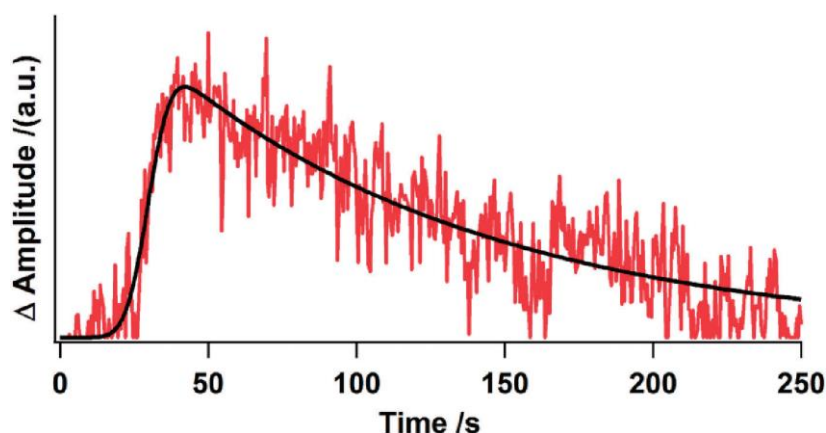


図4-5 OH変角モードの積分した振幅強度(赤)の時間分解プロファイルとフィッティングカーブ（黒）

本研究において、耐水剤に起因するバンドの動的变化も観察した。図 4-6 に、 1003 cm^{-1} （赤）、 1306 cm^{-1} （青）、 1596 cm^{-1} （緑）の m-TP 由来の 3 つの振動モードの振幅の時間プロファイルを示す。

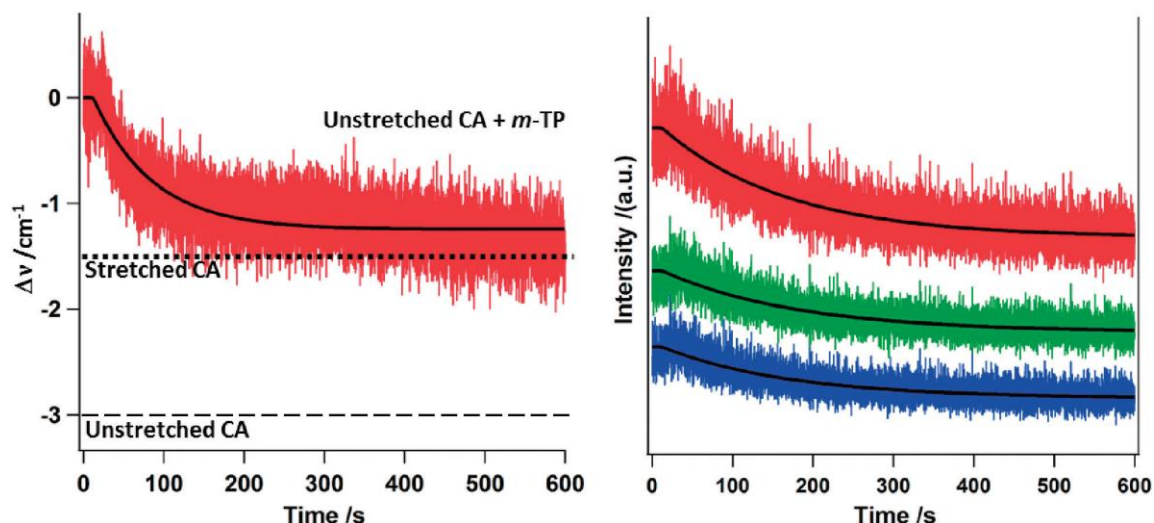


図 4-6 (a) C=O 結合ピークものの時間分解スペクトル. C=O ピーク位置は振幅を重みとして有する周波数を重み付けして計算した. (b) m-TP のバンド面積を積分した時間プロファイル ; 1003 cm^{-1} (赤)、 1306 cm^{-1} (青)、 1596 cm^{-1} (緑).

これらのバンドの振幅は徐々に減少しており、**m-TP** はおそらく、浸透した周りの水に溶出していると推測される。時間プロファイルは、ガウス関数 (FWHM: 14 秒) と指数関数の畳み込みからなる関数と指数関数でフィットした。減衰時間定数は、 260 ± 4 秒 (1003 cm^{-1})、 83 ± 5 秒 (1306 cm^{-1})、 267 ± 5 秒 (1596 cm^{-1})であり、それぞれ近い値であった。図 4-4 及び図 4-5 に示すように、これらの時定数は、OH 変角振動の時定数よりも大きいことから、**m-TP** の水への溶出プロセスは、CA フィルムの構造変化とは独立して生じていると思われる。

4-4. 結論

耐水剤として **m-TP** を含有する CA フィルムのリアルタイム CARS 解析の結果から、耐水剤のない CA フィルムとは時間的および分光的な挙動の明確な違いが明らかとなった。**m-TP** の効果は、OH 伸縮モードの振幅が 1593 cm^{-1} であり、**m-TP** を含有しない CA フィルムよりも、はるかに緩やかな減衰ダイナミクスを示した。 1593 cm^{-1} の OH 変角振動が水の浸透過程を監視するのに有用であることは再確認された。

4 – 5. 参考文献

1. C.R.Dias, M. J. Rosa, M. N. de Pinho, *J. Membr. Sci.* **1998**, *138*, 259.
2. S. O. Han, J. H. Youk, K. D. Min, Y. O. Kang, W. H. Park, *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 759.
3. A. Watanabe, S. Morita, S. Kokot, M. Matsubara, K. Fukai, Y. Ozaki, *J. Mol. Struct.* **2006**, *799*, 102.
4. A. Watanabe, S. Morita, Y. Ozaki, *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 3164.
5. S. Morita, M. Tanaka, Y. Ozaki, *Langmuir* **2007**, *23*, 3750.
6. J. R. Scherer, G. F. Bailey, S. Kint, R. Young, D. P. Malladi, B. Bolton, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 312.
7. G. Arthanareeswaran, P. Thanikaivelan, K. Srinivasn, D. Mohan, M. Rajendran, *Eur. Polym. J.* **2004**, *40*, 2153.
8. K. Kowsaka, K. Okajima, K. Kamide, *Polym. J.* **1988**, *20*, 827.
9. T. Iwata, J. Azuma, K. Okamura, F. Tanaka, *Sen-i Gakkaishi* **1991**, *47*, 379.
10. R. Fujisawa, T. Ohno, J. F. Kaneyasu, P. Leproux, V. Couderc, H. Kita, H. Kano, *Chem. Phys. Lett.* **2016**, *655*, 86.
11. R. Fujisawa, T. Ohno, P. Leproux, V. Couderc, K. Fukusaka, H. Kita, H. Kano, *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 92.
12. K. Nakamura, Y. Hisakado, S. Sugiyama, JP Patent No. 2011-227508, **2011**.
13. J. H. Guo, *Drug Dev. Ind. Pharm.* **1993**, *19*, 1541.
14. M. Ueda, *Polym. Eng. Sci.* **2004**, *44*, 1877.
15. Y. Sasada, JP Patent No. 2005-896, **2005**.
16. O. Uchida, T. Omatsu, JP Patent No. 2006-249117, **2006**.
17. K. Zhang, A. Feldner, S. Fischer, *Cellulose* **2011**, *18*, 995.
18. B. H. Holder, Characterization of Starch by Vibrational Spectroscopy, University of Nebraska-Lincoln, **2012**.
19. K. Schenzel, S. Fischer, *Cellulose* **2001**, *8*, 49.
20. D. L. VanderHart, J. A. Hyatt, R. H. Atalla, V. C. Tirumalai, *Macromolecules* **1996**, *29*, 730.
21. S. P. Firsov, R. G. Zhibankov, *J. Appl. Spectrosc.* **1982**, *37*, 940.
22. J. H. Wiley, R. H. Atalla, *Carbohydr. Res.* **1987**, *160*, 113.
23. D. Ostrovskii, A.-L. Kjøniksen, B. Nyström, L. M. Torell, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1534.
24. Y. Soma, M. Soma, I. Harada, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 3034.

第5章 セルローストリス(フェニルカルバメート)
による光学異性体のキラル分離に関する
非線形光学特性に関する研究

5. 第5章 セルローストリス（フェニルカルバメート）による光学異性体のキラル分離に関する非線形光学特性に関する研究

5-1. 諸言

光学活性化合物の生理活性は、光学異性体によって異なることが多いため、医薬品や農薬の合成及び精製過程において、光学異性体分離および光学純度を決定するキラル分離は非常に重要である。

光学異性体を識別する方法としては、一般的には、(a) 結晶の晶癖による分離、(b) バイオアッセイ、(c) X線結晶構造解析、(d) 核磁気共鳴装置（NMR）、(e) 旋光度測定、(f) 旋光分散（ORD）測定、(g) 円二色性（CD）測定、(h) キラルクロマトグラフィーが知られている。これらの中で、特に、キラルクロマトグラフィーによるキラル分離は、医学、薬学、農学、化学の分野において世界中で広く利用されており、微量分析だけでなく、キログラムスケールの工業的規模での分取にも応用されている。図 5-1 にキラルカラムによる光学異性体分離の概念図として、光学異性体 A、B の混合物を光学分離する例を示す。光学異性体とキラルカラム充填剤との吸着力は、光学異性体 A の方が B よりも強いと仮定する。光学異性体 A、B の混合物（溶液）をキラルカラム充填剤に通すと、充填剤との吸着力が強い光学異性体 A がカラムにより長く残存し、充填剤との吸着力が弱い光学異性体 B がカラムからより早く流出するため、A と B を分離することができる。

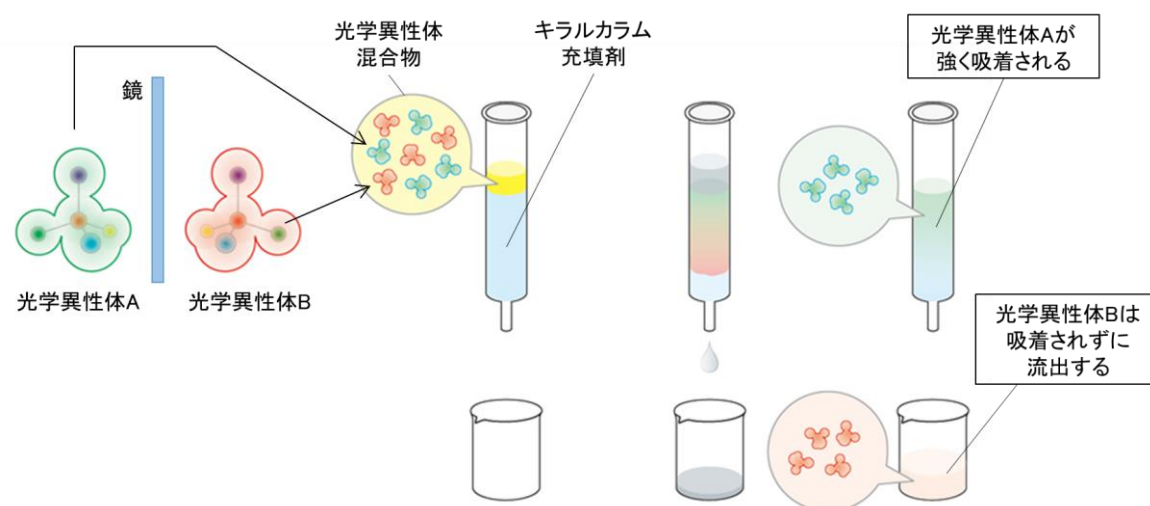


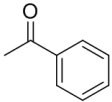
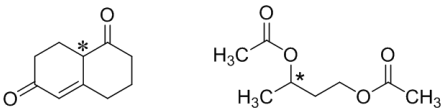
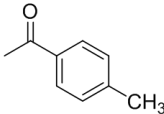
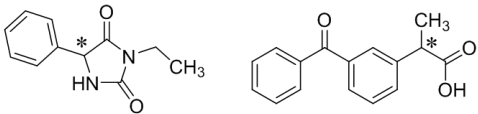
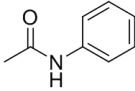
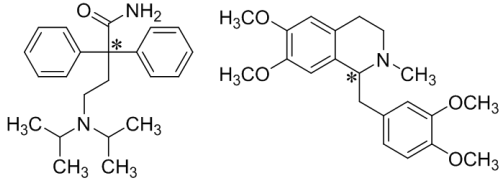


図 5-1 キラルカラムによる光学異性体分離の概念図

キラルカラムの充填剤には、シリカゲルにキラル化合物やクラウンエーテル、多糖誘導体などを修飾したものがあり、それぞれ分離しやすい化合物の種類が異なる。キラルカラムの充填剤の種類を表 5-1 に示す。^{1,2}

キラルカラム充填剤として様々な多糖誘導体が開発されてきたが、芳香族置換基を修飾したセルロース誘導体を用いたキラルカラム充填剤が特に優れたキラル分離能を有しており、世界中のキラル分離市場で最も実用的な充填剤となっている。

表 5-1 キラルカラム充填剤に使われるセルロース誘導体の種類と分離可能な化合物

セルロースへの修飾基	分割可能な化合物	代表的な構造
	4-5員環カルボニル基含有化合物	
	5-6員脂環式カルボニル基含有化合物	
	芳香族化合物	
	脂肪族ケトン、 官能基を有する芳香族化合物	

セルロースには、置換基を導入することが可能な水酸基（OH 基）がピラノース環 1 個あたりに 3 個存在する。芳香族置換基を水酸基 3 つ全てに置換させたセルロース誘導体をキラルカラムの充填剤として用いると、光学異性体が分離されることが知られている。³⁻¹⁹ また、芳香族 3 置換セルロースは、らせん構造をとることが知られている。^{8,9}

セルロース誘導体によるキラル分離のメカニズムについては、十分明らかにされていない(1-7)。キラルカラム充填剤であるセルロース誘導体と光学活性体の間に、可逆的な相互作用があると推測されるが、両者の相互作用を直接評価した例はない。セルロース誘導体によるキラル分離機構の解明は、多くの研究者にとって極めて有益であるだけでなく、将来の優れたキラル充填剤の開発にもつながる。

本研究では、キラルカラムの充填剤として汎用されているトリスフェニルカルバメートセルロースを測定対象とし、そのキラル分離能発現のメカニズムを、CARS を用いて詳細に検討した。

5-2. 実験

キラルカラムの充填剤としてキラル分離能が高いセルロースとして有名な、トリフェニルカルバメートセルロース（以下、CPC）をセルロース樹脂から合成した。セルロース樹脂（シグマアルドリッチ（株）社製、分子量 5 万）10.0 g を *N,N*-ジメチルアセトアミド（DMAC）（関東化学（株）社製）500 mL に入れ、塩化リチウム（関東化学（株）社製）5.1 g を添加し、70 °C に加熱して 2 時間かき混ぜた。放冷後、12 時間静置した。溶液に、ピリジン（関東化学（株）社製）10.5 g を加え、50 °C に加熱した。フェニルイソシアネート（東京化成工業（株）社製）11.9 g を 1 時間かけて滴下し、50 °C で 3 時間かき混ぜた。反応の進行状況は TLC（薄層クロマトグラフィー）プレート（塩化メチレン：メタノール＝1：30）で確認した。溶液をメタノール 1500 mL に滴下し、再沈殿による精製を行った。析出した固体をろ別し、アセトン 300 mL に溶解し、メタノール 1000 mL に滴下して 2 度目の再沈殿を行った。固体をろ別し、メタノール 100 mL で 3 回洗浄後に、70 °C の恒温槽で乾燥した。収率 82.5%。生成物の構造とフェニルカルバメート基の置換度は ¹H-NMR で確認した（置換度 3.0）。

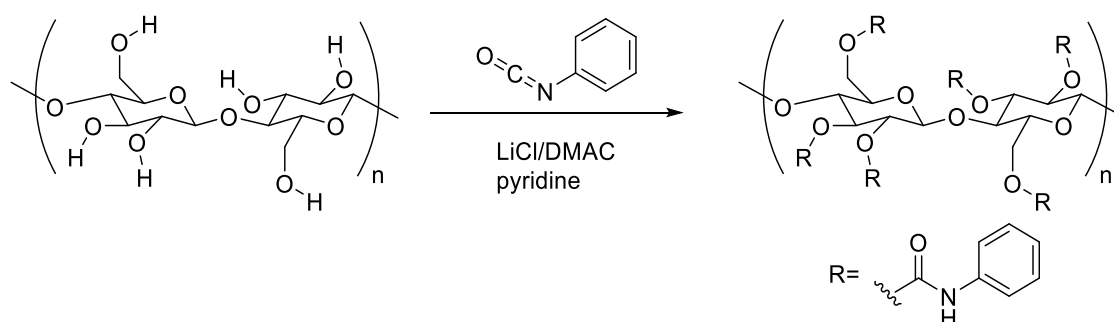


図 5-2 セルローストリス（フェニルカルバメート）合成の反応スキーム

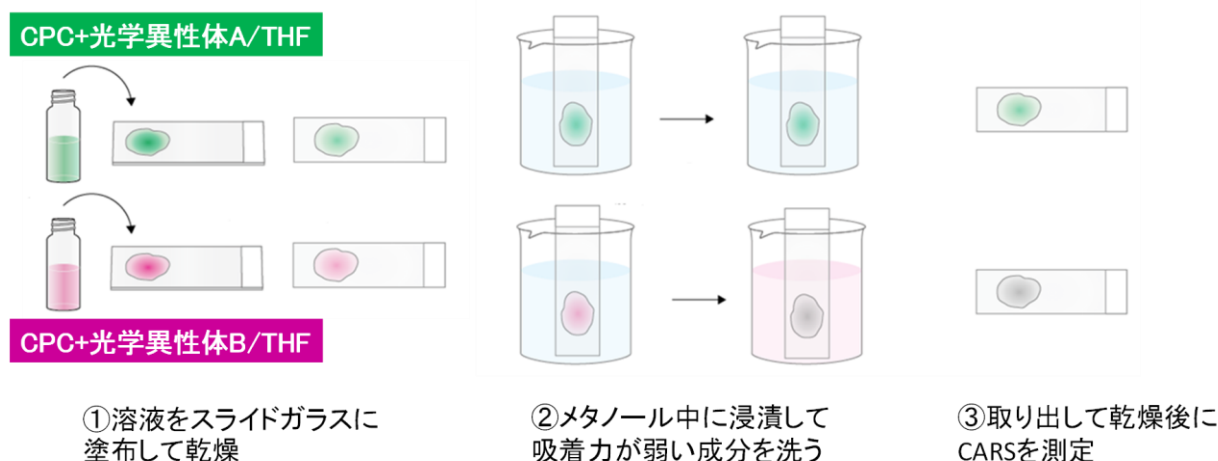
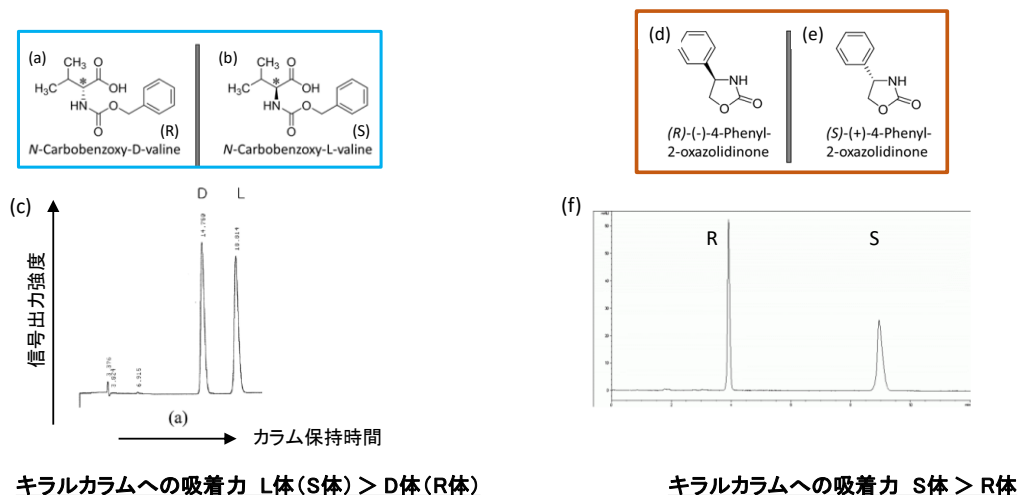


図 5-3 CPC によるキラル分離解析用サンプルの作成手順

CPC によるキラル分離について解析するためのサンプルは、図 5-3 に示す手順で作成した。光学異性体とキラルカラム充填剤との吸着力は、光学異性体 A の方が B よりも強いと仮定する。

前記実験で得られた CPC 1.0 g をテトラヒドロフラン 50 mL に溶し、光学異性体 A または B 100mol%をそれぞれ添加し、室温で 12 時間かき混ぜた。それぞれの溶液 200 μ L をスライドガラス上に塗布し、室温で 10 分間乾燥させた。スライドガラスをメタノールの液中に浸漬し、12 時間静置した。その後、メタノールから取り出して、室温で 30 分間乾燥させた後に、カバーガラスで封止して CARS 測定を行った。

本研究では、光学異性体として、図 5-4 に示す化合物 2 種類を使用した。一つ目の *N*-カルボベンゾキシ-D-バリン(a) (以下、D-Val) 及び *N*-カルボベンゾキシ-L-バリン(b) (以下、L-Val) は、 α -アミノ酸であるバリンのアミノ基をカルボベンゾキシ基で保護した化合物で、容易に脱保護してバ



文献 J. Jin-Gyu, W-J Lee. *Bull. Kor. Chem. Soc.* **2008**, 29,2, 491.

Daicel Chiral Application Search より <https://search.daicelchiral.com/id/166>

図 5-4 光学異性体 (a) *N*-Carbobenzoxy-D-valine と(b) *N*-Carbobenzoxy-L-valine、(c) キラルカラムによる (a)、(b) の分離例、光学異性体 (d) (*R*)-(-)-4-Phenyl-2-oxazolidinone と (e) (*S*)-(+)-4-Phenyl-2-oxazolidinone、(f) キラルカラムによる (d)、(e) の分離例。

リンに変換される化合物であり、²¹ アミノ酸の代表構造として選択した。二つ目の、*(R)*-($-$)-4-フェニル-2-オキサゾリジノン(c) (以下、R-Oxa) 及び *(S)*-($+$)-4-フェニル-2-オキサゾリジノン(d) (以下、S-Oxa) は、医薬品として重要なオキサゾリジノン構造を有する化合物であり、医薬中間体の代表構造として選択した。それぞれの化合物の光学異性体を別々に添加したサンプルを図 5-3 に示す方法に従って作成した。

5-3. 結果と考察

まず初めに、*N*-カルボベンゾキシバリンの光学異性体である、D-Val 及び L-Val をそれぞれ含有する CPC の測定試料について CARS を測定した。Im[$\chi^{(3)}$]スペクトルを図 5-5(a)に示す。*N*-カルボベンゾキシバリンのラマンスペクトルを図 5-5(b)に示す。CPC 及び *N*-カルボベンゾキシバリンのラマンバンドの帰属は、表 5-1 及び表 5-2 に示す。

1186 cm^{-1} に *N*-カルボベンゾキシバリンの特徴的なバンド(C-O 伸縮由来)が見える。²² 1186 cm^{-1} における振幅強度より、L-Val 含有 CPC の方が D-Val 含有 CPC よりも多く *N*-カルボベンゾキシバリンが CPC 中に残存しており、振幅強度比は L-Val 含有 CPC が D-Val 含有 CPC の 1.4 倍であった。CPC 由来のバンドについて詳細を観察したところ、1477 cm^{-1} のバンドに変化が見られた。*N*-カルボベンゾキシバリン残存量が多いほど、1477 cm^{-1} のバンドが高波数側にシフトしていた。

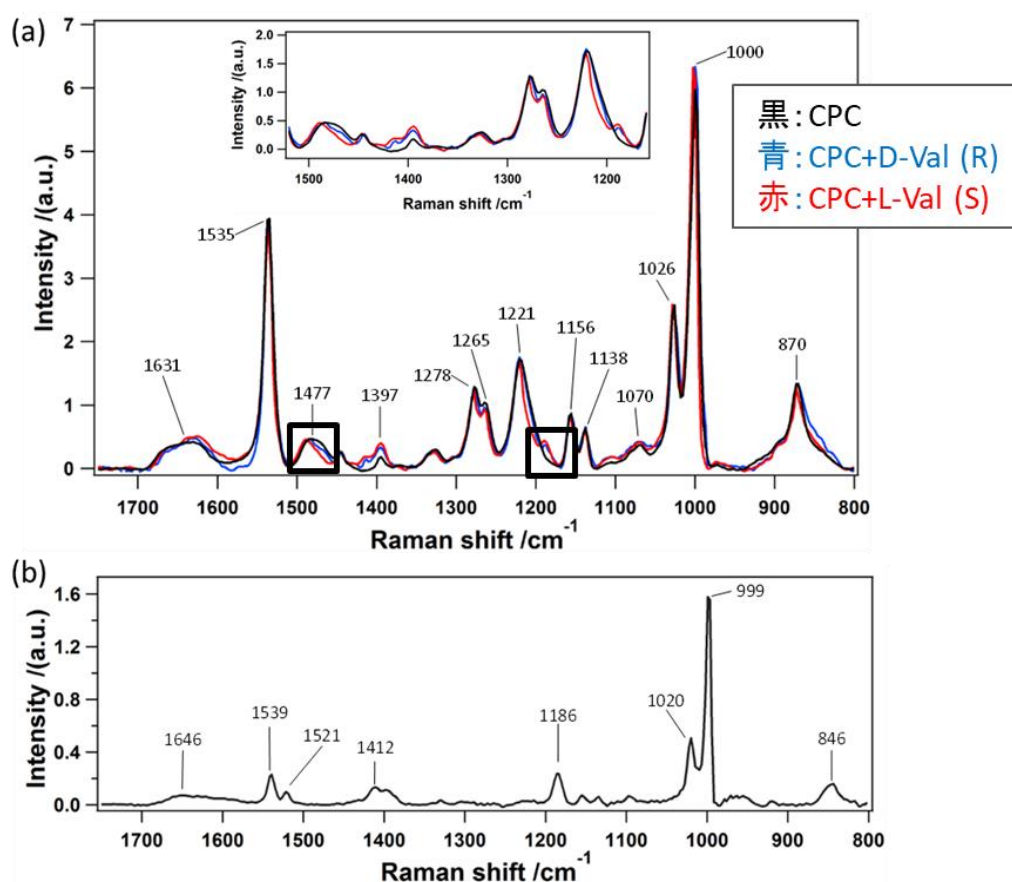


図 5-5 (a) CPC (黒), D-Val 含有 CPC (青), L-Val 含有 CPC (赤)の Im[$\chi^{(3)}$]スペクトル. 1278 cm^{-1} で規格化. 挿入図は 1170–1520 cm^{-1} の拡大図. (b) *N*-カルボベンゾキシバリンのラマンスペクトル.

D-Val 含有 CPC では 1482 cm^{-1} まで 5 cm^{-1} 、L-Val 含有 CPC は 1486 cm^{-1} まで 6 cm^{-1} シフトしており、残存量が多いほど、より大きく高波数側にシフトしていた。他の CPC 由来のバンドには大

表5-1 CPCのラマンバンドの帰属

Ramand band	Assignment	References
1631 cm^{-1}	Stretching vibrational modes of C=O bonds	23
1535 cm^{-1}	Stretching vibrational modes of C-C of benzene rings	24
1397 cm^{-1}	Deformation vibrational modes of cellulose backbones	25
1278 cm^{-1}	Bending modes of CH_2	26
1265 cm^{-1}	Bending modes of CH_2	27
1221 cm^{-1}	amide III	28
1156 cm^{-1}	Assymmetric vibrational mode of C-C and C-O bonds in cellulose (ring breathing)	25
1138 cm^{-1}	Ring breathing mode of C-O-C	29
1070 cm^{-1}	Symmetric ring breathing mode of C-O-C	25, 27
1026 cm^{-1}	Stretching vibrational modes of C-O bonds	27
1000 cm^{-1}	Stretching (ring breathing) mode of phenyl group	30
870 cm^{-1}	Stretching vibrational modes of C-C-H, bend modes of C-O-C	31

表5-2 *N*-カルボベンゾキシバリンのラマンバンドの帰属

Ramand band	Assignment	References
1646 cm^{-1}	Stretching vibrational modes of C=O bonds	23
1539 cm^{-1}	Stretching vibrational modes of C-C of benzene rings	24
1521 cm^{-1}	Deformation vibrational modes of CH_3	32
1412 cm^{-1}	Deformation vibrational modes of OH	32
1186 cm^{-1}	Assymmetric vibrational mode of C-O bonds	29
1020 cm^{-1}	Stretching vibrational modes of C-O bonds	28
999 cm^{-1}	Stretching (ring breathing) mode of phenyl group	31
846 cm^{-1}	Stretching vibrational modes of C-C-H, bend modes of C-O-C	31

きな変化は見られなかった。

次に、4-フェニル-2-オキサゾリジノンの光学異性体である R-Oxa 及び S-Oxa と CPC の試料の CARS を測定した。Im[$\chi^{(3)}$]スペクトルを図 5-6(a)に示す。4-フェニル-2-オキサゾリジノンのラマンスペクトルを図 5-6(b)に示す。4-フェニル-2-オキサゾリジノンのラマンバンドの帰属を表 5-3 に示す。

1109 cm^{-1} に4-フェニル-2-オキサゾリジノンの C-O 伸縮振動由来のバンドがある。³⁴ このバンドの振幅強度から、4-フェニル-2-オキサゾリジノンの残存量は、S-Oxa 含有 CPC の方が R-Oxa 含有 CPC よりも多く、1109 cm^{-1} における振幅強度比は S-Oxa 含有 CPC が R-Oxa 含有 CPC の 16 倍であった。CPC 由来のラマンスペクトル変化を調べると、*N*-カルボベンゾキシバリンと同様に、1477 cm^{-1} のバンドに変化が見られた。R-Oxa 含有 CPC は 1477 cm^{-1} で変化していないが、S-Oxa 含有 CPC は 1485 cm^{-1} まで、8 cm^{-1} 高波数シフトしていた。

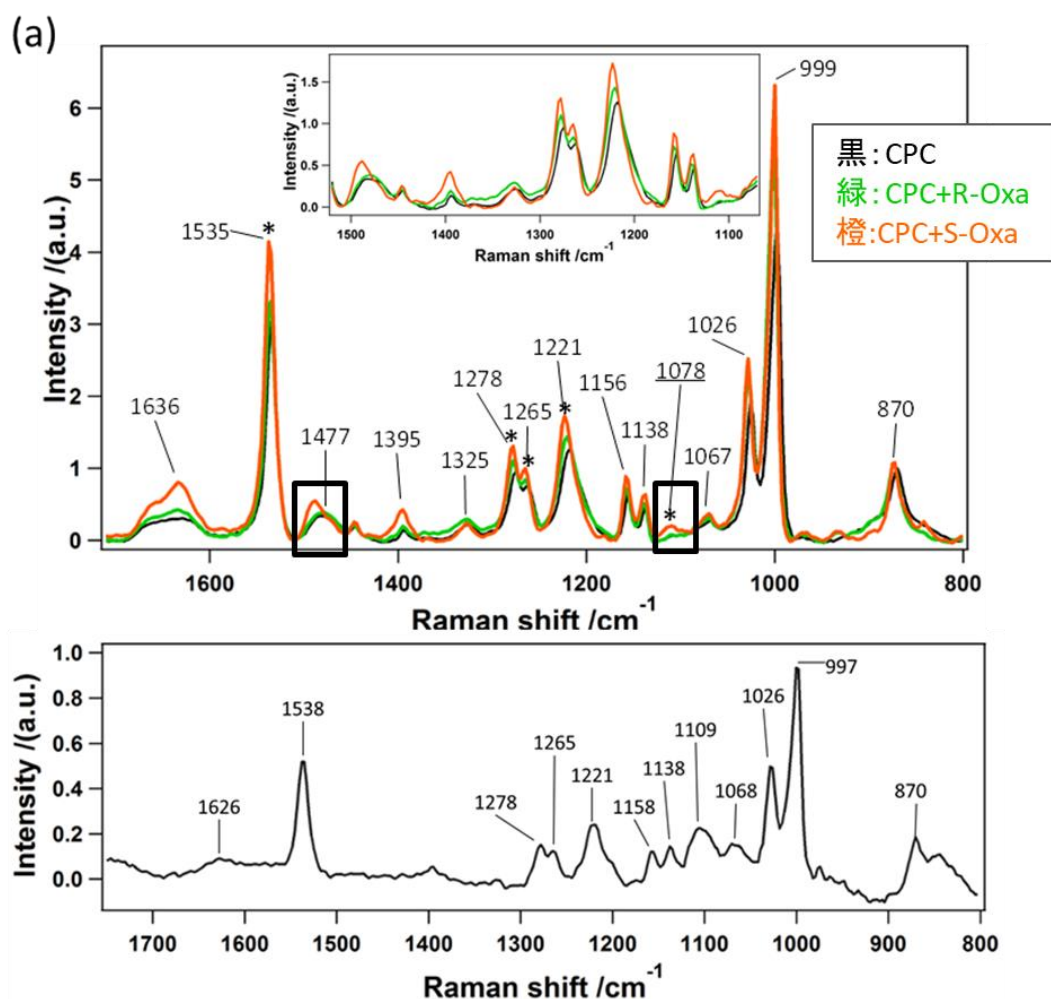


図 5-6 CPC (黒), R-Oxa 含有 CPC (緑), S-Oxa 含有 CPC (橙)の Im[$\chi^{(3)}$]スペクトル. 1278 cm^{-1} で規格化. 挿入図は 1170 cm^{-1} –1520 cm^{-1} の拡大図. (b) 4-フェニル-2-オキサゾリジノンのラマンスペクトル.

表5-3 4-フェニル-2-オキサゾリジノンのラマンバンドの帰属

Ramand band	Assignment	References
1626 cm ⁻¹	Stretching vibrational modes of C=O bonds	23
1538 cm ⁻¹	Stretching vibrational modes of C-C of benzene rings	24
1278 cm ⁻¹	Bending modes of CH ₂	28
1265 cm ⁻¹	Scissoring modes of C-H in oxazolidinone	33
1221 cm ⁻¹	Twisting modes of C-H in oxazolidinone ring	33
1158 cm ⁻¹	Assymmetric vibrational mode of C-O bonds	29
1138 cm ⁻¹	Ring breathing mode of C-O-C	30
1109 cm ⁻¹	Bending modes of C-N-C	33
1068 cm ⁻¹	Stretching vibrational modes of C-O bonds (C-OH)	28
1026 cm ⁻¹	Stretching vibrational modes of C-O bonds	28
999 cm ⁻¹	Stretching (ring breathing) mode of phenyl group	31
870 cm ⁻¹	Stretching vibrational modes of C-C-H, bending modes of C-O-C	31

CPC 由来の 1477 cm^{-1} のバンドの帰属を明らかにするために、CPC の DFT 計算を行った。CPC 量体の 2 つの末端基が OCH_3 によって置換された構造をモデルとして使用した。CPC1 量体、2 量体、3 量体、4 量体及び 6 量体の DFT 計算をそれぞれ行い、3 量体、4 量体及び 6 量体の計算結果が同一になったため、本研究では 4 量体をモデル構造とした。Gaussian 09 Revision D.01 を使用して、ジオメトリー最適化と周波数計算を行った。³⁵

図 5-7 に、最適化されたジオメトリーを示す。計算された結果は、 $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動モードに由来する 1535 cm^{-1} 付近のスペクトルプロファイル、及び、 1477 cm^{-1} 付近の 2 つのバンドを良好に再現した(図 5-7(c))。2 つのバンドのピーク位置は、 1553 cm^{-1} と 1473 cm^{-1} であり、実験結果(1535 と 1477 cm^{-1})に近い。計算に基づいて、 1477 cm^{-1} のバンドは、フェニル基に結合しているカルバメート基の $\text{N}-\text{H}$ 基に由来する $\text{N}-\text{H}$ 曲げモードとアサインした。^{36, 37}

従って、CPC のカルバメート基の $\text{N}-\text{H}$ 基が、光学活性化合物を識別する鍵であり、おそらく、CPC により多く吸着した光学活性化合物 (L-Val および S-Oxa) は、分子内で特定の配置に位置するカルボニル基が、CPC のカルバメート基の $\text{N}-\text{H}$ 基と強く相互作用することで、他方の光学活性化合物 (D-Val および R-Oxa) と識別されたと推測される。

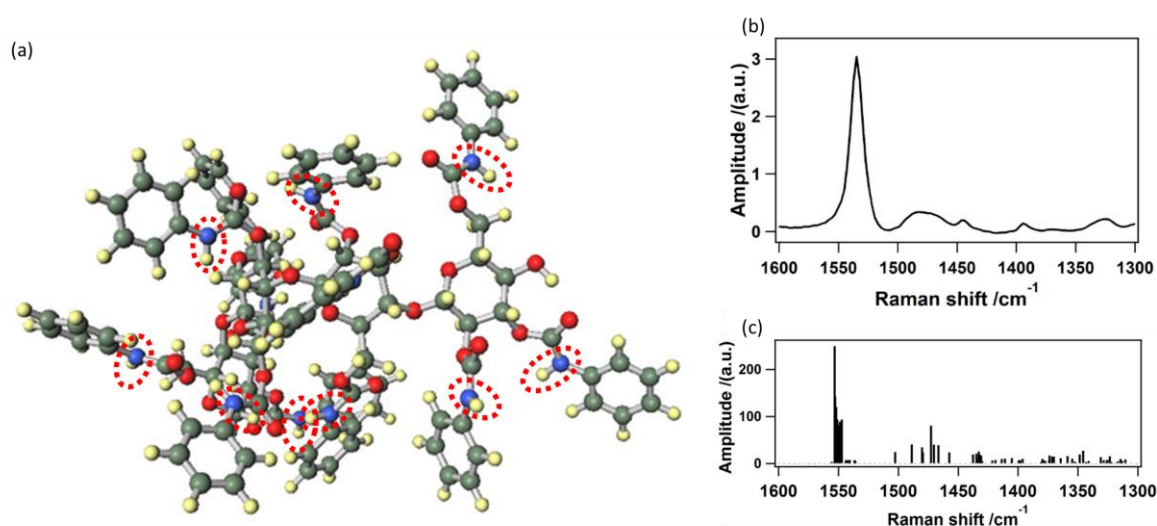


図 5-7 (a) Gaussian 09 Revision D.01 を使用して最適化された CPC 4 量体のジオメトリー (灰：炭素原子，黄：水素原子，青：窒素原子，赤：酸素原子)，赤点線は $\text{N}-\text{H}$ 結合部分、(b) CPC の $1300-1600\text{ cm}^{-1}$ の $\text{Im}[\chi^{(3)}]$ スペクトル，(c) CPC の DFT によるラマンスペクトル計算結果

5-4. 結論

本研究では、キラルカラム充填剤に用いられる CPC に光学異性体を添加した試料の CARS スペクトルを観察することにより、各光学異性体と CPC との相互作用部位に関する知見が得られた。今後、様々な光学異性体と、セルロース誘導体やそれ以外のポリマーとの相互作用についても、CARS 測定により解析することにより、キラル分離能の高いキラルカラム充填剤用材料の分子設計に大いに役立つものと期待される。

5 – 5. 参考文献

- 1 A. Ohnishi, A. Ichida, N. Makino, *Yuuki Gousei Kagaku Kyoukaishi*, **1996**, *54*, 344.
- 2 A. Ohnishi, T. Ohnishi, R. Hamasaki, *Yuuki Gousei Kagaku Kyoukaishi*, **2017**, *75*, 548.
- 3 Y. Okamoto, M. Kawashima, K. Hatada, *J. Chrom. A* **1986**, *363*, 173.
- 4 Y. Okamoto, M. Kawashima, R. Aburatani, K. Hatada, T. Nishiyama, M. Masuda, *Chem. Lett.* **1986**, *15*, 1237.
- 5 Y. Okamoto, R. Aburatani, K. Hatada, K. *J. Chrom. A* **1987**, *389*, 95-102.
- 6 R. Suedee, C. M. Heard, *Chirality* **1997**, *9*, 139.
- 7 Y. Okamoto, R. Aburatani, S. Miura, K. Hatada, *J. Liq. Chrom.* **1987**, *10*, 1613.
- 8 E. Yashima, C. Yamamoto, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4036.
- 9 E. Yashima, M. Yamada, C. Yamamoto, M. Nakashima, Y. Okamoto, *Enantiomer* **1997**, *2*, 225.
- 10 F. Kasabo, T. Kanematsu, T. Nakagawa, T. Sato, A. Teramoto, *Macromolecules* **2000**, *33*, 2748.
- 11 T. Sato, T. Shimizu, F. Kasabo, A. Teramoto, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 2939.
- 12 C. Yamamoto, E. Yashima, and Y. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 1815.
- 13 D. Cristina R., M. J. Rosa, M. N. de Pinho, *J. Membr. Sci.* **1998**, *138*, 259.
- 14 W. Feng, Y. Yiwen, R. Qilong, W. Pingdong, *Chin. J. Anal. Chem.* **2003**, *31*, 735-738.
- 15 Y. Okamoto, R. Aburatani, M. Kawashima, K. Hatada, N. Okamura, *Chem. Lett.* **1986**, *15*, 1767.
- 16 H. Y. Aboul - Enein, M. R. Islam, *Chirality* **1989**, *1*, 301.
- 17 Y. Okamoto, H. Sakamoto, K. Hatada, M. Irie, *Chem. Lett.* **1986**, *15*, 983.
- 18 W. Lailai, L. Shijie, G. Kng, L. Shuben, *Chin. J. Anal. Chem.* **1999**, *1*, 026.
- 19 L. Oliveros, A. Senso, P. Franco, C. *Chirality* **1998**, *10*, 283.
- 20 J. G. Jin, W. J. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2008**, *29*, 491.
- 21 T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, 3rd ed. Wiley, New York, **1999**.
- 22 J. De Gelder, K. De Gussem, P. Vandenabeele, L. Moens, *J. Raman Spectrosc.* **2007**, *38*, 1133.
- 23 D.L. VanderHart, J.A. Hyatt, R.H. Atalla, V.C. Tirumalai, *Macromolecules* **1996**, *29*, 730.
- 24 V. L. Furer, I. I. Vandyukova, A. E. Vandyukov, S. Fuchs, J. P. Majoral, A. M. Caminade, V. I. Kovalenko, V. I. *Spectrochim. Acta Part A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2011**, *79*, 462.
- 25 K. Schenzel, S. Fischer, *Cellulose* **2001**, *8*, 49.
- 26 Y. Imai, Y. Tamai, Y. Kurokawa, *Journal of sol-gel science and technology* **1998**, *11*, 273.
- 27 H.G.M. Edwards, D.W. Farwell, D. Webster, *Spectrochim. Acta Part A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **1997**, *53*, 2383.
- 28 R. B. Kasat, S. Y. Wee, J. X. Loh, N. H. L. Wang, E. I. Franses, *Journal of Chromatography B* **2008**, *875*, 81.

- 29 D. Ostrovskii, A.L. Kjøniksen, B. Nyström, L.M. Torell, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1534.
- 30 S. Wishkerman, J. Bernstein, *Chemistry-a European Journal* **2008**, *14*, 197.
- 31 B.H. Holder, *Characterization of Starch by Vibrational Spectroscopy*, **2012**.
- 32 F. M. Paiva, J. C. Batista, F. S. C. Rêgo, J. A. Lima, P. T.C. Freire, F. E. A. Melo, J. M. Filho, A. S. Menezes, C. E. S. Nogueira, *Journal of Molecular Structure* **2017**, *1127*, 419.
- 33 M. Li, H. Yang, S. Li, C. Liu, K. Zhao, J. Li, A. Deng, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2015**, *211*, 551.
- 34 M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- 35 T. Joseph, H. T. Varghese, C. Y. Panicker, K. Viswanathan, M. Dolezal, T. K. Manojkumar, C. V. Alsenoy, *Spectrochim. Acta Part A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2013**, *113*, 203.
- 36 J. B. Bhagyasree, H. T. Varghese, C. Y. Panicker, C. V. Alsenoy, *Spectrochim. Acta Part A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2015**, *137*, 193.

第6章 高感度マルチプレックス CARS 顕微分光 システムの開発

6. 第6章 高速・高感度マルチプレックス CARS 顕微分光システムの開発

6-1. 諸言

超広帯域マルチプレックス CARS マイクロスペクトロスコピーは、10 ミリ秒のオーダーの短い曝露時間内に基本振動スペクトル全体の情報を得ることができるため、生細胞および組織のような未処理試料の化学成分を詳細に解明するのに有利である。¹⁻⁴ 空間スペクトル情報に基づいて、未処理の生細胞から、化学組成およびその動的分布を観察することができる。フォトリック結晶ファイバーと組み合わせた単一レーザー光源を使用して、スーパーコンティニューム (SC) 放射線が発生させることによって実現できる。⁵ 特に、超広帯域多重 CARS マイクロスペクトロスコピーは、基本的な振動スペクトル全体を 10 ミリ秒程度の短い露光時間内に提供することができるため、組織サンプルの化学成分を詳細に解明するのに有利である。^{1,7} 空間スペクトル情報に基づき、化学組成および動的分布は、未処理の生細胞から評価可能である。^{8,9}

CARS システムを改善するための重要な手段の一つがショット・バイ・ショット測定であり、それによってピクセルごとのシングルショット撮像が得られる。この方法は、最も高速な画像取得方法の一つであるが、CARS 分光システムの大部分は、CCD カメラの性能に依存しており、個々の信号パルスを独立して検出できない。

超広帯域多重 CARS マイクロスペクトロスコピーは、材料科学にも応用されている。¹⁰⁻¹²

近年、高い機能性を有するポリマー材料の需要が高まっており、その用途を拡大することが期待されている。高機能ポリマーを実現するための方法の一つとして、異なるポリマー材料をブレンドする方法がある。数多くの種類のポリマー材料の中でも、セルロースは環境的に持続可能な材料であることが知られている。セルロースは、その誘導体が容易に合成できる。セルロース誘導体の中でもセルロースアセテートは工業分野で最も重要な材料の 1 つであり、光学フィルム、フィルター、および分離膜を含む用途において重要な役割を果たしている。¹³⁻²⁶

セルロース誘導体として、他の誘導体とは異なる特徴的な性質をもつものとして、セルローストリリス (フェニルカルバメート) (CPC) がある。CPC は、セルロースの水酸基にフェニルイソシアネートを反応させてフェニルカルバメート基を修飾した誘導体である。CPC は、キラル識別に使用される高圧液体クロマトグラフィー (HPLC) カラムの充填残に広く使用されている。²⁷ セルロース誘導体は、修飾される置換基の種類によって、様々な機能を有するため、異なるセルロース誘導体をブレンドすることによって得られる多官能性ポリマーを製造するのに有用である。²²⁻²⁵

今までに、脂肪族置換基を有するセルロース誘導体と、芳香族置換基を有するセルロース誘導体他のポリマーとをブレンドしたポリマーに関する研究は報告されていない。本研究では、超広帯域多重 CARS マイクロスペクトロスコピーを用いて、CA と CPC からなる二成分混合高分子材料の解析を行った。CA と CPC のブレンドポリマーは、通常のレーザー励起ではすぐに分解してしまうため従来の装置では測定できなかったが、本研究の InGaAs ICCD カメラを用いることにより、弱いレーザー励起でイメージング測定が可能となった。

6-2. 実験

6-2-1. CPC/CA ブレンドポリマーの CARS 測定

次に、序論で述べたように、CPC/CA ブレンドポリマーをフィルム状に成型した試料の CARS 測定を行った。CPC 1g を THF 1mL に溶解した溶液と、CA 1g を塩化メチレン 0.5mL とエタノール 0.5mL に溶解した溶液とを 1 : 1 の重量比率で混合し、ガラス状に塗布して、乾燥後に剥離した。得られたフィルムをスライドガラスとカバーガラスの間に挟み込み、測定用試料とした。図 24mW の励起レーザー出力で試料を照射した結果、試料が損傷してしまった。24mW 以下のレーザー出力では、CARS 信号が弱すぎて検出できなかった。

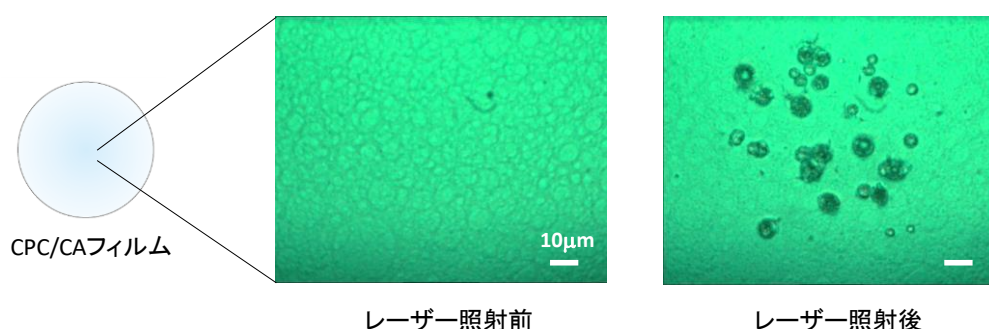


図 6-1 CPC/CA ブレンドフィルムへのレーザー照射前後のフィルムの光学像

CPC/CA ブレンドフィルムを損傷させずに CARS 信号を検出するために、CCD カメラを InGaAs ICCD カメラに変えた新たな装置を開発した。

6-2-1. 実験装置

本研究では、従来の CCD カメラを CCD カメラに置き換えて、InGaAs イメージインテンシファイア (II) (InGaAs ICCD) に置き換えた。本システムの実験設定を図 6-2 に示す。Q スイッチマイクロチップ Nd : YAG (Leukos、カスタムメイド) レーザーをマスター光源として使用した。中心波長、時間的持続時間、および反復率は、それぞれ 1064nm、800ps および 33kHz であった。

主レーザー源の出力の一部を ω_1 レーザ (ポンプレーザー) に使用し、他の部分をフォトニック結晶ファイバーに導入して SC を生成した。可視域から近赤外 (NIR) 波長までの範囲の超広帯域 SC を ω_2 レーザーとして使用した。ロングパスフィルタを用いて SC から 1064nm より短いスペクトル成分を除去した後、ノッチフィルターで ω_1 と ω_2 レーザーパルスを重ね合わせ、修正倒立顕微鏡 (Nikon : ECLIPSE Ti) に導入した。

入射レーザーパルスは、第 1 の対物レンズ (Nikon : CFI Plan Apo 60x NA 1.27) によって試料上に密に集束された。試料を顕微鏡画像化のために圧電ステージ (PZT、Mad City Lab : Nano-LP200) 上に置いた。

CARS 信号は、第 2 の対物レンズ (Nikon : Plan S Fluor40x NA0.6) によって収集され、分光計 (Princeton Instruments : LS-785) によって分散された。最後に、CARS 信号は、InGaAs ICCD カメラ (Princeton Instruments : PI-MAX4 : 256f-InGaAs-18-P46) によって検出された。InGaAs ICCD カメラによる検出は、Si PIN フォトダイオード (Hamamatsu : C1083-01) によって検出さ

れたレーザーパルスを用いて電氣的に同期させた。 NIR 領域における InGaAs II の広帯域光電子変換効率のために、InGaAs ICCD のスペクトルカバレッジは、800～1050nm に対応する基本振動モードにおける CARS 信号のスペクトル領域全体を同時に検出するのに十分なほど広いものであった。

付録の表 A は、InGaAs ICCD の仕様と、以前の研究で使用された CCD の仕様との詳細な比較を示す。

ICCD カメラは、イメージインテンシファイアと高速ゲート機能により、高速現象の高感度測定が実現できるカメラである。入射光は光電面で光電子に変換され、カソード電圧により加速する。マルチチャンネルプレート (MCP) に入射する。MCP は複数のチャンネルを束にしたプレートで、各チャンネル内部は独立した電子増倍部が形成されており、MCP 両端の電圧勾配によってチャンネル壁との数十回の衝突を繰り返すことにより 2 次電子が増加する。MCP によって増幅された光電子は、MCP 出射側と蛍光面の間のスクリーン電圧によって加速し、蛍光が発生する。この蛍光がファイバーオプティクスを通して CCD で受光する。

ゲート動作は、光電面と MCP 入射側の電位を変化させることで行う。ゲート ON の状態は、光電面電位が MCP 入射側電位より低く設定され、光電面から出射する電子が MCP に入射する。ゲート OFF の状態は、光電面電位が MCP 入射側電位より高く設定され、光電面から出射した電子は MCP には到達せず光電面に戻される。ゲート動作により、高速現象の撮像が可能となる。

InGaAs ICCD カメラによる検出は、Si PIN フォトダイオード (Hamamatsu : C1083-01) によって検出されたレーザパルスを用いて電氣的に同期させた。 NIR 領域における InGaAs イメー

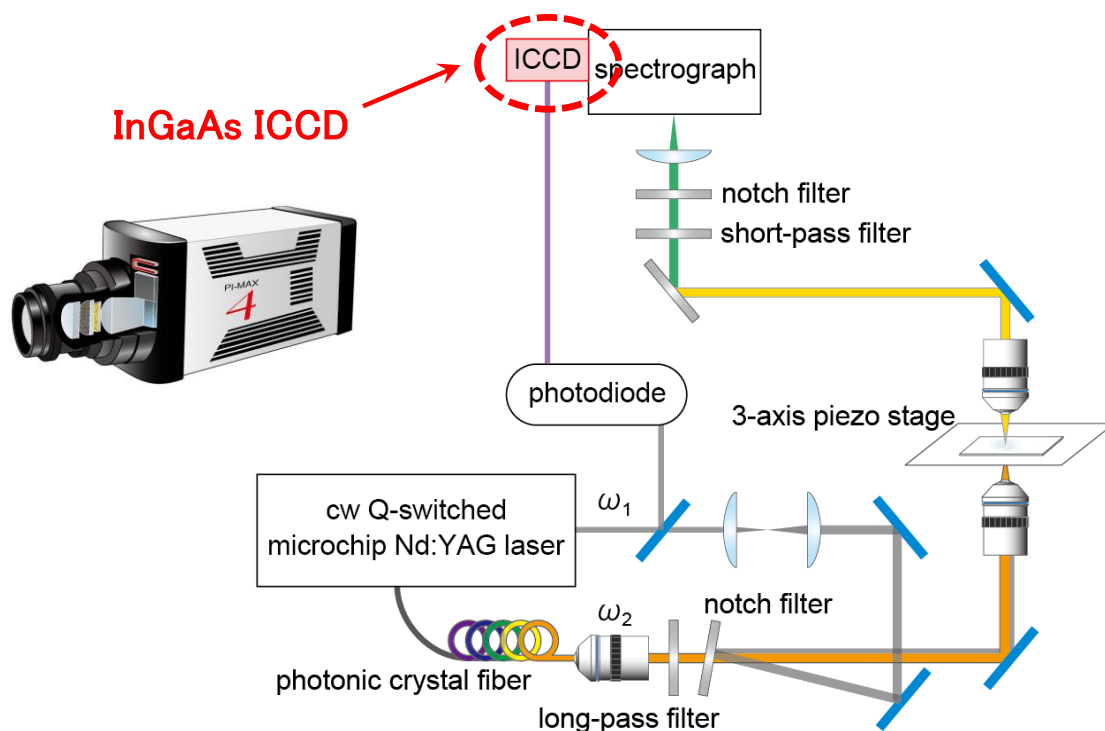


図 6-2 InGaAs ICCD マルチプレックス CARS システムの光学系

ジインテンシファイアの高い光電子変換効率により、InGaAs ICCD のスペクトル検出範囲は、基本振動モードにおける CARS 信号のスペクトル領域全体を同時に検出できる、十分に広いものであることを確認した。

付録の表 A は、InGaAs ICCD の仕様と、以前の研究で使用された CCD の仕様との詳細な比較を示す。

6-2-2. 測定用試料の作成

6-2-2-1. ポリスチレンビーズ

ポリスチレンビーズ (直径 $10\mu\text{m}$) は、Polysciences Inc. (Warrington, PA, USA) から購入した。ビーズの水性懸濁液を約 10 倍に希釈し、約 $50\mu\text{L}$ の懸濁液をカバーガラスとスライドガラスとの間に挟んで測定した。

6-2-2-2. CA 樹脂および CPC 樹脂

CA 樹脂 [置換度 (DS) 2.4] は Eastman Chemical Company から入手した。CA 及び CPC の化学構造を図 6-3 に示す。CA をテトラヒドロフラン (THF) に溶解し、スライドガラス上にキャストした後、室温で 10 分間乾燥させ、カバーガラスで封止した。

CPC は、シグマアルドリッチジャパン (Tokyo, Japan) から購入したセルロース樹脂から合成した。セルロースを N、N-ジメチルアセトアミドと塩化リチウムを含む溶液に溶解し、ピリジンおよびフェニルイソシアネートを滴下した。粗生成物はアセトンで精製した。得られた CPC の置換度を $^1\text{H-NMR}$ (DS = 3.0) により求めた。CPC フィルムサンプルは、上述した CA フィルムサンプルと同様にして調製した。

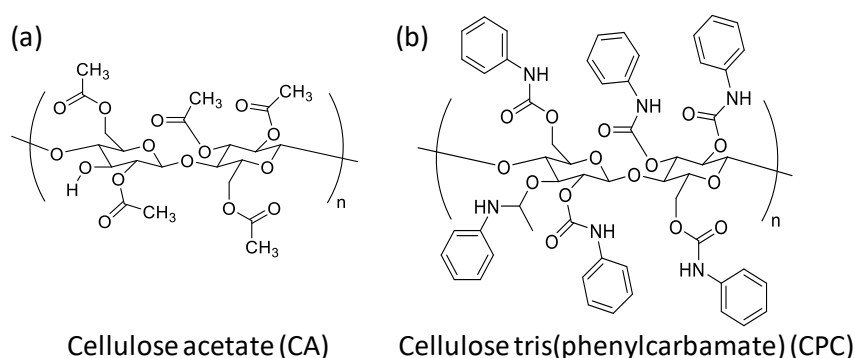


図 6-3 (a) セルロースアセテート (CA) の化学構造、(b) セルローストリス(フェニルカルバメート) (CPC) の化学構造

6-2-2-3. CA と CPC のブレンドポリマー

CA と CPC とのブレンドポリマーは、以下の方法で調製した。CA および CPC を 1 : 1 のモル比で、THF 中で混合した。この混合物をスライドガラス上に塗布した。室温で 10 分間乾燥させた後、カバーガラスで封止して測定用サンプルを作製した。

6-3. 結果と考察

まず初めに、新装置のシングルショットによる性能の見積もりを行った。

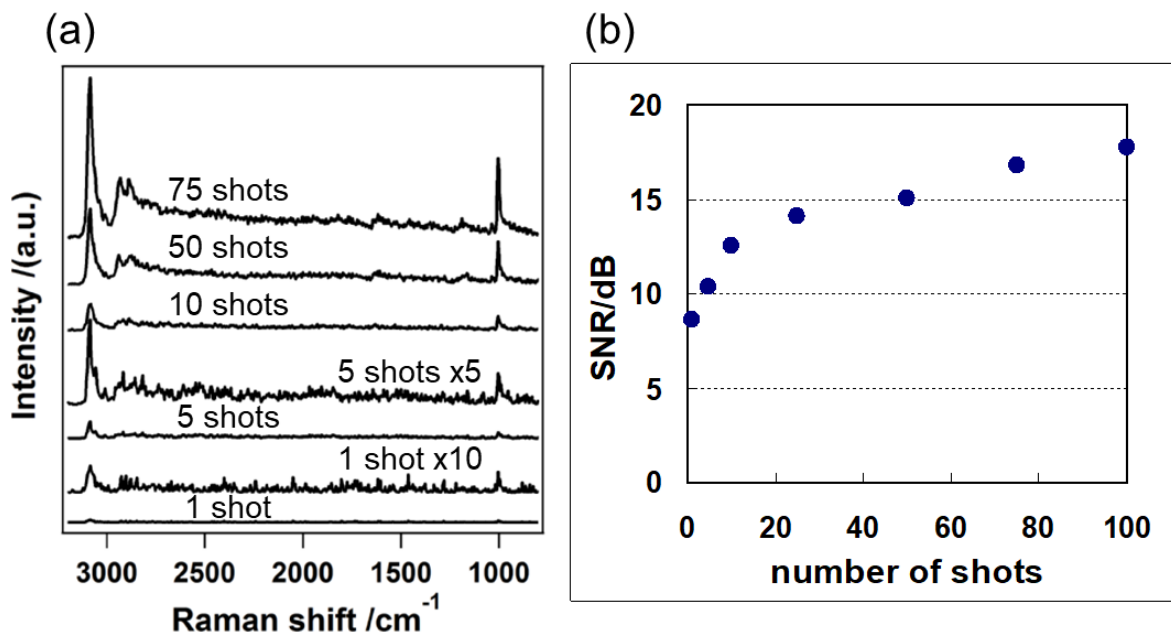


図 6-4 (a) レーザーショット数（上から下へ 75, 50, 10, 5, 1 ショット）に対する CARS シグナルの依存性. 試料はポリスチレンビーズ. (b) レーザーショット数に対するシグナル対ノイズ比 (SN 比) の依存性.

図 6-4(a)にレーザーショット数（上から下へ 75, 50, 10, 5, 1 ショット）に対する CARS 信号の依存性を示す。試料はポリスチレンビーズであり、レーザーパワーは ω_1 、 ω_2 それぞれ、25mW、12mW であった。InGaAs ICCD のゲート幅は 5 ナノ秒、インテンシファイアゲインは最大 94 倍であった。

1 ショットでの SN 比 (SNR) は低かったが、芳香族 C-H 伸縮モードに由来する 3056 cm^{-1} とベンゼン環呼吸振動モードに由来する 1003 cm^{-1} に振動共鳴 CARS シグナルが検出された。新システムはシングルショットのレーザーパルスで CARS シグナルが検出できることが明らかである。図 6-4(b)にレーザーショット数に対するシグナル対ノイズ比 (SN 比) の依存性を示す。これらは図 6-4(a)の結果から計算した。シグナル強度はベンゼン環呼吸振動モードに由来する 1003 cm^{-1} における CARS シグナルを使った。SNR は励起レーザーパワーに依存するため、高いレーザーパワーのレーザー光源を使うことでさらなる改良が可能である。SNR は $10\log_{10} (I_{\text{signal}} / I_{\text{noise}})$ (ここで、 I_{signal} は 1003 cm^{-1} におけるシグナル強度を、 I_{noise} は $1700 \sim 2300 \text{ cm}^{-1}$ の間のノイズの二乗平均平方根) で定義される。

次に、ポリスチレンビーズの可視化を行った。ポリスチレンビーズの光学像を図 6-4(a)に示す。未処理 CARS 信号のスペクトルプロファイルを図 6-4(b) に示す。InGaAs ICCD のゲート幅は 5 ナノ秒、インテンシファイアゲインは 4 倍、蓄積ショット数は 1000 であった。レーザーパワーは ω_1 、 ω_2 それぞれ、25mW、12mW であった。CARS シグナルは 10 倍以上のインテンシファイアで飽和していた。芳香族 C-H 伸縮モードとベンゼン環呼吸振動モードの CARS イメージを図 6-5(c)、(d)に

示す。

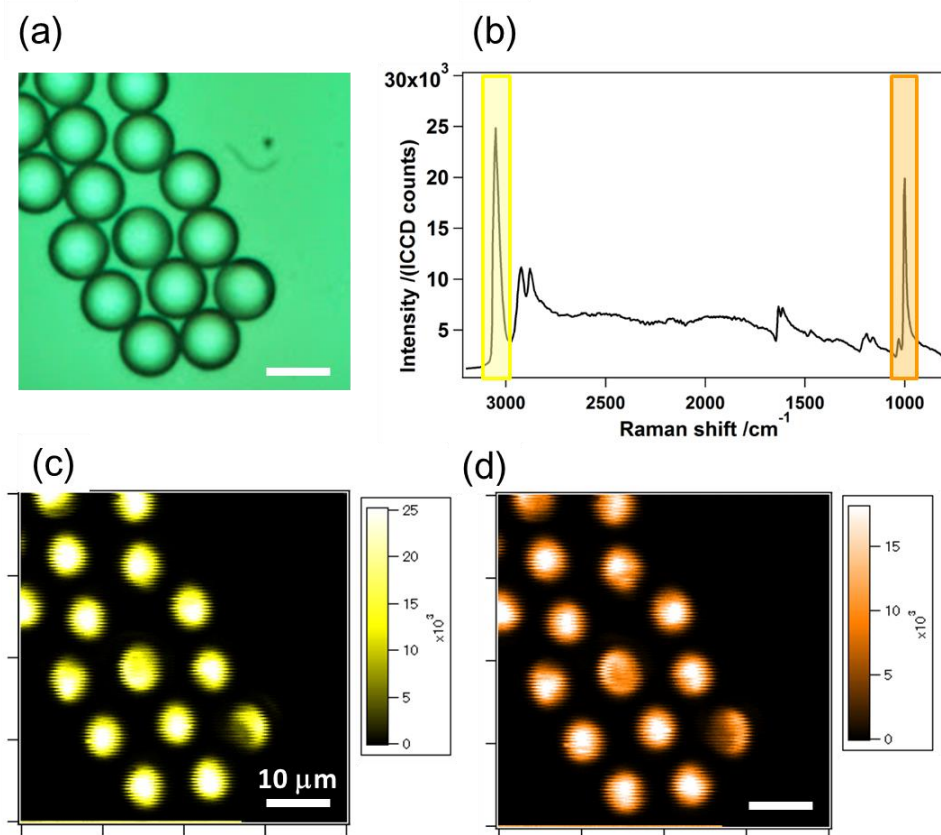


図 6-5 (a) ポリスチレンビーズの光学像、(b) ポリスチレンビーズの未処理 CARS スペクトル、(c) 芳香族 C-H 伸縮振動モードにおける CARS イメージ、(d) フェニル環呼吸振動モードにおける CARS イメージ

次に、2 つの異なるポリマー材料 (CA および CPC) を別々に測定した。強いレーザーを照射すると試料が損傷してしまうため、弱い励起条件 (ω_1 , ω_2 はそれぞれ 2mW、12mW) で実験を行った。InGaAs ICCD のゲート幅は 5 ナノ秒、インテンシフィアゲインは 4 倍、蓄積ショット数は 1000 であった。

図 6-6(a) および (b) は、それぞれ CA および CPC の未処理 CARS スペクトルを示す⁴¹⁻⁴⁶ $\text{Im} [\chi^{(3)}]$ スペクトルは、最大エントロピー法 (maximum entropy method; MEM) を用いて、未処理 CARS スペクトルから戻した。 $\chi^{(3)}$ の虚数部分のスペクトルプロファイル、すなわち $\text{Im} [\chi^{(3)}]$ は、強度が分子濃度に比例する自発ラマンスペクトルのスペクトルプロファイルに対応する。図 6-5(c) および (d) は、それぞれ、図 6-5(a) および 図 6-5(b) から計算した、CA および CPC の $\text{Im} [\chi^{(3)}]$ スペクトルを示す。励起状態が弱いため、1500cm⁻¹ 未満の CARS 信号は検出限界以下であった。結果は、CA⁴¹⁻⁴³ および CPC^{42,44-46} の結果は、それぞれ、既に報告されている自発ラマンスペクトルとよく一致した。CA および CPC のラマンバンドの帰属を、それぞれ表 1 および 2 に示す。

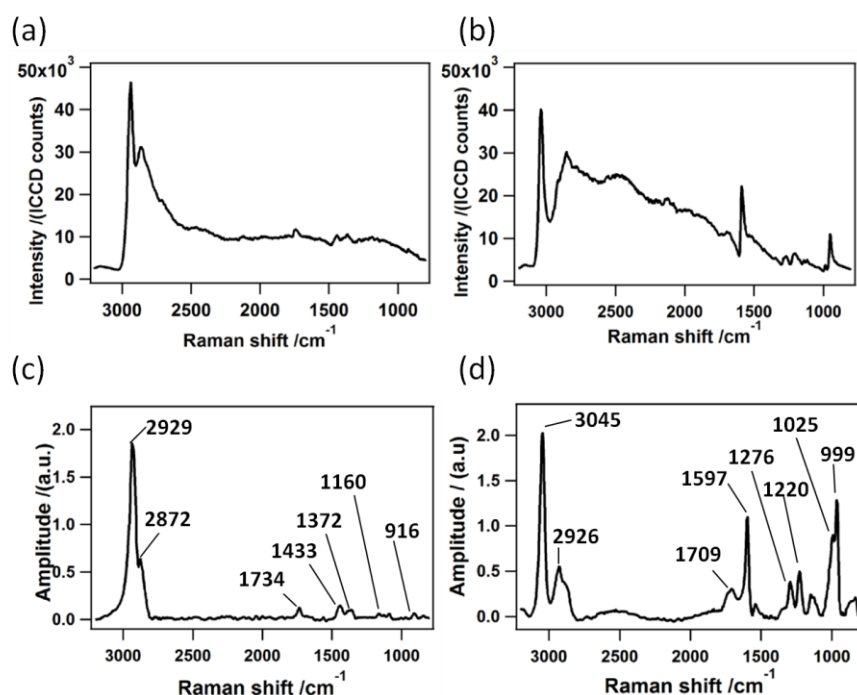


図 6-6. (a) CA の CARS 未処理信号、(b) CPC の CARS 未処理信号、(c) CA の $\text{Im}[\chi^{(3)}]$ スペクトル、(d) CPC の $\text{Im}[\chi^{(3)}]$ スペクトル. ベースライン補正済.

Table 1 Raman bands and their assignments of CA.

Ramand band	Assignment	References
2929 cm^{-1}	Stretching vibrational mode of CH_3 in acetyl groups	31, 32
2872 cm^{-1}	Overtone of CH_3 asymmetric deformation in Fermi resonance with CH_3 symmetric stretching vibrational mode, CH_2 asymmetric stretching vibrational mode	33
1734 cm^{-1}	Stretching vibrational mode of $\text{C}=\text{O}$ bonds in acetyl groups	34
1433 cm^{-1}	Deformation vibrational mode of CH_3 in acetyl groups	31
1372 cm^{-1}	Deformation vibrational mode of cellulose backbones	35
1160 cm^{-1}	Asymmetric vibrational mode of $\text{C}-\text{C}$ and $\text{C}-\text{O}$ bonds in cellulose	35
916 cm^{-1}	Stretching vibrational mode of $\text{C}-\text{O}-\text{C}$	36

Table 2 Raman bands and their assignments of CPC.

Ramand band	Assignment	References
3045 cm^{-1}	Stretching vibrational mode of aromatic CH bonds	37
2926 cm^{-1}	Stretching vibrational mode of CH_2	33
1709 cm^{-1}	Stretching vibrational mode of $\text{C}=\text{O}$ bonds	38
1597 cm^{-1}	Amide I	39
1276 cm^{-1}	Bending mode of CH_2	40
1220 cm^{-1}	Amide III	39
1025 cm^{-1}	Stretching vibrational mode of $\text{C}-\text{O}$ bonds	33
999 cm^{-1}	Stretching mode of phenyl group	41

次に、CA と CPC からなるブレンドポリマーの CARS イメージングを行った。光学像 (図 6-6(a)) から明らかなように、ブレンドポリマーは、島と海の構造 (ミクロ相分離構造) を示した。島領域の大きさは約 $2\sim 6\mu\text{m}$ であった。文献によれば、島は CA であると予想される。^{21,24} 様々な波長の CARS の差分画像を得ることにより、振動共鳴成分を抽出した (図 6-6(b-d))。これらの画像は、6 mW の励起パワー (ω_1 と ω_2 の合計出力) で得られた。InGaAs ICCD のゲート幅は 5ns、インテンスファイアゲインは 40 倍、蓄積ショット数は 1000 であった。これらの画像 (図 6-6b-d)) は、CARS スペクトルのスペクトルピーク位置とスペクトルの谷の位置の画像間の差分画像である。差分画像は振動共鳴成分を抽出するための簡単な方法である。2924 cm^{-1} の CARS 画像は島を示すことは明らかである。島の位置 (図 6-6(c)の赤い×印「A」) の $\text{Im} [\chi^{(3)}]$ スペクトルを図 6-6 (e)に示し、海の位置 (図 6-6(d)の青い×印「B」) における $\text{Im} [\chi^{(3)}]$ スペクトルを図 6-6(f)に示す。

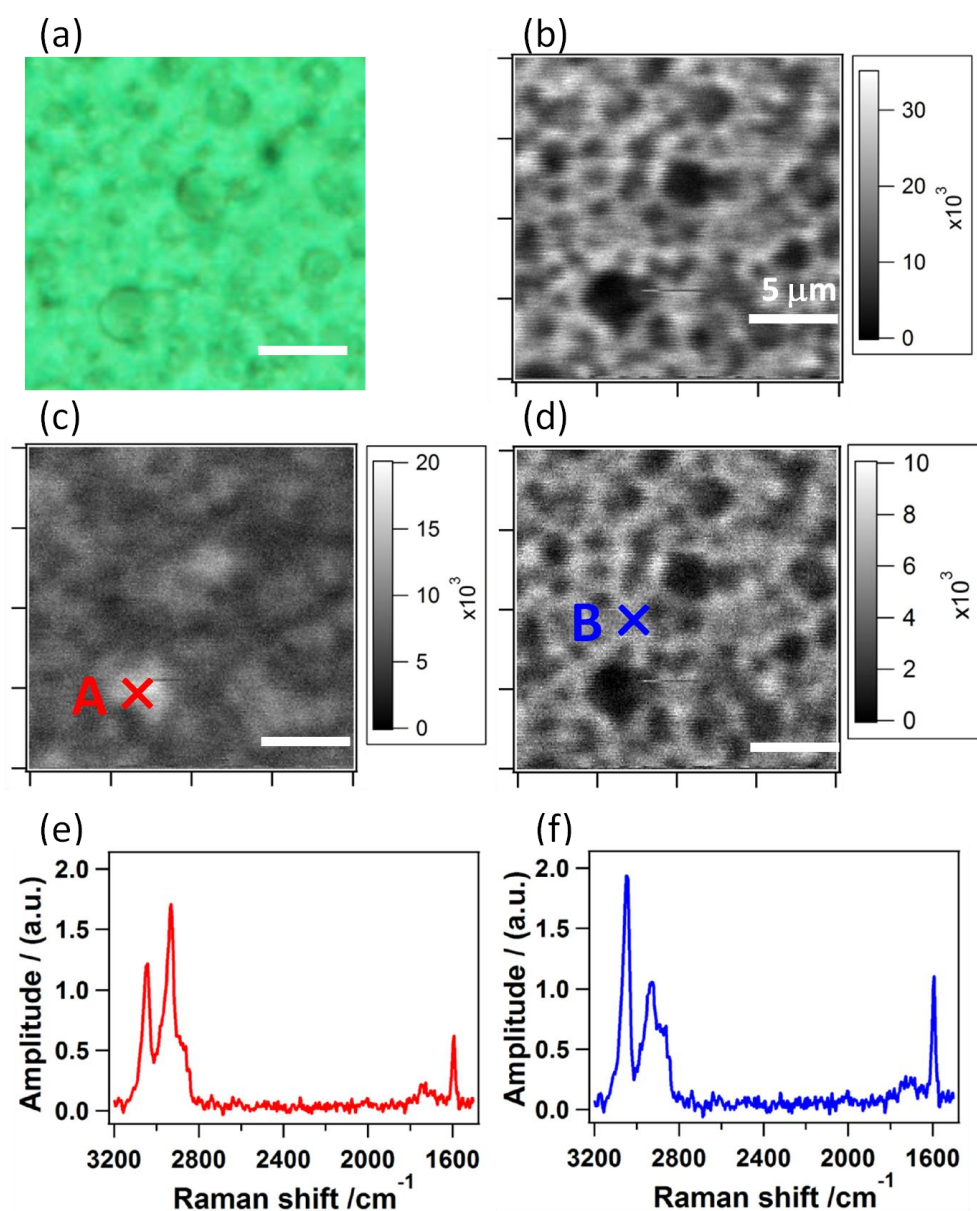


図 6-6. (a) CA と CPC のブレンドポリマーの光学像、次に示す 2 イメージの差画像; 3045 と 3009 cm^{-1} (b)、 3009 と 2929 cm^{-1} (c)、 1623 と 1597 cm^{-1} (d). (e) 図 6-5(c) 赤×印の $\text{Im}[\chi^{(3)}]$ スペクトル、(f) 図 6-5(d) 青×印の $\text{Im}[\chi^{(3)}]$ スペクトル.

2 つのポリマーが完全に分離されていないことに留意すべきである。図 5 (a) には、CA と CPC の 2 つのスペクトル成分が異なる比率で「島」と「海」の両方に共存していることが示されています。実用化のためには 2 種類のポリマーが均一に混合されることが望ましいため、本発明の方法を用いてポリマーを配合したフィルムの品質を評価することができる。

6－4．結論

本研究において、筆者らが開発した InGaAs ICCD カメラが、ショットごとの測定で CARS スペクトルを得るための強力な装置であることを実証した。本装置により、光で損傷しやすい CPC/CA ブレンドポリマーも低出力のレーザーでマイクロ相分離構造のイメージング測定が可能となった。

6－5．参考文献

- 1 M. Cicerone, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2016**, 33, 179.
- 2 W. Min, C. W. Freudiger, S. Lu, X. S. Xie, *Annu. Rev. Chem.* **2011**, 62, 507.
- 3 D. Zhang, P. Wang, M. N. Slipchenko, J. X. Cheng, *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 2282.
- 4 K. Seto, Y. Okuda, E. Tokunaga, T. Kobayashi, *Rev. Sci. Instrum.* **2013**, 84, 083705.
- 5 Y. Ozeki, W. Umemura, Y. Otsuka, S. Satoh, H. Hashimoto, K. Sumimura, N. Nishizawa, K. Fukui, K. Itoh, *Nat. Photonics* **2012**, 6, 845.
- 6 H. Kano, H. Hamaguchi, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 121113.
- 7 H. Segawa, Y. Kaji, P. Leproux, V. Couderc, T. Ozawa, T. Oshika, H. Kano, *J. biophoton.* **2015**, 8, 705.
- 8 C. H. Camp, Y. J. Lee, J. M. Heddleston, C. M. Hartshorn, A. R. H. Walker, J. N. Rich, J. D. Lathia, M. T. Cicerone, *Nat. Photonics* **2014**, 8, 627.
- 9 E. Capitaine, N. O. Moussa, C. Louot, S. M. Bardet, H. Kano, L. Duponchel, P. Leveque, V. Couderc, P. Leproux, *Biomed. Opt. Express* **2018**, 9, 245.
- 10 M. Okuno, H. Kano, K. Fujii, K. Bito, S. Naito, P. Leproux, V. Couderc, H. Hamaguchi, *PLoS ONE* **2014**, 9, e93401.
- 11 T. Hashimoto, H. Segawa, M. Okuno, H. Kano, H. Hamaguchi, T. Haraguchi, Y. Hiraoka, S. Hasui, T. Yamaguchi, F. Hirose, T. Osumi *J. Cell Sci.* **2012**, 125, 6127.
- 12 M. Okuno, H. Kano, P. Leproux, V. Couderc, J. P. R. Day, M. Bonn, H. Hamaguchi, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 6773.
- 13 R. Fujisawa, T. Ohno, J. F. Kaneyasu, P. Leproux, V. Couderc, H. Kita, H. Kano, *Chem. Phys. Lett.* **2016**, 655, 86.
- 14 R. Fujisawa, T. Ohno, J. F. Kaneyasu, P. Leproux, V. Couderc, K. Fukusaka, H. Kita, H. Kano, *Chem. Lett.* **2016**, 46, 92.
- 15 R. Fujisawa, T. Ohno, J. F. Kaneyasu, P. Leproux, V. Couderc, K. Fukusaka, H. Kita, H. Kano, *Chem. Lett.* **2017**, 46, 833.
- 16 P. Rustemeyer, *Cellulose Acetates: Properties and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- 17 K. J. Edgar, Buchanan, C. M., Debenham, J. S., Rundquist, P. A., Seiler, B. D., Shelton, M. C. Tindall, D., *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 1605.
- 18 R. Kusumi, Y. Inoue, M. Shirakawa, Y. Miyashita, Y. Nishio, *Cellulose* **2008**, 15, 1.
- 19 M. Sugimoto, M. Kawahara, Y. Teramoto, Y. Nishio, *Carbohydr. Polym.* **2010**, 79, 948.
- 20 H. Hashiwaki, Y. Teramoto, Y. Nishio, *Carbohydr. Polym.* **2014**, 114, 330.
- 21 M. Sivakumar, R. Malaisamy, C. J. Sajitha, D. Mohan, V. Mohan, R. Rangarajan, *R. J. Memb. Sci.* **2000**, 169, 215.

- 22 S. Yoshitake, T. Suzuki, Y. Miyashita, D. Aoki, Y. Teramoto, Y. Nishio, *Carbohydr. Polym.* **2013**, 93, 331.
- 23 V. J. McBrierty, D. C. Douglass, *J. Polym. Sci. Macromolecular Rev.* **1981**, 16, 295.
- 24 Y. Wang, L. Yang, G. Luo, Y. Dai, *Chem. Eng. J.* **2009**, 146, 6.
- 25 N. Suttiwijitpukdee, H. Sato, M. Unger, Y. Ozaki, *Macromolecules* **2012**, 45, 2738.
- 26 C. Zhijiang, X. Yi, Y. Haizheng, J. Jia, Y. Liu, *Mat. Sci. Eng. C* **2016**, 58, 757.
- 27 A. Isogai, R. H. Atalla, *Carbohydr.. polym.* **1992**, 19, 25-28.
- 28 J. X. Cheng, S. X. Xiaoliang (Eds.), *Coherent Raman Scattering Microscopy*, CRC Press, **2012**.
- 29 E. M. Vartiainen, K. E. Peiponen, T. Tsuboi, *J. Opt. Soc. Am. B-Opt. Phys.* **1990**, 7, 722.
- 30 E. M. Vartiainen, H. A. Rinia, M. Muller, M. Bonn, *Opt. Express* **2006**, 14, 3622.
- 31 S. P. Firsov, R. G. Zhabankov, *J. Appl. Spectrosc.* **1982**, 37, 940.
- 32 J. C. Lavalley, N. Sheppard, N. *Spectroc. Acta Pt. A: Mol. Spectrosc.* **1972**, 28, 2091.
- 33 H. G. M. Edwards, D.W. Farwell, D. Webster, *Spectroc. Acta Pt. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **1997**, 53, 2383.
- 34 D. L. VanderHart, J.A. Hyatt, R. H. Atalla, V.C. Tirumalai, *Macromolecules* **1996**, 29, 730.
- 35 K. Schenzel, S. Fischer, *Cellulose* 2001, 8, 49.
- 36 B. H. Holder, *Characterization of Starch by Vibrational Spectroscopy*, **2012**.
- 37 V. L. Furer, I. I. Vandyukova, A. E. Vandyukov, S. Fuchs,, J. P. Majoral, A. M. Caminade, V. I. Kovalenko, *Spectroc. Acta Pt. A: Mol. Bio. Spectrosc.* **2011**, 79, 462.
- 38 R. A. Nyquist, W. J. Potts, *Spectroc. Acta* **1961**, 17, 679.
- 39 R. B. Kasat, S. Y. Wee, J. X. Loh, N. H. L. Wang, E. I. Franses, *J..Chrom. B* **2008**, 875, 81.
- 40 Y. Imai, Y. Tamai, Y. Kurokawa, *J. sol-gel Sci. Tech.* **1998**, 11, 273.
- 41 S. Wishkerman, J. Bernstein, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 197.
- 42 H. Yoneyama, K. Sudo, P. Leproux, V. Couderc, A. Inoko, H. Kano, "CARS molecular fingerprinting using sub-100-ps supercontinuum light source", *submitted*.

Appendix

Table A Comparison of ICCD and CCD.

type		InGaAs ICCD	CCD
name of product		PI-MAX4: 256f-InGaAs-18-P46	PIXIS (100BR-DD)
CCD	format	front-illuminated	back-illuminated deep depletion
	number of pixels	1024 x 253 pixels	1340 x 100 pixels
	pixel size	26 x 26 μm^2	20 x 20 μm^2
	read out noise	30 e^- rms @ 2 MHz	11 e^- rms @ 2 MHz
	dark current	2.4 $\text{e}^-/\text{pixel}/\text{sec}$ @ 25°C	0.03 $\text{e}^-/\text{pixel}/\text{sec}$ @ -80 °C
	peak quantum efficiency		95 % @ 800nm
	wavelength range		250 — 1050 nm
intensifier	wavelength range	400 – 1050 nm	NA
	peak quantum efficiency	~ 7.5% @ 700 nm	
	minimum gate width	~ 2 nsec	
	repetition rate	max. 1 MHz	
	gain	x 2.9 ~ x 94.3	
	EBI noise (EBI: Equivalent Background Illumination)	0.02 $\text{e}^-/\text{pixel}/\text{sec}$	

第 7 章 結論

7. 結論

本研究では、高機能セルロースフィルムの開発を目指して、キラル分離に用いる「キラルフィルター」として、CA フィルムに関する過去の知見を活用し、CA フィルムに CPC によるキラル分離という付加価値を付与した新規「キラルフィルター」の製品化を目指すこととした。

第一章では、高機能セルロースフィルム開発の提案として、光学異性体を分離するための高キラルカラム充填剤として用いられるセルローストリス（フェニルカルバメート）（以下、CPC）を、高価なキラルカラムではなく、安価なフィルム状キラルフィルターとしての製品化を目指した。CPC だけではフィルム状に加工できないが、CA をブレンドすることでフィルム状に成型できた。CA フィルムをフィルターとして使用する場合には吸水性が課題となるが CA フィルムと水との相互作用法についてこれまで十分には解明されていない。CPC/CA フィルムをキラルフィルターとして製品化するために、CA フィルムの水との相互作用、及び CPC のキラル分離機構についての研究を行った。

第二章では、コヒーレント・アンチストークス・ラマン散乱(coherent anti-Stokes Raman scattering; CARS)による CA フィルムへの水浸透の動的過程を追跡した。非線形光学過程による高速スペクトル取得により、水浸透過程のリアルタイム測定が実現し、これまでに報告例のなかった OH 変角振動モードのバンドが、水浸透プロセスの初期段階にのみ現れたことを見出した。水浸透過程にてこのバンドをモニタすることで CA フィルムの耐水特性が定量できる。この水浸透を観察できるバンドは耐水性 CA の開発に有用な分光学的指標であることが示された。

第三章では、産業利用に必要な延伸操作を施した延伸 CA フィルムについて水浸透課程のリアルタイム CARS を行った。その結果、延伸操作による耐水効果について 1600 cm^{-1} 付近の OH 変角振動モードに由来するバンドの動的挙動により確認できた。本研究で発見した OH 変角振動モードのバンドを用いて、CA フィルムの耐水特性をモニタできることが確認できた。

第四章では、耐水剤として *m*-TP を含有する CA フィルムのリアルタイム CARS 解析の結果から、*m*-TP を含まない CA フィルムとは、時間的および分光的な挙動の明確な違いがあることが明らかとなった。*m*-TP の効果については、OH 伸縮モードの振幅 (1593 cm^{-1}) が *m*-TP を含まない CA フィルムよりも、はるかに緩やかな減衰ダイナミクスであることから示すことができた。

第五章では、CPC のキラル分離メカニズムを解析するために、光学異性体を添加した試料の CARS スペクトルを観察した。CPC に強く吸着される光学異性体を含む CPC フィルムは、CPC のフェニルカルバメートの N-H 由来のバンドがシフトしたことから、N-H との相互作用によりキラル分離能が発現していると考えられる。

第六章では、光により損傷しやすい CA/CPC フィルムの性能評価のため、InGaAs ICCD カメラを用いた新たな装置を開発した。テストサンプルとしてポリスチレンビーズを測定し、ショットごとの測定で CARS スペクトルが得られることを実証した。本装置を用いて CA/CPC フィルムの測定を行った結果、フィルムが損傷しない低出力のレーザー照射で測定が可能であり、ブレンドフィルム内のマイクロ相分離構造を明瞭に可視化することができた。今後は、InGaAs ICCD と 1MHz の繰り返し周波数を持つ新しいレーザー光源を組み合わせ、高速データ収集により時間および空間分解能がさらに優れた CARS 測定を行うことを目指す。

謝辞

論文の作成にあたり、1年間の筑波大学大学院数理物質科学研究科博士課程において終始温かいご指導とご教示を頂いた加納英明 准教授に心より感謝致します。論文をまとめるに当たっては、貴重なご意見を頂いた同物理工学域 白木 賢太郎 教授、同物理工学域 長谷 宗明 教授、同化学域 石橋 孝章 教授に深く感謝致します。

本論文の研究は、主として、私が勤めますコニカミノルタ（株）での研究業務を通して行ってきたものです。開発統括本部 HC 技術開発室第4開発グループの皆様、開発統括本部要素開発技術センターの皆様および関係者の方々に心から感謝致します。

社会人博士課程を快く承諾して頂いた高間 正彰開発統括本部 HC 技術開発室第4開発グループリーダー、中野 寧 技術統括リーダー、岡田 尚大 第4開発グループリーダー、並びに博士課程入学を進めて下さった北 弘志 技術フェローに御礼申し上げます。開発統括本部 武藤 悌氏、服部 達也氏、西川 雄司氏、伊藤 博人氏、には本研究についてのアドバイスなど多大なご協力に心から深く御礼申し上げます。

加納研究室の木村 将大氏、山田 慶春氏、岩村 拓海氏、千葉 祐介氏、小林 翼氏、高橋 京祐氏、武井 祐樹氏、丸山 拓史氏、卒業されていった諸先輩方、後輩の皆さんには大変お世話になりました。

最後に、温かい励ましをいつも送り続けてくれた家族に心から感謝します。