

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月 22日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23780187

研究課題名（和文） 精密重合による多糖分子配向基材の界面機能設計

研究課題名（英文） Interfacial design of oriented polysaccharide templates by controlled polymerization

研究代表者

横田 慎吾（YOKOTA SHINGO）

九州大学・大学院農学研究院・助教

研究者番号：30600374

研究成果の概要（和文）：

セルロース分子鎖が一軸方向に配向したネマチックオーダーセルロース（NOC）について、精密な重合技術であるリビングラジカル重合法を応用して表面改質を行った。NOC表面に固定されたポリマー層は、NOCの配向したパターンに沿ってナノメートルスケールの凹凸構造を有していた。この新規パターンを有する基材は、天然に見られるようなボトムアップ型構造形成プロセスに重要な「足場」材料として、NOCとは異なる機能を発現することが期待される。

研究成果の概要（英文）：

Surface of the nematic ordered cellulose (NOC) with uniaxial molecular orientation was successfully chemically-modified by using surface-initiated living radical polymerization. The polymer layer immobilized on the NOC surface possessed a topographical structure on nano-scale based on the ordered pattern of the NOC surface. The surface modified NOC would be applied as a novel scaffold with novel functions different from the original NOC.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：農学

科研費の分科・細目：森林学・木質科学

キーワード：ネマチックオーダーセルロース、表面化学修飾、リビングラジカル重合、表面・界面、ナノ構造構築

1. 研究開始当初の背景

天然に見られる三次元構造体（樹木細胞壁、貝殻、動物の骨など）は、特定のパターンを有する「足場」上で、有機物あるいは無機物（ビルディングブロック）がボトムアップ的に積み上げられることによって形成される。このような構造形成プロセスでは、ビルディングブロックと足場との界面相互作用が重要な因子となり、その相互作用においては、足場の化学組成や微細な表面凹凸のパターンが深く関わっている。すなわち、ビルディングブロックのボトムアップ型高次構造形

成を誘発する「足場」を任意に設計することができれば、低環境負荷・省エネルギー消費プロセスで、これまでになく新機能性マテリアルの創製が期待される。

そのなかで最近、代表的な構造性多糖であるセルロースから成るネマチックオーダーセルロース（NOC）シートがユニークな足場材料として注目を浴びている。NOCは、水膨潤セルロースゲルの一軸延伸により調製され、非結晶性でありながらその表面においてセルロース分子鎖が一軸配向している。その独特の表面構造に起因する、種々のユニーク

なテンプレート機能が見出されている（例えば、セルロース産生菌の走行制御に基づくセルロースナノ繊維の三次元構造化や、無機物質のパターン化ミネラリゼーション）。

多糖材料の機能設計において、表面化学組成の制御（特に水酸基の改質）は極めて重要である。上述の NOC 表面では、配向した分子鎖が一定角度傾いており、親・疎水性表面が交互配列した、いわば「分子レール」構造が形成されている。すなわち、化学反応活性点がレール状に並んだ表面であると捉えることができる。従って、分子鎖の配向構造を維持したままで（あるいは制御しながら）、膜最表面のみを精密に化学修飾することにより、NOC 基材の新しい界面機能の発現が期待された。

この分子レールの精密な表面化学改質法として、表面開始リビングラジカル重合（SI-LRP）法に着目した。SI-LRP 法は、簡便性・汎用性に秀でた重合による表面改質法であり、基材表面から、構造が明確で長さの揃ったポリマー鎖を高密度にグラフトすることが可能である。本研究では、NOC 表面の水酸基を接点に SI-LRP を行うことによって、分子鎖配向構造・官能基分布が精密に制御された多糖分子レール基材の創製を目指した。

2. 研究の目的

SI-LRP 法による多糖配向基材（ネマチックオーダーセルロース（NOC））の精密表面化学改質を目指す。表面改質プロセスによってどのように化学的・物理的な構造が変化するのかについて詳細に検証することを目的とした。特に、ビルディングブロックの堆積による高次構造形成を誘発するテンプレートとしての展開を見据え、NOC 表面の配向パターンに着目して検討を行った。

精密な構造形成を行うために、まず、NOC 表面に導入する重合開始基の種類、固定化密度について検討した。次に、SI-LRP におけるモノマー、溶媒、反応温度等の反応条件を精査し、グラフトポリマーの組成、分子量および分子量分布、グラフト密度の評価・制御を試みた。LRP 法にはいくつかの手法が報告されているが、簡便性、モノマー汎用性、重合制御能の観点から銅触媒を用いる原子移動ラジカル重合（ATRP）法について検討した。また、NOC の分子配向構造、表面形状に対する一連の反応プロセスの影響についても慎重に検証した。

3. 研究の方法

セルロース分子配向シートである NOC について、メタクリル酸メチル（MMA）の SI-LRP 法による精密表面化学改質を行い、そ

の条件精査と詳細なキャラクタリゼーションを行った。

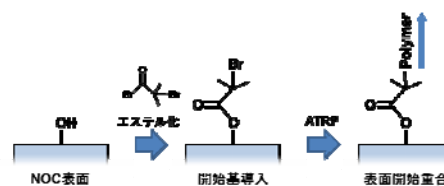


図 1 表面開始 ATRP による NOC 表面の化学修飾

① NOC 表面への重合開始基の導入

既報 [Kondo T., et al., *Biomacromolecules*, 2, 1324 (2001)] に従って、水膨潤セルロースゲルを一軸延伸することによって、NOC を調製した。NOC 表面のセルロース分子の水酸基に対して、ブロモエステル化を施すことによって ATRP 開始基の導入を試みた。

NOC をアセトンおよびテトラヒドロフラン（THF）で前洗浄した後、THF 中に浸漬した。そこに、所定量の 2-ブロモイソブチルブロミド（BiBB）（酸ブロミド）/M,N-ジメチル-4-アミノピリジン（触媒）を添加し、室温にて 24 時間反応させた。反応後、メタノール中で超音波洗浄し、風乾および真空乾燥させた。

② 表面開始 ATRP による NOC の化学改質

上述の工程にて得られた開始基固定化 NOC (I-NOC) を重合溶液（モノマー/開始剤/触媒/リガンド = MMA/2-ブロモイソ酪酸エチル/塩化銅 (I) /4,4'-ジニル-2,2'-ビピリジン）に浸漬させ、Ar 雰囲気下で 60°C にて MMA のバルク重合を行った。フリーの開始剤を混在させた理由は、所定の仕込み比を設定するためと、グラフト鎖の指標となる重合後に得られるフリーポリマーの分子量・分子量分布を測定するためである。所定時間の重合の後、THF で洗浄し、風乾および真空乾燥した。

③ キャラクタリゼーション

X 線光電子分光法（XPS）による表面組成分析および表面置換度の算出を行った。原子間力顕微鏡（AFM）を用いて、ナノスケールの表面形状を可視化した。水の接触角を測定し、表面のぬれ性を評価した。SI-ATRP の反応終了後、系内に合成されたフリーの PMMA をサンプリングし、サイズ排除クロマトグラフィー（SEC）に供した。スタンダードを用いて作成した検量線より、PMMA の分子量および分子量分布を算出した。

4. 研究成果

ATRP 開始基の置換反応に供した I-NOC について、XPS によって化学組成変化を評価した。その結果、反応後に Br 由来のピークが検出され、加えて炭素の結合様式が反映される C1s スペクトルにおいて、エステル結合由来の C=O 基のピークが見られた (図 2)。C1s スペクトル中のセルロース C1 位とのピーク強度比から表面における ATRP 開始基の置換度 (DSS) [Rodionova G. *et al.*, *Cellulose*, **18**, 127 (2011)] を算出したところ、DSS はおよそ 0.5 であった。さらに、酸ブロミド (BiBB) の仕込み量を変化させたところ、その増減に対応して異なる強度の C=O 基由来のピークが検出され、最大で DSS = 1.2 にまで ATRP 開始基の導入量を増加させることが可能であった。フーリエ変換赤外分光法 (全反射法) により、表面組成を評価した場合には、I-NOC において C=O 基がほとんど検出されなかったことから、本反応系は、NOC の最表面近傍 (数 nm 程度) で進行していると推察される。したがって、セロビオース残基あたりの表面に露出する水酸基が反応に関与したと考え

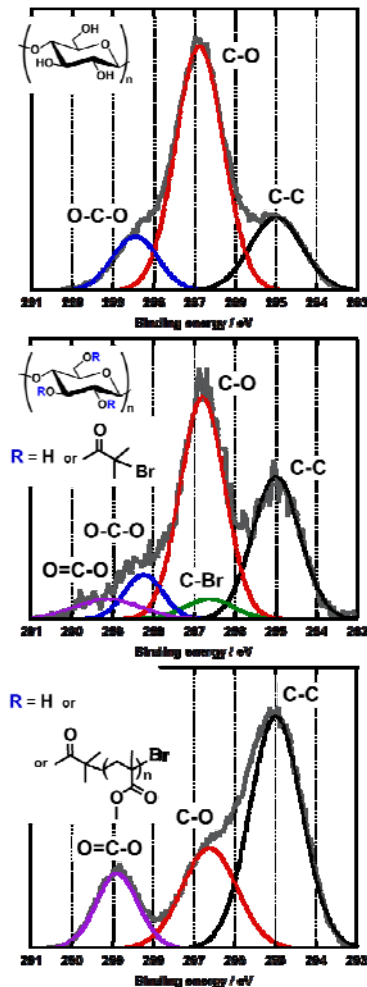


図 2 XPS C1s スペクトル : NOC (上)、I-NOC (中)、PMMA-NOC (下)

られる。反応条件を操作することによって、開始基密度を変化させることが可能であったが、高密度で開始基が導入された NOC を用いた場合、表面に固定された全ての ATRP 開始基から重合が開始されるものとする、この開始基の導入密度は、高密度ポリマーブラシを形成するのに十分高いことが示された。このファクターは、後の SI-LRP によって形成されるポリマーブラシにおけるグラフト鎖のコンフォメーションに大きく関与する。そのため、より精密なナノ構造構築に期待が持たれた。

ナノ表面形態を可視化するために、AFM 観察を行った。NOC 表面では、調製される際の延伸方向に沿って、分子鎖が良好に配向しており、AFM 像においては、ナノスケールの凹凸の配向パターンが観察される (図 3a)。この表面のパターンは、ATRP 開始基導入後においてもほとんど変化が見られなかった (図 3b)。また I-NOC の水の接触角は 86° であり、NOC (64°) とは大きくことなっていた。以上のように、NOC の良好な配向は維持したまま、化学改質によって表面自由エネルギーを変化させることが可能であった。この成果に基づいて、重合開始基 (C-Br 基) の化学反応活性を活かした種々の官能基 (SH 基など) 導入による NOC の機能拡張の試みへと現在研究展開中である。

得られた I-NOC について、MMA の ATRP による表面改質を行った。各重合試薬の初期の濃度比が [モノマー]₀ / [開始剤]₀ / [触媒]₀ /

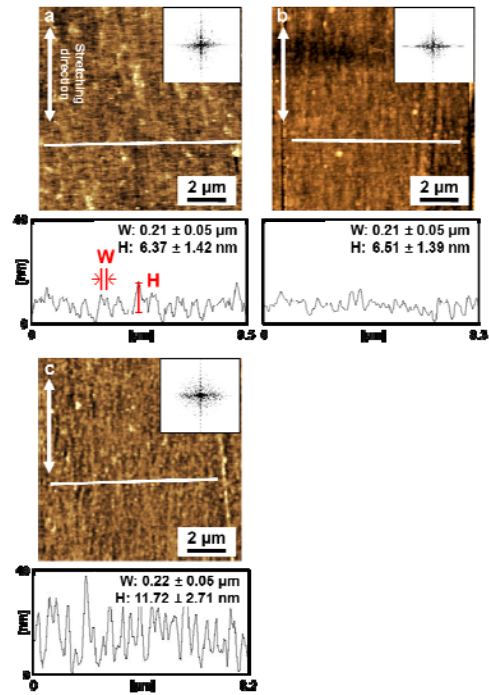


図 3 AFM 凹凸像および断面プロファイル : NOC (a), I-NOC (b), PMMA-NOC (c) 挿入図は二次元フーリエ変換像

[リガンド]₀ = 2000 / 1 / 5 / 10 の場合、得られたフリーの PMMA の分子量 (M_n)、分子量分布指数 (M_w/M_n) は、それぞれ 49,000、1.1 であった。分子量分布の狭いポリマーが得られたことから、制御重合に成功したことが示唆された。ポリマー修飾後の NOC を XPS にて評価した結果、C1s スペクトルにおいて、PMMA の C-C 結合由来のピーク強度が顕著に増加した (図 2)。開始基を導入していない NOC を用いた場合には、洗浄によって PMMA が除去されたことから、I-NOC の開始基からの ATRP が進行し、PMMA がグラフト鎖として導入されたことが示された。

この PMMA-NOC の AFM 観察においては、I-NOC とはことなる表面ナノ凹凸がみられた (図 3c)。すなわち、配向に対して垂直な断面プロファイルにおける配向の周期 (凸間の距離) については、NOC の値とほとんど変わらないのに対して、凹凸の高さだけが有意に変化し、ナノサイズの溝のような構造体が形成された。このように、NOC のパターンをベースとした新たなナノ構造体が構築されたことから、NOC とは異なるテンプレート機能の発現が期待される。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 15 件)

1. Shingo Yokota, Shiro Sakoda, Tetsuo Kondo, Cellulose-based nanomaterials functionalized by surface chemical modification, The 4th International Conference on Pulping, Papermaking and Biotechnology, 2012.11.09., Nanjing.
2. Shiro Sakoda, Shingo Yokota, Tetsuo Kondo, Preparation of a novel scaffold from the nematic ordered cellulose surface by living radical polymerization, 3rd International Cellulose Conference, 2012.10.11., Sapporo.
3. Shingo Yokota, Tetsuo Kondo, Surface chemical modification of cellulose-based nanofibers prepared by aqueous counter collision, 3rd International Cellulose Conference, 2012.10.11., Sapporo.
4. 宇都宮 ひかり, 佐小田 史朗, 横田 慎吾, 近藤 哲男, 配向性セルロース基板の表面化学改質, 第 19 回日本木材学会九州支部大会, 2012.08.24., 宮崎.
5. 横田 慎吾, 佐小田 史朗, 近藤 哲男, 化学修飾によるセルロースナノ材料の界面設計, セルロース学会第 19 回年次大会, 2012.07.13., 名古屋.
6. 横田 慎吾, 近藤 哲男, 水中対向衝突法により調製されたセルロースナノファイバーの表面酢化反応, セルロース学会第 19 回年次大会, 2012.07.13., 名古屋.
7. 小島 貴弘, 東 宏樹, 横田 慎吾, 近藤

哲男, ホスト-ゲスト型バイオミネラリゼーションを誘発する新規セルロース配向基板, セルロース学会第 19 回年次大会, 2012.07.13., 名古屋.

8. 佐小田 史朗, 横田 慎吾, 近藤 哲男, ネマチックオーダーセルロース基板より開始されるリビングラジカル重合による三次元構造体の創製, セルロース学会第 19 回年次大会, 2012.07.12., 名古屋.
9. 佐小田 史朗, 横田 慎吾, 近藤 哲男, リビングラジカル重合法によるセルロース配向基材の精密表面設計, 第 49 回化学関連支部合同九州大会, 2012.06.30., 北九州.
10. 小島 貴弘, 東 宏樹, 横田 慎吾, 近藤 哲男, イオンを包摂したキチン配向基板の調製, 第 49 回化学関連支部合同九州大会, 2012.06.30. 北九州.
11. Shingo Yokota, Shiro Sakoda, Tetsuo Kondo, Interfacial design of cellulose-based nanomaterials by chemical modification, 2012 TAPPI International Conference on Nanotechnology for Renewable Materials, 2012.06.05., Vancouver.
12. Shingo Yokota, Ryota Kose, Tetsuo Kondo, Surface chemical modification of cellulose-based materials, 2011 Pusan-Gyeongnam/Kyushu-Seibu Joint Symposium on High Polymers(15th) and Fibers(13th), 2011.10.28., Pusan.
13. 東 宏樹, 横田 慎吾, 近藤 哲男, 様々なセルロース系配向基板により誘発されるバイオミミックミネラリゼーション, セルロース学会第 18 回年次大会, 2011.07.14., 長野.
14. 横田 慎吾, 小瀬 亮太, 近藤 哲男, 水中対向衝突法により調製されたセルロースナノファイバーの表面修飾, セルロース学会第 18 回年次大会, 2011.07.14., 長野.
15. 佐小田 史朗, 横田 慎吾, 近藤 哲男, リビングラジカル重合法による配向性セルロース基材の表面改質, 第 48 回化学関連支部合同大会, 2011.07.09., 北九州.

[その他]

ホームページ等

<http://biomat.agr.kyushu-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

横田 慎吾 (YOKOTA SHINGO)

九州大学・大学院農学研究院・助教

研究者番号：30600374