

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24750218

研究課題名(和文)多糖鎖高次構造を活かした光応答性セルロースナノ構造体の構築

研究課題名(英文) Fabrication of light-responsive nanostructures by the self-assembly of functionalized celluloses

研究代表者

榊原 圭太 (Sakakibara, Keita)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：20618649

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：ボトムアッププロセスを用いて高位置選択的に光応答性官能基を導入したセルロース誘導体からナノロッドを創製するという世界初の試みに成功した。AFMとGI-WAXS測定により、幅と長さが揃った、単分子厚さのナノロッド構造の形成を確認した。得られた光応答性ナノロッドの光吸収スペクトルが天然の光捕集システムと極めて類似していることをつきとめ、セルロース鎖に捕捉された光応答性官能基がある種の規則的配列を促進することを示した。一方、表面開始リビングラジカル重合によるセルロースナノ材料表面の濃厚ポリマーブラシ化の基礎を固め、その階層化と光学物性の発現に関する研究を発展させることができた。

研究成果の概要(英文)：The self-assembly of a regioselectively functionalized cellulose in a confined two-dimensional interface was investigated, leading to the polysaccharide-based rod-shaped nanostructures mimicking the naturally-occurring chloroplasts. AFM and GIWAXS were demonstrated to reveal the structure of cellulose nanorods. The obtained nanorods having pyro-pheophorbide a chromophores exhibit interesting optical properties, displaying a larger bathochromic shift than their solution and drop-cast film counterparts. The photofunctional utilization of the cellulose nanorods was demonstrated by the photocurrent measurements. Hence, these finding provides an excellent argument in favor of a good strategy for the preparation of two-dimensional polysaccharide-based nanostructures. Furthermore, the colloidal suspension of cellulose nanofiber (CNF)/ nanowhisker (CNW) decorated with concentrated polymer brushes was studied, which can be a promising system for the construction of ordered structure.

研究分野：高分子化学

キーワード：ナノ構造 光応答性 セルロース ポリマーブラシ 液晶

1. 研究開始当初の背景

近年、トップダウン型リソグラフィ技術の欠点を解決する手法として、分子素子を積み上げて階層構造体を作製する技術、ボトムアップ型自己組織化、が注目を集めている。とりわけ、DNA 分子やポリペプチド鎖といったバイオポリマーは、特異的な水素結合ペアによりトポロジーの制御が容易なため、ナノ構造体の素子として広く利用されており、これまでに量子サイズに基づく特異な光・電子物性が明らかになっている。しかし、得られる材料の強度や化学耐久性は乏しく、また大量生産が難しいなどの問題点を有する。ゆえに、機能性・機械特性・耐久性・低コストでの生産性に優れた材料をより簡便な方法で作製するための、新たな設計指針が強く望まれている。一方、第三のバイオポリマーである天然多糖類は、特異な水素結合ペアを持たないため、一般に階層構造の制御は困難である。そこで本研究では、自己組織化法と表面修飾法を駆使し、大量生産と機械特性が期待できる“天然多糖類”をキーマテリアルとしたナノ構造体を創製し、主として光学材料(光電変換材料と液晶材料)への展開を目指した。

2. 研究の目的

本研究はセルロース系ナノ構造体の創出と光応答性材料としての機能開拓を目的とした。具体的には、1)セルロース誘導体の自己組織化によるナノ構造体集積膜の創製と機能解明、2)天然由来ナノセルロースの階層構造化、の二点である。

3. 研究の方法

本研究では、セルロースからなるナノ構造体創製に関する以下の異なる二つの方法を実施した。

(1) 光応答性官能基を有する高位置選択的に導入したセルロース誘導体を合成し、自己組織化と界面場によるナノ構造体集積膜を作製した。

(2) サブミクロンサイズの長さとなノメートルサイズの直径を有するセルロースナノ構造体(ナノセルロース)の表面に「濃厚ポリマーブラシ」と呼ばれる分子組織体機能を付与することで、長距離相互作用を駆動力とした液晶性複合材料を実現した。

4. 研究成果

(1) セルロース誘導体の自己組織化によるナノ構造体集積膜の創製と機能解明

メチルセルロースの水溶液が昇温過程でゲル化すると、分子集合してナノファイバー構造体を形成することは知られている。しかし、降温するとそれら集合体は解消される。一方、ある種の両親媒性セルロース誘導体は選択溶媒条件下でナノ微粒子となることも報告され

ている。これら報告では、置換基の種類と残存水酸基の量、あるいは最適な親水/疎水性バランスを見出すことが、セルロース誘導体の自己組織化を導くのに重要であることを示す。

我々は、セルロース誘導体の自己組織化を系統的に扱うべく、位置選択的誘導体化と界面場の利用を併用した手法を考案した。すなわち、位置選択的誘導体化により水素結合部位を限定し、かつ界面場で分子間水素結合のベクトル性を2次元面内に制限することで、自己組織化を制御し得ると推測する。

図1に示す化合物1をモデル化合物として用いた。1は2,3位アセチル基(DS 2)と6位クロロフィル基(DS 0.07)が修飾されている。この分子は6位が僅かにしか修飾されていないため、水素結合は6位残存水酸基のみで形成されると予想できる。一方、クロロフィル基は π - π 相互作用に参与する。次にこの化合物をクロロホルムに溶かして、超純水の入ったトラフに展開し、自己組織化を行った後、基板の上に累積した(Langmuir-Blodgett法)得られた膜のAFM画像を図2に示す。ロード上の構造体が観察された。その長さは約500 nm、幅は約160 nm、厚さはわずか0.5 nmであり、分子レベルの厚さを有する自己組織的ナノ構造体であることが判明した。

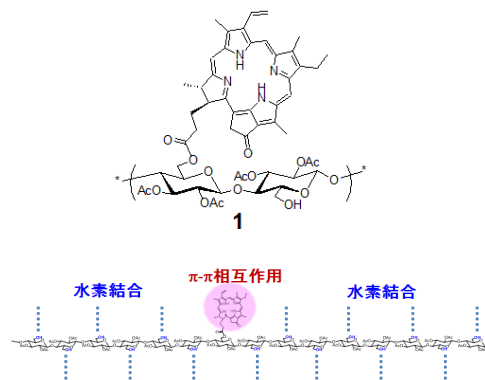


図1. 化学構造式とイメージ図

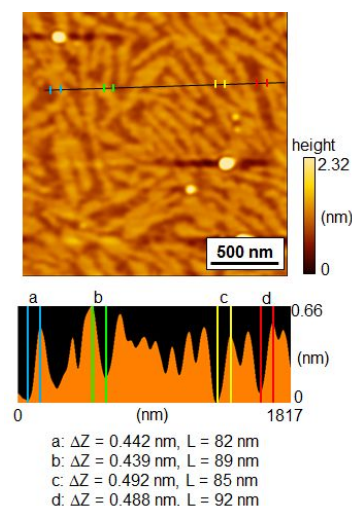


図2. AFM 画像

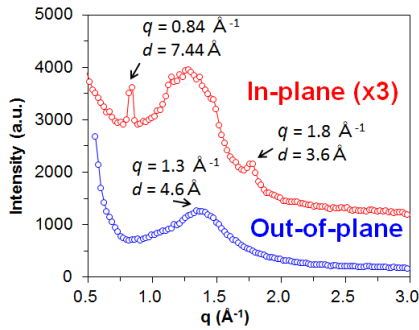


図 3. GI-SAXS 結果

得られたナノロッドの構造を詳細に解析するために、49 層積層したナノロッド薄膜を斜入射 X 線散乱測定に供した(図 3)。その結果、面外 (out-of-plane) の幅広い散乱ピークから層間距離、すなわちグルコース環厚みに匹敵する距離を得た。一方、面内 (in-plane) には鋭い散乱ピークが出現したことから、構造内の周期構造の存在が示唆された。

次に、ナノロッド膜の光学特性について調べた。図 4 に UV-vis スペクトルを示す。興味深いことに、ナノロッド膜の Q 帯 (600nm より長波長) の吸光係数が、溶液中やスピコート膜中よりも大きく、定性的には天然のクロロフィルの J 会合体に近い配列を成していることが示唆された。クロロフィル基の置換度が極めて低いことを考慮すると、その会合体の形成は支配的ではないと言えるが、疎水性あるいは π - π 相互作用がナノロッド構造の形成に大きく寄与することが示唆された。また、光応答材料としての観点から、透明導電性ガラス (ITO) 上に累積されたナノロッド膜を作用電極として用いた光電変換型電池を作製したところ、光の照射により電流が発生したことから、光電変換能を有することが判明した。本研究がセルロース由来ナノ構造体創製とその光応答性材料の一つの設計指針を提供するものと期待される。

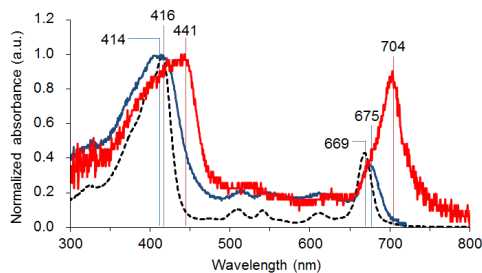


図 4. 化合物 1 の UV-vis スペクトル：点線-溶液、青線-スピコート膜 (非晶膜)、赤線-LB 膜 (ナノロッド膜)

(2) 天然由来ナノセルロースの階層構造化
ナノセルロースは大きく二つに区分される：セルロースナノファイバー (CNF)、セルロース微結晶 (CNW)。本研究では、表面開始原子移動ラジカル重合 (SI-ATRP) 法を用い、グラフト密度及び分子量の制御されたポリメチルメタクリレート (PMMA) ないしは

ポリスチレン (PS) ブラシ付与 CNF/CNW を調製し、その高次構造形成、とくにリオトロピック液晶性、について検討した。

例えば、バクテリアセルロースを塩酸加水分解して得た CNW を原料に、2-bromoisobutryl 基を置換度 0.41 で表面に導入した開始基付与 CNW を SI-ATRP に供することで、分子量の異なる種々の PS-CNW を得た。 $M_n = 1,900$ 、 $M_w/M_n = 1.18$ の PS が導入された PS-CNW を、比重を考慮して調製したジクロロベンゼン/トルエン (6/4, v/v) 混合溶媒中に分散させたところ、図 5 に示すように全体に光学的異方性が確認され、ネマチック液晶相を形成することが示唆された。なお、トルエン、ジクロロベンゼン、クロロベンゼンなどでもネマチック液晶相が観察された。媒質にスチレンを用いても PS-CNW は液晶性を示し、さらにラジカル重合に供することで、液晶構造を維持したまま複合化することができた。本手法により、CNF/CNW が分散する溶媒の範囲が拡大し、汎用樹脂との複合体化と液晶機能の付与が可能となった。

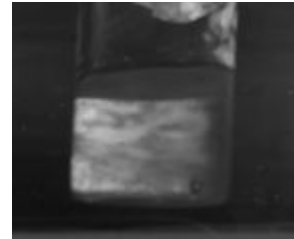


図 5. PS-CNW のジクロロベンゼン/トルエン懸濁液の直交偏光板下写真

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

神原圭太, 辻井敬亘, 潤った濃厚ポリマーブラシの潤滑性, 高分子, 査読無, 63, 281-284 (2014).

神原圭太, “ポリマーブラシの特性を活かしたセルロースナノファイバー複合材料の開発”, SEN'I GAKKAISHI(繊維と工業), 査読無, 70, 276-280 (2014).

K. Sakakibara, M. Granström, I. Kilpeläinen, J. Helaja, S. Heinilehto, R. Inoue, T. Kanaya, J.P. Hill, F. Nakatsubo, Y. Tsujii, K. Ariga, “Light-Harvesting Nanorods Based on Pheophorbide-Appending Cellulose”, Biomacromolecules, 査読有, 14, 3223-3230 (2013). DOI. 10.1021/bm400858v.

K. Sakakibara, F. Nakatsubo, A. French, T. Rosenau, “Chiroptical Properties of an Alternatingly Functionalized Cellotriose Bearing Two Porphyrin Groups”, Chem. Commun., 査読有, 48, 7672-7674 (2013). DOI. 10.1039/C2CC30805C.

[学会発表] (計 11 件)

K. Sakakibara, “Polymer Brush-Afforded Cellulose Nanofibers Exhibiting Highly Lubrication and Mechanical Property in water

and in ionic liquids”, Japanese-European Workshop “Cellulose and functional polysaccharides”, 2014年10月14日, ベルリン (ドイツ).

野上直嗣, 榊原圭太, 大野工司, 辻井敬亘, “グラフト密度の異なるポリマーブラシ付与セルロースナノファイバーの合成と分散性評価”, セルロース学会第21回年次大会, 2014年7月17日, 鹿児島大学群元キャンパス稲盛会館 (鹿児島県・鹿児島市).

榊原圭太, “リビングラジカル重合によるセルロースナノファイバーの階層的複合材料の開発”, 平成26年度東日本分析若手交流会, 2014年7月11日, 鶴岡メタポロームクラスターレクチャーホール (山形県・鶴岡市).

榊原圭太, 野上直嗣, 森木吉人, 辻井敬亘, 矢野浩之, “リビングラジカル重合によるセルロースナノファイバー/樹脂複合材料の界面制御”, 平成26年度繊維学会年次大会, 2014年6月12日, タワーホール船堀 (東京都・船堀).

榊原圭太, “リビングラジカル重合技術によるセルロース系ナノ材料の機能化と応用”, 日本材料学会 木質材料部門委員会第283回定例研究会, 2013年11月1日, 京都大学旧演習林事務室 共同会議室 (京都府・京都市).

K. Sakakibara, K. Ohno, Y. Tsujii, “Preparation of Cellulose Nanofibers with Polymer Brushes toward Highly Lubricating Materials and Polymer Nanocomposites”, GRENE & TIMT Joint International Symposium on Tribology, 2013年10月7日, ホテル ベルエア仙台 (宮城県・仙台市).

K. Sakakibara, “Synthesis and Properties of Cellulose Nanomaterials with Polymer Brushes”, 第351回 MANA Special Seminar, 2013年7月23日, MANA-NIMS (茨城県・つくば市).

榊原圭太, 前田圭史, 大野工司, 辻井敬亘, “濃厚ポリマーブラシ付与によるセルロースナノ材料の機能化”, セルロース学会第20回年次大会, 2013年7月18日, 京都大学宇治キャンパスきはだホール (京都府・宇治市).

榊原圭太, 前田圭史, 大野工司, 辻井敬亘, “濃厚ポリマーブラシ付与による機能性セルロースナノファイバー複合材料の創製”, 平成25年繊維学会年次大会, 2013年6月14日, タワーホール船堀 (東京都・船堀).

榊原圭太, 前田圭史, 大野工司, 辻井敬亘, “ポリマーブラシ修飾セルロースナノ材料の階層構造制御および潤滑特性の向上”, 第62回高分子学会年次大会, 2013年5月31日, 京都国際会議場 (京都府・京都市).

榊原圭太, “位置選択的機能化セルロース薄膜の構造制御”, セルロース学会第18回ミクロシンポジウム, 2013年1月18日,

京都工芸繊維大学 60周年記念ホール (京都府・京都市).

K. Sakakibara, Y. Tsujii, “Self-assembly of cellulose nanomaterials grafted with concentrated polymer brushes”, 3rd International Cellulose Conference, 2012年10月11日, CHATERAISE Gateaux Kingdom SAPPORO Hotel & SPA Resort (北海道・札幌市).

前田圭史, 野村晃敬, 榊原圭太, 大野工司, 辻井敬亘, “セルロースナノファイバーを基材とした高性能トライボマテリアルの創製”, 第43回繊維学会夏季セミナー, 2012年8月9日, 奈良県新公会堂 (奈良県・奈良市).

前田圭史, 野村晃敬, 榊原圭太, 大野工司, 辻井敬亘, “濃厚ポリマーブラシを付与したセルロースナノファイバーの創製(1)-不織布の潤滑特性-”, セルロース学会第19回年次大会, 2012年7月13日, 名古屋大学野依学術交流記念館 (愛知県・名古屋市).

榊原圭太, 辻井敬亘, “濃厚ポリマーブラシを付与したセルロースナノファイバーの創製(2)-3次元階層構造化-”, 2012年7月12日, 名古屋大学野依学術交流記念館 (愛知県・名古屋市).

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.cpm.kuicr.kyoto-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

榊原 圭太 (SAKAKIBARA, Keita)
京都大学・化学研究所・助教
研究者番号: 20618649

(2) 連携研究者

辻井 敬亘 (TSUJII, Yoshinobu)
京都大学・化学研究所・教授
研究者番号: 00217308