

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24780168

研究課題名(和文)多糖を基盤とした多段階構造制御材料の創製とエネルギー伝導・変換特性の解析

研究課題名(英文)Preparation of hierarchically-designed materials based on polysaccharides and analysis of energy response properties

研究代表者

青木 弾 (AOKI, Dan)

名古屋大学・生命農学研究科・助教

研究者番号：80595702

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,000,000円、(間接経費) 600,000円

研究成果の概要(和文)：化学修飾による一次構造、分子配向・集合による二次構造、そしてそれらの積層化・集合化による三次以上の高次構造までが連続的に制御された高分子材料の創製を目指して実験を行った。優れた力学特性や被化学修飾能をもつ構造多糖セルロースを用いて、誘導体化により側鎖に重合開始点を導入した。続いてセルロース誘導体薄膜を作製し、薄膜表面を開始点としたリビングラジカル重合反応を行い、ポリマーブラシ構造を導入した。得られた試料をそのまま、あるいは加水分解によりセルロース成分と合成高分子成分を分離した上で、偏光FTIR、NMR、GPC測定を行い、分子構造および高次構造を評価した。

研究成果の概要(英文)：Novel polymer material based on a cellulose derivative was prepared. The purpose of the study is to control the primary structure by a chemical modification, the secondary structure by a molecular orientation, and the tertiary and higher structures by an accumulation of them. Cellulose derivatives having reaction sites in the side group were synthesized. Living radical polymerization was applied to a film of the cellulose derivative to introduce well-defined vinyl polymer side chains. Chemical structures, molecular weights, and their higher structures were investigated by NMR, GPC, and polarized FT-IR measurements.

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：セルロース リビング重合 ATRP ポリマーブラシ 高次構造

1. 研究開始当初の背景

官能基(機能団)の導入による新規機能性セルロース誘導体の開発は、これまでに数多く報告されている。しかしながらこれらの研究において、分子鎖はランダムな状態のまま評価されていることが多い。分子鎖の配向状態を評価するような研究においても、導入された機能団に関わらず高分子鎖の配向(二次構造)のみを主目的としたものが多かった。これらの一次および二次構造における知見を高分子材料のバルクとしての特性へと繋げるためには、その中間点として三次以上の高次構造について、その知見を深める必要がある。さらにそのような高次構造を如何に設計し、実現させるのかについての基礎的知見は、高機能・高性能な高分子材料開発に必須である。

2. 研究の目的

「構造制御による機能発現の最適化と高性能化」をコンセプトとして、新規機能性材料の開発を行う。優れた力学特性や被化学修飾能をもつ構造多糖セルロースを基盤材料として利用し、化学修飾による一次構造、分子配向・集合による二次構造、そしてそれらの積層化・集合化による三次以上の高次構造までを連続的に制御することを目指す。官能基由来の機能を最大限に発揮するだけでなく、高次構造に由来する機能の発現までを視野に入れた材料設計のための知見を集積する。

3. 研究の方法

3.1 高分子材料の構造設計

本研究では近年注目されている濃厚ポリマーブラシ(Tsujii et al., *Adv. Polym. Sci.*, **197**, 1 (2006))に着目した。ポリマーブラシ構造においては、それぞれの分子鎖がほとんど絡み合わずに伸長するという特徴が報告されている。この手法により、特定機能団あるいは物性に関わる構造の配向・空間配置を制御することが出来るのではないかと考えた。

ポリマーブラシの研究は主に、不均一系におけるシリコン板などの表面修飾、均一系における直鎖状高分子を出発とした円柱型高分子の合成によって行われている。ここで表面修飾法に関して、これまでの研究で基盤材料として用いられているものは、表面に導入されるポリマーブラシ構造と比べて非常に厚いものであった(図1)。そのためポリマーブラシ構造の特性評価手法は表面分析の分野に限定されていた。そこで本研究ではポリマーブラシ構造の評価法を大きく拡張す

るため、ポリマー薄膜を基盤材料として利用することを考えた。ポリマー薄膜を十分に薄くすることで、ポリマーブラシ構造が主成分であるフィルム材料が得られるのではないかと考えられる。図2にはポリマー薄膜両面にポリマーブラシを導入した場合の模式図を示した。



図1. Si 基盤上に合成されたポリマーブラシ構造の模式図

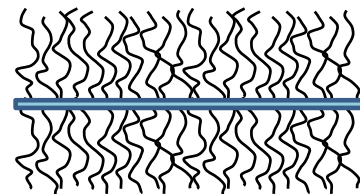


図2. ポリマー薄膜両面にポリマーブラシ構造を導入した場合の模式図

3.2 基盤材料の開発

基盤材料として植物細胞壁主成分のひとつであるセルロースを選択した。セルロースは構造単位あたりに水酸基を3個有しており、化学修飾によって様々な特性を付与することができる。またフィルムや繊維成型性に優れており、構造材料の基盤としても扱いやすい。本研究ではポリマーブラシの合成開始点を側鎖末端に有するセルロース誘導体を合成し、薄膜とした上で、基盤材料として利用することを検討した。

3.3 ポリマーブラシ構造の導入

一般にポリマーブラシ構造の導入はリビング重合法によって行われる。本研究では近年特に研究が進展中であり、モノマーおよび溶媒の組み合わせを幅広く設定できる原子移動ラジカル重合(ATRP)法を採用して実験を行った。

3.4 分析

セルロース誘導体の構造解析について、FT-IR および NMR を用いてセルロース水酸基の置換度を算出した。リビングラジカル重合法の検討については NMR および GPC を用いて重合反応の追跡を行った。得られたフィルム試料の高次構造解析のため、偏光 FT-IR 測定を行った。

4. 研究成果

本研究による試料調製の流れを図3に示した。

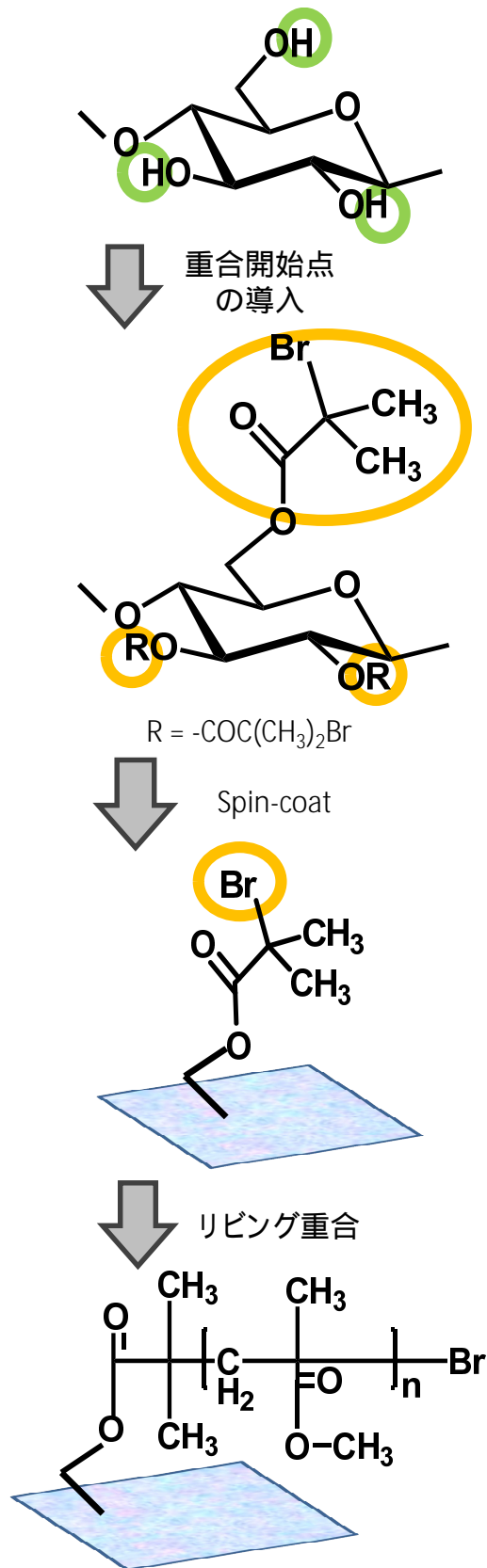


図3. 表面にポリマーブラシ構造を有するセルロース誘導体薄膜の調製スキーム

4.1 セルロース誘導体の調製

均一系エステル化反応によるセルロース誘導体の合成を行った。図3には一例としてプロモイソブチリル基の例を示した。置換度の評価はNMRおよびFT-IR測定を用いて行った。反応条件の検討により、得られるセルロース誘導体の置換度を、プロモイソブチリル基の場合では1.1から3.0まで幅広く制御することが可能であった。また側鎖種の選択と置換度の制御によって、セルロース誘導体の溶剤溶解性を制御できることを確認した。フィルム試料を用いてリビング重合を行う場合、スピコートのために揮発性溶剤への高い溶解性と、反応溶媒への不溶性を兼ね備えている必要がある。特に置換度3のセルロース誘導体はこの条件を満たしており、高密度なポリマーブラシの導入に適していた。以上の結果より、均一系あるいは不均一系両方でのポリマーブラシ導入反応に、当該セルロース誘導体を利用できることがわかった。

セルロース誘導体溶液を用いてスピコート法により薄膜を作製した。各種条件の検討により、1 μm以下の厚みで4 cm四方以上となるフィルムを得た。得られたフィルムの厚みは走査電子顕微鏡観察により評価した。フィルムはピンセットでの取り扱いに耐える十分な強度を有していた。

4.2 ポリマーブラシを有するセルロース誘導体フィルムの調製と構造解析

得られたセルロース誘導体フィルムの表面を開始点としてリビングラジカル重合を行い、ポリメタクリル酸メチルをグラフトした。各種重合条件を検討しながら、フリー開始剤から重合されたフリーポリマーおよびセルロース誘導体表面から重合されたグラフトポリマーの分析を行った。重合反応の追跡は、反応溶液の経時サンプリングおよび¹H NMR測定により行った。またGPC測定により分子量評価を行い、リビング重合の結果として多分散度が低く抑えられている(1.3以下)ことを確認した。グラフトポリマーについては、フィルムを酸加水分解することによりセルロースのエステル側鎖を分解して分離した後、フリーポリマーと同様に分析を行った。結果より、グラフトポリマーについてもフリーポリマー同様にリビング重合反応が進行していることを確認した。

得られたポリマーフィルムについて、偏光FT-IR測定を透過法で行い、ポリマーブラシ層の分子鎖ならびに特定官能基の配向評価を行った。

以上の成果より、セルロース誘導体を基盤として高次構造が制御されたポリマー材料について、その調製法と構造解析法を確立することができた。

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 1 件)

(1) D. Aoki, A. Kikuchi, Y. Teramoto, Y. Nishio, Y. Matsushita, K. Fukushima: Microcomposition of Cellulose Derivatives with Poly(methyl methacrylate) by Two-kinds of Grafting Strategy. Carbo Summit 2013, 17th-21st March 2013, Zauchensee, Austria,

[その他]

名古屋大学大学院生命農学研究科

森林化学研究分野

<http://forestchem.sakura.ne.jp/>

6 . 研究組織

青木 弾 (Aoki Dan)

名古屋大学・大学院生命農学研究科・助教

研究者番号 : 80595702