

末端にボトルブラシを付与した セルロースナノクリスタル複合体の合成と自己組織化

(1 京大化研、2 産総研材料化学) ○¹ 藤本清太郎、¹ 黄瀬雄司、² 榊原圭太、¹ 辻井敬亘

＜緒言＞ セルロースナノクリスタル (CNC) はセルロース単結晶からなるロッド状ナノ粒子であり、セルロース分子のヘミアセタール構造が集積した末端 (還元性末端) を有する。CNC は、還元性末端を利用することで、粒子表面への非対称な化学修飾が可能である。我々は、CNC の還元性末端とその他の側面の水酸基に特性の異なるポリマーブラシ (PB) を付与した新規 CNC 複合体を合成し、PB のエントロピー相互作用を駆動力とした新規秩序構造の形成を企図した。

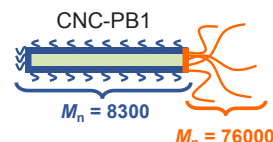


Fig. 1 CNC-PB1.

我々はこれまでに、CNC 末端とその他の側面に 2 種類の制御ラジカル重合 (可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合、原子移動ラジカル重合 (ATRP)) により分子量の異なる poly(methyl methacrylate) (PMMA) PB を位置選択的に付与した構造体 (CNC-PB1) (Fig. 1) の合成について報告している。しかしながら、粒子形状の異方性の直接観察には至っていなかった。そこで本研究では、形状異方性を強調し直接観察すること、加えて、BB 系特有の相互作用を活用することを目指し、還元性末端にボトルブラシポリマー (BB) ブラシ、その他の側面に直鎖ブラシが付与された CNC 複合体の合成に取り組んだ。また、合成した粒子の水面上 2 次元展開膜内での粒子間相互作用及び高次構造の観察を試みた。

＜実験＞ 2-azidoethylamine を用いて、CNC 還元性末端への還元的アミノ化^[1]を行った。アジド-アルキン環化付加反応によって還元性末端に RAFT 基を導入し、続く RAFT 重合により粒子末端に BB の主鎖となる poly(2-(2-bromoisobutyryloxy)ethyl methacrylate) (PBIEM) を付与した (CNC-PB2)。CNC-PB2 の表面水酸基に ATRP 開始基を導入し、MMA を重合することで表面全体への PMMA ブラシの付与及び BB 側鎖の重合を行った (CNC-PB3) (Fig. 2)。得られた CNC 生成物は各種測定によって評価した。

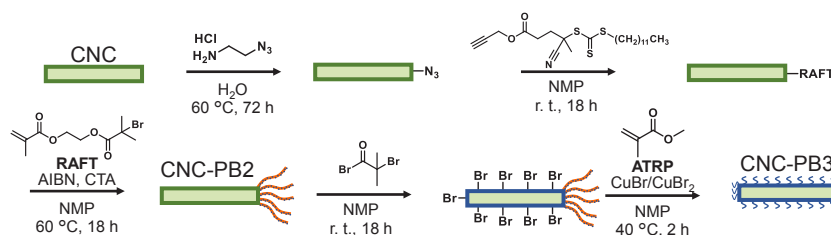


Fig. 2 Synthesis of CNC-PB2, 3.

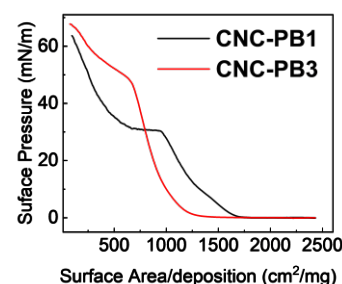


Fig. 3 Isotherm of surface pressure and trough area for CNC-PB1, 3.

＜結果・考察＞ 合成の各段階における FT-IR 測定により、アジド-アルキン環化付加反応によるアジド基由来のピークの消失が確認された。

また、RAFT 重合、ATRP 開始基の導入、ATRP の各段階でカルボニル基由来のピークが増大していることが確認された。このことから、目的の反応が進行し、末端に BB がグラフトされた CNC 複合体が得られたと判断した。PMMA の分散度は小さな値であった一方で、PBIEM の分散度が大きな値となったため (Table 1.)、RAFT 重合の条件改善が今後の課題である。

得られた CNC 複合体に対して水面における表面圧 (π)-面積 (A) 等温線測定を行ったところ、CNC-PB3 は、CNC-PB1 と異なる結果を与えた (Fig. 3)。CNC-PB1 では、 π - A 等温線において $\pi = 12$ mN/m 付近の表面圧の傾きの変化、より特徴的には $\pi = 30$ mN/m 付近に圧縮に対して表面圧が平坦になる領域が確認され、分子占有面積の減少に伴う構造転移^[2]が示唆されていた。一方、CNC-PB3 の π - A 等温線では、CNC-PB1 で確認されたような平坦領域は現れなかったが、より高い表面圧まで安定な膜の形成が示唆され、末端 BB ブラシ化に起因する特性と考えている。発表では、粒子末端に BB が付与された CNC 複合体の顕微鏡観察の結果、2 次元膜上での自己組織化・高次構造形成についても報告する予定である。

[参 考 文 献] [1]. Delepierre G, et al. *Biomacromolecules*. 2021;22(6):2702-17. [2]. Kar H, et al. *Polymer Journal*. 2022;54(4):539-550.

Table 1. Polymerization results of CNC-PB2, 3.

	$M_n/10^3$	$M_w/10^3$	\bar{D}
PBIEM (RAFT;CNC-PB2)	20.9*	39.3*	1.88
PMMA (ATRP;CNC-PB3)	4.4	5.2	1.18

*Measured by size exclusion chromatography with PMMA standard.

Synthesis and self-assembly of cellulose nanocrystal derivatives substituted with bottle brush polymer at the end.
Seitaro FUJIMOTO¹, Yuji KINOSE¹, Keita SAKAKIBARA², and Yoshinobu TSUJII¹: ¹Institute for Chemical Research, Kyoto University, Gokasho, Uji, Kyoto, 611-0011, Japan, ²Research Institute for Sustainable Chemistry, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-1-1 Umezono, Tsukuba Ibaraki 305-8560, Japan,
¹Tel: +81-774-38-3162, Fax: +81-774-38-3170, E-mail: tsujii@scl.kyoto-u.ac.jp