

濃厚ポリマーブラシの科学

京都大学化学研究所 福田 猛*、辻井敬亘、大野工司

表面は、材料と外界の相互作用の接点として極めて重要な役割を担っている。色や反射などの光学的性質、硬さ、滑らかさ、磨耗性といった力学的性質、さらには、吸・接着、透過・排除、防錆、触媒作用から他物質との混和・相溶や他物質への熱・電気の伝導に至る様々な熱力学的、化学的、物理的諸現象はすべからず表面の性質に支配される。このため、材料表面に薄膜を付与することにより、その性質を劇的に改変することが可能である。材料表面に高分子薄膜を付与する方法は、高分子と表面の相互作用を利用する物理的方法と両者間に化学結合を導入する化学的方法に大別される。前者は、各種の塗膜作製法に加え、ラングミュア・プロジェクト (LB) 法や交互吸着法などナノ構造膜の作製技術を含む。化学的方法には、既成の高分子と表面の官能基の反応による「grafting to」法と、表面に化学的に固定された開始基からの重合反応による「grafting from」法 (表面開始グラフト重合) がある。物理膜が耐熱性や耐溶剤性に欠け、力学的にも弱いものに対し、化学膜は、溶剤中やガラス転移温度以上でも安定であり、力学的にもより丈夫である。「grafting to」法と「grafting from」法を比較すると、前者では、材料表面に固定された高分子の立体障害のため、反応が一定の限界値を超えて進行しないのに対し、後者では、固定された高分子が、モノマーや触媒の接近に対する障害となる程度ははるかに小さく、したがって、少なくとも原理的には、重合反応が高密度領域まで進行しうると考えられる。

演者らは最近、リビングラジカル重合 (LRP) を表面グラフト重合に応用し、系統的な研究に耐えうる構造の明確な高密度グラフト化表面、すなわち“濃厚ポリマーブラシ”の合成にはじめて成功し、これを用いて、従来、実験的にほとんど未開拓であったこの分野の実験的研究を始めた。その結果、以下に述べるように、濃厚ブラシが、準希薄ブラシの延長線上にない、新しい、時には思いがけない性質を示すことを見出した^{1,2)}。豊かな応用に繋がることを期待したい。

PMMA 濃厚ブラシのトルエン膨潤膜を原子間力顕微鏡 (AFM) で調べたところ、その膨潤膜厚はグラフト密度の増加とともに、準希薄ブラシに対する理論的予測を超えて急激に増大し、最も密度の高いブラシの膜厚は伸び切り鎖長の 80~90%にも達することが判明した^{3,4)}。これは、グラフト鎖が高度に伸張配向し、文字通りの「ポリマーブラシ」構造を形成していることを示す。この濃厚ブラシ膨潤膜は圧縮に対して強い抵抗を示すが^{3,4)}、その一方で、摩擦に対する抵抗がほとんどない極低摩擦表面であることを、最近、ナノトライボロジー的に確認した⁵⁾。例えば、ブラシ密度が $0.024 \text{ chains/nm}^2$ の準希薄領域から、同 0.53 chains/nm^2 (表面占有率で約 30%) の濃厚領域に増大するとき、摩擦係数が 3 桁近く低下した。

表面占有率が、30%であることは、乾燥状態のグラフト膜厚が伸び切り鎖長の30%であることを意味する。参考までに、このグラフト密度をもつ分子量10万（重合度1000）の単分散PMMAブラシを例にとると、グラフト鎖の伸び切り鎖長は250 nmであるから、その乾燥膜厚は約75 nmとなり、この値はフリー鎖の非摂動両端間距離約20 nmよりずっと大きい。つまり、このような濃厚ブラシを形成するグラフト鎖は、乾燥状態においても顕著に伸張配向している。この事実に対応すると考えられるが、乾燥濃厚ブラシ膜は等価なスピン・キャスト膜に比べて、高分子量領域でも顕著に高いガラス転移温度をもち⁶⁾、また、熔融状態における圧縮弾性率が40%以上大きい⁷⁾。さらに、中性子反射率測定により、濃厚ブラシは同種のフリーポリマーと熔融状態で全く相溶しないことが確認された⁸⁾。グラフト鎖の伸張配向は、伸張度が大きいほど、多大な形態エントロピー減を伴う。他者との混合は、グラフト鎖にさらなる伸張を余儀なくするが、この大きなペナルティを高分子-高分子混合の僅かなエントロピー増で埋め合わせることは到底できない。つまり、実験が示すとおり、両者は混合しない。これらの諸性質も、すべて濃厚ブラシ特有のものである。

濃厚ポリマーブラシを付与した微粒子は、気液界面で秩序構造を形成する。グラフト鎖の高度な伸張を反映し、隣接粒子間の距離は一般に極めて大きく、分子量とともに増大する⁹⁾。最近、濃厚ブラシを付与した単分散シリカ微粒子が、有機溶媒分散液中でコロイド結晶を形成することを見出した¹⁰⁾。従来、剛体球ポテンシャルとクーロンポテンシャルをそれぞれ駆動力とするハード系およびソフト系コロイド結晶が知られるが、われわれの系の駆動力は伸張グラフト鎖間の長距離相互作用であり、この意味で準ソフト系とも呼ぶべき新しいタイプの結晶である。ハード系とソフト系結晶の相転移点が体積分率でそれぞれ約50%と数%であるのに対し、準ソフト系結晶の典型的な相転移点は10%前後である。濃厚ブラシ付与微粒子に特徴的な高度の分散性が、これら秩序構造形成の背景をなすと考えられる。

- 1) Y. Tsujii, M. Ejaz, S. Yamamoto, K. Ohno, K. Urayama, T. Fukuda, In: R. C. Advincula, W. J. Brittain, K. C. Caster, J. Rühe, Eds.: *Polymer Brushes*, Wiley-VCH, Weinheim (2004)
- 2) Y. Tsujii, K. Ohno, A. Goto, T. Fukuda: *Adv. Polym. Sci.*, in press (2005)
- 3) S. Yamamoto, M. Ejaz, Y. Tsujii, T. Fukuda: *Macromolecules*, **33**, 5608 (2000)
- 4) S. Yamamoto, M. Ejaz, Y. Tsujii, M. Matsumoto, T. Fukuda: *Macromolecules*, **33**, 5602 (2000)
- 5) 岡安, 辻井, 福田: *高分子学会予稿集* **54**, 922 (2005)
- 6) S. Yamamoto, Y. Tsujii, T. Fukuda: *Macromolecules*, **35**, 6077 (2002)
- 7) K. Urayama, S. Yamamoto, Y. Tsujii, T. Fukuda, D. Neher: *Macromolecules*, **35**, 9459 (2002)
- 8) 岡安, 山本, 辻井, 福田, 鳥飼, 武田: *高分子学会予稿集* **54**, 921 (2005)
- 9) K. Ohno, K. Koh, Y. Tsujii, T. Fukuda: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 2751 (2003)
- 10) K. Ohno, T. Morinaga, S. Takeno, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Macromolecules*, **39**, 1245-1249 (2006).