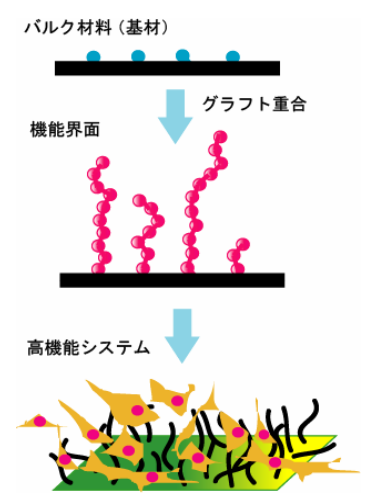


ディビジョン番号	14
ディビジョン名	ナノテク・材料化学

大項目	2. ナノ操作
中項目	2-1. ウェットプロセス
小項目	2-1-3. 表面グラフト重合法

**概要**

材料開発の現場ではバルク材料の界面制御がますます重要になっており、バルク材料の表面に重合開始点を形成した後、そこにあたらなポリマー鎖を成長させるグラフト重合法は重要性を増している。現状でもその応用は多岐に渡るが、将来的には（１）グラフト重合法の進歩による構造制御の精密化、（２）グラフトポリマーの物性予測、（３）応用展開が相乗効果を発揮しながら、大きく発展するだろう。



The diagram illustrates the surface grafting process. It starts with a bulk material (substrate) with functional groups on its surface. Through grafting polymerization, polymer chains are grown from these functional groups, resulting in a high-performance system.

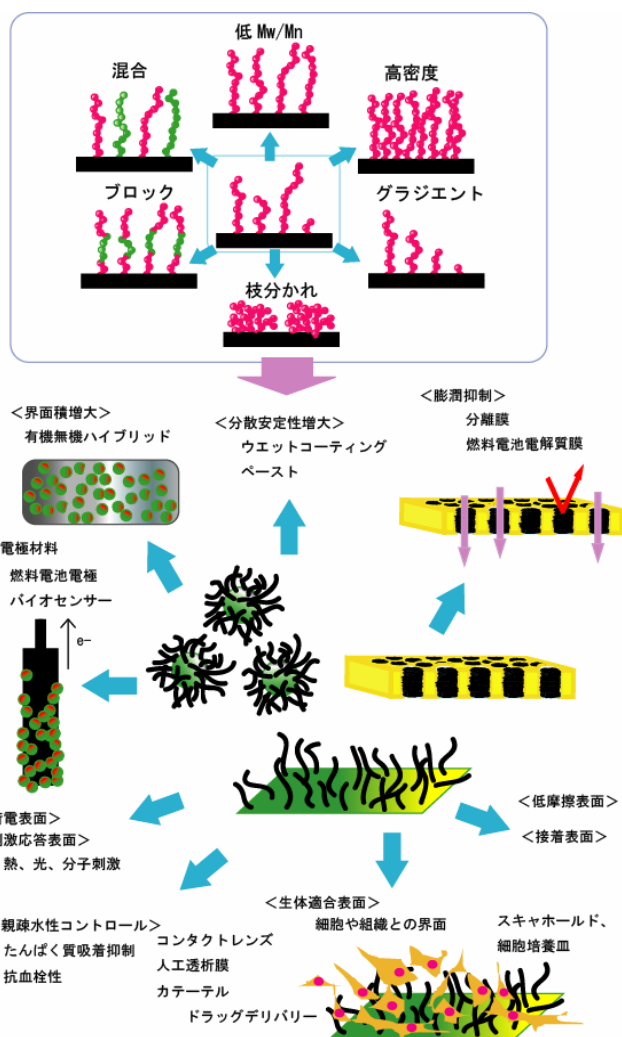
**現状と最前線**

**1) 構造制御:** グラフト重合は 1950 年代初頭の  $\gamma$  線照射重合を契機として、低温プラズマグラフト重合や UV グラフト重合などバルク材料の強度を低下させず、その表面のみを修飾するような方法がさらに一般化した。近年はグラフトポリマーの構造をより簡単に精密に制御する試みがなされている。図に示すように均一分子量分布、高密度化が主に ATRP (Atomic Transfer Radical Polymerization) 法、RAFT (Reversible addition-fragmentation chain transfer) 重合法などにより検討され、特に高密度化においては RAFT 重合法が有望であることが報告されている。ATRP などのリビングラジカル重合的性質を利用したブロックグラフト重合、2 種類の開始剤を SAM (self-assembled monolayer) として同時に形成することによる混合グラフト鎖形成、ナイフ型電極のコロナ放電スキャンを利用したグラジエントグラフト重合、重合ではないが dendrimer 合成と同様の手法による高分岐グラフト構造の形成などが報告されている。また基材となるバルク材料も材質（ポリエチレン・PTFE などの樹脂、シリカ・カーボンなどの無機材料、金などの金属など）、構造（粒子、多孔体など）幅広い材料を対象にグラフト重合が適用可能になりつつある。

**2) 物性予測:** グラフト重合したポリマーが溶媒中でどのような膨潤挙動をとるかがもっとも重要な課題であるが、構造制御ほどに目覚ましい進展は見られない。スケーリング則に基づくアプローチ、平均場計算、MD シミュレーションがポピュラーなアプローチであるが、リニアポリマー物性からの推算是不可能な状況にある。グラフト化によるエントロピーへの効果を含

むような状態方程式の確立などが望まれる。ここから派生して、濡れ性、抗力、接着、摩擦、吸着、静電相互作用など様々な表面物性が表れ、これらの物理的な予測ができるようになることが期待される。

**応用と新規材料開発：** 様々な重合法の確立を受けて、図に示すような多岐に渡る応用分野へと展開しつつある。ナノ～マイクロサイズ粒子の表面へのグラフト重合は、分散安定性、界面積増大などをもたらし、ウエットコーティングによるハイブリッド材料フィルムや3次元電極、さらにDDS (Drug Delivery System) 担体などに有望である。また多孔フィルムの細孔表面中にグラフト重合することによって、膨潤抑制効果を発現し、高度な分離膜や燃料電池用電解質膜などが開発されている。表面状態の変化により、生体適合性を付与したり、抗血栓性を獲得することができ、人工透析膜や人工心臓弁、細胞培養皿、人工関節などメディカル分野でも大きなウエートを占めつつある。



将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
- ・ グラフト鎖の鎖長分布、分布密度などを完全に制御する技術
  - ・ グラフトポリマー各種物性の予測
  - ・ 有機無機界面などグラフト界面で起こる現象の応用
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

生体のように他の接触材料とダイナミックに応答しあう材料の開発

キーワード

プラズマグラフト重合、UV グラフト重合、ATRP、RAFT、

(執筆：伊藤大知／山口猛央)