

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	2-1-4. その他（表面グラフト重合）

概要（200字以内）

リビングラジカル重合によるポリマー鎖の表面グラフトは、自在な表面設計を可能にする画期的な表面機能化法である。この合成化学的ブレークスルーにより、飛躍的に高い密度での表面グラフト化が可能となり、良溶媒中においてポリマー鎖が伸び

The diagram illustrates the process of surface grafting. On the left, '準希薄ブラシ' (quasi-dilute brush) shows sparse, short polymer chains. An arrow labeled '超高密度化' (ultra-high density) points to the right, where '濃厚ブラシ' (dense brush) is formed. The dense brush features '高伸張' (high extension) and '高配向' (high orientation) of the polymer chains, leading to '新物性・機能' (new properties/function). A callout box indicates 'ブレークスルー 表面LRPの成功' (Breakthrough: Success of surface LRP). Below the diagram, a horizontal axis is labeled 'グラフト密度（表面占有率）' (Graft density (surface occupancy)) with an arrow pointing right towards '大' (large).

切り鎖長に匹敵するほど高度に伸長配向する“濃厚ポリマーブラシ”系が実現された。その分子物性には未経験・未解明の興味深い現象が認められ、優れた機能の発現が期待されている。

現状と最前線

様々な材料が示す機能は、外界との相互作用の接点である表面の性質と深く関係する。材料表面にポリマー鎖を固定（グラフト）することにより、その表面特性—接着性、摩擦（潤滑）特性、耐摩耗性、ぬれ性、バリアー性、特定物質の吸着・分離・輸送特性などを劇的に改変しうる。表面に密にグラフトされたポリマー鎖は、良溶媒中、分子鎖間の立体障害を避けるべく表面から垂直方向に延伸された分子集合系「ポリマーブラシ」を形成し、その構造・物性すなわち表面特性は、グラフト鎖の鎖長やグラフト密度に強く依存すると考えられる。しかし、従来法では鎖長や鎖長分布の制御は困難であり、また、達成しうるグラフト密度はグラフト鎖がオリゴマーの場合を除き、いわゆる「準希薄ブラシ」の密度領域に限られていた。

近年、簡便性・汎用性を有する精密重合法として、リビングラジカル重合（LRP）法が飛躍的な発展をみせ、様々な新材料が容易に合成されるようになった¹⁾。このLRP法の表面グラフト重合への適用をブレークスルーとして、長さの揃ったポリマーを飛躍的に高い密度でグラフトすることが可能となった。そのグラフト密度は表面占有率にして数10%にも達し、理論的にも実験的にもほとんど未開拓であった「濃厚ポリマーブラシ」系が実現された²⁾。この濃厚ブラシには、準希薄ブラシとはまったく異なる、独自で斬新な性質の発現が期待される。これま

で、濃厚ブラシが、(i) 伸び切り鎖長に匹敵するほど大きな膨潤膜厚（伸張配向）と高い圧縮抵抗を示すこと、(ii) 大きな浸透圧と高度に延伸された分子鎖形態に由来して、熔融状態でも溶媒中でも（一定以上の大きさの分子をブラシ層に取り込まない）明確なサイズ排除効果を示し、さらに、タンパクなど生体関連物質の吸着を抑制しうること、(iii) 同種ブラシ間でも相互貫入が起らず、その結果、膨潤ブラシ間の摩擦係数が極度に低くなることなどが実証された²⁾。このような濃厚ブラシ効果を有する表面は、多様な応用分野への展開が期待される。

1) 例えば、K. Matyjaszewski, ed., *ACS Symposium Series* Vol. 854 (2003); T. Fukuda: *未来材料*, 1(No. 11), 14 (2001).

2) Y. Tsujii, K. Ohno, S. Yamamoto, A. Goto, T. Fukuda, *Adv. Polym. Sci.*, 197, 1-45 (2006).

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

- ✓ 濃厚ポリマーブラシの基礎科学の確立（新物性・新機能の発掘とその理論的解明および体系化）
- ✓ ブラシ構造の更なる精密化（表面開始リビングラジカル重合の機構的解明と精緻化によるグラフト密度と分子量の更なる向上、タクチシティーの制御）
- ✓ 多様な形状（平板、粒子、多孔質体など）の多彩な材料（有機・無機・金属材料など）への精密表面グラフトと分子デバイスとしての応用

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

- ✓ 多次元制御による高機能化（各種の分子間相互作用を組み込み、機能団や官能基の配置・配向を分子レベルで精密に制御⇒例えば、人工細胞膜の創製）
- ✓ 主鎖共役ポリマーの精密高密度グラフトと配向制御（濃厚ブラシ構造をテンプレートとする分子エレクトロニクス・スピントロニクスデバイスの創製）

キーワード

グラフト重合、リビング重合、ポリマーブラシ、表面改質、自発配向

（執筆者：辻井敬巨）