

科学研究費補助金（特別推進研究）公表用資料
〔事後評価用〕

平成17年度採択分

平成21年 3月31日現在

研究課題名（和文） 濃厚ポリマーブラシの科学と技術

研究課題名（英文） Science and Technology of
Concentrated Polymer Brushes

研究代表者

福田 猛（Fukuda Takeshi）

京都大学・化学研究所・研究員（学術研究奨励）・特任教授



研究の概要：リビングラジカル重合（LRP）を固体表面に応用して超高密度のグラフト鎖集団「濃厚ポリマーブラシ」を創製するという我々の先駆的研究を合成、物性、応用の3側面から発展させ、関連する新しい研究領域を拓く基盤を築いた。より具体的には、濃厚ポリマーブラシのもつ独自で新規な、時には驚くべき諸性質を掘り起こして体系化するとともに、これに基づく新しい分子デバイス等の概念や、より精緻/汎用的な濃厚ブラシ合成法を開拓した。

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：表面開始LRP、高伸張鎖、極低摩擦、サイズ排除、新規コロイド結晶

1. 研究開始当初の背景

界面に一端を固定された高分子鎖の集団に関する従来の研究は、比較的低密度で試料合成の可能な「準希薄ポリマーブラシ」に限られていた。我々は、リビングラジカル重合（LRP）の利用により、桁違いに高密度な「濃厚ポリマーブラシ」の合成に世界に先駆けて成功するとともに、濃厚ブラシ中の柔軟な高分子鎖が、良溶媒中で伸び切り鎖長に匹敵するほど高度に伸長配向するという驚くべき事実を発見した。

2. 研究の目的

濃厚ポリマーブラシという未知・未経験の高分子系自発配向組織が、様々な分野の基礎および応用科学の新しい局面を拓くシーズになりうるという認識の下で、これを（1）合成、（2）物性、（3）応用の3つの切り口から系統的かつ包括的に研究し、新しい科学技術の領域に育てることを目的とした。

3. 研究の方法

LRPの基礎化学とその利用による多彩な濃厚ブラシ合成法について研究する。合成したブラシ試料については、各種の精鋭測定装置によりその構造・物性を精密評価する。さらに、これらの成果を基に、濃厚ブラシを新規な分子デバイス等に応用するための材料学的な基礎研究を行う。以上の研究を効果的かつ包括的に行うため、高分子の合成、物性、材料、各々の先端的研究者よりなる研究チームを組む。

4. 研究の主な成果

4.1 LRP法に基づく合成化学的成果

（1）有機テルル化合物を用いるLRP法に関して、光誘起型LRPを開発し、これを利用した濃厚ブラシの合成法と、光マスクを併用した濃厚ブラシの二次元パターンニング法を確立した。光を用いた濃厚ブラシ合成のはじめての成功例である。

（2）ゲルマニウム、スズ、リン、窒素、酸素、あるいは炭素化合物を触媒とする新しい機構のLRPである可逆連鎖移動触媒重合（RTCP）を開発した。金属触媒を使用せず、低毒性や低コストを特長とする濃厚ブラシ等の新材料の合成に道を拓いた。

（3）高圧下（5000気圧）のLRPにより、300万を超える高分子量の分布の狭いポリマーが生成することを発見した。常圧下のLRPでこのようなポリマーを合成することは原理的に極めて困難である。5000気圧下でのシリカ微粒子表面からのLRPにより、分子量300万以上で分布の狭いグラフト鎖からなる濃厚ポリマーブラシ（乾燥膜厚1μm超）の合成に成功した。

4.2 構造・物性科学的成果

（4）ポリマーブラシの膨潤膜厚のグラフト鎖密度と鎖長依存性に関して、平面基板と球面基板の両者に共通に適用しうる簡潔な規準式を理論的に導出し、原子間力顕微鏡法（AFM）や動的光散乱法による実験で実証した。これにより、濃厚ブラシ領域を決定する実験的規範が確立した。

〔 4 . 研究の主な成果 (続き) 〕

(5) A F M法により測定した良溶媒中の対向ポリマーブラシ間の摩擦係数に関して、準希薄ブラシ系が、荷重の増大に伴って極低摩擦領域からこれより約 3 桁も摩擦係数の大きい領域への「摩擦転移」を示すのに対し、濃厚ブラシ系は荷重の大きさにかかわらず、またポリマーの種類によらず、常に極低摩擦係数を示した。これは濃厚ブラシ層の大きな浸透圧と高度に延伸された分子鎖形態に起因する、学術上極めて興味深い特性である。

ゲル表面を対向表面とし、異種高分子間の斥力的相互作用を組み込むことにより、マクロスコピックにも同等の極低摩擦系を実現した。応用面で重要な成果である。

(6) 多孔性シリカモノリスの内表面に親水性高分子である P H E M A の濃厚ブラシを付与し、これを分離カラムとする G P C 実験により、濃厚ブラシがサイズ排除効果をもつことを実証した。これは、クロマトグラフィーや生体適合性表面の新しい概念を与える。

4 . 3 応用科学的成果

(7) 構造の明確な高分子量ポリマー濃厚ブラシを付与した、完全な溶媒分散性をもつ単分散シリカナノ粒子の合成に先駆的な成功を収めた。また、この技術の拡張により、単分散中空微粒子、濃厚ブラシ付与高屈折率硫化亜鉛 (ZnS)、ホウ酸担持濃厚ブラシなどの機能性微粒子の合成法を確立した。

(8) 濃厚ブラシ付与シリカ微粒子の分散液が、ブラシ間の長距離相互作用を駆動力とする新しいタイプのコロイド結晶を形成することを発見し、これを準ソフト系コロイド結晶と位置づけるとともに、その結晶化濃度や結晶構造をブラシ構造との関連で体系づけた。

また、微粒子間架橋反応によるコロイド結晶の固定化やコロイド結晶系への色素添加によるレーザー発振に初歩的成功を収め、関連光学デバイスの構築への可能性を示した。

(9) 各種の親水性ブラシと各種タンパクやマウス由来 L929 繊維芽細胞との水中の接触実験で、濃厚ブラシ構造そのものがタンパクや細胞に対して抗吸着・抗接着効果をもつことを実証した。また、親水性濃厚ブラシ付与ナノ粒子の優れた血中滞留性とガン組織への集積を確認した。これらの成果は、新しい生体インターフェースとしての濃厚ブラシの有望性を示す。

(10) イオン液体濃厚ブラシ付与シリカ粒子とその積層膜の合成に成功した。積層膜の示す高いイオン導電性は、微粒子の規則配列構造に起因したイオン導電チャンネル構造の形成を示唆し、リチウムイオン電池等への応用が期待される。また、濃厚ブラシの高配向・伸張構造をテンプレートとして活用した有機薄膜太陽電池の試作にも成功した。これ

らは、次世代デバイスとしての濃厚ブラシのポテンシャルの高さを示唆する。

(11) 汎用ポリマーフィルム基材表面への濃厚ブラシ付与に関する複数の技術を開発し、濃厚ブラシの応用範囲を拡大した。

5 . 得られた成果の世界・日本における位置づけとインパクト

濃厚ポリマーブラシという未知・未経験の高分子組織の示す新規で独自の諸特性を世界に先駆けて掘り起こすとともに、これを合成、物性、応用の 3 側面から学術的に体系づけた。これにより、濃厚ブラシを応用性豊かな新領域として内外の研究者に印象づけ、関連する諸分野の基礎および応用研究に強いインパクトと新展開の契機を与えた。

6 . 主な発表論文

(研究代表者は太字、研究分担者は二重下線、連携研究者は一重下線)

(1) T. Arita, Y. Kayama, K. Ohno, Y. Tsujii, **T. Fukuda**, High-Pressure Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate for Well-Defined Ultrahigh Molecular-Weight Polymers, *Polymer*, **49**, 2426-2429 (2008).

(2) C. Yoshikawa, A. Goto, Y. Tsujii, N. Ishizuka, K. Nakanishi, A. Kishida, **T. Fukuda**, Surface Interaction of Well-Defined, Concentrated Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) Brushes with Proteins, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **45**, 4795-4803 (2007).

(3) K. Ohno, T. Morinaga, S. Takeno, Y. Tsujii, **T. Fukuda**, Suspensions of Silica Particles Grafted with Concentrated Polymer Brush: Effects of Graft Chain Length on Brush Layer Thickness and Colloidal Crystallization, *Macromolecules*, **40**, 9143-9150 (2007).

(4) A. Goto, H. Zushi, N. Hirai, T. Wakada, Y. Tsujii, **T. Fukuda**, Living Radical Polymerizations with Germanium, Tin, and Phosphorus Catalysts—Reversible Chain Transfer Catalyzed Polymerization (RTCP), *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 13347-13354 (2007).

(5) C. Yoshikawa, A. Goto, Y. Tsujii, **T. Fukuda**, T. Kimura, K. Yamamoto, A. Kishida, Protein Repellency of Well-Defined, Concentrated Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) Brushes by Size-Exclusion Effect, *Macromolecules*, **39**, 2284-2290 (2006).

ホームページ等

<http://www.cpm.kuicr.kyoto-u.ac.jp/05/index.html>