

Title	超高密度ポリマーブラシの構造と物性
Author(s)	福田, 猛
Citation	(2002)
Issue Date	2002-02
URL	http://hdl.handle.net/2433/84764
Right	p.1-317学術雑誌掲載論文の抜き刷り、出版社に著作権許諾が得られていないため未掲載。
Type	Research Paper
Textversion	publisher

“超高密度”ポリマーブラシの構造と物性

(課題番号 12450385)

平成12年度～平成13年度科学研究費補助金 (基盤研究(B)(2))

研究成果報告書

京 都 大 学 図 書



9810053500

平成14年3月

附 属 図 書 館

研究代表者 福 田 猛

(京都大学化学研究所)

“超高密度”ポリマーブラシの構造と物性

(課題番号 12450385)

平成 12-13 年度科学研究費補助金 (基盤研究(B)(2))

研究成果報告書

平成 14 年 3 月

研究代表者 福田 猛

(京都大学化学研究所)

研究組織

研究代表者：福田 猛（京都大学化学研究所・教授）

研究分担者：辻井敬巨（京都大学化学研究所・助教授）

交付研究経費

平成 12 年度 14,300 千円

平成 13 年度 2,600 千円

計 16,900 千円

研究発表

(1) 学会誌等*

(* 文献番号は添付資料の番号に等しい)

- 1) S. Yamamoto, M. Ejaz, Y. Tsujii, M. Matsumoto, T. Fukuda
Surface Interaction Forces of Well-Defined, High-Density Polymer Brushes Studied by Atomic Force Microscopy. 1. Effect of Chain Length
Macromolecules, **33**, 5602-5607 (2000).
- 2) S. Yamamoto, M. Ejaz, Y. Tsujii, T. Fukuda
Surface Interaction Forces of Well-Defined, High-Density Polymer Brushes Studied by Atomic Force Microscopy. 2. Effect of Graft Density”
Macromolecules, **33**, 5608-5612 (2000).
- 3) S. Yamamoto, Y. Tsujii, T. Fukuda
Atomic Force Microscopic Study of Stretching Single Polymer Chain in Polymer Brush
Macromolecules, **33**, 5995-5998 (2000).
- 4) T. Fukuda, A. Goto, K. Ohno
(Feature Article) Mechanisms and Kinetics of Controlled Radical Polymerizations
Macromol. Rapid Commun., **21**, 151-165 (2000).
- 5) A. Goto, T. Fukuda
Comparative Study on Activation Rate Constants for Some Styrene/Nitroxide Systems
Macromol. Chem. Phys., **201**, 2138-2142 (2000).
- 6) T. Fukuda, A. Goto
Kinetics of Living Radical Polymerization
ACS Symp. Ser., **768**, 27-38 (2000).

- 7) M. Ejaz, K. Ohno, Y. Tsujii, T. Fukuda
Controlled Grafting of a Well-Defined Glycopolymers on a Solid Surface by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization
Macromolecules, **33**, 2870-2874 (2000).
- 8) H. Okamura, K. Miyazono, M. Minoda, K. Komatsu, T. Fukuda, T. Miyamoto
Synthesis of Highly Water-Soluble C₆₀ End-Capped Vinyl Ether Oligomers with Well-Defined Structure
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **38**, 3578-3585 (2000).
- 9) A. Goto, Y. Tsujii, T. Fukuda
"Effects of Acetic Anhydride on the Activation and Polymerization Rates in Nitroxide-Mediated Polymerization of Styrene
Chem. Lett., 788-789 (2000).
- 10) A. Goto, K. Sato, T. Fukuda, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang
Mechanism and Kinetics of RAFT-Based Polymerizations of Styrene and Methyl Methacrylate
Macromolecules, **34**, 402-408 (2001).
- 11) K. Yamada, M. Minoda, T. Fukuda, T. Miyamoto
Amphiphilic Block and Statistical Copolymers with Pendant Glucose Residues: Controlled Synthesis by Living Radical Cationic Polymerization and The Effects of Copolymer Architecture on Their Properties
J. Polym. Sci., Polym. Chem., **39**, 459-467 (2001).
- 12) S. Yamamoto, Y. Tsujii, T. Fukuda
Characteristic Phase-Separated Monolayer Structure Observed for Blends of Rodlike and Flexible Polymers
Polymer, **42**, 2007-2013 (2001).
- 13) Y.-D. Ma, K.-S. Sung, Y. Tsujii, T. Fukuda
Free-Radical Copolymerization of Styrene and Diethyl Fumarate. Penultimate-Unit Effects on Both Propagation and Termination Processes
Macromolecules, **34**, 4749-4756 (2001).
- 14) M. Ejaz, Y. Tsujii, T. Fukuda
Controlled Grafting of a Well-Defined Polymer on a Porous Glass Filter by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization
Polymer, **42**, 6811-6815 (2001).
- 15) Y. Tsujii, M. Ejaz, K. Sato, A. Goto, T. Fukuda
Mechanism and Kinetics of RAFT-Mediated Graft Polymerization of Styrene on a Solid Surface. 1. Experimental Evidence of Surface Radical Migration
Macromolecules, **34**, 8872-8878 (2001).
- 16) M. Ejaz, S. Yamamoto, Y. Tsujii, T. Fukuda
Fabrication of Patterned High-Density Polymer Graft Surfaces. 1. Amplification of

Phase-Separated Morphology of Organosilane Blend Monolayer by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization

Macromolecules, **35**, 1412-1418 (2002).

17) C. Yoshikawa, A. Goto, T. Fukuda

Reactions of Polystyryl Radicals in A Monomer-Free Atom Transfer Radical Polymerization System

e-Polymers, **2002**, No.13: www.e-polymer.org.

18) Y. Kwak, A. Goto, Y. Tsujii, Y. Murata, K. Komatsu, T. Fukuda

A Kinetic Study on the Rate Retardation in Radical Polymerization of Styrene with Addition-Fragmentation Chain Transfer

Macromolecules, **35**, 3026-3029 (2002).

19) Y. Tsujii, M. Ejaz, S. Yamamoto, T. Fukuda, K. Shigeto, K. Mibu, T. Shinjo

Fabrication of Patterned High-Density Polymer Graft Surfaces. II. Amplification of EB-Patterned Initiator Monolayer by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization

Polymer, in press.

20) T. Fukuda, A. Goto, Y. Kwak, Y.-D. Ma

Penultimate Unit Effects in Free Radical Copolymerization

Macromol. Symp., in press.

21) A. Goto, Y. Kwak, C. Yoshikawa, Y. Tsujii, Y. Sugiura, T. Fukuda

Comparative Study on Decomposition Rate Constants for Some Alkoxyamines

Macromolecules, in press.

22) C. Yoshikawa, A. Got, T. Fukuda

Quantitative Comparison of Theory and Experiment on Living Radical Polymerization Kinetics. 1. Nitroxide-Mediated Polymerization

Macromolecules, in press.

参考文献

23) A. Goto, T. Fukuda

Determination of the Activation ate Constants of Alkyl Halide initiators for Atom Transfer Rdical Polymerization

Macromol. Rapid Commun., **20**, 633-636 (1999).

出版物

24) 福田 猛 ; 分担執筆 (第 2 編 2.2 節 : pp. 107-114 : “安定ラジカルによるリビングラジカル重合”)

ラジカル重合ハンドブックー基礎から新展開まで

エヌ・ティー・エス、1999

25) 大野工司、福田 猛 ; 分担執筆 (第 4 編 2.1 節 : pp. 576-583: “糖を持つポリマー”)

ラジカル重合ハンドブック—基礎から新展開まで
エヌ・ティー・エス、1999

- 26) 箕田雅彦、綿岡 勲、福田 猛、宮本 武明
ポリマクロモノマーの精密合成とその二、三の性質
化繊講演集、57, 81-88 (2000).
- 27) T. Fukuda
Comments on 'Living Polymerization: Rationale for Uniform Terminology' by Darling et al.
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **38**, 1719-1720 (2000).
- 28) 辻井敬亘、福田 猛
リビングラジカル重合による表面設計
高分子加工、50, 58-65 (2001).
- 29) 福田 猛
最近のリビングラジカル重合
未来材料、1 (No. 11), 14-21 (2001).
- 30) T. Fukuda, A. Goto, Y. Tsujii; Chapter 9 ("Kinetics of Living Radical Polymerization")
"Handbook of Radical Polymerization", K. Matyjaszewski, T. P. Davis, Ed.,
John Wiley & Sons, New York, 2002:
- 31) 福田 猛、後藤 淳、馬永大
ラジカル共重合速度論：最近の展開
化繊講演集、58, 印刷中(2002).

(2) 口頭発表

- 1) T. Fukuda
"Functional Polymers by Living Radical Polymerization"
Mini-symposium on Recent Advances in Living Radical Polymerization
2000. 12. 19 Eindhoven University of Technology, Eindhoven, The Netherlands
- 2) T. Fukuda
"Propagation and termination processes in radical copolymerization"
3rd IUPAC International Symposium on Free Radical Polymerization: Kinetics and Mechanism
2001. 3. 3-9 Il Ciocco, Tuscany, Italy
- 3) Y. Tsujii, M. Ejaz, K. Sato, A. Goto, T. Fukuda
"Mechanism and kinetics of RAFT-based graft polymerization of styrene on a solid surface"
3rd IUPAC International Symposium on Free Radical Polymerization: Kinetics and Mechanism
2001. 3. 3-9 Il Ciocco, Tuscany, Italy
- 4) S. Yamamoto, M. Ejaz, Y. Tsujii, T. Fukuda

- “High-density polymer brushes: preparation by the surface-initiated ATRP technique and their characterization”
3rd IUPAC International Symposium on Free Radical Polymerization: Kinetics and Mechanism
2001. 3.3-9 Il Ciocco, Tuscany, Italy
- 5) T. Fukuda
“Kinetics of Living Radical Polymerization”
European Polymer Federation, Europolymer Congress
2001. 7.15-20 Eindhoven University of Technology, The Netherlands
- 6) T. Fukuda
“Controlled Synthesis of Branched/Grafted Polymer Systems by Living Radical Polymerization”
Gordon Research Conference on Elastomers
2001. 8. 5-10 Colby-Sawyer College, New London, U.S.A.
- 7) T. Fukuda
“Living Radical Polymerization on Solid Surfaces”
Controlled Polymer Synthesis
2001. 12. 3-4 Royal Sonest Hotel, Cambridge, U.S.A.
- 8) 福田 猛
“ラジカルリビング重合における機能解析と新規高分子合成への利用”
第 49 回高分子年次大会 2000.5. 名古屋国際会議場
- 9) 辻井敬亘
“リビングラジカル重合法による高分子ブラシ表面の精密設計とそのキャラクターゼーション”
第 50 回高分子年次大会 2001.5. 大阪国際会議場
- 10) 福田 猛
“リビングラジカル重合：材料技術への応用の可能性”
繊維学会夏季セミナー 2001.9. しまなみ交流館
- 11) 後藤 淳、Muhammad Ejaz、辻井敬亘、福田 猛
“リビングラジカル重合法による表面グラフト重合の精密制御[I]活性化速度定数の決定”
第 49 回高分子年次大会 2000.5. 名古屋国際会議場
- 12) Muhammad Ejaz、佐藤弘一、丸本泰弘、後藤 淳、辻井敬亘、福田 猛
“リビングラジカル重合法による表面グラフト重合の精密制御[II]交換移動反応(RAFT)法の適用”
第 49 回高分子年次大会 2000.5. 名古屋国際会議場
- 13) 山本真平、辻井敬亘、福田 猛

- “リビングラジカル重合法による表面グラフト重合の精密制御[III]ブロック共重合体ブラシの合成”
第 49 回高分子年次大会 2000.5. 名古屋国際会議場
- 14) 山本真平、Muhammad Ejaz、辻井敬亘、福田 猛、宮本武明
“高分子ブラシの構造と物性に及ぼすグラフト密度の影響”
第 49 回高分子年次大会 2000.5. 名古屋国際会議場
- 15) 箕田雅彦、遠藤正樹、綿岡勲、福田 猛、宮本武明、梶原莞爾
“官能基を有するポリマクロモノマーの精密合成とその性質”
繊維学会年次大会 2000.6. 京都大学化学研究所
- 16) Muhammad Ejaz、丸本泰弘、山本真平、辻井敬亘、福田 猛、宮本武明
“リビングラジカル重合法による表面グラフト重合の精密制御”
繊維学会年次大会 2000.6. 京都大学化学研究所
- 17) 山本真平、辻井敬亘、福田 猛、宮本武明
“ブロック共重合体高分子ブラシの合成と性質”
繊維学会年次大会 2000.6. 京都大学化学研究所
- 18) 吉川千晶、後藤 淳、福田 猛
“リビングラジカル重合系における 2 分子停止反応に関する研究”
第 46 回高分子研究発表会 2000.7. 兵庫県民会館
- 19) 後藤 淳、辻井敬亘、福田 猛
“リビングラジカル重合の反応速度論的研究[I]種々のスチレン/ニトロキシル系の活性化速度定数と分解速度定数の決定”
第 49 回高分子討論会 2000.9. 東北大学川内北キャンパス
- 20) 佐藤弘一、後藤 淳、辻井敬亘、福田 猛
“リビングラジカル重合の反応速度論的研究[II]スチレンおよび MMA の RAFT 重合系の活性化機構”
第 49 回高分子討論会 2000.9. 東北大学川内北キャンパス
- 21) 辻井敬亘、Muhammad Ejaz、佐藤弘一、後藤 淳、福田 猛
“リビングラジカル重合の反応速度論的研究[III]RAFT 機構による表面グラフト重合”
第 49 回高分子討論会 2000.9. 東北大学川内北キャンパス
- 22) 辻井敬亘、山本真平、福田 猛
“AFM フォース測定による高密度高分子ブラシのキャラクタリゼーション [I]PMMA ブラシの構造と物性”
第 49 回高分子討論会 2000.9. 東北大学川内北キャンパス
- 23) 山本真平、辻井敬亘、福田 猛
“AFM フォース測定による高密度高分子ブラシのキャラクタリゼーション[II]高分子電解質ブラシの構造と物性”
第 49 回高分子討論会 2000.9. 東北大学川内北キャンパス

- 24) 吉川千晶、後藤 淳、辻井敬亘、福田 猛
“リビングラジカル重合系における 2 分子停止反応に関する研究”
第 49 回高分子討論会 2000.9. 東北大学川内北キャンパス
- 25) 廣瀬祐一、Ejaz Muhammad、辻井敬亘、福田 猛、石戸谷昌洋
“リビングラジカル重合による自己架橋型高分子の精密合成とそのゲル化挙動”
第 49 回高分子討論会 2000.9. 東北大学川内北キャンパス
- 26) 三輪伸浩、福田 猛、箕田雅彦
“リビングラジカル重合法による N-イソプロピルアクリルアミドのブロックコポリマーの合成”
第 49 回高分子討論会 2000.9. 東北大学川内北キャンパス
- 27) 辻井敬亘、Muhammad Ejaz、山本真平、後藤 淳、福田 猛
“リビングラジカル重合による表面設計”
第 9 回ポリマー材料フォーラム 2000.11. 千里ライフサイエンスセンター
- 28) 辻井敬亘、丸本泰弘、Muhammad Ejaz、後藤 淳、福田 猛
“リビングラジカル重合法によるシリカ微粒子の精密表面修飾”
第 9 回ポリマー材料フォーラム 2000.11. 千里ライフサイエンスセンター
- 29) 郭泳完、後藤 淳、佐藤弘一、辻井敬亘、福田 猛
“付加開裂移動 (RAFT) 型リビングラジカル重合の反応速度論的研究[I]スチレン・MMA (共) 重合系の重合速度”
第 50 回高分子年次大会 2001.5. 大阪国際会議場
- 30) 佐藤弘一、後藤 淳、辻井敬亘、福田 猛
“付加開裂移動 (RAFT) 型リビングラジカル重合の反応速度論的研究[II]スチレン・MMA 共重合系における RAFT 反応への前末端基効果”
第 50 回高分子年次大会 2001.5. 大阪国際会議場
- 31) Ejaz Muhammad、辻井敬亘、福田 猛
“表面開始リビングラジカル重合の多孔質材料への適用”
第 50 回高分子年次大会 2001.5. 大阪国際会議場
- 32) 久野純平、大岡正孝、大北英生、伊藤紳三郎、辻井敬亘、福田 猛
“高密度グラフト鎖による光機能表面の創製—高密度グラフト鎖への光機能性基の導入—”
第 50 回高分子年次大会 2001.5. 大阪国際会議場
- 33) 吉川千晶、後藤 淳、辻井敬亘、福田 猛
“原子移動重合 (ATRP) 法を用いたセルロースの精密グラフト重合”
第 50 回高分子年次大会 2001.5. 大阪国際会議場
- 34) 廣瀬祐一、Ejaz Muhammad、辻井敬亘、福田 猛、石戸谷昌洋
“リビングラジカル重合による自己架橋セグメントを有するブロック共重合体の精密合成”
第 50 回高分子年次大会 2001.5. 大阪国際会議場

- 35) 吉川千晶、後藤淳、辻井敬亘、福田 猛
“原子移動重合 (ATRP) 法を用いたセルロースの精密グラフト重合”
第 8 回セルロース学会年次大会 2001.7. 三重大学
- 36) 高慶武、三輪伸浩、山本真平、辻井敬亘、福田 猛
“リビングラジカル重合法による tert-ブチルアクリレートの表面グラフト重合”
第 47 回高分子研究発表会 2001.7. 兵庫県民会館
- 37) 丸谷英三、山本真平、辻井敬亘、福田 猛
“リビングラジカル重合法による磁性体粒子表面への精密グラフト重合”
第 47 回高分子研究発表会 2001.7. 兵庫県民会館
- 38) 廣瀬祐一、Ejaz Muhammad、辻井敬亘、福田 猛、石戸谷昌洋
“リビングラジカル重合による自己架橋型コポリマーの精密合成”
第 47 回高分子研究発表会 2001.7. 兵庫県民会館
- 39) 森永隆志、則末智久、後藤 淳、佐藤弘一、福田 猛
“規制ラジカル重合により合成したポリスチレン溶液のダイナミクスに関する研究”
第 50 回高分子討論会 2001.9. 早稲田大学大久保キャンパス
- 40) 大岡正孝、久野純平、大北英生、伊藤紳三郎、辻井敬亘、福田 猛
“高密度グラフト鎖による光機能表面の創製”
第 50 回高分子討論会 2001.9. 早稲田大学大久保キャンパス
- 41) 伊藤大道、福田 猛、渡辺順次
“リビングラジカル重合を用いた側鎖型液晶高分子の合成と高次構造”
第 50 回高分子討論会 2001.9. 早稲田大学大久保キャンパス
- 42) 山本真平、辻井敬亘、福田 猛
“PMMA 高密度ブラシの熱的性質”
第 50 回高分子討論会 2001.9. 早稲田大学大久保キャンパス
- 43) 浦山健治、Dieter Neher、山本真平、辻井敬亘、福田 猛
“Nomarski 干渉計による PMMA 高密度ブラシの圧縮弾性率の評価”
第 50 回高分子討論会 2001.9. 早稲田大学大久保キャンパス
- 44) Ejaz Muhammad、山本真平、辻井敬亘、福田 猛
“高密度グラフト表面のモルホロジー制御”
第 50 回高分子討論会 2001.9. 早稲田大学大久保キャンパス

研究成果

1. 緒言

物質の機能発現において表面・界面の果たす役割は極めて大きく、その精密な構造制御が高機能化に結びつくことは論をまたない。表面グラフト重合は、nm から μm オーダーのグラフト層を形成させることが可能であり、また、重合するモノマーの種類を変えることにより多様な表面特性を付与できることから広く行われている表面改質法の一つである。特に、材料表面に導入された重合開始基を用いる場合、高い密度でのグラフト化が期待できるが、表面特性と深く関わるグラフト鎖の分子量、分子量分布およびグラフト密度（グラフト鎖の表面密度）を制御することは困難であった。我々は、リビングラジカル重合の簡便性と原理的単純性に表面グラフト重合への応用の可能性をいち早く見出し、表面開始によるリビング・グラフト重合に着手した。リビングラジカル重合は、ラジカル重合によって分子量分布が狭く構造の明確な高分子を簡便に合成しうるとして近年世界的に注目されている重合法で、適用可能なモノマー種が広範であることや操作が簡便であることなど、他のリビング重合系にはない利点を有する。本重合法の適応により我々は、鎖長および鎖長分布の制御された高分子鎖を従来になく高い密度でグラフトすることに成功し、更に、隣接グラフト鎖間の立体反発によりグラフト鎖はほぼ伸びきった形態をとり、文字通りのポリマーブラシを形成することを明らかにした。この結果は、本法が異方性の高い均一性に優れた超薄膜を作成しうるとして期待できることを意味する。

以下に、「リビングラジカル重合法による表面グラフト重合の精密制御」と「生成するグラフト層の構造と物性」に関する研究成果を報告する。

2. 表面グラフト重合の精密制御

2.1 鎖長および鎖長分布の制御

図1に、表面グラフト化の手法を模式的に示す。開始剤1あるいは2を Langmuir-Blodgett (LB) 法あるいは化学吸着法によりシリコン基板およびシリカ微粒子（平均粒径約 12nm）表面に固定化した後、ハロゲン化銅（ $\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}$ ）/リガンド（L）錯体を用いてメタクリル酸メチル（MMA）あるいはスチレン（S）の原子移動ラジカル重合（ATRP）を行った。ATRP 法はリ

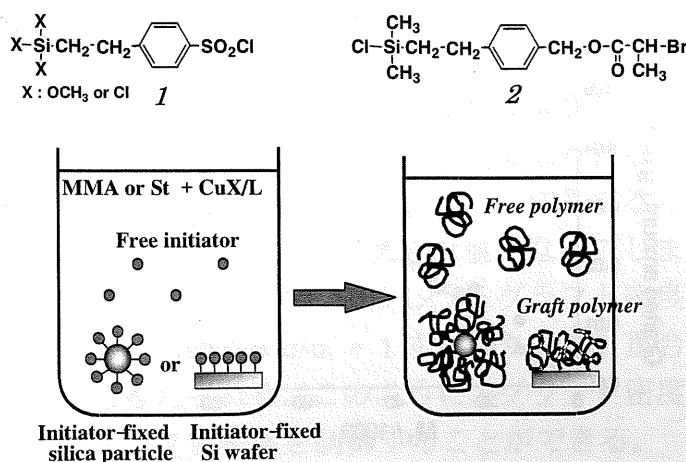
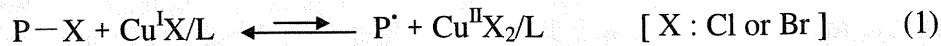


図1 リビングラジカル重合による表面グラフト重合の模式図

ビングラジカル重合法の一つであり、高分子末端ハロゲン (P-X) を $\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2/\text{L}$ 錯体が引き抜くことにより可逆的に生成する成長ラジカル(P \cdot)にモノマーが付加して進行し、十分な頻度での可逆的活性化・不活性化により分子量分布が規制される。



ここで、フリーな(固定されていない)重合開始剤を加えることがグラフト重合を精密に制御する上で重要であることが判明した。これは、平板基板など比表面積の小さな材料表面へのグラフト重合の場合、固定化開始剤の濃度を十分に高くすることが難しいため重合中(1)式における $\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2/\text{L}$ 錯体濃度が十分に上がらず、十分な頻度で P \cdot の可逆的不活性化が起こらないためである。我々は、 $\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2/\text{L}$ 錯体を直接系中に添加するかわりに、フリー開始剤の添加により間接的に $\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2/\text{L}$ 錯体濃度を上げることを試みた。これは、添加開始剤により生成する高分子(フリーポリマー)が鎖長および鎖長分布に関してグラフト鎖の指標となりうると期待されたためである。

フリー開始剤存在下、シリコン基板およびシリカ微粒子表面に固定化した開始剤 1 により MMA のグラフト重合を行った。フリーポリマーの数平均分子量 M_n は、狭い分子量分布を保ったまま、重合率に比例して増大した。図2に、エリプソメトリー法および赤外吸収分光法により定量したグラフト量とフリーポリマーの M_n の関係を示す。シリコン基板表面でもシリカ微粒子表面でも、また、フリー開始剤濃度によりグラフト重合速度を変えても(図中●および▲)、グラフト量は M_n に比例して増大した。これは、活性化頻度がグラフト鎖末端とフリーポリマー末端で同等であり、両者がほぼ等しい分子量を有することを示唆する。これを直接確認するため、シリカ微粒子の HF 加水分解処理によりグラフト鎖を切り出し、その分子量および分子量分布を測定した。図3に示すように、グラフト鎖は狭い分子量分布 ($M_w/M_n < 1.3$) を有している

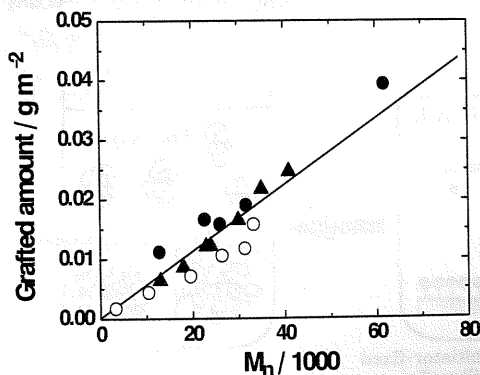


図2 グラフト量とフリーポリマーの M_n の関係
●▲ : シリコン基板表面、○シリカ微粒子表面

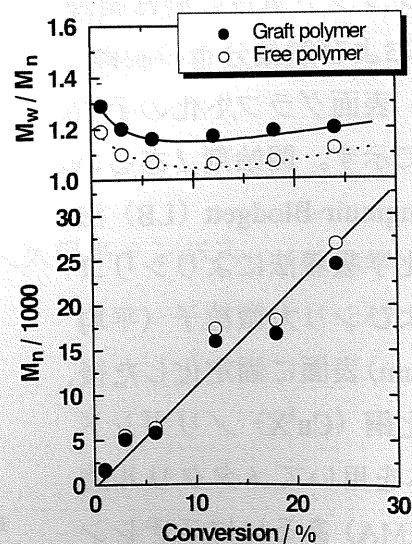


図3 M_n および M_w/M_n と重合率の関係
● : グラフト鎖、○フリーポリマー

とともに、その M_n はフリーポリマーの値にほぼ等しく、期待されたようにフリーポリマーがグラフト鎖の良い指標となることが明らかとなった。従って、図2における横軸はグラフト鎖の M_n と読み替えることができる。すなわち、グラフト量はグラフト鎖の M_n に比例して増大すると結論できる。これは、グラフト密度を一定に保持しつつグラフト重合が進行していること、すなわち、グラフト重合が規制されリビング的に進行していることを意味する。図2の直線の傾きより、グラフト密度はおよそ 0.4 chains/nm^2 と見積もられる。この値は、グラフト鎖1本あたりの専有面積に換算するとモノマー断面積の約3倍にすぎないという極めて高いグラフト密度である。表面開始による従来のラジカル重合では、一旦生成したラジカルは不可逆停止するまで成長し順次グラフト鎖を生成するため、先に成長したグラフト鎖の立体障害のためその近傍へのグラフト化が妨げられる。これに対して、本系では重合がリビング的に進行、すなわち、すべてのグラフト鎖がほぼ均等に成長するため、隣接グラフト鎖間の立体障害が軽減されたことも、高いグラフト密度が得られた要因と考えられる。

2.2 グラフト密度の制御

上述のように、リビングラジカル重合により高密度グラフト化に成功した。そこで、グラフト密度の制御（低密度化）を目的として、重合開始基の光分解性について検討した。開始剤1を固定化した基板に紫外線照射を施し、高感度反射赤外分光法により開始基の表面密度 (σ_i) を定量した。次いで、この基板上で MMA のグラフト重合を行い、グラフト量よりグラフト密度 (σ) を見積もった。図4に、 σ_i および σ の照射量（時間）依存性を示す。非常に興味深いことに、照射量の増大とともに σ_i は単調に減少するのに対して、 σ は最初およそ一定であり σ_i が σ にほぼ等しくなった後減少し始めることがわかる。すなわち、 σ には敷居値が存在し、それ以上に大きくはなり得ないことを示している。未照射サンプルでは、すべての開始基から PMMA が成長すると仮定すると、その密度は PMMA のバルク密度よりもはるかに大きな値となってしまう。 σ の敷居値は、隣接グラフト鎖間の立体障害等のために達成しうるグラフト密度の最大値と考えられる。この敷居値以下では、開始効率 $\sigma/\sigma_i = 1$ すなわち ATRP 重合系の特徴である高い開始効率が達成されると考えられる。このように、グラフト密度に敷居値が存在するものの、照射量によりグラフト密度を制御することができる。

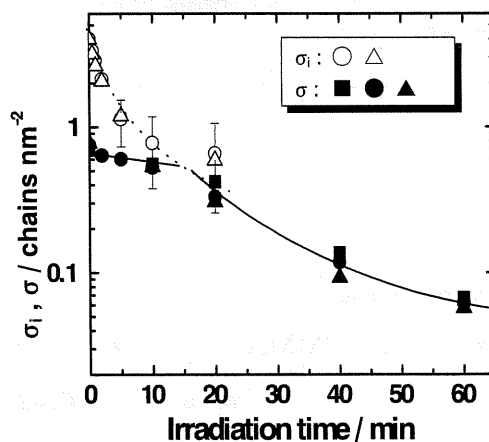


図4 開始基の表面密度 (σ_i) およびグラフト密度 (σ) と紫外線照射時間の関係

3. 高密度高分子ブラシ層の構造と物性

3.1 膨潤膜の性質

高分子の一端が固体表面に固定化されたグラフト鎖は、そのグラフト密度が高くなると隣接グラフト鎖間の相互作用（立体反発）により基板表面に対して垂直方向に引き伸ばされたコンホメーションを取り、いわゆる高分子ブラシ層を形成する。その延伸の程度はグラフト密度に強く依存し、ブラシ表面の物性に大きく影響する。前述のように、リビングラジカル表面グラフト重合により調製された高分子グラフト（ブラシ）表面は従来にない高いグラフト密度を有しているため、表面設計の観点からその構造と物性を明らかにすることは重要である。本節では、原子間力顕微鏡（AFM）による液中フォース測定（図5）を通して明らかとなった高密度高分子ブラシの構造ならびに表面間相互作用について述べる。

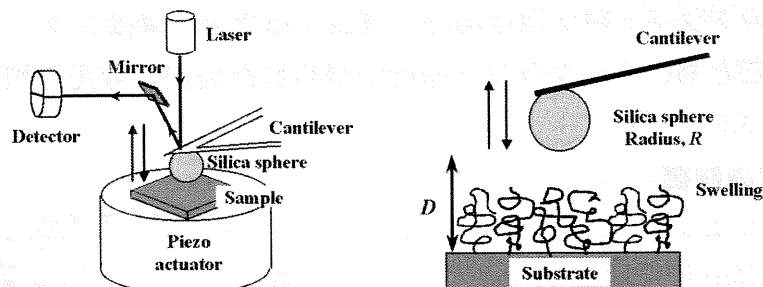


図5 AFMによるフォース測定の実験原理図

図6に、トルエン（良溶媒）中、カンチレバー先端に固定化したシリカ粒子（直径10 μm ）により、PMMA ブラシ層を圧縮した時のフォースカーブ（表面間力の距離依存性）の一例を示す。膨潤したPMMA グラフト鎖の立体反発によるフォース（反発力）が観測され、圧縮に伴い急激に増大している。ここで、 L_e は立体斥力の観測されはじめる距離であり、ブラシ層の平衡膨潤膜厚に相当する。立体斥力は、ブラシ層の乾燥膜厚（ L_d ）に比して遙かに大きな距離（ D_0 ）で急激に立ち上がっており、用いたカンチレバーでは

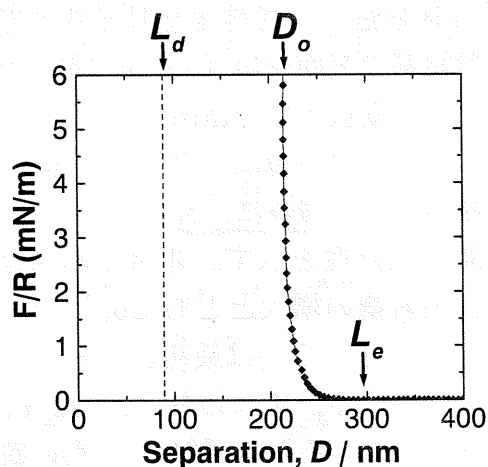


図6 トルエン中におけるPMMA ブラシに対するフォースカーブ

これ以上圧縮することができない。通常、AFMによるフォース測定で得られる距離は、基板表面からの距離（ D ）ではなく、試料をそれ以上圧縮できない膜厚、すなわち、 D_0 からの相対的な距離であり、これがAFMによるフォース測定の最大の欠点であった。筆者らは、高分子ブラシ層のみをスクラッチし、その境界領域のAFMイメ

ージを観察することにより D_0 を実測し、 D を正確に見積もることに成功した。

平衡膨潤膜厚 L_e は、 M_n および σ の増大につれて大きくなった。図7に、トルエン中で膨潤した PMMA ブラシの L_e と重量平均の伸びきり (all-trans コンホメーション) 鎖長 ($L_{c,w}$) との比をグラフト密度に対して両対数プロットしたものを示す。従来研究されてきた “semidilute” 高分子ブラシの結果を中抜き記号で合わせて示した。高分子鎖の種類 (鎖の断面積) の異なる高分子ブラシの結果を比較するために、グラフト密度はモノマー単位の断面積あたりに換算した無次元化値 σ^* を用いた。本研究の高分子ブラシのグラフト密度 (図中、●および■) が従来のものに比べていかに高い領域をカバーしているかがわかる。最もグラフト密度の高い試料では、 L_e は伸びきり鎖長の約90%にも達することが判明した。また、図7に示すように、高分子の種類、鎖長、グラフト密度の異なる高分子ブラシの結果が1本の曲線 (マスターカーブ) を描いていることは特筆に値する。

高密度高分子ブラシの特徴が圧縮に対する強い反発 (抵抗) 力であることが判明した。これは、 D_0/L_e 比 (平衡膨潤時に比べてブラシ層をどの程度まで圧縮できるかの指標) により評価することができる。図8に示すように、 M_n および σ の増大につれて D_0/L_e 比は大きくなり、ブラシ層がより圧縮されにくくなることがわかる。 M_n および σ の大きな試料では、膨潤膜厚の20~30%、 L_d の約3倍にしか圧縮できない。この大きな立体反発力は、コロイド粒子表面にグラフトした場合には高い分散安定性を付与できるものと期待される。

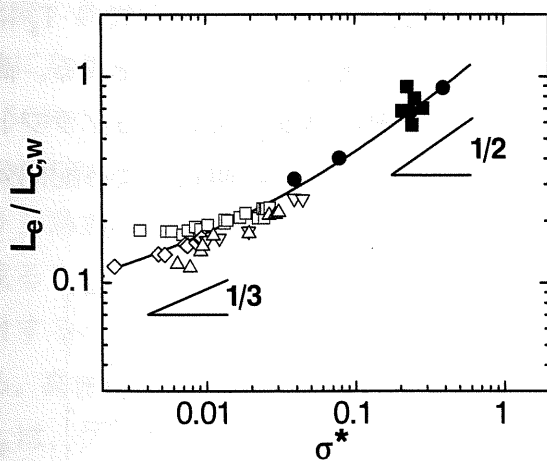


図7 $L_e/L_{c,w}$ と σ^* の関係
 (1) PMMA brushes: ■ ($M_w = 31300-267400$), ● ($M_w = 71400$); (2) poly(St-*b*-dimethylsiloxane): □ ($M_{w,PSt} = 60000$), ◇ ($M_{w,PSt} = 169000$); (3) poly(ethylene oxide-*b*-St): △ ($M_{w,PEO} = 30800$), ▽ ($M_{w,PEO} = 19600$),

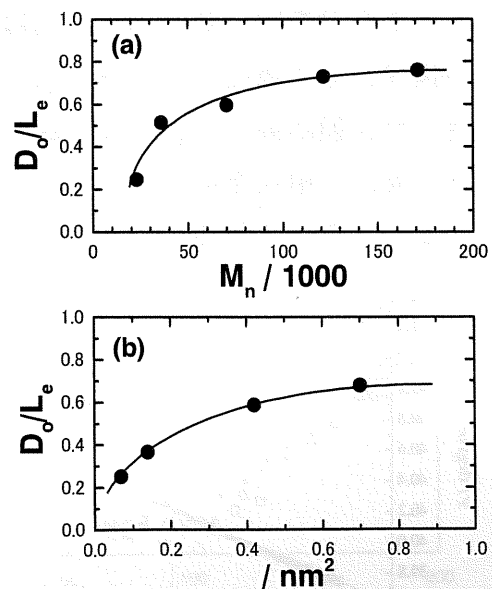


図8 D_0/L_e の M_n および σ 依存性

3.2 PMMA 高密度ブラシ乾燥膜の熱的性質

高分子固体の界面・表面近傍の高分子鎖はバルク状態と比較してきわめて異なったエネルギー状態にある。それゆえ、高分子固体の界面・表面における構造や物性はバルク状態のそれとは大きく異なることが知られている。高分子超薄膜において観察されるガラス転移温度(T_g)の低下(または上昇)はその良い例である。薄膜化によって T_g が変化する原因として、高分子鎖と界面との相互作用や薄膜化による高分子鎖の形態変化などの様々な理由が考えられているが、現在のところ明確な理解は得られていない。

以下に、鎖長の異なる種々の高密度ポリメタクリル酸メチル(PMMA)の T_g を温度可変分光エリプソメトリー法により評価し、高密度ブラシと膜厚および分子量がほぼ等しいキャスト膜の T_g を比較する。温度可変分光エリプソメトリー測定は、自作のホットステージを分光型エリプソメーター(M-2000U, J. A. Woollam)に組み込み、ビームの入射角を 70° に固定して一定速度(2K/min)で温度を変化させながら行った。また、試料表面への水分などの吸着を防ぐために、測定は真空下で行った。試料の温度は熱電対を用いて直接測定した。

図9に、降温過程で測定したエリプソメトリー角 ψ の温度依存性を示す。 ψ は降温に伴って減少していくことがわかる。 ψ は測定の範囲では膜厚にほぼ比例すると見なせるので、 ψ の傾き(すなわち熱膨張率)が大きく変化する温度が試料の T_g となる。本実験では、図に示すように2つの直線部分の交点の温度を T_g とした。

上記の手法で測定した高密度ブラシ膜およびキャスト膜の T_g を膜厚に対してプロットしたものを図10に示す。図は分子量の大きい極限でも高密度ブラシ膜の T_g は同じ膜厚、分子量を有するキャスト膜と比べて約 10°C 程度高いことを示唆する。高密度ブラシ膜が高い T_g を示す要因としては、グラフト鎖の運動を束縛するグラフト点(基板との相互作用が強い)が多いことに加えて、グラフト鎖の伸張による配向効果によると考えられる。

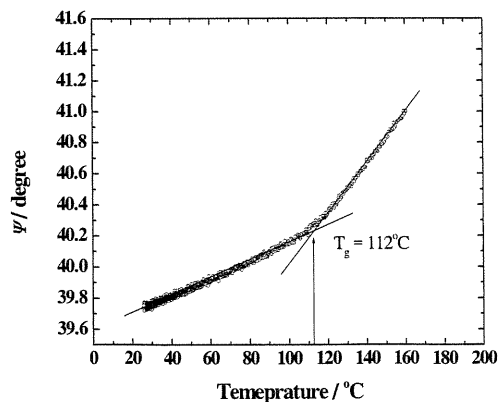


図9 クーリングモードによるエリプソメトリー スキャンの一例: スピンコート PMMA film ($L_d = 91\text{nm}$)

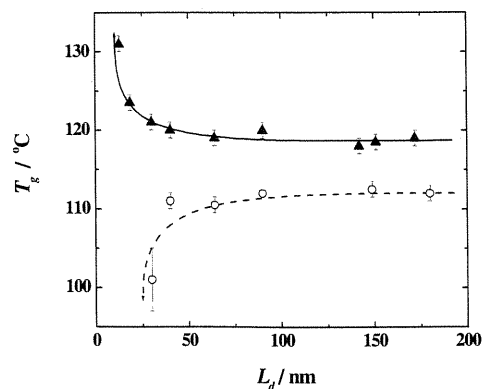


図10 グラフト膜(▲)とスピンコート膜(○)の T_g と L_d の関係

3.3 高密度ブラシ乾燥膜の圧縮弾性率

ここでは、バルク状態の PMMA 高密度ブラシ薄膜の誘電測定および Nomarski 干渉計を用いた電気力学測定を行い、ガラス状態、熔融（ゴム）状態の弾性率およびガラス転移温度 (T_g) を評価した。得られた結果を、ほぼ同じ膜厚と分子量の PMMA スピンコート膜の結果と比較する。試料として、Al（下部電極）次いで SiO_x 膜（10nm）を蒸着したガラス基板の上に、表面開始 LRP 法により、PMMA ブラシ薄膜を作製した。110°C、真空下で1時間熱処理後、上部の Al 電極を蒸着した。本研究で用いた Nomarski 干渉計においては、試料を挟む2つの電極対の一方にのみ交流電場 (E) が印加され、生じた膜厚変化 Δh のために他方の電極対に反射したビームとの間に位相差 ϕ が生じる。電気歪み効果による Δh は E^2 に比例し、印加した交流電場の2倍の周波数で誘起される。Nomarski 干渉計の原理に基づき、ビーム強度差 ($A-B$) の時間変化の該当周波数成分を lock-in detection することにより、 $\phi(\Delta h)$ を測定することができる。印加した交流電場の周波数は 2500Hz である。また、誘電率と電気歪み定数のデータに対して SiO_x 層の効果を考慮した補正を行った。

各温度で Δh の E^2 依存性を調べ、電気歪み定数 a ($\Delta h/h_0 = aE^2$) の温度依存性を求めた。 a は、誘電率実部 (ϵ') と plate compressibility (κ_p : $\Delta h/h_0 = \kappa_p \sigma$, σ ; 試料への応力) の次式の関数である。

$$a = -\frac{\epsilon_0 \kappa_p}{2} \left[\epsilon' + \frac{(\epsilon' + 2)(\epsilon' - 1)}{3} \right] \quad (2)$$

各温度の a と ϵ' のデータと(2)式より、 κ_p を計算した結果を図 1 1 に示す。 κ_p はガラス状態の低い値から、 T_g 付近の試料の軟化に伴い増加し、熔融（ゴム）状態ではほぼ一定値になる。最も興味深い点は、 T_g 以上において、高密度ブラシ薄膜の κ_p ($= 0.45 \sim 0.5 \text{GPa}^{-1}$) が、スピンコート膜の κ_p ($\approx 0.75 \text{GPa}^{-1}$) の 2/3 程度の大きさであることである。この結果は、熔融状態で、高密度ブラシ薄膜がランダムコイル鎖から成るスピンコート膜よりも圧縮に対する抵抗が大きいことを意味する。高密度ブラシ薄膜のより小さい κ_p は、グラフト鎖がランダムコイル状態よりも高度に伸長されていることによる strain-hardening に起因すると考えられ、逆ランジュバン関数を用いた古典的な非ガウス網目鎖モデルによって定性的に説明できる。

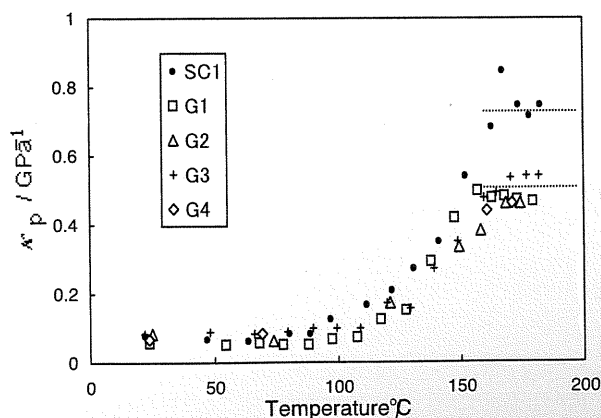


図 1 1 スピンコート膜(●: SC1)とグラフト膜(G1 ~G4)の plate compressibility と温度の関係

4. 結語

表面に適当な開始基を化学結合で導入した固体（シリコン基板、シリカ微粒子、金属微粒子など）に原子移動ラジカル重合(ATRP)や可逆的付加・開裂連鎖移動(RAFT)ラジカル重合などのリビングラジカル重合法(LRP)を適用し、固体表面に 0.7 chains/nm² にも達する高密度で長さおよび化学構造の制御された各種のモノマーからなるグラフト鎖（ポリマーブラシ）を形成する技術を確立した。

これら高密度グラフト膜の特性を膨潤状態および乾燥状態で調べた結果、キャスト法による（通常の）高分子薄膜とは著しく異なる性質を有する新規な分子集合組織であることが判明した。例えば、良溶媒中において高密度グラフト膜中の分子鎖は膜面に垂直な方向に高度に伸張し、伸び切り鎖長の 80~90% にも達する膜厚を与える。膨潤膜の圧縮弾性率はグラフト鎖長とともに増大する非スケーリング性を示す。また、乾燥膜のガラス転移温度 T_g は等価なキャスト膜に比べて、低分子量領域（膜厚で約 50 nm 以下）および高分子量領域で特徴的な差異を示した。特に、実験データは分子量が無限に大きい極限においてもポリメタクリル酸メチル(PMMA)高密度グラフト膜の T_g がバルク PMMA のそれに比して約 8 K 高いことを示しており、表面グラフトという界面効果が膜のバルクな性質に及ぶことが判明した。また、溶融グラフト膜の圧縮弾性率も等価なキャスト膜に比して約 50% 高いことが示された。