

高分子鎖を簡単に垂直に立てる ～表面偏析と自己組織化による高分子ブラシ調製法を開発～

名古屋大学大学院工学研究科（研究科長：新美 智秀）の関 隆広（せき たかひろ）教授、永野 修作（ながの しゅうさく）名大 VBL 准教授、原 光生（はら みつお）助教、向井 孝次（むかい こうじ）（大学院生）の研究グループは、液晶の自己組織化作用を利用して、材料表面で高分子鎖を簡単に垂直に配向させる新しい方法を開発しました。

材料表面を高分子物質で被覆して表面の特性を変えることは、摩擦特性、濡れ性、生体適合性等の制御で極めて重要で、産業上多くの場面で使われています。通常、被覆した高分子物質の鎖は丸まった状況ですが、高密度に高分子を被覆することで鎖が表面に対して垂直に配向し、これに起因して特異な高分子特性が発現することが最近明らかになっています。このような垂直に配向する高分子鎖を実現するには、従来は表面開始リビング重合の高分子合成技術を用いる必要がありました。これに対して、本研究では、ポリスチレンの汎用高分子と液晶高分子を結び付けたブロック共重合体を汎用ポリスチレンに少量混合して加熱するだけで、このポリマーが表面に偏析して、液晶高分子の自己組織化の作用で鎖部分が表面に垂直に配向する現象を見出しました。溶媒がなくても、完全伸びきり状態で常識的には考えにくい 80% というレベルまで、高分子鎖が伸長します。

基材となる汎用高分子とブロック共重合体には多くの組み合わせが考えられ、極めて簡単に高密度な高分子ブラシが作成できることから、今後は、新たな高分子表面研究の学理の発展とブロック共重合体技術の産業応用へ寄与することが期待されます。

この研究成果は、ドイツ化学会誌「Angewandte Chemie International Edition (アングヴァンテヘミー・インターナショナルエディション)」(DOI: 10.1002/anie.201607786)のオンライン版に early view として掲載されました (2016 年 10 月 11 日)。

この研究は、JSPS 科研費、基盤研究(S) 16H06355、萌芽研究 15K13784、新学術領域研究「高次複合光応答(代表：宮坂 博)」15H01084 の支援で進められました。

【ポイント】

・ きわめて簡単に高密度表面高分子ブラシ構造を作成

これまで高密度高分子ブラシは、合成スキルと手間を要する表面開始リビング重合により作成されてきました。これに対して、本手法は、汎用ポリマーと対応するブロック共重合体を混合して加熱するという合成スキルを要せず極めて簡単な手法で同等な表面高分子ブラシ構造ができます。基本的かつ簡単な原理に基づいており、高分子表面技術において大きな波及効果を持つと期待されます。混ぜて加熱するだけですので、量産にも適用できます。

・ 精密かつ自在な表面設計が可能

これまでは、表面開始グラフト重合では重合操作後、どのような高分子ブラシが作成されるか、実際に行ってみないとわからず、合成後に手間のかかるキャラクタリゼーション（膜厚、分子量、分子配向、表面状態の評価）が必須でした。また、目的通りのものが必ずできるとは限りませんでした。本手法では、合成やキャラクタリゼーションが容易な溶液重合で精密に合成した素性のよく分かったブロック共重合体をそのまま用いるため、高分子ブラシ鎖の分子量の調整など、設計通りの目的の表面ブラシ構造が再現良くできあがります。

【概要】

汎用高分子であるポリスチレンの溶液にアゾベンゼン側鎖をもつ液晶高分子からなるブロック共重合体（PS-*b*-PAz）を少量（5-10 重量%）混合して薄膜を作成し、130℃（ポリスチレンのガラス転移温度以上）に加熱することで、PS-*b*-PAz がポリスチレン膜の空気側の最表面へ偏析します。その際、液晶の自己組織化作用（自ら構造を作ろうとする作用）と横方向に可動できるポリスチレンアンカー部分の協同作用により、高度に伸長した（伸びきり鎖の約 80%）高密度ブラシが自発的に形成されることを見出しました。こうして調製されたブラシ構造は、これまで当グループで既に発表した表面開始リビング重合で得られた液晶高分子のブラシ構造と同等であり、直線偏光を使ってアゾベンゼン分子も高度に水平に一様にかつ高度に配向させられる光配向特性を持つこともわかり、新たな光機能薄膜材料としての応用も期待されます。

【研究背景と内容】

高分子材料や無機材料の表面を改質することはエレクトロニクス、医薬・バイオ等の産業できわめて重要です。接着、濡れ、摩擦特性のコントロールだけでなく、液晶ディスプレイパネル製造における液晶配向、生体適合性を有する人工臓器、細胞培養の培地なども表面設計と目的通りの構造形成がそれらの技術の鍵です。

基板表面を高分子鎖で覆う手法の一つとして表面開始グラフト重合法があります。基板表面に重合開始剤を付けておき、そこからモノマーを重合させます。丁寧にゆっくりリビング重合させることで、高密度な高分子鎖のブラシ構造ができることがすでに分かっている

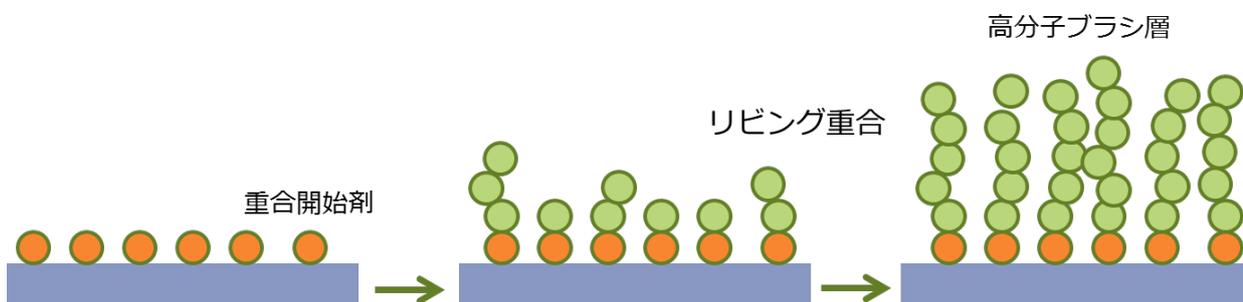
ます。高分子鎖は基板面に対してより垂直方向に伸びたブラシ構造は、ガラス転移温度や摩擦特性、生体適合性などに、特異な変化が見られ、学術的に興味深いもので、世界中で広く研究が進められています。しかしこれまでは、こうしたブラシ構造をつくる表面開始リビング重合法は合成上のスキルを要し、重合操作で必ずしも目的通りのものができるわけではありません。また、基材もガラスのような無機固体に制限されます。

本研究にて、柔軟な高分子材料上に、使用するブロック共重合体の分子量の特性をそのまま反映したブラシ構造が自発的に再現良く形成される現象を見出しました。ポリスチレンに少量の目的とするブロック共重合体を溶媒中で混合して成膜し、ポリスチレンのガラス転移温度以上の加熱をするだけで、ポリスチレン膜表面に高密度なブラシ構造ができることを見出しました。表面への偏析は、水の濡れ性、X線光電子分光測定で確認できます。この際、表面ブラシを形成した PA_z の主鎖は伸びきり状態の約 80% という、極めて高く延伸されていることが透過型電子顕微鏡観測からわかりました。PA_z の分子量を大きくすればそのまま比例して表面ブラシ層の厚みも大きくなります。アゾベンゼン液晶部位がポリスチレン基材に水平に配向していることは、膜の斜めから照射する X 線測定から確かめられます。

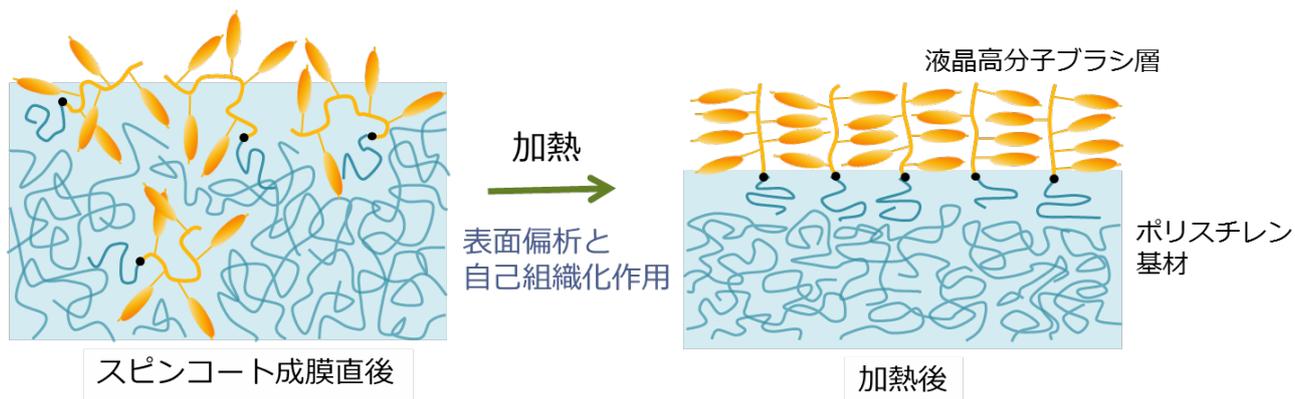
通常成膜法では、液晶高分子の薄膜を主鎖は基板平面に平行になるので、高分子鎖が自ら垂直に配向する現象は極めて珍しい例です。アゾベンゼン分子は偏光を照射することにより均一に配向させられることが知られています。高分子鎖が基板に垂直に配向するのでアゾベンゼンの液晶部位は平行に配向することから、効率よく光配向させることができ、この光配向機能は過去に研究した表面開始リビング重合法で得たブラシ膜の特性と同等であることもわかりました。

今回はモデル実験としてポリスチレンを用いていますが、操作と原理が単純であることから、広範な汎用高分子を基材として用いて広範な液晶性ブロック共重合体を対象とした展開が可能であると考えています。

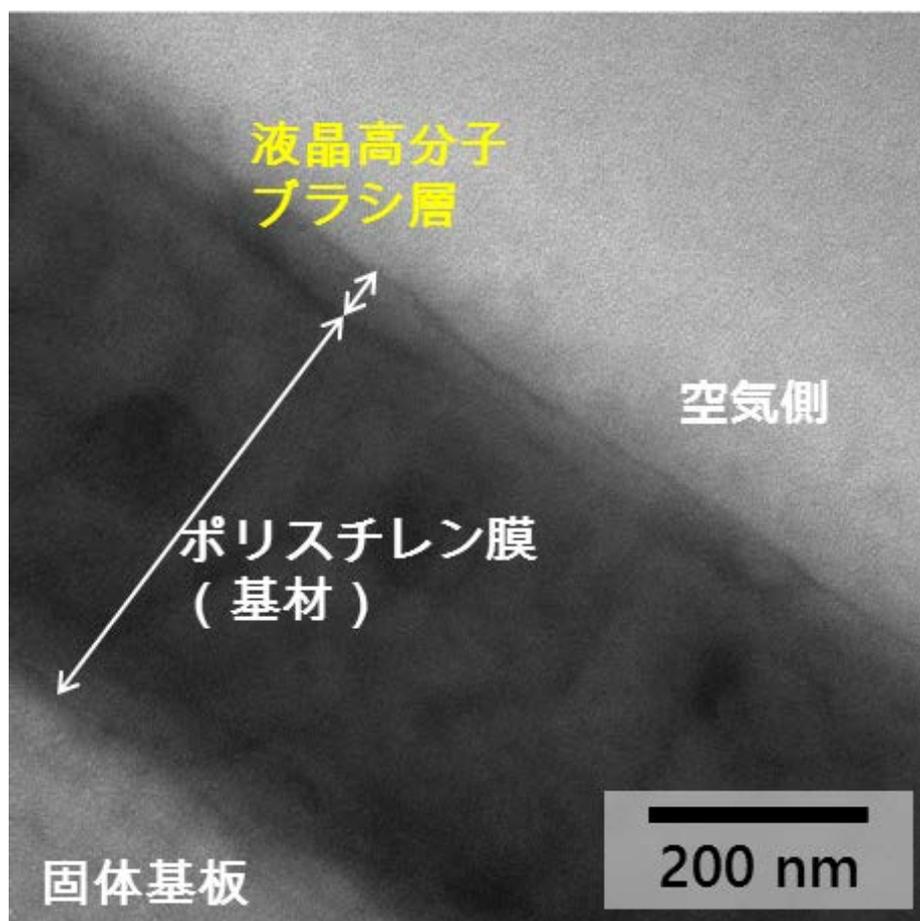
従来の高分子ブラシ製法（合成装置と熟達した操作技術が必要）



今回開発された高分子ブラシ製法（合成装置は不要、容易な操作で常に再現できる）



次の図にポリスチレン膜上に形成されたポリマーブラシ層の電子顕微鏡像を示します。



断面の透過型電子顕微鏡像

【成果の意義】

・ 広く知られる自己組織化膜 (self-assembled monolayers、SAM) の高分子バージョン
金表面でのアルキルチオールを精緻な SAM 形成現象はよく知られています。欠陥のない単分子膜が形成するメカニズムは分子通しの引力と、金表面でアンカーとしてのチオールが横方向に動きうるために、熱力学的に安定な状態へと進むことができるためです。今回見出した現象は、高分子鎖の垂直配向単分子膜形成と捉えることができます。このブラシ膜はブロック共重合体のポリスチレンブロック部分が、基材のポリスチレンと相溶するとともに、ガラス転移温度以上での加熱によって側方に動くことができる動きと、最表面の液晶高分子の自己組織化作用とのシナジー作用のために欠陥のない伸長高密度ブラシ構造が自発的に形成されたものと考えられます。高分子表面設計の新しい考え方を提出しています。

・ 柔らかい高分子表面での高度な組織化現象

表面開始グラフト重合による高分子ブラシ形成、あるいは上記の SAM 形成にしても、足場の固い無機材料表面が対象です。これに対して、本手法では、ソフトマテリアルである高分子膜の表面に高度なブラシ組織体が形成されます。これまでの固体基板や固体粒子に捉われず、フレキシブルな高分子基板を対象としており、将来的には高分子微粒子表面をも対象とできると期待されます。高分子表面修飾の考え方における新たな方向性を提案するものです。表面開始リビング重合による作成手法に加え、材料の選択が大きく広がります。

・ 機能性ブロック共重合体の実用化へ向かう新たな道筋

液晶性や光・電子応答機能をもつ機能性ブロックを持つブロック共重合体は、一般的に合成に手間がかかり、大量合成と大量使用にはなじみません。本手法では、ほとんどの膜材料の成分は汎用高分子からなり、表面だけを少量のブロック共重合体で覆うことになるため、高価なブロック共重合体を少量の使用で大きな効果を生むことができます。各種機能性ブロック共重合体を実用化あるいは産業化に向かわせる上で新たな道筋を示しています。

【用語説明】

高分子ブラシ

基板表面から高分子主鎖があたかもブラシの毛のように生えていることから、この名称があるが、イメージがわきやすく学術論文でもよく使用される名称である。

表面開始リビング重合法

高分子の精密合成の研究者により開発され、基板表面での特異な高分子鎖のふるまいの学術的興味や技術面での期待から、この手法が広く世界的に用いられるようになった。基板表面に開始剤を化学結合しておき、リビングラジカル重合で丁寧に高分子を作成することで高密度に生えた高分子ブラシを作ることができる。

表面偏析

二つ以上の成分を混ぜて膜を作った際、表面エネルギーの小さな成分、高分子であれば低分子量、あるいは柔軟・枝分かれの多いものが表面へ偏在しやすい。こうした物質が表面へ移動することを表面偏析という。

自己組織化

自由エネルギーを最小とするように分子や高分子、無機物質などが自発的に集合して、ある構造をとることをいう。自己組織化単分子膜や生体膜、ベシクル形成が良く知られた例である。この研究の場合、学術的には日本語で“自己集合”と表現した方が正しい。

光配向

光反応性の膜に偏光や斜めに光を照射することで、特定な方向に光反応性分子（アゾベンゼンが最もよく使用される）が配向する。近年では、光配向技術として液晶ディスプレイの製造工程にも使われ始めている。

【論文名】

掲載雑誌： **Angewandte Chemie International Edition**
(アンゲヴァンテヘミー・インターナショナルエディション)

論文名： **High-density liquid crystalline polymer brushes formed via surface segregation and self-assembly**
(表面偏析と自己組織化にて形成した高密度液晶高分子ブラシ)

著者： **Koji Mukai, Mitsuo Hara, Shusaku Nagano, Takahiro Seki**
(向井 孝次、原 光生、永野 修作、関 隆広)

DOI: **10.1002/anie.201607786**