<総説>

(受理：平成 27 年 9 月 29 日)

ポリメタクリル酸メチル (PMMA) ブラシの
立体規則性制御に基づく新規機能性界面創製
Preparation of Novel Functional Interface using
Polymethyl Methacrylate (PMMA)
Brush with Well-Controlled Stereoregularity

平井 智康^{*, **, ***}・佐藤 雅尚^{*}・高原 淳^{*, **, ***}
Tomoyasu HIRAI, Masanao SATO and Atsushi TAKAHARA

1. はじめに

ポリマーブラシは基材に対して共有結合^{1~3)}あるいはイオン結合^{4,5)}を介して固定化された高分子機能性材料である。そのため、材料の表面に対してポリマーブラシとして用いた高分子に由来する優れた機能を恒久的に付与することが可能になる。また、特に濃厚ブラシと呼ばれるポリマーブラシは極めて密に分子鎖が凝集することで、バルクとは異なる特異な構造および物性を示すため、基材への革新的な表面改質剤として近年幅広い分野において注目されている⁶⁾。

これまでに、求められる機能を導入したモノマーを重合することにより様々なポリマーブラシが開発されている。ポリマーブラシの分子量分布は材料の機能に大きな影響を及ぼすため、分子量、分子量分布の制御を可能にするリビングラジカル重合法に基づく調製が主流となっている⁷⁾。しかしながら、リビングラジカル重合法に基づき調製した濃厚ブラシでは、モノマーに由来する機能は付与でき一方で、高分子同士が密に凝集するため、ポリマーブラシ表面から内部に向かって新たに機能性分子を導入できない。一方で、グラフト密度の低いポリマーブラシでは、機能性

平井 智 康

現職：九州大学先端物質化学研究所
高原研究室 助教
経歴：2010年3月 東京工業大学
大学院 理工学研究科 有機・
高分子物質専攻 博士課程
修了 博士(工学)(柿本・
早川研究室)
2010年4月 九州大学大学院
工学研究院応用科学部門(機
能)田中研究室 特任助教
2013年4月 現在に至る
専門：高分子合成、高分子表面・界
面構造解析

佐 藤 雅 尚

現職：九州大学工学府物質創造工学
専攻博士課程1年
経歴：2011年4月～2014年3月 九
州大学物質科学工学科
2014年4月～2015年9月 九
州大学工学府物質創造工学専
攻 修士課程(高原研究室)
2015年10月 九州大学工学府
物質創造工学専攻 入学 博
士課程(高原研究室)
専門：高分子合成

高 原 淳

現職：九州大学先端物質化学研究所
教授
経歴：1983-1985年 九州大学 助
手
1985-1999年 九州大学 助
教授
1999年-九州大学先端物質化
学研究所 教授
現在に至る
専門：高分子表面・界面、ハイブリッ
ドポリマー、量子ビームを用い
たソフトマテリアルの構造解析

* 九州大学大学院工学府
Graduate School of Engineering, Kyushu University

** 九州大学 先端物質化学研究所
Institute for Materials Chemistry and Engineering,
Kyushu University

*** 九州大学 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所
International Institute for Carbon-Neutral Energy
Research (WPI-I²CNER), Kyushu University
福岡市西区元岡 744 〒819-0395
744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan
(平成 27 年 日本接着学会奨励賞受賞)

図1 ポリマーブラシを基盤とする新規界面創製の概念図

分子の導入は可能であるものの、濃厚ブラシに起因する特異な機能は失われてしまう。濃厚ブラシの機能を維持したまま、新たな機能性分子を導入するための技術は確立されておらず、材料としての応用に限界がきている。

立体規則性を精密に制御した高分子は特殊な条件下で処理することで、アタクチックの高分子とは異なる特異な構造および物性を示す。イソタクチックに制御したポリメタクリル酸メチル (PMMA) はトルエンから調製した膜において二重螺旋構造を形成する一方、シンジオタクチックに制御した PMMA はトルエン溶液中において熱処理を施した後、室温まで溶液を冷却することで単一の螺旋構造を示し、その螺旋構造の内部に溶媒分子あるいは C_{60} 分子を内包することが先行研究より明らかにされている^{8~10)}。ポリマーブラシの一次高構造を制御することで、これまでに成し遂げられていない、機能性分子の内包を可能にする新規界面の創製が可能になることが期待される (図1)。

リビングアニオン重合は、分子量、分子量分布、立体規則性の精密制御を可能にする優れた重合法である¹¹⁾。この重合法をポリマーブラシの調製に適用することで、新規ポリマーブラシの創製が期待される。本報では、表面開始リビングアニオン重合に基づき分子量、分子量分布、立体規則性を精密に制御した新規 PMMA ブラシの創製を行い、ポリマーブラシを用いた新規機能性界面の創製手法を提案する。

2. 精密重合法に基づくポリマーブラシの調製

これまでに様々な化学構造からなるポリマーブラシが調製されている。ポリマーブラシの合成法として、基材に対して開始剤を固定化し、そこからポリマーブラシを調製する“graft from 法”と調製した高分子を基材に対して後から固定化する“graft to 法”との二種類に大別される。前者を用いることで高分子鎖の数密度の高いポリマーブラシが得られる。一方、後者より合成したポリマーブラシからは高分子の立体的な高さがより数密度の低いポリマーブラシが得られる。ポリマーブラシの数密度が増加すると、立体的な高さがより隣接するポリマーブラシ同士が相互作用し、基材に対して垂直方向に配向した構造を形成する。グ

ラフト密度が 0.1 chains/nm^2 の領域からなるポリマーブラシは濃厚ブラシと定義されており、分子鎖が密に凝集することに起因する特異な構造物性を発現する⁶⁾。

表面開始リビングラジカル重合による PMMA の濃厚ブラシの調製法が初めて確立されて以来、様々な濃厚ポリマーブラシが調製されている。ポリパーフルオロオクチルエチルアクリレート (PFAC8)⁷⁾、ポリ α -メチレン- γ -ブチロラクトン (PMBL)¹²⁾、ポリ 2,3-ジヒドロキシヒドロキシプロピルメタクリレート (PDHMA)¹³⁾、ポリ 2-メタクリロイルオキシエチルトリアンモニウムクロリド (PMTAC)¹⁴⁾、ポリ 3-(*N*-2-メタクリロイルオキシエチル-*N,N*-ジメチル) アンモネートプロパンスルフォネート (PMAPS)¹⁵⁾ などの高分子からなる濃厚ブラシを調製することで、極めて優れた撥水性、耐傷性、接着性、防汚性の恒久的な付与が成し遂げられている。

リビングアニオン重合は反応活性末端が空気あるいは水などの不純物の混入により容易に失活するため、ポリマーブラシの合成法としては未だに汎用的に用いられていないのが現状である。初期のリビングアニオン重合法に基づくポリマーブラシの調製にはスチレン誘導体が開始剤として用いられている¹⁶⁾。スチレン誘導体を基板に固定化し、これとアルキルリチウム試薬を反応することで開始剤の調製を行い、モノマーを添加することでポリマーブラシを調製するものである。この手法の欠点はスチレン誘導体を開始剤前駆体として用いるため、カルボアニオンとモノマーの反応以外に開始剤誘導体同士での反応が起こることである。この問題を解決するために、開始剤誘導体同士での反応が起こらない、4'-プロモ-4-メルカプトビフェニル¹⁷⁾ や 1,1-ジフェニルエチレン (DPE) 誘導体¹⁸⁾ を基板に固定化し、これらをアルキルリチウム試薬と反応することにより得られる開始剤が汎用的に用いられている。これらの開始剤を用いることで、分子量分布を制御したポリマーブラシの調製が成し遂げられている。しかしながら、これまでに表面開始リビングアニオン重合法に基づく立体規則性を制御したポリマーブラシの調製には至っていない。

MMA のアニオン重合において、ルイス酸であるトリアルキルアルミニウムを添加剤、アルキルリチウムを開始剤としてそれぞれ用い、重合反応を開始すると、MMA 中のカルボニル基とトリアルキルアルミニウム間でエステルエノラート/アルキルアルミニウム錯体が形成される。エステルエノラートが MMA に対してマイケル付加することで、分子量および分子量分布が精密に制御される。また、重合末端のエステルエノラートは *s-cis* 型の MMA モノマーに対して立体障害を緩和するために、重合末端のエステル基とモノマーのエステル基の向きが反対になるように反応するため、シンジオタクチックに富んだ PMMA が得られる¹⁹⁾。この概念をポリマーブラシに適用すること

ができれば、立体規則性を制御した PMMA ブラシの調製が可能になると期待される。

図 2 は表面開始リビングアニオン重合法による PMMA ブラシ合成の概念図である。シリコン基板およびシリカ微粒子上に 2-Bromo-2-methyl propiononyloxyhexyltriethoxysilane (BHE) の固定化を行い、トリエチルアルミニウム存在下で *tert*-BuLi を用いてリチウム交換反応を行うことでア

ニオン重合開始剤が得られる。ここで、トリエチルアルミニウムおよび *tert*-BuLi は基材中に含まれる水などの不純物によるカルボアニオンの失活を防ぐために過剰量に用いられる。このため、系中には基板に対して共有結合を介して結合されていない、いわゆる“フリーポリマー”が生じる。系中で生じたフリーポリマーはポリマーブラシの一次構造を評価するための指標としてしばしば用いられる^{20,21)}。

表 1 および表 2 はシリコン基板およびシリカ微粒子からポリマーブラシを調製する際に生じたフリーポリマーの分子量、分子量分布、立体規則性のまとめである。フリーポリマーより分子量分布および立体規則性が制御されたポリマーが本重合条件下で調製されることは明らかである。

ポリマーブラシとフリーポリマー間の一次構造は、成長鎖末端とモノマーとの間の反応性の違いから必ずしも一致しない^{20,21)}。フリーポリマーとポリマーブラシの一次構造の相関を明らかにするために、ポリマーブラシをシリコン基板から剥離することが試みられている。しかしながら、一般的に表面積の小さなシリコン基板からは解析に十分な

BHE固定化

PMMAブラシ

図 2 表面開始リビングアニオン重合法による PMMA ブラシの合成スキーム

表 1 シリコン基板から調製したポリマーブラシの一次構造

試料	M_n	PDI	タクティシティー (%)			膜厚 (nm)	グラフト密度 (chains/nm ²)
			<i>rr</i>	<i>mr</i>	<i>mm</i>		
PMMA ₆₀	6,000	1.09	88	12	0	5.3	0.63
PMMA ₂₀₀	20,000	1.06	90	10	0	10.3	0.37
PMMA ₄₀₀	40,000	1.06	90	10	0	18.6	0.33
PMMA ₄₇₀	47,000	1.07	88	12	0	30.4	0.46
PMMA ₈₃₀	83,000	1.13	88	12	0	30.0	0.26

表 2 シリカ微粒子表面に調製したポリマーブラシの一次構造

試料	フリーポリマー					ポリマーブラシ					グラフト密度 (Chains/nm ²)
	M_n	PDI	<i>rr</i>	<i>mr</i>	<i>mm</i>	M_n	PDI	<i>rr</i>	<i>mr</i>	<i>mm</i>	
PMMA ₁₇₀	17,000	1.11	86	14	0	17,000	1.15	86	14	0	0.63
PMMA ₂₂₀	22,000	1.08	88	12	0	24,000	1.10	85	15	0	0.37

図 3 フリー PMMA および PMMA ブラシの a) ¹H NMR および b) SEC ダイアグラム

量のポリマーを得ることは非常に困難である。この問題を解決するための手法として、微粒子上に調製したポリマーブラシの剥離が行われている^{20, 21)}。図3および表2はトリエチルアルミニウムおよび *tert*-BuLi を用いた表面開始リビングアニオン重合法に基づき得られたフリーポリマーと微粒子から剥離したポリマーブラシの核磁気共鳴 (¹H NMR) およびサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) 測定の結果およびそのまとめである。ここで、シリコン基板とシリカ微粒子において、反応性が異なることが予想されるが、微粒子の曲率の影響を低減するために、大きめのシリカ微粒子 (直径 200 nm) を用いている。¹H NMR および SEC 測定より、フリーポリマーとポリマーブラシとの間で分子量、分子量分布、立体規則性は同一の値を示した。これは、トリエチルアルミニウムが立体規則性を制御するために、ルイス酸として働き PMMA の成長鎖末端でアート錯体の形成²²⁾ や MMA モノマーのカルボニル基との間でエステルエノラート/トリエチルアルミニウム錯体¹⁹⁾ を形成するだけでなく、脱水剤として寄与しているためである。この二元的な振る舞いにより、分子量分布、立体規則性が制御された PMMA ブラシの合成が可能となる。

3. グラフト密度評価

シリコン基板およびシリカ微粒子上に調製したポリマーブラシのグラフト密度はポリマーのコンフォメーションに関わらず、膜厚および調製されたポリマーブラシの重量に基づき式1および式2より評価できる²³⁾。

$$\sigma_{\text{substrate}} = \frac{h_p N_A}{M_n} \quad (1)$$

$$\sigma_{\text{particle}} = \frac{w}{\pi d^2 \left(\frac{M_n}{N_A} \right)} \quad (2)$$

ここで $\sigma_{\text{substrate}}$, σ_{particle} , M_n , h , ρ , N_A , w , d はそれぞれシリコン基板上に調製されたポリマーブラシのグラフト密度、シリカ微粒子上に調製されたポリマーブラシのグラフト密度、数平均分子量、膜厚、乾燥状態における PMMA の密度 (1.19 g/cm³)、アボガドロ定数、ポリマー重量である。表1および表2に計算より得られたグラフト密度の結果を示す。シリコン基板およびシリカ微粒子上に調製した PMMA ブラシの σ はいずれも 0.2–0.6 chains/nm² であった。本手法を用いることで分子量、分子量分布が精密に制御された濃厚ポリマーブラシを得ることが可能である。

4. ポリマーブラシへの機能性分子の導入

先行研究よりシンジオタクチックに制御した PMMA はトルエン中で熱処理し、室温まで冷却する特異な条件下に

図4 フリー PMMA/C₆₀ トルエン溶液
a) 未熱処理 b) 熱処理後

晒すことで直径約 1 nm 程度からなる螺旋構造を形成し、溶媒あるいは C₆₀ をその内部に内包することが明らかにされている¹⁰⁾。ポリマーブラシへの C₆₀ 内包評価に先立ち、フリーポリマーへの C₆₀ 内包を試みた。フリーポリマーをトルエン/C₆₀ 溶液に溶解し、383 K で 10 分間熱処理を施した。さらに熱処理後、試料を室温まで除冷し、遠心分離を行うことで、PMMA/C₆₀ 包接化合物の単離を行った。図4はフリーポリマー/C₆₀ トルエン溶液の熱処理前および熱処理を施しさらに遠心分離操作後の画像である。C₆₀ はトルエンに可溶であるため、その溶液は均一な紫色を示す。遠心分離後に溶液が二層に分離したのは、C₆₀ が PMMA に取り込まれたためである。

PMMA ブラシにおける C₆₀ 内包挙動を評価するために、シリコン基板上に調製した PMMA ブラシをトルエン/C₆₀ 溶液中に浸漬し、383 K で 10 分間熱処理を施した。ポリマーブラシに形成される高次構造を評価するために、SPRing-8 BL40B2 ビームラインにおいて微小角入射広角 X 線回折 (GIWAXD) 測定を行った。図5(a)–(d)はトルエン/C₆₀ 溶液浸漬前後におけるポリマーブラシおよび C₆₀ の GIWAXD の二次元パターンおよび赤道方向へのラインプロファイルである。シンジオタクチック PMMA ブラシからはアモルファスに対応する散漫なハローのみが観測されたのに対し、C₆₀ トルエン溶液に浸漬したシンジオタクチック PMMA からは、C₆₀、シンジオタクチック PMMA ブラシに由来する散漫なハローとは異なるピークが新たに $q=3.2 \text{ nm}^{-1}$ 付近に観測された (ここで $q=(4\pi/\lambda)\sin\theta$ と定義する。) また、二次元パターン像から、 $q=3.2 \text{ nm}^{-1}$ 付近に観測されるピークが in-plane 方向に配向していることが明らかとなった。バルク状態における PMMA/C₆₀ ゲルの WAXD 測定より、シンジオタクチック PMMA がらせん構造を形成し C₆₀ が取り込まれた際に $q=3.7 \text{ nm}^{-1}$ 付近に新たなピークが発現することが明らかにされている¹⁰⁾。濃厚ポリマーブラシは高分子鎖同士の相互作用により、基板に対して鉛直方向に配向することで特異な界面を形成する。調製したポリマーブラシにおいて $q=3.2 \text{ nm}^{-1}$ 付近のピークが in-plane 方向に観測されたが、この結果は調製した PMMA ブラシが配向し、その内部に

図5 GIWAXD 二次元パターン a) PMMA ブラシ, b) PMMA ブラシ/ C_{60} , c) C_{60} , d) GIWAXD ラインプロファイル

C_{60} 分子を内包していることを強く支持している。このように、ポリマーブラシの一次構造を精密に制御することにより、機能性分子の内包を可能にする新規界面が創製されることを見出した。

5. おわりに

現行で用いられているポリマーブラシは基材表面に対してバルク高分子とは異なる機能を恒久的に付与することが可能である。近年、リビングラジカル重合法に基づきポリマーブラシが調製されているものの、ポリマーブラシ内部に対して機能性分子導入を可能にする新たな界面創製に関する概念および手法は確立されていない。この課題を克服するためには、精密重合法を用いて高分子の一次構造を精密に制御する必要がある。本総説では、精密重合を基盤とした機能性分子の導入を可能にする新規ポリマーブラシ界面創製手法について述べた。ポリマーブラシに対する新規界面創製法の確立は、今後の益々求められる材料の微細・薄膜化さらには高機能化の観点から重要な研究課題となることが予想される。

謝辞

本研究は SPring-8 BL40B2 ビームライン (課題番号 2013B1171, 2014A1228, 2014A1222, 2014B1286, 2015A1584) を用いて推進した。

文 献

- 1) R. Laible, K. Hamann, *Angew. Makromol. Chem.*, **48**, 97 (1975).
- 2) K. Bridger, B. Vincent, *Eur. Polym. J.*, **16**, 1017 (1980).
- 3) W. R. Hertler, D. Y. Sogah, F. P. Boettcher, *Macromolecules*, **23**, 1264 (1990).
- 4) G. Hadzioannou, S. Patel, S. Granick, M. Tirrell, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2869 (1986).
- 5) V. Mittal, *J. Colloid Interface Sci.*, **314**, 141 (2007).
- 6) V. Mittal, Editor. *Polymer Brushes: Substrates, Technologies, and Properties*; CRC Press, (2012).
- 7) H. Yamaguchi, M. Kikuchi, M. Kobayashi, H. Ogawa, H. Masunaga, O. Sakata, A. Takahara, *Macromolecules*, **45**, 1509 (2012).
- 8) H. Kusuyama, M. Takase, Y. Higashihata, H. T. Tseng, Y. Chatani, H. Tadokoro, *Polymer*, **23**, 1256 (1982).
- 9) M. Berghmans, S. Thijs, M. Cornette, H. Berghmans, F. C. Deschryver, P. Moldenaers, J. Mewis, *Macromolecules*, **27**, 7669 (1994).
- 10) T. Kawauchi, J. Kumaki, A. Kitaura, K. Okoshi, H. Kusanagi, K. Kobayashi, T. Sugai, H. Shinohara, E. Yashima, *Angewandte Chemie-International Edition*, **47**, 515 (2008).
- 11) A. H. E. Mueller, K. Matyjaszewski, Editors. *Controlled And Living Polymerizations: Methods And Materials*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2009).
- 12) Y. Higaki, R. Okazaki, A. Takahara, *Acs Macro Letters*, **1**, 1124 (2012).
- 13) M. Kobayashi, A. Takahara, *Chem. Rec.*, **10**, 208 (2010).
- 14) M. Kobayashi, M. Terada, A. Takahara, *Soft Matter*, **7**, 5717 (2011).
- 15) Y. Higaki, K. Hatae, T. Ishikawa, T. Takanohashi, J.

-
- Hayashi, A. Takahara, *Acs Applied Materials & Interfaces*, **6**, 20385 (2014).
- 16) M. L. C. M. Oosterling, A. Sein, A. J. Schouten, *Polymer*, **33**, 4394 (1992).
- 17) R. Jordan, A. Ulman, J. F. Kang, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1016 (1999).
- 18) X. W. Fan, Q. Y. Zhou, C. J. Xia, W. Cristofoli, J. Mays, R. Advincula, *Langmuir*, **18**, 4511 (2002).
- 19) A. Rodriguez-Delgado, E. Y. X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 961 (2005).
- 20) Q. Y. Zhou, S. X. Wang, X. W. Fan, R. Advincula, J. Mays, *Langmuir*, **18**, 3324 (2002).
- 21) O. Kir, W. H. Binder, *Eur. Polym. J.*, **49**, 3078 (2013).
- 22) H. Schlaad, A. H. E. Muller, H. Kolshorn, *Macromol. Rapid Commun.*, **15**, 517 (1994).
- 23) R. Konradi, J. Ruhe, *Langmuir*, **22**, 8571 (2006).
-