表 面 処 理 (6)

固体表面への高分子の吸着

高 橋 彰

三重大学工学部工業化学科 〒514 津市上浜町 1515

(1989 年 6 月 19 日 受理)

Adsorption of Polymers on Solid Surfaces

Akira TAKAHASHI

Department of Industrial Chemistry, Mie University
Kamihama-cho 1515, Tsu-shi, Mie 514

(Received June 19, 1989)

固体表面上への高分子の吸着を、低分子吸着と比較したときの特徴を述べた。吸着によって高分子鎖のエントロピーは減少するが、吸着コンホメーション（吸着形態）にランダムコイルとは異なる多様性のあることを指摘した。高分子吸着の一般的性格を明らかにした上で、吸着層厚さ t の分子量 (M) 依存性について説明を加え、 θ 点で $t \sim M^{0.5}$ 、良溶媒系で $t \sim M^{0.4}$ となることを示した。高分子吸着が多方面の応用分野に関連をもち、各分野でそれぞれ役割を果たすに最適の吸着コンホメーションのあることを 2, 3 の例について示すと共に、現在では吸着高分子の分子設計及び吸着条件の調整によって、これらコンホメーションの制御がほぼ可能であることを示した。また固体表面改質の一手段として表面重合の例も示し、今後の高分子吸着研究の展望を行った。

1. はじめに

高分子の吸着は、Table 1 に示すように、無機・有機化学といった分野に止まらず自然現象・生物および工学・医学・農学といった多方面の分野で重要な役割を果たしている界面現象が対象である界面科学と高分子科学の境界領域の研究分野である¹⁾。しかしながら今日の高分子吸着研究の活発さは、単に Table 1 の応用分野への興味だけではなく、理論的にも界面近傍における高分子鎖の挙動という物理学におけるスケーリング則や繰り込み群理論の研究対象となっていることによるのである²⁾。すでに低分子の各種固体または液体表面への吸着研究は、今世紀初めから Freundlich, Langmuir, Gibbs のような碩学によってなされ、今日の界面科学の基礎が築かれた。これに反し、低分子であるモノマー単位が化学結合によって連なった長い糸状の分子である高分子の吸着研究の着手は、ようやく 1950 年代に入ってからであった³⁾。Frisch, Simha および Eirich (FSE) の理論に導かれて多くの実験がなされたが十分な成果をあげえなかった。その理由は FSE 理論の不完全さと共に当時の

高分子吸着実験手段の未成熟さによるものである。1960 年代半ばに FSE 理論の誤りが指摘され⁴⁻⁶⁾、実験手段としてエリプソメトリーが初めて高分子吸着の研究に導入されたが、理論と実験を比較できるところまでは至らなかった⁷⁾。

1970 年代終わりから 1980 年代にかけて、一方で実験と比較できそうな理論が提出され⁸⁾、更にわれわれによってエリプソメトリーを用いて理論と比較できる厳密な高分子吸着実験がなされるに至って、ようやく分子論的な高分子吸着研究の時代が到来したのである^{9,10)}。したがって高分子吸着研究の進歩はこの 10 年になされたといえる。この間に高分子吸着の研究手段として中性子小角散乱法が実用化され、更に吸着高分子層間の分子間力を直接測定できる装置が開発され¹¹⁾、この相互作用を構造と関連させて研究できるようになった。それは走査トンネル顕微鏡と並ぶ界面科学における一大進歩といえよう。

ここではわれわれの研究を主にして吸着高分子のコンホメーションの問題について述べ¹²⁾、あわせて若干の将来展望を述べる。

Table 1 Fields where adsorption of (or onto) macromolecules plays a key role:

Industrial field	Dispersion, Paint, Coating, Film, Adhesion, Lamination, Reinforced plastic, Composit, Crack, Corrosion, Lubrication, Crystallization, Textile finishing, Suspension, Emulsion, Polymer concrete, Lithography, LSI, Chemical sensor, Drilling, Oil recovery
Macromolecular synthesis	Ziegler-Natta polymerization, Merrifield's solid phase synthesis of biological polymers
Environmental field	Polymer flocculant, Soil structure and Soil conditioner
Analysis and separation	Adsorption and affinity chromatography, Antigen-Antibody reaction
Medical	Immune reaction, Biocompatible polymer, Biological agglutination
Biological	Cell membrane, Cell recognition, Genetic reproduction and protein synthesis

2. 高分子吸着の特徴

2.1 吸着コンホメーションとその多様さ

モノマー単位の連なりである高分子は液晶型ポリマーのような剛直高分子を除くと、モノマー単位内および間のボンドの内部回転によって多数のコンフィギュレーションをとりうる。その結果としてランダムコイルと呼ばれるエントロピー最大の形態をとることが知られている。この形態では、 θ 状態*で回転半径 $R_g \propto M^{0.5}$ (M は分子量) 良溶媒*中では $R_g \propto M^{0.6}$ となる。**Fig. 1** 実線の鎖のように高分子が固体表面に溶液から吸着するとループ・トレイン・テイルの形態をとる。このとき固体内部へは高分子鎖は入りえないので、表面がないとしたとき、とりうる形態（トレインを除き、実線・波線をつないだ形態）は実現しない。理論的には固体表面は高分子鎖の吸収壁として取り扱うが、このことは吸着鎖のエントロピーが吸着によって減少することを意味し ($\Delta S_{ad} < 0$) 吸着に対する反抗力となるから、吸着がおこるためには推進力として表面と高分子のセグメントとの間に引力相互作用が働くことが必要であって (吸着エンタルピー $\Delta H_{ad} < 0$) 吸着条件は

$$\Delta G_{ad} < 0$$

$$|\Delta H_{ad}| > |T\Delta S_{ad}|$$

である。吸着分子間力は London 力、クーロン力、双極子力、水素結合、疎水結合あるいは化学結合のいずれでもよい。

もし高分子鎖が **Fig. 1** において実線部が疎水性、破線部が親油性であるようなブロック共重合体とし、上相が油、下相が水とすると、油-水界面は理論的には浸透壁として取り扱う。このような吸着の場合も自由空間中

* 高分子に対して溶解力が大きく、浸透圧を高くする溶媒を良溶媒という。高分子内の引力および斥力相互作用が打ち消しあった理想的なランダムコイルの状態を θ 状態という。

Fig. 1 Illustration of an adsorbed chain (solid line) and a generated chain (dotted line).

のランダム鎖に比べればエントロピーの減少は明らかである。

このように吸着によって高分子鎖のエントロピーは減少するのであるが、ランダムコイルで一括して表したコンホメーションに比べると、吸着高分子の形と配向の多様さは **Fig. 2** に示すようにバラエティに富んだものとなる。だ円体高分子や棒状高分子でも配向の異なる状態が存在しうる。

Table 1 に示した各種のプロセスや機能を吸着高分子が果たすためには、最適のコンホメーションがあることが最近の研究で分かり始めた。したがって、目的に応じて吸着鎖のコンホメーションを制御するにはどうすれば良いかが重要な研究テーマとして浮かび上がってきた。そのためにはまず吸着鎖のコンホメーションを決める実験方法をもたなくてはならない。

2.2 高分子吸着の研究手段

Fig. 3 はホモポリマーがループ・トレイン・テイル型のコンホメーション (形態) をとって吸着したとき、その形態を推定するに必要な測定値を示したものである。これに対応して **Table 2** に現在可能な測定方法を

Table 2 Experimental methods determining the conformation of adsorbed polymer chains.

Exp. quantities	Methods
1. Adsorbance, A	Various analytical methods to determine concentration IR, NMR, ESR
2. Fraction of adsorbed segments/polymer, p	
3. Surface coverage, θ	
4. Thickness of adsorbed layer, t	IR, Tunnelling spectroscopy
5. Segment distribution, $\rho(z)$	Ellipsometry, Hydrodynamic methods, Monoparticulate film method, Disjoining pressure, Surface force apparatus
6. Polymer-solvent interaction parameter, χ	Small angle neutron scattering
7. Polymer-surface interaction parameter, χ_s	Osmometry, Light scattering
	Desorption isotherm with addition of displacer

Fig. 2 Various conformations of macromolecules adsorbed on a plane surface. (A) flexible polymers, (B) ellipsoidal macromolecules and (C) rod-like polymers.

あげた。ある高分子-吸着媒-溶媒系に対して、これら7つの測定法がすべて可能という訳ではないので、いくつか可能な測定量と理論をよりどころにして形態を推定しているのが現状である。ことに最もほしいループ・テイル・トレインの長さを実測することはまだ成功していない。固体表面構造を原子レベルで直視できる走査トンネル顕微鏡は吸着分子の観察も可能と期待され、ことに溶媒存在下で高分子の形態観察が可能となれば、高分子吸着研究に一大進歩をもたらすことができよう。強力な研究が望まれるゆえんである。

吸着形態を推定するに一番ほしい測定量は吸着層厚さとセグメント分布であり、エリプソメトリーのほか最近では流体力学的な方法、ことに準弾性光散乱法による高分子吸着した球形粒子の拡散係数測定法がよく用いられる。表面力測定法は極めてデリケートな測定を必要とするが、極めて強力な手段であって厚さのほか吸着層間の相互作用も測れる点でユニークであるが、吸着媒として雲母板しか使えない欠点は将来克服されねばならない¹³⁾。もう一つ最近の進歩は、高分子と吸着表面間の相互作用

Fig. 3 Experimental quantities in studies of adsorption of polymers (see Table 2).

エネルギー χ_s 測定が、われわれによって初めてポリスチレン-シリカ表面のような系について成功したことである¹⁴⁾。これについては後述する。

3. 高分子吸着および脱吸着の一般的性格

3.1 高分子吸着

Fig. 4 に典型的な高分子吸着の実験結果を示す。バルク濃度の増加に伴って p は大きく減少し、 A と t は共に急上昇してプラトーに達する (A , p , θ および t については表2を参照せよ)。 p 大, t 小は小さいループとトレインが交代する平らな吸着形態を意味する。濃度の増加と共に A も θ も大きくなり吸着サイトへの競合が起こり、ループサイズが大きくなり (t 増) トレインは減る (p 減)。更に濃度が増すと、 A , θ , p および t がいずれも一定となり、吸着層密度はランダムコイルのセグメント密度の数倍のところに落ち着く。これらに伴う形態変化も **Fig. 4** に示した。プラトー域で A は分子量 M と共に若干増加するか一定、 p は減少、 θ は増加する傾向がある。最も注目すべきは厚さの M 依存性で、電解質および非電解質高分子とも θ 点では $t \sim M^{0.5}$ 、良溶媒系では $t \sim M^{0.4}$ となり (**Fig. 5**)、 $M^{0.6}$ にならないこ

* ド・ジャン著、久保亮五監修・訳：“高分子の物理学——スケーリングを中心にして” (吉岡書店, 1984) を参照されたい。自己無撞着場については p. 248 に解説がのっている。

Fig. 4 (a) Adsorption isotherm and concentration dependence of adsorbed layer thickness measured by ellipsometry. Polystyrene ($M_w/10^6=13.4$)-cyclohexane-Cr plate system (35°C). (b) Concentration dependence of p and θ . Polybutadiene ($M_w/10^3=314$)-cyclohexane-SiO₂ (35°C) and (c) conformational change of adsorbed polymers.

Fig. 5 Molecular weight dependence of adsorbed polystyrene layer thickness on Cr surface. ○ cyclohexane at 35°C (θ solvent) and ● CCl₄ at 35°C (good solvent).

とであって、0.4の指数はスケーリング則*で説明できる^{9,10,15}。ループ・トレイン・テイル形態に基づく吸着の格子理論（解析解は得られていない）は A , p および θ の M 依存性を説明できるが $t \sim M^{0.4}$ を説明しえない。最近の自己無撞着場[†]理論は解析解を与えると共にわれわれの実験結果の定性的記述を可能としたが、0.4の指数を説明できるまでに至っていない^{16,17}。

3.2 高分子の脱吸着

一般に吸着した高分子は単に溶媒で洗っただけではなかなか脱着しないが、適当な置換剤 (displacer) を加え

† 前ページ脚注参照。

Fig. 6 Desorption isotherms of PS plotted against displacer volume fraction ϕ_d^* . Solvent/displacer pairs are ○ cyclohexane (CH)/benzene; ● CH/ethyl benzene; ◐ CH/dioxane; ◑ CH/acetone; □ CH/triethyl amine; ■ CH/pyridine and △ CCl₄/Oleic acid.

Fig. 7 (a) Desorption of preadsorbed polymers by a displacer and (b) displacement (or exchange) adsorption of polymers.

る（脱着）か、他の高分子を加える（置換え吸着）と脱着する。**Fig. 6**に示すように表面に対し強い吸着能を持つ低分子ほど脱着能が強い^{14,18}。高分子が完全に脱着される脱着剤体積分率 ϕ_d^* の解析から χ_s が求められる¹⁴。高分子による置換え吸着は分子量がより大きい同種ポリマー、吸着力の強い異種ポリマーによって起こることが示され (**Fig. 7**)^{19,20}、理論的検討もなされている²¹。

ともかく Table 2 に示した χ_s が求められるようになったのは一進歩である。なお **Fig. 6, 7** の結果は高分子吸着の応用においても重要な意味をもっている。表面に対して水素結合能の大きいオレイン酸の ϕ_d^* が **Fig. 6** では一番小さい結果がえられているが、このことは微量の水分子によっても脱着が起こりうることを予想させる。事実金属表面の-OH 基に水素結合で接着するエポ

キシ樹脂接着層が環境劣化によって剝離するのは水分の進入によるものであることが分かっており、水素結合能の大きい水が強力な置換剤となりうることを示す。

4. 吸着高分子鎖のコンホメーション制御と機能

4.1 コンホメーションの制御

Fig. 8 (a) に示すような溶液中のランダムコイル形態をとるホモポリマーが吸着したときは、(b) に示すようにループ・トレイン・テイル形態をとるわけであるが、そのときのセグメント分布 $\rho(z)$ はランダムコイルのそれ ρ とは異なるが吸着層厚さ l はほぼ $2R_g$ 程度となる。ただし $l \sim M^{0.4}$ (良溶媒系) である。もしランダムコイルがその一端だけで吸着すると低被覆率 θ では1本の末端吸着またはグラフト鎖で近似でき、 $\rho(z)$ は Fig. 8 (c) のようになる。高い被覆率では吸着またはグラフト鎖が混み合って比較的伸びたコンホメーションをとり¹²⁾、吸着層厚さ L は分子量に比例するようになる。Fig. 8 (d) のような吸着形態をブラシ型という。AB または ABA ブロック共重合体の B ブロックの選択吸着やグラフト共重合体の幹の選択吸着によっても、ブラシ型吸着形態を実現できる。ことに A ブロックあるいは枝が高分子電解質鎖であるとき、ほとんど伸びきりのブラシ形態をとる¹²⁾。

Fig. 8 (a) Polymer in solution (Random coil); (b) adsorbed polymer in loop-train-tail conformation; (c) single terminally grafted polymer; (d) grafted polymers in high surface coverage; (e) bridging; (f) adhesion on metal surfaces.

Fig. 2 B のような円体状タンパク質分子の吸着においては、f のような側臥型吸着と g のような直立型吸着が起こりうるが、ステアリン酸トリウム LB 膜上への吸着では、血清アルブミン、リゾチム、 β -ラクトグロブリンはいずれも側臥型吸着をする¹²⁾。

棒状高分子の吸着も検討され、ポリ- γ -ベンジル-L-グルタメートやポリグルタミン酸は、 α -ヘリックスの形態では吸着層厚さは棒の長さと同しくなり、Fig. 2 i のように棒が直立型の吸着形態をとることが示された¹²⁾。棒が横臥型の吸着形態 g は、吸着官能基を持つ液晶型ポリマーの吸着で起こりうると考えられる。

更にわれわれは、白金のような吸着媒表面に正または負の電荷を印加することによって、吸着高分子電解質のコンホメーションが制御できることも示した²²⁾。

2枚の吸着媒表面が数 R_g 位に接近するような場合には、Fig. 8 (e) のように高分子が両表面に吸着する架橋吸着が起こる。

以上のように、Fig. 2 および Fig. 8 に示したような様々な吸着コンホメーションを、高分子の分子設計及び吸着媒と吸着条件の選択によって何れも実現できるようになった。すなわち吸着コンホメーションの大局的制御がほぼ可能となったのである。

4.2 吸着コンホメーションと機能

吸着高分子が Table 1 に示したようなさまざまな役

Fig. 9 Interaction between polymer adsorbed particles (a) volume restriction effect, (b) bridging and (c) volume restriction + mixing (lens region) and interaction. Free energy-distance curve for; (d) the case of volume restriction + mixing + bridging interaction, and (e) without bridging interaction.

Fig. 10 Surface polymerization. Polymerization of (a) styrene in admicelle on alumina surface, (b) ethylene on adsorbed catalyst and (c) 1-octyne-3-ol on an iron plate.

割を果たすには、それに最適のコンホーメーションが必要であることがだんだん分かりつつある。すなわち目的に応じたコンホーメーションの制御が必要とされる理由である。

例えば無機微粒子に **Fig. 9** のように高分子が吸着したとき、2 粒子間的高分子には (a) に示す容積制限効果 (エントロピーの減少) が存在する。この相互作用の自由エネルギー G_a (弾性相互作用) は (d), (e) に示すように常に正、即ち反撥力となる。更に (b) のように架橋吸着が進むと、この相互作用 G_a は常に負、すなわち引力となる。また (c) のように、高分子吸着層間の重なり (凸レンズ状領域) は混合自由エネルギーの相互作用 G_{mix} を与え、これは高分子-溶媒相互作用パラメーター $\chi < 1/2$ では反撥力、 $\chi > 1/2$ で引力となる。粒子間の van der Waals 相互作用 G_a も含めて考えたとき、全自由エネルギーが (d) のように粒子間距離 h で最小値をもてば吸着高分子は凝集剤として働き、(e) のように全自由エネルギーが反撥となれば、吸着高分子は粒子の分散剤として働くことになる。このように高分子を凝集剤として使うか、あるいは分散剤として使うかの目的によって、最適のコンホーメーションが吸着高分子に実現するよう分子設計をすることが必要となる。詳しくは Napper の成書などを参照されたい^{23, 24)}。

また金属をエポキシ樹脂のような接着剤で接着するとき、**Fig. 8 (f)** のように、金属表面酸化層と水素結合すると共に、接着層内では分子間橋かけ構造や高分子鎖の絡み合い構造が生成されねばならない。現在最適の構造がどんなものかはまだ分かっていないが、これらの複雑な吸着構造は強い接着力の発現にとって必要だからである。

5. 表面重合法

既製の高分子を吸着してコンホーメーション制御をするほかに、直接吸着媒上でモノマーを配列重合させて必要な形態や機能が果たせれば、ハイブリッド材料等の開発に有効であろう。**Fig. 10** には最近試みられた 2, 3 の例を示す。(a) は界面活性剤を用いた水系においてアルミナ上の吸着ミセル内でのスチレンモノマーの重合によって、重合単分子膜を作成する試みであり、さまざまな応用が考えられている²⁵⁾。(b) は吸着した遷移金属触媒を用いるポリエチレン膜の作成法であるが、ポリエチレン鎖は基盤にはほぼ垂直になっていて、高強力フィルムとすることもできる²⁶⁾。(c) は鉄の防錆のために、吸着モノマーの鉄板上での重合によって、コーティング膜を得ようとの試みである²⁷⁾。この方向の研究は、更に表面における重合制御と形態形成を目標に行われることが必要であろう。

6. おわりに

この 10 年間の固体表面への高分子吸着の実験・理論両面の研究によって、ほぼ吸着鎖の大局的コンホーメーションを制御することが吸着高分子の分子設計、吸着条件の選択によって可能となったことを示した。もちろんまだループやテイル・トレインの大きさを測定し理論と比較できるまでに至っていないが、STM の進歩などを通じて、これらの測定が可能となることを期待したい。表面力測定法は吸着層間の相互作用の実測を可能とした。現在吸着層の粘弾性的性質の測定も目標とされており、接着、コンポジットなど溶媒の存在しない高分子吸着層の研究へと拡張できる可能性を秘めている。今後は

表面重合法も含めて、吸着高分子のコンフィギュレーションやコンホーメーションの微細調整が、目的に応じて可能となるような、表面工学やナノテクノロジーの基礎を目指した研究が強力に推進されることを期待したい。

文 献

- 1) A. Takahashi and M. Kawaguchi : *Adv. Polym. Sci.* **46**, 1 (1982).
- 2) P. G. de Gennes : "Scaling Concepts in Polymer Physics" (Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y., 1979).
- 3) R. Shimha, H. Frisch and F. Eirich : *J. Phys. Chem.* **57**, 584 (1953) ; *J. Chem. Phys.* **25**, 365 (1953) ; *J. Polym. Sci.* **29**, 3 (1958).
- 4) A. Silberberg : *J. Phys. Chem.* **66**, 1872 (1962) ; **66**, 1884 (1962) ; *J. Chem. Phys.* **46**, 1105 (1967) ; **48**, 2835 (1968).
- 5) C. Hoeve : *J. Chem. Phys.* **43**, 3007 (1965) ; **44**, 1505 (1966).
- 6) C. Hoeve, E. DiMarzio and P. Peyser : *J. Chem. Phys.* **42**, 2558 (1965).
- 7) R. R. Stromberg, D. J. Tutas and E. Passaglia : *J. Phys. Chem.* **69**, 3955 (1965).
- 8) J. M. H. M. Scheutjens and G. J. Fleer : *J. Phys. Chem.* **83**, 1619 (1979) ; **84**, 178 (1980).
- 9) A. Takahashi, M. Kawaguchi, H. Hirota and T. Kato : *Macromolecules* **13**, 884 (1980).
- 10) M. Kawaguchi and A. Takahashi : *Macromolecules* **16**, 1465 (1983).
- 11) J. N. Israelachvili and G. Adams : *J. Chem. Soc. Faraday I* **74**, 975 (1978).
- 12) A. Takahashi : "Layer thickness of macromolecules adsorbed on surfaces", ed. by M. Nagasawa, "Macromolecular conformation and dynamics of macromolecules in condensed systems", *Studies in Polymer Sci.*, 2, (Elsevier, 1988) p. 353.
- 13) A. Tonck, J. M. Georges and J. L. Loubet : *J. Colloid Interface Sci.* **126**, 150 (1988).
- 14) M. Kawaguchi, M. Chikazawa and A. Takahashi : *Macromolecules* **22**, 2195 (1989).
- 15) M. Kawaguchi, K. Hayashi and A. Takahashi : *Macromolecules* **17**, 2066 (1984).
- 16) H. J. Ploehn and W. B. Russel : *Macromolecules* **22**, 266 (1989) ; **21**, 1075 (1988).
- 17) E. Bouchaud and M. Daoud : *J. Phys.* **48**, 1991 (1987).
- 18) A. Takahashi : *Pure and Applied Chem.* in press.
- 19) M. Kawaguchi, K. Maeda, T. Kato and A. Takahashi : *Macromolecules* **17**, 1666 (1984).
- 20) M. Kawaguchi, S. Hattori and A. Takahashi : *Macromolecules* **20**, 178 (1987) ; M. Kawaguchi, A. Sakai and A. Takahashi : *Macromolecules* **19**, 2952 (1986).
- 21) P. G. de Gennes : "Some Dynamical Features of Adsorbed Polymers", *Studied in Polymer Sci.* (Elsevier, 1988) p. 315.
- 22) M. Kawaguchi, K. Hayashi and A. Takahashi : *Macromolecules* **21**, 1016 (1988).
- 23) D. H. Napper : "Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions" (Academic Press, 1983).
- 24) 高橋 彰 : *色材* **59**, 168 (1986).
- 25) J. Wu, J. H. Harwell and E. A. O'Rear : *Langmuir* **3**, 531 (1987).
- 26) P. Smith, H. D. Chanzy and B. P. Rotzinger : *J. Mater. Sci.* **22**, 523 (1987).
- 27) V. Jovancicevic, B. Young and J. O'M. Bockris : *J. Electrochem. Soc.* **135**, 94 (1988).