

分子デザインおよび精密合成を 基盤とした新規機能性表面の創製

九州大学先端物質化学研究所 平井智康

精密重合法に基づき一次構造、二次構造を制御した新規ポリマーブラシの調製を行い、その構造と表面機能の評価を行った。ポリマーブラシの二次構造を精密に制御することで、従来達成することが困難であった機能の付与が可能になることを見いだした。

はじめに

リサーチコラボレーション制度を通じて、AGC 旭硝子ガラスと九州大学とが密に連携し、大学の基礎的な研究を企業のニーズに展開するために、研究計画の立案の段階から綿密な打ち合わせを行い、本プロジェクトのターゲットである基板に対する革新的な機能の永続的な導入を目指して共同研究を推進している。ポリマーブラシは高分子の片側末端が共有結合あるいはイオン結合を介して固定化した材料であり、高分子の一次構造に起因する優れた機能・物性をその基材に対して恒久的に付与することを可能にする。特にグラフト密度が 0.1 chains/nm^2 を超える、いわゆる“高密度ポリマーブラシ”は隣り合う高分子の主鎖同士の間で垂直方向に配向することで塗布膜とは全く異なる特異な機能を発現する。しかしながらその一方で、これまでに創製されてきた高密度ポリマーブラシは、分子鎖が極めて密に凝集する特徴に起因して、その表面から内部に向けて機能性分子の導入が著しく抑制される。本稿では筆者らがリサーチコラボレーション制度を通じて明らかにした機能性分子の高密度ポリマーブラシへの導入とその構造が機能・物性に与える効果に関して紹介する。

立体規則性を制御したポリマーブラシの調製

機能性分子を高密度ポリマーブラシに対して導入するアプローチとして高分子、特にポリメチルメタクリレート (PMMA) の立体規則性の制御に注目し

た。立体規則性を制御した PMMA は螺旋構造を形成し、その螺旋構造内部にフラーレン分子 (C_{60}) を内包することで包接錯体を形成することや、対となる立体規則性からなる PMMA を内包することで、ステレオコンプレックスと呼ばれる多重螺旋構造を形成することが先行研究より明らかにされている。この概念を高密度ポリマーブラシに対して展開することで、ポリマーブラシへの螺旋構造の付与、さらには機能性分子の導入が可能になる。

表面開始リビングアニオン重合法に基づき PMMA ブラシを調製することで、分子量が $6,000 \sim 83,000$ 、分子量分布が 1.1 程度、シンジオタクチック ($rr > 88\%$) に制御した高密度 PMMA ポリマーブラシが得られることを見いだした。ここで調製した PMMA ブラシを C_{60} /トルエン溶液に浸漬することで、ポリマーブラシに対してフラーレン分子の導入を試みた。ポリマーブラシ中の分子鎖凝集構造を大型放射光施設 SPring-8 の BL40B2 において微小角入射広角 X 線回折 (GIWAXD) 測定より評価した (ここで散乱ベクトル \mathbf{q} は $((4\pi/\lambda)\sin\theta)$ である)。図 1 に基板上に塗布した a) C_{60} 、b) C_{60} を導入した PMMA ブラシ、c) PMMA ブラシの GIWAXD の二次元パターンおよび d) その赤道方向へのラインプロファイルをそれぞれ示す。 C_{60} を導入した PMMA ブラシからは、 C_{60} 塗布膜および PMMA ブラシでは観測されない、 $q = 3.2 \text{ nm}^{-1}$ 近傍に特異な回折ピークを観測した。さらに GIWAXD の二次元パターンにおいて $q = 3.2 \text{ nm}^{-1}$ における回折ピークを赤道方向に強く観測した。この結果は、高密度 PMMA ブラシが垂直方向に螺旋構造を形成しながら配向し、その螺旋内部に C_{60} 分子を内包することで包接錯体を形成することを示している (図 1e)。

一方前述のように、立体規則性を制御

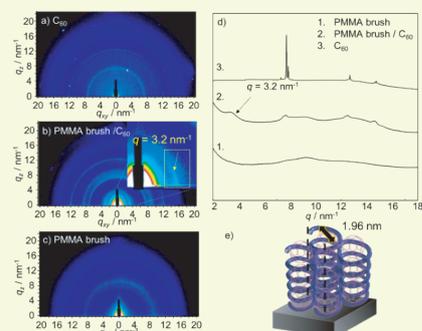


図 1 GIWAXD 二次元パターン

a) C_{60} 、b) PMMA ブラシ/ C_{60} 、c) PMMA ブラシおよび e) 赤道方向へのラインプロファイル。e) GIWAXD より明らかにした分子鎖凝集構造

した PMMA はその対となる PMMA を混合することで、ステレオコンプレックスを形成する。表面開始リビングアニオン重合法より調製した PMMA ブラシに対してステレオコンプレックスの形成を試みた。GIWAXD 測定より、ポリマーブラシからはステレオコンプレックス形成に起因する回折ピークを観測した。これらの知見は、ポリマーブラシの立体規則性を精密に制御することで、高密度ポリマーブラシへの機能性分子の導入が可能となることを示している。

本リサーチコラボレーション制度を通じて、従来ポリマーブラシにおいて未踏領域であった高密度ポリマーブラシへの機能性分子導入を成し遂げた。ここで得られた概念を企業のニーズにフィードバックし、革新的な材料創製を行っていくことが今後の共同研究の課題である。

© 2017 The Chemical Society of Japan

ひらい・ともやす
九州大学先端物質化学
研究所分子集積化学部
門 助教

〔経歴〕2010年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。同年九州大学大学院応用化学部門学術研究員 (特任助教)、13年より現職。〔専門〕高分子合成、表面・界面構造解析。〔連絡先〕819-0395 福岡市西区元岡 744 (勤務先) E-mail: t-hirai@cstf.kyushu-u.ac.jp



多層化技術によるフッ素樹脂高機能化の検討

山形大学大学院有機材料システム研究科 杉本昌隆

山形大学工学部では、日本初の人造繊維開発の流れをくんで、有機材料合成・重合、有機エレクトロニクス、物性・成形加工に関する一貫した教育・研究を行っている。筆者らは、高分子液体・溶融体のレオロジーに関する研究を中心とし、フィルム成形、発泡成形、静電紡糸などにおける加工性の理解と、所望する形状を精密に賦与し、機能性を発現させることを目指している。

AGC リサーチコラボレーションへの応募

高分子フィルムは、食品などの包装をはじめ、二次電池、液晶・有機 EL ディスプレイ、自動車など多様な分野に用いられている。要求される物性としては、衝撃強度、柔軟性、透明性、ヒートシール性、水蒸気・気体バリア性、耐薬品性、ホットタック性、耐ストレスクラッキング性、耐油性、耐水性、低複屈折、光学等方性、波長分散性など用途に応じて極めて多岐にわたる。これらの要求を満たすために、複数の種類の材料を薄く均一に精度良く積層する必要があり、材料や装置面から多くの検討が行われてきた。異種材料を流路内で積層する共押出成形はプロセスとしてシンプルであるが、積層の際に表面や界面において乱れが生じ均質なフィルムが得られないことがある。このような不安定流動は古くから経験的に知られてきたが、その原因はよくわかっておらず、実際には成形現場の経験と勘によって対処されてきた。特に、フッ素樹脂のような結晶性スーパーエンブラは、使用環境がかなり特殊であり、他材料と組み合わせて積層するような研究は極めて少ない。これまで筆者らはフッ素樹脂の流動性に関する研究は行っていたが、取り扱いの難しさなどから押出成形に関する研究は行っていなかった。そのような折、大学の研究支援課より AGC 旭硝子リサーチコラボレーション制度（公募型産学共同研究）に関する案内をもらった。これは、AGC が研究課題

を提示し公募審査方式により大学あるいは公的研究機関との間で共同研究を実施するものである。実は前年度も応募し不採択であったが、この年の研究課題に「含フッ素樹脂の高機能化賦与に関わる開発研究」が含まれており、当方のシーズをうまく活かせるチャンスと考え再度応募し、基盤技術に関する研究として 2 年間の予定で採択していただいた。

採択後のなごれ

年度前より契約、研究内容と予算の概要などの協議を始め、7 月頃に AGC 関係者と弊学側（筆者、共同研究者、学生）がそろってキックオフミーティングを行い、学術的な検討内容から最終的なアウトプット目標を設定し、研究を開始した。フッ素樹脂の押出成形には耐腐食性を有する材質でできた装置が必要であるが、筆者らはそれまで経験がなく、AGC 担当者のアドバイスをもらいながら検討が進められた。採択後は、担当者との進捗などについて定期的に打ち合わせを行い、半期ごとに中央研究所にて報告会を行った。

研究概要のご紹介

図にエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE) とポリスチレン (PS) 積層体について、細管から押し出したときに生じる界面応力に対して、界面での滑り速度 v_{s-i} と界面の二乗平均平方根高

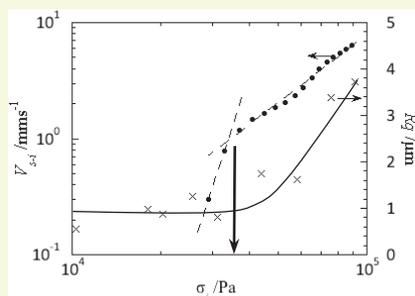


図 ETFE/PS 積層体の界面応力に対する界面滑り速度 v_{s-i} と界面の二乗平均平方根高さ R_q

さ R_q を示す。これによると、ある応力から界面で滑りが生じ、さらに界面応力が高くなると臨界応力以上で v_{s-i} のべき指数が変化した。このようなべき指数の変化は de Gennes らによって予測されていたが、その指数は大きく異なる。さらにこの臨界応力以上で界面での荒れが生じており、両者の間に何らかの相関があることが示唆された。

2 年間の共同研究を終えて

異種 2 層での流動不安定といった基礎研究に加え、フッ素樹脂を用いた機能化フィルム作製への応用に関する研究にも着手したが、流路の設計や作製に大きな時間を要し、結局期限内に完成できなかった。このときも柔軟に対応いただき、また学生のがんばりと AGC 担当者の支援により最後は何とか次につながりそうな結果を出すことができ、1 年の契約延長をしていただいて現在も機能化フィルムに関する研究を続けている。

本制度は、大学のシーズをさらに伸ばしつつ、それを企業の立場から見た社会的なニーズと結び付け発展させる点でアウトプット志向と企業との連携が強い点が 1 つの特徴であろう。筆者らにとっては大変良い経験をさせていただいており、来春に良い研究成果を発表できるよう研究を行っている。

© 2017 The Chemical Society of Japan



すぎもと・まさたか
山形大学大学院有機材料システム研究科 准教授
〔連絡先〕 992-8510 米沢市城南 4-3-16 (勤務先)
電話 (0238) 26-3057
E-mail: sugimoto@yz.yamagata-u.ac.jp