

動的ポリマーブラシの構造とダイナミクス

Structure and Dynamics of Dynamic Polymer Brush

横山英明・東京大学 新領域創成科学研究科

表面に高い密度でグラフトされた高分子鎖は、隣接鎖との反発から面外方向に伸長した形態をとることが知られている。このような状態の高分子鎖はポリマーブラシと呼ばれ、コロイドの分散化やタンパク質吸着の阻害、摩擦係数の低減などの特異な物性を材料表面に付与する手法として広く研究されてきた。これらの表面物性はブラシ鎖の高い伸長性によるものであるため、ポリマーブラシにおいて面密度および伸長度は最も重要なパラメータである。

従来のポリマーブラシは、高分子鎖の片末端を化学的または物理的に結合させていく”graft-to”法か、表面上の開始点から高分子鎖をリビング重合させる”graft-from”法のいずれかで作製されてきた。本研究ではこれらと異なる第三の手法として、エラストマー中の両親媒性ジブロックコポリマーの水界面への偏析現象によって自発的に形成されるポリマーブラシ系を創成した。この系では、コポリマーは室温でもエラストマー中を自由に拡散することができる。表面エネルギーの高い親水ブロックは空気中では表面を避けてバルク中に潜っているが、表面が水と接触すると偏析して界面を覆い、かつ疎水ブロックがアンカーとなって完全に水中に抜け出さず、ポリマーブラシ層を形成する。こうして形成されたブラシは、温度や pH などの外部環境に応じて常に最も自由エネルギーの低い構造を選択し、水との接触がなくなれば直ちに失われる“動的ポリマーブラシ”である。更に、表面のコポリマーが損耗してもバルク中から新しく供給されるため、このブラシ表面は自己修復機能を持っていると考えられる。

以上のようなブラシの物性を制御するためには、平衡状態でのブラシの面密度や鎖の伸長度(ブラシ層の厚み/親水ブロックの伸びきり鎖長)などの構造、およびブラシ層の形成に至るまでの過程とダイナミクスについて理解する必要がある。そこで本研究では、ポリエチレングリコール等の水溶性ポリマーとポリジメチルシロキサンから構成されるジブロックコポリマーをポリジメチルシロキサン架橋体(シリコーンゴム)中に添加した試料を作製し、これについて①中性子反射率測定による重水界面のブラシ構造観察、および②水接触角の時間変化測定によるブラシ形成のダイナミクスの観察を行った。また、これらの測定結果を説明する簡潔なモデルを提案した。