

表面・界面の特性を生かした高分子材料化学 高分子固体のバルク物性から高分子表面・界面の精密構造制御へ

高原 淳

九州大学先端物質化学研究所 教授



本稿では私の、研究室を主宰するまでの研究史と、独立後の新しい研究について紹介する。学生並びに若手研究者の参考になれば幸いである。

高分子化学研究者としてのスタート

私の高分子化学研究者としての原点は、学部4年生のとき(1977年)に配属された高柳素夫先生、梶山千里先生(第21代)九州大学総長、現福岡女子大学学長)の研究室にさかのぼる。博士課程まで一貫して取り組んだ研究テーマは「高分子固体の疲労挙動の非線形動的粘弾性測定に基づく解析と疲労機構の解明」¹⁾という、材料の寿命予知と安全性向上に寄与する、現代社会においても極めて重要かつ先駆的なものであった。

この研究では私自身の趣味の電子工作を生かし、疲労中の非線形粘弾性測定のための電子回路の設計・試作や装置の計測システムの自動化を進め、80年代後半にはパソコンの登場を契機にデータのその場解析システムを構築した。学生から助教授時代の間に、装置試作から構造物性評価に至る包括的な研究に従事できたのは幸運だった。

また疲労試験に用いた試料は汎用の合成高分子、生体組織、複合材料、さらには自分自身で合成したセグメント化ポリウレタンまで広範囲を研究対象とし、高分子の特徴である階層構造と物性が大きく異なる材料に触れることができ、貴重な経験となった。

高分子合成の経験は、合成して得られる高分子鎖の1次構造の多様性と、それが材料として使われるときの複雑な階層構造さらにそれによって発現する様々な物性の理解の重要性を意識する機会となり、放射光・中性子をはじめとする様々な手法による高分子高次構造解析研究の原点となった。

疲労機構解明を目的としたセグメント化ポリウレタンの研究は²⁾、私自身の好奇心も手伝って、高分子表面化学、生体材料学の分野へと範囲を広げることになった。高分子表面と血液中の生体成分との相互作用を明らかにするために、基礎的な研究を推進していたが³⁾、表面の物性を何とか直接測れないかと悩んでいた。ちょうどそのころ、黎明期にあった走査フォース顕微鏡を利用した走査粘弾性顕微鏡を試作することに成功し⁴⁾、ガラス状高分子の表面とバルクの物性の違いを明らかにすることができた⁵⁾。パウリの排他原理で有名なW. パウリは、「表面は悪魔が創った」と述べているが、上述した研究の過程で表面・界面の重要性と研究の難しさを痛感することになった。

このような経験を通じて、最近私は危惧していることがある。近年の急速に進んだ実験装置やソフトの自動化は研究者の負担を減らしたが、装置がブラックボックス化され、多くの研究者が装置の原理を十分理解せずに測定して、データを解釈していることである。現在では様々な機能の電子回路ユニットが市販され、インターフェースも汎用ソフトで簡便化されているので、装置の設計・試作という視点から見ると、恵まれた環境にある。しかしながら、応用面に関する成果を性急に求められるあまり、装置試作を含むような基礎的分野に取り組む研究者が少なくなっており残念である。

私自身は幸運にも極めてアクティビティの高い研究室で助教授までつとめ、1999年

に九州大学有機化学基礎研究センターの教授に着任し、学部学生3名とともに研究室をスタートした。独立を機会に助教授時代とは大きく異なる研究テーマに挑戦することにした。

自然界の無機材料を利用したハイブリッド材料

その当時新しい研究室でスタートした研究テーマの1つが自然界の無機材料の表面・界面を精密制御したハイブリッド材料の創製である。背景には恩師の高柳教授が提案した分子複合材料⁶⁾を天然ナノ材料で実現することと、1961年に九州の火山灰土壌から初めて発見された九州産の無機ナノチューブであるイモゴライト⁷⁾を材料として活用したいという思いがあった。イモゴライトはカーボンナノチューブと同様に外径がナノメートル、長さがマイクロメートルオーダーの構造を有しているが、アルミノシリケートであるため透明性や表面の親水性を有し、比較的温和な条件で合成することも可能である。

表面・界面化学を駆使してイモゴライトの構造を制御することによる新しい材料の創製を粘土科学者との共同研究により取り組んできた(図1)^{8,9)}。イモゴライトは表面にAl-OH基を有するのでリン酸基が強く相互作用することを見だし、DNAやペプシンのようなリン酸基を有する生体高分子とのハイブリッド・ハイドロゲル形成に成功した。また、リン酸基を足がかりとして、イモゴライト表面からの原子移動ラジカル重合、イモゴライト表面への機能性オリゴマーの固定化へと展開した。

ハイブリッド材料の調製を目的として無機材料合成にも積極的に挑戦した。ポリビニルアルコール(PVA)水溶液中でイモゴライトを合成すると、イモゴライトファイバーがPVAの中で細かく分散した複合体を形成する。ガラス繊維強化プラスチックと同様に、ナノサイズのイモゴライトとハイブリッド化することで、PVAの強度は向上し、しかもナノレベルで分散するために透明性も維持できることを見いだした。イモゴライトは天然由来であるため環境に対し

て低負荷である。PVAのような低環境負荷型の高分子と組み合わせることで「グリーンハイブリッド材料」とも呼べる、次世代の高性能環境低負荷材料の創製を提案することができた。

イモゴライトの研究は、表面がSi-OH、内側がAl-OHである天然アルミノシリケートナノチューブであるハロイサイトへと繋がり、表面化学修飾制御を駆使した無機ミセルの設計¹⁰⁾、表面開始重合による化学修飾¹¹⁾を行い、表面・界面制御をキーワードとして新規材料研究へと展開している。

自然と調和する高分子表面化学

研究室スタート時に開始したもう1つの研究テーマは新規高分子表面の創製である。材料表面に重合開始剤を固定し、これらを起点として高分子鎖を成長させる表面開始重合法により得られるポリマーブラシは表面からブラシのように高分子鎖が固定されているため、ポリマーの性質が表面に直接反映される。また、基板表面の特性を自在に改質できるだけでなく、高分子鎖の一端が強固に基板表面に結合されているため剥離しにくく、改質効果を長期保持することが可能である。

合成グループの努力で極性官能基を有するモノマーの精密重合が可能となったことを契機として、難しいと言われてきた電解質高分子の溶液物性の解明、ナノ粒子上へのポリマーブラシの形成とその特性解析、平滑基板上へのポリマーブラシ調製とその構造と物性の解析へと研究を展開した(図2)。

一方、有機材料表面の濡れ性に関しては、蓮の葉効果に代表される撥



たかはら・あつし
1978年九州大学工学部応用化学科卒業、83年九州大学大学院博士課程応用化学専攻修了。83年九州大学工学部助手、85年九州大学工学部助教授、99年九州大学有機化学基礎研究センター教授、2003年九州大学先端物質化学研究所教授、現在に至る。08年～JST ERATO 高原ソフト界面プロジェクト研究総括、05～08年、11年～日本学会会議委員。繊維学会賞(1999)、高分子学会賞(2003)、産学連携功労表彰通商産業大臣賞(2011)。

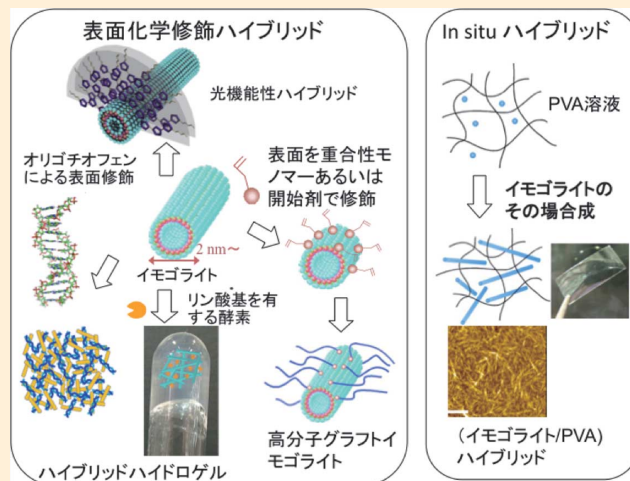


図1 イモゴライトの表面・界面化学の精密制御による新規ハイブリッド材料の創製

水性とそれを利用した防汚特性が注目される中、私は自然界が織りなす様々な特性が親水性表面に起因することに着目し、種々のイオンを側鎖に有する電解質ポリマーブラシの合成を進めてきた。特に生体膜の親水基と類似したカルボキシベタイン、ホスホベタインなどの両性電解質ブラシは極めて優れた親水性を示した¹²⁾。水中での高分子鎖の拡がりには中性子反射率測定により評価している。特に高分子電解質ブラシの場合、水中では気泡やヘキサデカンがほぼ真球に近い形状でしか接することができず、付着力が弱い防汚性を示すことを見いだした。

さらに、機構が未解明の摩擦という工学分野にも挑戦している。親水性ポリマーブラシは自然界に見られる環境に優しい水潤滑や、大気中の水蒸気の吸着による自己潤滑特性が注目される。高分子電解質ブラシは、水中において低摩擦速度では0.1～0.2程度の動摩擦係数を示すが、摩擦速度が 10^{-3} ms^{-1} 以上に達すると急激に0.01～0.02まで低下した^{13,14)}。特に生体や海水のような塩の存在下でも安定な潤滑を両性電解質ポリマーブラシで見いだしている。動摩擦係数の低下は流体潤滑層の生成を示している。

また、プラスとマイナスは引き合うという単純なアイデアで、ポリカチオンとポリアニオンブラシを用いた接着・剥離法を提案した¹⁵⁾。ポリカチオンとポリアニオンブラシを固定化した表面同士を貼り合わせる

と両者の間に働く静電引力相互作用によりブラシ固定化表面が接着する。斬新なシステムであるが、水に濡らして互いに貼り合わせるだけで強固に接着し、塩水につけると剥離できるという優れたものである。このブラシ基板を純水で水洗し、水膨潤状態で貼り合わせると再接着が可能であり、新規な化学接着表面の創製に成功した。

学生3名でスタートした研究室は、いまやプロジェクトを含めると約50名の大所帯となった。幸いにも研究室で現在行っている研究の多くは、基礎研究であるにもかかわらず化学系のみならず、輸送、医療分野の産業界からも応用の可能性が注目されている。これらの基盤となっているのは当初より行ってきた高分子構造制御、精密構造解析、高分子固体物性評価である。学生時代あるいは若手研究者時代に学会・研究会などで活発に議論した他大学の友人の多くが現在高分子科学分野で活躍しており、彼らとのつながりは私の貴重な財産となっている。若い研究者には学会を活発な議論の場として知己をつくり、将来への投資をして欲しい。

最後に、直接・間接的に研究に関与して下さった多くの共同研究者の皆様にも心より感謝いたします。

- 1) 高原 淳, 繊維学会誌 **1999**, 55, 343.
- 2) A. Takahara, J. Tashita, T. Kajiyama, M. Takayanagi, *J. Biomed. Mater. Res.* **1985**, 18, 13.
- 3) A. Takahara, J. Tashita, T. Kajiyama, M. Takayanagi, W. J. MacKnight, *Polymer* **1985**, 26, 987.
- 4) T. Kajiyama, K. Tanaka, I. Ohki, S.-R. Ge, J.-S. Yoon, A. Takahara, *Macromolecules* **1994**, 27, 7932.
- 5) K. Tanaka, A. Takahara, T. Kajiyama, *Macromolecules* **2000**, 33, 7588.
- 6) M. Takayanagi, *Pure & Appl. Chem.* **1983**, 55, 819.
- 7) N. Yoshinaga, S. Aomine, *Soil Sci. Plant Nutr.* **1962**, 8, 114.
- 8) W. Ma, W.-O. Yah, H. Otsuka, A. Takahara, *Beilstein J. Nanotech.* **2012**, 3, 82.
- 9) W. Ma, W.-O. Yah, H. Otsuka, A. Takahara, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 11887.
- 10) W.-O. Yah, A. Takahara, Y. M. Lvov, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 1853.
- 11) W.-O. Yah, H. Xu, H. Soejima, W. Ma, Y. Lvov, A. Takahara, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 12134.
- 12) M. Kobayashi, Y. Terayama, H. Yamaguchi, M. Terada, D. Murakami, K. Ishihara, A. Takahara, *Langmuir* **2012**, 28, 7212.
- 13) M. Kobayashi, A. Takahara, *Chem. Record* **2010**, 10, 208.
- 14) M. Kobayashi, M. Terada, A. Takahara, *Faraday Discuss.* **2012**, 156, 403.
- 15) M. Kobayashi, M. Terada, A. Takahara, *Soft Matter.* **2011**, 7, 5717.

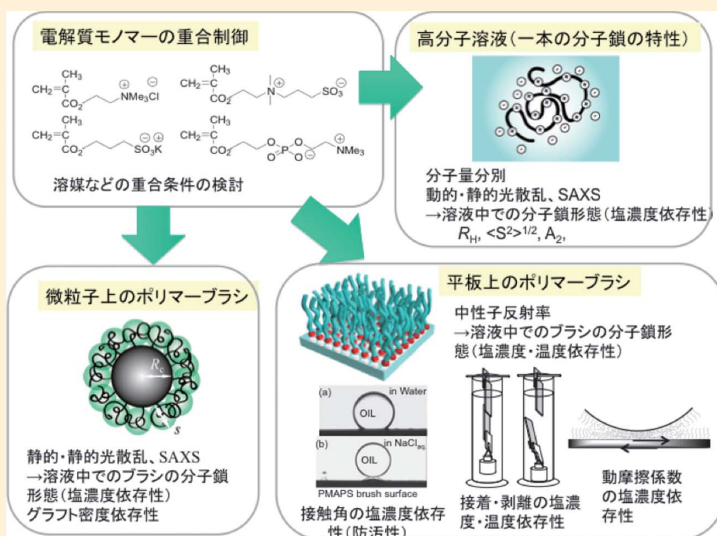


図2 単一分子鎖から平板上のポリマーブラシへ—分子鎖形態と機能特性