

まえがき

高機能材料の創製にあたっては各種材料の表面改質が鍵であり、官能基導入のために、高エネルギー線照射などの物理的手法や薬剤処理などの化学的手法を含む様々な改質が行われている。中でも、ポリマー鎖を材料表面に化学的または物理的に固定化（グラフト化）する手法は、ポリマー鎖の大きさ、すなわち、ナノメートルからマイクロメートルにも及ぶ表面層を形成しうることから有用な手法となる。

これにより、バイオインターフェース構築（生体適合性付与）や高性能クロマトグラフィー法などにも寄与する物質吸着・分離・輸送特性、省エネ・低環境負荷に直結するトライボロジー特性（摩擦・摩耗・潤滑特性）、幅広い分野で要請される微粒子の分散性、ナノコンポジットでは、その性能を大きく左右するフィラー／マトリクス界面物性などを高度に制御することが可能である。その機能の発現は、ポリマー鎖と物質（溶媒・溶質物質や相手材表面など）との相互作用とともに、その形態に大きく依存する。

材料表面に末端固定されたポリマー鎖は、グラフト密度が低いと良溶媒中で糸まり状の、いわゆるマッシュルーム構造をとるが、グラフト密度が上昇し高分子鎖が互いに接触する領域に入ると、表面から垂直方向に伸張された構造をとり、ポリマーブラシと称される。グラフト鎖の表面占有率が数%程度の比較的低密度のポリマーブラシ（“準希薄”ポリマーブラシ）は理論的にも実験的にも詳しく研究されていたが、表面占有率が10%を超える密度領域は最近まで未開拓の領域であった。近年、リビングラジカル重合法の表面グラフト重合への適用をブレイクスルーとして、長さの揃った高分子を飛躍的に高い密度でグラフトすることが可能となり、“濃厚”ポリマーブラシ系が実現された。濃厚ポリマーブラシは、準希薄ポリマーブラシとは大きく異なる、独自で斬新な性質を示すことが明らかとなってきた。

この濃厚ポリマーブラシの性質は、特に溶媒膨潤状態では、濃厚系ゆ

えの大きな浸透圧と高度に伸張された分子鎖形態，すなわち，主にはエントロピーの相互作用を駆動力とし，学術上のみならず実際上も極めて興味深い特性である．換言すれば，良溶媒中における共通の特性と考えられ，その原理的・統一的な理解が可能であり，高度な表面機能設計を実現する．加えて，様々な機能団の導入（エンタルピー的相互作用の付与）により，多彩な表面特性の制御が可能である．特に，リビングラジカル重合法は，鎖長や鎖長分布の制御に加え，機能性モノマーの重合やランダム・ブロック・組成傾斜型など種々の共重合系への拡張を可能とし，機能性ポリマーブラシ合成の観点でも大きな展開をもたらしつつある．

本書において，前半（第1～4章）では主に溶媒等で膨潤した濃厚ポリマーブラシにターゲットを絞って，その合成・物性・機能について解説し，その統一的な理解を目指すとともに，後半（第5～8章）では，その知見をもとに，特にリビングラジカル重合法により合成可能となった，構造の明確なポリマーブラシ付与複合微粒子の最新研究動向を概観する．なお，ブロックポリマーのマイクロ相分離系などの固体／固体界面に形成されるポリマーブラシ構造や非膨潤系ポリマーブラシ等については他書を参照されたい．

2017年3月

辻井敬亘，大野工司，榊原圭太