

高密度ポリシロキサンプラシの調製

(名大院工) ○古川東生、竹岡敬和、関 隆広、原 光生

＜緒言＞材料の表面処理は、摩擦特性や濡れ性、分散安定性などの制御において重要であり、さまざまな分野で広く利用されている。表面処理手法の一つに、高分子を化学結合で表面に修飾させる手法が挙げられる。高分子鎖の修飾密度によって表面の特性が異なり、高密度に表面に修飾されたポリマー膜は高密度ポリマーブラシ (HDPB) と呼ばれ、興味深い物性が複数報告されている^[1,2]。従来、HDPB 調製に適用可能なモノマーは炭素骨格の有機モノマーに限定されていたが、無機ポリマーから構成される HDPB は堅牢性に優れた表面を提供可能と期待される。

2018 年に水酸基を開始点とする新規触媒を用いたポリシロキサン (PDMS) のリビング開環重合が開発され、分子量や分子量分布、さらにはモノマー配列が制御された PDMS の合成が可能となった^[3]。我々はこの重合法を HDPB に適用できると着想した。本研究では、この合成法をシリコン基板やシリカ微粒子の表面の水酸基を起点として展開することで、堅牢な HDPB の開発を目指す。

＜実験＞本研究における合成経路を Fig. 1 に示す。1.1 mL のジクロロメタン (DCM) にオゾン洗浄により親水化処理をしたシリコン基板 (15 mm×20 mm) を加え、1.93 g の D3 と 6.5 mg のグアニジン触媒を加えた。またこの時、グラフトされていないポリマー (フリーポリマー) の開始剤として 0.4 μ L の H₂O を加えた。この混合溶液を 50 °C で 24 時間振とう攪拌し、開環重合を行った。反応後、基板を溶液から取り出し、クロロホルム中で超音波洗浄を 2 回行った。乾燥させた後、4 μ L の水滴を用いた接触角測定と、X 線反射率測定 (XRR) にて評価した。また、基板を取り出した後の溶液に、14 mg のピリジンと 14 mg のクロロジメチルビニルシランを加え、室温で 1 時間攪拌した。その後、サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) により、フリーポリマーの分子量を測定した。

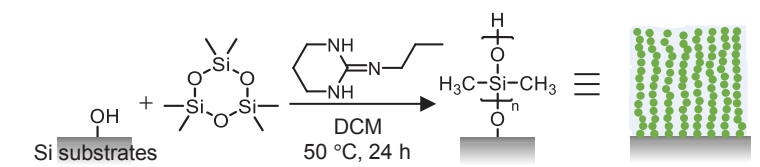


Fig. 1 Synthesis route for high-density PDMS brushes using surface hydroxyl groups of silicon substrates as starting points.

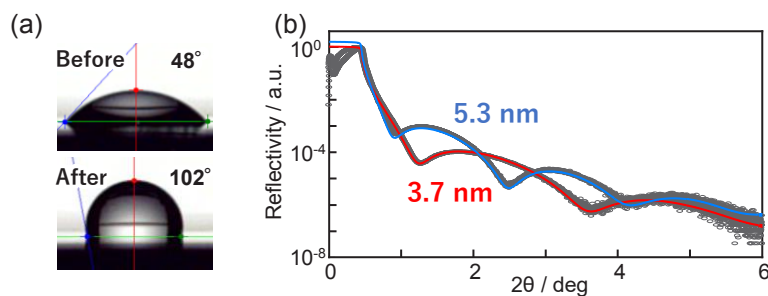


Fig. 2 (a) Contact angle measurements of silicon substrates before and after reaction. (b) XRR profiles of PDMS-grafted silicon substrates in air (red) and THF vapor (blue). (experimental data: circle, fitting simulation: line)

＜結果・考察＞接触角測定の結果を Fig. 2 (a) に示す。反応前後のシリコン基板の接触角は、それぞれ 48° と 102° であった。反応後のシリコン基板の XRR 測定の結果を Fig. 2 (b) に示す。大気下で厚さ 3.7 nm、粗さ 0.5 nm の PDMS 膜が調製できたことがわかった。フリーポリマーの数平均分子量 (M_n) と分子量分布を SEC 測定から求めたところ、それぞれ 3.2×10^3 、1.16 であった。グラフト密度は数平均分子量と膜厚とポリマー密度から 0.66 chains/nm² と算出された^[4]。この膜を THF 蒸気下にて XRR 測定したところ、フリンジ周期が短くなり (Fig. 2 (b))、シミュレーションから算出された膜厚は 5.3 nm に膨潤した。

以上の結果よりシリコン基板の表面水酸基を開始点として、PDMS を重合することで、高密度にグラフトすることができることが分かった。当日のポスターでは、シリカ微粒子の表面水酸基を開始点とした結果についても発表をする。

＜参考文献＞

- [1] Y. Tsujii, T. Fukuda et al., *Adv. Polym. Sci.*, **197**, 1 (2006).
- [2] M. Ramstedt, J. E. Gautrot et al., *Chem. Rev.*, **114**, 10976 (2014).
- [3] K. Fuchise et al., *Chem. Sci.*, **9**, 2879 (2018).
- [4] M. Kobayashi, A. Takahara et al., *Macromolecules*, **43**, 8409 (2010).