

第 68 回高分子討論会に参加して

薦田 健 矢

Kenya KOMODA

物質化学専攻修士課程 1年

1. はじめに

2019年9月25日から27日の3日間、福井大学文京キャンパスで開催された「第68回高分子討論会」に参加し、「表面開始重合により作製した π 共役系ポリマーブラシの構造解析」という題目でポスター発表を行った。

2. 研究内容

2.1 研究背景

近年、ナノ構造化した金属により生じる局在光電場と有機分子の相互作用を利用する分子プラズモンの研究が盛んに行われている。しかし、これらの研究は金属側の構造制御が主であり、有機分子側の構造制御はほとんど行われていない。そこで、本研究では金属と有機分子の両方を構造制御し、分子の異方性を反映した光応答デバイスとして π 共役系ポリマーブラシの作製を行った (Figure 1)。さらに、作製したポリマーブラシの構造解析を蛍光、SEC、ラマン分光により行った。

2.2 実験操作

Au をスパッタしたガラス板を 1-bromo-4-ethynylbenzene のエタノール溶液に浸漬して SAM を作製した後、パラジウム/トルエン溶液に 25°C、30分浸漬することで Pd 化した。これを開始剤基板

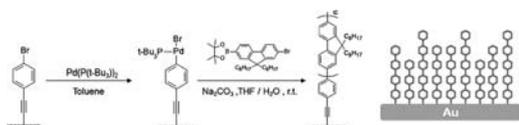


Figure 1 Preparation of polyfluorene brush by surface-initiated polymerization of an AB-type fluorene monomer on a Au substrate

として用い、 Na_2CO_3 存在下、THF/ H_2O 中室温で AB 型フルオレンモノマーの表面開始重合を行った。所定時間経過後、 H_2O 、メタノールおよびクロロホルムで繰り返し洗浄した。得られた基板の蛍光及びラマン分光測定を行った。さらに、基板の Au 薄膜を溶解させ、遊離したポリマーのサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) 測定を行うことにより、PFO の分子量及びグラフト密度を求めた。

2.3 結果と考察

まず、Pd 化条件が温度 25°C、浸漬時間 30 分で作製した開始剤基板を用いて表面開始重合を行った。重合後の基板の蛍光測定ではポリフルオレン (PFO) 由来の蛍光が観測され、その強度は重合時間と共に増加した (Figure 2)。一方、SAM が無い Au 基板を用い、同様の Pd 化処理ならびに重合を行っても PFO 由来の蛍光は観測されなかった。この結果は Au 表面上の SAM を開始点とした AB 型フルオレンモノマーの連鎖縮合重合が進行したことを示唆する。また、重合時に溶液が着色したことから、反応溶液への長時間浸漬によって基板から開始剤が離脱し、溶液中で重合が一部進行したことが

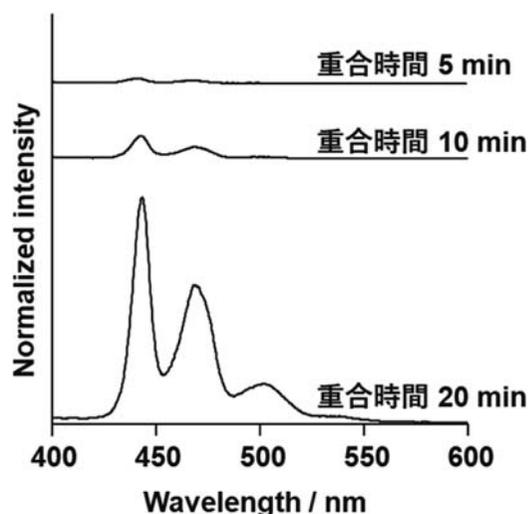


Figure 2 Photoluminescence spectra of the PFO brush prepared by surface-initiated polymerization on a Au substrate (Ex : 380 nm)

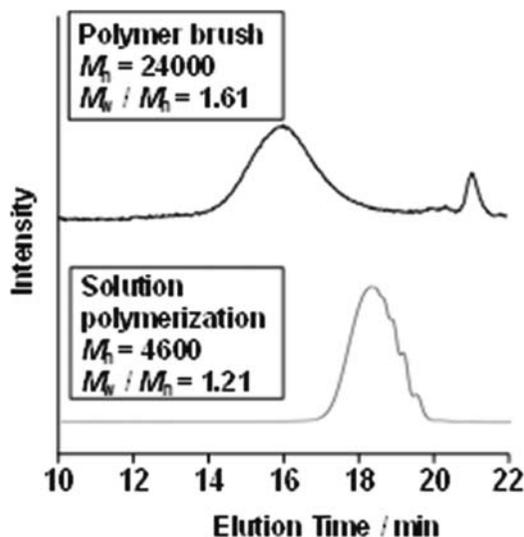


Figure 3 UV (380 nm) detected SEC curves of PFOs obtained by detaching from polymer brush substrates prepared by the surface-initiated polymerization and solution polymerization

えられる。この溶液中で得られた PFO と、表面基板から剥離した PFO の SEC 結果を比較すると、基板表面で生成した PFO は分子量分布が広いものの、溶液中のものよりも高分子量であることがわかった (Figure 3)。

次に、Pd 化条件が、得られるポリマーブラシに及ぼす影響を調べた。Pd 化温度を 25℃、50℃ と変化させ、Pd 化時間を 5 分から 60 分と変化させて各条件でのグラフト密度を算出した (Figure 4)。その結果、25℃ では浸漬時間が 30 分まではグラフト密度が上昇し、最大で 0.053 本/nm² のポリマーブラシが得られた。しかし、その後浸漬時間を増加してもグラフト密度は減少した。一方、50℃ の場合でも

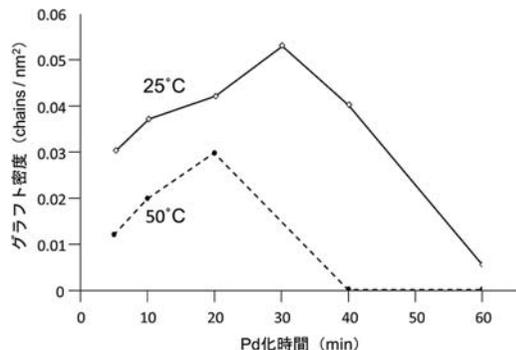


Figure 4 Effect of reaction condition on graft density

は 20 分で最大 0.030 本/nm² であり、その後減少に転じた。これは SAM の吸着分子が溶液中に長時間浸漬することにより脱離してしまい、結果としてグラフト密度が減少したと考えられる。

さらにブロックコポリマーテンプレートプロセスにより作製した金ナノロッドアレイを用いて同様の表面開始重合を行った。金ナノロッドアレイ基板はそのナノ構造により表面プラズモン共鳴を生じ、SERS 基板として利用できる。得られたポリマーブラシ基板の SERS 測定を行ったところ、SAM であるアセチレン由来のピークが観測されたことから、固定化された開始剤から重合が進行していることを確認した。

3. おわりに

80 分間という限られた時間の中ではあったが、企業の方や他大学の先生方を含む 10 名以上の方とディスカッションをすることができた。異なる視点からの鋭い指摘をいくつもいただいた。今回の経験を活かし、今後も研究活動に注力していきたい。