

第 71 回高分子討論会に参加して

鷹野 太祐

Taisuke TAKANO

物質化学専攻修士課程 2年

1. はじめに

2022年9月5日から7日の3日間、北海道大学札幌キャンパスで開催された「第71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 (Fig. 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。

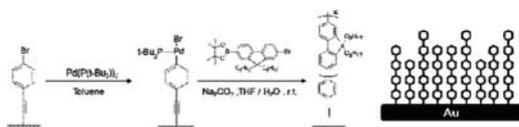


Fig. 1 Preparation of polyfluorene brush by surface-initiated polymerization of an AB-type fluorene monomer on a Au substrate.

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℃、30分浸漬することでPd化した。これを開始剤基板として用い、 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) 測定により生成したポリマーのキャラクタリゼーションを行った。

2.3 結果と考察

まず、Pd化条件が温度25℃、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 (Fig. 2)。一方、SAMがない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考えら

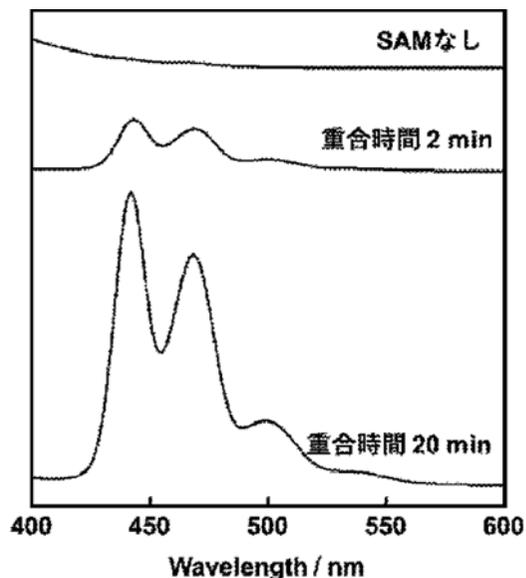


Fig. 2 Photoluminescence spectra of the PFO brush prepared by surface-initiated polymerization on a Au substrate (Ex: 380 nm).

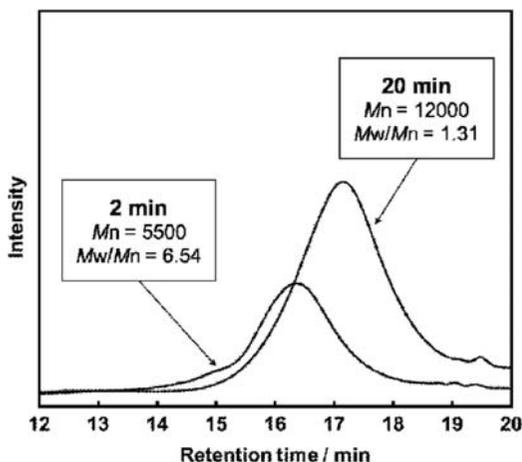


Fig. 3 UV (380nm) detected SEC curves of detached polymers.

れる。さらに重合時間を変えて重合を行った結果、蛍光測定と同様に重合時間と共に数平均分子量が増加した。(Fig. 3).

次に、AB型フルオレンモノマー以外での π 共役ポリマーブラシが作製できるのかについて調べた。重合条件は同じ手順で、重合を開始させる塩基を K_2CO_3 とした(Fig. 4)。その結果、ポリカルバゾールの観測スペクトルと一致していたことから、ポリカルバゾールブラシの作製に成功した。

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

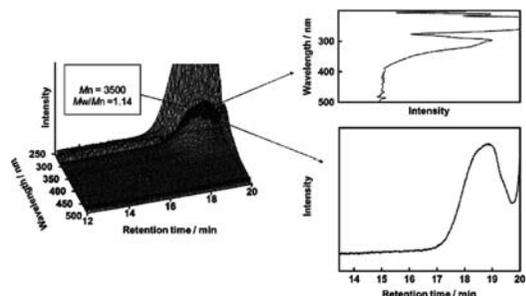


Fig. 4 PDA-detected SEC curves of detached polymers.

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。

そして溶液重合で得たポリマーを金ナノロッドアレイ基板で停止重合させた。これにより得られたポリマーブラシ基板のSERS測定を行ったところ、停止末端であるベンゼン環由来のピーク面積より吸着分子あたりの停止効率は18%という結果となった。

3. おわりに

COVID-19の影響によりオンライン開催で行われることが多い中、今回初めての現地参加となった。他大学から来られた学生や先生方にディスカッションを対面で行えたことは、自分にとって大きな経験となった。