

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05185

研究課題名(和文) アルボレッセントポリマーの固定化による機能性表面の構築

研究課題名(英文) Surface modification of silicon wafer with arborescent polymers and their surface properties

研究代表者

足立 馨 (Adachi, Kaoru)

京都工芸繊維大学・分子化学系・准教授

研究者番号：40401533

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：特殊構造高分子の構造に由来する、新奇な機能開拓を目的として、アルボレッセントポリマーを基板表面に固定化させ、その表面特性を明らかにした。側鎖末端に基板との共有結合が可能な官能基を有するアルボレッセントポリマーは、リビングアニオン重合により合成し、ヒドロシリル化によりシリコン基板表面に固定化した。得られた基板のAFM観察と接触角測定による解析から、アルボレッセントポリマーを導入した表面は、表面に分子構造に基づく立体的な構造を有し、未修飾の基板と比較して水に対する接触角が大きくなることがわかった。この結果から、特殊構造高分子の立体的な構造が表面特性に影響を与えることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高分子の一次構造に基づく特殊構造高分子の創製および構造による機能開拓は、ボトムアップ型ナノテクノロジーの基本技術である分子デバイスを達成するための重要な戦略である。星型やブラシ型、環状などの様々な特殊構造高分子の合成が可能になったが、その構造に由来する機能開拓はまだまだ少ない。本研究では高分子を一分子のオブジェクトとして捉えることで、球状に広がった構造をもつアルボレッセントポリマーの三次元構造が基板表面において撥水性ならびに親油性を生み出すことを明らかにしており、本研究は、特殊構造高分子一分子が創り出す新たな機能性表面の開拓につながるものである。

研究成果の概要(英文)：Surface modification of silicon wafers with arborescent graft polymers having hydrosilyl groups at each side chain ends and their surface properties were investigated. Arborescent graft polymers having the reactive end groups were synthesized by living anionic polymerization using grafting-from approach via lithiation of poly(p-methylstyrene) with dimethylchlorosilane as a terminating agent. Surface modification was conducted using hydrosilylation reaction between vinyl modified silicon wafer and the arborescent graft polymers. The obtained arborescent graft polymer modified surface showed higher water contact angle than that of vinyl modified surface. The result indicates that the surface character was affected by the 3-dimensional structure of the arborescent graft polymers.

研究分野：高分子化学

キーワード：表面機能化 アルボレッセントポリマー アニオン重合 グラフトポリマー 接触角

## 1. 研究開始当初の背景

近年、物質の表面および界面が、材料全体の特性に極めて大きな影響を与えることが明らかになってきた。物質の界面は物質同士が接触するため、潤滑や接着の役割を司る重要な役割を担っていることから、材料特性だけでなく省エネルギーの観点からも注目度は高い。そのため分子レベルでの精緻な界面制御技術は、これまでにない新しい材料を生み出す手法であり、世界規模での研究が進められている。一方、近年のリビング重合の発展に伴い、星型やブラシ型、環状などの特殊な一次構造を持った高分子の自在な合成が可能になってきた。このような高分子の一次構造に基づく特殊構造高分子の創製および構造による機能開拓は、ボトムアップ型ナノテクノロジーの基本技術である分子デバイスを達成するための重要な戦略である。しかし特殊構造高分子に関しては、流体力学的体積の減少による低粘性や、特殊構造に起因するミセルの安定性向上など、いくつかの興味深い特性が報告されているものの、特殊構造高分子の構造に由来する、新奇な機能開拓はまだ少ない。アルボレッセントポリマーは、主鎖から側鎖高分子が多段階に分岐した特殊構造高分子(Figure 1)であり、多段階に高密度に分岐した側鎖同士のため、一般的な高分子がとるランダムコイルとは異なり、三次元的な球状をとっている。このアルボレッセントポリマーの形状を表面・界面制御に応用すると、特殊構造に起因する新たな機能性表面・界面の開拓が見込まれる。

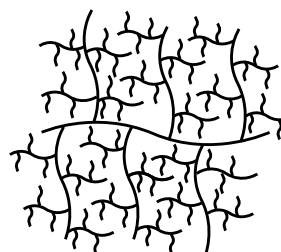


Figure 1. Arborescent polymer.

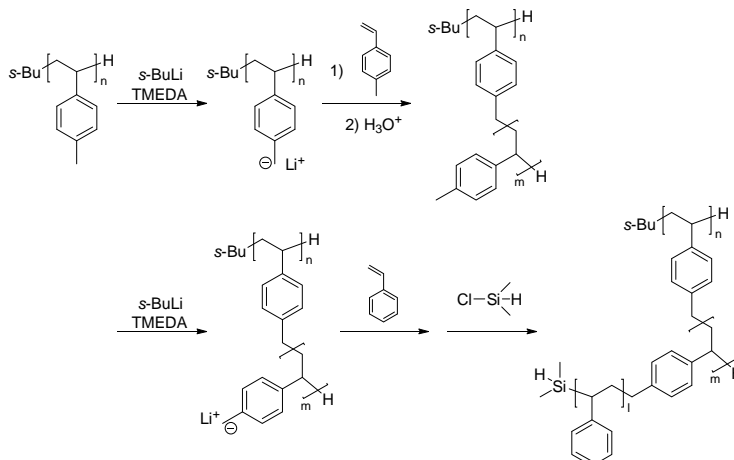
## 2. 研究の目的

本研究ではアルボレッセントポリマーをナノサイズの球状一分子オブジェクトとして捉え、その構造による機能創出を目的としている。研究代表者はこれまで、TMEDA 存在下でのアルキルリチウムによるトリル基のリチオ化反応を用いた多官能性リビングアニオン重合を開発した(Chem. Lett., 2017, 46, 1027)。この方法を直鎖状ポリ(*p*-メチルスチレン)に繰り返し多段階行うことで、分岐数が制御され分子量のよく揃ったアルボレッセントポリマーが得られることを見いだしている。そこで、このアルボレッセントポリマーを基板上に固定化し、分子構造に基づく機能性表面の開発を目指した。この分子構造による機能性表面は、アルボレッセントポリマー一分子の三次元構造に起因する超撥水かつ超親油表面および、高密度にグラフトした枝鎖が作り出す低摩擦界面を達成すると期待される。

## 3. 研究の方法

本研究では側鎖末端にヒドロシリル基を導入したアルボレッセントポリマーの合成法を確立し、続いて得られたアルボレッセントポリマーを、表面にビニル基を導入したシリコンウエハとのヒドロシリル化反応によってシリコンウエハ表面に固定化した。得られたポリマー修飾基板の表面特性を接触角測定により解析した。

側鎖末端にヒドロシリル基を導入したアルボレッセントポリマーは以下のように合成した。まず直鎖状ポリ(*p*-メチルスチレン)のトリル基をリチオ化した。続いて、反応溶液に *p*-メチルスチレンを加え、グラフト重合を行った。これにより、定量的にくし型ポリ(*p*-メチルスチレン)(G0)を得た。次に、このくし型ポリ(*p*-メチルスチレン)を用いて、同様の手法でリチオ化と続くリビングアニオン重合を繰り返すことで、分岐鎖から分岐鎖がグラフトしたアルボレッセントポリマー(G1)を合成した(Scheme 1)。アルボレッセントポリマーの側鎖末端へのヒドロシリル基の導入は、アルボレッセントポリマーのリビング溶液に停止剤としてクロロジメチルシランを加えることで行った。得られたポリマーは <sup>1</sup>H-NMR および GPC により解析を行った。続いてシリコンウエハ表面へのアルボレッセン



Scheme 1. Synthesis of arborescent polymers having hydrosilyl groups at the chain ends.

トポリマーの固定化は以下のように行った。まず洗浄したシリコンウエハをトルエンに浸漬し、ジメチルビニルクロロシランを用いてシランカップリング処理を行い、基板表面にビニル基を導入した。その後、合成したアルボレスセントポリマーの溶液にビニル基修飾シリコンウエハを浸漬し、ヘキサクロロ白金酸六水和物を触媒に用いたヒドロシリル化反応を行った。このシリコンウエハの表面特性について、水およびテトラデカンの接触角測定および AFM 測定により解析した。

#### 4. 研究成果

##### (1)側鎖末端にヒドロシリル基を導入したアルボレスセントポリマーの合成

直鎖状ポリ(*p*-メチルスチレン)をリチオ化し、続く *p*-メチルスチレンのグラフト重合によりくし型ポリマーを得た。続いてこのくし型ポリマーをリチオかし、スチレンをグラフト重合することで、アルボレスセントポリマーを得た。得られた高分子の GPC 測定の結果、グラフト重合とともに、ピークが狭い分子量分布を保ったまま高分子量側にシフトしていたことから、極めて制御されたグラフト重合が進行し、目的のくし型ポリマーおよびアルボレスセントポリマーが得られたことがわかった(Figure 2)。なお重合時に副生成物として得られた比較的低分子量ポリマーは、分別沈殿により容易に除去が可能であった。

くし型ポリマーおよびアルボレスセントポリマーの側鎖末端へのヒドロシリル基導入は、各ポリマーのリビング溶液にジメチルクロロシランを加えて行った。得られたポリマーの <sup>1</sup>H-NMR スペクトルにおいて、ジメチルヒドロシリル基由来のシグナルが確認されたことから、ジメチルクロロシランによるクエンチ反応により、各ポリマーの側鎖末端にヒドロシリル基が導入できたことが明らかになった。

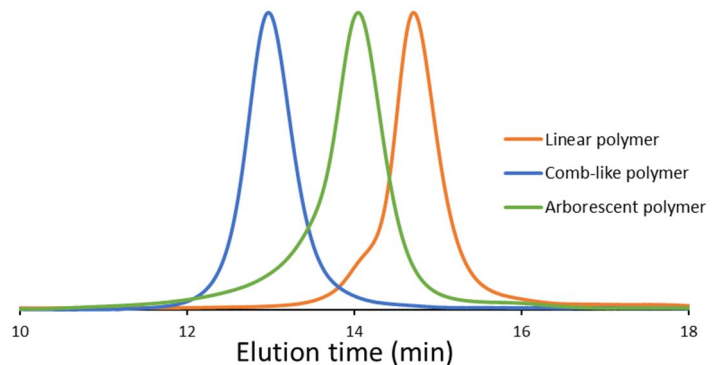


Figure 2. GPC curves of linear, comb-like, and arborescent polymers.

##### (2)アルボレスセントポリマーのシリコンウエハ表面への固定化

ビニル基を表面に有するシリコンウエハは、表面を洗浄したシリコンウエハをジメチルビニルクロロシランでシランカップリング処理することで得た。くし型ポリマーおよびアルボレスセントポリマーの基板表面への固定化は、ヘキサクロロ白金( )酸六水和物を触媒に用いた、ヒドロシリル基とビニル基との間におけるヒドロシリル化反応により行った。得られたシリコン基板の AFM 観察において、ビニル基修飾基板では平滑な表面が観察されたのに対して、くし型ポリマーおよびアルボレスセントポリマー修飾基板においては、それぞれのポリマーの分子サイズに対応する凹凸が基板表面に観察されたことから、それぞれのポリマーが基板に固定化できたことが明らかになった(Figure 3)。

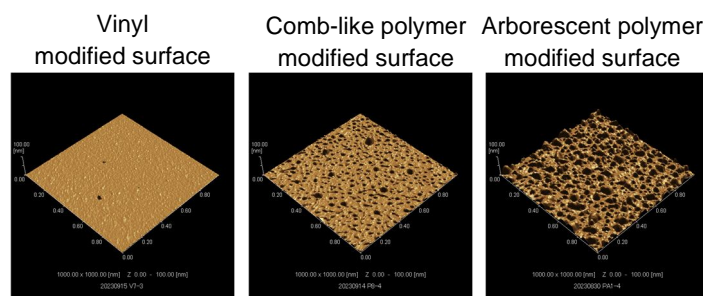


Figure 3. AFM images of surface modified silicon wafers.

##### (3)得られたポリマー修飾シリコン基板の表面特性解析

表面修飾により得られたシリコンウエハの水接触角測定を行ったところ、くし型ポリマーやアルボレスセントポリマーを導入した表面は、未修飾のものと比較して接触角が大きくなり、一方、テトラデカンを用いた接触角測定では、接触角が小さくなった (Figure 4)。この結果から、多分岐高分子の多数の側鎖を有する立体的な構造が表面特性に影響を与えることが明らかになった。

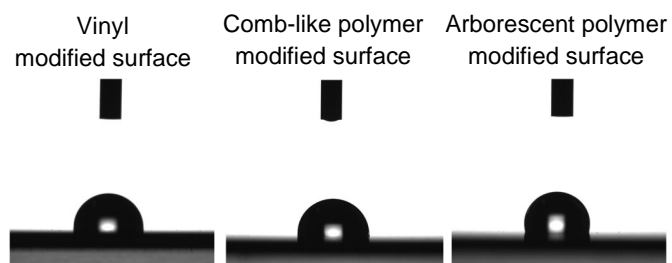


Figure 4. Water contact angles of surface modified silicon wafers.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

|   |                        |
|---|------------------------|
| 1. 著者名<br>Iwamura Takeru, Akimoto Yuta, Mizoguchi Yuya, Matsumoto Hana, Hashimoto Yoshikuni, Adachi Kaoru       | 4. 巻<br>53             |
| 2. 論文標題<br>Synthesis of transparent polymer hybrids consisting of gelatin, as a natural polymer, and zinc oxide | 5. 発行年<br>2024年        |
| 3. 雑誌名<br>Chemistry Letters   | 6. 最初と最後の頁<br>in press |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1093/chemle/upae075   | 査読の有無<br>有             |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難  | 国際共著<br>-              |

|   |                   |
|---|-------------------|
| 1. 著者名<br>Iwamura Takeru, Okuzumi Saki, Adachi Kaoru, Takahashi Masashi, Shiotsuki Masashi                                  | 4. 巻<br>2024      |
| 2. 論文標題<br>Direct Evidence of ? Interactions in Transparent Organic?Inorganic Polymer Hybrids of Polystyrene and Silica Gel | 5. 発行年<br>2024年   |
| 3. 雑誌名<br>Advances in Polymer Technology  | 6. 最初と最後の頁<br>1~6 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1155/2024/8362248   | 査読の有無<br>有        |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている（また、その予定である）   | 国際共著<br>-         |

|   |                           |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名<br>Hamaguchi Asuka, Terasaki Masaya, Adachi Kaoru                                    | 4. 巻<br>60                |
| 2. 論文標題<br>Ring-opening-isomerization anionic polymerization <i>via</i> Brook rearrangement | 5. 発行年<br>2024年           |
| 3. 雑誌名<br>Chemical Communications   | 6. 最初と最後の頁<br>2954 ~ 2957 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1039/d4cc00144c   | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている（また、その予定である）   | 国際共著<br>-                 |

|  |                   |
|--|-------------------|
| 1. 著者名<br>Hiraki Yujiro, Terasaki Masaya, Iwamura Takeru, Adachi Kaoru   | 4. 巻<br>53        |
| 2. 論文標題<br>Multibranched polymethacrylates by anionic grafting-from method via desilylation of poly(4-trimethylsilylmethylstyrene) | 5. 発行年<br>2023年   |
| 3. 雑誌名<br>Chemistry Letters  | 6. 最初と最後の頁<br>1-5 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1093/chemle/upad053  | 査読の有無<br>有        |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   | 国際共著<br>-         |

|   |                         |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名<br>Hiraki Yujiro, Terasaki Masaya, Adachi Kaoru  | 4. 巻<br>62              |
| 2. 論文標題<br>Living anionic polymerization of vinyl monomers using benzyltrimethylsilane metal alkoxide initiator systems | 5. 発行年<br>2023年         |
| 3. 雑誌名<br>Journal of Polymer Science  | 6. 最初と最後の頁<br>191 ~ 199 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1002/pol.20230495  | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難  | 国際共著<br>-               |

|  |                               |
|--|-------------------------------|
| 1. 著者名<br>Kono Takayuki, Adachi Kaoru, Tsukahara Yasuhisa  | 4. 巻<br>177                   |
| 2. 論文標題<br>Hydrophobic core-hydrophilic shell graft block copolymers for unimolecular observation by AFM | 5. 発行年<br>2022年               |
| 3. 雑誌名<br>Reactive and Functional Polymers   | 6. 最初と最後の頁<br>105310 ~ 105310 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1016/j.reactfunctpolym.2022.105310  | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   | 国際共著<br>-                     |

|   |                             |
|---|-----------------------------|
| 1. 著者名<br>Tanioka Daisuke, Adachi Kaoru   | 4. 巻<br>55                  |
| 2. 論文標題<br>Addition?Isomerization Anionic Homopolymerization of a 1,1-Diphenylethylene Derivative | 5. 発行年<br>2022年             |
| 3. 雑誌名<br>Macromolecules  | 6. 最初と最後の頁<br>10933 ~ 10939 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/acs.macromol.2c01773  | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難  | 国際共著<br>-                   |

|   |                     |
|---|---------------------|
| 1. 著者名<br>Kitahara Asuka, Matsukawa Eri, Matsukawa Kimihiro, Iwamura Takeru, Shiono Takeshi, Adachi Kaoru           | 4. 巻<br>140         |
| 2. 論文標題<br>Synthesis of polystyrene derivative silica hybrids via in situ thiol ene reaction in the sol?gel process | 5. 発行年<br>2023年     |
| 3. 雑誌名<br>Journal of Applied Polymer Science  | 6. 最初と最後の頁<br>1 ~ 9 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1002/app.53674   | 査読の有無<br>有          |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難  | 国際共著<br>-           |

〔学会発表〕 計21件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>冬木 大智・仲野 光祐・足立 馨                             |
| 2. 発表標題<br>ベンジルトリメチルシラン誘導体およびフッ化物イオンを開始剤系としたスチレンのアニオン重合 |
| 3. 学会等名<br>第72回高分子学会年次大会                                |
| 4. 発表年<br>2023年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>平木 祐次朗・寺崎 昌也・足立 馨   |
| 2. 発表標題<br>ベンジルトリメチルシラン - 金属アルコキシド開始剤系によるメタクリレートのリビングアニオン重合と多分岐高分子合成への応用 |
| 3. 学会等名<br>第72回高分子学会年次大会   |
| 4. 発表年<br>2023年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>寺崎 昌也・平木 祐次朗・足立 馨                       |
| 2. 発表標題<br>ベンジルシラン - 金属アルコキシド開始剤系によるビニルモノマーのアニオン重合 |
| 3. 学会等名<br>第72回高分子学会年次大会                           |
| 4. 発表年<br>2023年                                    |

|                                 |
|---------------------------------|
| 1. 発表者名<br>濱口 明日花・寺崎 昌也・足立 馨    |
| 2. 発表標題<br>エポキシドのBrook 転位アニオン重合 |
| 3. 学会等名<br>第72回高分子学会年次大会        |
| 4. 発表年<br>2023年                 |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>濱口 明日花・寺崎 昌也・足立 馨                 |
| 2. 発表標題<br>Brook転位を用いたエポキシドの開環-異性化アニオン重合法の開発 |
| 3. 学会等名<br>第72回高分子討論会                        |
| 4. 発表年<br>2023年                              |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>平木 祐次朗・寺崎 昌也・足立 馨                            |
| 2. 発表標題<br>BenzylTMS/t-BuOK開始剤を利用したグラフトフロム法による多分岐高分子の設計 |
| 3. 学会等名<br>第72回高分子討論会                                   |
| 4. 発表年<br>2023年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>卯滝 千畝・岩村 武・足立 馨              |
| 2. 発表標題<br>基板表面への多分岐型特殊構造高分子の固定化とその表面特性 |
| 3. 学会等名<br>第72回高分子討論会                   |
| 4. 発表年<br>2023年                         |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>森下 航・足立 馨・岩村 武                                      |
| 2. 発表標題<br>トリフェニルイミダゾール部位を有する2官能性芳香族分子レゴブロックポリマーの合成と生成ポリマーの解重合 |
| 3. 学会等名<br>第72回高分子討論会  |
| 4. 発表年<br>2023年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>中本 芽衣・冬木 大智・足立 馨                        |
| 2. 発表標題<br>種々のベンジルトリメチルシラン類とフッ化物イオンを開始剤系に用いたアニオン重合 |
| 3. 学会等名<br>第72回高分子討論会                              |
| 4. 発表年<br>2023年                                    |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>平木 祐次朗・寺崎 昌也・足立 馨                        |
| 2. 発表標題<br>脱シリル化反応を利用した多官能性重合開始剤による多分岐高分子の合成とその構造制御 |
| 3. 学会等名<br>第8回材料week                                |
| 4. 発表年<br>2023年                                     |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>濱口 明日花・寺崎 昌也・足立 馨           |
| 2. 発表標題<br>活性末端におけるシリル基の移動を伴うアニオン異性化重合 |
| 3. 学会等名<br>第8回材料week                   |
| 4. 発表年<br>2023年                        |

|                                      |
|--------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>小北 悠暉・足立 馨                |
| 2. 発表標題<br>枝鎖末端にシナモイル基を有するくし型高分子の 合成 |
| 3. 学会等名<br>第71回高分子学会年次大会             |
| 4. 発表年<br>2022年                      |



|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>谷岡 大介・足立 馨                         |
| 2. 発表標題<br>付加 異性化重合による1,1-ジフェニルエチレン誘導体のアニオン重合 |
| 3. 学会等名<br>第71回高分子学会年次大会                      |
| 4. 発表年<br>2022年                               |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>北原 飛鳥・松川 衣利・松川 公洋・足立 馨               |
| 2. 発表標題<br>チオール-エン反応を用いたポリスチレン誘導体-シリカハ イブリッドの合成 |
| 3. 学会等名<br>第71回高分子学会年次大会                        |
| 4. 発表年<br>2022年                                 |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>小北 悠暉・足立 馨                          |
| 2. 発表標題<br>枝鎖末端に反応性官能基を有するくし型高分子を用いたネットワークポリマー |
| 3. 学会等名<br>第71回高分子討論会                          |
| 4. 発表年<br>2022年                                |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>北原 飛鳥・松川 衣利・松川 公洋・足立 馨      |
| 2. 発表標題<br>チオール-エン反応を用いた有機-無機ハイブリッドの合成 |
| 3. 学会等名<br>第71回高分子討論会                  |
| 4. 発表年<br>2022年                        |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>小北 悠暉・足立 馨                          |
| 2. 発表標題<br>枝鎖末端にシナモイル基を有するくし型高分子を用いたネットワークポリマー |
| 3. 学会等名<br>第8回材料week                           |
| 4. 発表年<br>2022年                                |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>谷岡 大介・足立 馨                   |
| 2. 発表標題<br>水素引き抜きを用いた メチルスチレン誘導体のアニオン重合 |
| 3. 学会等名<br>第70回高分子学会年次大会                |
| 4. 発表年<br>2021年                         |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>仲野 光祐・足立 馨                              |
| 2. 発表標題<br>トリメチルシリル保護ポリ(p-メチルスチレン)を開始剤に用いた多分岐高分子合成 |
| 3. 学会等名<br>第70回高分子学会年次大会                           |
| 4. 発表年<br>2021年                                    |

|                                |
|--------------------------------|
| 1. 発表者名<br>谷岡 大介・足立 馨・山本 奈央    |
| 2. 発表標題<br>水素引き抜きを用いたアニオン重合の開発 |
| 3. 学会等名<br>第70回高分子討論会          |
| 4. 発表年<br>2021年                |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>仲野 光祐・足立 馨                  |
| 2. 発表標題<br>トリメチルシリル基の脱シリル化を用いた多分岐高分子合成 |
| 3. 学会等名<br>第70回高分子討論会                  |
| 4. 発表年<br>2021年                        |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

|       | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号)                      | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号)                  | 備考 |
|-------|--|--|----|
| 研究分担者 | 岩村 武<br><br>(Iwamura Takeru)<br><br>(10416208) | 東京都市大学・理工学部・准教授<br><br><br><br>(32678) |    |

|       | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号)                           | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号)                             | 備考 |
|-------|---|---|----|
| 研究協力者 | 松川 公洋<br><br>(Matsukawa Kimihiro)<br><br>(90416321) | 京都工芸繊維大学・新素材イノベーションラボ・特任教授<br><br><br><br>(14303) |    |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

|         |         |
|---------|---------|
| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|