

親水性ポリジメチルシロキサン表面の再疎水化機構 の解明及び長期安定化に関する研究

先崎, 尊博

<https://doi.org/10.15017/2534409>

出版情報 : Kyushu University, 2019, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

親水性ポリジメチルシロキサン表面の
再疎水化機構の解明及び長期安定化に関する研究

2019年7月

九州大学大学院工学府

物質創造工学専攻

先崎 尊博

目次

第 1 章 緒論

<u>1-1. マイクロファブリケーション</u>	1
<u>1-2. マイクロ流路デバイス</u>	3
<u>1-3. ポリジメチルシロキサン(PDMS)</u>	5
<u>1-4. 問題提起</u>	10
<u>1-5. 本論文の構成と内容</u>	11
<u>1-6. 参考文献</u>	12

第 2 章 親水性PDMS表面の再疎水化機構の解明

<u>2-1. 序</u>	18
<u>2-2. 表面再疎水化におけるPDMSフィルムからの揮発成分の影響</u>	21
2-2-1. 実験操作	22
2-2-2. 結果及び考察	24
<u>2-3. 表面再疎水化に対するPDMSフィルム由来揮発成分の影響</u>	29
2-3-1. 実験操作	29
2-3-2. 結果及び考察	30
<u>2-4. PDMSフィルムからの揮発成分の同定</u>	33
2-4-1. 実験操作	33
2-4-2. 結果及び考察	34
<u>2-5. PDMSフィルム揮発成分による再疎水化機構の解明</u>	38
2-5-1. 実験操作	38
2-5-2. 結果及び考察	39

2-5-3. 疎水性揮発成分による親水性基板表面での薄層形成メカニズム	43
<u>2-6. 結論</u>	47
<u>2-7. 参考文献</u>	50

第 3 章 PDMSフィルム表面の長期親水化を実現するコーティングポリマー材料の創製

<u>3-1. 序</u>	55
<u>3-2. 親水性アクリルアミドポリマーの合成と薄膜の形成</u>	58
3-2-1. 実験操作	58
3-2-2. 結果及び考察	60
<u>3-3. o-PDMS表面上での親水性ポリマー薄膜形成とその構造解析</u>	67
3-3-1. 表面分析操作	67
3-3-2. 結果及び考察	68
<u>3-4. 親水性ポリマー薄膜により被覆されたo-PDMS表面の親水性保持機能の評価</u>	76
3-4-1. 実験操作	76
3-4-2. 結果及び考察	77
<u>3-5. 結論</u>	82
<u>3-6. 参考文献</u>	84

第 4 章 親水性PDMS表面の長期安定化を実現する被覆ポリマー構造の一般化

<u>4-1. 序</u>	88
<u>4-2. 親水性ポリアクリルアミドの合成と物性値のシミュレーション</u>	89
4-2-1. 実験操作	90
4-2-2. 結果及び考察	93
<u>4-3. o-PDMS表面上での親水性ポリマー薄膜形成とその構造解析</u>	99

4-3-1. 表面分析操作	99
4-3-2. 結果及び考察	100
<u>4-4. 親水性ポリマー薄膜により被覆されたo-PDMS表面の親水性保持機能の評価</u>	104
4-4-1. 実験操作	104
4-4-2. 結果及び考察	104
<u>4-5. 結論</u>	110
<u>4-6. 参考文献</u>	112

第 5 章 結言

<u>5-1. 本研究の成果</u>	115
<u>5-2. 今後の展望</u>	117

謝辞

第1章 緒論

1-1. マイクロファブリケーション

現在の我々の身の回りに溢れる電子機器には数多くの半導体チップが使用されている。半導体チップの更なる高速度化，高容量化，小型化のため，マイクロファブリケーション技術の高度化が継続的に行われきた。これにより半導体チップが劇的に進化し，これにより我々の生活は大幅に変化した。例えば現在では，多くの人々が携帯電話やスマートフォンを所持し，多くの場所においてインターネットを利用できる環境となった。またパソコンでの複雑な演算処理や，自宅で太陽光発電を利用することも可能である。これらは高性能半導体材料の創製とそれを加工するマイクロファブリケーションの高度化の賜物であると言えよう。

半導体チップを形成する配線の微細化は，1965年に Gordon E Moor が発表した論文中の予測に従い，半導体チップの集積度が2倍になるという速度で毎年進化してきた¹。これは現在ではムーアの法則と呼ばれている。集積度の増加を果たすために，半導体配線の微細化が必要であり，フォトリソグラフィ技術，薄膜コーティング技術，エッチング技術，真空蒸着技術など，様々な化学技術とプロセス技術の複合的な高度進化によって，ムーアの法則が実現されてきた。これにより，半導体チップの最小線幅は1970年初頭には10 μm であったが，2010年には50 nmとなっている。国際半導体技術ロードマップ(ITRS: International Technology Roadmap for Semiconductors)²および国際デバイスおよびシステムロードマップ(IDRS: International Roadmap for Devices and Systems)³では，2030年までに半導体チップの最小線幅は6 nmに達するとされている。このサイズに至っては，ポリマー分子サイズの加工技術となるため，ジブロックコポリマーによるミクロ相分離現象を利用したマイクロファブリケーションも主

要技術のひとつとして検討されている^{4,6}.

このように、マイクロファブリケーション技術は現在ではポリマー分子レベルのサイズを制御するまで至っているが、半導体進化の歴史と共に培われてきたマイクロファブリケーション技術は半導体用途に限らず、多様な展開を果たしている。特に微小電気機械システム(MEMS: Micro Electro Mechanical Systems)による各種センサー⁷⁻⁹や、バイオミメティクスによる光学部材^{10,11}や表面の超撥水化^{12,13}、細胞培養用の基材¹⁴、pL単位の液量を制御するインクジェットプリンターヘッド¹⁵、化学反応場としてのマイクロ流路デバイス¹⁶⁻¹⁹などが例として挙げられる。

1-2. マイクロ流路デバイス

マイクロ流路デバイスはマイクロファブリケーションの応用例として最も注目されている分野の一つである。

微小な化学反応場を提供できるマイクロ流路デバイスは、生体反応を始めとしたバイオや医療の分野においてその利用が検討されている²⁰。微小な反応場であることから、化学反応の高速度化や、必要試薬量の低減などの利点がある。特に化学反応に用いる試薬量が微量で、非常に微小空間という環境制御が容易という利点から、バルク反応では爆発などの危険性が高く実施できないような化学反応を安全に利用できる、高価で希少なタンパクや抗体などを使用する実験が効率的に行えるなど、従来のバルク系反応デバイスでは実現できなかった研究・応用が可能となる。また、流路デザインによって、混合、反応、分離、回収、検出などの化学反応に必要な機能を小型チップに集積化出来るのも有用な利点である²¹。

これらの特徴を有するマイクロ流路デバイスは、臨床現場即時検査(POCT : Point of Care Test)²²や人体や臓器を模倣した *organs-on-a-chip* または *body-on-a-chip*, *lab-on-a-chip* などと呼ばれるデバイスによる創薬、薬物動態の研究に応用され^{23,24}, 人類の生活の質(QOL : Quality of Life)に資することが期待されている。例えば、血糖値診断や妊娠診断などは、既に在宅患者によって行われる自己検査の POCT の代表例と言える。抗体・抗原反応の制御技術と分析技術の向上に伴い、即時診断できる感染症、アレルギー、ホルモンなどの種類は多岐にわたり、今後のさらなる発展が期待される。

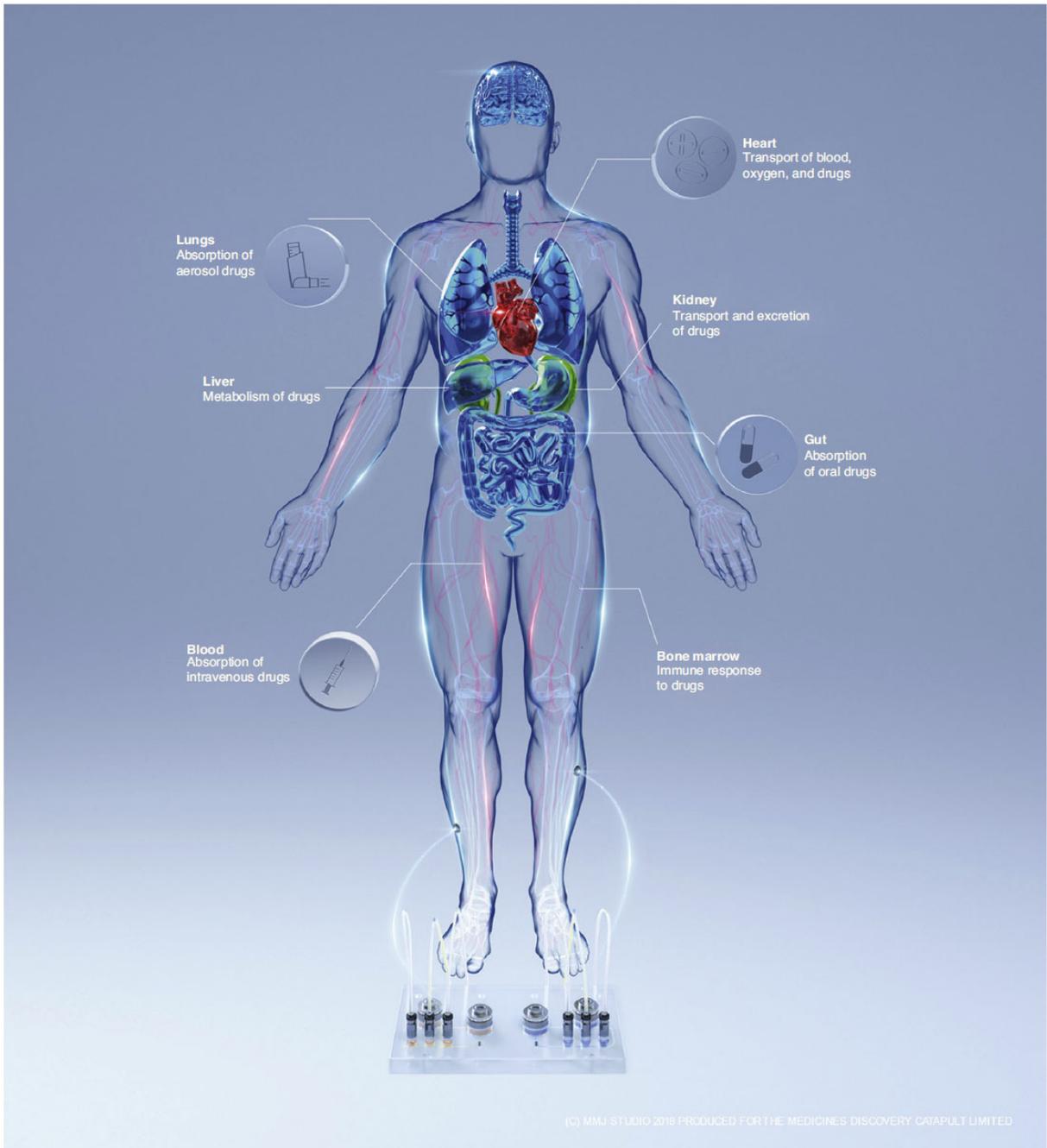


図 1-2-1 Organs-on-a-chip の概念図²⁵

式処理で親水化した PDMS 表面は、数時間で処理前と同程度の疎水性表面へと復帰し^{33,34}、長期親水性を有する PDMS 表面の形成についてはほとんど成功例がない。この再疎水化現象の解明は、PDMS 表面の長期親水性安定化を実現に必要不可欠であり、これまでも PDMS 表面の疎水性の復帰に関して、いくつかのメカニズムが提案されている。その主要なものを下記に紹介する。

1. 表面の極性基の再配向(re-orientation)³⁵

PDMS はガラス転移点の低いポリマーであり、分子の運動性が非常に高い。このため、表面に生成した極性基がバルク側に潜り込むことで表面が再疎水化されるとするメカニズム。

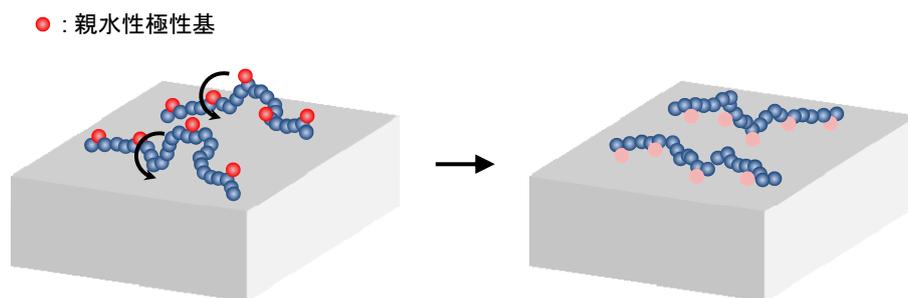


図 1-3-2 親水性極性基の re-orientation の模式図

2. 表面のシラノール基の縮合反応(condensation)³⁶

隣接したシラノール基同士による脱水縮合反応により、親水性のシラノール基が消失し、疎水性のシロキサン結合(-Si-O-Si-)が生じることで再疎水化されるとするメカニズム。

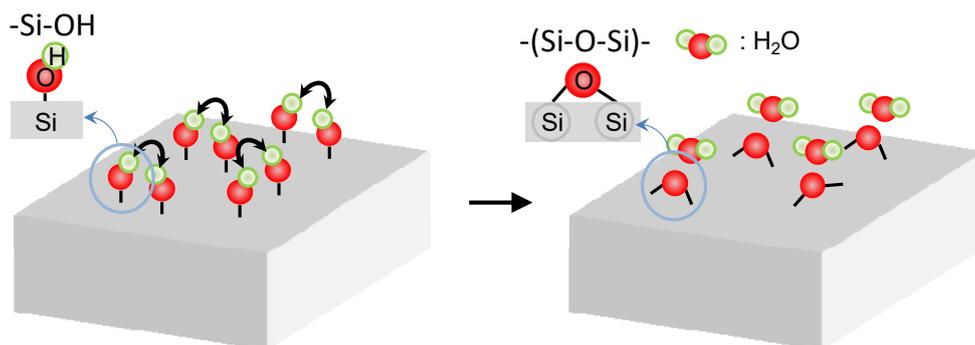


図 1-3-3 -Si-OH 基の condensation の模式図

3. 疎水性低分子量体の表面への移動(migration/diffusion)³⁷

酸素プラズマ処理等によって PDMS の主鎖が断裂し、生じた疎水性低分子量のジメチルシロキサンが PDMS 表面に移動することで再疎水化されるとするメカニズム。

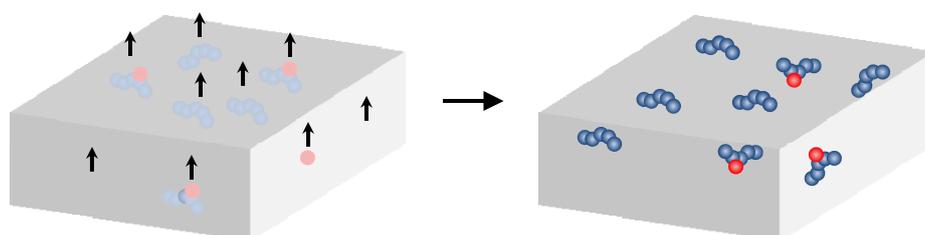


図 1-3-4 疎水性低分子量体の migration/diffusion の模式図

4. 環境起因のコンタミネーション³⁸

環境からの表面汚染物質の吸着によって、PDMS 表面が疎水化されるメカニズム。ただし汚染物質は特定されていない。

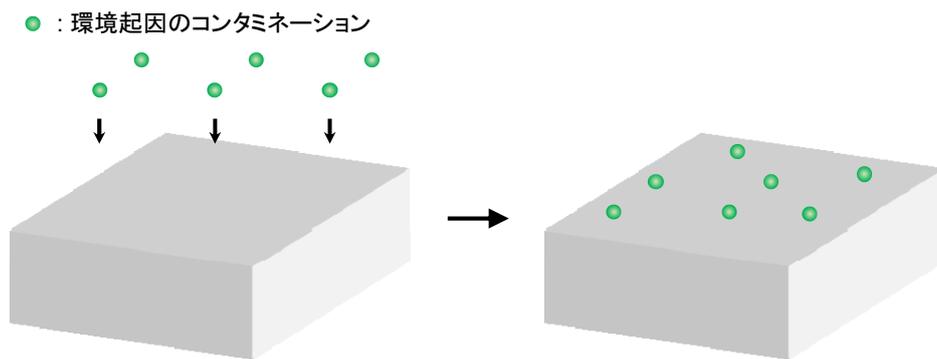


図 1-3-5 環境起因のコンタミネーションの模式図

5. 表面のラフネスの変化³⁹

酸素プラズマ処理等によって荒れた PDMS 表面が、時間経過とともに平滑表面へ変化することで表面の濡れ性が変化するメカニズム。

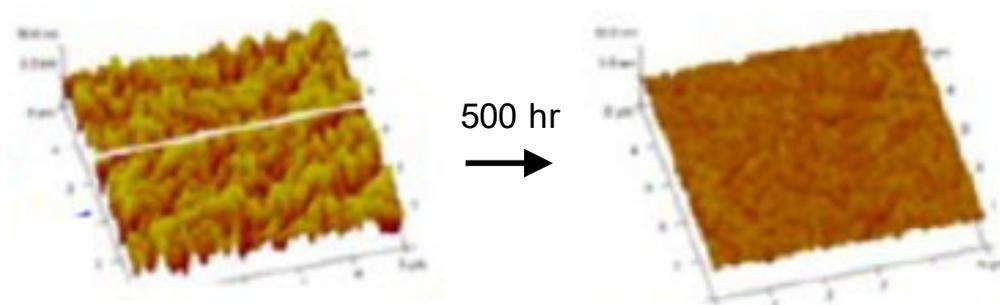


図 1-3-6 酸素プラズマ処理後の表面ラフネスの経時変化の例³⁹

これらの推定されるメカニズムから、PDMS の再疎水化を抑制するために様々なアプローチがされてきた。

re-orientation や condensation, 表面ラフネスの変化の影響を低減するための親水性ポリマーコーティング層の形成⁴⁰ や, migration/diffusion の抑制のために低分子量体の溶媒抽出⁴¹ や真空雰囲気での除去⁴², 環境起因のコンタミネーションの影響低減のために, 水中での保管⁴³ や窒素や Ar 等不活性雰囲気での保管³⁸)などが試みられてきた。これら一定の効果が得られているものの, いずれも疎水性は徐々に回復し, 完全な解

決策として広く採用されているものは未だない. このように PDMS 表面の長期安定な親水化は, マイクロ流路デバイスの実用化において大きな課題である.

1-4. 問題提起

長年にわたって PDMS 表面の再疎水化メカニズムの検討と、長期親水性表面の形成方法が検討されてきたが、未だに再疎水化のメカニズムは十分に解明されておらず、それ故に PDMS 表面を長期で安定に親水化する有効な解決策が見出されていない。

ここで課題は大きく 2 つある。ひとつは PDMS 表面の再疎水化メカニズムを明らかにすることと、もうひとつはそれに基づいた長期親水性表面を形成するための方法論を確立することである。

そこで本論文では、これまでの研究例とは異なる視点から PDMS 表面の再疎水化のメカニズムを検討し、PDMS 表面の再疎水化要因を探ることを目的とした。

さらに、その明らかにした再疎水化メカニズムに基づき、PDMS 表面を長期間安定な親水表面とし得る材料設計指針を示すことをもう一つの目的とした。

1-5. 本論文の構成と内容

本論文は五章からなる。

第一章：マイクロファブリケーション技術の発展と、その応用例としてマイクロ流路デバイスの有用性について述べた。さらに、そこで用いられる高分子材料である PDMS の長所を述べると同時に、克服すべき課題も示し、本論文研究の意義を述べた。

第二章：PDMS の再疎水化のメカニズムとして、PDMS からの疎水性揮発成分の影響を議論した。また、疎水性揮発成分が影響する基板表面の化学的状態を議論し、それを抑制し得るコーティングポリマー材料の構造について言及した。

第三章：第二章で得られた知見を元に、親水性コーティングポリマー材料を合成し、それを用いた PDMS 表面のコーティング及びその被覆構造解析を行った。また、ポリマーの親水性官能基の構造と PDMS 表面での長期親水性保持機能との関連性を議論した。

第四章：第三章で得られた知見を元に、親水性 PDMS 表面の長期安定化を実現するために必要なコーティングポリマー構造の一般化を試みた。

第五章：本論文の総括を行い、今後の展望について議論した。

1-6. 参考文献

- [1] Moore, G. E. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics*, **1965**, *38*, 114–117.
- [2] International Technology Roadmap for Semiconductors 2013 Edition. (<http://www.itrs.net/reports.html>)
- [3] International Technology Roadmap for Semiconductors 2018 Edition. (<https://irds.ieee.org/editions>)
- [4] Nunns, A.; Gwyther, J.; Manners, I. Inorganic block copolymer lithography. *Polymer*, **2013**, *54* (4), 1269–1284.
- [5] Peters, A. J.; Lawson, R. A.; Ludovice, P. J.; Henderson, C. L. Effects of block copolymer polydispersity and χ_N on pattern line edge roughness and line width roughness from directed self-assembly of diblock copolymers. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, **2013**, 8680.
- [6] Gangnaik, A. S.; Ghoshal, T.; Georgiev, Y. M.; Morris, M. A.; Holmes, J. D. Fabrication of Si and Ge nanoarrays through graphoepitaxial directed hardmask block copolymer self-assembly. *J. Colloid Interf. Sci.*, **2018**, *531*, 533–543.
- [7] Zhou, Q.; Sussman, A.; Chang, J.; Dong, J.; Zettl, A.; Mickelson, W. Fast response integrated MEMS microheaters for ultra low power gas detection. *Sensor Actuator A Phys.*, **2015**, *223*, 67–75.
- [8] Lake, R. A.; Coutu, R. A. Variable response of a thermally tuned MEMS pressure sensor. *Sensor Actuator A Phys.*, **2016**, *246*, 156–162.

- [9] İlik, B.; Koyuncuoğlu, A.; Şardan-Sukas, Ö.; Külah, H. Thin film piezoelectric acoustic transducer for fully implantable cochlear implants. *Sensor Actuator A Phys.*, **2018**, *280*, 38–46.
- [10] Dudem, B.; Bharat, L. K.; Leem, J.W.; Kim, D.H.; Yu, J.S. Hierarchical Ag/TiO₂/Si forest-like nano/micro-architectures as antireflective, plasmonic photocatalytic, and self-cleaning coatings. *ACS Sustain Chem. Eng.*, **2018**, *6*, 1580–1591.
- [11] Zhang, W.; Gu, J.; Liu, Q.; Su, H.; Fan, T.; Zhang, D. Butterfly effects: novel functional materials inspired from the wings scales. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, 19767–19780.
- [12] Han, Z.; Fu, J.; Wang, Z.; Wang, Y.; Li, B.; Mu, Z. Long-term durability of superhydrophobic properties of butterfly wing scales after continuous contact with water. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **2017**, *518*, 139–144.
- [13] Koch K, Bhushan B, Jung YC, Barthlott W. Fabrication of artificial Lotus leaves and significance of hierarchical structure for superhydrophobicity and low adhesion. *Soft Matter.*, **2009**, *5*, 1386.
- [14] Takahashi, R.; Sonoda, H.; Tabata, Y.; Hisada, A. Formation of Hepatocyte Spheroids with Structural Polarity and Functional Bile Canaliculi Using Nanopillar Sheets. *Tissue Eng. Part A*, **2010**, *16* (6), 1983.
- [15] Yi, M.; Feng, J.; Yin, Z.; Zou, H. Fabricating method of SU-8 photoresist conical nozzle for inkjet printhead. *Mater. Manuf. process.*, **2018**, *33* (8), 898–904.
- [16] Nightingale, A. M.; Phillips, T. W.; Bannock, J. H.; De Mello, J.C. Controlled multistep synthesis in a three-phase droplet reactor. *Nat. Commun.*, **2014**, *5*, 3777.

- [17] Srisa-Art, M.; Noblitt, S. D.; Krummel, A. T.; Henry, C. S. IR-Compatible PDMS microfluidic devices for monitoring of enzyme kinetics. *Anal. Chim. Acta*, **2018**, *1021*, 95–102.
- [18] Litschel, T.; Norton, M. M.; Tserunyan, V.; Fraden, S. Engineering reaction-diffusion networks with properties of neural tissue. *Lab on a Chip*, **2018**, *18* (5), 714–722.
- [19] Nowbahar, A.; Squires, T. M.; Mansard, V.; Mecca, J. M.; Paul, M.; Arrowood, T. Measuring Interfacial Polymerization Kinetics Using Microfluidic Interferometry. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140* (9), 3173–3176.
- [20] deMello, A. J. Control and detection of chemical reactions in microfluidic systems. *Nature*, **2006**, *442*(7101), 394–402.
- [21] Yang W; Woolley, A. T. Integrated Multi-process Microfluidic Systems for Automating Analysis. *JALA*, **2010**, *15* (3) 198–209.
- [22] Nguyen, N. T.; Shaegh, S. A. M.; Kashaninejad, N.; Phan, D.T. Design, fabrication and characterization of drug delivery systems based on lab-on-a-chip technology. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **2013**, *65*, 1403–1419.
- [23] Reyes, D.R.; Iossifidis, D.; Auroux, P.-A.; Manz, A. Micro total analysis systems. 1. Introduction, theory, and technology. *Anal. Chem.*, **2002**, *74*, 2623–2636.
- [24] Jung, W.; Han, J.; Choi, J.W.; Ahn, C. H. Point-of-care testing (POCT) diagnostic systems using microfluidic lab-on-a-chip technologies. *Microelectron. Eng.*, **2015**, *132*, 46–57.
- [25] Haddrick, M.; Simpson, P. B. Organ-on-a-chip technology: turning its potential for clinical benefit into reality. *Drug Discovery Today*, **2019**, *24*, 1217–1223.

- [26] Becker, H.; Gartner, C. Polymer microfabrication technologies for microfluidic systems. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2008**, *390* (1), 89–111.
- [27] Bonyár, A.; Sántha, H.; Ring, B.; Varga, M.; Kovács, J. G. ; Harsányi, G. 3D Rapid Prototyping Technology (RPT) as a powerful tool in microfluidic development. *Procedia Eng.*, **2010**, *5*, 291-294.
- [28] Natarajan, S.; Chang-Yen, D. A., Gale, B. K. Large-area, high-aspect-ratio SU-8 molds for the fabrication of PDMS microfluidic devices. *J. Micromech. Microeng.*, **2008**, *18* (4), 045021.
- [29] Hollahan, J. R.; Carlson, G.L. Hydroxylation of polymethylsiloxane surfaces by oxidizing plasmas. *J. Appl. Polym. Sci.* **1970**, *14* (10), 2499–2508.
- [30] Tan, S. H.; Nguyen, N.-T.; Chua, Y.C.; Kang, T.K. Oxygen plasma treatment for reducing hydrophobicity of a sealed polydimethylsiloxane microchannel, *Biomicrofluidics*, **2010**, *4*, 032204.
- [31] Hillborg, H.; Gedde, U. W. Hydrophobicity recovery of polydimethylsiloxane after exposure to corona discharges. *Polymer*, **1998**, *39* (10), 1991–1998.
- [32] Efimenko, K.; Wallace, W. E.; Genzer, J. Surface modification of Sylgard-184 poly(dimethyl siloxane) networks by ultraviolet and ultraviolet/ozone treatment. *J. Coll. Int. Sci.*, **2002**, *254* (2), 306–315.
- [33] Tan, S. H.; Nguyen, N. T.; Chua, Y. C.; Kang, T. G. Oxygen plasma treatment for reducing hydrophobicity of a sealed polydimethylsiloxane microchannel. *Biomicrofluidics*, **2010**, *4*, 32204.

- [34] Hillborg, H.; Gedde, U. W. Hydrophobicity recovery of polydimethylsiloxane after exposure to corona discharges. *Polymer*, **1998**, *39*, 1991–1998.
- [35] Kim, J.; Chaudhury, M. K.; Owen, M. J.; Orbeck, T. The mechanisms of hydrophobic recovery of polydimethylsiloxane elastomers exposed to partial electrical discharges. *J. Coll. Int. Sci.*, **2001**, *244*, 200–207.
- [36] Yang, Y.; Kulangara, K.; Lam, R. T.; Dharmawan, R.; Leong, K. W. Effects of topographical and mechanical property alterations induced by oxygen plasma modification on stem cell behavior. *ACS Nano*, **2012**, *6* (10) 8591–8598.
- [37] Fritz, J.L.; Owen, M. J. Hydrophobic Recovery of Plasma-Treated Polydimethylsiloxane, *J. Adhesion*, **1995**, *54*, 33–45.
- [38] Bacharouche, J.; Haidara, H.; Kunemann, P.; Vallat, M. F.; Roucoules, V. Singularities in hydrophobic recovery of plasma treated polydimethylsiloxane surfaces under non-contaminant atmosphere. *Sensors and Actuators A*, **2013**, *197*, 25–29.
- [39] Yang, Y.; Kulangara, K.; Lam, R. T. S.; Dharmawan, R.; Leong, K. W. Effects of Topographical and Mechanical Property Alterations Induced by Oxygen Plasma Modification on Stem Cell Behavior. *ACS Nano*, **2012**, *6* (10), 8591–8598.
- [40] Gökaltun, A.; Kang, Y. B.; Yarmush, M. L.; Usta, O. B.; Asatekin, A. Simple Surface Modification of Poly(dimethylsiloxane) via Surface Segregating Smart Polymers for Biomicrofluidics. *Sci. Rep.*, **2019**, *9*, 7377–7390.
- [41] Vickers, J. A.; Caulum, M. M.; Henry, C. S. Generation of Hydrophilic Poly(dimethylsiloxane) for High-Performance Microchip Electrophoresis. *Anal. Chem.*, **2006**, *78*, 7446-7452.

- [42] Nguyen, L.; Hang, M.; Wang, W.; Tian, Y.; Wang, L.; McCarthy, T. J.; Chen, W. Simple and Improved Approaches to Long-Lasting, Hydrophilic Silicones Derived from Commercially Available Precursors. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, *6*, 22876–22883.
- [43] Ferreira¹, P.; Carvalho, A.; Correia, T. R.; Antunes, B. P.; Correia, I. J.; Alves, P. Functionalization of polydimethylsiloxane membranes to be used in the production of voice prostheses. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2013**, *14*, 055006–055013.

第2章

親水性PDMS表面の再疎水化機構の解明

2-1. 序

ポリジメチルシロキサン(PDMS)は化学的に不活性(安定)^{1,2}で高い生体適合性^{3,4}を持つエラストマーである。さらにモールドイング法⁵(図2-1-1)などによって、容易に微細加工可能であるため、PDMSを用いたマイクロ流路デバイスなどが利用されており^{6,7}、新しいバイオデバイス材料として注目を集めている。一般にバイオ系デバイスは、水あるいは高い極性を有する溶媒環境下で用いられるが、PDMS表面は高い疎水性を示すために、水などの極性溶媒の濡れ性が低く、適応可能なアプリケーションに制限がある。

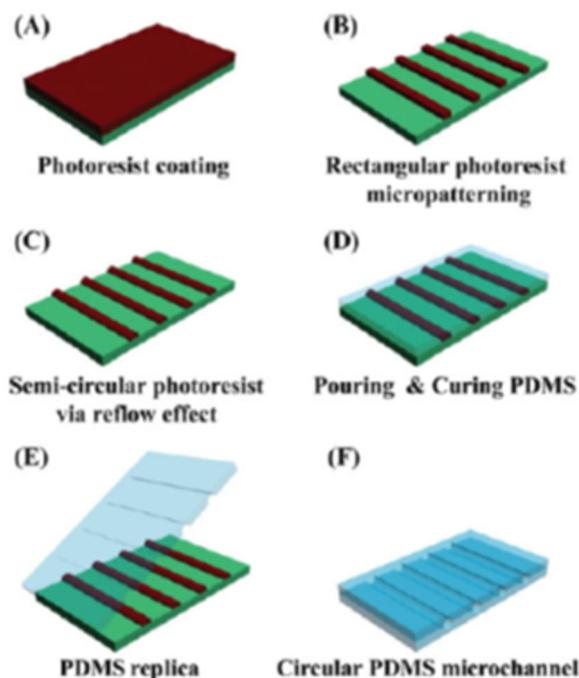


図2-2-1 マイクロファブリケーション技術とPDMSを用いたマイクロ流路作成方法

これを克服するため、PDMS 表面の改質、とりわけ PDMS 表面の親水化法が長年にわたって検討されてきた。酸素プラズマ処理^{8,9}、コロナ放電処理¹⁰、真空紫外線照射 (VUV)処理¹¹などの乾式処理や、ポリマーのコーティング^{12,13}などの湿式処理が提案されている。しかしながらいずれの処理法によって得られた親水性表面も、数時間から数日程度で、ほぼ処理前と同程度に疎水性が回復してしまい、長期安定性をもつ PDMS の親水処理化法が強く望まれている。

長期安定性をもつ PDMS 表面を実現するためには、まずその親水性 PDMS 表面の再疎水化機構を理解する必要がある。これに関する分子メカニズムがいくつか提案されている。例えば、

- 乾式処理によって生成した親水性表面シラノール基の再配向(re-orientation)¹⁴
- 隣接したシラノール基の縮合反応による-(Si-O-Si)-の生成(condensation)¹⁵
- 低分子ジメチルシロキサン(LMw-DMS)の表面への移動(migration/diffusion)¹⁶
- 表面粗さの経時変化¹⁷

などである。

これに対し親水性ポリマー被覆による PDMS 表面の親水化は、PDMS 表面にある被覆ポリマー層によって親水性が確保される。従って上述のような PDMS 表面官能基の re-orientation, condensation, 表面粗さの経時変化などの影響がなく、再疎水化の大幅な低減が期待される。しかしながら、親水性ポリマーが被覆された PDMS 表面でさえも徐々に再疎水化されてしまう^{13,18}。

このように各種親水化法が提案されているものの、これら一連の再疎水化現象を統一的に説明する分子機構は明らかとなっておらず、有効な親水化手法が未だにない。PDMS 表面再疎水化現象の解明は、PDMS 表面の長期親水化実現に向けた一歩であり、これに基づき、親水性表面の長期安定化が実現されれば、PDMS 材料の幅広い応用展開が可能となる。

そこで本章では、これまで提案されている再疎水化機構を踏まえつつ、さらに従来

分子機構の解明を目指した。またその結果を踏まえ、PDMS表面の長期親水化を保持するための設計指針を議論する。

2-2. 表面再疎水化におけるPDMSフィルムからの揮発成分の影響

先に述べたように、親水性ポリマーコーティングなどで表面親水化する場合、乾式処理で生成するシラノールなどのPDMS由来の親水性官能基は表面に存在しないため、表面シラノール基などに由来する要因は除外される。これまで親水性ポリマーコーティングによる親水性PDMS表面の疎水化機構としては、コーティングした親水性ポリマー中の親水官能基再配向が提案されている¹⁴。湿度を含まない空気は疎水雰囲気と考えられることから、親水性官能基が疎水性雰囲気である空気面から遠ざかり、逆に高分子の疎水部がより空気面に接するようになる、親水性官能基の再配向が提唱されている。しかしながらこれは「疎水化される」という結果から類推した議論であり、親水官能基の再配向を実験的に直接観察したものではない。

一般にPDMSの合成には、酸または塩基を触媒として用いた環状シロキサンの開環重合が用いられている^{19,20}。この環状シロキサン(LMw-DMS)は揮発性であり、PDMSフィルム中に未反応の環状シロキサンが存在すれば、それらはフィルムから徐々に揮発する可能性がある。事実、PDMSフィルム作製後に真空処理したPDMSフィルムでは、その再疎水化が抑制されることが報告されている²¹。この場合、あえて揮発性成分を混入させた比較サンプルを使った実験結果で、その可能性を示唆しているものの、詳細な疎水化機構や揮発成分の影響について、直接的な検討は行われていない。

従って本章では、この揮発性成分が親水性表面の再疎水化に重要な役割を果たすと考え、その影響について詳細に検討した。具体的には、図2-2-1に示すようなPDMSフィルムからの低分子量の疎水性揮発物質の放出、ならびにその再吸着による表面再疎水化機構を想定した。この仮説に基づき、揮発性成分影響の確認やその同定、ならびに再付着状況を実験的に確認・実証し、親水性PDMS表面の再疎水化機構について議論・提唱する。

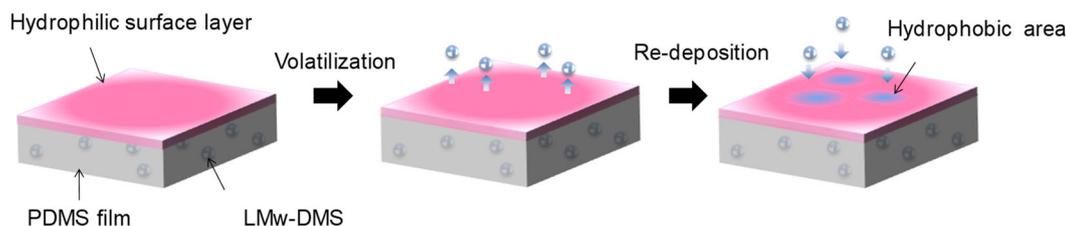
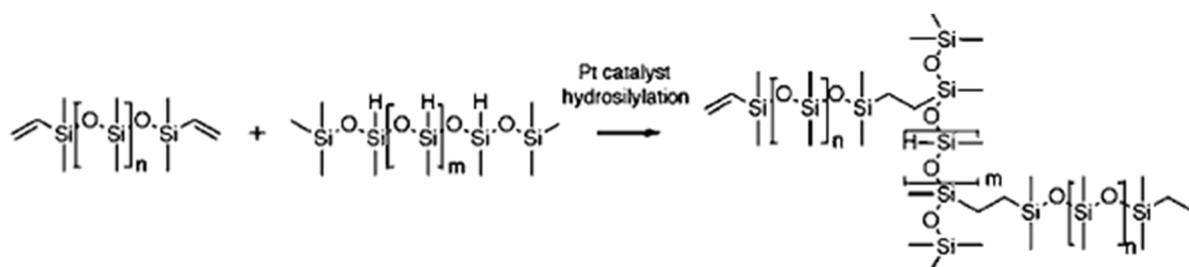


図 2-2-1 親水性 PDMS 表面の再疎水化機構仮説

2-2-1. 実験操作

(1) PDMSフィルムの調整

本章で検討するPDMSフィルムは、Sylgard 184 Silicone Elastomer Kit (東レ・ダウコーニング, 以下Sylgard 184と略す)を用いて作製した. Sylgard 184は主剤(A液)と硬化剤(B液)の混合によって硬化型PDMS樹脂を形成する. その主要な反応機構を図2-2-2に示す²².

図 2-2-2 Sylgard 184 の反応機構²²

具体的にはSylgard 184中のA液とB液をそれぞれ重量比10 : 1で混合し(メーカー推奨値), スパチュラを用いて3分間攪拌した. この混合液12.5 gを角型パーフルオロアルコキシエチレン(PFA)製容器(幅 : 92 mm, 奥行 : 92 mm, 深さ : 44 mm)に入れ, 真空チャンバーにて室温, 10 mmHgで30分間脱泡を行った. その後, 150 °Cに温度調節したオーブン内にこのPFA容器を静置し, 30分間熱処理した. 次いでPFA容器をオーブンから取り出し, 1時間室温にて放冷し, 硬化したPDMSフィルムをPFA容器枠から取り出した. 得られたPDMSフィルム膜厚は約1 mmであった. 鋏を用いてこのPDMSフィルムを短冊状(長さ : 30 mm, 幅 : 20 mm)にカットし, 以降の実験に使用した.

(2) 酸素プラズマ処理

PDMSフィルムの親水処理方法として、酸素プラズマ処理を行った。具体的には、TCA-3822 (東京応化工業, チャンバー内圧力: 40 Pa, チャンバー内温度: 40 °C, 酸素流量: 200 mL/min, 処理時間: 20秒)を用いて、異なる高周波出力条件(Radio Frequency Power: RF Power, 20~200 W)で酸素プラズマ処理を行い、親水化に最適な出力条件の検討を行った。

(3) 走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)観察

酸素プラズマ処理後のPDMSフィルムの表面形態をSU-8000 (日立ハイテクノロジーズ)を用いてSEM観察した。E-1030 (日立ハイテクノロジーズ)を用いて、観察前にPDMSフィルム表面の金スパッター処理(チャンバー内圧力: 0.05 mbar, 処理時間: 55秒間)を行った。

(4) 表面親水性PDMSフィルムの再疎水化におけるフィルム保管状況の影響

酸素プラズマ処理にて表面親水化したPDMSフィルムをスチロールケース角型ケース内 (アズワン, 長さ: 68 mm, 幅: 39 mm, 深さ: 15 mm)に入れて保管した。保管環境雰囲気の影響を調べるため、ひとつはケースに蓋をして、さらにそれをクリーンルームテープ(テックスワイプ)で密閉して保管する状況(密閉系)と、もうひとつは蓋をせず大気に接した状態で保管したもの(開放系)を準備した(図2-2-3)。またサンプル基材表面への水吸着の影響、実験室環境起因のコンタミネーションなど、外周囲の影響を一定に保持するため、一連の作業は温度23 °C, 湿度50 %に管理されたクリーンルーム(クラス1,000)で行った。

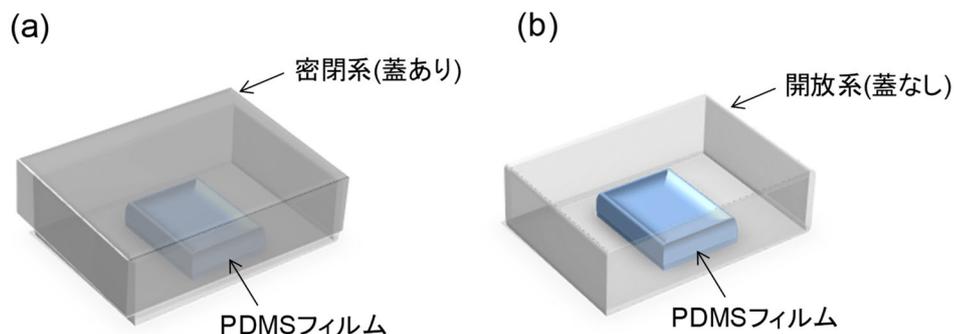


図 2-2-3 サンプルの模式図 a) 密閉系, b) 開放系

(5) 水接触角の測定

密閉及び開放系容器内に保管された各PDMSフィルムの静的接触角(S-WCA)及び動的接触角(D-WCA)を一定時間毎に測定した(協和界面科学: Drop Maser2000). 静的接触角は着液法を用い, 2 μL の水滴を基板表面に滴下し, 着液10秒後の接触角を1/20法を用いて算出した. 動的接触角は滑落法を用いて, 50 μL の水滴を基板表面に滴下し前進角と後退角を測定した.

2-2-2. 結果及び考察

(1) 最適な酸素プラズマ処理条件の検討

各RF出力条件で処理されたPDMSフィルム表面のSEM像を図2-2-4に示す.

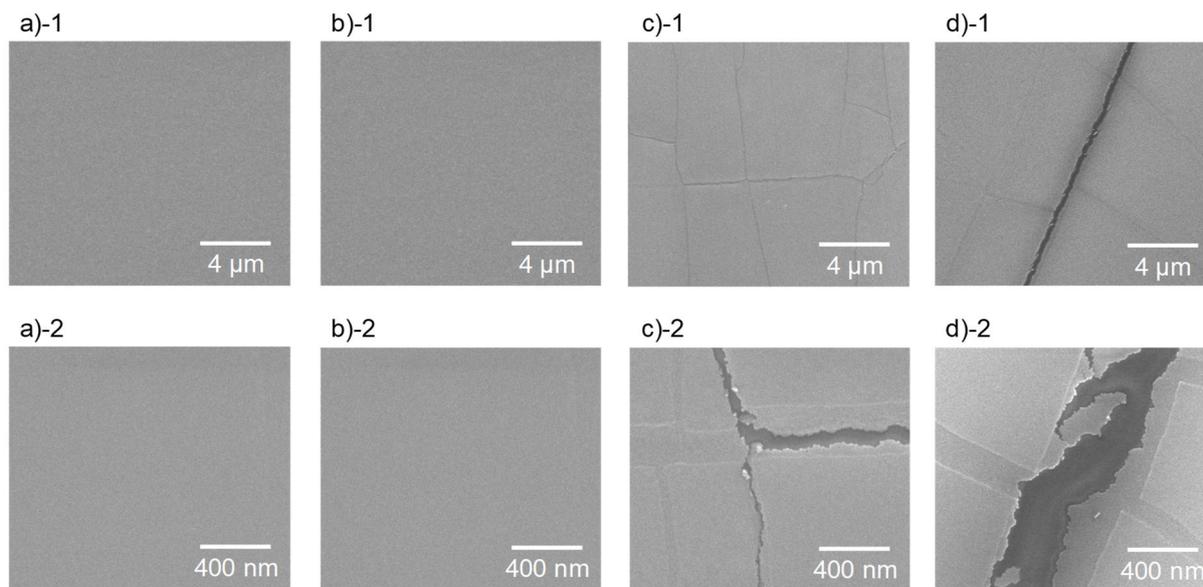


図 2-2-4 各 RF 出力条件による酸素プラズマ処理後の PDMS フィルム表面形態の SEM 像

a)-1 20 W, b)-1 50 W, c)-1 100 W, d)-1) 200 W, 観察倍率 5,000 倍

a)-2 20 W, b)-2 50 W, c)-2 100 W, d)-2) 200 W, 観察倍率 50,000 倍

RF出力が20 W及び50 Wの条件では、PDMSフィルム表面は平滑な形態を示した。一方、RF出力を100 W, 200 Wと高めると、PDMSフィルム表面にクラックが観察された。酸素プラズマ処理では、PDMS表層が酸化されて、 SiO_2 などを含むPDMS変質層が形成し、これによって表面が親水化される。実際にプラズマ処理直後の静的水接触角の測定を行ったところ、酸素プラズマ未処理PDMSフィルムではS-WCAが 108.8° であったのに対し、酸素プラズマ処理を行ったPDMSフィルムサンプルでは、RF出力20 Wの条件ではS-WCAは 32.2° まで、さらに50 W, 100 W及び200 Wの処理条件ではS-WCAは 10° を下回り、高い親水性表面に改質することが出来た(図2-2-5)。

しかしながらこの変質層は内部PDMS層と弾性が異なるため、より強力なプラズマ処理条件下では、表層変質層にクラックが生じる²³。このクラックなどによる表面粗さの増大や形態荒れなどが水接触角測定に影響を及ぼす懸念も報告されている²⁴。

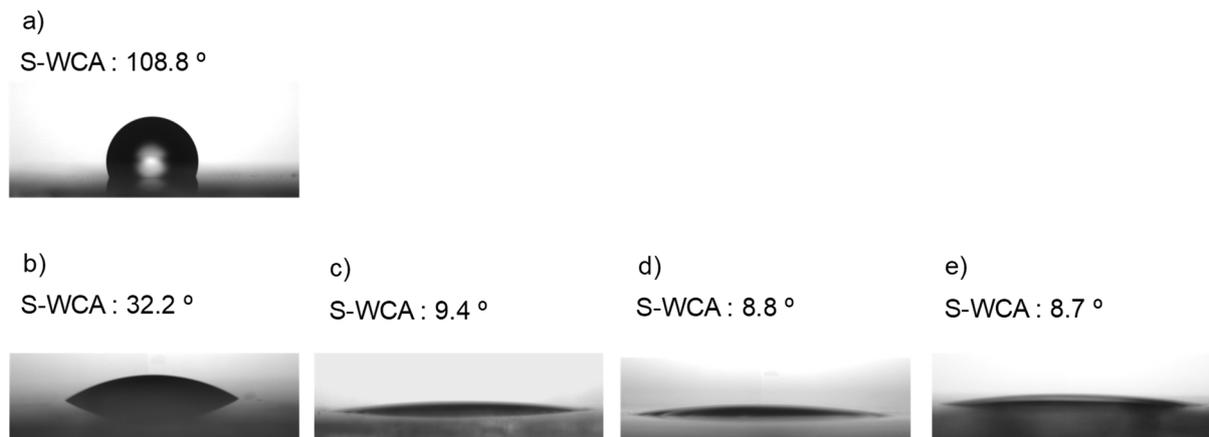


図 2-2-5 各 RF 出力条件による酸素プラズマ処理直後の PDMS フィルムの静的な水接触角測定結果

a) プラズマ処理無し, b) 20 W, c) 50 W, d) 100 W, e) 200 W

従って、PDMS フィルムを平滑な表面形態を維持しながら、高い親水性に改質する酸素プラズマ処理条件として、RF 出力は 50 W が最適であると判断した。以降、この条件で作製した表面親水化 PDMS フィルムを o-PDMS フィルムと表記する。

(2) 再疎水化におけるフィルム保管状況の影響

本章で想定しているように揮発成分が親水性 PDMS 表面の再疎水化に影響を与えているとすれば、揮発成分が大気拡散しない密閉系に保管された o-PDMS のほうが、より疎水化される。一方開放系で保管された場合は、揮発成分が大気拡散するため、再疎水化への影響は小さくなると考えられる。そこでフィルムからの揮発成分の影響を確認するために、o-PDMS フィルムを密閉系、開放系で保管し、各 o-PDMS フィルム表面の水接触角の経時変化を測定し、それぞれの表面再疎水化状況を評価した。接触角測定は静的接触角測定と動的接触角測定で行った。その結果を図 2-2-6 に示す。

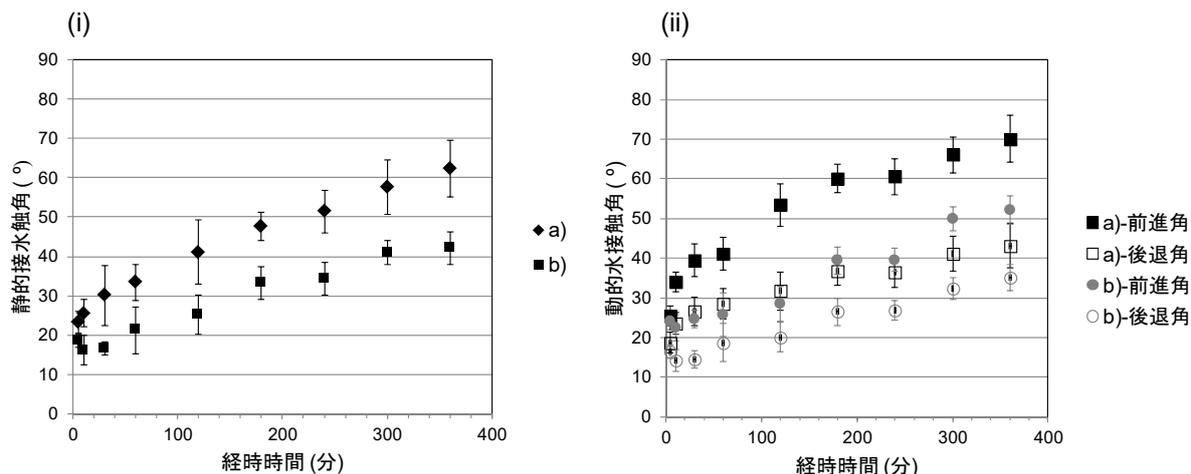


図 2-2-6 密閉系と開放系で保管した o-PDMS フィルムの (i) 静的水接触角, (ii) 動的な水接触角測定結果

密閉系及び開放系で保管したo-PDMSフィルムの接触角経時変化を比較した場合、静的な水接触角、動的な水接触角ともに、密閉系で保管されたo-PDMSサンプルのほうが早く接触角が上昇した。一般的に静的な接触角測定では、必ずしも平衡状態での接触角を反映するものではない。従って、固体上で液滴の濡れ広がり平衡状態に達し、完全に静止していることが正確な接触角測定に必要な条件となる。それに対し、動的な接触角測定は平衡状態での接触角を反映するため、より実質的な濡れ性の評価指標となり、表面接触角に基づく親・疎水性評価においては動的な接触角の結果が用いられることが多い。本実験での動的な接触角測定結果においても、密閉系と開放系の結果で有意な違いがみられたことから、疎水性の回復速度に対する保管条件の影響が明らかとなった。

これまでo-PDMSの疎水性の回復メカニズムとしては、表面シラノール基の re-orientation や condensation が挙げられている。 condensation は隣接するシラノール基同士の脱水縮合反応によって親水性のシラノール基が消失することが原因である。密閉系では、縮合反応によって生成する水が密閉内空間に濃縮されるため、結果としては

逆になると考えられる。一方、シラノール基のような表面親水基と、PDMSフィルム内部側に存在する疎水性のメチル基の配向が入れ替わる、官能基のre-orientationが要因だとすると、密閉系の保管条件において疎水性の揮発成分が充満すれば、より密閉空間内が疎水性基に対して親和性をもつこととなり、この官能基のre-orientationが促進される可能性は考えられる。また酸素プラズマ処理そのものがPDMS主鎖を破断させ、このような低分子ジメチルシロキサン(LMw-DMS)を生じさせ、結果として表面の再疎水化に影響しているのかについても明らかにする必要がある。

そこで次節以降では、保管容器内に充満している揮発成分が表面再疎水化に寄与していると想定し、その実験的検証を行った。

2-3. 表面再疎水化に対するPDMSフィルム由来揮発成分の影響

前節では保管条件によってo-PDMSの再疎水化速度に違いが出るということが明らかとなった。しかしこの場合、表面官能基のreorientationといったo-PDMSそのものの影響を排除できない。PDMSフィルムから何らかの疎水性揮発成分が発生し、かつ吸着性物質であると仮定すれば、PDMS以外の親水性基板表面にも揮発成分が吸着し徐々に疎水化されていくことが予想される。逆にPDMSフィルムと接触していない親水性基板がo-PDMSと同様に疎水化されれば、PDMSフィルムからの疎水性揮発成分が親水性基板へ吸着している証左となる。そこで本節では、その再疎水化の違いを生み出す原因の解明に向け、異なるフィルム・基板や保管条件を設定し、より詳細な比較検証を行った。

2-3-1 実験操作

前節ではo-PDMSフィルムのみを用いたが、本節では、酸素プラズマ処理によって親水化したシリコンウエハー(o-Si)及びポリスチレン(o-PS)基板を用い、これら基板やPDMSを、先と同様に密閉あるいは蓋をせずに大気開放したスチロールケース角型ケースに同梱し、評価用サンプルを作製した。その組み合わせは、図2-3-1及び表2-3-1に示すとおりである。なお、o-Siとo-PSの酸素プラズマ処理は、o-PDMSと同条件で行っており、一連の作業はクリーンルーム(クラス1,000)で行った。このようにして作製した基板の静的な水接触角を測定し、その接触角の経時変化を評価した。

表2-3-1 評価に用いた基板とそれらの保管状況

保管条件*	a	B	c	d	e
保管状況	密閉	開放	密閉	密閉	密閉
基板	o-Si	o-Si, PDMS	o-Si, PDMS	o-Si, アルミニウム袋に封入されたPDMS	o-Si, o-PS

* 保管条件ナンバリングは図2-3-1に対応

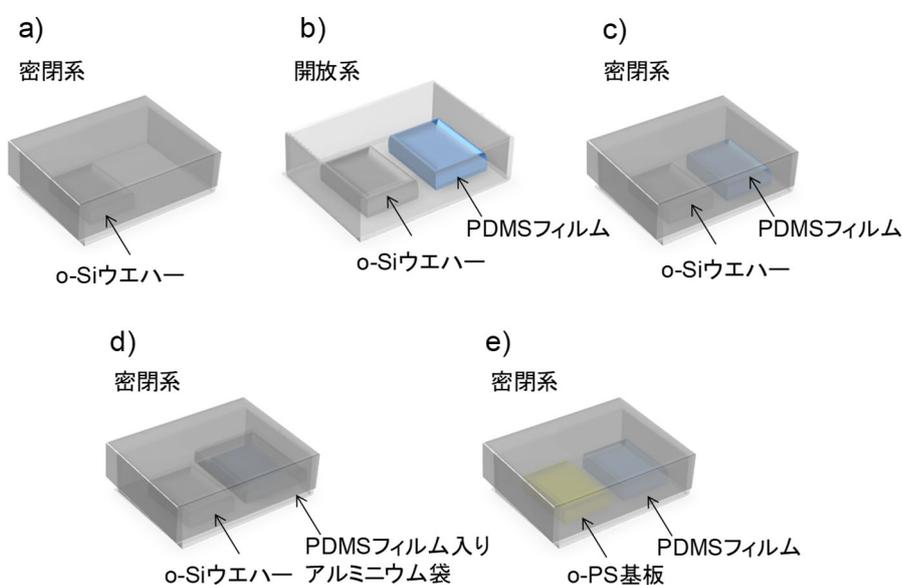


図 2-3-1 サンプルの模式図

a) o-Si ウエハー単独の密閉系, b) o-Si ウエハーと PDMS フィルム同梱の開放系, c) o-Si ウエハーと PDMS フィルム同梱の密閉系, d) o-Si ウエハーと PDMS フィルム入りアルミニウム袋の密閉系, e) o-PS 基板と PDMS フィルムの密閉系

2-3-2 結果及び考察

PDMSフィルムと同梱した親水性基板の静的な水接触角の経時変化を図2-3-2に示す。

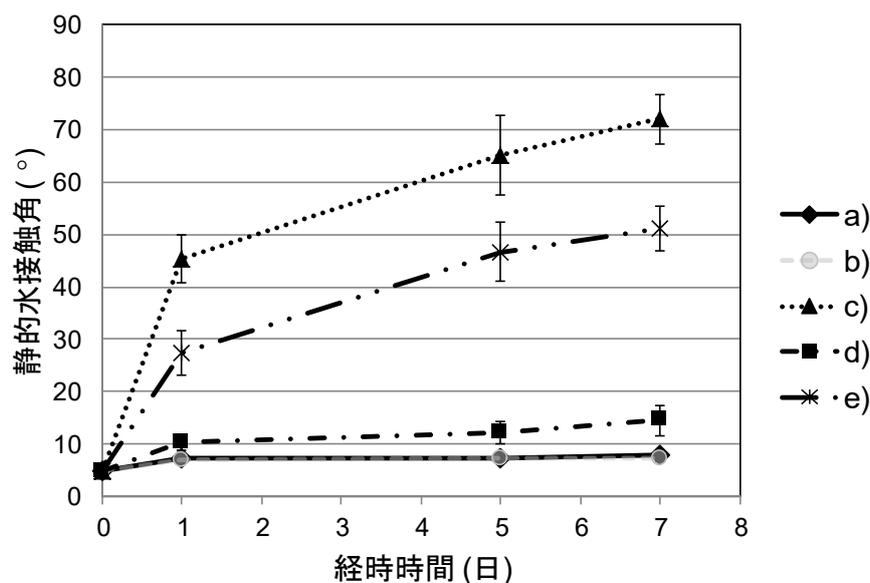


図 2-3-2 経時時間に対する静的な水接触角の測定結果

保管条件 a), b), c), d) の o-Si ウエハーの静的な水接触角及び、保管条件 e) の o-PS 基板の静的な水接触角

保管条件 a) の o-Si ウエハーは経時時間 7 日において、静的な水接触角は 10° 以下の親水性を保った。つまり保管系そのものに由来する環境起因の疎水化の影響はないと考えられる。

開放系容器で PDMS とともに保管された o-Si ウエハー (保管条件 b) もまた、静的な水接触角が 10° 以下と長期安定な表面親水性を保持していた。一方密閉系で保管された o-Si ウエハー (保管条件 c) の静的な水接触角は経時上昇し、7 日後には約 70° まで上昇した。この 2 つの保管条件は、開放系・密閉系という違いだけであり、前節の結果と同様に、密閉系での保管状況がより早い再疎水化を促進する状況が確認された。また保管条件 a) との結果を考慮すると、PDMS フィルムの有無が o-Si ウエハー表面の再疎水化に影響を与えている。もちろん、o-Si 基板は結晶性固体であるため、表面上に存在する親水性官能基の再配向といった表面分子構造の影響は除外される。o-Si が同梱されている PDMS と直接接していない事を踏まえると、PDMS フィルムから何らかの疎水性揮発

成分が放散され、それがo-Siウエハー表面に吸着し、表面が疎水化されている可能性が示唆される。

保管条件dでは、PDMSは密閉系でo-Siとともに保管されているものの、PDMSそのものがアルミニウム袋で封入されているため、揮発成分があったとしても密閉容器内への拡散・充満は起こらない。事実、この条件で作製されたo-Siは7日間にわたって、静的な水接触角は10°以下を保持しており、PDMSからの揮発成分が疎水化に対して影響を与えることをより強く示唆するものとなった。

この状況がo-Si基板特異的な現象かどうかを確認するため、保管条件eとしてo-Siではなく、o-PSとPDMSフィルムが密閉系で同梱・保管したサンプルを使って評価した。この場合でも、o-PSも保管条件cと同様に静的な水接触角の明らかな経時上昇が確認された。この結果は、表面疎水化が同梱する基板に由来するものではなく、同梱したPDMSが親水性基板を非特異的に疎水化する証左である。当然これら表面親水化基板は、PDMSと接触していなかったことを踏まえると、この結果もPDMSからの疎水性揮発成分の存在と表面疎水化の影響が強く支持されるものである。

また、揮発成分はo-PDMSフィルムからだけでなく、酸素プラズマ処理を行っていないPDMSフィルムでも確認されることから、酸素プラズマ処理で何らかの疎水性揮発成分を生成するわけではなく、親水性表面の疎水化に影響する揮発成分は、PDMSに元来含有されているものであると考えられる。

o-PDMSフィルムの親水性表面に、PDMSフィルム由来の疎水性揮発成分が吸着することで表面が疎水化されるという現象は、o-PDMSの再疎水化に寄与するメカニズムの新しいメカニズムとして、これまで提案されているものとともに考慮されるべきである。従って、この疎水性揮発成分を同定し、その揮発性成分による表面再疎水化の機構が明らかになれば、長期間親水性表面を維持するためのプロセスまたはコーティング材料の分子設計指針が提案できよう。

そこで次節では、PDMSフィルムから放散される揮発成分について調査した。

2-4. PDMSフィルムからの揮発成分の同定

前節までの結果から、*o*-PDMSフィルム表面の再疎水化には、従来提案されているメカニズムである、*o*-PDMS表面に存在するシラノール基などの親水性官能基の *reorientation* や *condensation* の他に、PDMSフィルムから放散される疎水性揮発成分の基板吸着が寄与していることが強く示唆された。そこで本節では、*o*-PDMS表面の再疎水化機構をより詳細に理解するため、この揮発成分の同定を行った。

2-4-1. 実験操作

揮発成分の同定手法として、ヘッドスペース法GC-MS分析を行った。装置構成は、Agilent社のヘッドスペースサンプラー：7697A，GC：7890B，MS：5977Aを用い、ヘッドスペース用バイアル5182-0837 (Agilent)を使用した。またPDMSフィルムは前節と同様の操作で作製した。このPDMSフィルム(0.05 g)をバイアルに入れて密栓した後、バイアルを60 °C，120 °C，180 °Cと異なる3種類の温度で15分間加熱し、バイアル上部の気体成分を捕集してGC-MS分析を行った。GCのカラムはDB-1ms (Agilent)を使用した。

またPDMSから揮発した成分を同定するため、ジメチルシロキサン骨格を有し、揮発性が高いオクタメチルシクロテトラシロキサン(D4, $M_w = 296.62$)，デカメチルシクロペンタシロキサン(D5, $M_w = 370.77$)，2,4,6,8-テトラメチル-2,4,6,8-テトラビニルシクロテトラシロキサン(V-D4, $M_w = 344.66$) (いずれも東京化成工業より購入しものをそのまま使用) を、バイアルに入れて180 °C で15分間加熱し、上記と同様のヘッドスペース法でGC-MS測定を行い、そのスペクトルを得た。これら用いた低分子ジメチルシロキサン(LMw-DMS)の検証化合物の構造は図2-4-1に示すとおりである。

また比較として、Sylgard 184溶液のGC-MS分析を行い、ヘッドスペース法GC-MS分析結果とスペクトル形状を比較した。

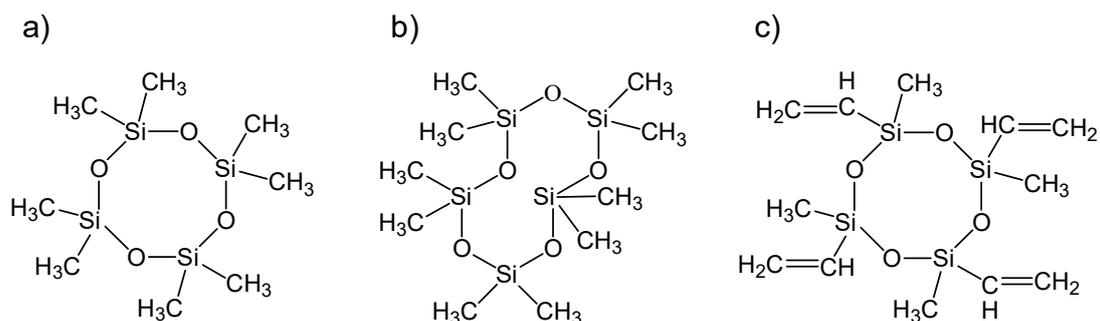


図 2-4-1 GC-MS 分析に使用した LMw-DMS

a) D4, b) D5, c) V-D4

2-4-2. 結果及び考察

図2-4-2に異なる温度で加熱されたPDMSフィルムより捕集された気体及びSylgard 184溶液そのもののGCスペクトルを示す。

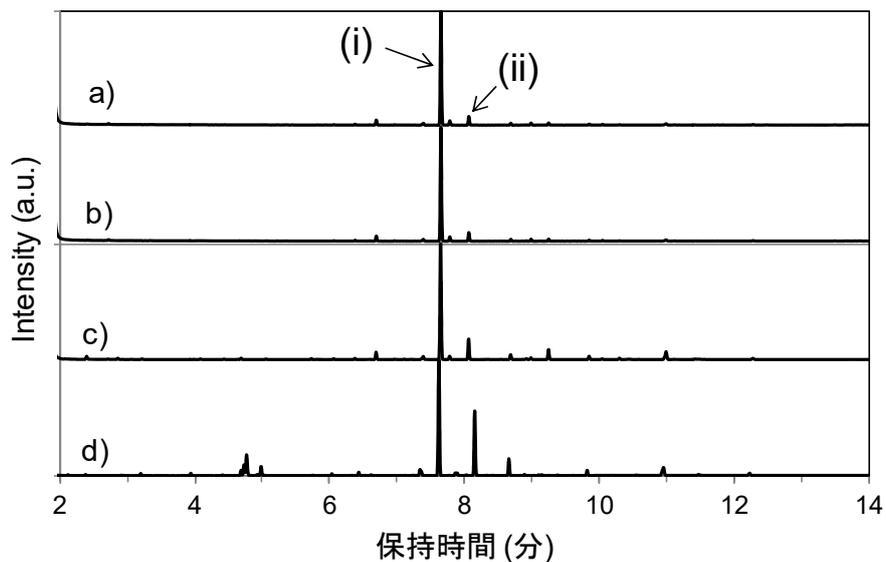


図 2-4-2 GC 分析結果

ヘッドスペース法により, a) 60 °C, 15 分, b) 120 °C, 15 分, c) 180 °C, 15 分で PDMS フィルム入りバイアルを加熱して捕集した気体サンプル, d) PDMS 前駆溶液を直接注入した場合の GC-MS スペクトル

ヘッドスペース法で捕集した気体のGCスペクトルでは、いずれの加熱条件においても7.65分(i)のピークがメインピークとして検出された。またPDMS前駆溶液のスペクトル(d)においても、同様に保持時間7.65分(i)と8.15分(ii)に大きなピークが検出された。これらのメインピーク(i)と(ii)の強度比は、a)1 : 0.10, b)1 : 0.10, c)1 : 0.17, d)1 : 0.55であり、PDMSフィルムでは、原料の溶液に多く含まれる(ii)由来の揮発成分が減少していることがわかる。各条件で加熱されたPDMSフィルムのヘッドスペース法によるGC測定結果では、(i)に対する(ii)のピーク強度比が大幅に減少していることを踏まえると、ピーク(ii)に相当する物質はPDMSフィルムの熱硬化のプロセスによってPDMSフィルムから消失しやすく、ピーク(i)に対応する物質は、よりPDMSフィルム内部に留まりやすい傾向があると考えられる。

一般的な工業的なPDMSの合成法としては、酸または塩基を触媒として用いた環状シロキサンの開環重合が用いられている^{19,20}。酸触媒としては、硫酸、過塩素酸、ポリスチレンスルホン酸などの有機酸、塩化第三鉄、塩化第二錫などの金属塩が用いられる。塩基触媒としては、KOHなどの無機アルカリ、 $(n-C_4H_9)_4POH$ のような有機水酸化リン、グアニジン誘導体のような含窒素化合物が用いられる。これらは室温付近で反応が進行する。一方で、塩基性触媒とアルコール類(R-OH)の存在下では環状シロキサンの開環反応時、開環によって生じた直鎖シロキサン末端に-OR基が導入されることも知られている²⁵。

環ひずみが大きく、開環重合性の高いD4は最もよく使用される環状シロキサンである。PDMSは多分散性のポリマーであり、不純物としてこのような低分子の環状シロキサンが含まれている可能性が高い。そこで、環状シロキサンのD4、D5と、硬化剤に含有しているV-D4をモデル化合物としてGC-MS分析を行い、先の分析結果と比較検討を行った。

これら低分子ジメチルシロキサン化合物のGC測定結果を図2-4-3に示す。

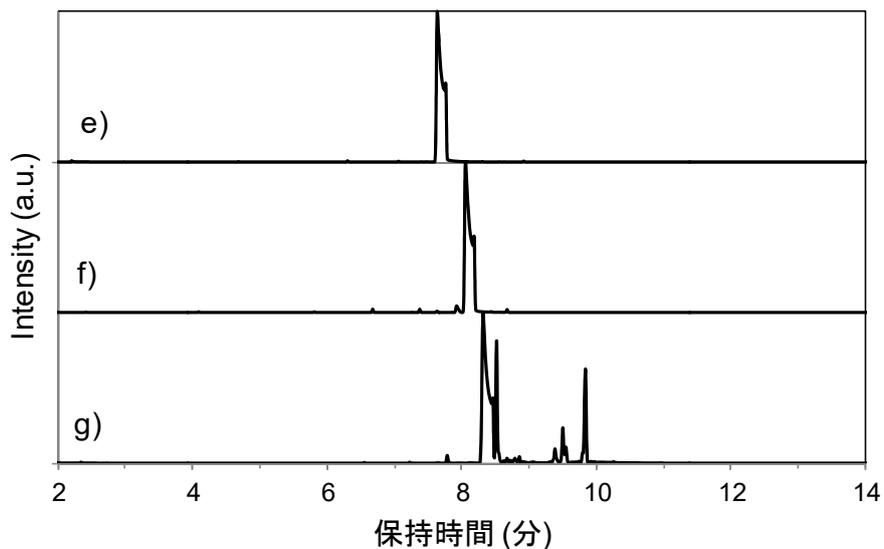


図 2-4-3 GC 分析結果

e) D4, f) D5, g) V-D4 の GC スペクトル

GCの分析の結果、もっと強い強度をもつメインのピーク位置はそれぞれ、e) D4では7.62分であり、f) D5では8.05分、g) V-D4では8.33分であった。D4の保持時間7.62分は、図2-4-2で検出されたピーク位置と良く一致した。この結果より、PDMSフィルムから揮発する主成分はD4である可能性が高い。揮発分の主成分がD4であることを裏付けるために、図2-4-2及び図2-4-3のGC分析で取得した保持時間7.65分の留分におけるMSスペクトルを図2-4-4に示す。

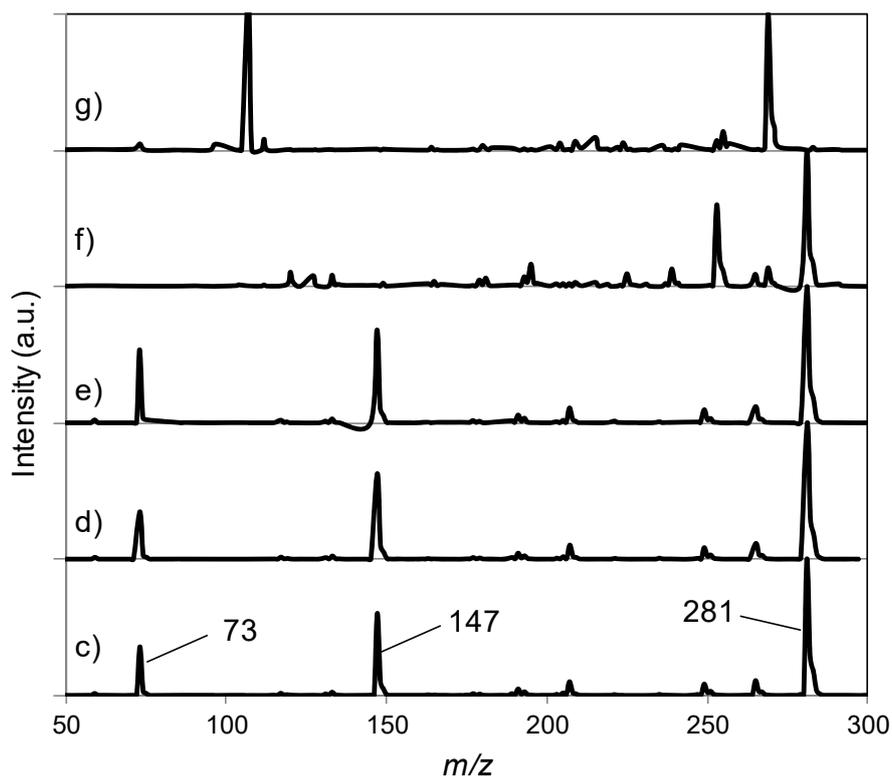


図 2-4-4 MS 分析結果

c) ヘッドスペース法により, 180 °C, 15 分で PDMS フィルム入りバイアルを加熱して捕集した気体サンプル, d) PDMS 前駆溶液, e) D4, f) D5, g) V-D4 の GC 分析で保持時間 7.65 分のピークに含まれる成分の MS スペクトル

PDMS フィルム(c)からの揮発成分のマススペクトルでは m/z : 73, 147 及び 281 が検出された. ほぼ同じ形状のマススペクトルが PDMS 前駆溶液(d)及び D4(e)からも得られた. m/z 281 は $[\text{C}_7\text{H}_{21}\text{O}_4\text{Si}_4]^+$ に, m/z 147 は $[\text{C}_3\text{H}_{15}\text{O}_1\text{Si}_2]^+$, m/z 73 は $[\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}]^+$ に帰属することができ, D4由来のフラグメントであると考えられる²⁶.

以上の結果から, α -PDMS フィルム表面からの揮発成分は主に D4 であり, この D4 が親水性基板の再疎水化を促進していると考えられる.

2-5. PDMSフィルム揮発成分による再疎水化機構の解明

前節までに、PDMSフィルムからD4などの成分が揮発し、それがo-PDMSフィルム表面の再疎水化に影響していることを明らかとした。しかし、この揮発性成分がどのようにして表面の再疎水化を促進しているのかは不明である。そこで本節では、D4などの疎水性揮発成分による表面再疎水化について、揮発成分の表面付着という観点から検討を行った。

2-5-1. 実験操作

(1) X線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS)

揮発性成分が親水性基板に再付着されれば、その揮発性成分に由来する元素種が付着表面に観察される。そこでその付着現象を確認するため、表面再疎水化された基板の表面元素分析をX線光電子分光法により測定した。測定装置としてK-Alpha XPS (Thermo Fisher Scientific)を使用した。X線源は単色化Al K α (1486.6 eV)を用い、X線ビームスポット径は ϕ 100 μ mである。

サンプル基板として、ポリスチレン(PS)基板(PS2035-1 : 光) , シクロオレフィンポリマー(COP)基板(1060R : 日本ゼオン)とポリカーボネート(PC)基板 (ECK-100UU : 住友ベークライト) を、これまでと同条件で酸素プラズマ処理し、表面の親水化を行った。その酸素プラズマ処理基板をそれぞれo-PS, o-COP, o-PCと略す。この酸素プラズマ処理及び未処理基板 (それぞれPS, COP, PCと略する)を用い、前述の実験と同様、実験当日に作製されたPDMSフィルム(厚み : 約1 mm)とともにスチロールケースに同梱・封入し、7日後に各基板表面のXPS測定を行った。

(2) 水晶振動子マイクロバランス(Quartz Crystal Microbalance : QCM)測定

水晶振動子マイクロバランスを用いて、揮発成分の基板吸着に伴う基板の重量変化を直接評価した。具体的には、金コーティングされたQCMシングルセンサ

(PSA-SL-0901T, 基本振動数 : 9.175 MHz ; 日本電波工業)上に, ポリスチレン($M_w = 200,000$; 和光純薬)の1 wt%トルエン溶液を2000 rpm 60秒でスピコートした. 表面親水性の影響を比較するため, ポリスチレンコーティング後に酸素プラズマ処理したものの(o-PS)と, しなかったもの(PS)を測定電極として用いた. これら電極をチャンバー内に導入し, まずはPDMSが同梱していない状態で振動数変化を測定した(300秒間). この後, チャンバー内にPDMSフィルム0.5 gを素早く導入し, 同様に振動数測定を行った. さらにPDMSフィルム導入2000秒後にPDMSフィルムをチャンバー内から除去し, その後の周波数変化も測定した.

2-5-2. 結果及び考察

前節までで述べたとおり, PDMSフィルム揮発成分(D4)のo-PDMSフィルム表面の再疎水化への寄与は, D4などの疎水性揮発成分のo-PDMSフィルム表面への吸着によるものと推察される. しかしながら基板としてo-PDMSを用いた場合, 揮発性成分も同じ元素種を有しているため, 吸着種をXPS等で同定できない. これまで結果では, この再疎水化はo-PDMS特有の現象ではなく, 表面親水性を有する基板一般に見られる現象であることがわかっている. そこで評価基板としてSi元素を含有しないPS, COP, PCを本検討基板として選択した. また酸素プラズマ処理によって親水化されているという状況を考慮するために, これらポリマー基板の酸素プラズマ処理の有無に対する再疎水化についても検証を行った. これら基板表面のXPS分析結果を図2-5-1に示す.

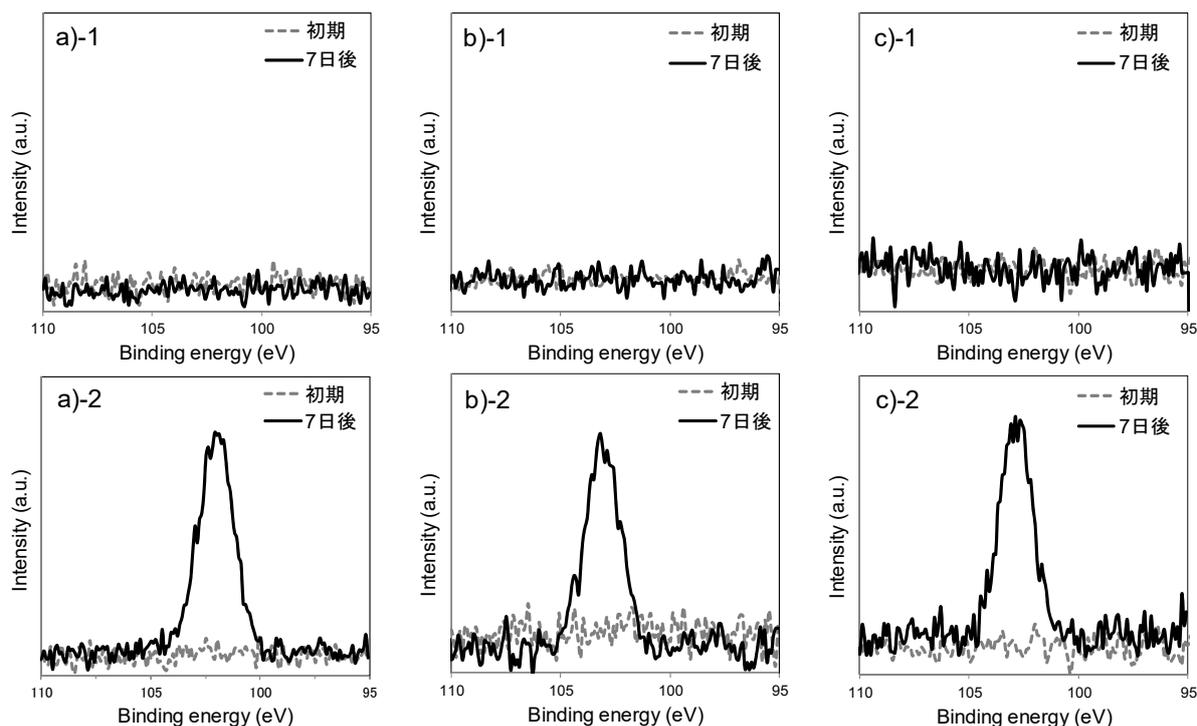


図 2-5-1 XPS による各ポリマー基板の元素分析結果

a)-1 PS 基板, b)-1 COP 基板, c)-1 PC 基板の Si 2*p* 軌道のスペクトル

a)-2 o-PS 基板, b)-2 o-COP 基板, c)-2 o-PC 基板の Si 2*p* 軌道のスペクトル

酸素プラズマ処理を行わなかった a)-1 PS 基板, b)-1 COP 基板, c)-1 PC 基板では, 密閉系容器内で PDMS フィルムと 7 日間共存させても, Si 由来のピークは検出されなかった. 一方で, 酸素プラズマ処理を行った a)-2 o-PS 基板, b)-2 o-COP 基板, c)-2 o-PC 基板では, PDMS 同梱前では検出されなかった Si 2*p* のピークが, PDMS と 7 日間共存させた後には明確に検出された. つまり, 酸素プラズマ処理を行って表面が親水化されたサンプル表面のみにおいてのみ, XPS 測定という超高真空状態でも安定に存在し得る Si 含有薄層の形成が明らかとなった. またこの薄層形成は, 表面親水化基板に依存することなく, いずれのポリマー基板でも起こる一般的な現象であることが明らかとなった. 一方, 酸素プラズマ処理なしのサンプルでは, PDMS フィルムからの揮発成分が充満している空間の中で 7 日間保管したにもかかわらず, Si のピークは観察されなかった. もちろんこの揮発性成分が物理的にポリマー基板に付着している可能性は否

定できないが、XPS測定という超真空環境下でもこのSiピークが検出できるほど強く吸着している状況ではないと考えられる。これらの結果を踏まえると、表面親水化基板上でのSi含有薄層形成は、PDMSフィルムからの揮発成分が、親水性基板に存在する官能基を通じて化学的な相互作用を通じて強く吸着していると考えられる。

この現象をより詳細に検討するために、QCM測定によってPDMSフィルムからの揮発成分の有機基板表面への吸着挙動をリアルタイムにモニタリングした。測定開始直後の振動数を基準として、その基準振動数からのシフト量の経時変化結果を図2-5-2に示す。

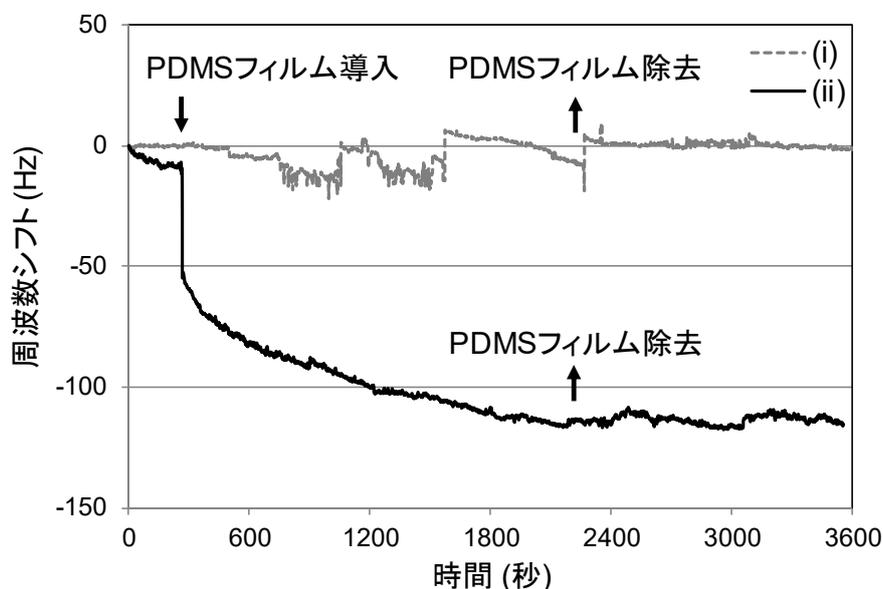


図 2-5-2 PDMS フィルム導入に伴う QCM 振動数シフトの経時変化

(i) PS 基板, (ii) o-PS を用いて, PDMS フィルムからの揮発成分の吸着をモニタリングした結果

ここではQCMセンサ上にスピンコートしたPS及びo-PSを用いて検証した。(i) PS基板は、チャンバー内に何も無い場合は、安定した振動数を示したものの、チャンバー内にPDMSを導入すると、PDMSフィルムを除去するまで、振動数シフト値が不安定であった。しかしながらPDMSフィルムをチャンバー内から除去すれば、PDMS導入

前の振動数に戻り、最終的な振動数シフト量はほぼゼロであった。一方、(ii) o-PS基板では、PDMSフィルム導入直後に急激に約50 Hzの振動数シフトが起こり、最終的には一定量の安定した振動数シフト(約-100 Hz)となった。この振動数変化は、チャンバーからPDMSフィルムを除去しても戻ることはなく、振動数シフト量は約-100 Hzのままであった。

XPS結果と併せて考えると、(i) PS基板においてPDMSフィルムをチャンバーに導入してから除去するまでの間に振動数シフトが安定しなかった原因は、PDMSフィルムからの揮発成分がPS基板に対して、不安定な吸脱着を繰り返しているものと思われ、揮発成分のPS基板への吸着は非常に弱いものであると考えられる。一方、(ii) o-PS基板においては、PDMS導入後から徐々に振動数変化が起こり、最終的には一定の振動数シフトとなった。このシフト量はPDMSフィルム除去後でも安定していることから、o-PS基板におけるPDMSフィルムからの揮発成分の吸着は非特異的な物理吸着ではなく、o-PS表面上への特異的な化学吸着によるものと推測される。

QCMにおける振動数シフト量と吸着質量の間には、以下のような関係式が成立する²⁷⁾。

$$\delta m = \frac{S \cdot \sqrt{\rho \cdot \mu}}{2 \cdot N \cdot F^2} \cdot (-\delta F) \quad \text{式2-5-1}$$

δm : 反応した質量 (g)

δF : 反応前後の周波数シフト (Hz)

S : 電極面積 (cm²)

ρ : 水晶の密度 (2.65 g/cm³)

μ : 水晶の剪断応力 (2.95 x 10¹¹ g/cm·sec²)

N : オーバートーン次数

F : 公称周波数 (Hz)

式2-5-1中で振動数シフト量-100 Hz, 電極面積 0.1256 cm^2 , オーバートーン次数 1, 交渉周波数 9.175 MHzとした場合, 吸着質量 δm は68.52 ngとなる. 吸着したSi含有薄層がPDMSとした場合, PDMSの比重は1.03であるから, これより吸着層厚は約5 nmであると見積もられた.

以上の結果より, PDMSより揮発したD4などの疎水性成分が, 親水性基板表面に吸着して薄層を形成し, これが親水性基板の疎水化の原因となっていると考えられる.

また, シランカップリング剤の単分子膜の膜厚の報告例を参照すると, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$ による単分子膜では約2.5 nm, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ による単分子膜では約1.2 nmと報告されている²⁸. QCMから見積もられた吸着層の膜厚約5 nmは, 単分子吸着層として考えるにはやや厚いために, 均一な単分子膜ではなく, 環状シロキサンが三次元的に開環重合した積層膜であると考えられる.

2-5-3. 疎水性揮発成分による親水性基板表面での薄層形成メカニズム

改めて表2-5-1に実験で使用した基板の静的な水接触角の測定結果を示す.

表 2-5-1 各種有機基板の静的な水接触角

	静的な水接触角 (°)
PS / o-PS	89.4 / 14.7
COP / o-COP	87.5 / 14.7
PC / o-PC	91.2 / 12.0

いずれのポリマー基板表面も, 酸素プラズマ処理前には高い疎水性を示すのに対し, 酸素プラズマ処理後には親水性に改質されていた. これらポリマー基板は酸素プラズマ処理によって, -OH基や-COOH基などの親水性基が生成することが知られている²⁹.

これを踏まえると、これら親水性官能基がPDMSからの揮発成分である環状シロキサンD4と反応することで化学吸着層が形成されると推測される。

PDMSフィルムが基板の場合、酸素プラズマ処理されたPDMSフィルム表面状にはシラノール基が形成される³⁰。シラノール基は-C-OH基よりも酸強度が強く、反応活性の高い官能基であると考えられる³¹。この表面シラノールの反応性については、クロマトグラムで用いられるシリカゲルカラム表面と類似したものと考えられる。シリカゲルカラムは、シリカを主成分とする無機材料であり、その表面特性は表面に存在するシラノール基の残存量によって左右され、シラノール基に対して分離分子種は、静電的相互作用や、水素結合などを通じて相互作用する³²。そのシラノール残量を調整するために、この反応活性なシラノール基をオクタデシルシリル基などでキャッピングし疎水化する手法の他に³³、環状シロキサン化合物を用いる方法もある³⁴。これらを踏まえると、*o*-PDMSの表面再疎水化においても、*o*-PDMS表面のシラノール基とD4などの環状シロキサンが反応し、その結果として、*o*-PDMS表面の再疎水化が起っていると考えられる。PS, COP, PCなどのポリマー基板では、酸素プラズマ処理によってもこのようなシラノール基は生成しないものの、プラズマ処理で生じる-OH基との化学反応、あるいは-COOHによる触媒作用によって環状シロキサンの開環反応・表面吸着が起こっていると考えられる³⁵。

これらを踏まえ、*o*-PDMSフィルム表面におけるPDMSからの揮発成分による再疎水化のメカニズム模式図を図2-5-3に示す。

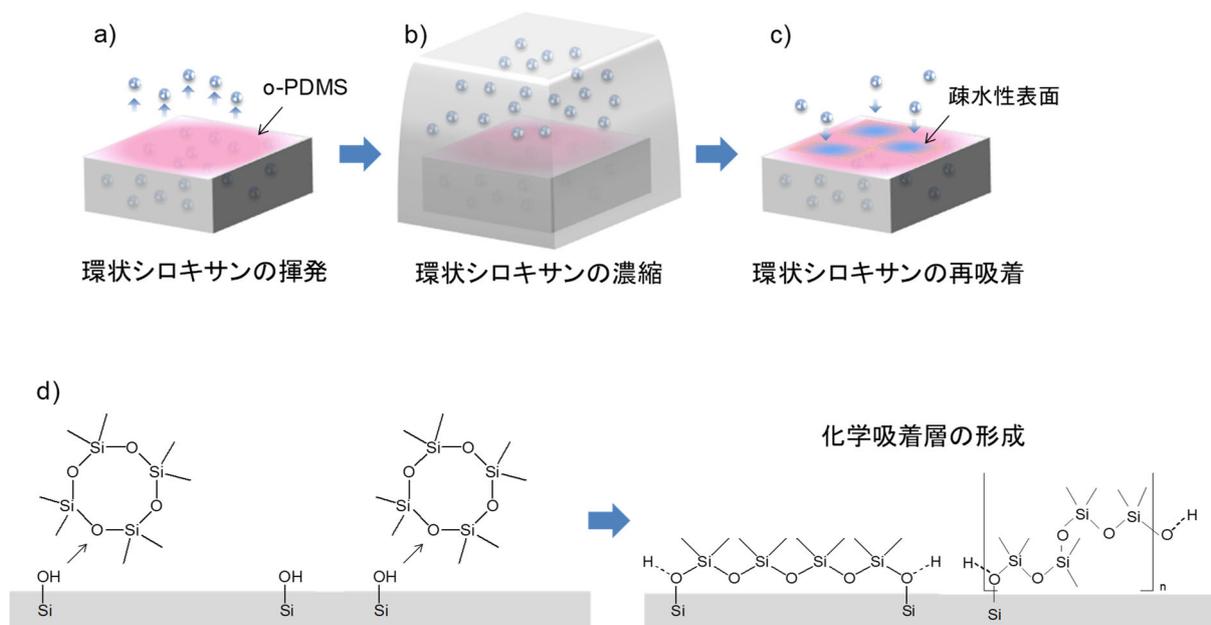


図 2-5-3 o-PDMS フィルム表面での再疎水化のメカニズム

まとめると、o-PDMSの再疎水化は、a) o-PDMSフィルム内部から環状シロキサンが揮発し、b) 密閉空間中で環状シロキサンが濃縮され、c) この環状シロキサンがo-PDMS表面へ再吸着し、d) o-PDMS表面のシラノール基によって環状シロキサンの開環反応・吸着反応が起こり、最終的にo-PDMS表層に疎水性の化学吸着層が形成されているということが明らかとなった。

ここで、これまで提案されてきたメカニズムと新規に提案するメカニズムを図2-5-4に示す。

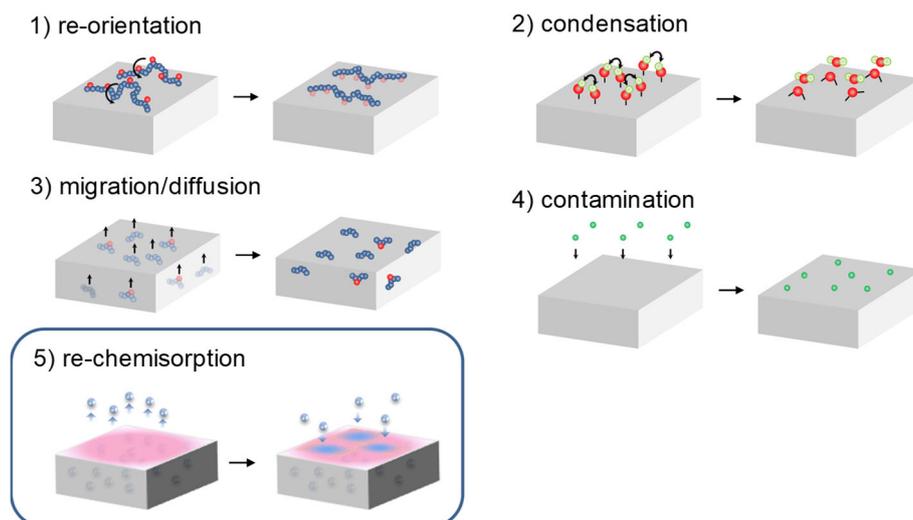


図 2-5-4 親水性 PDMS 表面の再疎水化メカニズム

- 1) ~ 4) 従来提案されている再疎水化のメカニズム
- 5) 本研究で提案する再疎水化のメカニズム

本研究ではD4を主成分とする揮発性疎水物質が、親水性PDMS表面へre-chemisorptionすることによって再疎水化が進行する経路が存在することを示した。これまでこの経路が発見されなかった原因の一つは、re-orientation, condensation, migration/diffusionによる再疎水化が相互に区別が出来なかったためであると考えられる。re-chemisorptionによって化学吸着したシロキサン層が、re-orientation, condensationあるいはmigration/diffusionによって生じたものと切り分けて識別するためには、re-chemisorptionの経路の存在を想定した検証が必要であり、本研究では、その実証に成功した。また、実験条件はクリーンルームで行ったため、環境起因のcontaminationの影響を大幅に抑制できたと考えられる。

しかしながら、re-chemisorptionもまた、re-orientation, condensation, migration/diffusionと同様にPDMS表面で起こる現象であり、一般には親水化PDMSが置かれている条件によって、それぞれが複合的に再疎水化に寄与している物と思われる。PDMS内部への拡散・浸透が起こらないと考えられる、ポリマーや金属薄膜での表面修飾によってPDMS表面で起こるre-orientation, condensation, migration/diffusionの影響を低減した状

態で再疎水化速度を観察すれば, re-chemisorptionの影響度はより正確に評価出来ると考えられる.

2-6. 結論

本章では、o-PDMSフィルムの再疎水化に関して、従来提案されてきたメカニズムとは異なるメカニズムの仮説を立て、実験的に検証した。その結果、以下のことが明らかとなった。

(1) PDMSフィルムからの揮発成分がo-PDMSフィルムの再疎水化に寄与していることが示された。

(2) GC-MS分析により、その揮発性物質の主成分は環状シロキサン化合物(D4)であると同定された。

(3) XPS 及び QCM 測定の結果より、D4 などの疎水性揮発成分は、PS, COP, PC には吸着せず、それら基板を酸素プラズマ処理した o-PS, o-COP, o-PC 基板では、親水性基板表面での化学吸着反応によって安定な疎水性ジメチルシロキサン薄層を形成していることが確認された。

プラズマ処理によるPDMSフィルムの再疎水化において、これまでの研究ではシラノール基と環状シロキサンの反応を考慮した報告は無い。今回は密閉空間内という条件での表面疎水化のため、開放系では異なる表面再疎水化プロセスが主要因になる可能性も否定できない。これらを踏まえると、o-PDMS表面上に存在する親水性官能基のre-orientationやcondensationを抑制し、かつ環状シロキサンの再付着を抑制するような表面コートは、PDMS表面の長期親水性を確保に有効なアプローチと考えられる。

以上の結果より示された新しい疎水化機構は、これまでのシラノール基のre-orientation や condensation と同様に、PDMS フィルムの再疎水化のメカニズムのひ

とつとして考慮すべき現象であると考えられる。これらを踏まえ、環状シロキサンとの吸着作用や反応性の低い官能基を有する親水性ポリマーを設計し、PDMS フィルム表面をコーティングすることできれば、長期間にわたって安定な親水性 PDMS フィルム表面を実現する解決策になると考えられる。

2-7. 参考文献

- [1] Clarson, S. J.; Owen, M. J.; Smith S. D.; Van Dyke, M. E. (eds.) *Advances in Silicones and Silicone-Modified Materials, 1051*, American Chemical Society, Washington, D.C., 2010
- [2] Jaeger, R. D.; Gieria, M. *Inorganic Polymers*, Nova Science Publishers, Hauppauge, New York, NY, 2007
- [3] Hobbs, E. J.; Keplinger, M. L.; Calandra, J. C. Toxicity of polydimethylsiloxanes in certain environmental systems. *Environ. Res.*, **1975**, *10* (3), 397–406.
- [4] Bélanger, M. C.; Marois, Y. Hemocompatibility, biocompatibility, inflammatory and *in vivo* studies of primary reference materials low-density polyethylene and polydimethylsiloxane. *J. Biomed. Mater. Res.*, **2001**, *58* (5), 467–477.
- [5] Choi, J. S.; Piao, Y.; Seo T. S. Fabrication of a circular PDMS microchannel for constructing a three-dimensional endothelial cell layer. *Bioprocess Biosyst. Eng.*, **2013**, *36* (12), 1871–1878.
- [6] Blake, A.; Pearce, T.; Rao, N.; Johnson, S.; Williams, J. Multilayer PDMS microfluidic chamber for controlling brain slice microenvironment. *Lab Chip*, **2007**, *7*, 842–849.
- [7] M. Fleger, A. Neyer, PDMS microfluidic chip with integrated waveguides for optical detection. *Microelectronic Engineering*, **2006**, *83*, 1291–1293.
- [8] Hollahan, J. R.; Carlson, G.L. Hydroxylation of polymethylsiloxane surfaces by oxidizing plasmas. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1970**, *14* (10), 2499–2508.

- [9] Tan, S. H.; Nguyen, N.-T.; Chua, Y.C.; Kang, T.K. Oxygen plasma treatment for reducing hydrophobicity of a sealed polydimethylsiloxane microchannel, *Biomicrofluidics*, **2010**, *4*, 032204.
- [10] Hillborg, H.; Gedde, U. W. Hydrophobicity recovery of polydimethylsiloxane after exposure to corona discharges. *Polymer*, **1998**, *39* (10), 1991–1998.
- [11] Efimenko, K.; Wallace, W. E.; Genzer, J. Surface modification of Sylgard-184 poly(dimethyl siloxane) networks by ultraviolet and ultraviolet/ozone treatment. *J. Coll. Int. Sci.*, **2002**, *254* (2), 306–315.
- [12] Hemmilä, S.; Cauich-Rodríguez, J. V.; Kreutzer, J.; Kallio, P. Rapid, simple, and cost-effective treatments to achieve long-term hydrophilic PDMS surfaces. *Appl. Surf. Sci.*, **2012**, *258* (24), 9864–9875.
- [13] Bodas, D.; Khan-Malek, C. Hydrophilization and hydrophobic recovery of PDMS by oxygen plasma and chemical treatment—An SEM investigation. *Sens. Actuators B*, **2007**, *123*, 368–373.
- [14] Kim, J.; Chaudhury, M. K.; Owen, M. J.; Orbeck, T. The mechanisms of hydrophobic recovery of polydimethylsiloxane elastomers exposed to partial electrical discharges. *J. Coll. Int. Sci.*, **2001**, *244*, 200–207.
- [15] Yang, Y.; Kulangara, K.; Lam, R. T.; Dharmawan, R.; Leong, K. W. Effects of topographical and mechanical property alterations induced by oxygen plasma modification on stem cell behavior. *ACS Nano*, **2012**, *6* (10) 8591–8598.
- [16] Fritz, J.L.; Owen, M. J. Hydrophobic Recovery of Plasma-Treated Polydimethylsiloxane, *J. Adhesion*, **1995**, *54*, 33–45.

- [17] Yang, Y.; Kulangara, K.; Lam, R. T. S.; Dharmawan, R.; Leong, K. W. Effects of Topographical and Mechanical Property Alterations Induced by Oxygen Plasma Modification on Stem Cell Behavior. *ACS Nano*, **2012**, *6* (10), 8591–8598.
- [18] Maheshwari, N.; Kottantharayil, A.; Kumar, M.; Mukherji, S. Long term hydrophilic coating on poly(dimethylsiloxane) substrates for microfluidic applications. *App. Surf. Sci.*, **2010**, 451–457.
- [19] Bessmertnykh A, Ben F, Baceiredo A, Mignani G. Anionic ring-opening polymerization of cyclic organosiloxanes using phosphorus ylides as strong non-ionic bases. *J. Organomet. Chem.*, **2003**, *686* (1–2), 281–285.
- [20] Mohorič, I.; Šebenik, U.; Anionic ring-opening polymerization of octamethylcyclotetrasiloxane in emulsion above critical micelle concentration. *Polymer*, **2011**, *52* (5), 1234–1240.
- [21] Nguyen, L.; Hang, M.; Wang, W.; Tian, Y.; Wang, L.; McCarthy, T. J.; Chen, W. Simple and Improved Approaches to Long-Lasting, Hydrophilic Silicones Derived from Commercially Available Precursors. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, *6*, 22876–22883.
- [22] Fawcett, A. S.; Sob, H. Y.; Brook, M. A. Silicone foams stabilized by surfactants generated in situ from allyl-functionalized PEG. *Soft Matter*, **2010**, *6*, 1229–1237.
- [23] Maji, D.; Das, S. Analysis of plasma-induced morphological changes in sputtered thin films over compliant elastomer. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2014**, *47*, 105401–105414.
- [24] Quéré, D. Non-sticking drops, *Rep. Prog. Phys.*, **2005**, *68* (11), 2495–2532.

- [25] Lohmeijer, B. G.; Dubois, G.; Leibfarth, F.; Pratt, R. C.; Nederberg, F.; Nelson, A.; Waymouth, R. M.; Wade, C.; Hedrick, J. L. Organocatalytic Living Ring-Opening Polymerization of Cyclic Carbosiloxanes. *Org. Lett.* 2006, 8, 4683–4686.
- [26] Biesterbos, J. W. H.; Beckmann, G.; Anzion, R. B. M.; Ragas, A. M. J.; Russel, F. G. M.; Scheepers, P. T. J. Sensitive Method for Quantification of Octamethylcyclotetrasiloxane (D4) and Decamethylcyclopentasiloxane (D5) in End-Exhaled Air by Thermal Desorption Gas Chromatography Mass Spectrometry. *Anal. Chem.*, **2014**, 86, 5794–5799.
- [27] Sauerbrey, G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Z. Phys.*, **1959**, 155, 206–222.
- [28] Shouren, G.; Takahara, A.; Kajiyama, T. Phase Separated Morphology of an Immobilized Organosilane Monolayer Studied by a Scanning Probe Microscope. *Langmuir*, **1995**, 11 (4), 1341–1346.
- [29] Beaulieu, I.; Geissler, M.; Mauzeroll, J. Oxygen Plasma Treatment of Polystyrene and Zeonor: Substrates for Adhesion of Patterned Cells. *Langumir*, **2009**, 25 (12), 7169–7176.
- [30] Hillborg, H; Ankner, J; Gedde, U. W.; Smith, G. D. Crosslinked polydimethylsiloxane exposed to oxygen plasma studied by neutron reflectometry and other surface specific techniques. *Polymer*, **2000**, 41, 6851–6863.
- [31] West, R.; Baney, R. Hydrogen Bonding Studies. II. The Acidity and Basicity of Silanols Compared to Alcohols. *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81 (23), 6145–6148.
- [32] Davydov, V. Ya.; Zhuravlev, L. T.; Kiselev, A.V. Study of the surface and bulk hydroxyl groups of silica by infra-red spectra and D₂O-exchange. *Russ. J. Phys.*

- Chem.*, **1964**, 38, 1108–1112.
- [33] Gilpin, R. K.; Burke, M. F. Role of tri- and dimethylsilanes in tailoring chromatographic adsorbents. *Anal. Chem.*, **1973**, 45 (8)1383–1389.
- [34] Rutten, G.; de Haan, J.; van de Ven, L.; van de Ven, A.; van, Cruchten, H.; Rijks, J. A study of some deactivation methods for fused silica capillary columns by CP-MAS NMR and capillary gas chromatography. *High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, **1985**, 8, 664–672.
- [35] Wilczek, L.; Chojnowski, J; Acidolytic Ring Opening of Cyclic Siloxane and Acetal Monomers. Role of Hydrogen Bonding in Cationic Polymerization Initiated with Protonic Acids. *Macromol*, **1981**, 14, 9-17.

第3章

PDMSフィルム表面の長期親水化を実現するコーティングポリマー材料の創製

3-1. 序

親水化されたPDMS表面の再疎水化メカニズムは、親水化PDMS表面に存在する親水性基の再配向(re-orientation)¹、親水性基同士の縮合反応(condensation)²、表面粗さの経時変化³などが提案されてきたが、前章において、PDMSからの環状シロキサンの揮発と親水性表面への特異的化学吸着(chemisorption)も再疎水化に寄与すること初めて直接的に明らかにした。

このchemisorptionは、o-PDMSやo-PS等の酸素プラズマ処理によって生成した親水性の官能基を有する表面において特異的な化学反応を経由して起こる。言い換えれば、親水性官能基の種類によってはchemisorptionが抑制可能であり、そのような親水性基を用いて表面を親水化すれば、chemisorption由来の表面疎水化は回避可能と考えられる。

PDMS表面にそのような官能基を導入する方法として、ポリマーコーティングは簡便かつ安定な手法のひとつと考えられる。親水性ポリマー被覆によりo-PDMS表面を親水化すれば、上述のようなPDMS表面官能基のre-orientation, condensation, 表面粗さの経時変化などの影響は低減される⁴。また各種親水性官能基を有するポリマーを合成すれば、所望の親水性官能基をPDMS表面に導入可能であろう。従って、PDMS表面から揮発する疎水性揮発成分のchemisorptionを抑制する親水性ポリマーコーティングは、親水性PDMS表面の長期親水性確保を実現する有効な手段のひとつであると

考えられる。

ポリマーコーティングによるPDMSフィルム表面の親水化については、これまでも報告例があり、それらを表3-1-1に示す。表中には親水性保持期間について評価をしていない文献も含めた。

表 3-1-1 PDMS 表面の親水化のために用いられたポリマーコーティング材料の報告例

ポリマー	接触角(°)	親水性 保持期間	Ref.
p-MPC	25	データなし	[5]
PLL-g-PEG	35	データなし	[6]
b-PEI	42.4	240 時間	[7]
p-HEMA	49.0	2週間	[8]
p-DMAEMA	67.5	2時間	[9]
PEG	70	1カ月	[10]
PVP	32.0 (advancing)	データなし	[11]

p-MPC : ポリメタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン

PLL-g-PEG : ポリLリジン-グラフト-ポリエチレングリコール

b-PEI : 分岐型ポリエチレンイミン

p-HEMA : ポリメタクリル酸(2-ヒドロキシエチル)

PEG : ポリエチレングリコール

p-DMAEMA : ポリメタクリル酸2-(ジメチルアミノ)エチル

PVP : ポリビニルピロリドン

しかしこれまで報告例では、「揮発成分の再吸着を抑制する」という観点でコーティングポリマーが設計されておらず、また長期親水性を保持するためにコーティングポリマーが持つべき分子構造要素を系統的に検討した例はほとんど無い。

そこで本章では、主鎖構造を変えることなく、かつ簡便に各種親水性官能基を系統的に導入可能な、ポリアクリルアミドを基本主鎖構造として選択した。このポリアクリルアミドは生体適合性を有しているため、長期にわたって表面親水化されたPDMSフィルムが実現されれば、その利用先として最も期待されるバイオデバイス構築に即時展開可能となる。具体的には、このポリアクリルアミドベースとして、その側鎖に各種親水性官能基を導入し、その導入官能基とPDMSフィルム表面の親水性保持について詳細な検討を行った。これにより、親水性側鎖官能基が持つべき分子構造要素を見出し、より一般的なコーティングポリマー設計の指針の確立を狙う。

3-2. 親水性アクリルアミドポリマーの合成と薄膜の形成

本節では、親水性PDMS表面の長期安定性に対する各親水性官能基の効果を比較検討するため、アクリルアミドの骨格をベースに、異なる3種類の親水性官能基をもつポリマーを合成した。また合成した親水性ポリマーをo-PDMSフィルム上へコーティングし、その表面薄膜の形態評価を行った。

3-2-1. 実験操作

(1) 親水性アクリルアミドポリマーの合成とその熱物性評価

ポリマー合成に用いたモノマーは、アクリルアミド(AAm), 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMPS), (3-アクリルアミドプロピル)トリメチルアンモニウムクロリド(AAmPTMAC) (いずれも東京化成工業から購入) である。ラジカル重合開始剤は2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ニ塩酸塩 (V-50) (和光純薬) を用いた。全ての試薬は特に精製することなく、購入したものをそのまま使用した。

具体的には、まずAAm(70.34 mmol), V-50(0.28 mmol), を45 mLのイオン交換水が入った三角フラスコに入れて溶解させ、三方コックで蓋をした。これを窒素バブリング(50 mL/min)によって溶存酸素を除去し、加熱重合(80 °C, 4時間)しポリAAm(p-AAm)を合成した。反応後、室温まで放冷し、さらにこれにイオン交換水を加えて、1 wt%に希釈した。これと同様の手順で、p-AMPS, p-AAmPTMASを合成し、イオン交換水で希釈して1 wt%水溶液を得た。合成した高分子の構造を図3-2-1に示す。

合成された高分子の分子量(Mw)と分散度(PDI, Mw/Mn)はゲル浸透クロマトグラフィー法 (Gel Permeation Chromatography, 東ソー : GPC, HLC-8220)を用いて測定を行った。カラムはTSK-GEL GMPWXL(東ソー)を2本とG2500PWXL(東ソー)を1本用い、溶離液は40 mmol/LのNaNO₃ (東京化成) 水溶液を用いた。得られた化合物構造はプロトン(¹H)およびカーボン(¹³C)核磁気共鳴分光法(NMR)(Bruker : Avance III, 600 MHz, 重溶

媒：D₂O)を用いて確認した。

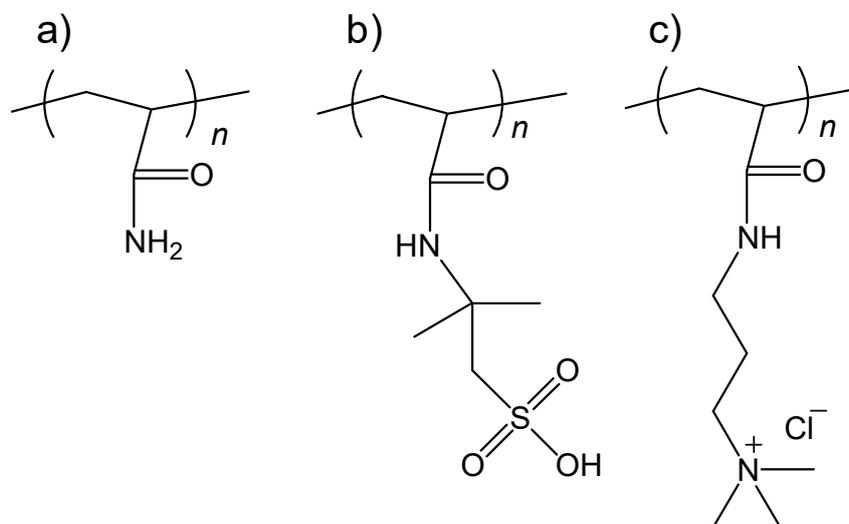


図 3-2-1 合成したアクリルアミドベースのポリマーの構造

a) p-AAm, b) p-AMPS, c) p-AAmPTMAC

また合成したp-AMPSのガラス転移点(T_g)を温度変調示差走査熱量計(TMDSC) (TA Instrument, DSC Q2000)を用いて測定した。具体的には、高分子粉末を5.0 mg秤量し、平均昇温速度 5 °C/min, 温度変調振幅 ±1 °C/min, 周期60秒の条件で測定を行った。

(2) 親水性ポリマーによるo-PDMSフィルム表面被覆

前章と同様の手順で作製したo-PDMSフィルム上へ、合成した親水性ポリマー水溶液(1 wt%)を、それぞれ2000 rpmで60秒間スピンコートした。次いで、80 °Cで5分間加熱した。その後に、親水性ポリマーをコーティングしたo-PDMSフィルムをイオン交換水を用いて流水洗浄(1分間)し、余剰堆積した親水性ポリマーを除去した。合成した親水性ポリマーは精製操作を行っていないが、未反応モノマーや低分子量オリゴマーのような不純物は、この流水洗浄の操作で簡便に除去されるのでそのあとに続く実験には影響ないと考えられる。これら一連の手順を図3-2-2に示す。

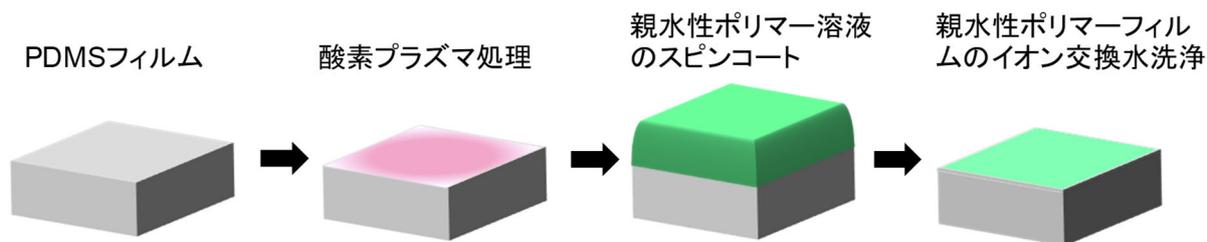


図 3-2-2 親水性ポリマー薄膜の形成手順

(3) SEM観察による親水性ポリマーの被覆形態評価

前述の手順によってポリマー被覆された α -PDMSフィルム断面を電子顕微鏡(日立ハイテクノロジーズ: SU-8000)を用いて評価した。明瞭な断面像を得るために、各サンプル表面を金スパッタ処理(日立ハイテクノロジーズ:E-1030, スパッタチャンバー内圧力0.05 mbar, スパッタ時間: 55 秒間)した。

3-2-2. 結果及び考察

合成した各ポリマーのGPC結果を図3-2-3に、表3-2-1にMw, Mw/Mnを示す。標準サンプルとしてPoly(ethylene glycol) analytical standard, for GPC, (Sigma-Aldrich)を用い、合成した各ポリマーの換算相対分子量を算出した。これらの結果より分子量100万を超える高分子量のポリマー合成が確認された。

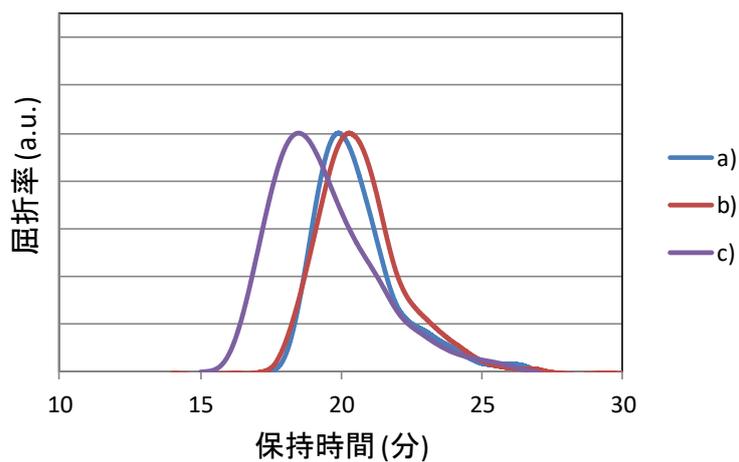


図 3-2-3 合成したポリマーの GPC チャート

a) p-AAm, b) p-AMPS, c) p-AAmPTMAC

表 3-2-1 合成したポリマー Mw 及び Mw/Mn

	p-AAm	p-AMPS	p-AAmPTMAC
Mw	1113k	1094k	1220k
Mw/Mn	17.9	14.6	9.76

図3-2-4から図3-2-6に合成したポリマーの¹H及び¹³C-NMRのスペクトルを示す.

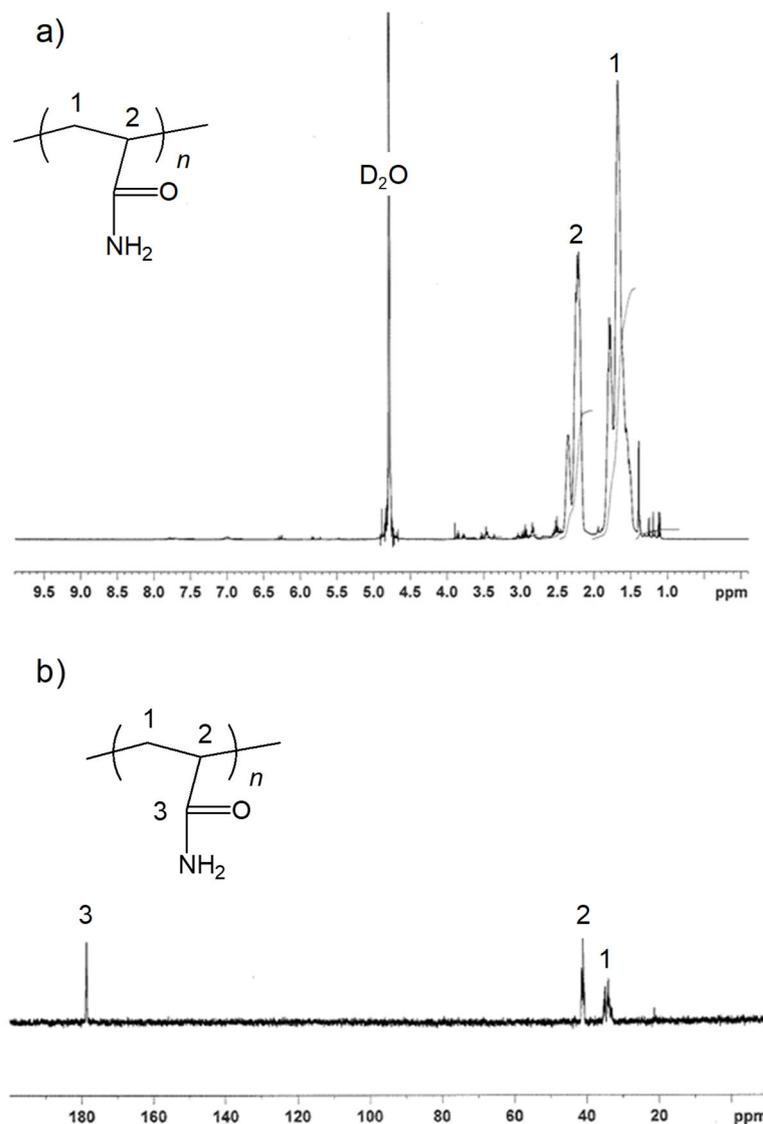


図 3-2-4 p-AAm の NMR 測定結果.

a) $^1\text{H-NMR}$, b) $^{13}\text{C-NMR}$ のスペクトル

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, D_2O): δ (ppm) = 2.28 (*d*, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH-CO-}$); 1.88 (*d*, 1H, $\text{CH}_2\text{-CH-CO-}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (600 MHz, D_2O): δ (ppm) = 179.8 ($\text{CH}_2\text{-CH-CO-}$); 42.1 ($\text{CH}_2\text{-CH-CO-}$); 35.6 ($\text{CH}_2\text{-CH-CO-}$).

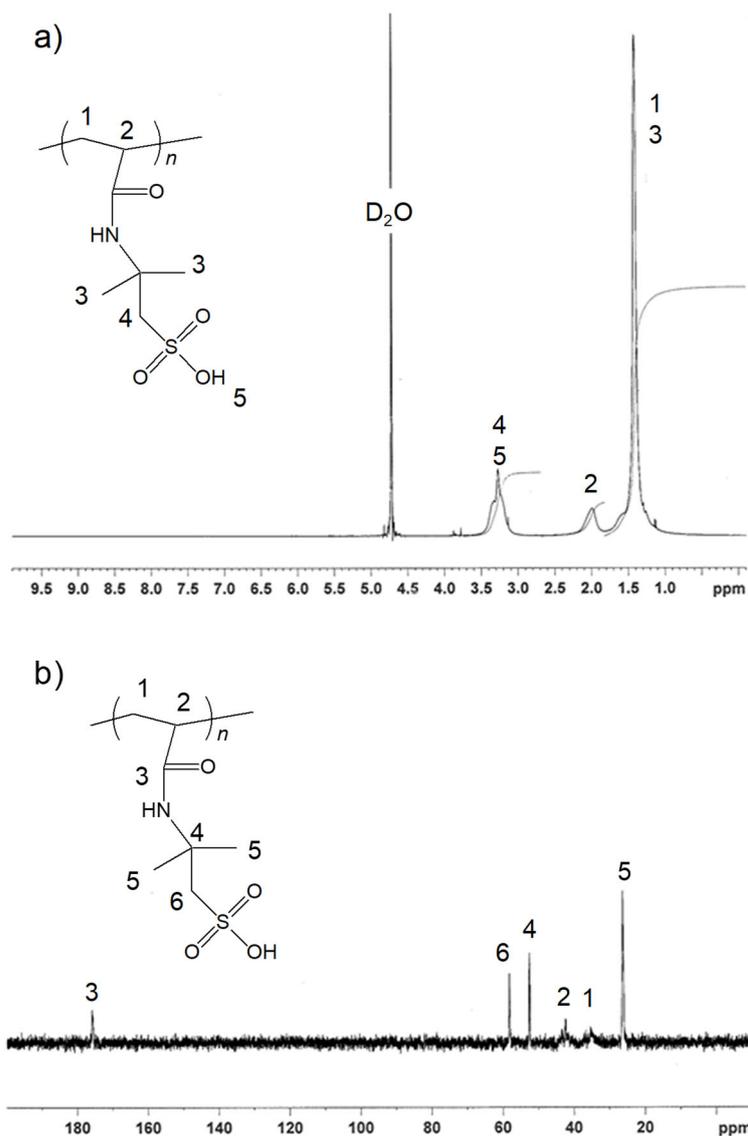


図 3-2-5 p-AMPS の NMR 測定結果.

a) $^1\text{H-NMR}$, b) $^{13}\text{C-NMR}$ のスペクトル

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, D_2O): δ (ppm) = 3.35 (*s*, 2H, $-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$); 3.28 (*s*, 1H, $-\text{SO}_3\text{H}$); 2.02 (*d*, 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CO}-$); 1.55 (*d*, 1H, $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CO}-$); 1.32 (*d*, 6H, $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (600 MHz, D_2O): δ (ppm) = 179.8 ($\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CO}-$); 58.8 ($-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$); 57.6 ($-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$); 42.1 ($\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CO}-$); 35.6 ($\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CO}-$).

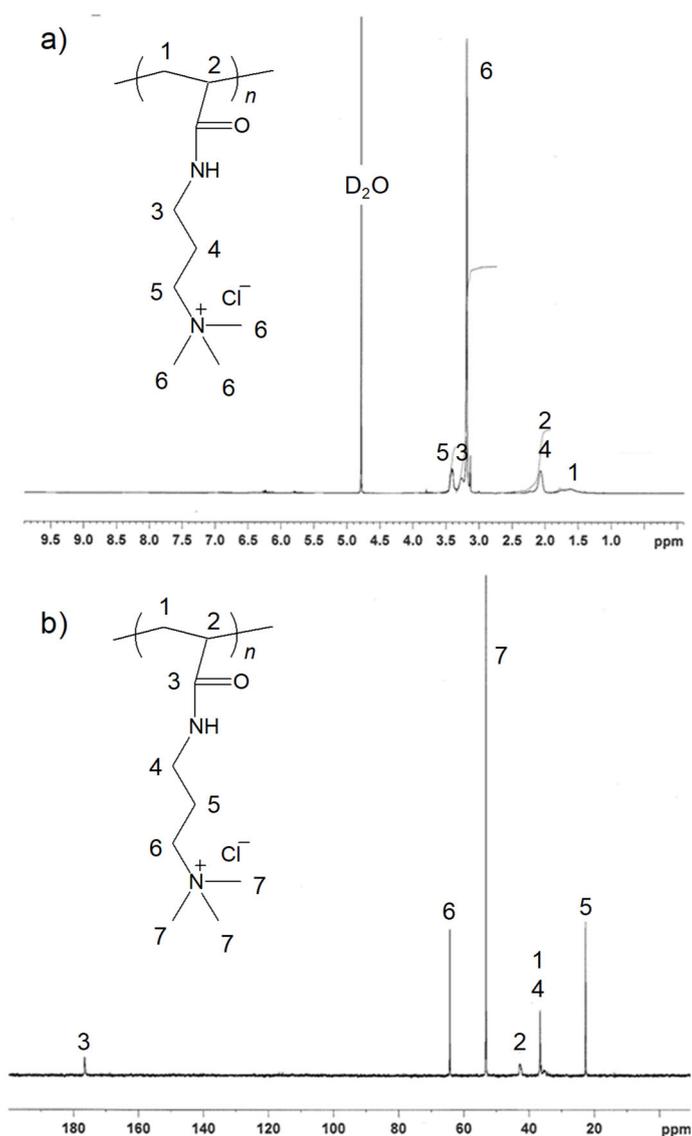


図 3-2-6 p-AAmPTMAC の NMR 測定結果.

a) $^1\text{H-NMR}$, b) $^{13}\text{C-NMR}$ のスペクトル

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, D_2O): δ (ppm) = 3.45 (*s*, 2H, $-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$); 3.26 (*s*, 2H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 2.02 (*d*, 9H $-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$); 2.02 (*d*, 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CO}-$); 1.98 (*s*, 2H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 1.55 (*d*, 1H, $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CO}-$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (600 MHz, D_2O): δ (ppm) = 179.8 ($\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CO}-$); 63.7 ($-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$); 55.2 ($-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$); 42.1 ($\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CO}-$); 35.6 ($\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CO}-$), 35.0 ($-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 22.6 ($-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$).

また合成した p-AMPS の温度変調示差走査熱量結果を図 3-2-7 に示す. (ii) 全熱流束は(i) 可逆熱流束と(iii) 不可逆熱流束に分離され, 可逆熱流束には Tg のピークが確認され, その値は 58 °C であった. (iii)不可逆熱流束は硬化, 揮発, 融解, 分解などの比較的遅い動的なイベントのピークが観察されるが, 本測定範囲では明確なピークとしては現れなかった.

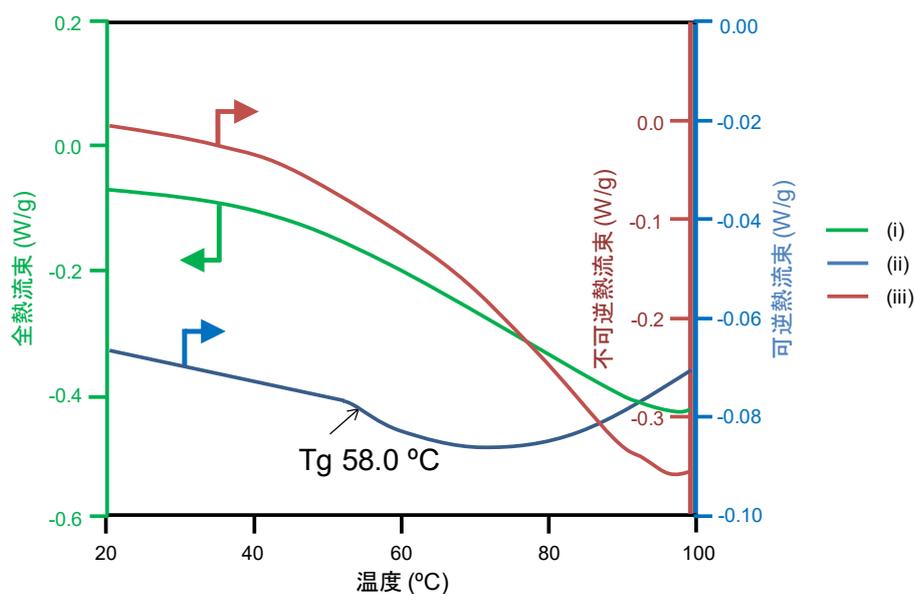


図 3-2-7 p-AMPS の TMDSC チャート

(i) 全熱流束, (ii) 可逆熱流束, (iii) 不可逆熱流束

続いて, この合成された親水性ポリマーを使ってo-PDMS表面の被覆操作を行い, 被覆薄膜の形態を断面SEM観察によって評価した. 以降, 各親水性ポリマーで被覆されたo-PDMSを, p-AAm/o-PDMS, p-AMPS/o-PDMS, p-AAmPTMAC/o-PDMSと表記する. 得られた断面SEM像を図3-2-8に示す.

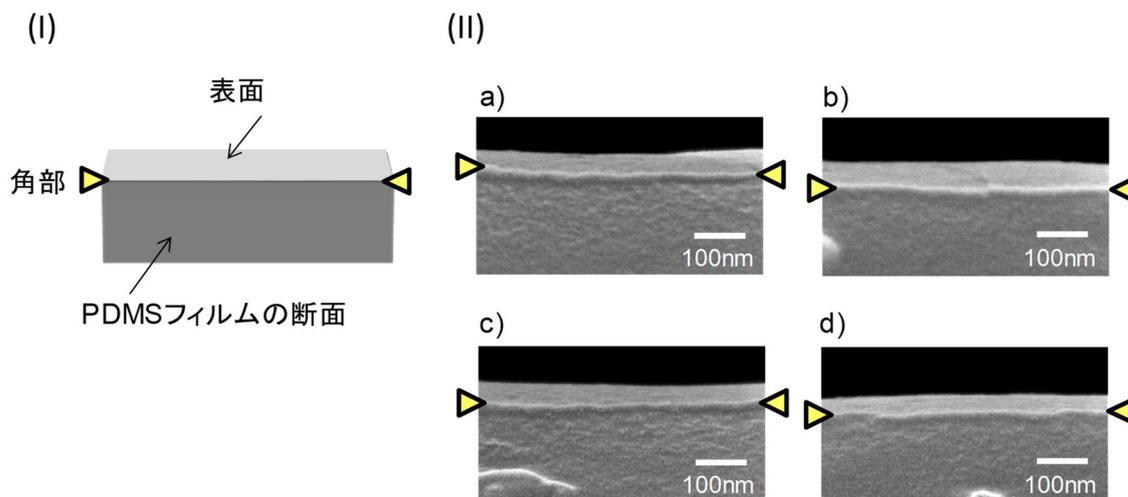


図 3-2-8 親水性ポリマー被覆操作後の o-PDMS フィルムの断面 SEM 像

(I) SEM 像の模式図, (II) a) o-PDMS フィルム, b) p-AAm/o-PDMS フィルム, c) p-AMPS/o-PDMS フィルム, d) p-AAmPTMAC/o-PDMS フィルム

断面SEM像から、親水性ポリマーで表面被覆していないo-PDMSフィルム(a)と、親水性ポリマーで被覆操作を行ったo-PDMSフィルム(b)~(d)の断面SEM像の間で、外観に差異が確認されなかった。この結果では、親水性ポリマーがo-PDMSを被覆していないのか、あるいは親水性ポリマー被膜層がこのような高倍率(200,000倍)でも識別できないほどの膜厚しかないのか判断できなかった。

今回合成した親水性ポリマーは、親水性官能基として、a) アミド基, b) スルホン酸基, c) 4級アンモニウム基をもつ。o-PDMS表面は、その表面がアニオン性であるため、カチオン性の4級アンモニウム基をもつp-AAmPTMACは、o-PDMS表面に静電吸着している可能性がある。このように静電吸着した高分子電解質層の厚みは、一般的に数nm程度であり¹²、そのような薄層は走査型電子顕微鏡で視別するは困難である。またo-PDMSは表面に水素結合性官能基をもつと考えられるため、ポリアクリルアミド中にあるアミド結合などは、この表面水素結合性官能基と相互作用し、緩やかに吸着している可能性もある。従って親水性ポリマーの被覆状況をより精密かつ明瞭に評価する必要がある。

3-3. o-PDMS 表面上での親水性ポリマー薄膜形成とその構造解析

本節では、各種表面分析手法を用いた定性的分析によって親水性ポリマー被覆操作されたo-PDMS表面性状を評価し、親水性ポリマーの被覆状況を評価することとした。

3-3-1. 表面分析操作

(1) XPS測定によるo-PDMS表面の元素組成分析

各親水性ポリマーで被覆操作が施されたo-PDMSフィルム表面の元素組成をXPS測定(Thermo Fisher Scientific : K-Alpha XPS)を用いて分析した。X線源は単色化Al K α (1486.6 eV), X線ビームスポット径が ϕ 100 μ mの条件で測定を行った。

(2) 飛行時間型二次イオン質量分析による表面分析

3種の親水性ポリマー薄膜を形成したo-PDMSフィルム表面を飛行時間型二次イオン質量分析法(Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry : ToF-SIMS, ION-TOF : TOF.SIMS 5)を用いて分析した。一次イオン源としてBiを用い, Arガスクラスタライオンビーム(Ar-GCIB)を用いて表面エッチングしながら, 深さ方向の元素プロファイルを測定した。

(3) 角度分解XPS測定によるp-AMPSの膜厚解析

ポリマー被覆により形成される膜厚を議論するため, 同様のp-AMPS被覆操作を行ったSiウエハー表面の元素組成を角度分解XPS測定を行った。X線の入射角は24.88~81.3 °で 3.75 ° ステップで測定を行った。装置付属のソフトウェア(Thermo Fisher Scientific)により得られたスペクトルの波形分離し, 各元素の相対感度係数を用いて半定量化し, 各元素の深さ方向プロファイルを解析した。

3-3-2. 結果及び考察

親水性ポリマーの被覆操作が施されたo-PDMS表面のXPS分析を行った。N 1sに関するエネルギー領域範囲のXPSスペクトルを図3-3-1に示す。

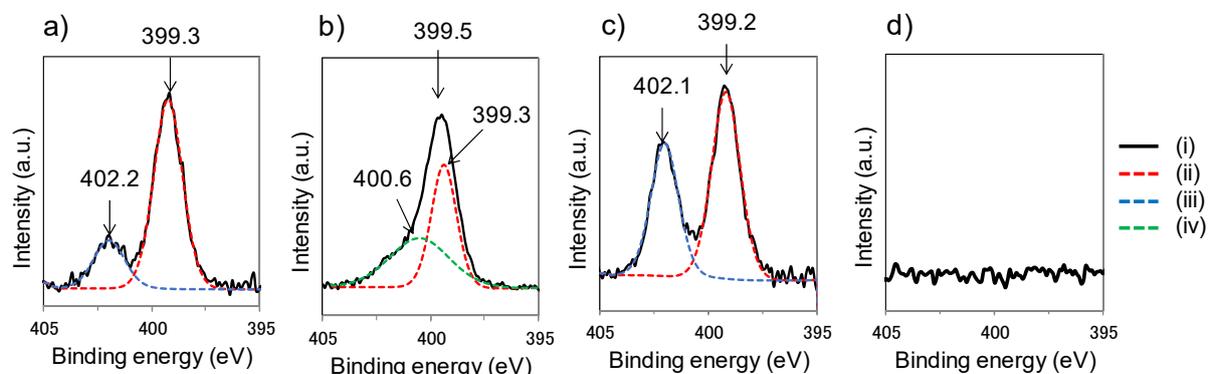


図 3-3-1 親水性ポリマー薄膜を形成した o-PDMS フィルムの N 1s スペクトル

a) p-AAm/o-PDMS フィルム, b) p-AMPS/o-PDMS フィルム, c) p-AAmPTMAC/o-PDMS フィルム, d) o-PDMS フィルム. また各スペクトル中の線(i~iv)は次のとおりである. (i) ピーク分離前のスペクトル, (ii) O=C-NH₂ (399.3 eV), (iii) 2級アミン(400.6 eV), (iv) 4級アンモニウム (402.1eV)

3種類の親水性ポリマーによる被覆操作を行ったo-PDMSの断面観察からは、明瞭な被覆ポリマー薄層が観察されなかったものの、いずれのo-PDMSフィルムサンプルからもN 1sに由来するピークがはっきりと検出された。一方、親水性ポリマー被覆処理を行わなかったo-PDMSフィルムではN 1sピークは検出されなかった。N元素はポリマーにしか存在しないため、これらの結果は、いずれの親水性ポリマーもo-PDMS表面上に存在していることを示すものである。また、各スペクトルのピーク分離処理を行った結果、各N 1sのスペクトルから399.3 eV, 400.6 eV, 402.1 eV付近のピークを得た。これらのピークはそれぞれ、O=C-NH₂, 2級アミン, 4級アンモニウムに帰属され、それぞれのポリマー構造に対応していた¹³。

次にC 1sのXPSスペクトルを図3-3-2に示す。

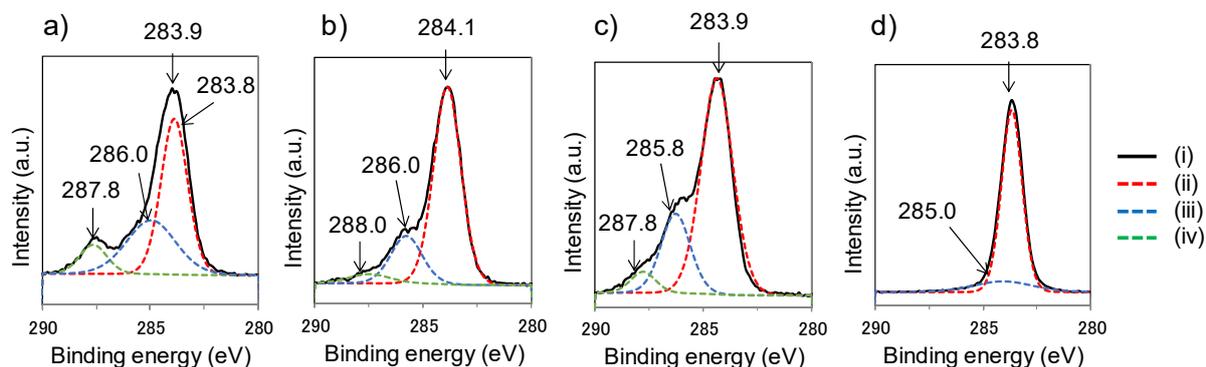


図 3-3-2 親水性ポリマー薄膜を形成した o-PDMS フィルムの C 1s スペクトル

a) p-AAm/o-PDMS フィルム, b) p-AMPS/o-PDMS フィルム, c) p-AAmPTMAC/o-PDMS フィルム, d) o-PDMS フィルム. また各スペクトル中の線(i~iv)は次のとおりである. (i) ピーク分離前のスペクトル, (ii) C-C 及び C-H 結合(283.9 eV), (iii) C-O 結合及び C-N 結合(286.0 eV), (iv) N-C=O 結合(287.8eV)

親水性ポリマー薄膜を形成しなかったo-PDMSフィルムではC-H結合に帰属される283.9 eVのピークが強く観察され, わずかに, 286.0 eVのC-O結合に帰属されるピークが含まれていると思われる^{13,14}. 一方, 親水性ポリマー被覆処理を行ったa) ~ c)のo-PDMSフィルムでは, C-O結合及びC-N結合に帰属されるピーク(線種(iii))がはっきりと確認され, さらに, ピーク分割によってN-C=O結合に帰属される287.8 eVのピーク(線種(iv))の存在も確認できた¹³.

また, p-AMPSで被覆操作したo-PDMSでは, 168.9 eVにSO₃Hに帰属されるS 2pの存在も確認された(図3-3-3)¹⁵.

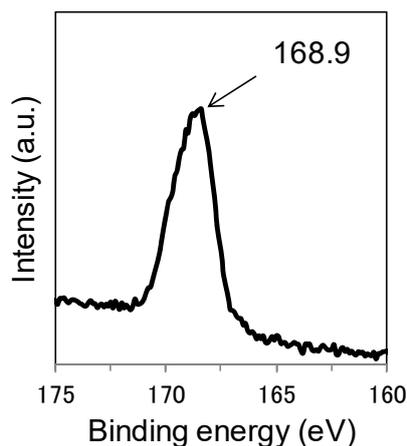


図 3-3-3 p-AMPS/o-PDMS フィルムの S 2p スペクトル

以上の結果より、3種の親水性ポリマーはいずれもo-PDMS表面上で存在し、それらの超薄層が形成されていると考えられる。

本節での親水性ポリマー薄膜の形成方法は、酸素プラズマ処理を行ったPDMSフィルム上へ、親水性ポリマーの水溶液をスピコートし、加熱乾燥し、良溶媒であるイオン交換水での洗浄によって、薄膜を形成するものである。この薄膜が良溶媒で完全に除去されない理由について考察する。p-AAmの場合、側鎖末端の-NH₂基が、酸素プラズマ処理によってo-PDMSフィルム上に生じたシラノール基と水素結合を形成し、p-AAmがo-PDMSフィルム表面に吸着していると考えられる。p-AAmPTMACは側鎖に4級アンモニウム基を有するカチオン性のポリマーであるため、酸素プラズマ処理によってアニオン性となったo-PDMSフィルム表面に静電吸着したためだと考えられる。これに対しp-AMPSは、アニオン性の親水性ポリマーであり、同じアニオン性のo-PDMSフィルム表面に対しては静電反発が想定され、水洗浄によって簡便に除去可能であると思われる。しかしながらXPS分析結果は、安定なp-AMPS層の形成を示唆している。従って、ほかの吸着メカニズムを想定する必要がある。本被覆操作では、親水性ポリマー水溶液をスピコートして物理的にo-PDMS表面に親水性ポリマー薄膜を堆積させ、加熱後に洗浄操作を行っている。当然、このp-AMPS水溶液にo-PDMS

を浸漬しても何も吸着しないので、この物理堆積および続く加熱操作が、洗浄操作に対しても安定なp-AMPS層の形成に寄与している可能性がある。

これまでいくつかの研究グループより、相互作用の低いポリマーと基材の組合せを用いて、基材上での安定なポリマー吸着層の形成を報告されている¹⁶⁻¹⁹。例えば、メタクリル酸メチル(PMMA)溶液を石英基板上へ塗布し、加熱乾燥後、PMMAの良溶媒であるベンゼンで十分洗浄しても、石英基板上に安定なPMMA薄層が形成されることが報告されている¹⁷。このような安定な薄膜形成方法のポイントは、被覆操作によって基板上にポリマーを物理的に堆積させた後、その基板をポリマーのT_g以上で加熱(アニーリング)することである。アニーリングによってポリマー鎖の運動性が増加して基板表面により近接する。これにより、表面との分子間力(ファンデアワールス力)相互作用が効果的に働き、良溶媒でも洗浄除去できない安定なポリマー薄膜(膜厚2~10 nm)が形成される。他にも、シリコン、アルミニウムなどの無機固体基板でも同様の結果が報告されている。これらの報告を踏まえると、本検討に用いたp-AMPSのT_gは58℃であり、スピンコート後の加熱温度(80℃)よりく、基板であるPDMS自身のT_gは室温以下(約-123℃)²⁰であるため、被覆ポリマーおよびPDMSいずれも加熱時はT_g以上でアニーリングされていることになる。このような状況で相互のポリマーが接する界面においては、流動性が増した両ポリマー同士の物理的相互絡み合いなどが期待される。これにより、良溶媒であるイオン交換水による洗浄でも基板表面から遊離しない安定なp-AMPS薄膜が形成されたと考えられる。実際、アニール処理を行わなかった場合、XPS測定においてp-AMPS由来のピークは確認されず、ポリマー被膜の形成は確認されなかった。

また、各ポリマーによって被覆操作されたo-PDMS表面のSi 2pスペクトルを図3-3-5に示す。

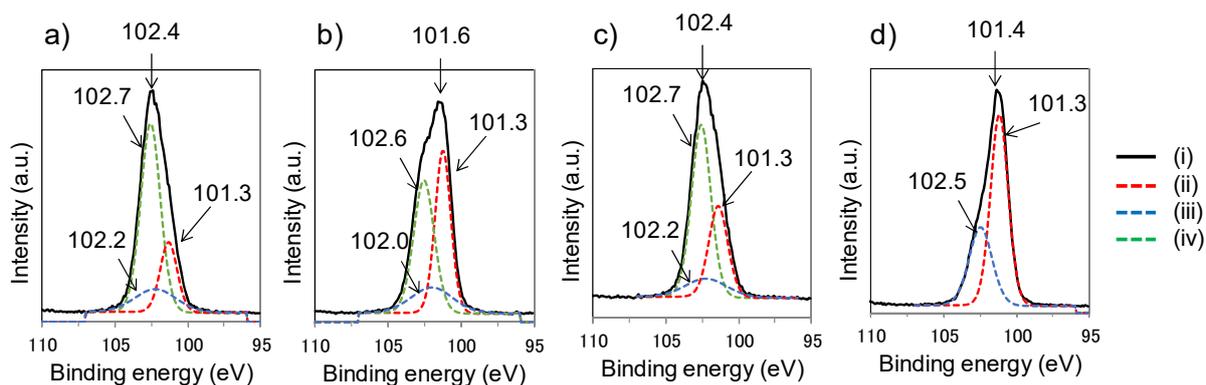


図 3-3-5 親水性ポリマー薄膜の被覆操作を行った o-PDMS フィルムの Si 2p スペクトル

a) p-AAm/o-PDMS フィルム, b) p-AMPS/o-PDMS フィルム, c) p-AAmPTMAC/o-PDMS フィルム, d) o-PDMS フィルム. また各スペクトル中の線(i-iv)は次のとおりである. (i) ピーク分離前のスペクトル, (ii) -Si(CH₃)O₂ (101.3 eV), (iii) -Si(CH₃)O₃ (102.2 eV), (iv) -SiO₄ (102.6 eV)

p-AAm/o-PDMSフィルム(a)とp-AAmPTMAC/o-PDMSフィルム(c)では, より酸化の進んだ-SiO₄結合に帰属される強いピーク(102.6 eV)が観察された. 一方, p-AMPS/o-PDMSフィルム(b)と親水性ポリマーをコートしていないo-PDMSフィルム(d)では元来のジメチルシロキサンに帰属される101.3 eVのピークのほうが強く観察され, メチル基が表出した疎水性表面であることが示唆された^{13,14}.

さらに分子構造的な側面から親水性ポリマー薄膜の形成を確認するために,ToF-SIMS 分析を行った. 図 3-3-6 に各種親水性ポリマーで被覆操作された o-PDMS フィルムから検出されたアクリルアミド由来の[C₃H₄NO]⁻ (Mw = 70)²⁰ と酸化されたPDMS 由来の[Si₂O₅H]⁻ (Mw = 137)²¹ のマススペクトルを示す.

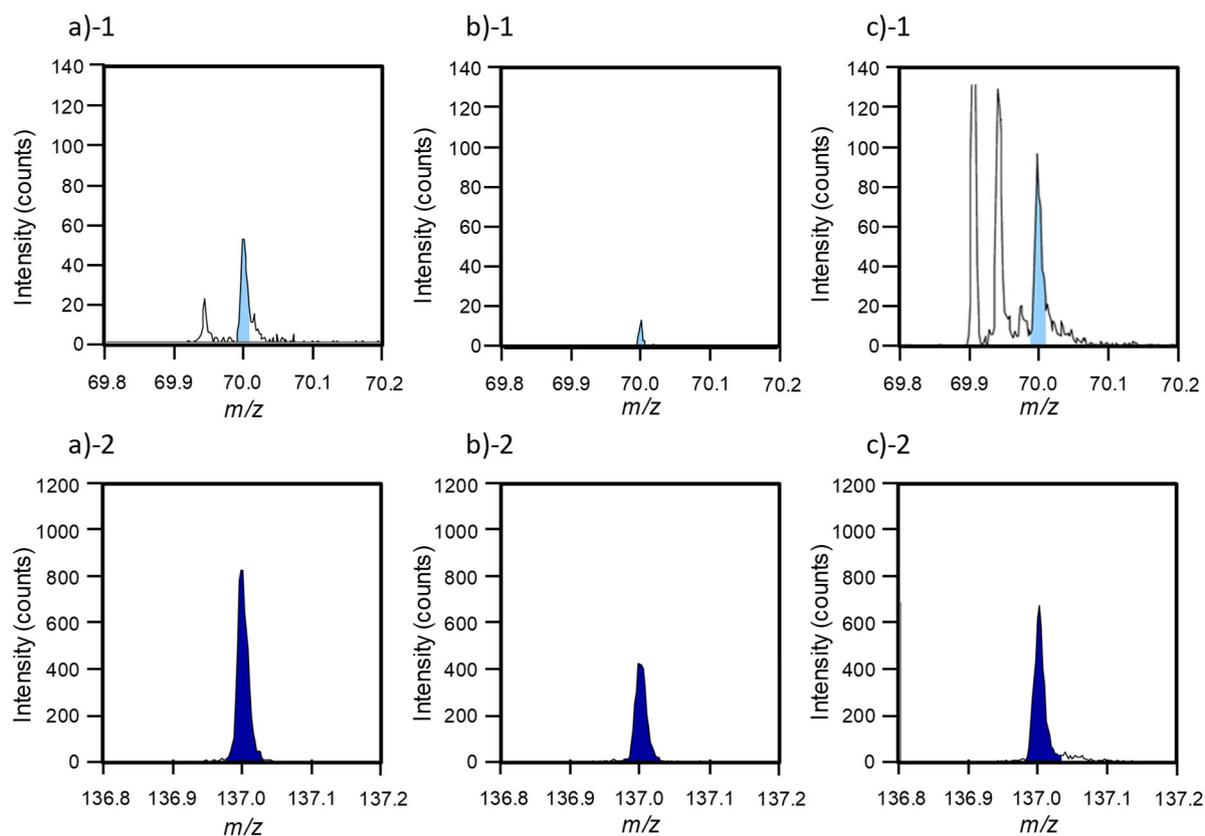


図 3-3-6 親水性ポリマーの被覆操作を行った o-PDMS フィルム表面の ToF-SIMS スペクトル

a)-1 p-AAm/o-PDMS フィルム, b)-1 p-AMPS/o-PDMS フィルム, c)-1 p-AAmPTMAC/o-PDMS フィルムでのアクリルアミド由来のピーク $[\text{C}_3\text{H}_4\text{NO}]^+$ ($M_w = 70$).

a)-2 p-AAm/o-PDMS フィルム, b)-2 p-AMPS/o-PDMS フィルム, c)-2 p-AAmPTMAC /o-PDMS フィルムでの酸化された PDMS 由来のピーク $[\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}]^+$ ($M_w = 137$).

(i) ピーク分離前のスペクトル, (ii) $-\text{Si}(\text{CH}_3)\text{O}_2$ (101.3 eV), c) $-\text{Si}(\text{CH}_3)\text{O}_3$ (102.3 eV), d) $-\text{SiO}_4$ (102.6 eV).

まずいずれのサンプルにおいてもアクリルアミド由来の二次イオンである $[\text{C}_3\text{H}_4\text{NO}]^+$ が観察されたことから, o-PDMS フィルム上に合成した 3 種の親水性ポリ

マー薄膜の存在が確認された。同時に、 $[\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}]^-$ も検出されたことから、最表層付近には酸素プラズマ処理による酸化 PDMS 層の存在も示唆された。

アルゴンクラスターイオンビームを用いた ToF-SIMS の深さ方向プロファイル进行分析した。その結果を図 3-3-7 に示す。

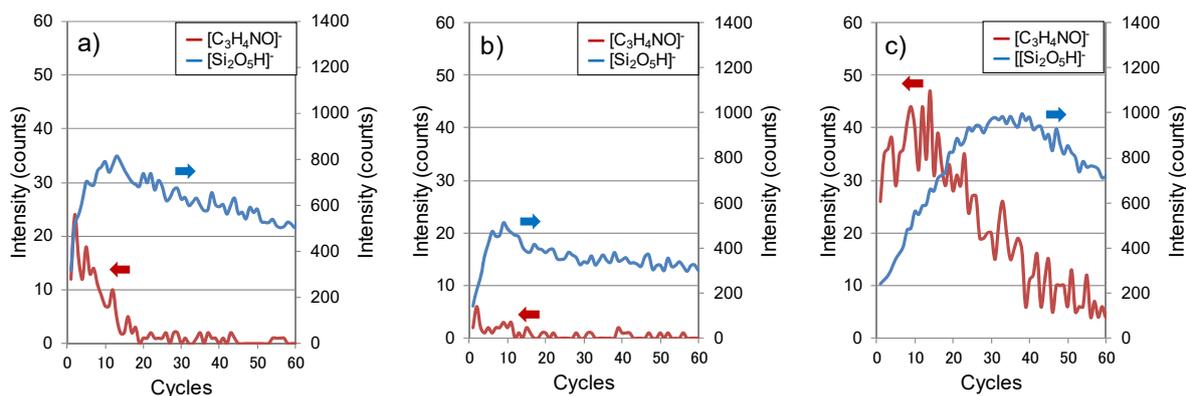


図 3-3-7 親水性ポリマー被覆操作を行った o-PDMS フィルム表面の ToF-SIMS 分析スペクトル

a) p-AAm/o-PDMS フィルム, b) p-AMPS/o-PDMS フィルム, c) p-AAmPTMAC/o-PDMS フィルム

いずれのサンプルにおいても、エッチング回数の増加とともにアクリルアミド由来の $[\text{C}_3\text{H}_4\text{NO}]^-$ の強度低下と $[\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}]^-$ の強度の向上が観察された。この結果を踏まえると、3種の親水性ポリマーで強度の違いはあるものの、最表層には親水性ポリマー層が存在しており、その下に酸化PDMS層の存在が示唆された。

本評価に用いた実験装置付属のArガスクラスターイオンビーム(Ar-GCIB)を用いた場合、有機ポリマーのエッチングレートは一般的に約0.3 nm/cycleである。ToF-SIMSの結果では、p-AAm, p-AMPS, p-AAmPTMACはそれぞれ、10 cycle, 5 cycle, 30 cycle程度でポリマー由来のフラグメントが消失していることから、それぞれの親水性ポリマーの膜厚はp-AAmが3 nm, p-AMPSは1.5 nm, p-AAmPTMACは9 nm程度と見積もら

れる。

固体表面へのポリマー吸着およびその膜厚に関する理論はいくつか提案されているが^{22,23}，これらは一般にrigidな固体基板へのポリマーの吸着を扱ったものであるため，本系のような柔軟なPDMS基板上での膜厚推算にこれらをそのまま用いるのは難しい。そこで，最も基板へ吸着していなかったp-AMPSに着目し，角度分解XPS測定によりその膜構造の解析を行った(図3-3-8)。

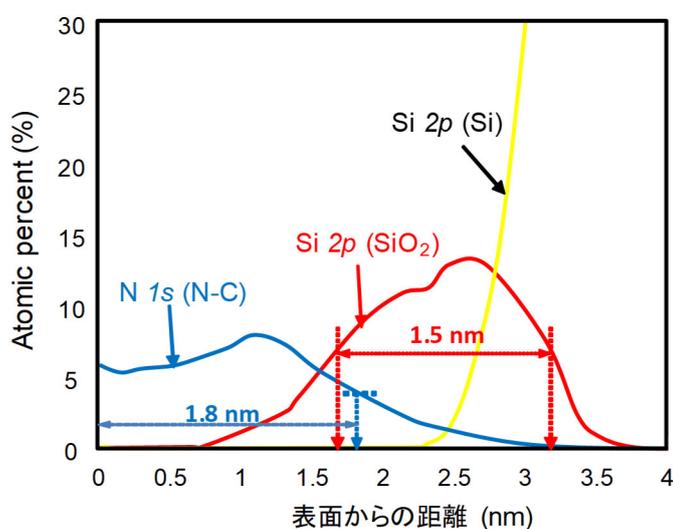


図 3-3-8 p-AMPS/Si の角度分解 XPS による深さ方向プロファイル解析

基板最表面ではp-AMPS由来のN 1sピークが観察され，表面から深くなるると同時にN 1sピークは減少した。一方，Siウエハー表面に存在する自然酸化膜由来のSi 2pピークが1 nm程度の深さから増加し，3.5 nm深さまで検出された。またSiウエハー内部の未酸化Si由来のピークは2.5 nm程度の深さから観察された。これらN 1s, Si 2pピークの半値幅より，p-AMPSの膜厚は約1.8 nm，自然酸化膜の膜厚は1.5 nmであると見積もられた。ここで得られたp-AMPSの膜厚は，ToF-SIMSの結果と良く一致しており，静電反発の影響で最も吸着しにくいと考えられるp-AMPSも，o-PDMS表面上に1.5~1.8nm程度の薄膜を形成していることが確認された。

3-4. 親水性ポリマー薄膜により被覆された o-PDMS 表面の親水性保持機能の評価

以上までの検討結果により，o-PDMS表面上に，異なる親水性官能基を有する3種類の親水性ポリマー被覆層が形成され，その膜厚は電子顕微鏡においても測定できないほどの薄層であることが明らかとなった．この被覆ポリマー層は，良溶媒であるイオン交換水でも洗浄除去されないほど安定な薄膜であった．従って長期間にわたって表面親水性評価が可能なポリマー薄膜であると考えられる．そこで本節では，親水性ポリマー薄層で被覆されたo-PDMSフィルム表面の親水性を長期間にわたって評価し，それぞれの親水性官能基のもたらす効果を検証した．

3-4-1. 実験操作

(1) 密閉容器中での親水性ポリマー被覆o-PDMSフィルム保管による再疎水化の影響

前節と同様の操作で，親水性ポリマー被覆したo-PDMSフィルムをそれぞれ個別のスチロールケース角型ケース内（アズワン，長さ：68 mm，幅：39 mm，深さ：15 mm）に入れて保管した(図3-4-1)．参照サンプルとして被覆処理していないo-PDMSも同様に保管した．このようにしてo-PDMSから揮発する疎水性成分をスチロールケース内がケース外に拡散しないようにした．またサンプル基材表面への水吸着の影響，実験室環境起因のコンタミネーションなど，外周囲の影響を一定に保持するため，一連の作業は温度23 °C，湿度50 %に管理されたクリーンルーム(クラス1,000)で行った．

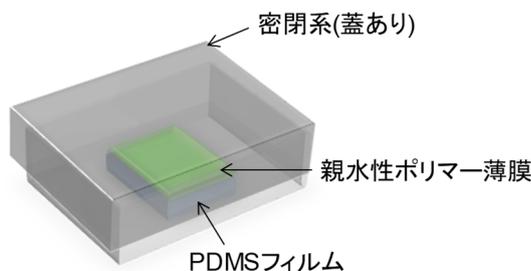


図 3-4-1 サンプル保管条件の模式図

(2) 静的水接触角測定(S-WCA)によるポリマー薄膜表面の親水性保持期間の評価

保管された各PDMSフィルムのS-WCAを一定期間毎に測定した (協和界面科学 : Drop Maser2000). S-WCAは着液法を用い, 2 μ Lの水滴を基板表面に滴下し, 着液10秒後の接触角を1/20法を用いて算出した.

(3) ゼータ電位測定による親水性ポリマー被膜の表面電位評価

前述の手順と同様に, PDMSフィルムと, ポリマー被覆されたSiウエハーを作製し, 各基板のゼータ電位測定を行った(大塚電子: ELS-800, 光源 : He-Neレーザー, 測定角度 : 20°, 電圧 : 20 V, 測定液 : 1 mM NaCl水溶液, pH調整 : HCl及びNaOH).

3-4-2. 結果及び考察

親水性ポリマー薄膜を形成したo-PDMSフィルムと, o-PDMSフィルムのS-WCAを一年間にわたりモニタリングした結果を図3-4-2に示す.

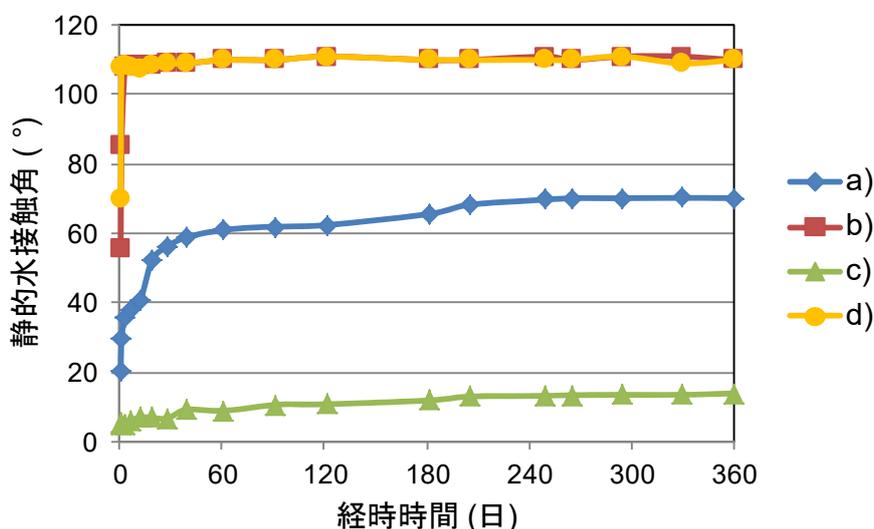


図 3-4-2 S-WCA の経時変化

a) p-AAm/o-PDMS フィルム, b) p-AMPS/o-PDMS フィルム, c) p-AAmPTMAC/o-PDMS フィルム, d) o-PDMS フィルム

初期のS-WCAはそれぞれ p-AAm/o-PDMSは20 °, p-AMPS/o-PDMSは56 °, p-AAmPTMAC/o-PDMSは5 °, o-PDMSは70 °であった。サンプル間で異なるS-WCAを示したのは、すでに被覆した各親水性ポリマーの影響によるものと思われる。o-PDMSフィルムは試験開始1日後にはS-WCAは108 °まで上昇した。この結果は、過去の報告例と一致する^{24,25}。p-AMPS/o-PDMSフィルムは、試験開始3日後でS-WCAが108 °まで上昇した。p-AAm/o-PDMSのS-WCAは緩やかに上昇するものの、一年後のS-WCAは約70 °にとどまった。これらに対し、p-AAmPTMAC/o-PDMSフィルムは、密閉された状況で保管されていたにもかかわらず、一年後でもS-WCAは14 °と低く、長期親水性保持機能を示した。

以上のように、それぞれの親水性ポリマーによって異なる親水性の経時変化を示した。どのポリマーも主鎖骨格は同じであるから、これらの結果は、親水性側鎖官能基の違いによるものと推測される。

上述の結果に則って再疎水化メカニズムを考察する。前章での結果より、PDMSが導入された密閉空間では、その保管容器内は環状シロキサンで充満し、これらの表面への吸着によって、フィルム表面が再疎水化(S-WCAの上昇)する。これに対し、環状シロキサンの開環反応の触媒として作用し得るスルホ基を有するp-AMPS/o-PDMSフィルム表面では、環状シロキサンの開環反応と吸着反応が起こりえると考えられる。事実、p-AMPS/o-PDMSフィルムはo-PDMSと同程度の速度で表面が再疎水化(S-WCAの急速な上昇)されている。またp-AAm/o-PDMSでも側鎖末端にアミノ基を有するため、これが吸着反応に寄与し得ると考えられるが、このアミドアミン基はp-AMPSほど高い塩基性を持たないため、疎水性揮発成分の急速な吸着反応が起こらないと考えられる。また経時試験開始直後は、PDMSフィルム表面近傍にある環状シロキサンの揮発が活発であり、またフィルム表面にも環状シロキサンの吸着可能なサイトが多く存在する。従って、試験開始後のS-WCAの上昇速度は速いが、時間経過とともにこれらの影響が少なくなり、S-WCAの上昇が緩やかになったと考えられる。

経時試験期間一年を通じてS-WCAの上昇を抑制することが出来たp-AAmPTMACは、その側鎖官能基に4級アンモニウム基を有する。イオン性の官能基であるため、高い親水性を示す。また4級アンモニウム基はそれ自身が化学的に安定な構造であり、環状シロキサンと化学反応等が生じない。むしろ高い親水性のため、疎水性である環状シロキサンは付着しづらい状況である。また密閉容器中であるため、空気中の水分の影響もないため、その水分吸着による環状シロキサンの加水分解と物理的な堆積も起こりづらい。またo-PDMS表面に吸着したのはポリマーであるため、o-PDMS表面上の親水性官能基と多点で相互作用するため、その官能基配向なども安定化される。従って、o-PDMS表面上にある親水性官能基のre-orientationやcondensationなどによるPDMS表面の再疎水化も抑制され、一年という長期間にわたって、o-PDMS表面の高い親水性が保持可能であったと考えられる。

これらの考察は、環状シロキサンが親水性ポリマーコーティング層を透過して揮発することを前提としたものである。仮に、親水性ポリマーコーティング層が環状シロキサンの揮発を抑制するバリア膜として機能しているとするれば、再疎水化の抑制メカニズムは、親水性ポリマーコーティング層による環状シロキサン揮発の抑制が主要因となる。しかしながら、低分子量の環状シロキサンD4, D5等をバイオガスから除去する方法として有機薄膜によるガス分離が検討されており²⁶、環状シロキサンは数nm厚の親水性ポリマー薄膜を十分に透過し得ると推測される。従って、親水性ポリマーコーティング層による再疎水化抑制は、揮発した環状シロキサンの再吸着を抑制する機能によるものであると考えられる。

次に、親水性ポリマー被覆したSiウエハーのゼータ電位測定結果を図3-4-3に示す。

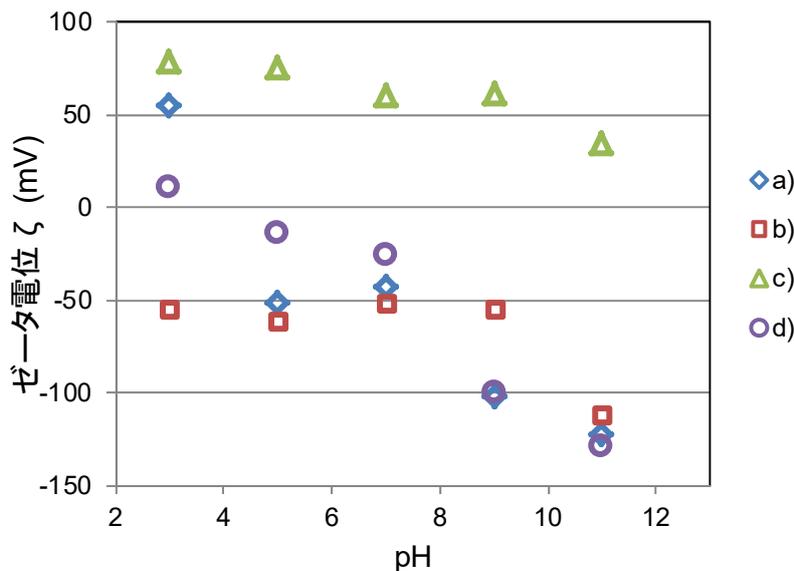


図 3-4-3 親水性ポリマー被覆 Si ウエハーと PDMS のゼータ電位

a) p-AAm/Si, b) p-AMPS/Si, c) p-AAmPTMAC/Si, d) PDMS

各種親水性ポリマー被覆によって異なるゼータ電位を示したことから、Si ウエハーは親水性ポリマーによって被覆されていると推測される。p-AAm/Si は等電点 pH4 付近であり、pH4 以上では負のゼータ電位を示した。p-AMPS/Si はいずれの pH においても負のゼータ電位を示し、p-AAmPTMAC は正のゼータ電位を示した。これらの結果を踏まえると、各ポリマーで被覆された o-PDMS 表面も同様な表面状態を保持していると考えられる。S-WCA 結果と本結果を比較すると、より負のゼータ電位を有している p-AMPS や p-AAm は再疎水化が進行し、正のゼータ電位を有する p-AAmPTMAC は再疎水化を有効に抑制している。前章で揮発・吸着に関与する主要成分が D4 と同定されたが、これは電荷を有しておらず、また開環によってもヒドロキシル基などのアニオン性官能基しか生成しえないため、環状シロキサンは単純な静電吸着の可能性は除外される。前章でも述べたように、アニオン性官能基はアンモニウム基などのようなカチオン性官能基と比べて、-OH, -COOH, -SO₃H など反応性をもつ場合が多

い. 以上の考察を踏まえると, 再疎水化を引き起こす環状シロキサンは静電的な吸着ではなく, 化学吸着である考えられる.

3-5. 結論

本章ではアクリルアミド骨格を主鎖骨格に持ち、3種の親水性側鎖を持つ親水性ポリマーを合成し、*o*-PDMS フィルム表面の長期親水性を実現するコーティング材料の基礎検討を行った。その結果、以下のことが明らかとなった。

(1) 合成された親水性ポリマーはいずれも *o*-PDMS 上で安定な被覆超薄層を形成した。特に *o*-PDMS 表面との強い相互作用が期待されないポリマーでも、被覆後にポリマーの T_g 以上で加熱アニーリングすることで、PDMS フィルム上でも安定なポリマー薄層を形成することが可能であった。

(2) 密閉容器中での再疎水化実験において、被覆した親水性ポリマーによって、その再疎水化に違いがみられた。具体的には、

- 環状シロキサンの開環反応に対して触媒活性を有すると考えられるスルホン酸基を有する *p*-AMPS 表面では急速な再疎水化が確認された。
- 4級アンモニウム基を側鎖に持つ *p*-AAmPTMAC で被覆した *o*-PDMS 表面では、一年間にわたって $S-WCA$ 20° 以下を保持し、安定して高い親水性が保持されていた。これは、イオン性で環状シロキサンとの反応性を有しない4級アンモニウム基が、環状シロキサンの再付着を抑制し、かつカチオン性という高い親水性によって実現されたものであると考えられる。

(3) ポリマーコーティングによるアプローチのため、酸素プラズマ処理などの乾式の親水化処理で問題となる *o*-PDMS 表面上にある親水性官能基の *re-orientation* や *condensation* といった PDMS 表面再疎水化経路も抑制されていると考えられる。

以上の結果から、**o**-PDMS フィルムの表面再疎水化をポリマー被覆で抑制するためには、被覆ポリマーが親水的であり、かつ PDMS フィルムから揮発する環状シロキサンの表面再吸着を抑制することが重要であると考えられる。本章ではそのひとつとして、親水性ポリマーが持つべき側鎖構造として4級アンモニウム基が有効な構造であることを示した。

本章で見出された **o**-PDMS 表面の長期親水性を実現するために必要なポリマー構造の一般化を図るため、次章では幅広くポリマー材料を検討する。

3-6. 参考文献

- [1] Kim, J.; Chaudhury, M. K.; Owen, M. J.; Orbeck, T. The mechanisms of hydrophobic recovery of polydimethylsiloxane elastomers exposed to partial electrical discharges. *J. Coll. Int. Sci.*, **2001**, *244*, 200–207.
- [2] Yang, Y.; Kulangara, K.; Lam, R. T.; Dharmawan, R.; Leong, K. W. Effects of topographical and mechanical property alterations induced by oxygen plasma modification on stem cell behavior. *ACS Nano*, **2012**, *6* (10) 8591–8598.
- [3] Chen, F.; Liu, J.; Cui, Y.; Huang, S.; Song, J.; Sun, J.; Xu, W.; Liu, X. Stability of plasma treated superhydrophobic surfaces under different ambient conditions. *J. Coll. Int. Sci.*, **2001**, *244*, 200–207.
- [4] Gökaltun, A.; Kang, Y. B.; Yarmush, M. L.; Usta, O. B.; Asatekin, A. Simple Surface Modification of Poly(dimethylsiloxane) via Surface Segregating Smart Polymers for Biomicrofluidics. *Sci. Rep.*, **2019**, *9*, 7377–7390.
- [5] Goda, T.; Konno, T.; Takai, M.; Moro, Y.; Ishihara, K. Biomimetic phosphorylcholine polymer grafting from polydimethylsiloxane surface using photo-induced polymerization. *Biomaterials*, **2006**, *27*, 5151–5160.
- [6] Lee, S.; Vörös, J. An Aqueous-Based Surface Modification of Poly(dimethylsiloxane) with Poly(ethylene glycol) to Prevent Biofouling. *Langmuir*, **2005**, *21* (25), 11957–11962.
- [7] Maheshwari, N.; Kottantharayil, A.; Kumar, M.; Mukherji, S. Long term hydrophilic coating on poly(dimethylsiloxane) substrates for microfluidic applications. *App. Surf. Sci.*, **2010**, *257*, 451–457.

- [8] Bodas, D.; Khan-Malek, C. Hydrophilization and hydrophobic recovery of PDMS by oxygen plasma and chemical treatment—An SEM investigation. *Sens. Actuators B*, **2007**, *123*, 368–373.
- [9] Tu, Q.; Wang, J. C.; Liu, R.; He, J.; Zhang, Y.; Shen, S.; Xu, J.; Liu, J.; Yuan, M.S.; Wang, J. Antifouling properties of poly(dimethylsiloxane) surfaces modified with quaternized poly(dimethylaminoethyl methacrylate). *Colloids Surf. B Biointerf.*, **2013**, *102*, 361–370.
- [10] Zhang, Z.; Feng, X.; Luo, Q.; Liu, B. F. Environmentally friendly surface modification of PDMS using PEG polymer brush. *Electrophoresis*, **2009**, *30*, 3174–3180.
- [11] Wu, Z.; Tong, W.; Jiang, W.; Liu, X.; Wang, Y.; Chen, H. Poly(N-vinylpyrrolidone)-modified poly(dimethylsiloxane) elastomers as anti-biofouling materials. *Colloids Surf. B Biointerf.*, **2012**, *96*, 37–43.
- [12] Decher, G.; Eckle, M.; Schmitt, J.; Struth, B. Layer-by-layer assembled multicomposite films. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **1998**, *3* (1), 32–39.
- [13] Gomathi, N.; Msishra, I.; Varma, S.; Neogi, S. Surface modification of poly(dimethylsiloxane) through oxygen and nitrogen plasma treatment to improve its characteristics towards biomedical applications. *Surf. Topogr.: -Metrol. Prop.*, **2015**, *3*, 035005.
- [14] Jofre-Reche, J. A.; Pulpytel, J.; Fakhouri, H.; Arefi-Khonsari, F.; Martín-Martínez, J. M. Increased adhesion of polydimethylsiloxane (PDMS) to acrylic adhesive tape for medical use by surface treatment with an atmospheric pressure rotating plasma jet. *Plasma Process. Polym.*, **2016**, *13*, 459–469.

- [15] Xu, B.; Zheng, C.; Zheng, H.; Wang, Y.; Zhao, C.; Zhao, C.; Zhang, S. Polymer-grafted magnetic microspheres for enhanced removal of methylene blue from aqueous solutions. *RSC Adv.*, **2017**, *7*, 47029–47037.
- [16] Guiselin, O. Irreversible Adsorption of a Concentrated Polymer Solution. *Europhys. Lett.*, **1992**, *17* (3), 225–230.
- [17] Durning, C. J.; O’Shaughness, B.; Sawhney, U.; Nguyen, D.; Majewski, J.; Smith, G. S. Adsorption of Poly(methyl methacrylate) Melts on Quartz. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 6772–6781.
- [18] Napolitano, S.; Pilleri, A.; Rolla, P.; Wübbenhorst, M.; Unusual deviations from bulk behaviour in ultrathin films of poly(tert-butylstyrene): can dead layers induce a reduction of T(g)? *ACS Nano*, **2010**, *4*, 841-848.
- [19] Gin, P.; Jiang, N.; Liang, C.; Taniguchi, T.; Akgun, B.; Satija, S. K.; Endoh, M. K.; Koga, T. Revealed Architectures of Adsorbed Polymer Chains at Solid-Polymer Melt Interfaces. *Phys. Rev. Lett.*, **2012**, *109* (26), 265501.
- [20] Stetsyshyn, Y.; Zemla, J.; Zolobko, O.; Fornal, K.; Budkowski, A.; Kostruba, A.; Donchak, V.; Harhay, K.; Awsiuk, K.; Rysz, J.; Bernasik, A.; Voronov, S. Temperature and pH dual-responsive coatings of oligoperoxide-graft-poly(N-isopropylacrylamide): wettability, morphology, and protein adsorption. *J. Coll. Int. Sci.*, **2012**, *387*, 95–105.
- [21] Shimizu, K.; Abel, M-L.; Watts, J. F. Evaluation of the interaction and adsorption of gamma-glycidoxy propyl trimethoxy silane with grit-blasted aluminium: A ToF-SIMS and XPS study. *The Journal of Adhesion*, **2008**, *84* (8), 725–741.

- [22] O'Shaughnessy, B.; Vavylonis, D. The Slowly Formed Giselin Brush, *Europhys. Lett.*, **2003**, 63(8), 895–906.
- [23] Brochard-Wyart, B.; de Gennes, P. G.; Cger, L. L.; Marciano, Y.; Raphael, E. Adhesion Promoters, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 9405–9410.
- [24] Tan, S. H.; Nguyen, N. T.; Chua, Y. C.; Kang, T. G. Oxygen plasma treatment for reducing hydrophobicity of a sealed polydimethylsiloxane microchannel. *Biomicrofluidics*, **2010**, 4 (3) 032204.
- [25] Ginn, B. T.; Steinbock, O. Polymer Surface Modification Using Microwave-Oven-Generated Plasma. *Langmuir*, **2003**, 19, 8117–8118.
- [26] Ajhar, M.; Bannwarth, S.; Stollenwerk, K. H. Siloxane removal using silicone--rubber membranes. *Sep. Purif. Technol.*, **2012**, 89, 234–244.

第4章

親水性 PDMS 表面の長期安定化を実現する被覆ポリマー構造の一般化

4-1. 序

前章までで、酸素プラズマ処理された親水性PDMS(o-PDMS)フィルム表面の再疎水化は、フィルム内部からの疎水性環状シロキサン化合物の揮発と、o-PDMS表面上にある親水性官能基との反応による疎水性シロキサン超薄層の形成によって起こることが明らかとなった。ポリスチレンなどの単純な疎水性表面では、このようなシロキサン誘導体の析出が起こらなかったことを考慮すると、揮発成分の単純な物理的堆積による疎水性シロキサン超薄層は形成せず、超薄層形成にはo-PDMS表面に反応性官能基が必須であると考えられる。逆に言えば、親水性かつ疎水性シロキサンに対して反応性を持たない(あるいは低い反応性しかない)官能基が導入されたポリマーは、コーティング材料として適当であると思われる。この考えをもとに、前章では4級アンモニウム基を側鎖に持つ水溶性ポリマーを合成し、それをo-PDMS表面に被覆すれば、その親水性が一年レベルという超長期間にわたって保持されることを見出した。この親水性ポリマーコーティングの利点は、このようなポリマーとo-PDMSフィルム表面上にある、官能基とも相互作用し得るため、従来の乾式親水化処理において問題となっていた、親水性シラノール基の再配向(re-orientation)¹や縮合反応(condensation)²などの問題も大幅に抑制されることが考えられる。

これらの結果及び考察を踏まえ、本章ではo-PDMS表面の長期親水性を実現するために必要な被覆ポリマー構造の一般化を図る。

4.2. 親水性ポリアクリルアミドの合成と物性値のシミュレーション

親水性 α -PDMS表面の長期安定化に対する被覆ポリマー種の影響を検討するために、これまでと同様に、主鎖骨格をアクリルアミドとし、これに異なる側鎖を有するポリアクリルアミドを用いることとした。本節で検討したポリアクリルアミド構造の一覧を図4-2-1に示す。

また、合成したポリマーの物性値をシミュレーションで算出し、親水性保持期間への影響の検討に用いた。

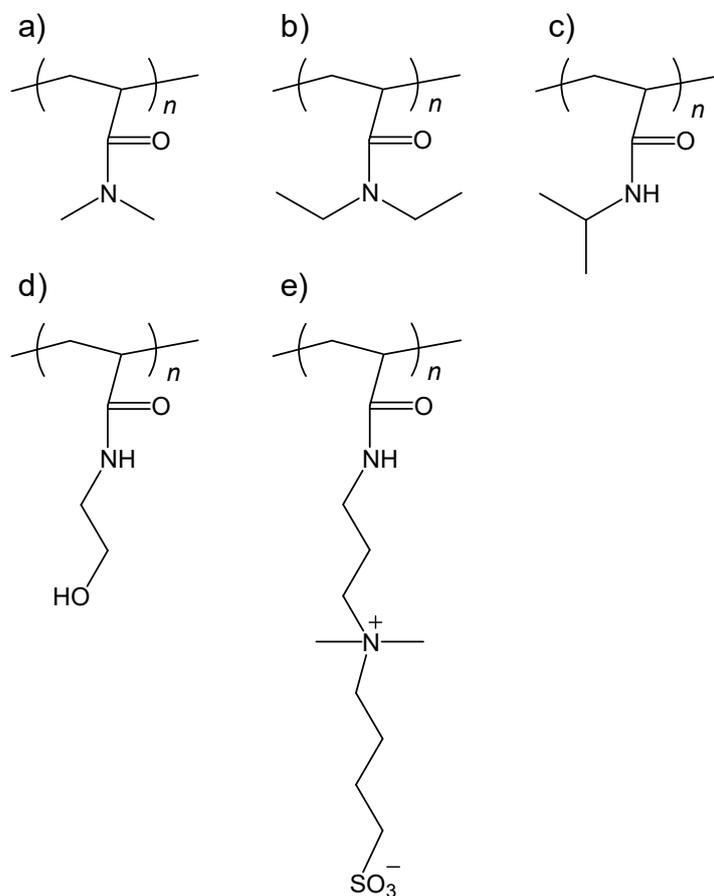


図 4-2-1 検討に用いた各ポリアクリルアミドの分子構造

- a) p-AAm-Me₂, b) p-AAm-Et₂, c) p-AAm-EtOH, d) p-NIPAM,
 e) p-AAm-SBT

4-2-1. 実験操作

(1) 用いた親水性ポリアクリルアミド重合用モノマー

本検討に用いる親水性ポリアクリルアミドは全てそれぞれに対応したアクリルアミドモノマーのラジカル重合によって得た。用いたモノマーは、市販のN,N-ジメチルアクリルアミド(AAm-Me₂), N,N-ジエチルアクリルアミド(AAm-Et₂), N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド(AAm-EtOH), N-イソプロピルアクリルアミド(NIPAM), (いずれも東京化成工業から購入)を特に精製せずに重合反応に用いた。またアンモニウム基とスルホ基からなる双性イオン側鎖を有するポリアクリルアミドを合成するため、それに対応するアクリルアミドモノマーを合成した。詳細は以下のとおりである

(2) 4-((3-acrylamidopropyl)dimethylammonio)butane-1-sulfonate(AAm-SBT)の合成³

ジメチルアミノプロピルアクリルアミド(21.24 g)と1,4-ブタンスルトン(22.50 g)を炭酸プロピレン500 mL(いずれも東京化成工業)に溶解させ、55 °Cで4日間加熱攪拌した。反応終了後に生成物は白色粉末として析出した。この白色粉末を濾別し、ジエチルエーテルで3回洗浄し、減圧乾燥を行って白色粉末を得た(収量：33.85 g, 収率：77.40 %)。得られた化合物構造はプロトン(¹H)およびカーボン(¹³C)核磁気共鳴分光法(NMR)(Bruker : Avance III, 600 MHz, 重溶媒 : DMSO-d₆)を用いて確認した。

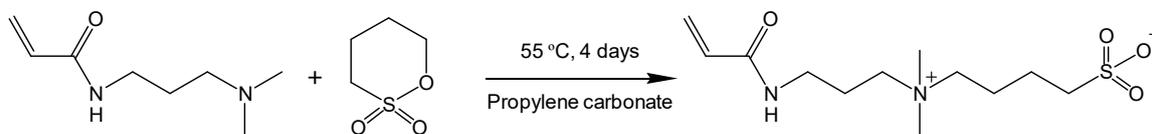


図 4-2-2 AAm-SBT の合成スキーム

得られた化合物の¹H及び¹³C-NMRスペクトルを図4-2-3に示す。

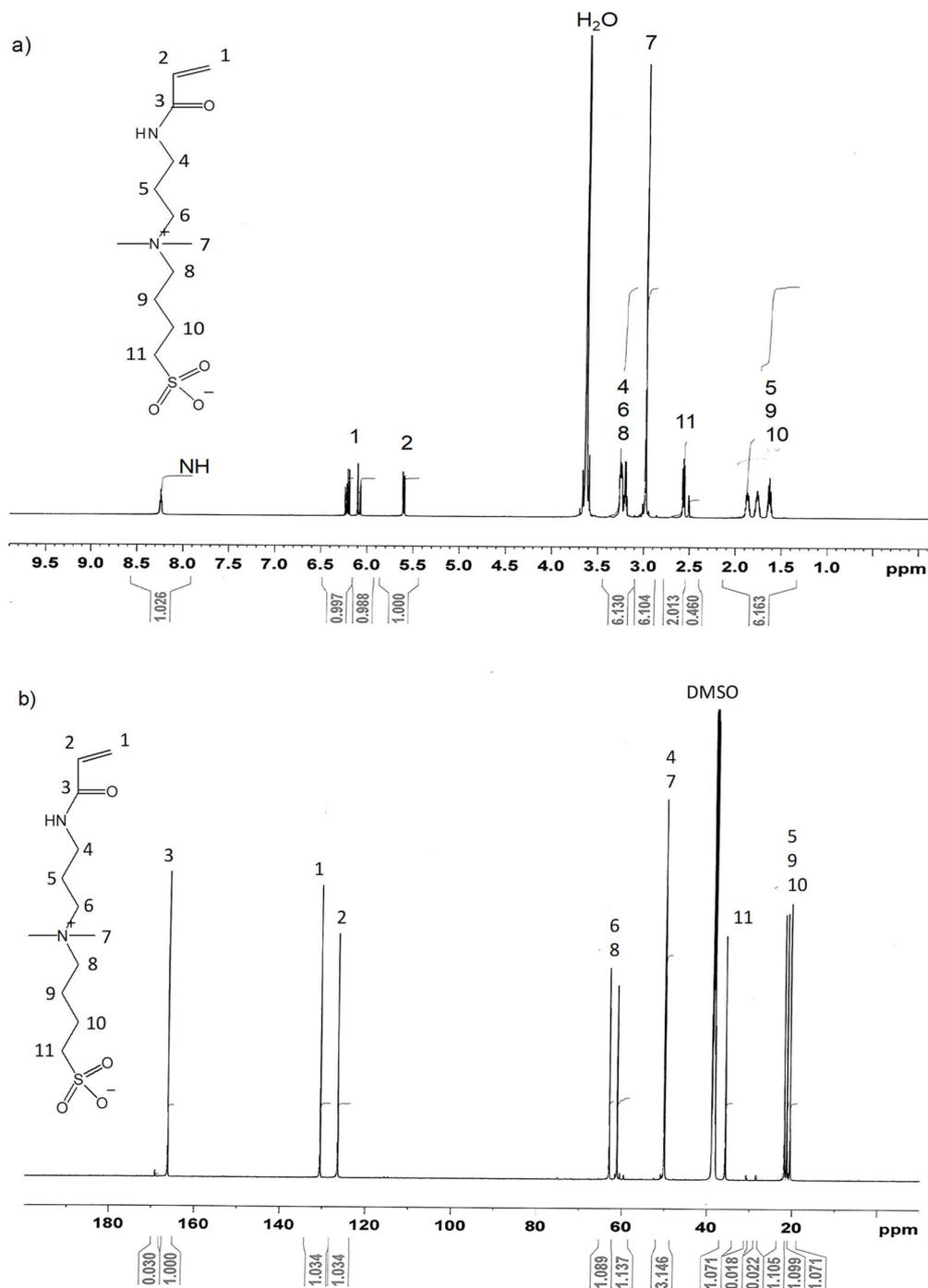


図 4-2-3 合成した AAm-SBT の NMR 測定結果.

a) $^1\text{H-NMR}$, b) $^{13}\text{C-NMR}$ のスペクトル

各ピークの帰属は以下の通りである.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) : δ (ppm) = 6.11 (*m*, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH-CO-}$); 5.56 (*dd*, 1H, $J=3$ and 9 Hz, $\text{CH}=\text{CH-CO-}$); 3.25 (*m*, 2H, $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^-$); 3.18-3.29 (*m*,

4H -NH-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂-); 2.99 (*s*, 6H, -N⁺(CH₃)₂-); 2.58 (*t*, 2H, J = 2 Hz, -CH₂-SO₃⁻); 1.93 (*m*, 2H, -NH-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂-CH₂-CH₂-CH₂-).

¹³C NMR (600 MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = 167.3 (CH₂=CH-CO-); 131.2 (CH₂=CH-CO-); 126.8 (CH₂=CH-CO-); 63.7 (-NH-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂-CH₂-); 52.2 (-NH-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂-CH₂-); 37.5 (-CH₂-SO₃); 20.2-20.8 (-NH-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂-CH₂-CH₂-CH₂-).

以上より、目的とする化合物が合成できたと判断した。

(3) 各アクリルアミドモノマーを用いたラジカル重合

ラジカル重合開始剤は2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ニ塩酸塩 (V-50) (和光純薬) を用いた。全ての試薬は特に精製することなく、購入したものをそのまま使用した。

具体的なポリマーの合成手順を述べる。まず三角フラスコに各モノマーを入れ、それに対し、V-50が0.4 mol%，モノマー濃度が10 wt%になるようにイオン交換水をそれぞれ加え、均一に溶解させた。これを三方コックで蓋をし、窒素バブリング (50 mL/min) 30分間を行って、溶存酸素を除去した。これを80 °Cで4時間加熱した。

次節以降で用いるポリマー溶液は、この反応液にイオン交換水を加えて1 wt%に希釈したものを使用した。またp-AAm-SBTは双性イオンポリマーであり、分子内塩形成による凝集を抑制するために、イオン交換水で希釈する前に、塩化ナトリウム(和光純薬)を0.2 mol/Lになるように加えた⁴。

合成された高分子の分子量(Mw)と分散度(PDI, Mw/Mn)はゲル浸透クロマトグラフィー法 (Gel Permeation Chromatography, 東ソー : GPC, HLC-8220)を用いて測定を行った。カラムはTSK-GEL GMPWXL(東ソー)を2本とG2500PWXL(東ソー)を1本用い、溶離液は40 mmol/LのNaNO₃ (東京化成工業) 水溶液を用いた。また、得られた化合物構造はプロトン¹H-NMR)(Bruker : Avance III, 600 MHz, 重溶媒 : D₂O)を用いて確認した。

(4) 各合成ポリマーのオクタノール/水分配係数の評価

化学計算システム(CAChe (Oxford Molecular))を用いて、各ポリマーのオクタノール/水分配係数物性(Log P)を算出した。

具体的には、モノマーの主鎖部分に相当するビニル基両端炭素に周期境界条件を設定し、その状態で分子力場計算(Molecular Mechanics : MM2)を用いて構造最適化を行った。さらに半経験的分子軌道法(Semi-empirical Molecular Orbital Method : PM3)を用いて構造の再最適化を行った。この構造を用いて各ポリマーのLogPを算出した。

4-2-2. 結果及び考察

合成した各ポリマーのGPC結果を図4-2-4に、表4-2-1にMw, Mw/Mnを示す。標準サンプルとしてPoly(ethylene glycol) analytical standard, for GPC, (Sigma-Aldrich)を用い、合成した各ポリマーの換算相対分子量を算出した。これらの結果より高分子量のポリマー合成が確認された。

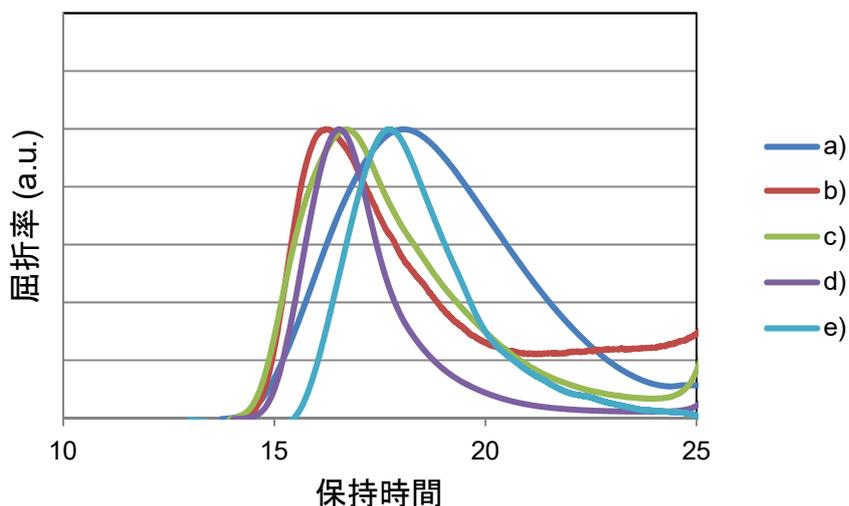


図 4-2-4 合成したポリマーの GPC チャート

a) p-AAm-Me₂, b) p-AAm-Et₂, c) p-NIPAM. d) p-AAm-EtOH, e) p-AAm-SBT

表 4-2-1 合成したポリマーMw 及び Mw/Mn

	p-AAm-Me ₂	p-AAm-Et ₂	p-NIPAM	p-AAm-EtOH	p-AAm-SBT
Mw	780k	1010k	1220k	1330k	980k
Mw/Mn	20.1	28.8	24.2	17.5	14.7

図4-2-5から図4-2-9に合成したポリマーの¹H-NMRのスペクトルを示す.

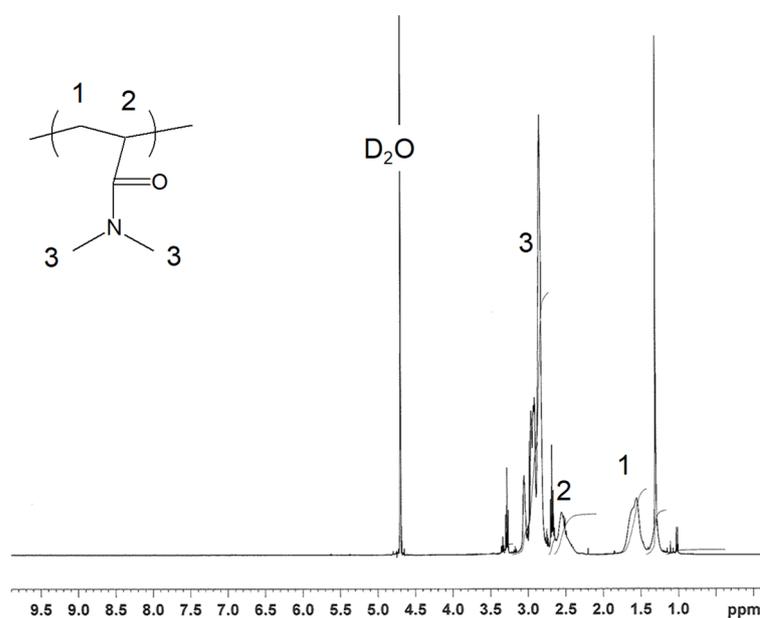


図 4-2-5 p-AAm-Me₂ の ¹H-NMR スペクトル

各ピークの帰属は以下の通りである.

¹H-NMR (600 MHz, D₂O) : δ (ppm) = 2.75-3.10 (*m*, 6H, -CO-N(CH₃)₂); 2.58 (*d*, 1H, CH₂-CH-CO-); 1.59 (*d*, 2H, CH₂-CH-CO-).

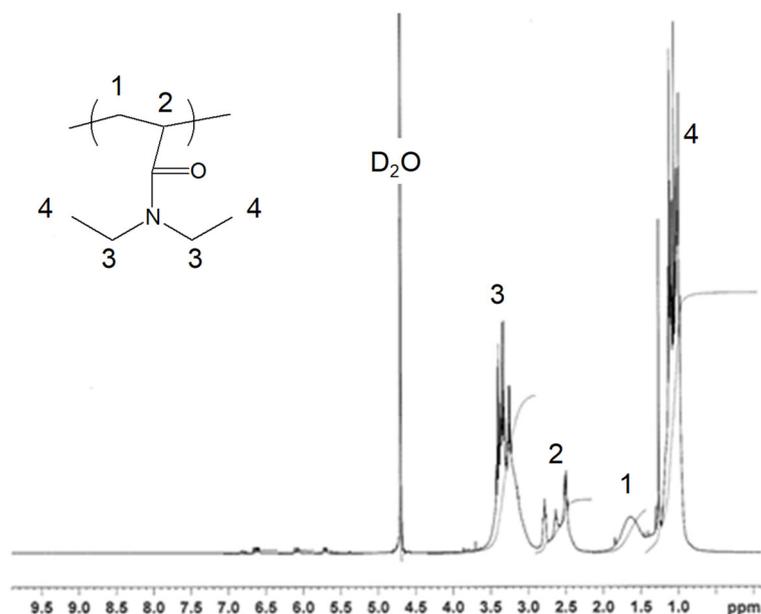


図 4-2-6 p-AAm-Et₂ の ¹H-NMR スペクトル

各ピークの帰属は以下の通りである。

¹H-NMR (600 MHz, D₂O) : δ (ppm) = 2.98-3.64 (*m*, 4H, -CO-N(CH₂)₂-); 2.58 (*d*, 1H, CH₂-CH-CO-); 1.59 (*d*, 2H, CH₂-CH-CO-); 0.92-1.32 (*m*, 6H, -CO-N(CH₂-CH₃)₂).

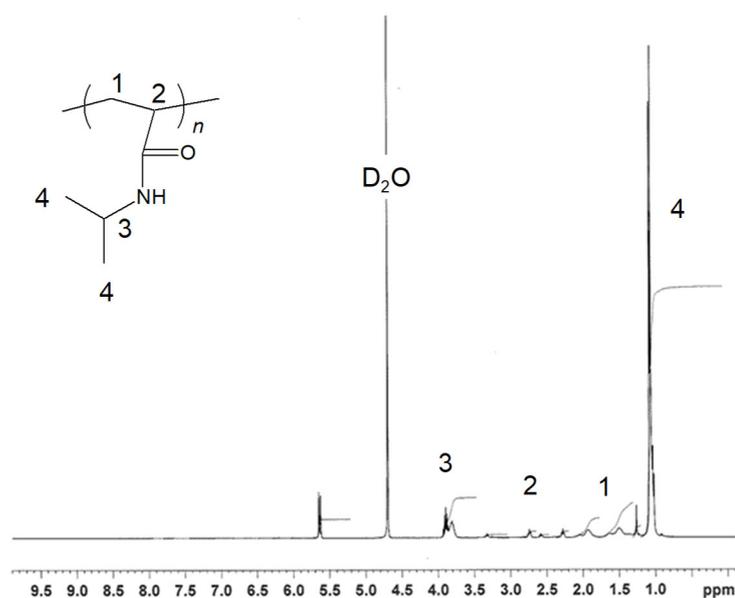


図 4-2-7 p-NIPAM の ¹H-NMR スペクトル

各ピークの帰属は以下の通りである.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, D_2O) : δ (ppm) = 3.85 (*t*, 1H, $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 2.58 (*d*, 1H, $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CO}-$); 1.59 (*d*, 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CO}-$); 1.15(*d*, 6H, $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

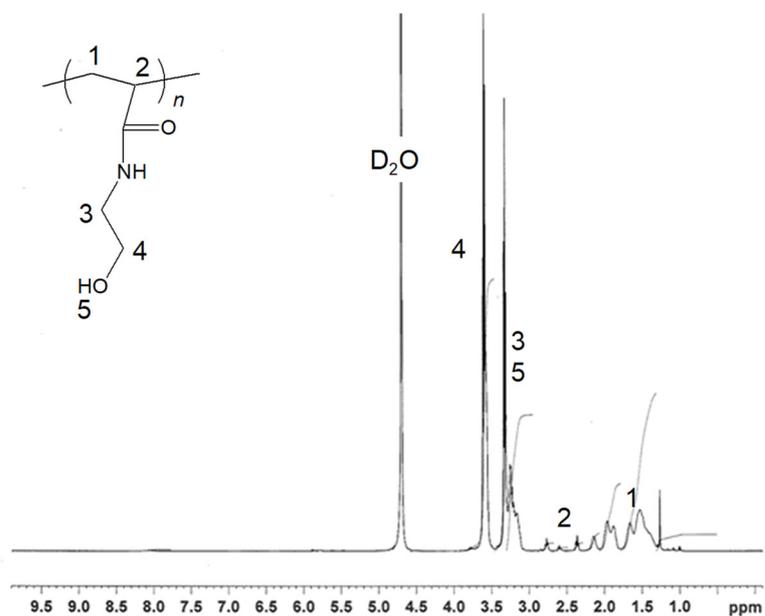


図 4-2-8 p-AAm-EtOH の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

各ピークの帰属は以下の通りである.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, D_2O) : δ (ppm) = 3.63 (*t*, 2H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$); 3.42 (*d*, 1H, $-\text{CH}_2-\text{OH}$); 3.08-3.32 (*m*, 2H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 2.58 (*d*, 1H, $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CO}-$); 1.59 (*d*, 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CO}-$).

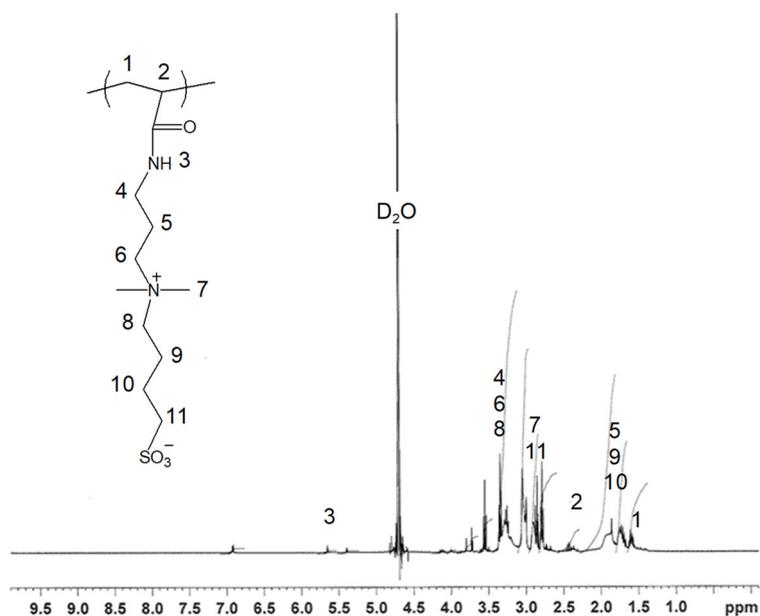


図 4-2-9 p-AAm-SBT の ¹H-NMR スペクトル

各ピークの帰属は以下の通りである。

¹H-NMR (600 MHz, D₂O) : δ (ppm) = 3.25 (*m*, 2H, -N⁺(CH₃)₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-SO₃);
 3.18-3.29 (*m*, 4H -NH-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂-); 2.99 (*s*, 6H, -N⁺(CH₃)₂-); 2.58 (*t*, 2H,
 -CH₂-SO₃); 2.56 (*d*, 1H, CH₂-CH-CO-); 1.93 (*m*, 6H,
 -NH-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂-CH₂-CH₂-CH₂-); 1.59 (*d*, 2H, CH₂-CH-CO-).

以上より、目的とする化合物が合成できたと判断した。

次に、合成したポリマーのシミュレーションによって計算したLogPを表4-2-1に示す。

表4-2-2 合成したポリマーのLogPのシミュレーション結果

		LogP
a)	p-AAm-Me ₂	0.089
b)	p-AAm-Et ₂	0.773
c)	p-NIPAM	0.598
d)	p-AAm-EtOH	-0.601
e)	p-AAm-SBT	-0.847

LogPは双性イオンポリマーである，p-AAm-SBTが最も低く，親水性が高いことを示唆する結果であった。末端がアルキルアミンの官能基を有するポリマーは，アルキル基がエチル，イソプロピルと嵩高い構造に置換されるとLogPは高くなる傾向があり，親水性が低下することが示唆された。

以上のシミュレーションの結果を，次節以降の親水性ポリマーのo-PDMSフィルム上での親水性維持機能への寄与の考察に用いた。

4-3. o-PDMS表面上での親水性ポリマー薄膜形成とその構造解析

本節では、前章と同様の手順でo-PDMS表面を親水性ポリマー被覆し、その被覆状況をXPS分析によって評価した。

4-3-1. 実験操作

(1) 親水性ポリマーによるo-PDMSフィルム表面被覆

まず前節操作により合成されたポリアクリルアミドに加え、比較ポリマーとして主鎖にアクリルアミド骨格を持たず、また4級アンモニウム基を有する、ポリ(ジアリルジメチルアンモニウムクロリド)(p-DADMAC)(Sigma-Aldrich : Mw = 200,000~350,000)も被覆ポリマーとして用いた。その分子構造を図4-3-1に示す。

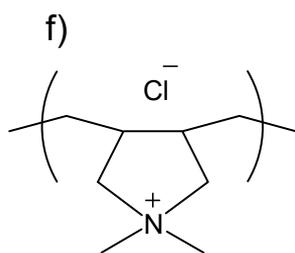


図 4-3-1 f) p-DADMAC の構造

これら親水性ポリマーの1 wt%水溶液を被覆溶液として用いた。

次に、前章と同様の手順で作製したo-PDMSフィルム上へ、これら親水性ポリマー水溶液(1 wt%)を、それぞれ2000 rpmで60秒間スピンコートした。次いで、80 °Cで5分間加熱した。その後に、親水性ポリマーをコーティングしたo-PDMSフィルムをイオン交換水を用いて流水洗浄(1分間)し、余剰堆積した親水性ポリマーを除去した。合成した親水性ポリマーは精製操作を行っていないが、未反応モノマーや低分子量オリゴマーのような不純物は、この流水洗浄の操作で簡便に除去されるのでそのあとに続く実験には影響ないと考えられる。

(2) XPS測定によるo-PDMS表面の元素組成分析

各親水性ポリマーで被覆操作が施されたo-PDMSフィルム表面の元素組成をXPS測定(Thermo Fisher Scientific : K-Alpha XPS)を用いて分析した。X線源は単色化Al K α (1486.6 eV), X線ビームスポット径 ϕ 100 μ mの条件で測定を行った。

4-3-2. 結果及び考察

まず被覆操作後に, 親水性ポリマーの被覆状況を確認するため, 走査型電子顕微鏡を用いてフィルム断面の形態観察を行った。しかしながら, いずれのサンプルも第3章の図3-2-4のように表面に明瞭な被覆層は観察されなかった(その観察結果は図3-2-4と同様な結果であったため載せていない)。従って, ポリマーによる被覆状況を調査するため, 親水性ポリマーの被覆操作が施されたo-PDMS表面のXPS分析を行った。それぞれの親水性ポリマーのN 1sに関するエネルギー領域範囲のXPSスペクトルを図4-3-2に示す。

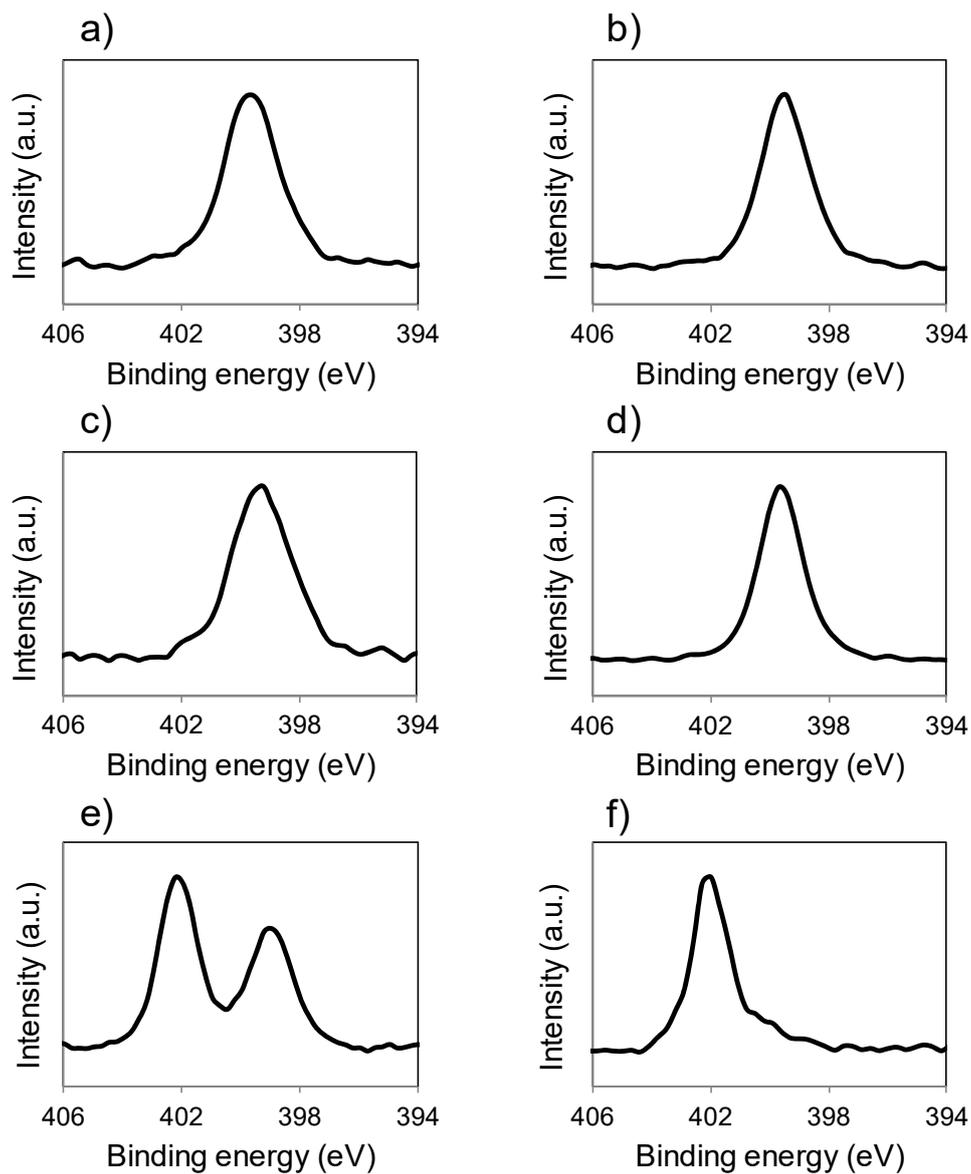


図 4-3-2 親水性ポリマー薄膜を形成した o-PDMS フィルムの N 1s スペクトル

- a) p-AAm-Me₂/o-PDMS フィルム, b) p-AAm-Et₂/o-PDMS フィルム,
 c) p-NIPAM/o-PDMS フィルム, d) p-AAm-EtOH/o-PDMS フィルム,
 e) p-AAm-SBT/o-PDMS フィルム, f) p-DADMAC/o-PDMS フィルム

p-DADMAC以外のアクリルアミド骨格を有する(a)~(e)のサンプル表面では、400 eV付近に2級及び3級アミンに帰属されるピークが観察された^{5,6}。また、(e)及び(f)のサンプル表面では4級アンモニウムに帰属されるピークが402 eV付近に観察された^{5,6}。

また、p-AAm-SBT(e)で被覆操作したo-PDMSでは、168 eV付近に-SO₃Hに帰属されるS 2pの存在も確認された⁷(図4-3-3)。

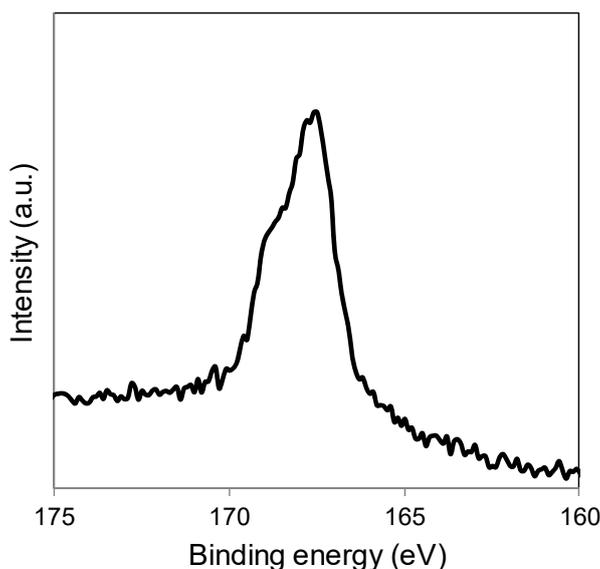


図 4-3-3 p-AAm-SBT/o-PDMS フィルムの S 2p スペクト

以上の結果より、親水性ポリマー被覆層操作後は、いずれもo-PDMS表面上に各被覆ポリマー含まれる固有の元素ピークが検出され、また走査型電子顕微鏡を用いた断面観察では識別できなかったことから、o-PDMS表面上にこれら親水性ポリマーの超薄層が形成されていると考えられる。

このようにいずれのポリマーにおいてもo-PDMS表面で安定な吸着層形成していることから、各ポリマーのo-PDMS表面と相互作用していると考えられる。まずポリマー被覆操作後の加熱アニーリングによる物理的な高分子鎖の絡まり合いは重要な要素であろう。またアルキルアミド基、及びヒドロキシエチル基を有する (a)~(d)の構造では水素結合の寄与、4級アンモニウム基を有する(g)の構造では静電相互作用も安

定な吸着層形成に寄与していると考えられる。双性イオンポリマーである f は側鎖電荷が釣り合っているため、静電相互作用寄与は少なく、ファンデルワールス力や双極子相互作用などが多点で作用し、安定なポリマー吸着に寄与しているものと考えられる。

4.4. 親水性ポリマー薄膜により被覆されたo-PDMS表面の親水性保持機能の評価

本節では、親水性ポリマーによって被覆されたo-PDMS表面の親水性保持機能の評価し、それらの比較検討から、o-PDMS表面を長期にわたって親水化するために必要な被覆ポリマーの必須分子構造について議論する。

4-4-1. 実験操作

(1) 静的な水接触角測定(S-WCA)によるポリマー薄膜表面の親水性保持機能の評価

o-PDMSフィルムの再疎水化検討実験操作はこれと同様である。具体的には、親水性ポリマーで被覆されたo-PDMSフィルムを、それぞれ別個に角型スチロールケース(アズワン、長さ: 68 mm, 幅: 39 mm, 深さ: 15 mm)に入れて保管した。このようにしてo-PDMSから揮発する疎水性成分をスチロールケース外に拡散しないようにした。またサンプル基材表面への水吸着の影響、実験室環境起因のコンタミネーションなど、外周囲の影響を一定に保持するため、一連の作業は温度23 °C, 湿度50 %に管理されたクリーンルーム(クラス1,000)で行った。

保管された各PDMSフィルムのS-WCAを一定期間毎に測定した(協和界面科学: Drop Maser2000)。S-WCAは着液法を用い、2 μ Lの水滴を基板表面に滴下し、着液10秒後の接触角を1/2 θ 法を用いて算出した。

4-4-2. 結果及び考察

親水性ポリマー薄膜を形成したo-PDMSフィルムのS-WCAを一定期間ごとに測定した結果を図4-4-1に示す。

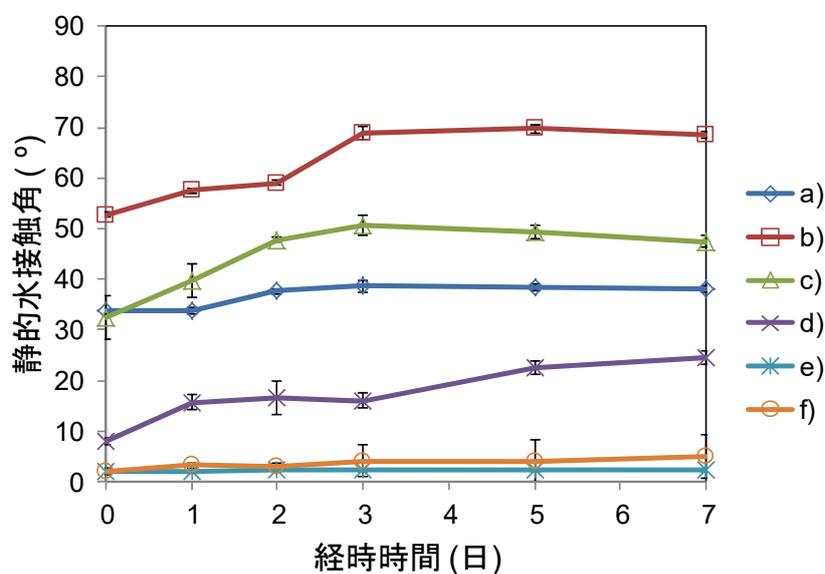


図 4-4-1 静的な水接触角の経時時間による変化

- a) p-AAm-Me₂/o-PDMS フィルム, b) p-AAm-Et₂/o-PDMS フィルム,
 c) p-NIPAM/o-PDMS フィルム, d) p-AAm-EtOH/o-PDMS フィルム,
 e) p-AAm-SBT/o-PDMS フィルム, f) p-DADMAC/o-PDMS フィルム

サンプル作製直後のS-WCAは、PDMSからの環状シロキサンの吸着反応による疎水化の影響を受ける前の各親水性ポリマー本来の水濡れ性を示している。AAm-SBT (e) が最も低い接触角を示し、次にイオン性の4級アンモニウム基を有するp-DADMAC (f), p-AAm-EtOH (d), p-AAm-Me₂ (a), p-NIPAM (c), p-AAm-Et₂ (b)の順のS-WCAが高くなった。p-AAm-Me₂とp-NIPAMはシミュレーションで得られたLogPほどの違いがS-WCAには表れていないが、傾向としてはほぼシミュレーションの結果と一致した。親水性官能基の構造の観点から考察すると、極性の高い窒素原子に結合しているアルキル鎖が長いほど立体障害が大きくなり、親水性の低下が生じていると考えられる。

次に接触角測定開始時のS-WCAを基準とした、その接触変化量 Δ (°)の経時変化を図4-4-2に示す。

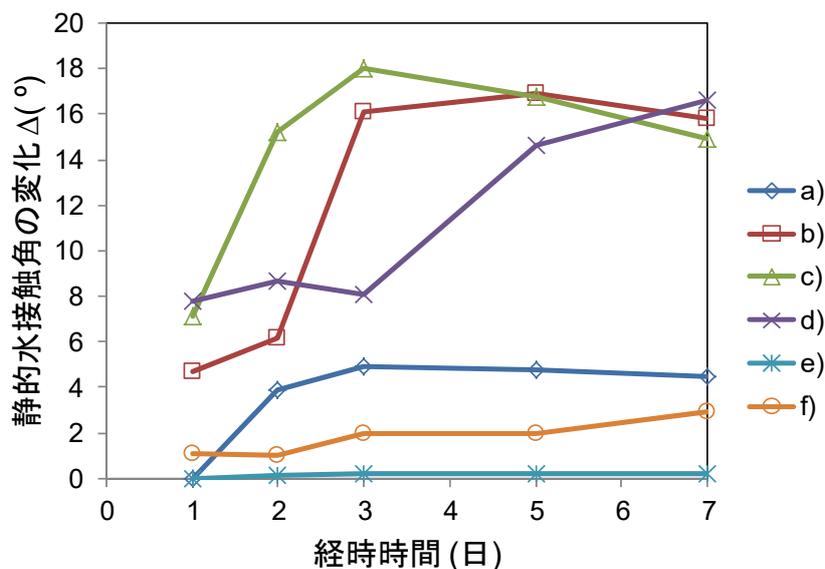


図 4-4-2 静的水接触角の経時時間による初期値からの変化

- a) p-AAm-Me₂/o-PDMS フィルム, b) p-AAm-Et₂/o-PDMS フィルム,
 c) p-NIPAM/o-PDMS フィルム, d) p-AAm-EtOH/o-PDMS フィルム,
 e) p-AAm-SBT/o-PDMS フィルム, f) p-DADMAC/o-PDMS フィルム

p-NIPAM (c)は最も速く大きな S-WCA 変化量を示し、次いで p-AAm-Et₂ (b), p-AAm-EtOH (d)の順であった。一方、p-AAm-Me₂ (a), p-AAm-SBT (e), p-DADMAC (f)の S-WCA はほとんど変化が見られなかった。一方、p-AAm-Et₂ (b), p-NIPAM (c), p-AAm-EtOH (d)は、接触角が経時変化とともに大きく変化する様子が確認された。p-NIPAM 水溶液は下限臨界溶液温度(lower critical solution temperature : LCST)である 32 °C(LCST)以上に加熱すると、急激に水和分子を放出して収縮し疎水性となることが知られている⁸。被覆された p-NIPAM はフィルム(固体)状態であるものの、被覆操作後に一度 LCST 温度以上に加熱しているため、一度は高い疎水環境になっていると思われる。しかしながら、フィルム保持中及び接触角測定はすべて室温(約 25 °C)で行われるため、このような疎水化挙動は除外でき、アルキルアミン基周辺が親水性に対

して寄与していると考えられる。しかし p-NIPAM のアミド基の水素はフリーな状態にあるため、このフリーな水素を起点に環状シロキサンの吸着反応が起こり、急速な表面疎水化が進行したのではないかと考えられる。

p-AAm-Et₂ もまた、温度感応性のポリマーであり⁹、末端アミド基はエチル基が導入されている。一般にアミド基に結合した末端アミンは、隣接するカルボニル基の影響により塩基性は低いと考えられるが、p-AAm-Et₂ (b) はメチル基に比して相対的に高い電子供与性をもつエチル基が導入されたアルキルアミンである。仮に疎水性揮発物の吸着が表面再疎水化の主要因として考えると、この揮発性シロキサンに対する末端アルキルアミン基の反応性が高まったため、よりシロキサンが吸着し、経時変化とともに大きく接触角が変化したものと考えられる。p-AAm-EtOH (d) は比較的低い接触角を維持していたものの、時間変化とともに徐々に疎水化が進行(接触角変化量が増加)しているところから、アミドアミン部のプロトンや末端ヒドロキシル基が、環状シロキサンとの反応に関与し、このような表面親水性の変化を示しているものと思われる。

一方、p-AAm-SBT(e) と p-DADMAC(f) は、長期にわたって o-PDMS 表面の再疎水化を抑制した。これらポリマーは、前章で環状シロキサンによる表面疎水化の抑制に著しい効果を示した p-AAmPTMAC と同様の 4 級アンモニウム基を有するポリマーである。この結果から、ポリマー主鎖の骨格にかかわらず、4 級アンモニウム基は o-PDMS 表面をより高い親水性に改質し、さらに表面の疎水化を長期にわたって抑制する官能基であると思われる。また、最も低い S-WCA を示し、経時試験 7 日後においてもほとんど表面の疎水化が観察されなかった p-AAm-SBT は、構造中に 4 級アンモニウム基と末端にスルホ基を有する双性イオンポリマーである。前章において、スルホ基のみを有する p-AMPS はスルホン酸の触媒作用によって、環状シロキサンの開環反応を誘起し、表面の急激な疎水化を引き起こしたが、今回はそのような傾向は全

く観察されなかった。おそらくこれは、スルホ基と4級アンモニウム基がイオン対を形成し、スルホ基がシロキサンとの反応に関与できない状況ではないかと考えられる。

第3章4節にて p-AAm, p-AMPS 及び p-AAmPTMAC のゼータ電位の測定結果を示した。環状シロキサンの吸着による再疎水化では、表面のゼータ電位の正負そのものではなく、表面官能基の反応性が重要であり、特に環状シロキサンと反応性を有さないカチオン性親水性基は o-PDMS の長期親水化に有効であった。このようなカチオン性表面で被覆された PDMS フィルムをバイオデバイス基材として活用する場合、タンパクなどの吸着の抑制という観点からは表面電位は考慮する必要がある。特に p-AAmPTMAC は全ての pH 範囲で正に高い表面電位を示しており、等電点を持たないポリマーであった。生体物質は、核酸をはじめとしてアニオン種が極めて多いことから、長期親水化が実現されても生体汚染(bio-fouling)という観点からは、問題が残されている。

一方、正電荷と負電荷の比が1対1となった構造の双性イオンポリマーの表面電位は理論的にはゼロであり、他の分子との相互作用が極めて小さく、タンパク吸着が抑制されることが知られている¹⁰⁻¹³。また、表面電位がゼロという特性だけでなく、“中間水”^{14,15}と呼ばれる自由水、不凍水でもない、ポリマーと中間的な相互作用をする水を有する数少ない合成高分子であり、中間水を有するポリマーはタンパク吸着の抑制機能に優れる。このように双性イオンポリマーは、親水性 PDMS 表面を長期間安定化し、さらにタンパク低吸着特性を持つため、今後の幅広い応用展開が期待される。スルホベタインと同様に、カルボキシベタインやホスホベタイン、ホスホコリンを持つポリマーも有効であろう。カルボキシベタインは、官能基末端にアニオン性のカルボキシル基を有するが、スルホ基よりも弱い酸であることも踏まえると、より環状シロキサンとの反応性は低いと予想され、親水性 PDMS 表面の再疎水化抑制が同様に期待できる。一方、ホスホベタインやホスホコリンは前述の2種と異なり、官能基末端に4級アンモニウム基が位置する構造である。本節の結果で、4級アンモニウム基は

ポリマー主鎖の骨格によらず親水性 PDMS 表面の再疎水化抑制が可能であることが示されたことから、同様の効果を得ることが出来ると予測される。

4-5. 結論

本章では長期にわたって安定な親水性表面形成のためのコーティングポリマー設計に重要な構造要素を明らかにすることを目的とし、様々な構造をもつ親水性ポリアクリルアミドを用いて、**o**-PDMS フィルム表面での親水性維持機能を評価した。その結果、以下のことが明らかとなった。

(1) 側鎖にあるアミド結合中の窒素原子周囲状況は表面疎水化に影響し、窒素原子に結合している官能基(や水素の有無)によって、その窒素原子周辺が環状シロキサンの吸着サイトとして機能し、再疎水化反応を誘起すると考えられる。

(2) 4級アンモニウム基を有するポリマーは、ポリマー主鎖の構造によらず、長期にわたって表面親水性を保持していたことから、環状シロキサンの吸着反応に対して不活性であり、再疎水化を有効に抑制する上で重要な官能基である。

(3) 双性イオンポリマーの **p**-AAm-SBT は環状シロキサンの開環反応触媒として働くスルホ基を有するが、長期にわたって **o**-PDMS 表面の再疎水化を抑制することが可能であった。

以上の結果から、**o**-PDMS 表面の長期親水性を実現するために、ポリマー主鎖の骨格に関わらず、環状シロキサンとの化学反応性が低い4級アンモニウム基を有していることが重要な条件であると考えられる。また、4級アンモニウム基を有するポリマーは、同時に対イオンとしてスルホ基が同一ポリマー内に存在しても、**o**-PDMS 上で長期間の親水性維持が可能であることから、双性イオンポリマーもより高い親水性を示すコーティング材料として用いることができる。またコーティング材料の分子量も重

要な要素となりえる。具体的には低分子量の p-AAmPTMAC ($M_w = 25,000$)を用いて同様の被覆操作を行ったところ、完全にこの低分子量 p-AAm-PTMAC は o-PDMS 表面から洗浄除去されてしまった(ポリマー含有元素が XPS にて検出されなかった)。これを踏まえると、コーティングポリマーの分子量は、o-PDMS 表面上での被覆安定性に寄与しており、より安定な親水性保護超薄層を形成するために、高分子量体で4級アンモニウム基をもつ親水性ポリマーが有効であると思われる。

4-6. 参考文献

- [1] Kim, J.; Chaudhury, M. K.; Owen, M. J.; Orbeck, T. The mechanisms of hydrophobic recovery of polydimethylsiloxane elastomers exposed to partial electrical discharges. *J. Coll. Int. Sci.*, **2001**, *244*, 200–207.
- [2] Yang, Y.; Kulangara, K.; Lam, R. T.; Dharmawan, R.; Leong, K. W. Effects of topographical and mechanical property alterations induced by oxygen plasma modification on stem cell behavior. *ACS Nano*, **2012**, *6* (10) 8591–8598.
- [3] McCormick, C. L.; Salazar, L. C. Water soluble copolymers. 46: Hydrophilic sulphobetaine copolymers of acrylamide and 3-(2-acrylamido-2-methylpropanedimethyl-ammonio)-1-propanesulphonate. *Polymer*, **1992**, *33* (21), 4617–4624.
- [4] Lee, W-F.; Tsai, C-D. Synthesis and solubility of the poly(sulfobetaine)s and the corresponding cationic polymers. II: Aqueous solution properties of poly[N,N'-dimethyl-(acrylamido propyl) ammonium propane sulfonate]. *Polymer*, **1994**, *36* (2), 357–364.
- [5] Gomathi, N.; Msishra, I.; Varma, S.; Neogi, S. Surface modification of poly(dimethylsiloxane) through oxygen and nitrogen plasma treatment to improve its characteristics towards biomedical applications. *Surf. Topogr.: -Metrol. Prop.*, **2015**, *3*, 035005.
- [6] Zhang, A.; Yang, L.; Lin, Y.; Yan, L.; Lu, H.; Wang, L. Self-Healing Supramolecular Elastomers Based on the Multi-Hydrogen Bonding of Low-Molecular

- Polydimethylsiloxanes: Synthesis and Characterization. *J. App. Polym. Sci.*, **2013**, 129 (5), 2435–2442.
- [7] Xu, B.; Zheng, C.; Zheng, H.; Wang, Y.; Zhao, C.; Zhao, C.; Zhang, S. Polymer-grafted magnetic microspheres for enhanced removal of methylene blue from aqueous solutions. *RSC Adv.*, **2017**, 7, 47029–47037.
- [8] Heskins, M.; Guillet, J. E. Solution Properties of Poly(N-isopropylacrylamide). *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **1968**, A2 (8), 1441–1455.
- [9] Idziak, I.; Avoce, D.; Lessard, D.; Gravel, D.; Zhu, X. X. Thermosensitivity of Aqueous Solutions of Poly(N,N-diethylacrylamide). *Macromolecules*, **1999**, 32 (4), 1260–1263.
- [10] Zhang, Z.; Chao, T.; Chen, S.; Jiang, S. Superlow fouling sulfobetaine and carboxybetaine polymers on glass slides. *Langmuir*, **2006**, 22 (24), 10072–10077.
- [11] Zhang, Z.; Chen, S.; Chang, Y.; Jiang, S. Surface grafted sulfobetaine polymers via atom transfer radical polymerization as superlow fouling coatings. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110 (22), 10799–10804.
- [12] Zhang, Z.; Vaisocherová, H.; Cheng, G.; Yang, W.; Xue, H.; Jiang, S. Nonfouling behavior of polycarboxybetaine-grafted surfaces: Structural and environmental effects. *Biomacromol.*, **2008**, 9 (10), 2686–2692.
- [13] Feng, W.; Brash, J. L.; Zhu, S. Non-biofouling materials prepared by atom transfer radical polymerization grafting of 2-methacryloxyethyl phosphorylcholine: Separate effects of graft density and chain length on protein repulsion. *Biomater*, **2006**, 27 (6), 847–855.

- [14] Tanaka, M.; Mochizuki, A.; Ishii, N.; Motomura, T.; Hatakeyama, T. Study of blood compatibility with poly(2-methoxyethyl acrylate). Relationship between water structure and platelet compatibility in poly(2-methoxyethylacrylate-co-2-hydroxyethylmethacrylate). *Biomacromol.*, **2002**, *3* (1), 36–41.
- [15] Morita, S.; Tanaka, M.; Ozaki, Y. Time-resolved in situ ATR-IR observations of the process of sorption of water into a poly(2-methoxyethyl acrylate) film. *Langmuir*, **2007**, *23* (7), 3750–3761.

第5章

結言

本研究は、汎用性高分子材料として広く利用されているポリジメチルシロキサン (PDMS)のさらなる応用範囲を拡張するため、PDMS表面の親水化に着目し、長期安定な親水PDMS表面を創出する手法の確立を目的とした。これまでPDMS表面の長期親水化は、長年にわたる課題であり、これまで多くの試みと報告がなされてきた。長期親水化を妨げる最も大きな問題点が、一度親水化しても再度疎水性表面に戻るという親水性PDMS表面の再疎水化であった。これまでその再疎水化機構に関して、各種の機構が提案されてきたが、いずれも再疎水化機構が統一的に議論できていない。そこで本研究では、従来の再疎水化のメカニズムとは異なる視点から、他の再疎水化のメカニズムの存在を推定し、仮説に基づいた実験的検証を行った。具体的には、PDMSに含まれる環状シロキサンからなる揮発成分が、親水化されたPDMS表面の親水性官能基を起点として開環・吸着反応が起こり、親水性PDMS表面上に疎水性シロキサン超薄膜を形成するというものである。

この検証したメカニズムに基づき、PDMS表面の再疎水化を抑制するため、各種コーティングポリマーを設計・合成した。さらにこれらの被覆による親水性PDMS表面の安定化度合いの系統的な比較・検討を行い、そのポリマー分子構造と表面親水性との相関関係について議論した。これら一連の結果を踏まえ、PDMS表面を長期にわたって親水化するポリマーが有すべき構造を見出した。

以下に本研究で得られた成果を総括し、その意義を述べるとともに今後の展望について言及する。

5-1. 本研究の成果

第二章では、PDMSフィルムの保管条件及び、PDMSと他の親水性基板を同梱した時の保管条件を設定し、水接触角の経時変化から、PDMSフィルムからの疎水性揮発成分が α -PDMSフィルムの再疎水化に寄与している可能性を示した。GC-MS分析により、その揮発性物質の主成分は環状シロキサン化合物(D4)であることを明らかにした。さらに、XPSおよびQCM測定により、D4などの疎水性揮発成分は、疎水性の有機基板には吸着せず、逆に酸素プラズマ処理された親水性基板表面でのみ化学吸着し、安定な疎水性ジメチルシロキサン薄層が形成することを見いだした。

第三章では、第二章で得られた知見を元に、異なる親水性官能基を有するポリマーを合成し、 α -PDMSフィルム表面の長期親水性を実現するコーティング材料の基礎検討を行った。その結果、4級アンモニウム基を側鎖に持つポリアクリルアミドで被覆した α -PDMS表面が一年間にわたって静的水接触角 20° 以下を保持し、安定かつ高い親水性表面保持を実現した。これは、イオン性で環状シロキサンとの反応性を有しない4級アンモニウム基が、環状シロキサンの再付着を抑制し、かつカチオン性という高い親水性によって実現されたものである。またポリマーコーティングによる親水性付与方法のため、従来問題とされていた、 α -PDMS表面上にある親水性官能基のre-orientationやcondensationなどの表面再疎水化経路も抑制されていると考えられる。

以上の結果から、PDMSフィルムから揮発する環状シロキサンの表面再吸着を誘起する開環反応・吸着反応を抑制し、長期にわたって高い親水性を保持するための親水性ポリマーが持つべき側鎖構造として4級アンモニウム基が有効な構造であることを示した。

第四章では、第三章で得られた先駆的知見を一般化させるため、類似する側鎖構造を有するポリマーを用いて系統的な検討を行い、長期にわたって安定な親水性表面形成のためのコーティングポリマー設計指針の確立を目指した。その結果、4級アンモニウム基を有するポリマーは、ポリマー主鎖の構造によらず、環状シロキサンの吸着反応に対し不活性であり、再疎水化を有効に抑制すること、また4級アンモニウム基単独だけでなく、アニオン性官能基をイオン対として持つ双性イオンポリマーでも、長期間の親水性保持が可能であることを示した。このイオン対型双性イオンポリマーを使えば、それ単独だけでは疎水性ジメチルシロキサンの開環・吸着反応を引き起こすスルホ基を側鎖に用いても、 α -PDMS 上での再疎水化抑制は可能であり、材料設計の自由度が高いことを示した。これらの結果は、「PDMS からの揮発成分の揮発と化学吸着」という再疎水化メカニズムに則り、設計したコーティングポリマー材料から得られたもので、このポリマー設計指針が一般化され得るものであると考えられる。

5-2. 今後の展望

親水性ポリマーコーティングによる疎水性表面の親水化は、前提としてコーティング後の親水性ポリマーが容易に基材から遊離せず、安定に吸着していることが必要である。本研究では、親水性ポリマーのコーティング後に十分な流水洗浄を行っても基材表面に親水性ポリマーが存在する設計とコーティング方法を示し、必ずしもグラフト重合のような基材表面との共有結合形成は必須ではないことを示した。しかしながら、一部のポリマーについては、吸着状態の分子レベルでの理解が不十分であり、それについてはさらに詳細な検討が必要である。

第三章から第四章にかけて、PDMS表面の再疎水化を抑制するコーティングポリマー材料として、4級アンモニウム基を有するポリマーが有効であることを示した。ま

た、双性イオンポリマーとして側鎖に4級アンモニウム基を有し、側鎖末端にスルホ基を有するポリマーもまた、PDMS表面の再疎水化の抑制に効果的であることを示した。さらに、双性イオンポリマーでは、末端に触媒活性の高いスルホ基を有していても長期間安定な表面親水性を示すことが明らかとなった。本研究では、カチオン種として4級アンモニウム基のみを調査したが、他カチオン性基については検証が行われていない。この結果をさらに拡張し、アルキルピリジニウムやアルキル化イミダゾリウムなどの芳香族性4級アンモニウム基、スルホニウムカチオン、ホスホニウムカチオンを有するカチオン性ポリマーやそれらを含む双性イオン型ポリマーが親水性表面の長期安定化にどのような影響を与えるのかは興味深く、これらについても今後の検討余地があろう。このようなイオン性コーティングポリマー材料は高耐熱性が期待され、高温仕様のマイクロリアクターやフィルター材料への適応可能性が考えられる。また他の機能性を同時に付与できれば、単純に親水性の長期安定化だけでなく、機能性をもつ親水表面化が可能となろう。また、本検討の本来の目的アプリケーションである、マイクロ流路技術を用いたバイオチップや医用コーティング材料としては、表面電位がゼロとなる双性イオンポリマーが特に有望であると考えられる。PDMSの再疎水化を有効に抑制し、かつタンパクの低吸着性、細胞非接着性、抗血栓性等、生体適合性の高い材料として研究用途から実用化へと幅広い展開が期待出来る。

緒論でも述べたようにPDMSは他のポリマーと異なる特徴を持つ。例えば熱硬化型のPDMS樹脂を用いた場合、硬化前のPDMSは流動性が高いため、常温常圧でも微細な表面凹凸構造に追従できる。さらに室温でも硬化可能であり、硬化したPDMSは高い柔軟性と構造安定性を有するため、基材剥離時でも柔軟に変形し、形成した構造が破損しない。従って、鋳型さえあれば特別な装置を必要とせずにサブミクロンスケールまでの構造体が作製可能である。このため、PDMSを使った微細構造作製に関しては多くの研究例があり、この特徴は他の汎用ポリマーでは代替困難な特性である。

一方で、親水化されたPDMS表面は、一日以内に疎水性表面に戻ってしまう問題が

あり、PDMSマイクロ流路デバイスでの水系溶媒の利用に大きな制限があった。これに対し、本研究では少なくとも一年間にわたってPDMS表面の親水性を安定に保持する被覆ポリマー設計の指針を示した。この被覆ポリマー層は走査型電子顕微鏡でも識別できないほど極めて薄いため、作製したPDMSの微細構造形状・サイズを変えることはない。従って従来のマイクロ流路デバイス作製プロセスを活かしつつ簡便に長期表面親水化が可能となり、マイクロ流路デバイスの汎用性が大幅に向上すると期待される。

本研究の成果が、これらの科学分野の発展の一助となれば幸いである。

謝辞

本研究を行うにあたり，終始懇切なるご指導を賜りました九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 藤川茂紀准教授に心から感謝の意を表します。

本論文を執筆するにあたり，有益な御教示，御助言を戴きました九州大学工学研究院 神谷典穂教授，先導物質化学研究所 田中賢教授に厚く御礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり，実験設備の利用から事務的な面に至るまで，多くの御協力と御支援を賜りました藤川研究室の Roman Selyanchyn 助教，有吉美帆研究員に深く感謝致します。

社会人博士課程への入学を快くお許し戴きました，勤務先の東京応化工業株式会社 種市順昭社長に心より感謝申し上げます。勤務先での研究と九州大学大学院への通学に御配慮戴いた東京応化工業株式会社新事業開発部 矢澤智之部長，藤本隆史課長に深く感謝申し上げます。勤務先の社会人博士課程の先輩として多くの御助言を戴きました東京応化工業株式会社先端材料開発二部 三隅浩一課長に深く感謝申し上げます。私を社会人博士課程へ導いて下さった駒野博司氏，緒方寿幸氏(現 太陽ホールディングス株式会社)に心より感謝申し上げます。

最後に，これまで私をあたたく見守ってくれた父 哲夫，母 徳子，社会人博士課程への入学以来，負担ばかりかけてしまったにも関わらず，終始明るく励まし，癒し続けてくれた妻 由紀子，息子 尊健に心から感謝します。

2019年7月

先崎 尊博