

## 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 :

氏 名 : 先崎 尊博

論 文 名 : 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

区 分 : 甲

## 論 文 内 容 の 要 旨

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の拡大のため、疎水性 PDMS 表面の親水化に着目し、長期安定な親水性 PDMS 表面を創出する手法の確立を目的とした。これまで疎水性 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った親水性 PDMS 表面の再疎水化現象であった。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、従来の再疎水化機構とは異なる視点から、新しい再疎水化機構の存在を推定し、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。

これにより明らかになった再疎水化機構に基づき、PDMS 表面の再疎水化を抑制する手法として、ポリマーコーティング法を提示し、それに必要な各種高分子を系統的に設計・合成した。これらポリマー被覆による親水性 PDMS 表面の安定化度合いに関して、系統的な比較・検討を行い、PDMS 表面を長期にわたって親水化する被覆ポリマーが有すべき分子構造要素を見出した。以下に本研究で得られた成果を示す。

第二章では、PDMS フィルムの保管条件が再疎水化に及ぼす影響を精査し、親水化処理された PDMS ( $\alpha$ -PDMS) フィルム並びに他の親水性ポリマー基板の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表面の再疎水化に寄与している可能性を示した。ガスクロマトグラフィー質量分析測定により、その揮発性物質の主成分が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、X 線光電子分光法 (XPS) を用いた表面元素分析並びに、水晶発振子マイクロバランス (QCM) 法を用いた表面堆積量の直接測定により、D4 を主成分とする疎水性揮発成分が、親水性基板表面で安定な疎水性ジメチルシロキサン薄層を形成することを見出し、これによって  $\alpha$ -PDMS 表面が再疎水化するという新たな再疎水化機構を提案した。

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、 $\alpha$ -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  $\alpha$ -PDMS 表面が一年間にわたって静的水接触角  $20^\circ$  以下を保持し、安定かつ高い親水性表面保持することを見出した。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。

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、第三章で得られた知見を一般化させるため、類似する側鎖構造を持つポリマーを合成し、系統的な検討を行った。その結果、ポリマー主鎖の構造によらず、4級アンモニウム基を有するポリマーは、環状シロキサンの吸着反応に対し不活性であり、再疎水化抑制に有効であることを見出した。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、*o*-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。

以上本研究では、新しい *o*-PDMS 表面の再疎水化機構を実験的に明らかにし、ポリマー超薄膜被覆による PDMS 表面の親水性を安定化の実現と、それに必要な被覆ポリマーの分子設計指針を提示した。この親水性ポリマーによる *o*-PDMS 表面の超薄層被覆により、これまで表面疎水性がゆえに大きな利用制限のあった、PDMS を用いたマイクロ流路デバイスやバイオ材料への展開が可能となり、親水性 PDMS フィルムの新しい展開が期待できよう。

〔作成要領〕

1. 用紙はA4判上質紙を使用すること。
2. 原則として、文字サイズ10.5ポイントとする。
3. 左右2センチ，上下2.5センチ程度をあげ，ページ数は記入しないこと。
4. 要旨は2,000字程度にまとめること。  
(英文の場合は，2ページ以内にまとめること。)
5. 図表・図式等は随意に使用のこと。
6. ワードプロ浄書すること（手書きする場合は楷書体）。  
この様式で提出された書類は，「九州大学博士学位論文内容の要旨及び審査結果の要旨」  
の原稿として写真印刷するので，鮮明な原稿をクリップ止めで提出すること。