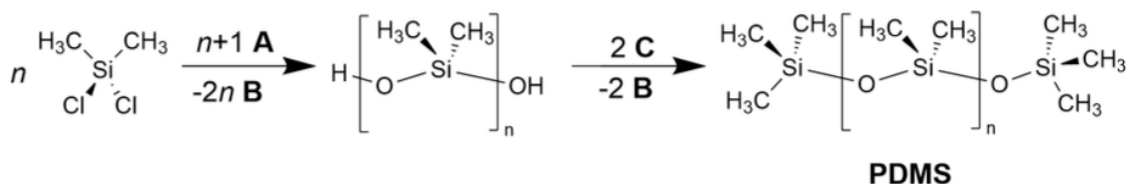


問題8. 真空紫外線によるPDMSの改質

ポリジメトキシシロキサン(PDMS)は透明な高分子材料であり、特に耐熱タイルに利用されている。工業的な合成ではジクロロジメチルシランを出発物質とする。酸素の存在下で真空紫外線(訳注: 波長200 nm以下の紫外線)を照射することにより、PDMS被膜を硬くて透明なSiO₂様の被膜へ改質することができる。PDMSの前駆体となる高分子は、反応性のシラノール末端を持っている。



8.1 化合物A-Cの構造式を描け。

8.2 以下のプロセスについて、エネルギーが小さいものから順に1~5の番号を書き入れよ。

プロセス	番号
X線の吸収	
γ線の吸収	
赤外線吸収	
分子間の電子移動	
分子のイオン化	

SiO₂様の層へ改質するためには、PDMSに波長172 nmの紫外線を照射する。PDMSのSi-O結合の結合エネルギーは444 kJ/molである。

8.3 波長172 nmの光子一個分のエネルギーがSi-O結合を切断するのに十分かどうか、計算して求めよ。

厚さが数 μmのPDMS層が示す真空紫外線の吸光度は調べられており、波長172 nmの真空紫外線に対する厚さ1 μmのPDMSの吸光度は3.5である。

8.4 99%の真空紫外線を吸収するのに必要なPDMSの厚さを求めよ。ただし、吸光度Aは $A = \ln(I_0/I_t)$ によって求められる。(I₀: 入射光強度、I_t: 透過光強度)

問題8. 真空紫外線によるPDMSの改質

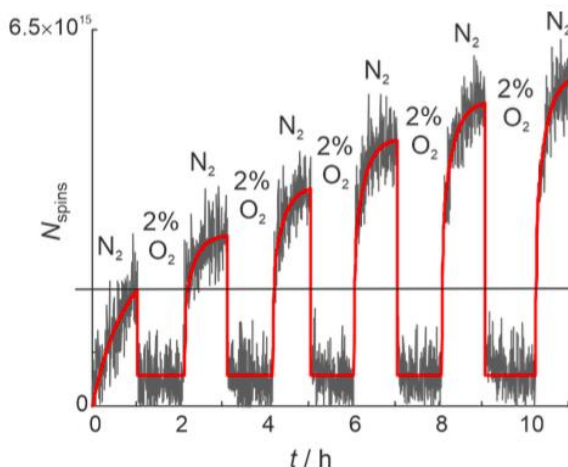


図1: 真空紫外線の照射時間 t に対するPDMS中の電子スピンの数 N_{spins} の発展を示したグラフ。測定中、純粋な窒素と2%の酸素を含む窒素を交互に流した。赤い線は、ラジカルの生成と減衰を速度論的にフィッティングしたものである。

厚さ2 mmのPDMSに酸素不在下で真空紫外線を照射すると、2種類のラジカル $\cdot\text{CH}_2\text{Si}\equiv$ (訳注: PDMSのC原子上に不対電子が存在するラジカル)と $\cdot\text{Si}\equiv$ (訳注: PDMSのSi原子上に不対電子が存在するラジカル)が8:1の割合で生成することが、電子常磁性共鳴(EPR)法により明らかとなった。どちらのラジカルも電子スピン数は1である。図1は真空紫外線の照射下での電子スピンの時間発展をEPRで計測したものである。測定中の気流は、純粋な窒素と2%の酸素を含む窒素を交互に入れ替えるようにした。

8.5 二つのラジカルが298 Kで平衡状態にあるとしたときに、両者のギブズエネルギーの差 $\Delta G = G(\cdot\text{Si}\equiv) - G(\cdot\text{CH}_2\text{Si}\equiv)$ を計算せよ。

EPRスペクトルは核スピンによって分裂し、超微細線と呼ばれる多重線を示す。ピークの分裂はNMRと同じ原理に従う。

8.6 ラジカル $\cdot\text{CH}_2\text{Si}\equiv$ のピークに見られる超微細線の本数を答えよ。

8.7 図1について、以下から正しい記述を全て選べ。

問題8. 真空紫外線によるPDMSの改質

- 酸化によってPDMSのモル吸光係数は減少する。よって、実験後半に気体が100%窒素である期間は、より多くの光が試料を透過するようになり、より多くのラジカルが生成する。
- 実験全体を通してラジカルは常に同じ速度で生成されているが、酸素が存在すると生成したラジカルは検出できなくなる。
- PDMSの酸化された部位は、よりラジカルを形成しやすくなる。
- 形成されたラジカル部位の一部は、2%の酸素存在下でも安定である。

この実験において、光の平均透過深度は $0.26\ \mu\text{m}$ で、照射面積は $1.5\ \text{cm}^2$ であった。また、PDMSの密度は $0.95\ \text{g}/\text{cm}^3$ である。最初の照射(訳注: 図1における最初の1時間の照射)の後、ラジカルの総数は 2×10^{15} であった。

- 8.8 PDMSの繰り返し単位のうち、 $\cdot\text{CH}_2\text{Si}\equiv$ 型のラジカルとなったものの割合を求めよ。ただし、末端部分の影響は考えなくてよい。

窒素雰囲気下での最初の1時間の照射の間、EPRのシグナルは一次の反応速度式に従って増加し、その速度定数は $0.48\ \text{h}^{-1}$ であった。

- 8.9 窒素雰囲気下で十分長い時間照射を行った場合に、観察されるであろうラジカルの総数を計算せよ。

続く1時間の純粋な窒素下での照射において、50%のラジカル(Aサイト)は速度定数が $48\ \text{h}^{-1}$ の一次反応で生成され、残る50%(Bサイト)は速度定数が $4\ \text{h}^{-1}$ の一次反応で生成された。

- 8.10 真空紫外線の照射下で、2%の酸素を含む窒素から純粋な窒素に気体を切り替えてから15分後における、AサイトのBサイトに対する比率を計算せよ。

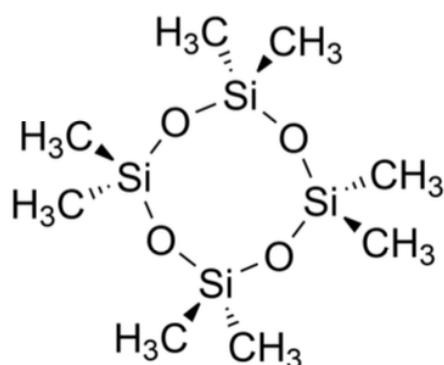
この実験に関連して、元素分析結果が[40.6% C, 35.6 % Si, 10.2% H, 残りはO]である化合物のNMRを測定した。 ^1H NMRでは、 $0.087\ \text{ppm}$ と $0.022\ \text{ppm}$ に二本のシングル

問題8. 真空紫外線によるPDMSの改質

ットピークが観測され、積分比は1000:334であった。プロトンデカップリングを行った¹³C NMR、および²⁷Si NMRにおいても、それぞれ二本のシングレットピークが観測された。

8.11 この化合物の構造式を描け。

$n = 4 \sim 8$ で、対称的な構造を持つ環状シロキサンオリゴマーの分析について考える。下に示すオリゴマーは $n = 4$ である。



8.12 異なる n を持つオリゴマーを見分ける手法として、ふさわしいと考えられるものを一つ選べ。ただし、各オリゴマーのスペクトルの形状は事前にわかっていないものとする。

- IR
- ¹H NMR
- ²⁷Si NMR
- 分子質量の測定
- 元素分析