

NIPAAm グラフト化 PTFE 板表面層の温度応答性の重合溶媒組成における影響

日大生産工(院) ○山本 裕貴

日大生産工 柏田 歩 松田 清美

山田 和典 平田 光男

【緒論】

近年、高分子材料がプラスチックやゴムなどの汎用目的に加え、機械部品、電子・電気部品、光学材料など広範囲で利用されるようになり、その高性能化、高寿命化、高付加価値化など性能・機能に関する要求が高まってきた。そのため、単一の高分子ではこれらの要求を満足させることが困難になってきた。そこで、既存高分子の化学的改質や異種材料との複合化による新しい展開を図ってきた¹⁾。

本研究では、撥水・撥油性、強度が高いなどといった性質を持つポリ(テトラフルオロエチレン)(PTFE)板を基質として用い、酸素プラズマ処理により板表面に酸素含有基を形成させた後、光グラフト重合により温度応答性物質である*N*-イソプロピルアクリルアミド(NIPAAm)を導入した。PNIPAAm は温度応答性高分子であり、その下限臨界溶解温度(Lower Critical Solution Temperature : LCST)でぬれ性が変化することから、基質である PTFE 板への PNIPAAm の導入することにより力学的強度を保持した状態でぬれ性が向上し、温度変化でぬれ性が変化する機能性表面となることが期待される。

本研究では、NIPAAm をグラフト重合した PTFE(PTFE-g-PNIPAAm)板表面の組成変化、グラフト層の厚さ、純水に対するぬれ性をもとに PTFE 板の表面改質状態について検討した。

【実験】

厚さ 0.5mm の PTFE 板を 20×80mm に裁断し、

超音波洗浄器を用いて洗浄した後、常温で減圧乾燥した。その後酸素プラズマ処理を行い、酸素含有基を形成させ、光増感剤としてベンゾフェノンを塗布し、あらかじめ脱気した NIPAAm((株)興人)水溶液中に入れ窒素置換した後、出力 400W の高圧水銀灯から波長 365nm 付近の近紫外光を照射し 40℃で光グラフト重合を行った²⁾³⁾。

重合により得られた PTFE-g-PNIPAAm 板表面の純水に対するぬれ性を接触角測定で検討し、表面の組成変化を X 線光電子分光分析装置(ESCA)、グラフト層の膜厚をエリプソメトリーにより決定した。

【結果および考察】

1. PTFE-g-PNIPAAm 板の重合時の溶媒組成変化

重合した PTFE-g-PNIPAAm 板のぬれ性の評価として、 $\cos \theta$ とグラフト量の関係を Fig. 1 および Fig. 2 に示す。

測定温度 25℃ と 40℃ の $\cos \theta$ の値を比較すると、ほぼ全体的に 25℃の方がぬれ性が高くなっていることがわかる。これは PNIPAAm 鎖中の親水性基(C=O, N-H 基)と水とが水和し、親水性になるためである。それに対し、40℃でぬれ性が低下するのは PNIPAAm 鎖中の疎水性基(イソプロピル基)が脱水和し、疎水性相互作用をするためである。また、溶媒である水およびアセトンを比較すると、水の場合では全て同程度のグラフト量が得られているが、アセトンの場合ではばらつきがあり、

Effect of polymerization solvent composition on thermo-responsiveness of the grafted PNIPAAm surface layer on PTFE plates

Hiroataka YAMAMOTO, Ayumi KASHIWADA, Kiyomi MATSUDA,
Kazunori YAMADA and Mitsuo HIRATA

低グラフト量の板しか得られなかった。これは溶媒であるアセトンが水素引き抜きに対して安定であるため、120 分間では重合が十分に進まなかったものと考えられる。また、アセトンを溶媒としてモノマー溶液を調製し、重合温度 40°C でグラフト重合をする場合、重合時間を 120 分間より延ばした方がグラフト量の増加につながるという結果も得られている。

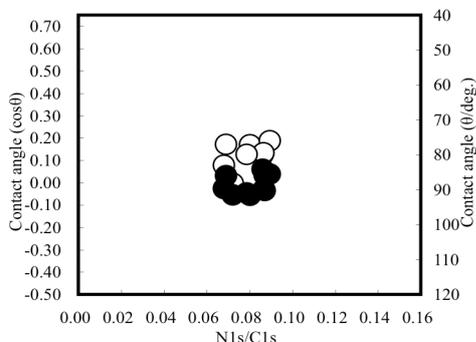


Fig. 1 Contact angles of PTFE-g-PNIPAAm for water at 25 °C (○) and 40 °C (●) with N1s/C1s
Solvent; water = 100%, at 40 °C and 120 min

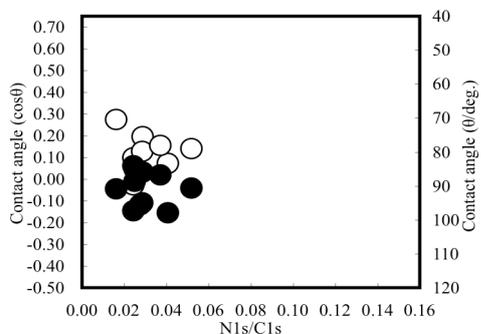


Fig. 2 Contact angles of PTFE-g-PNIPAAm for water at 25 °C (○) and 40 °C (●) with N1s/C1s
Solvent; acetone = 100%, at 40 °C and 120 min

2. PTFE-g-PNIPAAm 板の温度によるぬれ性の変化

重合時の溶媒組成 (アセトン:水 = 0~100wt%:100~0wt%) を 10wt% ずつ変化させてモノマー溶液を調製し、重合して得られた PTFE-g-PNIPAAm 板表面のぬれ性に対する評価として、 $\cos \theta$ とグラフト量の関係を Fig. 3 に示す。

アセトン:水の割合を 10wt% ずつ溶媒組成変化させて重合した場合、80:20wt% の割合が他よりも高いグラフト量を得られた。また、測定温度 25°C と 40°C との $\cos \theta$ の差がはっきりと表れている。

これにより、グラフト量が大いいと親水-疎水性の差が大きくなると考えられる。

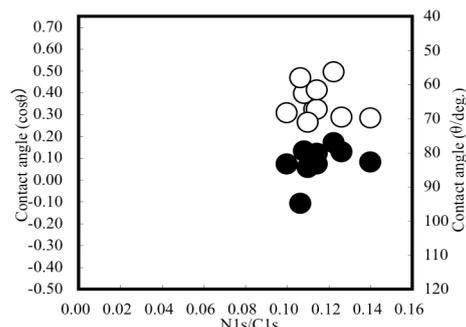


Fig. 3 Contact angles of PTFE-g-PNIPAAm for water at 25 °C (○) and 40 °C (●) with N1s/C1s
Solvent; acetone:water = 80:20wt%
at 40 °C and 120 min

3. PTFE-g-PNIPAAm 板のエリプソメトリーによる膜厚の決定

グラフト量と膜厚の関係を Fig. 4 に示す。

この図からグラフト量の増加と共に膜厚も厚くなる傾向にあることがわかる。しかし、グラフト量が少ないと不均一なものが多く得られた。膜厚は近似のもの平均値を取っているため、不均一な場合にはグラフト量が増加しても膜厚は必ずしも厚くならなかったと考えられる。

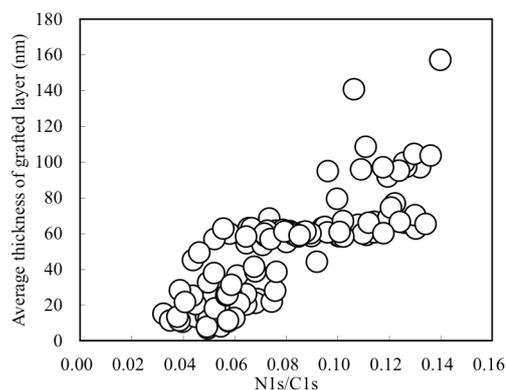


Fig. 4 Average thickness of the grafted layers with N1s/C1s

【参考文献】

- 1) 小林四郎, 高分子材料化学, (1994), p.118
- 2) 中村貴博, 松田清美, 山田和典, 平田光男, 第 80 回日本化学会予稿集, (2001), p.32
- 3) Kiyomi Matsuda, Hiroataka Yamamoto, Ayumi Kashiwada, Kazunori Yamada and Mitsuo Hirata J. Photopol. Sci. and Tech., 18 (2005), 257