NIPAAm グラフト化 PTFE 板の表面分析

日大生産工(院)　○高橋　靖宏
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, 高付加価値化などに対する要求が高まってきている. 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が図られてきている.

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, 光グラフト重合により温度応答性物質であるポリ *N*-イソプロピルアクリルアミド(PNIPAAm)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 の導入により PTFE の特徴である力学的強度を保持した状態で基質表面のぬれ性を向上でき, さらに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.

これまで当研究室では, X 線光電子分光分析装置(ESCA)を用いて PTFE-g-PNIPAAm 板表面の組成変化を, エリプソメトリーを用いてグラフト層の温度による膜厚変化を, さらに接触角測定により表面改質評価を行ってきた. しかし, 改質された表面上での分子配向に関しては検討されていない.

そこで本研究では, 赤外外部反射(external reflection; ER)法を用い NIPAAm グラフト鎖の温度変化による膨潤・収縮の際の分子配向変化をスペクトル情報として得ることを試みる.

赤外 ER 法では, s-および p-偏光測定がそれぞれ重要な意味を持つ. 入射光と反射光からなる平面を入射面とすると, s-偏光は入射面に垂直な振動を持つ光で, p-偏光は入射面に平行な振動を持つ光のことを指し, s-偏光測定では基板表面に平行な遷移モーメントが, p-偏光測定では板表面に平行および垂直な遷移モーメントが混在して検出される. [1), 2)]

【実験】

厚さ 0.5 mm の PTFE 板を 20 x 80 mm に裁断し, 純水, 有機溶媒を用いて洗浄し, 常温で減圧乾燥した. その後, 酸素プラズマ処理を行ない, 酸素含有基を PTFE 板表面上に形成させた基板を作製した. その後, 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)水溶液中に入れて窒素置換した後, 出力 400W の高圧水銀灯から波長 365 nm 付近の近紫外光を照射し 40 ℃で光グラフト重合を行なった.

NIPAAm の赤外 KBr 測定には, 日本バイオ・ラッド ラボラトリーズ株式会社製 FTS-60A FT-IR 用い, 検出器には DTGS 検出器を使用し, 分解能 4 cm^{-1}, 変調周波数は 5 kHz, 100 回積算で測定した. また酸素プラズマ処理をした

Surface analysis of NIPAAm grafted PTFE plates

Yasuhiro TAKAHASHI, Ayumi KASHIWADA, Kiyomi MATSUDA,
Kazunori YAMADA and Mitsuo HIRATA

PTFE板表面とPTFE-g-PNIPAAm板表面の赤外ER 測定にはブルカー・オプティクス社製 IFS 125HR FT-IR を用い，検出器には液体窒素冷却したMCT検知器使用し，分解能1 cm^{-1}，変調周波数は40 kHz，2000回積算で測定した．入射角は酸素プラズマ処理をした PTFE 板が70°，PTFE-g-PNIPAAm板が40°と60°とした．測定は非偏光で行なった．このため得られるスペクトルには，PTFE板に垂直な遷移モーメントと平行な遷移モーメントの情報が現われる．[1),2)]

【結果および考察】

得られた酸素プラズマ処理をした PTFE 板表面の赤外 ER スペクトルを Fig. 1 に，PTFE-g-PNIPAAm 板の赤外 ER スペクトルを Fig. 2に，PNIPAAmの赤外KBrスペクトルをFig. 3にそれぞれ示す．赤外ERスペクトルで，縦軸が吸光度なのにピークが下向きにでているのは，バックグラウンド基板の反射率に対して試料表面の反射率が良いからである．[1)]

それぞれの図を比べてみると，Fig. 1とFig. 2の 1600 ～ 2000 cm^{-1} の C=O 領域において，PNIPAAm 中にも C=O 基が存在するため判然としないが，1900 cm^{-1} 付近のスペクトルパターンが異なることが解かる．これまでの研究結果から，表面は十分に改質されていることがわかっているので[3)]，このことは酸素プラズマ処理をした PTFE 板表面の酸素含有基にPNIPAAmが重合したことに由来していると思われる．またFig. 2には，Fig. 3に見られるような，PNIPAAmに由来すると見られる一連のピークが，2800 ～ 3000 cm^{-1} と900～1700 cm^{-1}に得られた．これらのピークはPNIPAAm内のC-H基とC=O基やN-H基に由来していると思われる．

今後，これらのピークに注目し，温度可変条件の下，偏光測定を行ない，グラフト鎖中の官能基の分子配向を解析，検討していく．

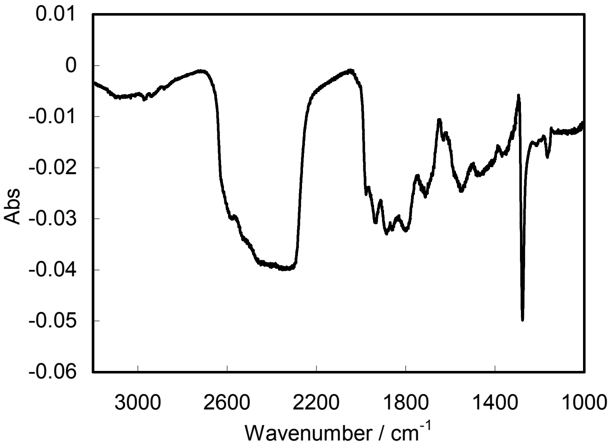

Fig. 1 IR-ER spectrum of oxygen plasma-treated PTFE surface

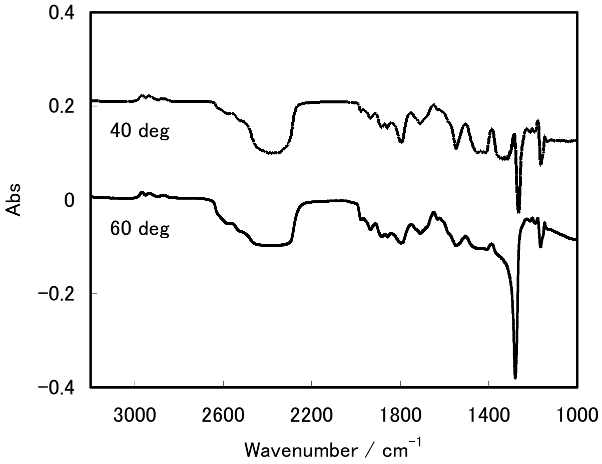

Fig. 2 IR-ER spectra of PTFE-g-NIPAAm surface

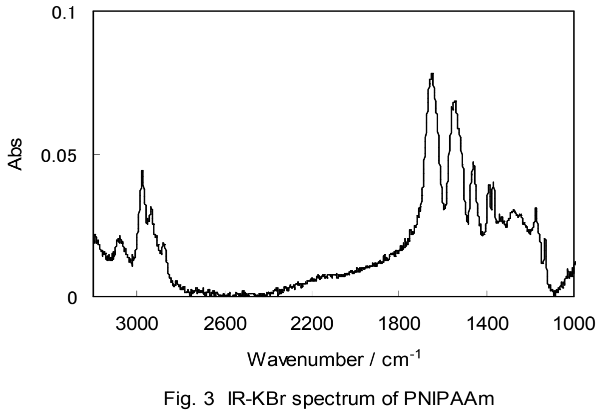

Fig. 3 IR-KBr spectrum of PNIPAAm

【参考文献】

1) 長谷川健，“スペクトル定量分析”，(2005), (講談社).

2) 長谷川健，ぶんせき，**5**，192 (2006)

3) 山本裕貴，平成17年度修士論文，(2006)