

アセトン-水混合溶媒中で調製した PNIPAAm グラフト化 PTFE 板 表面層の温度応答性

日大生産工(院) ○山本 裕貴

日大生産工 柏田 歩 日大生産工 松田 清美

日大生産工 山田 和典 日大生産工 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、さらには医療材料・人工臓器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にとの複合化による、より高度な利用、新しい展開を図ってきた¹⁾。

本研究では、撥水、撥油性、丈夫である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。NIPAAm 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 NIPAAm の導入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。

そこで、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それぞれ

測定し、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 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⁾。

そして、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)、グラフト層の厚さをエリプソメトリーにより測定した。

【結果および考察】

1. ESCA による PTFE-g-PNIPAAm 板の表面解析

NIPAAm グラフト鎖の導入を確認するため、ESCA を用いて未処理の PTFE 板、酸素プラズマ処理した PTFE 板、PTFE-g-PNIPAAm 板、PNIPAAm 板の C1s, O1s, N1s, F1s スペクトルの測定を行った。

Thermo-responsive properties of the surface layer on PTFE plates grafted with PNIPAAm preparing in acetone-water mixture

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

未処理のPTFE板では、293eV付近に $\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}$ 結合に起因するC1sスペクトルのピーク、692eV付近にフッ素に起因するF1sスペクトルのピークが確認された。

酸素プラズマ処理したPTFE板では、293eV付近のC1sスペクトルのピークと692eV付近のF1sスペクトルのピークが確認されたが、未処理のPTFE板に比べてスペクトルのピーク強度がともに減少し、533eV付近にO1sスペクトルのピークが新たに確認された。このことから、酸素プラズマ処理によりPTFE板表面からフッ素原子が離脱し、酸素原子が導入され酸素含有基が形成したことが確認された。

PTFE-g-PNIPAAm板では、293eV付近の $\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}$ 結合に起因するC1sスペクトルのピークと692eV付近のフッ素に起因するF1sスペクトルのピークが確認されたが、酸素プラズマ処理したPTFE板に比べスペクトルのピーク強度が減少したことが確認された。また、285eV付近に $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ 結合に起因するC1sスペクトルのピーク、288eV付近に -C(=O)-N- 結合に起因するC1sスペクトルのピーク、399eV付近に -C(=O)-N- 結合に起因するN1sスペクトルのピークが新たに確認された。また、このPTFE-g-PNIPAAm板のスペクトルとPNIPAAm板のものとを比較してみると、4つのスペクトルのピークがほぼ同じように確認された。

このことから、酸素プラズマ前処理光グラフト重合によりPTFE板にNIPAAmが導入されたことが確認された。

2. PTFE-g-PNIPAAm板の温度によるぬれ性の変化

溶媒組成を変化させてモノマー溶液を調製し、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に示す。

測定温度25℃と40℃の $\cos \theta$ の値を比較してみると、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の転移温度以下のため、親水性基(C=O 、 N-H 基)

と水とが水和し、膨潤することにより親水性になったためである。また、グラフト量の増加と共にぬれ性も向上しているのがわかる。この向上性は測定温度25℃の方が大きい。これにより、グラフト量が大きいと膨潤性が大きくなると考えられる。

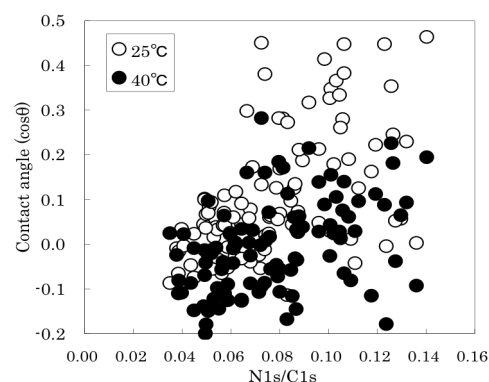


Fig.1 Contact angles of PTFE-g-PNIPAAm for water with N1s/C1s

3. PTFE-g-PNIPAAm板のエリプソメトリーによる膜厚測定

グラフト量と膜厚の関係をFig.2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。膜厚は近似のものの平均値を取っているので、不均一な場合で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。

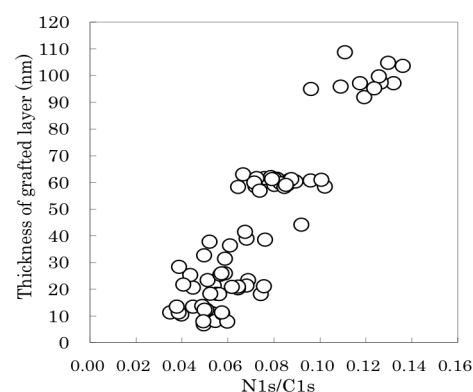


Fig.2 Average thickness of the grafted layers with N1s/C1s

【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.320