

プラズマ開始グラフト重合による PTFE-g-(NIPAAm-co-HIPAAm)膜表面の温度応答性

日大生産工(院) ○伊藤 祐貴

日大生産工 柏田 歩・松田 清美・山田 和典

日大総研 平田 光男

【緒言】

ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)は高撥水性，耐薬品性，耐熱性を有している高分子材料である。しかし，PTFE は非常に不活性であるため改質が困難とされている。そこで，プラズマを表面に照射し，ペルオキシド基を導入することでグラフト重合を行うことが可能となった¹⁾。

一方，PNIPAAm は 32 °C 付近で鋭敏な体積相転移をする高分子である²⁾。これまでに，NIPAAm とアクリル酸(AAc)などとの共重合を行い，体積相転移温度を上昇させる研究が行われてきた³⁾。しかし，反応性比の違いや高い親水性を有しているため，PNIPAAm の体積相転移を消失してしまうなどの欠点があった。一方，2-ヒドロキシ-*N*-イソプロピルアクリルアミド(HIPAAm)は構造，反応性比ともに NIPAAm と酷似しているため，容易に調製が可能となるとともに 80 mol%の HIPAAm を共重合しても鋭敏な体積相転移を失うことなく体積相転移温度を上昇させることができると報告されている⁴⁾。

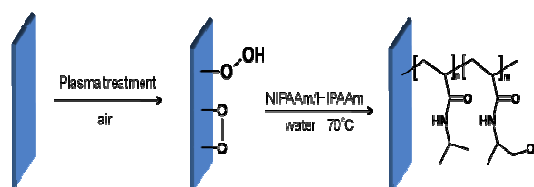
本研究では PTFE 表面に異なるモル比で調製された NIPAAm/HIPAAm モノマーを用いてグラフト重合を行う。そして，異なる温度で鋭敏に体積相転移できる機能性表面の作製を行う。

【実験操作】

洗浄した PTFE 膜(25×50×0.05 mm)に，Ar ガスを流速 16 cm³/min，内圧 6.67 Pa，ディスクの回転速度 60 rpm，出力 200W の条件で 5 秒間 Ar プラズマを照射した。その後，空

気を接触させることで，ペルオキシド基を表面に導入した。次に 1.5M-NIPAAm/HIPAAm 水溶液中に 5 時間 70°C で反応させることでグラフト重合を行った(Scheme 1)。

Scheme 1



反応後，PTFE 膜を純水で十分に洗浄し，約 24 時間減圧乾燥させた。

グラフト膜表面の組成は ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)-3400 (島津製作所製)，温度変化に対するぬれ性変化は接触角測定装置 (協和界面科学製)により評価した。

【結果および考察】

調製した PTFE-g-(NIPAAm-co-HIPAAm)膜表面の組成を ESCA により解析を行った(Fig. 1)。未処理の PTFE 膜には C1s の 294 eV 付近に C-F および，F1s の 690 eV 付近に C-F のピークがそれぞれ確認された。プラズマ処理を行うと C1s の 285 eV 付近および O1s の 535 eV 付近にそれぞれ酸素含有基のピークが新たに確認され，グラフト重合をすることで，C1s に 288 eV 付近に C(=O)NH-R，284 eV 付近に -CH₂-CH- のピークのそれぞれが確認された。また，O1s の 535 eV 付近に C(=O)NH-R，N1s

Thermo-Responsive Properties of PTFE-g-(NIPAAm-co-HIPAAm) film surfaces by the use of plasma-initiated graft-polymerization

Yuuki ITO, Ayumi KASHIWADA, Kiyomi MATSUDA,
Kazunori YAMADA and Mitsuo HIRATA

の 401 eV 付近に C (=O)NH-R のピークがそれぞれ確認されたことから、PTFE 表面にアクリルアミド系の高分子がグラフト重合していることを確認した。

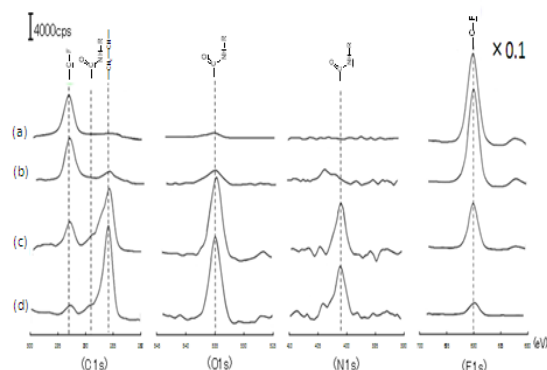


Fig. 1 ESCA spectra on C1s, O1s, N1s and F1s of ((a)untreated, (b)plasma treated, (c)PNIPAAm grafting and (d)PNIPAAm/PHIPAAm grafting) PTFE film

しかし、HIPAAm 由来であるヒドロキシル基のピークを検出できなかった。このため、HIPAAm が導入されているを確認するためにグラフト鎖中の酸素の増加量と調製時の HIPAAm のモル比の関係を検討した(Fig. 2)。

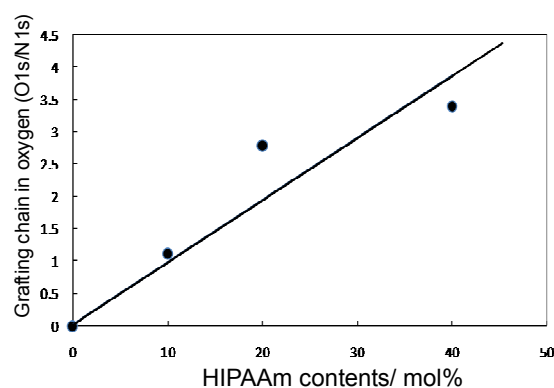


Fig. 2 Relationship between the monomer ratio and the increase of oxygen(O1s/N1s)

この結果から、HIPAAm のモル比の増加とともにグラフト鎖の酸素量が増加していることを確認した。このことから、グラフト鎖に HIPAAm が存在していることが示唆された。

次に調製時のモル比が NIPAAm:HIPAAm=70:30 および 50:50 をそれぞれ NH-30 および NH-50 とし、2 種類の PTFE-g-(NIPAAm-co-

HIPAAm)膜表面の体積相転移温度を決定するために水に対する接触角測定を行い、温度に対する $\cos\theta$ として Fig. 3 に示す。

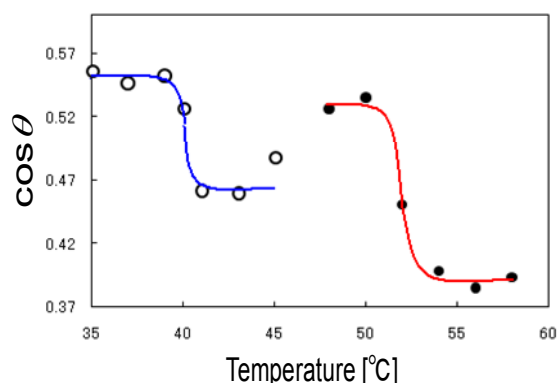


Fig. 3 Contact angle of PTFE-g-(NIPAAm-co-HIPAAm) film (NH-30(○), NH-50(●))

この結果から、NH-30 の場合の PTFE 膜表面では体積相転移温度が約 40°C を示し、NH-50 の場合の PTFE 膜表面では体積相転移温度は約 52°C を示した。また、NH-30 および NH-50 ともに鋭敏な挙動を示した。これは、イソプロピル基の片方にヒドロキシル基が存在しても疎水性相互作用により十分に脱水和できるからだと考えられる。

【結言】

プラズマ開始グラフト重合により PTFE 膜表面に NIPAAm-co-HIPAAm を導入することができた。また、グラフト鎖中に HIPAAm が導入されたことが示唆された。

PTFE-g-(NIPAAm-co-HIPAAm) 膜表面は HIPAAm が増加するほど体積相転移温度も上昇した。しかし、鋭敏な体積相転移温度を示した。

【参考文献】

- 1) M. Suzuki, A. Kishida, H. Iwata, Y. Ikada, *Macromolecules* **19**, (1986) 1804-1808
- 2) Y. Hirokawa, T. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **81**, (1984), 6379-6380
- 3) S. Kim, E. K. Healy, *Biomacromolecules* **4**, (2003) 1214-1223
- 4) T. Maeda, T. Kanda, Y. Yonekura, K. Yamamoto, T. Aoyagi, *Biomacromolecules*, **7**, (2005) 545-549