

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：84510

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820347

研究課題名(和文)自発的表面濃縮を利用したゴム表面への機能性改質層の形成

研究課題名(英文)Fabrication of Functional Rubber Surface by Spontaneous Surface Concentration

研究代表者

本田 幸司 (Honda, Koji)

兵庫県立工業技術センター・その他部局等・主任研究員

研究者番号：20553085

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、表面改質剤の自発的な表面濃縮を利用した高分子材料の表面改質を目的としており、その中でも特にゴム材料に着目し研究を行った。撥水撥油性の高いフッ素系化合物と炭化水素系化合物との共重合体を合成し、ゴムへ添加したところ、撥水撥油性が向上することが明らかとなった。さらに、表面の化学状態を分析したところ、ゴムの最表面に合成した共重合体が濃縮していることが明らかとなった。また、フッ素部位と親水性部位を有する共重合体も合成し、ゴムに添加したところ、ゴム表面の撥水性が低下する(親水性が増す)事が明らかとなった。以上の結果より、本研究で提案した表面改質法の可能性と指針を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：In this study, we aimed the surface modification of polymeric materials using the spontaneous surface concentration of surface modifiers. In particular, we focused on the rubber materials. Fluorine-containing copolymers were synthesized and added to the rubber, and the water and oil repellency of the rubber surface was increased. Then, the chemical state of the rubber surface was analyzed, and it was clarified that fluorine-containing copolymers were concentrated at the rubber surface. Moreover, fluorine-containing copolymers with hydrophilic group were synthesized and added to the rubber, and the water repellency of the rubber surface was decreased. According to the above results, availability of our surface modifying method was confirmed.

研究分野：高分子表面

キーワード：ゴム材料 表面・界面物性 撥水撥油性 フッ素化合物 高分子材料 ぬれ性 表面濃縮

### 1. 研究開始当初の背景

ゴムやプラスチックに代表される高分子材料の表面状態は、製品の設計や実用に大きな影響を与える。表面状態を示す性質の一つであるぬれ性は、洗浄性・撥水撥油性・接着性・生体適合性など多くの現象に関連しており、ぬれ性の制御は極めて重要である [1]。

近年では、タブレット端末の普及により、その筐体部やパネル部に使われているプラスチック部材の防汚性の向上や、印刷機の摺動部に用いられているゴムロール表面のぬれ性の制御など、その重要性はますます高まっている。

固体表面の液体のぬれは、固体と液体の表面張力(表面自由エネルギー)と固/液の界面張力の釣り合いで決まる。固体の表面張力が大きく、固/液の界面張力が小さいと液体はぬれ広がる。ポリテトラフルオロエチレン(テフロン®)に代表されるフッ素系化合物は、固体の表面張力が小さく、固/液の界面張力が大きい液体をはじきやすいため、撥水撥油剤として汎用されている。従って、表面特性、特にぬれ性は表面の状態を制御することが重要となる。

現在、プラスチックやゴムに対して行われている表面改質法としては、プラズマ処理、スパッタ処理、蒸着やディップコートなどによるコーティング、シランカップリング剤やグラフトによる材料表面の修飾、などが挙げられる [2]。しかし、これらの手法では、基本的に後処理であるため工程が増える、経時変化による劣化、長期使用での改質層の剥離が懸念される、といった問題がある。

また、これらの手法は主に、プラスチックや高分子薄膜に対しては多くの研究がなされているが、ゴム材料に着目した場合、ほとんど研究がなされていない。その理由としては、様々な添加剤が加えられているために組成や構造が複雑であることや、研究を行っている機関が少ないことが挙げられる。

従って、ゴム材料にも応用できる簡易で高耐久の表面改質法が求められている。

ここで、筆者はこれまでに、フッ素系高分子薄膜の表面の分子構造や分子の運動性と撥水撥油性との関連を明らかにしてきた [3]。著者の所属する兵庫県立工業技術センターでは、古くからゴム材料の研究・開発に取り組んでおり、ゴムの配合設計から成形、評価まで一貫して行っている。

### 2. 研究の目的

以上の事を踏まえて、本研究では以下のようなゴム材料の表面改質法を提案する。

上述したようにゴム材料には多くの添加剤が含まれている。また、その一部が表面へ移動し脱離する現象(ブリード)がしばしば問題となることがある。本研究では、この現象を利用し、添加した表面改質剤を自発的に表面へ濃縮させることにより改質層を形成させ、表面の改質を行う(図1)。

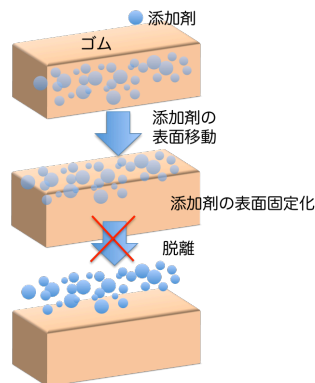


図1 表面濃縮を利用した表面改質法の模式図

### 3. 研究の方法

上記の目的を達成するために、本研究では、下記の2つの実験を行う。

(1) フッ素系高分子の添加によるゴム表面の撥水撥油化

(2) 耐候性や親水性を有する高分子によるゴム材料表面の高機能化

まず(1)の実験を主軸に、ゴム材料に添加した機能性高分子の表面濃縮のメカニズムを明らかにし、本研究で提案した表面改質法の基礎的な知見を得る。得られた知見を基に(2)の実験を行い、ゴム表面の表面特性の制御を行う。

### 4. 研究成果

(1) フッ素系高分子の添加によるゴム表面の撥水撥油化

ゴム中へ添加するフッ素系高分子をラジカル重合により合成した。図2に今回合成したフッ素系高分子の化学構造を示す。

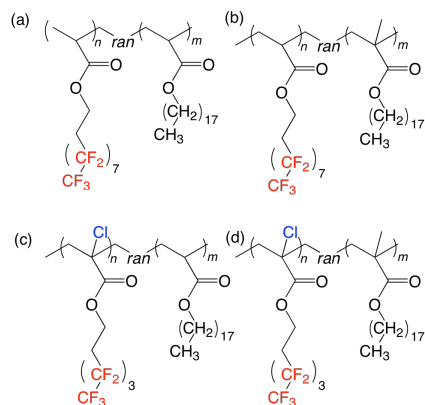


図2 合成したフッ素系高分子(共重合体)の化学構造。(a) P(F8A-co-StA), (b) P(F8A-co-StMA), (c) P(F4ClA-co-StA), (d) P(F4ClA-co-StMA)。

ここで、フッ素系高分子単体では、ゴムとの相溶性が悪く、脱離してしまう可能性があるため、ゴムとの相溶性が良いと考えられる炭化水素系アクリレートである、ステアリルアクリレート、ステアリルメタクリレートとの共重合体とした。また、フッ素系高分子として、フルオロアルキル鎖が長鎖(C8)と

短鎖 (C4) のものを用いた。一般的に、長鎖の方が高い撥水撥油性を示すことが知られているが、近年では図2のように、主鎖に置換基を挿入することにより、短鎖でも長鎖に匹敵する性能を示すことが知られている[3]。

合成したフッ素系高分子を表1の配合に基づきゴムと他の添加剤と共にオープンロールを用いて混練した。今回用いたゴムは、天然ゴム (NR) とスチレン-ブタジエンゴム (SBR) である。

表1 配合組成

	NR	SBR
ゴム	100.00	100.00
酸化亜鉛	5.00	3.00
硫黄	2.25	1.75
ステアリン酸	2.00	1.00
加硫促進剤	0.70	1.00
フッ素系高分子	1.00	1.00

混練後、加熱プレスにてシート状に成形し、各種評価を行った。

まず、撥水撥油性の変化を評価するために水および油 (ヨウ化メチレン ( $\text{CH}_2\text{I}_2$ ) および *n*-ヘキサデカン (*n*-HD)) 接触角測定を行った。結果を表2に示す。

表2 NR および SBR の静的接触角 (ブランクはフッ素系高分子を添加していない試料)

NR	静的接触角 $^\circ$		
	水	$\text{CH}_2\text{I}_2$	<i>n</i> -HD
ブランク	110.0	88.0	40.4
P(F8A-co-StA)	118.4	86.0	64.5
P(F8A-co-StMA)	123.1	103.6	91.8
P(F4CIA-co-StA)	114.2	92.5	69.6
P(F4CIA-co-StMA)	117.4	93.6	69.1

SBR	静的接触角 $^\circ$		
	水	$\text{CH}_2\text{I}_2$	<i>n</i> -HD
ブランク	113.4	73.2	37.9
P(F8A-co-StA)	125.6	93.1	66.4
P(F8A-co-StMA)	134.6	100.5	81.1
P(F4CIA-co-StA)	122.9	93.8	65.1
P(F4CIA-co-StMA)	129.4	97.9	64.2

結果としては、NR, SBR と共に、フッ素系高分子を添加することにより、水および油の接触角が向上していることが確認された。特に、P(F8A-co-StMA)を添加した試料では、いずれのゴムにおいても著しく高い接触角を示していることが明らかになった。以上の結果は、フッ素系高分子がゴム表面へと移行し、接触角が向上したことが示唆された。ただし、今回の検討では、フッ素系高分子の種類による撥水撥油性の差異については明瞭になら

なかった。

続いて、実際にフッ素系高分子が表面に濃縮していることを明らかにするために、エックス線光電子分光分析 (XPS) 装置を用いて、試料の極表面の化学状態を評価した。図3にNR および SBR の  $\text{C}_{1s}$  スペクトルを示す。

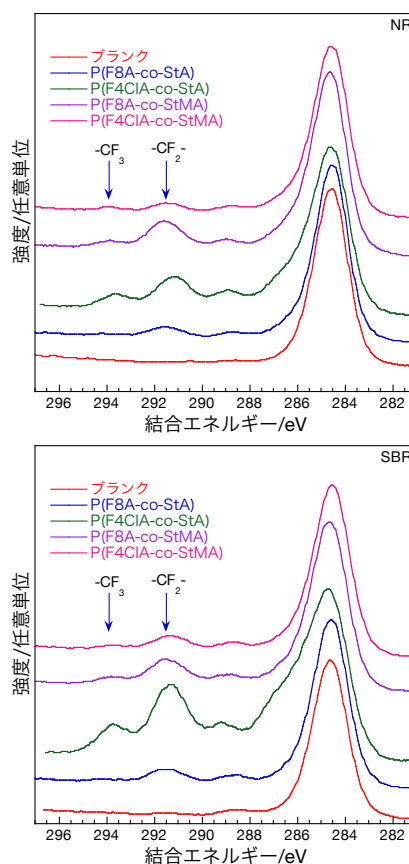


図3 NR および SBR の XPS の  $\text{C}_{1s}$  スペクトル

NR, SBR 共にフッ素系高分子を添加した試料において、ブランクでは観察されていないピークが観測された。Wide scanにおいて、フッ素系高分子を添加した試料において、フッ素が観測されたことから、これらのピークは、 $-\text{CF}_2-$  (291 eV 付近) および  $-\text{CF}_3$  (293 eV 付近) 結合に由来するものと考えられる。従って、フッ素系高分子を添加したゴムの表面には添加した高分子が存在していることが示唆される。

さらに、フッ素系高分子が表面にのみ存在していることを明らかにするために、イオンスパッタを併用しての深さ方向分析を実施した。イオンスパッタ源としては、有機化合物に対して低損傷でスパッタ可能なアルゴンガスクラスタイオン銃 (GCIB) を用いた。図4に、NR に P(F4CIA-co-StA) を添加した試料での深さ方向分析の結果を示す。

スパッタ時間が経過するにつれて、フッ素の濃度が減少していく様子が確認された。これはすなわち、表面にフッ素系高分子が濃縮している層が存在していることを示している。この結果は他のフッ素系高分子を添加した試料においても、同様の傾向であった。以

上の結果より、ゴムに添加したフッ素系高分子はゴムの最表面に濃縮し、その結果、ゴム表面がフッ素系高分子で被覆され接触角が向上したと考えられる。今回、フッ素系高分子が表面に濃縮した要因としては、フッ素系化合物が空気界面に偏斥し易いことや、フッ素系化合物自体がゴムと相溶性が低いことが考えられる。

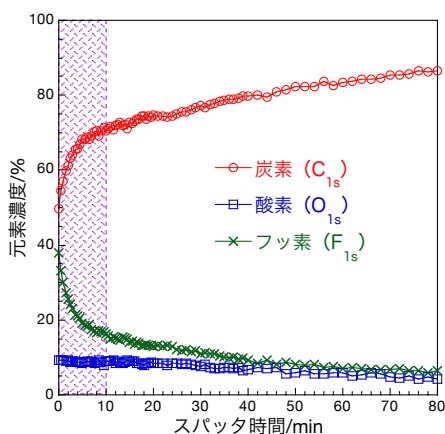


図 4 GCIB を用いた XPS による NR+P(F4ClA-co-StA)の深さ方向分析

(2) 耐候性や親水性を有する高分子によるゴム材料表面の高機能化

(1) の結果より、フッ素系高分子が表面へ濃縮し易いことが明らかになった。このことを利用し、フッ素系化合物と親水性化合物との共重合体を利用し、ゴム表面の親水化を試みた。

図 5 に今回用いた親水性化合物を示す。この化合物は親水性高分子であるポリエチレングリコール (PEG) 部位をもつ高分子アゾ重合剤 (VPE-0201, 和光純薬工業製) である。この化合物と C8 のフッ素系アクリレートとの共重合体をフッ素部位と PEG 部位の割合を変えてラジカル重合により合成した (以下、P(F8A-co-VPE))。

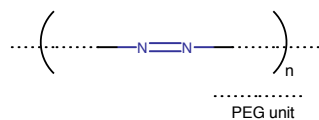


図 5 VPE-0201 の化学構造の模式図 (PEG ユニットの分子量は約 2,000)

合成した共重合体自体のぬれ性を評価するため、種々の溶媒に溶かしスピコート法によりシリコン基板上に製膜した。製膜後、水、CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>、*n*-HD に対する静的接触角測定を行った (表 3)。

PEG 部位の割合が増えるにつれて、水に対する接触角が低下していく事が確認され、親水性であることが確認された。一方で、*n*-HD に致しては 80°以上の接触角を示しており、親水撥油性を示す事が明らかになった。

表 3 P(F8A-co-VPE)の静的接触角

	静的接触角/°		
	水	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	<i>n</i> -HD
P(F8A-co-VPE)(1:9)	112.2	99.0	80.8
P(F8A-co-VPE)(5:5)	61.2	38.7	79.0
P(F8A-co-VPE)(9:1)	15.9	8.5	79.6

次に、これらの共重合体を NR に対して (1) と同様の手順・配合にて混練し、プレス成形を行い、得られたシートに対して静的接触角測定を行った (表 4)。

表 4 各種 P(F8A-co-VPE)を添加した NR の接触角

	静的接触角/°		
	水	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	<i>n</i> -HD
ブランク	110.0	88.0	40.4
NR+P(F8A-co-VPE)(1:9) 1部	109.5	85.8	49.6
NR+P(F8A-co-VPE)(5:5) 1部	105.7	85.8	54.4
NR+P(F8A-co-VPE)(9:1) 1部	104.1	86.3	49.3
NR+P(F8A-co-VPE)(1:9) 2部	101.2	83.0	51.8

まず、各共重合体を 1 部 (ゴム 100g に対して 1g) 添加した場合、ブランクに比べて水と CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> に対する接触角は低下し、*n*-HD に対する接触角は上昇するという傾向が見られた。共重合体自身が水や CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> に対する接触角が低く、*n*-HD に対する接触角は高いという傾向があるため状況としては一致している。また、XPS 測定の結果からもフッ素に由来するピークが確認されていることから、共重合体の表面濃縮は起こっていると考えられる (図 5)。

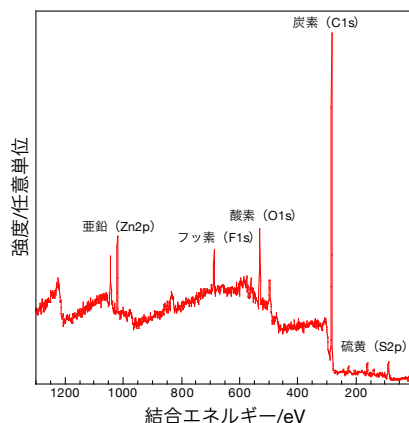


図 5 NR+P(F8A-co-VPE)(1:9)の XPS サーベイスペクトル

しかし、予想に反して、PEG 部位の割合が低い共重合体ほど、接触角の増減が顕著であった。これは、PEG 部位の割合が低くなることでフッ素部位の割合が多くなり、表面への濃縮が顕著になるためではないかと思われる。P(F8A-co-VPE)(1:9)の試料については、2部配合したものについても評価を検討した。その結果、1部配合時に比べて水および CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> に対する接触角が低下していることが確認された。これは、前述のように表面への濃縮

が起りにくいため、1部では効果が低かったが、2部に増やした事で、表面に濃縮する共重合体の割合が増えて、表面のぬれ性に及ぼす影響が増えたためではないかと考えられる。一方で、表面濃縮はするもののフッ素部位が空気に配向しやすいために、最表面にフッ素部位が露出し、親水性部位(PEG)が内部に潜り込んでいる可能性もある。

以上の結果より、ゴム中の添加剤、ここでは特にフッ素系高分子は、ゴム表面への濃縮が起こりやすく、表面特性も化合物の種類に応じて変化することが明らかになり、本研究が提案している改質剤の濃縮による表面改質法の可能性と指針を得ることができた。

#### <引用文献>

- [1] 角田光雄, ぬれ技術ハンドブック, 2001
- [2] 例えば, 越智光一, 表面解析・表面改質の化学, 2003.
- [3] 例えば, K. Honda et al., *Macromolecules*, **38**, 5699, 2005; K. Honda et al., *Macromolecules*, **43**, 454, 2010.

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計1件)

- ① K. Honda, I. Yamamoto, M. Morita, H. Yamaguchi, H. Arita, R. Ishige, Y. Higaki, A. Takahara, Effect of  $\alpha$ -substituents on Molecular Motion and Wetting Behaviors of Poly(fluoroalkyl acrylate) Thin Films with Short Fluoroalkyl Side Chains, *Polymer*, **55**, 6303-6308, 2014.  
DOI: 10.1016/j.polymer.2014.09.054

〔学会発表〕(計6件)

- ① 本田幸司, 長谷朝博, 高原 淳, 含フッ素共重合体の表面濃縮を利用したゴム材料の改質, 次世代ナノテクフォーラム2015, 大阪, 2015年3月.
- ② 本田幸司, 長谷朝博, 高原 淳, ゴム材料に添加した含フッ素高分子の分散状態の評価, 第26回エラストマー討論会, 名古屋, 2014年12月.
- ③ 本田幸司, 長谷朝博, 高原 淳, ゴム/フッ素系高分子複合材料の特性評価, 第63回高分子討論会, 長崎, 2014年9月.
- ④ Koji Honda, Asahiro Nagaani, Atsushi Takahara, Surface Properties of the Rubber / Fluorinated Copolymer Composites, The 13th Pacific Polymer Conference, Kaohsiung, November 2013.
- ⑤ 本田幸司, 長谷朝博, 高原 淳, フッ素系共重合体/ゴム複合材料の表面特性, 成形加工シンポジウム'13, 倉敷, 2013年11月.
- ⑥ 本田幸司, 長谷朝博, 磯野禎三, 柏井茂雄, 高原 淳, ゴム材料に添加した含フッ素共重合体の分散状態, 第62回高分子

学会年次大会, 京都, 2013年5月.

〔図書〕(計1件)

- ① IR分析 テクニック事例集, 第14章4節, 含フッ素共重合体の添加により改質されたゴム材料表面の分析, pp.564-565, 技術情報協会, 2013年9月出版

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.hyogo-kg.jp/>

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

本田 幸司 (HONDA, Koji)

兵庫県立工業技術センター 材料・分析技術部 化学材料グループ 主任研究員

研究者番号: 20553085

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし