

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04686

研究課題名(和文) 光表面化学修飾法によるポリマー材料のフッ素官能基化表面改質に関する研究

研究課題名(英文) Photochemical modification of polymer material surfaces with fluorine functionalities

研究代表者

中村 拳子 (NAKAMURA, Takako)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・上級主任研究員

研究者番号：70357656

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：光表面化学修飾法を利用することにより、軽量・フレキシブル性等のポリマー材料の特性を保持しつつ、安全・簡便な各種ポリマー材料最表面へのフッ素官能基表面修飾法を開発した。適用可能な既存表面改質技術が限定されるポリマー材料に、基材特性に影響を与えずに表面層のみにフッ素官能基由来の機能を付与し、ポリマー材料の形状に適合した複数の表面修飾プロセス法を開発した。さらに、フッ素官能基化ポリマー材料の特性評価を行い、撥水性・撥油性・生体適合性等の表面特性が発現されることを見出した。

研究成果の概要(英文)：Polymer materials are attractive materials and have been widely investigated because of their light, biological and flexible properties. Chemical modification of the surface of these materials is expected to lead to an improvement of their original properties while maintaining the bulk properties of polymer materials.

We have developed simple and useful processes for fabricating functional and biocompatible polymer materials modified with fluorine functionalities by chemical surface modifications. The introduction of the functional moieties on the surface of polymer materials by using photochemical process showed an improvement of their original properties such as hydrophobicity, oil-repellent properties and biocompatibility while maintaining the bulk properties of polymer materials.

研究分野：表面化学修飾

キーワード：表面・界面物性 ポリマー材料 材料加工・処理 光表面化学修飾 フッ素官能基

1. 研究開始当初の背景

ポリマー材料は軽量・フレキシブル性など種々の高機能特性を有し、用途に応じた各種化学構造を有する材料が入手可能であること、粒状・板状・シート状・繊維状など様々な形態の材料が提供されていることから幅広く利用され、現在も開発が続けられている材料である。特に、生体適合性およびフレキシブル性を利用し、これまでの工業用途のみならず、医療応用および生体機能材料としての用途も開発・実用化されている。

ポリマー材料はその基材のみにおいても上記の高機能特性を発現するが、最表面に何らかの手法を用いて化学修飾を施すことによって、各種ポリマー材料基材の特性を維持しつつ、より高付加価値の材料となることが期待される。フッ素官能基を有する材料はフッ素特有の特異な性質を有し、生理活性・撥水性・撥油性などの機能を発現することから、医薬・農業・機能性材料として有用である。これまでポリマー材料表面をフッ素官能基により改質する手法として、基材表面とフッ素含有化合物との有機化学反応、フッ素プラズマ処理、およびフッ素ガスや原子状フッ素への暴露など各種手法が開発されているが、いずれも多段階反応や大型反応装置、毒性ガスの使用など特殊容器的必要性や安全性の観点などから、より安全・簡便な手法の開発が求められてきた。また、ポリマー材料の種類によっては耐熱性、耐光性、耐薬品性に劣るなどの性質から、適用可能な既存表面改質技術が限定されることも課題となっている。

2. 研究の目的

光表面化学修飾法を利用することにより、安全・簡便な各種ポリマー材料表面へのフッ素官能基表面修飾法を開発し、基材特性に影響を与えずにポリマー材料の形状に適合した複数の表面修飾プロセス法の開発を行い、その表面特性評価を行うことを目的とする。

研究代表者はフッ素官能基含有アゾ化合物の光化学反応を用いることにより、カーボン材料(ダイヤモンド関連材料・カーボンナノチューブ等)の表面上へフッ素官能基化学修飾を行い、表面修飾カーボン材料が本来の機能特性を有したまま、表面改質によって新規特性が付与されることを既に独自に開発してきた。本手法は加熱が不要であり、フッ素官能基化試剤として常温常圧下で安定安全なフッ素官能基含有アゾ化合物を用いること、また紫外光照射による脱窒素・ラジカル反応を利用するため、反応系に発生する副生成物は不活性な窒素であり、基材および表面改質試料への影響が観察されないなど、非常にクリーンな反応であることから幅広い方面で着目を集めてきた。

そこで、これまで研究代表者が独自に開発してきたフッ素含有アゾ化合物の紫外光分解反応による表面反応を利用し、幅広い化学構造および形状を有するポリマー材料のフッ素官

能基化表面改質について検討する。特に、種類によっては耐熱性、耐光性、耐薬品性に劣るなどの性質を有するポリマー材料について、特に重要な要素となる紫外光照射による基材への影響について詳細に検討する。また、耐薬品性を考慮したウェットおよびドライプロセス等の複数プロセスを開発することにより、粉体・ペレット状・板状など各種形状ポリマー材料への本手法の適用について明らかとする。実用性の高いドライプロセスにおける塗布光化学修飾法について重点的に検討し、より実用的なプロセス開発を目指す。平行してフッ素官能基化ポリマー材料の特性評価として、撥水性・撥油性・低摩擦特性・生体適合性等の表面特性を詳細に検討することにより、表面改質材料の各種用途開発についての一助となるべく検討する。

3. 研究の方法

(1) ウェットプロセスによるポリマー材料のフッ素官能基光化学修飾法の開発

当該研究室で合成したパーフルオロアルキルアゾ化合物(化合物1)をパーフルオロヘキサンに溶解させ、ポリマー材料を入れて調製した後、残留酸素の影響を除去するためにアルゴン雰囲気下において室温下でキセノンエキシマランプを照射した。使用するポリマー材料については、比較的取扱いの容易な板状の各種汎用およびエンジニアリングポリマー材料を用いてフッ素官能基化の検討を行った。紫外光照射後にポリマー材料を洗浄処理し、XPSを用いて分析を行った。

(2) ポリマー材料の塗布光化学修飾によるフッ素官能基化技術の開発

今後の実用化を目指したプロセス開発を行うため、塗布光化学修飾法開発について重点的に検討した。化合物1のパーフルオロヘキサン溶液をシート状または板状のポリマー材料表面に塗布し、アルゴン雰囲気下において室温下でキセノンエキシマランプを照射した。紫外光照射後にポリマー材料を洗浄処理後、XPS、FTIR、TOF-SIMS、UV-visを用いて分析を行い、フッ素官能基導入の確認を行った。

(3) 光化学修飾フッ素官能基化ポリマー材料の特性評価

プロセス開発および作製した光化学修飾フッ素官能基化ポリマー材料について、接触角計を用いた撥水性および撥油性評価を行った。フッ素官能基導入によって生体適合性向上が期待できるため、 γ -グロブリン吸着量について未処理ポリマー材料との比較を行い、タンパク吸着量抑制の可能性について探索した。

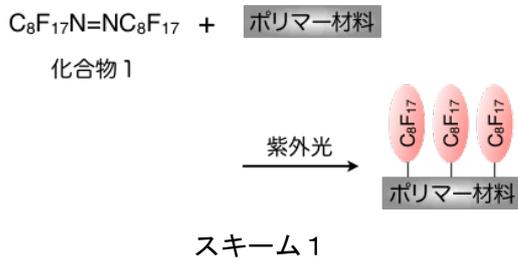
4. 研究成果

(1) ウェットプロセスによるポリマー材料のフッ素官能基光化学修飾法の開発

化合物1をパーフルオロヘキサンに溶解させ、粉体状ポリエチレンまたはペレット状PETを

入れて調製した後、キセノンエキシマランプを照射した。フッ素官能基化反応処理前後のポリマー材料のXPS測定を行ったところ、粉体状およびペレット状いずれにおいても、未処理ポリマー材料と比較して新たにC-Fに由来するC1sおよびF1sのピークが観測され、フッ素官能基導入が確認された。

(2) ポリマー材料の塗布光化学修飾によるフッ素官能基化技術の開発
 パーフルオロアルキルアゾオクタン溶液をシート状または板状のポリマー材料表面に塗布した後、キセノンエキシマランプを照射した(スキーム1)。ポリマー材料については、各種汎用ポリマー材料(ポリエチレン、ポリプロピレン、PMMA、ポリ塩化ビニル、PET、ポリカーボネート、ABS樹脂)を基材とした。



フッ素官能基化処理前後の各種ポリマー材料のXPS測定を行ったところ、未処理ポリマー材料と比較して、処理後には新たにF1sのピークが観測された(図1)。C1sスペクトルにおいては、フッ素官能基化処理後にパーフル

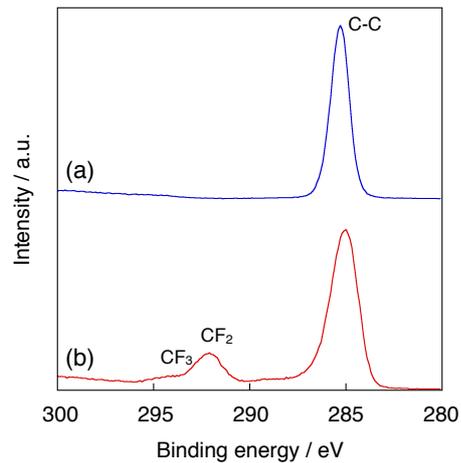


図2 (a)未処理(b)フッ素官能基化処理ポリエチレンのC1sスペクトル

オロアルキル基に由来するピークが観測されたことから、フッ素官能基導入が確認された(図2)。さらに、フッ素官能基化処理試料は基材の透過度が維持され、塗布光化学修飾法においても光照射による影響がないことが明らかとなった(図3)。フッ素官能基修飾PET膜についてTOF-SIMSによる表面分析を行ったところ、PET膜およびパーフルオロアルキル基由来のスペクトルが得られた。また、FT-IRによるATR測定を行い、反応処理前後のポリエチレン試料の比較においても、C-Fに由来するピークが 1204 cm^{-1} に観測されたことから、パーフルオロアルキル基の導入が確認された(図4)。

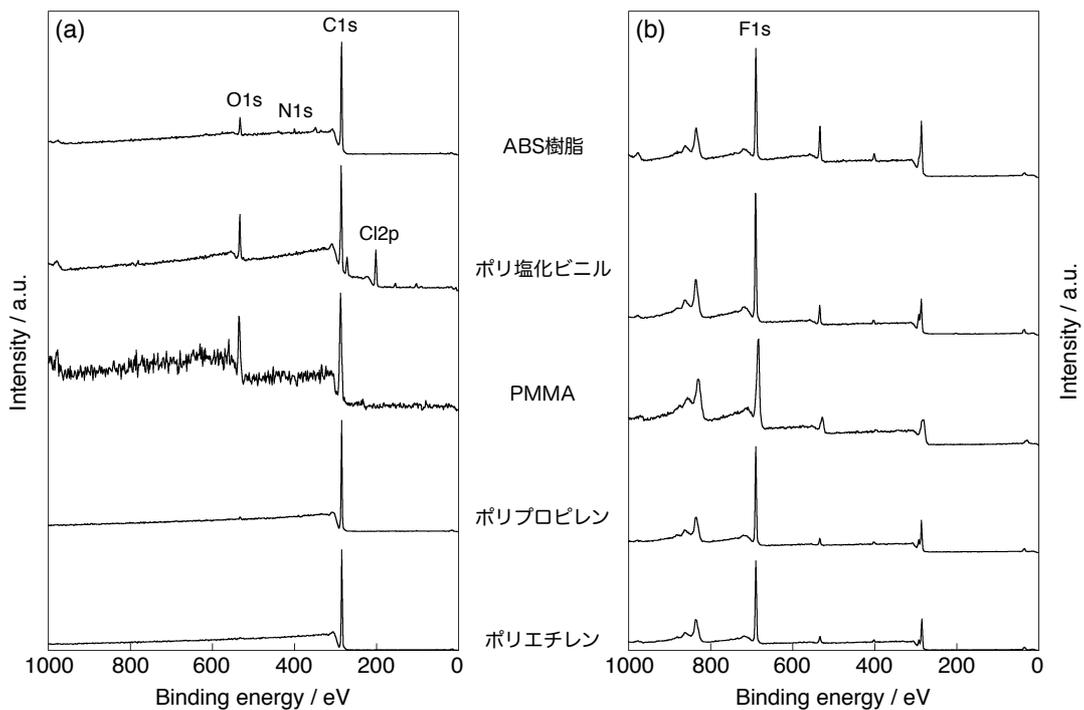


図1 ポリマー材料のXPSスペクトル (a)未処理 (b)フッ素官能基化処理

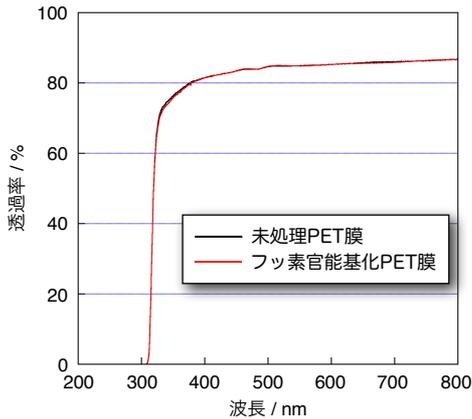


図3 未処理およびフッ素官能基化 PET 膜の透過スペクトル

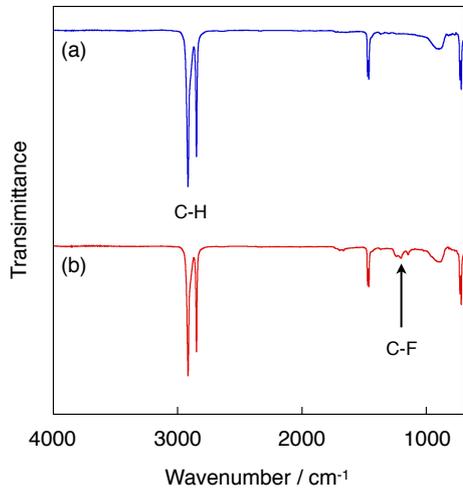


図4 (a)未処理 (b)フッ素官能基化処理ポリエチレンのATRスペクトル

(3) 光化学修飾フッ素官能基化ポリマー材料の特性評価

パーフルオロアルキルアゾオクタン溶液をシート状または板状のポリマー材料表面に塗布した後、キセノンエキシマランプを照射する塗布光化学修飾法により作製したフッ素官能

表1 未処理およびフッ素官能基化処理ポリマー材料の水接触角

	水接触角/°	
	未処理	フッ素官能基化処理
ポリエチレン	98	113
ポリプロピレン	99	110
PMMA	75	106
ポリ塩化ビニル	91	104
ポリカーボネート	86	100
ABS樹脂	68	107

基化ポリマー材料について、接触角計を用いた撥水性および撥油性評価を行った。各種汎用およびエンジニアリングポリマー材料（ポリエチレン、ポリプロピレン、PMMA、ポリ塩化ビニル、PET、ポリカーボネート、ABS樹脂）のフッ素官能基化処理を行い、水に対する接触角を測定したところ、未処理基材と比較して接触角が向上し、PTFEに匹敵する撥水性（100-113°）を示した（表1）。

また、油接触角を測定するためウンデカンを用いたところ、表2に示したようにフッ素官能基修飾ポリマー材料は水接触角と同様にPTFEに匹敵する撥油性（47-56°）を示したことから、本表面化学修飾技術は各種ポリマー材料の撥水撥油性発現に非常に有効である。

表2 未処理およびフッ素官能基化処理ポリマー材料の油接触角

	油接触角/°	
	未処理	フッ素官能基化処理
ポリエチレン	9	56
ポリプロピレン	19	54
PMMA	1	52
ポリ塩化ビニル	3	50
ポリカーボネート	2	47
ABS樹脂	13	53

さらに、フッ素官能基化ポリマー材料の生体適合性評価を行った。基材ポリマーとして、各種汎用ポリマー材料4種（ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ABS樹脂）を用い、 γ -グロブリン吸着量について未処理ポリマー材料との比較を行ったところ、フッ素官能基化ポリマー材料は大幅なタンパク吸着量抑制効果が発現され、生体適合性を示すことが明らかとなった（図5）。

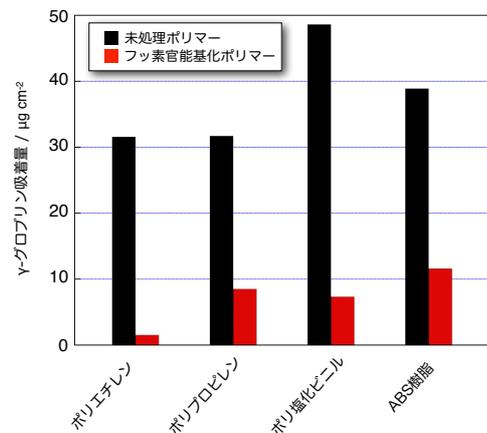


図5 未処理およびフッ素官能基化ポリマー材料の生体適合性評価

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ①中村 挙子, 機能性材料・生体材料への表面化学修飾ナノコーティング技術ー表面濡れ性制御および生体医療材料への展開ー, 常陽産研ニュース, 査読無, 2016, 16-19.
- ②中村 挙子, 表面化学修飾技術による機能性・生体適合材料の開発, PHARMSTAGE, 査読無, vol.17, 2017, 49-55.
- ③中村 挙子, 機能性材料・生体材料への表面化学修飾ナノコーティング技術, 鉱山, 査読無, vol.71, 2018, 17-24.

[学会発表] (計 15 件)

- ①中村 挙子, 表面化学修飾技術による機能性材料の開発, バイオマテリアルズミニシンポジウム, 2015.
- ②中村 挙子, 大花 継頼, 土屋 哲男, カーボン系材料の光化学修飾法を利用したフッ素官能基化ポリマー材料の作製, 第 76 回応用物理学学会秋季学術講演会, 2015.
- ③中村 挙子, 機能性材料・生体材料への表面化学修飾ナノコーティング技術, 先進コーティングシンポジウム, 2015.
- ④中村 挙子, 大花 継頼, 土屋 哲男, カーボン系材料の光化学修飾法を利用した各種形状フッ素官能基化ポリマー材料の作製, 第 29 回ダイヤモンドシンポジウム, 2015.
- ⑤ T. Nakamura, Development of Functionalized Materials by Surface Chemical Modification, 第 25 回日本 MRS 年次大会, 2015.
- ⑥Takako Nakamura, Chemical modification and functionalization of carbon material surfaces, E-MRS 2016 Spring Meeting, 2016.
- ⑦ Takako Nakamura, Development of Functionalized Materials by Surface Chemical Modification, GFMAT 2016, 2016.
- ⑧中村 挙子, 表面化学修飾ナノコーティング技術による機能性材料の開発, 先進コーティングシンポジウム, 2016.
- ⑨ Takako Nakamura, Development of Functionalized Carbon Materials by Surface Chemical Modification, The 1st Colloquium between DLC Research Group (Japan) and Synchrotron Light Research Institute (SLRI) (Thailand), 2017.

⑩中村 挙子, 表面化学修飾技術の動向と産総研の最新成果, 平成 29 年度第 1 回栃木県産業技術センター材料技術交流会, 2017.

⑪中村 挙子, 機能性材料・生体材料への表面化学修飾ナノコーティング技術, JST 新技術説明会, 2017.

⑫ T. Nakamura, Development of Functionalized Materials by Surface Chemical Modification, JK-Ceramics 34, 2017.

⑬中村 挙子, 機能性材料・生体材料への表面化学修飾ナノコーティング技術, 日本鉱業協会新材料部会研究会講演会, 2018.

⑭中村 挙子, 表面化学修飾ナノコーティング技術による機能性材料の開発, 平成 29 年度第 4 回栃木県産業技術センター材料技術交流会, 2018.

⑮中村 挙子, 大花 継頼, 土屋 哲男, 光表面化学修飾法によるポリマー材料のフッ素官能基化表面改質, 表面技術協会第 137 回講演大会, 2018.

[図書] (計 1 件)

①中村 挙子, シーエムシー出版, DLC の表面修飾法, DLC の基礎と応用展開, 2016, 195-202.

[その他]

ホームページ等

<https://unit.aist.go.jp/atc/research.html#pacot>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中村 挙子 (NAKAMURA, Takako)
国立研究開発法人産業技術総合研究所・先進コーティング技術研究センター・上級主任研究員
研究者番号: 70357656

(2) 連携研究者

土屋 哲男 (TSUCHIYA, Tetsuo)
国立研究開発法人産業技術総合研究所・先進コーティング技術研究センター・副研究センター長
研究者番号: 80357524

(3) 連携研究者

大花 継頼 (OHANA, Tsuguyori)
国立研究開発法人産業技術総合研究所・製造技術研究部門・研究グループ長
研究者番号: 10356660