

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：84510

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K18227

研究課題名(和文) 表面ナノ構造制御による高機能ゴム材料の創製

研究課題名(英文) Inventions of the high functional rubber materials by the control of the surface nano structures

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) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、改質剤の表面濃縮により改質されたゴム材料表面にサブミクロンからナノメートルオーダーの微細構造を形成させることを目的として、天然ゴムおよび合成ゴム(スチレンブタジエンゴム)への微細構造形成を検討した。微細構造の形成については、微細構造を有したモールドを用いて、ナノインプリント法による微細構造形成を試みた。天然ゴム・合成ゴム共にナノインプリント法により、モールドの形状を反映した微細構造が形成させる事が可能である事が明らかとなった。また、微細構造を形成させた表面では、構造の形状に応じて超撥水性やぬれの異方性を示す事が明らかになった。

研究成果の概要(英文)：The surface properties of the rubber materials were controlled by the addition of the fluorine-containing copolymers and the fabrication of nano-structures. In this study, the surface nano-structures of the rubber materials with fluorinated polymers were fabricated by nano-imprint lithography and that of wettability was investigated. It was clarified that nano-structure could be formed in the rubber surface. Then, the rubber surface with nano-structures were confirmed the high functional wettability, for instance the super hydrophobicity and the anisotropic wetting.

研究分野：高分子表面

キーワード：ゴム材料 フッ素材料 高分子表面 ぬれ性 ナノインプリント 微細構造 超撥水 ぬれの異方性

### 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。表面状態を表す代表的な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。

従来、高分子材料に対して行われている表面改質法としては、プラズマ処理やスパッタ処理、蒸着やディップコートによるコーティングが、汎用的である。しかし、これらの手法は、後処理である事や改質層の劣化という問題が懸念されていた。

近年、新たな改質法として、改質剤をあらかじめ材料に添加しておき、それらを表面へ濃縮させる手法が注目を集めている [②]。我々もこの手法に着目し、自発的表面濃縮を利用したゴム材料の表面改質に関して研究を行ってきた [若手研究 (B) 25820347]。その結果、高い撥水撥油性を有する含フッ素共重合体を添加したゴム材料において、撥水撥油性が向上することが確認された [③]。さらに、Ar ガスクラスタライオン銃を用いた X 線光電子分光分析 (XPS) を利用し、表面から深さ方向に元素濃度の分布を評価したところ、ゴム材料の最表面に含フッ素共重合体が濃縮していることが明らかとなった (図 1)。

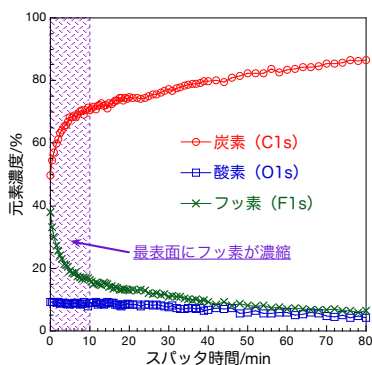


図 1 含フッ素共重合体を添加した天然ゴム表面の Ar ガスクラスタライオン銃を用いた XPS による深さ方向分析

以上のように、ゴム材料においても表面濃縮による表面改質が可能である事を見出した。しかし、この改質法では添加する改質剤によって表面の特性が決まってしまうため、付与できる機能性に制約がある。

### 2. 研究の目的

本研究では、含フッ素共重合体の表面濃縮により改質したゴム材料の機能性向上を目的として、以下のような手法を提案する。

材料の表面に微細な構造が形成されるとその構造に応じた表面特性を発現する [④]。近年ではその構造を生物から模倣 (バイオミメティック) する事で生物と同等の機能を発現させるといった研究が報告されている [⑤]。本研究では、表面濃縮により改質したゴム材料の表面に、サブミクロン～ナノオーダーの微細な構造を付与する事で、改質剤の濃縮だけでは達成できない高機能な表面の構築や、微細構造による機能性の制御を行う (図 2)。

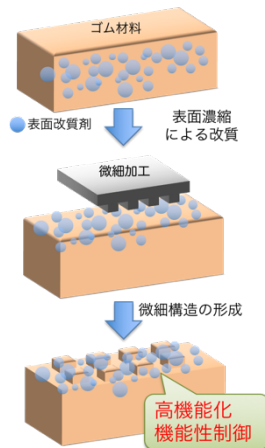


図 2 研究方法の概念

この手法により、例えば、里芋の葉のような凹凸構造 (図 3) を付与することで、超撥水撥油性といった高機能な表面の構築が可能となる。また、ライン状の構造を形成することで、異方性のある表面の構築が可能となる

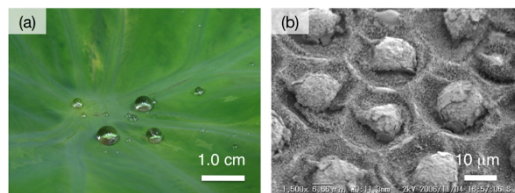


図 3 里芋の葉の (a) 写真, (b) 電子顕微鏡像

### 3. 研究の方法

ゴム材料表面への微細構造形成として、ナノインプリント法による微細構造形成を検討した。

ナノインプリント法は、サブミクロン～ナノメートルオーダーのパターンを有するモールドを樹脂表面に押し付け、パターンを転写する技術 [⑥] である (図 4)。従来のリソグラフィ法などと比べ、モールドを押し付けるだけでパターンの形成が可能であるため、高スループット、省エネルギー、低コストというメリットがあり近年活発に研究がなされている技術である。通常、ナノインプリント法では、試料をガラス転移温度 (軟化点) 以上に加熱後モールドを押しつけ、冷却後にモールドを外すという工程を経る。ゴム材料の場合、ガラス転移温度が室温以下であるため、加熱後に微細構造の形成を行う事が困難であるた

め、加硫と同時に微細構造の形成を行う方法で検討を行った。

微細構造形成後のゴム材料の評価として、形態観察は走査型プローブ顕微鏡 (SPM) 観察で、表面の化学状態は XPS 測定により、ぬれ特性の変化については接触角測定により評価を行った。

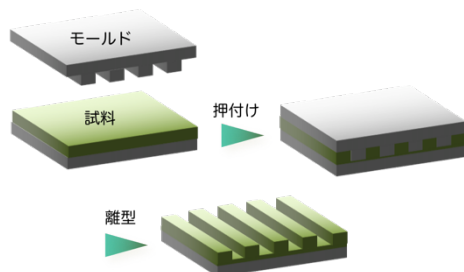


図4 ナノインプリント法の概念図

#### 4. 研究成果

ゴム材料としては、天然ゴム (NR) および SBR を用いた。含フッ素共重合体は、2-(perfluorooctyl)ethyl acrylate と Stearyl Methacrylate とのランダム共重合体 (P(F8A-co-StMA)) を合成し、添加した。表 1 に示す配合に従い、オープンロールにより混練を行った。加硫および微細構造形成は、ナノインプリンター (NM-040, 明昌機工 (株) 製) を用いて行った。まず、未加硫ゴムをシリコンウェハに挟み込み、373K において約 2mm 厚に予備成形を行った後、ゴム上にモールドを設置し、NR は 433K で 4 分間、SBR は 448K で 4 分間、所定の圧力にて加硫成形を行った。モールドとしては複数のパターンが刻まれたものを使用した ((株) 共同インターナショナル製)。ぬれ性の評価は、接触角測定 (DSA-100S, Krüss 製)、表面形態は SPM 観察 (E-sweep, (株) 日立ハイテクサイエンス製)、表面の化学状態は XPS 測定 (PHI5000 VersaProbe II, ULVAC-PHI (株) 製) により評価した。

表 1 配合組成

	phr	
	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
含フッ素共重合体	1.00	1.00
	110.95	107.75

図 5 (a) に今回使用したモールドの外観と各パターンの SPM 像を示す。モールド上にはドット・ピラー・ラインの 3 種類のパターンが刻まれており、直径・幅は 0.5~2.0 μm であった。図 5 (b), (c) に、上記モールドを用いて加硫・ナノインプリントを行った NR および SBR の SPM 像を示す。パターンのサイズが小さくなるにつれて成形不良が目立つよう

になる傾向はあるものの (主に中央 0.5 μm サイズのパターン)、概ねモールドの形状を反映した構造が形成されていた。この事は、ゴム材料のような複雑な材料においてもサブマイクロ~ナノメートルオーダーの微細加工が可能である事を示すものである。NR と SBR を比べた場合に、NR において成形不良が顕著であった。これは、ゴムの硬度や粘度が影響しているものと考えられる。今回の検討では、ゴムに充填剤 (補強剤) を添加していないため、粘度が高く、硬度も低い。NR は SBR に比べて著しく粘度も高く硬度も低いため、成形の結果に影響が出たのではないかと考えられる。従って、実用的な配合などで同様の検討を行えば、更に微細な加工も可能となるのではないかと推察される。

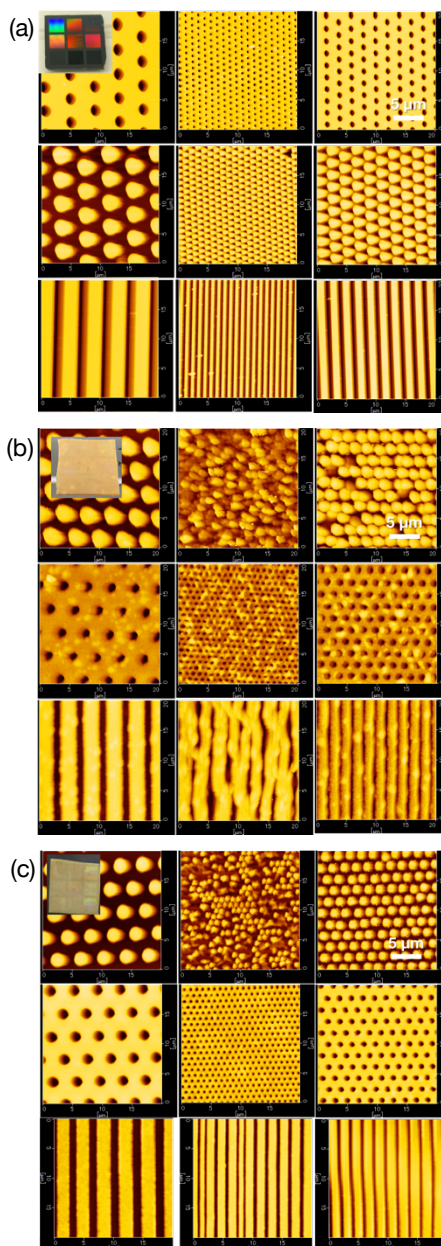


図 5 (a)モールド, (b) ナノインプリント後の NR, (c) ナノインプリント後の SBR のカメラ画像および SPM 像

次に、ゴム表面上の微細構造が、ぬれ性に及ぼす影響を接触角測定により評価した。接

接触角は水と *n*-ヘキサデカン (*n*-HD) を液滴として用いた (いずれも 1 $\mu$ L)。図 6 に P(F8A-co-StMA) を添加していない SBR (ブランク SBR) 上での液滴の様子と接触角を、図 7 に P(F8A-co-StMA) を添加した SBR (SBR+F) 上での液滴の様子と接触角を示す。いずれの試料においても、表面の微細構造の形状に応じてぬれ特性が変化していることが確認された。ピラー構造が形成された表面上 (図 6 (a), 図 7 (a)) では、対水接触角 140 $^{\circ}$  以上の超撥水性を示した。一方、ライン構造が形成された表面上 (図 6 (b), 図 7 (b)) では、ラインに対して垂直な方向と、平行な方向とで、接触角が異なる、所謂、ぬれの異方性を示した。また、ブランク SBR と SBR+F で比較した場合に、SBR+F において接触角が高くなっている事がわかった。この結果は、微細構造形成後のゴム材料表面に、高撥水撥油性である P(F8A-co-StMA) が濃縮していることを示唆するものである。

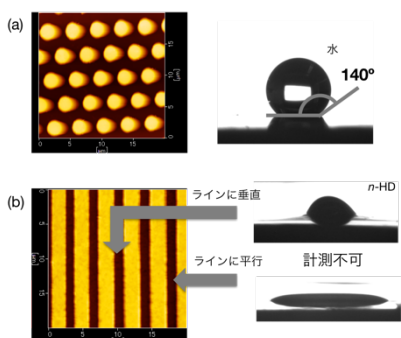


図 6 ナノインプリントされたブランク SBR 上での液滴の形状と接触角; (a) ピラー, (b) ライン

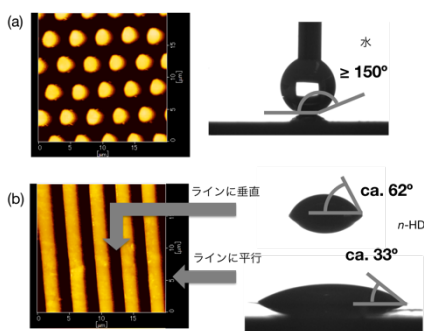


図 7 ナノインプリントされた SBR+F 上での液滴の形状と接触角; (a) ピラー, (b) ライン

P(F8A-co-StMA) が、微細構造が形成されたゴム表面上においても濃縮が起きていることを確認するために、XPS 測定による最表面の化学状態分析を実施した。図 8 にブランク SBR と SBR+F の XPS の定性分析の結果を示す。SBR+F において、ブランク SBR では観測されていないフッ素由来のピーク (700 eV 付近) が確認された。この結果は、SBR+F の表面に P(F8A-co-StMA) が存在していることを示唆するものである。以上から、微細構造形成後も含フッ素高分子の表面への濃縮は維持されていると考えられる。

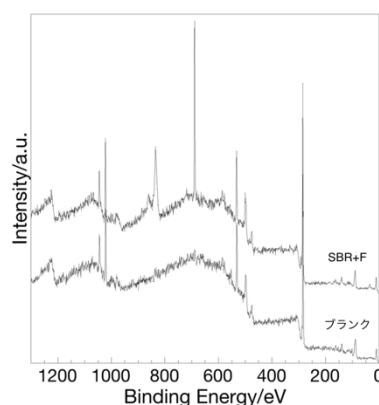


図 8 ブランク SBR と SBR+F の XPS サーベイススペクトル

以上、本研究では、含フッ素共重合体の表面濃縮により改質したゴム材料の機能性向上を目的として、ゴム表面への微細構造形成を検討した。ナノインプリント法による微細構造形成を試みたところ、サブミクロン～ナノメートルオーダーの構造形成が可能である事を見出した。また、微細構造が形成されたゴム表面では、構造に応じたぬれ特性 (超撥水・ぬれの異方性) を発現する事が確認された。さらに、含フッ素高分子を添加したゴムでは、微細構造を形成させた表面上においてもフッ素の表面濃縮が起きている事が明らかとなった。以上より、機能性分子の濃縮による表面改質と、微細構造形成による表面特性の高機能化を両立させた、新たな表面改質法の知見を得ることができた。

#### <謝辞>

ナノインプリンターによる微細構造形成に際してご協力いただいた九州大学・高原淳教授に心よりお礼申し上げます。

#### <引用文献>

- ① 角田光雄, ぬれ技術ハンドブック (2001).
- ② T. Seki et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 5988 (2013).
- ③ 本田幸司, 兵庫県立工業技術センター研究報告書, **24** (2015).
- ④ 例えば, K. Tsuji et al., *Langmuir*, **12**, 2125 (1996).
- ⑤ 例えば, T. S. Wong et al., *Nature*, **477**, 443 (2011).
- ⑥ S.Y.Chou et al., *Appl.Phys.Lett.*, **67**, 3114 (1995).
- ⑦ A.W.Neumann et al., *J.Colloid Interface Sci.*, **38**, 341 (1972).

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 10 件)

- ① Koji Honda, Surface Modification of the Rubber Material by the Addition of the

Fluorine-containing Copolymers and the Fabrication of Nano-Structures, 6th World Congress on Adhesion and Related Phenomena, 2018 年 2 月, Catamaran Resort Hotel and Spa, San Diego, California (USA).

- ② 本田 幸司, フッ素系高分子を利用したゴム材料の表面改質に関する研究, プラスチック加工研究会1月例会, 2018年1月, ホテルコンサルト(大阪)。
- ③ 本田 幸司, ゴム材料へのナノインプリント法による微細構造形成, 第28回エラストマー討論会, 2017年11月, 京都大学宇治キャンパス(京都)。
- ④ 本田 幸司, ナノインプリント法により微細構造が形成されたゴム材料の表面特性, 第66回高分子討論会, 201年9月, 愛媛大学城北キャンパス(愛媛)。
- ⑤ Koji Honda, Control of the Surface Properties of Rubber Materials due to the Addition of the Fluorine-containing, IRC 2016 Kitakyusyu, 2016年10月, 北九州国際会議場(福岡)。
- ⑥ 本田 幸司, フッ素系共重合体を利用したゴム材料表面のぬれ性制御, 成形加工学会第27回年次大会, 2016年6月, タワーホール船堀(東京)。
- ⑦ 本田 幸司・長谷朝博, 含フッ素共重合体添加によるゴム材料のぬれ性制御, 第27回エラストマー討論会, 2015年12月, 北九州国際会議場(福岡)。
- ⑧ 本田 幸司・長谷朝博, 含フッ素共重合体の添加によるゴム材料表面のぬれ性制御, 第24回ポリマー材料フォーラム, 2015年11月, タワーホール船堀(東京)。
- ⑨ 本田 幸司・長谷朝博, フルオロアルキル基を有した共重合体の添加によるゴム材料の表面改質, 第16回高分子表面研究討論会, 2015年11月, 株式会社島津製作所三条工場内本館セミナーホール(京都)。
- ⑩ 本田 幸司・長谷朝博, 含フッ素共重合体を利用したゴム材料の表面改質, 第61回高分子研究発表会(神戸), 2015年7月, 兵庫県民会館(兵庫)。

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

<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・皮革工業技術  
支援センター・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

(4)研究協力者  
なし