

令和 7 年 6 月 23 日現在

機関番号：84510

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2024

課題番号：20K05145

研究課題名（和文）表面濃縮を誘起する含フッ素接着材料の開発と異種材料との接合

研究課題名（英文）Development of fluorine-containing adhesive materials that induce surface migration and adhesion of dissimilar materials

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） 2,700,000円

研究成果の概要（和文）：親水基としてポリエチレングリコール鎖を有する炭化水素モノマーと、空気界面への配向が起こりやすいフッ素基含有モノマーとの共重合体を合成した。合成した共重合体は、親水基とフッ素基の割合に応じた表面特性を示した。共重合体を天然ゴムに添加したところ、添加した共重合体に応じた表面のぬれ性の変化が確認された。また、ゴムの表面分析より、表面に添加した共重合体が表面に存在していることが確認された。さらに、深さ方向分析を行ったところ、共重合体がゴムの最表面に濃縮していることが明らかとなった。表面への偏斥が起こりにくいと考えられる親水性の物質でもフッ素部位が在ることによって表面偏斥が起こることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ゴム材料の表面改質・接着に関する研究は、材料特有の複雑さ（多種多様な添加剤の存在、製造プロセスの多さ）により、基礎的な研究が十分に行えていない。また、近年の世界情勢の変化により、高付加価値な材料の開発は必須であると言える。今回の成果は、ゴムの表面のみを撥水のみならず、親水性へと変化させる手法を見出したことから、接着などへの応用が期待され、非常に有意義な結果であったと考えられる。また今回はゴム材料に着目したが、他の材料への応用できる可能性も大いにあるため、更に研究が進展すれば波及効果は高いと考えられる。

研究成果の概要（英文）：Copolymers were synthesized from a hydrocarbon monomer with a polyethylene glycol chain as a hydrophilic group and a fluorine-containing monomer. Copolymers showed surface characteristics according to the ratio of hydrophilic groups to fluorine groups. The synthesized copolymers were added to natural rubber. The contact angle measurement of the rubber with copolymers was confirmed a change in the wettability of the surface according to the copolymers. In addition, a surface composition of the rubber was measured by X-ray photoelectron spectroscopy, and it was confirmed that the copolymers were concentrated at the rubber surface. Furthermore, a depth profile analysis was performed to evaluate the distribution from the surface, and it became clear that the copolymers were concentrated on the outermost surface. It was revealed that even hydrophilic substances can experience surface segregation due to the presence of fluorine groups.

研究分野：高分子材料

キーワード：高分子材料 ゴム材料 フッ素系高分子 表面濃縮 接着 ぬれ性 撥水性 高分子表面

### 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、タブレット端末等の普及により、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接着性の制御、異種材料との接着など、その重要性はますます高まっている。

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という手法が注目を集めている [2]。

著者この手法に着目し、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 [3, 4]。

その結果、高撥水撥油性の含フッ素共重合体を添加したゴム材料では、添加剤が表面に濃縮し撥水撥油性が向上することが明らかとなった (図 1)。さらに、その表面に対して微細なナノ構造を構築することで構造に応じた特性 (超撥水性など) を示すことも明らかとした (図 2)。

以上のように、ゴム材料における新たな表面改質法を見出した。この手法をさらに応用するべく、撥水撥油性以外の表面特性として、接着性に着目した。ゴム材料において、同種または異種材料と接着させる技術は実用上重要である。例えば、ピストン部に用いられる汎用ゴムの滑りを良くするためにフッ素樹脂フィルムを接着させる、または、異種材料である金属部品との接着、といった事象である。

従来の接着技術としては、プラズマ処理、プライマー・接着剤の塗布、加硫時に接着させる手法などが挙げられるが、工程が煩雑となるため、簡便で高効果な手法の開発が求められている。

### 2. 研究の目的

そこで本研究では、これまでの成果により見出した、表面濃縮現象と微細構造構築による表面改質手法を応用し、ゴム材料における簡易かつ強靱な接着技術を開発する (図 3)。さらに、ゴム以外の材料への応用も検討し、本手法の汎用性を評価する。

接着は種々の物理的・化学的現象を複合した現象であるため、そのメカニズムには多くの不明点がある。さらに、ゴム材料に関しては、多数の添加剤が含まれており、それらが予期せず接着に寄与、または阻害するといった事例もあり、研究が進んでいない。本研究では、新たな接着技術と同時に、接着現象のメカニズム解明の一助となることが期待される。

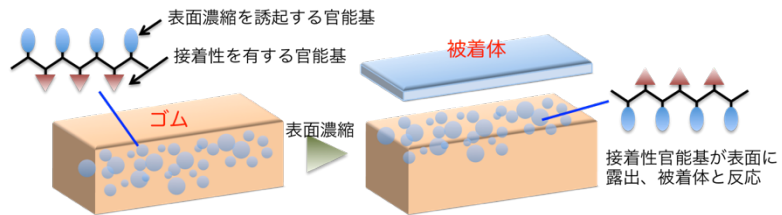


図 3 研究方法の概念図

### 3. 研究の方法

上述のように、フルオロアルキル基を有したアクリレート [5] と炭化水素系のアクリレートとの共重合体を合成し、ゴム材料への添加を行った結果、共重合体が表面へ濃縮し撥水撥油性が向上することが明らかとなっている。これは表面自由エネルギーが低い、フルオロアルキル基が空気界面へ濃縮しやすいためと考えられる。この現象を利用し、炭化水素系アクリレートの代わりに、親水性の官能基を有する化合物との共重合とした場合、表面が親水性を示す可能性がある。そこで、親水性基としてポリエチレングリール (以下、PEG) 鎖を有する化合物とフルオロアルキル基を有するアクリレートとの共重合体を合成し、ゴム材料への添加を行った。さらに、添加後ゴムの各種評価を行った。

### 4. 研究成果

フルオロアルキル基を有した化合物としては、2-(perfluorooctyl)ethyl acrylate (以下、F8A) を使用した。PEG 鎖を有した化合物として Polyethylene Glycol Monomethyl Ether Acrylate (以下、

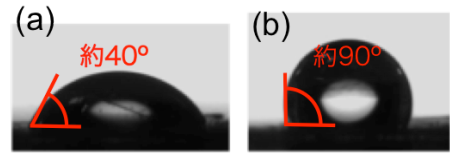


図 1 ゴム表面の滴 (ヘキサデカン) の様子, (a) 未添加, (b) 含フッ素共重合体添加

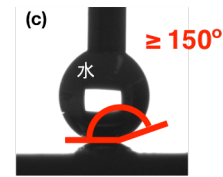
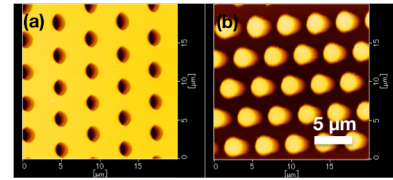


図 2 (a)モールドおよび(b)転写後のゴム表面の走査型プローブ顕微鏡像, (c) 転写後のゴム表面の水滴の様子

PEGMA)を用いた(図4)。ゴムとの親和性向上のため、Stearyl Acrylate (以下、StA)を共重合した物も合成した。重合はラジカル重合を用いた(開始剤:AIBN, 溶媒:酢酸ブチル, モノマー濃度20wt%, 反応温度353 K, 反応時間:20時間, 精製:再沈殿(ヘキサソ))。F8AとPEGMAの割合を1:9, 5:5で共重合したもの、F8AとPEGMA, StAを1:8:1で共重合したもの、PEGMA単体で重合したものを準備した。いずれも収率80%以上で、粘稠な状態で得られた。

合成したポリマーのぬれ性について接触角測定により評価を行った。各種ポリマーの5wt%メタノール溶液を調整後、アセトンにて超音波洗浄を行ったシリコンウェア上にスピコート法(2000rpm, 30sec)で製膜を行った。接触角測定(DSA-100S, Krüss製)は、水、ヨウ化メチレン、n-ヘキサデカンに対する静的接触角を測定した(表1)。いずれも水に対する接触角が30°以下の親水性を示した。①と②については、ヘキサデカンに対する接触角が60°以上と高い撥油性を示した。これはフルオロアルキル基の撥油性を反映していると考えられる。一方で、StAが導入された③については、撥油性が低くなっている。StAは炭化水素であるため、撥油性が低いいため、その影響が反映されていると考えられる。PEGMA単体のポリマー④では、全ての液体に対して低い接触角を示した。

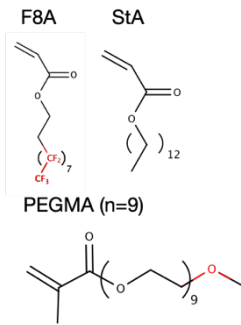


図4 各種化合物の構造

表1 各種ポリマー薄膜の接触角

	静的接触角/°		
	水	CH2I2	n-HD
①F8A : PEGMA = 1 : 9	20.0	26.2	62.3
②F8A : PEGMA = 5 : 5	26.2	23.7	77.2
③F8A : StA : PEGMA = 1 : 1 : 8	20.5	12.8	31.7
④PPEGMA	14.5	13.7	13.7

合成したポリマーの化学組成をエックス線光電子分光(XPS)分析(PHI5000 VersaProbe II, ULVAC-PHI(株)製)により評価した。図5にポリマー②の各元素のスペクトルを、表2に各ポリマーの元素比を示す。F1s由来のピークが確認されたことや、C1sスペクトルにおいてF8Aに由来する-CF2-や-CF3、PEGMAに由来する-C-O-C-のピークが確認されたことから、共重合体となっていると考えられる。また、元素比を確認してみるとモノマーの比率に比べてフッ素が高濃度で検出された(④)についてはコンタミと思われる)ことから、フッ素部位が薄膜表面に濃縮していると考えられる。

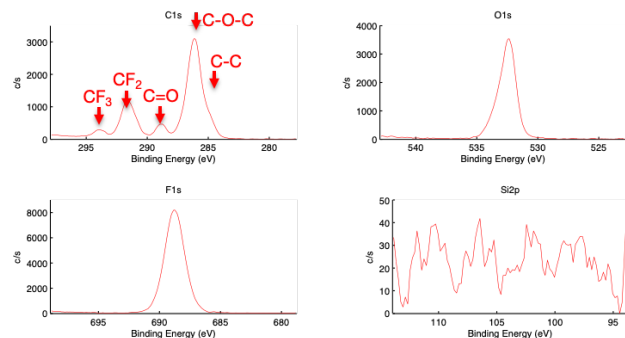


図5 ポリマー②のXPSナローズペクトル

表2 各ポリマーの元素比

	元素比/%			
	C <sub>1s</sub>	O <sub>1s</sub>	F <sub>1s</sub>	Si <sub>2p</sub>
①F8A : PEGMA = 1 : 9	51.75	27.58	20.67	0
②F8A : PEGMA = 5 : 5	49.79	17.06	33.15	0
③F8A : StA : PEGMA = 1 : 1 : 8	60.06	24.79	15.15	0
④PPEGMA	64.19	32.13	1.48	2.2

次に合成したこれらのポリマーをゴムへ添加し、表面特性の評価を行った。ゴムとしては天然ゴム(NR)を用いた。表3に示す配合に基づき、オープンロールを用いて混練を行った。混練後、加硫判定機にて加硫時間を計測後、加熱プレスにて加硫成形を行った(150°C, 10MPa, 4~8分)。成形したゴムシートを用いて、力学特性を引張試験、ぬれ性を接触角測定、表面組成をXPS測定によって評価した。

引張試験は材料試験機(AG-20kNXDPlus, 島津製作所製)を用いて行った。試験片はダンベル状(3号ダンベル)に打ち抜いたものを用いて試験を行った(引張測定500mm/min)。図6に各

表3 配合組成

	phr
NR	100.00
酸化亜鉛	5.00
硫黄	2.25
ステアリン酸	2.00
加硫促進剤*	0.70
合成したポリマー	1.00

\* N-tert-ブチルベンゾチアゾール-2-スルフェンアミド(TBBS)

ゴムシートの応力-ひずみ曲線を示す (NR blank は合成したポリマーが未添加の試料)。いずれも 30MPa 程度の引張強度、700%程度の伸びを示した。ポリマーの添加による力学物性の低下は見られなかった事から、少なくとも 1phr の添加ではゴムの力学物性影響を与えない事が示された。

次にゴムシートのぬれ性を接触角測定により評価した。測定は前述の方法にて行った。また、水とヨウ化メチレンに接触角を用いて、Owens-Wentdt の式でより表面自由エネルギーを計算した。各ゴムシートの接触角および表面自由エネルギーを表 4 に示す。結果としては、ポリマー② (F8A と PEGMA の割合が 5:5) を添加したゴムシートにおいて、水の接触角の低下およびヘキサデカンに接触角の上昇が確認され、表面自由エネルギーの変化も同様に確認された。ポリマーが親水撥油性であったことから、それに応じたぬれ性の変化を示したと考えられる。従って、ポリマーが表面に移行していると考えられる。一方で、他のポリマーに関しては変化が軽微であったことから、添加量が少ないため、全体として移行したポリマーの量が少ない、あるいはフッ素部位の割合が少ないため移行がしづらかったのではないかと考えられる。

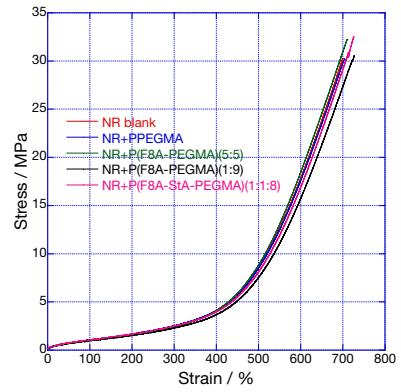


図 6 各ゴムの応力-ひずみ曲線

表 4 各ゴムシートの静的接触角と表面自由エネルギー

	静的接触角 $^{\circ}$						表面自由エネルギー/mNm $^{-1}$		
	水		CH $_2$ Cl $_2$		n-HD		$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$	$\gamma_s$
NR blank	103.8	$\pm 1.8$	78.5	$\pm 3.4$	41.1	$\pm 2.1$	17.1	1.4	18.5
NR+PPEGMA	107.7	$\pm 4.5$	78.3	$\pm 2.9$	38.8	$\pm 0.8$	17.8	0.6	18.4
NR+P(F8A-PEGMA)(5:5)	102.6	$\pm 3.0$	74.8	$\pm 1.0$	59.1	$\pm 0.6$	19.2	1.3	20.4
NR+P(F8A-PEGMA)(1:9)	103.4	$\pm 2.5$	71.1	$\pm 3.6$	40.8	$\pm 3.6$	21.5	0.8	22.3
NR+P(F8A-StA-PEGMA)(1:1:8)	103.1	$\pm 2.0$	77.3	$\pm 5.5$	42.3	$\pm 1.6$	17.7	1.4	19.2

ゴム表面へポリマーが移行していることを確認するため、XPS 測定を行った (測定方法は前述と同様)。試料は最も接触角の変化が大きかった NR+P(F8A-PEGMA)(5:5)を用いた。図 7 に XPS の定性分析のスペクトルと各元素のスペクトルを示す。

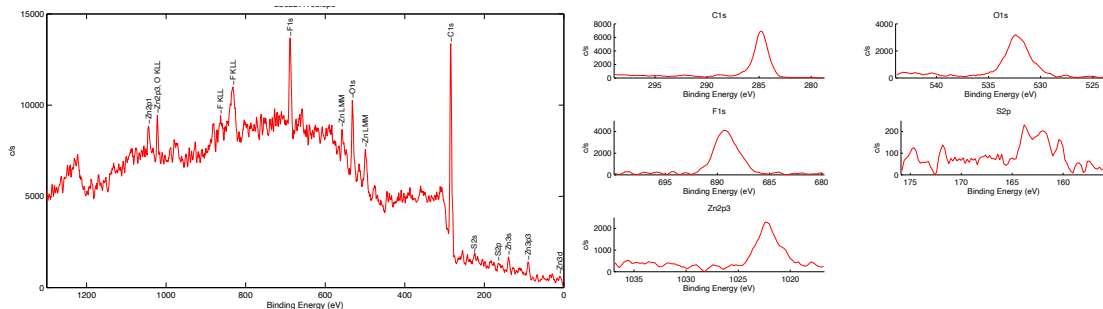


図 7 NR+P(F8A-PEGMA)(5:5)シートのサーベイススペクトル (左) とナロースペクトル (右)

定性分析において、ゴム由来の元素 (C, O, S, Zn) 以外にフッ素 (F) 由来のピークが確認された。各元素の分析においてもフッ素が明瞭なピークとして確認されており、C1s のスペクトルにて -CF $_2$ - や -CF $_3$  に由来すると思われるピークが確認された。以上の事から、添加したポリマーが表面に移行していると考えられる。また、元素の比率を算出したところ、F は 10%程度であった。添加量 (1phr) に比べて濃度が高い事から、表面に移行し、更に濃縮していると考えられる。ふこの濃縮を確認するために、同測定の深さ方向分析を行った。スパッタにはアルゴンガスクラスタライオン銃を用いた (加速電圧 5KV, ラスタサイズ 2mm x 2mm)。スパッタの時間に対する各元素の組成の変化を図 8 に示す。スパッタの時間が進むに連れて、フッ素の濃度が低下していく様子が観察された。この事から、ポリマーが表面に濃縮していることが示された。ただ、スパッタ 20 分後も 1%程度のフッ素が確認されたことから、全てが表面に移行しているわけではなく、バルクにもある程度分散している可能性がある。

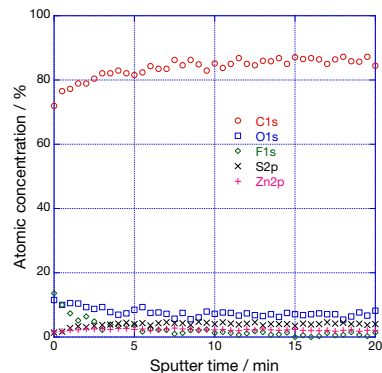


図 8 NR+P(F8A-PEGMA)(5:5)シートの深さ方向の組成変化

以上、本研究では親水性の官能基とフッ素部位を有する共重合体の合成を行い、親水性と撥油性を示すポリマーを合成した。合成したポリマーをゴムに添加したところ、一定の割合のポリマ

ーにおいて、力学物性を変化させる事無く、表面への濃縮によるぬれ性の変化が確認された。この結果は、通常は表面濃縮を起こし得ない化合物であっても、フッ素系の官能基を付与することで、表面濃縮が誘起させれ、更に親和性のある物質との接触により官能基の反転（例：水の接触による親水基の露出）が起こることを示唆している（図9）。

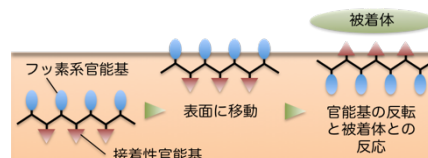


図9 表面濃縮の概念図

今回の検討では、接着性が向上する程の表面特性の変化は見られなかったものの、フッ素部位の割合や添加量を最適化することで、接着性を大きく向上させる事は可能であると考えられる。現在、今回の結果を基にポリマーの最適化と接着性向上を狙い、研究を継続して実施している。

#### <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] 本田幸司, 兵庫県立工業技術センター研究報告書, **27** (2018).
- [5] K. Honda et.al., *Macromolecules*, **38**, 5699 (2015).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 本田幸司
2. 発表標題 フッ素系高分子の機能発現のメカニズム解明と他分野への応用
3. 学会等名 第210回フィラー研究会
4. 発表年 2025年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------