

〔日本学術振興会 科学研究費助成事業・基盤研究 C〕

## 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

本田 幸司

### 1 目的

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<sup>1)</sup>。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。

ぬれ性の制御を含めた表面の改質法として、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<sup>2)</sup>。著者はこの手法に着目し、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<sup>3,4)</sup>。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。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。

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が、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。

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1）。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。

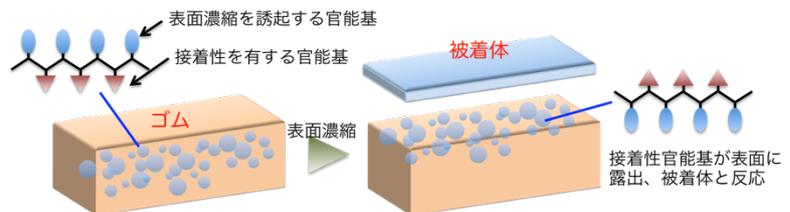


図1 研究方法の概念図

### 2 実験方法

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<sup>5)</sup>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。

### 3 結果と考察

#### 3.1 PEG鎖を有するフッ素系高分子の合成と表面特性の評価

フルオール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、PEGMA) を用いた (図 2)。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 (ヘキサン))。F8A と PEGMA の割合を 1:9, 5:5 で共重合したものの、F8A と PEGMA, StA を 1:8:1 で共重合したものの、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、生成物は粘稠な状態であった。

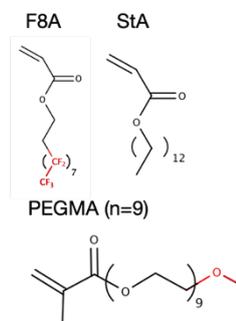


図 2 各種化合物の構造

合成したポリマーのぬれ性を接触角測定により評価した。各種ポリマーの 5wt%メタノール溶液を調製後、アセトンにて超音波洗浄を行ったシリコン基板の上にスピコート法 (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 (CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>)、*n*-ヘキサデカン (*n*-HD) 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、撥油性が低く、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。

表 1 各種ポリマー薄膜の接触角

	静的接触角/°		
	水	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	<i>n</i> -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

続いて、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 3 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。F<sub>1s</sub> 由来のピークが確認された事や、C<sub>1s</sub> スペクトルにおいて F8A に由来する -CF<sub>2</sub>- や -CF<sub>3</sub>、PEGMA に由来する -C-O-C- のピークが確認された事から、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) 事から、フッ素部位が薄膜表面に濃縮していると考えられる。

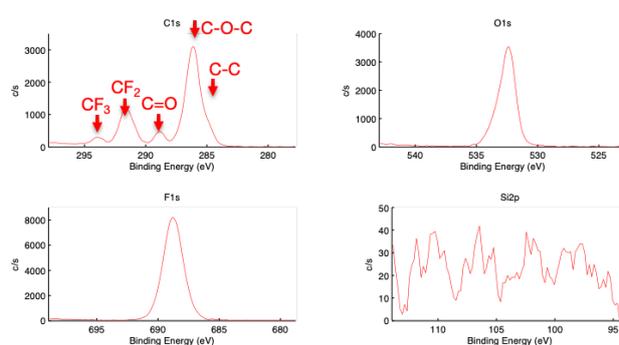


図 3 ポリマー②の XPS ナROWSPEKTRU

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

### 3.2 PEG鎖を有するフッ素系高分子のゴムへの添加と力学物性の評価

合成したポリマーをゴムへ添加し、まずは力学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によって評価した。

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)

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4に各ゴムシートの応力-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に影響を与えない事が示された。

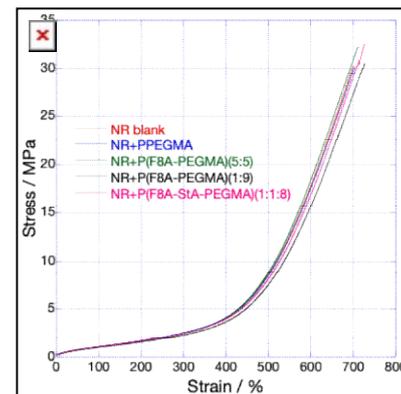


図4 各ゴムの応力-ひずみ曲線

### 3.3 ゴムの表面特性

上記で作製したゴムの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。各ゴムシートの接触角および表面自由エネルギー (水と CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> の接触角を用いて、Owens-Wentdt の式より計算) を表4に示す。

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/°						表面自由エネルギー/mNm <sup>-1</sup>		
	水		CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>		n-HD		γ <sub>s</sub> <sup>d</sup>	γ <sub>s</sub> <sup>p</sup>	γ <sub>s</sub>
NR blank	103.8	±1.8	78.5	±3.4	41.1	±2.1	17.1	1.4	18.5
NR+PPEGMA	107.7	±4.5	78.3	±2.9	38.8	±0.8	17.8	0.6	18.4
NR+P(F8A-PEGMA)(5:5)	102.6	±3.0	74.8	±1.0	59.1	±0.6	19.2	1.3	20.4
NR+P(F8A-PEGMA)(1:9)	103.4	±2.5	71.1	±3.6	40.8	±3.6	21.5	0.8	22.3
NR+P(F8A-StA-PEGMA)(1:1:8)	103.1	±2.0	77.3	±5.5	42.3	±1.6	17.7	1.4	19.2

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。このことから、ポリマーがゴム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。この要因としては、フッ素部位の割合が少ないためゴム表面への移行がしづらかったのではないかと考えられる。

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 5 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。

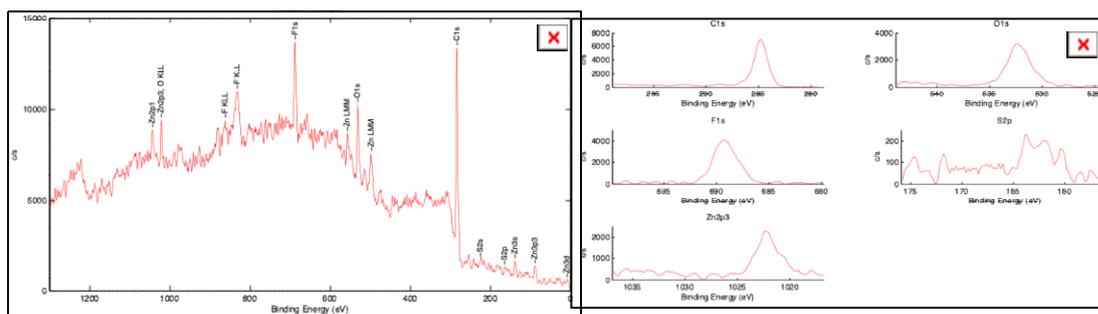


図 5 NR+P(F8A-PEGMA)(5:5)シートのサーベイスペクトル（左）とナロースペクトル（右）

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。以上のことから、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、フッ素は 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。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, ラスターサイズ 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 6 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。

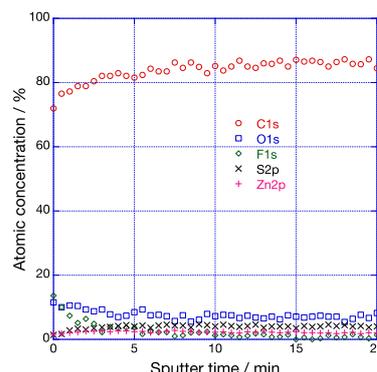


図 6 NR+P(F8A-PEGMA)(5:5)シートの深さ方向の組成変化

以上の結果より、ポリマーが表面に濃縮していることが示された。ただし、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。

#### 4 結論

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、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

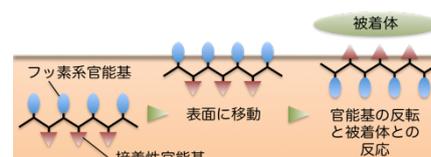


図 7 表面濃縮の概念図

を示唆している（図7）。

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。

#### 参考文献

- 1) 角田光雄, む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).

(問合せ先 本田 幸司)

(校 閲 福住 正文)