

Studies on Surface Modification Using Fluorinated Polymer Nanosheets(フッ素系高分子 ナノシートを用いた表面改質に関する研究)

著者	Aminuzzaman Mohammod
号	3278
発行年	2004
URL	http://hdl.handle.net/10097/8550

氏名	あみぬざまん もはんまど Aminuzzaman Mohammad
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成16年9月8日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)材料化学専攻
学位論文題目	Studies on Surface Modification Using Fluorinated Polymer Nanosheets (フッ素系高分子ナノシートを用いた表面改質に関する研究)
指導教員	東北大学教授 宮下 徳治
論文審査委員	主査 東北大学教授 宮下 徳治 東北大学教授 戒能 俊邦 東北大学教授 正田 晋一郎

論文内容要旨

Modification of solid surfaces by polymer thin films with nanoscale thickness is a versatile and effective technique for tailoring their properties such as wettability, adhesion, lubrication, friction, and biocompatibility etc. Various approaches have been developed to modify the solid surfaces at nanoscale; layer-by-layer (LbL), self-assembled monolayer (SAM), and Langmuir-Blodgett (LB) technique etc. Especially LB technique is attractive one because of the fabrication of ultrathin films with a controlled thickness at a molecular size and well-defined molecular orientation. This thesis describes the potentiality and versatility of fluorinated polymer nanosheets to modify various surfaces at the molecular level. In *chapter 1* the general introduction to Langmuir-Blodgett (LB) technique, polymer LB film, properties of fluorinated polymer, reasons and various approaches for surface modification and objectives with outline of the studies have been discussed.

In *chapter 2* a novel amphiphilic fluorinated polymer, poly(*N*-1H,1H-pentadecafluorooctylmethacrylamide) (pC₇F₁₅MAA) has been synthesized by free-radical polymerization and investigated its spreading behavior on water surface to prepare fluorinated polymer nanosheet. pC₇F₁₅MAA takes a stable monolayer formation on the water surface in which the methacrylamide backbone is at the water

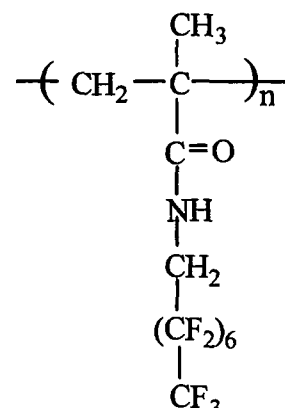


Figure1. Structural formula of pC₇F₁₅MAA

surface and the fluorocarbon chain is tilted toward the air. Monolayer thickness has been calculated by XRD and SPR measurements, and found to be 1.31 nm. The $pC_7F_{15}MAA$ LB film shows “odd-even” effect in contact angle and changes alternately between 114° (even) and 111° (odd). The $pC_7F_{15}MAA$ LB film has shown good thermal stability with keeping the surface properties up to $300^\circ C$. The fluoroalkyl chain is densely packed at the surface of the $pC_7F_{15}MAA$ LB film and takes highly oriented structure in which CF_3 groups expose to surface, leading to low critical surface tension compared with PTFE. The AFM results indicate that the surface morphology of $pC_7F_{15}MAA$ LB film strongly depends on the number of deposited layers.

In chapter 3 a series of novel copolymers of *N*-1H,1H-pentadecafluorooctylmethacrylamide with methacrylic acid ($pC_7F_{15}MAA-MAc$) have been synthesized to fabricate a well-ordered insoluble fluorinated nanocoating on solid substrates. All the copolymers form stable monolayer on the water surface and can be transferred onto solid substrates yielding Y-type LB film. All the copolymers show “odd-even” effect in contact angle and it change

alternately between 110° (even) and 105° (odd). Critical surface tension measurement reveals that the surfaces of copolymer LB films are covered mainly with CF_3 groups. All the copolymer LB films form smooth surface at nanoscale as observed by AFM.

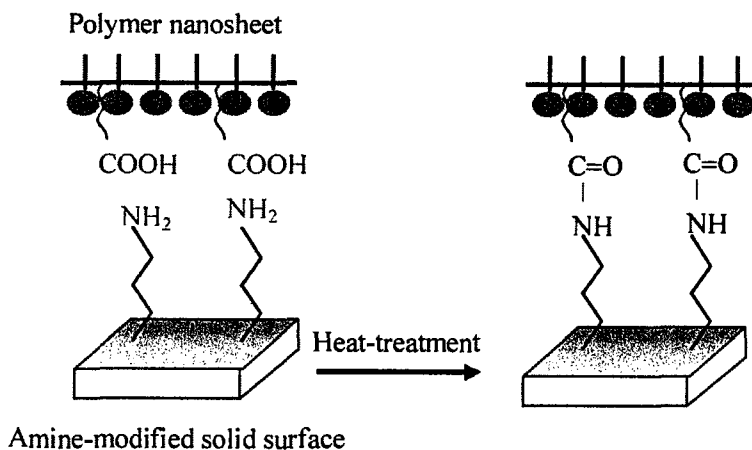


Figure 2. Fabrication of a nanocoating on a solid substrate

$pC_7F_{15}MAA-MAc$ polymer

nanosheet (LB monolayer) can be effectively coupled on aminosilane modified solid substrates by heat treatment ($215^\circ C$, 2 hr) to fabricate a stable nanocoating. This nanocoating has shown strong resistance to dissolution into common organic solvents, scratch resistance, low friction coefficient and strong lubricating durability.

In *chapter 4* as an application in biomedical fields of fluorinated polymer, the adsorption behavior of protein (BSA used as a model protein) by SPR on gold surface modified with highly ordered and low surface energy fluorinated polymer LB film is investigated. It has been found that BSA molecules have been adsorbed onto fluorinated polymer LB film surfaces from aqueous solution at pH 7.4 primarily through hydrophobic interactions. The BSA molecules may take side-on multilayer orientation during the adsorption process.

In *chapter 5* the effectiveness and versatility of fluorinated polymer LB film as a surface modifier to tailor the surface properties (without altering the bulk properties) such as adsorption, adhesion, hydrophilicity, hydrophobicity etc. of various surfaces (polymeric dental composite and polyimide) are discussed. The LB film modified teeth surfaces are able to prevent adsorption of coloring substances in a tea extract compare to the unmodified one due to the low surface energy of fluorinated coating and is expected to contribute greatly to dental health. Fluorinated polymer LB film (monolayer) is able to modify the polyimide surface to generate a hydrophobic surface, which behaves like an “artificial Teflon”.

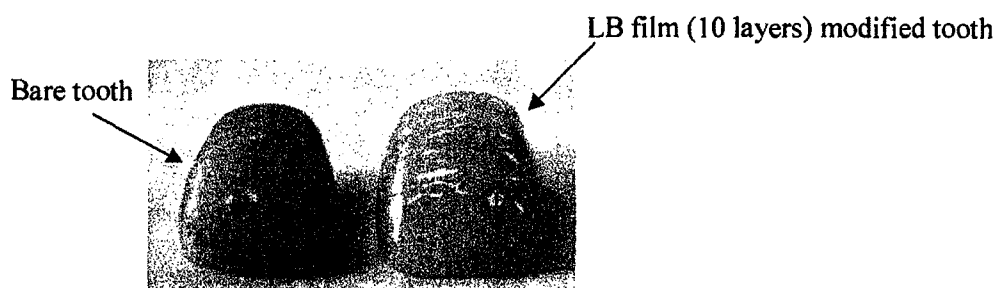


Figure3. Photographs of unmodified and modified teeth surfaces after immersion in a tea extract (90 days)

In *chapter 6* the summary of the thesis has been described.

The present thesis has been nicely clarified the potentiality of fluorinated polymer nanosheets to modify the various surfaces at nanoscale order and believed that the studies carried out here have a great impact in various fields such as thin film technology, surface nanotechnology, biomedical field, and dentistry etc.

論文審査結果の要旨

近年、ナノテクノロジーに関する期待が高まっており、有機、高分子を中心として分子レベルでの集積・組織化を通して様々な表面をナノコーティングする技術開発が注目を集めている。本論文ではフッ素系材料が撥水性、潤滑特性など興味深い表面特性を示すことに着目し、高分子超薄膜作製法の1つである Langmuir-Blodgett (LB)法を利用することでフッ素系高分子ナノシートを作製し、フッ素系高分子ナノシートによる表面改質について検討した研究の成果をまとめたものであり、全編6章より構成されている。

第1章は緒言であり、本研究の背景と目的について述べている。

第2章ではフッ素系高分子材料の合成およびそのLB膜形成能について検討を行っている。フッ化炭素鎖数7の側鎖を有するフッ素系両親媒性高分子 poly(*N*-1H, 1H-pentadecafluorooctylmethacrylamide) ($\text{pC}_7\text{F}_{15}\text{MAA}$) を合成し、その水面上での単分子膜挙動について検討を行っている。 $\text{pC}_7\text{F}_{15}\text{MAA}$ は垂直浸漬法により、高分子ナノシートとして固体基板上に累積することができ、累積層数の偶奇によって接触角が規則正しく変化することを見出した。また累積された $\text{pC}_7\text{F}_{15}\text{MAA}$ 高分子ナノシートの配向性や膜厚をX線回折やFT-IR、表面プラズモン共鳴法などにより評価し、フッ化炭素鎖がほぼ垂直に配向した1層あたり約1.3nmの高分子超薄膜であることを明らかにした。さらに $\text{pC}_7\text{F}_{15}\text{MAA}$ 高分子ナノシートが約300℃までの熱安定性を有することを明らかにしている。

第3章ではフッ素系高分子ナノシートの固体表面への化学結合を通じたナノコーティングに関して詳細に検討を行っている。*N*-1H, 1H-pentadecafluorooctylmethacrylamide とメタクリル酸(MAc)の共重合体 ($\text{pC}_7\text{F}_{15}\text{MAA-MAC}$) からなるフッ素系高分子材料を合成し、LB法により高分子ナノシートを作製している。アミン基とカルボン酸の間での熱化学反応に着目し、アミン基を末端に有するシランカップリング剤で処理した固体基板上に $\text{pC}_7\text{F}_{15}\text{MAA-MAC}$ 高分子ナノシートを累積し、215℃で2時間熱処理を施すことで、ナノメートルレベルの高分子超薄膜を化学的に強固に固定化することに成功した。固定化された $\text{pC}_7\text{F}_{15}\text{MAA-MAC}$ 高分子ナノシートについて耐有機溶剤性を検討したところ、通常の有機溶媒に対して非常に優れた耐有機溶剤性を示した。また、引掻抵抗試験により、固定化された $\text{pC}_7\text{F}_{15}\text{MAA-MAC}$ 高分子ナノシート表面が低摩擦係数を有すること、および摺動に対して安定な繰り返し耐性を有することが明らかとなった。

第4章ではフッ素系高分子ナノシートに対するたんぱくの吸着について検討している。表面プラズモン共鳴法や水晶振動子マイクロバランス測定法により、代表的なたんぱくである bovin serum albumin (BSA) のフッ素系高分子ナノシート上への吸着挙動を検討している。BSA は pH7.4 の条件下で水溶液に調製され、フッ素系高分子ナノシート上へのBSAの吸着を *insitu* でモニターしている。吸着分子とフッ素系高分子ナノシート表面間の疎水-疎水相互作用がBSAのフッ素系高分子ナノシート表面への吸着に最も影響を及ぼしていると考えられた。またBSA分子がサイドオン型の多層膜状態で吸着していることが示唆された。

第5章ではフッ素系高分子ナノシートの表面改質の応用展開について検討を行っている。高分子樹脂からなる人工歯をフッ素系高分子ナノシートで表面修飾することにより、茶成分の非特異吸着をおさえることができることを明らかにしている。また、ポリイミド薄膜表面にフッ素系高分子ナノシートを第3章で述べた方法で化学的に固定化することにより、耐熱性にすぐれたテフロンに匹敵する表面特性を有するフィルムを作製出来ることを見出した。医療やエレクトロニクス分野への応用展開が可能であることを示している。

第6章は本論文の総括である。

以上要するに本論文は、フッ素系高分子材料をLB法により高分子ナノシートとして調製し、その基礎的性質を明らかにした。さらにはフッ素系高分子ナノシートによる表面改質が様々な固体基板上で可能であることを示した研究であり、高分子化学及び材料化学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。