

《様式B》

研究テーマ	「蒸着重合法によるナノ多孔性材料の表面改質」		
研究責任者	所属機関名	静岡大学	
	官職又は役職	助教	
	氏名	松原亮介	メールアドレス matsubara.ryosuke@shizuoka.ac.jp
共同研究者	所属機関名		
	官職又は役職		
	氏名		

(令和3年度募集) 第34回 助成研究 完了報告書

1. 実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要

ナノ多孔質分離膜は、浄水をはじめ、酵素などの分子の分離・濃縮、医療分野での人工透析、ウイルス除去など多様な分野に応用されている。ナノ多孔質分離膜における課題として、タンパク質やコロイドなどの高分子汚染物質が膜表面や細孔内部に付着・堆積することによる細孔の目詰まりがあり、タンパク質の非特異的な吸着が起きないナノ多孔質分離膜の開発が必要とされている。タンパク質の非特異的な吸着を抑制するための方法としてポリエチレングリコール (PEG) による表面改質が有効であることが知られているが、ナノ多孔質内部まで均一に表面処理を行うことは困難である。本研究では、乾式の高分子成膜法である蒸着重合法によりナノ多孔質分離膜の内部まで表面改質を行うことための要素技術確立を目指した。以下に実施内容および成果の概要を記す。

(1) 防汚膜に最適な表面処理材の検討

ナノ多孔質膜の耐久性向上および PEG 固定化のための下地膜として、ジイソシアネートとジアミンの重付加によって得られるポリ尿素を選択した。蒸着重合法によりポリ尿素薄膜を成膜した後に、ジイソシアネートモノマーのみを供給することにより薄膜表面をイソシアネート基で終端し、その後連続して片末端にアミノ基を有する PEG モノマーを蒸着することによりポリ尿素薄膜の表面に PEG を固定化した。タンパク質吸着試験を行うための金電極付き水晶振動子を基板上に薄膜を製膜しタンパク質吸着試験を行ったところ、PEG で終端することによるタンパク質吸着の抑制が確認された。

(2) ナノ多孔質最深部への均一な表面処理方法の検討

蒸着重合法では、蒸発したモノマー分子は蒸発源から基板に直進するため、蒸発源に対向している基板面にしか薄膜を形成することができない。そこで、ナノ多孔質の最深部までモノマー分子が到達できるようにするため、成膜室内が粘性流領域になるように圧力を調整し、モ

ノマー気体の拡散によりナノ多孔質最深部の均一表面処理を試みた。多孔質膜の断面を電子顕微鏡で観察したところ、細孔内部の繊維まで均一にポリ尿素薄膜でコーティングされていることが確認された。

上記（１）と（２）の要素技術を合わせることにより、耐久性およびタンパク質の非特異的吸着抑制効果を併せ持つナノ多孔質膜の作製が可能になることが期待される。さらに、本手法はナノ多孔質分離膜だけでなく、複雑形状を有する様々な材料にも適用可能であることから、今後は分離膜以外の分野への応用展開も検討していきたい。

2. 実施内容および成果の説明

2. 1 研究背景

ナノ多孔質分離膜は、浄水をはじめ、酵素などの分子の分離・濃縮や、医療分野での人工透析やウイルス除去に応用されている。ナノ多孔質分離膜における課題として、タンパク質やコロイドなどの高分子汚染物質が膜表面や細孔内部に付着・堆積することによる細孔の目詰まりがあり、これにより物理洗浄や薬品洗浄による水処理コストが増加するといった問題がある。そのため、タンパク質の非特異的な吸着が起きないナノ多孔質分離膜の開発が必要とされている。タンパク質の非特異的な吸着を抑制するための方法としてポリエチレングリコール（PEG）による表面改質が有効であることが知られている。しかし、これまで報告されているPEG表面改質は溶液プロセスで行われており、ナノ多孔質内部まで均一に表面処理ができない、細孔が埋まってしまうという課題がある。

研究代表者はこれまでに乾式の成膜法である蒸着重合法による様々な材料の表面改質について研究を行ってきた。蒸着重合法は図 1 に示すように単純な真空蒸着法を応用して二種類のモノマー分子を共蒸着することで基板上に高分子薄膜を成長させる方法であり、溶液プロセスでは液溜まりしてしまうような鋭利な凹部の角や溶液が入り込めない細孔にもモノマー蒸気が入り込むため均一な成膜が可能である。さらに溶剤を用いないことから環境負荷を低減できるという利点もある。そこで本研究では蒸着重合法によりナノ多孔質分離膜の表面改質を行うことを目的として、（１）防汚膜に最適な表面処理材の開発、ならびに（２）ナノ多孔質最深部への均一な表面処理方法の確立、の 2 点について検討を行った。

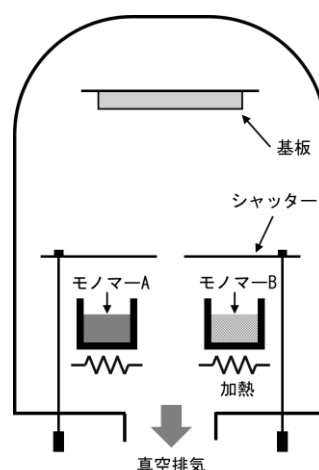


図 1 蒸着重合法の概略

2. 2 タンパク質吸着抑制ポリ尿素薄膜の作製

はじめに防汚膜に最適な表面処理剤の検討から行った。基材に要求される性能として、タンパク質吸着抑制効果を持つことに加え、物理的、化学的耐久性も求められる。本研究では高分子材料としてジイソシアネートとジアミンの重付加により得られるポリ尿素を選択し、その表面を PEG で終端することによりタンパク質抑制効果を付与することを目指した。

下地となるポリ尿素のモノマーとして、4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) と 1,12-dodecanediamine (DADD) を使用し、最表面に固定化する PEG は平均分子量 600 のポリエチレングリコールの片末端のヒドロキシ基をアミノ基で置換したもの (PEG600-NH₂) を用いた。蒸着基板にはシリコンウェハまたは金電極付き水晶振動子 (共進周波数 9 MHz) を用い、図 2 に示すステップに従い、目的とする薄膜を作製した。すなわち、①蒸着重合により MDI-DADD

を成膜後、②最表面をイソシアネート基で終端するために MDI のみを供給し、③最後に PEG600-NH₂ を蒸着し PEG を表面修飾したポリ尿素薄膜を作製した。薄膜の化学構造はシリコン基板上に成膜した試料の赤外分光 (IR) および X 線光電子分光 (XPS) スペクトルにより評価し、防汚性はリン酸緩衝液中のリゾチームの吸着量を水晶振動子マイクロバランス (QCM) 法により評価した。

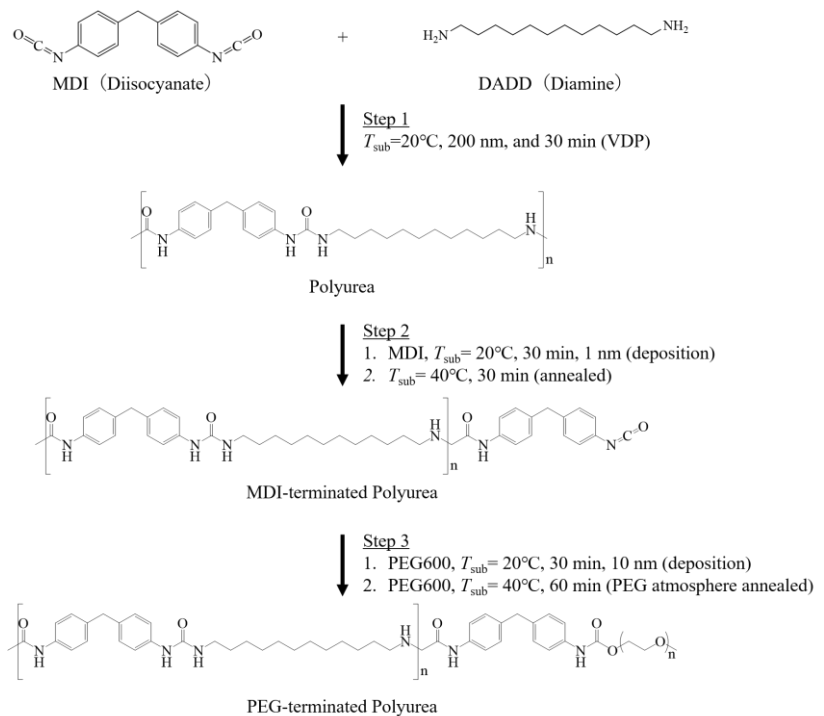


図 2 使用したモノマーおよび成膜手順

ページ数の都合上データは省略するが、IR スペクトルの結果から、作製した薄膜には 3330 cm^{-1} 付近に尿素結合由来の N-H 変角振動、1650 cm^{-1} 付近に尿素結合由来の C=O 伸縮振動が確認され、1500, 1600 cm^{-1} 付近に MDI 由来の芳香族骨格振動、2800, 2900 cm^{-1} 付近に DADD 由来の C-H 伸縮振動が確認されたことから、MDI と DADD が重合してポリ尿素薄膜が形成されていることが確認された。また、ポリ尿素薄膜と PEG 終端ポリ尿素薄膜の XPS スペクトルを解析した結果、PEG 終端ポリ尿素薄膜では、ポリ尿素の C=O 二重結合由来のピークに加え、

PEG の主鎖に含まれる C-O 結合由来のピークが確認された。このことから、ポリ尿素薄膜の表面は PEG 鎖で終端されていることが示唆された。

図 3 にリゾチーム吸着による (a) ポリ尿素薄膜と (b) PEG 終端ポリ尿素薄膜の共振周波数シフト (Δf) を示す。タンパク質を添加した後に Δf が減少したことから、いずれの膜についてもタンパク質の吸着が確認されたが、PEG 終端ポリ尿素薄膜へのタンパク質の吸着量は、ポリ尿素薄膜上への吸着量の半分に以下に減少していることが確認された。このことから、改善の余地はあるものの、ポリ尿素表面に終端した PEG 鎖の分子運動により、タンパク質の非特異的吸着を低減できることが示唆された。さらに、塩酸および次亜塩素酸ナトリウムへの 7 日間の浸漬試験を行っても結果に大きな差異はなく、薬品耐久性を有することも確認された。

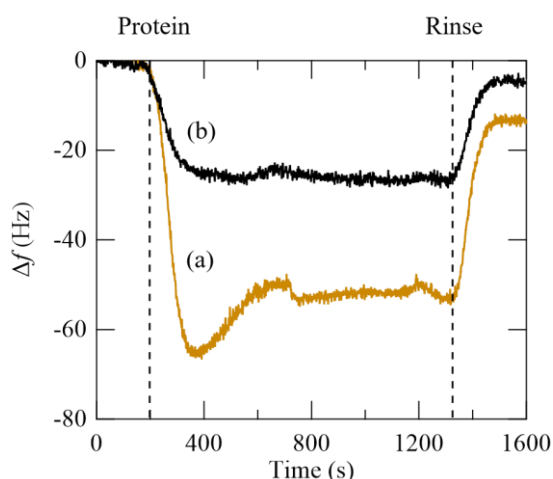


図 3 (a) MDI-DADD および(b)PEG 終端 MDI-DADD を成膜した水晶振動子表面におけるリゾチーム吸着による共振周波数の変化。

2. 3 複雑形状表面への成膜方法の検討

真空蒸着では、蒸発した分子は蒸発源から基板に直進するため、蒸発源に対向している基板面にしか薄膜を形成することができない。これは蒸着重合でも同じである。多孔質の表面改質のためには、多孔質の最深部までモノマー分子が到達できるようにする必要がある。そこで本研究では蒸着中にチャンバーと真空ポンプを接続するメインバルブを閉じることで敢えてチャンバー内の圧力を上げ、チャンバー内の気体が粘性流になるような圧力下での蒸着重合を試みた。

基材として不織布（キムワイプ）を用い、真空チャンバー内にセットした後に、チャンバー内を 2.0×10^{-3} Pa まで真空排気してからメインバルブを閉じ排気を止めた。その後モノマーとして MDI と DADD を同時に供給することで蒸着重合ポリ尿素薄膜を成膜した。モノマー供給時のチャンバー内の圧力は 1.0×10^0 Pa 程度であった。

成膜後の不織布の濡れ性を評価するために水接触角測定を行った。MDI-DADD の成膜前は不織布に水が完全に浸透し液滴が形成されなかったが、MDI-DADD 成膜後の不織布上では液滴が残り、その接触角は 108° であった（図 4）。さらに、エタノールを滴下した場合は MDI-

DADD を成膜した後もエタノールが完全に浸透したことから、水の液滴が残ったのは成膜により不織布の隙間が塞がったためではなく、不織布の繊維が内部までコーティングされたためであると推測される。これを確認するため、成膜後の不織布断面の電子顕微鏡観察を行ったところ、図 5 に示すとおり、不織布内部の繊維にも約 300 nm のポリ尿素が成膜されていることが確認され、粘性流領域の圧力で成膜することの有効性が確かめられた。

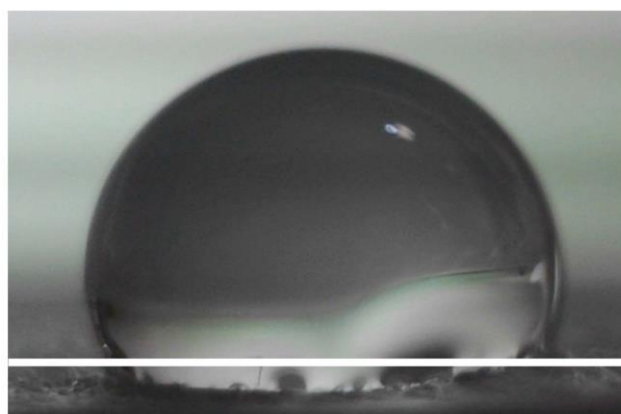


図 4 MDI-DADD 成膜後のキムワイプ上における水接触角

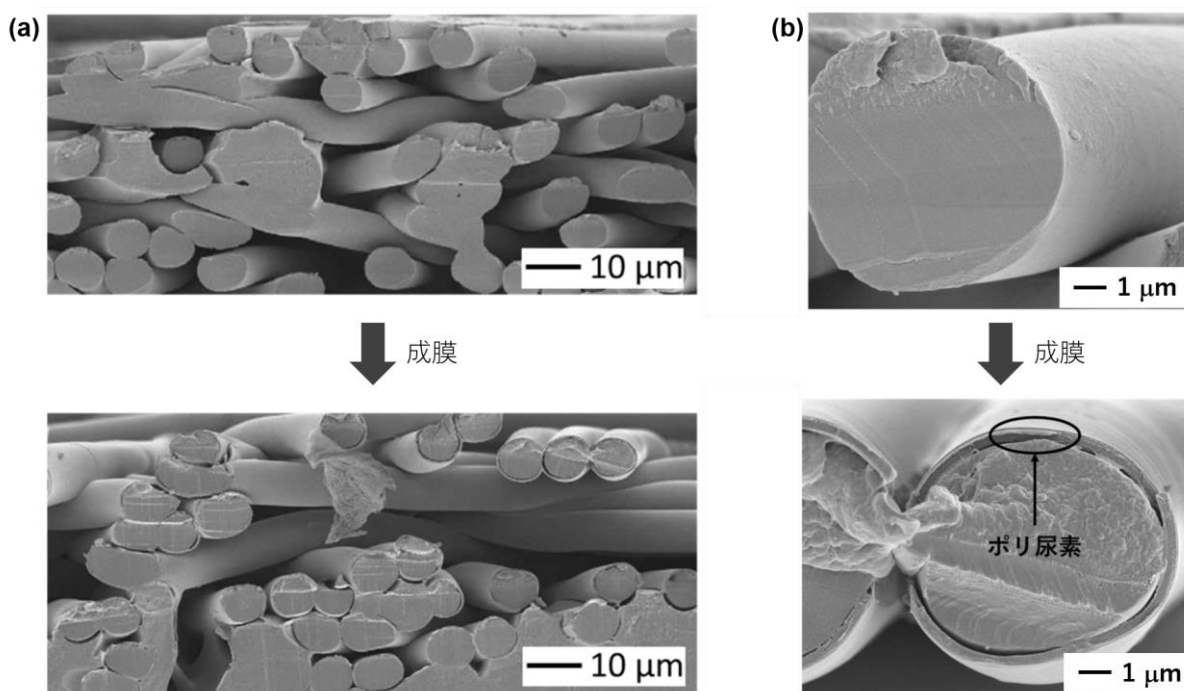


図 5 ポリ尿素成膜前後の不織布の断面 SEM 画像. (a) 1000 倍、(b) 10000 倍.

2. 4 まとめ

本研究課題では蒸着重合によるナノ多孔質の表面改質を目的として、防汚性を有するポリ尿素薄膜の作製および多孔質基材内部への均一コーティング条件について検討を行った。これらの要素技術を合わせることにより、耐久性およびタンパク質の非特異的吸着抑制効果を併せ持つナノ多孔質膜の作製が可能になることが期待される。さらに、本手法はナノ多孔質分離膜だけでなく、複雑形状を有する様々な材料にも適用可能であることから、今後はナノ多孔質素材以外の材料分野への応用展開も検討していきたい。