

分極処理されたPVDFフィルムの表面構造及び表面特性に関する研究

嶋田, 紘尚

<https://hdl.handle.net/2324/7396244>

出版情報 : Kyushu University, 2025, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



分極処理された PVDF フィルムの 表面構造及び表面特性に関する研究

嶋田 紘尚

第1章 序論.....	1
1.1 研究背景.....	2
1.2 高分子材料表面の特性、構造及び構造解析技術.....	3
1.2.1 高分子材料表面の特性と構造.....	3
1.2.2 高分子材料表面の構造解析技術.....	5
1.3 PVDF の機能及び構造.....	8
1.3.1 フッ素系高分子材料の特徴.....	8
1.3.2 PVDF の機能及びバルク構造.....	9
1.3.3 PVDF の表面特性及び表面構造.....	11
1.4 本論文の目的.....	12
1.5 参考文献.....	13
第2章 分極処理された PVDF フィルムの表面構造評価.....	22
2.1 緒言.....	23
2.2 実験.....	25
2.2.1 試料作製.....	25
2.2.2 PVDF フィルムのバルクの構造評価.....	26
2.2.3 SFG 分光測定.....	26
2.2.4 GIWAXD 測定.....	26
2.2.5 表面結晶化度測定.....	27
2.3 結果及び考察.....	27
2.3.1 分極処理によるバルクの凝集状態評価.....	27
2.3.2 分極処理された PVDF フィルムの表面の配向状態評価.....	31
2.3.3 分極処理された PVDF フィルムの表面の結晶化度の評価.....	35
2.4 結言.....	38
2.5 参考文献.....	39
第3章 分極処理された PVDF フィルムの濡れ性評価.....	43
3.1 緒言.....	44
3.2 実験.....	45
3.2.1 接触角測定.....	45
3.2.2 AFM 測定.....	45
3.2.3 XPS 測定.....	45
3.2.4 SFG 分光測定.....	45
3.3 結果と考察.....	46
3.3.1 分極処理された PVDF フィルムの濡れ性評価.....	46
3.3.2 分極処理された PVDF フィルムの表面粗さ評価.....	47

3.3.3 分極処理された PVDF フィルムの表面化学組成評価	48
3.3.4 分極処理された PVDF フィルムの表面構造再編成評価	48
3.3.5 分極処理された PVDF フィルムの濡れ性と表面凝集状態の関係	51
3.4 結言	55
3.5 参考文献	56
第 4 章 分極処理された PVDF に対する生体成分の吸着、接着及び細胞増殖評価 ...	61
4.1 緒言	62
4.2 実験	64
4.2.1 タンパクの吸着評価	64
4.2.2 細胞接着及び細胞増殖評価	64
4.3 結果と考察	65
4.3.1 分極処理された PVDF フィルムに対するタンパク吸着評価	65
4.3.2 分極処理された PVDF フィルム上での細胞の接着・増殖評価	67
4.4 結言	71
4.5 参考文献	72
第 5 章 結論	78
5.1 今後の展望	79
5.2 総括	81
5.3 参考文献	83
謝辞	84

第 1 章

序論

1.1 研究背景

日本は、世界の中でも急速に超高齢化社会が進んでいる。平均寿命は世界第1位と長寿国であるものの、健康上の問題で日常生活が制限されることなく生活できる期間である健康寿命とは約10年の開きがある¹⁾。2015年に採択された持続可能な開発目標(SDGs)では世界共通の社会課題に取り組み、人類全体の多様な幸せを達成するための目標が設定されている¹⁾²⁾。SDGsの提案を踏まえつつ日本独特の価値観を重ねて掲げられた第6期科学技術・イノベーション計画においては、経済的な発展をする上でひとりひとりの多様な幸せを追求できる世の中にしていくことが重要で、健康寿命の延長を含めた社会参加寿命を延長させることが求められている¹⁾³⁾。このためには、医療技術の更なる発展が求められ、医療機器やデバイス、材料の改良や創出が必要となる。

医療分野で用いられている材料は大きく分けると金属材料と非金属材料に分類され、非金属材料はセラミック、ガラス、高分子に分類される¹⁾⁴⁾。Figure 1-1は金属材料とセラミック材料、高分子材料の特徴を整理した図である。金属材料は、力学的特性、強度、靱性や延性が高く、長期間にわたる耐久性も有しており、多くの手術器具や力学的な信頼性を必要とする治療用器具として利用されている。しかし、耐摩耗性が低いこと、腐食や生体組織への影響が問題点として挙げられている。セラミック材料は腐食しないこと、無機成分で構成される骨や歯などと親和性があることから骨、関節や歯周辺部位などの治療用器具に使用されている。しかし、靱性が低いことが問題点として挙げられている。一方で、高分子材料は軽量で加工性と耐久性に優れており、医療機器の筐体、接着剤、治療用器具として幅広く利用されている。例えば、臓器損傷や臓器障害により健康や暮らしの質(Quality of life: QOL)が低下した患者さんに対して、人工的に臓器を代替してQOLを向上させることができる血液透析膜や人工臓器、人工血管、人工関節などに高分子材料が用いられている。他にも、生体が有する治癒能力を高めて人体機能を再建する材料、生体組織又は生体組織由来材料を作製して移植するような再生治療用の材料などもある。また、内視鏡やカテーテルなどのような、手術を受ける患者さんの身体への負担が小さく、早期に社会復帰が可能となる低侵襲性手術器具などにも利用されている。このように、高分子材料は様々な用途で用いられ、各用途で求められる特性に応じて、日々の改良や新たな材料の創出が行われている。

医療分野で用いられている材料に求められる要件としては、可滅菌性、非毒性、機能性、生体適合性、耐久性の5点が挙げられ、特に、可滅菌性、非毒性、機能性は必要不可欠な要件とされている。このため、材料全体(バルク)の特性、表面特性、生物学的特性が材料設計において重要である。高分子材料の多くは成型加工物として使用されることから、まず議論されるのは、引張強度、弾性率、破断伸びや衝撃強度などの高分子材料のバルクの力学的特性である。加えて、軽量、電気絶縁性、断熱性などの高分子材料の特徴についての議論がなされている。その次に、表面の親水、疎水性や荷電性などの表面特性や生体組織に対する反

応などが議論される。表面特性や生体反応の議論は、特に、体内に埋入して使用する医療機器において非常に重要となる。例えば、先に挙げた人工血管では血液と接触した際に、タンパクや血小板などの吸着を防ぐ表面や血液凝固が起こらないような表面の構築が必要となる。一方で、人工関節のように処置した部位の生体組織に対してアレルギー反応、細胞毒性等を引き起こさない親和性のある表面が要求されることがある。その他にも、濡れやすい表面や反対に撥水しやすい表面などを要求されることもある。また、単一の方法だけで高度な機能を発現することに限界があることから、最近では、複数の材料を複合化したり接触界面の物性を制御したりすることが議論される。例えば、骨接合材では、骨組織との親和性や高い機械強度と共に抜去手術による患者さんの身体的な負担を減らすため体内吸収性が求められ、生体吸収性高分子材料と親和性向上のため骨の主成分である無機物との複合化検討がなされている¹⁻⁵⁻⁶。このような接触界面で要求される特性は表面・界面の構造と密接にかかわっており、表面・界面の構造や組成の制御が重要な技術課題となっている。したがって、材料のバルク構造のみならず表面・界面の構造と機能に関する知見を集積させることが、将来的な材料設計には不可欠である。

	Polymer	Ceramic	Metal
Advantages	•High Processability •Flexibility •Lightweight	•High Mechanical Strength •High Wear Resistance	•High Mechanical Strength •High Fracture Toughness •Long Term Durability
Disadvantages	•Low Mechanical Strength	•Low Fracture Toughness	•Low Wear Resistance

Figure 1-1. Characteristics of each material as a biomaterial.

1.2 高分子材料表面の特性、構造及び構造解析技術

1.2.1 高分子材料表面の特性と構造

高分子材料の表面構造は、濡れ性、電気的特性、吸着性、コーティング性、接着性、生体不活性などの多くの特性において重要である。特に、体内で使用されるような医療材料においては、表面の化学組成¹⁻⁷⁻⁹、形状¹⁻¹⁰⁻¹²、機械特性^{1-7, 13-21}、結晶化度¹⁻²²⁻²³などの様々な表面因子がタンパク吸着や細胞接着、増殖、分化などの挙動に大きく影響していることが明らかとなっている。例えば、材料表面の化学組成は表面の濡れ性やゼータ電位に影響を及ぼ

す。細胞の初期の接着性は濡れ性を定量的に示す接触角とおおよそ相関があり、接触角が $60^{\circ}\sim 70^{\circ}$ 付近で最も接着しやすいことが報告されている¹⁻²⁴⁻²⁶。また、表面ゼータ電位も細胞の初期の接着性を決定していることが報告されており、ゼータ電位が 0 から正負いずれの状態に変化した場合においても細胞接着が増加する傾向が確認されている¹⁻²⁶⁻²⁷。表面の化学組成を変化させ、表面の濡れ性やゼータ電位を制御することで生体組織が吸着・接着しやすい表面や反対に生体組織が吸着・接着しにくい表面を構築できることが期待される。他にも、材料表面のナノ又はマイクロスケールの幾何学的形状により、細胞の配列状態が変化し分化に影響が及ぶこと¹⁻¹⁰⁻¹²や表面の弾性率が高く硬い表面の方が細胞の接着性が良いことなどが報告されている^{1-7, 13-21}。このように、目的の表面特性を発現させるためには、材料表面の構造を詳細に解析し、表面構造を制御した材料設計が求められる。

表面特性はバルクの構造よりも表面近傍の極めて薄い層(数分子からなる層)の分子鎖凝集構造と化学的構造が極めて重要な役割を果たしていることが知られている。また、最近では分析方法の発展により高分子の局所的な構造や分子運動も大きな影響を及ぼすことが明らかにされている。さらに、液体との界面や接合界面などの埋もれた界面構造の重要性も指摘されている。そのため、シランカップリング剤¹⁻²⁸⁻²⁹やポリマーブラシ¹⁻³⁰⁻³²などの化学的な表面改質技術、プラズマ処理¹⁻³³⁻³⁵やコロナ放電処理¹⁻³⁶⁻³⁷などの物理的な表面改質法、さらには表面・界面における分子間力や熱力学に関する議論が盛んに行われてきた。また、近年では、偏析現象を積極的に利用した表面改質技術も注目されている¹⁻³⁸⁻⁴⁰。

化学的な表面改質技術であるシランカップリング剤による処理は、異種材料との接着性向上、撥水性の向上、摩擦係数の低下のために行われる。シランカップリング剤は $R-Si(OCH_3)_3$ を主な基本構造としている。 $R-$ の部分に反応性を持たせた構造は $-OCH_3$ が水酸基等と結合し、 $R-$ 側がまた別の材料と反応することで接着性が著しく向上する。また、 $R-$ の部分にフッ素原子を有した構造は表面自由エネルギーを著しく低下させることができ、撥水性や摩擦係数を改善できる。ポリマーブラシによる処理はグラフト化する高分子の種類により、表面の濡れ性や運動性が制御できることから有機汚染、油汚染、生物汚染などを防ぐための検討がなされている。例えば、双性イオンを有する高分子を材料表面にグラフト化することで、表面の濡れ性や運動性が変わり、油汚染を防げることなどが報告されている¹⁻³⁰。

物理的な表面改質技術は処理速度が速い上、薬品や溶剤を使用せず廃液処理などの副次的な費用がかからないことから化学的な表面改質よりも多くの表面処理で使用されている。代表的な物理的処理方法であるプラズマ処理はガス分子を活性化させることでラジカルが生じ、高分子材料に作用することで $-COOH$ などの新たな官能基が生成し、高分子材料表面が親水化する。また、材料表面に微細な凹凸が形成される。プラズマ処理同様に代表的な物理的処理方法であるコロナ放電処理は、活性化した気体分子が高分子材料表面と反応して新たな官能基が生成し、親水化したり凹凸が形成されたりする。これらの物理的な処理は親水化

により接着剤との親和性を高め、かつ凹凸付与によるアンカー効果での接着性向上や濡れ性の制御による生体組織接着状態の改善が報告されている¹⁻⁴¹⁻⁴³。

表面・界面における分子間力や熱力学に関して、一般に、材料表面における分子鎖熱運動性は協同運動性の低下¹⁻⁴⁴⁻⁴⁶や末端基濃縮のため¹⁻⁴⁷⁻⁵⁴、バルクと比較して活性化していることが明らかにされている。Tanaka 等は走査型プローブ顕微鏡(SPM)を基にした走査型粘弾性顕微鏡(SVM)及び水平力顕微鏡(LFM)測定により表面の局所的な粘弾性を測定し、ポリスチレン(PS)のガラス転移点(T_g)がバルクと比較して表面で低下していることを明らかにした¹⁻⁴⁵。この結果は、表面において、末端基が表面濃縮されること、運動性を束縛する隣接セグメントが存在しないことによる協同運動性が低下すること等により説明されている^{1-45, 52}。⁵⁵。また、高分子材料がその非溶媒と接触すると、最外層に存在する分子が再編成されることが知られている^{1-39, 56-59}。Horinouchi 等はポリメチレンメタクリレート(PMMA)が水と接触した際の表面構造の再編成を評価し、水との接触により親水性のカルボニル基が表面配向することで表面が親水性に変化すること、表面構造再編成の α 緩和に基づく活性化エネルギーがバルクの β 緩和に基づく活性化エネルギーと比較して小さいことを報告した¹⁻⁵⁹。この結果は、水界面における高分子のダイナミクスに関して、膜厚方向に勾配があり、界面に近づくほど速くなることを示している。更に、Yamamoto 等は PMMA に表面改質剤である star-shaped polyhedral oligomeric silsesquioxane (s-POSS)を加えると s-POSS が表面に偏析し、水接触に伴う表面構造再編成速度が低下することを報告した¹⁻³⁹。

以上のように、表面改質技術はバルクの物性を維持したまま表面特性のみを改質するために表面近傍の構造を制御している。また、表面・界面における分子間力や熱力学状態はバルクの状態と異なっている。よって、表面構造をバルクの構造評価結果から予想や理解することは困難であることが明らかにされつつある。

1.2.2 高分子材料表面の構造解析技術

表面の改質や表面近傍の分子間力や熱力学状態を制御する上で、表面構造の解析技術は非常に重要となる。表面構造を解析する手法として、分光学的分析法、量子ビームによる回折や散乱法、顕微鏡観察などが挙げられる。先に述べた SPM だけでなく、X 線や中性子を用いた反射率測定、和周波発生(SFG)分光、飛行時間型 2 次イオン質量分析法(TOF-SIMS)などの表面・界面に対して敏感な測定手法や蛍光プローブを用いた位置選択的な分析手法は表面構造解析に非常に有用である。

X 線を用いた代表的な高分子材料表面の解析方法としては X 線光電子法(XPS)が挙げられる。XPS 測定は軟 X 線(AlK_{α} 、 MgK_{α})を材料表面に照射した際に材料表面を構成する元素固有の各内殻軌道から放出される光電子の運動エネルギーと強度から材料表面の化学組成を解析する方法である。エネルギーを失うことなく材料表面から脱出できる光電子は、表面から

数 nm の深さで発生したものに限られることから表面のみの情報が得られる。通常は、媒質中の物質との衝突による光電子の散乱を避けるために真空中で測定を行う必要がある。しかし、最近では装置性能が向上し、準大気圧下での測定が可能となり高分子表面に水が吸着した状態等での評価が可能になりつつある。例えば、Hong 等はボトルブラシ型ポリオリゴ(2-エチル-2-オキサゾリン)メタクリレート(P[O(Ox)nMA]) を含有した PMMA フィルム表面の化学組成を準大気圧環境下での XPS 測定結果から評価し、Ar 雰囲気下では表面に(P[O(Ox)nMA]) が確認されないのに対して、水と接触させると水界面に偏析することを明らかにした¹⁻⁶⁰。

X 線回折は高分子材料の結晶状態を解析する上で非常に重要な解析手法である。斜入射角 X 線回折(GIWAXD) 測定は、試料に対する X 線の入射角を臨界角よりも小さくすることで、X 線が試料表面で全反射し、その際に試料表面にしみだすエバネッセント波を利用して最表層から数~数十 nm レベルの深さの結晶化度、結晶構造、配向状態などを評価することができる手法である¹⁻⁶¹⁻⁶³。例えば、Yakabe 等は、ポリエチレン(PE) 薄膜の表面とバルクの結晶構造を臨界角より小さい入射角と大きい入射角での GIWAXD 測定によりそれぞれ評価し、表面の見かけの結晶化度がバルクよりも低いことを明らかにした¹⁻⁶¹⁻⁶²。

中性子(NR) 測定法は中性子が軽元素や磁性体に対して感度が高いことや物質に対する高い透過性を利用して固/固の界面や固/液界面などの構造解析が可能な測定手法である^{1-56, 64-68}。原理は GIWAXD と同様で試料に対する入射角を臨界角よりも小さくすることで全反射し、表面・界面の構造が解析できる。Inoue 等是非弾性及び準弾性散乱を NR 測定により評価し、PS と基板の固/固の界面において運動性が著しく抑制された層が存在することを示唆した¹⁻⁶⁴⁻⁶⁵。Wu 等は NR 測定により PMMA 表面の膜厚方向の密度分布を評価し、表面から約 4.5 nm の深さにおける密度はバルクの半分程度であることを明らかにした¹⁻⁶⁷。また、Tanaka 等是非溶媒界面における重水素化 PMMA の膨潤状態を NR 測定により評価し、水界面近傍において PMMA セグメントの一部は水層側に溶解し、膨潤層が観察されるのに対して、PMMA と親和性の低いヘキサン界面では膨潤層が観察されないことを明らかにした¹⁻⁵⁶。

SFG 分光測定は 2 次の非線形光学効果に基づいて反転対称性が崩れた界面から発生する光を用いた分光法で表面・界面における分子構造やコンフォメーションなど局所的な構造やその変化を検出できる¹⁻⁶⁹⁻⁷⁴。Tsuruta 等は石英基板上に調製した後、種々の温度で熱処理した PS の SFG 分光測定により、PS と基板界面近傍の PS 鎖はバルクの T_g 以上の温度で熱処理を施しても側鎖配向が緩和しないことを確認した¹⁻⁷¹。この結果は、基板界面近傍の分子鎖ダイナミクスがバルクと比較して著しく遅いことを示している。Tateishi 等は石英基板上に調製した PMMA 膜を種々の温度で熱処理した後 SFG 分光測定を行い、空気界面近傍の PMMA 鎖が熱処理を施すことで疎水的なメチレン基が配向することを確認した¹⁻⁷³。この結果は製

膜直後の PMMA 膜に熱処理を施すと空気界面近傍の分子鎖局所コンフォメーションが変化し、より安定な凝集状態へと再編成が起こることを示している。Horinouchi 等は *isotactic*-PMMA (*i*-PMMA) と *syndiotactic*-PMMA (*s*-PMMA) の空気と水界面での構造を SFG 分光測定により評価した。その結果、空気界面において、*i*-PMMA は不完全なトランス-トランス型又はヘリックス構造を形成し、*s*-PMMA はトランス-トランス型及びトランス-ゴーシュ型を形成することが明らかとなった。また、水との接触により *i*-PMMA は表面の局所構造が大きく変化しないのに対して、*s*-PMMA は局所構造が大きく変化することを明らかにした¹⁻⁷⁴。

2 次イオン質量分析法(SIMS) は材料表面にパルス化された 1 次イオンを照射した際に表面から放出された 2 次イオンを検出し、材料表面から数 nm の深さまでの元素や化学構造、吸着物などに関する知見を得る手法である¹⁻⁷⁵⁻⁷⁷。Kawaguchi 等は、動的 SIMS (DSIMS) により PS 及び重水素化 PS から調製した二層膜における界面厚さを表面の T_g 以上、バルクの T_g 以下の温度で熱処理した際の温度と時間の関係から評価した。その結果、二層膜の界面厚は熱処理温度や時間と共に 5~10 nm の範囲で増加し、表面から深さ方向に分子鎖熱運動性の傾斜が存在することを示した¹⁻⁷⁶。Takahara 等は飛行型 SIMS (TOF-SIMS) 測定により単分散の数平均分子量(M_n) 19.6 k の PS (hPS) 及び 847 k の PS (dPS) からなるポリマーブレンドフィルム表面の化学組成を評価した。その結果、hPS がブレンドフィルム表面の最外層に優先的に偏析していることを明らかにした¹⁻⁷⁷。

蛍光プローブを用いた分析は蛍光プローブの発光挙動が高分子マトリックスの熱運動性と相関があることを利用した分析方法である¹⁻⁷⁸⁻⁸³。蛍光プローブの空間分布を制御することで、所定の深さにおける高分子鎖の熱運動性が評価できる。Ellison 等は、PS と蛍光ラベル化した PS の積層膜を用いて、蛍光強度の温度依存性から薄膜において表面から深さ方向に T_g が変化することを確認している¹⁻⁷⁹。また、Tanaka 等は、蛍光強度は絶対値の議論が困難であり試料間の単純な比較ができないことからエバネッセント光を用いて蛍光寿命に基づき基板界面における PS の T_g とその深さ依存性を評価した。分析深さはエバネッセント光のしみこむ深さに対応しており、入射角を変化させることで表面から 10 nm 程度の範囲で制御できる。その結果、基板上に調整された PS の T_g は分析深さが界面に近づくほど増大することを明らかにした¹⁻⁸⁰⁻⁸²。

最後に、Figure 1-2 に様々な表面・界面分析手法の空間及び深さ分解能をまとめた。以上のように測定手法の発展により、表面構造の詳細な解析が可能となりつつあり、高分子表面の構造理解が進んでいる。

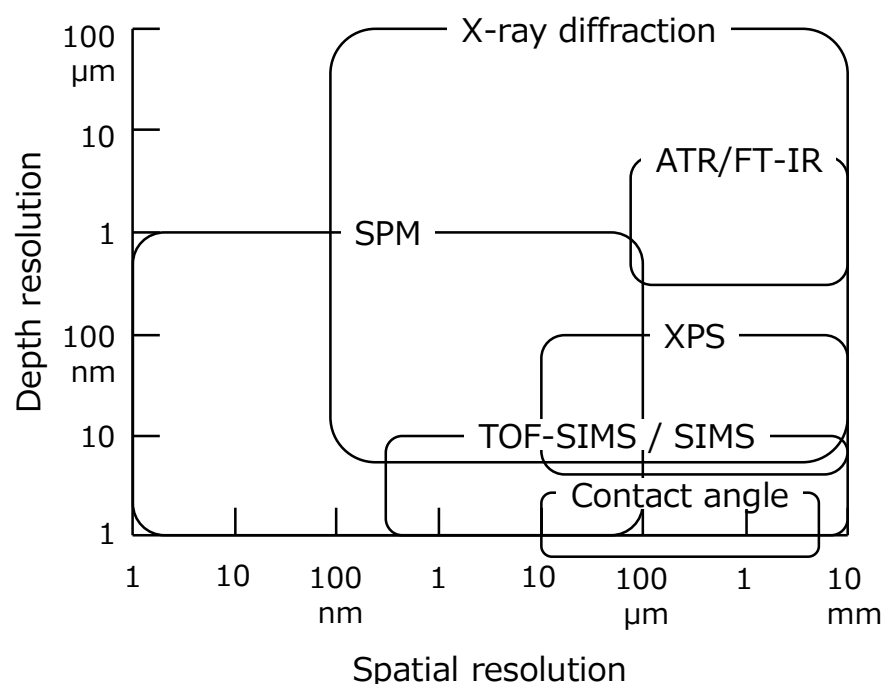


Figure 1-2. Spatial and depth resolution of various surface analysis methods, drawn based on ref.[1-84]. SPM = Scanning probe microscopy, XPS = X-ray photoelectron spectroscopy, TOF-SIMS / SIMS = Time of flight secondary ion mass spectroscopy / secondary ion mass spectroscopy, and ATR/FT-IR = Attenuated-total-reflection/Fourier transform infrared.

1.3 PVDF の機能及び構造

1.3.1 フッ素系高分子材料の特徴

フッ素系高分子材料は、日常の家庭用品から航空宇宙部品まで、さまざまな分野で幅広く使用されている^{1-85~89}。これらの材料の炭素-フッ素(C-F)結合は、フッ素原子の電気陰性度と半径により、非常に短く安定している。この安定性により、フッ素系高分子材料は分極に対して非常に高い耐性がある。その結果、フッ素系高分子材料は、優れた耐熱性と耐薬品性、および低誘電特性、低摩擦係数、非接着性などの特性を有することが知られている¹⁻⁹⁰。

フッ素系高分子材料の化学構造はパーフルオロ系高分子材料と部分的にフッ素化された高分子材料の2種類がある^{1-91~92}。パーフルオロ系高分子材料は通常フッ素原子と炭素原子で構成され、一部、酸素原子や塩素原子が含まれるものもある。例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、パーフルオロエチレンプロペンコポリマー(FEP)、パーフルオロアルコキシアルカン(PFA)、及びポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)などが該当する。一方で、部分的にフッ素化された高分子材料はフッ素原子と炭素原子に加えて水素原子が含まれる。例えば、ポリフッ化ビニル(PVF)、PVDF、エチレンテトラフルオロエチレンコポリマー(ETFE)などが該当する。

最も代表的なフッ素系高分子材料で、パーフルオロ系の PTFE はフッ素系高分子材料の特

徴を最も良く反映しており、優れた耐熱性、耐薬品性、低誘電特性、低摩擦係数、非接着性等のフッ素特有な性質を全て有する。しかし、融点が 600 K と高いことや熔融粘度が高いことから熔融成型加工に制限が生じる。もう 1 つの代表的なフッ素系高分子材料で、部分的にフッ素化された高分子材料である PVDF はフッ素系高分子材料の特徴である耐熱性、耐薬品性に優れていることに加えて、引張強さなどの機械特性がフッ素系高分子の中でも高いことや融点が 445 K 付近であり分解温度(573 K) との差が大きいことから成型加工性が優れている。このため、PVDF はケミカルバルブ、太陽電池背面保護用フィルム、圧電・焦電フィルム、リチウムイオン電池用のバインダー、水処理膜、釣糸、縫合糸など様々な用途で使われている^{1-85, 93-96}。

1.3.2 PVDF の機能及びバルク構造

PVDF は長い間重合しないと考えられていたフッ化ビニリデン(VDF) を 1944 年に Ford 等が初めて重合して得ることに成功した材料である¹⁻⁹⁷。その後、米国ではペンウォルト社(現アルケマ社)、日本ではクレハ社によって工業的に生産されるようになった。初めは、機械強度と耐久性に優れていることから、コーティングや被覆用の構造材料として利用されていた。その後、誘電率が高いことや様々な結晶構造を有することに注目が集まり、1969 年に Kawai 等より圧電性¹⁻⁹⁸や 1971 年に Bergmann 等により焦電性¹⁻⁹⁹が確認され、センサーやスピーカーなど電子機器への応用研究が行われ¹⁻¹⁰⁰⁻¹⁰¹、機能性高分子として幅広い応用が期待されるようになった。

Figure 1-3 は PVDF の化学構造である。PVDF は $-(CH_2CF_2)_n-$ を繰り返し単位とする半結晶性の高分子材料で通常 30-50%程度の結晶相を有する。H 原子が正、F 原子が負に荷電しており、C-F 結合、炭素-水素(C-H) 結合において、それぞれ 1.4 デバイ(D)、0.4 D の双極子モーメントを持つ。F-C-F 及び H-C-H の結合角がそれぞれ 108°、112°であることを用いてそれぞれの双極子モーメントをベクトル的に加算すると単一分子内に 2.1 D の大きな永久双極子モーメントを持つことになる。PVDF の結晶系は α 、 β 、 γ 、 σ 型の 4 種類の構造が報告されており、中でも α 、 β 型が代表的である¹⁻¹⁰²⁻¹⁰³。 α 型結晶はトランス-(+) ゴーシュ-トランス-(-) ゴーシュ(TGTG') 鎖が反平行に充填された格子定数 $a = 0.496$ nm、 $b = 0.964$ nm、 $c = 0.462$ nm の単斜晶系単位格子である¹⁻¹⁰²。一方、 β 型結晶は、トランスジグザグ鎖が充填された格子定数 $a = 0.858$ nm、 $b = 0.491$ nm、 $c = 0.256$ nm の直方晶系単位格子である。 α 型結晶、 β 型結晶の密度はそれぞれ 1.92 と 1.97 g•cm⁻³ で、非晶の密度は 1.68 g•cm⁻³ であり、市販の PVDF の密度は 1.75-1.78 g•cm⁻³ となる¹⁻¹⁰³⁻¹⁰⁴。

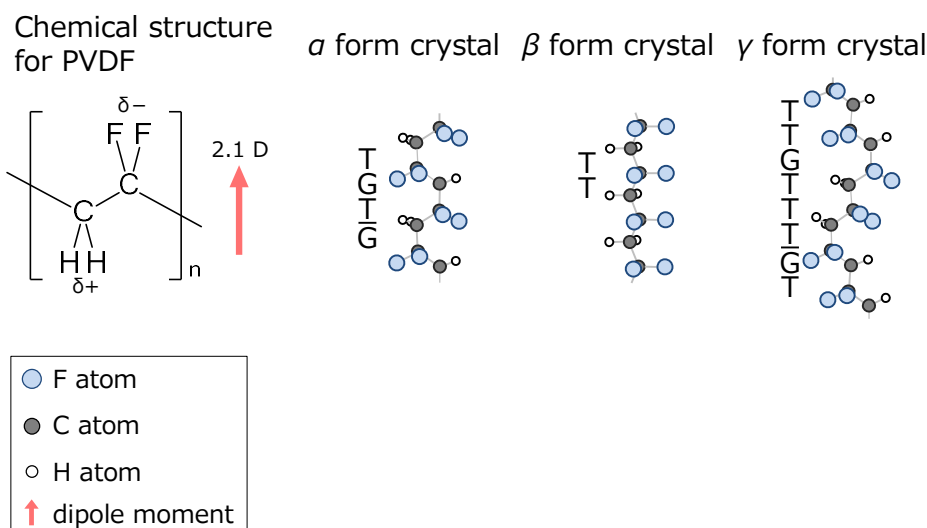


Figure 1-3. Chemical structure for a PVDF and chain conformations of PVDF crystal α , β , and γ forms.

PVDF の結晶系は成型加工方法で制御することができる^{1-101, 105~106}。 α 型結晶は熔融固化させることで形成され、様々な結晶構造の中で最も安定な結晶構造とされている。Hasegawa 等は α 型と β 型結晶のポテンシャルエネルギーの計算結果から α 型結晶の安定性を議論した¹⁻¹⁰⁷。彼らの計算結果では、 α 型と β 型結晶の分子内相互作用エネルギーはそれぞれ、 -1.46 と $-0.48 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ であり、分子間相互作用エネルギーはそれぞれ、 -4.57 と $-5.25 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ である。これらの計算結果から α 型と β 型結晶の分子間分子内エネルギーの総和はそれぞれ、 -6.03 と $-5.73 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ となり、 α 型の方が安定である。このため、熔融固化により α 型結晶が形成される。一方で、 β 型結晶と α 型結晶のエネルギー的な差は小さく、成型加工方法によって β 型結晶を有する PVDF を作製できる。Figure 1-4 は各結晶系と成型加工方法をまとめた図である。様々な結晶系の中でも β 型結晶は圧電性などの特徴的な物性を発現することから多くの研究が行われ、様々な作製方法が発見されている^{1-101, 105}。一軸延伸による β 型結晶の作製方法は厚みが均一で安定的に大量の生産が可能であることから工業的に広く使用されている。他にも工業的なプロセスより簡便に β 型結晶を作製できる溶媒キャスト法は主に研究において使用されている。また、単なる作製方法の検討だけでなく、 β 型結晶の形成過程についても研究されている¹⁻¹⁰⁸⁻¹¹²。例えば、一軸延伸による α 型結晶から β 型結晶への固相間転移は PVDF の結晶化温度以下で延伸することで結晶部分の分子鎖が引き延ばされて球晶構造から繊維構造に変化することなどがフーリエ変換赤外分光装置 (FT-IR)¹⁻¹⁰⁸⁻¹¹⁰ や X 線回折 (XRD)¹⁻¹⁰⁹、偏光顕微鏡¹⁻¹¹⁰ などの測定により明らかにされている。また、溶媒キャスト法による β 型結晶の形成は溶液状態における PVDF と溶媒の双極子モーメントの関係で PVDF のコンフォメーションが決まり、その後は溶媒の蒸発速度によって結晶構造が決定される可能性があることが FT-IR、XRD、示差走査熱量分析 (DSC) などの測定結果から報告されている

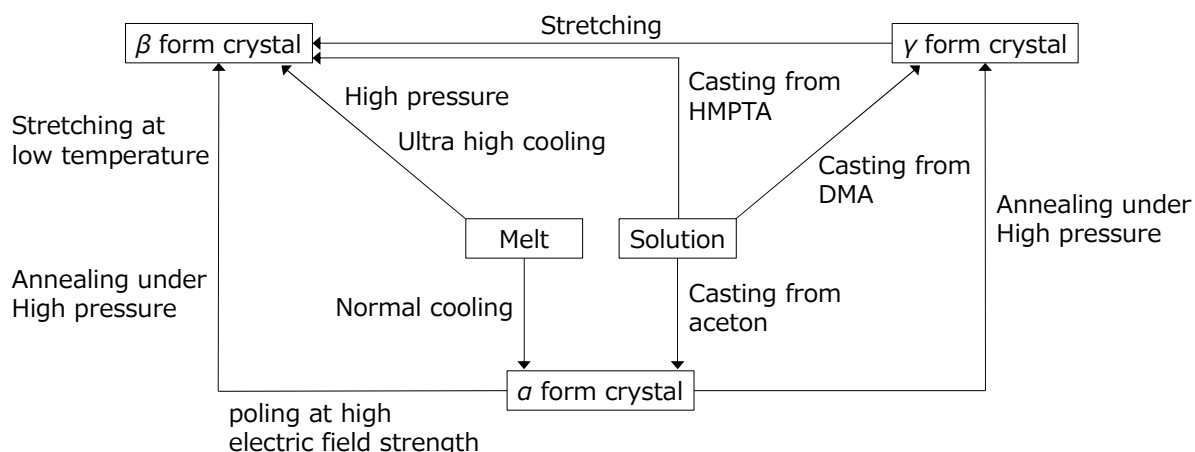


Figure 1-4. Schematic representations of crystallization and interconversion of PVDF crystal polymorphism, drawn based on ref.[1-101], [1-102], and [1-114]. HMPTA = hexamethylphosphorictriamide and DMA = dimethylacetamide.

以上のように、PVDF は、様々な結晶構造を有して、各結晶構造で特徴的な機能を発現することから、バルクの結晶構造に関して様々な測定手法で評価されている。特に、分極処理により双極子モーメントが配向し、曲げ歪に対して顕著な圧電性を発現する β 型結晶は産業応用を目的としたバルクの構造解析が詳細に行われている^{1-115~116}。

1.3.3 PVDF の表面特性及び表面構造

PVDF は、耐薬品性や耐熱性から可滅菌性や耐久性を有し、生体への毒性が低く、高い機械特性や圧電性などの特徴的な機能性から医療材料や水処理膜などへの産業応用を期待して様々な改良が行われ、生体成分や水と接触する表面の構造や特性が評価されている¹⁻¹¹⁷⁻¹²¹。Shen 等は PVDF 水処理膜のタンパク汚染を抑制するために親水性であるヒドロキシエチルアクリレート(HEA) を表面にグラフトして走査型電子顕微鏡(SEM)、AFM 等で表面形状を確認し、濡れ性、タンパク溶液の処理量を評価した。その結果、HEA が表面にグラフト化された PVDF は、グラフト化処理前と比較して表面が親水化され、溶液の pH に依存して HEA が膨潤することで防汚能が向上することを確認した¹⁻¹¹⁷。Chang 等は PVDF の血液適合性を向上させるためにポリエチレングリコール(PEG) を修飾させ、XPS、SEM、AFM 等で表面状態を確認し、生体成分の吸着状態を評価した。その結果、PEG が修飾された PVDF 表面は、タンパク吸着が抑制され血液適合性が向上することを確認した¹⁻¹¹⁸。Tang 等は PVDF と同様に分極処理により圧電効果を発現するフッ化ビニリデン/三フッ化エチレン共重合体 (PVDF-TrFE) を用いて、分極処理が表面化学状態や電位状態、骨形成に及ぼす影響を評価した。その結果、

分極処理により PVDF-TrFE の表面化学状態や電位状態が変化し、電位状態を制御することで骨形成分化を促進できる可能性があることを明らかにした¹⁻¹¹⁹。Ribeiro 等は分極処理された PVDF を用いて表面形状及び電荷状態を解析し、細胞の接着や増殖、分化に及ぼす影響を評価した。その結果、分極処理により電荷状態が変化し、細胞の増殖、分化が促進されることを明らかにした¹⁻¹²¹。以上のように生体成分の吸着や細胞の増殖、分化を制御するために、PVDF 及び PVDF の共重合体に対して化学的な表面改質や物理的な表面改質が行われ、表面構造の解析や表面特性の評価がなされている。しかし、表面構造の解析は化学状態評価や形態観察に留まり、PVDF 表面の結晶状態について十分な解析がなされておらず、表面構造が表面特性に及ぼす影響についての議論が不十分である。また、PVDF の結晶構造制御が容易な共重合体を使用して多くの研究がなされているが、表面構造の複雑さから PVDF のみの表面構造と表面特性を議論することは困難である。これらのことから PVDF の表面構造と表面特性の解析は十分には行われていない。

1.4 本論文の目的

これまでに述べた通り、高分子材料表面の機能制御において、表面構造を詳細に解析し、表面特性を制御することは非常に重要である。PVDF は様々な結晶系を有し、特に β 型結晶は圧電性などの特徴的な機能を発現することから、バルクの結晶構造に関して様々な研究や構造解析がなされている。しかし、PVDF の表面構造と表面特性の解析は十分に行われていない。本論文では、分極処理により外部電場を加えた時の PVDF フィルムの表面状態、特に β 型結晶の双極子モーメントの配向状態、を解析し、双極子モーメントの配向が表面特性に及ぼす影響を評価した上で、医療材料への応用を志向した機能発現のための表面構造制御技術を開発することを目的とした。

以下、本論文の構成を述べる。

第 1 章では本研究の背景および目的を述べた。

第 2 章では、分極処理による一軸延伸 PVDF フィルムの表面近傍の結晶状態の変化を詳細に評価した。

第 3 章では分極処理された PVDF フィルムの濡れ性を詳細に評価した。

第 4 章では分極処理された PVDF に対するタンパク吸着、細胞接着、細胞増殖を詳細に評価した。

第 5 章では、今後の展望述べ各章で得られた結論を総括した。

1.5 参考文献

- 1-1 健康寿命の令和元年値について
<https://www.mhlw.go.jp/content/10904750/000872952.pdf>
- 1-2 United Nations General Assembly. Transforming Our World: The 2030 Agenda for Sustainable Development, United Nations, New York (2015).
- 1-3 第6期科学技術・イノベーション基本計画(令和3年3月26日閣議決定)
<https://www8.cao.go.jp/cstp/kihonkeikaku/6honbun.pdf>
- 1-4 塙隆夫, 医療と金属材料, まてりあ, 5, 252-259 (2020)
- 1-5 Davila, S. P.; Gulias N. G.; Rodriguez, L. G.; Alvarez, M. L.; Serra, J. Periago, J. E. L.; Gonzalez, P., Physicochemical properties of 3D-printed polylactic acid/hydroxyapatite Scaffolds. *Polymers* **2023**, 15, 2849.
- 1-6 Goreke, M. D.; Alakent, B.; Uzun, S. S., Comparative study on factors governing binding mechanisms in polylactic acid-hydroxyapatite and polyethylene-hydroxyapatite systems via molecular dynamics simulations. *Langmuir* **2020**, 36, 1125-1137.
- 1-7 Alves, NM.; Pashkuleva, I.; Reis, RL.; Mano, JF., Controlling cell behavior through the design of polymer surfaces. *Small* **2010**, 6, 2208-2220.
- 1-8 Yao, X.; Peng, R.; Ding, J., Cell-material Interactions revealed via material techniques of surface patterning. *Adv. Mater.* **2013**, 25, 5257-5286.
- 1-9 Tamada Y.; Ikada Y., Fibroblast growth on polymer surfaces and biosynthesis of collagen. *J. Biomed. Mater. Res.* **1994**, 28, 783-789.
- 1-10 Dalby MJ.; Gadegaard N.; Tare R.; Andar A.; Riehle MO.; Herzyk P.; Wilkinson, C. D. W.; Oreffo, R. O. C., The control of human mesenchymal cell differentiation using nanoscale symmetry and disorder. *Nat. Mater.* **2007**, 6, 997-1003.
- 1-11 Greco, F.; Fujie, T.; Ricotti, L.; Taccola, S.; Mazzolai, B.; Mattoli, V., Microwrinkled conducting polymer interface for anisotropic multicellular alignment. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 573-584.
- 1-12 Viswanathan, P.; Oudek, M. G.; Chirasatitsin, S.; Ngamkham, K.; Reilly, G. C.; Engler, A. J.; Battaglia, G., 3D surface topology guides stem cell adhesion and differentiation. *Biomaterials* **2015**, 52, 140-147.
- 1-13 Benoit, D. S. W.; Schwartz, M. P.; Durney, A. R.; Anseth, K. S., Small functional groups for controlled differentiation of hydrogel-encapsulated human mesenchymal stem cells. *Nat. Mater.* **2008**, 7, 816-823.
- 1-14 Discher, D. E.; Janmey, P.; Wang, Y. L., Tissue cells feel and respond to the stiffness of their substrate. *Science* **2005**, 310, 1139-1143.

- 1-15 Engler A. J.; Sen S.; Sweeney H. L.; Discher D. E., Matrix elasticity directs stem cell lineage specification. *Cell* **2006**, *126*, 677-689.
- 1-16 Shimomura, S.; Matsuno, H.; Tanaka, K., Effect of mechanical instability of polymer scaffolds on cell adhesion. *Langmuir* **2013**, *29*, 11087-11092.
- 1-17 Shimomura, S.; Matsuno, H.; Sanada, K.; Tanaka, K., Cell adhesion on glassy scaffolds with a different mechanical response. *J. Mater. Chem. B* **2017**, *5*, 714-719.
- 1-18 Matsuno, H.; Irie, S.; Hirata, T.; Matsuyama, R.; Oda, Y.; Masunaga, H.; Seki, Y.; Aoshima, S.; Tanaka, K., Heterogeneous adhesion of cells on polymer surfaces with underlying amorphous/crystalline phases. *J. Mater. Chem. B* **2018**, *6*, 903-907.
- 1-19 Shimomura, S.; Matsuno, H.; Kinoshita, Y.; Fujimura, S.; Tanaka, K., Cell behaviors on polymeric scaffolds with 2D-patterned mechanical properties. *Polym. J.* **2018**, *50*, 737-743.
- 1-20 Iwamatsu, K.; Uto, K.; Takeuchi, Y.; Hoshi, T.; Aoyagi, T., Preparation of temperature-responsive, cationized, poly (ϵ -caprolactone)-based, cross-linked materials by a macromonomer design and positive charge control on the surface. *Polym. J.* **2018**, *50*, 447-454.
- 1-21 Kawabata, K.; Totani, M.; Kawaguchi, D.; Matsuno, H.; Tanaka, K., Two-dimensional cellular patterning on a polymer film based on interfacial stiffness. *Langmuir* **2021**, *37*, 14911-14919.
- 1-22 Park, A.; Cima, L. G., *In vitro* cell response to differences in poly-L-lactide crystallinity *J. Biomed. Mater. Res.* **1996**, *31*, 117-130.
- 1-23 Simon, C. G. Jr.; Eidelman, N.; Kennedy, S. B.; Sehgal, A.; Khatri, C. A.; Washburn, N. R., Combinatorial screening of cell proliferation on poly (L-lactic acid)/poly (D, L-lactic acid) blends. *Biomaterials* **2005**, *26*, 6906-6915.
- 1-24 Ikada, Y., Surface modification of polymers for medical applications. *Biomaterials* **1994**, *15*, 725-736.
- 1-25 Arima, Y.; Iwata, H., Effect of wettability and surface functional groups on protein adsorption and cell adhesion using well-defined mixed self-assembled monolayers. *Biomaterials* **2007**, *28*, 3074-3082.
- 1-26 Hallab, N. J.; Bundy, K. J.; O'connor, K.; Moses, R. L.; Jacobs, J. J., Evaluation of metallic and polymeric biomaterial surface energy and surface toughness characteristics for directed cell adhesion. *Tissue Eng.* **2001**, *7*, 55-71.
- 1-27 Xiang, S.; Hammer, B.; Kremer, K.; Mullen, K.; Weil, T., Engineering surface amphiphilicity of polymer nanostructures. *Prog. Polym. Sci.* **2022**, *124*, 101489.
- 1-28 Kango, S.; Kalia, S.; Celli, A.; Njuguna, J.; Habibi, Y.; Kumar, R., Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites—a review.

- Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1232-1261.
- 1-29 Mallakpour, S.; Madani, M., A review of current coupling agents for modification of metal oxide nanoparticles. *Prog. Org. Coat.* **2015**, *86*, 194-207.
 - 1-30 Kobayashi, M.; Terayama, Y.; Yamaguchi, H.; Terada, M.; Murakami, D.; Ishihara, K.; Takahara, A., Wettability and antifouling behavior on the surfaces of superhydrophilic polymer brushes. *Langmuir* **2012**, *28*, 7212-7222.
 - 1-31 Kinose, Y.; Sakakibara, K.; Tsujii, Y., Conformational characteristics of regioselectively PEG/PS-grafted cellulosic bottlebrushes in solution: Cross-sectional structure and main-chain stiffness. *Polym. J.* **2022**, *54*, 503-513.
 - 1-32 McGaughey, A. L.; Srinivasan, S.; Zhao, T.; Christie, K. S. S.; Ren, Z. J.; Priestley, R. D., Scalable zwitterionic polymer brushes for antifouling membranes via Cu⁰-mediated atom transfer radical polymerization. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2023**, *5*, 4921-4932.
 - 1-33 Aleman, C.; Fabregat, G.; Armelin, E.; Buendia, J. J.; Llorca, J., Plasma surface modification of polymers for sensor applications. *J. Mater. Chem. B* **2018**, *6*, 6515-6533.
 - 1-34 Yoshida, S.; Hagiwara, K.; Hasebe, T.; Hotta, A., Surface modification of polymers by plasma treatments for the enhancement of biocompatibility and controlled drug release. *Surf. Coat. Technol.* **2013**, *233*, 99-107.
 - 1-35 Peng, Z.; Shimba, K.; Miyamoto, Y.; Yagi, T., A study of the effects of plasma surface treatment on lipid bilayers self-spreading on a polydimethylsiloxane substrate under different treatment times. *Langmuir* **2021**, *37*, 10732-10740.
 - 1-36 Cáceres, C. A.; Mazzola, N.; França, M.; Canevarolo, S. V., Controlling in-line the energy level applied during the corona treatment. *Polym. Test.* **2012**, *31*, 505-511.
 - 1-37 Moghimifar, V.; Raisi, A.; Aroujalian, A., Surface modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes by corona plasma-assisted coating TiO₂ nanoparticles. *J. Membrane Sci.* **2014**, *461*, 69-80.
 - 1-38 Kawaguchi, D.; Tanaka, K.; Kajiyama, T.; Takahara, A.; Tasaki, S., Surface composition control via chain end segregation in blend films of polystyrene and poly(vinyl methyl ether). *Macromolecules* **2003**, *36*, 6824-6830.
 - 1-39 Yamamoto, K.; Kawaguchi, D.; Abe, T.; Komino, T.; Mamada, M.; Kabe, T.; Adachi, C.; Naka, K.; Tanaka, K., Surface segregation of a star-shaped polyhedral oligomeric silsesquioxane in a polymer matrix. *Langmuir* **2020**, *36*, 9960-9966.
 - 1-40 Hong, J.-H.; Totani, M.; Kawaguchi, D.; Yamada, N. L.; Matsuno, H.; Tanaka, K., Poly[oligo(2-ethyl-2-oxazoline) methacrylate] as a surface modifier for bioinertness. *Polym. J.* **2021**, *53*, 643-653.

- 1-41 Ikari, S.; Ishida, S.; Matsuoka, T.; Hirayama, T.; Kato, K., Effect of oxygen plasma treatment on adhesion of copper plating film to polyimide film for flexible printed circuits. *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.* **2020**, *59*, 705-711.
- 1-42 Wang, J.; Chen, J. Y.; Yang, P.; Leng, Y. X.; Wan, G. J.; Sun, H.; Zhao, A. S.; Huang, N.; Chu, P. K., In vitro platelet adhesion and activation of polyethylene terephthalate modified by acetylene plasma immersion ion implantation and deposition. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **2006**, *242*, 12-14.
- 1-43 Kim, M. S.; Khang, G.; Lee, H. B., Gradient polymer surfaces for biomedical applications. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 138-164.
- 1-44 Satomi, N.; Takahara, A.; Kajiyama, T., Determination of surface glass transition temperature of monodisperse polystyrene based on temperature-dependent scanning viscoelasticity microscopy. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4474-4476.
- 1-45 Tanaka, K.; Takahara, A.; Kajiyama, T., Rheological analysis of surface relaxation process of monodisperse polystyrene films. *Macromolecules* **2000**, *33*, 7588-7593.
- 1-46 Satomi, N.; Tanaka, K.; Takahara, A.; Kajiyama, T., Effect of internal bulk phase on surface viscoelastic properties by scanning probe microscopy. *Macromolecules* **2001**, *34*, 6420-6423.
- 1-47 Tanaka, K.; Taura, A.; Ge, S. R.; Takahara, A.; Kajiyama, T., Molecular weight dependence of surface dynamic viscoelastic properties for the monodisperse polystyrene film. *Macromolecules* **1996**, *29*, 3040-3042.
- 1-48 Tanaka, K.; Jiang, X.; Nakamura, K.; Takahara, A.; Kajiyama, T., Effect of chain end chemistry on surface molecular motion of polystyrene films. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5148-5149.
- 1-49 Kajiyama, T.; Tanaka, K.; Ohki, I.; Ge, S. R.; Yoon, J. S.; Takahara, A., Imaging of dynamic viscoelastic properties of a phase-separated polymer surface by forced oscillation atomic force microscopy. *Macromolecules* **1994**, *27*, 7932-7934.
- 1-50 Tanaka, K.; Takahara, A.; Kajiyama, T., Effect of polydispersity on surface molecular motion of polystyrene films. *Macromolecules* **1997**, *30*, 6626-6632.
- 1-51 Kajiyama, T.; Tanaka, K.; Takahara, A., Surface molecular motion of the monodisperse polystyrene films. *Macromolecules* **1997**, *30*, 280-285.
- 1-52 Satomi, N.; Tanaka, K.; Takahara, A.; Kajiyama, T., Surface molecular motion of monodisperse α,ω -diamino-terminated and α,ω -dicarboxy-terminated polystyrenes. *Macromolecules* **2001**, *34*, 8761-8767.
- 1-53 Kawaguchi, D.; Tanaka, K.; Takahara, A.; Kajiyama, T., Surface mobile layer of polystyrene film below bulk glass transition temperature. *Macromolecules* **2001**, *34*, 6164-6166.

- 1-54 Xie, F.; Zhang, H. F.; Lee, F. K.; Du, B.; Tsui, O. K. C., Effect of low surface energy chain ends on the glass transition temperature of polymer thin films. *Macromolecules* **2002**, *35*, 1491-1492.
- 1-55 Fujii, Y.; Morita, H.; Takahara, A.; Tanaka, K., Mobility gradient of polystyrene in films supported on solid substrates. *Adv. Polym. Sci.* **2013**, *252*, 1-28.
- 1-56 Tanaka, K.; Fujii, Y.; Atarashi, H.; Akabori, K.; Hino, M.; Nagamura, T., Nonsolvents cause swelling at the interface with poly(methyl methacrylate) films. *Langmuir* **2008**, *24*, 296-301.
- 1-57 Fujii, Y.; Nagamura, T.; Tanaka, K., Relaxation behavior of poly(methyl methacrylate) at a water interface. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 3457-3460.
- 1-58 Horinouchi, A.; Fujii, Y.; Yamada, N. L.; Tanaka, K., Surface reorganization of thin poly(methyl methacrylate) films induced by water. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 810-811.
- 1-59 Horinouchi, A.; Atarashi, H.; Fujii, Y.; Tanaka, K., Dynamics of water-induced surface reorganization in poly(methyl methacrylate) films. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4638-4642.
- 1-60 Hong, J.-H.; Totani, M.; Yamamoto, T.; Dietrich, P. M.; Thissen, A.; Matsuno, H.; Tanaka, K., Near-ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy for a bioinert polymer film at a water interface. *Polym. J.* **2021**, *53*, 907-912.
- 1-61 Yakabe, H.; Sasaki, S.; Sakata, O.; Takahara, A.; Kajiyama, T., Paracrystalline lattice distortion in the near-surface region of melt-crystallized polyethylene films evaluated by synchrotron-sourced grazing-incidence X-ray diffraction. *Macromolecules* **2003**, *36*, 5905-5907.
- 1-62 Yakabe, H.; Tanaka, K.; Nagamura, T.; Sasaki, S.; Sakata, O.; Takahara, A.; Kajiyama, T., Grazing incidence X-ray diffraction study on surface crystal structure of polyethylene thin films. *Polym. Bull.* **2005**, *53*, 213-222.
- 1-63 Sakai, A.; Tanaka, K.; Fujii, Y.; Nagamura, T.; Kajiyama, T., Structure and thermal molecular motion at surface of semi-crystalline isotactic polypropylene films. *Polymer* **2005**, *46*, 429-437.
- 1-64 Inoue, R.; Kanaya, T.; Nishida, K.; Tsukushi, I.; Shibata, K., Low-energy excitations and the fast process of polystyrene thin supported films studied by inelastic and quasielastic neutron scattering. *Phys. Rev. E* **2006**, *77*, 021801.
- 1-65 Inoue, R.; Kanaya, T.; Nishida, K.; Tsukushi, I.; Shibata, K., Molecular weight dependence of mean square displacement in ultrathin polymer films as studied by inelastic neutron scattering. *Phys. Rev. E* **2008**, *77*, 032801.
- 1-66 Inoue, R.; Kawashima, K.; Matsui, K.; Kanaya, T.; Nishida, K.; Matsuba, G.; Hino, M., Distributions of glass-transition temperature and thermal expansivity in multilayered

- polystyrene thin films studied by neutron reflectivity. *Phys. Rev. E* **2011**, *83*, 021801.
- 1-67 Wu, W. L.; Orts, W. J.; Zanten, J. H. V.; Fanconi, B. M., Density profile of spin cast polymethylmethacrylate thin films. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **1994**, *32*, 2475-2480.
- 1-68 Shimomura, S.; Inutsuka, M.; Yamada, N. L.; Tanaka, K., Unswollen layer of cross-linked polyisoprene at the solid interface. *Polymer* **2016**, *105*, 526-531.
- 1-69 Shen, Y. R., Surface-properties probed by second-harmonic and sum-frequency generation. *Nature* **1989**, *337*, 519-525.
- 1-70 Chen, Z.; Shen, Y. R.; Somorjai, G. A., Studies of polymer surfaces by sum frequency generation vibrational spectroscopy. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2002**, *53*, 437-465.
- 1-71 Tsuruta, H.; Fujii, Y.; Kai, N.; Kataoka, H.; Ishizone, T.; Doi, M.; Morita, H.; Tanaka, K., Local conformation and relaxation of polystyrene at substrate interface. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4643-4649.
- 1-72 Inutsuka, M.; Horinouchi, A.; Tanaka, K., Aggregation states of polymers at hydrophobic and hydrophilic solid interfaces. *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 1174-1178.
- 1-73 Tateishi, Y.; Kai, N.; Noguchi, H.; Uosaki, K.; Nagamura, T.; Tanaka, K., Local conformation of poly(methyl methacrylate) at nitrogen and water interfaces. *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 303-311.
- 1-74 Horinouchi, A.; Tanaka, K., An effect of stereoregularity on the structure of poly(methyl methacrylate) at air and water interfaces. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 9446-9452.
- 1-75 Tanka, K.; Kajiyama, T., A novel method to examine surface composition in mixtures of chemically identical two polymers with different molecular weights. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4702-4706.
- 1-76 Kawaguchi, D.; Tanka, K.; Kajiyama, T., Mobility gradient in surface region of monodisperse polystyrene films. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1235-1240.
- 1-77 Takahara, A.; Kawaguchi, D.; Tanka, K.; Tozu, M.; Hoshi, T.; Kajiyama, T., Analysis of surface composition of isotopic polymer blend based on time-of-flight secondary ion mass spectroscopy. *Appl. Surf. Sci.* **2003**, *203-204*, 538-540.
- 1-78 Nishijima, Y., Studies on the structure change of polymer solids by the fluorescence methods. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 778-784.
- 1-79 Ellison, C. J.; Torkelson, J. M., The distribution of glass-transition temperatures in nanoscopically confined glass formers. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 695-700.
- 1-80 Tanaka, K.; Tsuchimura, Y.; Akabori, K.; Ito, F.; Nagamura, T., Time- and space-resolved fluorescence study on interfacial mobility of polymers. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 061916.
- 1-81 Tanaka, K.; Tateishi, Y.; Okada, Y.; Nagamura, T.; Doi, M.; Morita, H., Interfacial mobility of

- polymers on inorganic solids. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 4571-4577.
- 1-82 Kawaguchi, D.; Tateishi, Y.; Tanaka, K., Time-resolved fluorescence analysis for dye-labeled polystyrene in thin film. *J. Non. Cryst. Solids* **2015**, *407*, 284-287.
- 1-83 Tateishi, Y.; Tanaka, K.; Nagamura, T., Kinetics of photoinduced E to Z isomerization of azobenzene in polystyrene films: thickness, molecular weight and temperature effects. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 7761-7766.
- 1-84 小寺賢(2007). 2, 7, 表面・界面解析のための X 線回折方法, 小川俊夫, 高分子の表面改質・解析の新展開, 株式会社シーエムシー出版, 166-177.
- 1-85 Kang, G.-d.; Cao, Y.-m., Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes – a review. *J. Membrane Sci.* **2014**, *463*, 145-165.
- 1-86 Hsu, C.-H.; Venault, A.; Huang, Y.-T.; Wu, B.-W.; Chou, C.-J.; Ishihara, K.; Chang, Y., Toward antibiofouling PVDF membranes. *Langmuir* **2019**, *35*, 6782-6792.
- 1-87 Ribeiro, S.; Ribeiro, C.; Carvalho, E. O.; Tubio, C. R.; Castro, N.; Pereira, N.; Correia, V.; Gomes, A. C.; Lanceros-Méndez, S., Magnetically activated electroactive microenvironments for skeletal muscle tissue regeneration. *ACS Appl. Bio Mater.* **2020**, *3*, 4239-4252.
- 1-88 Lay, R.; Deijs, G. S.; Malmström, J., The intrinsic piezoelectric properties of materials – a review with a focus on biological materials. *RSC Adv.* **2021**, *11*, 30657-30673.
- 1-89 Guo, Q.; Huang, Y.; Xu, M.; Huang, Q.; Cheng, J.; Yu, S.; Zhang, Y.; Xiao, C., PTFE porous membrane technology: A comprehensive review. *J. Membrane Sci.* **2022**, *664*, 121115.
- 1-90 Grainger, D. W.; Stewart, C. W., Fluorinated coatings and films: Motivation and significance. In *Fluorinated surfaces, coatings, and films*, American Chemical Society: 2001; Vol. 787, pp 1-14.
- 1-91 Ebnesajjad, S.; Khaladkar, P. R., Fluoropolymer applications in the chemical processing industries the definitive user's guide and handbook. ELSEVIER: 2004.
- 1-92 Teng, H., Overview of the development of the fluoropolymer industry. *Appl. Sci.* **2012**, *2*, 496-512.
- 1-93 Asadullah, S. K.; Prakriti, A.; Wahida, R.; Prabir, K. H., A comprehensive review on poly(vinylidene fluoride) from a theoretical and multimodal applications perspective. *Polym. Eng. Sci.* **2023**, *63*, 3209-3222.
- 1-94 Gebrekrstos, A.; Muzata, T. S.; Ray, S. S., Nanoparticle-enhanced β -phase formation in electroactive PVDF composites: A review of systems for applications in energy harvesting, EMI shielding, and membrane technology. *ACS Appl. Nano Mater.* **2022**, *5*, 7632-7651.
- 1-95 Purushothaman, S. M.; Tronco, M. F.; Kottathodi, B.; Royaud, I.; Poncot, M.; Kalarikkal, N.; Thomas, S.; Rouxel, D., A review on electrospun PVDF-based nanocomposites: Recent trends

- and developments in energy harvesting and sensing applications. *Polymer* **2023**, *283*, 126179.
- 1-96 Saxena, P.; Shukla, P., A comprehensive review on fundamental properties and applications of poly(vinylidene fluoride) (PVDF). *Adv. Compos. Mater.* **2021**, *4*, 8-26.
 - 1-97 Ford, T. A.; Edward, H. W., Polyvinylidene fluoride and process for obtaining the same. *US, US2435537*, 1948.
 - 1-98 Kawai, H., The piezoelectricity of poly(vinylidene fluoride). *Jpn. J. Appl. Phys.* **1969**, *8*, 975-976.
 - 1-99 Bergman, J. G. Jr.; McFee, J. H.; Crane, G. R., Pyroelectricity and optical second harmonic generation in polyvinylidene fluoride films. *Appl. Phys. Lett.* **1970**, *18*, 203-205.
 - 1-100 Persano, L.; Dagdeviren, C.; Su, Y.; Zhang, Y.; Girardo, S.; Pisignano, D.; Huang, Y.; Rogers, J. A., High performance piezoelectric devices based on aligned arrays of nanofibers of poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene). *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1633.
 - 1-101 Martins, P.; Lopes, A. C.; Lanceros-Mendez, S., Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39*, 683-706.
 - 1-102 Kepler, R. G.; Anderson, R. A., Ferroelectric polymers. *Adv. Phys.* **1992**, *41*, 1-57.
 - 1-103 Lovinger, A. J., Annealing of poly(vinylidene fluoride) and formation of a fifth phase. *Macromolecules* **1982**, *15*, 40-44.
 - 1-104 Tanaka, A.; Sawada, H.; Kojima, Y., Application of poly(vinylidene fluoride) and poly(methyl methacrylate) blends to optical material. *Polym. J.* **1990**, *22*, 463-467.
 - 1-105 Karasawa, N.; Goddard, W. A., Force fields, structures, and properties of poly(vinylidene fluoride) crystals. *Macromolecules* **1992**, *25*, 7268-7281.
 - 1-106 Ruan, L.; Yao, X.; Chang, Y.; Zhou, L.; Qin, G.; Zhang, X., Properties and applications of the β phase poly(vinylidene fluoride). *Macromolecules* **1992**, *25*, 7268-7281.
 - 1-107 Hasegawa, R.; Takahashi, Y.; Chatani, Y.; Tadokoro, H., Crystal structures of three crystalline forms of poly(vinylidene fluoride). *Polym. J.* **1972**, *3*, 600-610.
 - 1-108 Sencadas, V.; Gregorio, R. Jr.; Mendez, S. L., α to β phase transformation and microstructural changes of PVDF films induced by uniaxial stretch. *J. Macromol. Sci. Phys.* **2009**, *48*, 514-525.
 - 1-109 Defebvin, J.; Barrau, S.; Stoclet, G.; Rochas, C., In situ SAXS/WAXS investigation of the structural evolution of poly(vinylidene fluoride) upon uniaxial stretching. *Polymer* **2016**, *84*, 148-157.
 - 1-110 Li, L.; Zhang, M.; Rong, M.; Ruan, W., Studies on the transformation process of PVDF from α to β phase by stretching. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 3938-3943.
 - 1-111 Wu, Y.; Hsu, S. L., The role of surface charge of nucleation agents on the crystallization behavior of poly(vinylidene fluoride). *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 7379-7388.

- 1-112 Kim, S. H.; Ha, J. W.; Lee, S. G.; Sohn, E. H.; Park, I. J.; Kang, H. S.; Yi, G. R., Fluorinated titania nanoparticle-induced piezoelectric phase transition of poly(vinylidene fluoride). *Langmuir* **2019**, *35*, 8816-8822.
- 1-113 Oshiro, H.; Sato, T.; Yamamoto, M.; Kono, A.; Horibe, H.; Masunaga, H.; Danno, T.; Matsumoto, H.; Tanioka, A., Crystal structure control of poly(vinylidene fluoride) using solvent casting. *Kobunshi Ronbunshu* **2010**, *67*, 632-639.
- 1-114 Nishiyama, T.; Sumihara, T.; Sato, E.; Horibe, H., Effect of solvents on the crystal formation of poly(vinylidene fluoride) film prepared by a spin-coating process. *Polym. J.* **2017**, *49*, 319-325.
- 1-115 Tashiro, K.; Yamamoto, H.; Kummara, S.; Takahama, T.; Aoyama, K.; Sekiguchi, H.; Iwamoto, H., High-electric-field-induced hierarchical structure change of poly(vinylidene fluoride) as studied by the simultaneous time-resolved WAXD/SAXS/FTIR measurements and computer simulations. *Macromolecules* **2021**, *54*, 2334-2352.
- 1-116 Tashiro, K.; Yamamoto, H.; Kummara, S.; Takara, D.; Aoyama, K.; Sekiguchi, H., Electric-field-induced phase transition and crystal structural change of the oriented poly(vinylidene fluoride) β form as clarified by the in situ synchrotron wide-angle X-ray diffraction measurement. *Macromolecules* **2022**, *55*, 6644-6660.
- 1-117 Shen, L.; Feng, S.; Li, J.; Chen, J.; Li, F.; Lin, H.; Yu, G., Surface modification of polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane via radiation grafting: novel mechanisms underlying the interesting enhanced membrane performance. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 2721.
- 1-118 Chang, Y.; Shih, Y. J.; Ko, C. Y.; Jhong, J. F.; Liu, Y. L.; Wei, T. C., Hemocompatibility of poly(vinylidene fluoride) membrane grafted with network-like and brush-like antifouling layer controlled via plasma-induced surface PEGylation. *Langmuir* **2011**, *27*, 5445-5455.
- 1-119 Tang, B.; Zhang, B.; Zhuang, J.; Wang, Q.; Dong, L.; Cheng, K.; Weng, W., Surface potential-governed cellular osteogenic differentiation on ferroelectric polyvinylidene fluoride trifluoroethylene films. *Acta Biomater.* **2018**, *74*, 291-301.
- 1-120 Fang, C.; Jeon, S.; Rajabzadeh, S.; Fang, L.; Cheng, L.; Matsuyama, H., Tailoring both the surface pore size and sub-layer structures of PVDF membranes prepared by the TIPS process with a triple orifice spinneret. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 20712-20724.
- 1-121 Ribeiro, S.; Gomes, A. C.; Etxebarria, I.; Mendez, S. L.; Ribeiro, C., Electroactive biomaterial surface engineering effects on muscle cells differentiation. *Mater. Sci. Eng. C* **2018**, *92*, 868-874.

第 2 章

分極処理された PVDF フィルムの 表面構造評価

2.1 緒言

高分子材料の表面・界面の構造は濡れ性、生体適合性、接着性、電気的特性など様々な機能特性と密接に関連しており、その特性はバルクの構造よりも表面・界面近傍の極めて薄い層の分子鎖凝集構造と化学的構造が極めて重要な役割を果たしている。例えば、Polystyrene (PS) 表面上に修飾された約 4 nm の Poly (methoxyethyl acrylate) (PMEA) 層が生体成分の付着抑制能を示すことが報告されている²⁻¹。他にも、Poly (dimethylsiloxane) (PMDS) に hyper-branched polymer (HBP) を混合することで、ガラス基板と PMDS を接着させた際に PMDS の界面数 nm の層に HBP が偏析して凝集状態が変化し、時間経過に伴う剥離強度の増加が抑制されることが報告されている²⁻²。このように、目的の表面・界面特性を発現させるためには、材料表面・界面の構造を詳細に解析し、理解することが求められる。

PVDF は α 型や β 型など様々な結晶系を有する。特に、 β 型結晶はトランスジグザグ鎖が平行にパッキングした単位格子を取り、双極子が全て一方向に配列していることから PVDF の結晶系として最大の自発分極を持つ(Figure 2-1)。 β 型結晶の PVDF は、分極処理により圧電性を発現することからセンサー、スピーカー、医療材料などへの応用研究だけでなく基礎研究が盛んに行われており、中でも、分極処理による強誘電的な双極子モーメントの配向に関しては様々な方法でバルクの構造解析が行われている²⁻³⁻⁸。例えば、XRD の回折パターンや FT-IR のスペクトルの変化から、結晶双極子が電界のもとで回転可能であることが示唆されている²⁻³⁻⁷。Furukawa 等は自発分極(P)の向きが電界(E)によって反転する分極反転を P - E 履歴曲線を観察することで評価し、200 MV $\cdot$ m⁻¹ 以上の高電界を印加すると、 T_g 以下の温度でもヒステリシス曲線が得られることを明らかにした²⁻⁸。このことは、PVDF における分極反転が結晶内で分子鎖が回転することで生じることを意味する。分極反転機構に関しても X 線回折や FT-IR を用いて、解析が進められている²⁻⁹⁻¹⁵。Aharon 等は、分極処理により分子鎖内にキンクが発生し、分子鎖に沿ってキンクが伝播するソリトン伝播により、結晶中で双極子モーメントが回転することを計算的に求めた²⁻⁹。また、X 線回折により双極子モーメント(b 軸)の電界方向の配向分布が求められ、高電界を印加した際に b 軸は分子鎖軸(c 軸)の周りを 60°ステップで回転し、配向することが明らかにされた^{2-3-4, 10-12}。これは、 β 型結晶の単位格子が擬六方晶構造とみなせることから、 β 型結晶内に 60°ごとに方位の異なるドメインが形成されていると説明されている(Figure 2-2)。さらに、Furukawa 等は分極反転が核生成成長機構的に進行することを圧電力顕微鏡法(PFM)により直接的に評価した。電界の印加により、欠陥部分などに反転核ができ、その核が一定程度の大きさに達し臨界核になると反転ドメインの運動として成長し分極反転が進むことを明らかにした²⁻¹³⁻¹⁴。以上のように、分極処理による β 型結晶のバルクの双極子モーメント配向に関しては様々な構造解析や現象の評価が行われている。

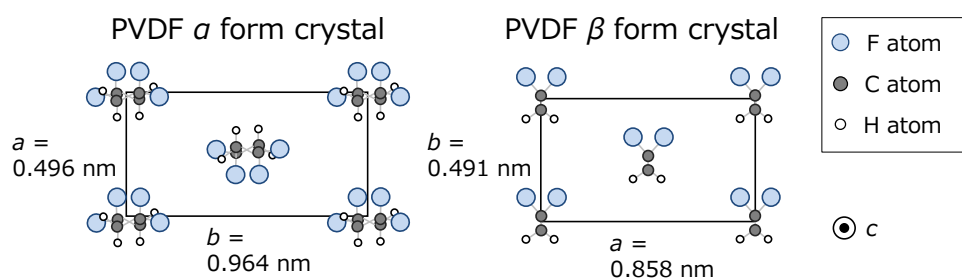


Figure 2-1. Crystal structure α and β form crystal for a PVDF.

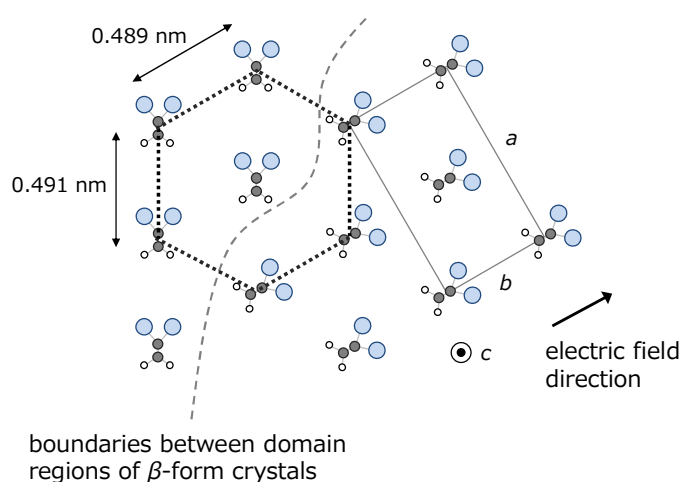


Figure 2-2. Boundary between regions of β -form crystal for a PVDF differing in direction of polarization by 60° , drawn based on ref.[2-9].

一方で、PVDF の表面構造解析に関しては、医療材料や水処理膜への産業応用に向けて生体成分との吸着等を制御するため、表面を改質し、その化学状態の評価や表面形態の観察が行われている^{2-15~19}。しかし、分極処理による表面の結晶構造変化に関して十分な評価がなされておらず、特に、 β 型結晶の表面の双極子モーメントの配向に関する報告は確認されない。

本章では、分極処理が PVDF の表面構造に及ぼす影響を評価するため、一軸延伸 PVDF フィルムを用いて、様々な電界強度でコロナ放電処理を行った。分極処理後の PVDF フィルムに対して、まずは、バルクの結晶構造と圧電性を評価した。次に、フィルム表面の凝集状態を評価するため、SFG 分光測定と GIWAXD 測定を行った。最後に、表面領域の結晶化度をフィルム表面に対する Ar イオンエッチング速度から評価した。

2.2 実験

2.2.1 試料作製

Table 2-1 に Kureha Corporation から購入した PVDF の基礎物性を示した。数平均分子量(M_n) 及び多分散指数(PDI) はゲルろ過クロマトグラフィー(GPC, EXTREMA, JASCO Corp.) を用いて標準物質をポリスチレン(PS) として測定した。その結果、それぞれ 116k と 2.4 であった。 T_g 及び融点(T_m) は DSC (DSC1, Mettler Toledo) 測定により確認し、測定結果からそれぞれ 231 K 及び 445 K であることが確認された。PVDF フィルムは 533 K で溶融押出成形後、延伸倍率が 4.6 倍になるように 403 K で機械方向(MD) に一軸延伸され、厚み約 40 μm のフィルムを作製した(Figure 2-3)。次に、PVDF フィルムをコロナ放電処理により分極した。アルミの上に PVDF フィルムを置き、針状電極とアルミの距離を 2 mm の位置に固定した(Figure 2-4)。耐電圧試験器を用いて、室温で 3-10 kV の電圧を 30 秒間分極処理した。以下、サンプルコードを「PVDF-電界強度(E)」と表記する。後者の番号はコロナ放電処理の E 値に対応し、単位は $\text{MV}\cdot\text{m}^{-1}$ を指す。

Table 2-1. Properties of PVDF resins

Sample	The number-average molecular weight	Polydispersity index	Glass transition temperature	Melting point
PVDF	116 k	2.4	231 K	445 K

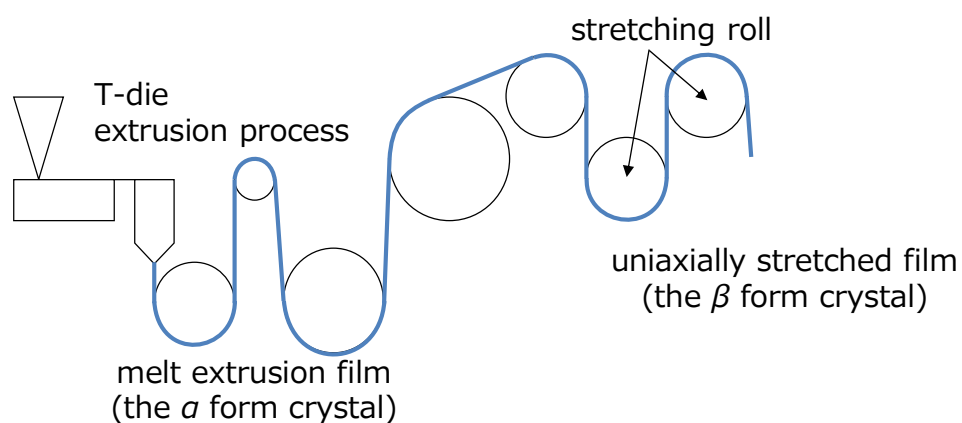


Figure 2-3. Method for making uniaxially stretched PVDF films.

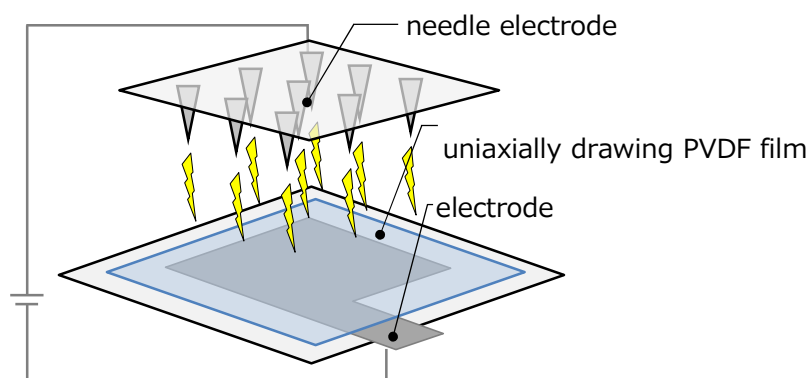


Figure 2-4. Schematic illustration of the PVDF film undergoing corona discharge treatment.

2.2.2 PVDF フィルムのバルクの構造評価

フィルムの結晶化度(x_c)は、DSCにより得られた融解エンタルピー(ΔH_f)に基づいて決定した。PVDFの完全な α 型結晶の ΔH_f を $104.5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ²⁻²⁰と見積もり x_c を算出した。PVDF-0及びPVDF-250のバルクの結晶構造は大型放射光施設 SPring-8 内のビームライン BL05XU を用いて WAXD 測定により評価した。X線の波長は 0.1 nm で、X線の入射方向はフィルム面に対して垂直であった。WAXDの検出器はX線光子計数型2次元検出器(PILATUS)を用いた。フィルムの結晶状態は、FT-IR (Spectrum 400, PerkinElmer Inc.)を用いて全反射測定法(ATR)で測定して得られたスペクトルから評価した。分極時の電界方向と平行な方向に加えられた単位力あたりの電荷として定義されるフィルムの圧電定数($|d_{33}|$)は、PiezoMeter System (PM300, Piezotest Ltd.)を用いて測定した²⁻²¹。 $|d_{33}|$ の値は厚さ方向に沿って振幅 0.15 N 、周波数 110 Hz の振動力が加えられた際の電気応答信号から決定された。

2.2.3 SFG 分光測定

フィルム表面における鎖の局所的立体配座を評価するため、EKSPLA システム(EKSPLA Ltd.)を使用した SFG 分光測定を行った。SFG スペクトルは、可視および調整可能な IR ビームを使用して収集された。波長 532 nm の可視光(VIS)は、ピコ秒 YAG レーザー(PL2231-50)の第2高調波を用いた。IRは、BBOおよび AgGaS_2 結晶に基づく ESKPLA 光パラメトリック発生/増幅および差周波生成(OPG/OPA/DFG)システムにより得られた。SFG シグナルの強度は、IRおよびVISの強度によって正規化され、PVDF-100 フィルムを使用して測定された検出器の感度によって補正した。測定は偏光の組み合わせを *ssp* (SFG、VIS、IR) として室温で実施した。

2.2.4 GIWAXD 測定

フィルム表面の結晶構造と配向を評価するために、SPring-8 内のビームライン BL05XU を

用いて GIWAXD 測定を行った。X 線の波長は 0.1 nm、入射角は 0.10° であった。入射角は PVDF フィルムの臨界角($= 0.125^\circ$) 未満のため、得られた回折パターンは表面の結晶構造を反映している。X 線の入射方向はフィルムの MD と平行であった。検出器は PILATUS を用いた。

2.2.5 表面結晶化度測定

フィルム表面の結晶化度を評価するために、Ar イオンエッチング装置(IE-10, Eiko) を使用してフィルム表面をエッチング処理した。イオン化電圧と電流値はそれぞれ 1.2 kV と 1.0 mA に設定した。エッチングにより削られたフィルムの厚さは、レーザー顕微鏡(VK-X250, KEYENCE) を用いて測定した。

2.3 結果及び考察

2.3.1 分極処理によるバルクの凝集状態評価

PVDF フィルムの結晶化度を評価するために、DSC 測定を行った。Figure 2-5 は 1st ヒーティングにおける各 PVDF フィルムの DSC サーモグラムである。各フィルムの ΔH_f は融点付近におけるサーモグラムの積分値から算出し、Table 2-2 に示した。 ΔH_f は E の増加に伴い上昇することが確認された。Table 2-3 は ΔH_f から算出した各電界強度 E で分極処理した PVDF の x_c 及び β 型結晶の結晶分率($F(\beta)$) である。 $F(\beta)$ に関しては後述する。 x_c の値は E とともに増加しており、これまでの報告と一致した^{2-22~23}。

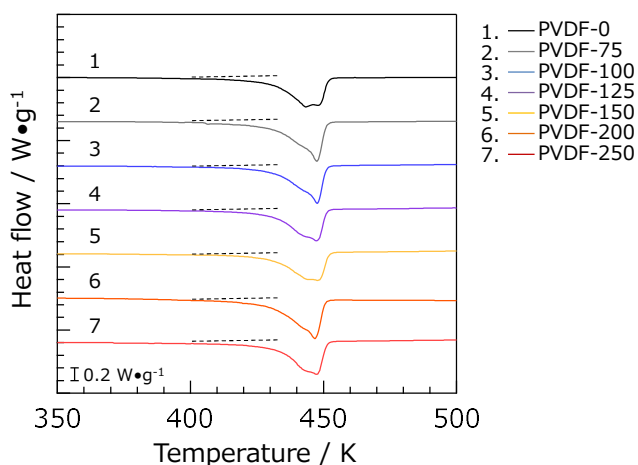


Figure 2-5. DSC thermograms for PVDF films upon the heating process.

Table 2-2. ΔH_f for PVDF films obtained using DSC.

Sample	$\Delta H_f/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
PVDF-0	49.6
PVDF-75	50.5
PVDF-100	50.8
PVDF-125	51.3
PVDF-150	52.2
PVDF-200	53.0
PVDF-250	53.5

Figure 2-6 (a) 及び(b) は、PVDF-0 及び-250 フィルムの表面に対して垂直に X 線を透過させた際の 2 次元 WAXD 回折パターンである。PVDF-0 フィルムは、MD 方向に対して垂直方向に沿って $q = 14.7$ および 25.5 nm^{-1} にスポット状の回折が観察された。前者は β 型結晶の(110) および/または(200) 結晶面((110/200) β)に帰属され、後者は β 型結晶の(310) 面((310) β)に帰属された²⁻²⁴⁻²⁵。 β 型結晶は、トランスジグザグ鎖が充填された直方晶系単位格子である²⁻²⁶。直交方向の $q = 28.6 \text{ nm}^{-1}$ にもスポット状の回折が観察され、これは β 型結晶の(111) 面((111) β)に帰属された²⁻²⁴⁻²⁵。一方で、直行方向の $q = 18.8 \text{ nm}^{-1}$ で観察された回折は、 α 型結晶の(021) 面に対応する。 α 型結晶は TGTG' 鎖が充填された単斜晶系単位格子である。PVDF-250 フィルムの回折強度は PVDF-0 フィルムよりもわずかに高かったが、どちらのフィルムも類似した回折パターンを示した。この結果から PVDF フィルムは α 型と β 型の結晶が混合していることを確認した。 β 型結晶の割合を定量化するために、ATR/FT-IR 測定を実施した。Figure 2-6 (c) は各 PVDF フィルムの ATR/FT-IR スペクトルである。各スペクトルは見やすくするために垂直方向にシフトさせた。 763 cm^{-1} 及び 840 cm^{-1} に α 型、 β 型結晶の CF_2 基($\text{CF}_2(\alpha)$ および $\text{CF}_2(\beta)$) に由来するピークが観察された^{2-24,27-29}。 $\text{CF}_2(\alpha)$ および $\text{CF}_2(\beta)$ の吸光度は E の上昇に伴いわずかに減少し、その後増加した。この結果は、 α 型結晶が σ 型結晶を経由して β 型結晶に変化する際に $\text{CF}_2(\alpha)$ の振動方向が変化したこと、 β 型結晶の配向により $\text{CF}_2(\alpha)$ と $\text{CF}_2(\beta)$ の振動方向が変化したことで生じたと考えられる。 $F(\beta)$ は $\text{CF}_2(\alpha)$ および $\text{CF}_2(\beta)$ のピーク強度(I_α と I_β) を用いて以下の式(1) により計算できる。

$$F(\beta) = \frac{I_\beta}{(K_\beta/K_\alpha)I_\alpha + I_\beta} \quad (1)$$

ここで、 K_α と K_β は $\text{CF}_2(\alpha)$ と $\text{CF}_2(\beta)$ の吸収係数であり、それらの値は 6.1×10^4 と 7.7×10^4 であった²⁻²¹。 $F(\beta)$ の値は、Table 2-3 に示したように E の増加に伴ってわずかに増加した。この結果は、電場の印加により α 型結晶が σ 型結晶を経由して β 型結晶に変化するといふこれまでの報告と一致する²⁻³⁰⁻³¹。

Table 2-3. Degree of crystallinity (x_c) and fraction of β -form crystal $F(\beta)$ in PVDF films

$E / \text{MV} \cdot \text{m}^{-1}$	$x_c / \%$	$F(\beta) / \%$
0	47.4	72.2
75	48.3	72.7
100	48.7	72.8
125	49.1	73.0
150	50.0	73.6
200	50.7	73.9
250	51.2	74.6

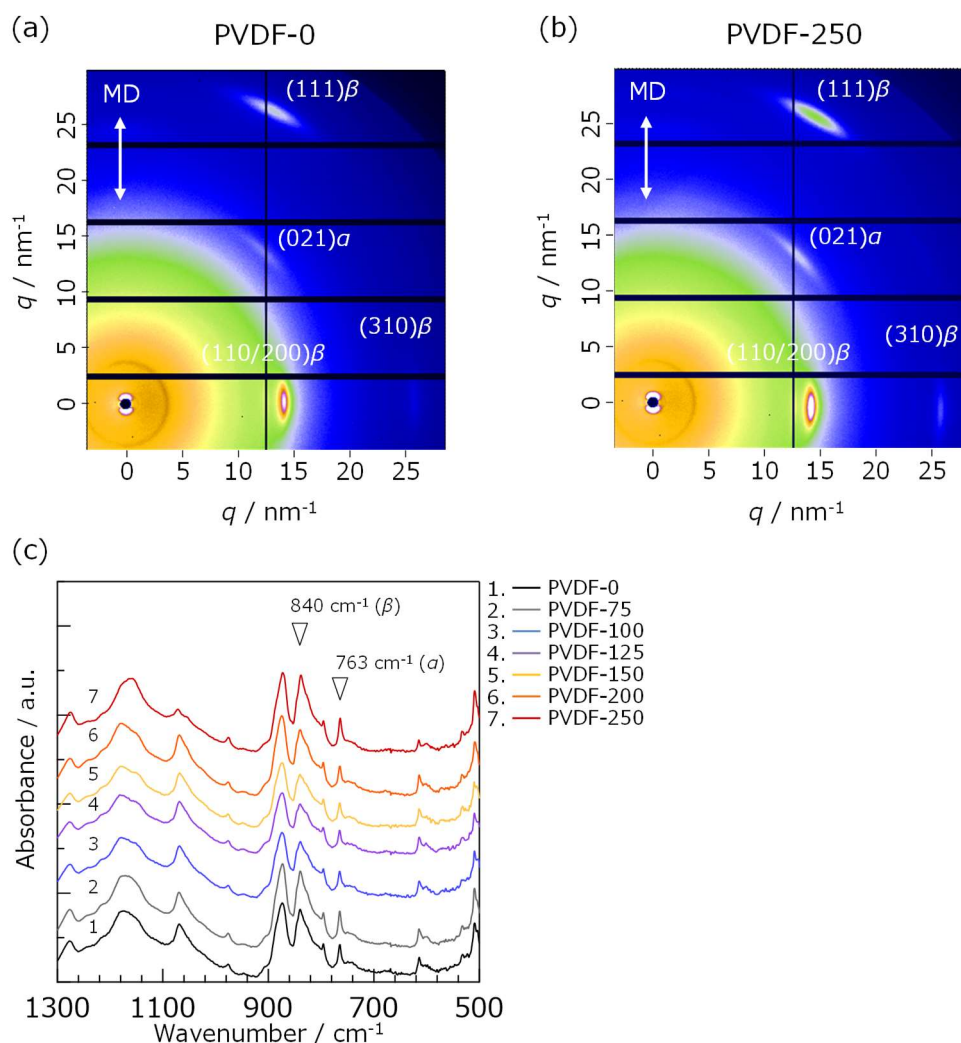


Figure 2-6. Two-dimensional WAXD patterns for (a) PVDF-0 and (b) PVDF-250 films. (c) ATR/FT-IR spectra for a PVDF film as a function of E .

続いて、バルクの β 型結晶の配向状態を確認するために、各 PVDF フィルムの圧電性を評価した。 $|d_{33}|$ は、印加電圧方向に加えられた応力に対して生成される電荷、又は印加された

電圧に対する歪みとして定義される。下付きの数字はそれぞれ電界の作用する方向と歪みが生じる方向を意味し、3 軸はフィルム表面に対して垂直な方向を表す²⁻²¹。PVDF は極性の β 型結晶を含む半結晶性高分子材料のため、PVDF の $|d_{33}|$ は x_c 、 $F(\beta)$ 、 β 型結晶の配向パラメーター(χ) と関連し、以下の式(2) で表される²⁻²¹。

$$|d_{33}| = \frac{3 \varepsilon^a}{2 \varepsilon^a + \varepsilon^c} \frac{(Y_3^a - Y_3^c) \phi + Y_3^c}{Y_3^a Y_3^c} \phi \chi P_s^0 \left(\frac{\varepsilon^c}{2 \varepsilon^a + \varepsilon^c} \frac{\kappa_{33}^a}{\varepsilon^a} - 1 \right) + \frac{3 \varepsilon^a}{2 \varepsilon^a + \varepsilon^c} \phi \chi (e_{31} s_{13} + e_{32} s_{23} + e_{33} s_{33}) \quad (2)$$

ここで、 ϕ は β 型結晶の結晶分率、 P_s^0 は β 型結晶の自発分極、 χ は β 型結晶の自発分極と固有分極の比として定義される。 χ の値が高いほど β 型結晶の b 軸が印加された電界方向に沿って配向していることを表している²⁻²¹。また、 ε 、 Y_3 、 κ_{ii} 、 e_{ii} 、 s_{ii} はそれぞれ、誘電率、ヤング率、電歪定数、結晶相の圧電応力定数、compliance 定数である。上付き文字の a、c はそれぞれ非晶相、結晶相に関する量であることを示す。 χ の値は実験で得られた $|d_{33}|$ 、 x_c 、 $F(\beta)$ 及び文献で報告されている P_s^0 、 ε 、 Y_3 、 κ_{ii} 、 e_{ii} 、 s_{ii} の値²⁻²¹ を使用して計算した。Figure 2-7 は $|d_{33}|$ と χ の E 依存性である。 $|d_{33}|$ と χ は共に E が $125 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$ を超えると急激に増加した。Tashiro 等は WAXD、SAXS、FT-IR と密度汎関数理論(DFT) 計算を組み合わせ、様々な電界強度下での PVDF フィルムの構造変化を評価している^{2-26, 32}。彼らは、 $E = \pm 80\text{-}100 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$ 付近において、 β 型結晶領域内で PVDF 鎖の回転と傾斜が同時に起こることを発見した。しかし、積層されたラメラ構造は変化がなかった。より高い $E = \pm 200\text{-}300 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$ を印加すると、 β 型結晶の単位格子は擬六方晶とみなせることから β 型結晶内の鎖は 60° ごとに回転し、印加された電界に沿って双極子モーメントが配向した。つまり、もともと様々な方向に向いていた β 型結晶の b 軸が印加された電場の方向に沿って配向すると考えられた。ref. 2-32 で提案されているこのプロセスは、Figure 2-7 の挿入図としてイラストを示している。以上のことからバルクにおける β 型結晶の b 軸の配向は E が $125 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$ で起こると考えられた。

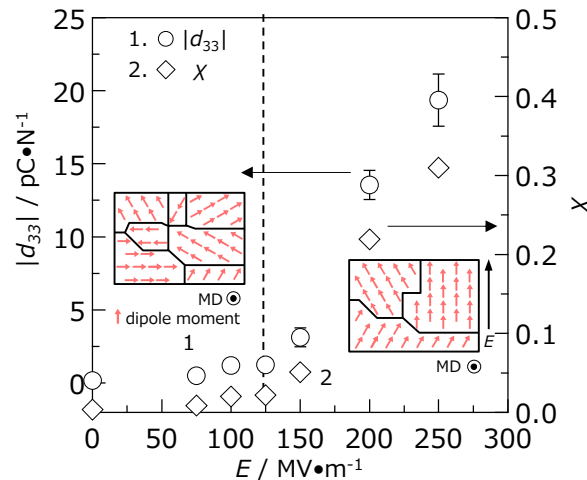


Figure 2-7. E dependence of $|d_{33}|$ and χ for the PVDF films. Inserts show schematic representations of the multi-domains structure of the β -form crystal, drawn based on ref.[2-32]. Red arrows denote dipole moments.

2.3.2 分極処理された PVDF フィルムの表面の配向状態評価

次に、PVDF フィルム表面の配向状態を評価するために SFG 分光測定を行った。SFG シグナルは反転対称性が崩れた界面から発生するため、この測定技術を使用して表面での分子鎖の局所的な構造変化を検出できる²⁻³³⁻³⁴。Figure 2-8 (a)、(b) は、偏光の組み合わせを *ssp* とした際の PVDF フィルムの C-H の伸縮振動領域と C-F の伸縮振動領域、それぞれの SFG スペクトルである。*ssp* の偏光条件は、表面に対して垂直方向に沿った情報を検出している。ここで、VIS 及び IR 光の入射面は MD 方向と平行になるようにフィルムをステージ上に取り付けた。2980 cm^{-1} 及び 3016 cm^{-1} のピークは、それぞれメチレン基の C-H の対称伸縮振動 (CH_2s) 及び逆対称伸縮振動 (CH_2as) に帰属された^{2-27, 35-36}。1275 cm^{-1} のピークは、 β 型結晶のジフルオロメチレン基の C-F 対称伸縮振動 (CF_2s (β)) に帰属された^{2-27, 37}。大変興味深いことに、PVDF-250 フィルムの CH_2s 、 CH_2as 及び CF_2s (β) のピーク強度は PVDF-0 フィルムよりも大幅に高かった。

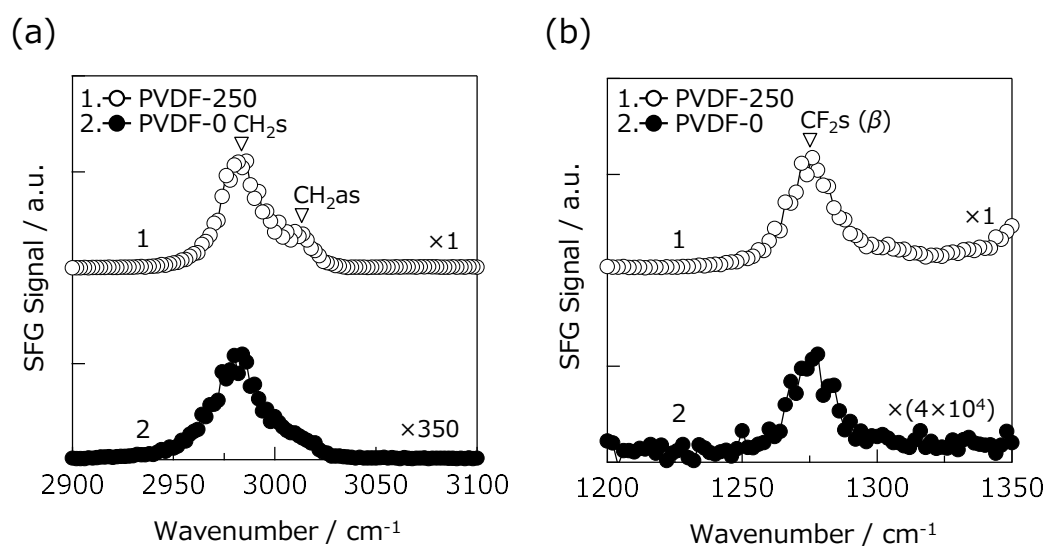


Figure 2-8. (a) SFG spectra for PVDF-0 and PVDF-250 films in a C-H stretching vibration region. SFG signals for the PVDF-0 film were amplified by a factor of 350. (b) SFG spectra for PVDF-0 and -250 films in the C-F stretching vibration region. SFG signal for the PVDF-0 film was amplified by a factor of 4.0×10^4 .

Figure 2-9 は、PVDF フィルムにおける $E = 0$ に対する所定の E の SFG シグナル強度比 ($I^{\text{SFG}}/I^{\text{SFG}_0}$) の E 依存性である。 $I^{\text{SFG}}/I^{\text{SFG}_0}$ の値は $E = 125 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$ から $150 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$ の間で急激に増加し、 $E = 250 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$ において 1.1×10^5 に達した。この SFG シグナル強度の大幅な増加は局所的な構造変化だけに起因するものではない。SFG シグナルは、非中心対称性結晶の内部からも発生することが知られている²⁻³³⁻³⁴。PVDF の α 型結晶は中心対称結晶だが、 β 型結晶は非中心対称である。 β 型結晶の b 軸が表面に対して垂直に配向した場合、SFG シグナルが発生可能な CF_2 及び CH_2 基の数が増加すると考えられる。従って、 $125 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$ を超える E

での I^{SFG} の大幅な増加はフィルム表面の局所的な構造変化に加えて、 β 型結晶が配向したということから説明できる。

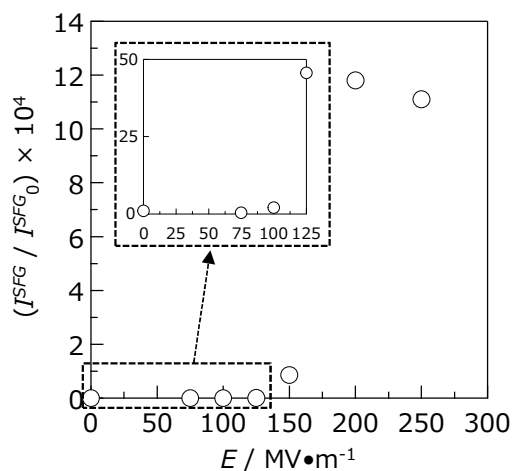


Figure 2-9. SFG intensity ratio of the PVDF films to the PVDF-0 film for CF₂S (β) (I^{SFG} / I^{SFG_0}).

続いて、表面の結晶構造を評価するため、GIWAXD 測定を行った。入射角から見積もった侵入深さは 6.0 nm である²⁻³⁸。Figure 2-10 (a)、(b)、(c) は、それぞれ PVDF-0、-125、-250 フィルムの 2 次元 GIWAXD 回折パターンである。X 線の入射方向は MD 方向と平行になるように試料を設置しており、バルクに対して行われた WAXD 測定と異なる。PVDF-0 フィルムにおいて、(110) β 、(200) β 、及び(310) β からの回折が面外方向に沿って確認されたのに対して、(111) β からの回折は直交方向に観察された。一方で、面外方向に沿って $q = 13.0 \text{ nm}^{-1}$ で観察されたスポット状の回折は α 型結晶の(020) 面に帰属される。このことから、PVDF-0 フィルム表面はバルクと同様に α 型と β 型の結晶が混合していることが確認された。PVDF-75 及び-100 フィルムの GIWAXD 回折パターンは、PVDF-0 フィルムのパターンと同様であった。

ここで、我々は印加電界の影響を強く受け、配向する β 型結晶に焦点を当てる。観察された GIWAXD の回折パターンを説明するために 3 種類の異なる配向を有する β 型結晶を定義した。面外方向に観察された(110) β 、(200) β 、(310) β の回折は、それぞれ、Figure 2-10 (d) に示す Type A、B、C の単位格子を用いて説明できる。ここで、エwald球と逆格子点を用いて観察された回折を議論する。エwald球は逆格子空間に描かれ、半径は X 線の波長の逆数に等しい。Figure 2-11 (a-c) は、Type A、B、C の構造のエwald球と逆格子点の概略図である。 b 軸は c 軸に沿ってどの方位にも配向できる状態であるが、一軸延伸フィルムであることから c 軸は MD 方向に沿って配向している。 β 型結晶は $a = 0.858 \text{ nm}$ 、 $b = 0.491 \text{ nm}$ 、 $c = 0.256 \text{ nm}$ の直方晶系の単位格子であるため、逆格子ベクトルはそれぞれ $a^* = 1.17 \text{ nm}^{-1}$ 、 $b^* = 2.04$

nm^{-1} 、 $c^* = 3.91 \text{ nm}^{-1}$ と計算される。エwald球と逆格子点の接触を考慮すると Type A、B、C の逆格子点(110)、(200)、(310) はそれぞれエwald球に接しており、ブラッグの条件を満たす。しかし、Type A、B、C を除く他の方位を向いた単位格子はブラッグの条件を満たさないと考えられる。

一方で、Figure 2-10 (b) に示す PVDF-125 フィルムの 2 次元 GIWAXD 回折パターンは PVDF-0 フィルムと比較して大幅に異なった。(111) β 、(310) β の回折が消失し、方位角方向に沿って(110/200) β の回折が観察された。PVDF-150、-200、及び-250 フィルムの 2 次元回折パターンは PVDF-125 フィルムのパターンと類似していた。従って、2 次元 GIWAXD 回折パターンは $125 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$ で急激に変化したと主張できる。この傾向は SFG 分光測定結果と一致していた。一方で、Figure 2-7 で説明したように、配向度が E とともに増加し続けるバルクとは対照的であった。

ここで、分極処理により β 型結晶の配向状態がどのように変化したのかについて述べる。以前の報告によると、電界を印加することで(i) b 軸が c 軸の周囲を回転、(ii) β 型結晶の局所コンフォメーションの変化による kink の形成、という 2 つの事象が起こる。ここで、トランスジグザグ鎖から構成された β 型結晶の kink 部位はトランス-(+) ゴーシュ又はトランス-(-) ゴーシュ構造で構成されている。Figure 2-10 (f) は β 型結晶内の PVDF 鎖の kink の模式図で、ref. 2-32 の議論に基づき描いている。ここで、 b 軸が c 軸の周囲を回転する事象のみが起こった場合を議論する。Type A の b 軸は表面法線方向に対して 30° 傾いており、 b 軸の 60° 回転を考慮すると印加された電界による向きの変化は生じない。Type B の b 軸は電界方向に 60° 回転させると Type A と一致することから(i) の事象のみが起こった場合は面外方向に(110) β の回折が観察されることになる。Type C の b 軸は電界方向に 60° 回転させると Figure 2-10 (e) に示す Type D と一致する。Figure 2-11 (d) はエwald球と Type D の逆格子点の概略図である。Type D の逆格子点(110)、(200) はそれぞれエwald球と接しておらず、ブラッグの条件を満たさない。以上のことから、(i) の事象のみが起こった場合、エwald球と逆格子点が接触する位置が変わらないため、PVDF-0 フィルムと同様の回折パターンが観察されるはずである。しかし、 $125 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$ を超える E で分極処理された PVDF フィルムの回折パターンにおいては当てはまらなかった。次に、 c 軸が b 軸の回転と同時に傾いた場合を議論する。Figure 2-11 (d) より、 c 軸が傾くことを考慮すると(110)、(200) の逆格子点がエwald球と接触する可能性がある。同様のことが b 軸がフィルム表面の法線方向に対して $\pm 30^\circ$ 以内に配向されている β 型結晶においても起こりえる。(110/200) β の方位角方向に沿った回折は、 c 軸の傾斜と Figure 2-10 (e) に示す Type D と Type A の構造を考慮することで解釈できる。(111) β 、(310) β の回折の消失は c 軸の傾きに起因すると考えられる。(111) β 、(310) β からの回折は(110/200) β よりも高い q 値で現れることから c 軸の傾きによる影響が強く、逆格子がエwald球から離れたことが考えられる。従って、PVDF-125 及び-250 フィルムの方位角方向に沿った回折パ

ターンの広がりは b 軸の回転と c 軸の傾斜の両方に起因すると考えられる。

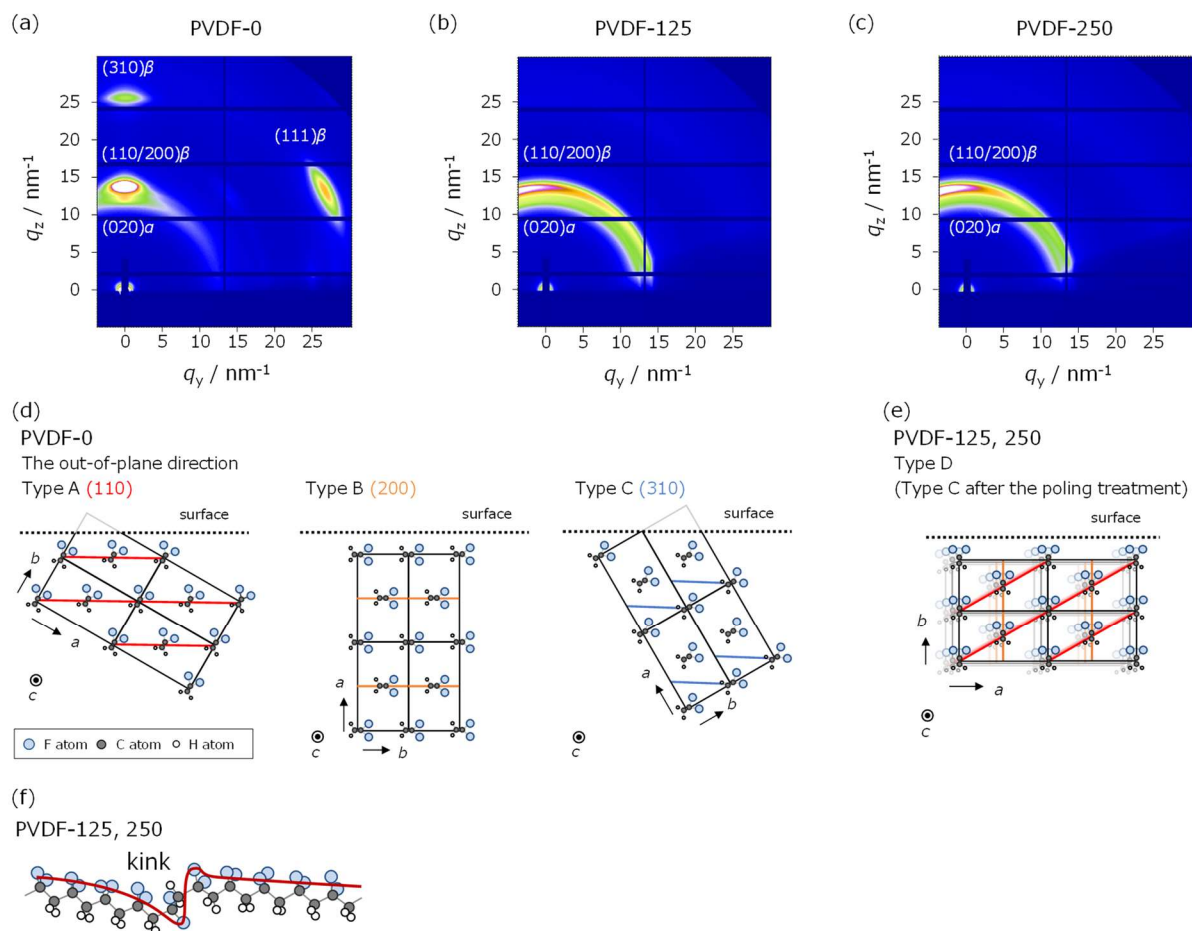


Figure 2-10. Two-dimensional GIWAXD patterns for (a) PVDF-0, (b) PVDF-125, and (c) PVDF-250 films. A schematic representation of the unit cells of the β -form for (d) PVDF-0 film (e) PVDF-125 and -250 films. (f) A schematic representation of the kink generation and chain tilting.

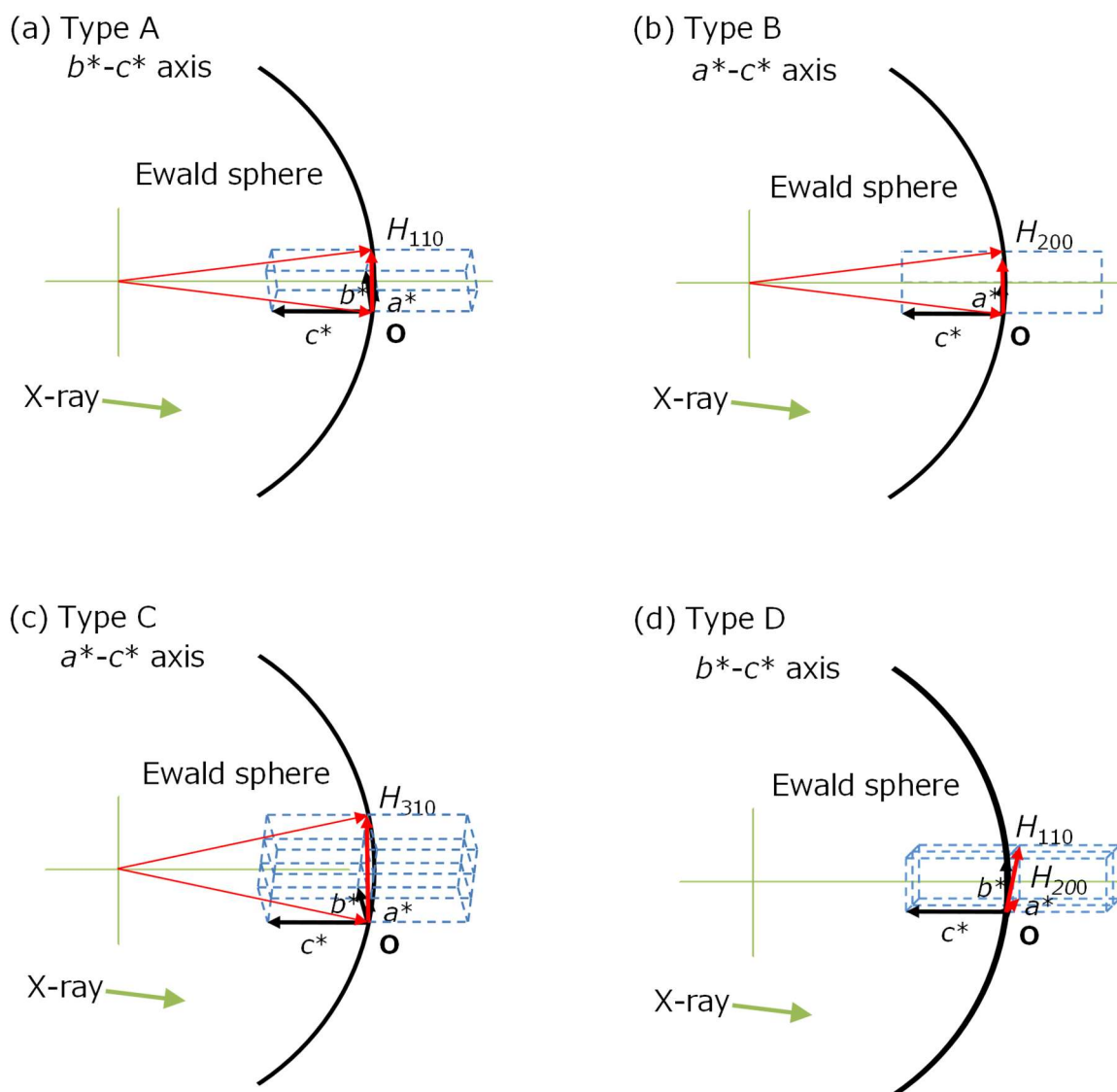


Figure 2-11. Schematic representations of the relationship between Ewald sphere surface and reciprocal lattices for (a) type A, (b) type B, (c) type C, and (d) type D. s_0 , s and H_{hkl} denote the incident and scattered vector of X-ray, and the reciprocal lattice vector for (hkl) .

2.3.3 分極処理された PVDF フィルムの表面の結晶化度の評価

高分子材料表面の x_c について、これまでの研究から表面近傍の x_c はバルクよりも低く、その結果最表面が非晶層で覆われていることが多いことが明らかになっている²⁻³⁸⁻⁴⁰。ポリエチレン(PE)や *isotactic*-ポリプロピレン(*i*PP)などの半結晶性ポリオレフィンフィルムの場合、Ar イオンビームのエッチング速度は結晶領域よりも非晶領域の方が速いことが知られている²⁻⁴¹⁻⁴⁴。そこで、この評価技術を、ホットプレス機を用いてフィルムを作製後、異なる温度条件(393、403 K)と様々な時間(1、2、8 時間)でアニーリング処理した、 x_c の異なる

PVDF フィルムに適応した。Figure 2-12 は PVDF フィルムのエッチング速度の x_c 依存性である。 x_c の増加に伴いエッチング速度が直線的に減少することが明らかとなった。

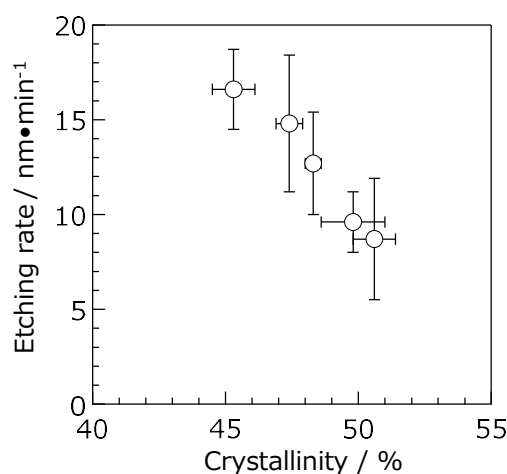


Figure 2-12. Etching rate for pressed PVDF films as a function of crystallinity.

表面領域とバルク領域の両方の x_c を評価するために、分極処理された各 PVDF フィルムに Ar エッチングを行い、エッチング処理された領域と未処理領域の高さの差(ΔZ) を測定した。Figure 2-13 (a) は Ar エッチング処理後の PVDF-0 フィルムのレーザー顕微鏡画像である。エッチングされた領域と未処理の領域に明確な境界が観察された。 ΔZ は高さプロファイルに基づいて測定した。Figure 2-13 (b) は、各 PVDF フィルムにおける ΔZ のエッチング時間依存性である。プロットの傾きであるエッチング速度は全体的に E が増加するにつれて低下した。PVDF-125 フィルムの場合、傾きはエッチング時間 2 分以降で変化した。これは表面領域の x_c がバルク領域よりも低いことを意味する。この傾向は PVDF-150、-200、-250 フィルムでより顕著になった。Figure 2-13 (c) は初めの 2 分間のエッチング速度の E 依存性である。エッチング速度は E が $125 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$ を超えると急激に低下した。従って、表面領域の x_c は E が $125 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$ を超えると著しく増加したと考えられる。この結果は、SFG 分光測定や GIWAXD 測定結果と良く一致している。ここで、PVDF-150、-200、-250 フィルムの x_c が低い表面層の厚みを高さプロファイルに基づき測定するとそれぞれ 14.3 ± 6.8 、 11.9 ± 3.0 、 $12.2 \pm 9.3 \text{ nm}$ であった。これらの測定値は *i*PP で観察される表面の非晶層の厚み(約 3 nm) よりも大幅に厚い値である²⁻⁴⁰。PVDF フィルムに関する表面非晶層の厚みについての定量的な議論は、今後更なる評価が必要である。

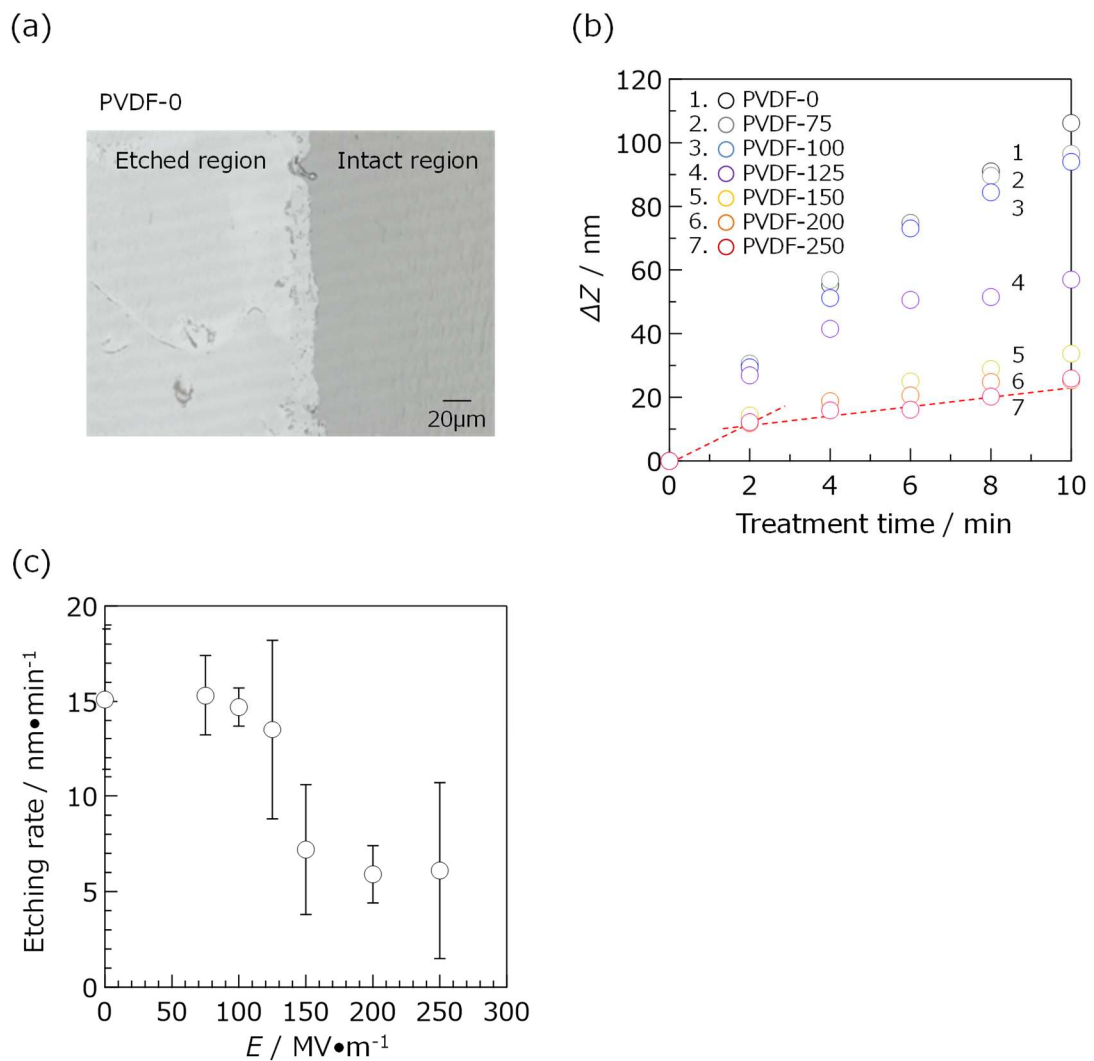


Figure 2-13. (a) Laser microscopic image for the PVDF-0 film surface, which was partially etched off by Ar ion etching. (b) Height difference (ΔZ) at the boundary between etched and intact regions as a function of etching time. (c) Etching rate for PVDF films as a function of E .

2.4 結言

本章では、分極処理が PVDF フィルムの表面構造に及ぼす影響を評価するため、様々な電界強度でコロナ放電処理した一軸延伸 PVDF フィルムの凝集状態を評価した。まず、バルクの結晶状態を評価した。WAXD 測定により、PVDF フィルムに非極性の α 型結晶と極性の β 型結晶が混在することを確認した。更に ATR/FT-IR 測定により、 E が増加すると $F(\beta)$ がわずかに増加することが確認された。 $|d_{33}|$ 及び χ 値の E 依存性はバルク内の β 型結晶が $125 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$ の閾値となる E を超えると印加電界方向に沿って配向することを示唆した。次にフィルム表面の凝集状態を評価した。SFG 分光測定及び GIWAXD 測定では表面領域の β 型結晶の配向に分極処理が顕著な影響を及ぼすことが明らかになった。Ar イオンエッチングでは、 E 値が閾値を超えると表面領域の x_c が増加することが確認された。従って、分極処理によりバルクの β 型結晶の双極子モーメントが配向するだけでなく、表面の双極子モーメントも配向すること、PVDF フィルムの表面の結晶化度が増加することが確認された(Figure 2-14)。これらのことから、一軸延伸 PVDF フィルムの分極処理はバルクのみならず、表面近傍の結晶の配向にも影響を与えることが明らかとなった。

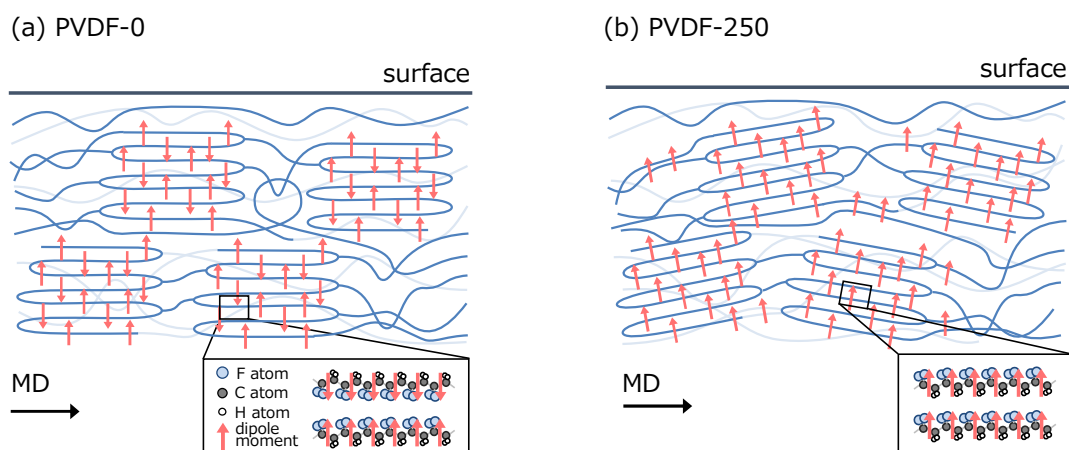


Figure 2-14. Schematic illustrations of the orientation and crystallinity of the β -form crystals for (a) PVDF-0 and (b) -250 films.

2.5 参考文献

- 2-1 Taneda, H.; Yamada, N. L.; Nemoto, F.; Minagawa, Y.; Matsuno, H.; Tanaka, K., Modification of a polymer surface by partial swelling using nonsolvents. *Langmuir* **2021**, *37*, 14941-14949.
- 2-2 Inutsuka, M.; Haraguchi, M.; Ozawa, M.; Yamada, N. L.; Tanaka, K., Adhesion control of elastomer sheet on the basis of interfacial segregation of hyperbranched polymer. *ACS Macro Lett.* **2019**, *8*, 267-271.
- 2-3 Kepler, R. G.; Anderson, R. A., Ferroelectricity in polyvinylidene fluoride. *J. Appl. Phys.* **1978**, *49*, 1232-1235.
- 2-4 Takahashi, N.; Odajima, A., Ferroelectric reorientation of crystallites in polyvinylidene fluoride. *Ferroelectrics* **1981**, *32*, 49-59.
- 2-5 Nakamura, K.; Teramoto, Y.; Murayama, N., Rotation of polar axis of β -form poly(vinylidene fluoride) under high electric field. *Ferroelectrics* **1984**, *57*, 139-149.
- 2-6 Naegele, D.; Yoon, D. Y., Orientation of crystalline dipoles in poly(vinylidene fluoride) films under electric field. *Appl. Phys. Lett.* **1978**, *33*, 132-134.
- 2-7 Takahashi, T.; Date, M.; Fukada, E., Dielectric hysteresis and rotation of dipoles in polyvinylidene fluoride. *Appl. Phys. Lett.* **1980**, *37*, 791-793.
- 2-8 Furukawa, T.; Date, M. L.; Fukada, E., Hysteresis phenomena in polyvinylidene fluoride under high electric field. *J. Appl. Phys.* **1980**, *51*, 1135-1141.
- 2-9 Aharon, H. D.; Sluckin, T. J.; Taylor, P. L., Kink propagation as a model for poling in poly(vinylidene fluoride). *Phys. Rev. B* **1980**, *21*, 3700-3707.
- 2-10 Odajima, A.; Tashiro, K., Structures and phase transitions of ferroelectric fluoropolymers. *J. Cryst. Soc. Jpn.* **1984**, *26*, 103-120.
- 2-11 Day, J. A.; Lewis, E. L.; Davies, G. R., X-ray structural study of oriented vinylidene fluoride/trifluoroethylene copolymers. *Polymer* **1992**, *33*, 1571-1578.
- 2-12 Tashiro, K.; Kobayashi, M., Structural study of the ferroelectric phase transition of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymers: 4. Poling effect on structure and phase transition. *Polymer* **1986**, *27*, 667-676.
- 2-13 Furukawa, T.; Nakajima, T.; Takahashi, Y., Factors governing ferroelectric switching characteristics of thin VDF/TrFE copolymer films. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **2006**, *13*, 1120-1131.
- 2-14 Arayashiki, Y.; Nakajima, T.; Takahashi, Y.; Furukawa, T., Accelerated and decelerated polarization reversal in thin vinylidene fluoride/trifluoroethylene copolymer films. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **2010**, *17*, 1066-1073.
- 2-15 Shen, L.; Feng, S.; Li, J.; Chen, J.; Li, F.; Lin, H.; Yu, G., Surface modification of

- polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane via radiation grafting: novel mechanisms underlying the interesting enhanced membrane performance. *Sci. Rep.* **2017**, 7, 2721.
- 2-16 Chang, Y.; Shih, Y. J.; Ko, C. Y.; Jhong, J. F.; Liu, Y. L.; Wei, T. C., Hemocompatibility of poly(vinylidene fluoride) membrane grafted with network-like and brush-like antifouling layer controlled via plasma-induced surface PEGylation. *Langmuir* **2011**, 27, 5445-5455.
- 2-17 Tang, B.; Zhang, B.; Zhuang, J.; Wang, Q.; Dong, L.; Cheng, K.; Weng, W., Surface potential-governed cellular osteogenic differentiation on ferroelectric polyvinylidene fluoride trifluoroethylene films. *Acta Biomater.* **2018**, 74, 291-301.
- 2-18 Fang, C.; Jeon, S.; Rajabzadeh, S.; Fang, L.; Cheng, L.; Matsuyama, H., Tailoring both the surface pore size and sub-layer structures of PVDF membranes prepared by the TIPS process with a triple orifice spinneret. *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 20712-20724.
- 2-19 Ribeiro, S.; Gomes, A. C.; Etxebarria, I.; Mendez, S. L.; Ribeiro, C., Electroactive biomaterial surface engineering effects on muscle cells differentiation. *Mater. Sci. Eng. C* **2018**, 92, 868-874.
- 2-20 Nakagawa, K.; Ishida, Y., Annealing effects in poly(vinylidene fluoride) as revealed by specific volume measurements, differential scanning calorimetry, and electron microscopy. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* **1973**, 11, 2153-2171.
- 2-21 Tashiro, K.; Kobayashi, M.; Tadokoro, H.; Fukada, E., Calculation of elastic and piezoelectric constants of polymer crystals by a point charge model: Application to poly(vinylidene fluoride) form I. *Macromolecules* **1980**, 13, 691-698.
- 2-22 Ting, Y.; Gunawan, H.; Sugondo, A.; Chiu, C.-W., A new approach of polyvinylidene fluoride (PVDF) poling method for higher electric response. *Ferroelectrics* **2013**, 446, 28-38.
- 2-23 Pariy, I. O.; Ivanova, A. A.; Shvartsman, V. V.; Lupascu, D. C.; Sukhorukov, G. B.; Surmeneva, M. A.; Surmenev, R. A., Poling and annealing of piezoelectric poly(vinylidene fluoride) micropillar arrays. *Mater. Chem. Phys.* **2020**, 239, 122035.
- 2-24 Li, L.; Zhang, M.; Rong, M.; Ruan, W., Studies on the transformation process of PVDF from α to β phase by stretching. *RSC Adv.* **2014**, 4, 3938-3943.
- 2-25 Defebvin, J.; Barrau, S.; Stoclet, G.; Rochas, C.; Lefebvre, J.-M., In situ SAXS/WAXS investigation of the structural evolution of poly(vinylidene fluoride) upon uniaxial stretching. *Polymer* **2016**, 84, 148-157.
- 2-26 Tashiro, K.; Yamamoto, H.; Kummara, S.; Takahama, T.; Aoyama, K.; Sekiguchi, H.; Iwamoto, H., High-electric-field-induced hierarchical structure change of poly(vinylidene fluoride) as studied by the simultaneous time-resolved WAXD/SAXS/FTIR measurements and computer simulations. *Macromolecules* **2021**, 54, 2334-2352.

- 2-27 Kobayashi, M.; Tashiro, K.; Tadokoro, H., Molecular vibrations of three crystal forms of poly(vinylidene fluoride). *Macromolecules* **1975**, *8*, 158-171.
- 2-28 Gregorio, J., Rinaldo; Cestari, M., Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene fluoride). *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1994**, *32*, 859-870.
- 2-29 Cai, X.; Lei, T.; Sun, D.; Lin, L., A critical analysis of the α , β and γ phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 15382-15389.
- 2-30 Newman, B. A.; Yoon, C. H.; Pae, K. D.; Scheinbeim, J. I., Piezoelectric activity and field-induced crystal structure transitions in poled poly(vinylidene fluoride) films. *J. Appl. Phys.* **2008**, *50*, 6095-6100.
- 2-31 Li, M.; Wondergem, H. J.; Spijkman, M.-J.; Asadi, K.; Katsouras, I.; Blom, P. W. M.; de Leeuw, D. M., Revisiting the δ -phase of poly(vinylidene fluoride) for solution-processed ferroelectric thin films. *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 433-438.
- 2-32 Tashiro, K.; Yamamoto, H.; Kummara, S.; Tahara, D.; Aoyama, K.; Sekiguchi, H., Electric-field-induced phase transition and crystal structural change of the oriented poly(vinylidene fluoride) β form as clarified by the in situ synchrotron wide-angle X-ray diffraction measurement. *Macromolecules* **2022**, *55*, 6644-6660.
- 2-33 Shen, Y. R., Surface-properties probed by second-harmonic and sum-frequency generation. *Nature* **1989**, *337*, 519-525.
- 2-34 Chen, Z.; Shen, Y. R.; Somorjai, G. A., Studies of polymer surfaces by sum frequency generation vibrational spectroscopy. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2002**, *53*, 437-465.
- 2-35 Chae, I.; Ahmed, S.; Atitallah, H. B.; Luo, J.; Wang, Q.; Ounaies, Z.; Kim, S. H., Vibrational sum frequency generation (SFG) analysis of ferroelectric response of PVDF-based copolymer and terpolymer. *Macromolecules* **2017**, *50*, 2838-2844.
- 2-36 Abe, T.; Shimada, H.; Hoshino, T.; Kawaguchi, D.; Tanaka, K., Sum frequency generation imaging for semi-crystalline polymers. *Polym. J.* **2022**, *54*, 679-685.
- 2-37 Tashiro, K.; Itoh, Y.; Kobayashi, M.; Tadokoro, H., Polarized raman spectra and LO-TO splitting of poly(vinylidene fluoride) crystal form I. *Macromolecules* **1985**, *18*, 2600-2606.
- 2-38 Yakabe, H.; Tanaka, K.; Nagamura, T.; Sasaki, S.; Sakata, O.; Takahara, A.; Kajiyama, T., Grazing incidence X-ray diffraction study on surface crystal structure of polyethylene thin films. *Polym. Bull.* **2005**, *53*, 213-222.
- 2-39 Yakabe, H.; Sasaki, S.; Sakata, O.; Takahara, A.; Kajiyama, T., Paracrystalline lattice distortion in the near-surface region of melt-crystallized polyethylene films evaluated by synchrotron-sourced grazing-incidence X-ray diffraction. *Macromolecules* **2003**, *36*, 5905-

5907.

- 2-40 Sakai, A.; Tanaka, K.; Fujii, Y.; Nagamura, T.; Kajiyama, T., Structure and thermal molecular motion at surface of semi-crystalline isotactic polypropylene films. *Polymer* **2005**, *46*, 429-437.
- 2-41 Wohlfart, E.; Fernández-Blázquez, J. P.; Knoche, E.; Bello, A.; Pérez, E.; Arzt, E.; del Campo, A., Nanofibrillar patterns by plasma etching: The influence of polymer crystallinity and orientation in surface morphology. *Macromolecules* **2010**, *43*, 9908-9917.
- 2-42 Herbert, S.; Shinozaki, D. M.; Collacott, R. J., Fine-scale morphology of ultraviolet-ozone etched polyethylene. *J. Mater. Sci.* **1996**, *31*, 4655-4661.
- 2-43 Olde Riekerink, M. B.; Terlingen, J. G. A.; Engbers, G. H. M.; Feijen, J., Selective etching of semicrystalline polymers: CF₄ gas plasma treatment of poly(ethylene). *Langmuir* **1999**, *15*, 4847-4856.
- 2-44 Junkar, I.; Cvelbar, U.; Vesel, A.; Hauptman, N.; Mozetič, M., The role of crystallinity on polymer interaction with oxygen plasma. *Plasma. Process. Polym.* **2009**, *6*, 667-675.

第 3 章

分極処理された PVDF フィルムの 濡れ性評価

3.1 緒言

高分子材料表面の濡れ性をより深く理解することは、科学的に興味深いだけでなく、複合材料³⁻¹⁻³、薄層デバイス³⁻⁴⁻⁶、コーティング³⁻⁷⁻⁹、接着剤³⁻¹⁰⁻¹²などのさまざまな応用技術において重要である。そのため、化学的改質法³⁻¹³⁻¹⁷や物理的改質法³⁻¹⁸⁻²²、表面・界面における分子間力及び熱力学的な議論などが盛んに行われてきた。また、近年では偏析現象を積極的に利用した表面改質技術も注目されている³⁻²³⁻²⁵。

フッ素系高分子材料は、日用品から航空宇宙部品に至るまで、様々な分野で広く応用されている³⁻²⁶⁻³⁰。これらの材料の C-F 結合は、結合距離が非常に短く安定しており、分極に対する耐性が高い。結果として、低誘電特性、低摩擦係数、非粘着性などの特性だけでなく、優れた耐熱性および耐薬品性が高いことも知られている³⁻³¹。このような特徴的な性質は、それらの集合構造に起因すると考えられる。最も代表的なフッ素系高分子材料である PTFE は $-(CF_2CF_2)_n-$ を繰り返し単位とする。PTFE は結晶多型を示すが、全ての結晶子が反平行に充填されており無極性である³⁻³²⁻³³。もう 1 つの代表的なフッ素系高分子である PVDF は $-(CH_2CF_2)_n-$ を繰り返し単位とし結晶多型を示す³⁻³⁴⁻³⁵。PTFE とは対照的に PVDF は、結晶形態によって無極性か極性かが決まる。 α 型結晶は TGTG' 鎖が反平行に充填された単斜晶系単位格子で無極性である³⁻³⁴⁻³⁷。一方、 β 型結晶は、トランスジグザグ鎖が充填された直方晶系の単位格子であり、分極処理により双極子モーメントが配向され、自発分極を示す³⁻³⁸⁻⁴¹。このように、フッ素系高分子材料はバルク特性において極性と無極性の二面性を示す。

ここで、フッ素系高分子材料の極性又は無極性の性質に応じて表面の濡れ性がどのように変化するかということは明らかにすべき重要な課題である。この課題を解決するためには、表面の濡れ性の起源であるファンデルワールス相互作用を考慮する必要がある。ファンデルワールス相互作用は永久双極子モーメントの配向、誘起双極子モーメントの相互作用、及び分散力の 3 つの要素で構成される³⁻⁴²。これらの構成の中で、一般的に配向の寄与は分子鎖の反平行な充填により永久双極子モーメントが見かけ上相殺されるため、最も小さくなる。しかし、フッ素系高分子材料、特に PVDF、は製造条件を最適化することで永久双極子モーメントの配向を保持できる。実際に、PVDF は強い表面双極子と酸性水素原子により、PTFE、FEP、PFA などの他のフッ素系高分子よりも高い濡れ性を示すことが報告されている³⁻⁴³。2 章の結果より、分極処理は表面領域の結晶状態にも影響を及ぼし、双極子モーメントが配向することを確認しており、濡れ性を制御することができる可能性がある。これまでに、PVDF フィルムの表面・界面特性に関してはいくつかの研究がなされているが³⁻⁴⁴⁻⁴⁶、表面凝集状態と濡れ性の関係は十分に研究されていない。

本章では、表面の双極子モーメントの配向が濡れ性に及ぼす影響をより深く理解することを目的とした。分極処理された PVDF フィルムを用いて、静的・動的接触角測定を行い、表面の濡れ性を評価した。次に、フィルム表面の粗さや化学状態、水と接触させた際の表面構

造の再編成をそれぞれ、AFM 測定、XPS 測定、SFG 分光測定により評価した。最後に表面近傍に存在する微結晶が濡れ性に及ぼす影響について議論した。

3.2 実験

3.2.1 接触角測定

フィルム表面の濡れ性は接触角計(Dropmaster DM-500, Kyowa Interface Science Co. Ltd.)を用いた静的接触角測定に基づいて評価した。Milli-Q システム(Merck KgaA)で精製された 2 μL の水滴、又は 2 μL の気泡をフィルム上に静かに置いた。動的接触角測定は、水および 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート([EMIM]BF₄) イオン液体をプローブ液体として使用した。傾斜可能なステージにフィルムを設置後、液滴をフィルム上に静かに置き、1 $\text{deg}\cdot\text{s}^{-1}$ の速度で液滴が滑り始めるまで傾けた。その後、前進接触角(θ_a)、後退接触角(θ_r)、滑落角(θ_s)を測定した。これらの測定は、加熱ディスペンサーとステージを使用して、室温と 459 K の両方で実施した。

3.2.2 AFM 測定

フィルムの表面粗さは、AFM (SPI3800, Seiko Instruments Inc.) のダイナミックフォースモードで観察した。観察には直径 10 nm、バネ定数 15 $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ 、共振周波数 125 kHz の Si 製カンチレバーを使用した。

3.2.3 XPS 測定

フィルム表面の化学組成は、XPS (JPS-9010MC, JEOL. Ltd.) を用いて評価した。X 線は 12 kV、25 mA の $\text{MgK}\alpha$ であった。光電子の放出角度は 90°とした。

3.2.4 SFG 分光測定

フィルム表面における鎖の局所的立体配座を評価するため、EKSPLA システム(EKSPLA Ltd.)を使用した SFG 分光測定を行った。SFG スペクトルは、可視および調整可能な赤外(IR)ビームを使用して収集された。波長 532 nm の可視光(VIS)は、ピコ秒 YAG レーザー (PL2231-50) の第 2 高調波を用いた。IR は、BBO および AgGaS_2 結晶に基づく ESKPLA 光パラメトリック発生/増幅および差周波生成(OPG/OPA/DFG) システムにより得られた。SFG シグナルの強度は、IR および VIS の強度によって正規化され、PVDF-100 フィルムを使用して測定された検出器の感度によって補正した。測定は偏光の組み合わせを *ssp* (SFG、VIS、IR) として室温で実施した。SFG 分光測定前に、各 PVDF フィルムを湿度制御ユニット(AHCU-2, AS ONE)を使用して、98%加湿環境に 0 時間又は 1 時間暴露した。

3.3 結果と考察

3.3.1 分極処理された PVDF フィルムの濡れ性評価

PVDF フィルムの濡れ性を評価するため、静的及び動的接触角を測定した。Figure 3-1 (a) は θ_{water} 及び θ_{air} の E 依存性である。 $E = 0$ での θ_{water} の値は $(82.8 \pm 1.1)^\circ$ で、 $E = 100 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$ までほぼ一定であった。しかし $E = 125 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$ を超えると、 θ_{water} の値が急激に低下し始め、 $E = 150 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$ で $(75.1 \pm 0.8)^\circ$ に到達した。また、 θ_{air} の値は $(102.9 \pm 0.6)^\circ$ で、 E の増加に伴って急激に増加し、 $E = 150 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$ で $(106.0 \pm 0.8)^\circ$ に到達した。Figure 3-1 (b) は水の前進及び後退接触角(θ_A 、 θ_R) の E 依存性である。 θ_A の値は E に依存せず $(87.1 \pm 1.3)^\circ$ で一定であった。一方で、 θ_R の値は E が $100 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$ になるまで $(69.1 \pm 0.9)^\circ$ で一定であったが、 E の増加とともに低下し始め $E = 150 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$ で $(65.5 \pm 0.8)^\circ$ に到達した。Figure 3-1 (c) は接触角ヒステリシス($\Delta\theta$) と滑落角(θ_S) の E 依存性である。 $\Delta\theta$ は $\theta_A - \theta_R$ として定義される。 $\Delta\theta$ と θ_S の結果から PVDF フィルムに $125 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$ を超える E が印加されると PVDF フィルム表面の動的濡れ性が変化することが明らかになった。これらの結果は 2 章の SFG 分光測定、GIWAXD 測定及び表面結晶化度の挙動と一致しており、 β 型結晶の配向状態変化が静的及び動的濡れ性変化と相関していることを示唆している。

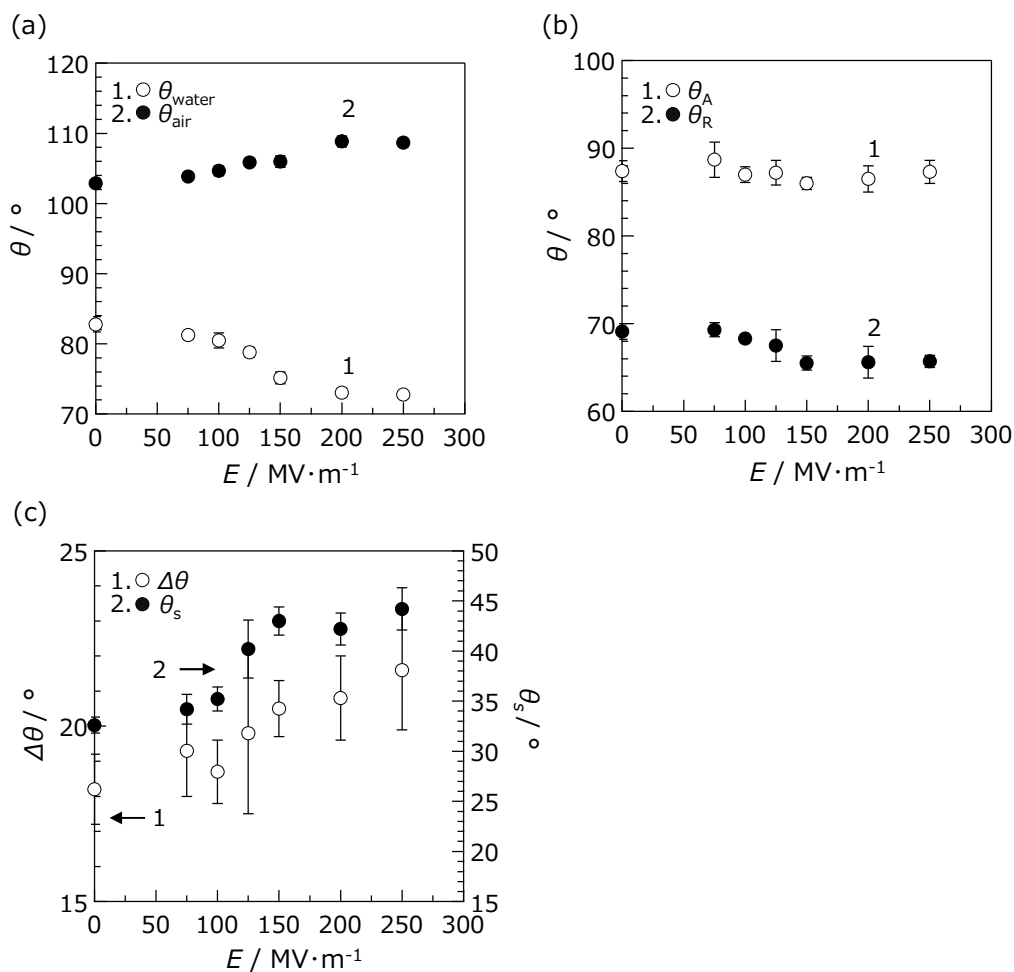


Figure 3-1. E dependence of (a) θ_{water} and θ_{air} , (b) θ_{A} and θ_{R} , (c) $\Delta\theta$ and θ_s for PVDF films.

3.3.2 分極処理された PVDF フィルムの表面粗さ評価

一般的に $\Delta\theta$ や θ_s は表面粗さ³⁻⁴⁷、化学的不均一性³⁻⁴⁸及び固/液界面での表面構造の再編成³⁻¹⁵などの要因により影響を受けることが知られている。PVDF フィルムの動的濡れ性の変化に影響を与える主要因を決定するために、まず PVDF フィルムの表面粗さを AFM 観察により評価した。Figure 3-2 (a-g) は様々な E の値で分極処理した PVDF フィルムの AFM 形状画像である。これらの画像は、MD 方向を垂直方向に揃えている。特徴的な形状として、全てのフィルムで MD 方向に沿って配向したフィブリル様の構造が観察された。これは、フィルム内で分子鎖が延伸方向に沿って配向していることを表している。PVDF-0、-75、-100、-125、-150、-200、及び-250 フィルムの二乗平均平方根表面粗さ(R_{rms}) 値は、それぞれ、12.1、12.8、13.3、11.8、12.4、12.3 及び 11.7 nm であり、 E の値に関わらず一定の値を示した。従って、表面粗さは 125 $\text{MV}\cdot\text{m}^{-1}$ で観察された動的濡れ性の遷移的な変化に寄与する主要な要因ではないと考えられる。

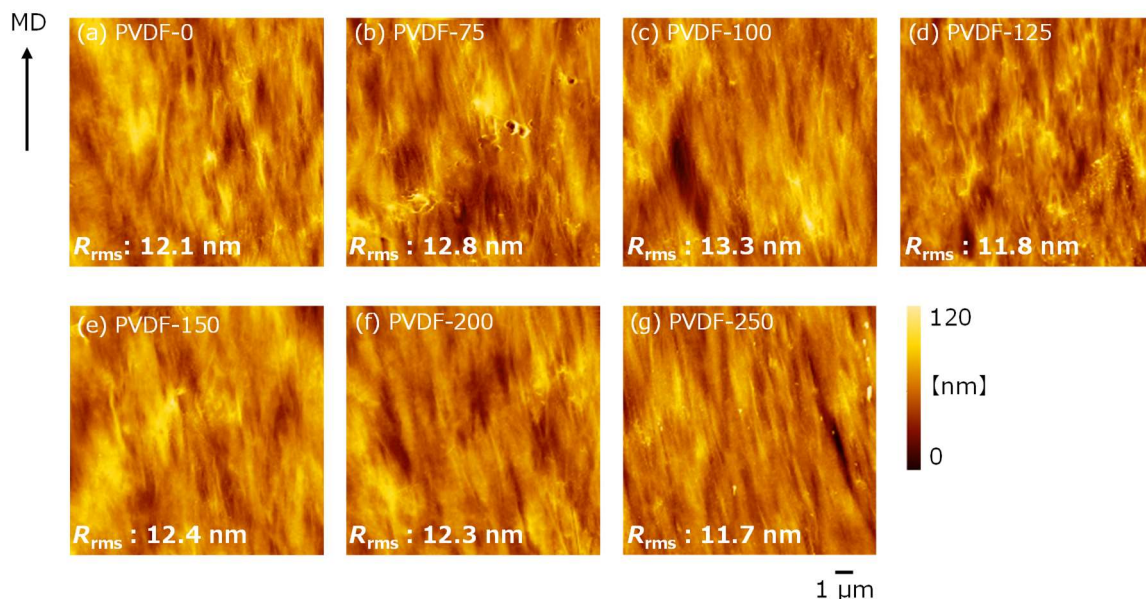


Figure 3-2. AFM topographic images for PVDF- (a) 0, (b) 75, (c) 100, (d) 125, (e) 150, (f) 200, and (g) 250 films.

3.3.3 分極処理された PVDF フィルムの表面化学組成評価

次に、表面の化学組成の影響を評価するため、XPS 測定を行った。Table 3-1 は C_{1s} 、 F_{1s} 、 O_{1s} の面積強度から計算された各元素の相対比率のまとめである。各 PVDF フィルム表面の C、F、O 元素の相対比はほとんど変わらなかった。これは、分極処理により、フィルム表面が酸化されるなどの化学状態変化が生じなかったことを意味する。従って、表面酸化等による化学的不均一性は動的濡れ性の遷移的な変化の支配的な要因ではないと考えられる。

Table 3-1. Surface chemical composition of the PVDF films by XPS.

Sample	Relative proportions of element/%		
	C	F	O
PVDF-0	46.6	52.9	0.5
PVDF-75	47.7	51.7	0.6
PVDF-100	46.5	52.9	0.5
PVDF-125	46.9	52.7	0.5
PVDF-150	47.1	52.3	0.6
PVDF-200	46.6	52.9	0.6
PVDF-250	47.8	51.6	0.6

3.3.4 分極処理された PVDF フィルムの表面構造再編成評価

最後に、表面構造再編成の影響を確認するため、水と接触させた際の応答を水接触角の経時変化測定により評価した。Figure 3-3 (a) は、PVDF フィルム上に水滴を滴下した際の接触角の時間依存性である。各フィルムの $\theta(t)$ は見やすくするために垂直方向にシフトさせてい

る。PVDF-0 フィルムにおける $\theta(t)$ の値は、指数関数的に減衰し、その後、時間の経過とともに線形的に減少した。前者の経時的な水接触角の指数関数的な変化は、水との接触による局所構造の変化に対応する^{3-24-25, 49-54}。後者の時間経過に伴う水接触角の単調な減少は、液滴の蒸発によるものであることが報告されている³⁻⁵⁴⁻⁵⁷。実験により得られた t - θ について次の方程式を用いて近似した³⁻⁵²。

$$\theta(t) = (\theta_{ini} - \theta_{ter})\exp(-t/\tau) - kt + \theta_{ter} \quad (1)$$

ここで、 θ_{ini} 、 θ_{ter} 、 τ 、 k はそれぞれ $t = 0$ における θ 、指数関数的な減衰が終了した際の θ 、 θ 減衰の時定数、水の蒸発に関連する定数である。PVDF-0、-75、-100の τ の値はそれぞれ3.6、4.8、5.3で、 $E = 100 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$ までわずかに増加した。 τ の値は θ の減衰の時定数を表すため、PVDFと水との界面における分子運動の緩和時間と相関している可能性がある。一方で、 $E = 125 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$ を超えると初期の指数関数的減衰は明確には確認されず、 $\theta(t)$ の値が単調に減少した。以上の結果から、水の存在によって引き起こされる表面構造の再編成は、高い E の条件下で分極処理されたPVDFフィルムにおいて、極めて遅い又は発生しないことが明らかとなった。

Figure 3-3 (b)はPVDFフィルムの θ_{ini} 及び θ_{ter} の値の E 依存性である。 θ_{ini} 及び θ_{ter} の値に差があり、その差は $E = 100 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$ まではほぼ一定の値であった。しかし、 $E = 125 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$ を超えると θ_{ini} と θ_{ter} は共に減少し始め、 $E = 250 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$ で共に $(71.2 \pm 0.5)^\circ$ に達した。

以上より、 $125 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$ を超える E が印加されると水との接触によるPVDFフィルム表面構造の再編成が抑制されることが示唆された。

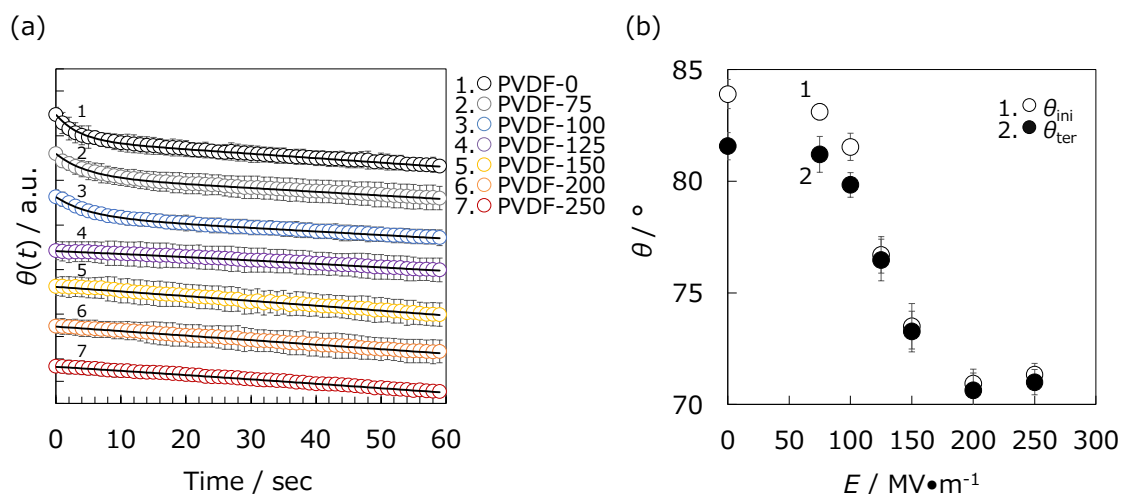


Figure 3-3. (a) Time dependence of the contact angle (θ) for PVDF films treated at $E = 0, 75, 100, 125, 150, 200$, and $250 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$. Open symbols represent the experimental data, while solid curves indicate the fits obtained using eq. 1. (b) Dependence of the initial θ_{ini} and terminal θ_{ter} contact angles on E for each film.

水と接触した際の PVDF フィルムの表面構造の再編成挙動を追跡するために、水接触前後のフィルムの SFG 分光測定を行った。Figure 3-4 (a)、(b) は、それぞれ水蒸気への接触前後の PVDF-0 及び-250 フィルムの C-H 伸縮振動領域における SFG スペクトルである。偏光条件は *ssp* としており、表面に対して垂直方向の情報を検出している。ここで、VIS 及び IR 光の入射面は MD 方向と平行になるようにフィルムをステージ上に取り付けた。2980 及び 3016 cm^{-1} のピークは、それぞれ CH_2s 及び CH_2as に帰属された^{3-38,58-59}。水蒸気への接触前は、PVDF-0 及び-250 フィルムのスペクトルにそれぞれ CH_2s と CH_2as に由来するピークが観察された。Figure 3-4 (a) に示したように、水蒸気と接触後 PVDF-0 フィルムの CH_2as 由来のピーク強度は減少し、 CH_2s のピーク強度はわずかに増加した。一方で、PVDF-250 フィルムの場合、Figure 3-4 (b) に示したように、水蒸気との接触後においても、 CH_2s と CH_2as のピーク強度はほとんど変化しなかった。

Figure 3-5 は水蒸気との接触前後における PVDF フィルムの分極処理中に印加された E と CH_2s に対する $\text{CH}_2\text{s} + \text{CH}_2\text{as}$ の SFG ピーク面積比($P^{\text{SFG}}_{\text{s}}/(P^{\text{SFG}}_{\text{s}}+P^{\text{SFG}}_{\text{as}})$) の関係を示している。ピーク面積比は E の増加とともに急激に減少し、最終的に E が 125 から 150 $\text{MV}\cdot\text{m}^{-1}$ の間ではほぼ一定になった。これは、 $E = 125 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$ を超えると CH_2 基が印加した電界方向に沿って配向したことを意味しており、これまでの報告と同様である³⁻⁵⁸。また、水蒸気と接触後のピーク面積比は、 E が 100 $\text{MV}\cdot\text{m}^{-1}$ までは水蒸気接触前と異なる値であった。一方で、125 $\text{MV}\cdot\text{m}^{-1}$ を超える E で分極された PVDF フィルムのピーク面積比は、水蒸気と接触後に置いても接触前と変わらなかった。これらの結果は、 β 型結晶の双極子モーメントの配向変化が、水と接触する際の PVDF 鎖の局所的コンフォメーションの抑制と関連しており、その結果、PVDF フィルムの表面構造の再編成が抑制される、すなわち表面安定性を有する、ことを示している。

以上のことから、125 $\text{MV}\cdot\text{m}^{-1}$ で観察された動的濡れ性の遷移的な変化は 2 章で確認された β 型結晶の配向状態及び表面構造の再編成の変化が主要な要因として考えられる。

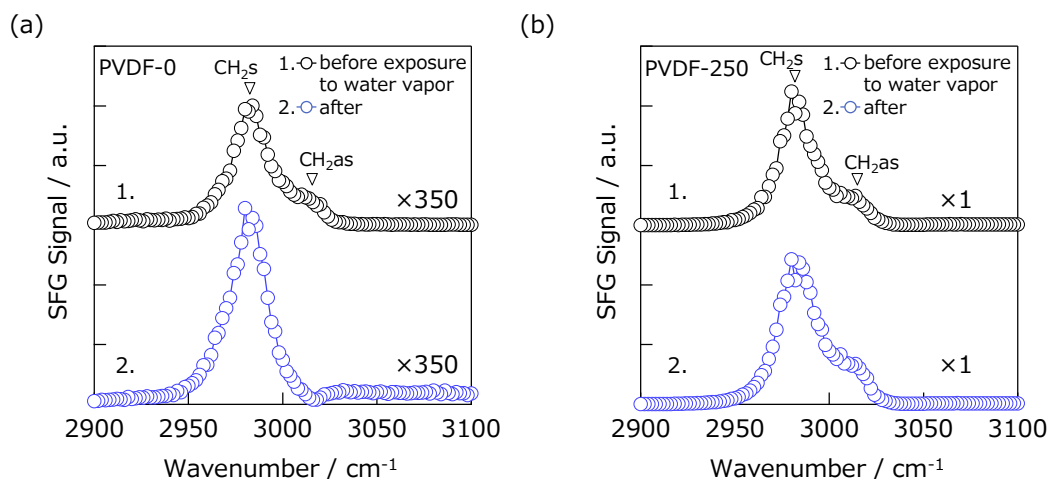


Figure 3-4. SFG spectra of (a) PVDF-0 and (b) PVDF-250 films before (0 h) and after (1 h) exposure to a 98% humidified environment.

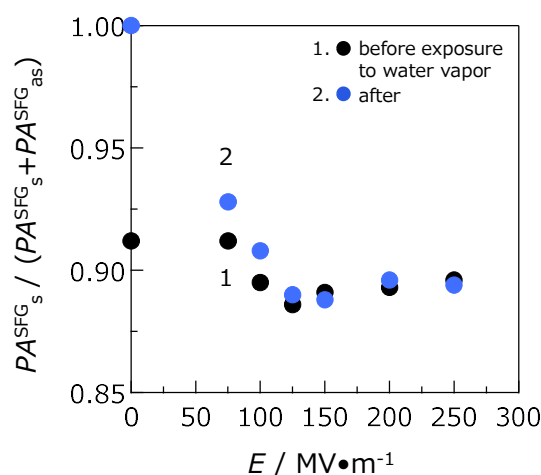


Figure 3-5. SFG peak area ratio of CH₂s to CH₂s+CH₂as ($PA^{\text{SFG}}_s / (PA^{\text{SFG}}_s + PA^{\text{SFG}}_{\text{as}})$).

3.3.5 分極処理された PVDF フィルムの濡れ性と表面凝集状態の関係

これまでの実験結果に基づき、分極処理により引き起こされる PVDF フィルムの濡れ性の遷移的な変化を説明するモデルを提案する。Figure 3-6 (a)、(b) は印加された E の値が $125 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$ より低い時と高い時の表面領域における PVDF 鎖の凝集状態の模式図である。2 章の結果より PVDF フィルムに $125 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$ よりも低い E を印加した場合、 β 型結晶の配向状態はランダムであった。しかし、 E の値が $125 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$ を超えると β 型結晶、又は $-(\text{CH}_2\text{CF}_2)-$ の双極子モーメントは表面に対して法線方向に沿って配向した。同時に、高い E が印加されたことで表面領域の非晶部の分子鎖が配列し、結晶化度が増加した。

ここで、我々は双極子モーメントの向きと濡れ性の関係について議論する。分子間相互作用

用に基づくと表面自由エネルギー(γ)は2つの平面を無限大まで引きはがすために必要なエネルギーの半分として定義でき、以下の式のようにハマカー定数(A)³⁻⁶⁰に比例する。

$$\gamma = \frac{A}{24\pi D_0^2} \quad (2)$$

ここで、 D_0 は分子間距離である。また、 A は以下の式のように Debye 誘起エネルギー(C_{ind})、Keesom 配向エネルギー(C_{orient})、London 分散エネルギー(C_{disp})の関数である。

$$A = \pi^2 C \rho_1 \rho_2 = \pi^2 (C_{\text{ind}} + C_{\text{orient}} + C_{\text{disp}}) \rho_1 \rho_2 \quad (3)$$

ここで、 ρ_i は、 i 成分の密度である。各エネルギーはそれぞれ以下の式で表される。

$$C_{\text{ind}} = -\frac{\mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1}{(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2} \quad (4a)$$

$$C_{\text{orient}} = -\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2 k_B T} \quad (4b)$$

$$C_{\text{disp}} = -\frac{3\alpha_1 \alpha_2 I_1 I_2}{2(I_1 + I_2)(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2} \quad (4c)$$

ここで、 μ_i 、 α_i 、 I_i はそれぞれ i 成分の双極子モーメント、分極率、第一イオン化エネルギーである。また、 ϵ_0 、 ϵ 、 k_B 、 T は、それぞれ、真空の誘電率、媒質の誘電率、ボルツマン定数、絶対温度である。式4に基づく、 C_{ind} 、 C_{orient} は双極子モーメント(μ)に比例する。従って、 β 型結晶の配向により実効的に有効な μ の値が増加すると C_{ind} 、 C_{orient} の値は大きくなり、 γ の値が増加する。つまり、表面は親水化されることになる。これは、Figure 3-1 (a) で確認された結果と一致する。分子配向が濡れ性に及ぼす影響は PVDF フィルム表面だけでなく高分子電解質表面などでも確認されている³⁻⁶¹。

次に、分子配向が動的濡れ性に及ぼす影響について説明する。一般的に、接触角ヒステリシスは、表面粗さ、化学的不均一性、プローブ液体によって引き起こされる分子の再編成によって決まることが知られている³⁻⁶²⁻⁶³。しかし、Figure 3-2 で説明したように分極処理された PVDF フィルムの表面粗さは印加された E 値が異なった場合においても、一定のままであり、その影響を無視できる。また、Table 3-1 で議論したように、分極処理された PVDF フィルムの表面化学組成も変化はなかった。一方で、上述したように分極処理後、配向した β 型結晶は非晶相、 α 型結晶、ランダムに配向した β 型結晶など他の表面よりも親水性が高くなる。また、分極処理後、水との接触による表面構造の再編成が抑制される。従って、配向された β 型結晶を含む表面は表面の化学的不均一性に起因して大きな接触角ヒステリシスを示すと予想するのが妥当だと思われる、よって、PVDF フィルム表面に対する水の動的濡れ性の変化は、表面領域における β 型結晶の双極子モーメントの配向によって、引き起こされると仮説を立てることができる。

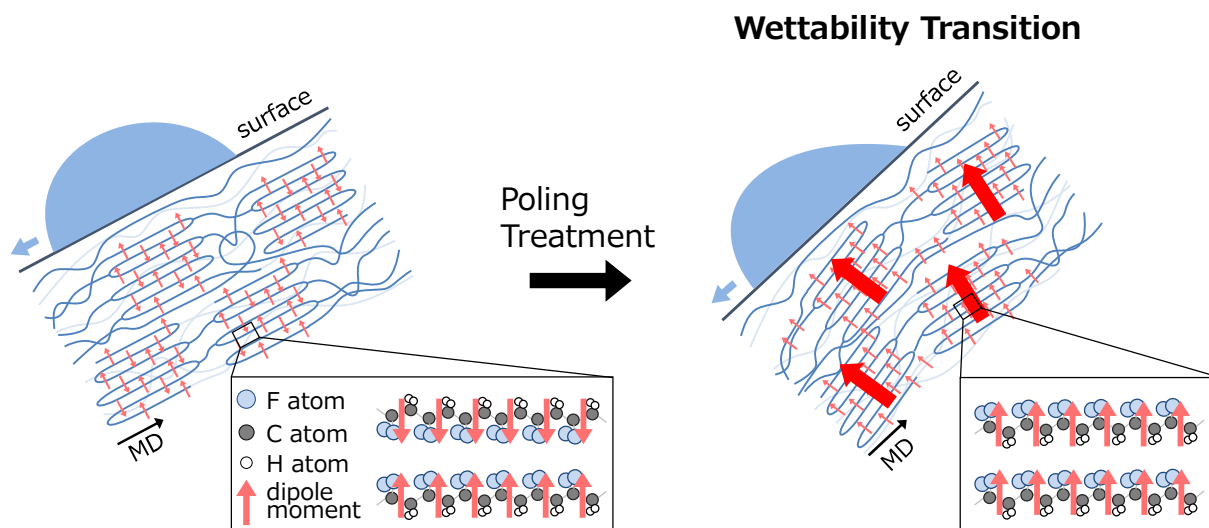


Figure 3-6. Schematic illustrations of the orientation and crystallinity of the β -form crystals for (a) PVDF-0 film and (b) PVDF-250 film and their effects on surface wettability.

この仮説を実験的に検証するために、イオン液体である [EMIM] BF₄ を用いてフィルムに対する動的濡れ性を PVDF の T_m より高い温度と低い温度で測定した。イオン液体の選択は PVDF の T_m より高温でも蒸発しないという安定性に基づいて決定した。Figure 3-7 (a) は、[EMIM] BF₄ を用いた PVDF-0 及び-250 フィルムの θ_A と θ_R 測定結果から計算した $\Delta\theta_L$ の値である。それぞれ、室温、459 K (融点以上の温度)、及び 459 K で融解した後室温環境に戻して測定を行った。室温において PVDF-0 と-250 フィルム間の $\Delta\theta_L$ の値の差は 2.7°であった。一方で、459 K において、PVDF-0 及び-250 フィルムの $\Delta\theta_L$ の値はほぼ同一であった。また、459 K での $\Delta\theta_L$ の値は室温での値よりも大幅に大きい値であった。フィルムが 459 K で熔融状態であったことを考慮すると、これは分子再編成の顕著な効果として説明ができる。 $\Delta\theta_L$ の値が大幅に変化する現象は、柔軟で柔らかい表面における以前の報告と良く一致する³⁻⁶⁴。PVDF-0 フィルムを熔融した後、室温で測定した $\Delta\theta_L$ の値は熔融前と同様の値であった。一方で、PVDF-250 フィルムを熔融後、室温で測定した $\Delta\theta_L$ の値は分極処理の効果が消失しているため、熔融前の値に戻らなかった。また、Figure 3-7 (b) に示したように、熔融後の PVDF-0 及び-250 フィルムの対水接触角を測定すると $\Delta\theta_{\text{water}}$ の値の差が確認されず、水においても分極処理の効果が消失したことを確認した。一方で、分散力が支配的なジヨードメタンなどの非極性溶媒をプローブ液体として使用すると濡れ性に対して双極子モーメントの配向効果が表れないと予想される。実際に、ジヨードメタンを用いて PVDF-0 と-250 フィルムの静的接触角を測定すると、それぞれ 48.5°と 49.0°とほぼ同じ値であり、配向による効果がないことを確認した。これらの結果は Figure 3-6 で示した仮説を強く裏付けている。従って、分極処理により PVDF フィルムの濡れ性の遷移的な変化は表面領域の β 型結晶の配向により

引き起こされると結論付けられる。

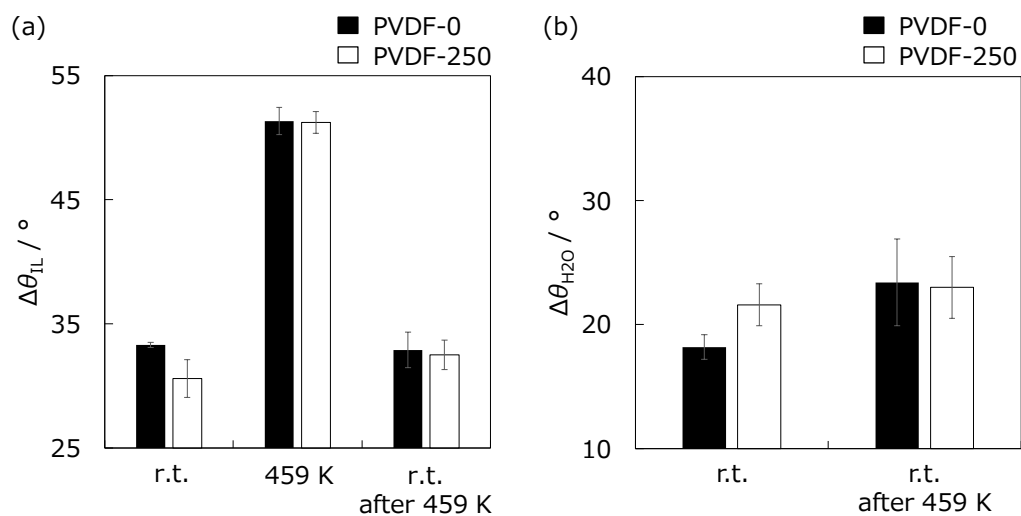


Figure 3-7. (a) Contact angle hysteresis $\Delta\theta$ using [EMIM] BF₄ as probe liquid for PVDF-0 and -250 films at r.t., melting condition (459 K), and r.t. after 459 K. (b) Contact angle hysteresis $\Delta\theta$ using water as a probe liquid for PVDF-0 and PVDF-250 films at r.t. and r.t. after 459 K.

3.4 結言

本章では、分極処理による表面の双極子モーメントの配向がフッ素高分子材料表面の濡れ性に及ぼす影響を評価するために分極処理された一軸延伸 PVDF フィルムの濡れ性を評価した。接触角測定結果から、 $125 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$ の閾値を超える E を印加した PVDF フィルムは表面の親水性が高まり、動的濡れ性が顕著に変化することが明らかとなった。AFM 観察、XPS 測定により、分極処理は PVDF の表面粗さや表面の化学組成にはほとんど影響を与えないことが確認され、濡れ性遷移の主要因ではないことが確認された。一方で、2 章の結果から $125 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$ の閾値を超える E を印加した PVDF フィルムは表面領域の β 型結晶の配向や x_c の増加に顕著に確認されており、濡れ性遷移の E の閾値と一致した。また、 $E = 125 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$ を超えると、水蒸気との接触による局所構造の変化が抑制されていることが明らかとなり、水との接触による表面構造の再編成が抑制されていることを確認した。以上の結果に基づき、PVDF フィルム表面に対する水の動的濡れ性の変化は、表面領域における β 型結晶の双極子モーメントの配向によって、引き起こされるとするモデルを提案した。イオン液体をプローブとして、熔融 PVDF フィルムと熔融後冷却した PVDF フィルムを用いた動的接触角測定の結果、結晶配向がリセットされると分極処理による接触角の変化がなくなり、提案したモデルを強く支持した。以上の結果より、分極処理された PVDF フィルムの濡れ性遷移は表面領域の結晶配向に起因すると結論付けられる。

3.5 参考文献

- 3-1 Bansal, A.; Yang, H. C.; Li, C. Z.; Cho, K. W.; Benicewicz, B. C.; Kumar, S. K.; Schadler, L. S., Quantitative equivalence between polymer nanocomposites and thin polymer films. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 693-698.
- 3-2 Oh, H.; Green, P. F., Polymer chain dynamics and glass transition in athermal polymer/nanoparticle mixtures. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 139-143.
- 3-3 Yamaguchi, A.; Urushisaki, M.; Uematsu, H.; Sakaguchi, T.; Hashimoto, T., Effects of different types of maleic anhydride-modified polypropylene on the interfacial shear strengths of carbon fiber-reinforced polypropylene composites. *Polym. J.* **2023**, *55*, 153-161.
- 3-4 Bagchi, K.; Deng, C.; Bishop, C.; Li, Y.; Jackson, N. E.; Yu, L.; Toney, M. F.; de Pablo, J. J.; Ediger, M. D., Over what length scale does an inorganic substrate perturb the structure of a glassy organic semiconductor? *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 26717-26726.
- 3-5 Ferron, T. J.; Thelen, J. L.; Bagchi, K.; Deng, C.; Gann, E.; de Pablo, J. J.; Ediger, M. D.; Sunday, D. F.; DeLongchamp, D. M., Characterization of the interfacial orientation and molecular conformation in a glass-forming organic semiconductor. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 3455-3466.
- 3-6 Kawaguchi, D., Aggregation states, thermal molecular motion and carrier properties in functional polymer thin films. *Polym. J.* **2023**, *55*, 1237-1245.
- 3-7 Callow, J. A.; Callow, M. E., Trends in the development of environmentally friendly fouling-resistant marine coatings. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 244.
- 3-8 Simpson, J. T.; Hunter, S. R.; Aytug, T., Superhydrophobic materials and coatings: A review. *Rep. Prog. Phys.* **2015**, *78*, 086501.
- 3-9 Hara, M.; Kitahata, S.; Nishimori, K.; Miyahara, K.; Morita, K.; Tokuda, K.; Nishino, T.; Maruyama, T., Surface-functionalization of isotactic polypropylene via dip-coating with a methacrylate-based terpolymer containing perfluoroalkyl groups and poly(ethylene glycol). *Polym. J.* **2019**, *51*, 489-499.
- 3-10 Lin, T.; Wu, Y.; Santos, E.; Chen, X.; Ahn, D.; Mohler, C.; Chen, Z., Molecular insights into adhesion at a buried silica-filled silicone/polyethylene terephthalate interface. *Langmuir* **2020**, *36*, 15128-15140.
- 3-11 Yamaguchi, K.; Kawaguchi, D.; Miyata, N.; Miyazaki, T.; Aoki, H.; Yamamoto, S.; Tanaka, K., Kinetics of the interfacial curing reaction for an epoxy-amine mixture. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24*, 21578-21582.
- 3-12 Inata, S.; Sogawa, H.; Sanda, F., Water-soluble alginate-based adhesive: Catechol modification and adhesion properties. *Polym. J.* **2023**, *55*, 785-795.

- 3-13 Kango, S.; Kalia, S.; Celli, A.; Njuguna, J.; Habibi, Y.; Kumar, R., Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites—a review. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1232-1261.
- 3-14 Mallakpour, S.; Madani, M., A review of current coupling agents for modification of metal oxide nanoparticles. *Prog. Org. Coat.* **2015**, *86*, 194-207.
- 3-15 Kobayashi, M.; Terayama, Y.; Yamaguchi, H.; Terada, M.; Murakami, D.; Ishihara, K.; Takahara, A., Wettability and antifouling behavior on the surfaces of superhydrophilic polymer brushes. *Langmuir* **2012**, *28*, 7212-7222.
- 3-16 Kinose, Y.; Sakakibara, K.; Tsujii, Y., Conformational characteristics of regiospecifically PEG/PS-grafted cellulosic bottlebrushes in solution: Cross-sectional structure and main-chain stiffness. *Polym. J.* **2022**, *54*, 503-513.
- 3-17 McGaughey, A. L.; Srinivasan, S.; Zhao, T.; Christie, K. S. S.; Ren, Z. J.; Priestley, R. D., Scalable zwitterionic polymer brushes for antifouling membranes via Cu⁰-mediated atom transfer radical polymerization. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2023**, *5*, 4921-4932.
- 3-18 Aleman, C.; Fabregat, G.; Armelin, E.; Buendia, J. J.; Llorca, J., Plasma surface modification of polymers for sensor applications. *J. Mater. Chem. B* **2018**, *6*, 6515-6533.
- 3-19 Yoshida, S.; Hagiwara, K.; Hasebe, T.; Hotta, A., Surface modification of polymers by plasma treatments for the enhancement of biocompatibility and controlled drug release. *Surf. Coat. Technol.* **2013**, *233*, 99-107.
- 3-20 Peng, Z.; Shimba, K.; Miyamoto, Y.; Yagi, T., A study of the effects of plasma surface treatment on lipid bilayers self-spreading on a polydimethylsiloxane substrate under different treatment times. *Langmuir* **2021**, *37*, 10732-10740.
- 3-21 Cáceres, C. A.; Mazzola, N.; França, M.; Canevarolo, S. V., Controlling in-line the energy level applied during the corona treatment. *Polym. Test.* **2012**, *31*, 505-511.
- 3-22 Moghimifar, V.; Raisi, A.; Aroujalian, A., Surface modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes by corona plasma-assisted coating TiO₂ nanoparticles. *J. Membrane Sci.* **2014**, *461*, 69-80.
- 3-23 Kawaguchi, D.; Tanaka, K.; Kajiyama, T.; Takahara, A.; Tasaki, S., Surface composition control via chain end segregation in blend films of polystyrene and poly(vinyl methyl ether). *Macromolecules* **2003**, *36*, 6824-6830.
- 3-24 Yamamoto, K.; Kawaguchi, D.; Abe, T.; Komino, T.; Mamada, M.; Kabe, T.; Adachi, C.; Naka, K.; Tanaka, K., Surface segregation of a star-shaped polyhedral oligomeric silsesquioxane in a polymer matrix. *Langmuir* **2020**, *36*, 9960-9966.
- 3-25 Hong, J.-H.; Totani, M.; Kawaguchi, D.; Yamada, N. L.; Matsuno, H.; Tanaka, K.,

- Poly[oligo(2-ethyl-2-oxazoline) methacrylate] as a surface modifier for bioinertness. *Polym. J.* **2021**, *53*, 643-653.
- 3-26 Kang, G.-d.; Cao, Y.-m., Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes – a review. *J. Membrane Sci.* **2014**, *463*, 145-165.
 - 3-27 Hsu, C.-H.; Venault, A.; Huang, Y.-T.; Wu, B.-W.; Chou, C.-J.; Ishihara, K.; Chang, Y., Toward antibiofouling PVDF membranes. *Langmuir* **2019**, *35*, 6782-6792.
 - 3-28 Ribeiro, S.; Ribeiro, C.; Carvalho, E. O.; Tubio, C. R.; Castro, N.; Pereira, N.; Correia, V.; Gomes, A. C.; Lanceros-Méndez, S., Magnetically activated electroactive microenvironments for skeletal muscle tissue regeneration. *ACS Appl. Bio Mater.* **2020**, *3*, 4239-4252.
 - 3-29 Lay, R.; Deijs, G. S.; Malmström, J., The intrinsic piezoelectric properties of materials – a review with a focus on biological materials. *RSC Adv.* **2021**, *11*, 30657-30673.
 - 3-30 Guo, Q.; Huang, Y.; Xu, M.; Huang, Q.; Cheng, J.; Yu, S.; Zhang, Y.; Xiao, C., PTFE porous membrane technology: A comprehensive review. *J. Membrane Sci.* **2022**, *664*, 121115.
 - 3-31 Grainger, D. W.; Stewart, C. W., Fluorinated coatings and films: Motivation and significance. In *Fluorinated surfaces, coatings, and films*, American Chemical Society: 2001; Vol. 787, pp 1-14.
 - 3-32 Clark, E. S., The molecular conformations of polytetrafluoroethylene: Forms II and IV. *Polymer* **1999**, *40*, 4659-4665.
 - 3-33 D'Amore, M.; Auriemma, F.; De Rosa, C.; Barone, V., Disordered chain conformations of poly(tetrafluoroethylene) in the high-temperature crystalline form I. *Macromolecules* **2004**, *37*, 9473-9480.
 - 3-34 Hasegawa, R.; Takahashi, Y.; Chatani, Y.; Tadokoro, H., Crystal structures of three crystalline forms of poly(vinylidene fluoride). *Polym. J.* **1972**, *3*, 600-610.
 - 3-35 Martins, P.; Lopes, A. C.; Lanceros-Mendez, S., Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39*, 683-706.
 - 3-36 Lando, J. B.; Olf, H. G.; Peterlin, A., Nuclear magnetic resonance and X-ray determination of the structure of poly(vinylidene fluoride). *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **1966**, *4*, 941-951.
 - 3-37 Sk, A.; Adhikary, P.; Rahman, W.; Haldar, P. K., A comprehensive review on poly(vinylidene fluoride) from a theoretical and multimodal applications perspective. *Polym. Eng. Sci.* **2023**, *63*, 3209-3222.
 - 3-38 Kobayashi, M.; Tashiro, K.; Tadokoro, H., Molecular vibrations of three crystal forms of poly(vinylidene fluoride). *Macromolecules* **1975**, *8*, 158-171.
 - 3-39 Kochervinskii, V. V., Piezoelectricity in crystallizing ferroelectric polymers: Poly(vinylidene

- fluoride) and its copolymers (a review). *Crystallogr. Rep.* **2003**, *48*, 649-675.
- 3-40 Chen, X.; Han, X.; Shen, Q.-D., PVDF-based ferroelectric polymers in modern flexible electronics. *Adv. Electron. Mater.* **2017**, *3*, 1600460.
- 3-41 Liu, Y.; Wang, Q., Ferroelectric polymers exhibiting negative longitudinal piezoelectric coefficient: Progress and prospects. *Adv. Sci.* **2020**, *7*, 1902468.
- 3-42 Israelachvili, J. N., 6 - van der waals forces. In *Intermolecular and surface forces (third edition)*, Israelachvili, J. N., Ed. Academic Press: San Diego, 2011; pp 107-132.
- 3-43 Lee, S.; Park, J.-S.; Lee, T. R., The wettability of fluoropolymer surfaces: Influence of surface dipoles. *Langmuir* **2008**, *24*, 4817-4826.
- 3-44 Wohlfart, E.; Fernández-Blázquez, J. P.; Knoche, E.; Bello, A.; Pérez, E.; Arzt, E.; del Campo, A., Nanofibrillar patterns by plasma etching: The influence of polymer crystallinity and orientation in surface morphology. *Macromolecules* **2010**, *43*, 9908-9917.
- 3-45 Kang, D. H.; Kang, H. W., Surface energy characteristics of zeolite embedded PVDF nanofiber films with electrospinning process. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *387*, 82-88.
- 3-46 Kitabata, M.; Taddese, T.; Okazaki, S., Molecular dynamics study on wettability of poly(vinylidene fluoride) crystalline and amorphous surfaces. *Langmuir* **2018**, *34*, 12214-12223.
- 3-47 Busscher, H. J.; van Pelt, A. W. J.; de Boer, P.; de Jong, H. P.; Arends, J., The effect of surface roughening of polymers on measured contact angles of liquids. *Colloids Surf.* **1984**, *9*, 319-331.
- 3-48 Extrand, C. W., Contact angles and hysteresis on surfaces with chemically heterogeneous islands. *Langmuir* **2003**, *19*, 3793-3796.
- 3-49 Matsuno, H.; Tsukamoto, R.; Shimomura, S.; Hirai, T.; Oda, T.; Tanaka, K., Platelet-adhesion behavior synchronized with surface rearrangement in a film of poly(methyl methacrylate) terminated with elemental blocks. *Polym. J.* **2016**, *48*, 413-419.
- 3-50 Senshu, K.; Yamashita, S.; Mitsunori, I.; Hirao, A.; Nakahama, S., Surface characterization of 2-hydroxyethyl methacrylate/styrene block copolymers by transmission electron microscopic observation and contact angle measurement. *Langmuir* **1995**, *11*, 2293-2300.
- 3-51 Pike, J. K.; Ho, T., Water-induced surface rearrangements of poly(dimethylsiloxane-urea-urethane) segmented block copolymers. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 856-860.
- 3-52 Shundo, A.; Hori, K.; Ikeda, T.; Kimizuka, N.; Tanaka, K., Design of a dynamic polymer interface for chiral discrimination. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10282-10285.
- 3-53 Horinouchi, A.; Atarashi, H.; Fujii, Y.; Tanaka, K., Dynamics of water-induced surface reorganization in poly(methyl methacrylate) films. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4638-4642.

- 3-54 Yamamoto, K.; Hirai, T.; Oda, Y.; Kawaguchi, D.; Matsuno, H.; Tanaka, K., A polymer interfacial modifier synthesized by living anionic polymerization: Incorporation of inorganic blocks to chain ends. *Macromol. Chem. Phys.* **2017**, *218*, 1600473.
- 3-55 Picknett, R. G; Bexon, R., The evaporation of sessile or pendant drops in still air. *J. Colloid Interface Sci.* **1977**, *61*, 336-350.
- 3-56 Birdi, K. S; Vu, D. T., A study of the evaporation rates of small water drops placed on a solid surface. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3702-3703.
- 3-57 Kim, J. H; Ahn, S. I.; Kim, J. H.; Zin, W. C., Evaporation of water droplets on polymer surfaces. *Langmuir* **2007**, *23*, 6163-6169.
- 3-58 Chae, I.; Ahmed, S.; Atitallah, H. B.; Luo, J.; Wang, Q.; Ounaies, Z.; Kim, S. H., Vibrational sum frequency generation (SFG) analysis of ferroelectric response of PVDF-based copolymer and terpolymer. *Macromolecules* **2017**, *50*, 2838-2844.
- 3-59 Abe, T.; Shimada, H.; Hoshino, T.; Kawaguchi, D.; Tanaka, K., Sum frequency generation imaging for semi-crystalline polymers. *Polym. J.* **2022**, *54*, 679-685.
- 3-60 Israelachvili, J. N., Chapter 13 - van der waals forces between particles and surfaces. In *Intermolecular and surface forces (third edition)*, Israelachvili, J. N., Ed. Academic Press: San Diego, 2011; pp 253-289.
- 3-61 Shi, C.; Yan, B.; Xie, L.; Zhang, L.; Wang, J.; Takahara, A.; Zeng, H., Long-range hydrophilic attraction between water and polyelectrolyte surfaces in oil. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15017-15021.
- 3-62 Kamusewitz, H.; Possart, W.; Paul, D., The relation between Young's equilibrium contact angle and the hysteresis on rough paraffin wax surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1999**, *156*, 271-279.
- 3-63 Gao, L.; McCarthy, T. J., Contact angle hysteresis explained. *Langmuir* **2006**, *22*, 6234-6237.
- 3-64 Extrand, C. W.; Kumagai, Y., Contact angles and hysteresis on soft surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *184*, 191-200.

第 4 章

分極処理された PVDF に対する生体
成分の吸着、接着及び細胞増殖評価

4.1 緒言

一定以上のサイズを超えて損傷した骨組織を再構築する過程では、骨の欠損部位の修復と再生を補助することが必要不可欠である⁴⁻¹⁻²。バイオテクノロジーと再生医療を発展させるための有望な戦略の1つとして、高分子生体足場材料が挙げられる。生体成分と高分子材料表面との相互作用は、細胞接着、増殖、最終的な分化などの生物学的事象に大きな影響を与えることが知られている⁴⁻³⁻¹³。これまでにバルクの特性を変えずに化学的特性や物理的特性を改質・制御するために多くの表面工学技術が開発されてきた⁴⁻¹⁴⁻²⁶。これらの高分子生体足場材料は水環境において使用されることが多いため、水中での足場材料の表面領域における分子鎖の凝集状態と物理的特性を理解することは、生体足場材料の設計と構築において非常に重要である。しかし、これらの特性は水との相互作用に大きく依存しており、その機能発現に顕著な影響を与える⁴⁻²⁷⁻³³。表面領域の分子鎖の凝集状態は、界面自由エネルギーを最小限に抑えるために再編成される傾向があり、足場材料としての挙動に更なる影響を与える。

PVDF は、化学的安定性、電気活性、及び易加工性により生体足場材料の有望な候補として挙げられている。また、高分子生体足場材料の表面における細胞接着と増殖は表面の極性に依存するため⁴⁻³⁴、様々な結晶形態や配向状態に基づく極性と非極性の二面性を示す特性により PVDF はさらなる注目を集めている⁴⁻³⁵⁻³⁸。

ここで、PVDF 表面が極性又は非極性であるかによって、生物学的事象がどのような影響を受けるか明らかにすることは非常に重要である。2 章に示したように、PVDF フィルム表面近傍の β 型結晶の配向は分極処理条件で制御できることから、双極子モーメントの配向状態を変えることで細胞の生物学的事象を制御できる可能性がある。これまでに、PVDF フィルム上での生物学的事象については、特に PVDF の結晶形態を制御しやすい共重合体を用いて広く研究されている⁴⁻³⁹⁻⁴³。例えば、Jia 等は幹細胞を用いて、PVDF 同様圧電効果を発現する PVDF-TrFE に対して分極処理を行い、電位状態が幹細胞の骨形成に及ぼす影響を評価し、分極処理表面の表裏で挙動が異なることを確認した⁴⁻⁴⁰。Ribeiro 等は磁性ナノ粒子を複合化した PVDF-TrFE フィルムに対して分極処理を行い、フィルム上での C2C12 細胞の接着、増殖及び分化を評価した。その結果、圧電効果と磁性効果により細胞の増殖及び分化が促進されることを見出した⁴⁻⁴¹。Tang 等は細胞外マトリックス(ECM)や MC3T3-E1 細胞を用いて、PVDF-TrFE の電位状態がタンパク吸着や骨分化に及ぼす影響を評価した。ここで、ECM は組織、臓器に存在する非細胞性の構成成分で、ECM に含まれているコラーゲン、フィブロネクチン、ビトロネクチンなどのタンパクが高分子材料に対する細胞の接着において重要な役割を果たすことが知られている(Figure 4-1)⁴⁻⁴⁴⁻⁵³。彼らは、電位状態のことなるフィルムを用いて、コラーゲンやフィブロネクチンなどの ECM と細胞膜表層に存在するインテグリンの結合による細胞接着や骨形成分化挙動のメカニズムを考察した⁴⁻³⁹。また、彼らは、磁性

ナノ粒子を PVDF-TrFE に複合化し、コラーゲンなどの ECM の発現量や MC3T3-E1 細胞の接着、増殖、分化の更なる向上を図った⁴⁻⁴³。しかし、PVDF の共重合体は表面構造が複雑であるため、PVDF の双極子モーメントの配向状態が生物学的事象に及ぼす影響を議論することに課題がある。

加えて、これまでの研究では PVDF の電荷状態⁴⁻⁵⁴⁻⁵⁸や極性 β 型結晶の含有量⁴⁻⁵⁹と生物学的事象との関係に焦点が当てられてきた。例えば、Ribeiro 等は骨芽細胞である MC3T3-E1 細胞を用いて、分極処理された β 型結晶の PVDF 上での細胞接着、増殖を評価した。その結果、 β 型結晶の PVDF の分極処理及び圧電効果により細胞の接着や増殖が促進されることを見出した⁴⁻⁵⁴⁻⁵⁵。また、彼らは筋芽細胞である C2C12 細胞を用いて、同様の評価を行った。その結果、PVDF の電荷状態や表面形状が C2C12 細胞の接着や増殖に影響を及ぼすこと、 β 型結晶の PVDF の圧電効果により細胞の接着や増殖が促進されることを見出した⁴⁻⁵⁶⁻⁵⁷。加えて、彼らは AFM を用いた単一細胞力分光法により C2C12 の単一細胞と β 型結晶の PVDF の相互作用を評価し、分極処理をすることで C2C12 細胞との接着力が向上することを確認した⁴⁻⁵⁸。さらに、Lim 等は、カーボンナノチューブの添加により β 型結晶の含有量を制御した PVDF フィルムを用いて、 β 型結晶の含有量が細胞増殖挙動に影響を及ぼすことを明らかにした⁴⁻⁵⁹。しかし、これまでの報告では水中での PVDF フィルム表面の凝集状態、特に PVDF フィルム表面の双極子モーメントの配向が生物学的事象におよぼす影響については、十分な検討がなされていない。

本章では、PVDF フィルム表面の双極子モーメントの配向が生物学的事象にどのような影響を及ぼすかをより深く理解することを目的とした。モデルタンパク及び MC3T3-E1 細胞を用いて、様々な電界強度でコロナ放電処理した一軸延伸 PVDF フィルムに対する吸着性や接着性、増殖挙動を評価した。

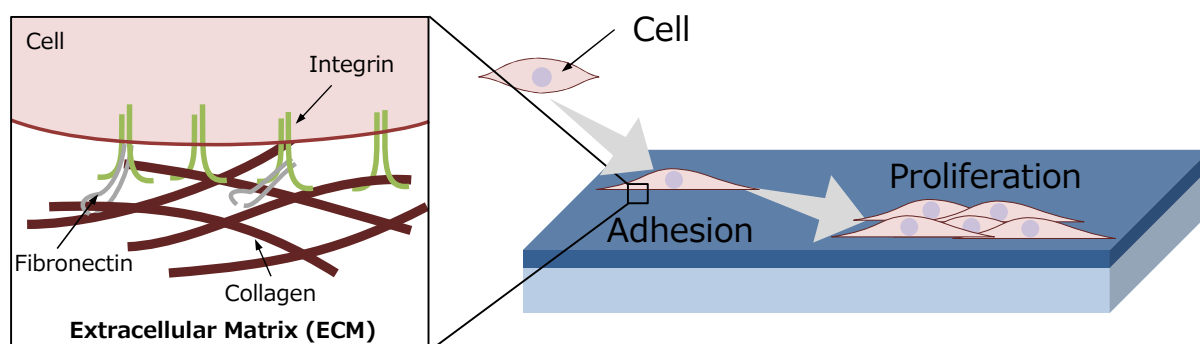


Figure 4-1. Schematic illustrations of cell adhesion and proliferation on polymer material surfaces.

4.2 実験

4.2.1 タンパクの吸着評価

PVDF フィルムに対するタンパクの吸着量を蛍光顕微鏡(Olympus) を用いて評価した。Figure4-2 は評価方法の模式図である。モデルタンパクとして、I 型コラーゲン(Col I, Nippi Inc.)及びFluorescein isothiocyanate (FITC) で標識されたウシ血清アルブミン(FITC-BSA, Thermo Fisher Scientific Inc.)、Col I (FITC-Col I, Cosmo Bio Co. Ltd.) を使用した。リン酸緩衝生理食塩水(PBS) を用いて調整した $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ FITC-BSA、 $500 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ FITC-Col I 又は Col I 溶液に各フィルムを 310 K で 1 時間浸漬した。PBS で洗浄後、各フィルムに吸着した FITC-BSA 及び Col I の蛍光強度を測定した。また、フィルムに吸着した Col I は、グルタルアルデヒドと四酸化オスmium溶液固定化後、乾燥し、オスmiumコートし走査型電子顕微鏡(SEM, JSM 7401, JEOL Ltd.) で観察した。吸着した Col I の被覆面積は ImageJ を用いて定量化した⁴⁻⁶⁰。

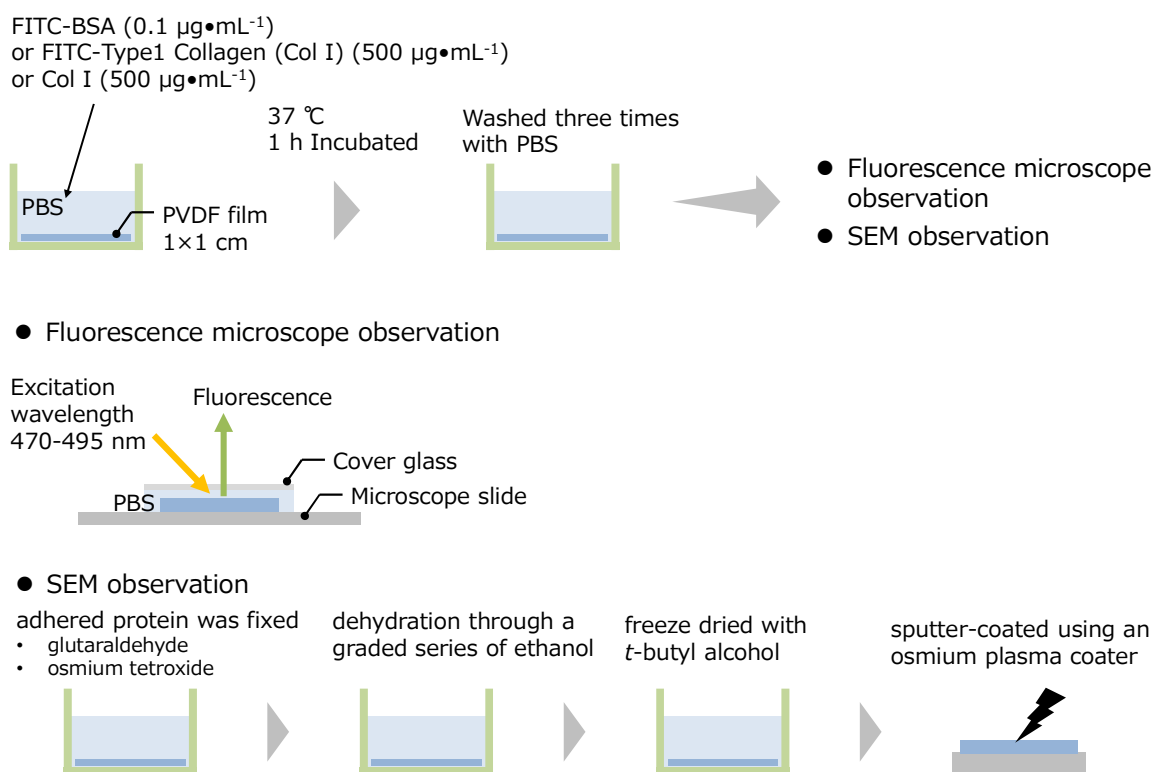


Figure 4-2. Procedure for evaluating FITC-BSA, FITC-Col I, and Col I absorbed on the PVDF films.

4.2.2 細胞接着及び細胞増殖評価

PVDF フィルムに対する MC3T3-E1 細胞(American Type Culture Collection, Manassas, VA) の接着と増殖を評価した。Figure4-3 は評価方法の模式図である。PBS で満たした 24 well plate にフィルムを 1 時間浸漬した。PBS を除去後、10%ウシ胎児血清(FBS) を含む α -minimum

essential medium (α -MEM, Thermo Fisher Scientific Inc., Gibco, Grand Island) 中に懸濁させた MC3T3-E1 細胞を播種した。細胞接着及び増殖評価の播種密度は、それぞれ 2.0×10^4 、 1.0×10^4 cells/well とした。310 K、5%CO₂ 雰囲気下で 4、24、48 時間培養後、Cell Counting Kit-8 を用いた比色分析を行った。また、FBS を含まない α -MEM を用いて、同様の操作を行い 4 時間培養後、比色分析を行った。さらに、48 時間培養後の MC3T3-E1 細胞は 4.2.1 と同様の前処理を行い SEM 観察した。

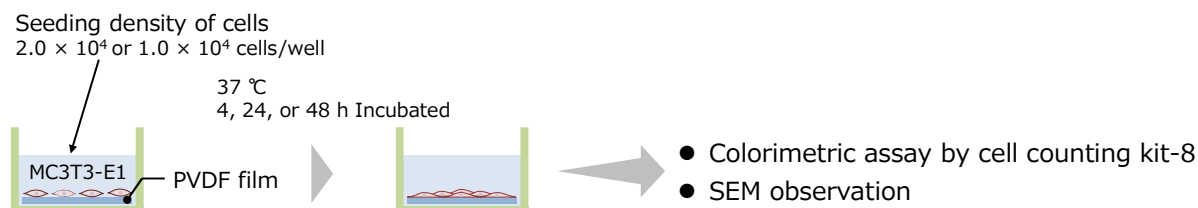


Figure 4-3. Procedure of cell adsorption and cell proliferation behaviors using MC3T3-E1.

4.3 結果と考察

4.3.1 分極処理された PVDF フィルムに対するタンパク吸着評価

PVDF フィルム表面の生体学的事象を確認するために、モデルタンパクとして、BSA と Col I を用いて吸着量を評価した。BSA は血漿などに多く含まれるタンパクで最も一般的なタンパクの 1 つである。Col I は骨や腱などの結合組織の主成分で力学的に体を支える役割や細胞の接着などに寄与することが知られている ECM タンパクである。Figure 4-4 は PVDF フィルムに対する FITC-BSA 及び-Col I の吸着量の E 依存性である。縦軸の蛍光強度は PVDF フィルム上に吸着したタンパクの量と半定量的に比例している。蛍光強度(I) は FITC-BSA 及び-Col I 共に E が $125 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$ を超えると急激に増加し、 $E = 150 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$ で吸着量は飽和に達した。この挙動は、3 章で確認された PVDF フィルムの濡れ性の遷移や表面構造再配向の抑制挙動と一致している。従って、親水性が高い表面や環境の変化による凝集状態の再配向が抑制された安定した表面は、タンパクの吸着が起こりやすいことが示唆される。安定した表面は高分子表面の凝集状態の変化を引き起こす可能性のあるタンパク吸着後も安定していると考えられる。

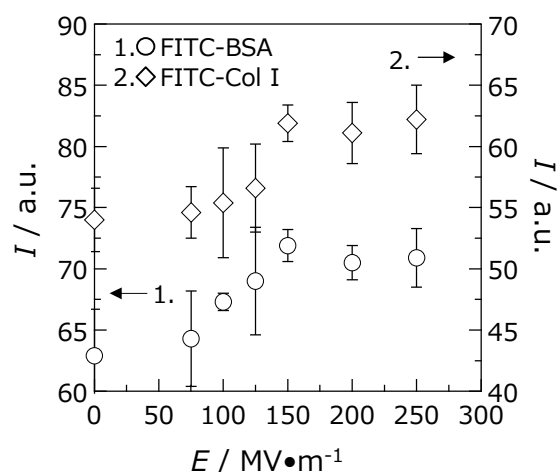


Figure 4-4. E dependence of FITC-BSA and FITC-Col I adsorption on PVDF films.

Figure 4-5 (a)、(b) は PVDF-0 及び-250 フィルムに吸着した Col I の SEM 画像である。いずれのフィルムにも Col I に由来する繊維状の構造物が確認された。PVDF-250 フィルムは PVDF-0 フィルムよりも Col I 繊維の被覆率が高かった。ImageJ を用いた画像解析による定量分析の結果 PVDF-0 フィルム上では表面積の約 50.6%が覆われており、PVDF-250 フィルム上では約 63.8%が覆われていることが明らかになった。これらの値の比は、PVDF-250 フィルム上に吸着した FITC-Col I と PVDF-0 フィルム上に吸着した FITC-Col I の蛍光強度比とほぼ一致した。血清中のタンパクや Col I などの細胞から産生、分泌されるタンパクは、ECM として、細胞の接着と増殖を促進する役割を果たしている。我々は、PVDF-250 フィルム上で培養された細胞は、フィルム上に吸着する ECM の量が多いためより高い活性を示すと仮説を立てた。

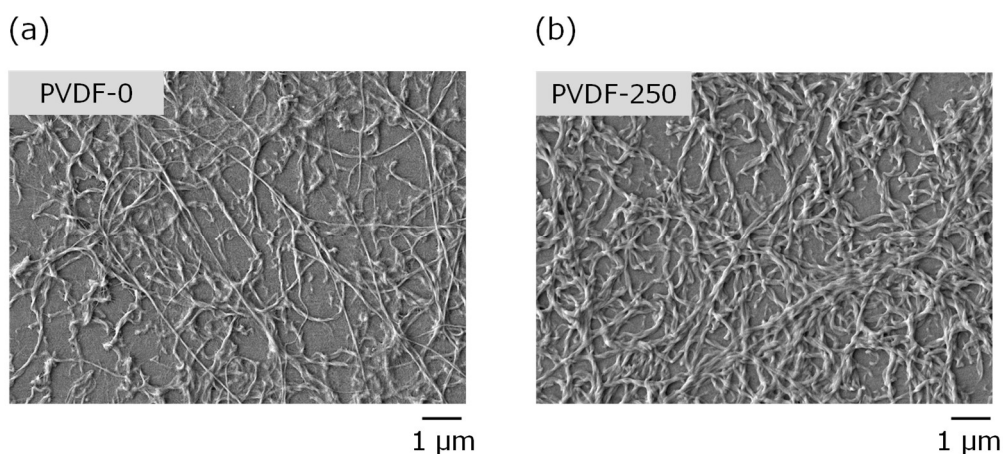


Figure 4-5. SEM images of Col I adhered to (a) PVDF-0 and (b) -250 films.

4.3.2 分極処理された PVDF フィルム上での細胞の接着・増殖評価

仮説検証のため、PVDF フィルム上で培養した細胞の挙動を評価した。Figure 4-6 (a) は血清ありと血清なしの条件下で、それぞれ4時間培養後、PVDF フィルム上に接着した MC3T3-E1 細胞の E 依存性である。縦軸に示した吸光度($A_{450\text{ nm}}$) は Cell Counting Kit-8 を用いて生成されたホルマザンの吸光度であり、PVDF フィルム上に接着した MC3T3-E1 細胞の数に比例する⁴⁻⁶¹⁻⁶²。血清なし条件下での $A_{450\text{ nm}}$ の値の増加は血清ありの場合よりも低かった。これは血清中のタンパクが MC3T3-E1 細胞の接着に大きく寄与していることを意味する。一方で、血清の存在の有無にかかわらず、 $A_{450\text{ nm}}$ の値は、 E が $125\text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$ を超えると急激に増加した。これは、MC3T3-E1 細胞の接着が血清中のタンパクだけでなく細胞によって産生及び分泌されたタンパクを介しても引き起こされることを意味する。特に、MC3T3-E1 細胞は骨の基本構成成分である Col I を産生、分泌することが知られている^{4-40,54}。Col I は、これまでの研究で実証されているように、細胞の接着と増殖を促進する優れた特性を示す^{4-45,49,52-53,63}。Figure 4-4 に示すように、PVDF フィルムへの Col I の吸着は E が $125\text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$ を超えると増加するという結果に基づくと、確認された細胞接着の増加は、血清中のタンパク及び Col I などの細胞から産生及び分泌されるタンパクの両方の吸着の増加に起因すると考えられる。

次に、PVDF フィルム表面上での MC3T3-E1 細胞の増殖を評価した。Figure 4-6 (b) は血清ありの条件下での PVDF-0 及び-250 フィルム上の経時的な細胞増殖を示しており、4、24、48 時間培養後の結果である。ここでは、細胞増殖を観察できるように、細胞の播種数を Figure 4-6 (a) の 1/2 となる $1.0\times 10^4\text{ cells/well}$ とした。したがって、Figure 4-6 (b) の縦軸の値を 2 倍すると Figure 4-6 (a) の血清存在下のデータに相当する。4 時間から 48 時間の培養期間において、細胞数に比例する $A_{450\text{ nm}}$ の値は、PVDF-0 と-250 いずれも増加した。注目すべき点は、PVDF-250 フィルムの $A_{450\text{ nm}}$ の値の方が PVDF-0 フィルムよりも一貫して高い値を示したことである。この結果について、更なる評価をするため SEM を用いて MC3T3-E1 細胞の数と形態を観察した。

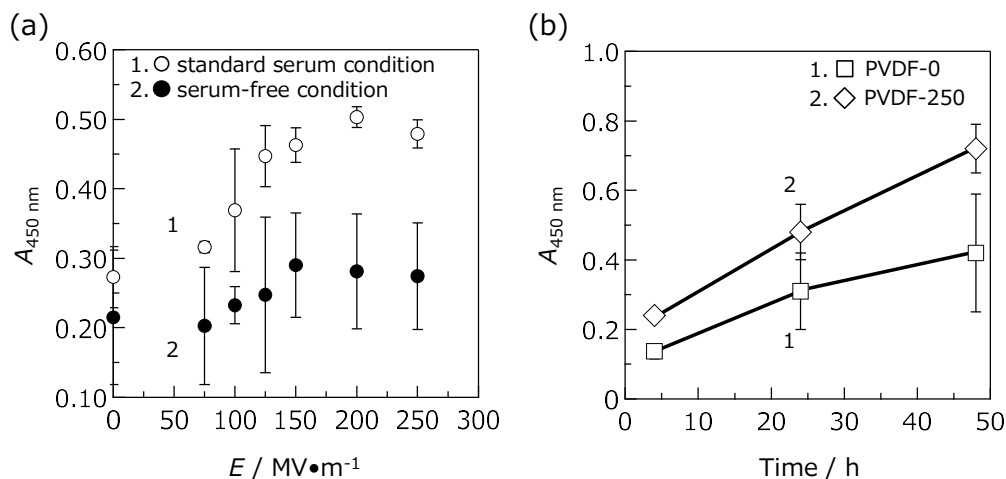


Figure 4-6. (a) Effect of electric field strength on the adhesion of MC3T3-E1 cells to PVDF films under serum-free and serum-present conditions after 4 h, evaluated using a colorimetric assay (Cell Counting Kit-8). (b) Growth curves of MC3T3-E1 cells cultured on PVDF-0 and -250 films over time under serum conditions.

Figure 4-7 (a) 及び(b) は 48 時間培養後の PVDF-0 及び-250 フィルムの SEM 画像である。PVDF-250 上の MC3T3-E1 細胞の量と細胞の広がり は PVDF-0 と比較して明らかに大きかった。これらの結果は PVDF-250 フィルムが PVDF-0 フィルムよりも細胞増殖に適した環境であることを示唆している。

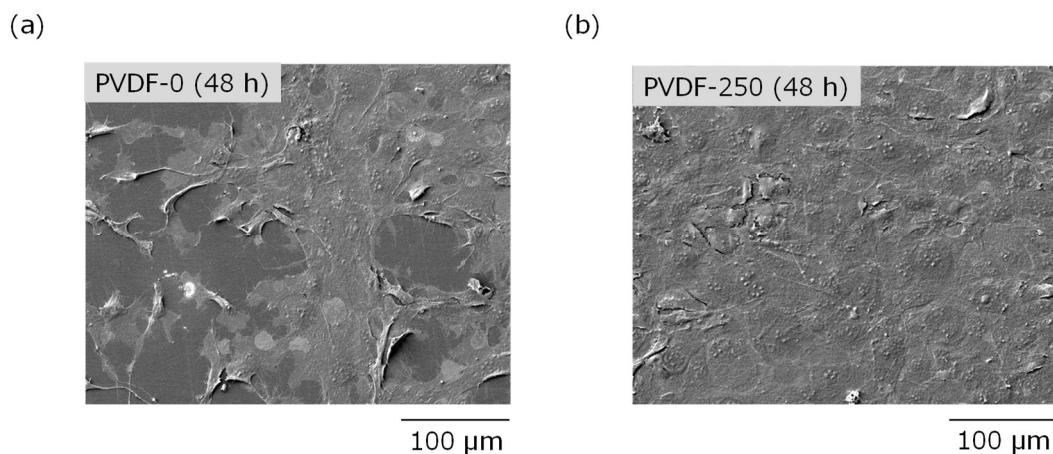


Figure 4-7. SEM images showing the morphology of MC3T3-E1 cells on (a) PVDF-0 and (b) PVDF-250 films after 48 h of culture. The scale bars in both images represent 100 μm.

ここで、細胞接着と増殖は表面の濡れ性の影響を受けることが知られており、水接触角が約 70° の高分子表面ではタンパク接着、細胞接着、細胞増殖が高くなることが報告されている^{4-3, 64-66}。しかし、3 章で示したように PVDF-0 フィルムと-250 フィルムの水接触角の差はわずか 10° 程度である。これまでの報告に基づく、このわずかな接触角の変化では、

PVDF-0 と-250 フィルムの表面で確認される生物学的事象の顕著な違いを完全に説明することができない。細胞接着と増殖は表面の剛性にも影響を受けることが報告されている^{4,5,7-9,12}。それらの報告では、表面の剛性が高くより硬い表面を有する高分子材料は細胞接着と増殖を促進することが示されている。2章の結果より、PVDF-0 及び-250 フィルムの表面は、アモルファス層で覆われており、その厚みは E に依存していることが示唆されている。表面アモルファス層の剛性は、分子鎖が閉じ込められる効果によりアモルファス層の厚みの影響を受けることを考慮すると PVDF-0 と-250 フィルムの表面の剛性が異なるのは妥当な結果である。2章で示した Ar イオンによる PVDF フィルムの表面領域のエッチング速度は、PVDF-250 よりも PVDF-0 の方が速いことが明らかになっており、これは、PVDF-250 フィルムの表面の方が剛性が高く硬いことを示唆している。

Figure 4-6 (b) で示した血清ありの条件下での細胞増殖において、培養時間が長くなるにつれて、PVDF-0 と-250 フィルム間の増殖速度の差はより顕著となった。これは Figure 4-4 で示したように培養中に吸着した Col I などのタンパク量が、細胞増殖挙動に強く影響を及ぼすことを示している。このことから PVDF フィルム表面の安定性が細胞の活性に影響を与える重要な要因の 1 つであることが明らかとなった。現時点では、表面安定性が PVDF-250 フィルム上で観察された細胞接着と増殖の向上にどの程度寄与しているか定量的に判断することは困難である。ただし、 β 型結晶の双極子モーメントの配向状態の変化から生じる表面安定性は、表面の剛性と同程度、あるいはそれ以上に重要である可能性があることは定性的に明らかである。

表面領域の β 型結晶の双極子モーメントの配向状態変化の重要性を検証するために、結晶融解前後の PVDF フィルム表面での細胞接着を評価した。Figure 4-8 は、血清存在下で 4 時間培養後の PVDF フィルム上の MC3T3-E1 細胞の細胞生存率である。結晶融解前において、PVDF-250 フィルムの $A_{450\text{ nm}}$ の値は PVDF-0 フィルムの 1.5 倍であった。しかし、459 K (融点以上の温度) で結晶を融解させ、続いて室温まで冷却した状態において、 β 型結晶の双極子モーメントの配向変化の効果が除去されたため、PVDF-0 と-250 のどちらのフィルムも $A_{450\text{ nm}}$ の値が同様であった。従って、分極処理により引き起こされた PVDF フィルム表面での細胞接着及び増殖の向上は、表面領域における β 型結晶の双極子モーメントの配向変化に起因すると結論付けられる。

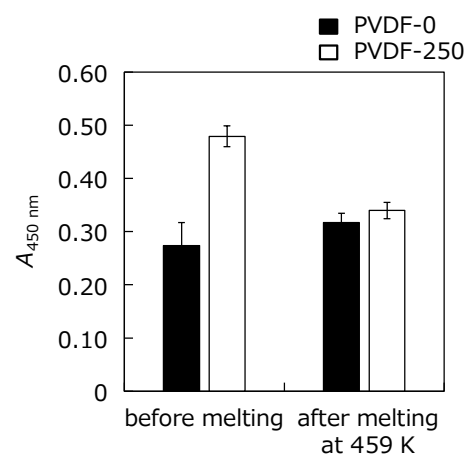


Figure 4-8. Adhesion of MC3T3-E1 cells cultured at 310 K for 4 h on the surface of PVDF-0 and -250 films, both before and after melting at 459 K, as evaluated by a colorimetric assay using the Cell Counting Kit-8.

4.4 結言

本章では、表面近傍の β 型結晶の配向が生体成分と材料表面の相互作用に及ぼす影響を評価するため、分極処理された一軸延伸 PVDF フィルムの表面で引き起こされる生物学的事象を確認した。2 章、3 章で β 型結晶の双極子モーメントの配向や表面構造再編成の著しい抑制が確認された E 値の閾値($E = 125 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$) を超えると、PVDF フィルム表面に対するモデルタンパク(ECM タンパクである Col I を含む) の吸着量が増加することが確認された。同様に、 $125 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$ を超える E で処理した PVDF フィルムは、血清中のタンパクや細胞から産生、分泌されたタンパクの接着量が増加したため、MC3T3-E1 細胞の吸着や増殖が著しく促進された。一方で、 $250 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$ で分極処理した PVDF フィルムを熔融させ、その後室温まで冷却したフィルムにおいて、フィルム内の結晶配向がリセットされたため、細胞接着の促進は確認されなくなった。以上のことから、PVDF フィルムの生物学的事象に対する分極処理の効果は、PVDF フィルム表面を安定化し、環境変化に応じた再編成を防ぐ β 型結晶の双極子モーメントの配向変化に起因することが明らかとなった(Figure 4-9)。

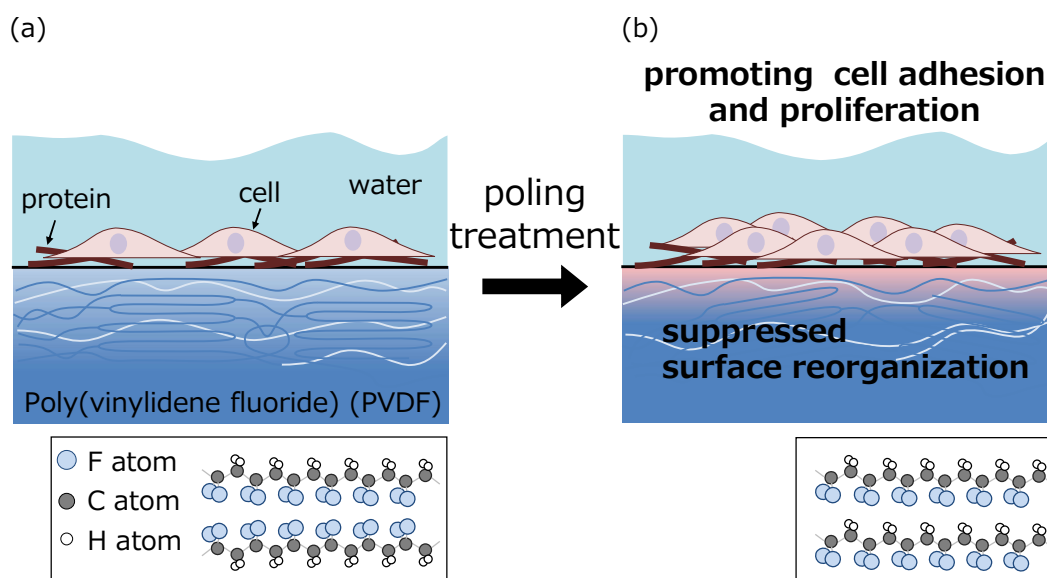


Figure 4-9. Schematic illustrations of the orientation suppression of the β -form crystals for (a) PVDF-0 film and (b) PVDF-250 film and their effects on protein adsorption, cell adhesion, and proliferation.

4.5 参考文献

- 4-1 Zhang, L.; Yang, G.; Johnson, B. N.; Jia, X., Three-dimensional (3D) Printed Scaffold and Material Selection for Bone Repair. *Acta. Biomater.* **2019**, *84*, 16-33.
- 4-2 Ding, Z.; Cheng, W.; Mia, M. S.; Lu, Q., Silk Biomaterials for Bone Tissue Engineering. *Macromol. Biosci.* **2021**, *21*, 2100153.
- 4-3 Tamada Y.; Ikada Y., Fibroblast Growth on Polymer Surfaces and Biosynthesis of Collagen. *J. Biomed. Mater. Res.* **1994**, *28*, 783-789.
- 4-4 Discher, D. E.; Janmey, P.; Wang, Y. L., Tissue Cells Feel and Respond to the Stiffness of Their Substrate. *Science* **2005**, *310*, 1139-1143.
- 4-5 Engler, A. J.; Sen, S.; Sweeney, H. L.; Discher, D. E., Matrix Elasticity Directs Stem Cell Lineage Specification. *Cell* **2006**, *126*, 677-689.
- 4-6 Alves, N. M.; Pashkuleva, I.; Reis, R. L.; Mano, J. F., Controlling Cell Behavior Through the Design of Polymer Surfaces. *Small* **2010**, *6*, 2208-2220.
- 4-7 Shimomura, S.; Matsuno, H.; Sanada, K.; Tanaka, K., Cell Adhesion on Glassy Scaffolds with a Different Mechanical Response. *J. Mater. Chem. B* **2017**, *5*, 714-719.
- 4-8 Matsuno, H.; Irie, S.; Hirata, T.; Matsuyama, R.; Oda, Y.; Masunaga, H.; Seki, Y.; Aoshima, S.; Tanaka, K., Heterogeneous Adhesion of Cells on Polymer Surfaces with Underlying Amorphous/crystalline Phases. *J. Mater. Chem. B* **2018**, *6*, 903-907.
- 4-9 Shimomura, S.; Matsuno, H.; Kinoshita, Y.; Fujimura, S.; Tanaka, K., Cell Behaviors on Polymeric Scaffolds with 2D-patterned Mechanical Properties. *Polym. J.* **2018**, *50*, 737-743.
- 4-10 Majhy, B.; Priyadarshini, P.; Sen, A. K., Effect of Surface Energy and Roughness on Cell Adhesion and Growth-Facile Surface Modification for Enhanced Cell Culture. *RSC Adv.* **2021**, *11*, 15467-15476.
- 4-11 Chen, S.; Wang, H.; Mainardi, V. L.; Talò, G.; McCarthy, A.; John, J. V.; Teusink, M. J.; Hong, L.; Xie, J., Biomaterials with Structural Hierarchy and Controlled 3D Nanotopography Guide Endogenous Bone Regeneration. *Sci. Adv.* **2021**, *7*, eabg3089.
- 4-12 Kawabata, K.; Totani, M.; Kawaguchi, D.; Matsuno, H.; Tanaka, K., Two-Dimensional Cellular Patterning on a Polymer Film Based on Interfacial Stiffness. *Langmuir* **2021**, *37*, 14911-14919.
- 4-13 Xie, W.; Wei, X.; Kang, H.; Jiang, H.; Chu, Z.; Lin, Y.; Hou, Y.; Wei, Q., Static and Dynamic: Evolving Biomaterial Mechanical Properties to Control Cellular Mechanotransduction. *Adv. Sci.* **2023**, *10*, 2204594.
- 4-14 Genzer, J.; Efimenko, K.; Fischer, D. A. Molecular Orientation and Grafting Density in Semifluorinated Self-Assembled Monolayers of Mono-, Di-, and Trichloro Silanes on Silica

- Substrates. *Langmuir* **2002**, *18*, 9307-9311.
- 4-15 Mallakpour, S.; Madani, M., A Review of Current Coupling Agents for Modification of Metal Oxide Nanoparticles. *Prog. Org. Coat.* **2015**, *86*, 194-207.
 - 4-16 Kobayashi, M.; Terayama, Y.; Yamaguchi, H.; Terada, M.; Murakami, D.; Ishihara, K.; Takahara, A., Wettability and Antifouling Behavior on the Surfaces of Superhydrophilic Polymer Brushes. *Langmuir* **2012**, *28*, 7212-7222.
 - 4-17 Kinose, Y.; Sakakibara, K.; Tsujii, Y., Conformational Characteristics of Regioselectively PEG/PS-Grafted Cellulosic Bottlebrushes in Solution: Cross-Sectional Structure and Main-Chain Stiffness. *Polym. J.* **2022**, *54*, 503-513.
 - 4-18 McGaughey, A. L.; Srinivasan, S.; Zhao, T.; Christie, K. S. S.; Ren, Z. J.; Priestley, R. D., Scalable Zwitterionic Polymer Brushes for Antifouling Membranes via Cu⁰-Mediated Atom Transfer Radical Polymerization. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2023**, *5*, 4921-4932.
 - 4-19 Kajiyama, T.; Tanaka, K.; Takahara, A., Surface Segregation of the Higher Surface Free Energy Component in Symmetric Polymer Blend Films. *Macromolecules* **1998**, *31*, 3746-3749.
 - 4-20 Tanaka, K.; Kawaguchi, D.; Yokoe, Y.; Kajiyama, T.; Takahara, A.; Tasaki, S., Surface Segregation of Chain Ends in α,ω -Fluoroalkyl-Terminated Polystyrenes Films. *Polymer* **2003**, *44*, 4171-4177.
 - 4-21 Kawaguchi, D.; Tanaka, K.; Kajiyama, T.; Takahara, A.; Tasaki, S., Surface Composition Control via Chain End Segregation in Blend Films of Polystyrene and Poly(vinyl methyl ether). *Macromolecules* **2003**, *36*, 6824-6830.
 - 4-22 Lee, J. S.; Kim, G. H.; Hong, S. M.; Choi, H. J.; Seo, Y. Surface Functionalization of a Poly(vinylidene fluoride): Effect on the Adhesive and Piezoelectric Properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 2902-2908.
 - 4-23 Yoshida, S.; Hagiwara, K.; Hasebe, T.; Hotta, A., Surface Modification of Polymers by Plasma Treatments for the Enhancement of Biocompatibility and Controlled Drug Release. *Surf. Coat. Technol.* **2013**, *233*, 99-107.
 - 4-24 Aleman, C.; Fabregat, G.; Armelin, E.; Buendia, J. J.; Llorca, J., Plasma Surface Modification of Polymers for Sensor Applications. *J. Mater. Chem. B* **2018**, *6*, 6515-6533.
 - 4-25 Cáceres, C. A.; Mazzola, N.; França, M.; Canevarolo, S. V., Controlling In-Line the Energy Level Applied during the Corona Treatment. *Polym. Test.* **2012**, *31*, 505-511.
 - 4-26 Moghimifar, V.; Raisi, A.; Aroujalian, A., Surface Modification of Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes by Corona Plasma-Assisted Coating TiO₂ Nanoparticles. *J. Membrane Sci.* **2014**, *461*, 69-80.

- 4-27 Hirata, T.; Matsuno, H.; Tanaka, M.; Tanaka, K., Surface Segregation of Poly(2-methoxyethyl Acrylate) in a Mixture with Poly(methyl Methacrylate). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 4928-4934.
- 4-28 Shundo, A.; Hori, K.; Ikeda, T.; Kimizuka, N.; Tanaka, K., Design of a Dynamic Polymer Interface for Chiral Discrimination. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10282-10285.
- 4-29 Hirata, T.; Matsuno, H.; Kawaguchi, D.; Yamada, N.L.; Tanaka, M.; Tanaka, K., Effect of Interfacial Structure on Bioinert Properties of Poly(2-methoxyethyl Acrylate)/poly(methyl Methacrylate) Blend Films in Water. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 17399-17405.
- 4-30 Hirata, T.; Matsuno, H.; Kawaguchi, D.; Hirai, T.; Yamada, N. L.; Tanaka, M.; Tanaka, K., Effect of Local Chain Dynamics on a Bioinert Interface. *Langmuir* **2015**, *31*, 3661-3667.
- 4-31 Yamamoto, K.; Hirai, T.; Oda, Y.; Kawaguchi, D.; Matsuno, H.; Tanaka, K., A Polymer Interfacial Modifier Synthesized by Living Anionic Polymerization: Incorporation of Inorganic Blocks to Chain Ends. *Macromol. Chem. Phys.* **2017**, *218*, 1600473.
- 4-32 Dhopatkar, N.; Anim-Danso, E.; Peng, C.; Singla, S.; Liu, X.; Joy, A.; Dhinojwala, A., Reorganization of an Amphiphilic Glassy Polymer Surface in Contact with Water Probed by Contact Angle and Sum Frequency Generation Spectroscopy. *Macromolecules* **2018**, *51*, 5114-5120.
- 4-33 Oda, Y.; Inutsuka, M.; Awane, R.; Totani, M.; Yamada, N. L.; Haraguchi, M.; Ozawa, M.; Matsuno, H.; Tanaka, K., A Dynamic Interface Based on Segregation of an Amphiphilic Hyperbranched Polymer Containing Fluoroalkyl and Oligo(ethylene oxide) Moieties. *Macromolecules* **2020**, *53*, 2380-2387.
- 4-34 Metwally, S.; Stachewicz, U., Surface Potential and Charges Impact on Cell Responses on Biomaterials Interfaces for Medical Applications. *Mater. Sci. Eng. C* **2019**, *104*, 109883.
- 4-35 Damaraju, S. M.; Shen, Y.; Elele, E.; Khusid, B.; Eshghinejad, A.; Li, J.; Jaffe, M.; Arinze, T. L., Three-Dimensional Piezoelectric Fibrous Scaffolds Selectively Promote Mesenchymal Stem Cell Differentiation. *Biomaterials* **2017**, *149*, 51-62.
- 4-36 Hoop, M.; Chen, X. Z.; Ferrari, A.; Mushtaq, F.; Ghazaryan, G.; Tervoort, T.; Poulikakos, D.; Nelson, B.; Pane, S., Ultrasound-Mediated Piezoelectric Differentiation of Neuron-Like PC12 Cells on PVDF Membranes. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 4028.
- 4-37 Khare, D.; Basu, B.; Dubey, A. K., Electrical Stimulation and Piezoelectric Biomaterials for Bone Tissue Engineering Applications. *Biomaterials* **2020**, *258*, 120280.
- 4-38 Bai, Y.; Liu, Y.; Lv, H.; Shi, H.; Zhou, W.; Liu, Y.; Yu, D. G., Processes of Electrospun Polyvinylidene Fluoride-Based Nanofibers, Their Piezoelectric Properties, and Several Fantastic Applications. *Polymers* **2022**, *14*, 4311.

- 4-39 Tang, B.; Zhang, B.; Zhuang, J.; Wang, Q.; Dong, L.; Cheng, K.; Weng, W., Surface Potential-Governed Cellular Osteogenic Differentiation on Ferroelectric Polyvinylidene Fluoride Trifluoroethylene Films. *Acta Biomater.* **2018**, *74*, 291-301.
- 4-40 Jia, F.; Lin, S.; He, X.; Zhang, J.; Shen, S.; Wang, Z.; Tang, B.; Li, C.; Wu, Y.; Dong, L.; Cheng, K.; Weng, W., Comprehensive Evaluation of Surface Potential Characteristics on Mesenchymal Stem Cells' Osteogenic Differentiation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 22218-22227.
- 4-41 Ribeiro, S.; Ribeiro, C.; Carvalho, E. O.; Tubio, C. R.; Castro, N.; Pereira, N.; Correia, V.; Gomes, A. C.; Mendez, S. L., Magnetically Activated Electroactive Microenvironments for Skeletal Muscle Tissue Regeneration. *ACS Appl. Bio Mater.* **2020**, *3*, 4239-4252.
- 4-42 Zapsas, G.; Patil, Y.; Gnanou, Y.; Ameduri, B.; Hadjichristidis, N. Poly(vinylidene fluoride)-based Complex Macromolecular Architectures: From Synthesis to Properties and Applications. *Prog. Polym. Sci.* **2020**, *104*, 101231.
- 4-43 Tang, B.; Shen, X.; Yang, Y.; Xu, Z.; Yi, J.; Yao, Y.; Cao, M.; Zhang, Y.; Xia, H., Enhanced cellular osteogenic differentiation on CoFe₂O₄/P(VDF-TrFE) nanocomposite coatings under static magnetic field. *Colloids Surf. B* **2021**, *198*, 111473.
- 4-44 Hynes, R. O., Fibronectins, springer series in molecular and cell biology. Springer-Verlag: New York, NY; 1990.
- 4-45 Lebaron, R. G.; Athanasiou, K. A., Extracellular matrix cell adhesion peptides: functional applications in orthopedic materials. *Tissue Eng.* **2000**, *6*, 85-103.
- 4-46 Dupont-Gillain, C. C.; Rouxhet, P. G., AFM study of the interaction of collagen with polystyrene and plasma-oxidized polystyrene. *Lungmuir* **2001**, *17*, 7261-7266.
- 4-47 Denis, F. A.; Hanarp, P.; Sutherland, D. S.; Gold, J.; Mustin, C.; Rouxhet, P. G.; Dufrene, Y. F., Protein adsorption on model surfaces with controlled nanotopography and chemistry. *Lungmuir* **2002**, *18*, 2007-2014.
- 4-48 Wang, L.; Segemann, J. P., Glyoxal crosslinking of cell-seeded chitosan/collagen hydrogels for bone regeneration. *Acta Biomater.* **2011**, *7*, 2410-2417.
- 4-49 Mhanna, R. F.; Voros, J.; Wong, M. Z., Layer-by-layer films made from extracellular matrix macromolecules on silicone substrates. *Biomacromolecules* **2011**, *12*, 609-616.
- 4-50 Zuyderhoff, E. M.; Dupont-Gillain, C. C., Nano-organized collagen layers obtained by adsorption on phase-separated polymer thin films. *Lungmuir* **2012**, *28*, 2007-2014.
- 4-51 Gandavarapu, N. R.; Mariner, P. D.; Schwartz, M. P.; Anseth, K. S., Extracellular matrix protein adsorption to phosphate-functionalized gels from serum promotes osteogenic differentiation of human mesenchymal stem cells. *Acta Biomater.* **2013**, *9*, 4525-4534.

- 4-52 Li, N.; Chen, G.; Liu, J.; Xia, Y.; Chen, H.; Tang, H.; Zhang, F.; Gu, N., Effect of surface topography and bioactive properties on early adhesion and growth behavior of mouse preosteoblast MC3T3-E1 Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 17134-17143.
- 4-53 Nogueira, L. F. B.; Cruz, M. A. E.; Melo, M. T.; Maniglia, B. C.; Caroleo, F.; Paolesse, R.; Lopes, H. B.; Beloti, M. M.; Ciancaglini, P.; Ramos, A. P.; Bottini, M., Collagen/ κ -carrageenan-based scaffolds as biomimetic constructs for *in vitro* bone mineralization studies. *Biomacromolecules* **2023**, *24*, 1258-1266.
- 4-54 Ribeiro, C.; Moreira, S.; Correia, V.; Sencadas, V.; Rocha, J. G.; Gama, F. M.; Ribelles, J. L. G.; Mendez, S. L., Enhanced Proliferation of Pre-Osteoblastic Cells by Dynamic Piezoelectric Stimulation. *RCS Adv.* **2012**, *2*, 11504-11509.
- 4-55 Ribeiro, C.; Panadero, J. A.; Sencadas, V.; Mendez, S. L.; Tamano, M. N.; Moratal, D.; Sanchez, M. S.; Ribelles, J. L. G., Fibronectin Adsorption and Cell Response on Electroactive Poly(vinylidene fluoride) Films. *Biomed. Mater.* **2012**, *7*, 035004.
- 4-56 Martins, P. M.; Ribeiro, S.; Ribeiro, C.; Sencadas, V.; Mendez, S. L., Effect of Poling State and Morphology of Piezoelectric Poly(vinylidene fluoride) Membranes for Skeletal Muscle Tissue Engineering. *RCS Adv.* **2013**, *3*, 17938-17944.
- 4-57 Ribeiro, S.; Gomes, A. C.; Etxebarria, I.; Mendez, S. L.; Ribeiro, C., Electroactive Biomaterial Surface Engineering Effects on Muscle Cells Differentiation. *Mater. Sci. Eng. C* **2018**, *92*, 868-874.
- 4-58 Ribero, S.; Puckert, C.; Ribeiro, C.; Gomes, A. C.; Higgins, M. J.; Mendez, S. L., Surface Charge-Mediated Cell-Surface Interaction on Piezoelectric Materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 191-199.
- 4-59 Lim, J. Y.; Park, S. Y.; Kwak, S.; Kim, H. J.; Seo, Y., Enhancement of the Ferroelectricity of Poly(vinylidene fluoride)/multiwalled Carbon Nanotube Composite Scaffolds and Its Effect on the Cellular Metabolic Activity. *Polymer* **2016**, *97*, 465-471.
- 4-60 Schneider, C. A.; Rasband, W. S.; Eliceiri, K. W., NIH Image to ImageJ: 25 Years of Image Analysis. *Nat. Methods* **2012**, *9*, 671-675.
- 4-61 Ishiyama, M.; Miyazono, Y.; Sasamoto, K.; Ohkura, Y.; Ueno, K., A Highly Water-Soluble Disulfonated Tetrazolium Salt as a Chromogenic Indicator for NADH as Well as Cell viability. *Talanta* **1997**, *44*, 1299-1305
- 4-62 Tominaga, H.; Ishiyama, M.; Ohseto, F.; Sasamoto, K.; Hamamoto, T.; Suzuki, K.; Watanabe, M. A., Water-Soluble Tetrazolium Salt Useful for Colorimetric Cell Viability Assay. *Anal. Commun.* **1999**, *36*, 47-50
- 4-63 Knight, C. G.; Morton, L. F.; Onley, D. J.; Peachey, A. R.; Messent, A. J.; Smethurst, P. A.;

- Tuckwell, D. S.; Farndale, R. W.; Barnes, M. J. Identification in Collagen Type I of an Integrin $\alpha_2\beta_1$ - Binding Site Containing an Essential GER Sequence. *J. Biol. Chem.* **1998**, *273*, 33287-33294.
- 4-64 Ikada, Y., Surface Modification of Polymers for Medical Applications. *Biomaterials* **1994**, *15*, 725-736.
- 4-65 Lee, J. H.; Khang, G.; Lee, J. W.; Lee, H. B., Interaction of Different Types of Cells on Polymer Surfaces with Wettability Gradient. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *205*, 323-330.
- 4-66 Arima, Y.; Iwata, H., Effect of Wettability and Surface Functional Groups on Protein Adsorption and Cell Adhesion Using Well-Defined Mixed Self-Assembled Monolayers. *Biomaterials* **2007**, *28*, 3074-3082.

第 5 章

結論

5.1 今後の展望

ここで、ペルフルオロアルキル化合物及びポリフルオロアルキル化合物(PFAS) 規制について述べる。PFAS とは有機フッ素化合物に属する物質の相称で、現時点で最も参考にされている経済協力開発機構(OECD) による定義では「少なくとも 1 つの完全にフッ素化されたメチル又はメチレン基(フッ素が結合している炭素原子に H, Cl, Br, I 原子が結合していないもの)を含む物質」と示されている^{5-1,2}。従って、いくつかの例外を除き、少なくともペルフルオロメチル基(-CF₃) 又はペルフルオロメチレン基(-CF₂-) を持つ化学物質は PFAS に該当し、PTFE や PVDF などのフッ素系高分子材料も対象となる。PFAS はフッ素の特異な性質等により、1950 年代以降、様々な用途で広く使用されてきた。中でも多く使用されてきたペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS) は半導体用の反射防止剤及びレジスト、金属メッキ処理剤、泡消火薬剤の用途、ペルフルオロオクタン酸(PFOA) はフッ素ポリマー加工助剤、界面活性剤等の用途で用いられていた⁵⁻³。当初、PFAS は、不活性で毒性はないと考えられてきたが、PFOS や PFOA などが難分解性、高蓄積性、長距離移動性という性質から地球規模で環境中に蓄積され、環境や食物連鎖を通じて人の健康や動植物の生息・生育に影響を及ぼす可能性が指摘されている。また、確定的な知見ではないが、動物実験により肝臓や体重減少等に影響を及ぼすことが指摘されている⁵⁻³。このような理由から PFAS の一部の物質が既に規制を受けており、その対象物質は拡大傾向にある。

毒性、難分解性、高蓄積性及び長距離移動性を有し、環境を汚染する可能性のある有機化学物質は残留性有機汚染物質(POPs) と呼ばれ、POPs の国際的な規制を目指す条約として POPs に関するストックホルム条約(POPs 条約)がある。本条約は 2024 年 3 月末時点で、日本、EU、中国やアジア諸国を含む 186 ヶ国が批准している(米国は批准していない)⁵⁻⁴。規制対象となる具体的な物質は 2 年毎に開催される締約国会議で決定され、規制対象物質となった POPs は条約の附属書 A (廃絶：製造・使用、輸出入の原則禁止)、附属書 B (制限：製造・使用、輸出入の制限)、附属書 C (非意図的生成物の排出の削減及び廃絶)のいずれかにリスト化される。PFAS に関して、これまで 2009 年に PFOS、PFOS の塩とペルフルオロオクタンスルホンフルオライド(PFOSF) が附属書 B に、2019 年に PFOA、PFOA の塩と PFOA 関連物質が附属書 A に、2022 年にペルフルオロヘキサンスルホン酸(PFHxS)、PFHxS の塩、PFHxS 関連物質が附属書 A にそれぞれ加えられた。さらには、現在炭素数 9-21 の長鎖ペルフロロカルボン酸のリスト化が検討されている。

日本では、POPs 条約における対象物質の多くを化審法の第 1 種特定化学物質にすることで製造と輸入を許可制(原則禁止)とし、輸出については輸出貿易管理令により規制することで使用を制限している。POPs 条約で規制対象となっている PFOA の関連物質及び PFHxS の関連物質については現時点で規制対象ではないが今後規制対象となる見込みである^{5-1,5}。また、物質とは別に規制対象の PFAS 含有製品の輸入も化審法により規制されている。現状、

日本で規制対象となっている PFAS はいずれも POPs 条約附属書 A 又は B に該当するもので、日本独自に規制している PFAS はない。

EU では POPs 条約における対象物質を POPs 規則にて規制している^{5-1,5}。POPs 規則で対象となる PFAS は PFOS や PFOS 誘導体、PFOA や PFOA の塩、PFOA 関連物質、PFHxS や PFHxS の塩である。また、EU では POPs 条約の対象物質の他にも化学物質の登録、評価、許可及び制限に関する規則(REACH 規則)の制限対象物質に指定されて製造、上市、使用が制限されている物質がある。REACH 規則にて化学物質規制の制限がかかるまでには、①制限提案の準備と提出、②公開意見募集と審議、③法案決定と制限準備の 3 つのプロセスがある。炭素数 9-14 の長鎖ペルフロロカルボン酸とその塩、及びその関連物質が REACH 規則としてリスト化されており、これらは POPs 条約においても今後の規制対象物質とするかどうか審議されている。また、物質とは別に規制対象の PFAS 含有製品についての条件を設けて規制している。さらに、2023 年 2 月、ドイツ、オランダ、ノルウェー、スウェーデン及びデンマークの 5 か国が、必要不可欠な用途(エッセンシャルユース)を除くすべての用途における PFAS の包括的な制限を目指した共同制限案⁵⁻⁶を欧州化学機関(ECHA)に提出し、制限提案書等に対する公開意見の募集や審議等が行われている。この提案は、OCED で定義された PFAS の製造、上市、使用を制限するもので、自動車用途、医療用途などのエッセンシャルユースには一定の猶予期間が設けられているものの冷媒ガスや高分子化合物をも含む広範囲な物質が規制対象として検討されている。実際に発行される規制内容や規制開始時期等の確定はこれからの協議によるが、提案内容に含まれる物質には代替物質や代替技術がないものも多い。提案内容がそのまま試行された場合、産業のみならず市民生活への影響も大きいものとなり今後の動向が注目されている。

米国では、POPs 条約を批准していないが、POPs 条約において規制対象物質である PFOS、PFOA、PFHxS 等は連邦法である有害物質規制法(TSCA)により規制されている^{5-5,7}。さらに、炭素数 7-23 の長鎖ペルフロロカルボン酸とその関連物質、炭素数 5-10 のものも含むペルフルオロアルキルスルホン酸とその関連物質が規制対象として含まれている。米国での PFAS 規制の方針は米国環境保護庁(EPA)が策定した PFAS 戦略ロードマップ(2021-2024 年)⁵⁻⁸に沿ったものとなり、関係省庁と連携して PFAS の循環過程全般について研究、規制、環境改善に取り組むとしている。また、米国では連邦法以外に多くの州が州ごとにエッセンシャルユースを除く、泡消火剤や一般消費者用品(食品容器包装、調理用品、化粧品、衛生品、線維、カーペット等の住居用品、子供用製品他)を消費者保護の観点で規制している。州政府は連邦政府の TSCA 規制に重複する法案を制定できないという制約があるため、連邦政府が規制を行っていない一般消費者用品を中心に PFAS を規制するための法案が州議会に提出されている。今後、規制される製品が増えていくことが予想されることから PFAS の規制動向を注視する必要がある。

以上のように、PFAS に対する規制に関して、現時点では不確定な要素が多く、各国における考え方や対応にも違いがあるが、化学的な安定性が難分解性、高蓄積性、長距離移動性をもたらす毒性が懸念されることから、PFAS は POPs 条約を基本とする国際的に統一された規制や国や地域で異なる独自の規制の対象となっている。一方で、PFAS には幅広い有機フッ素化合物が含まれており、PFOS や PFOA など健康への影響が明らかになってきているものもあるが、それらの影響があたかも PFAS 全体の問題であるかのように扱われている現状に関しては変えていく必要がある。これは、人の健康や環境に対して深刻で不可逆的なリスクがあると予想される場合、科学的な根拠が不十分な場合であっても予防的な措置を取るという EU などにおけるリスクマネジメント方針も影響している。例えば、PVDF は OECD の定義において PFAS に該当する。しかし、体内に吸収、蓄積されることがや水に溶けて環境を汚染する懸念はなく、人の健康や環境に対する大きなリスクは考えにくい。フッ素系高分子材料は安定で他の高分子材料とは異なる特徴を有しているため様々な産業で必要不可欠である。このため、特定の PFAS への毒性は考慮しつつ、正しいリスクを理解するための取り組みをしていく必要がある。本研究では、PVDF の特徴を活かした機能発現や生体成分との短期的な相互作用に着目したが、今後、フッ素系高分子材料の環境汚染や健康に及ぼす影響など長期的な安全性などの評価及び評価結果に基づく正しいリスク分析の発信が必要となる。また、最近では健康への影響が想定される特定の PFAS を安全な物質になるまで分解し無害化をするような取り組みも注目されており、PFAS が引き起こす問題を解決するような技術の開発も求められている。

5.2 総括

本論文では、分極処理により外部電場を加えた時の PVDF フィルムの表面状態、特に β 型結晶の双極子モーメントの配向状態、を解析し、表面構造が表面特性に及ぼす影響を評価した上で、医療材料への応用を志向した機能発現のための表面構造制御技術を開発することを目的とした。

第 1 章では、本研究の背景として、医療用途において求められている高分子材料の特徴と表面特性及び表面構造解析の重要性についてまとめ、特徴的な性質を有するフッ素系高分子材料の中でも加工性や機械特性に優れ、圧電性などの特有の物性を有する PVDF について述べ、研究目的を示した。

第 2 章では、分極処理された一軸延伸 PVDF フィルム表面の結晶状態、特に β 型結晶の双極子モーメントの配向状態を評価した。SFG 分光測定、GIWAXD 測定結果から $E = 125 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$ の閾値を超えると表面の β 型結晶の配向状態が大きく変化すること、Ar エッチングにより E が閾値を超えると表面領域の x_c が増加することが確認された。従って、分極処理は一軸延伸 PVDF フィルムのバルクのみならず、表面近傍の結晶状態にも影響を与えることが

明らかとなった。

第 3 章では、分極処理による表面近傍の β 型結晶の双極子モーメントの配向状態が濡れ性に及ぼす影響を評価した。静的、動的接触角の測定結果から、表面の双極子モーメントの配向変化が確認された $E = 125 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$ を超えるとフィルム表面の親水性が高まり、動的濡れ性が遷移的に変化することが明らかとなった。続いて、動的濡れ性の変化に影響を及ぼす主要因を決定するため、分極処理が PVDF フィルム表面の幾何学状態や化学組成に及ぼす影響を評価した。AFM 観察、XPS 測定結果から分極処理は表面粗さや表面化学組成にほとんど影響を与えないことが確認され、濡れ性遷移の主要因ではないことが確認された。一方で、2 章で述べた通り PVDF フィルム表面の β 型結晶の配向や x_c の増加は濡れ性遷移の挙動と一致した。また、経時的な水接触角測定及び水接触前後の SFG 分光測定から E が閾値を超えると水との接触による表面構造の再編成が著しく抑制されていることが確認された。以上の結果に基づき、PVDF フィルム表面に対する水の動的濡れ性の変化は、表面領域における β 型結晶の双極子モーメントの配向によって、引き起こされるとするモデルを提案した。最後にイオン液体を液体プローブとして、熔融前後の動的接触角を測定した結果、熔融により結晶配向が緩和されると接触角の変化がなくなることが確認され、提案したモデルを強く支持した。以上の結果から分極処理された PVDF フィルムの濡れ性遷移は表面領域の結晶配向に起因すると結論付けた。

第 4 章では、分極処理による表面近傍の β 型結晶の双極子モーメントの配向状態が生物学的事象に及ぼす影響を評価した。ECM タンパクである Col I を含むモデルタンパクを用いた PVDF フィルム表面へのタンパク吸着評価から E が閾値を超えるとタンパク吸着量が増加することを確認した。また、骨芽細胞である MC3T3-E1 細胞の接着及び増殖を評価した結果、 $125 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$ を超える E で処理された PVDF フィルムでは、血清中のタンパクと細胞から産生、分泌されたタンパクの接着が促進されたため細胞接着及び増殖が著しく促進されることが明らかとなった。細胞接着及び増殖の促進は濡れ性の変化だけでは説明できず、表面の剛性が変化したこと、表面構造の再編成が抑制されたことが影響していると考えられる。最後に、 $250 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$ で分極処理された PVDF フィルムを熔融し室温まで冷却すると、フィルム内の結晶配向が緩和されたため、細胞接着の促進が確認されなくなった。以上のことから、分極処理による β 型結晶の配向は生物学的事象に強く影響を及ぼすことが明らかとなった。

第 5 章では、今後の展望を述べた後各章の結論を総括した。

以上の結果より、PVDF フィルム表面は分極処理により β 型結晶の双極子モーメントの配向状態を変化させることで、濡れ性や生体成分の吸着、接着、増殖を制御できることを見出した。これらの発見は、表面特性の制御が求められる医療材料用途において、新たな機能性高分子材料の開発する上で非常に重要である。分子配向を通じて表面特性を制御できることは特定の用途に合わせて特性を調整できる高度な高分子材料の設計に繋がると考えている。

5.3 参考文献

- 5-1 田辺愛子(2024). 1, 1, 日欧における PFAS (有機フッ素化合物) 規制の最新動向と展望, 高薄一弘, PFAS の規制動向と対応技術, 株式会社技術情報協会, 3-14.
- 5-2 OECD, Reconciling terminology of the universe of per- and polyfluoroalkyl substances: recommendations and practical guidance, series on risk management No. 61 (2021)
- 5-3 環境省, PFOS, PFOA に関する Q&A 集 23 年 7 月時点(2023)
<http://www.env.go.jp/content/000185569.pdf>
- 5-4 UN, Stockholm convention, status of ratification (2024)
<https://chm.pops.int/countries/statusofratifications/partiesandsignatoires/tabid/4500/default.aspx>
- 5-5 沖津修(2024). 1, 4, PFAS 規制で求められる事業者対応のポイント, 高薄一弘, PFAS の規制動向と対応技術, 株式会社技術情報協会, 30-39.
- 5-6 ECHA, ANNEX XV RESTRICTION REPORT (VERSION NUMBER: 2) (2023)
<http://echa.europa.eu/documents/10162/f605d4b5-7c17-7414-8823-b49b9fd43aea>
- 5-7 玉虫完次(2024). 1, 2, 米国における PFAS (有機フッ素化合物)規制動向とサプライチェーンマネジメント, 高薄一弘, PFAS の規制動向と対応技術, 株式会社技術情報協会, 15-24.
- 5-8 PHAS Strategic roadmap: EPA's Commitments to action
<https://www.epa.gov/pfas/pfas-strategic-roadmap-epas-commitments-action-2021-2024>

謝辞

本研究を進めるにあたり、常日頃からご助言と懇切丁寧なご指導を賜りました九州大学大学院工学研究院応用化学部門 田中敬二 主幹教授に深く御礼申し上げます。

本論文をまとめるにあたり、九州大学大学院工学研究院応用化学部門 加地範匡 教授、九州大学大学院統合新領域学府オートモーティブサイエンス専攻 春藤淳臣 教授よりご指導頂き厚く感謝申し上げます

本研究活動において、ご教示、討論、ご指導を賜りました九州大学大学院工学研究院応用化学部門 川口大輔 准教授(現 東京大学工学系研究科 特任教授)に心より感謝致します。また、研究の推進、支援を下さいました九州大学次世代接着技術研究センター 阿部建樹 助教、田中研究室の皆様に感謝の意を表します。

博士後期課程への進学を推薦し、その機会をご提供下さいました(株)クレハ 佐藤通浩様、佐藤浩幸様、下山田明子様、佐藤雄寛様に心より御礼申し上げます。博士後期課程に在籍している間、私の研究をご支援頂いた(株)クレハ 西畑直光様、大倉正之様、阿部俊輔様、山崎昌博様、小長井文乃様、小林史典様に感謝申し上げます。また、業務をはじめ様々な場面でご援助頂きました新事業開発部の皆様、医療材料開発グループの皆様に感謝申し上げます。

最後に、論文作成のため家族の時間をほとんど作れなかったにもかかわらず、理解し支えてくれた妻の七海、娘の向葵に感謝します。