

論文の内容の要旨

論文題目「紫外線励起活性酸素による高分子材料の表面改質に関する研究」

学位申請者 細谷 和輝

キーワード：紫外光励起活性酸素，高分子材料，表面改質，表面特性評価，細胞接着性

材料の表面改質とは基材と異なる性質を材料表面に付与することにより，材料の機能性向上を図る技術である．高分子材料に対する表面改質技術としてプラズマ照射は一般的に採用されてきた．しかしながら，高真空プロセスが必要であることや，大面積かつ複雑な形状の材料に対しての表面改質は難しいといった欠点がある．紫外光励起活性酸素は酸素に紫外（UV）光を照射して生成された酸素の励起種やラジカルの総称である．一重項酸素やオゾンなどが含まれ，基底状態の酸素と比較して高い反応性を有している．酸素分子に対して 185 nm と 254 nm の UV 光を照射するだけで生成することができ，低温かつ大気圧環境でも生成可能であることから，大面積かつ複雑な形状の高分子材料の表面改質も可能であると期待できる．本研究では，汎用性高分子材料であるポリスチレン（PS）やシリコーンゴム的一种であるポリジメチルシロキサン（PDMS）など複数種の高分子材料を供試材料として，紫外光励起活性酸素による高分子材料の表面改質効果を考察した．得られた知見から紫外光励起活性酸素を用いた高分子材料の表面改質の特長を明らかにし，新規表面改質技術の確立を目指した．

本論文は以下の 6 章で構成される．

第 1 章は緒論であり，研究背景として現行の表面改質技術についてまとめ，それぞれの特徴と，問題点を提起した．紫外光励起活性酸素の特徴と生成メカニズムについて述べ，表面改質に応用することによって得られるメリットをまとめた．その上で本研究の目的を定義した．

第 2 章では電子スピン共鳴（ESR）スピントラップ法を用いて，低真空環境下で活性酸素を検知する手法の開発を行った．ESR スピントラップ法による活性酸素検知は，短寿命の活性酸素とスピントラップ剤を反応させることによって長寿命ラジカルを生成し，対電子を検知する ESR で測定することによって間接的に活性酸素を検知する手法である．本章では，活性酸素によって表面改質を行う際，活性酸素濃度を高めるために真空プロセスを経ることを想定した．一般的に液体溶媒に溶解して使用するスピントラップ剤をヒドロキシプロピルメチルセルロース（HPMC）と混合して膜化し，真空環境でも使用可能な活性酸素検知技術の開発を目指した．その結果，低真空環境下でも活性酸素の検知が可能であり，過去に報告されたポリビニルアルコールと比較して検知強度が約 3.3 倍向上した．また，HPMC 内への活性酸素の拡散はフィックの法則にしたがうことが確認した．

第 3 章では基本骨格であるポリエチレン（PE）と側鎖の構造が異なるポリプロピレン

(PP), PS を活性酸素に曝露し, 活性酸素による汎用性高分子材料の表面改質効果を比較し, その改質メカニズムについて考察した. その結果, 活性酸素による表面改質は表面形状に変化を伴わないことが明らかになった. また, 表面化学状態や, ぬれ性に変化をおよぼすことが明らかになった. これらの作用は側鎖の分子構造によって異なり, ベンゼン環や第三級水素を有する PS は表面改質効果が顕著に表れた. 以上より, 活性酸素による表面改質は酸化反応を主体とする化学的な表面改質技術であることが明らかになった.

第 4 章では第 3 章で得られた知見をもとに, 最も表面改質効果が顕著に表れた PS を供試材料として, 活性酸素によって PS 表面に形成される表面改質層を詳細に評価した. また, ディスポーザブル細胞培養基板材料として広く用いられる PS を活性酸素に曝露し, 細胞接着性向上を目的とした表面改質へ活性酸素を応用した. その結果, 活性酸素に曝露した PS 表面のぬれ性と元素組成には相関関係があることを明らかにした. 活性酸素に曝露した PS 表面と酸素プラズマ照射が施された PS 表面を角度分解 X 線光電子分光によって比較した結果, 活性酸素に曝露した PS 表面は比較的深くまで均一に酸素が導入され, 表面に露出する極性基の密度は小さいことを明らかにした. また, 活性酸素によって表面特性を制御した PS 表面の細胞接着性を比較した結果, PS 表面のぬれ性は細胞接着性に直接的な影響を及ぼさず, 表面の元素組成が支配的に細胞接着性に影響を与えることが示唆された.

第 5 章では柔軟な細胞培養基板として使用されるシリコーンゴム的一种である PDMS 供試材料として, 活性酸素および活性酸素生成時に使用する UV 光を併用した表面改質効果を評価した. PDMS は分子構造の柔軟性から酸素プラズマ照射ではすぐに表面改質効果が失われることが報告されていることから, 表面改質効果の経時的な変化を評価し, 長期安定的な PDMS の表面改質技術としての有用性を検討した. その結果, 活性酸素および UV 光曝露後の表面にシリコン酸化物層が形成され, ぬれ性が向上した. さらに, 酸素プラズマ照射と比較してぬれ性や細胞接着性の経時変化の少ない表面が形成された. 以上より, 活性酸素および UV 光曝露は, 細胞接着表面として PDMS 表面を改質することができ, その表面改質効果は酸素プラズマ照射と比較して長期間維持できることを明らかにした.

第 6 章では第 2 章～第 5 章までに得られた知見をまとめ, 紫外光励起活性酸素を用いた高分子材料の表面改質技術の有用性を総括した.

以上, 本論文は, 紫外光励起活性酸素を用いた高分子材料の表面改質のメカニズムについて考察し, 新規表面改質技術の確立を目指した. その結果, 紫外光励起活性酸素による表面改質はラジカル反応や水素引き抜き反応といった化学反応が主体であり, 低温かつ低真空または大気圧環境下でも表面改質を行うことができることを示した. また, プラズマ照射と比較して深くまで酸素が導入され, 深さ方向に均一な表面改質層を形成することや, シリコーンゴムに対する表面改質効果は長期的に維持できることを明らかにし, 紫外光励起活性酸素による高分子材料の表面改質の特徴を明らかにした. さらに, 材料の表面特性と細胞接着性について新たな知見を提唱し, 工業的, 学術的に意義のあるものとする.