

# 蒸着重合法による抗菌性ポリイミド薄膜の作製

㈱アルバック 筑波超材料研究所 入倉 鋼 高橋 善和

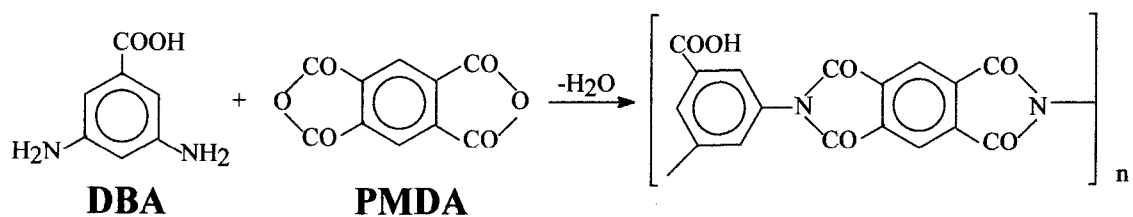
【要旨】ポリイミドの主鎖構造に抗菌作用のある安息香酸を導入することによる抗菌性ポリイミド薄膜の作製を試みた。無水ピロメリト酸 (PMDA) と 3,5-ジアミノ安息香酸 (DBA) を蒸着重合法で重合させ抗菌性ポリイミド薄膜を得た。得られたポリイミド薄膜の抗菌性能を試験 (JIS Z 2801) した結果、黄色ブドウ球菌に対して 5.4 以上の抗菌活性値、大腸菌に対しては 2.0 の抗菌活性値を示した。

## 1. 緒言

抗菌性プラスチックの加工方法は、一般にプラスチックの加熱溶融による抗菌剤の練込み加工が行われる。プラスチックの種類や加工方法によっても若干の違いがあるが、練込み加工においては通常 250-300℃以上の耐熱性が要求される。この温度での抗菌剤成分の揮発、分解、含有水分の放出等による抗菌剤の重量変化や変色抗菌効果の低下などが生じないことが必要である。使用されるプラスチックにはポリエチレン、ポリスチレン、塩化ビニル、ポリプロピレンなどがある。抗菌剤は 5~30%程度の高濃度で含有したプラスチックペレットであるマスターバッチを使用し、これを目的とするプラスチックに混合希釈し、成形する。最終製品への抗菌剤添加量は 0.3-2%程度で主に実施されている。<sup>1,2)</sup>

金属やセラミックス部品への抗菌性付与には、粘着剤などによりプラスチックフィルムに塗布しての使用例が多い。このため複雑形状の部品の全面に均一に抗菌剤を塗布することは困難であった。

本研究は、このような従来の技術の課題を解決するために実施したもので、金属やセラミックスで構成される複雑形状の部材の表面に抗菌性高分子膜を均一に形成する方法を提供することを目的としている。複雑形状の部材の表面に高分子膜を均一に形成する手法として高温環境での蒸着重合<sup>3)</sup>が知られている。この手法を用いて抗菌剤である安息香酸の構造をもつ 3,5-ジアミノ安息香酸 (DBA) と無水ピロメリト酸 (PMDA) の組み合わせからなる抗菌性ポリイミド薄膜の作製を試みた。



## 2. 実験

### 2-1 モノマーの熱重量分析

モノマーの蒸気圧測定および熱重量分析は、有機物蒸着用材料蒸発速度測定装置 {(VAP-9000) アルバック理工㈱} を用いて、真空中 (10<sup>-3</sup>Pa) および窒素雰囲気中で行った。昇温速度は 1℃/min である。

### 2-2 ポリイミド薄膜の蒸着重合

ポリイミド薄膜の蒸着重合は、2-3 FT-IR 測定ステンレス鏡面基板上に作製した膜を顕微赤外分光光度計 {(MFT-2000) 日本分光㈱} により反射法でスペクトルを測定した。

### 3. 結果と考察

図1にDBAの熱重量分析 (TG)、示差熱分析 (DTA) の結果を示した。DTA 曲線から 230℃付近で吸熱反応が起きていることがわかる。これは図2に示すようにDBAが重縮合するためと考えられる。TG曲線の230℃付近で重量減少を起こすのは、重縮合で脱離した水と考えることができる。(400℃付近からの重量減少は分解と考えられる。) このことから、DBAは230℃以上に加熱すると重縮合し、蒸発しにくくなることが考えられる。したがってDBAの蒸発温度は縮合反応温度に達しない200℃に設定した。図3に示すモノマーの飽和蒸気圧線<sup>4)</sup>からDBA 200℃の飽和蒸気圧と同等の圧力をPMDAで得るために、PMDAは170℃に蒸発温度を設定した。DBA 200℃、PMDA 170℃、基板温度200℃の成膜条件で、成膜速度は約1 μm/hr が得られた。

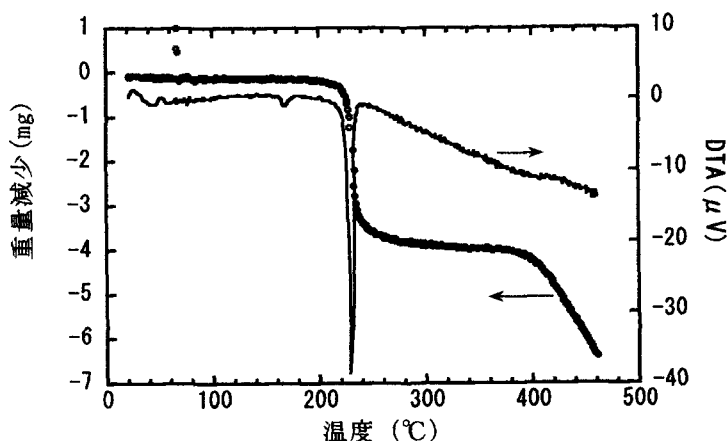


図1 DBAのTG, DTA~温度曲線  
昇温速度: 1°C/min(窒素雰囲気中)

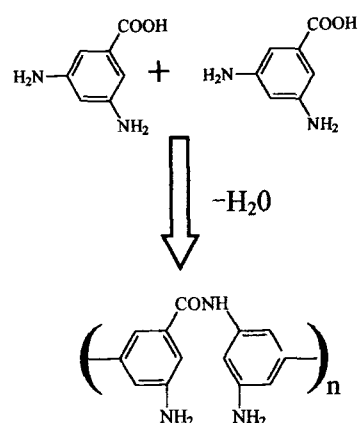


図2 DBAの縮合反応

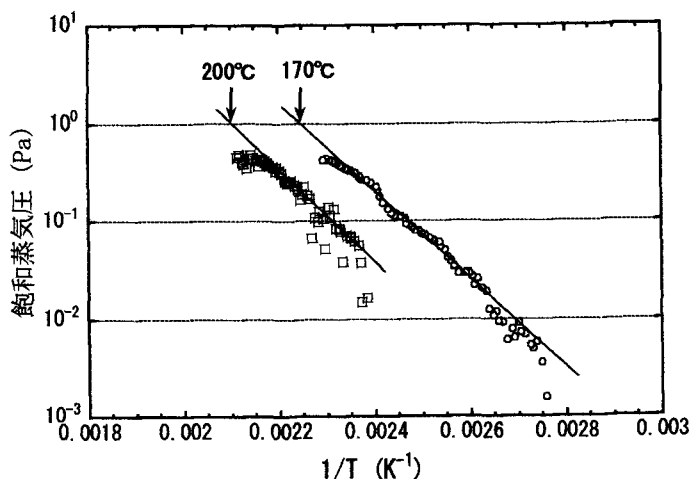


図3 DBAとPMDAの飽和蒸気圧~温度線図

図4は得られた薄膜のFT-IRスペクトルである。3650 $\text{cm}^{-1}$ にカルボン酸起因の吸収, 1780, 1720, 1380 $\text{cm}^{-1}$ にイミドに起因するピークがみられることから主鎖に安息香酸をもつポリイミド薄膜の生

成が確認された。

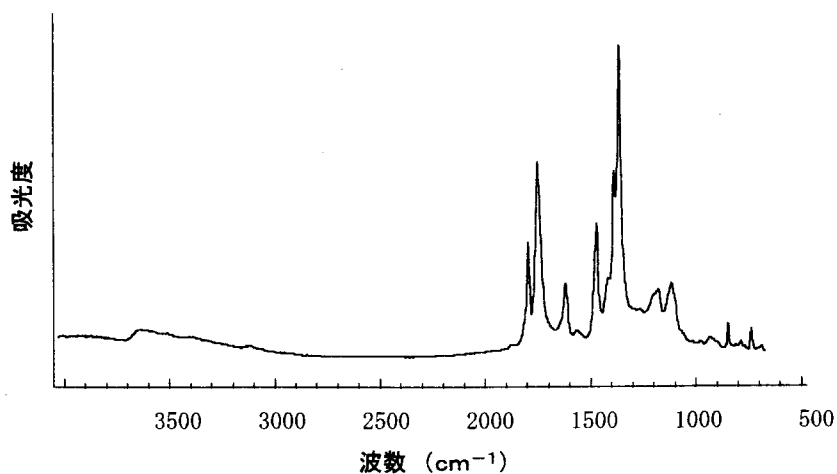


図4 ポリイミド薄膜の FTIR スペクトル

抗菌性ポリイミドを被覆した多孔質セラミックス(5cm×5cm×4cm<sup>3</sup>)の写真を図5に示した。破断面の写真で多孔質の細部まで被覆されているのが観察される。

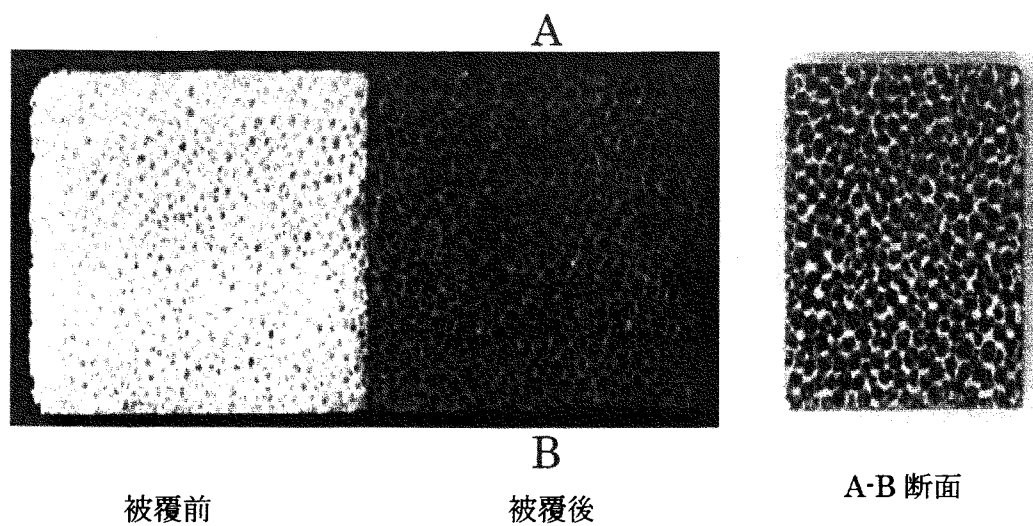


図5 抗菌性ポリイミドを被覆した多孔質セラミックス

#### 抗菌試験

作製したポリイミド膜の抗菌性能をフィルム密着法 (JIS Z 2801) を用いて評価した。比

較のためにポリ-4,4'-オキシジフェニレンピロメリトイミド (PMDA/ODA) と抗菌性ポリイミド (PMDA/DBA) の各菌に対する耐性を表 1 に示す。

表 1 抗菌性試験結果

黄色ブドウ球菌(Staphylococcus aureus)			肺炎桿菌(Pneumonia bacillus)		
試料	生菌数	抗菌活性値	試料	生菌数	抗菌活性値
Poly(PMDA/ODA)	$1.9 \times 10^6$	-1.8	Poly(PMDA/ODA)	$5.6 \times 10^7$	-0.8
Poly(PMDA/DBA)	10以下	5.4以上	Poly(PMDA/DBA)	$1.1 \times 10^6$	0.9
無加工試験片(接種直後)	$3.5 \times 10^5$	-	無加工試験片(接種直後)	$2.4 \times 10^5$	-
無加工試験片(24時間後)	$2.5 \times 10^6$	-	無加工試験片(接種24時間後)	$8.5 \times 10^6$	-

大腸菌(Escherichia coli)			緑膿菌(Pseudomonas aeruginosa)		
試料	生菌数	抗菌活性値	試料	生菌数	抗菌活性値
Poly(PMDA/ODA)	$1.6 \times 10^7$	0.1	Poly(PMDA/ODA)	$1.3 \times 10^6$	0.1
Poly(PMDA/DBA)	$2.0 \times 10^5$	2.0	Poly(PMDA/DBA)	10以下	5.2以上
無加工試験片(接種直後)	$3.9 \times 10^5$	-	無加工試験片(接種直後)	$1.9 \times 10^5$	-
無加工試験片(24時間後)	$2.0 \times 10^7$	-	無加工試験片(接種24時間後)	$1.8 \times 10^6$	-

O-157			MRSA		
試料	生菌数	抗菌活性値	試料	生菌数	抗菌活性値
Poly(PMDA/ODA)	$1.9 \times 10^6$	-0.3	Poly(PMDA/ODA)	$6.6 \times 10^4$	0.7
Poly(PMDA/DBA)	$1.9 \times 10^5$	0.6	Poly(PMDA/DBA)	$4.5 \times 10^1$	3.8
無加工試験片(接種直後)	$1.9 \times 10^5$	-	無加工試験片(接種直後)	$1.9 \times 10^5$	-
無加工試験片(接種24時間後)	$8.0 \times 10^5$	-	無加工試験片(接種24時間後)	$3.5 \times 10^5$	-

枯草菌(Bacillus subtilis)			セラチア(Serratia)		
試料	生菌数	抗菌活性値	試料	生菌数	抗菌活性値
Poly(PMDA/ODA)	$2.9 \times 10^5$	0.0	Poly(PMDA/ODA)	$2.9 \times 10^6$	0.1
Poly(PMDA/DBA)	$1.1 \times 10^4$	1.4	Poly(PMDA/DBA)	$3.4 \times 10^6$	0.0
無加工試験片(接種直後)	$2.7 \times 10^5$	-	無加工試験片(接種直後)	$3.0 \times 10^5$	-
無加工試験片(接種24時間後)	$2.9 \times 10^5$	-	無加工試験片(接種24時間後)	$3.7 \times 10^6$	-

抗菌性ポリイミドは黄色ブドウ球菌、大腸菌、枯草菌、肺炎桿菌、緑膿菌、MRSAに対して抗菌性を示した。

#### 4. 結論

無水ピロメリト酸と3,5-ジアミノ安息香酸を蒸着重合することで、ポリイミド主鎖構造中に抗菌作用をもつ安息香酸を含有する抗菌性ポリイミド薄膜を作製した。得られたポリイミド薄膜の抗菌性能を試験 (JIS Z 2801) した結果、黄色ブドウ球菌に対して5.4以上の抗菌活性値、大腸菌に対しては2.0の抗菌活性値を示した。

#### 5. 参考文献

- 1) 特許第 3271888 号
- 2) (社) 高分子学会 ポリマーABCハンドブック : pp.1058 (2001)
- 3) Masayuki Iijima, Yoshikazu Takahashi, *High Perform. Polymer* 5(1993)229-237
- 4) Y. Takahashi, et al, *Jpn. J. appl. Phys.*, 32(Part 2), L875(1993)

本研究は<材料ナノテクノロジープログラム-精密高分子プロジェクト>の一環として、NEDOからの委託事業により行なった。