＜綜 説＞

(受理：平成11年12月7日)

フッ素系表面改質剤によるポリマー表面改質

Surface Modification of Polymers by Fluorosurfactants

高野 聖史*・橋本 豊*

Kiyofumi TAKANO and Yutaka HASHIMOTO

1. はじめに

近年、高分子材料に要求されるニーズの多様化に伴い、高機能材料、合目的な材料が求められている。高分子材料を工業化する上で、マトリックスとなる高分子材料そのものの設計と共に、その表面に関わる材料設計が重要なポジションを占める場合も少なくない。

例えば、接着性、非粘着性、撥水撥油性、防汚性、滑り性、生体適合性、帯電防止性等は代表的な表面特性である。このような機能性表面を実現する上で、求められている機能を有するマトリックス樹脂を直接利用することもできるが、実際には機能に関与しないマトリックス樹脂内部にも機能を有することになり、不利益な場合が多い。そこで、より効率的に機能性表面を得るためには、表面のみに目的とする機能を付加する表面改質法が有効である¹⁾。表面改質は、プラズマ処理に代表される各種エネルギー線による改質²⁾、薬品処理法³⁻⁵⁾、材料表面におけるグラフト重合法^{6,7)}等の手法を用いて研究されている。

これらの方法に比較して、表面改質剤を用いる方法は、マトリックス樹脂に対して少量の添加で目的とする効果を発現させ得るので、工業的に簡便であり、且つマトリックス樹脂本来の性能を損なわずに表面改質できるという特徴を有する。本稿では、フッ素系表面改質剤を利用した表面改質において、表面改質機構及び実例を紹介する。

2. パーフフルオロアルキル基の特性

一般に、フッ素系表面改質剤と称されるものは、炭化水素基中の水素原子の全て或いは一部をフッ素原子で置き換えたパーフルオロアルキル（以下、Rf と記す。）基を含有する化合物である。Rf 基を用いて表面改質を行うにあたり、Rf 基の特性を知る必要がある。Rf 基についてはフッ素系表面改質剤のユニークな性質は、フッ素原子の持つ原子半径の小ささ、電気陰性度の強さ、炭素-フッ素結合力の強さによる、Rf 基の分子間凝集力の小ささに由来する⁸⁾。

高野 聖 史

略歴：1989年神戸大学工学部工業科学科卒業
1991年神戸大学大学院工学研究科修士課程修了
同年、大日本インキ化学工業(株)入社
フッ素系界面活性剤、表面改質剤の研究開発に従事。
趣味：テニス、ゴルフ

橋 本 豊

略歴：1974年京都大学工学部高分子化学科卒業
1979年京都大学大学院工学研究科博士課程修了
同年、大日本インキ化学工業(株)入社
フッ素化学品及び水性ウレタンの開発に従事。
現在、新規樹脂開発グループグループマネージャー
工学博士
趣味：水泳、音楽鑑賞と演奏、ゴルフ

*大日本インキ化学工業株式会社
関西ポリマ関連技術研究所
樹脂第一技術本部 新規樹脂開発グループ
大阪府高石市高砂1-3 〒592-0001
R & D Group, Specialty Resins, Resins Technical Department I, Kansai R & D Center, Dainippon Ink and Chemicals, Inc
1-3 Takasago, Takaishi-shi, Osaka, 592-0001 JAPAN

表1 分子構造と臨界面張力 (γ_c)^{9,10)}

表面組成	γ_c (mN/m)
-CF ₃	6
-CF ₂ H	15
-CF ₂ CF ₂ -	18.5
-CF ₂ CFCl-	31
-CH ₃	24
-CH ₂ CH ₂ -	31
-(Si(CH ₃) ₂ O) _n -	24

Rf 基を利用した表面改質において先ず着目すべき点は、Rf 基が持つ表面張力低下能力という点である。表1には、フッ素系化合物の構造と臨界面張力 (γ_c) を炭化水素系、シリコン系化合物と比較して示した^{9,10)}。表より、フッ素系官能基特に -CF₃ 基の臨界面張力は、他の官能基に比べて著しく低い値を示す。これは、マトリックス樹脂中に -CF₃ 基が存在すると、空気界面においてその表面自由エネルギーを最小にしようとするドライビングフォースが働き、空気界面側に -CF₃ 基が偏析し易くなることを示唆している。Zisman 等⁹⁾ はパーフルオロラウリン酸単分子膜を用いて、-CF₃ 基の臨界面張力が 6mN/m であること、即ち固体表面に -CF₃ 基が完全に配列すれば 6mN/m の表面が得られることを予測した。最近では、様々なポリマーを用いて LB 膜¹¹⁾、キャスト膜^{12,13)} 等を作製し、その臨界面張力が報告されている^{11~14)}。中でも Thünemann 等¹⁵⁾ は、図1に示すようなポリマー電解質とフッ素系界面活性剤の複合系において、臨界面張力が 6mN/m を示すことを報告している。臨界面張力は、表面張力既知の液体を用いて固体表面の接触角を測定し、表面張力と接触角の間の直線性を仮定した外挿値である。従って、現実に -CF₃ 基が完全に配列した表面における実測値ではない。西野等^{16,17)} は、パーフルオロ-*n*-アルカン (C₂₀F₄₂) の蒸着膜を用いて、接触角を測定することによりその表面自由エネルギーを評価し、6.7mN/m という値を得ている。また、この蒸着膜表面には、実際に -CF₃ 基が完全に配列し、Rf 基が結晶構造に対応した六方最密充填していることも示されている。このように、従来 -CF₃ 基は表面に配向した場合、6mN/m という非常に低い表面張力を有することが予測されていたが、最近では現実に 6.7mN/m という表面も創製されている。

次に、Rf 基の結晶性・液晶性である。前川¹⁰⁾ は、炭素鎖長を異にするポリ (パーフルオロアルキルエチルアクリレート) 皮膜の結晶性を広角 X 線回折法により検討した。図2より、Rf 鎖が C6 の場合には、Rf 基に結

図1 ポリマー電解質とフッ素系界面活性剤の錯体形成スキーム¹⁵⁾ 図2 鎖長の異なるポリ (Rf エチルアクリレート) の側鎖パッキング距離¹⁰⁾ 図3 ポリ (パーフルオロアルキルエチルアクリレート) コーティング膜の動的接触角¹⁰⁾

晶性は認められないが、C8 では PTFE 結晶に匹敵する最密パッキング状態であることが示されている。この結晶性の違いは、後退接触角の値とも対応する。図3には、ポリ (アルキルエチルアクリレート) 皮膜の Rf 鎖長に対する動的接触角の値を示した。前進接触角が Rf 基鎖長の増加、即ちフッ素含有量の増加と共に増大するの

図4 Freeze-etch XPSによるPFAA/AA共重合体の乾燥状態及び水和したときの F_{1s}/C_{1s} 値¹⁸⁾

対して、後退接触角は結晶性に対応しC7から急激に増大する。久保¹⁸⁾は、パーフルオロアクリレート(Rf鎖長(平均):9.5)とアルキル鎖長の異なる n -アルキルアクリレートの共重合体について、アルキル鎖長が12以上でRf基に結晶性が生じ、それは後退接触角の変化と対応することを見出し、さらには図4に示すように、水和状態でのポリマー表面のフッ素濃度は、乾燥状態とは異なり、アルキル鎖長に依存し低下していることを示した。そして、これらの結果は、結晶性が異なることにより、界面環境が変化した際の分子鎖の運動性に違いが生じたためであると結論付けている。また、Rf基を含むポリマーが液晶性を示すということも知られている^{19,20)}。Kramer等²¹⁾はポリ(スチレン- b -イソプレン)のイソプレン部に炭素鎖長の異なるRf基を導入した系において、Rf基鎖がC6とC8の場合では液晶相が異なり、C8の場合は界面環境が変化しても、臨界表面張力が8mN/mの表面を安定的に形成することを報告している。

このように、Rf基の結晶性・液晶性は、Rf基の表面での耐久力という点から重要である。即ち、界面環境が変化しても強固にRf基を表面に固定化したい表面改質の場合、Rf基鎖長はC8以上のものを用いることが有利である。しかし、実際にはRf基鎖長の増大に伴い、溶剤溶解性及びマトリックス樹脂との相溶性の低

下をもたらす場合が多いため、これらの点を考慮して最適なRf基鎖長を選択する必要がある。

3. Rf基を最表面に配向させる表面改質

さて、上述したような特徴を持つRf基を有する表面改質剤を用いてポリマー表面の改質を行う場合、Rf基の役割に応じて二つのタイプに分類できると考えられる。第一のタイプは、図5(a)に示すようにRf基を最表面に配向させ、Rf基の持つ機能(撥水撥油性、非粘着性、防汚性等)を付加する表面改質である。この場合、Rf基の持つ表面自由エネルギーを最小にしようとするドライビングフォースにより、効率的に表面近傍にRf基を偏析させ、且つマトリックス樹脂との相溶性を保持できるかという点が重要である。より効率的に、言い換えればより少量の添加量でマトリックス樹脂表面にRf基を配列させるかという観点から、改質された表面においてRf基は、集合体を形成することが好ましい。筆者等^{22~24)}は、ミクロドメイン構造を形成し易いRf基含有アクリルモノマーを、目的とするマトリックス樹脂に応じた相溶性基を有するモノマーと共重合することにより、各種オリゴマー型表面改質剤を開発し、ウレタン樹脂、塗料用樹脂、ゴム表面に撥水撥油性、非粘着性、防汚性等を付与できることを示している。また、ブロック共重合体を用いた研究例^{25,26)}、さらにはブロック共重合体を用いた実用的な表面改質例として、EPDMの耐油性向上²⁷⁾、ポリスチレン成形物に対する帯電防止性の付与²⁸⁾等が報告されている。山下等^{29,30)}は、マクロモノマー法により合成したグラフト共重合体をフッ素系表面改質剤として用い、マトリックス樹脂表面が撥水化されることを示している。さらにPark等³¹⁾は、マクロモノマー法により合成したポリ(パーフルオロアルキルエチルメタクリレート- g -メチルメタクリレート)が、対応するランダム共重合体に比較し、表面改質性が高いことを報告している。このように、Rf基がより集合し易い表面改質剤を設計することにより、効果的にマトリックス樹脂表面を改質できる。しかし、工業的に使用する場合、マトリックス樹脂に添加した際の泡立ち性

図5 Rf基による表面改質；(a)最表面にRf基が配向する改質、(b)最表面にはRf基以外の官能基が配向する改質

等の作業性に問題が生じる場合も少なくなく、マトリックス樹脂が加工される装置、作業性を考慮した材料設計が必要である。

4. Rf 基以外の官能基を最表面に配向させる表面改質

第二のタイプは、図 5 (b) に示すように Rf 基以外の官能基を最表面に配向させ、Rf 基は表面改質剤分子を表面近傍に偏析させるためのドライビングフォースとしてのみ作用し、表面機能には関与しない表面改質である。このタイプの表面改質を的確に利用すれば、Rf 基では実現できない機能性表面を、効率的に創製することが可

能である。表 2 には、フッ素系塗料に対して、シリケート化合物と Rf 基含有アクリルモノマーとエチレンオキシド鎖含有アクリルモノマーとの共重合体である表面改質剤 (FEO-1) を、それぞれ単独で添加した場合と併用して添加した場合の XPS による表面元素分析結果を示し、図 6 には、その C_{1s} スペクトルを併せて示した。FEO-1 を単独で添加すると Rf 基が表面偏析するが、シリケート化合物と併用して添加すると、シリケート化合物を単独で添加した場合よりも多くの酸素原子が表面偏析し、それは C_{1s} スペクトルの波形分離よりエチレンオキシド鎖に由来する C-O エーテル結合の増加によるものであった。これは、本系においてシリケート化合物と

表 2 改質されたフッ素系塗料表面の XPS による元素分析

	F	O	C	Si
フッ素系塗料	28.0	10.0	62.0	-
フッ素系塗料 + FEO-1	32.9	8.5	58.6	-
フッ素系塗料 + シリケート	12.9	31.7	47.1	8.3
フッ素系塗料 + シリケート + FEO-1	9.2	38.3	42.3	10.2

(単位: atm%)

図 6 改質されたフッ素系塗料表面の XPS・ C_{1s} スペクトル

表面改質剤 (FEO-1) により、単独では成し得ない複合的な親水性表面が形成されていることを示唆している。この塗料表面は、親水性が向上することにより、外装用として用いた場合セルフクリーニング性が実現できるので、メンテナンスフリーの高

耐候性塗料として応用されている。また、Jannasch³²⁾ は、ポリ (スチレン-g-エチレンオキシド) (SgEO) とエチレンオキシド鎖末端に $-C_3F_7$ 基を導入した (fSgEO) のキャスト膜を作製し、その表面状態を評価した。フッ素化した fSgEO は、フッ素化していない SgEO に比較し、XPS で観察した表面エチレンオキシド濃度の増加が認められた。これは、導入した Rf 基が短鎖であるため、表面での分子運動性が高いことによると考えられる。このように、Rf 基を表面近傍に引き上げるドライビングフォースとして用い、Rf 基と同一分子内にある他の官能基を最表面に配向することも可能である。この考え方を応用すれば、さらにフッ素系表面改質剤の利用範囲が広がると考えられる。

5. 環境応答性と安定性

表面改質する際に、一旦改質された表面が如何に安定に存在するかということは、表面化学的にも、工業的にも重要である。界面 (接する相が気相の場合を表面と呼ぶ) 状態は、その界面における自由エネルギーが最小になるように決定される。即ち、接する界面が空気から水、或いは水から空気というように環境変化すると、その界面状態も最も安定な状態へと移行する。千秋^{33,34)} 等はポリ (スチレン-b-2-ヒドロキシエチルメタクリレート)、ポリ (スチレン-b-2,3-ジヒドロキシプロピルメタクリレート) のような、疎水性/親水性ブロック共重合体において、接する界面が空気から水、或いは水から

空気に変化することにより、表面状態も疎水性から親水性、或いは親水性から疎水性へと可逆的に変化し、その際、モルフォロジー変化を伴うことも報告している。

フッ素系コーティング剤、表面改質剤を設計する上でも、この点に十分留意する必要がある。上記した Jannasch の例において、フッ素化していない SgEO 膜表面だけでなく、フッ素化した fSgEO 膜表面も界面環境の変化により、表面状態は疎水性表面から親水性表面、或いは親水性表面から疎水性表面へと可逆的に変化している。界面における自由エネルギーは、そのエンタルピー項とエントロピー項のバランスにより決定される。Rf 基を用いる表面改質の多くの場合、自由エネルギーに対して支配的な項は、その表面張力の低さによるエンタルピー項であり、エントロピー項の寄与は少ない。しかし、Jannasch の例にみられるように、Rf 基を含む系であっても分子運動性を反映するエントロピー項の寄与を利用し、表面状態をコントロールすることも可能である。

様々な表面を工業材料として扱う場合、① 環境変化に対する影響を受けにくく、一定の表面状態を維持する、② 環境に対して鋭敏に変化する、のいずれかが有用であり、中途半端な環境変化は好ましくない場合が多い。Rf 基を用いて表面改質を行う場合、① の表面状態を形成させるためには、エンタルピー項の寄与を大きくできる Rf 基（表面張力低下能力が高い Rf 基）を選択すること、さらにはエントロピー項の寄与が小さくなるように、結晶性・液晶性が高い長鎖 Rf 基の利用^{19,21)}、分子鎖の架橋³⁵⁾、分子量の制御等により環境変化に伴う分子運動性を拘束することが有効である。① の表面は、永続的に撥水撥油性、非粘着性、防汚性、帯電防止性、滑り性等が要求される各種コーティング剤、成形品の表面改質に応用される。一方、② の表面状態を形成させるためには、① の場合とは逆に、エントロピー項の寄与を高めるように、分子運動性を高める設計が必要である。洗濯時（親水性環境）の汚れ落ち性と日常時（疎水性環境）の汚れの付き難さが要求される繊維用の防汚剤はこれに当たるが、最近の研究例からは、積極的に環境応答性を利用した製品は見当たらない。

また、表面状態はエントロピー項の影響を受けるため、温度により分子運動性が変化し、その結果、表面状態は変化する。即ち、目的とする表面を作製するための乾燥条件、アニーリング条件によりその表面状態は変化する^{25,26,36)}。さらに云えば、乾燥させる溶媒種、濃度の違いによる乾燥速度差によっても表面状態は変化する。このように、一旦作製された表面は多かれ少なかれ環境に応じて変化し、与えられた条件での安定な状態を形成

する。工業材料として、材料表面を設計する場合、これらの影響を如何にコントロールできるかが重要である。

6. おわりに

表面が、工業材料として重要な役割を担う場合は多い。しかし、表面は生き物の如く変化するものである。フッ素系表面改質剤は、その表面張力が低いという特性から、表面に対して支配的な材料であり、表面をコントロールできる有力な材料である。我々は、フッ素系表面改質剤メーカーの立場から、より良く表面を制御できる材料を開発したいと考えている。読者各位のご利用を切望する次第である。

参 考 文 献

- 1) 井手文雄, 表面, 20, 102 (1982)
- 2) 稲垣訓宏, 日本接着学会誌, 34, 73 (1998)
- 3) 西野 孝, 中原茂樹, 中前勝彦, 日本接着学会誌, 35, 138 (1999)
- 4) T. G. Bee, and T. J. McCarthy, *Macromolecules*, 25, 2093 (1992)
- 5) B. Zhao, W. J. Brittain, and E. A. Vogler, *Macromolecules*, 32, 796 (1999)
- 6) 倉持智弘, 岸 信夫, 伊保内 賢, 日本ゴム協会誌, 71, 640 (1998)
- 7) 古川睦久, 岡崎貴彦, 椎葉哲朗, 日本ゴム協会誌, 71, 273 (1998)
- 8) 里川孝臣, 機能性含フッ素高分子, 日刊工業新聞社, 1982, P 35
- 9) E. F. Hare, E. G. Shafrn, W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, 58, 236 (1954)
- 10) 前川隆茂, ファインケミカル, 23, 12 (1994)
- 11) 久田研次, 長谷川西, 馬場俊之, 堀 照夫, 繊維工業研究会報告, 9, 26 (1999)
- 12) T. M. Chapman, R. Benrashid, K. G. Marra, and J. P. Keener, *Macromolecules*, 28, 331 (1995)
- 13) T. M. Chapman, and K. G. Marra, *Macromolecules*, 28, 2081 (1995)
- 14) A. F. Thünemann, and K. H. Lochhaas, *Langmuir*, 14, 4898 (1998)
- 15) A. F. Thünemann, and K. H. Lochhaas, *Langmuir*, 15, 4867 (1999)
- 16) T. Nishino, M. Meguro, K. Nakamae, M. Matsushita, and Y. Ueda, *Langmuir*, 15, 4321 (1999)
- 17) 西野 孝, 日本接着学会誌, 35, 170 (1999)
- 18) 久保元伸, 表面, 33, 185 (1995)
- 19) L. M. Wilson, and A. C. Griffin, *Macromolecules*, 26, 6321 (1993)
- 20) L. M. Wilson, and A. C. Griffin, *Macromolecules*, 27, 1928 (1994)
- 21) J. Wang, G. Mao, C. K. Ober and E. J. Kramer, *Macromolecules*, 30, 1906 (1997)
- 22) 橋本 豊, 工業材料, 44, 80 (1996)
- 23) 田中一義, 高野聖史, 新素材, 7, 11 (1996)
- 24) 特許第 2921065 号 (1999) (大日本インキ化学工業)
- 25) S. S. Hwang, C. K. Ober, S. Perutz, D. R. Iyengar, L. A. Schneggenburger, and E. J. Kramer, *Polymer*, 36, 1321 (1995)
- 26) D. R. Iyengar, S. M. Perutz, C. Dai, C. K. Ober, and E. J. Kramer, *Macromolecules*, 29, 1229 (1996)

- 27) 山田英介, 稲垣慎二, 日本ゴム協会誌, 69, 507 (1996)
- 28) 上田 明, 西辻彦士, 山田英人, 西岡 昇, 永井 進, 科学と工業, 72, 438 (1998)
- 29) 塚原安久, 河野研二, 井上 洋, 山下雄也, 日本化学会誌, 6, 1070 (1985)
- 30) Y. Chujo, A. Hirakawa, H. Kobayashi, and Y. Yamashita, *J. Polym. Sci. Part A*, 26, 2991 (1988)
- 31) I. J. Park, S. Lee, and C. K. Choi, *Macromolecules*, 31, 7555 (1998)
- 32) P. Jannasch, *Macromolecules*, 31, 1341 (1998)
- 33) K. Senshu, S. Yamashita, M. Ito, A. Hirao, and S. Nakahama, *Langmuir*, 11, 2293 (1995)
- 34) H. Mori, A. Hirao, S. Nakahama, and K. Senshu, *Macromolecules*, 27, 4093 (1994)
- 35) D. L. Schmit, C. E. Coburn, B. M. DeKoven, G. E. Potter, G. F. Meyers, and D. A. Fischer, *Nature*, 368, 39 (1994)
- 36) S. Affrossman, M. Hartshorne, T. Kriff, R. A. Pethrick, and R. W. Richards, *Macromolecules*, 27, 1588 (1994)

日本接着学会誌論文投稿について

当学会ではかねてより皆様の御研究の成果による学術論文を広く御紹介申し上げております。つきましては、最近の接着に関する科学と技術普及の為多数の論文御投稿をお願い申し上げます。当学会では多数の海外の著名な接着研究者に対して学会誌を寄贈致しております。また Chemical Abstract にも抄録されておりますので、本誌に掲載されれば、海外からの反響を期待できます。

1) 〆 切 なし, 随時

2) 投稿規定及び原稿用紙(1冊 500 円送料別)はハガキにてお申し出頂ければ折り返し御送付申し上げます。