繊維・フィルム表面の構造と物性に関する研究

Surface Structure and Properties of Fibers and Films

西 野 孝

1. はじめに

繊維、フィルムは基本的に大きな比表面積を有する形態であり、接着、剥離、撥水・撥油、染色、汚染、摩擦・摩耗、静電気、生体適合性などの特性は表面の性状に大きく依存する。したがって、表面の構造と物性の基礎を理解することは学術上のみならず、新製品開発の道を開く上でも必須となっている。表面はバルクとは異なる構造・物性を示すことが最近さまざまな観点から明らかにされるようになってきた¹⁾。そこで繊維やフィルム表面の構造はどうなっているのか、構造を如何にして制御するのか、制御の結果として表面は如何なる性質を示すのか、そして、それらを如何に検出していくのか、これらを明らかにすることが重要となってくる^{2,3)}。繊維やフィルムに対しては、高強度、耐熱性などのバルク物性を保持した状態で、表面性状のみを目的に応じて変化させる「表面改質」がしばしば施されている⁴⁾。表面改質法はさまざまな観点からの分類が可能であるが、化学的な性質の面からは、材料表面をより親水性にするための改質と、より疎水性にするための改質に大別することができる。此度の標記受賞題目の中において、表面・界面の構造を視斜角入射X線回折により検討する事例については最近本誌に紹介した⁵⁾。そこで、ここでは表面の疎水化に関するわれわれの研究例について述べる。繊維、フィルム表面への撥水性の付与には、表面の凹凸を利用する物理的な手法^{6,7)}と、低表面自由エネルギーを利用する化学的な手法に大別される。これらのうち、以下では化学的な手法を取り上げた。繊維・フィルムにおいて表面自由エネルギー γ_s の低減化は剥離、防汚染、撥水・撥油、耐水・防水、生体適合性などの応用面からも重要となる。

2. 極限低自由エネルギー表面

表1には、表面に露出する官能基とその表面の水との動

表1 表面に露出した官能基とその表面の水との動的接触角、表面自由エネルギー

表面に露出 する官能基	動的接触角	表面自由エネルギー	
	度	mJ/m ²	
-CH ₂ -	88	36	PE
-CH ₃	94	24	it.PP
-CF ₂ -	98	18	PTFE
-CF ₃	119	6.7	PF-eicosan

的接触角 θ と γ_s を示した。表面がメチレン基で覆われるポリエチレン(PE)や、メチル基が露出するアイソタクチック・ポリプロピレン(it.PP)の表面では θ は 90° 程度となり、よく水を撥いている⁸⁾。さらに、より低い γ_s 値を得るためにはフッ素の導入が有効である。表中ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)では表面が-CF₂-で覆われることで γ_s 値が下がっている。1938年の発見以来PTFEが撥水・撥油樹脂として利用される所以である。しかしながら、その γ_s 値は高々 18mJ/m² であり、次に述べる極限值に遠く及ばない。

図1には、パーフルオロエイコサン(PF-eicosan: CF₃-(CF₂)₁₈-CF₃)の真空蒸着膜表面の原子間力顕微鏡像とその模式図を示した⁹⁾。整然と並んだドットが観察され、各種測定結果から各ドットがトリフルオロメチル(-CF₃)基に相当することが示された。つまり模式的に示したように、この表面では-CF₃基が六方最密充てんしており、 γ_s 値が

図1 パーフルオロエイコサンの真空蒸着により得られた-CF₃基が六方最密充てんした表面の原子間力顕微鏡像とその模式図

TAKASHI NISHINO
神戸大学大学院工学研究科 教授
工学博士
〒657-8501 神戸市灘区六甲台町 1-1
Tel: 078-803-6164 Fax: 078-803-6198
E-mail: tnishino@kobe-u.ac.jp
〈専門〉高分子物性(力学、表面・界面)、
高分子構造、複合材料
〈趣味〉読書、詩吟

6.7mJ/m²となる。この値が化学的に表面を疎水化した際の極限であり、水との動的接触角 θ にして119°である。言い換えれば、これ以上の θ 値が得られた節には、そこには物理的な凹凸の影響が含まれていることを意味する。ここで得られた θ , γ_s 値は、高分子に限らず、あらゆる固体に対しての室温での極限の値であり、疎水性、撥水性表面を開発するにあたっての指標値となる。

3. 後修飾による表面の低自由エネルギー化

前項で得られた知見に基づき、後修飾による γ_s の低減化を試みた。基材としてはポリビニルアルコール(PVA)を取り上げ、表面水酸基との化学反応により含フッ素化合物の導入を試みた。

表2には、含フッ素酸クロリド¹⁰⁾および含フッ素シランカップリング剤¹¹⁾で後処理を施したPVAの γ_s およびその

表2 含フッ素化合物で後処理を施したポリビニルアルコールの表面自由エネルギー γ_s 、その極性成分 γ_s^p と分散成分 γ_s^d 、および模式図

	γ_s	γ_s^d	γ_s^p
	mJ/m ²		
PVA	55	29	26
HCF ₂ (CF ₂) ₉ -COCℓ	22	17	5
CF ₃ (CF ₂) ₆ -COCℓ	18	15	3
CF ₃ (CF ₂) ₇ CH ₂ CH ₂ -SiCℓ ₃	10	6	4

PVA

極性成分 γ_s^p 、分散成分 γ_s^d を示した。水溶性のPVAは代表的な親水性高分子として γ_s 値が高く、特に極性成分が50%以上を占めている¹²⁾。それに対して、含フッ素化合物との室温での温和な化学反応により、光透明性、高力学物性などPVAとしての特性を保持した状態で、PTFEに匹敵あるいは凌駕する γ_s 値が達成された。その結果、PVAの耐水性が著しく改善できることを明らかにした。さて表より、分子末端が-CHF₂の場合に比較して、-CF₃で処理した場合は γ_s の低減効果が著しい。この差異は-CHF₂で被覆された表面の γ_s (15mJ/m²)と、-CF₃に対する γ_s 値(上述のように6.7mJ/m²)に対応している。しかしながら、ここで得られた値は高々10mJ/m²までであり、極限值に及ばないだけでなく、 γ_s^p の値も比較的大きい。これまでに高分子表面に存在する極性官能基を足掛かりとして、化学反応させることで表面にパーフルオロアルキル基を導入する手法が多数報告されてきた。しかしながら、表面後修飾では、表中の結果も含めて、いずれの系においても γ_s =10mJ/m²程度までが限界である。これは表右に模式的に示したように、化学反応が100%進行するわけではなく、一部基板由来の水酸基が露出していること、ならびにパーフルオロアルキル基の表面への充てんが不十分であることに

基づくものと考えられた。したがって、より一層の低 γ_s 化のためにはパーフルオロアルキル基の高充てん・高配列制御が必要不可欠となる。

4. 含フッ素メタクリレート共重合体の表面構造と物性

側鎖にパーフルオロアルキル基: -(CF₂)_n-CF₃, n≥6を有する高分子では側鎖が自己組織化し、高い秩序性と構造の熱力学的な安定性により、その表面はPTFEよりも高い θ 値、低い γ_s 値を示すことが期待できる。しかしながらパーフルオロアルキル鎖を有するホモポリマーは、他のフッ素系高分子と同様に成形性等の問題点を有するため、異種モノマーとの共重合が試みられている。この際、異なる成分が分子内に導入されることから、分子の化学構造以外にも①高分子鎖中での各モノマー単位の連なり方、すなわちシーケンス、②フィルムの作製法、③熱処理条件によってフィルムの表面性質は大きく影響される。この点に関して、われわれは側鎖にパーフルオロアルキル基を有するメタクリル酸2-パーフルオロオクチルエチル(PFEMA)とメタクリル酸メチル(MMA)との共重合体(表3)について、表面性質と構造の関連性について検討を行ってきた。以下では①～③が表面自由エネルギーに及ぼす影響について述べる。

表3 含フッ素メタクリレート共重合体キャストフィルム表面の動的接触角と表面自由エネルギー

高分子	動的接触角		表面自由エネルギー
	水	CH ₂ I ₂	
	度		mJ/m ²
ジブロック共重合体	120	103	7.8
ランダム共重合体	93	65	26.4
PFEMAホモポリマー	118	100	8.5

メタクリル酸メチル (MMA)

メタクリル酸2-パーフルオロオクチル (PFEMA)

4.1 シーケンスの影響

表3には、MMA-PFEMAジブロックおよびランダム共重合体キャストフィルム、また比較のためにPFEMAホモポリマーフィルム表面の水・ヨウ化メチレンとの θ , γ_s を示した^{13,14)}。ジブロック共重合体はリビングアニオン重合によって得た。一方、ランダム共重合体とPFEMAホモポリマーは定ラジカル重合により合成した。ジブロック共重合体、ランダム共重合体中のPFEMAの含有量は約16mol%である。ランダム共重合体やPTFEに比較して、ジブロック共重合体はより高い θ 値を示し、 γ_s は最低値6.7mJ/m²に漸近した。すなわち簡単な合成によってPTFEよりも水や油を撥く表面を得ることができた。ここで低 γ_s が単にフッ素含有量にのみ依存するのであれば、PFEMAホモポリマーは本来、最も低い γ_s 値を示すはずである。

しかしながら、ジブロック共重合体フィルムで得られた $\gamma_s = 7.8 \text{ mJ/m}^2$ の値は、むしろホモポリマーに対する値よりも低い。さらに、ほぼ同じ PFEMA 含有量でもシークエンスの分布に依存して、撥水・撥油性は大きく変化した。そこで、これらの表面に対して視斜角入射 X 線回折、X 線光電子分光 (XPS)、高感度反射 IR などの測定を行い、それらの結果から推定される表面構造を図 2 に示した。ランダム共重合体フィルムでは側鎖のパーフルオロアルキル基は自己組織化しておらず、表面に対して倒れた状態であるため、 $-\text{CF}_3$ 基以外にも $-\text{CF}_2$ -の連鎖、エステル結合なども表面に露出しているものと考えられた。この構造のランダム性が比較的高い γ_s の原因である。一方、ジブロック共重合体およびホモポリマーフィルムではパーフルオロアルキル基が自己組織化しており、特にジブロック共重合体フィルムではより規則正しく側鎖が配列したドメイン (50 Å 程度) が発達して、表面に $-\text{CF}_3$ 基が高度に濃縮した構造を有している。したがって、シークエンスの相違は、ひいては表面での微細構造の差異をもたらし、結果として γ_s 値の大きな差をもたらしたものと考えられた。

図 2 含フッ素メタクリレート共重合体キャストフィルムの表面構造モデル

4.2 フィルム作製法の影響

PFEMA ホモポリマーはフッ素系溶媒あるいは超臨界二酸化炭素のような特殊な溶媒にしか溶解せず、成形性に乏しく、表面コーティングも困難となる。しかしながら、上述のように MMA と共重合させることでクロロホルム、テトラヒドロフラン (THF)、トルエン等の一般的な溶剤に溶解させることが可能となる。そこで MMA-PFEMA ジブロック共重合体に関して 9 種類の溶媒を用いて作製したキャストフィルムとスピコートフィルムを作製したところ、表面自由エネルギーが 7.8 mJ/m^2 から 28.4 mJ/m^2 にまで 3 倍以上変化することを見出した¹⁵⁾。このことは、分子構造のみならずフィルムを如何にして作るかというプロセスの相違によっても表面性状が大きく変化することを意味している。特に溶液をキャストすることでフィルムを作製するのか、あるいはスピコートで作製するかによって γ_s 値は大きく変化し、後者の手法では γ_s は 28 mJ/m^2 前後の比較的高い値しか得られなかった。フィルム作製法に依存した、これらの表面エネルギーの差異には、以下のように溶液中における分子の分散状態が反映されている。

ジブロック共重合体は MMA と PFEMA のセグメントから構成されている。これらのうち PFEMA セグメントは溶媒に対する溶解性が乏しく、一方、MMA セグメントの

溶解性は高い。したがって図 3 に示すように、クロロホルム、THF、トルエン等の溶液中においては MMA セグメ

低表面自由エネルギー

図 3 含フッ素メタクリレート共重合体の溶液中ならびに気体/溶液界面における構造モデル

ントを外殻、PFEMA セグメントを内核とするミセルを形成している。また、未会合状態でユニマーとして分散する分子も共存する。このようなミセルの形成は 2 つの相反する効果をパーフルオロアルキル基の自己組織化状態、ひいては表面性質に及ぼす。ひとつはミセルの外殻を構成する MMA セグメントの表面への偏在であり、これは γ_s 値の増加をもたらす。逆に、ミセルの内核に PFEMA セグメントが凝集することでパーフルオロアルキル基の自己組織化が促進され、 γ_s 値を低下させる効果もある。ここで溶液中の未会合の分子に着目すると、空気/溶液界面において、この分子は空気側にパーフルオロアルキル基を向けて自己組織化する。そこで基板上に溶液を静置・乾燥させることで作製したキャストフィルム表面へはパーフルオロアルキル基が濃縮されることが考えられ、ひいては γ_s の低減化がもたらされる。さらに、ラングミュア=プロジェクトトラフを用いて水面展開膜を引き揚げれば $\gamma_s = 7.4 \text{ mJ/m}^2$ の表面も得られる。

図 4 には、クロロホルム溶液から作製した MMA-PFEMA ジブロック共重合体のキャストフィルムおよびスピコートフィルムに対して、空气中、各温度で 1 時間熱処理を施した後の γ_s と、XPS 測定から得られた表面のフッ素と炭素の元素比 (F/C) を示した。スピコートフィルムは、基板を 1000rpm の速度で回転させることで作製した。この際、スピコート中は高速回転により溶液表面が広がり、偏在した未会合分子の濃度が低下するため、結果としてミセルがフィルム表面に露出する。ミセル外殻は MMA セグメントで覆われており、これが優先的に表面に露出する

図4 含フッ素メタクリレート共重合体の(○)キャストフィルム、(●)スピコートフィルムの(右)表面自由エネルギーと(左)表面元素比F/Cに及ぼす熱処理温度の影響

ため、結果として γ_s 値が高くなる。次に、熱処理温度の影響についてみると、60°C～90°Cおよび120°C～150°Cの温度域を起点に γ_s は2段階の変化を示した。これらの変化はジブロック共重合体分子の熱運動性の増加に起因しており、1段階目は自己組織化したパーフルオロアルキル鎖の融解(T_m)、2段階目では共重合成分であるMMAセグメントのガラス転移に基づく分子全体のミクロブラウン運動の増大に対応している。その結果、150°C以上で熱処理を施すことで $\gamma_s=10\text{mJ/m}^2$ 程度の一定値に収斂した。この熱処理後の $\gamma_s=10\text{mJ/m}^2$ という値は、キャストフィルムの $\gamma_s=7.8\text{mJ/m}^2$ には絶対値として及ばないものの、熱処理後のフィルムでは熱力学的に安定な構造となっているため、高い撥水性を安定に保持させることが可能となる。

以上のように溶液中の未会合分子の存在、空気/溶液界面への偏在状態が表面自由エネルギーに決定的な影響を及ぼすことが明らかになった。したがって、MMA-PFEMA共重合体フィルムの撥水・撥油性は高分子自身の化学構造のみならず、溶液中の構造や製膜法を反映した結果であることから、最適な溶媒・プロセスの選択が非常に重要となる。

4.3 高分子ブレンドの影響

図5には、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)に対してMMA-PFEMA共重合体を溶液ブレンドした試料表面の θ を示した。この場合にもシークエンスの影響が現れているが、いずれにしても共重合体を少量添加することで図中に示した水滴写真から明らかなように表面に撥水性が付与されている。この際、PMMAの θ 値が71°であるのに対して、ランダム共重合体では112°、ジブロック共重合体では118°に達した。一般に含フッ素モノマーは高価であることが知られている。それが故にコスト的に利用が制限され、時としては論外として頭から敬遠されるケースも多い。ところが、特にジブロック共重合体を用いることで、わず

図5 ポリメタクリル酸メチル表面の水との動的接触角に及ぼす含フッ素メタクリレート共重合体の添加効果

か0.25wt%の添加で表面を撥水性に改質できた。これは全体に対するPFEMA量としては375ppm相当に過ぎず、PTFEと同程度の撥水性であれば45ppmの添加で達成されることになる。また、この程度のわずかな量の添加ではPMMAの特徴の1つである可視光に対する透明性は損なわれない。したがって、ジブロック共重合体はPMMA本来の特性を保持し、かつ表面だけを撥水する上で優れた表面改質剤ということができる。

おわりに

含フッ素側鎖を有する高分子を用いることで表面自由エネルギーを低減化し、表面を化学的に撥水化できることを示してきた。ただしこの際、シークエンス、フィルムの作製法、熱処理条件などがフィルムの表面性質に大きく影響し、表面自由エネルギーにして3倍以上変化することを述べた。すなわち、これらの因子により表面の構造が変化し、ひいては表面の性質が変化したためであり、源を辿れば溶液中での構造が反映された結果であった。言い換えれば、単に化学構造だけで表面性質が決まるのではなく、材料評価にはプロセス条件も重要であることも意味している。撥水性のフッ素の導入は撥水性だけでなく、低誘電率、潤滑性、生体適合性、環境安定性なども付与できることを意味しており、今後これらに加えて刺激応答性などの特性を併せ持つ多機能・高性能表面を有する繊維・フィルムの開発を進めていきたいと考えている。

本研究を遂行するにあたり、ご指導ご鞭撻を賜りました神戸大学名誉教授 中前勝彦先生ならびに松本恒隆先生に厚く御礼申し上げます。さらに共に研究に邁進してくれた神戸大学工学部応用化学科応用高分子化学研究室の在籍・卒業の学生諸氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) F. Garbassi, M. Morra, E. Occhiello, "Polymer Surfaces

- from Physics to Technology”, revised and Updated ed., J. Wiley & Sons, Chichester, (1998).
- 2) 西野 孝 “プラスチック成形品の高次構造解析入門”、プラスチック成形加工学会編、日刊工業新聞社、2006, p.159.
 - 3) 西野 孝、繊維便覧(第3版)、繊維学会編、丸善、2004, p.132.
 - 4) 日本接着学会編、“表面解析・改質の化学”、日刊工業新聞社(2003).
 - 5) 西野 孝、繊維学会誌、vol.61, 58(2005).
 - 6) 渡辺信淳、鄭 容宝、化学、vol.46, 477(1991).
 - 7) T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, K. Tsujii, *Langmuir*, vol.12, 2126(1996).
 - 8) F. Schulman, W. A. Zisman, *J. Colloid Sci.*, vol. 7, 465 (1952).
 - 9) T. Nishino, M. Meguro, K. Nakamae, M. Matsushita, Y. Ueda, *Langmuir*, vol.15, 4321(1999).
 - 10) 西野 孝、中原茂樹、中前勝彦、日本接着学会誌、vol.35, 138(1999).
 - 11) T. Nishino, M. Meguro, and K. Nakamae, *Int. J. Adhesion & Adhesives*, vol.19, 399(1999).
 - 12) 角谷賢二、泰井俊明、中前勝彦、松本恒隆、日本接着協会誌、vol.18, 345(1982).
 - 13) T. Nishino, Y. Urushihara, M. Meguro, K. Nakamae, *J. Colloid and Interface Sci.*, vol.283, 533(2005).
 - 14) T. Nishino, Y. Urushihara, M. Meguro, K. Nakamae, *J. Colloid and Interface Sci.*, vol.279, 364(2004).
 - 15) Y. Urushihara, T. Nishino, *Langmuir*, vol. 21, 2614-2618 (2005).