高分子鎖の多様な構造にもとづく撥水機能

大畑 正敏*

1. はじめに

「撥水性」、とくに「超撥水性」なる用語は、自動車用ウィンドウ処理液や衣類などの宣伝でにわかに見聞きする機会が増えた。これらの機能はその他に電線・アンテナ・道路標識などの雪氷害対策、水中での溶接、プリンターのインク吐出ヘッド、釣竿の内面処理など多岐の分野への適用が進められている¹⁻⁷⁾。

一般的に、水接触角が90°以上のときを「撥水性」、150°を超えると「超撥水性」と呼ぶことが多い⁸⁾。撥水性を示す材料に微細な表面凹凸をつくと超撥水性表面が得られる。撥水性は主に材料の表面自由エネルギーという化学的要因が関与するのに対して、超撥水性は化学的要因に粗度という物理的要因が加わって成立する。つまり、撥水性であれ、超撥水性であれ、材料の表面自由エネルギーの低減化が共通の課題である。

低表面自由エネルギー化には、大きく分けて二つの手法がとられる。一つは、フッ素系シランカップリング剤に代表される低分子による表面処理方法であり、ゾルゲル法^{9,10)}、プラズマなどの電離線^{11,12)}や電気分解法¹³⁾などを利用して透明超撥水膜を指向する研究でよく用いられている。もう一つは、フッ素系樹脂やシリコン樹脂などの高分子材料を表面改質剤もしくはマトリックス樹脂として用いる方法である。この手法は、分散メッキ法¹⁴⁾のように特殊な例はあるが、「刷毛塗り」や「スプレー塗装」などの言葉が似つかわしい狭義の「塗料」分野で用いられていることが多い^{1-7,15)}。

高分子はモノマー（低分子）の重合によって合成されるため、低分子にくらべるときわめて複雑な構造を呈する。分子量分布、モノマー配列、立体規則性からブロック、グラフト共重合体といった様ざまな一次構造や、結晶性、ミクロ相分離、架橋などの高次構造がそれに該当する。これらの構造が高分子材料の諸特性に大きな影響を及ぼすことは明白な事実であり、表面自由エネルギーも例外ではない。本稿では、これまでの研究例に加えて、最近のわれわれの研究を紹介しながら、高分子構造と撥水性の関係について概観させていただく。

2. 直鎖状高分子の側鎖

前川¹⁶⁾は、パーフルオロアルキル (Rf) 基の鎖長がその Rf 基をもつアクリル樹脂の撥水性に与える影響について検討を加えた。鎖長の異なる Rf 基をもつアクリルモノマーを単独重合してえられたアクリル樹脂 (図-1(a)) の臨界表面張力 (γ_c) を表-1に示す。Rf 基の鎖長が C₄ で γ_c はすでに約 10 mN/m を示し、それより長鎖長側で概ね飽和値に達する。しかし、Wilhelmy 平板法により動的な水接触角、いわゆる前進接触角 (θ_A) と後退接触角 (θ_R) を測定するとこれらの接触角の値は γ_c では説明できない挙動を示す。ここで、Wilhelmy 平板法とは試料をコーティングした薄いカバーガラスを空気中から液中へ進入させ、つづいて液中から空気中へ引き上げる過程を経て連続的に動的接触角を求める方法で、前者の過程の張力から θ_A を、後者の過程の張力から θ_R を求めることができる。たとえば、水に浸せきすることで親水性成分が表面に移行するような試料の場合、低い θ_R を与え、いちじるしい接触角のヒステリシス ($\theta_A - \theta_R$) を示す。した

図-1 フッ素系樹脂の構造式

表-1 Rf 基の鎖長の異なる poly(FA) の臨界表面張力

Rf 基	臨界表面張力 γ_c (mN/m)
n-C ₂ F ₅	15.5
n-C ₄ F ₉	9.8
n-C ₆ F ₁₃	9.8
n-C ₈ F ₁₇	11.0
n-C ₁₀ F ₂₁	11.0
poly(MMA)	41.1

平成 16.5.7 受理

Water-repellency Based on Diverse Structures of Polymer Chains
Masatoshi OHATA

*日本ペイント株式会社樹脂センター

大阪府寝屋川市池田中町 19-17 (〒572-8501)

〔氏名〕 おおはた まさとし

〔現職〕 日本ペイント(株)

R&D 本部 樹脂センター

〔趣味〕 地域活動、雑誌

〔経歴〕 1984 年 3 月京都工芸繊維大学工学
学研究科工業化学専攻修了、同年日
本ペイント(株)入社、1985 年から 2
年間長岡技術科学大学受託研究員、
1988 年より現職。

図-2 Poly(FA)の水に対する動的接触角

がって、この測定法により表面における構造変化の動的な過程を評価することができる。話を元にもどして、前川らの測定したアクリル樹脂膜の前進接触角 (θ_A) と後退接触角 (θ_R) を図-2 に示す。 θ_A は短鎖長の Rf 基でも高い値を示すのに対して、 θ_R は Rf 基の鎖長が C_6 までは低く、その鎖長を超えると急激に増加し、 θ_A に近づく。また、薄膜の広角 X 線回折により、 C_6 ではピークはブロードで凝集体の形成は認められないが、 C_8 以上では PTFE 結晶に匹敵するパッキング状態であり、表面付近での Rf 基の凝集体形成が確認された。Rf 基の鎖長に対するこれらの変化は θ_R の挙動に一致する。前川はこれらの結果から、表面機能と Rf 基の鎖長にもとづく凝集体形成能との密接な関係を指摘した。

つまり、凝集体を形成しにくい短鎖 Rf 基の場合、Rf 基の運動性が高く、水との接触により極性基の表面に配向しやすいため低い θ_R を示す。それに対して、長鎖 Rf 基の場合、それが凝集体を形成し、最表面に存在する長鎖 Rf 基の運動性を低下させる。その結果、水との接触が起こっても長鎖 Rf 基が低極性成分の露出を抑制するため高い θ_R を示すと説明できる。

一方、久保¹⁷⁾らは鎖長の異なるアルキルアクリレート (RA) とパーフルオロアクリレート (FA) のランダム共重合体 (図-1(c)) を用いて側鎖の結晶性が動的接触角に与える影響について明らかにした。共重合体中の RA のアルキル鎖長と θ_A と θ_R の関係を図-3 に示す。 θ_A はアルキル鎖長に依存せず約 120° の値を示したが、 θ_R はアルキル鎖長 $n=1\sim 8$ で低く、 $n=12$ で中程度、 $n=16\sim 18$ で高くなった。これら共重合体の X 線回折を測定したところ、 n が 8 以下ではピークは観察されず、 n が 12 以上で Rf 基の結晶に由来するピークが、加えて 16 以上でアルキル基の結晶に由来するピークもあらわれる。また、示差走査型熱量分析 (DSC) において、 n が 8 までは接触角測定温度 (25°C) 以下でガラス転移温度 (T_g) や融点が、 n が 12 以上では測定温度以上の融点が観察された。これらの結果から、図-4 に示す撥水モデルを用いて次のような考察が加えられた。つまり、 n が 8 以下の共重合体の場合側鎖が非晶性のため、空気中で表面に配向していた Rf 基が水滴の付着により内部に退行して表面が親水化する (図-4(a))。一方、 n が 12 以上の場合 Rf 基の結晶化により、さらに 16 以上ではアルキル基の結晶化も加わり Rf 基の運動性が抑制されて Rf 基の退行による親水化が起こりにくくなる (図-4(b))。FA/n-ブチルアクリレート (nBA) 共重合体の θ_R は 46°

図-3 Poly(FA-co-RA)の水に対する動的接触角

図-4 Poly(FA-co-RA)の撥水モデル

で nBA の単独重合体 ($\theta_R=31^\circ$) に近く、FA/ステアリルアクリレート (StA) 共重合体の θ_R は 95° で StA の単独重合体 ($\theta_R=71^\circ$) よりむしろ FA 単独重合体 ($\theta_R=99^\circ$) にきわめて近いことも彼らの考察の妥当性を支持している。

高原¹⁸⁾らはポリ (フルオロアクリレート) (Poly(FA)、図-1(a)中 $n=8$) とポリ (フルオロメタクリレート) (Poly(FMA) 図-1(b)中 $n=8$) の表面自由エネルギー、空気中での水接触角と水中での空気接触角を測定することで、主鎖の剛直性が表面構造に与える影響について報告している。Poly(FA) は α 位にメチル基がないため、poly(FMA) に比べると主鎖の屈曲性が高い。そのため poly(FA) の場合、空気界面への CF_3 基の配向性が高く、より疎水性になる。その反面、屈曲性の高さに起因して水中では poly(FA) の表面構造の再編成が容易に起こり、極性基が水界面に露出しやすくなる。

このように撥水性を担う側鎖自身の自己凝集化や近傍の側鎖の結晶化、さらには主鎖の剛直性などが側鎖の運動性に密接に関連し、表面の撥水性や表面構造の再編成に大きく影響を与える。

図-5 共重合体のモデル

図-6 構造式

表-2 FMA/MMA 共重合体の表面自由エネルギー

(共)重合体	FMA 含有量 (wt %)	表面自由エネルギー γ_{sv} (mN/m)
Poly (MMA)	0	40.2
Poly (FMA)	100	9.9
Poly (FMA-co-MMA)	52	12.6
Poly (FMA-g-MMA)	36	10.2

3. グラフト共重合体のグラフト鎖

グラフト共重合体は図-5(a)に示すように幹高分子鎖（主鎖）に枝高分子鎖（グラフト鎖）が複数結合した、いわば櫛型の構造を呈している。そこで、おのおのの高分子鎖に撥水性と相溶性など異なった役割を担わせると、少なくとも分子レベルで平均化することなく、それぞれ独自の性質を表現できる領域を形成できる。前出の単独重合体やランダム共重合体では成し得なかった構造である。この構造が表面機能発現に大きく関与する。

Park¹⁹⁾らは重合度 90 のポリメチルメタクリレート (Poly (MMA)) のマクロモノマーと FMA を重合して得られるグラフト共重合体 (Poly (FMA-g-MMA), 図-6(a)) と MMA と FMA のランダム共重合体 (Poly (FMA-co-MMA), 図-6(b)) のおのおのの単独膜およびこれらを Poly (MMA) に添加した膜の表面自由エネルギー (γ_{sv}) を測定することでグラフト共重合体とランダム共重合体の表面改質性を比較した。各種重合体の単独膜の γ_{sv} を表-2 に示す。グラフト共重合体の γ_{sv} は Poly (FMA) のそれと同等であるのに対して、ランダム共重合体の γ_{sv} は FMA 含有量が多いにもかかわらずグラフト重合体のそれより大きい。また、それぞれの共重合体を Poly (MMA) に添加した試料について、 γ_{sv} の添加量依存性とアニーリング (140°C, 24 時間) による γ_{sv} の変化を図-7 に示す。グラフト共重合体の γ_{sv} はランダム共重合体に比べて総じて低く、アニーリングによりさらに低下し Poly (FMA) に近づく。これらの結果はグラフト構造が表面における Rf 基の構造形成を容易にしたことに加え、アニーリングによる Rf 基の構造形成をさらに容易にしたことによるものであり、表面改質剤としてグラフト共重合体がランダム共重合体に比して優位であるとの結論を得ている。

メタクリル酸とスチレンマクロモノマーから合成されたグラフト共重合体 (poly (MAA-g-St), 図-8) を 1 wt % 含む poly (St)

図-7 Poly (MMA) の表面自由エネルギーに与える poly (FMA-g-MMA) および poly (FMA-co-MMA) の添加量の影響

図-8 poly (MAA-g-St) の構造式

図-9 グラフト鎖の分子量がガラス基材側表面の水接触角に与える影響

図中, PSt および PMAA/PSt はそれぞれポリスチレン単独膜およびポリメタクリル酸とポリスチレンの混合膜を意味する。

膜のガラス基板側表面の動的な水接触角とグラフト鎖の分子量依存性を図-9 に示す²⁰⁾。グラフト鎖の分子量変化に対して、ガラス基板側の水接触角は 1.5 万程度の分子量で極小値をもつ。塚原らは、この結果を図-10 に示すモデルを用いて次のように考察している。つまり、グラフト鎖が短すぎるとグラフト共重合体の分散性が悪く局在化して表面被覆率が低下し (図-10 A), 長すぎるとガラス界面でグラフト鎖が主鎖 (極性鎖) を覆う傾向にある (図-10 C)。グラフト鎖と主鎖とがバランスしているときにはじめて極性成分を有効に表面へ析出させることができる (図-10 B)。本稿の目的とは異なる表面親水化に関する報告であるが、グラフト

図-10 異なる構造を有するグラフト共重合体が示す表面凝集構造のモデル図

図-11 poly(VA-g-DMS)の構造式

鎖と主鎖のバランスが表面機能に与える影響に関する有用な知見であり、撥水機能にも十分適用される。

前項含めて撥水性を司る官能基はすべて Rf 基であったが、シリコンも撥水性や低摩擦性などの表面改質材料として用いられている。ポリビニルアルコール/ポリジメチルシロキサングラフト共重合体 (Poly(VA-g-DMS), 図-11) の表面特性が手塚²¹⁾らにより報告されている。末端にジメチルビニルシリル基をもつ Poly(DMS) マクロモノマー (分子量 2.2 万) と酢酸ビニルを共重合し、酢酸ビニルを加水分解することによりこのグラフト共重合体を得ている。前出のグラフト共重合体のグラフト鎖はいずれもマトリックスへの相溶性を確保する役割を担っていたが、この系ではグラフト鎖が撥水機能の役割を担う。表-3 にグラフト共重合体膜の水接触角 (θ) を示す。シリコン含有量が 4 mol % ですでにその膜表面の撥水性は Poly(DMS) と同等となり、シリコン鎖が表面を覆っていることを示唆している。また、試料を 25°C で 15 分間水中に浸せきした後の水中での気泡の接触角 (θ') および水接触角との和 ($\theta + \theta'$) も表-3 に示す。水への浸せきなどによって膜表面が変化しない場合、 $\theta + \theta' = 180^\circ$ となる。膜表面が水によって変化しにくいであろう Poly(VA) や Poly(DMS) ではその値は 180° に近い値を示すが、グラフト共重合体ではいちじるしく高い値を示す。この現象は上記の水への浸せき条件で膜表面がシリコン鎖の再配列により親水性に変化した結果であると考察している。

表-3 Poly(VA-g-DMS) の空気中の水接触角と水中での気泡の接触角

Code	Poly(DMS) 含有量 (mol %)	空気中の水接触角 θ	水中での気泡の接触角 θ'	両者の和 $\theta + \theta'$
Poly(VA)	0	51	156	207
B-1	4.0	105	154	259
B-3	8.0	101	154	255
B-4	11.9	107	154	261
B-5	15.9	103	153	256
Poly(DMS)		107	96	203

表-4 FMA/MMA 共重合体の表面自由エネルギー

(共)重合体	FMA 含有量 (wt %)	表面自由エネルギー (mN/m)
Poly(FMA-co-MMA)	15	11
Poly(FMA-b-MMA)	15	7.4
Poly(FMA)	100	11.4
Poly(tetrafluoroethylene)	—	22

シリコン鎖の Tg が低いこと、Rf 基のように自己凝集性がないこと、シリコン鎖の一端が構造上自由鎖であることなどがシリコン鎖の運動性を高め、この材料の高い環境応答性を実現している。しかし、撥水性維持の観点に立てば環境応答性は必ずしも好ましい機能ではない。主鎖に架橋用官能基を導入するなど少しでもシリコン鎖の運動を束縛する工夫が必要となる。

4. ブロック共重合体のブロック鎖

ブロック共重合体もグラフト共重合体と同じように、一つの子の中で役割の異なるまとまった領域を形成できる。図-5 のモデルをこまかくみると、複数の点で連結するグラフト共重合体 (図-5(a)) にくらべて、ブロック共重合体 (図-5(b)) は一つの連結点しかもたず、それぞれの高分子鎖の独自の性質をよりあらわしやすくなっていることがわかる。

西野²²⁾らは FMA (図-1(b)中, $n=8$) と MMA を用いて、ランダム共重合体とジブロック共重合体を合成し、それらの表面自由エネルギーを比較した。その結果を表-4 に示す。ジブロック共重合体の表面自由エネルギーはランダム共重合体の表面自由エネルギーより小さく、 CF_3 基が表面をみたしたことによる極限值 (6.7 mN/m , 水接触角にして 120°) に近い値を示す。この結果は図-12 のモデルを参考に次のように説明される。ランダム共重合体では側鎖が自己組織化し得ないため、 CF_3 基のほかに $-\text{CF}_2-$ 連鎖やエステル結合も表面へ露出する。一方、ジブロック共重合体では自己組織化により側鎖が配列し、結果として CF_3 基で表面が充填されるものと考えられた。この微細構造の違いが表面自由エネルギーの差を生み出したと考察している。この系で得られたジブロック共重合体の表面自由エネルギーは、本稿で紹介する他の Rf 基をもつグラフト共重合体の表面自由エネルギーにくらべてもいちじるしく低い。高い撥水性を求める上で、ブロック構造の優位性を示唆するものかもしれない。

上田ら^{23,24)}は、4,4'-アゾビス-4-シアノペンタン酸クロリドと α, ω -ビスアミノプロピルポリジメチルシロキサンから複数のア

図-12 共重合体側鎖の自己組織化モデル

図-13 シリコン鎖長の異なる poly(DMS-b-MMA) の水接触角とシリコン含有率の関係
 白抜き記号：空気側表面の水接触角，黒塗り記号：ガラス基材側表面の水接触角

ゾ基を鎖中に有する高分子開始剤を合成した。この開始剤を用いると，簡便なラジカル重合法によってシリコンブロック共重合体を得ることができる。シリコン鎖長の異なる高分子開始剤を用いて MMA を重合して得た共重合体 (Poly(DMS-b-MMA)) を poly(MMA) に添加し，その表面接触角を測定した。図-13 に示すように，シリコンセグメントの長いブロック共重合体ほど微量の添加量でもシリコンが表面に偏析して高い水接触角を示すことが明らかにされた。さらに，シリコンセグメントの分子量が 2,000 以上のときに生成フィルムが白濁すること，DSC や動的粘弾性測定により 2 種の T_g が確認されることにもとづいて，彼らは相分離構造の存在を指摘した。

表-5 各種 (共) 重合体の特性値

Code	Mn	MWD	シリコンセグメント	
			wt %	Mn
Block 1	18,300	3.68	22	5,000
Block 2	15,500	5.54	24	10,000
Graft	9,100	2.38	22	1,000
Acrylic	4,500	1.86	0	—
Poly (DMS)	—	—	100	6,000

図-14 Block 2/イソシアナート硬化膜の空気界面近傍におけるマイクロ相分離構造の TEM 像
 (a)ヘキサンワイプ前，(b)ヘキサンワイプ後

5. ミクロ相分離構造

互いに非相溶な高分子の末端を共有結合で連結したジブロック共重合体は，結合点の集合を界面とするマイクロ相分離構造を示す。形成された 2 相はマイクロドメインと呼ばれ，ブロック鎖の種類や分子量に依存するが，そのサイズは概ね 10~50 nm 程度の範囲内にある²⁵⁾。それぞれのマイクロドメインに異なる役割を課することにより，撥水性およびその維持性に優れた膜設計が可能になる。

前出のシリコン高分子開始剤が改良され， $M_n=5,000$ と 10,000 のシリコン鎖長をもつ 2 種類の高分子開始剤が市販されている。われわれはこれらの高分子開始剤と水酸基やエポキシ基などをもつアクリルモノマーから熱硬化性のシリコン-アクリルブロック共重合体を合成した⁴⁾。検討に用いた高分子の特性値を表-5 に示す。表中，Poly (DMS) を除くすべての高分子は架橋用官能基として水酸基をもつ。図-14(a) に示すように，Block 2 をイソシアナートで硬化した架橋膜は可視領域では透明であるが，透過型電子顕微鏡観察では約 20 nm の球状ドメインからなるマイクロ相分離 (黒い部分がシリコン，白い部分がアクリルおよび架橋剤) が認められる⁶⁾。最表層は 2~3 nm のシリコン層で覆われているが，ヘキサンのワイピングなどにより簡単に除去される (図-14(b))。このようなマイクロ相分離構造は，架橋反応に加熱を必要とする，メラミン/水酸基 (150°C) や酸/エポキシ (200°C) などの硬化系においても観察される。

各種メラミン架橋膜をシアン色水性インク (表面張力 37.1 mN/m, pH=9.2) に 60°C で 4 週間浸せきした後に Wilhelmy 平板法でそのインクに対する動的接触角を測定すると，表-6 に示すとおり Block 1 系の θ_r は Graft 系より大きく，poly (DMS)

系に近い値を示す⁴⁾。この結果は Graft 系では長時間の浸せきによりシリコン鎖の潜り込みなど表面の再編成を起こしているのに対して、Block 系では何らかの要因によってシリコン鎖の運動が束縛されていることを反映していると思われる。最表面のシリコン層は当然 Graft 系でも存在すること、その層が簡単に除去されること、さらに Graft 系がマイクロ相分離構造を示さないことを考え合わせると、シリコン鎖の運動性を低下させる要因はシリコンドメインとそのドメイン自身を固定する架橋されたアクリルドメインの存在であることが示唆される。

Block 1 や Block 2 にそれらのアクリル鎖と同じ組成のアクリ

表-6 メラミン硬化膜中のシリコン鎖の構造と動的インク接触角

(共)重合体	シリコン含有量 (wt %)	初期		インク浸せき後 (60°C 4 週間)	
		θ_A	θ_R	θ_A	θ_R
Block 1	15	95	62	85	55
Graft	15	86	58	84	29
Acrylic ^{a)}	5	76	36	78	25
Acrylic	0	80	24	65	8
Poly (DMS) ^{b)}	~100	88	48	91	56

a) シリコンオイル (Mn=6,000) を塗料系に添加した。

b) シラノールにより湿気硬化するシリコンゴム。

図-15 シリコンアクリルブロック共重合体/アクリル樹脂/メラミンによる硬化膜の TEM 像
(a) block 1; シリコン含有量=15 wt %, (b) block 1; 5 wt %, (c) block 2; 17 wt %, (d) block 2; 3 wt %

ル樹脂 (表-5 中の Acrylic) を加えて製膜すると、図-15 に示すように膜中のシリコンドメインの分布密度が低下し、シリコンドメイン間隔が広がる²⁶⁾。シリコンドメイン間隔の異なる、つまりシリコン含有量が異なる試料を調整してインクによる耐久試験を行った。図-16(a)にシリコン含有量と耐久試験後の θ_A と θ_R の関係を示す。 θ_A はほとんど変化しない。 θ_R は、あるシリコン含有量までは poly (DMS) 系に近い値を維持するが、その含有量を下回ると低下しはじめる。その含有量の閾値はシリコン鎖長に依存している。一方、シリコンドメイン間隔を関数に θ_A と θ_R との関係を整理すると図-16(b)を得る。 θ_R はシリコン鎖長を問わず 30 nm 付近を境として急激に低下しているように見える。Johnson と Dettre^{27,28)}の数値演算によれば、表面の不均一性が 100 nm 以上のとき接触角のヒステリシス ($\theta_A - \theta_R$) の増大を引き起こすことが知られている。この事実からドメイン間隔、つまり不均一性に対する θ_R の変曲点の存在が支持される。また、この変曲点の存在は安価なアクリル樹脂を添加しても無添加と同等、ここでは poly (DMS) 系と同等の撥水性能を得る指標を明示するものであり、さらに普遍的データを積み重ねれば工業的利用価値の高い指標となり得る。

このように撥水性に携わるマイクロドメインと架橋に携わるマイクロドメインから成るマイクロ相分離構造は撥水性とその維持性の向上に有効であり、ドメイン間距離もこれらの機能発現に関与していることが示唆された。この手法は塗料など薄膜の用途が主である熱硬化型樹脂系には有効であろう。

Block 2/イソシアナート硬化系にシリコン鎖より分子量の小さい poly (DMS) を添加すると、poly (DMS) はシリコンドメイ

図-17 シリコンアクリルブロック共重合体 (block 2)/poly (DMS)/イソシアナートによる硬化膜の TEM 像
(a) シリコン総含有量=20 wt %, (b) 30 wt %, (c) 50 wt %

図-16 インク浸せき試験 (60°C 4 週間) 後のシリコンアクリルブロック共重合体/アクリル樹脂/メラミン硬化膜の動的インク接触角に及ぼす (a) シリコン含有量および (b) シリコンドメイン間隔の影響

図-18 ヘキサン浸せき後のシリコンアクリルブロック共重合体(block 2)/poly(DMS)/イソシアナート硬化膜の水接触角とシリコン含有量の関係

ンに可溶化し、図-17に示すようにドメインサイズを大きくする。また、それと同時に可視光に対する透明性を失わせる。試料は、室温一晚の硬化、室温で一晩ヘキサンに浸せき、40°Cで5時間の減圧乾燥することにより調整し、その水接触角を測定した。図-18はシリコンブロック鎖とpoly(DMS)に由来する総シリコン含有量と水接触角の関係である。poly(DMS)の添加量が増えるにしたがい水接触角は大きくなり140°にまで達する。ただし、シリコン含有量が70wt%に達すると、シリコン相とアクリル相の反転が起こり、ヘキサン抽出後はアクリルビーズの積層膜となる。凹凸がある表面の見かけの水接触角(θ')はWenzelの式(1)であらわされる²⁹⁾。ここで、 θ は真の水接触角を、 r =真の表面積/見かけの表面積をあらわす。

$$\cos \theta' = r \cos \theta \quad (1)$$

表面の真の水接触角が90°を超える場合、 θ' は表面粗度の増加に伴い θ より大きな値を示すようになる。したがって、poly(DMS)がヘキサンに抽出されて表面に凹凸が生じたことにより水接触角が大きくなったと考えられる。そのモデルを図-19に示す。高分子の高次構造が生み出す表面凹凸によって120°以上の水接触角を示す架橋膜として興味深い素材である。

6. おわりに

高分子側鎖の自己凝集性や結晶性、グラフト共重合体やブロック共重合体、マイクロ相分離構造や架橋構造など高分子の一次構造や高次構造による撥水機能の発現を視点を研究例を紹介してきた。今後、更なる工業的な応用を展開するためには、耐候性や耐水性、耐摩耗性、防汚性といった撥水機能を維持する機能が要求される。近年、アルコキシアミン法やATRP法、RAFT法などリビング的にラジカル重合が進行する重合法が相次いで開発され、従来の合成法より広範囲のモノマーを用いて比較的簡単に構造が明確な高分子を合成できるようになってきている³⁰⁾。より一層に制御された一次構造をもつ高分子やその精密さによって発現する優れた高次構造が、機能維持性を兼ね備えた撥水表面を創成することを期待したい。

図-19 ヘキサン浸せきによる表面凹凸発生のモデル図

文 献

- 1) 村瀬平八, 名西靖, 木暮英雄: 塗料の研究, **117**, 27 (1989).
- 2) 山内五郎, 上田利信: 工業材料, **44**(8), 42 (1996).
- 3) 湯浅雅也, 今津隆二, 藤原真也, 吉米地司: 第15回寒地技術シンポジウム, **70** (1999).
- 4) M. Ohata, S. Mikami, H. Osugi: *J. Imaging Sci. Technol.*, **45**(1), 24 (2001).
- 5) 森脇元宏, 染谷宏, 吉田光則: 第18回寒地技術シンポジウム, **728** (2002).
- 6) 大畑正敏: *TECNO-COSMOS*, **15**, 8 (2002).
- 7) 島田淳之: *TECNO-COSMOS*, **16**, 2 (2003).
- 8) 土居依男, 春田直哉: 工業材料, **44**(5), 46 (1996).
- 9) K. Tadanaga, N. Katata, T. Minami: *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(12), 3213 (1997).
- 10) A. Nakajima, K. Hashimoto, T. Watanabe, K. Takai, G. Yamauchi, A. Fujishima: *Langmuir*, **16**, 7044 (2000).
- 11) 高田祐助: 表面技術, **47**(7), 580 (1996).
- 12) 穂積篤, 高井浩: 表面技術, **49**(4), 385 (1998).
- 13) S. Shibuichi, T. Yamamoto, T. Onda, K. Tsujii: *J. Colloid Interface Sci.*, **208**, 287 (1998).
- 14) 鄭容宝: 工業材料, **44**(8), 30 (1996).
- 15) 室井克美: 表面技術, **47**(7), 562 (1996).
- 16) 前川隆茂: ファインケミカル, **23**(6), 12 (1994).
- 17) 森田正道, 萩原浩子, 久保元伸: 繊維学会誌, **52**(9), 493 (1996).
- 18) 梶山千里, 高原淳: 「新高分子実験学 10 高分子の物性(3)」, 高分子学会編, p. 87 (1995).
- 19) I. J. Park, S.-B. Lee, C. K. Choi: *Macromolecules*, **31**, 7555 (1998).
- 20) 塚原安久, 河野研二, 井上洋, 山下雄也: 日本化学会誌, **6**, 1070 (1985).
- 21) Y. Tezuka, A. Fukushima, S. Matsui, K. Imai: *J. Colloid Interface Sci.*, **114**(1) 16 (1986).
- 22) 西野孝: 日本接着学会誌, **35**(4), 170 (1999).
- 23) 上田明, 永井進: 日本接着学会誌, **26**(3), 112 (1990).
- 24) 井上弘: コンバーテック, **8**, 1 (1990).
- 25) 高分子学会編: “ポリマーアロイ”, 東京化学同人 (1981).
- 26) S. Koizumi, H. Hasegawa, T. Hashimoto: *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **62**, 75 (1992).
- 27) R. E. Johnson, R. H. Dettre: *J. Phys. Chem.*, **68**, 1744 (1964).
- 28) 梶山千里, 高原淳: 「新高分子実験学 10 高分子の物性(3)」, 高分子学会編, p. 49 (1995).
- 29) R. N. Wenzel: *Industrial Engineering of Chemistry*, **28**, 988 (1936).
- 30) K. Matyjaszewski: “*Handbook of Radical Polymerization*”, K. Matyjaszewski, T. P. Davis Ed., p. 361, John Wiley & Sons Inc. (2002).