含フッ素機能性材料

山 辺 正 顕*・松 尾 仁*

Fluorine Containing Functional Materials

Masaaki YAMABE* and Masashi MATSUO*

Fluoropolymers have become indispensable materials not only in the chemical industries as the pipe laying, the packing, the gasket etc. of the chemical plants, but also in the electrical industries as the electric line, the cable and so on, as a result of the application of their excellent heat resistance, chemical resistance and electric insulation. In addition to these characteristics, they have many other highly functional ones such as surface activity, piezoelectricity, low refractive index, sensitivity to high energy ray, selective transmission and biocompatibility which are described here from the viewpoint of principles and applications.

1. はじめに

1938年に四フッ化エチレンホモポリマー「テフロン」が発見されて以来約半世紀が経過した現在、フッ素樹脂は、その抜群の耐熱性・耐薬品性により、化学装置の配管やパッキング・ガスケットなど化学工業において、無くてはならない材料となった。それに加えて、優れた電気絶縁性が利用されて、電線やケーブルなどの電気材料としても広く用いられている¹⁾。これらの性質は強いC-F結合とポリマー分子の無極性に由来し従来の有機材料の有する基本的な性質の高性能化と言える。それに対し、本稿で述べるフッ素材料の特性は高機能性であり、表面特性、圧電特性、光学特性、放射線感应性、選択透過性、生体適合性等を言う。これらの特性は表1に示すようにフッ素原子の電気陰性度が大きく、ファンデルワールス半径が小さく、分極率が小さいことに由来する。この上に上記の高性能性が加味され、更にモノマーの選択、共重合化、ブレンド、複合化、薄膜化、加工等の手段が駆使されて、フッ素系材料は多彩な世界を形成しつ

つある。

ここでは上記高機能性を一つ一つとり上げ、まず原理を述べ、次に用途を中心に主に最近の動向を文献・特許からまとめる。

2. 表面特性

フッ素化合物は、極めて低い表面エネルギーを有しているが、これは表1に示すように、F原子の小さい分極率およびファンデルワールス半径に起因する。表2に構造と臨界表面張力(γ_c)との関係を示す。この γ_c はこの値より小さい表面張力をもつ液体ではじめて漏れることを意味する表面エネルギーの目安となるものである。CF₃基、CF₂H基、CF₂基の順に γ_c は大きくなるが、炭化水素液体の表面張力は高々20dyne/cmであるので、これらの基で表面をおおわれた固体は油をもはじき、逆にこれらの基を表面にもつ液体は油の上でも広がる。特にCF₃基を末端にもつパーフルオロアルキル基(R_F)は有効であり、R_F基含有表面固体は高い撥水・撥油性、防汚性、非粘性、低摩擦性を有し、同じく液体は、低

Table 1 Comparative properties of halogens and hydrogen.

	H	F	Cl	Br	I
Electronegativity (Pauling)	2.1	4.0	3.0	2.8	2.5
van der Waal's radius (Å)	1.20	1.35	1.80	1.95	2.15
Polarizability $1/2\alpha(x_2)$	0.40	0.56	2.20	3.40	5.82
Bond length of C-X (Å)	1.091	1.317	1.766	1.93	2.14
Bond energy of C-X (Kcal/mole)	99.5	116	78	68	50

* 旭硝子(株)研究開発部 ()

* Asahi Glass Co., Ltd. Research and Development Div. ()

Table 2 Surface structure and critical surface tensions (γ_c).

Surface structure	γ_c (dyn/cm)	Measured compounds
Fluorocarbon group		
$-\text{CF}_3$	6	Monolayer of perfluorolauric acid
$-\text{CF}_2\text{H}-$	15	Monolayer of ω -hydro perfluoroundecanoic acid
$-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)-$	18.5	PTFE
$-(\text{CF}_2-\text{CFCl})-$	31	PCTFE
Hydrocarbon group		
$-\text{CH}_3$	24	Monolayer of aliphatic amine
$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$	31	Polyethylene
Chlorocarbon group		
$-(\text{CClH}-\text{CH}_2)-$	30	polyvinyl chloride
$-(\text{CCl}_2-\text{CH}_2)-$	40	Polyvinylidene chloride

表面張力，濡れ性，浸透性を有する。

R_f 基の鎖長は 6~10 が最適であることが明らかにされており，この鎖長の R_f 基を工業的に合成する方法が開発された。詳細は総説に譲るが²⁾，カルボン酸またはスルホン酸のクロライドを無水フッ化水素中，ニッケル電極を用いて電解反応によりフッ素化する電解フッ素化法，テトラフルオロエチレンのペンタフルオロエチルヨードイド等のテロゲンとのテロメリゼーション法，お

よびテトラフルオロエチレンあるいはヘキサフルオロプロピレンのフッ化カリウムによるアニオンオリゴメリゼーション法がある。表 3 に R_f 基の合成法，構造および特徴を整理して示す。いずれの方法にて合成された R_f 基も反応性基を有しているので，それを利用して，目的用途に合った化合物に誘導できる。

R_f 基含有化合物の表面特性と用途を表 4 に示す。

Table 3 Synthetic methods, structure and characteristics of R_f groups.

Method	Synthetic method and structure	Advantage	
Electrofluorination	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_2\text{Cl} \xrightarrow[\text{(e)}]{\text{HF}} \text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2 \text{ ①}$ 4.5~6.0V, 2 A/dm ²	High performance Single chain length	Poor scale merit
Telomerization	$\text{C}_2\text{F}_5\text{I} + \text{CF}_2 = \text{CF}_2 \xrightarrow{\text{Initiator}} \text{C}_2\text{F}_5(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n \text{ ①}$	High performance High scale merit	Mixture of chain length
Oligomerization	$5 \text{ CF}_2 = \text{CF}_2 + \text{KF} \xrightarrow{\text{diglyme}}$ $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{F}_5 \\ \text{CF}_3 \\ \text{C}_2\text{F}_5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \\ \text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{CF}_3 \\ \\ \text{F} \end{array} \text{ ①}$	Low cost	Poor performance

Table 4 Surface characteristics and applications.

フッ素系撥水撥油剤は、 R_f 基含有アクリル樹脂または、ウレタンオリゴマーが主流であり、シリコン系、ワックス系に比べて、撥油性があること、少量の使用量で高い撥水性が得られるため、繊維のもつ風合、通気性、保温性を損わないこと等の特徴があり、アパレル分野および紙の分野に深く浸透している。アパレル分野の最近の傾向として、加工剤が素材別に差別化されてきたこと、合成繊維が極細化、異型断面化され、天然繊維指向になり、風合が重視され、高度な風合が要求されていること、洗たくおよびドライクリーニングの耐久性の要求が依然強く、いずれも20回以上自然乾燥で初期性能を保持することなどが挙げられる。また、スポーツアパレル分野においては、今や常識となった透湿防水性の機能

を高め、加工工程の合理化のために相当量使用されている。紙の分野では、 R_f 基含有リン酸エステルが主に用いられており、食品包装にはじまり、機械・ゴミなどの一般包装や記録紙等へ用途が拡大している。いずれも R_f 基の撥油性を生かした用途であるが、最近では、ゴミ袋用など高度な耐水性が要求されており、アクリル樹脂との併用が試みられている³⁾。

フッ素系防汚加工剤は、インテリア用とアパレル用があり、前者は、主にカーベットを対象とし、図1に示すように後加工法と原糸加工(紡糸時加工、原綿加工)法がある。従来は撥水撥油性と乾燥汚れ反撥性が要求されていたが最近では、乾燥汚れ反撥性とコーヒーマグやケチャップなどの液体汚れ洗浄性が要求され、親水性オリゴマ

Fig. 1 Manufacturing process and treating methods of carpet.

との併用が試みられている⁴⁾。アパレル用は主にポリエステル/綿混紡素材の作業衣・ユニフォーム・Yシャツを対象とした汚れ除去(Soil Release)加工剤であり、 R_f 基と親水基を有する加工剤が用いられている⁵⁾。現行品は耐久性・吸汗性の点で十分とは言えず、改良が要求されている。

フッ素系界面活性剤は R_f 基含有のアニオン、カチオン、ノニオン、両性の4種類があり、水の表面張力を15dyne/cmまで下げることができる。低濃度で高い界面活性を示す、耐熱・耐薬品性、有機溶剤中でも界面活性を示す等々の特徴を有する。用途はフッ素樹脂乳化重合用乳化剤(R_fCOONH_4)、メッキ、エッチング用添加剤($C_8F_{17}SO_3K$)、油上に水の膜を形成して再着火防止できる消化剤、濡れ性を向上した写真用乳剤やワックス添加剤、霧発生防止効果や防曇性を発揮する農業用ビニルフィルム添加剤等々がある。

フッ素系樹脂表面改質剤は R_f 基含有アクリルオリゴマーが主で、汎用樹脂に添加するか、コーティングして撥水撥油性、非粘着性、潤滑性、低摩擦性、耐薬品性等々を付与する。用途は塗料用添加剤、フィルムのアンチブロッキング剤、磁気テープ用潤滑剤、プリント基板用防湿コーティング剤、農業用ビニルフィルムの霧発生防止剤、複写機用トナー添加剤、ワックスのレベリング剤等々がある。

フッ素系離型剤は、従来のシリコン系、ワックス系に比して、 γ_c が小さいので、離型の原理が異なり、成型物と離型剤の界面で剝離が行われる。従って、離型剤が成型物に移行することなく、塗装や接着が洗浄なしに容易にできるという特徴をもつ。用途は電気部品の成型、コンデンサーの樹脂封止工程におけるリード線への樹脂付着防止、シリコン粘着剤用剝離剤等々がある。

フッ素系潤滑剤はポリテトラフルオロエチレンが一般的であるが、最近では、磁気記録材料用潤滑剤が注目されている。これは $C_8F_{17}COOH$ やパーフルオロポリエーテルあるいはフルオロシリコン等々であり、100Å程度の厚みに均一に塗布することにより顕著な潤滑性と耐久性が得られている。

3. 圧電・焦電特性

圧電性とは固体に機械的変化を与えることにより、また焦電性とは熱変化を与えることにより電荷が発生することで、いずれも可逆的な変化である。これらの特性は強誘電材料に特有のものである。ポリフッ化ビニリデン(PVDF)は $-CF_2-CH_2-$ のくり返しユニットをもち、 CH_2 基が電気陰性度の大きい CF_2 基に囲まれているため強く分極し、誘電率は大きい。また、 α 、 β 、 γ 、 δ の特異な結晶構造をもち、特に熔融成形した α 形結晶からなるフィルム(誘電率=8)を延伸して得られる β 結晶は平

面ジグザグ構造をもち、誘電率も 12 と大きくポーリングにより圧電体・焦電体とすることができる。表 5 に PVDF をベースにした材料の圧電・焦電特性を従来のセラミック強誘電材と比較して示す。 α 形結晶からなるフ

ィルムを二軸延伸すると、フィルム面内に異方性のない圧電性が得られ($d_{31}=d_{32}$)、かつ、焦電性の大きいものが得られる。フッ化ビニリデンとトリフルオロエチレンの共重合体は、その組成を変えると図 2 に示すように、

Table 5 Various constants of PVDF containing materials.

	ρ (g/cm ²)	ϵ / ϵ_0	d_{31}	d_{32} (pC/N)	$d_{33}^{1)}$	g_{31}	g_{32} (Vm/N)	$g_{33}^{2)}$	$P^{3)}$ ($\mu C/m^2 K$)
β -phase PVDF									
Uniaxially oriented	1.78	15.0	20	3	-35	0.18	0.020	-0.31	-27
Biaxially oriented	1.78	12.0	9.8	9.8	-39	0.91	0.91	-0.36	-40
VDF/TrFE (55/45)	1.90	18.0	25			0.16			-50
VDF/TrFE (75/25)	1.88	10.0	10			0.11			-20
PZT ⁴⁾ /PVDF	5.3~5.8	120~180	20~30			0.019			
PZT	7.5	1200	180			0.017			-270

1) Piezoelectric charge coeff.
Electro→mechanical

2) Piezoelectric voltage coeff.
Mechano→Electric

3) Pyroelectric charge coeff.

4) Lead titanate zirconate

Fig. 2 Dependence of piezoelectric constants d_{31} on the VDF composition 25°C.

Poling condition 80°C, 300KV/cm and 1hour.

圧電定数 d_{31} が変化する⁷⁾。未延伸フィルムにおいても大きな圧電性が発現し、コーティングして使用することができる。高分子マトリックス中にセラミックの微粉末を分散させた高分子複合体は、強誘電体セラミックの優れた圧電性と、高分子のもつ加工性や柔軟性を合わせもったものである⁸⁾。セラミックとして PZT、高分子として PVDF が主に用いられている。

高分子圧電・焦電材料は応用面においては従来のセラミック材料に比べていくつかの利点がある。まず、軽量で可撓性があり、成形性がよいので薄くて大面積のものや複雑な形状にできること、大きな機械的あるいは振動や衝撃に耐えられること、更に、水や生体とのマッチングがよいこと等々。また、欠点としてはセラミックより圧電定数が小さいので厚いフィルムのポーリングが難し

い、100°C の高温ではデポーリングが起り使えない等々がある。

高分子圧電材料は最初、ヘッドフォンや高音用スピーカーとして商品化された。焦電材料は主に赤外線の検出に用いられてきたが、現在では表 6 に示すように上記の利点が生かされて、従来のセラミック材料が用いられていた分野が置きかえられ、更に新用途が続々と開発されつつある。また、光→機械変換を目的とした光導電体も開発中である。

4. 光学特性

フッ素原子の分極率が小さいことは、フッ素化合物の低屈折率性につながる。一般には図 3 に示すように、屈折率はフッ素含有率に比例して低下する⁹⁾。しかし、 CF_3 基を有しないポリテトラフルオロエチレン (PTFE) が直線からはずれるように、結晶性の影響もあり、 CF_3 基を有する自由体積の大きい非結晶性のポリマーの屈折率が低い。また、分散を表わすアッペ数は次式で表わされる。

$$\nu_D(\text{アッペ数}) = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$$

D: 589nm F: 486nm C: 656nm

フッ素系ポリマーは n_D が低く、 ν_D が高い即ち分散が低い。例えば、FEP (テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体) は屈折率 1.34 であるが、 ν_D は 83 であり、ポリメタクリル酸トリフルオロエチレンは屈折率 1.42 で、 ν_D は 66 と高い。ただしポリスチレンのベンゼン核に CF_3 基を導入すると、屈折率は

Table 6 Applications of PVDF materials.

	Piezoelectric applications		Pyroelectric applications
	Electro→Mechanical	Mechano→Electric	
Commercialized	Headphones Gas flow meters Loudspeakers Flexure mode transducers	Microphones Hydrophones	Infrared detectors Automatic room light controllers Heat scanners Intrusion detectors
Under development	Antifouling vibration drivers Ultrasonic transmitters Vibrating membranes	Pulse monitors Accelerometers Shock and vibration Gauges Medical ultrasonic imaging	Vidicon targets Photocopying Heavy nuclei detectors Laser beam profiling

Fig. 3 Relation of refractive index with fluorine contents.

1.42で、 ν_D が30~50と高分散を保持しているという報告もある¹⁰⁾。 R_f 基の導入は効率よく屈折率を下げるので新しい光学材料として期待できる。

フッ素系ポリマーの光学材料としての応用展開は最近特に活発である。まず、光に対して安定であり、光学繊維として広く適用されている。高屈折率の芯(コア)と低屈折率の鞘(クラッド)の芯-鞘構造からなるステップ形光学繊維の鞘材として重要である¹¹⁾。特にプラスチック/プラスチック系光学繊維ではPMMA/フッ素樹脂が主流であり、フッ素樹脂として透明度が高く伝送損失の低い R_f 基含有アクリレートポリマーと、透明性は劣るが芯材との密着性や機械的強度に優れ、加工性のよいPVDF系ポリマーがある。最近では石英/プラスチック系光学繊維(PCFファイバー)が低い伝送損失と可撓性を合わせもったものとして注目されており¹²⁾、フッ化ビニル・ヘキサフルオロプロピレン共重合体やフルオロ

シリコン等のフッ素樹脂を鞘材とするPCFファイバーが提案されている¹³⁾。光学ガラスやプラスチックの表面に0.1 μ 程度の低屈折率のフッ素系ポリマーの光学薄膜を形成すると光の反射を防止し、透視性が向上できるので、レンズやテレパネル、展示用ガラス等への応用展開が可能である。CR-39レンズの上に R_f 基含有のシリコン樹脂を薄膜形成すると反射防止レンズができる¹⁴⁾。この場合、 R_f 基の影響で撥水・撥油・防汚性等の表面特性が加味される。また、ガラス上に高屈折率のプライマー層を設け、その上に R_f 基含有シリコン樹脂の薄膜を形成させる例も報告されている¹⁵⁾。更にPMMAレンズ上にパーフルオロ2-ブテン、NaCl、CsIなどの単結晶上にテトラフルオロエチレン等のプラズマ重合膜を形成させ、反射防止と同時に防湿性を付与した例がある¹⁶⁾。また、主にフッ素系ポリマーの耐候性、耐湿性を利用した用途で蛍光灯やソーラーコレクター、半導体基板の保護コートがある。

5. 放射線感応性

フッ素系ポリマーは放射線に対する感応性が高い。 γ 線の照射により、パーフルオロポリマーのPTFEやFEPは分解し、主鎖の切断やフッ素原子の離脱がおこるが、水素原子を含むポリフッ化ビニル、PVDFあるいはポリ三フッ化エチレン等のフッ素系ポリマーは架橋が優先するという報告がある¹⁷⁾。現在、半導体工業は1メガビットの超LSIの時代に突入し、パターンサイズもサブミクロンに達している。従って、微細パターンの形式には図4に示すように、X線、電子線、Deep UVがUVに代って用いられるようになってきた。 R_f 基を含有

Fig. 4 Resolution of resists.

するポリマーは Deep UV, X 線, 電子線に対して高感度であり, それぞれのレジスト材料として, 既に商品化,

されているものもある。レジストに要求される特性は, フィルム形成能, 基板との密着性, 高感度, 高解像性更にはエッチング時のマスクとなるため耐エッチング性である。一般的に, ネガ型レジストは高感度であるが解像性に劣り, それに反してポジ型レジストは低感度で解像性に優れていると言われている。ポジ型レジストの高感度化の要求に, R_f 基含有の(メタ)アクリル樹脂が対応可能であり, 多くの化合物が報告されている。(表 7)¹⁸⁾ いずれも従来の PMMA に比して感度が高く, かつ解像度も同等以上である。✓

Table 7 Characteristics of fluorine-containing positive resists.

Resist	Molecular structure	Tg °C	Risojution μm	γ Value	Sensitivity		
					Electron Beam C/cm^2	Deep UV mJ/cm^2	X ray mJ/cm^2
PMMA	$(-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-)_n$ COOCH_3	105	0.1	2.5	5×10^{-4}	4000	700
FBM-110	$(-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-)_n$ $\text{COOCH}_2\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$	50	0.3	4.5	4×10^{-7}	52	90
FPM-210	$(-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-)_n$ $\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$	101	0.3	2.6	1×10^{-6}	160	320
EBR-9	$(-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Cl})-)_n$ $\text{COOCH}_2\text{CF}_3$	133	0.2 0.3		1×10^{-6}		
PHF1M	$(-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-)_n$ $\text{COOCH}(\text{CF}_3)_2$		0.5		2.3×10^{-5}		
PMFA	$(-\text{CH}_2-\text{C}(\text{F})-)_n$ COOCH_3				$> 1 \times 10^{-5}$		
FBM-120	$(-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)-)_n-$ $\text{COOCH}_2\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$ $(-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)-)_m-$ $\text{COOCH}_2\text{CHCH}_2$ O	60	0.3	5.0	5×10^{-7}	35	90
EBR-1	$(-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-)_n$ $\text{COOCH}_2\text{CCl}_3$			2.0	3.3×10^{-6}		

6. 選択透過膜

フッ素系選択透過膜は表 8 に示すような種類があり, フッ素系ポリマーの低表面エネルギー, 低い分子間凝集力, 分子鎖の剛直性, 耐熱, 耐薬品性等の特徴が利用されている¹⁹⁾。この内, 固体分離膜, イオン交換膜は主にフッ素系ポリマーの耐熱性・耐薬品性が利用されており, 膜の高性能化において寄与している。それに対し, フッ素系ポリマーの低表面エネルギー, 低い分子間凝集

力, 分子鎖の剛直性は, 分離対象の液や気体分子の膜表面での溶解および膜内の分子拡散に関与して, 選択透過性を向上させることに寄与しており, 液体分離膜および気体分離膜として期待される。本項では後者について述べる。

まず, 気体分離膜では, 酸素富化膜が既に医療用として実用化されているが, 図 5 に示すように, フッ素系ポリマーの酸素・窒素の透過性は, 透過係数の最も低い PVF から最も高い FEP まで広範囲に分布している。

Table 8 Types and applications of fluoroselective transmission membrane.

Fluorinated Selective Transmission Membrane	Solid	Separation Membrane	Filtration, Ultrafiltration
	Liquid	"	Reverse Osmosis, Mixed Solvent Separation
	Gas	"	Oxygen enrichment, Special Gas enrichment
	Ion	"	Ion exchange, Electrodialysis

Fig. 5 Transmission coefficients of oxygen and nitrogen of various polymers.

PVF の場合、分子間に強い水素結合が存在し、分子の密なパッキングが形成された結果であり、FEP の場合はパーフルオロ化合物の低い分子間凝集力と側鎖 CF_3 基の存在により、表面張力を下げ、酸素や窒素などの永久ガスの溶解度を上げ、結晶化度を下げて気体を拡散し得る領域を広げられるため、高い気体透過性を示すと考えられる。図 6 は酸素/窒素の分離を対象とした時の各種ポリマーの透過係数比と透過係数を示したものである。一般には右下りの傾向があり、透過係数の大きなポリマーは選択性が低い。ポリエステルやナイロンのように分子間力の大きいポリマーは透過係数が小さく、シリ

- ① Polyethyleneterephthalate ② Nylon 6 ③ PVC ④ Polycarbonate ⑤ Polyethylene
 ⑥ Polypropylene ⑦ Celluloseacetate ⑧ Dimethylsiloxane-Polycarbonate Copolymer
 ⑨ Silicone ⑩ Poly(trimethylsilyl)propyne ⑪ 4-methylpentene-1 ⑫ Polyphenyleneoxide
 ⑬ Fluoropolymer ⑭ FEP

Fig. 6 Transmission properties of various polymers.

コン樹脂のようにトリメチルシリル基により大きな分子間隙が形成されるポリマーは高い透過性を示す。一方、フッ素系ポリマーは FEP に見られるように適当な透過性と選択性を示すが、中村らは高い選択性と適当な透過性をもった含フッ素ポリマーを報告している¹⁹⁾。これらのポリマーを用いて実用化するには高選択性、高透過性に加えて強度が必要である。一般的には多孔質の支持膜上にポリマーを薄膜コーティングして複合化されている。薄膜化の方法としては水面上展開法、キャスト製膜法、界面重合法などがあり、数 100 Å から 1 μm の薄膜が得られる。また、その他にプラズマ重合法が知られており、表 9 に示すように従来の方法では重合しないモノ

Table 9 Performance of fluoromembranes by plasma polymerization.

Monomer	P_{O_2}	P_{O_2}/P_{N_2}
Perfluorobenzene	2×10^{-8}	4.6
Perfluorobenzene	1.7×10^{-9}	4.5~4.8
Hexafluorobutylene-2	1.5×10^{-8}	3.1
Hexafluoropropene	9.0×10^{-9}	3.4

マーが適用可能であり、プラズマ重合条件を選ぶことにより異なった性質の膜が得られる等の特徴があり、高性能の酸素/窒素分離膜が発表されている²⁰⁾。更に最近

のような R_f 基含有 2 分子膜とポリスチレンスルホン酸アニオンとの 1:1 イオンコンプレックスは、ラングミュア・プロジェクト (LB) 法により多孔質ポリカーボネートフィルム上に 76 層の累積膜を形成でき、酸素選択性 3.2 を得たことが報告されており²¹⁾、高度に制御された膜の形成が期待できるので興味深い系である。

次に、液体分離膜ではフッ素系水/アルコール混合溶

媒分離膜が知られている。これは浸透と蒸発が膜内で同時に起り、混合液体を分離するパーバレーション法であり、分離対象物に対する親和性、膜表面での溶解性、膜内での分子拡散の容易さ、更に耐溶剤性がポイントとなりフッ素系ポリマーの特徴が発揮できる。図 7 に膨潤を起こさない各種テトラフルオロエチレン (TFE) 共重合体について、15% エタノール水溶液中での分離性能を膜と液との親和性の指標である接着仕事量と関連づけて示す。接着仕事量は膜と液との接触角 (θ) と液体の表

Fig. 7 Relation of separation coefficient with adhesion work of fluoropolymers.

面張力 γ を用いて次式で求められる。この図から

$$W = \gamma(1 + \cos \theta)$$

$W_{\text{EtOH}}/W_{\text{H}_2\text{O}}$ が大きいほど、即ち、エタノールに対する親和性が強いほど、エタノールの透過性が優先されることがわかる²²⁾。また、ベンゼン/シクロヘキサン共沸混合液の分離膜として、フッ素系ポリマーの耐溶剤性が有効に機能したという報告がある²³⁾。

7. 生体適合性

ポリマー材料の生体適合性とは材料が生体側に悪影響を与えたり、生体側から損傷を受けたりすることなく目的とする機能を十分に発揮することであり、その作用は生体組織と血液に分けられる。表 10 は各種ポリマー材料を“偽似細胞外液” (Pseudo extracellular fluid) で抽出し、その抽出物が *in vitro* (生体外) での組織培養にどの程度阻害作用があるかを調べた結果で、材料の生体適合性スクリーニングテストとしてよく知られたものである²⁴⁾。いずれのポリマーも大なり小なり抽出物があり、組織培養に対して何らかの阻害作用をもっている。それはポリマーの製造法からくるポリマー中の不純物の影響も大きく受けるが、フッ素系ポリマーがナイロンなどより毒性が少ないことは推測できる。血液に対する適合性、

Table 10 Screening tests of biocompatibility for the various polymers.

Polymer	Tissue culture ¹⁾ retardation	Amount of extracted ²⁾ materials
Silicone (Dow Corning 372)	+1	5
Polyethylene (negative standard)	+1	17
PTFE	+1 ~ +2	n. d.
Polyphenyleneoxide (Grade 731)	+1 ~ +2	27
Polyethylene (SG : 0.96)	+2	n. d.
Ionomer (1550)	+2	142
Polypropylene (Food Grade)	+2	198
Nylon (Grade 101)	+2 ~ +3	14
Ionomer (AD 8043)	+2 ~ +3	30
Polystyrene (HH 401)	+3	168
Cellulosepropionate	+3	82
Nylon (Grade 16139)	+4	12
Polyurethane (Grade 16139)	+4	328
PVC (intensely toxic standerd)	+4	514

1) +1 : slight growth retardation and vacuolization

+2 : moderate “ “

+3 : fair “ “

+4 : complete growth retardation

2) All CH₃ and CH amounts of extracted materials (converted moles of hexanol)

n. d. not detected

特に抗血栓性は医用材料に要請される最も重要な特性の一つである。抗血栓性には、不活性表面、低表面エネルギー、あるいは負電荷表面が重要であるという報告があるが²⁵⁾、最近では、親水-疎水のミクロ相分離構造が優

れた抗血栓性を発揮するというのが通説である²⁶⁾。人工血管として現在広く使用されている PTFE 血管は表面に無数の窪みが設けられ、強制的に水が含浸させられた、親水-疎水の不均質構造になっており、優れた抗血

性を示す。高倉らは、マイクロ相分離構造を有する含フッ素エラストマー材料として、含フッ素セグメント化ポリウレタン(FPU)を開発した²⁷⁾。図8にFPUの構造を模式的に示す。ジイソシアネートと鎖延長剤からなるハ

Fig. 8 Structure of FPU.

Table 11 Whole blood clotting time. (Lee-White method, goat)

Polymer	Polyether glycol	R'	C. T. (min)
FPU-OOE	PTMG (660)	EN	70~85
FPU-20X	PTMG (1080)	XN	49~78
FPU-20E	PTMG (1080)	EN	67~91
FPU-120E	PEG (920)	EN	45~69
PVC			~20
Silicone			17~18
CardiothaneR			84~94

PTMG: Polytetramethylene Glycol EN: Ethylenediamine XN: Xylenediamine

Fig. 9 Stress-strain curves of FPU films.

PTMGを用いたFPU-OOEあるいは20Eの引張強度は600~700kg/cm²に達した。これはフッ素を含まないセグメント化ポリウレタンより大きな値であり、規則正しく配列したポリマー構造ならびにパーフルオロアルキレン鎖の強い電子吸引性により増大したポリマー中の水素結合による分子間相互作用の強さに起因すると考えられる。FPUの高強度と高い抗血栓性を利用して、リンパ球のB細胞、T細胞分離担体や人工心臓への用途展開が計られている。PVCペースト製人工心臓ポンプの内

ードセグメント中に疎水性のパーフルオロアルキレン基を導入することにより、親水性であるソフトセグメントとの表面エネルギー差が強調され、相分離構造の明確化が意図されている。R_f基として-(CF₂)₄-基を用い、ポリエーテルグリコールと鎖延長剤R'を変えた結果、抗血栓性の基本的評価法であるヤギの新鮮血を用いたLee-White法による血液凝固時間の測定ではいずれもシリコンやPVCに比べてはるかに長い凝固時間(CT)を示した(表11)。特にPTMGとエチレンジアミンを用いて合成したFPU-OOE、FPU-20EがCardiothane[®]に匹敵する抗血栓性を示した。また、DMF溶液からキャスト法により製膜した約300μmの厚さのFPU膜を用いて測定した応力-ひずみ曲線を図9に示す。引張特性はポリエーテルグリコールの種類に大きく依存し、

面にFPU-20Eをコートし、ヤギに装着し長時間駆動した結果、41日間生存後のポンプ内面には血栓の付着は全く認められず、この用途に有望であることが判った。

8. おわりに

超エンブラとして登場したフッ素系材料も既に成熟期に入り、ここで述べてきた、多彩な機能を利用した製品が化学工業、電気・電子工業、バイオ産業等に根づこうとしており、国内の売上高も1000億円を越えた。更に、最近注目されているハイブリッド化の技術を駆使し、その特徴を引き出したり、まだまだ可能性の高い新しい機能を探し出して、この魅力ある材料を更に発展させていきたいものである。(昭和62年3月16日受理)

文 献

- 1) 里川孝臣, “機能性含フッ素高分子”, (1982)日刊工業新聞社
- 2) 松尾仁, フッ素化合物の最先端応用技術, CMC R & D レポート, p. 233 (1981)
- 3) 東洋紙業, 日特開 昭60-17197 (1985)

- 4) Monsanto, *USP* 4,619,853 (1986)
- 5) P. O. Sherman, *Textile Res J.*, **39**, 449 (1969)
- 6) 八木俊治, 金属表面技術, **37**, 640 (1986)
- 7) T. Yagi, *Ferroelectrics*, **32**, 85 (1981)
- 8) M. A. Marcus, Proc. 5th Intern. Symp. Electrets, 724 (1985)
- 9) 松尾仁, 第7回光ファイバー研究会(1986)
- 10) バイエル, 日特開 昭56-41208 (1981)
- 11) P. Kaiser, *Appl. Optics*, **14**, 156 (1975)
- 12) 三菱レイヨン, 日特開 昭51-52849 (1976)
- 13) Raychem, *USP* 4,431,264 (1984)
- 14) 旭硝子, 日特開 昭61-18901 (1986)
- 15) 旭硝子, 日特開 昭61-10043 (1986)
- 16) J. R. Hollahan, *Appl. Opt.*, **15**, 132 (1976)
- 17) R. E. Florin, "Fluoropolymers" p. 358 L. A. Wall, Wiley-Interscience (1972)
- 18) 藤井恒男, フッ素化合物の最先端応用技術, R & D レポート, CMC (1981)
- 19) 中村秀, 鮫島俊一, 化学工業, **46**, 1987 (2)
- 20) I. Terada, T. Haraguchi, T. Kajiyama, *Polym. J.*, **18**, 529 (1986)
- 21) N. Higashi, T. Kunitake, *Chem. Lett.*, **1986**, 105
- 22) M. Kakamura, S. Samejima, T. Kawasaki *J. Memb. Sci.*, in press
- 23) 鮫島俊一, 第4回次世代産業基盤技術シンポジウム—高機能性高分子材料—予稿集 55 (1986)
- 24) 岩永貞昭, 化学, **30**, 205 (1975)
- 25) 丹沢宏, "医用高分子", p. 62 共立出版 (1978)
- 26) T. Okano, S. Nishiyama, I. Shinohara, T. Akaike, Y. Sakurai, *Polym. J.*, **10**, 223 (1978)
- 27) 高倉輝夫 多相系生医学材料ニュース, **14**, 281 (1986)

書 評

入門 有機化学

Introduction to Organic Chemistry

Hugh J. Williams 著

阿河利男
大城芳樹 } 共訳
小松満男

化学同人, 発行

A 5 版, 347 ページ

定価 2,800 円

本書は序文によれば化学を専攻する学生はもちろん、他の自然科学系学生の非専攻科目として化学を学ぶ学生をも対象として書かれたものである。第1章は炭化水素分子の形、官能機による分類、物理的性質、組織命名法などの有機化合物入門であり、第2章は共有結合、エネルギー変化、化学量論と反応機構から成る有機化学現解のための基礎、第3章は炭化水素、酸素化合物、アミンなどの各論に、誘電効果と共鳴効果、共役系、置換ベンゼン環の電子効果などが適宜配置解説された有機化合物の基礎化学で、本書中で最も充実した中心課題が述べられている。そして第4章は有機化学特論として、立体化学、新合成手法のような書き残された重要テーマと、天然有機化合物とその用途としての応用化学部門が極めて簡単に付記されている。そして各章の章末には一歩進んだトピックスが組み入れられて学生に興味を持たせるよう工夫されている。また原著にはなかったスペク

トル関係の基礎知識が巻末に付記解説されている。

全般として進歩の激しい広範な有機化学を手際よく簡潔に述べられているが、反応の条件や物質の物理性はごく限られた例以外にはほとんど触れられていない。ただ物理的性質としての色は、わずか3行の説明しかなくて反応による色の変化には触れていないので、無くもがなと感がしないでもない。また燃焼の項で、アルカンを燃料として……、例えば高級アルカンはクラッキングというプロセスで、という記述は燃焼という酸化反応とクラッキングという分解反応を混同しているのではない。また化合物の名称が、例えばプロピレン(プロペン)とただ単にプロペンと書かれたような2種類の名称が不用意に使われたり、アルコール命名におけるカルビノール通則などIUPACでその使用が廃止されているものが記述されているのは初心者向けではあるまい。

(平川芳彦)