

# フッ素ポリマーの開発

炭化水素基の水素原子をフッ素原子に置き換えたパーフルオロアルキル基（Rf基）をもつ有機フッ素化合物は、炭化水素化合物では実現し得ないユニークな物性を示す。フッ素原子は原子半径および分極率が小さく、電気陰性度は全ての元素の中で最も高い。このフッ素原子の性質により炭素-フッ素結合はその結合エネルギーが高く安定するため、優れた耐熱性、耐候性、耐薬品性を実現できる。さらに、分極率が小さいことにより分子間力が著しく小さくなり表面エネルギーが低くなるため、優れた撥水撥油性や非粘着性を発現する。これらの特性から、フッ素化合物は他の化合物では技術的に実現が難しかった領域に展開でき、高付加価値で魅力的な材料であるといえる。

## 1. 当社のフッ素ポリマー

Rf基を持つフッ素ポリマーは繊維用途などの撥水撥油剤として広く用いられている。撥水性はシリコン系ポリマーでも付与できるが、さらに撥油性を付与するにはフッ素ポリマーが優れているため、撥水撥油剤としてはフッ素系が主流である。

C8以上のRf基は結晶性を有し表面にきれいに配向するのにに対し、C8より小さいRf基は結晶性を有しないため撥水撥油性が著しく低下する。そのため、撥水撥油剤にはこれまでC8以上のRf基を有するフッ素ポリマーが用いられることが主流であった。しかし、C8以上のRf基を有するフッ素化合物は製造工程においてパーフルオロオクタン酸（PFOA）を微量に副生することから、製品中にもPFOAが微量に含まれることになる。PFOAは安定な構造をしているため生体蓄積性が懸念されていることから、C8以上のRf基を有するフッ素化合物の使用を避ける動きが高まっている<sup>1)</sup>。

当社はさまざまな界面活性剤の合成、応用技術を利用してPFOAフリーフッ素ポリマーの開発に取り組んでいる。検討の結果、C8より小さいRf基であってもC8以上と同等の性能を持つポリマー組成の開発に成功した。これにより、従来の界面活性剤では実現が難しいとされていた表面・界面制御の要求に応えることができるようになった。本稿では当社で開発中の2種類のフッ素ポリマーの物性評価と加工例について述べる。

## 2. 撥水撥油性フッ素ポリマー

一般に、液体をはじくという性質は、固体表面の臨界面張力が液体の表面張力より小さい場合に発現する。Rf基は非常に小さい臨界面張力を有するので、Rf基で覆われた表面は表面張力の大きい水だけでなく表面張力の小さい油もはじくことができる。

撥水撥油性フッ素ポリマーはRf基含有モノマーとそのほかのコモノマーを共重合して合成され、Rf基が表面に配向することで撥水撥油性が発現する（図1）。コモノマーを適宜選択することで、Rf基の配向性、溶剤や樹脂との相溶性、基材との密着性、風合いなどを制御することができる。

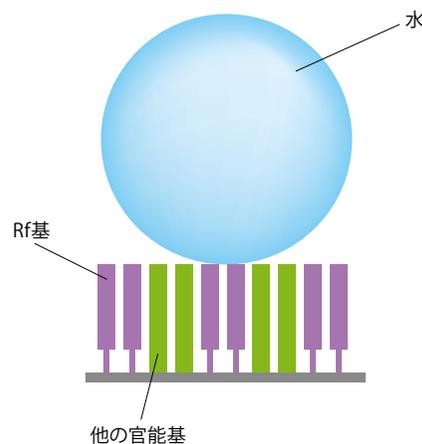


図1 撥水撥油性フッ素ポリマーの概念図

## 2.1 物性評価

### 2.1.1 接触角の測定

撥水撥油性は水平に置かれた基材の上に、滴下した水や油の接触角を測定することで評価できる。フッ素ポリマーを添加したアクリル樹脂は水、ヘキサデカン、オレイン酸の接触角が大きくなっていることから、撥水撥油性を有することが確認できた（表1）。

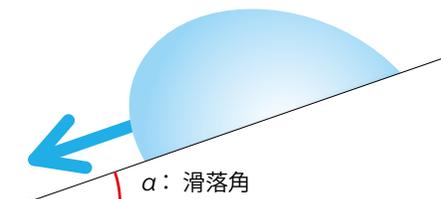
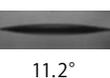


図2 滑落角の測定

表1 撥水撥油性フッ素ポリマー10%を添加したアクリル樹脂の接触角（液滴容量2μL、着滴後5秒後）

液滴の種類 添加の有無	水	ヘキサデカン	オレイン酸
撥水撥油性 フッ素ポリマー 添加	 114.6°	 64.7°	 78.0°
添加なし	 66.4°	 11.2°	 8.0°

※アクリル樹脂：ポリメタクリル酸メチル樹脂

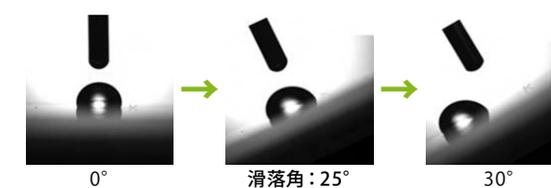


図3 撥水撥油性フッ素ポリマーを塗布したガラス板の水滑落角（液滴容量20μL）

### 2.1.2 滑落角の測定

上記では水平に置かれた基材の上で「静的」な接触角を測定しているが、固体-液体間の界面が動いている「動的」な状態をみることも有用である。このことにより静的な接触角だけではわからなかった液滴の動きやすさを評価することができ、実用的な性能を判断することができる。液滴を乗せた基材を傾け滑落角、すなわち液滴の滑り出す角度を測ることは動的撥水性を判断する指標の一つである（図2）。

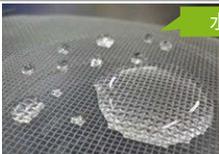
撥水撥油性フッ素ポリマーを塗布したガラス板の水の滑落角αを測定したところ25°の滑落角を示し、水滴の除去性に優れていることが確認できた（図3）。

## 2.2 加工例

撥水撥油性フッ素ポリマーはガラス、金属、樹脂、繊維、紙、木材、皮革などのさまざまな基材を加工したり、樹脂や塗料に添加したりすることで撥水撥油性や防汚性などの機能を付与することができる。撥水撥油性フッ素ポリマーで加工することで網戸が水を通しにくくなったり、カーペットや紙に汚れが浸透しにくくなったりする（表2）。

このような各種基材の撥水撥油加工のほか、流体軸受けのオイル飛散防止、フラックス這い上がり防止、電子基板の防水・防湿コート、金属防錆・腐食防止、離型剤、指紋付着防止剤などへの活用が期待できる。また、通常の界面活性剤では難しい溶剤や樹脂の起泡、フッ素樹脂の分散にも効果を発揮する。

表2 撥水撥油性フッ素ポリマーによる表面加工の例

加工の有無	網戸	カーペット	紙
撥水撥油性 フッ素ポリマー 加工			
加工なし			

### 3. 親水性基含有フッ素ポリマー

撥水撥油性フッ素ポリマーは空气中で優れた撥水撥油性を発現する一方、水中ではほとんど撥油性を示さないため、一旦付着した油汚れは水洗浄で脱離させるのは困難である。しかし、Rf基含有モノマーと親水性基含有モノマーからなる共重合体は水中でも撥油性を発現するため、布などを加工すると水洗浄で油汚れを容易に脱離させることができる。この特長は空气中ではRf基が表面に配向し、水中では親水性基が表面に出てくるというFlip-Flop現象によるものである(図4)。また、親水性基含有フッ素ポリマーは表面張力低下能に優れるため、塗料を均一にコーティングしやすくするレベリング剤としても効果的である。

空气中

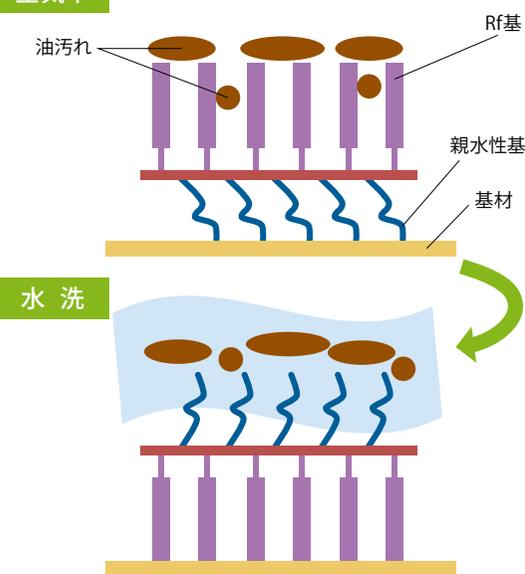


図4 親水性基含有フッ素ポリマーのFlip-Flop現象

#### 3.1 物性評価

##### 3.1.1 接触角の経時変化

親水性基含有フッ素ポリマーのFlip-Flop現象を観察するため、親水性基含有フッ素ポリマーを塗布したガラス板に水およびヘキサデカンを滴下し、接触角の変化を観察した。親水性基含有フッ素ポリマーを塗布した表面は水滴下直後は撥水性を示した。しかし時間が経つにつれ徐々に接触角が小さくなり、表面が疎

水から親水に切り替わる様子が観察できた。一方、ヘキサデカンの接触角は時間が経っても変化せず、優れた撥油性を示すことがわかった(図5)。

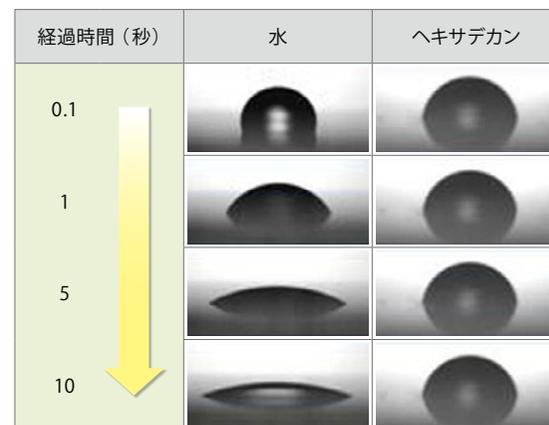


図5 親水性基含有フッ素ポリマーの接触角の経時変化 (液滴容量2 $\mu$ L、基材:ガラス板)

##### 3.1.2 水中でのヘキサデカンの接触角

水洗浄での油汚れの除去性を評価するため、フッ素ポリマーを塗布したPETフィルムを水中で下向きに固定し、代表的な油としてヘキサデカンの液滴を付着させて接触角を測定した(図6)。親水性基含有フッ素ポリマーを塗布した表面は水中でのヘキサデカンの接触角が非常に大きくなる。すなわち水中で撥油性を示し、水洗浄での油の除去性に優れていることがわかる。一方、撥水撥油性フッ素ポリマーを塗布した表面のヘキサデカンの接触角は未加工のPETフィルムと比較して小さく、油が水洗浄で除去しにくいことがわかった。

親水性基含有フッ素ポリマー	撥水撥油性フッ素ポリマー	処理なし
---------------	--------------	------

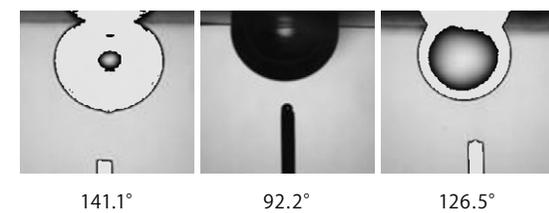


図6 水中でのヘキサデカン接触角 (基材:PETフィルム)

##### 3.1.3 表面張力低下能

親水性基含有フッ素ポリマーは表面張力低下能に優れる。親水性基含有フッ素ポリマーを添加することで水および各種有機溶剤の表面張力が低下することがわかった(表3)。

表3 親水性基含有フッ素ポリマーの表面張力低下能

溶剤	表面張力 (mN/m)	
	親水性基含有フッ素ポリマー添加 (添加量:0.1wt%)	添加なし
水	27.2	72.0
トルエン	22.9	28.2
IPA	20.4	21.1
酢酸エチル	21.9	23.4
PGMEA	23.3	27.7
MEK	22.4	24.5

#### 3.2 加工例

親水性基含有フッ素ポリマーで加工した布の油除去性を確認した。親水性基含有フッ素ポリマーで加工した布に油を付着させると、撥油性を示し油は染み込まない。さらに、水に浸漬するだけで容易に油を除去することが出来ることがわかった(図7)。繊維、紙、皮革などの防汚剤として有効であると考えられる。

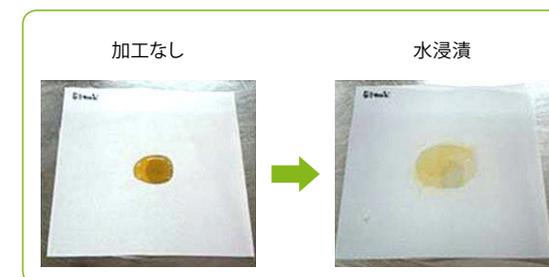
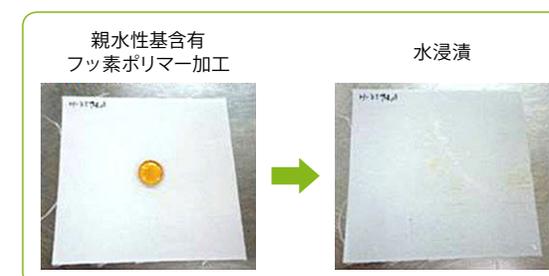


図7 親水性基含有フッ素ポリマーで加工した布の油除去性 (油:白絞油)

また、親水性基含有フッ素ポリマーは表面張力低下能が優れているため塗料などに添加するレベリング剤としても利用できる。表面張力低下能だけで判断すればポリオキシエチレンパーフルオロアルキルエーテルなどのフッ素系界面活性剤の方が優れているが、親水性基含有フッ素ポリマーは低分子型界面活性剤と比較して塗膜への悪影響が小さいと考えられる。

### 4. おわりに

フッ素ポリマーは高価であるが非常にユニークな性能を示す材料であり、フッ素系でなければ得られない界面特性を与えることに強みがある。フッ素化合物による表面改質が求められる分野は年々多様化が進み、近年では接触角が150°以上の超撥水も求められるなど、フッ素化合物の役割はますます大きくなっていくと考えられる。

本稿で述べたPFOAフリーの撥水撥油性フッ素ポリマー、親水性基含有フッ素ポリマーは、界面活性剤メーカーである当社の新たな表面・界面制御技術として精力的に開発を進めている。撥水撥油性の向上、密着性・耐久性の改善、樹脂や塗料の物性への悪影響の低減、加工の容易さアップなど、その用途や対象素材の多様化に応じさらなる改良の余地がある。今後は対象分野をさらに広げて評価を進め市場のニーズに応えていきたい。

#### 《参考文献》

- 1) ふっ素樹脂及びテロマー製品製造メーカーからのお知らせ <http://www.jfia.gr.jp/kankyo2/pdf/PFOA2.pdf>  
ふっ素樹脂メーカーからのPFOA排出量の削減活動についてのお知らせ <http://www.jfia.gr.jp/kankyo2/pdf/pfoa.pdf>
- 2) フッ素系材料の応用技術 (シーエムシー出版)
- 3) フッ素化学入門2010 (三共出版株式会社)



浅井 千穂 あさい ちほ  
機能化学品開発研究部  
応用グループ