

フッ素ポリマーの開発に向けて

岩木 徹 | 主任研究員

かつてのパーフルオロアルキル基(Rf基)はC8以上が主流であったが、製造工程で微量に副生するパーフルオロオクタン酸(PFOA)が製品中にも含まれる。PFOAは生体蓄積性が懸念されることから、C8以上のRf基を有するフッ素化合物を避ける動きが高まっていた。結晶性を有するC8以上と異なり、C8未満では水の接触によってRf基の配向が乱れやすい(環境応答性)。そのため、単にC6以下にするだけでは、実用性を満足する撥水性能が得られない。Rf基を表面に配向させて分子運動を抑え、界面環境が変化しても、環境応答性を抑制する材料設計が必要となる。

当社のフッ素ポリマー

当社はフッ素原料メーカーではないため、既存製品では対応できないニッチ分野をターゲットとし、顧客ニーズに対応した高機能製品の開発を目指している。

工業用薬剤や食品添加物など、多岐にわたる分野で培ってきた合成・応用技術を生かし、C8未満のRf基を有するポリマーの組成検討を行った。この検討により、従来の炭化水素系界面

活性剤では到達できない表面・界面制御の要求に応えられるようになった。本稿では、3種類のフッ素ポリマーの基礎性能と、その性能に基づく応用例について述べる。

1 当社のフッ素ポリマー 撥水撥油性：基礎性能

最もイメージのしやすいフッ素の性質である、撥水性と撥油性を有している。基材に滴下した水や油の接触角を測定すること

で、撥水性と撥油性を評価できる。フッ素ポリマーをコーティングしたガラスは、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。

また、実用的な性能は、動的接触角として滑落角を測定することで評価できる。角度を固定したガラスに水を着滴し、滑る最も小さい角度を滑落角として評価した。フッ素ポリマーをコー

表1 ガラス板に対する接触角の比較

	水	ヘキサデカン	オレイン酸
撥水撥油性 フッ素 ポリマー	 115°	 64°	 73°
処理なし	 8°	 15°	 38°

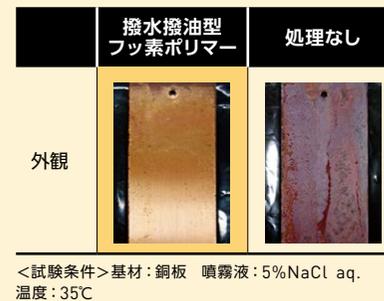
液滴容量：水2μl、ヘキサデカン・オレイン酸3-5μl

表2 ガラス板に対する水の滑落角の比較

	撥水撥油性 フッ素ポリマー	処理なし	性能不足 撥水剤
滑水性	 20° 滑落する	 10° 濡れ広がる	 90° 滑落せず

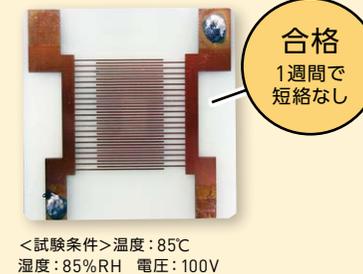
液滴容量：水2μl

表3 銅板の塩水噴霧試験



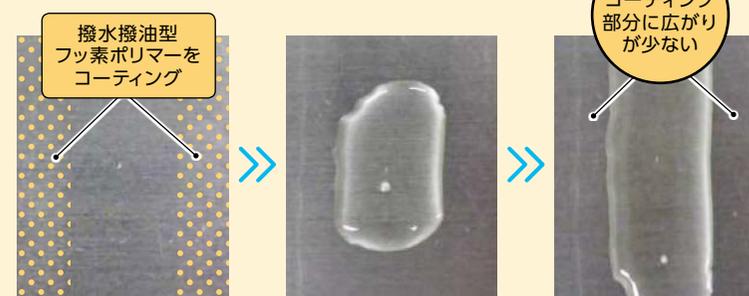
<試験条件> 基材：銅板 噴霧液：5%NaCl aq. 温度：35℃

図1 櫛形電極のマイグレーション試験



<試験条件> 温度：85℃ 湿度：85%RH 電圧：100V

図2 ステンレス板上での油の濡れ広がり挙動



ティングしたガラスは、液滴状態で20°で滑り、滑水性を有することが確認できた(表2)。

撥水撥油性・応用例① 電子基板コーティング剤

銅に防食性・防水防湿性を付与できる。銅板の塩水噴霧試験の結果、フッ素ポリマーは、銅板が錆びるのを抑制できることが分かった(表3)。また、高温高湿条件下のマイグレーション試験の結果、1週間、短絡しなかった(図1)。さらに、フッ素ポリマー自体の誘電正接(10GHz)が0.01程度であり、エポキシ樹脂並の値であることが分かっている。これらの特性を生かし、電子基板の防水防湿コートとして利用で

きると考える。また、高周波対応へのニーズ拡大により、需要の増加が期待できる。

撥水撥油性・応用例② 軸受け油の這い上がり防止剤

金属にオイルバリア性を付与できる。油を濡れ広げたくない箇所にフッ素ポリマーをコーティングしておくことで、油の広がりを防ぐことができる(図2)。この特性を生かし、軸受け油の這い上がり防止剤として利用できると考える。

撥水撥油性・応用例③ ハードコート添加剤 (樹脂への撥油性付与)

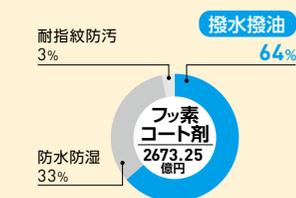
一般的に親油性である樹脂に、撥油性を付与できる。フッ



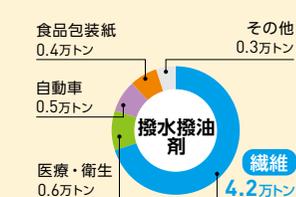
フッ素コート剤の市場

フッ素コート剤の分類として、「撥水撥油性」「防水防湿」「耐指紋防汚」などがあり、「撥水撥油性」の販売額が最も多い。撥水撥油性コート剤とは、水および油をはじき、汚れの付着を抑制するコート剤である。付与する材料によって、「フッ素系」「シリコン系」「アクリル系」があり、「フッ素系」が現在主流である。フッ素系撥水撥油性コート剤を用途別に見ると、需要の7割が繊維用である。また、大手フッ素原料メーカー3社が先行しており、市場の8割を占める。しかし視点を変えると、残りの2割におおよそ340億円もの市場の存在が予測できる。

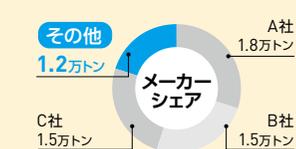
A フッ素コート剤の用途別ウェイト 販売金額ベース、2020年予測



B 撥水撥油性コート剤の用途別ウェイト 販売量ベース、2016年見込

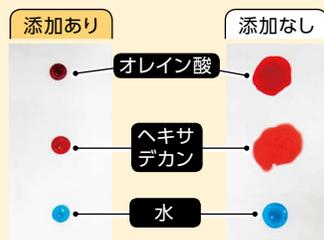


C 撥水撥油性コート剤のメーカーシェア 販売量ベース、2016年見込



図は2017年版高機能コーティングの現状と将来展望(富士キメラ総研)をもとに編集

図3 PETフィルムの撥水撥油性



フッ素ポリマー添加のハードコート樹脂をコーティング

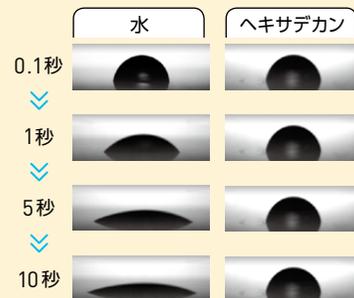
※配合：PETA 29.5%、撥水撥油性フッ素ポリマー（固形分25%）3.0%、MIBK 66.5%、光重合開始剤 1.0%

素ポリマーを混合したUV硬化樹脂溶液をPETフィルムに塗布し、乾燥後にUV照射した。フッ素ポリマーを添加した系は、水・ヘキサデカン・オレイン酸をはじいた図3。また、熱可塑性樹脂のアクリル樹脂に添加した場合も、同様に水・油をはじくことを確認している。この特性を生かし、防汚目的のハードコート添加剤として利用できると考える。

2 当社のフッ素ポリマー 親水撥油性：基礎性能

少し珍しい品種として、親水性と撥油性を有しているものがある。フッ素ポリマーをコーティングしたガラスに水を滴下すると、直後は液滴の形状であるが、経時で濡れていき、表面が親水性に変化する。一方、ヘキサデカンを滴下しても目立った経時変化が起らなかったことから、親水撥油性を有することが確認できた図4。また、有機溶剤の表面張力

図4 ガラス板に対する接触角比較



親水撥油性フッ素ポリマーをコーティング液滴容量：水2μl、ヘキサデカン3-5μl

を低下できることも分かっている。親水撥油性・応用例 防汚剤(セルフクリーニング性) 基材にセルフクリーニング性を付与することができる。赤く着色したヘキサデカンを滴下したアルミ板を水につけると、フッ素ポリマーをコーティングした板は、自然にヘキサデカンが浮き上がった図5。

ユニークな性能ではあるが、コーティング後の耐久性は低いいため、定期的にメンテナンス可能な用途を探索している。

3 当社のフッ素ポリマー フッ素樹脂分散：基礎性能

表面自由エネルギーが小さく濡れにくいことが特徴のPTFE※微粒子を、さまざまな溶媒に分散できる品種もある。低濃度(10wt%)のPTFEの場合、経時の沈降凝集を抑制できた。また、正規分布に近い粒度分布である

図5 セルフクリーニング効果の確認



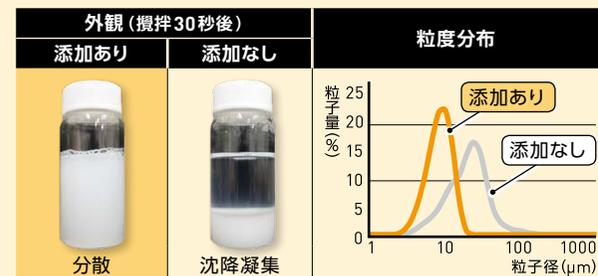
ことから、分散性が良好であることが分かった表4。高濃度(50wt%)のPTFEの場合、凝集物量が少なく、かつ低濃度で分散させることができた表5。また、エステル・ケトン・アルコール・エーテル・N系溶媒・トルエン・水など、多種の溶媒に分散できる。

フッ素樹脂分散・応用例 PTFE塗工助剤

フッ素ポリマーを添加した分散液は基材への塗工性が良好であり、ステンレス板に摺動性を付与できる。塗工したステンレス板を焼成するとPTFEが融着し、摺動性に加えて撥水撥油性も付与できる表6。フッ素樹脂分散用のフッ素ポリマーは300℃ではほぼ分解していることから、コーティングしたPTFEの特性を妨げないことが予想される。

また、基板材料として優れた特性のPTFEは、溶媒中への分散性が悪いなどの加工性の難しさ

表4 フッ素ポリマーを添加した系のPTFE分散状態(10wt%)



※配合：MEK 88.3%、フッ素ポリマー（固形分30%）1.7%、PTFE 10.0% (PTFEの平均粒径は6μm、最大粒径は19μm)

※分散可能溶媒：酢酸エチル・アセトン・シクロヘキサノン・エタノール・ターピネオール・DMF・PGMEAなど

がある。溶剤中への難分散性はフッ素ポリマーで解消できるため、PTFEの基板材料への利用のハードルを下げられる可能性がある。

おわりに

本稿では、当社のフッ素ポリマーの効果や効能の一端を述べた。フッ素ポリマーはコスト面に課題があるが、フッ素化合物特有の界面を改質する性能を有している。年々、フッ素化合物に求められるニーズは多様化が進み、塗工基材・添加樹脂・分散質・

分散媒など、改質したい対象も顧客によってさまざまである。既存のフッ素化合物製品で全てのニーズに対応することはできないので、対象とする系に適した組成にする必要がある。また、フッ素化合物に求められるニーズは高機能化が進み、現状のRf系フッ素ポリマーでは要求性能を満たせないことがある。

その解決のため当社は、新規フッ素原料の使用などの組成改良を行い、ニッチな顧客ニーズに応えるユニークなフッ素ポリマーを開発する。

表6 PTFE分散液のステンレス板への塗工評価

塗工性		未処理	撥水撥油性	
添加あり	添加なし		焼成後	未処理
塗工良好	塗工不良			

表5 フッ素ポリマーを添加した系のPTFE分散性(50wt%)

	MEK	NMP	トルエン	
フッ素ポリマー添加あり	粘度[mPa·s]	3	28	13
	粒子径[μm]	6.5	6.5	6.5
	凝集物[wt%]	4	5	5
添加なし	粘度[mPa·s]	630	1,380	745
	粒子径[μm]	14.2	17.6	12.8
	凝集物[wt%]	99	100	97

※配合：溶媒41.6%、フッ素ポリマー（固形分30%）8.4%、PTFE 50.0% (PTFEの平均粒径は6μm、最大粒径は19μm) ※凝集物確認方法：分散液を200メッシュUSUSに通し、PTFE残渣量を凝集物量として算出(150℃×20分乾燥) ※粒子径：メディアン径を記載 ※分散可能溶媒：酢酸エチル・アセトン・シクロヘキサノン・エタノール・ターピネオール・DMF・PGMEA・水など ※水に分散させる場合5%程度の非イオン界面活性剤(ノイゲンXL-70など)の併用が必要

Brushup

フッ素ポリマー基礎知識

フッ素原子は電気陰性度が大きいことから、C-F結合エネルギーが大きく、化学安定性に優れている。また、あらゆる元素と安定な化合物を形成する半面、得られた化合物の分子間力は小さいため、撥水撥油性・非粘着性といった性質を有する。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)を側鎖に有するポリマーは、表面にCF₃基が配列することにより、塗工した基材の表面自由エネルギーを小さくすることができる。これらの特性をいかに、Rf基を有する含フッ素化合物はほかに替えがたい機能材料として、さまざまな用途に用いられている。

参考文献

- 1) フッ素化学入門2010 (三共出版株式会社)
- 2) 第一工業製薬 社報 拓人、No.581、P.11~14 (2017)
- 3) 第一工業製薬 社報 拓人、No.587、P.17 (2019)



岩木 徹
主任研究員
研究本部 新規事業開発部

※PTFE (polytetrafluoroethylene) ポリテトラフルオロエチレン