

含フッ素アクリル樹脂〔ポリ(FMA)系, ポリ(FFA)系〕の表面特性; 表面濡れ性

小泉 舜・大森 晃*・清水 哲男*・岩見 基弘**

(株)三ツ星 ㊟543 大阪市天王寺区上本町 5-3-16

* ダイキン工業(株) ㊟530 大阪市北区中崎西 2-4-12

** 岡山大学界面科学研究施設 ㊟700 岡山市津島中 3-1-1

(1992年2月3日受付, 1992年6月22日掲載決定)

Investigation of the Surfaces of Fluorine Containing Acrylic Polymers by Critical Surface Tension of Wetting (γ_c) and ESCA

Shun KOIZUMI, Akira OHMORI*, Tetuo SHIMIZU* and Motohiro IWAMI**

Mitsuboshi Co., Ltd.

5-3-16 Uehonmachi Tennoji-ku Osaka 543

* Daikin Industries Ltd.

2-4-12 Nakazaki-nishi Kita-ku Osaka 530

** Research Laboratory for Surface Science, Faculty of Science, Okayama University
3-1-1 Tushima-naka Okayama 700

(Received February 3, 1992; Accepted June 22, 1992)

Surfaces of poly (fluoroalkyl methacrylate)s and poly (fluoroalkyl α -fluoroacrylate)s were investigated by measuring critical surface tension of wetting (γ_c).

Thin layers of polymer films were obtained by the solvent casting method. The concentration of fluorine in the films was determined by Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA).

We observed a good relationship between the concentration of fluorine determined by ESCA spectra and γ_c of the thin polymer film, i. e., the more of the F1s ESCA signal, the less γ_c of the polymer film.

It was concluded that the structure of either main chain and side chain fluoroalkyl group or the alkyl chain length of polymers affect the values of γ_c of the polymer films.

1. はじめに

ポリ(メタ)アクリル酸エステルアルキル基 R_H を含フッ素アルキル基 R_F で置換した含フッ素ポリ(メタ)アクリル酸エステルは、その表面エネルギーが低く、水や油をよくはじくことは古くから知られている。この現象を利用して、工業的には含フッ素(メタ)アクリル酸エステルと他のモノマーとの共重合体が繊維や紙の撥水処理剤、撥油処理剤、汚れ防止剤あるいは樹脂の射出成形加工時の金型の離型剤としての応用研究が盛んに行われ、現在シリコン系の同種処理剤とともに一工業分野を

確立している¹⁻⁴⁾。

撥水、撥油、非粘着などの現象は固体の表面エネルギーに関係する現象であるが、固体の表面エネルギー(表面張力)を実験的に測定する方法はない。しかし、高分子表面のような比較的低い表面エネルギーをもつ固体では、いくつかの評価法が検討されている⁵⁾。そのひとつとして Zisman により提案された臨界表面張力 γ_c がほぼ固体高分子の表面張力 γ_s に近い値を与えるといわれている⁶⁾。

固体高分子の中でも特に含フッ素高分子ではその表面エネルギーが低く、 γ_c が表面の濡れの性質を評価する

ひとつの尺度として簡便で精度が高いことから、実用上広く使用されている。

Zisman らは、一連の固体高分子の臨界表面張力の研究を行い⁷⁾、表面の濡れの性質は表面層の原子団の性質とそのパッキング状態により決まり、より下層の構造の影響は受けないと論じている。

また、含フッ素ポリ(メタ)アクリル酸エステルで長いフルオロアルキル基をもつポリマーでは、造膜過程でアルキル基が表面に配向し $-\text{CF}_3$ 基や $-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 基で表面が覆われるために、表面エネルギーが低下するともいわれている。

一方近年電子分光の発展にともない、固体表面のキャラクタリゼーションや分析の有力な手段として使用されるようになってきており、小駒らは⁸⁾ ポリエチレンテフタレートフィルムを CF_4 プラズマによりフッ素化した表面の Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA 分析) を行っている。

以上のことに鑑み本報告では、主鎖骨格の異なる2種類のポリマーすなわち、含フッ素ポリメタクリル酸エステルと、主鎖 α 位をフッ素置換した含フッ素ポリ- α フルオロアクリル酸エステルにおいて、アルキル基として鎖長の異なる含フッ素アルキル基をもつポリマーを合成し、その薄膜について ESCA 分析による表面のフッ素濃度の測定を行い、臨界表面張力 γ_c の測定結果との関係について研究した。これらの結果が分子構造との関連において興味ある関係が存在することを見出した。

2. 実験方法

ポリ-フルオロアルキルメタアクリル酸エステル [以下 Poly (FMA) と略記する] 4種類、ポリ-フルオロアルキル α -フルオロアクリル酸エステル [以下 Poly (FFA) と略記する] 3種類の合成はつぎのようにして行った。

含フッ素アクリル酸エステルの合成については、すでにいくつかの方法が知られているが⁹⁻¹²⁾、本研究ではアゾイソブチルニトリル (AIBN) を触媒とし、連鎖移動

剤として、1-ドデカンチオールを使用したラジカル重合により重合を行った¹³⁾。得られたポリマーの極限粘度 (アセトニトリルを溶媒とし、30°C で測定) と GPC (Gel Permeation Chromatograph) で求めた分子量を分子構造とともに、Table 1 に示す。いずれの試料も極限粘度で、0.47~1.37 dl/g のオーダーであり、重量平均分子量も重合度で 2300~4500 程度で十分高分子量体である。

測定に供した薄膜試料は、溶液からキャスト法により得たフィルムである。すなわち、薄膜はポリマー溶液 (溶媒はアセトンまたはクロロホルム) をガラス板上に展延し、50~60°C の温度で十分に時間をかけて溶剤を蒸発させて作成した。残存溶媒のないことを確かめ、以後の測定に供したが、測定面はいずれも溶媒除去時に空気に接している面について行った。

臨界表面張力 γ_c の測定は、基本的には Zisman の方法である。測定に用いた液体は無極性で、表面張力の異なるノルマルアルカン類を選んだ。すなわち、n-オクタン (表面張力; 21.7 dyne/cm), n-デカン (23.6 dyne/cm), n-ドデカン (25.5 dyne/cm), n-ヘキサデカン (27.2 dyne/cm), n-デカリン (29.5 dyne/cm) の5種類で、いずれも精製したものを用いた。各種液体の小滴をサンプル表面に落とし、その接触角をゴニオメーター付きの接触角測定装置により測定した。

ESCA 測定は島津製作所製の ESCA-750 を、X線源として $\text{AlK } \alpha$ を用いた。対象元素はポリマーを構成している元素のうち、水素を除いた酸素、炭素、フッ素の3元素である。

3. 実験結果

3.1 赤外吸収測定

測定波数範囲は、400~4000 cm^{-1} である。薄膜試料に対する測定結果の一部を Fig. 1 に示す。

赤外スペクトルには、いずれのサンプルにもアクリル系ポリマーに特徴的な強いカルボニル基の吸収が認められる (Fig. 1 の矢印)。この吸収バンドは Poly (FMA) 系と Poly (FFA) 系で異なった挙動を示す。すなわち、

Table 1 Intrinsic viscosity and weight average molecular weight of samples

Molecular structure	Polymer	Fluoroalkyl group	Intrinsic viscosity (dl/g)	Weight average molecular weight ($\times 10^5$)
$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOR}_f}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_n$	Poly (3FMA)	CH_2CF_3	0.63	4.6
	Poly (4FMA)	$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$	0.47	4.7
	Poly (5FMA)	$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	0.51	
	Poly (8FMA)	$\text{CH}(\text{CF}_3)_3\text{CF}_2\text{H}$	1.37	7.6
$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOR}_f}{\overset{\text{F}}{\text{C}}} \right)_n$	Poly (3FFA)	CH_2CF_3		4.1
	Poly (4FFA)	$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$		9.1
	Poly (5FFA)	$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	0.58	

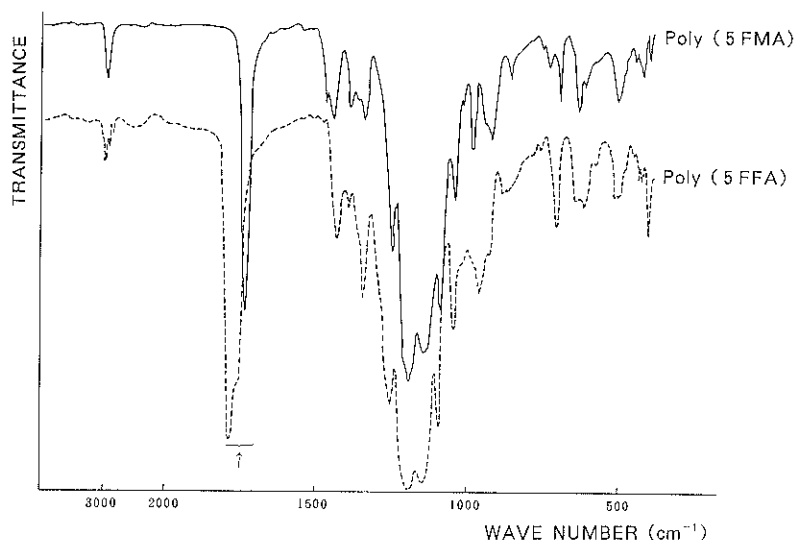


Fig. 1 Infrared spectra of Poly (5 FMA) and Poly (5 FFA).

Poly (FMA) 系では 1740 cm^{-1} に吸収があり、シングレットの吸収でその位置は側鎖エステルアルコールの種類が変わってもほとんど変化しない特徴を示している。これに対して Poly (FFA) 系では、 1760 cm^{-1} と 1780 cm^{-1} 近傍の2本に分裂する特徴が認められる。この現象は、 α 位を Cl で置換したポリメチル α -クロルアクリレートにも見出されており¹⁴⁾、ポリマーの立体規則性による分裂であるとされている。カルボニル基の吸収が2本に分裂するのは、 α 位ハロゲン置換のアクリルポリマーに特有のように思われる。

3.2 核磁気共鳴 (NMR) の測定

一般にアクリル系の樹脂の物性は分子の立体規則性の影響を受ける。立体規則性の評価は NMR 測定により行った。主鎖 α 位メチル基である Poly (FMA) 系については、プロトン NMR の α メチル基の分裂から¹⁵⁾、また主鎖 α 位がフッ素である Poly (FFA) 系については、フッ素 NMR の α 位 F の立体規則性による分裂から¹⁶⁾ Majumder らの評価方法に従って評価した。得られた結果を Table 2 に示す。

Fig. 2 はビニル系ポリマーの立体配座を模式的に示したものである。 α -置換基が主鎖の一方の側に並ぶ場合を、イソタクチック (I)、交互に並ぶものをシンジオタクチック (S)、アトランダムな連鎖をヘテロタクチック (H) と呼んでいる。

アクリル系ポリマーの立体規則性は、その重合条件の影響がきわめて大きく、ラジカル重合で得られるポリマーは立体配座の無秩序なアタクチックである。本研究の対象とした含フッ素アクリルポリマーの場合にもこのことは当てはまり、ラジカル重合で合成したものであるの

Table 2 Tactic triad of samples

Polymer	mm	mr	rr
Poly (3 FMA)	0.07	0.41	0.52
Poly (4 FMA)	0.07	0.38	0.56
Poly (5 FMA)	0.06	0.41	0.54
Poly (8 FMA)	0.06	0.42	0.52
Poly (3 FFA)	0.13	0.48	0.39
Poly (4 FFA)	0.12	0.48	0.40
Poly (5 FFA)	0.12	0.48	0.40

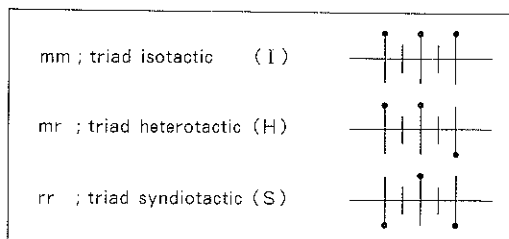


Fig. 2 Tacticity of vinyl polymers.

で、基本的にアタクチックなポリマーであるといえる。Poly (FMA) 系はシンジオタクチック連鎖の多いアタクチックなポリマーであり、Poly (FFA) 系はシンジオタクチック連鎖がやや少なく、イソタクチック連鎖が増加している。両ポリマー系列とも側鎖アルキル基の長さの影響は、立体配座に影響していない。

3.3 臨界面張力: r_e

Fig. 3 は接触角 θ の $\cos \theta$ 値と標準液体の表面張力との関係を Poly (FMA) 系の側鎖アルキル基の異なるポリマーについて示したものである。Fig. 4 は、Poly (FFA) 系の結果を示す。これらの図の縦軸の $\cos \theta = 1$

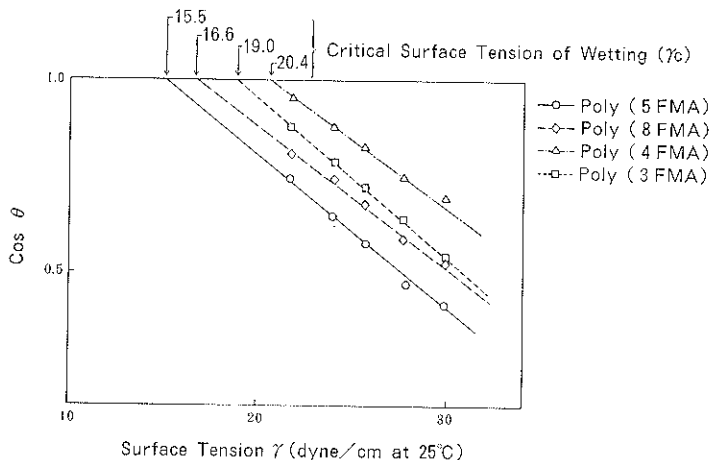


Fig. 3 Zisman plots of various Poly (FMA)s by using n-alkanes.

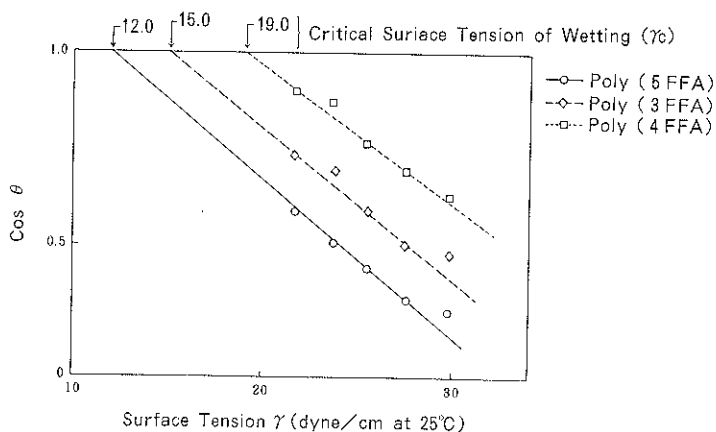


Fig. 4 Zisman plots of various Poly (FFA)s by using n-alkanes.

への外挿値の表面張力の値をもって、臨界表面張力 γ_c とした。 γ_c の値はそれぞれ図の上部に示してある。

3.4 ESCA 分析

ESCA が固体のごく表面の分析に強力な手段であることに着目し試料ポリマー表面の ESCA 分析を行った。

各元素のスペクトル強度 (C1s の強度を 100 とした) と元素の存在比率との関係を Fig. 5 に示す。スペクトル強度の補正は、光イオン化断面積について行っているが、非弾性散乱平均自由行程は同じ系列の試料であるので、ほぼ同じとして特に補正を行っていない。

図の横軸は、フッ素および酸素の計算による存在比率を、縦軸に ESCA より求められた F1s, O1s の C1s に対する強度比をプロットしている。

4. 考 察

Fig. 5 で ESCA で求めた O1s/C1s の値は各ポリマーともほぼ 45 度の直線に乗り、計算値と実測値が良い一

致を示している。これに対して、F1s/C1s は、いずれの値も 45 度の直線から上にシフトしている。このことは、ポリマー中に存在するカルボニル酸素 (COO) は、フィルムの表面にも内部層にもほぼ均一に分布しているものと考えられるのに対して、フッ素原子は表面層に配向する傾向にあることを示唆している。しかも表面層への配向の度合は、ポリマーの構造により異なっている。

本研究で取り上げたポリマーの構造上の違いは、Table 1 に示したごとく、ひとつは主鎖骨格の α 位置換基が、 $-\text{CH}_3$ (Poly (FMA) 系) であるか $-\text{F}$ (Poly (FFA) 系) であるかの違いである。今ひとつは、側鎖アルキル基のフルオロカーボン部位の長さの違いであり、第 3 には、アルキル基末端の構造がトリフルオロメチル基 ($-\text{CF}_3$) であるか、水素置換体の $-\text{CF}_2\text{H}$ であるかである。

この構造上の差の中で、Fig. 5 にはアルキル基末端の差が顕著に現れており、骨格構造とアルキル鎖長の差違

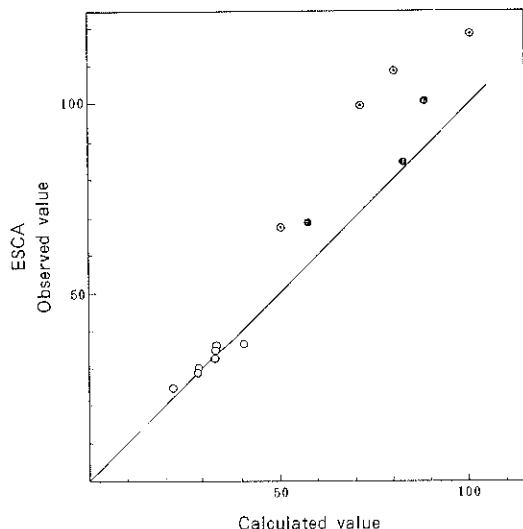


Fig. 5 Observed F1s/C1s and O1s/C1s values determined in ESCA spectra vs. their calculated values.

- : Oxygen O/C
- ◐ : F/C, end group of alkyl is $-\text{CF}_3$
- : F/C, end group of alkyl is $-\text{CF}_2\text{H}$

は明確には認められない。末端 $-\text{CF}_3$ のポリマーの F1s/C1s の 45 度直線からのシフトは、 $-\text{CF}_2\text{H}$ をもつポリマーのシフトより大きい。

ここで、Poly (4 FMA) と Poly (5 FMA) との分子構造上の違いは、アルキル基末端が $-\text{CF}_2\text{H}$ であるか $-\text{CF}_3$ であるかであり、計算による元素の相対比率 (F/C%) は前者で 57.14%，後者で 71.14% である。この両者の比をとると 1.25 となる。一方 ESCA で求められた相対面積強度は 68.86% と 99.71% で、この比をとると 1.45 となる。同様の計算を α 位フッ素置換体である Poly (4 FFA) と Poly (5 FFA) について行ってみると計算値で 1.20 実験値で 1.38 となり、やはり ESCA で求めた実験値のほうが大きい。このことは、含フッ素アクリルポリマーではアルキル基末端が $-\text{CF}_2\text{H}$ よりも $-\text{CF}_3$ であるほうが、より一層フィルム製作過程でのアルキル基の配向が起りやすいことを意味している。

Fig. 6 は各ポリマーのアルキル基鎖長と γ_c の関係をプロットしたものである。鎖長とともに γ_c は低下しているが、Poly (FMA) 系でのアルキル末端が $-\text{CF}_3$ と $-\text{CF}_2\text{H}$ および、Poly (FFA) 系での $-\text{CF}_3$ と $-\text{CF}_2\text{H}$ の 4 本に明らかに分かれる。

以上の結果からつぎのことがわかる。つまり表面の濡れの性質には、分子骨格、アルキル鎖長、アルキル末端の構造の違いが明確に現れることである。2種の含フッ

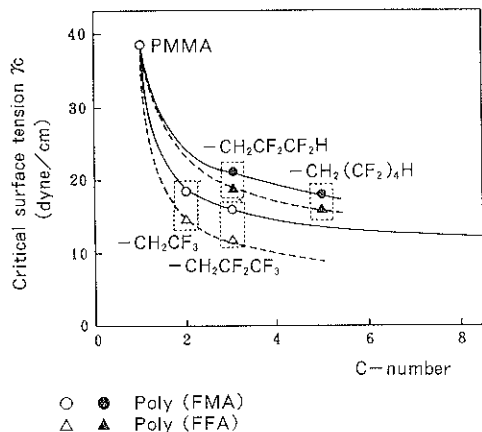


Fig. 6 Dependence of γ_c on the carbon number in fluoroalkyl group.

素アクリル樹脂のいずれについてもフッ素置換は、 γ_c を低下する方向に働いている。フルオロアルキル鎖長と γ_c の関係についてはすでに報告されており、Zisman らは¹⁷⁾、鎖長の異なるパーフルオロアルキル酸の単分子膜の γ_c の測定から、アルキル基の長さとともに γ_c が低下するとし、これはアルキル基の鎖長が長くなるとパッキング状態が良くなり、表面層が $-\text{CF}_3$ 基により覆われる結果であるとしている。

また Pittman らは¹⁸⁾、Poly (1H1H-heptafluorobutyl acrylate) と Poly (1H1H-pentadecafluorooctyl acrylate) の γ_c の測定から同様にアルキル基の長さとともに γ_c の低下することを報告している。

さらに Pittman らは、末端構造の γ_c への影響についても検討を加えている。フルオロアクリレートポリマーのアルキル末端の構造がパーフルオロイソプロピル基 $[-\text{CF}(\text{CF}_3)_2]$ のケースで、フッ素を水素で置換した場合 $[-\text{CH}(\text{CF}_3)_2]$ と塩素で置換した場合 $[-\text{CF}(\text{CF}_3)(\text{CF}_2\text{Cl})]$ に水素または、塩素の置換により γ_c の増加は、その置換により単量体当たりで計算したフッ素含有率が 1% 低下すると γ_c が 0.33 ないし 0.47 dyne/cm 増加するとしている。今回のポリマーについて同様の試算を行ってみると、Poly (4 FMA) と Poly (5 FMA) でフッ素含有率 1% の低下は、 γ_c の 0.88 dyne/cm の増加になる。Poly (4 FFA) と Poly (5 FFA) で 1.46 dyne/cm 増加している。Pittman らの値と今回の値の差は、ひとつにはイソプロピル基とメチル基の構造の違いによるものと考えられる。すなわち、 $-\text{CF}_2\text{H}$ 基と $[-\text{CH}(\text{CF}_3)_2]$ の水素を比較した場合、後者ではバルキーな $-\text{CF}_3$ 基に挟まれて隠れいされ濡れに対する効果に差が現れるものと思われる。

Fig. 7 は ESCA で求めた F1s/C1s 値と γ_c の関係を

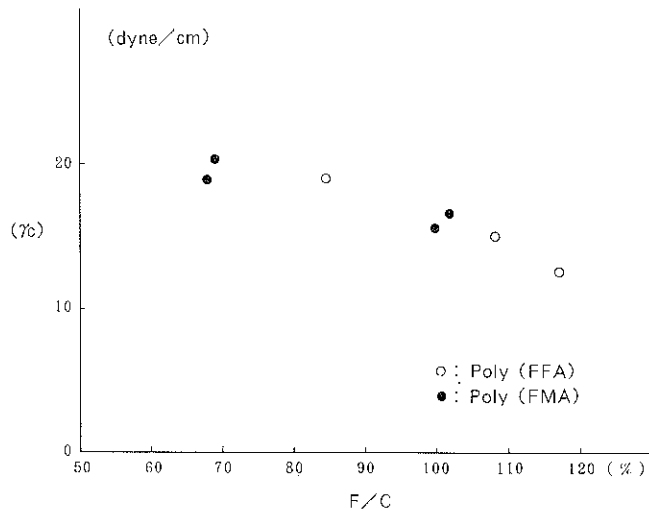


Fig. 7 Relationship between F1s/C1s values obtained by ESCA spectra and critical surface tension γ_c of polymers.

見たものであるが、Fig. 6 との違いは明瞭で分子構造の違いはほとんど認められず、ほぼ一本の共通曲線にまとめられる。

このことは、含フッ素アクリル樹脂表面の濡れの現象は、フッ素原子または基がいかにかその表面に配向しているかによって決まり、極言すれば、分子構造の影響は表層へのフッ素原子または、基の配向を容易にする手段にすぎないことを意味するものといえる。

しかし、本研究で取り扱った Poly (FMA) と Poly (FFA) の主鎖骨格の違いによる濡れ性 (γ_c) の違いが、フルオロアルキル基の表面配向を容易にするかどうかの差として作用しているものか、Poly (FFA) の主鎖に含まれるフッ素が表面に配向するためにこの系列のポリマーの γ_c が低下するのかは、本実験からはいずれともいえない。

5. ま と め

ポリフルオロアクリルメタクリレートとポリフルオロアルキル α -フルオロアクリレートの表面特性の研究を臨界表面張力 γ_c と ESCA 分析により行った。

ESCA の分析からは、薄膜の表層へのフッ素の相対濃度の高いことが認められた。

γ_c にはポリマーの骨格構造と側鎖フルオロアルキル基の構造が影響するが、表面層のフッ素配向には側鎖フルオロアルキル基の末端の構造のみが影響する。

ESCA の F1s スペクトルの相対面積強度と γ_c の間にはよい相関が認められ、F1s の相対面積強度が増大する

とともに、 γ_c は低下することを見出した。これは薄膜表面でのフッ素の相対濃度が高いためであると結論される。

文 献

- 1) 浮橋 寛, 林 孝雄: 有機合成化学 **31**, 508 (1973).
- 2) 小野裕資: 染色工業 **30**, 460 (1982).
- 3) 中村泰三: 加工技術 **13**, 202 (1978).
- 4) 水島春男: 加工技術 **23**, 282 (1988).
- 5) 畑 敏雄: 高分子 **32**, 648 (1983).
- 6) 角田光雄: 高分子 **26**, 763 (1977).
- 7) M. K. Berrett and W. A. Zisman: J. Phys. Chem. **64**, 1292 (1960).
- 8) 小駒益弘, 高橋和夫, 森脇隆夫, 岡崎幸子: 日本化学会誌 **10**, 1719 (1984).
- 9) A. G. Pittman, D. L. Sharp and B. A. Ludwig: J. Polymer Sci. **A-16**, 1729 (1968).
- 10) F. A. Bover, J. F. Abere, G. B. Bathmann and C. L. Sandberg: J. Polymer Sci. **15**, 520 (1955).
- 11) 成田 正: 化学工業 **2**月号, 42 (1987).
- 12) 成田 正: 高分子 **37**, 252 (1988).
- 13) 石割和夫, 大森 晃, 小泉 舜: 日本化学会誌 **10**, 1924 (1985).
- 14) G. R. Dever, F. E. Karasz and W. J. Macknight: J. Polymer Sci. **13**, 2151 (1975).
- 15) 畑田耕一: 高分子 **30**, 696 (1981).
- 16) R. N. Majumder and H. J. Harood: Polymer Bulletin **4**, 391 (1981).
- 17) E. F. Hare, E. G. Shafrin and W. A. Zisman: J. Phys. Chem. **58**, 236 (1954).
- 18) A. G. Pittman, D. L. Sharp and B. A. Ludwig: J. Polymer Sci. **A-1**, **6** 1729 (1968).