

はっ水・はっ油性ポリスチレンフィルムの調製

阿部 正彦・沢田 英夫*

東京理科大学理工学部 ㊟278 千葉県野田市山崎 2641

*奈良高等専門学校化学工学科 ㊟639-11 奈良県大和郡山市矢田町 22

(1995年4月3日受理)

Preparation of Water- and Oil-Repellent Polystyrene Film

Masahiko ABE and Hideo SAWADA*

Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo
2641 Yamazaki, Noda, Chiba 278*Department of Chemistry, Nara National College of Technology
Yata, Yamatokoriyama, Nara 639-11

(Received April 3, 1995)

ポリスチレン微粒子にフェニル基やビニル基と選択的に反応する含フッ素有機過酸化物を比較的温和な条件で反応させると、ポリスチレンのフェニル基にペルフルオロアルキル基あるいはペルフルオロオキサアルキル基が導入される。得られたフルオロアルキル化ポリスチレンをベンゾトリフルオリドに溶解させてガラス板上に流延した後、十分に乾燥したところ、疎炭化水素であるペルフルオロアルキル基あるいはペルフルオロオキサアルキル基が優先的に空気と接する表面にのみ配向し、優れたはっ水・はっ油性を示すポリスチレンフィルムが生成した。ポリスチレンのはっ水・はっ油性の向上は、エーテル結合を有する含フッ素有機過酸化物(過酸化ペルフルオロアルカノイルおよび過酸化ペルフルオロオキサアルカノイル)を用いるほど大となり、ある種のものは、ポリスチレンに対する重量比がわずか9%で、その臨界表面張力値を14.2mN/mまで低下させた。

1. はじめに

ポリスチレンは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニルなどと並ぶ代表的な炭化水素系ポリマーである。これは、熱可塑性であるため成形性が良く、また、優れた光透過性や電気絶縁性を示すことから、エンジニアリングプラスチックを初めとし、その他の樹脂、フィルム、繊維など種々多岐にわたる分野で利用されている。

一方、テフロンなどのフッ素系ポリマーは、炭素とフッ素間の結合エネルギーが大きいため、従来の炭化水素系ポリマーには認められない優れた耐熱・耐薬品性、低毒性を示す。また、分子間凝集エネルギーが小さいため、有機液体や水溶液にぬれにくく(はっ水・はっ油性)非粘着性を示すことから、新しい高分子材料として期待されている。しかし、フッ素系ポリマーは、コストの面を考慮すると、炭化水素系ポリマーの代替品として使用

するには制限がある。

利用しようとする材料の性質は、バルクよりもその表面に依存する場合が多い。したがって、材料のバルクの性能を損なうことなく表面というごく限られた部分だけを選択的に改質できれば、コストパフォーマンスに優れた機能性材料を作成できるはずである。

表面改質としては、固体表面に溶媒に溶解させた表面改質剤(フッ素系シランカップリング剤¹⁻³⁾)をディッピング処理や刷毛塗り処理した後、焼き付け処理を施すのが一般的であるが、われわれはフルオロカーบอนを直接ポリマーに取り込むことを試みた。

フルオロカーบอน(炭化フッ素)の導入法としては、電解フッ素化法、テロメリゼーション法、オリゴメリゼーション法などがある^{4,5)}。しかし、これらは原料の合成コストが高価であったり、反応条件として触媒や光照射、高い反応温度などが必要であったり、分解生成物や副生成物を生成しやすいなどの問題点が多く、また、こ

これらの多くは脂肪族化合物をフルオロアルキル化する場合にしか利用できない。

本稿では、フェニル基やビニル基と選択的に反応する含フッ素有機過酸化物を用いた比較的簡単なポリスチレンの表面改質およびその物性を紹介する。ちなみに、本稿で述べる改質ポリスチレンは、室内プールのガラス天井・壁面や車のヘッドランプなどの防曇材として利用されている。

2. ポリスチレン (PSt) の表面改質

含フッ素有機過酸化物によるPStの表面改質は、下記に示すように簡単である。すなわち、反応式(スキーム1)に示すように、任意量の含フッ素有機過酸化物(過酸化ペルフルオロアルカノイル、過酸化ペルフルオロオキサアルカノイル)と任意量のPSt微粒子(ミクロンオーダー)をフレオン113中に添加し、比較的穏和な条件下(窒素雰囲気中、40~45℃)で5時間攪拌してから水洗・脱水する。すると、求電子試剤である含フッ素有機過酸化物は、PStからの一電子移動反応によりペルフルオロアルキルラジカルあるいはペルフルオロオキサアルキルラジカルを発生し、求核試剤として用いたPStと反応してPStの芳香環がフッ素化される^{6,7)}。実際に、得られたPStの¹⁹F-NMR、IRを測定したところ、ポリスチレン中の芳香環にランダムに直鎖あるいはエーテル結合を有するペルフルオロアルキル基をもつポリマーであることが確認された^{8~10)}。

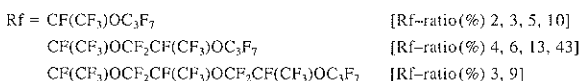
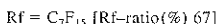
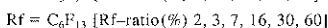
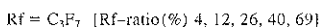
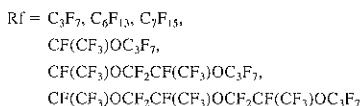
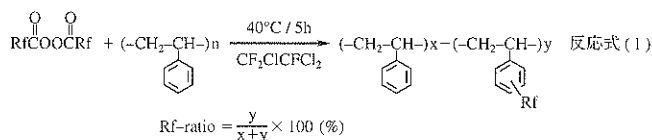
3. 表面改質の評価

PSt表面の改質の評価は、接触角法により行った。すなわち、キャスト法により作成した未改質および改質

PStフィルム表面上に標準液体(A型:n-アルカン類, B型:n-アルケン類, C型:1-アルコール類)を極微量滴下し、その液滴の接触角を測定してZismanプロット($\cos \theta$ と標準液体の表面張力の関係)し、固体の臨界表面張力値¹¹⁾を求め、さらにその分散力成分、極性力成分、水素結合成分^{12,13)}を算出した。また、X線光電子分光法(XPS, 島津製作所製ASIX-1000型)を用いてフィルムの表面および内部におけるフッ素原子および炭素原子の存在比率を求めた。なお、エーテル型のものは酸素原子の存在比率も求めた。

4. はっ水・はっ油性の向上

まず、直鎖型のペルフルオロアルキル基鎖長が3および6の過酸化ペルフルオロアルカノイルを用いてPStの表面改質を試みた(表1)。表1から明らかなように、いずれの場合も含有ペルフルオロアルキル基の濃度(ペルフルオロアルキル化率, Rf率)が増加すると、PStの臨界表面張力値(γ_c^d)は低下し、ペルフルオロアルキル基鎖長が3の場合(PSt-C₃F₇)は後述するように26%以上でペルフルオロアルキル基の表面配向が飽和に達するため一定(25mN/m)となり、さらにペルフルオロアルキル基鎖長を6に増加させた場合(PSt-C₆F₁₃)はより低いRf率(16%)以上で一定(23.5mN/m)となった。ここで、得られた臨界表面張力を詳細に検討(分散力、極性力、水素結合力の3成分に分割)したところ、水素結合力(γ_c^h)は、Rf率に依存しなかったが、分散力成分(γ_c^d)と極性力成分(γ_c^p)はRf率の増加に伴い低下した。北崎ら¹³⁾は、固体と液体間に同種の表面張力成分が少ないものほど、固体表面はその液体でぬれにくいと述べていることから、改質したPSt表面のはっ水・はっ油性の向上は、



スキーム1 含フッ素有機過酸化物によるポリスチレンのフルオロアルキル化

表1 直鎖型の過酸化ペルフルオロアルカノイルで処理したポリスチレン (PSt) の臨界表面張力とその成分 (30℃)

サンプル	Rf率	γ_c^d (mN/m)	γ_c^p (mN/m)	γ_c^h (mN/m)	γ_c^e (mN/m)
PSt	0%	30.3	4.4	1.0	35.7
PSt-C ₃ F ₇	4%	24.7	3.0	1.0	28.7
	12%	23.0	2.5	0.9	26.4
	26%	21.7	2.3	1.2	25.2
	40%	21.5	2.2	1.0	24.7
	69%	21.2	2.0	1.4	24.6
PSt-C ₆ F ₁₃	2%	23.8	2.4	0.8	27.0
	3%	23.1	2.4	0.7	26.2
	7%	22.4	2.4	0.7	25.5
	16%	20.5	2.3	0.7	23.5
	30%	20.4	2.3	0.7	23.4
	60%	20.3	2.4	0.7	23.4

γ_c^e : 臨界表面張力 ($\gamma_c^d + \gamma_c^p + \gamma_c^h$), γ_c^d : 分散力成分,
 γ_c^p : 極性力成分, γ_c^h : 水素結合成分

それぞれの臨界表面張力 (γ_c^e) のうちの γ_c^d と γ_c^p の両方の低下に起因するものと考えられる。

さらに、エーテル結合を有する過酸化ペルフルオロオキサアルカノイルを用いた (表2) ところ、 $m=1$ の場合のペルフルオロオキサアルキル化率が13%以上で一定 (16.2mN/m) となった。エーテル型PStの γ_c^p が表1に示す直鎖型PStの γ_c^p より低下が少ないのは、C₃F₇[OCF(CF₃)CF₂]mOCF(CF₃)中の酸素の分極率 (3.0) が、フッ素や水素に比べて高いため (フッ素 0.81, 水素 1.65)¹⁴⁾、エーテル酸素を含まない直鎖型PStより極性が強くなり臨界表面張力の極性力成分 (γ_c^p) をあまり低下させなかったものと考えられる。ここで注目すべきことは、

表2 エーテル型の過酸化ペルフルオロオキサアルカノイルで処理したポリスチレン (PSt) の臨界表面張力とその成分 (30℃)

サンプル	Rf率	γ_c^d (mN/m)	γ_c^p (mN/m)	γ_c^h (mN/m)	γ_c^e (mN/m)
PSt	0%	30.3	4.4	1.0	35.7
$m=0$	2%	22.0	4.1	1.1	27.2
	3%	21.6	3.9	1.1	26.6
	5%	19.9	3.6	1.1	24.6
	10%	18.4	3.1	1.2	22.7
$m=1$	4%	21.0	2.9	1.5	25.4
	6%	19.2	3.2	1.6	24.0
	13%	12.4	2.9	0.9	16.2
	43%	12.3	2.9	1.0	16.2
$m=2$	3%	14.0	3.5	1.1	18.6
	9%	10.1	3.0	1.1	14.2

エーテル型PStの臨界表面張力値が16.2mN/mまで低下したことであり、さらに $m=2$ の場合にはわずかに9%で14.2mN/mまで低下し、はつ水・はつ油性ポリマーとして有名なテフロン (21.5mN/m) よりもぬれにくくなっていることである。これに関して、Zismanら¹⁵⁾は、末端のCF₃基がコンパクトに並んだ表面をもつペルフルオロウリン酸の単分子層の臨界表面張力は、CF₂基がコンパクトに並んだ表面をもつテフロンより低いと報告している。つまり、PSt表面上にCF₂基よりCF₃基が多く分布しているほうが臨界表面張力を低下させるのに有利であったものと考えられる。ちなみに、フィルム調製に用いたガラス板と接するPSt表面の接触角は未改質PStの接触角とほとんど同じであった。

5. PSt表面の化学組成

つぎに、改質PSt表面の定性分析をXPSを用いて行ったところ、炭素とフッ素以外の原子の検出が認められなかったため、これら2種類の原子に着目して定量分析を行うことにした (水素原子は分光法の特性的に検出できない)。図1および図2に改質PStのRf率とフッ素、炭素および酸素原子の存在比率の関係を示す。図から明らかなように、PSt-C₆F₁₃の場合、フッ素原子の存在比率は、Rf率の増加に伴い増加し、約16%以上で一定値 (約75%) を示した。一方、炭素原子は減少し、約16%以上で一定値 (約25%) を示した。図2の場合は13%である。したがって、表1および表2において、改質PStの臨界表面張力がRf率が約16% (あるいは13%) 以上で変化しなくなったのは、表面に存在するフッ素原子の比率が一定になったためであると考えられる。XPSの測定では、フッ素原子の存在比率が測定されるが、本研究の場合、フッ素原子はフルオロアルキル基の構成原子であり、その存在比率が多いということは、フルオロアルキル基の存在比率が多いことを意味する。したがって、フ

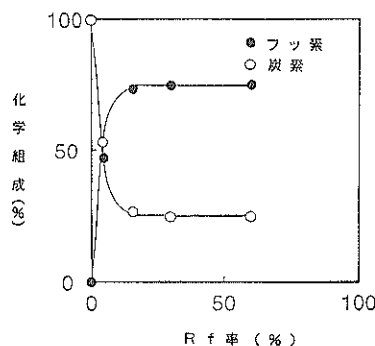


図1 PSt-C₆F₁₃で処理したPStフィルム表面の化学組成とフルオロアルキル化率 (Rf) の関係

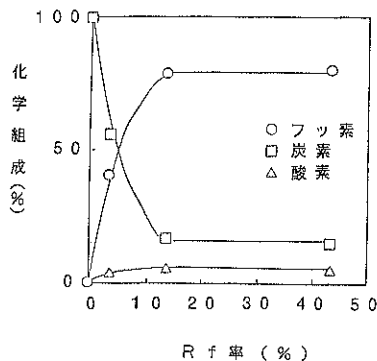


図2 PSi- $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$ で処理したPSiフィルム表面の化学組成とフルオロオキサルキル化(Rf)率の関係

ルオロアルキル基はその疎炭化水素のためPSiの表面に配向し、また、その表面配向性には飽和値があるものと考えられる。

6. 改質PSiのC1s光電子スペクトル

図3に、未改質PSiのC1s光電子スペクトルを、図4に改質PSiのC1s光電子スペクトルを示す。未改質PSiの場合、一つのピークのスペクトルが観察されるのに対し、改質PSiの場合、約三つのピークのスペクトルが観測された(図5の場合は、四つのピークが観測された)。これらのピークは、C-C結合した炭素、C-F結合した炭素の結合エネルギーの違いにより生じたものと考えられるため、スペクトルの波形分離を試みた。294eVのピークは CF_3 、292eVのピークは CF_2 、285eVのピークは炭化水素(図5の場合の289eVのピークはCOおよびCF基)に基づくC1s光電子のピークと帰属される¹⁶⁾。

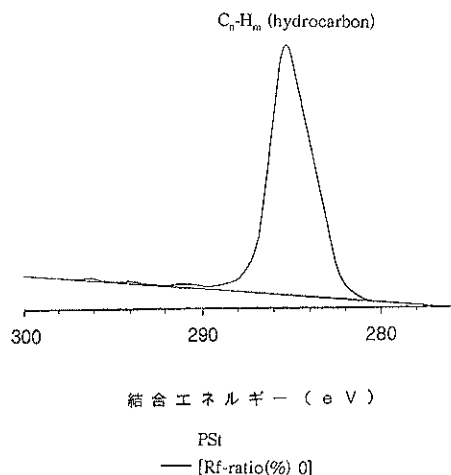


図3 PSiフィルムのC1s光電子スペクトル

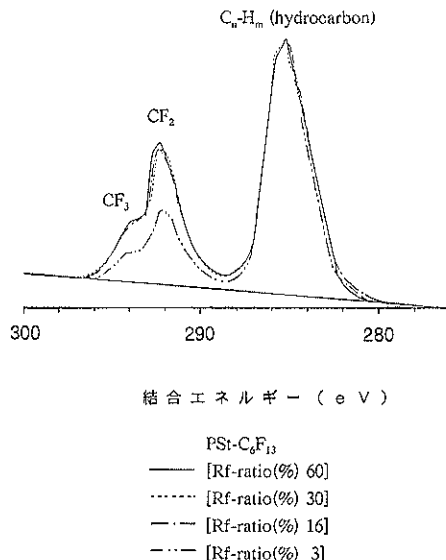


図4 PSi- C_6F_{13} (Rf率=3, 16, 30, 60%) フィルムのC1s光電子スペクトル

いずれの場合も、Rf率の増加に伴い CF_3 、 CF_2 、(CO)、(CF)基に起因するピークが増加した。また、図には示していないが、直鎖型のスペクトルは CF_2 基に起因するピークが大きく現れたが、エーテル型のスペクトルは CF_3 基に起因するピークが大きく現れた。用いた含フッ素有機過酸化物の構造上、エーテル型のほうが直鎖型より CF_3 基を多く含んでおり、かつ、直線上で折れ曲がりにくいペルフルオロアルキル鎖中にフレキシブルなエーテル結合部をもっていることから、 CF_3 基を表面配向させやすいものと考えられる。

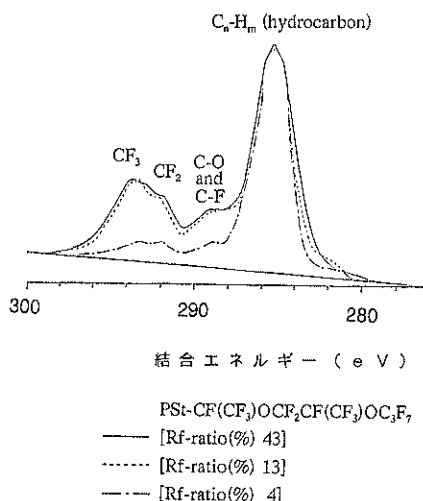


図5 PSi- $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$ (Rf率=4, 13, 43%) フィルムのC1s光電子スペクトル

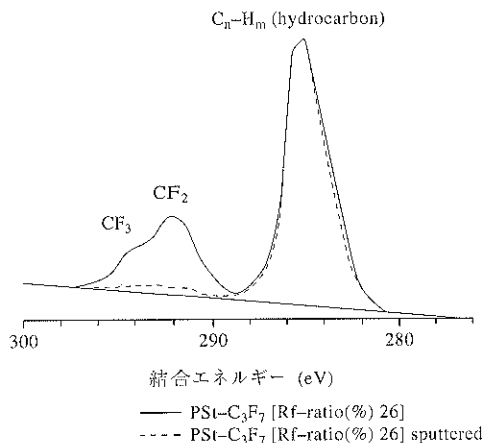


図6 スパッタリング操作前後のPSi-C₃F₇ (Rf率=26%) フィルムのC1s光電子スペクトル

つぎに、PSiの内部を検討してみる。スパッタリング操作を行い表面を10nm削った後の改質ポリスチレン(PSi-C₃F₇ (Rf=26%))のC1s光電子スペクトルを図6に示す。スパッタリング前後を比較すると、スパッタリング後はC-F結合に関与するピーク(CF₃, CF₂)が極端に減少し、未改質ポリスチレンと同様なスペクトルを示した。他の改質PSiの場合も同じ傾向を示した。これらのことから、ペルフルオロアルキル基はポリスチレン表面層近傍にのみ配向し、内部ではペルフルオロアルキル化していないPSiであることがわかった。

テフロンは、はっ水・はっ油性であるためそれ自身を他の材料に接着して使用することは難しい。しかし、今回表面改質したPSiは、その分子中のペルフルオロアルキル基あるいはペルフルオロオキサアルキル基が疎炭化水素であるため表面(気/固界面)に配向しやすく、フィルムを調製する際に用いたガラス板と接するPSi表面には存在しないため、その面の接着(あるいは粘着)性はPSi自身と同じである。したがって、XPSと臨界表面張力を考え合わせると、PSi表面をぬれにくくするためには、CF₃基を多く分布させることが重要である。

7. おわりに

含フッ素有機過酸化物で表面改質したPSi中のペルフルオロアルキル基(あるいはペルフルオロオキサアル

キル基)は、表面に配向しやすい傾向があり、さらに、かなり低いRf率で飽和値に達することから、コストパフォーマンスの良い機能性ポリスチレンを創製できるものと期待している。もし、表面に存在するフルオロアルキル基が何らかの物理的手段で脱離されても、この親気性をうまく利用できれば内部から補給することができ、はっ水・はっ油性が維持できるのではないかと期待している。

文 献

- 1) N. Yoshino, Y. Yamamoto, K. Hamano and T. Kawase : Bull. Chem. Soc. Jpn. **66**, 1754 (1993).
- 2) N. Yoshino, Y. Yamamoto and T. Teranaka : Chem. Lett. 821 (1993).
- 3) N. Yoshino : Chem. Lett. 735 (1994).
- 4) 石川延男, 小林義郎: “フッ素の化学—その化学と応用—” (講談社, 1985).
- 5) 根岸 章: “フッ素の化学—新しい機能性を求めて—” (丸善, 1988).
- 6) H. Sawada, M. Mitani, M. Nakayama, M. Yoshida and N. Kamigata : Polym. Commun. **31**, 63 (1990).
- 7) H. Sawada and M. Nakayama : J. Fluorine Chem. **51**, 117 (1991).
- 8) 荻野圭三, 阿部正彦, 森川公雄, 沢田英夫, 中山雅陽: 油化学 **40**, 1115 (1991).
- 9) 阿部正彦, 森川公雄, 荻野圭三, 沢田英夫, 松本竹男, 島田広道, 松林信行, 西嶋昭生: 色材協会誌 **65**, 475 (1992).
- 10) 阿部正彦, 森川公雄, 荻野圭三, 沢田英夫, 松本竹男, 島田広道, 松林信行, 西嶋昭生: 色材協会誌 **65**, 612 (1992).
- 11) W. A. Zisman : “Contact Angle, Wettability and Adhesion” Adv. Chem. Ser. **43** (American Chemical Society, 1964).
- 12) 畑 敏雄: 高分子 **17**, 594 (1968).
- 13) 北崎寧昭, 畑 敏雄: 日本接着協会誌 **8**, 131 (1972).
- 14) 日本化学会: “化学便覧基礎編” (丸善, 1970) p. 1266.
- 15) E. G. Shafrim and W. A. Zisman : J. Phys. Chem. **64**, 519 (1960).
- 16) C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis and J. F. Moulder : “Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy” ed. by G. E. Muilenberg (Parkin Elmer Co. 1979).