法政大学学術機関リポジトリ
HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2025-07-03

オリゴシロキサン含有ポリ(メタクリル酸パーフルオロヘキシル)フィルムの表面特性

佐藤, 史崇 / SATO, Fumitaka

(出版者 / Publisher)
法政大学大学院理工学研究科
(雑誌名 / Journal or Publication Title)
法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編
(巻 / Volume)
60
(開始ページ / Start Page)
1
(終了ページ / End Page)
2
(発行年 / Year)
2019-03-31
(URL)
https://doi.org/10.15002/00021994

オリゴシロキサン含有ポリ(メタクリル酸パーフルオロヘキシル)フィルムの表面特性

SURFACE PROPERTY OF POLY(PERFLUOROHEXYL METHACRYLATE) FILM CONTAINING OLIGOSILOXANE CHAINS

佐藤史崇
Fumitaka SATO
指導教員　杉山賢次

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

End-functionalized oligo(dimethylsiloxane) with methacryloyl group was prepared by the following reactions ; a ring-opening anionic polymerization of hexamethyl cyclotrisiloxane, the end-capping reaction with chlorodimethylsilane, and the hydrosilylation with allyl methacrylate in the presence of Karstedt's catalyst. The resulting end-functionalized oligo(dimethyl)siloxane was applied for a radical copolymerization with 2-(perfluorohexyl)ethyl methacrylate to obtain the target copolymer. Surface characterization of the copolymer film was performed by a X-ray photoelectron spectroscopy and the both static and dynamic contact angle measurements with using water and dodecane droplets. The copolymer film formed the hydro- and oleophobic surface originated from the surface concentration of perfluorohexyl groups. In addition, dynamic hydrophobicity of the film surface dramatically improved by introduction of oligo(dimethylsiloxane).

***Key Words** : Perfluorohexyl group, Oligo(dimethylsiloxane), Dynamic hydrophobicity, Surface caracterization*

１．はじめに

パーフルオロアルキル(Rf)基が導入されたポリマーは、低表面自由エネルギー成分である Rf 基がポリマーフィルム表面に濃縮し、撥水・撥油性を示すことが知られている。また近年、実用的な観点から液滴の除去性能を意識した動的撥水性が重要視されてきているが、Rf 基含有ポリマーは静的撥水性に優れている一方、動的撥水性はやや低い傾向にある。

本研究室では、Rf 基含有ポリマーの精密合成とフィルム表面の構造解析を行い、Rf 基特有の表面濃縮挙動とフィルムの静的撥水・撥油性について検討してきた。一連の研究の中で、Rf 基含有ポリマーに Stearyl 基を導入したところ、長鎖アルキル基由来の親油性により、撥油性は低下するが、動的撥水性が向上することを見出した。[1), 2)]

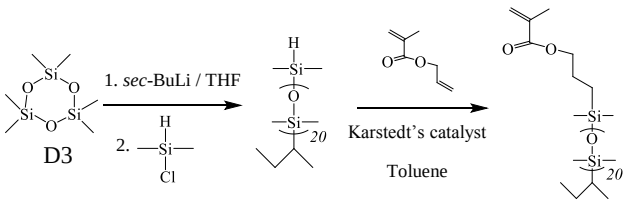
本研究では、代表的な Rf 基含有ポリマーであるポリ（メタクリル酸パーフルオロヘキシル）に動的撥水性に優れるオリゴシロキサン鎖を導入することで、Rf 基由来の特徴である高い静的撥水撥油性を活かしつつ、動的撥水性を向上させたポリマーフィルム表面の構築を目的とする。具体的には、オリゴシロキサン鎖を含むメタクリル酸エステルを合成し、これと 2- (パーフルオロヘキシル)エチル (**FMA**)の共重合体を合成した後、得られたポリマーフィルムの表面構造解析を行う。

２．実験

（１）末端にメタクリロイル基を有するオリゴシロキサン（１）の合成

Scheme 1 に従い、Hexamethylcyclotrisiloxane (D3)の開環アニオン重合を行い、Oligo(dimethylsiloxane) (**ODMS**)を合成した。その後、白金触媒(Karstedt's catalyst)を用いたヒドロシリル化を行い、**1** (α 置換体を 27%含む)を合成した。

Scheme 1



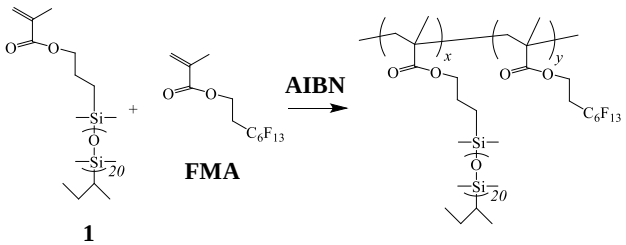
1

（２）ラジカル共重合

Scheme 2 に従い、80 ℃、3 h、2, 2'-Azobis(isobutyronitrile)

(**AIBN**)を開始剤とする **FMA** と **1** のバルク重合を行い、目的とする共重合体 **Poly1-PFMA** を合成した。以下、**Poly1** セグメントの導入率に応じ、**Poly1-PFMA①** (x = 0.05, y = 0.95)、及び **Poly1-PFMA②** (x = 0.07, y = 0.93)と表記する。

Scheme 2



３．結果と考察

（１） 静的撥液性

Poly1-PFMA①フィルムにおいて、水、*n*-Dodecane の静的接触角はそれぞれ 115.8°、70.8°、**Poly1-PFMA②**において 115.8°、69.7°であった。これらの値は、**PFMA** の水、*n*-Dodecane の静的接触角である 115.0°、71.0°とほぼ等しい値であることから、少量のオリゴシロキサン鎖の導入による静的撥水撥油性に与える影響はわずかであることが確認された。

Table 1. Static contact angle of polymer films

Polymer	$M_n \times 10^{-3}$	F wt%	Molar fraction		Contact angle [°]	
			ODMS	**PFMA**	Water	*n*-Dodecane
Poly1-PFMA①	6.3	47.3	0.05	0.95	115.8	70.8
Poly1-PFMA②	10.8	44.0	0.07	0.93	115.8	69.7
PFMA	4.2	53.4	0.00	1.00	115.0	71.0
ODMS	1.5	-	1.00	0.00	102.0	17.0

（２）動的撥液性

Poly1-PFMA①、**Poly1-PFMA②**における、水の転落角はそれぞれ 25.0°、24.0°であり、いずれも **PFMA** の 52.0°よりも低い値となった。加えて、接触角ヒステリシス（$\Delta\theta$）に着目すると、**Poly1-PFMA①**で 37.9°、**Poly1-PFMA②**で 35.0°となり、いずれも **PFMA** の 68.0°より低い値を示した。これらのことから、オリゴシロキサン鎖の導入によって動的撥水性が向上することがわかった。また、XPS 測定の結果から、TOA = 10° (1.7 nm)での Si 原子の存在率は **Poly1-PFMA①**、**Poly1-PFMA②**の両者とも 1.60 Atomic%であった。以上の結果から、剛直な Rf 基に比べ、柔らかい分子鎖であるオリゴシロキサン鎖がわずかに存在することで、フィルム表面の分子運動性が上昇し、動的撥水性に大きな影響を与えることが示された。

次に、*n*-Dodecane の転落角は、**Poly1-PFMA①**で 19.2°、**Poly1-PFMA②**で 21.9°となり、**PFMA** の 18.0°とほぼ等しい値を示した。ここで、$\Delta\theta$ に着目すると、**PFMA** で 26.0°、**Poly1-PFMA①**で 30.1°、**Poly1-PFMA②**で 40.5°と、**ODMS** のモル分率が多くなるにつれて値が高くなっていることが分かる。加えて、後退接触角（θ_r）は **Poly1-PFMA①**が 55.4°であったのに対し、**Poly1-PFMA②**では 17.0°と、38.4°低い値を示している。後退接触角が大きいことは、液滴が覆っていた表面から離れる時の抵抗が少ないことを示し、その値が高い程、動的撥液性に優れていることを表す。したがって、**Poly1-PFMA①**は、**Poly1-PFMA②**より動的撥油性に優れている。これは、**Poly1-PFMA②**において、オリゴシロキサン鎖のモル分率が高いために、Rf 基の配向によるピンニングが軽減されたためであると推定している。

４．結言

ポリ[メタクリル酸 2-(パーフルオロヘキシル)エチル]にオリゴシロキサン鎖を導入することで、Rf 基由来の高い静的撥水撥油性を維持しつつ、動的撥水性を向上させることに成功した。

参考文献

[1] 中村公美 法政大学 平成 29 年度 卒業論文
[2] 福本啓 法政大学 平成 29 年度 修士論文

Table 2. Dynamic contact angle and XPS atomic% of polymer films

Polymer	Water				*n*-Dodecane				TOA[b)]	Atomic %			
	Sliding angle [°]	θ_a[°]	θ_r[°]	$\Delta\theta$[a)]	Sliding angle [°]	θ_a[°]	θ_r[°]	$\Delta\theta$[a)]	[°]	C	O	F	Si
Poly1-PFMA①	25.0	106.8	68.9	37.9	19.2	85.5	55.4	30.1	10	42.4	6.28	49.7	1.60
									Bulk	46.2	9.95	40.3	3.59
Poly1-PFMA②	24.0	108.5	72.4	36.1	21.9	57.5	17.0	40.5	10	39.9	8.59	49.9	1.60
									Bulk	46.1	10.7	38.0	4.62
PFMA	52.0	96.0	28.0	68.0	18.0	88.0	62.0	26.0	10	45.4	3.14	51.4	-
									Bulk	44.4	7.41	48.1	-
ODMS	15.0	56.0	44.0	12.0	-	-	-	-	10	38.4	26.1	-	35.5
									Bulk	43.4	28.9	-	27.6

[a)] $\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$ (θ_a : Advancing contact angle, θ_r : Receding contact angle). [b)] TOA(Take-off angle) = 10°(1.7 nm).