

撥水撥油・親水・親油性セグメントを含む3 元共重合体のフィルム表面特性

中村, 公美 / NAKAMURA, Kumi

(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)

61

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2020-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00022774>

撥水撥油・親水・親油性セグメントを含む 3元共重合体のフィルム表面特性

FILM SURFACE PROPERTY OF TERPOLYMERS COMPOSED
HYDRO- AND OLEOPHOBIC, HYDROPHILIC AND OLEOPHILIC SEGMENTS

中村公美

Kumi NAKAMURA

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

A series of block terpolymers composed of poly[2-(perfluorobutyl)ethyl methacrylate] (**PC₄F₉MA**), poly[2-(2-methoxyethoxy)ethyl methacrylate] (**PMEEMA**), poly(stearyl methacrylate) (**PSMA**) was synthesized by a living anionic polymerization of the corresponding monomers with a sequential monomer addition. Surface characterization of the resulting polymer films was performed by a X-ray photoelectron spectroscopy and a contact angle measurements of water and *n*-dodecane drops. It was found that both of the hydrophilicity of oxyethylene units (**PMEEMA**) and the oleophilicity of stearyl groups (**PSMA**) strongly affect on the hydro- and oleophobic surface property originated from the surface concentration of perfluoroalkyl groups (**PC₄F₉MA**).

Key Words : Living anionic polymerization, Terpolymer, Perfluorobutyl group, Hydro- and oleophobicity, Hydro- and oleophilicity, Surface characterization

1. 緒言

近年、表面材料分野で固体表面の液滴除去性、すなわち動的撥水・撥油性に関する研究が盛んに行われている。パーフルオロアルキル (Rf) 基含有ポリマーは、Rf 基が表面に濃縮し、高い静的撥水・撥油性を示すことがよく知られているが、動的撥水・撥油性との関連性は未だ不明な部分が多い。筆者はすでに、Poly[2-(perfluorohexyl)ethyl methacrylate] (**PC₆F₁₃MA**) と Poly(stearyl methacrylate) (**PSMA**) との2元ランダム共重合体の表面特性を検討した結果、非フッ素セグメントである **PSMA** の存在が表面特性に大きく関わること、特に **PSMA** の極わずかな組成比の違いが動的撥水・撥油性に大きな影響を及ぼすことを明らかにしている^[1,2]。

本研究では、撥水・撥油性の Rf 含有ポリマーである Poly[2-(perfluorobutyl)ethyl methacrylate] (**PC₄F₉MA**) と親水性の Poly[2-(2-methoxyethoxy)ethyl methacrylate] (**PMEEMA**)、親油性の **PSMA** の3セグメントを含む3元共重合体を合成し、非フッ素セグメントである **PMEEMA**・**PSMA** の親水性・親油性が共重合体フィルム表面の静的および動的撥水・撥油性に及ぼす影響を検討する。

2. 実験

(1) ブロック共重合体

真空下、THF 中、-78 °C で *sec*-BuLi / **DPE** / LiCl を開始剤とする **C₄F₉MA**、**MEEMA**、**SMA** の逐次添加によるリビングアニオン重合を行い、**PC₄F₉MA-*b*-PMEEMA-*b*-PSMA-1** ($M_n^{\text{Total}} = 10,700$, $M_n^{\text{PC}_4\text{F}_9\text{MA}} = 3,200$, $M_n^{\text{PMEEMA}} = 2,300$, $M_n^{\text{PSMA}} = 5,200$, $M_w / M_n = 1.09$)、および **PC₄F₉MA-*b*-PMEEMA-*b*-PSMA-2** ($M_n^{\text{Total}} = 17,100$, $M_n^{\text{PC}_4\text{F}_9\text{MA}} = 7,900$, $M_n^{\text{PMEEMA}} = 8,300$, $M_n^{\text{PSMA}} = 900$, $M_w / M_n = 1.25$) を合成した。同様に、シーケンスの異なる **PMEEMA-*b*-PC₄F₉MA-*b*-PSMA** ($M_n^{\text{Total}} = 17,400$, $M_n^{\text{PMEEMA}} = 2,800$, $M_n^{\text{PC}_4\text{F}_9\text{MA}} = 4,900$, $M_n^{\text{PSMA}} = 9,700$, $M_w / M_n = 1.32$) を合成した (Fig. 1)。

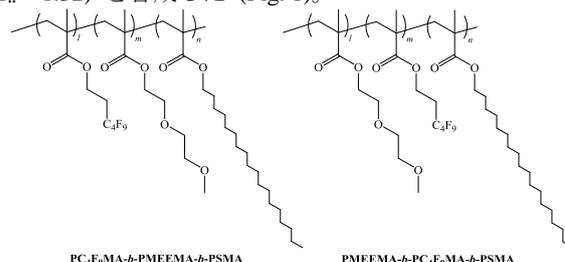


Fig. 1. Chemical structure of terpolymers.

(2) ランダム共重合体の合成

N₂気流下、1,4-Dioxane 中、80 °C で AIBN を開始剤とするラジカル重合により、目的とするランダム共重合体 **PC₄F₉MA-*r*-PMEEMA-*r*-PSMA-1** (M_n Total = 8,700, M_n PC₄F₉MA = 4,800, M_n PMEEMA = 700, M_n PSMA = 3,200, M_w / M_n = 1.81) を合成した。

3. 結果と考察

(1) 静的撥水・撥油性

PC₄F₉MA-*b*-PMEEMA-*b*-PSMA-1 および **PMEEMA-*b*-PC₄F₉MA-*b*-PSMA**、**PC₄F₉MA-*r*-PMEEMA-*r*-PSMA-1** フィルムにおいて、水の接触角はそれぞれ 104.0°, 103.0°、110.3° → 99.3° と、いずれも高い値を示した。しかし、親水性の **PMEEMA** セグメントの組成比が高い **PC₄F₉MA-*b*-PMEEMA-*b*-PSMA-2** において、水の接触角は 120 s 間で 104.9° → 53.6° と大きく低下した。これは、水滴を着滴させると同時にフィルム表面に存在していた **PC₄F₉MA** セグメントの濃縮が解消され、親水性である **PMEEMA** セグメントが表面へ出現する表面再構築が起きたことを示している。一方、*n*-Dodecane の接触角測定では逆の結果が得られた。すなわち、親水性かつ撥油性の **PMEEMA** が多い **PC₄F₉MA-*b*-PMEEMA-*b*-PSMA-2** において *n*-Dodecane の接触角は 63.3° と高い値を示したが、**PMEEMA** が少ない **PC₄F₉MA-*b*-PMEEMA-*b*-PSMA-1** と **PMEEMA-*b*-PC₄F₉MA-*b*-PSMA**、および **PC₄F₉MA-*r*-PMEEMA-*r*-PSMA-1** では、それぞれ 59.4° → 6.6°、63.8° → 7.8°、54.0° → N/D と低下し、特に、ランダム共重合体の **PC₄F₉MA-*r*-PMEEMA-*r*-PSMA-1** において顕著であった。これは、着滴した *n*-Dodecane によって親油性である **PSMA** が表面に出現する表面再構築を示している。ここで TOA = 10° における F Atomic% に着目すると、ブロック共重合体である **PC₄F₉MA-*b*-PMEEMA-*b*-PSMA-1** (52.9%) および **PMEEMA-*b*-PC₄F₉MA-*b*-PSMA** (42.7%) は、いずれもランダム共重合体である **PC₄F₉MA-*r*-PMEEMA-*r*-PSMA-1** (32.4%) よりも高い値を示している。これは、ブロック共重合体では相分離構造の形成によりフィルム表面の大部分が **PC₄F₉MA** セグメントで覆われているため表面再構築が起こりにくいのにに対し、ランダム共重合体では

PC₄F₉MA 近傍に、**PSMA** が存在しているためである。さらに、F wt% がほぼ等しいにも関わらず、**PC₄F₉MA-*b*-PMEEMA-*b*-PSMA-1** (52.9%) は、**PC₄F₉MA** セグメントが中央にある **PMEEMA-*b*-PC₄F₉MA-*b*-PSMA** (42.7%) より TOA = 10° における F Atomic% が高い値を示したことから、シーケンスの影響が明らかとなった。

(2) 動的撥水・撥油性

PC₄F₉MA-*b*-PMEEMA-*b*-PSMA-1 において、水の転落角は 31.2° であり、F wt% が 15.4% であるにも関わらず、**PC₄F₉MA** (51.5%) の 31.1° とほぼ等しい値を示した。一方、*n*-Dodecane を液滴に用いた場合、前述の通り、静的接触角の低下 (59.4° → 6.6°) が起きたが、このフィルムを傾けると、液滴の形状を保ったまま転落し、転落角は **PC₄F₉MA** より低い 23.1° を示した。これに加え、**PC₄F₉MA-*b*-PMEEMA-*b*-PSMA-2** は、*n*-Dodecane の転落角が **PC₄F₉MA** よりやや高い 32.1° であった。以上より、*n*-Dodecane が転落するとき、後退角側の *n*-Dodecane を離す力 (撥油性) よりも、前進角側の *n*-Dodecane を引き付ける力 (親油性) の影響が大きく作用していることが推定される。さらに、**PMEEMA** 組成比が低いランダム共重合体を用いた場合に *n*-Dodecane が全く転落しなかったことを考えると、ブロック共重合体がフィルム表面で形成している相分離構造が影響していることが示唆される。

4. 結言

PC₄F₉MA、**PMEEMA**、**PSMA** から構成される 3 元共重合体を合成し、フィルム表面の特性を詳細に検討した結果、親水性 **PMEEMA** に水滴、親油性 **PSMA** に *n*-Dodecane を着滴させた時に、フィルム表面の再構築が起こることを見出した。さらに、適切な組成比のトリブロック共重合体を用いることで、動的撥水・撥油性に優れたフィルム表面の構築に成功した。

参考文献

- 1) 中村公美 法政大学 2017 年度 卒業論文
- 2) K. Nakamura, *Polym., Prepr., Jpn.*, **2019**, *68*, 2Pb014

Table 1. Surface characterization of polymer films

Polymer film	$M_n \times 10^{-3}$ ^{a)}	F wt%	Contact angle [°]		Sliding angle [°]		TOA ^{d)}	Atomic%			
			Water	<i>n</i> -Dodecane	Water ^{b)}	<i>n</i> -Dodecane ^{c)}		C	O	F	
PC₄F₉MA-<i>b</i>-PMEEMA-<i>b</i>-PSMA-1	10.7	15.4	104.0	59.4 → 6.6	31.2	23.1	10°	39.7	7.4	52.9	
								90°	60.7	13.0	26.3
								Bulk	74.6	13.6	11.8
PC₄F₉MA-<i>b</i>-PMEEMA-<i>b</i>-PSMA-2	17.1	23.7	104.9 → 53.6	63.3	51.7	32.1	10°	45.3	7.6	47.1	
								90°	51.3	14.1	34.6
								Bulk	61.0	20.2	18.8
PMEEMA-<i>b</i>-PC₄F₉MA-<i>b</i>-PSMA	17.4	14.4	103.0	63.8 → 7.8	29.3	33.0	10°	48.4	8.9	42.7	
								90°	58.8	12.2	29.0
								Bulk	76.7	12.3	11.0
PC₄F₉MA-<i>r</i>-PMEEMA-<i>r</i>-PSMA-1	8.2	17.6	110.3 → 99.3	54.0 → N/D ^{e)}	54.3	N/D ^{e)}	10°	55.6	12.0	32.4	
								90°	64.7	14.1	21.1
								Bulk	71.8	14.6	13.6
PC₄F₉MA	11.7	51.5	108.5	61.9	31.1	25.9	10°	41.4	7.1	51.6	
								90°	45.8	8.6	45.6
								Bulk	47.6	9.5	42.9

a) Determined by ¹H NMR. b) Droplet size = 50 μL. c) Droplet size = 25 μL. d) TOA (Take-off angle) = 10° (1.7 nm depth), 90° (10 nm depth). e) Not detected.