

ラジカルグラフト重合によるフッ素樹脂の表面改質

著者	水田 悠介
year	2022-09
その他のタイトル	Surface Modification of Fluorocarbon Polymer by Radical Graft Polymerization
URL	http://doi.org/10.32149/00002494

論文内容の要旨

ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) に代表されるフッ素樹脂は、熱耐性、耐薬品性、不燃性や電気特性などの優れており、私たちの身の回りで幅広く用いられている。特に、その特長は過酷な環境下で活かされており、自動車部品、調理機器、環境および美的建物などにおいて不可欠な素材である。例えば、本州と四国結ぶ重要なインフラを担っている明石海峡大橋の主塔、桁、ワイヤーなどの鋼材の部分を錆から守るための被覆材やシンガポールのマリーナベイサンズの最上階部分の外装パネルにフッ素樹脂が使用されている。また、高度 10000 m を時速 900 km で飛行する旅客機は、耐紫外線、耐候性や耐衝撃性が求められる厳しい環境下であるが、フッ素樹脂塗料による塗装によってメンテナンスのサイクルを延ばすことが可能となっている。

フッ素樹脂の世界需要としては PTFE が 6 割 (2000 年) を占めているが、エチレンとテトラフルオロエチレンの二元共重合体 (ETFE) や、その構造異性体であるポリビニリデンフルオライド (PVDF) などのフッ素樹脂も使用されている。

ETFE は、PTFE と比べて、強度、耐クリープ性が良く、カットスルー抵抗 (とがったエッジ部に対する抵抗性) や耐擦傷性に優れる特長があり、航空機内電線の被覆材に使用されている。PTFE の連続使用最高温度 : 260°C と比べると ETFE は 150°C と低いいため、使用温度範囲が狭いものの、成形性に優れていることに加えて、PTFE の熔融粘度が 10000 Pa·s (380°C) であるのに対して、ETFE は 100~1000 Pa·s であることから、用途に応じて使い分けがなされている。さらに、ETFE は高い光線透過性に加え、展張性が良いことから、グリーンハウスのフィルムとしての用途も獲得している。このように建築用フィルムとしての用途が広がる一方で、フッ素樹脂に共通する接着性や染色性の乏しさが欠点であり、表面改質による性質の改善が望まれている。

PVDF は、世界需要の 2 割 (2000 年 シェア 2 位) を獲得しているフッ素樹脂である。前述の通り、ETFE とは構造異性体の関係であり、その加工性の良さ (熔融粘度 : 100~1000 Pa·s、200~290°C) に共通点がある一方で、その特性には大きな違いがある。融点は 172~175°C と一般的なフッ素樹脂 (PTFE : 327°C、ETFE : 270°C) と比べて低く、誘電率もまた 6.43×10^4 Hz とはるかに大きい値を示す (PTFE : $< 2.1 \times 10^4$ Hz、ETFE : 2.6×10^4 Hz)。これは、PVDF の分子鎖の非対称性と C-F 結合の有する双極性モーメントによるものと考えられる。極性が高いために DMSO やアセトンなどの極性溶剤には溶解性が高く、耐薬品性に劣るものの、安価で加工性に優れることから広い分野で応用されている。最大の用途は耐候性を活かした建築外装用であり、他にも電線用途 (PVDF の誘電率が高いため低周波域で使用される。高周波域では ETFE などを使用される) や超純水の製造ラインにおける部材 (ろ過フィルター) 用途などがある。表面改質の研究については、特にろ過フィルターとして使用する場合が想定され、Antifouling (耐汚染) 機能を高めるために、耐汚染能を有する機能性モノマーの表面修飾に関する研究がなされている。

上記のように近年ではフッ素樹脂の品質向上および改良を目的とし、機能性を有するモノマーを樹脂表面に導入するグラフト重合法による表面改質が行われている。このようなグラフト重合法では、ガンマ線などの放射線や電子ビームを照射してフッ素樹脂表面にラジカル活性種を生成する手法が主に用いられている。しかしながら、照射量を増加させればグラフト率が増加する一方で、高エネルギーであるためフッ素樹脂本体の劣化が起こるなどの問題が生じる。また、放射線や電子ビームの使用は、人体や環境への負荷がかかることから、その使用には制限も多い。さらに、その手法の原理上、表面処理工程が 2 ステップ以上にもなることから、作業が複雑になることに加え、大がかりな装置の使用も必要となる。これらの課題を解決するために、放射線や電子線などを使用しない、穏和な条件下、単純な実験操作で行なうことができるグラフト重合法の開発が望まれている。

本研究では、前処理を必要としないシンプルなグラフト重合によってフッ素樹脂の表面改質を施す手法を確立することを目的として検討を行なった。その結果、代表的な 3 種のフッ素樹脂 (PTFE、ETFE、PTFE) 上にグラフト重合を行ない、表面改質することを達成した。本博士論文は、5 章から構成されており、緒論 (第

1章)と結論(第5章)を除く3章において、それぞれの結果を述べている。以下に、その要約を示す。

第2章 化学ラジカル重合法によるメタクリル酸メチルを用いたエチレンとテトラフルオロエチレンの二元共重合体(ETFE)の表面機能化

ジエチル(1,10-フェナントロリン-N1,N10)亜鉛(II)錯体(Phen-DEZ)および酸素分子をラジカル重合開始剤として用いたメタクリル酸メチル(MMA)のグラフト重合により、ETFEフィルムの表面改質を達成した。表面改質をおこなったETFEフィルム(ETFE-g-PMMA)についてフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)およびラマン分光光度計による分析を行なったところ、未処理のETFEフィルムでは見られないカルボニル基の吸収が観察された。また熱重量-示唆熱同時測定装置による熱分析では、ETFE-g-PMMAが2段階で熱分解することを観察した。すなわち、第1段階の重量減少はグラフト修飾されたポリメタクリル酸メチル(PMMA)に相当するものであり、第2段階の重量減少はETFEフィルム自体の熱分解に起因するものと考えられる。これらの結果からETFEフィルム表面にはPMMAがグラフト修飾したと結論づけた。

MMAのグラフト収率は重合温度、重合時間およびPhen-DEZの濃度によって影響を受けることを明らかにした。また、原子間力顕微鏡(AFM)によるフィルム表面性状の解析においても、ETFEフィルム表面上のグラフトポリマーの存在が示唆されている。加えて、水のフィルムに対する表面接触角がグラフト重合前後で94.6度から65.5度に変化したことから、フッ素樹脂に共通する撥水性表面が比較的親水性の表面に変化したことを確認した。さらに染色実験をしたところ、ETFE-g-PMMAフィルムの表面部分のみが染色され、内部は染色されていなかったことから、グラフトポリマーであるPMMAはフィルム表面にのみ存在しており、目的とする表面改質を達成したことを確認した。

第3章 ベンゾイルパーオキシド(BPO)をラジカル重合開始剤として用いたETFE表面に対するメタクリル酸メチルのグラフト重合

BPOは工業分野や歯科分野においても使用される一般的な重合開始剤である。Phen-DEZと比べて入手が容易であるだけでなく、その取り扱いも簡便である。その一方で、反応性については、比較的劣っている。種々検討を行なった結果、BPOを使用したMMAのグラフト重合によりETFEフィルムの表面改質を達成することに成功した。グラフト重合後のETFEフィルムの外観は濁ったように変化し、AFMによる観察によってグラフト重合後のフィルム表面粗さ(Ra)10.6nmから50.2nmへと変化していたことを確認した。また、グラフト重合後のフィルムのFT-IRスペクトルには、未処理のETFEフィルムでは見られないカルボニル基の吸収を観察した。さらに、反応後のフィルムを用いた熱重量-示唆熱同時測定装置による熱分析では、2段階の熱分解を観察した。すなわち、第1段階の重量減少はグラフト修飾されたPMMAによるものであり、第2段階の重量減少はETFEフィルム自体の熱分解に起因するものである。これらの結果からETFEフィルム表面にPMMAがグラフト修飾したことを確認した。

本グラフト重合は反応温度や重合時間、BPO濃度などの条件に大きく影響を受け、75°C、24時間、MMAに対して0.1mol%のBPO濃度を用いた時に最も高いグラフト収率(69%)を達成することを明らかにした。

第4章 トリブチルボラン(TBB)をラジカル重合開始剤として用いたPVDF表面に対するメタクリル酸メチルのグラフト重合

PVDFに対する表面改質に関しては、AIBNを重合開始剤に用いたワンステップのグラフト重合法がすでに報告されている。しかしながら、AIBNの水素引き抜き能力が低いため、PVDFに対するグラフト収率はおよそ0.7mg/cm²と低いのが現状である。そこで本研究では、TBBを用いたポリプロピレンに対する1段階のグラフト重合を検討した。その結果、TBBが優れた水素引き抜き能力を発揮し、ポリプロピレン上にフリーラジカルを生成することを見出し、TBBをラジカル重合開始剤に使用したPVDFのグラフト重合が可能であることを明らかにした。

反応後のPVDFフィルムの外観はわずかにしか変化しなかったものの、FT-IRスペクトルでカルボニル基の吸収が新たに現れたことを確認した。また、反応後のPVDFを用いた熱重量-示唆熱同時測定装置による熱

分析の結果、2段階の熱分解を観察した。すなわち、第1段階の重量減少はグラフト修飾されたPMMAによるものであり、第2段階の重量減少はPVDFフィルム自体の熱分解に起因するものである。これらの結果からPVDFフィルム表面がPMMAのグラフト重合によって修飾されたことを明らかにした。反応後のフィルムの表面の染色性や疎水性などの特性が変化したことも確認しており、他の機能性モノマーを用いればPVDF表面の性質をコントロールすることができる可能性を示した。さらに、重合温度やTBB濃度の条件を最適化することにより、最大3.85 mg/cm²のグラフト収率を達成した。

本研究を通じて、フッ素樹脂材料に対して種々のラジカル重合開始剤を用いるグラフト重合法が適用可能であることを見出した。また本法によりフッ素樹脂の表面改質を容易に達成することにも成功した。従来法とは異なり、簡便かつ安全に行なうことができることから、汎用性の高い新規な手法である。本法により表面改質されたフッ素樹脂を容易に得られるようになれば、今後の工業材料・製品化に及ぼす影響は大きいと言える。