

防汚フィルム用含フッ素ポリマーナノ粒子の調製とフィルムの作成

Preparation of Poly(methyl methacrylate-co-fluorinated alkyl acrylate) Microspheres Having an Antifouling Ability

研究代表者	工学部生物化学工学科	教授 杉山 一男 Kazuo Sugiyama
共同研究者	工学部生物化学工学科	学生 中村 豪希 Gouki Nakamura
	工学部生物化学工学科	教授 白石 浩平 Kohei Shiraishi
	サンユレック株式会社	久永 直克 Naokatu Hisanaga

Emulsion copolymerization of methyl methacrylate(MMA) and 1H,1H,2H,2H-heptadecafluorodecyl acrylate (FDA) yielded a series of copolymer microspheres, poly(MMA-co-FDA), with varying content of the FDA moiety.

Potassium peroxydisulfate (KPS) was used as an initiator. The resulting copolymer microspheres were characterized by scanning electron microscope(SEM). poly(MMA-co-FDA)s with the molar ratio in feed MMA : FDA = 0.9 : 0.1 have diameters $d = 873 \pm 500$ nm and $d = 71 \pm 24$ nm of diameter by varying the amount of monomers in feed, where d is determined by means of SEM image. The particles poly (MMA-co-FDA) were found to increase the contact angle of water ($\theta = 106^\circ$) and colza-oil ($\theta = 89^\circ$) compared with poly(methyl methacrylate) (PMMA) and Teflon.

It was confirmed from the contact angle that the introduction of fluorine atoms into PMMA results in preventing from the pollution.

1. 緒言

乳化重合で形成されるラテックスを構成するポリマー粒子はナノメートルサイズの粒子(ポリマーナノ粒子)である。このとき、ポリマー自身がフィルム形成性を有する場合、ラテックスを乾燥するとポリマーナノ粒子は連続したフィルムとなる。ポリマーナノ粒子の粒径が同じならば、即ち、粒径分布が単分散であればナノ粒子は六方最密状態に充填され、乾燥が進むにつれ、変形の後、融着が進行して均一な厚みのフィルムとなる⁽¹⁾。ラテックスは、塗料・接着剤・繊維や紙の加工剤として有用であるほか、ラテックス変性セメントモルタルとして建築材料としても用いられるが、それぞれの用途の最終段階で、このようにポリマーナノ粒子は膜(フィルム)となってその役割を果たしている。ポリマーナノ微粒子は必要に応じて、粒子径や粒子構造が自由に調節できる。また、ポリマーナノ粒子は極めて広い表面積を有するためバルク状のポリマー材料とは異なった物性や機能を示すことからナノ粒子の状態で機能材料として応用が広がっており、エマルジョンではなく

ポリマーナノ微粒子自体としても有用で医用・バイオ・環境・エネルギー・情報通信などのさまざまな分野で用いられている⁽²⁾。医用では医薬送達システムの(DDS)のキャリアとして、情報通信分野では液晶ディスプレイや回路基板などに使用されている。液晶セルでは均一な厚みの液晶層を形成するため、基板同士の間隔を均一に支えるスペーサとして粒径の揃ったポリマーナノ粒子が二次元配列して用いられる⁽³⁾。我々もまた生体適合性材料の開発を目的とする研究で、表面をホスファチジルコリン基^(4,5)やグルコシド基⁽⁶⁻⁸⁾あるいはアミノ酸残基^(9,10)で表面修飾したポリマーナノ粒子を調製し血漿タンパクの吸着挙動を明らかにしている。また、温度に応答してタンパク質の吸着-脱着できるポリマーナノ粒子の調製にも成功している⁽¹¹⁾。川口らはポリマーナノ粒子をアフィニティ単体として用いバイオアッセイやバイオセパレーションに用いる研究を進めている⁽¹²⁾。

一方、フッ素樹脂コーティングに使用されるパーフルオロポリマーにはポリテトラフルオロエチレン

(PTFE : $\theta=104^\circ$), フッ素化エチレンプロピレンコポリマー(FEP : $\theta=114^\circ$), ポリテトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル(PFA : $\theta=110^\circ$)などがある。ここに θ は水の接触角である。例えば、PTFE の結合エネルギー(414・424KJ/mol)は紫外線のエネルギー(411KJ/mol)より大きいので PTFE 塗装の場合、5000 時間の塗膜の光沢保持率は約 85%であり、暴露20年経っても白亜化は起こらないなど優れた耐候性と耐紫外線性を示す。また、大きな水の接触角(θ)は大きな撥水性を示しているし、油の接触角も大きく撥油性も示す。このように表面自由エネルギーが小さい⁽¹³⁾ことがフッ素樹脂コーティングの非粘着性の原因となる。この非接着性は分子間凝集力が低いことに起因するため、分子量を 500 万~800 万と大きくして分子間の絡み合いで機械的強度⁽¹⁴⁾を補っている。ちなみに、我々はフッ素系樹脂の低粘着性と低毒性⁽¹⁵⁾に注目して新たに合成した生体適合性のある含フッ素ポリエーテルウレタンウレアのポリマーフィルム表面には血清タンパク質は単層にしか接着しないことを明らかにしている⁽¹⁶⁾。

このように含フッ素ポリマーは高い非粘着性と離型性をもっているため、接着力は小さく、強固に接着できる接着剤もない。このため、密着性の優れたピンホールの少ない塗料として PTFE などを用いるときは、PTFE と高性能有機バインダー樹脂からなる変性塗料として基材に塗布したのち、焼成により有機バインダーが基材との強い密着を生みだし、コーティング膜の表面はフッ素樹脂の特性を示すという 2 層構造を形成させなければならない。このため、フッ素コーティングは金属、ガラス、セラミックなどの耐熱性のある基材に限られる。

本研究では、防汚機能を有するポリマー材料の開発に関する研究⁽¹⁷⁾の一環として、PTFE の優れた防汚機能を保持し、焼成プロセスを経ることなく塗布できる塗料やフィルムの開発を目的に、メタクリル酸メチル(MMA)とアクリル酸 1H,1H,2H,2H ヘプタデカフルオロデシル(FDA)の乳化共重合から新規な含フッ素ポリマーナノ粒子 Poly(MMA-co-FDA)を調製した。含フッ素コポリマーの防汚機能は作成したポリマーフィルムの水と油の接触角から評価した。

2. 実験

2.1 試薬

1H,1H,2H,2H ヘプタデカフルオロデシルアクリレ

ート(FDA : 東京化成). メタクリル酸メチル(MMA : 和光純薬)とメタクリル酸 n-ブチル(BMA : 関東化学)は常法に従って精製, 減圧蒸留して用いた。過硫酸カリウム(KPS:和光純薬)は水から再結晶して用いた。乳化剤は合成洗剤ファミリーフレッシュ(界面活性剤 18%, 高級アルコール系陰イオン : 花王) の市販品をそのまま用いた。超純水は MILLIPORE 製 Milli-Q synthesis A10 で精製して用いた。

2.2 乳化重合

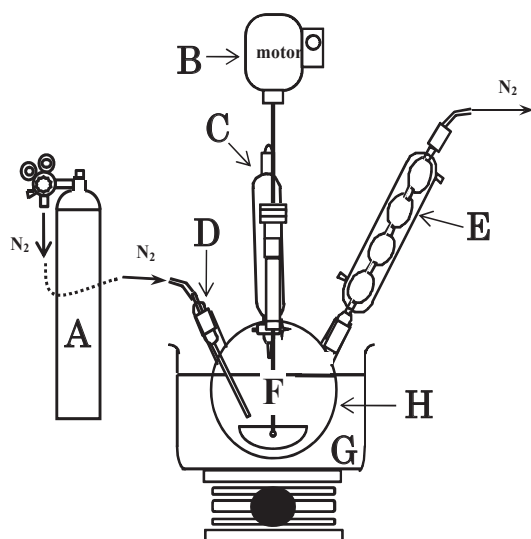
2.2.1 乳化重合⁽¹⁸⁾

メタクリル酸メチル(MMA)の場合を例に挙げて述べる。乳化重合には Fig. 1 に示す装置を用いた。かきまぜ装置, 温度計, 玉付き冷却管, 滴下漏斗, および窒素導入管を備えた 500 mL 四つ口丸底フラスコに乳化剤 0.75g を含む超純水 300 mL を入れ, 続いて MMA15g を加える。反応系内を十分量の窒素ガスを導入しながら, 油浴を加温し, 300rpm でかきまぜる。内温を 50℃にしてから過硫酸カリウム(KPS)0.45g を含む水溶液 10 mL, 亜硫酸ナトリウム 0.45 g を含む水溶液 10 mL のそれぞれ 1/10 量を加える。しばらくののち, 重合が開始し, 液は白濁する。約 30 min 後, MMA 60g を滴下漏斗から約 2h かけて滴下する。KPS 水溶液はマイクロピペッター使用し, 1000 μ L を 12min 毎に添加する操作を 10 回行う。MMA の滴下終了と同時に KPS 水溶液の添加を終える。さらに 6 h 反応を続けたのち室温まで冷却する。反応混合物は 17G-2 のガラスフィルターで吸引濾過し, 凝集物を除く。得られたラテックス(ポリマーミクロスフィア分散液)は高速遠心分離機を用いて 13000 rpm, 20 min 遠心分離を行った。遠心分離後, 上澄み液を捨て超純水を加えて再分散をする操作を 5 回繰り返した。調製した PMMA ナノ粒子は真空乾燥した。

2.2.2 乳化共重合

乳化共重合も Fig. 1 の装置を用いて行った。500 mL あるいは 300mL の四つ口丸底フラスコに, 乳化剤 0.5 g を含む超純水 100 mL を入れ, 続いて所定量の 1H,1H,2H,2H ヘプタデカフルオロデシルアクリレート (FDA)とメタクリル酸メチル(MMA)の混合液を加える。仕込みモル比は FDA : MMA = 10 : 90~50 : 50 と変化した。油浴を加温し, 300 rpm で攪拌しながら内温を 50℃に上昇する。内温上昇の前に反応系内を窒素置換し, 約 30 min 間攪拌する。50℃で過硫酸カリウム 0.81 g を含む水溶液 2 mL, 亜硫酸ナトリ

ウム 0.01 g を含む水溶液 2 mL のそれぞれ 1/10 量を加える。しばらくののち、重合が開始し、液相は白濁した。KPS 水溶液はマイクロピペッター使用し、200 μ L を 12min 毎に添加する操作を 10 回行う。その後、約 6 h 反応を続ける。反応終了後、内温を 50 $^{\circ}$ C に保ったのち冷却する。反応混合物は 17G-2 のグラスフィルターで吸引濾過して凝集物を除く。得られたラテックス(コポリマーミクロスフィア分散液)は高速遠心分離機を用いて 13000 rpm, 20 min 遠心分離を行った。遠心分離後、上澄み液を捨て超純水を加えて再分散をする操作を 5 回繰り返した。調製したコポリマーナノ粒子は真空乾燥した。



A : 窒素ガスボンベ E : 玉付冷却管
 B : モーター F : かきまぜ装置
 C : 滴下ロート G : 油浴
 D : ガス導入管 H : 500mL四つ口フラスコ

Fig.1 Apparatus for emulsion polymerization.

2.3 SEM 観察

ポリマーナノ粒子の粒径は走査型電子顕微鏡 (SEM) (Hitachi 製, S-4800, 15kV) を用いて測定した。試料をカーボンテープを貼った試験台上に置き、真空蒸着法により試料表面に金を 15mA, 90min で蒸着した。加速電圧: 5.0~10kV, エミッション: 10uA, 倍率: 10,000~80,000 倍とした。粒径は SEM 写真から測定した 10 個のポリマーナノ粒子の直径を平均し求めた。

2.4 TG-DSC の測定

ポリマーナノ微粒子の熱的性質は、示差熱天秤 (TG)(Rigaku 製熱質量分析 TG-8120) と示差走査熱量計 (DSC)(Rigaku 製 DSC-8230) を用いて評価した。TG 測定はアルミニウム製測定用パンに標準試薬 Al_2O_3 と測定試料のそれぞれ約 2.5mg を精秤し、昇温速度 5 $^{\circ}$ C/min, 温度範囲 25.0 $^{\circ}$ C~500 $^{\circ}$ C で測定した。DSC 測定はアルミニウム製測定パンに標準試薬 Al_2O_3 と測定試料のそれぞれ 5mg を精秤し、昇温速度 5 $^{\circ}$ C/min, 温度範囲 22.5 $^{\circ}$ C~262 $^{\circ}$ C で測定した。

2.5 フィルムの作成

poly (MMA-co-FDA) 90 : 10 のポリマーナノ粒子 0.75g をベンゼン 15mL に溶解して 10 \times 10cm の箱状にしたテフロンシート上に流し込み、自然乾燥してポリマーフィルムとした。

2.6 接触角の測定

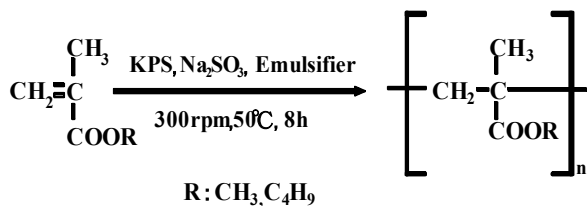
含フッ素コポリマーの防汚性評価のため、ポリマーフィルムに対する水となたね油(日清キャノーラ油)の接触角を測定した。2.5 項で作成した poly (MMA-co-FDA)90 : 10 フィルム表面に 15 μ L の水滴あるいはなたね油をおき、温度調節器付きのエルマ製ゴニオメーター式・接触角測定機 G-I 型を用いて接触角(θ)を測定した。5 回行った測定結果のうち、最大・最小を除く平均より接触角を算出した。また、PMMA フィルムおよびテフロンシートの接触角を測定し比較対象とした。

3. 結果および考察

3.1 メタクリレート の 乳 化 重 合

乳化重合は水媒体不均一重合として工業的に最もよく用いられる方法である。MMA の乳化重合の場合、乳化剤によってほとんどの MMA モノマーはミセル内に取り込まれるが、ミセル内に取り込まれない MMA モノマーが僅かに水中にも存在する。これらミセル外に存在する遊離の MMA モノマーは水溶性開始剤 KPS の攻撃を受けて重合が始まる。2~3 量体に成長するとその生長ラジカルは水不溶となり、ミセル内に取り込まれる。成長ラジカルはミセル中の MMA モノマーを攻撃してバルク状(塊状)で重合が続き、ポリ(メタクリル酸メチル)PMMA ナノ粒子ができる。即ち、MMA モノマーを内包したミセルは重合の反応場であり、ほぼ初期のミセルの大きさのポリマーナノ粒子が得られる。このように乳化重合の開始反応はわずかに水中に存在する遊離モノマ

ーがオリゴマーの成長ラジカルになることから始まるのでビニルモノマーの水への親和性が重要である。



Scheme1 Emulsion polymerization of methacrylates initiated with KPS.

含フッ素ポリマーナノ粒子の調製に先立って、開始剤 KPS, 安定剤亜硫酸ナトリウムを用いて、窒素気流下、水への親和性が異なる MMA とメタクリル酸 n-ブチル(BMA)の乳化重合をそれぞれ行った。Tab.1 に結果をまとめる。

Table 1 Results of emulsion polymerization of MMA and BMA

Run	Monomer		KPS g(mmol)	Yield g(%)	Particle size (nm)
	MMA g(mmol)	BMA g(mmol)			
1	30(30)	0	0.22(0.80)	25.7(85.5)	90.1±10
2	0	75(52.7)	0.45(1.66)	62.2(82.9)	179.5±8.5

Reaction condition : 300 rpm, 50°C, 8h, H₂O300 mL

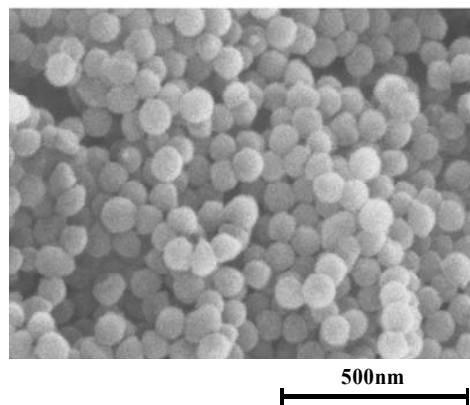
両者とも僅かな凝集物が得られたもののポリマーナノ粒子は高収率で得られた。ナノ粒子の粒径は SEM 写真から求めた。PMMA とポリ(メタクリル酸 n-ブチル)(PBMA)ナノ粒子の SEM 写真を Fig.2 と Fig.3 に示す。

PBMA ナノ粒子の粒径 (d) は $d = 90.1 \pm 10\text{nm}$ であり, PMMA ナノ粒子は $d = 179.5 \pm 8.5\text{nm}$ であった。疎水性の大きい BMA は MMA よりも大きな粒径のナノ粒子を与えた。また、フィルム形成性が大きい PBMA ナノ粒子の場合、真空乾燥するだけで一部に最密充填していることが分かる。

3.2 MMA と FDA の乳化共重合

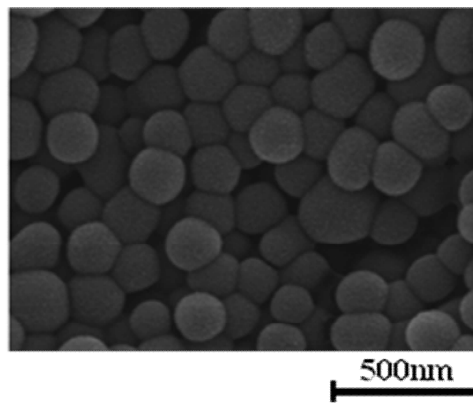
3.1 項に準じて MMA と FDA の乳化共重合を行った。共重合の反応式を Scheme 2 に示し、重合結果を Table 2 にまとめる。FDA の単独乳化重合(Fig. 4 A) および仕込みモル比 MMA : FDA = 0.5 : 0.5 の乳化共

重合(Fig. 4B)では凝集体と思われる板状の巨大な粒子が形成され、真球状のナノ粒子は得られなかった。これは FDA の疎水性が大きいことに起因すると考えられる。仕込みモル比 MMA : FDA = 0.75 : 0.25(Fig. 4C)と 0.90 : 0.10(Fig. 4D)の場合、コポリマーナノ粒子 poly (MMA-co-FDA)が得られた。ナノ粒子の粒径は、それぞれ $d = 952.5 \pm 400\text{nm}$ と $d = 872.5 \pm 500\text{nm}$ であった。



$d = 90.1 \pm 10\text{nm}$ ($\times 10,000$)

Fig.2 SEM image of PMMA.



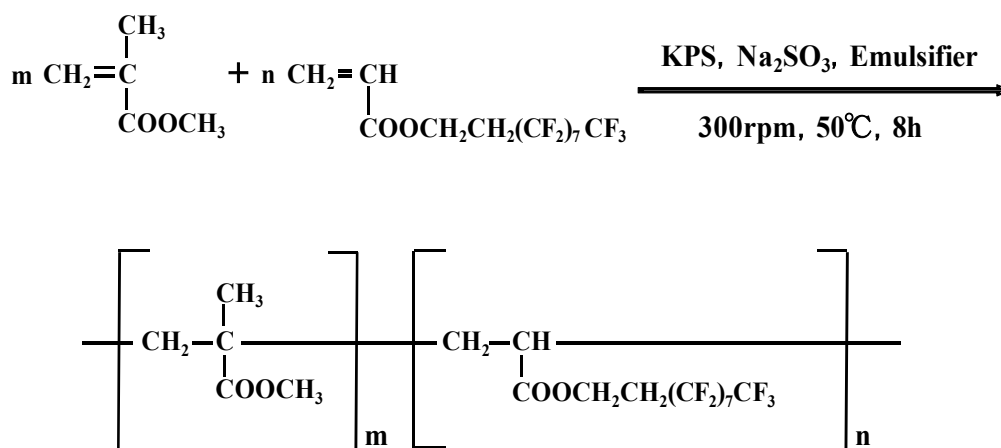
$d = 179.5 \pm 8.5\text{nm}$ ($\times 18,000$)

Fig.3 SEM image of PBMA.

Run 6 の仕込みモル比と同じ MMA : FDA = 90 : 10 とし、仕込み量をほぼ 2 倍とした Run7 の場合、得られたコポリマーナノ粒子の粒径は極めて小さく、 $d = 71 \pm 24$ であった (Fig. 5).

これら含フッ素ポリメタクリル酸メチルナノ粒子 poly(MMA-co-FDA)の乳化重合の過程で親水性の極めて低いFDA はやや親水性のある MMA の油滴中に存在し、ミセルに取り込まれ成長すると考えられるので、エマルション中におけるポリマーナノ粒子

は, Fig. 6 に示すように PFDA をコアとし, PMMA をシェルとするコア-シェル型の 2 層構造になっているものと考えられる⁽¹⁹⁾.



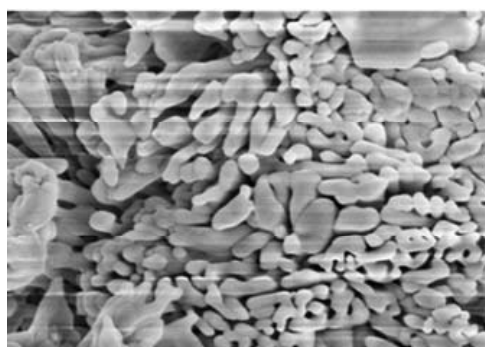
Scheme2 Emulsion copolymerization of MMA and FDA initiated with KPS.

Table 2 Results of emulsion copolymerization of MMA and FDA

Run*	Molar ratio in feed MMA : FDA	Monomer		KPS g(mmol)	Emulsifier g	Yield g(%)	Particle Size (nm)
		MMA g(mmol)	FDA g(mmol)				
3	0.0 : 1.0	0	10	0.10(0.40)	0.31	4.55(45.5)	**
4	0.5 : 0.5	2.0(20)	10.4(2.00)	0.10(0.40)	0.50	5.10(42.3)	**
5	0.75 : 0.25	4.0(40)	6.90(13.3)	0.81(3.00)	0.50	2.08(26.4)	691±300
6	0.9 : 0.10	5.0(50)	2.90(5.60)	0.81(3.00)	0.50	2.90(53.2)	873±500
7	0.9 : 0.10	9.0(90)	5.18(10.0)	0.81(3.00)	0.50	12.2(89.1)	71±24

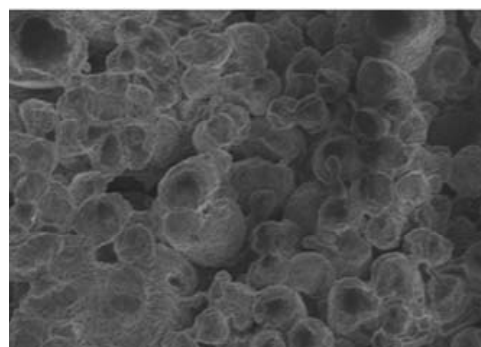
*Reaction condition : 300 rpm, 70°C, 8 h, H₂O 100mL

**Coagulates



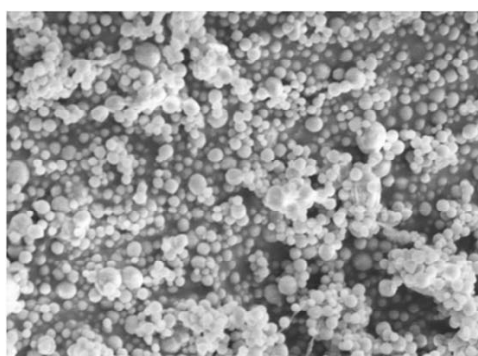
3000nm

(A) Run3 ($\times 15,000$)



30000nm

(B) Run4 ($\times 1,800$)

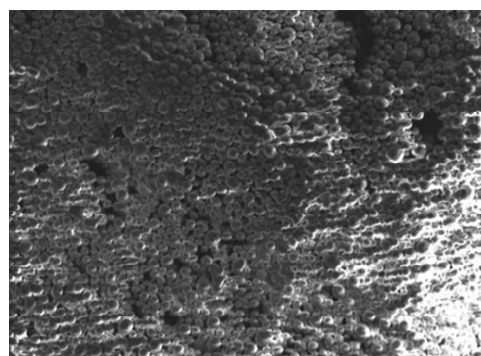


10000nm

(C) Run5 ($\times 5,000$)

$d = 952.5 \pm 400 \text{ nm}$

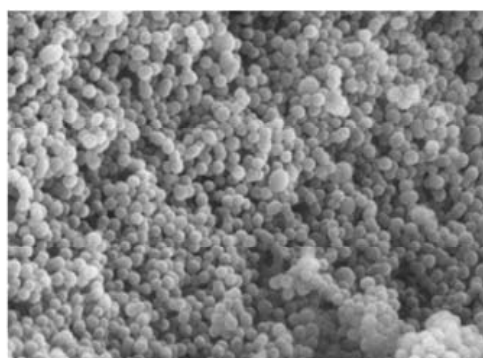
Fig.4 SEM image of poly (MMA-co-FDA)



10000nm

(D) Run6 ($\times 3,000$)

$d = 872.5 \pm 500 \text{ nm}$



1000nm

$d = 71.4 \pm 23.8 \text{ nm}$ ($\times 50,000$)

Fig.5 SEM image of poly (MMA-co-FDA) Run 7.

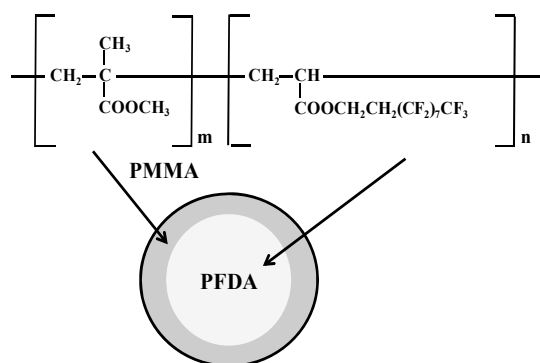


Fig.6 Structure of poly(MMA-co-FDA) nanometer size particles.

3.3 TG-DSC の測定

含フッ素 PMMA 材料の熱的性質を TG-DSC 測定で行い、熱分解温度(Td)とガラス転移温度(Tg)を測定した。また、比較のため PMMA の熱的挙動も測定した。poly(MMA-co-FDA)の場合、熱分解はTd = 318.7 °Cで単調に起こっていることからコポリマーは完全にランダム共重合体であることがわかる。そして PMMA のTd = 269.1 °Cより高温であることから熱安定性が向上していることがわかる。また、poly(MMA-co-FDA)と PMMA のTgは、それぞれTg = 121.9 °CとTg = 130.7°Cであった。これはコポリマーの場合、ミクロブラウン運動がおりやすくなっていることを意味しており、フィルム形成はTg以上の温度で行うことになる。

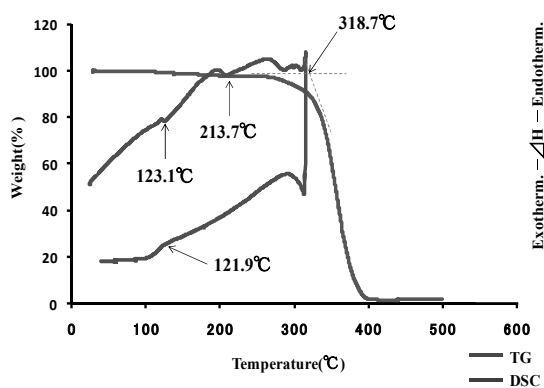


Fig. 7 TG-DSC thermogram of poly(MMA-co-FDA) :Run 7.

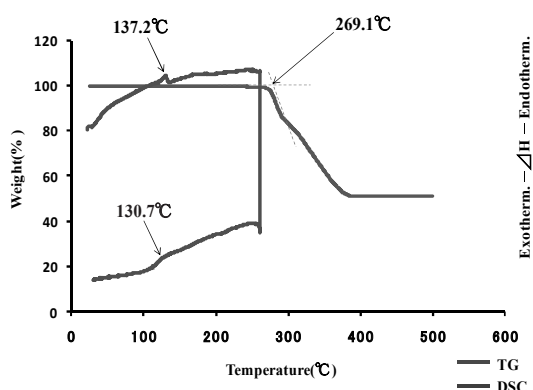


Fig. 8 TG-DSC thermogram of PMMA

3.4 接触角の測定

含フッ素 PMMA フィルムの防汚効果(撥水性と撥

油性)を水となたね油に対する接触角(θ)から評価した。結果を Table 3 にまとめる。poly(MMA-co-FDA)は、比較のために用いた PMMA フィルムやテフロンより大きな接触角を示し、高い撥水性・撥油性があると確認できた。

Table 3 Contact angle of water and colza-oil

Materials	Contact angle(deg)	
	Water	Colza-oil
poly(MMA-co-FDA)	106	89
PMMA	65	11
Teflon seat	98	65

4. 結言

以上の結果から次のことが明らかになった。

- (1) MMA の乳化重合において含フッ素モノマー(FDA)を加えて共重合するときは仕込みモル比が MMA : FDA = 0.75 : 0.25 より少ないFDA量としなければポリマーナノ粒子が得られない。
- (2) TG の測定から、poly(MMA-co-FDA)の熱分解が一段階で起こっていることから、ランダムコポリマーであり、熱分解温度(Td)は PMMA より高温にシフトして耐熱性が向上していた。温度は 318.7°Cであり、398.8°Cで完全に燃焼した。また、DSC の測定から、poly(MMA-co-FDA)のガラス転移温度(Tg)は PMMA より低温側にシフトしており、フィルム成形温度が PMMA フィルムより低温で行えることを示唆した。
- (3) 接触角の測定から、poly(MMA-co-FDA)フィルムの高い撥水性と撥油性を示したことから防汚フィルムとして有用な素材であることを確認した。
- (4) 含フッ素ポリマーマイクロスフェアの粒径分布を単分散に調整すれば耐熱性のある液晶セルのスペーサーとしても有用となるであろう。

参考文献

- (1) 川口春馬, 室井宗一, 「ポリマーコロイド」, 高分子新素材 One Point, 高分子学会編, 共立出版, (1989).
- (2) 西 敏夫, 中嶋 健, 「高分子ナノ材料」, P6-9, 56-62, 共立出版, (2005).

- (3) 液晶若手研究編, 「液晶ディスプレイの最先端」, P147, シグマ出版1, (1996).
- (4) K. Sugiyama, K. Shiraishi, K. Ohga, H. Shirahama, H. Tamai, K. Kikukawa, H. Yasuda, *Polym. J.* **25**, 521-527(1993).
- (5) H. Sugiyama, K. Ohga, H. Aoki, *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 1907-1916(1995).
- (6) K. Sugiyama, K. Ohga, H. K. Kikukawa, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 1341-1352(1994).
- (7) K. Sugiyama, T. Oku, *Polym. J.* **27**, 179-188(1995).
- (8) 杉山一男, 奥 晃政, 大賀幸二, *高分子論文集*, **53**, 115-122(1996).
- (9) K. Shiraishi, T. Ohnishi, K. Sugiyama, K. Okada, O. Matsuo, *Chem. Lett.*, **1997**, 863-864.
- (10) K. Shiraishi, T. Ohnishi, K. Sugiyama, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 2023-2028(1998).
- (11) K. Sugiyama, S. Mitsuno, K. Shiraishi, *J. Polym. Sci. :Part-A : Polym. Chem.*, **35**, 3349-3357(1997).
- (12) S. Oba, M. Hatakeyama, H. Hand, H. Kawaguchi, *Bioconjugate Chem.*, **16**, 551(2005)
- (13) D. J. Lyman, K. G. Klein, *Thromb. Diath. Haemorrh.*, **23**, 120(1970).
- (14) 山下岩男, *表面*, **17**, 776(1979).
- (15) C. A. Homsy, *J. Biomed. Mater. Res.*, **4**, 341(1970).
- (16) 杉山一男, 秋田修平, 友井陽子, 花木香織, 白石浩平, 上田健司, *日本化学会誌*, **1997**, 139.
- (17) 川上達也, 白石浩平, 久永直克, 杉山一男, ”近畿大学研究報告”, 44, 9 (2010).
- (18) 大津 隆行, 木下 雅悦, 「高分子合成の実験法」, P149-150, 化学同人, (1972).
- (19) N. Tanigawa, K. Shiraishi, T. Abe, K. Sugiyama, *J. Appl. Poly. Sci.*, **113**, 959(2009).