

フッ素やケイ素を含まない撥水/撥油性ポリウレタンの 開発

白木慶彦*1

Hydrophobic and Oleophobic Surfaces using Polyurethane without Fluorine and Silicon Element

Yoshihiko SHIRAKI

The development of hydrophobic and oleophobic materials is attracting attention because they are scientifically interesting and have industrial applications. While there are established methods for introducing fluorine or silicon into molecular structures to impart liquid repellency, conventional methods have serious limitations and drawbacks, including their environmental load in manufacturing processes. We report that a polyurethane having a polyisoprene structure (HPIP PU) but not containing fluorine or silicon, exhibits high water repellency and good oil repellency. We evaluate the relation between molecular structure and liquid repellency using contact angle and surface energy. Despite having a highly polar urethane group, the water contact angle of HPIP PU (114.6°) is higher than that of polytetrafluoroethylene (108°), a typical hydrophobic material. The oil contact angle (30.2°) is higher than that of polytethylene (6.5°) and polypropylene (7.6°), which have structures similar to HPIP PU. Conventional understanding is that the liquid repellency of polyolefins having smooth surfaces is inferior to that of polymers containing fluorine and silicon, and that polyurethanes having a polar group are expected to have even lower liquid repellency, but the results obtained in this study contradict such expectations. These results suggest that there are factors contributing to liquid repellency other than the conventionally considered shape and chemical composition of the material surface. They furthermore propose novel methods for imparting liquid repellency based on molecular structural design, unlike the conventional methods of using specific elements such as fluorine or silicon.

1. はじめに

固体表面での液体の濡れは身近な物理現象であると 共に、産業的に非常に重要である。例えば、塗料、接 着剤、繊維といった伝統的な分野から、水処理膜、バ イオマテリアル、電子材料といった先端分野にまでそ の成果は幅広く利用されている。特に、撥液性材料の 研究開発は盛んにおこなわれており、既に多くの有用 な材料が社会で実用化されている。また、撥液性材料 は生活の中でもよく目にする身近な材料でもある。代 表的な例としてフライパンのテフロンコーティングが よく知られているが、その他にも例えば食品容器や自 動車等でも利用されている¹²。

固体表面での液体の濡れ現象を決定する因子は主に 物理的因子と化学的因子の2つに分けられる。物理的 因子としては、固体表面の形状が影響する³⁻⁶。固体 表面が粗さ(ラフネス)を持つ場合、ラフネスに由来 する凹凸形状により実際の濡れ面積が見かけよりも増 大する(Wenzel 状態)ことや、固体と液体の間に撥 液性の高い空気や物質が入り込む(Cassie-Baxter 状 態)ことが影響する(Fig. 1)。代表的な例として蓮 の葉が知られている。蓮の葉表面では水は球状となり 転がるが、この時水の接触角は 150°を超える。この 様な表面を慣例的に超撥水性表面と呼ぶが、これは蓮

^{*1} ウレタン研究所 コーティング第2グループ



Fig. 1 Wenzel mode and Cassie-Baxter mode of water droplet on model surface with roughness

の葉表面にナノおよびマイクロスケールの階層構造が 存在し、さらにその表面が疎水性ワックスで覆われて いるために起こる現象である。

化学的因子としては、表面の化学組成に由来する表面エネルギーが影響する³⁻⁶。固体表面での液体の濡れ性は下記の Young の式で表される。

$$\gamma_{\rm S} = \gamma_{\rm L} \cos \theta + \gamma_{\rm LS} \tag{1}$$

ここで、γsは固体の表面エネルギー、γLは液体 の表面張力、θは液滴の接触角、γιsは固体-液体界 面の界面張力である(Fig. 2)。液滴の接触角 θ とは、 固体、液体および気体の3相が接する点において、液 面が固体表面と成す角度のことである。この式は固体 表面が液体を塗り広げようとする力γsが、液体が凝 集し液滴状になろうとする力 γ_Lと固体-液体界面の 界面張力 γ_{IS}を合わせた力と釣り合うことを表してい る。濡れを制御し固体表面へ撥液性を付与するために は、 γ_s が小さい固体や γ_L が大きい液体ほど接触角 *θ*を大きくすることができる。固体表面の濡れ性の評 価では、予め液体が決められている場合がほとんどで あるため、γsについて着目することとなる。表面エ ネルギー_{γs}が低い材料としてはフッ素樹脂、ケイ素 樹脂、およびポリオレフィン等がよく知られている。 固体表面の撥液性を示す代表的な指標として水の接触 角の値が用いられるが、最も代表的な撥液材料の一つ として知られるポリテトラフルオロエチレン (PTFE、



Fig. 2 Balance of each surface tension on solid surface

商品名テフロン[®])の場合、水接触角は108°である^{4,5,7}。 γsを小さくするアプローチの場合、水接触角は120° が限界と考えられている^{3,4,6,8}。

より高い撥液性を目指すため、現在の研究開発では 物理的因子を積極的に活用するアプローチが主流であ る。しかし、蓮の葉の場合がそうである様に、多くの 場合で物理的なアプローチの場合であっても低表面エ ネルギー材料で表面を覆う必要がある。これは、液体 と固体の相互作用が強い場合には十分な撥液性が得ら れないためである。そのため、基本的には物理的アプ ローチの場合であっても化学的アプローチが併用され ていると言える。低表面エネルギー材料としてフッ素 系材料が多く利用されているが、近年フッ素系化合物 による環境負荷に関する懸念が増している^{9,10}。フロ ンガスによるオゾンホールの発現は研究者のみならず 多くの人に知られる環境問題であるが、その他にも消 火剤に含まれるフッ素化合物の環境中への放出やフッ 素化合物を取り扱う工場からの流出懸念も報告されて いる^{11,12}。ケイ素樹脂やポリオレフィンの場合にはフッ 素に由来する懸念は生じないものの、撥液性はフッ素 樹脂に劣る。

また、産業利用においては高い表面平滑性が必須の ため、物理的アプローチでの材料開発が不可能な用途 も存在する。例えば、広く利用されている電子材料の 一つである積層セラミックコンデンサー(MLCC)は 離形フィルムにセラミックディスパージョンを塗布す ることで製造されるが、離形フィルムの表面形状がセ ラミック表面に転写されるため、フィルム表面には高 い離形性のみならず平滑性も求められる^{13,14}。この様 な用途では表面形状により撥液性(離形性)を付与す ることは出来ないため、十分に低い表面エネルギー材 料を用いる必要がある。コストや加工性の問題から フッ素樹脂を用いることは難しく、ポリオレフィンで は撥液性が不十分であるため、シリコン系の樹脂や添 加剤を含むコーティング剤による PET フィルムの表 面改質がおこなわれている¹⁴。しかし、シリコン系物 質は製造後の電子材料や製造ライン中に残留し、コン タミネーションによる性能不良を起こす原因となるこ とが知られている。また、コスト面でも問題が無いわ けではない。やむを得ず利用されているというのが実 情である。

この様な背景から、フッ素やケイ素を含まない低表 面エネルギー材料の開発は重要と考えられる。しか し、従来ほとんど検討されておらず、わずかな報告例 があるのみである¹⁵⁻¹⁷。弊社では低表面エネルギーを 有するポリウレタンの実現を目指し検討をおこなって いる¹⁷。ポリウレタンは水酸基を有するポリオール化 合物および鎖延長剤と、イソシアネート基を有するイ ソシアネート化合物との間で重付加反応をおこなうこ とで得られる高分子化合物である(Fig. 3)。一般的 な定義とはやや異なるが、ここではポリオールおよび 鎖延長剤に由来する構造をソフトセグメント、イソシ アネートに由来する構造をハードセグメントと定義し た。本研究ではフッ素やケイ素を含まない新規な低表 面エネルギー材料の開発を目指し、ソフトセグメント の設計に基づいた低表面エネルギーポリウレタンの開 発について報告する。



Fig. 3 Model structure of polyurethane

2. 実験¹⁷

[2.1] 材料

ポリオールとして水酸基末端水添ポリイソプレン (HHPIP, Mn 2500 g/mol)、水酸基末端ポリイソプレ ン (HPIP, Mn 2500 g/mol)、結晶性ポリカーボネー トジオール (cPCD, Mn 2000 g/mol)、非晶性ポリカー ボネートジオール (aPCD, Mn 2000 g/mol) をそれぞ れ用いた。代表構造を下記に示した (Fig. 4)。イソ シアネートとして 4,4 ' ージフェニルメタンジイソシ アネート (MDI, \geq 99.5%)を用いた。鎖延長剤とし て 3 ーメチルー 1,5 ーペンタンジオール (3M15PD) を用いた。触媒としてジオクチルスズジラウレー ト (DOTDL) を用いた。溶剤としてシクロへキサ



Fig. 4 The chemical structures of polyols and reference hydrophobic polymers. The polyols contain isomers as minor components

ノン (\geq 99.0%) を用いた。接触角測定時のプロー ブ液体としてイオン交換水、ジョードメタン (DIM, > 99.0%) およびノルマルヘキサデカン (nHD, > 97.0%) をそれぞれ用いた。基材としてポリエチレン 板 (PE 板)、ポリプロピレン板 (PP 板)、および冷間 圧延鋼板 (SPCC 鋼板) をそれぞれ用いた。

[2.2] ポリウレタンの合成

ポリウレタンはポリオールおよび鎖延長剤とイソシ アネートの重付加反応により合成した(Scheme 1)。 合成した各ポリウレタンの設計について、各場合の原 料の当量比を合成結果と併せてまとめた(Table 1)。 合成は窒素雰囲気下、シクロヘキサノン溶液中で DOTDL存在下、ポリオールと MDIを 80 ℃で2時間 反応させた後、鎖延長剤を加えてさらに 80 ℃で6時 間反応させることでおこなった。鎖延長剤を用いない 場合は、ポリオールと MDIを同条件下で6時間反応 させた。得られたポリウレタン溶液の固形分は10% に調製した。得られたポリウレタンの分子量はゲル浸 透クロマトグラフィー(GPC)、化学構造はフーリエ 変換赤外分光光度計での全反射測定法(FT ATR-IR) を用いてそれぞれ確認した。

GPC の測定では検出器として示差屈折計、移動相 としてテトラヒドロフラン (THF)、標準物質として ポリスチレンをそれぞれ用いた。測定サンプルとして 各ポリウレタンの濃度 1.0 mg/mL THF 溶液を調製し た。測定条件として移動相の速度は 1.0 mL/min、カ ラム温度は 40 ℃とした。

FT ATR-IR の測定では測定毎にスキャンを 16 回お こなった。

[2.3] ポリウレタン塗膜の評価

ポリウレタン塗膜はアプリケーターを用いて調製 した。固形分 10%のポリウレタン溶液を基材上に ウェット膜厚 200 μm で塗布した。減圧条件下、80 ℃で4時間かけて乾燥させた。基材は HHPIP PU お



Scheme 1 Synthesis process of HHPIP-MDI PUs

よび HPIP PU の場合は PP 板、各 PCD PU の場合に は SPCC 鋼板をそれぞれ用いた。

原子間力顕微鏡(AFM)を用いて得られたポリウ レタン塗膜表面のラフネスを測定した。測定はタッピ ングモードでおこなった。

X線光電子分光(XPS)を用いて得られたポリウレ タン塗膜表面の元素分析をおこなった。測定は真空条 件下でA1KαX線を照射することでおこなった。

接触角計を用いて各プローブ溶液の各ポリウレタン 塗膜およびポリオレフィン基材上での接触角を測定し た。プローブ溶液として水、ジョードメタン、および ノルマルヘキサデカンをそれぞれ用いた。測定は恒温 恒湿室で23℃、55% RHの条件下でおこない、測定 時のプローブ溶液量は2.0 µLとした。加温条件下で 測定する場合はホットプレート上で試験片を加温する ことで温度を一定に保ち、試験片の表面温度を非接触 型温度計で確認しながらおこなった。測定は各場合に ついて10回ずつおこない、その平均値を測定値とし た。

各ポリウレタン塗膜およびポリオレフィン基材の表面エネルギー(γ s)をOwens法で求めた¹⁸。計算には水およびジョードメタンの接触角の測定値をそれぞれ用いた。ここで、非極性構造からの寄与を表す分散項(γ s^d)と極性構造からの寄与を表す極性項(γ s^P)は下記の関係を満たす。

$$\gamma_{\rm S} = \gamma_{\rm S}^{\rm d} + \gamma_{\rm S}^{\rm p} \tag{2}$$

3. 結果と考察

[3.1] ポリウレタンの合成¹⁷

代表的なポリオレフィンである PE および PP と類 似の構造を持つ、水添ポリイソプレン骨格を有する HHPIP を用いてポリウレタンを合成した。水添ポリ イソプレン骨格はエチレンとプロピレンの交互共重合 構造を持つと言える。ポリウレタンの合成結果を下記 にまとめた (Table 1)。ポリウレタン中のウレタン 基含有量はポリオールおよび鎖延長剤とイソシアネー トの当量比を変えることで調節した。極性基の濡れ性 への影響を確認するため、ウレタン基含有量の異なる 4 種類の HHPIP PU を合成した。ソフトセグメント骨 格の影響を確認するため、ポリオールが異なりウレタ ン基含有量が同一のポリウレタンを4種類合成した。 各ポリウレタンの分子量は GPC を用いて測定した。 FT ATR-IR を用いてウレタン基のピークの有無を確 認した(Fig. 5)。具体的には、ウレタン基に由来す る 3325 cm⁻¹ (N-H 伸縮運動)、1535 cm⁻¹ (N-H 変 角振動)、および 1706 cm⁻¹ (C = O 吸収運動)のピー クをそれぞれ確認した。いずれの原料中にも含まれな い、反応により生成するウレタン基のピークを検出で きたことから、反応が進行したと考えられる。



Fig. 5 FT ATR-IR charts of synthesized polyurethanes

	Table I	able 1 Design and properties of synthesized polyaremanes					
Symbol	Polyol	Equivalent ratio (eq.)			urethane		
		Polyol	3M15PD	MDI	group content (mol/kg)	Mn (×10³)	Mw (×10 ³)
HHPIP PU1	HHPIP	1.00	_	0.950	0.788	4.2ª	73 ^a
HHPIP PU2	HHPIP	0.487	0.513	0.950	1.40	4.7	56
HHPIP PU3	HHPIP	0.267	0.733	0.950	2.10	6.9	75
HHPIP PU4	HHPIP	0.157	0.843	0.950	2.80	4.4	41
HPIP PU	HPIP	1.00	—	1.04	0.790	7.7	100
cPCD PU	cPCD	1.00	—	0.890	0.790	6.2^{b}	29^{b}
aPCD PU	aPCD	1.00	_	0.870	0 790	5.8 ^b	$27^{\rm b}$

 Table 1
 Design and properties of synthesized polyurethanes

^a CHCl₃ was used as a solvent when measured using GPC. HHPIP PU1 was insoluble in THF. ^b Cyclohexanone was used as a solvent when measured using GPC.

[3.2] ポリウレタン塗膜の物性評価

固体表面のラフネスは濡れ性に影響するため、ポリ ウレタン塗膜および比較対象としたポリオレフィン基 材表面のラフネスを AFM で確認した。HHPIP PU お よび HPIP PU の二乗平均平方根粗さ (Rq) は 0.24-9.4 nm であり、PE および PP ではそれぞれ 20 nm、58 nm であった。これらのラフネスは完全に無視できる ものではないが、いずれも小さい値であるため今回は 無視した¹⁵。

XPS を用いて HHPIP PU1 および HPIP PU の塗膜 表面の元素分析をおこない、ウレタン基に由来する N および O 元素の含有量を確認した(Fig. 6)。C-N 結 合および C = O 結合のピークとして、結合エネルギー が 400 eV、532 eV のピークをそれぞれ確認した。いず れのポリウレタン塗膜でもわずかな量の N 原子(≤ 1 atom%) および O 原子(2 atom%) が検出された。N と O の比(約 1:2) はウレタン基(-NH-COO-)の



Fig. 6 XPS spectras on the surface of HHPIP PU1 or HPIP PU (a) Wide scan spectra (b) N1s spectra

組成比と一致した。この結果は塗膜表面近傍のウレタ ン基含有量がわずかであることを示す。ウレタン基が 表面近傍で少ない理由としては、ポリウレタン中に存 在するウレタン基の量が少ない設計である点に加え、 気相との界面張力を低下させるために非極性構造を持 つソフトセグメントが表面を覆い、ウレタン基が塗膜 内部へと潜った構造となったことが考えられる^{19,20}。

接触角の測定に用いた各プローブ溶液の表面張力を まとめた(Table 2)¹⁷。これらのプローブ溶液を用 いて各 HHPIP PU、HPIP PU、PE および PP の表面 における静的接触角をそれぞれ測定した(Fig. 7 and 8)。また、ケイ素およびフッ素を持つ代表的なポリ マーであるポリジメチルシロキサン (PDMS) および ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) の接触角は文 献値を用いた⁷。異なる γ_L^d および γ_L^pを示すいずれ のプローブ溶液を用いた場合でも、各ポリウレタンに 対する接触角は代表的なポリオレフィンである PE お よび PP と比較して高い値を示した。HHPIP PU では 分子鎖中のウレタン基含有量が減少すると共に各プ ローブ液体の接触角は上昇した。ソフトセグメント中 に二重結合を持つ HPIP PU では HHPIP PU と比較し ていずれのプローブ液体でもより高い接触角を示し た。水接触角の場合、各ポリウレタン(99.5-114.6°) は極性の高いウレタン基を持つにも関わらず、炭化水 素構造のみを持つ PE(94.7°)や PP(98.0°) よりも 高い値を示した。特に、HPIP PU(114.6°) は高い撥 水性材料として知られる PDMS (101°) や PTFE (108°) よりも比較的高い値を示した。これらポリウレタンが 高い撥水性を示す材料であると言える。また、この結 果はポリウレタン中のウレタン基が表面近傍にはほと んど存在しないことを示唆しており、XPSの結果と矛 盾しない。次に撥油性に着目すると、ポリオレフィン の油接触角はいずれも10°未満であったのに対し、ポ リウレタンの場合には最も高いもので 30°であった。 一般的に油は表面張力γ」が低いために固体表面で濡 れ広がり易いことが知られている。今回油として用い たノルマルヘキサデカン $(C_{16}H_{34}, \gamma_L = 27.6 \text{ mN}/\text{m})$ も例外ではない。特に、炭化水素構造を持つポリオレ フィンは油との親和性が高く、油を弾くことはできな い。それにも関わらず、構造の大部分を炭化水素が占 める各ポリウレタンがポリオレフィンと比較して有意 に高い油接触角を示し、各 HHPIP PU では炭化水素骨 格であるソフトセグメントの含有量が増えるに従って 油接触角が高くなった点は大変興味深い。今回得られ たポリウレタンでは PDMS (36°) や PTFE (46°) よ りは比較的低い接触角であったものの、高い撥水性の

Probe liquids	Abbreviation	Surface tension (mN/m)	γ_L^d (mN/m)	γ_L^p (mN/m)
Water	W	72.8	21.8	51.0
Diiodomethane	DIM	50.8	48.5	2.3
n-Hexadecane	nHD	27.6	27.6	0.0

 Table 2
 Probe liquids properties¹⁷



Fig. 7 Measured contact angle values of HHPIP PUs, HPIP PU, and various reference polymers



Fig. 8 Contact angles of water and n-hexadecane on surface of PE, HHPIP PU1 or HPIP PU

みならず良好な撥油性も示す材料であると言える。

前述の通り、今回合成したポリウレタンは極性の高 いウレタン基を持つにも関わらず高い撥水性を示し、 分子鎖中の大部分が油と親和性の高い炭化水素骨格で あるにも関わらず良好な撥油性を示した。この特徴的 な濡れ性について理解を深めることを目的に、表面エ ネルギーを算出し他材料と比較した(Fig. 9)。表面 エネルギーは代表的な方法である Owens 法により算 出した¹⁸。計算には水およびジョードメタンの接触角 の値をそれぞれ用いた。得られた表面エネルギーの値 から、非極性構造からの寄与を表す分散項(γ_s^d)と 極性構造からの寄与を表す極性項(γ_s^e)についてそ れぞれ比較した。ポリオレフィンである PE および PP と各ポリウレタンを比較すると、各ポリウレタン (22.6-34.3 mN/m) は PE (35.0 mN/m) や PP (39.0 mN/m)と同等か比較的低い表面エネルギーを示した。 成分別では、ウレタン基の含有量に関わらず、いずれ のポリウレタンの γ_s^P (0.2-0.3 mN/m) も極性基を 持たないポリオレフィン(0.3 mN/m)と同等であっ た点は特筆すべき点と言える。この結果からも、ポリ ウレタン塗膜の表面近傍にはウレタン基がほとんど存 在しないと考えられる。PDMS(24 mN/m)と比較 した場合、HPIP PU (22.6 mN/m) は低い表面エネ ルギーを示した。PTFE (14 mN/m) と比較した場 合、いずれのポリウレタンも高い表面エネルギーを示 した。PTFE は最も低い表面エネルギーを示したが、 γ_{s}^{P} (2 mN/m) は最も高い値を示した。これは、炭 素-フッ素間で大きな電気陰性度の差があるためであ 3^{21} 。 γ_s "が高いために水等の極性の高い(γ_1 "が大 きい)液体は濡れ易く、事実水接触角は HPIP PUよ りも低かった。この結果は、今回得られたポリウレタ ンは PTFE の様な極性成分を持つ撥液性材料とは異な る傾向の濡れ性を示すことを示唆する。これは、従来 とは異なる撥液性材料の開発に寄与する可能性を示唆 する結果である。

得られたポリウレタンが低い表面エネルギーを示す 理由について考察した。物質の表面エネルギーは下記 の式より求まり、非極性物質の場合には実験値と良好 な一致を示すことが知られている²²。

$$\gamma = A/24\pi D_0^2 = \pi^2 C \varrho^2 / 24\pi D_0^2 \tag{3}$$



Fig. 9 Estimated surface energy of HHPIP PUs, HPIP PU, and various reference polymers

ここで、 γ は表面エネルギー、Aは Hamaker 定数、 D_0 は隣り合う原子の原子間距離、*C*は van der Waals 定数、そして ρ は物質の数密度である。この式から解 ることは、物質の表面エネルギーは単位体積中にどの 様な物質がどれだけ含まれているかで決まるというこ とである。この式から明らかな様に、γは物質の数 密度の二乗に比例する。そのため、C が同程度の物質 であれば、物質の数密度を小さくすることで表面エネ ルギーの低下が期待できる。Cは分子内の極性に大き く影響を受けるため、分子構造内に極性基の存在しな い炭化水素骨格を主体とする物質であれば、Cの影響 を小さくできると推定される。事実、同程度のラフネ スを有する高密度ポリエチレン (HDPE) および低密 度ポリエチレン (LDPE) の基材表面の水接触角を測 定すると、これらは同じ化学組成であるにも関わらず LDPE の方が高い水接触角を示すことが報告されてい る²³。 これは LDPE が比較的低い表面エネルギーを 有することを示唆する。また、PE および PP の質量 密度はそれぞれ 0.90-0.91 g/cm³、0.94-0.97 g/cm³ であるが²⁴、この値から計算で求められる各ポリオレ フィン中のセグメントの数密度 Øs はそれぞれ PE が 1.93 - 1.95 × 10^{28} m⁻³、PP が 1.34 - 1.39 × 10^{28} m⁻³ と なり、PP セグメントの方が比較的小さな値となる。 この結果もまた、PE (39.0 mN/m)と比較して PP (35.0 mN/m)の方が小さな表面エネルギーを持つ事実と 矛盾しない。この点を踏まえると、各ポリウレタンで は表面近傍にウレタン基がほとんど存在しないだけで はなく、少なくとも表面近傍では塗膜の数密度が低く なったために表面エネルギーが低下した可能性が考え られる。また、ポリウレタン塗膜表面近傍の数密度を 小さくするためには分子鎖中に空気を多く取り込む必 要があるが、空気は非常に撥液性が高いため、この空 気層が存在することが撥液性に寄与している可能性も 考えられる。

この仮説を踏まえ、類似の分子構造を持つ結晶性 (cPCD、1,6-ヘキサンジオール骨格)および非晶性 (aPCD、1,5-ペンタンジオール骨格および1,6-ヘ キサンジール骨格)のポリカーボネートジオールポリ ウレタン (PCD PU)をそれぞれ用意し、各塗膜の温 度変化による水接触角の変化を確認した。ソフトセグ メント中に結晶構造を持つ場合、結晶構造の融解前 後でソフトセグメントは体積変化を起こす。そのた め、融解後にはソフトセグメント部分の密度が下がる ことで水接触角が融解前と比較して上昇すると予想さ れる。一方で、ソフトセグメントが非晶性構造の場合 には温度による密度変化は比較的小さいため、水接 触角の変化も小さいと予想される。また、各 PCD 骨 格が持つ極性基であるカーボネート基に着目すると、 aPCD (7.63 mol/kg) は cPCD (6.53 mol/kg) と比 較してより多くのカーボネート基を持つ。そのため、 化学構造のみから考えるとより多くの極性基を持つ aPCD PUの方が測定温度に関わらず低い水接触角を 示すと予想される。接触角はポリウレタン塗膜をホッ トプレートで加熱しながら、23 ℃から 70 ℃の範囲で 測定した。結果を下記に示した(Fig.10)。cPCD PU が十分に結晶化していると考えられる 23 ℃および 30 ℃では水接触角は aPCD PU の方が比較的高くなった。 cPCD PU 骨格中の結晶が溶融すると考えられる 40 ℃ 以上の温度域では cPCD PUの水接触角は 10°以上上 昇し、aPCD PUよりも高くなった。一方、非晶性の aPCD PU では測定温度の上昇による接触角の上昇は おこらず、予想と一致する結果が得られた。これらの 結果から、ポリウレタン塗膜表面での濡れ性にはポリ ウレタンの化学構造では説明できない要因が含まれて いると言える。ここで、いずれの場合も測定温度の上 昇と共に接触角が低くなる傾向があるが、これはプ ローブ液体である水の表面張力が低下することが大き な原因である。また、温度変化による塗膜表面のラフ ネスの影響についてはここでは未検討であるが、基本 的には塗膜の加温や結晶構造から非晶構造への変化は 塗膜の平滑性を向上させるため、ラフネスが接触角低 下の原因とは考え難い。本検討で得られた結果と類似 する、高分子材料の結晶性 / 非晶性構造に由来する塗 膜表面での水接触角の変化に関する例として、側鎖に 長鎖アルキル基を持つアクリル樹脂の例が報告されて いる。この場合にも同様に結晶構造の融解により水接 触角が上昇する結果が得られている²⁵。



Fig.10 Water contact angle values on surface of PCD PUs

4. まとめ

本報告では、ソフトセグメントに炭化水素骨格であ るポリイソプレン骨格を有するポリウレタンが高い撥 水性と良好な撥油性を示すことを報告した。水接触角 による撥水性の評価では、代表的な撥水性材料であり、 テフロン[®]の商品名で知られる PTFE(108°) よりも 高い接触角(114.6°)を示した。油接触角による撥油 性の評価では、分子構造の大部分が炭化水素骨格であ るにも関わらず、PE(6.5°)やPP(7.6°)と比較して 高い接触角(30.2°)を示した。表面エネルギーの評価 では、極性からの寄与を表す γs[®]が各ポリウレタン(0.2 -0.3 mN/m) では極性の高いウレタン基を持つにも 関わらず、炭化水素骨格のみから成る PE(0.3 mN/m) や PP(0.3 mN/m)と同様の値を示した。PTFE の場合、 表面エネルギーは低い(14 mN/m)ものの、極性(γ_s[®] = 2 mN/m) を示す固体であるため極性の高い液体 の接触角は低くなる傾向がある²¹。開発した撥液性ポ リウレタンは現状の代表的な撥液性材料とは異なる極 性 / 非極性のバランスを持つことから、従来材料とは 異なる濡れ性を示す材料の開発に寄与する可能性があ る。また、従来の表面エネルギーを低下させるために フッ素やケイ素といった特定の元素を利用する方法と は異なる、分子構造設計に基づいた新しい方法を提案 するものである。

これらのポリウレタンが高い撥液性を示すメカニズ ムについて検討した。塗膜とした際に少なくとも表面 の密度が低下し、撥液性の高い空気を多く含む構造を 取ることを示唆する結果が得られた。今後、この仮説 の検証、およびメカニズムに基づいた撥液性のさらな る向上を検討する予定である。

謝辞

本研究を進めるに際し貴重なご意見を頂いた東京大 学大学院新領域創成科学研究科の横山英明准教授にお 礼申し上げます。GPC および XPS の分析にご協力頂 いた株式会社東ソー分析センター、並びに非晶性ポリ カーボネートジオール (aPCD)のサンプルを合成、 ご提供頂いた弊社ウレタン研究所の本田康平研究員に 感謝申し上げます。

参考文献

- 1)西川浩之、表面技術、67、482-484(2016)
- 2) 赤松佳則、表面技術、60、32-36 (2009)

- 3) X-M. Li, D. Reinhoudt, M. Crego-Calama, *Chem. Soc. Rev.*, **36**, 1350-1368 (2007)
- 4) H. Bellanger, T. Darmanin, E. T. Givenchy, F. Guittard, *Chem. Rev.*, **114**, 2694-2716 (2014)
- 5) S. Wang, K. Liu, X. Yao, L. Jiang, *Chem. Rev.*, **115**, 8230-8293 (2015)
- 6) H. Teisala, H-J. Butt, *Langmuir*, 35, 10689-10703 (2019)
- 7) E. G. Shafrin, W. A. Zisman, N.R.N Report, 5985 (1963)
- 8) A. Lafuma, D. Quéré, *Nat. Mater.*, 2, 457-460 (2003)
- 9) A. B. Lindstrom, M. J. Strynar, E. L. Libelo, *Environ. Sci. Technol.*, 45, 7954-7961 (2011)
- Y. Zushi, J. N. Hogarh, S. Masunaga, *Clean Technol Environ Policy*, 14, 9–20 (2012)
- 11) X. Lim, *Nature*, **566**, 27–29 (2019)
- 12) C. Hogue, C&EN, 98, 14 (2020)
- Y. Sakabe, Curr. Opin. Solid State Mat. Sci., 2, 584– 587 (1997)
- 14) リンテック株式会社、特開 2020-158657, 2020-10-1
- 15) C-F. Wang, Y-C. Su, S-W. Kuo, C-F. Huang, Y-C. Sheen, F-C. Chang, *Angew. Chem. int. Ed.*, 45, 2248-2251 (2006)
- 16) Y H. Chen, G. Chen, D J. Lee, J. Colloid Interf. Sci., 575, 452-463 (2020)
- 17) Y. Shiraki, H. Yokoyama, *Mater. Today Commun.*, 24, 101243 (2020)
- 18) D. K. Owens, R. C. Wendt, J. App. Polym. Sci, 13, 1741-1747 (1969)
- 19) X. Chen, J. A. Gardella Jr., T. Ho, K. J. Wynne, *Macromolecules*, 28, 1635-1642 (1995)
- K. Nakamae, T. Nishino, S. Asaoka, Sundaryanto, Int. J. Adhesion and Adhesives, 16, 233–239 (1996)
- 21) S. Lee, J S. Park, T. R. Lee, *Langmuir*, **24**, 4817 4826 (2008)
- J. N. Israelachivili、分子間力と表面力 第3版 (2011)
- 23) V. Švorčík, K. Kolářová, P. Slepička, A. Macková, M. Novotná, V. Hnatowicz, *Polym. Degrad. Stab.*, 91, 1219-1225 (2006)
- 24) J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, Polymer Handbook 4th Edition (1999)
- 25) M. Okouchi, Y. Yamaji, K. Yamauchi, *Macromolecules*, **39**, 1156–1159 (2006)