

# ●フッ素／アクリル系グラフトポリマー「アロン®GFシリーズ」

## Fluoro / Acrylic Graft Polymer 「ARON® GF」 Series

神戸 慎哉、吉川 諒  
Shinya Kanbe, Ryo Yoshikawa

Keywords : Graft Polymer, Fluoro, Acrylic, Anti-fouling agent, Dispersant

### 1 緒言

グラフトポリマー（以下「GP」と表記）は、幹部分とそれにつながる枝部分からなる、くし形の分岐構造を持つポリマーである。GPの幹と枝にそれぞれ機能の異なるユニットを配置することで、一つのポリマーに複数の機能を組み込み、それらの機能を高いレベルで両立させることができる。このようなGPの特徴・機能性については、過去から多くの報告がされている<sup>1)2)3)4)</sup>。

GPの合成法の一つとして、片末端にラジカル重合性官能基を持つポリマーであるマクロモノマーを、他モノマーと共重合させる方法がある（図1参照）。この手法では、GPの枝を形成するマクロモノマーと、幹を形成する他モノマーを独立して選択することができるため、幅広いポリマー設計が可能である。また、通常のラジカル重合によってGPが形成されるため、高効率かつモノマー種を選択幅も広い。当社ではこの技術を用いて開発したアクリル系GP製品を様々な用途に展開している。表1にはGPの構造である幹ユニット、枝ユニットの選定と、用途例を示す。

表1 GP 構造と機能

	GP構造例①	GP構造例②	GP構造例③
幹ユニット	スチレン	エポキシ基 ／アクリル	アクリル
枝ユニット	アクリル	アクリル	シリコーン
用途例	有機顔料の 分散剤	ナイロン/ABS 相溶化剤	塗膜表面の 潤滑剤

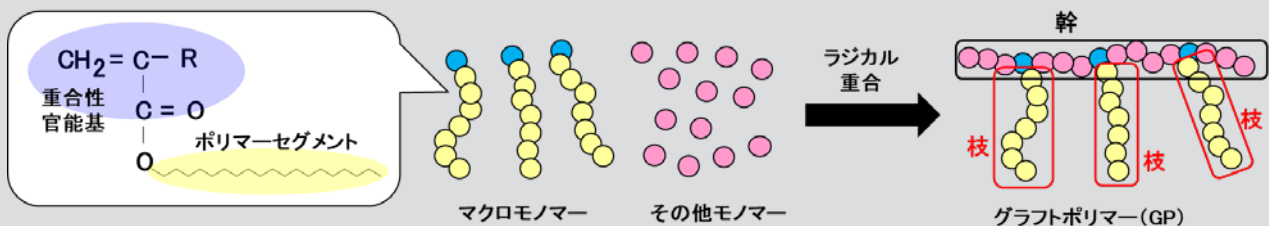
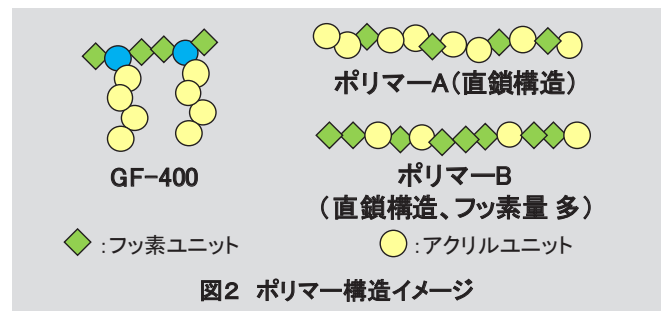
本稿ではGPの中でも、側鎖にパーフルオロアルキル基を有するモノマー（フッ素系モノマー）を用いた、フッ素／アクリル系GP「アロンGFシリーズ」について、その設計と機能を紹介する。なお、今回紹介するアロンGFシリーズで用いているフッ素系モノマーは、全てPFOA、PFOS規制対象外の物質である。

### 2 アロンGF 各種グレード紹介

#### 2.1 撥水・撥油剤、分散剤「アロンGF-400」

「アロンGF-400」は幹にフッ素系モノマー由来のユニット（フッ素ユニット）を組み込み、枝は反応性官能基を持たないアクリルという構造のGPである。フッ素ユニットを組み込んだポリマーは一般に優れた撥水・撥油性を有するが、他材料への相溶性や基材への密着性が劣る。しかし、GPの幹にフッ素ユニットを集中させ、枝を非フッ素のアクリルとすることで、これらの特性を両立させることができる。

図2と表2にGF-400と直鎖構造（非GP）のポリマーA、Bの構造イメージと、コーティング剤用の添加剤として用いた時の塗膜の撥水・撥油性の評価結果を示す。



東亜合成株式会社 R&D総合センター 製品研究所

New Products Research Laboratory, General Center of R&D, Toagosei Co., Ltd.

表2 GF-400 添加塗膜の評価

	GF-400	ポリマーA	ポリマーB
ポリマー構造	フッ素／ アクリル系GP	直鎖構造	直鎖構造
フッ素 ユニット量	標準	標準	多
水 接触角*1	108°	97°	塗膜中で ポリマーBが 分離
ヘキサデカン 接触角*1	71°	57°	

\*1: アクリル系ベース樹脂に各ポリマーを2wt%添加した塗膜で測定。

直鎖構造のポリマーAを添加した塗膜のヘキサデカン接触角は57°であり、撥油性が不十分であった。これを補うためフッ素ユニットの量を増やしたポリマーBでは、ベースのアクリル樹脂に対する相溶性が悪く、分離が起こった。

これに対してGF-400では、高い撥水・撥油性を示し、分離も起こらなかった。図3に示すように、GP構造によって、幹のフッ素ユニットが塗膜表面で撥水・撥油性を発揮し、枝のアクリルユニットがベース樹脂との相溶化を担うという、役割分担ができたためと考えられる。

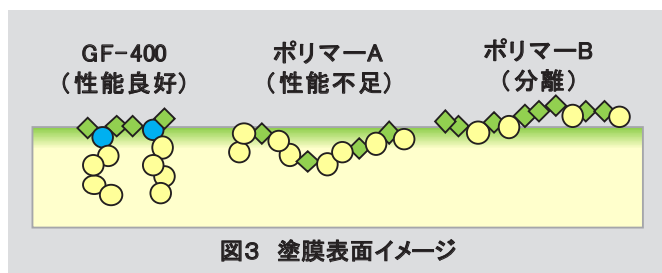


図3 塗膜表面イメージ

また、GF-400は上記のような撥水・撥油剤の他に、PTFEなどのフッ素系樹脂粒子の分散剤としても利用できる。図4に示すように、幹のフッ素ユニットがPTFE粒子に吸着し、枝のアクリルユニットが媒体への親和性セグメントとして機能する。

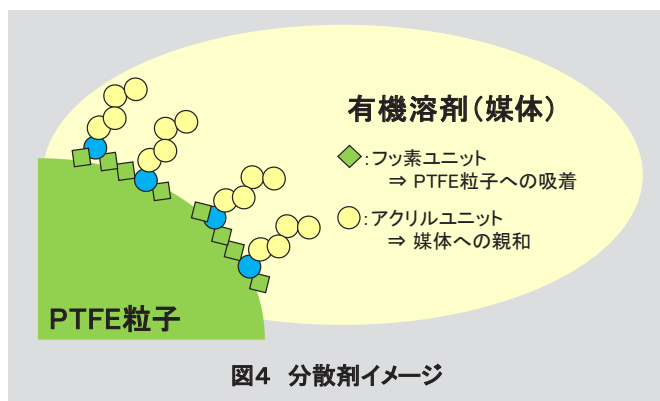


図4 分散剤イメージ

なお、このような分散剤用ポリマーは分散対象と媒体の組み合わせによって、最適な設計が異なることが多い。特に高い性能が求められる用途においては、分散剤用ポリマーを用途ごとにカスタマイズすることがある<sup>5)</sup>。図5に示すように、GPは幹/枝比率、枝の数、全体の分子量などの多くの制御

要素があり、最適化が図りやすい特徴がある。

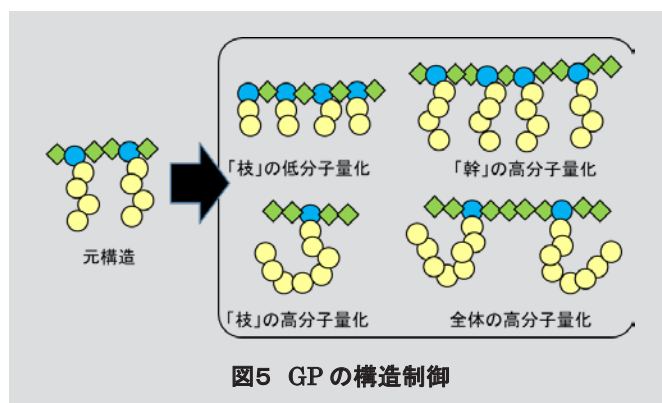


図5 GPの構造制御

## 2.2 高耐久グレード「GF-X-101」

GF-400は架橋性官能基を持たないため、ベース樹脂の架橋に組み込まれない。そのため、高い耐久性が求められる用途では性能不足となることがある。

そこで、フッ素／アクリル系GPに架橋性官能基として水酸基を組み込んだ「GF-X-101」を開発した。一般に水酸基のような極性官能基の存在は塗膜の撥水・撥油性を低下させる。しかし、GF-X-101ではGPの構造を最適化することでその影響を回避している。

表3にGF-X-101の設計概要と評価結果を示す。比較として、架橋性官能基を持たないGF-400の評価結果を示す。

表3 GF-X-101の塗膜評価

		GF-X-101	GF-400
ポリマー 設計	構造	フッ素／ アクリル系GP	フッ素／ アクリル系GP
	水酸基価 [mgKOH/g]	80	-
初期 塗膜評価 *1	鉛筆硬度	2H	2H
	水 接触角	108°	108°
	ヘキサデカン 接触角	71°	71°
擦過後 塗膜評価 *2	水 接触角	102°	86°
	ヘキサデカン 接触角	67°	35°
	擦過PETへの フッ素移行*3	確認できず	あり

\*1: 水酸基を持つアクリル系ベース樹脂に各ポリマー5wt%とイソシアネート架橋剤を配合した液をPET基材上で乾燥・硬化した塗膜で測定。

\*2: \*1で形成した塗膜にPETフィルムを押し付け、一定荷重をかけてラビング試験を行った後に測定。

\*3: 擦過に用いたPETでヘキサデカン接触角を測定し、高い接触角を示す場合、移行ありと判断した。

GF-400は、初期は高い撥水・撥油性を示した。しかし、擦過後の塗膜では撥水・撥油性が大きく低下した。また、擦過試験に用いたPETフィルムに対するフッ素成分の移行も確認された。

これに対してGF-X-101では架橋性官能基として水酸基を導入しているにもかかわらず、GF-400と同等の初期の撥水・撥油性を示した。さらに、擦過後の撥水・撥油性の低下は少なく、フッ素成分の移行も確認されなかった。水酸基がフッ素ユニットの効果を阻害しない位置に配置されることで撥水・撥油性が発揮され、架橋剤を介してベース樹脂と化学結合することで、高い耐久性を発揮したと考えられる。

### 2.3 撥水・撥油&潤滑剤「GF-X-165」

GF-400などのフッ素/アクリル系GPは高い撥油性を示すが、潤滑性は低い。一方、ジメチルシロキサン（シリコン）ユニットを有するシリコン/アクリル系GPは、高い潤滑性を示すが撥油性は高くない。

高度な防汚性、耐擦過性が求められる用途においては、撥油性と潤滑性の両方が求められることがある。しかし、これらはどちらも塗膜の表面組成が大きく影響する特性であるため、両方を兼ね備えるのは一般に困難である。

この課題を解決すべく、一つのポリマー中にフッ素、シリコン、架橋性官能基を含むアクリルの3種のユニットを組み込んだ「GF-X-165」を開発した。

表4と図6にGF-X-165のポリマー設計の概要と添加剤として使用した際の塗膜の評価結果を示す。撥油性の指標として塗膜のヘキサデカンの接触角を、潤滑性の指標として動摩擦係数を測定した。比較として、フッ素/アクリル系GPであるGF-400と、シリコン/アクリル系GPである「サイマックUS-270」（当社既存製品）を、比率を変えてブレンド添加した結果を示す。

表4 GF-X-165の設計

		GF-X-165	アロン GF-400	サイマック US-270
導入 ユニット	フッ素	○	○	-
	シリコン	○	-	○
	アクリル	○	○	○
水酸基価 [mgKOH/g]		65	-	26
撥油性 *1		○	○	×
潤滑性 *1		○	×	○

\*1: 水酸基を持つアクリル系ベース樹脂に各ポリマー5wt%とイソシアネート架橋剤を配合した液をPETフィルム上で乾燥・硬化した塗膜で測定。

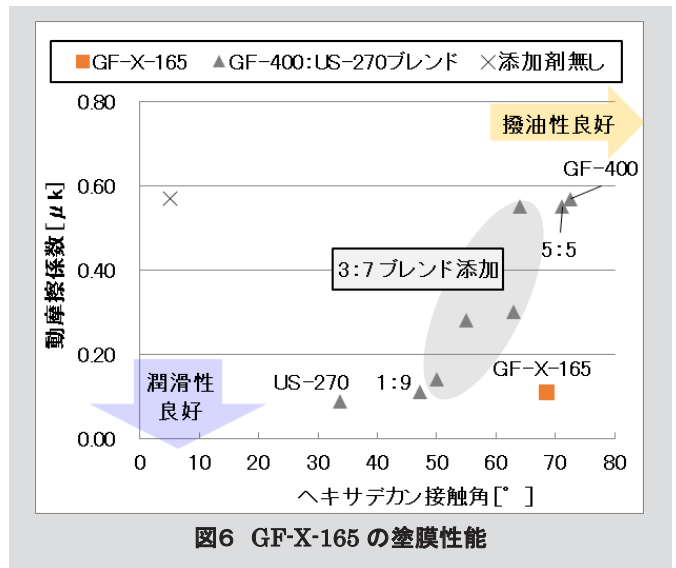


図6 GF-X-165の塗膜性能

GF-400とUS-270のブレンドでは、撥油性と潤滑性に明らかなトレードオフが存在し、性能の両立はできなかった。また、GF-400:US-270=3:7のブレンドでは試験ごとの評価バラツキが非常に大きく、塗膜性能が安定しなかった。これは塗膜形成環境の僅かな差異によって、塗膜の表面をGF-400由来のフッ素ユニットが占めるか、US-270由来のシリコンユニットが占めるかを変化するためと考えられる。

これに対して、GF-X-165では撥油性・潤滑性は安定し、かつどちらも高いレベルを示した。GF-X-165においては、フッ素ユニットとシリコンユニットが一つのポリマーに組み込まれているため、両者の比率・位置関係が一定となる。そのため、多少の環境変化には左右されずに安定した塗膜表面形成ができたと考えられる。

GF-X-165を添加した塗膜で撥水性と潤滑性が両立する理由を探るため、塗膜表面のSPMを測定した。比較として、GF-400:US-270=5:5でブレンド添加した塗膜の表面も測定した。SPM測定（形状像）の結果を図7に示す。

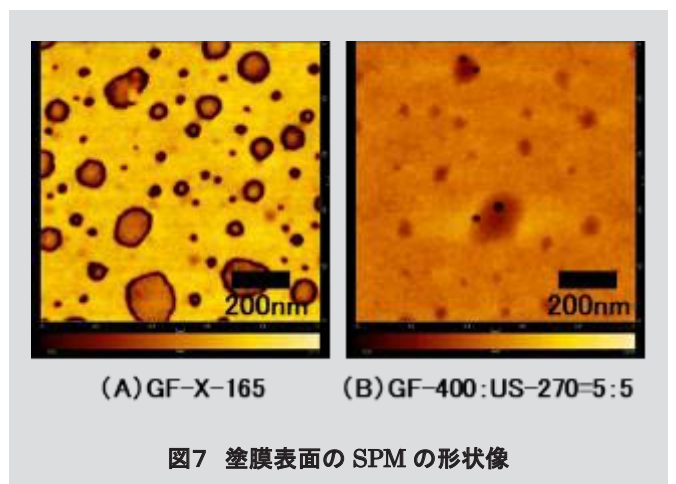


図7 塗膜表面のSPMの形状像

## 引用文献

- 1) 井手文雄, "グラフト重合とその応用", (1977).
- 2) 山下雄也, "マクロモノマーの化学と工業", (1989).
- 3) 前田佳治, 東亜合成研究年報, **1**, 18(1998).
- 4) 森嘉男, 児島史郎, 東亜合成研究年報, **1**, 39(1998).
- 5) 林克洋, 東亜合成研究年報, **8**, 16(2005).

GF-X-165の塗膜では、マイクロ相分離により表面に海／島構造が形成されていることがわかる。また、SPMの位相モードの結果から、島の部分は海の部分と比較して柔らかい成分、即ちシリコン成分である可能性が高いことも判明している。一方、GF-400とUS-270をブレンド添加した塗膜では、このような海／島構造は確認されなかった。

これらの分析結果から、GF-X-165は以下のような機構で撥油性と潤滑性を両立していると推測される。

- ①表面傾斜性の高いフッ素ユニットにより、GF-X-165が塗膜表面付近に濃縮される。
- ②GF-X-165のフッ素ユニットが海、シリコンユニットが島となる、海／島構造の表面を形成する。
- ③フッ素ユニット（海）が撥油性を、シリコンユニット（島）が潤滑性を発現する。

## 3 まとめ

今回、フッ素／アクリル系GPであるアロンGFシリーズについて、最近の開発品を含む各種グレードを紹介した。GPの組成・構造を制御することで、撥水・撥油性、耐久性、潤滑性などの各種機能を両立することができた。

コーティング剤用の高機能添加剤として、今後広く利用されることを期待している。

## 4 最近の取り組み

### 4.1 水系化

近年、環境対応の観点から、有機溶剤を含むポリマー添加剤を避け、水系あるいは無溶剤タイプを求める動きがある。しかし、今回紹介したフッ素／アクリル系GPにおいては、フッ素ユニットが極めて疎水的で、一般に水中ではミセル溶解構造を形成する。そのため、塗膜表面への配置が十分に行われず、機能が劣ることが多い。

現在、水系でも溶剤系と同等の性能を出すべく、さらにGP構造を工夫した検討を行っている。

### 4.2 PFHxA規制対応

最近EUを中心に、PFHxAとその塩、及び関連物質に関する規制が提案されている。これはかつてのPFOS、PFOAの規制と同様の動きであり、近い将来C6以上のパーフルオロ基を有する化合物が使用できなくなる可能性がある。今回紹介したGFシリーズもこの規制の対象となりうる。

現在これに対応すべく、規制対象外となる原料を用いて同等以上の性能を出す設計を探索中である。