

防汚機能をもつ含フッ素ポリウレタンコーティング剤の調製

川上達也*¹・白石浩平*¹・久永直克*²・杉山一男*¹

Preparation of Fluorinated Polyurethanes Having an Antifouling Ability

Tatsuya KAWAKAMI*¹, Kohei SHIRAISHI*¹, Naokatu HISANAGA*², and
Kazuo SUGIYAMA*¹

Abstract

With the aim of preparing the novel antifouling paint, polyurethanes including fluoro-substituted methyl- or methylene groups in the main chain were obtained from a typical surface polyaddition of fluoro-substituted bisphenol A and various diols to diisocyanates using tetrabutylammonium bromide (TBAB) as a phase transfer catalyst. Fluoro-substituted compounds used were 2,2-bis(4-hydroxyphenyl) hexafluoropropane (BHPHFP), 2,2,3,3-tetrafluoro-1,4-butanediol (TFBDO), 2,2,3,3,4,4-hexafluoro-1,5-pentanediol (HFPDO) and 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodecafluoro-1,8-octanediol (DFODO), whereas diisocyanates used were phenylene-1,4-diisocyanate (1,4-PDI), tolylene-2,4-diisocyanate (2,4-TDI) and tolylene-2,6-diisocyanate (2,6-TDI). Polyaddition with a molar ratio of 0.5 : 0.5 for the diol in NaOH aqueous solution and diisocyanate in carbon tetrachloride gave the twelve kinds of fluorinated polyurethanes. From the solubility test to some organic solvents, polyurethanes consisting of aliphatic diol dissolve in dimethyl sulfoxide, dimethyl formamide and tetrahydrofuran. The measurements of contact angle to water and colza oil confirmed that the introduction of fluorine atoms into polyurethane results in preventing from the air pollution.

Key Words : Antifouling Ability / Fluorinated Polyurethanes / Fluorinated Diols / Aromatic Diisocyanates / Surface polyaddition / Phase Transfer Catalyst / Contact Angle

近畿大学工学部生物化学工学科

*¹ 近畿大学大学院システム工学研究科

*² サンユレック株式会社

*¹ Graduate School of Systems Engineering, Kinki University : Takaya-umenobe, higashihiroshima, Hiroshima, 739-2116

*² SANYU REC Co. Ltd: 3-5-1 Doucho Takatsuki Osaka 569-8558

1. 緒言

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 は水に対する接触角である。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、耐候性試験においても優れた成績を示す。PTFE塗装の場合、5000時間の塗膜の光沢保持率は約85%であるがアクリルウレタンでは10%を少し超える程度にまで低下する。また、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。これは、C-F結合は強固でかつ原子中で最も電気陰性度が大きいFが緻密にCの周りを覆っているためであり、温度が高くなっても酸化されにくく高い耐熱性・耐寒性(-240℃~260℃)、低摩擦性、不燃性、耐薬品性も大きい理由である。一方、水の接触角(θ)の大きい値は撥水性を示している。また、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¹⁾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。ちなみに、我々は、低粘着性と低毒性²⁾に注目して生体適合性のある含フッ素ポリウレタンウレシアを合成したところ、こ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た³⁾。PTFEの場合、非粘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⁴⁾を補っているが、その長い分子鎖は結晶内に綺麗に折りたたまれていて、分子間凝集力は弱い。このようにパーフルオロポリマーは高い非粘着性と離型性をもっているため、接着力はなく、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ない塗料としてパーフルオロポリマーを用いるときは、パーフルオロポリマー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。従って、金属やセラミック表面をコーティングするとき、PTFEは熱可塑性のプライマーとともにポリマー粒子を基材表面に乗せた後に融点327℃以上の400℃で(焼成温度: 溶融接着温度)焼き付け-溶融-レベリングする。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。なお、このとき、アルミナ研削材によるプラスト処理することもある。

このように、フッ素樹脂塗料は非粘着性、紫外線遮断効果(下地保護)などの特徴があるため多方面で使用されているが塗布する基材とコーティング法が限定され、また、塗料自体の多くが乳白色のため透明性に欠けるなどの難点がある。

一方、2007年度の電気エネルギーの生産は、天然ガス・石炭・石油を原料とする火力発電が64.5%を占め、原子力発電が25.6%、水力発電7.6%、その他2.3%である。近年、化石燃料資源の枯渇を防ぐとともに温暖化防止観点からCO₂の削減が求められているため、原子力発電や風力発電・太陽光発電などの比率を大きくする努力が行われている。特に、無尽蔵の太陽光エネルギーを利用した太陽電池による発電が広く推奨され、太陽電池の利用や開発が活

発化している。この太陽電池用の発電システムは屋外に設置することから、パネルカバー表面の大気汚染による塗膜の汚れは発電効率を下げる。そのため、耐候性や接着性に優れ、防汚機能を有する透明な塗料が求められているが市販のパーフルオロポリマーは上述のように基材が限定され、接着性が低く、透明性に欠ける。

本研究では、汎用は勿論、太陽発電装置のプラスチックカバー用防汚塗料となり得る新規な含フッ素ポリウレタン素材を相間移動触媒を用いた界面重付加法⁵⁾で合成した。その物性を明らかにするとともに防汚機能は水と油に対する接触角から評価した。

2. 実験

2-1. 試薬

1,4-フェニレンジイソシアナート(1,4-PDI)、2,4-トルイレンジイソシアナート(2,4-TDI)、2,6-トルイレンジイソシアナート(2,6-TDI)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(BHPP)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(BHPHFP)、2,2,3,3-テトラフルオロ-1,4-ブタンジオール(TFBDO)、2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロ-1,5-ペンタンジオール(HFPDO)、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-ドデカフルオロ-1,8-オクタンジオール(DFODO)、テトラブチルアンモニウムブロミド(TBAB)は東京化成製をそのまま用いた。

2-2 含フッ素ポリウレタンの合成1:ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(BHPHFP)と2,4-トルイレンジイソシアナート(2,4-TDI)の界面重付加
かき混ぜ装置、玉付き冷却管を備えた500mLの四つ口フラスコにBHPHFP 5.00gの水酸化ナトリウム水溶液250mlを入れ、相間移動触媒(PTC)としてTBAB 0.48gを加える。それに2,4-TDIの四塩化炭素溶液250mlを静かに加え、室温で3hかき混ぜる。反応終了後、四塩化炭素を留去して、生成したポリウレタン(1a)をろ別する。1aの収量は乾燥重量から求めた。同様にして、BHPHFPと2,6-PDIあるいは1,4-PDIとの重付加からポリウレタン1bと1cを得た。また、比較のため、BHPPと3種のジソシアナートの重付加からポリウレタン1a-cを得た。

2-3 含フッ素ポリウレタンの合成2:2,2,3,3-テトラフルオロ-1,4-ブタンジオール(TFBD)と2,4-トルイレンジイソシアナート(2,4-TDI)の界面重付加
かき混ぜ装置、玉付き冷却管を備えた500mLの四つ口フラスコにTFBD1.0gの水酸化ナトリウム水溶液100mLを入れ、相間移動触媒(PTC)としてTBAB 9.2gを加える。それに2,4-TDI1.30gの四塩化炭素溶液250mLを静かに加え、室温で3hかき混ぜる。反応終了後、四塩化炭素を留去して、生成したポリウレタン(3a)をろ別する。3aの収量は乾燥重量から求めた。同様にして、TFBDと2,6-PDIあるいは1,4-PDIからポリウレタン3b, 3cを得た。また、HFPDOあるいはDFODOと2,4-PDI, 2,6-PDIあるいは1,4-PDIとの重付加からそれぞれポリウレタン4a-cと5a-cを得た。

2-4 溶解度試験

ポリウレタン0.01gを10mLの有機溶媒に入れて溶解

度を検討した。用いた溶媒はジメチルスルホキシド(DMSO)、ジメチルホルムアミド(DMF)、テトラヒドロフラン(THF)、クロロホルム、メタノールである。

2-5 接触角の測定

含フッ素ポリウレタンを太陽光発電装置のカバーパネルの防汚剤として塗布したときの効果を水と油に対する接触角から評価した。このとき、ポリウレタンには THF に溶解する 5a と 5c を用いてスピコーティング法でアルミニウムパンに塗布した。スピコーティング法は 2000rpm で 100sec 行った。接触角の測定は、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、室温で基板上に 15 μ L の水あるいはナタネ油の液滴を置き、液滴の画像上の左右の接触角を測定した。測定は計 5 回のうち、最大値および最小値を除いた平均を接触角とした。

2-6 機器分析

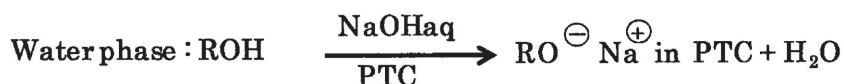
FTIR の測定は島津製 SHIMADZU FTIR-8100A を用いて行った。熱重量分析(TG)とガラス転移点(Tg)測定は、それぞれリガク社製 Rigaku Thermo plus TG8120 と Rigaku Thermo plus DSC8230 を用いて行った。試料量 5.0 mg, 昇温速度 5°C/min, 25°C~500°C の範囲で測定し

た。

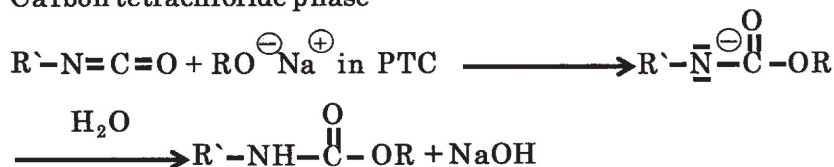
3 結果と考察

3-1 含フッ素ポリウレタンの合成

太陽光発電パネル用防汚コーティング材としての含フッ素ポリウレタンは含フッ素脂肪族ジオールの芳香族ジイソシアネートへの界面重付加から合成した。重付加は含フッ素脂肪族ジオールのプロトンがジイソシアネート基の N 原子に付加して重合が進行する水素移動型重付加である。本重合反応を副反応の起こりにくい室温付近の温度で行うために水不溶の含フッ素脂肪族ジオールを NaOH 水溶液に溶解し、ジイソシアネートを溶解した四塩化炭素溶液に加える界面重合法を採用した。この不均一系における重付加は水相と四塩化炭素相の界面で起こるが静置した場合は反応速度が遅い。そこで相間移動触媒(PTC)を用いた。この反応のメカニズムを低分子反応で説明する。NaOH 水溶液中のアルコール R-OH のナトリウム塩 R-ONa は PTC によって界面から四塩化炭素に移動してイソシアネート R'-N=C=O と反応するが、このとき、反応系を激しくかきまぜると両者の接触面積が大きくなり反応が速やかに進行する。四塩化炭素相で生成した NaOH は水相に戻る。TBAB を用いた付加反応は次のように進行してウレタン R'-NHCOO-R が生成する。

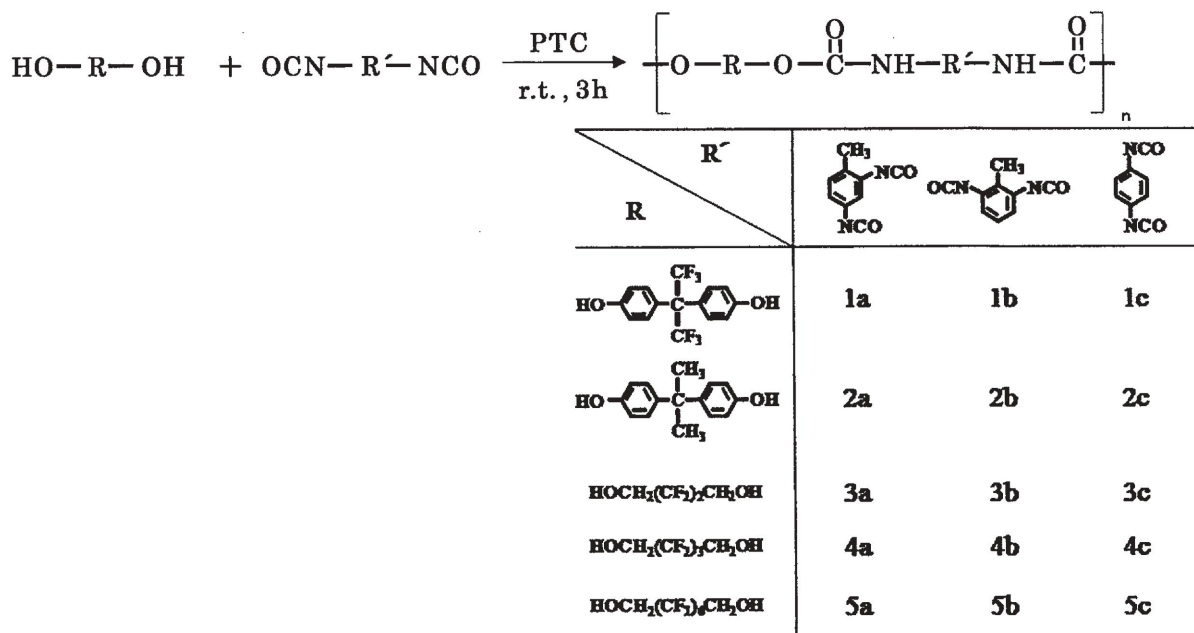


Carbon tetrachloride phase



R, R': アルキル, アリール基

Scheme1 Reaction mechanism for the synthesis of urethane in the presence of phase transition catalyst.

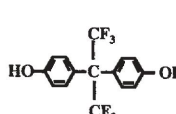
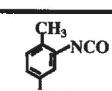
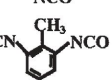
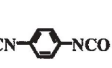
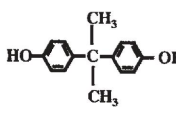
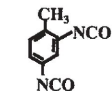
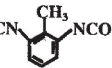
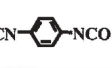
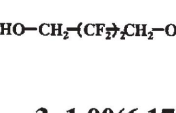
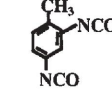
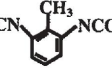
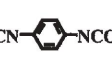
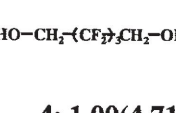
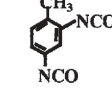
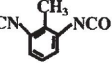
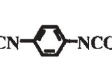
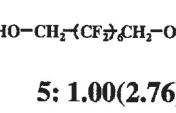
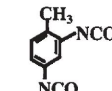
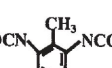
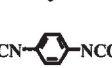


Scheme2 Polyaddition of diols to diisocyanates using TBAB as a phase transfer catalyst.

防汚コーティング材としての含フッ素ポリウレタンは含フッ素脂肪族ジオールの芳香族ジイソシアネートへの界面重付加から合成した。用いたジオールは、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(BHPP), 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(BHPHFP), 2,2,3,3-テトラフルオロ-1,4-ブタンジオール(TFBDO), 2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロ-1,5-ペンタンジオール(HFPDO), 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-ドデカフルオロ-1,8-オ

クタンジオール(DFODO)である。また、ジイソシアネートには1,4-フェニレンジイソシアネート(1,4-PDI), 2,4-トルイレンジイソシアネート(2,4-TDI), 2,6-トルイレンジイソシアネート(2,6-TDI)を用いた。この界面重付加では相間移動触媒としてテトラブチルアンモニウムブロミド(TBAB)を用いた。重付加の反応式をScheme 2に示し、界面重付加の結果をTable 1にまとめる。

Table 1 Preparation and characterization of various fluoro-substituted polyurethanes^{a)}.

Diol g(mmol)	Diisocyanate	g(mmol)	yield (g/%)	Tdec(°C)	Tg(°C)	Abbr
 1: 5.00(14.80)	a: 	3.11(17.86)	9.60 (62.8)	205	64	1a
	b: 	3.11(17.86)	5.93 (73.1)	205	68	1b
	c: 	2.86(17.86)	4.55 (57.9)	200	66	1c
 2: 5.00(21.90)	a: 	4.60(26.43)	6.94 (72.3)	200	68	2a
	b: 	4.60(26.43)	5.97 (62.2)	200	70	2b
	c: 	4.23(26.43)	7.71 (83.5)	197	68	2c
 3: 1.00(6.17)	a: 	1.30(7.44)	2.23 (97.0)	127	64	3a
	b: 	1.30(7.44)	1.70 (73.9)	185	49	3b
	c: 	1.19(7.44)	1.77 (80.8)	198	64	3c
 4: 1.00(4.71)	a: 	0.99(5.69)	0.69 (34.7)	184	70	4a
	b: 	0.99(5.69)	1.33 (66.8)	161	97	4b
	c: 	0.91(5.69)	1.50 (78.5)	145	63	4c
 5: 1.00(2.76)	a: 	0.58(3.33)	0.98 (62.0)	198	61	5a
	b: 	0.58(3.33)	1.15 (72.8)	139	58	5b
	c: 	0.53(3.33)	1.15 (61.4)	190	64	5c

a) Reaction condition: 23°C, 3h, PTC:(C₄H₉)₄NBr in NaOH_{aq}.

各ポリウレタンは白色あるいは黄白色の非結晶体であった。収率は62~83%であった。含フッ素ポリウレタンの構造はFTIRの測定から行った。5aと5cの場合をFig. 1とFig. 2に示す。いずれの場合もウレタン結合に基づく吸収が1690~1740 cm^{-1} 、 CF_2 と CF_3 に基づく吸収がそれぞれ1050~1250 cm^{-1} と680~780 cm^{-1} に認められた。また、 CH_3 の吸収が2960 cm^{-1} に認められた。

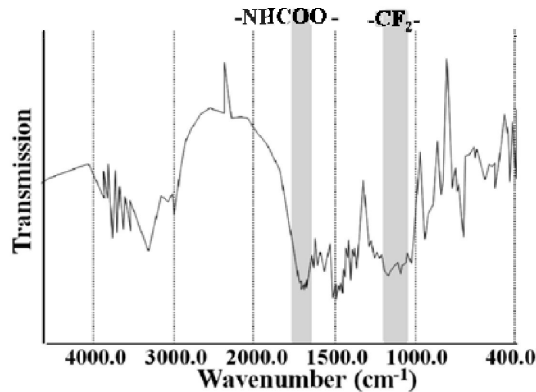


Fig.1 FT-IR spectrum of polymer 5a .

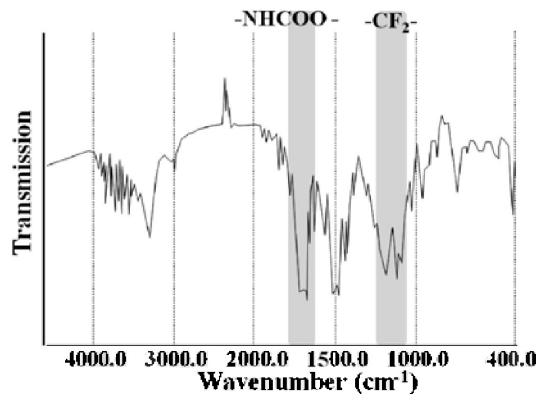


Fig.2 FT-IR spectrum of polymer 5c.

3-2 溶解性試験

含フッ素ポリウレタンは防汚塗料として開発したので、塗布するときに必要な良溶媒を探す目的で有機溶媒に対する溶解性を検討した。用いた溶媒は、ジメチルスルホキシド (DMSO)、ジメチルホルムアミド (DMF)、テトラヒドロフラン (THF)、クロロホルム (CHCl_3)、メタノール (MeOH) である。結果を Table 2 にまとめる。含フッ素ポリウレタンはDMSとDMSOに溶解する。また、4b, 5a, 5cはTHFにも溶解したが、クロロホルムとメタノールには不溶であった。従って、皮膜を形成する場合の溶剤には沸点あるいは蒸気圧の関係からTHFが最適であることが分かった。

3-3 接触角測定

含フッ素ポリウレタンを太陽光発電装置のカバーパネルの防汚剤として塗布したときの効果を水と油に対する接触角から評価した。このとき、ポリウレタンにはTHF

Table2 Solubility of fluorinated polyurethanes to various organic solvents.

Polyurethane	Solvent				
	DMSO	DMF	THF	CHCl_3	MeOH
1a	○	×	×	×	×
1b	○	×	×	×	×
1c	○	×	×	×	×
2a	○	○	×	×	×
2b	○	○	×	×	×
2c	○	×	×	×	×
3a	○	○	×	×	×
3b	○	○	×	×	×
3c	○	×	×	×	×
4a	○	○	×	×	×
4b	○	○	○	×	×
4c	○	×	×	×	×
5a	○	○	○	×	×
5b	○	○	×	×	×
5c	○	○	○	×	×

○は可溶, ×は不溶を示す。

に溶解する5aと5cを用いてアルミニウム板に塗布した。材料への塗布はスピナーコーティング法で2000rpm, 100sec行った。比較のため、アルミニウム板とテフロンシートの場合も接触角を測定した。結果をTable 3にまとめる。

Table3 Contact angle of water and colza oil for 5a and 5c.

Materials	Contact angle(deg)	
	Water	Colza oil
Aluminium board	79	23
Teflon seat	103	66
5a	93	44
5c	94	46

水や油に対する接触角が大きいことは撥水作用も撥油作用も大きいことを意味するので防汚剤として優れていることになる。5aと5cの接触角はアルミニウム板より大きくテフロンに次ぐ値であった。ここに、テフロンは有機溶媒に溶解しないので溶液にして塗布することはできない。このことから、含フッ素ポリウレタン5a, 5cは溶液の塗布によって塗膜とすることができ、雨水や空気中の油滴を撥ねることによって防汚機能を発揮することがわかる。この結果は簡易な試験であることから、実際の使用には耐候性試験を要することは言うまでもない。

3-4 TG 測定

含フッ素ポリウレタン 1a ~5c までの 15 種類の塗膜としての性能の基礎的データを集積する目的で熱分解温度を測定した。それぞれのサーモグラムを Fig.3~Fig. 7 に示す。また、熱分解開始温度(T_{dec})を Table 1 にまとめる。

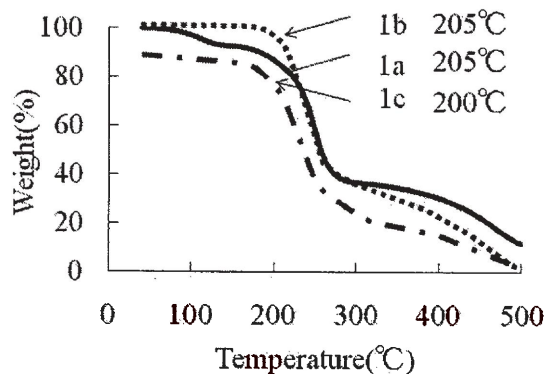


Fig.3 TG thermograms of 1a~c.

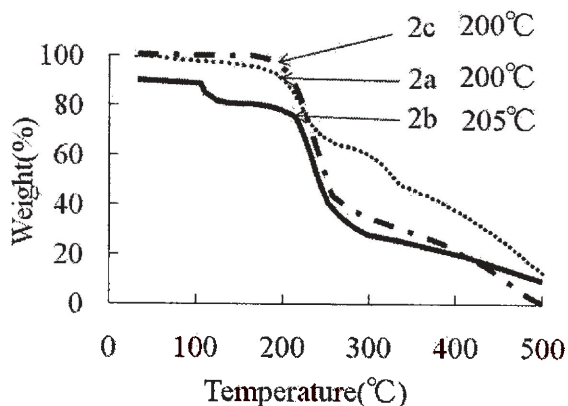


Fig.4 TG thermograms of 2a~c.

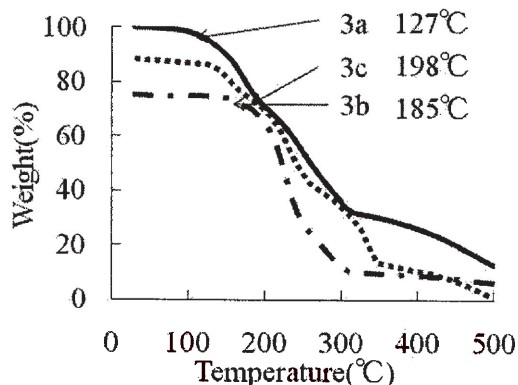


Fig.5 TG thermogram of 3a~c.

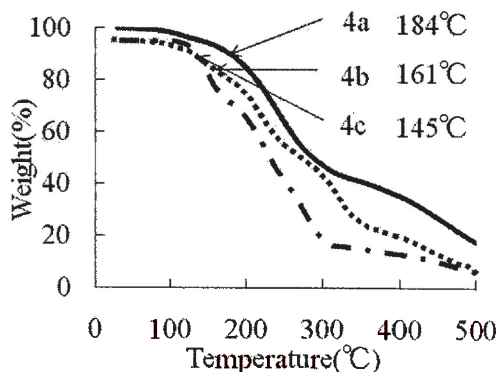


Fig.6 TG thermogram of 4a~c.

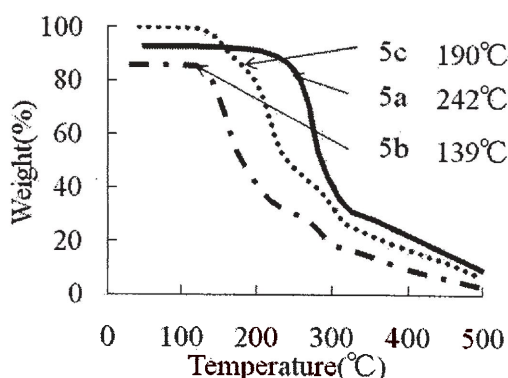


Fig.7 TG thermogram of 5a~c.

TG 測定の結果から、含フッ素ポリウレタンの耐熱性が高いことが確認できた。

4. 結言

PTC 触媒を用いた界面重付加で合成した含フッ素ポリウレタンは耐薬品性を示した。また THF に溶解した 5a と 5c について水とナタネ油に対する接触角の測定から良好な撥水性と撥油性を確認した。TG 測定から、芳香族ポリウレタンのほうが脂肪族ポリウレタンよりも耐熱性があることを確認した。当該ポリウレタンを太陽電池カバーパネルの防汚コーティング剤として用いるには耐候性試験の結果を待たなければならないが、現時点においても屋内用備品類の防汚コーティング剤として使用が可能である。

5. 文献

- 1) D. J. Lyman, K. G. Klein, *Thromb. Diath. Haemorrh.* 23, 120(1970).
- 2) C. A. Homsy, *J. Biomed. Mater. Res.*, 4, 341(1970).
- 3) 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.
- 4) 山下岩男, *表面*, 17, 776(1979).
- 5) C.Li, J. Kohn, *Macromolecules*, 22, 2029(1989).