

大学間連携等による共同研究報告書

新規自動車用ボディコート剤の研究

1. 報告書作成年月日：令和2年8月7日
2. 補助対象年度：令和元年度（平成31年4月1日～令和2年3月31日）
3. 共同研究期間：平成30年4月1日～令和3年3月31日
4. 研究の目的：

表面の濡れ性の変化を規定し、耐久性および塗布作業性に優れたコーティング材料の開発を行う。

5. 研究組織

(1) 研究代表者

研究代表者氏名：渡邊順司

ローマ字氏名：Junji WATANABE

所属研究機関名：甲南大学

部局名：理工学部機能分子化学科

職名：教授

研究者番号（8桁）：60323531

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：神戸範人，西口里奈

ローマ字氏名：Norito Kambe, Rina Nishiguchi

6. 実施経過：(継続中)

甲南学園と大阪府大阪市に本社を有する民間企業は、平成30年4月から令和3年3月までの3年間の計画で基材表面の改質を目的としたポリマーの分子設計とその特性評価を目指した探索研究に関する共同研究契約を締結し、検討することとなった。甲南大学理工学部機能分子化学科において新規ポリマーの合成と基板への固定化、表面特性解析、新規材料の構造解析を担当し、企業の研究員2名が新規材料の試作とその成分分析、性能評価を担当し、共同研究を推進している。研究2年目の令和元年度は、「吸水性および撥水性表面における防曇・防水効果」を中心に検討した。

7. 研究成果：

ポリマー薄膜の表面における、水に対する濡れ性は、ポリマー鎖の分子運動性に基づく表面偏析により規定できる。これまでに外部環境の水分量と温度に応答した表面偏析の誘導により、水に対する濡れ性が制御できることを明らかにしてきた。特定の外部環境において、ポリマー薄膜の表面特性を親水性もしくは疎水性に規定することが可能となり、これらは防曇・防水効果を有する表面としての応用が期待できる。空気中の水蒸気が材料表面に付着して結露となる現象は、水蒸気の付着を抑制することで防ぐことができると考えられる。さらに気温が氷点下である場合、付着した結露が凍結し氷の被膜が生じる。これらの現象は、自動車のランプやウィンドウにおいては避けたいものであり、特に自動運転車においては高い防曇・防水効果を有する加工が必須であると考えられる。そこで本研究では、防曇および防水効果が期待できるポリマーを設計し、基材表面での薄膜形成と特性評価を実施した。

基材表面での水の付着を抑制するためには、撥水性の高い表面を構築して水滴の濡れ広がりを抑えるか、もしくは親水性の高い表面を構築すると同時に薄膜に吸収させることによって実現できると考えられる。親水性ポリマーとしてポリエチレングリコール鎖を有するモノマーであるメトキシポリエチレングリコールメタクリレート(mPEGMA, モノマーの分子量300)、疎水性モノマーユニットとしてフッ素を含有している2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート(TFEMA)を選択した。TFEMAは造膜性が期待できる α -ブチルメタクリレート(BMA)とモノマーユニットのモル比が50:50(mol%)の共重合体を合成し、また親水性ポリマー(PmP)および疎水性ポリマー(PFB)と略記することとした。

カバーガラスを基板としてポリマー薄膜を形成し、表面の濡れ性を検討した。PFBおよびPmPの接触角は93度および18度を示し、それぞれ撥水性および親水性を示すことが確認された。さらにこれらのポリマーを所定の比率(PFB:PmP=25:75, 50:50, 75:25(wt%))でブレンドした溶液から調製した薄膜において、75:25の組成を除いて、初期の接触角が70度付近を示し、60秒間経過後は40度まで経時的に親水化することが明らかとなった。水との接触により親水性モノマーユニットの吸水効果による親水化であると考えられた。

次に、スライドガラスに種々のポリマー薄膜を形成させた後、液体窒素雰囲気下で冷却し、しばらく室温に放置して基板表面につく結露の量から防曇効果を評価した。その結果、薄膜を形成しなかった基板においては、透明度は高かったものの結露が集まった水滴が認められた。また、PFBのみの薄膜、PFBとPmPのブレンド膜では均一かつ細かな結露が生じ、透明度が大きく低下した。一方、PmPのみの薄膜では水滴の付着はほとんど認められず、防曇効果を示すことが明らかとなった。これは、親水性ポリマーによる薄膜が、表面に付着した結露を吸収することにより防曇効果が得られたものと考えられた。

防曇効果の評価は、静的接触角測定装置を用いて、滴下した水滴が凍結するまでの時間を計測することにより行った。基板表面に滴下した水のシルエットは円弧を描いているが、水滴が凍結するとシルエットの先端部分が尖ってくるということが知られている。このようなシルエットの形状変化により凍結時間を見積もることができる。薄膜を形成しなかった基板では、20秒間程度で凍結することが明らかとなった。また、PmPのみの膜やブレンド膜においては、30秒前後で凍結することが明らかとなり、薄膜がない基板と比較して10秒間程度の遅延時間が存在することが明らかとなった。一方、撥水性のPFBの膜では、凍結までに55秒間程度を要することが明らかとなった。これは、水滴と基板との接触面積が凍結に要する時間を規定していると考えられ、防曇効果を得るには撥水性の表面が好ましいと推察される。これは、最も大きな接触角を示すPFB膜表面では、他の膜と比較して凍結に時間を要し、30秒間程度の遅延時間が認められたことから支持される。

以上のように、防曇効果は親水性もしくは吸水性を示す薄膜が適しており、防曇効果は撥水性を示す薄膜がそれぞれ適していることが明らかとなった。防曇効果および防曇効果を兼備するためには、外部の温度変化により、撥水性（低温側）と親水性（高温側）の表面特性が変化する薄膜を形成させる必要があり、さらなる検討が必要であると考えられる。その他の関連研究として、ポリ塩化ビニルの可塑性に関する研究、多孔性分離膜の創製、温度変化に同期したポリマー鎖の表面偏析など、本共同研究を推進する上で参考となる重要な知見が得られた。

8. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計0件）

〔学会発表〕（計7件）

- [1] 廣田雄紀, 渡邊順司: ポリ塩化ビニルにブレンドする可塑剤の高分子量化によるブリード抑制. 日本ゴム協会 2019年年度大会, P-28, 2019年5月23日, 京都工芸繊維大学, 京都.
- [2] 森山昇斗, 渡邊順司: フッ素系ポリマーの偏析を温度により規定した撥水表面の創製. 第65回高分子研究発表会(神戸), Pa-44, 2019年7月12日, 兵庫県民会館, 兵庫.
- [3] 鈴木はる菜, 渡邊順司: 油水分離を目的とした多孔性シロキサン膜の創製. 第65回高分子研究発表会(神戸), Pa-45, 2019年7月12日, 兵庫県民会館, 兵庫.
- [4] 鈴木はる菜, 渡邊順司: 油水分離を目的とした多孔質ポリジメチルシロキサン膜の親水化. 第29回日本MRS年度大会, L-P27-010, 2019年11月27日, 横浜情報文化センター, 神奈川.
- [5] 森山昇斗, 渡邊順司: 外部環境変化による高分子鎖の表面偏析に基づく濡れ性の制御. 第29回日本MRS年度大会, L-028-005, 2019年11月28日, 横浜情報文化センター, 神奈川.
- [6] 森山昇斗, 渡邊順司: 外部環境の変化による高分子鎖の表面偏析に基づく濡れ性の制御. 日本ゴム協会第30回エラストマー討論会, P-10, 2019年12月9日, 大田区産業プラザPi0, 東京.
- [7] 鈴木はる菜, 渡邊順司: 多孔質ポリジメチルシロキサン膜の親水化による油水分離特性. 日本ゴム協会第30回エラストマー討論会, P-24, 2019年12月9日, 大田区産業プラザPi0, 東京.