

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3年8月5日
2. 補助対象年度：令和2年度（令和2年4月1日～令和3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：(完了)

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設計と合成、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3年目の令和2年度は、「外部環境変化に同期した表面特性を示すコーティング膜の創製」を中心に検討し、本共同研究の仕上げを行った。

7. 研究成果：

これまでに親水鎖もしくは疎水鎖を有するマクロモノマーを用いてグラフト型共重合体を合成し、この薄膜表面の濡れ性について評価を進めてきた。その結果、外部環境が乾燥状態から湿潤状態に変化すると薄膜表面に親水性グラフト鎖が偏析し、表面特性が疎水性から親水性に変化することを明らかにしてきた。このようなグラフト鎖の偏析はポリマーのガラス転移温度に規定されており、湿潤状態であってもガラス転移温度以下の外部温度の場合は、親水性グラフト鎖の偏析が生じないことも示されている。このような薄膜表面の特性変化は、自動車用ボディコート剤として、外装の容易なメンテナンスにつながられる。

また、親水性もしくは疎水性のポリマー薄膜は、寒冷地での防曇・防氷効果を付与することができる。親水性のポリマー薄膜では、表面に吸着した水分子が薄膜内部に吸収されることにより防曇効果を示す。一方、疎水性のポリマー薄膜は、表面に付着した水と薄膜の接触面積を小さくできることから、凍結速度が抑制され防氷効果を示すことを明らかにしてきた。このような防曇・防氷特性は、自動車のランプやウィンドウに付与すべきものであり、自動運転システムの精度を向上するために不可欠な技術として貢献できる。

上記のような表面特性が明らかとなったことから、最終年度はポリマー薄膜を物理吸着から基材表面に化学結合で固定化する技術確立について検討した。自動車用ボディは塗膜の最表面にセラミックコーティングが施されており、ガラスとしての性質を有している。このようなガラス質の表面にポリマーを化学的に結合させるためにシランカップリング剤を用いる方法を適用することとした。撥水性ポリマーは、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート (TFEMA) をモノマーとしてベンジルメタクリレート (BzMA) もしくは *n*-ブチルメタクリレート (BMA) と連鎖移動剤 ((3-メルカプトプロピル) トリエトキシシラン (MPTES)) 存在下で共重合を行い、それぞれ PFBz および PFB を合成した。親水性ポリマーは、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート (mPEGMA) のホモポリマー (PmP) を連鎖移動剤存在下で合成した。得られたポリマーのガラス基板への固定化は、撥水性ポリマーと親水性ポリマー

を所定のブレンド比でアセトンに溶解し(1wt%)、ガラス基板にディップコート後、120°C、1時間熱処理を行った。ポリマーを固定化した基板は、アセトン、水の順で洗浄を行い、物理吸着のポリマーを除去した。

固定化されたポリマーの確認は、X線光電子分光測定(XPS)により行った。未処理のガラス基板と比較して、PFBもしくはPFBzとPmPのブレンド膜において、 C_{1s} が9%から58%もしくは68%へ増大し、 F_{1s} が0%から3%もしくは2%と元素の存在比率が増大した。一方で、 O_{1s} は64%から33%もしくは27%、ガラス由来の Si_{2p} が26%から6%もしくは3%に減少することが確認された。以上のことから、シランカップリング剤を用いて種々のポリマーがガラス基板表面に固定化されていることが明らかとなった。

外部環境の変化に対する応答性は、PFBとPmPを固定化した基板では、疎水性のPFBのガラス転移温度以上の条件下において基板の接触角が93°から78°に濡れ性の変化が認められた。濡れ性の変化量は15°と小さいものの、湿潤環境下かつPFBのガラス転移温度に規定された結果が得られた。一方で、PFBzとPmPを固定化した基板では測定温度によらず、湿潤環境の変化によって濡れ性が変化した。この原因として、親水性のPmPは湿潤環境に敏感に反応し、温度に関係なくPFBz鎖からPmP鎖の偏析が起こっていると考えられる。また、PFBzのガラス転移温度よりも高い60°Cにおいて、dry条件とwet条件で接触角が90°から64°を示し、接触角の変化が大きいことが確認された。温度が30°Cや5°Cでは、接触角の変化量が小さかったことから、ポリマーのガラス転移温度と外部環境の温度差により、濡れ性を規定できることが明らかとなった。

以上のように、シランカップリング剤を導入したポリマーを合成し、外部環境変化に同期した表面特性を示すコーティング膜が創製できることが明らかになった。ポリマー鎖はガラス基板上に化学結合により固定化しているため、耐久性が高いと期待される。外部環境の変化に対応して誘導されるポリマー鎖の偏析に基づき、表面特性が変化するボディコート剤が得られた。その他の関連研究として、油水分離用の多孔質膜の創製、ポリ塩化ビニルにおけるポリマー可塑剤の創製など、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6件)

[1] 森山昇斗, 渡邊順司: 外部環境により濡れ性が変化するポリマー固定化基板の創製. 第69回高分子年次大会, 2Pc061, 2020年5月28日, 福岡国際会議場, 福岡(誌上開催).

[2] 鈴木はる菜, 渡邊順司: 油水分離を目的とした親水化ポリジメチルシロキサン膜の創製. 第69回高分子年次大会, 2Pe087, 2020年5月28日, 福岡国際会議場, 福岡(誌上開催).

[3] 鈴木はる菜, 渡邊順司: 親水化ポリジメチルシロキサン膜の多孔質化. 第66回高分子研究発表会(神戸), Pb-6, 2020年7月10日, 兵庫県民会館, 兵庫(誌上開催).

[4] 森山昇斗, 渡邊順司: フッ素含有高分子とPEG系高分子の固定化による基板の表面機能化. 第65回高分子研究発表会(神戸), Pb-7, 2020年7月10日, 兵庫県民会館, 兵庫(誌上開催).

[5] 廣田雄紀, 渡邊順司: フタル酸系代替物及びブリード抑制を指向した高分子可塑剤の創製. 第65回高分子研究発表会(神戸), Pb-12, 2020年7月10日, 兵庫県民会館, 兵庫(誌上開催).

[6] 渡邊順司, 小西文也: フッ素系ポリマーコーティングによる防曇・防水効果の検討. 第30回日本MRS年次大会, M-09-005, 2020年12月9日, 横浜情報文化センター, 神奈川(オンライン).