

プラスチックス エージ 1984年10月号抜刷

フッ素系樹脂表面改質剤 〈サーフロン〉の特性と応用

大 歳 幸 男*

はじめに

ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) が撥水・撥油性、非粘着性、耐薬品性などの優れた表面特性を有していることはよく知られている。しかし、PTFE には成形性が悪い、樹脂強度が弱い、高価であるなどの問題点もあり、使用範囲は限られていた。

そこで汎用樹脂の樹脂物性を持ち、表面のみに PTFE の持つ特性を付与する方法が検討されてきた。その一つの方法として、パーフルオロアルキル基を側鎖に持つポリマーをコーティングすることが考えられる。しかしこの方法では、耐久性が短い、樹脂の表面外観が変化するなどの問題が残る。

これに対し、分子量を3,000~10,000程度に低下させたオリゴマー化合物は、種々の樹脂に練込むことが可能であり、高い耐久性を発揮することが分かった。

パーフルオロアルキル基は疎水性、疎油性であるためフッ素樹脂以外の樹脂とは全く相溶性がなく、樹脂に練込んだ場合、容易にブリードアウトしてしまう。そこでパーフルオロアルキル基を有するアクリレート樹脂との相溶性モノマー (例えばドデシルメタクリレート) などと共重合させると、図1に示すように樹脂側に親油基、表面にパーフルオ

ロアルキル基を向けて配列する。従ってそれぞれの樹脂に最適な疎油基・親油基のバランスのとれたオリゴマー化合物を添加すると、少量の添加量で表面に高密度に配向し、パーフルオロアルキル基の持つさまざまな特性を樹脂に付与することが可能になった。

旭硝子(株)は、四フッ化エチレンから誘導される直鎖のパーフルオロアルコールを原料にパーフルオロアクリレートを製造している。このパーフルオロアクリレートと他の共重合モノマーから成る含フッ素オリゴマーが、樹脂表面改質剤として非常に有効であることを見だし、〈サーフロン〉の商品名で上市した。

ここでは〈サーフロン〉の特長及び用途例について述べる。

1. 特 長

パーフルオロアルキル化合物は非常に低い表面エネルギーを持つ (表1)。従って樹脂

の表面に CF_3 —基が高密度に配向すると、パーフルオロアルキル基の持つ次のような特長を樹脂に付与できる。

- 1) 撥水・撥油性を示し汚れ付着防止
- 2) フィルム同志のブロッキング防止
- 3) 摩擦係数の低下
- 4) 防湿性向上
- 5) 接着剤などの接着性向上
- 6) 非粘着及び離型性
- 7) 塗料、インキのレベリング性向上

また、〈サーフロン〉は選択的に樹脂の表面に出るため少量の添加量で有効である。図2に〈サーフロン〉の一品種である SC-101 の添加量と水及び n-ヘキサデカンの接触角の関係を示す。0.5wt % 程度の添加で樹脂の表面が完全に CF_3 —で覆われることが分かる。このことは樹脂の持つ特性 (成形性、強度、耐候性など) を失うことなく表面のみの改質が可能であることを意味する。更に興味深いことに、含フッ素オリゴマーは樹脂に添加・成形後に摩擦などによって表面が削られた場合でも、時間とともに樹脂内部から表面に移行する性質がある。従って長期耐久性に優れる。表面への移行速度はオリゴマー化合物の分子量とエージング温度に依存しており、一般に分子量は小さいほうが、また温度は高い

表1 固体の表面構造と臨界面張力

官能基	臨界面張力 (dyne/cm)
CF_3 —	6
CF_2H —	15
$-\text{CF}_2$ —	18
CH_3 —	22
$-\text{CH}_2$ —	31

* Sachio Ohtoshi
旭硝子(株)研究開発部

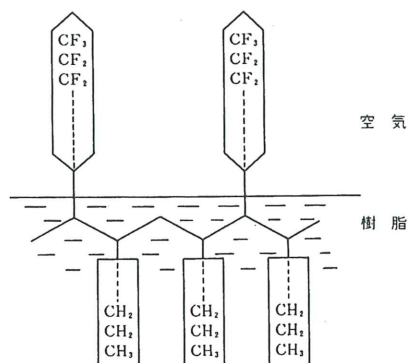


図1 含フッ素オリゴマーの樹脂表面への配向

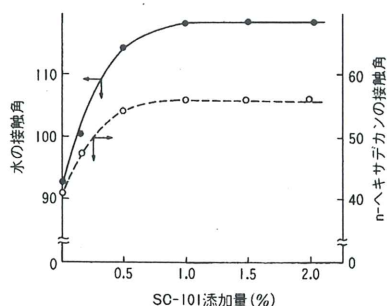


図2 SC-101の添加濃度と接触角

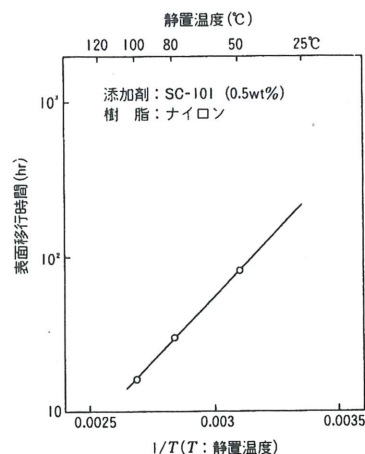


図3 含フッ素オリゴマーの樹脂表面移行速度

表2 代表的なグレードとその特性

品 種	S-381	S-382	SC-101	SC-105
外 観	淡黄色粘稠液体	淡黄色粘稠液体	淡黄色粘稠液体	淡黄色粘稠液体
固形分濃度(%)	70	50	30	50
溶 剤	酢酸エチル	酢酸エチル	酢酸エチル	酢酸エチル
イオン性	非イオン	非イオン	非イオン	非イオン
比 重	1.108	1.095	—	—
特 長	・水及び有機溶剤に可溶 ・レベリング剤 ・顔料分散剤	・レベリング剤 ・防湿性改良剤 ・摩擦係数低下剤	・撥水・撥油剤 ・防汚剤 ・防湿性改良剤	・撥水・撥油剤 ・防汚剤 ・摩擦係数低下剤

表5 撥水・撥油剤としての効果

添加剤	SC-101	SC-105	無添加
樹 脂			
アクリル樹脂			
水	110°	95°	83°
n-ヘキサデカン	65°	56°	10°
ポリプロピレン			
水	105°	113°	75°
n-ヘキサデカン	40°	49°	<10°

表3 塗料用レベリング剤としての効果

塗料 添加剤 項目	溶 剤 系			水 系		
	無添加	S-381	S-382	無添加	S-381	S-382
表面張力 (dyne/cm)	29.2	21.5	18.1	30.6	26.8	26.6
塗膜状態						
アルミ板	フィッシュ アイあり	平 滑	平 滑	平 滑	平 滑	平 滑
汚 染 面	平滑性悪し	平 滑	平 滑	ハジキあり	平 滑	平 滑

表6 防汚剤としての効果

添 加 剤	汚れ付着量 (mg/m ²)
SC-101	0.02
SC-105	0.03
無 添 加	0.21

表4 顔料分散剤としての効果

添 加 剤	無添加	S-381	S-382
効果			
表面状態	Bénard Cell 発生	顔料均一に分散 Bénard Cell なし	顔料均一に分散 Bénard Cell なし

ほうが移行速度が速い。図3に温度と表面移行時間の関係を示す。

また、上記の種々の性能を効果的に発揮するには樹脂との適度な相溶性が必要である。＜サーフロン＞は樹脂の種類に対応して幅広く相溶性を変えることができるため、多岐にわたるユーザーの要望に答えることが可能である。

これらの特長を利用した用途として、塗料用添加剤、各種フィルムのアンチブロッキング剤、磁気テープ用潤滑剤、PVC フィルム

の防汚剤、プリント基板用防湿コーティング剤及び半導体封止樹脂の防湿性改良剤、プラスチック類の油付着防止、複写機用トナー添加剤、農業用ビニルフィルムの霧発生防止剤、接着性改質剤、ワックスのレベリング剤などが挙げられる。

2. 品種と物性

多岐にわたる樹脂の種類及び要求性能に対応するためには、樹脂との相溶性、疎油基と

親油基のバランスをそれぞれの用途に合わせて変える必要がある。従って実際には＜サーフロン＞の品種は非常に多いが、代表的な品種とその特性を表2に示す。すべてが溶液状態であるが、用途によっては溶剤を除いた商品を提供することも可能である。

3. 用 途 例

(1) 塗料用添加剤

＜サーフロン＞S-381、S-382は塗料に添加することで、レベリング剤及び顔料分散剤としての働きをする。

a. レベリング剤

含フッ素オリゴマーは塗料用樹脂の表面張力を低下させるため、基板への濡れ性が向上し平滑な塗膜を形成する。特に基板がマシン油で汚染されているような場合でもハジキを防止できる。この効果は、フッ素化合物の表面張力が油の表面張力より小さいために発揮されるものであり、従って炭化水素系化合物ではこのような効果は見られない。

アルキド系（溶剤系）及びアクリルエマルジョン系（水系）塗料に、＜サーフロン＞S-381及びS-382を各0.5wt %添加し、一部マシン油で汚染したアルミ板上にアプリケーションで塗布し、表面状態を観察した結果を表3に示した。

b. 顔料分散剤

＜サーフロン＞S-381やS-382は顔料に吸

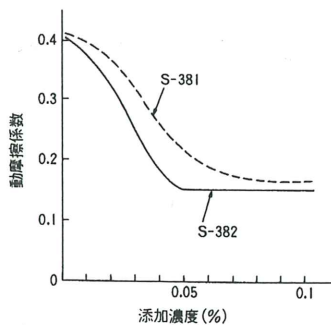


図4 摩擦係数低下効果

着し、顔料の表面に CF_3 -基を配向させるため、顔料の凝集を防ぎ分散剤としての効果を発揮する。

メラミンアクリル樹脂に顔料とし TiO_2 とシアニンプールを添加し、更に S-381, S-382 を加え塗料を調整した。この塗料をガラス板上に厚塗りした後硬化させ、塗面の状態を目視で観察した結果を表4に示す。

(2) 撥水・撥油剤

＜サーフロン＞SC-101, SC-105はアクリル樹脂、ポリスチレン、ポリプロピレンなどに添加することで、樹脂の表面に撥水・撥油性を付与し汚れにくくする。従って塗料の防汚、食品包装用トレイ、換気扇、プラスチック製容器などに使用される。表5に SC-101, SC-105を各種樹脂に0.5wt %添加した場合の水及び油の接触角を示す。これらの添加剤の熱分解温度はともに260℃以上であり、樹脂の射出成形時にも分解することがない。

(3) 防汚剤

フッ素化合物は種々の添加剤とともに樹脂に混合添加した場合でも選択的に表面に配向する性質を持っている。PVC フィルムはフィルム中の可塑剤がフィルム表面に移行しやすく、汚れ付着の原因となっていたが、SC-101や SC-105を添加すると可塑剤の移行を抑え汚れ付着を防止できる。表6に市販の PVC

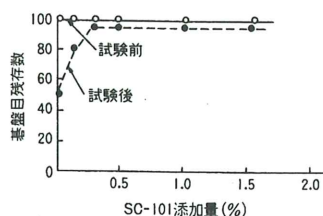


図5 多湿下における密着性改良

フィルムに上記添加剤を0.5wt %添加した時の防汚効果を示す。測定方法はサンプルを $5 \times 12 \text{ cm}$ の大きさに切って10枚重ね、1 kg の荷重をかけて圧着し、45℃, 80% RH のデシケータ中に1カ月保存する。次にサンプルを黒土94%, 水4%, 又ジョール2%から成る人工汚れの中に浸漬した後、軽く振とうして余分な土汚れを落とし、重量増加を測定した。

(4) アンチブロッキング剤

PVC などに混練してシートに成形するとフィルムのブロッキングを防止できる。市販 PVC に SC-101, SC-105 を180℃で混練し、150μmの厚さのフィルムをつくる。フィルムを10枚重ね1 kg の荷重をかけて圧着し、45℃, 80% RH のデシケータ中に1カ月保存する。保存後フィルムを剝離するのに必要な力を測定した。その結果を表7に示す。

この用途はフィルムのみでなく、複写機用トナーに添加してトナーの流動性改良にも使用される。

(5) 摩擦係数低下剤

S-381, S-382は樹脂に添加することにより、樹脂の摩擦係数を低下させる効果がある。その効果は添加量に依存しているので目的により摩擦係数をコントロールできる。図4に、VC-VAc コポリマーに添加した時の添加量と摩擦係数の関係を示す。

(6) 防湿性向上剤

S-382, SC-101はプリント基板用防湿絶縁塗料や半導体用封止樹脂に添加すると、プリ

表7 アンチブロッキング剤としての効果

添加剤	180°ピール強度 (g/m^2)
SC-101	2.3
SC-105	1.8
無添加	6.9

表8 プレッシュクッカーテストの結果

試料	接着状態
市販エポキシ樹脂	剝離
S-382 添加	剝離なし

ント基板やリードフレームに対し樹脂の密着性を向上させ、耐水性を改良する効果を有している。従って電気・電子部品の故障率が低下し、信頼性が向上する。SC-101を添加した市販アクリル系防湿絶縁塗料をガラス/エポキシ樹脂に塗布し、40℃, 95% RH の雰囲気下400 hr 保存した。その後基盤目テープ剝離法 (JIS K 5400) で基板との密着性を試験した。その結果を図5に示す。

市販防湿絶縁塗料は吸湿により基板との密着力が大幅に低下するのに対し、SC-101を0.3%以上添加したものは密着力の低下は認められない。

次に S-382 を0.5%添加した市販エポキシ樹脂中にリードフレームをディップし150℃ $\times$ 1 hr 硬化させた後、120℃, 2 atm の熱水中に10 hr 浸漬し接着状態を評価した (プレッシュクッカーテスト)。その結果を表8に示す。S-382の添加により、プレッシュクッカーテストなどの厳しいテストにも耐えられるようになる。

従って上記の用途以外に、液晶表示板などの防湿樹脂、太陽電池のバックコート、コンデンサなどの封止樹脂、その他シーリング剤に添加して使用される。

おわりに

樹脂表面改質剤＜サーフロン＞の用途は広範囲に及んでおり、近年特に電子材料関係の用途が目立つ。これは、本改質剤がこれらの分野に要求される高性能、高信頼性を満たす物質として認識され始めたためと思われる。