

末端にフルオロアルキル基を有するポリエチレン薄膜の凝集構造と表面特性

(東大院工¹・AGC²) ○田代 薫¹・本村 了²・岡添 隆²・川口 大輔¹

Aggregation structures and surface properties of thin films of polyethylene with terminal fluoroalkyl groups (¹*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*, ²*AGC Inc.*)

○Kaoru Tashiro,¹ Satoru Hommura,² Takashi Okazoe,² Daisuke Kawaguchi¹

Chain-end-functionalization is an effective way to give additional properties to polymers. In our work, we envisioned that the fluorinated chain-ends of polyethylene (PE), which is a representative semicrystalline polymer, might segregate into amorphous phases at the surface, enabling control of surface wettability. PEs with terminal R_F groups (R_F = C₂F₅, C₆F₁₃, C₈F₁₇) were synthesized via ring-opening metathesis polymerization and subsequent hydrogenation. The surface free energy of the obtained PEs' films was lower than that of conventional PE, could be tuned by R_F groups and molecular weights.

Keywords : Polyethylene, End-functionalization, Fluorine

ポリエチレン(PE)に代表される結晶性高分子は、結晶と非晶が積層した高次構造を形成し、その末端は非晶部分に排斥される¹⁾。そのため、結晶性高分子の末端に官能基を導入することで非晶相選択的な機能化が期待される。これまでに、両末端にイオン性基を導入した PE の結晶構造とイオン伝導度に関する報告はあるが²⁾、その他の機能化は十分に検討されていない。本研究では、最小限のフッ素使用量でフッ素由来の撥水撥油性表面を実現することを目指し、末端にフルオロアルキル(R_F)基を導入した PE を合成し、その膜表面の凝集構造とぬれ性について検討した。

R_F 基(R_F = C₂F₅, C₆F₁₃, C₈F₁₇)を有する連鎖移動剤の存在下、シクロオクテンの開環メタセシス重合と続く二重結合の水素化により、両末端に R_F 基を有する PE を合成した(Scheme 1)。得られた PE の薄膜を調製し、広角 X 線回折測定に基づき結晶構造を明らかにし、X 線光電子分光法により R_F 末端が表面に偏析していることを確認した。水とジヨードメタンの接触角を測定し、表面自由エネルギー(γ)を算出した。その結果、いずれの PE も通常の HDPE に比べて低いγを示し、その値は R_F 基の種類や分子量に依存した(Table 1)。以上より、末端に導入された R_F 基の偏析により表面の濡れ性を制御できると言える。R_F 末端基の空間分布については当日議論する。

Scheme 1. Synthesis of end-fluorinated polyethylene.

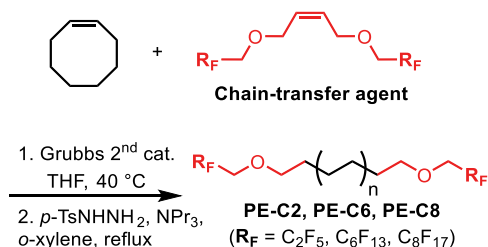


Table 1. Molecular weight, contact angle, and surface free energy for polymers used in this study.

Entry	M _n (kg/mol)	θ _{H2O} (°)	θ _{C12H22} (°)	γ (mJ/m ²)
PE-C2-21k	21	103.7	58.9	29.5
PE-C2-5k	5.0	102.3	65.0	25.7
PE-C6-15k	15	109.8	68.6	24.0
PE-C6-6k	5.5	112.0	80.3	17.4
PE-C8-19k	19	109.8	75.8	19.7
PE-C8-7k	6.7	112.5	85.0	15.0
HDPE	12	105.4	57.0	30.9

1) Yuan S, and Schmidt-Rohr K. *Sci. Adv.* **2020**, *6*, eabc0059. 2) Mecking, S. Winey, K. I. *et al. Macromolecules* **2019**, *52*, 4949–4956.