

公益財団法人パナック財団 成果報告書

完

2024年 5 月 12日

公益財団法人パナック財団
代表理事 伊藤 義治 殿

パナック財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 関西大学

氏 名 河村 暁文



【提出書類】

(1) 成果報告書(本紙)

添付書類: 研究状況を示す論文や写真等の資料

(2) 収支報告書

添付書類: 助成金を充当した経費の領収書や請求書等

(※原本が望ましいですが、やむを得ない場合には写しでも認めます。)

(1) 研究題目

※スペースが足りない場合は、枠を追加いただいて構いません。

スルホベタイン構造を有するポリエステルによる再生可能な撥油コーティングフィルムの開発

(2) 本研究の期間

(西暦) 2023年 4月 ～ 2024年 3月

(3) 本研究の成果と今後の課題

【本研究の成果】

■ スルホベタインポリエステルの合成

図 1 に示すスキームでスルホベタインポリエステルを合成した。まず、テレフタル酸クロリドと 2,2'-メチルイミノジエタノールとの重縮合によりスルホベタインポリエステル前駆体であるポリ (*N*-メチルイミノジエチルテレフタレート) (PMDAT) を合成した。核磁気共鳴分光 (^1H NMR) 測定により目的とするポリ (*N*-メチルイミノジエチルテレフタレート) の生成を確認した。また、サイズ排除クロマトグラフィー測定の結果、得られたポリ (*N*-メチルイミノジエチルテレフタレート) の数平均分子量 (M_n) は 17,000、重量平均分子量 (M_w) は 25,000、多分散度 (M_w/M_n) は 1.44 であることがわかった。

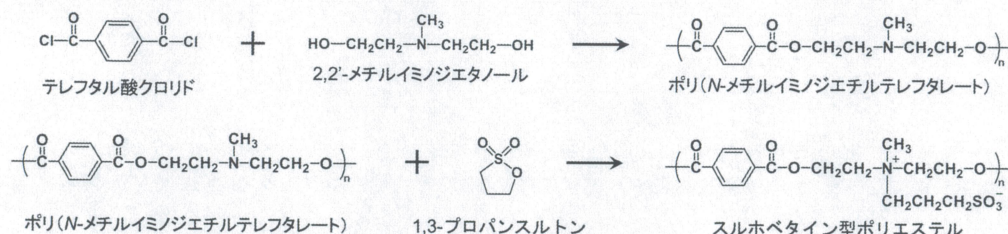


図 1. スルホベタインポリエステルの合成スキーム

次に、ポリ (*N*-メチルイミノジエチルテレフタレート) に双性イオン化剤である 1,3-プロパンスルトンを添加してスルホベタインポリエステルを合成した。 ^1H NMR 測定によりスルホベタインポリエステルの生成を確認した。図 2 には、ポリ (*N*-メチルイミノジエチルテレフタレート) に含まれる 3 級アミノ基に対する 1,3-プロパンスルトンの添加量と得られたスルホベタインポリエステルに含まれる双性イオン導入率 (スルホベタイン構造の導入率) との関係を示した。図より、1,3-プロパンスルトンの添加量の増加にともなって、双性イオン導入率が増加することがわかる。また、最大で 98% の 3 級アミノ基にスルホベタイン構造を導入できることがわかった。これらの結果から、さまざまなスルホベタイン導入率を有するスルホベタインポリエステルが合成できることがわかった。

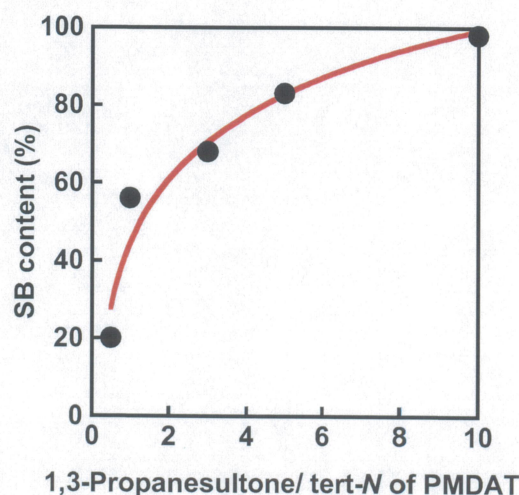


図 2. 1,3-プロパンスルトンの添加量とスルホベタイン導入率との関係

※本書式に基づき収まるよう、本文は原則 10.5 ポイント以上の文字にてご記載願います。

■ スルホベタインポリエステルの溶解挙動の評価

スルホベタインポリエステルには、スルホベタイン構造の導入に用いた 3 級アミノ基が残存している。3 級アミノ基は酸処理により 4 級アンモニウム塩へと変化するが、これにより水に対する溶解性が変化すると考えられる。そこで、酸処理前後におけるスルホベタインポリエステルの溶解性について評価した。その結果、残存しているアミノ基が 4 級アンモニウム塩となっているスルホベタインポリエステルは水に溶解した。一方、残存しているアミノ基を中和して 4 級アンモニウム塩から 3 級アミノ基に変換したスルホベタインポリエステルは水に溶解しなかった。これらの結果から 3 級アミンのイオン化状態およびスルホベタインイオン導入率によりスルホベタインポリエステルの水溶性が変化することがわかった。

■ スルホベタインポリエステルのスルベタイン導入量と撥油性との相関の解明

スルホベタインポリエステルの 2,2,2-トリフルオロエタノール溶液を用いて、シリコンウェハ上にスピンコートすることにより薄膜を形成させた。得られたスルホベタインポリエステル薄膜に対する水、ヘキサデカン、水中での空気滴および水中でのヘキサデカンの接触角の画像を図 3 に、スルホベタイン導入率と接触角との関係を図 4 に示した。図より、スルホベタイン導入率 0～68% においてはスルホベタイン導入率の増加にともなう水の接触角の変化はあまり見られないことがわかる。

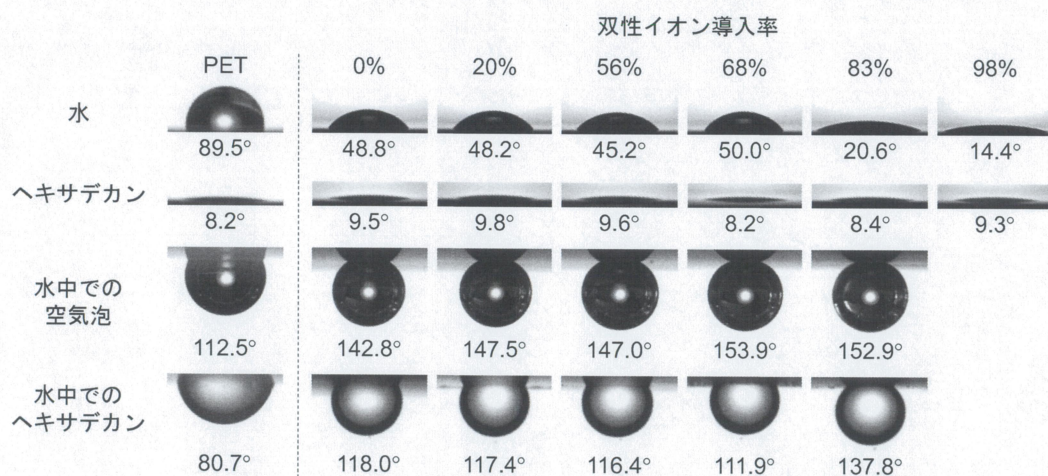
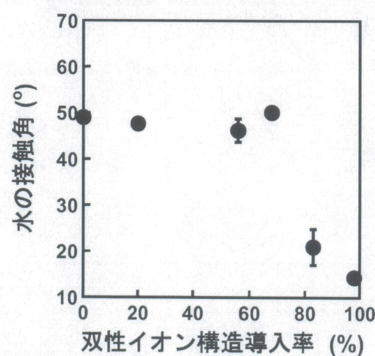


図 3. スルホベタインポリエステル薄膜の接触角

しかし、スルホベタイン導入率 83 および 98% において接触角は急激に低下することがわかった。一方、ヘキサデカンの接触角はスルホベタイン導入率の増加によっても変化せず、すべてのスルホベタイン導入率において接触角が非常に小さいことがわかった。空気の水接触角はスルホベタイン導入率の増加にともない増大していることがわかる。また、スルホベタイン導入率 98% において空気滴を膜表面に接触させても吸着しないことがわかった。これよりスル

➤ 水の接触角



➤ 水中での油の接触角

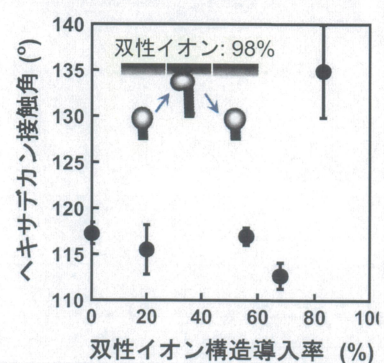


図 4. スルホベタインポリエステル薄膜のスルホベタイン導入率と接触角との関係

ホベタイン導入率の増加にともない親水性が向上することがわかった。一方、ヘキサデカンの水中接触角では、空気中での水の接触角と同様にスルホベタイン導入率 0～68%においてはスルホベタイン導入率の増加にともなう接触角の変化はあまり見られず、スルホベタイン導入率 83%において接触角が著しく上昇することがわかった。また水中での空気滴と同様に、ヘキサデカンはスルホベタイン導入率 98%のスルホベタインポリエステル薄膜に吸着しないことがわかった。以上の結果をまとめると、双性イオン導入率 83%以上においてスルホベタインポリエステルは、空気中での水の接触角が大きく減少し、水中でのヘキサデカンの接触角が大きく増加して、非常に高い親水性と撥油性とを併せ持つことがわかった。そこで、水によるラー油の洗浄除去について検討した。図 5 には、水への浸漬前後の双性イオン導入率 0, 83 および 98%のスルホベタインポリエステル薄膜にラー油を垂らした際の様子を示した。水に浸漬させる前の薄膜は双性イオン導入率にかかわらず油が付着し、水で洗浄後も薄膜に油が残っている様子が見られる。しかし、水に浸漬させた後の薄膜は双性イオン導入率 0%においては油が付着したのに対し、双性イオン導入率 83, 98%においては油をはじいている様子が見られる。また、水により洗い流すことによりわずかに吸着していたラー油も除去できることがわかった。これはスルホベタイン構造と水の親和性によりスルホベタインポリエステル薄膜表面に水和層が形成したためと考えられる。これらの結果より、高い双性イオン導入率を有するスルホベタインポリエステル薄膜は優れた水中撥油性を示すことが確認できた。

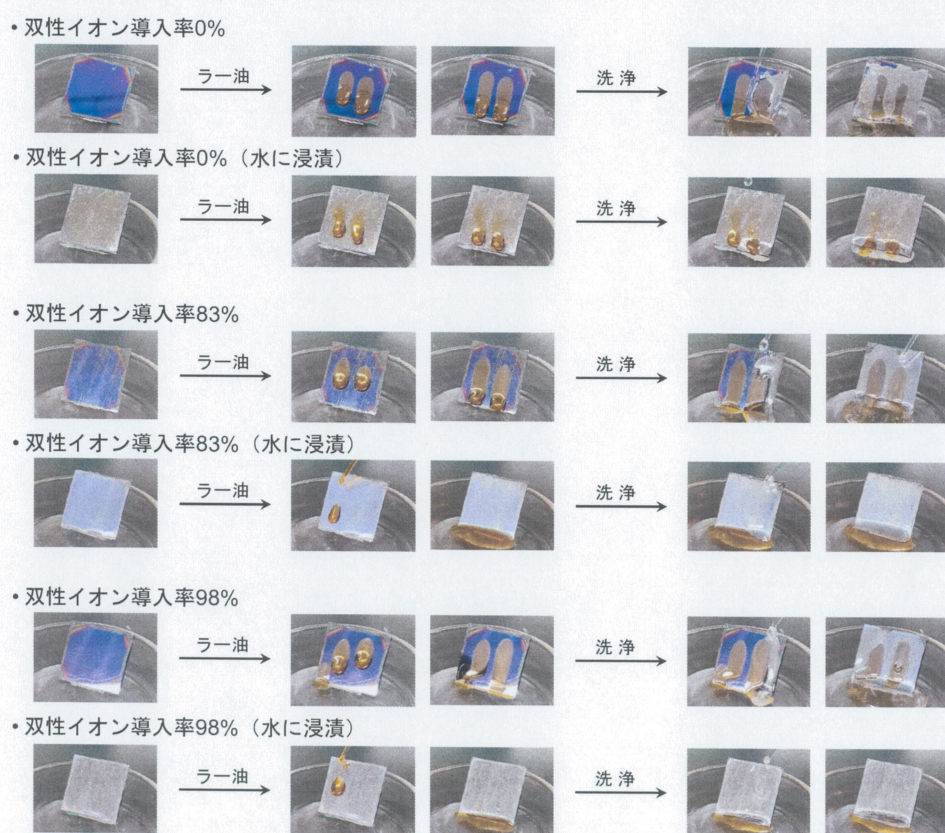


図 5. スルホベタインポリエステル薄膜上に滴下したラー油の水による洗浄除去

■ スルホベタインポリエステルのプラスチック基材へのコーティング

スルホベタインポリエステルのコーティング剤としての展開を考え、まず基材として最も汎用的に用いられているポリエチレンテレフタレート（PET）へのコーティングを試みた。まず、スルホベタイン導入率 83%のスルホベタインポリエステルを PET 基板上にコーティングした。このスルホベ

タインポリエステルコーティング PET の防汚性を評価した後、酸処理によりスルホベタインポリエステル薄膜を除去し、そのリサイクル性を評価した。図 6 には PET 基板の上にコーティングしたスルホベタインポリエステル薄膜を水に浸漬させた後、ラー油を垂らした際の様子および酸処理によりスルホベタインポリエステル薄膜を除去した PET 基板にラー油を垂らした際の様子を示した。PET 表面のスルホベタインポリエステル薄膜は水のみによる洗浄により油を洗い流すことができることがわかった。続いて、0.1 M 塩酸を用いて PET 基板を洗浄すると、基板表面で白く見えていたスルホベタインポリエステル薄膜が除去される様子が見られた。スルホベタインポリエステル薄膜を除去した PET 基板にラー油を垂らし水で洗浄すると PET 基板に吸着した油が水をはじき、洗浄できないことがわかった。したがって、酸処理に寄りスルホベタインポリエステルコーティングが除去されて、PET 基板が露出していることがわかった。以上の結果から、スルホベタインポリエステルは PET 基板の上にコーティングでき、PET 基板に撥油性を付与可能であるとともに、酸処理によってコーティングの除去と PET 基板の再生が可能であることがわかった。

・双性イオン型ポリエステルをコーティングしたPET基板



・双性イオン型ポリエステルコーティングを塩酸により除去したPET基板



図 6. スルホベタインポリエステルをコーティングした PET 基板の上に滴下したラー油の水による洗浄除去と酸性水溶液への浸漬によるコーティング膜の除去

【今後の課題】

本研究の遂行によって、以下の知見を得ることができた。

- ・スルホベタインポリエステルが撥油性を示すためには、水に浸漬させる必要がある。
- ・スルホベタインの導入量が 68%以上において撥油性を示す。
- ・スルホベタインポリエステルは PET 基板ならびにシリコンウエハ上にコーティングが可能。
- ・基板にコーティングしたスルホベタインエステルは酸処理によって除去でき、基材の再利用が可能。

防汚性コーティング材料として展開するためには、基材とコーティング膜との接着強度の評価が必要になる。鉛筆硬度試験などにより、コーティング膜の基材への接着性を評価すると共に、より強固に基材と接着できるよう、分子設計を最適化していく必要がある。また、防汚性コーティングには、基材の色調を損なうことがないように、コーティング膜の透明性も求められる。今回合成したスルホベタインポリエステルは、水に浸漬することにより、白色となることがわかった。これは、水に不溶な部分がマイクロドメイン構造を形成したためと思われる。スルホベタインポリエステルの分子構造や製膜方法の最適化によりポリエステルの結晶性を制御してマイクロドメイン構造の形成を抑制することによりスルホベタインポリエステルコーティングの透明化が達成できると期待できる。

(4) 共同研究者(所属機関名、役職、氏名)

関西大学 化学生命工学部 教授 宮田 隆志

(5) 本研究の成果の公表先

【学会発表】

1. 川口莉佳, 河村暁文, 宮田隆志, スルホベタイン構造を導入した脂肪族ポリエステルの合成, 第 62 回日本接着学会年次大会, 2024 年 6 月, ポスター発表(発表予定)
2. 川口莉佳, 糸満璃香, 河村暁文, 宮田隆志, スルホベタイン構造を導入したポリエステルの合成とその表面機能, 第 69 回高分子研究発表会(神戸), 2023 年 7 月, ポスター発表
3. 河村暁文, 糸満璃香, 宮田隆志, 撥油性および接着性を示す双性イオン構造を有するポリエステルの合成, 第 61 回日本接着学会年次大会, 2023 年 6 月, 口頭発表
4. 河村暁文, 糸満璃香, 宮田隆志, スルホベタイン構造を有するポリエステルの合成とその撥油・接着特性, 第 72 回高分子学会年次大会, 2023 年 5 月, 口頭発表

[注]この報告書を当財団の WEB サイト等に掲載することがありますので、予めご了承ください。

※本書式に基づき収まるよう、本文は原則 10.5 ポイント以上の文字にてご記載願います。