

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 26 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13777

研究課題名(和文) 超撥水表面を利用した溶存ガス高感度検出および液体高効率分離

研究課題名(英文) Superhydrophobic Surfaces for High Sensitive Dissolved Gas Sensing and Effective Liquid Separation

研究代表者

三ツ石 方也 (Mitsuishi, Masaya)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：70333903

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：フッ素系両親媒性高分子を用いて2種類の溶媒と混合し溶液を作製した。基板上に溶液を滴下し溶媒を蒸発することで数百ナノメートルの直径からなる粒子が集合した薄膜が作製できた。この粒子薄膜上の表面濡れ特性を検討したところ、水の接触角162度であるのに対し、ヘキサンの接触角53度など溶媒によって大きく接触角が変化することを明らかにした。溶媒分離のための薄膜の機械的強度向上が今後の課題である。

研究成果の概要(英文)：Polymer nanoparticle films were prepared by dropcasting a mixed solution of amphiphilic fluorinated polymers. The film consisted of nanoparticles with several hundreds nanometer diameters. The surface exhibited interesting surface wettability: it has a contact angle of 162, 53, and 4 (deg) for water, hexane, and methanol, respectively. To demonstrate solvent separation, further work is required to improve the film mechanical strength.

研究分野：高分子光機能

キーワード：超撥水 粒子 両親媒性 薄膜

1. 研究開始当初の背景

ナノサイエンス・ナノテクノロジーの進歩とともに、表面濡れ性について、材料の選択やナノメートルスケールの構造制御に基づく研究が増えている。特に水の接触角が 5° 以下の超親水性や 150° 以上の超撥水性などの“超表面濡れ性制御”が国内外を問わず非常に注目されている。

材料の選択という点に関して超撥水性表面に着目すると、フッ化炭素などフッ素を含む物質による低表面エネルギー化が報告されているが、通常ナノメートルスケールでの凹凸形状の表面修飾という方法で対応される場合が多い。すなわちフッ素系材料のみでは構造制御を行うことが困難であることを意味する。フッ化炭素を側鎖に有する高分子に2種類の混合溶媒に溶解しドロップキャスト・溶媒蒸発することでフッ素系高分子微粒子が作製できることが報告されている(D. Matsukuma et al., *Langmuir*, 27, 1269, (2011))。私たちはフッ化炭素鎖に両親媒性を組み合わせることに着目し、気水界面にフッ素系両親媒性高分子を展開し Langmuir-Blodgett(LB)法によりフッ化炭素鎖が配向した単分子膜を得られることを見出している。

2. 研究の目的

LB法で得られるフッ素系両親媒性高分子超薄膜上での水の接触角は 118° である。フッ素系両親媒性高分子を用いて、二次元ではなく3次元的にナノ構造制御することで“超表面濡れ性”制御可能な多孔性薄膜をデザインする。“超表面”特有のナノメートルスケールでの固相・液相・気相の三相ナノ界面をとおしてなされる気体・液体の選択輸送・分離に着目し、溶存ガス高感度検出・液体高効率分離を目指す。具体的には、多孔性薄膜中に酸素応答性発光性分子を導入した超撥水性表面を用い、溶存酸素に対する応答を検出し、超撥水性表面を利用した液体選択分離、さらには水だけでなく無極性溶媒をもはじく超両親媒性表面を構築することで、基礎・応用両面における三相ナノ界面機能の発展に貢献することを目的とした。

3. 研究の方法

アミド結合を介し炭素鎖数7のフッ化炭素基を側鎖に有するフッ素系両親媒性高分子 pC7F15MAA(図1)を用いて混合溶媒に溶解し、室温大気下基板上にキャスト・溶媒蒸発することで製膜した。混合溶媒の混合比や溶液濃度に対する薄膜形成を評価した。評価方法としては、種々の溶媒を用いた接触角測定や走査型電子顕微鏡、原子間力顕微鏡、さらにはX線光電子分光法(XPS)を利用した。粒子の集合構造の膜安定性に関し、耐溶媒性や機械的強度を測定した。なお、走査型電子顕微鏡、および原子間力顕微鏡、X線光電子分光法に関して、所属機関の共通機器を使用した。溶存酸素濃度に対する蛍光スペクトルの測定

には、ガス混合器により溶存酸素濃度を調整した純水中にサンプルを入れ、蛍光スペクトルを測定した。

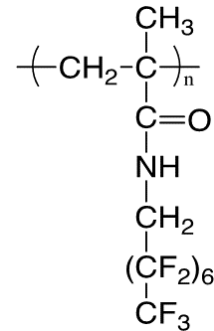


図1 フッ素系両親媒性高分子pC7F15MAAの化学構造

4. 研究成果

フッ化炭素鎖を側鎖に有するフッ素系両親媒性高分子からなる薄膜形成を検討した。ハロゲン系溶媒 AK-225 と酢酸の2種類の溶媒の混合比を変えて溶液を調製し、基板上にドロップキャストして得られる薄膜を走査型電子顕微鏡で観察したところ、混合比 4:1 から 1:5 の間で粒子薄膜が形成することを突き止めた。混合溶液濃度について、低濃度では粒子薄膜表面を覆うようにシート状の薄膜が形成されること、高濃度では粒子薄膜にひびが入ることが確認された(図2)。

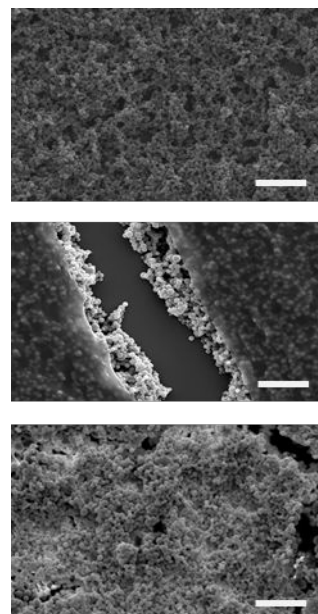


図2 異なる濃度で作製した薄膜の走査型電子顕微鏡像。フッ素系両親媒性高分子濃度(上)0.2wt%、(中)0.5 wt%、(下)1 wt%。スケールバーは $10\mu\text{m}$ に対応する。

微粒子薄膜の表面濡れ性について複数の溶媒の接触角を測定したところ、いずれの溶媒に対しても微粒子薄膜は構造を維持していた。このことは微粒子間の間になんらかの

相互作用が働いていることを示唆する。Zisman プロットにより得られる臨界面自由エネルギーは 18.7 mN/m であった。LB 膜の 8.5 mN/m、AK-225 溶液からのキャスト膜の 11.6mN/m と比較すると大きな値であるが、フッ化炭素鎖の CF₃-基や CF₂-基で微粒子表面が覆われていると推測される。実際 XPS 測定を行ったところ、表面が CF₃-基や CF₂-基で覆われていることが確認できた。すなわち、良溶媒の AK-225 が優先的に蒸発したのち、貧溶媒の酢酸を取り囲むような形で微粒子が形成されていくものと推察される。水の接触角は 162°であったのに対し、オクタンでは 33°という値が得られた。オクタンの場合、液体はフッ素系両親媒性高分子微粒子薄膜中にしみこむように広がる様子が観測された(図3)。溶媒によって大きく変化する特徴的な濡れ性を示すことを明らかにした。



図 3 フッ素系両親媒性高分子微粒子薄膜上の濡れの一例 (上)トルエン、(下)水。

ポルフィリン白金錯体を微粒子薄膜に導入し、超撥水性表面を利用した発光型溶存酸素センサーへの応用を報告している(Y. Gao et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, (2015))。この系はポルフィリン白金錯体を含む炭化水素系両親媒性高分子とフッ素系両親媒性高分子の混合による微粒子薄膜である。フッ素系両親媒性高分子に共重合体として導入がより容易なピレン含有モノマーを選択した。ピレン導入率 1~3mol%の共重合体を合成し、微粒子薄膜作製を検討した。共重合体においても AK-225 と酢酸の混合溶液を調製し基板上にドロップキャストすることで微粒子薄膜を得ることができた。微粒子薄膜が作製できる AK-225 と酢酸の混合比はフッ素系両親媒性高分子ホモポリマーの場合と若干異なっており、さらなる検討が必要である。得られた微粒子薄膜の水の接触角は 156~162°と超撥水性を示すことができた。この微粒子薄膜の超撥水性について、Owens-Wendt 式により表面自由エネルギーの分散項と極性項を求めたところ、3%導入率の微粒子薄膜についてそれぞれ 12.7, 3.6N/m と求められた。AK-225 溶液からのキャスト膜上での水の接

触角が 106°であることを利用して、水の接触部分 1mol%導入した共重合体は溶液中ではモノマー発光のみを示すが、微粒子薄膜からの発光はエキシマーが観測された。このエキ

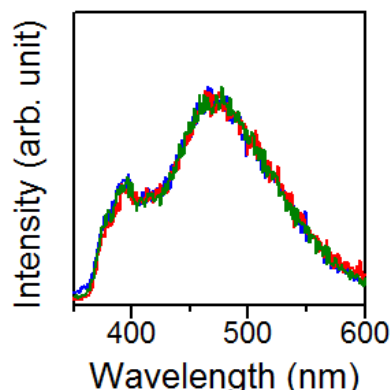


図 4 ピレン導入率 3mol%の共重合体からなる微粒子薄膜の水中での蛍光スペクトル。ガス混合器によるアルゴンと酸素の流量比 300:0 (青)、300:20(赤)、300:30(緑)。

シマー発光は溶存酸素濃度の影響をほとんど受けなかった(図4)。そのため、溶存酸素センシングにはピレン含有量のさらなる低導入率化が必要であることが課題となった。別の今後の課題として、フッ素系両親媒性高分子粒子からなる薄膜の機械的強度の改善や表面濡れ特性の化学的相互作用との関係に関するより深い理解があげられる。フッ素系両親媒性高分子粒子間の相互作用をより強固にすることができれば、液体分離の実現がより近づくと考えられる。ここでは直鎖型高分子であるフッ素系両親媒性高分子をナノ構造制御物質として選択したが、様々なナノ材料の機能団修飾およびその集合体構造制御への研究展開が期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)

Yu Gao, Huie Zhu, Shunsuke Yamamoto, Tokuji Miyashita, and Masaya Mitsuishi, Amphiphilic Fluorinated Polymer Nanoparticle Film Formation and Dissolved Oxygen Sensing Application, J. Phys: Conf. Ser., 704, 012009 (2016). 査読有,
DOI:10.1088/1742-6596/704/1/012009

Yu Gao, Huie Zhu, Shunsuke Yamamoto, Tokuji Miyashita, and Masaya Mitsuishi, Surface wettability of amphiphilic fluorinated polymer thin films, Polym. Bull., 73(9), 2409-2415 (2016). 査読有
DOI: 10.1007/s00289-016-1668-5

[学会発表](計8件)

Yongjoon Im, Yu Gao, Huie Zhu, Shunsuke

Yamamoto, Jun Matsui, Tokuji Miyashita, Masaya Mitsuishi, Dissolved Oxygen Sensing with Pyrene Containing Fluorinated Copolymer, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2016, ACROS Fukuoka (Fukuoka), (2016.9.4-7)

イム ヨンジョン, 高 宇, 朱 慧娥, 山本俊介, 松井 淳, 宮下 徳治, 三ツ石 方也, フッ素系両親媒性高分子によるナノ粒子薄膜の表面濡れ性と構造, 第 65 回高分子討論会, 神奈川大学(横浜), (2016.9.14-16)

イム ヨンジョン, 高 宇, 朱 慧娥, 山本俊介, 松井 淳, 宮下 徳治, 三ツ石 方也, ピレンを含む両親媒性ナノ粒子薄膜の表面濡れ性と構造, 第 44 回東北地区高分子若手研究会夏季ゼミナール, さるか荘(平川), (2016.8.9-11)

イム ヨンジョン, 高 宇, 朱 慧娥, 山本俊介, 宮下 徳治, 三ツ石 方也, ピレンを含むフッ素系両親媒性高分子によるナノ粒子薄膜の作製, 第 65 回高分子学会年次大会, 神戸国際会議場(神戸), (2016.5.25-27)

Yu Gao, Huie Zhu, Shunsuke Yamamoto, Tokuji Miyashita, Masaya Mitsuishi, Amphiphilic Fluorinated Polymer Nanoparticle Assemblies for Dissolved Oxygen Sensor Application, India-Japan Expert Group Meeting on Biomolecular Electronics & Organic Nanotechnology for Environment Preservation, Kyushu Institute of Technology (Kitakyushu), (2015.12.22-25)

高宇, 朱慧娥, 山本俊介, 宮下徳治, 三ツ石方也, フッ素系高分子ナノシートのフォトパターンおよび表面濡れ特性の考察, 第 64 回高分子討論会, 東北大学(仙台), (2015.9.15-17)

高宇, 朱慧娥, 山本俊介, 宮下徳治, 三ツ石方也, フッ素系両親媒性高分子薄膜のナノ空間を利用した高感度溶存酸素センサーへの応用, 第 64 回高分子討論会, 東北大学(仙台), (2015.9.15-17)

Yu Gao, Huie Zhu, Shunsuke Yamamoto, Tokuji Miyashita, Masaya Mitsuishi, Surface Wettability of Amphiphilic Fluorinated Polymer Thin Films, 2015 KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics, Jeju (Korea), (2015.9.6-9)

〔図書〕(計 1 件)

三ツ石方也, 高宇, 朱慧娥, 山本俊介, 宮下徳治, フッ素系両親媒性高分子を利用した微粒子薄膜の作製と機能, 高分子微粒子ハンドブック, シーエムシー出版, 印刷中

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/mitsuishi/>

<http://spsj.or.jp/mirai/2016/06/15/> 雨をはじく材料をつくるには?/

6. 研究組織

(1)研究代表者

三ツ石 方也 (MITSUISHI, Masaya)
東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号: 7 0 3 3 3 9 0 3

(2)連携研究者

山本 俊介 (YAMAMOTO Shunsuke)
東北大学・多元物質科学研究所・助教
研究者番号: 7 0 7 0 7 2 5 7

朱 慧娥 (ZHU Huie)

東北大学・多元物質科学研究所・助教
研究者番号: 7 0 7 5 4 5 3 9

(3)研究協力者

高 宇 (GAO, Yu)
東北大学・多元物質科学研究所

任 鎔浚 (IM, YongJoon)

東北大学・多元物質科学研究所