

令和 3 年 6 月 18 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05243

研究課題名(和文) CO₂自発固定に基づく環境「適応」型・超親水スマートコーティングの創出研究課題名(英文) Adaptive Material Design for Superhydrophilic Polymer Coatings Based on CO₂ Capture

研究代表者

須賀 健雄 (Suga, Takeo)

早稲田大学・理工学術院・専任講師

研究者番号：10409659

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：水に浸漬するだけで僅かな水中濃度(300 ppm)のCO₂を自発的に取り込み、海洋生物の付着防止に有効な超親水性を発現する高分子コーティングの創出を目的とする。アミン類への可逆なCO₂付加に対し、近接アミンを配したジアミン構造のうち、1,2級および1,3級ジアミンを置換したポリマーにおいて、分子内での両性イオンの形成によるCO₂捕捉・保持能の飛躍的な向上と超親水化を明らかにした。中性子反射法による固液・気固界面でのCO₂取込みによる水和膨潤層の形成過程の描像と合わせ、CO₂をtriggerとし自発的に超親水化、繰り返し機能を再生可能な環境「適応」型の防汚表面として提示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、エネルギー投入(負荷)ゼロで、使用環境下の僅かな水中CO₂濃度(300ppm)で自発固定化し、高いCO₂保持能を有するジアミン部位を独自設計し、高分子反応場の構築と合わせ、固液界面で両性イオン(超親水性表面)をその場形成するコーティングを提示した。防汚コーティングとして、自然環境下にあるCO₂を機能発現に取り込み、有効活用するサステイナブルな手法と位置付けられ、摩耗しても内部のジアミンポリマーが界面で順次親水化し、機能を再生できる。重金属フリーで低環境負荷・環境調和性に加え、使用環境に適応する全く新しいスマートコーティングとして社会への波及効果は極めて大きい。

研究成果の概要(英文)：Alternative to intrinsic zwitterion polymers above, we have developed diamine-containing, reactive polymers to accumulate CO₂ at water interface, which transform from neutral to zwitterion group in-situ. The diamine polymers comprised of the primary/tertiary and secondary/tertiary amines with ethylene (C2) spacer, clearly exhibited in-situ formation of the zwitterion layer at the top surface, results in superhydrophilic surface, retaining internal hydrophobic matrix. Surprisingly, the coating exhibited the same wettability switching behavior by just immersion in water under open-air conditions (low CO₂ concentration of 300 ppm) for 3 hours. Neutron Reflectivity (NR) study was performed to investigate swelling behavior of diamine polymer coating. Smart polymer design adaptive to the applied environment was proposed. Antifouling performance was also characterized with the field test.

研究分野：高分子化学

キーワード：超親水性 両性イオン CO₂固定 ジアミン 防汚性 防曇性

1. 研究開始当初の背景

船底塗料をはじめ海洋生物付着を防止するコーティングとして、超撥水性、超親水性、もしくは両者を相分離・共存させた機能表面などが数多く提案され(英・Callowら *Nature Comm.* 2011)、その中でも生体模倣性の両性イオン(スルホベタインなど)含有ポリマーブラシで修飾した機能表面の貝類付着防止能が報告されていたが(九大・高原ら)、表面開始精密グラフト重合では基材形状・厚みなどスケールアップの面で課題が多く残されていた。研究代表者らは、汎用のUV・熱硬化膜において両性イオンポリマーを選択的に表面偏析させることで超親水性を発現させ、潮流発電プロペラ翼、船舶など海洋構造物の保護剤としての展開を進めてきたが、表面磨耗による特性低下を回避する材料設計が求められていた。

そこで、汎用の両性イオン(スルホベタイン、ホスホリスコリンなど)を導入するのではなく、使用環境下で両性イオンをその場形成(両性イオン化)する機構を組み込んだ高分子コーティングの創出を着想した。具体的にはCO₂を捕捉、自発固定化し、カルボキシベタインを形成するアミン誘導体をターゲットとした。エタノールアミンをはじめアミン類への“可逆的な”CO₂付加反応は、燃焼ガスからのCO₂分離・回収プロセス(CCS)などに実装され、アミン、グアニジンなどCO₂応答部位を置換した高分子は、CO₂通気によるミセル形成、ゲルの膨潤/収縮、分離膜への展開など注目を集めていたが(加・Jessopら *Chem. Soc. Rev.* 2016)、いずれも分圧に依存した可逆なCO₂応答に主眼が置かれ、安定なCO₂捕捉・保持を志向したアミン誘導体の探索は皆無であった。また、エポキシからのカーボネート合成に代表される“不可逆な”CO₂固定反応は、高濃度CO₂・高圧プロセスを要し、僅かな水中CO₂濃度(300ppm)でCO₂を自発固定化し、機能コーティング表面として活用する着想はなかった。

2. 研究の目的

水に浸漬するだけで僅かな水中濃度(300ppm)のCO₂を自発的に取り込み、海洋生物の付着防止に有効な超親水性を発現する高分子コーティングの創出を目的とする。アミン類への可逆なCO₂付加に対し、近接アミンを配したジアミン構造により、分子内で両性イオンを形成させCO₂捕捉・保持能の飛躍的な向上と超親水性の発現を引き出す(図1)。固液・気固界面でのCO₂取込みを促進する高分子反応場の設計、液中AFMや中性子反射法によるその場観察・機作の描像と合わせ、溶存CO₂をtriggerとし自発的に(エネルギー負荷ゼロで)超親水化する、いわば環境「適応」型の防汚表面として、繰り返し機能再生可能なスマートコーティングとして提示する。

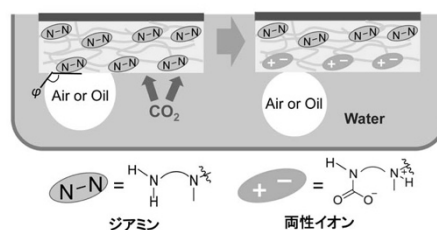


図1. 水中CO₂自発固定化によるジアミンの両性イオン化と超親水性(水中接触角 $\theta > 170^\circ$)の発現(概念図)

3. 研究の方法

下記4項目に沿って研究を推進した。

(1) CO₂捕捉能を持つジアミン誘導体の分子設計

各種ジアミンを構成するアミンの級数、アミン間のスペーサー長(2~6)、鎖状・環状骨格、および他の置換基効果を含め、両性イオンの優先的な生成に寄与する構造因子を整理し、分子レベルでのCO₂自発固定機構を推定する。

(2) ジアミンポリマー含有コーティングの作成と固液界面でのCO₂応答

項目(1)で抽出されたジアミン構造を元に、ジアミン含有率および架橋密度の異なるポリマーコーティングを作成する。水および人工海水に浸漬し、溶存微量CO₂による両性イオン化と水中接触角の変化を検証する。

(3) 超親水性層厚みの制御と高分子反応場の構築

ジアミンポリマー薄膜をモデルとして、中性子反射法により、重水(D₂O)中でのCO₂付加による水和層の厚み、薄膜中へのD₂Oの拡散過程を経時的に解析する。

(4) 海水浸漬試験による生物付着防止・防汚効果の実証

(財)海洋生物環境研究所(千葉・御宿)および三菱ケミカル(株)愛知研究所の協力を受け実海水への長期浸漬試験(~1年)を実施し、生物付着防止能を評価する。

4. 研究成果

(1) CO₂捕捉能を持つジアミン誘導体の分子設計

ジアミン構造要件を整理し、1,3級及び1,2級で、スペーサー数が2のジアミン誘導体において、CO₂付加によりジカチオン体よりも両性イオンが優先的に生成することを明らかにした。両性イオン化後はAr通気しても80°Cに加温しても¹H-NMRに変化はなくカルバメートからのCO₂脱離は見られず分子内塩(両性イオン)の形成によるCO₂付加体の飛躍的な安定化を見出した

(図2)。また、ジアミン水溶液を大気開放下で静置するだけでも、徐々に溶存微量CO₂による両性イオン化の進行を支持した。

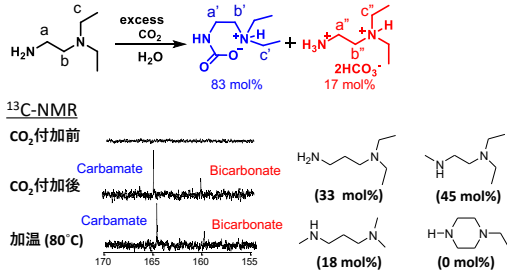


図2. ジアミン構造と両性イオン化率

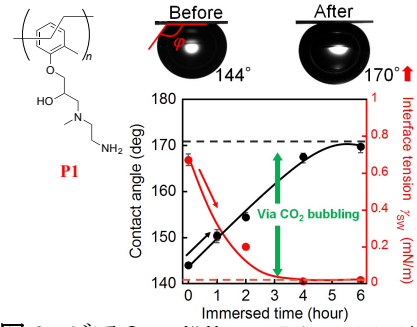


図3. ジアミンポリマーP1のCO₂応答挙動

(2) ジアミンポリマー含有コーティングの作成と固液界面でのCO₂応答
ノボラックエポキシにジアミン部位を導入した **P1**(1,3級ジアミン)及びグリシジル置換ポリメタクリレートにジアミンを付加した **P2**(1,2級ジアミン)いずれも、水中でCO₂通気により超親水化した(水中接触角144°→170°)。さらに大気下で溶存したCO₂濃度でも3-4時間浸漬すれば同様に超親水性を示した(図3)。人工海水でも同様に親水化し、塩濃度の影響も小さい。

また1,2級ジアミンを50 mol%導入したポリマー**P2**では、空気中の接触角も<10°と超親水性を示し(図4)、室温24h乾燥後も20°程度と親水性を保持し、濡らすことで速やかに回復した。水中ではなく湿度制御した大気下でもCO₂により親水化し、防曇性や自己洗浄性を示すことを明らかにした。以上、自発的に(エネルギー負荷ゼロで)超親水化する、いわば環境「適応」型の防汚表面としてのジアミン構造およびコーティング組成の要件を明らかにした。

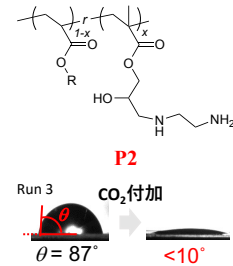


図4. 1,2級ジアミンポリマーの接触角変化

表1 1,2級ジアミン含有率と濡れ性

Run	Polymer	Diamine content (%)	CO ₂ treatment ^{a)}	Contact angle θ (deg)		Surface tension γ_{sv} (mN/m)	Contact angle θ (deg)	
				before/after	air		hexadecane	Water drop
1	P2	10	before	121	90	47.2	101	46
			after	144	106	68.9	46	46
2	P2	30	before	130	120	42.5	94	31
			after	170	166	71.7	87	31
3	P2	50	before	139	128	57.3	87	31
			after	174	169	72.4	<10	31
cf.	P2	50	Ar bubbling	140	130	57.4	71	31

^{a)} 15 min CO₂ bubbling.

(3) 超親水性層厚みの制御と高分子反応場の構築

軽水素からなるジアミンポリマーコーティングを重水(D₂O)に浸漬させ、CO₂応答に伴うジアミンポリマーの水中での膨潤挙動をBL-16 SOFIA (MLF/J-PARC)にて中性子反射法(NR)により追跡した。非架橋型でCO₂応答前後で溶解しないモデルポリマー**P3**, **P4** ($x = 0.10$)を石英基板上にスピコート成膜し(膜厚~80 nm)、(a)大気中、(b)アルゴン通気した重水中、(c)炭酸重水中でNR測定した。フリッジ幅(Δq_z)と臨界角(SLD)の変化より、ジアミンポリマー**P4**の膨潤度は124%と見積もられ、ジアミン部位を持たない**P3**(膨潤度104%)よりも炭酸重水に浸漬することで高い膨潤度や含水率を示した。

さらに調湿セルを用いてCO₂濃度、湿度を制御した中性子反射測定より、水中浸漬しなくてもCO₂付加による超親水性層の経時的な形成を明らかにした。

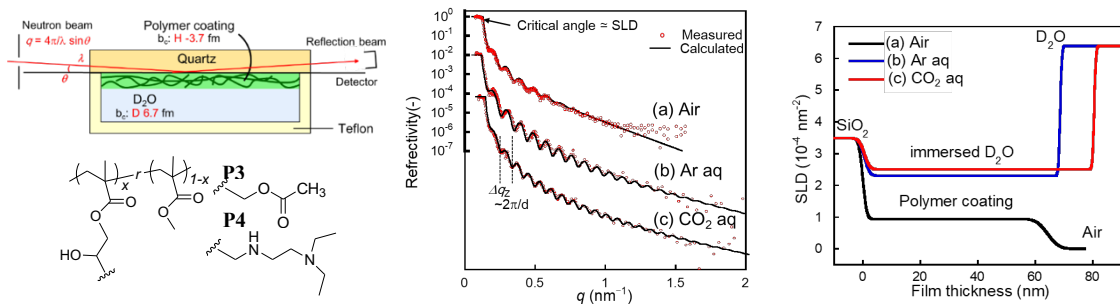


図5. 中性子反射測定によるジアミンポリマーの膨潤挙動

(4) 海水浸漬試験による生物付着防止・防汚効果の実証

キブリス幼生を用いた付着試験では **P1, P2** いずれも付着率は **0%** で有効性を明らかにした。一方、海水浸漬試験による生物付着防止・防汚効果の実証については、7ヶ月後も親水性を保持していたが(図 6a)、コーティングに架橋構造を導入すると藻類の付着が見られ、ジアミン由来の超親水化だけでは付着防止効果は不十分であった(図 6b)。一方、架橋構造を導入しないジアミンポリマーではジアミン濃度に応じて溶解性を調節でき CO_2 捕捉による溶解型コーティングとして機能し、強い固着を回避できた。長期耐久性などに向けた組成の最適化が必要である。

項目 2, 3 より水中だけでなく大気中でも徐々に 1,2 級ジアミンポリマーが CO_2 固定し親水化することを明らかとなったため、屋外暴露試験に供した。初期では超親水性を示したが、コーティング自身の光劣化も見られたため、屋外用途の防汚コーティングとしては光安定剤・酸化防止剤などの併用が必要であった。また JAXA との共同により、フラップ翼を模した模型の走行試験で虫を付着させ、洗浄試験に供したところ、洗浄効果が 60% 向上した。



図 6. ジアミンポリマーコーティングの各種防汚試験

以上、水中および大気中で CO_2 捕捉・固定化し、親水化する機構を備えたジアミンポリマーは環境「適応」型の防汚表面として、繰り返し機能再生可能なスマートコーティングとしての応用が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Takeo Suga, Masakazu Iijima, Kenichi Oyaizu
2. 発表標題 Reactivity Control of Diamines for Polymer Reactions via Reversible CO ₂ Protection
3. 学会等名 高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Koishi*, M. Iijima, T. Suga and K. Oyaizu
2. 発表標題 Precise Synthesis of Photo-active Zwitterionic Polymer Dormant toward Hydrophilic Transparent Coatings
3. 学会等名 The 6th Federation of Asian Polymer Societies International Polymer Congress (FAPS PC)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小石 怜史・飯島正和・須賀健雄・小柳津研一
2. 発表標題 両性イオンポリマードーマントの精密合成と 親水性透明コーティングの作成
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村 大智・小石 怜史・住田 裕代・須賀 健雄・小柳津 研一
2. 発表標題 両性イオン含有高分子ドーマントの合成と透明な超親水性コーティングの作成
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takeo Suga
2. 発表標題 Adaptive Material Design for Smart Marine Coatings
3. 学会等名 International Symposium of Polymer Chemistry, PC2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takeo Suga
2. 発表標題 Wettability Switching of Diamine Polymer Coatings by CO2 Capture
3. 学会等名 Gel Symposium 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐橋祐亮、須賀健雄、小柳津研一、西出宏之
2. 発表標題 自発的CO2固定による超親水性ポリマーコーティングの作成と膨潤挙動
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 須賀 健雄、佐橋 祐亮、西出 宏之
2. 発表標題 水中CO2自発固定に基づくポリマーコーティングの超親水化技術の開発
3. 学会等名 第27回ポリマー材料フォーラム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takeo Suga, Yusuke Sahashi, Hiroyuki Nishide
2. 発表標題 Adaptive Material Design for Smart Marine Coatings
3. 学会等名 IPC2018
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 須賀健雄	4. 発行年 2019年
2. 出版社 NTS	5. 総ページ数 6
3. 書名 ナノ粒子塗工液の調整とコーティング技術 第2節 両性イオンポリマー表面の形成と超親水性・防汚コーティングへの展開	

1. 著者名 須賀健雄	4. 発行年 2021年
2. 出版社 シーエムシー	5. 総ページ数 7
3. 書名 撥水・撥油・親水性材料の開発動向	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 「重合体、樹脂組成物、防汚塗料組成物、重合体の製造方法、塗膜の表面カルバメートを安定化する構造を生成する方法、塗膜の表面カルバメートを安定化する構造を再生する方法」	発明者 須賀健雄, 西出宏之, 谷口佳奈, 中村淳一, 岩崎知一	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2018-218655	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------