

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：84431

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05282

研究課題名(和文) 固液界面での高分子重合反応制御による3次元微細構造上の均一薄膜の作製

研究課題名(英文) Uniform thin films on 3D microstructures by controlling polymerization reaction at solid/liquid interface

研究代表者

二谷 真司 (Nitani, Masashi)

地方独立行政法人大阪産業技術研究所・和泉センター・主任研究員

研究者番号：40611471

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：モノマーと重合剤の反応液中に繊維素材を浸しながら重合を行うことで、繊維表面に導電性高分子薄膜の作製を行った。繊維表面に導電性高分子をコーティングすることで、導電性を有する不織布および織布が得られた。また、反応溶液を希薄にした条件下で重合反応を行うことで、溶液中の核生成よりも高分子鎖の伸長反応が優位となり、三次元的に複雑な構造内部まで追従した均一な薄膜を形成することに成功した。

真空紫外光を繊維素材に照射することで、親水性を大きく向上させることに成功した。この親水性の変化は、照射後の繊維素材の温度や雰囲気によって大きく左右されることを見出し、親水性制御とそのメカニズムの解明を達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

マイクロ・ナノスケールの三次元的な微細構造を有する多孔質体や繊維素材は、その比表面積の大きさから触媒やセンサ、分子ふるいなどへの応用が期待されている。ここで、微細構造の大きな比表面積を損なうことなく、導電性などの機能性を持つ表面コーティングを行うことで表面物性を自在に変更できれば、応用範囲の大幅な拡大が見込まれる。このような機能性を付与する表面コーティングの分野において、高分子材料は種類や機能の豊富さ、分子修飾による機能調整の自由度の高さ、低温プロセスが可能などの利点がある。本研究の成果は、液相において均一薄膜形成を達成するものであり、今後の産業応用への貢献が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Conductive polymer thin films were prepared on the fiber surface by polymerization while dipping the fiber material in the reaction solution of monomers and polymerization agents. Nonwoven and woven fabrics with conductive properties were obtained by coating the fiber surface with conductive polymers. By conducting the polymerization reaction under dilute reaction solution conditions, the polymer chain elongation reaction was dominant over nucleation in solution, and a uniform thin film was successfully formed that followed the inside of the three-dimensionally complex structure.

By irradiating the fiber material with vacuum ultraviolet light, we succeeded in greatly improving its hydrophilicity. We found that the change in hydrophilicity is greatly affected by the temperature and atmosphere of the fiber material after irradiation, and achieved hydrophilicity control and clarification of its mechanism.

研究分野：高分子化学

キーワード：薄膜コーティング 液相法 繊維上配線

1. 研究開始当初の背景

マイクロ・ナノスケールの 3 次元的な微細構造を有する多孔質体や繊維素材は、その比表面積の大きさから触媒やセンサ、分子ふるいなどへの応用が期待されている。ここで、微細構造の大きな比表面積を損なうことなく、導電性や絶縁性、あるいはキラルなどの分子認識能を持つ表面コーティングを行うことで表面物性を自在に変更できれば、応用範囲の大幅な拡大が見込まれる。このような機能性を付与する表面コーティングの分野において、高分子材料は種類や機能の豊富さ、分子修飾による機能調整の自由度の高さ、低温プロセスが可能などの利点があり、一般的に高分子溶液の塗布により薄膜作製がなされている。ここで、表面が平坦な基板への高分子材料の薄膜コーティングに関しては、高分子溶液の塗布と乾燥によって均一な塗布が可能であるが、微細な凹凸を有するマイクロ・ナノ構造体表面へのコーティングに関しては、溶液と基材との濡れ性や、乾燥工程における蒸発速度の不均一さや高分子の析出により、微細構造に追従した均一な塗布が困難となっている。この問題を解決するために、分子量の小さいモノマー、もしくはオリゴマー状態で基材を反応溶液に浸漬させることにより微細構造の隅々まで潜り込み、その場でゆっくりと高分子化することにより凹凸面に追従した薄膜を形成できると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、基材表面と溶液中のモノマー、ポリマーの分子間相互作用、および重合反応速度を成膜状態と関連付けることにより、液中における基材上での逐次的高分子薄膜形成を行い、3次元微細構造への均一薄膜コーティングを達成する。

3. 研究の方法

(1) 溶媒中に分散(溶媒和)するよりも基材表面に吸着した方が安定となる環境を作ることにより、基材上での薄膜形成が促進されると考えている。これを実現するために、重合反応時に反応速度を遅くすることで、微細な凹凸構造へのモノマー供給速度と高分子成長速度の平衡を保つことを試みる。具体的には、モノマーとして 3,4-エチレンジオキシチオフェン(EDOT)を用い、溶液中で微細構造を有する基材を浸漬した状態で酸化重合することで、導電性高分子(PEDOT)による被覆を行い、導電性を付与する。微細構造を有する基材として、繊維径 2 μm の繊維からなる織布もしくは不織布を用い、反応速度低下のために反応溶液の希釈や反応温度の低下、重合剤の等量減少などの条件検討を行う。作製した導電性高分子膜の均一性・追従性について評価するために、光学顕微鏡ならびに走査型電子顕微鏡による表面観察、および導電率の測定を行う。

(2) 繊維基材の親水性・疎水性を制御することにより、基材表面に対する薄膜の追従性向上を行う。親水性・疎水性の制御は、基材表面への波長 172 nm の真空紫外光(VUV)照射を用いた表面改質により行い、表面の水接触角の測定により定量化を行う。また、繊維基材表面の親水性について、経時変化の観察を行う。このとき、温度や雰囲気を変化させた状態で水接触角の経時変化を追跡することにより、親水性変化のダイナミクスを解明する。具体的には、VUV 照射後に 100 °C 程度の高温や -10 °C 程度の低温で保存したときの経時変化、水中で保管したときの経時変化を追跡する。

4. 研究成果

(1) パラトルエンスルホン酸鉄(III)の 40 wt.%エタノール溶液と EDOT を混合した場合、室温においても重合反応は速やかに進行し、5 分後に PEDOT からなる黒色沈殿が確認された。このような高い濃度での条件下では、布帛に対する塗布を溶液混合直後に行った場合と溶液混合後に溶液が黒変してから塗布した場合はいずれも PEDOT は布帛表面上で塊状に析出した。一方で、溶液をエタノールにより希釈した条件で反応を行った場合、反応速度は低下してより均一な薄膜作製が可能となった。エタノールで 20 倍に希釈した溶液中に布帛を浸漬した場合、15 日で導電性が発現する程度の薄膜が形成されたが(図 1 上)、光学顕微鏡による観察の結果、繊維表面上にマイクロメートルサイズの PEDOT 塊が析出していることが明らかとなった(図 2(a), (c))。この結果は、希釈条件下で長時間浸漬したために、PEDOT 重合・成長時に核生成よりも核成長が優勢になったためと考えられる。そこで、20 倍希釈した反応溶液を布帛に滴下塗布した後に、エタノール蒸気下でゆっくりと溶媒揮発・重合反応進行させるこ

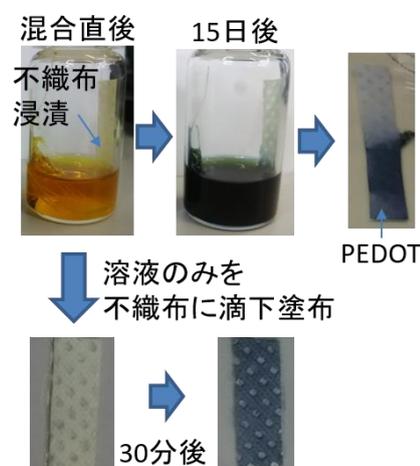


図 1 浸漬による PEDOT 薄膜作製(上)と滴下塗布による PEDOT 薄膜作製(下)

とで、より均一性の高い薄膜を形成することに成功した(図1下、図2(b)、(d))。これは、塗布直後に希薄条件で重合反応が開始すると同時に、溶媒が揮発することで徐々に高濃度条件と変化して核生成と核成長のバランスが保たれたと考えられる。

基材とする布帛について、親水性を有するポリビニルアルコール系繊維(ビニロン)と親水性の低いポリエステル系繊維について比較を行った。その結果、ポリビニルアルコール系繊維では比較的均一なPEDOT薄膜を形成するのに対し、ポリエステル系繊維では均一な薄膜となりにくいことが明らかとなった(図3)。この結果から、均一な薄膜形成のためには、重合反応の制御だけでなく被覆される表面の極性が重要であることが示唆された。

(2) 合成高分子からなる繊維素材の表面は高い撥水性を示す。そのため、繊維の親水性・疎水性を制御することが均一な薄膜を形成するためには不可欠になる。そこで、波長172 nmの真空紫外光(VUV)をポリエステル系不織布に照射すると(積算光量 1.6 J/cm²)、照射前の表面水接触角(133±4°)と比べて照射後は水接触角0°(繊維内に浸透)と大きく親水性が向上することが明らかとなった。このようなVUVの照射により、薄膜形成時の密着性の向上と均一性の向上が達成可能となった。他方で、VUV照射後の水接触角は、時間の経過と共に元の撥水状態へと徐々に復元していった(図4)。VUV光照射1か月後で、不織布表面上の水接触角は60°程度であった。ここで表1に示すように、VUV照射後のサンプルを60℃に加熱すると、加熱5分後には水接触角は60°程度となり、1時間後では100°以上に復元することが明らかとなった。また、100℃に加熱したところ接触角は15秒以内で速やかに100°以上となった。一方、-10℃の低温で保存すると、1か月後も水接触角は30°程度を保持していた。このことから、VUV照射後の接触角復元は、温度により活性化される高分子の分子運動が関与していると考えられる。さらに、VUV照射後のサンプルを純水中、室温で保存したところ、1か月後も水接触角は30°程度であり、空気中での保存と比較して濡れ性が保たれることが明らかとなった。これは、VUV光の照射により高分子表面に生成した水酸基やカルボニル基などの極性官能基が、極性溶媒である水中で安定化して高分子表面に偏在し続けたためだと考えられる。これらの結果から、VUVを用いた繊維の親水性・疎水性制御とそのメカニズムの解明を達成した。

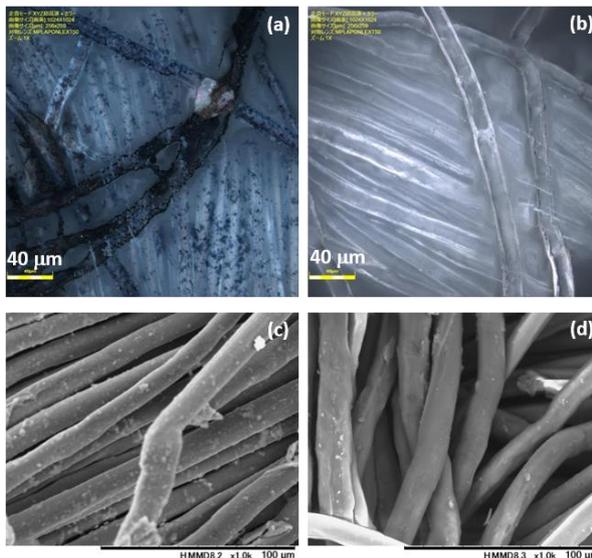


図2 ポリビニルアルコール系繊維上に作製したPEDOT薄膜の光学顕微鏡像(a)浸漬法、(b)滴下塗布法、および電子顕微鏡像(c)浸漬法、(d)滴下塗布法

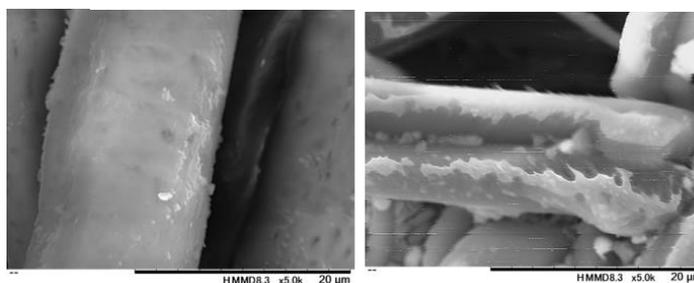


図3 ポリビニルアルコール系繊維上に作製したPEDOT薄膜の電子顕微鏡像浸漬法(左図)、ポリエステル系繊維上に作製したPEDOT薄膜の電子顕微鏡像(右図)

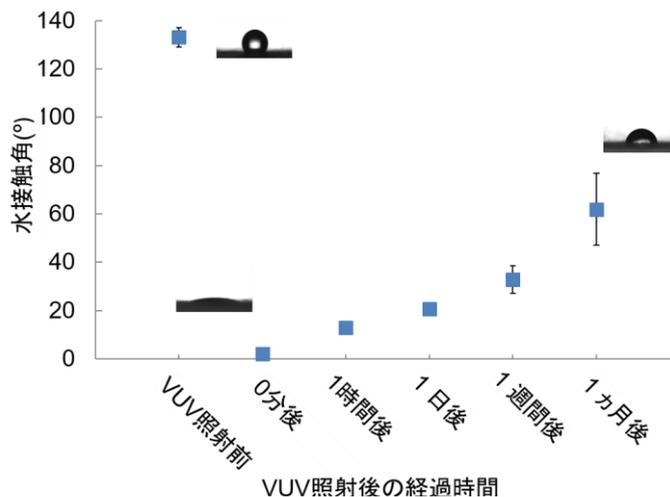


図4 (a)ポリビニルアルコール系繊維上に作製したPEDOT薄膜の電子顕微鏡像浸漬法、(b)ポリエステル系繊維上に作製したPEDOT薄膜の電子顕微鏡像

表1 VUV照射後のポリエステル系繊維の保存温度、保存時間と接触角の関係

| 保存温度 | -10℃ | 7℃ | 24℃ | 60℃ | 100℃ |
|------|------|------|------|------|------|
| 保存時間 | 1ヵ月 | 1ヵ月 | 2ヵ月 | 60分 | 15秒 |
| 接触角 | 34° | 112° | 116° | 102° | 107° |

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

| |
|-------------------------------|
| 1. 発表者名 二谷 真司 |
| 2. 発表標題 高分子の表面改質と温度による復元制御 |
| 3. 学会等名 第71回高分子討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|-----------------------------------|
| 1. 発表者名 二谷 真司 |
| 2. 発表標題 高次構造を制御した共役高分子薄膜の作製と評価 |
| 3. 学会等名 第72回高分子討論会 |
| 4. 発表年 2023年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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 |
|-------|--|---|----|
| 研究分担者 | 前田 和紀 (Maeda Kazuki) (50806776) | 地方独立行政法人大阪産業技術研究所・和泉センター・研究員 (84431) | |
| 研究分担者 | 宇野 真由美 (音羽真由美) (Uno Mayumi) (90393298) | 地方独立行政法人大阪産業技術研究所・和泉センター・総括研究員 (84431) | |

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 |
|---------|---------|
|---------|---------|