

表面構造制御による新機能材料の創製とメカニズム解析

古沢 浩* 坂輪光弘 福富 兀 谷脇雅文 門馬義雄

高知工科大学工学部
〒 782-8502 高知県香美郡土佐山田町宮ノ口 185

E-mail : *frusawa.hiroshi@kochi-tech.ac.jp

要約 : 表題プロジェクトの成果を概観した後に、マイクロ波照射による活性炭の製造（物理的制御）と両性電解質による海洋生物付着防止材の作製（化学的制御）について詳述する。

Abstract : Here we summarize the results of our project. Particularly we detail both the production of active carbons by microwave irradiation and the amphiphilic protection of the painted surface from halibios pollution.

1. はじめに

最近の表面科学技術の顕著な進歩によって、機能性材料の開発には新たな展開が期待されている。特に表面あるいは異相界面の相互作用を利用した新機能の発現および超微細化構造を利用した材料設計には大きな可能性があり、この面での技術革新が産業および生活様式の変化にまでつながるものと予想される。そこで我々は、この3年間、「表面構造制御」をキーワードに、様々な観点から新機能材料の創製を目指した研究を共同で行ってきた。

その具体的な成果を、物理的制御と化学的制御に大別して要約すると、以下の通りとなる：

<物理的制御>

- A. イオンビーム照射による規則的表面孔の形成。
- B. 超強加工誘起変態を用いた微細組織化。
- C. マイクロ波照射による活性炭の作製 [1]。

<化学的制御>

- D. 高分子微粒子による高選択的イオン透過性膜の作製。
- E. 両性電解質による海洋生物付着防止剤の作製。

これらのうち、環境材料としての今後の展開が期待されるCとEの成果について、詳述する。

2. 表面構造の物理的制御：マイクロ波照射による炭の多孔質化

2.1 背景・目的

現在、間伐材や建築廃材、製材時のおがくずなど多くの未利用木質系資源が存在している。これらは燃料や堆肥として使用されるほか、木質ボードや再生木材としても活用されている。しかし、残念ながらその多くは有効に利用されるのではなく、廃棄されているのが現状である。そこで、これらの資源を少しでも有効に利用す

るために活性炭を製造することを考えた。

活性炭は一般に比表面積が $800\text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、物理吸着によって水質浄化や脱臭などに幅広く使用されている。従来は炭素化後に賦活という工程を経て製造される。賦活には薬品賦活やガス賦活と言った方法があるが、薬品の回収などの工程があり、複雑になる。

本成果は、この賦活という工程に代わり、木質系資源にマイクロ波の照射を行うことで従来法よりも、短時間で効率よく活性炭を製造しようとするものである [1]。

2.2 試料

水浸漬と非浸漬の2種類の試料を作成した。

まず水浸漬試料について説明する。杉のおがくず、樹皮と竹を用意した。おがくずを 500ml のビーカーに 10g 量り取り、水 200ml を加えてラップフィルムで密閉し、浸漬させる。その後、マイクロ波を 9min 照射して、乾燥させた試料を用いた。樹皮、竹も同様な試料作成を行った。

一方、非浸漬試料については、以下のように作成した。含水率 20% のおがくず、乾燥おがくずを用意した。含水率 20% のおがくずを 500ml のビーカーに 10g 量り取り、密閉せずにマイクロ波を 9min 照射した。発火してしまったため今回は照射時間を 3min とした。 3min でも一部が燃焼してしまうため、照射後はアルミホイルで密閉し、空気を遮断した。燃焼したことで変化が生じているかどうかを調べるため、燃焼部分と燃焼していない部分とに分け、それぞれを比較することとした。乾燥おがくずも同様に試料の作成を行った。また、含水率 20% のおがくず 10g が湿る程度の水(約 20ml)を加えたものも用意し、同様に試料の作成を行った。

2.3 結果

BET 法というガス吸着法を用いて、比表面積の測定を行った結果は以下の通りである。

樹種、炭素化温度にかかわらず、水を浸漬さ

せた試料はマイクロ波を照射したことで比表面積が増加した。特におがくずでは炭素化 1000 、 1200°C とともに $1000\text{m}^2/\text{g}$ を超える値が得られ、また、竹では 1200°C で $1000\text{m}^2/\text{g}$ を超え、おがくず・竹ともに活性炭と言える程度の値が得られた。樹皮は温度による変化は見られず、マイクロ波照射後の比表面積は $500\text{m}^2/\text{g}$ 程度で活性炭と言える程の値は得られなかった(図1, 2)。

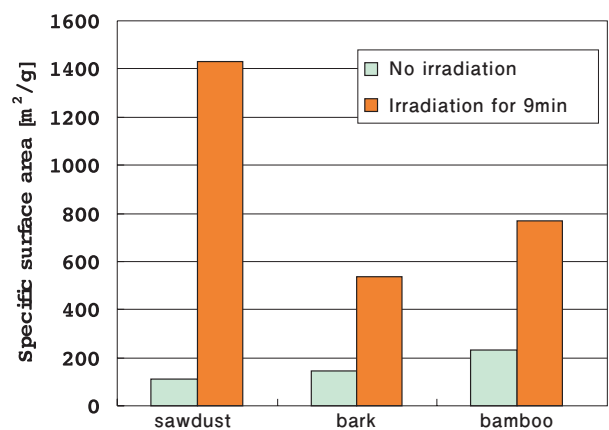


図1 比表面積 炭素化 1000°C

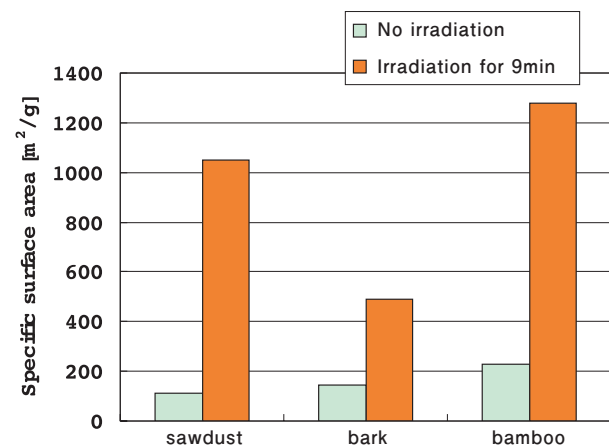


図2 比表面積 炭素化 1200°C

また、マイクロ波照射前のおがくずの比表面積は $100\text{m}^2/\text{g}$ 程度で、水を全く加えなかった試料はどれも比表面積が $100\text{m}^2/\text{g}$ 未満であり、比表面積の増加は見られなかった。これに対し、全体が軽く湿る程度の水を加えた試料は $300\text{m}^2/\text{g}$ を超える値が得られた。少量でも水が

加わることで、差が歴然と現れたことから比表面積の増加には水が深く関係していると考えられる (図3)。

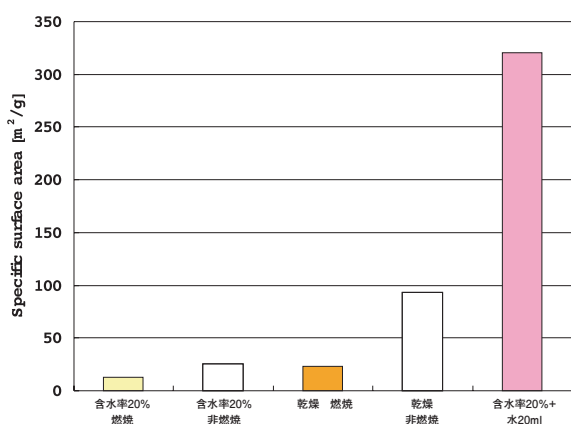


図3 比表面積 炭素化 1200°C

2.3 まとめ

マイクロ波照射によって、比表面積・細孔容積の増加が見られた。また、おがくずの炭素化1000, 2000°C、竹の1200°Cで1000m²/g以上の高い数値が得られたことから、従来の方法とは異なるマイクロ波照射による活性炭の製造が可能と考えられる。ただし、水なしでのマイクロ波照射実験では比表面積は増加しなかったことから、水が比表面積増加に重要な影響を与えていることが推察される。

本実験での比表面積の増加は、マイクロ波照射によって木材中の揮発成分が揮発したためと考えられる。また、この方法では賦活だけでなく、乾燥工程も同時に行える可能性があり、製造工程の省略と時間の大幅な短縮が見込まれる。

3. 表面構造の化学的制御：両性電解質による海洋生物付着防止効果

3.1 背景・目的

船体に海洋生物が付着すると材料は腐食し船舶の性能は低下する。付着防止の策として毒性の強い有機スズを主成分に含む塗料が使用されていたが、海洋を汚染するため使用が禁止され

た。現在では亜酸化銅を含む塗料が一般的に使用されている。しかし銅イオンもやはり有害であることには変わりはなく海洋汚染につながる。また、その他のタイプの塗料も溶出型であるため、塗布時に重ね塗りが必要とされ、効果は半年ほどで耐久性に乏しい。

本研究では上に述べた状況を背景にして、化学的な物質を放出することなく付着防止を図ることを考えた。この指針として用いたのが、医療における血栓形成阻止材料(生体適合性材料)の開発研究である。特に最近取り上げられているコリン誘導体 MPC (2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン:日本油脂(株))は注目に値する [2]。

MPCは細胞膜を構成するホスファチジルコリンと同一の構造を側鎖に持ち両性電解質である。MPCの構造から、先ず付着防止の要因は両電解質をもつことではないかと考えられる。さらに、もし荷電が付着阻止の主要因であるなら、ホスフォ基と四級アンモニウム基というイオン種が重要なのか、正負荷電間の距離が重要なのか、あるいは単に正負荷電が存在することが重要なのか疑問が生じる。

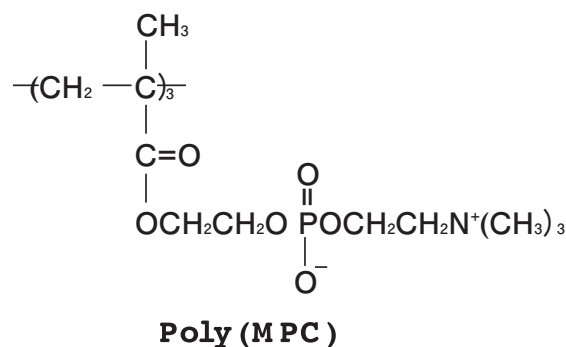


図4 MPCの化学構造式

そこで本研究では、

- 1) ハロカルボキシル化合物 (5-ブロモ吉草酸、6-ブロモヘキサノイックアシッド) により三級アミノ基をもつポリマーを四級化し、ホスフォ基をカルボキシル基に置き換えた効果
- 2) カルボン酸残基鎖長の効果

3) 四級アンモニウム塩種 (4-Vinylpyridine ; 4VP、N,N-Dimethyl aminopropyl acrylamide ; DMAPAA の四級化物) の効果を重点的に調べた。

3.2 試料

以下使用した試薬をまとめ次の略号を用いる。

4-Vinylpyridine (以下 4VP) N'N-Dimethylaminopropylacrylamide (DMAPAA)

Methyl Methacrylate (MMA)

2-Vinyl-4,6-diamino-1,3,5-tiazine(VT)

5-Bromovaleric Acid Ethyl Ester (BVA)6-Bromo-n-hexanoic Acid (BHA)

N-isopropylacrylamide (NIPAM)

Diphenyl Disulfide (Df-Ds)

di-Ammonium Cerium(IV) Nitrate 2'2-Azobis(2-amino propane)Dihydrochloride (水溶性開始剤)

2'2-Azobis(isobutyronitorile) (油溶性開始剤)

H₂O(超純水)

3.2.1 荷電塗料の合成

試料1 : poly(4-VP-co-VT-co-MMA) 4VP・VT・MMA・溶媒を処方に沿って丸底フラスコへ入れ、60℃/48hrsで攪拌し共重合体を合成した。共重合体の一部をとり、過剰のBVA

BHAを添加し室温・72-96時間で完全に四級化した。これによって両性荷電を持たせ(距離4.5)酸基にカルボキシル基を導入(図5参照)、またVTのNH基が基盤塗料のエポキシ環と化学結合で固着する。

試料2 : poly(DMAPAA) 同様に poly(DMAPAA)を合成した。この際Df-Dsを4wt.%添加して重合度を調整した。

重合条件 : 60℃、48hr。重合終了時にアセトンおよびエタノールを蒸発・乾固した後。残留固体をジオキサンおよびベンゼンで洗浄して乾燥させた。重合率ほぼ100%。

四級化反応 : poly(4-VP-co-VT-co-MMA)と同様な方法で行なった。

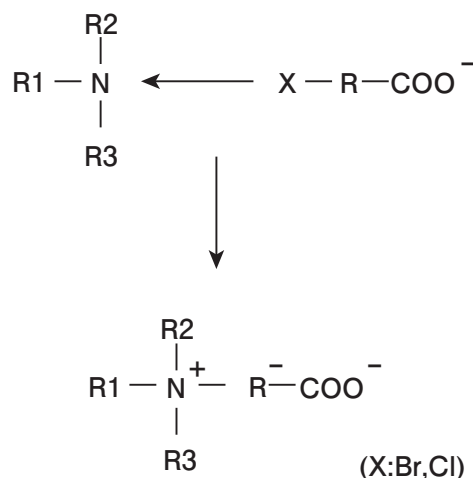


図5 三級アミノ基の四級化とカルボキシル基の導入

3.2.2 試験片および塗料処方

塗布試験片の材質は鉄とプラスチックを使用し、それぞれ下地にウレタン塗料とエポキシ塗料の2種類を吹き付けによって塗布し、計4種類の試験片を用意した。

イオン性塗料はアセトン70wt.%、水30wt.%の混合溶媒中に溶解あるいは分散させ、この溶液をウレタンあるいはエポキシ塗料と混合し、同様に吹き付けによって塗布した。塗料と塗料溶液の混合比率は塗料溶液5wt.%と塗料95wt.%、あるいは10wt.%/塗料90wt.%とした。塗布後、120℃で3時間加熱処理した。

4. 結果

実地試験の結果を、試料を塗布していない無処理面と塗布面について、海洋生物付着の具合を比べ目視により4段階に分けて評価をした(◎:付着なし、○:ほとんど付着がみられない、△:多少付着が見られる、×:付着あり)。その結果をまとめたのが、次ページの表1である。これから、以下のことが示唆される :

(1) カルボキシル基に置き換えた効果

BVA・BHAそれぞれの試験片で効果がある事から酸基はカルボキシル基でも代替可。

(2) カルボン酸残基鎖長の効果

BVA・BHA それぞれの試験片で効果がある事からカルボン酸残鎖の長さに関わらず効果が得られる。

(3) 四級アンモニウム塩種(4VP・DMAPAA

の四級化物) の効果

4VP・DMAPAA それぞれの試験片で効果があることから、四級アンモニウム塩基はMPCと違う種のものでも効果が得られる。

| | 鉄・ウレタン | 鉄・エポキシ | フッ素・ウレタン | フッ素・エポキシ |
|------------|--------|--------|----------|----------|
| DMAPAA-BVA | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 4VP-BVA | ○ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 4VP-BHA | ◎ | ◎ | ○ | ◎ |

表1 1週間後の試験片の状態

5. 結び

「表面構造制御」というキーワードは、物質・環境システム工学教室に在籍する多彩な材料研究者達を、この3年間、結束させるに十分な求心力を有していた。実際、共同出願を予定している特許2件が生まれている。

このような協奏効果は、これまでなかったことである。今後は、より具体的な成果(論文の共同出版、競争的資金の共同獲得)を目指していきたい。

本研究は、私学助成「研究科特別経費」の補助を受けて行われたものである。

文献

(1) 坂輪光弘, 久保友聡, “マイクロ波を利用した活性炭の製造方法” 特願 2004-101956.

(2) Kazuhiko Ishihara, et al., “Why Do Phospholipid Polymers Reduce Protein Adsorption?” J.Biomed.Mater.Res. 39 323-330 (1998).