自己組織化ハニカムフィルムを活用した油水分離膜の創製

(東北大学材料科学高等研究所) 藪 浩

電話 022-217-5996 FAX 022-217-6342

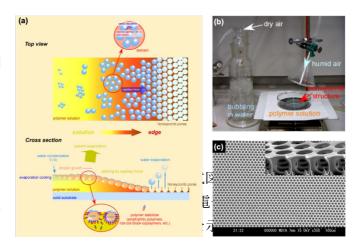
E-mail: hiroshi.yabu.d5@tohoku.ac.jp URL: http://yabulab.wp.xdomain.jp

【緒言】

生物は外界と体内を隔てることによりホメオスタシスを維持している。そのため、生物の表面には様々な工夫が施されている。特に生物表面の液体に対する濡れ性は、植物においては光合成の効率を左右したり、昆虫においては呼吸を維持する上で重要な因子である[1]。そのため濡れ性を制御する様々な仕組みが生物表面には組み込まれている。例えば撥水表面の代表例として知られるハスの葉は、化学的に疎水性な材料を表面に分泌するだけでなく、表面に階層的な微細構造を形成することで、高い撥水性を示すことが知られている。この様に、表面の化学組成の制御と、表面構造の制御が生物の機能を模倣した表面の構築には必要不可欠である。本発表では、自己組織化プロセスを用いた生物模倣表面の作製とその機能について紹介する。

【超撥水・撥油表面】

ハスの葉は疎水性の化学種と表面の凹 凸構造により高い撥水性を発現している。 これまで様々な手法により高い撥水性を 示す表面の作製が検討されてきた。我々は



結露水滴を鋳型としたミクロンサイズの空孔を持つ多孔質膜の作製手法(Breath Figure, BF法、図1)により、疎水性高分子からなるハニカム状多孔質膜の作製を報告している「2月3」。本手法により作製した多孔質膜は水滴を鋳型としているため、球状の空孔が連通した特徴的な多孔構造が膜内に形成されている。その表面を粘着テープで剥離すると、多孔構造の上下で膜が破断し、ハスの葉の表面構造に類似した微細な微細突起構造が形成されることを見出した(図2)「4」。様々な高分子から同様の突起構造を作製し、水滴接触角を用いてその撥水性を評価した(図3)。その結果、平膜に対して高い撥水性を示すことが明らかとなった。さらに、フッ素樹脂から同様の微細突起構造膜を作製したところ、超撥水性と撥油性を両立した表面を作製できることが明らかとなった。

構造を持つ表面での濡れ性は、下式(1)で記述される凹凸構造による比表面積の影響を加味した Wenzel モデル $^{[5]}$ や、下式(2)で記述される微細構造に空気が保持されることを加味した Cassie-Baxter モデルなどが提案されている $^{[6]}$ 。 $\theta_{\rm w}$ と $\theta_{\rm e}$ はそれぞれ構造表面での接触角、 θ は平膜での接触角、r は真の表面積/見かけの表面積、およびAは高分子と水の接触面比率である。

$$\cos \theta_{\rm w} = {\rm rcos}\,\theta$$
 (1)

$$\cos \theta_{\rm c} = A(\cos \theta + 1) - 1 \qquad (2)$$

Cassie-Baxter モデルを用いてフッ素樹脂からなる多孔質膜と微細突起構造膜の濡れ性をモデルから得られた値を比較したところ、良い一致を示した。このことはこれらの表面がフッ素樹脂と空気のハイブリッド表面となっていることを示している。

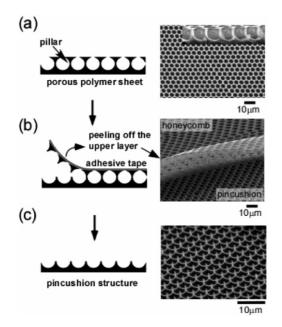


図 2. ハニカム状多孔質膜の表面を剥離して得られる微細突起構造。

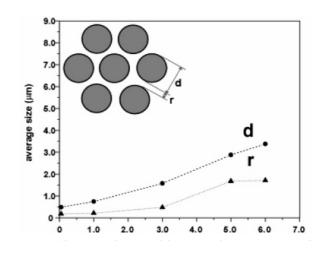
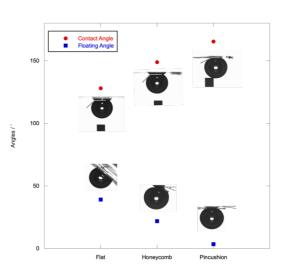


図3.フッ素樹脂から作製した平膜、ハニカム状多 孔質膜、微細突起構造膜上での接触角と、Cassie-Baxter モデルから得られた接触角理論値。

【超親水表面】

上記のモデルは、空気と水の関係を逆転させて も成り立つ。すなわち、水中における気泡や油 滴の接触角も同じ様に考えることができる。こ のことは微細構造を持つ表面の化学組成を親水 性にすることにより、水中で気泡や油滴をはじ



く表面を実現できることを示している。実際、魚類の鱗などは親水性と微細構造により、 気泡や油滴などが付着しにくいことが報告されている。

ポリスチレン (PS) から BF 法により多孔質膜

図 4. 親水化した表面における気泡の接触角と浮上角

および微細突起構造膜を作製し、UV-O3処理を

行うことで親水化した。UV-O₃ 処理は表面の有機化学種をオゾンの酸化力により酸化・分解する手法であり、分解の過程で親水性の官能基が表面に形成される^[7]。図 4 に作製した

親水性多孔質膜および微細突起構造膜の水中での気泡の接触角と気泡が表面から剥離する膜の角度(浮上角)を示す。気泡は浮力があるため、作製した膜は水中で下面を向けて設置し、下から形成した気泡を付着させて測定を行った。その結果、平膜と比較して多孔質膜、微細突起構造膜の方が接触角が高くなり、一方で浮上角は小さくなった。このことは、微細構造の間に水膜が形成されることで、親水化された PS と気泡との接触面が少なくなったため、水中における Cassie-Baxter 状態が形成されたためであると考えられる。

【滑液性表面】

上記の微細構造を利用した撥液性表面は高い撥液性を示す一方、微細構造が破壊されると機能が著しく低下するという課題がある。ウツボカズラなどの食虫植物はその捕虫器の表面に形成された微細構造表面に消化液を満たし、ことが知られている。Aisenberg らは知られている。Aisenberg らは

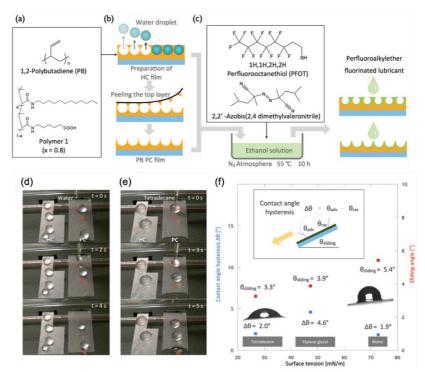


図 5. ハニカム状多孔質膜および微細突起構造膜を用いた SLIPS の作製 (a) -(c)と水(d)、テトラデカン(e)の滑液性および 各種溶媒の転落角および転落角ヒステリシス(f)。

この機能に着目し、フッ素系潤滑剤を不織布に担持することで、さまざまな液体を滑液し、 さまざまな力学応力に対して耐久性のある Slippery Liquid Infused Porous Surface (SLIPS)を 提案している^[8]。SLIPS の作製には、フッ素系潤滑剤を表面に保持するために毛管長よりも 小さな微細構造をフッ素系潤滑剤と親和性の高い材料から形成する必要がある。

我々は上記の微細突起構造膜を 1,2-ポリブタジエン(PB)から作製し、en-thiol クリック反応により Perfluorooctanthiol を固定化することにより、フッ素系潤滑剤と親和性が高く、フッ素系潤滑剤の毛管長(\sim 600 μ m)よりも小さな微細構造を持つ表面を実現し、本表面にフッ素系潤滑剤を塗布することで SLIPS を形成した(図 5)。得られた SLIPS 表面の滑液性を評価したところ、水・油(テトラデカン)の両方を小さな角度で滑液できることを見出した $^{[9]}$ 。PB は合成ゴムであり、膜は伸縮可能である。また、UV 光により光架橋を行い、熱処理することにより表面にパターンを形成させることも可能である。これらの特徴を利用し、伸縮やパターンに沿った滑液性の実現など、液滴の輸送を力学的に制御可能であることが見出された。本表面を利用して、バクテリアのつかない表面などへの展開も検討されている。

【油水分離膜】

撥水性と親油性を兼 ね備えた多孔質膜



は、油を通す一方

図 6. ハニカム状多孔質膜を用いた油水分離膜。

で水をはじくこと

から、油水分離膜として機能することが知られている。逆に親水性と撥油性を兼ね備えた 多孔質膜は水を分離する油水分離膜として機能する。これまでさまざまな手法により同様 の油水分離膜が作製されてきた。

我々は BF 法で疎水性高分子から作製した多孔質膜の濡れ性を UV-O₃ 処理により疎水性から親水性に変化させることができることを見出している。その検討過程で、十分な時間 UV-O₃ 処理を行うと、水にも油にも親和性の高い多孔質膜を得ることができることを見出した [10]。油は一般的に表面張力が低く、たとえ UV-O₃ 処理により親水化された表面においても、濡れ広がるという特徴に由来する。 さらに多孔構造中に液体を保持できることが明らかとなった。本特徴を利用すれば、最初に濡らした液体で SLIPS の様な潤滑層を形成させ、その液体を選択的に分離する分離膜が実現できる。実際に十分 UV-O₃ 処理した多孔質膜に水・油でそれぞれ一度濡らした膜で油水分離を行ったところ、水で濡らした多孔膜では水が選択的に分離され、油で濡らした膜では油が選択的に分離できた [11]。このことは、それぞれの潤滑層を多孔構造が保持することで選択性を実現していることを示している。

【結言】

上記の様に生物模倣表面を自己組織化プロセスで作製した多孔質膜をベースに実現することが可能であった。さまざまな微細構造形成手法を用いて生物模倣表面を作成する試みはなされているが、高分子溶液の塗布・乾燥という低消費エネルギーで微細構造を得る本手法は、低エネルギーで微細構造を形成する生物のものづくりにも通じる。生物の機能や構造、その形成プロセスを観察することにより、多様な生物機能が人工物で実現できるヒントが得られると考えている。

【参考文献】

[1] K. Koch, et. al., Soft Matter 2008, 4, 1943. [2] H. Yabu, et. al., Langmuir 2003, 19, 6297. [3] H. Yabu, Sci. Technol. Adv. Mater. 2018, 19, 802. [4] H. Yabu, M. Takebayashi, M. Tanaka, Langmuir 2005, 14, 3235. [5] R. N. Wenzel, J. Phys. Chem. 1949, 53, 1466. [6] A. M. Peters, C. Pirat, M. Sbragaglia, B. M. Borkent, M. Wessling, D. Lohse, R. G. H. Lammertink, Eur. Phys. J. E 2009, 29, 391. [7] J. Kamei, Y. Saito, H. Yabu, Langmuir 30, 14118. [8] T. S. Wong, S. H. Kang, S. K. Y. Tang, E. J. Smythe, B. D. Hatton, A. Grinthal, J. Aizenberg, Nature 2011, 477, 443. [9] J. Kamei, H. Yabu, Adv. Funct. Mater. 2015, 25, 4195. [10] B. Chen, T. Wada, H. Yabu, Langmuir 2020, 36, 6365. [11] B. Chen, T. Wada, H. Yabu, Adv. Mater. Interfaces 2021, 2101954, 1.