ペルフルオロアルカンおよびペルフルオロジアセチレン LB膜の表面および電気的性質

寺沢 直弘^{*1}・早川 由夫^{*1}・深谷 治彦^{*1}・林 永二^{*1}

沢田 英夫^{*2}・李 京浩^{*2}・京兼 純^{*2}

^{*1} 名古屋工業技術研究所 (〒462-8510 愛知県名古屋市北区平手町 1-1)

^{*2} 奈良工業高等専門学校 (〒639-1080 奈良県大和郡山市矢田町 22)

Surface Characteristics and Electrical Properties of Perfluoroalkane and Perfluorodiacetylene Langmuir-Blodgett Films

Naohiro TERASAWA^{*1}, Yoshio HAYAKAWA^{*1}, Haruhiko FUKAYA^{*1}, Eiji HAYASHI^{*1},

Hideo SAWADA^{*2}, Kyonho LI^{*2} and Jun KYOKANE^{*2}

^{*1} National Industrial Research Institute of Nagoya

(1-1, Hirate-cho, Kita-ku, Nagoya-shi, Aichi-ken 462-8510)

^{*2} Nara National College of Technology

(22 Yata-cho, Yamatokoriyama-shi, Nara-ken 639-1080)

Abstract : Surface pressure-area curves for perfluoroalkanes ($C_{16}F_{34}$, $C_{20}F_{42}$ and $C_{24}F_{50}$) and novel perfluorodiacetylene ($C_{24}F_{42}$) showed monolayers to form on the surface of water. Monolayers of perfluorocompounds were deposited on various substrates by Langmuir-Blodgett (LB). A comparison of reflection-absorption and transmission IR spectra indicated difluoromethylene chains in LB film to be oriented perpendicularly to the substrate. Perfluoroalkane LB film ($C_{20}F_{42}$ and $C_{24}F_{50}$) on hydrophobized mica showed excellent water repellency with contact angles of water, 155° and 153° . Perfluorodiacetylene LB film on a KRS-5 plate demonstrated excellent water repellency with a contact angle of 162° and that on a quartz plate, after polymerization by UV irradiation, was highly electroconductive, with no need for doping or further treatment.

Key words : perfluoroalkane, perfluorodiacetylene, Langmuir-Blodgett (LB) film, water repellency, electroconductivity

1 緒 言

フッ素系材料の表面エネルギーは非常に低いことが知られており、その表面エネルギーは材料表面の官能基に依存して、 $-CH_2>-CH_3>-CF_2>-CF_2H>-CF_3$ の順に低くなり、 CF_3 基の臨界表面張力は6 mN/mである¹⁾。したがって、ペルフルオロ化合物でコーティングされた材料は、撥水・撥油表面を持つことが期待できる^{1), 2)}。例えば、ペルフルオロラウリン酸単分子膜に対する水の接触角は 105° であり²⁾、また [2-(ペルフルオロオクチル)エチル] トリクロロシランを水面上で重合した単分子膜表面に対する水の前進接触角が 130° であ

ることが報告されている³⁾。

Langmuir 単分子膜は、親水部と疎水部からなる両親媒性分子のみが形成するものと考えられていたが^{4)~6)}、Liらは、親水部を持たない非極性分子であるペルフルオロアイコサン ($C_{20}F_{42}$) が水面上で安定な単分子膜を形成し、分子鎖が水面に垂直に配向した最密充填構造をとっていることを見出した⁷⁾。

そこでそのような極性基のないペルフルオロ化合物を分子鎖が基板表面に垂直に配向した状態でコーティングすることができれば、分子末端の CF_3 基を材料最表面に配列でき、従来のフッ素系材料に比べ、さらに優れた撥水・撥油表面を持つことが期待できる^{1), 2)}。しかも、ジアセチレン基のような重合性官能基を有するペルフルオロ化合物を用いることにより、安定で耐久性に優れた

撥水・撥油表面の調製が可能であると考えられる。

さらに、導電性 LB 膜は超薄膜導電体として興味もたれているが^{8)~10)}、ペルフルオロジアセチレンの LB 膜は高い電気導電性を持つことが期待できる。

我々は、水面上に展開した鎖長の異なるペルフルオロアルカン ($C_{16}F_{34}$, $C_{20}F_{42}$, $C_{24}F_{50}$) 及びペルフルオロジアセチレン ($C_{24}F_{42}$) の表面圧-面積曲線 (π -A 曲線) 測定を行い、それらの単分子膜形成能を調べた。さらに、単分子膜を様々な基板表面に累積し、水の接触角を測定することによりコーティング表面の撥水性を評価した。また石英板上のペルフルオロジアセチレン LB 膜を UV 照射により重合し、その導電率を測定した。

2 実 験

2.1 試料

ペルフルオロアルカン $C_{16}F_{34}$, $C_{24}F_{50}$ (Fluorochem Ltd.) 及び $C_{20}F_{42}$ (PCR Inc.) は、市販のものを昇華精製して用いた。ペルフルオロジアセチレン $C_{24}F_{42}$ は 1-ヒドロ-1-ペルフルオロドデシン¹¹⁾の酸化カップリング反応により合成した。

2.2 スペクトル

IR スペクトルは島津製作所社製 FTIR-8000 PC を用いて、分解能 2 cm^{-1} で測定した。反射吸収法 (RA 法) による測定は高感度反射測定装置 RAS-8000 を用い、入射角 75° で行った。

2.3 π -A 曲線測定

π -A 曲線測定には協和界面科学 (株) 製 LB 膜作製装置 (HBM-AP 型) を用いた。水相には純水 (Milli-Q system, Millipore Ltd.) を用い、化合物のペルフルオロヘキサン溶液 (ca. 0.25 mg/ml) を水面上に (840 cm^2) 展開し、3 分間放置後、圧縮速度 $56\text{ cm}^2/\text{min}$ で圧縮した。水相温度は 5°C 及び 20°C で行った。

2.4 累積

基板への累積は垂直法で 15 mN/m の一定圧下、基板の移動速度 5 mm/min 、水相の温度 5°C で行った。基板として用いた疎水化マイカは、マイカ基板にジオクタデシルジメチルアンモニウムブロマイド単分子膜を、水相温度 20°C 、 35 mN/m の一定圧下、基板の移動速度 5 mm/min 、up-stroke のみで 10 層累積し作製した。その他の基板は市販品をエタノールで洗浄したものを用いた。

2.5 接触角測定

LB 膜表面に対する水の接触角は、エルマ社製ゴニオメーター G-1 を用いて、 25°C で、水滴の大きさ約 1 mm で測定した。

2.6 LB 膜の重合

重合は LB 膜を TOPCON 社製 PU-2 で 23 W の UV 光に距離 3 cm でさらすことにより行った。LB 膜の

UV-可視スペクトルは島津製作所社製 UV-2400 PC で測定した。重合した LB 膜の導電率は、蒸着した金を電極として用いて、4 端子法で行った。

3 結果及び考察

ペルフルオロアルカン ($C_{16}F_{34}$, $C_{20}F_{42}$ 及び $C_{24}F_{50}$) 及びペルフルオロジアセチレン ($C_{24}F_{42}$) の 5°C における π -A 曲線を Fig. 1 に示す。すべてのペルフルオロアルカンが単分子膜を形成し、崩壊圧はそれぞれ、 19.1 ($C_{16}F_{34}$), 27.3 ($C_{20}F_{42}$) 及び 21.8 mN/m ($C_{24}F_{50}$) であった。極限分子占有面積は、 $C_{20}F_{42}$ 及び $C_{24}F_{50}$ とともに $0.30\text{ nm}^2/\text{molecule}$ であり、すでに報告されている $C_{20}F_{42}$ に関する値とほぼ同じであった⁷⁾。 $C_{16}F_{34}$ の π -A 挙動は $C_{20}F_{42}$ 及び $C_{24}F_{50}$ と同じ傾向であったが、極限分子占有面積は $0.10\text{ nm}^2/\text{molecule}$ と見かけ上非常に小さい。これは溶液を水面上に展開した後、分子が昇華したためと考えられる ($C_{16}F_{34}$ の蒸気圧: $9.5 \times 10^{-5}\text{ torr}$ at 20°C)¹²⁾。

ペルフルオロジアセチレン ($C_{24}F_{42}$) も同様に単分子膜を形成し、崩壊圧は 27.1 mN/m であった。極限分子占有面積は $0.24\text{ nm}^2/\text{molecule}$ であり、同じ鎖長のペルフルオロアルカン ($C_{24}F_{50}$) よりやや小さい値を示した。これは $C_{16}F_{34}$ の場合と同様に、溶液を水面上に展開した後分子が昇華したためと考えられる。

すべてのペルフルオロアルkanは、 20°C の時でも 5°C と類似の π -A 曲線を示し、単分子膜を形成していることがわかった。しかし、極限分子占有面積は、 5°C の時に比べ小さくなり (特に $C_{16}F_{34}$)、 20°C では溶液を水面上に展開した後の分子の昇華が著しいことがわかった。

5°C で調製したペルフルオロアルkan ($C_{20}F_{42}$ 及び $C_{24}F_{50}$) 及びペルフルオロジアセチレン単分子膜を LB

Fig. 1 Surface Pressure-area Isotherms of Perfluoroalkanes ($C_{16}F_{34}$, $C_{20}F_{42}$ and $C_{24}F_{50}$) and Perfluorodiacetylene ($C_{24}F_{42}$) at 5°C .

法でガラス、石英、KRS-5、Al、マイカ及び疎水化マイカ表面等に累積した。ペルフルオロジアセチレン単分子膜を KRS-5 板に累積した際の IR スペクトルを Fig. 2 に示す。1210 及び 1151 cm^{-1} 付近のジフルオロメチレン基に基づく吸収ピークが累積層数の増加とともに増大していることから、基板上へのペルフルオロジアセチレンの累積が確認された¹³⁾。ペルフルオロアルカンについても同様の結果が得られた¹⁴⁾。

さらに、ペルフルオロ化合物分子の基板上での配向を調べるために、透過法と RA 法による IR スペクトルを比較した。透過法の場合 KRS-5 基板上に、RA 法では Al 基板上に 15 mN/m の一定圧下で、ペルフルオロジアセチレン単分子膜を 50 層累積して測定した。結果を Fig. 3 に示す。透過法の場合、基板の両面の LB 膜の吸収を測定していることになるので、真の吸光度はその半分と考えるべきであって、この点を考慮して比較している。RA 法では 1210 及び 1151 cm^{-1} の逆対称伸縮及び対称伸縮振動の吸収が透過スペクトルに比べ著しく減少し¹³⁾、ジフルオロメチレン鎖が基板に垂直に近い状態で配向していることを示している^{15), 16)}。ペルフルオロアルカン ($\text{C}_{20}\text{F}_{42}$ 及び $\text{C}_{24}\text{F}_{50}$) の場合も同様の結果を示した¹⁴⁾。

LB 膜の撥水性を評価するために水の接触角を測定した (Table 1)。ペルフルオロアルカンの場合いずれの基板においても 50 層以上で、ペルフルオロジアセチレンの場合 30 層以上ではほぼ一定の接触角を示した。すべての基板の LB 膜において優れた撥水性が現れている。ペ

Fig. 2 Transmission IR Spectra for a $\text{C}_{24}\text{F}_{42}$ LB Film on a KRS-5 Plate: curve a, bare; curve b, 10 layers; curve c, 20 layers; curve d, 30 layers; curve e, 40 layers; curve f, 50 layers.

Fig. 3 FT-IR Spectra for a $\text{C}_{24}\text{F}_{42}$ LB Film (50 layers): (A) reflection-absorption spectrum for the LB film deposited on a Al plate; (B) transmission spectrum for the LB film deposited on a KRS-5 plate.

Table 1 Contact angle (degree) of water for perfluoroalkane ($\text{C}_{20}\text{F}_{42}$, $\text{C}_{24}\text{F}_{50}$) LB films (70 layers) and perfluorodiacetylene ($\text{C}_{24}\text{F}_{42}$) LB films (50 layers)^{a)}.

substrate	$\text{C}_{20}\text{F}_{42}$	$\text{C}_{24}\text{F}_{50}$	$\text{C}_{24}\text{F}_{42}$ ^{b)}
hydrophobized mica	155	152	—
mica	121	121	—
glass	147	143	—
KRS-5	143	—	162
quartz	132	138	135

a) at 25°C

b) before UV-irradiation

ルフルオロアルカンの臨界面張力 (γ_c) は、石英板を用いた場合 6 mN/m とペルフルオロラウリン酸と同じ値を示した²⁾。これらの結果から、分子末端の CF_3 基が膜表面に緻密に存在していることが示唆される。特にペルフルオロジアセチレン ($\text{C}_{24}\text{F}_{42}$) の場合、累積層数 50 の時の KRS-5 基板上の累積膜に対する水の接触角は 162°, ペルフルオロアルカンの場合、疎水化処理したマイカ基板を用いた時 $\text{C}_{20}\text{F}_{42}$ で 155°, $\text{C}_{24}\text{F}_{50}$ で 152° であ

Fig. 4 Change of the Absorption on Photopolymerization for a $C_{24}F_{42}$ LB Film (50 layers): curve a, 0 min.; curve b, 15 min.; curve c, 30 min.; curve d, 60 min.; curve e, 120 min.

り, これらは PTFE (108°) やフッ化グラファイト (143°) より高い撥水性を有している^{(17), (18)}。さらに, [2-(ペルフルオロオクチル)エチル] トリクロロシランを水面上で重合した単分子膜表面の前進接触角 130° よりも高い値を示している³⁾。これらは直鎖ペルフルオロアルカン及びペルフルオロジアセチレンに極性基がなく, 分子が密にパッキングしているためと考えられる。水の接触角が用いる基板によって異なっているのは, それぞれの基板表面の親水基あるいは基板の凸凹による LB 膜の欠陥により, 膜表面の CF_3 基の数が異なるためと考えている。

ペルフルオロジアセチレンの石英板上の LB 膜 (15 mN/m, 50 層) を UV 照射により重合した。この LB 膜の UV-可視スペクトルを Fig. 4 に示す。 $\lambda = 480$ 及び 520 nm のピークが光照射時間に増加にともなって増加し, 2 時間以上の照射で飽和に達した。スペクトルの変化は光重合によってできる交互二重結合によると考えられる。スペクトルが示すように, これらの膜は光照射により無色から赤色に変化した。一方, 同様の LB 膜を $80^\circ C$ に加熱しても重合せず, IR スペクトルからペルフルオロジアセチレン分子が昇華していることがわかった。

ドーピングやその他の処理をせずに, 重合した LB 膜は $3.0 \times 10^{-5} S/cm$ の半導体領域の電気導電性を持ち, 絶縁体に分類されるポリブタジエン結晶 ($2 \times 10^{-10} S/cm$)¹⁹⁾ と異なる高い導電性を示した。これはペルフルオロアルキル基の大きな電気吸引性により, 価電子帯と伝導体の間のエネルギーギャップが, ポリ(ペルフルオロジアセチレン) LB 膜では非常に小さいためであると考えられる²⁰⁾。累積時の表面圧の異なる条件 (20 mN/m, 50 層) で, 重合した LB 膜の電気伝導性は, $2.7 \times 10^{-5} S/cm$ と累積時の表面圧が 15 mN/m の場合とほぼ同じ

値を示した。

4 総 括

ペルフルオロアルカン及びペルフルオロジアセチレンの単分子膜及び LB 膜の形成能について検討を行い, さらにその LB 膜の表面特性及び電気的性質を調べ, 以下の結果を得た。

- 1) 適当な長さを持つ直鎖ペルフルオロアルカン及びペルフルオロジアセチレンは水面上に単分子膜を形成する。
- 2) 単分子膜は Langmuir-Blodgett 法により様々な基板に累積する。
- 3) LB 膜の IR 分析 (透過法, RA 法) の結果, ペルフルオロ化合物の分子は基板表面に垂直に近い状態で配向している。
- 4) ペルフルオロジアセチレンは優れた撥水性を有し, KRS-5 基板では水の接触角が 162° である。
- 5) ペルフルオロジアセチレン LB 膜は UV 照射により重合し, ドーピングやその他の処理せずに高い導電性を示す。

(受付: 1999 年 7 月 14 日, 受理: 1999 年 8 月 24 日)

文 献

- 1) W.A. Zisman, *Ind. Eng. Chem.*, **57**, 26 (1965).
- 2) E.F. Hare, E.G. Shafrin, W.A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **58**, 236 (1954).
- 3) S. Ge, A. Takahara, T. Kajiyama, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 12**, 2530 (1994).
- 4) H.A. Mohwald, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **41**, 441 (1990).
- 5) H.M.A. McConnell, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **42**, 171 (1991).
- 6) C.M. Koobier, R.C.A. Desai, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **43**, 207 (1992).
- 7) M. Li, A.A. Acero, Z. Huang, S.A. Rice, *Nature*, **367**, 151 (1994).
- 8) T. Nakamura, M. Tanaka, T. Sekiguchi, Y. Kawabata, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1302 (1986).
- 9) M. Vandevyer, J. Richard, A. Barraud, A. Ruaudel-Teixier, M. Lequan, R.M. Lequan, *J. Chem. Phys.*, **87**, 6754 (1987).
- 10) Y. Nishikata, M. Kakimoto, M. Imai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1040 (1988).
- 11) N. Terasawa, Y. Hayakawa, H. Fukaya, E. Hayashi, K. Kato, S. Fujii, H. Sawada, K. Li, J. Kyokane, *Polymer*, **39**, 5889 (1998).
- 12) R.S. Bradley, G.C.S. Waghorn, *Proc. R. Soc. London A*, **206**, 65 (1951).
- 13) Han-Gook Cho, H.L. Strauss, R.G. Snyder, *J. Phys. Chem.*, **96**, 5290 (1992).

- 14) N. Terasawa, Y. Hayakawa, H. Fukaya, E. Hayashi, T. Abe, *J. Fluorine Chem.*, **82**, 189 (1997).
- 15) P.-A. Chollet, J. Messier, C. Rosilio, *J. Chem. Phys.*, **64**, 1042 (1976).
- 16) P.-A. Chollet, *Thin Solid Films*, **52**, 343 (1978).
- 17) H.W. Fox, W.A. Zisman, *J. Colloid Sci.*, **5**, 514 (1950).
- 18) N. Watanabe, T. Nakajima, N. Ohsawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 2029 (1982).
- 19) G. Wegner, *Makromol. Chem.*, **154**, 35 (1972).
- 20) T. Yamabe, K. Tanaka, H. Teramae, K. Fukui, H. Shirakawa, S. Ikeda, *Synthetic Metals*, **1**, 321 (1979/1980).
-

[報文] ペルフルオロアルカンおよびペルフルオロジアセチレン LB膜の表面および電気的性質

寺 沢 直 弘^{*1} ・ 早 川 由 夫^{*1} ・ 深 谷 治 彦^{*1} ・ 林 永 二^{*1}
 沢 田 英 夫^{*2} ・ 李 京 浩^{*2} ・ 京 兼 純^{*2}

* 1 名古屋工業技術研究所 (〒 462-8510 愛知県名古屋市北区平手町 1-1)

* 2 奈良工業高等専門学校 (〒 639-1080 奈良県大和郡山市矢田町 22)

水面上に展開したペルフルオロアルカン ($C_{16}F_{34}$, $C_{20}F_{42}$, $C_{24}F_{50}$) およびペルフルオロジアセチレン ($C_{24}F_{42}$) の表面圧-面積曲線 (π -A 曲線) 測定を行った。その結果、すべてのペルフルオロアルカンおよびペルフルオロジアセチレンが単分子膜を形成していることがわかった。また、それらの単分子膜を Langmuir-Blodgett 法で様々な基板に累積できた。LB 膜の IR スペクトル測定 (透過法, 反射吸収法) の結果、水面上の単分子膜と同様に LB 膜においても、ペルフルオロアルカンおよびペルフルオロジアセチレン分子が基板表面に垂直に近い状態で配向していることがわかった。疎水化マイカ上のペルフルオロアルカン LB 膜における水の接触角は $C_{20}F_{42}$ で 155° , $C_{24}F_{50}$ で 152° と優れた撥水性を示した。また KRS-5 上のペルフルオロジアセチレン ($C_{24}F_{42}$) LB 膜の場合、 162° とさらに優れた撥水性を示した。さらに石英板上のペルフルオロジアセチレン LB 膜は UV 照射で重合し、ドーピングすることなしに非常に高い導電性を示した。

(連絡者: 林 永二) Vol.48, No.12, 1385 (1999)

[報文] 化学発光—高速液体クロマトグラフィーによるトリアシルグリセロールヒドロペルオキシドの微量分析

菅 原 達 也 ・ 宮 澤 陽 夫

東北大学大学院農学研究科 (〒 981-8555 宮城県仙台市青葉区堤通雨宮町 1-1)

化学発光—高速液体クロマトグラフィー (CL-HPLC) を用いて、トリアシルグリセロールヒドロペルオキシド (TGOOH) の微量分析のための条件を検討した。有機溶媒系 GPC カラム (TSKgel G1000H_{XL}, 東ソー) を用いることでトコフェロール類の消光反応の影響を受けずに定量的に TGOOH の検出が可能になった。このとき、TG 分子種の構成脂肪酸の違いに関わらず、TGOOH の単一の化学発光ピークが得られた。本分析条件を PV の異なる食用油 (オリブ油, サフラワー油, シソ油, 魚油) に用いたところ、TGOOH の化学発光ピーク面積と過酸化価 (PV) は良好な正相関を示した。本条件は試料油 1 mg で PV0.04 までの測定が可能であり、CL-HPLC 法は TGOOH の微量定量と初期酸化機構の検討に有効な分析法であると考えられた。

(連絡者: 宮澤陽夫) Vol.48, No.12, 1391 (1999)