

令和 4 年 6 月 20 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05623

研究課題名(和文) 相互接触したゲル間の可逆的液体移動を利用した動的難付着表面の創製

研究課題名(英文) Creation of dynamic nonfouling surfaces using reversible liquid transfer between gels

研究代表者

浦田 千尋 (URATA, Chihiro)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：40612180

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：汚れ・液滴の付着は、対象表面の機能を大きく損なうことから、これらの付着抑制効果に優れた皮膜は大きな経済効果が期待できるほか、安心・安全な社会の実現に寄与する。本研究ではゲル表面から液滴が表面にでてくる離漿(りしょう)を利用した難付着材料を設計するため、ポリジメチルシロキサン骨格を有するオルガノゲル作製における設計パラメータ(油の種類、油の量、架橋密度)が与える離漿の影響を明らかにした。また、離漿表面が非離漿表面と比較し、優れた難付着性を示すことを明らかにした。さらに、異種のゲルユニットを相互接触させ、特定のゲルユニットのみから離漿を液体成分のゲル間移動とそれに伴う離漿のパターン化に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

汚れ・液滴の付着は、対象表面の機能を大きく損なうことから、これらの付着抑制効果に優れた皮膜は大きな経済効果が期待できるほか、安心・安全な社会の実現に寄与する。本研究はこれまでの難付着性コーティングでは達成が困難であった表面機能の持続性を達成する。さらに、本研究が対象とする“ゲル”研究の多くは、ゲル単体に研究の焦点が絞られており、接触したゲル間の液体の移動現象に関しては未知の領域である。本研究では個別のゲルを接触させ、接触界面をパスとしたゲル間の液体移動現象を理解し、可逆的な液体の移動を利用し、ゲル表面形状/状態変化を可能にするものである。

研究成果の概要(英文)：Since the adhesion of dirt and droplets can greatly impair the functionality of the target surface, coatings having excellent anti-adhesion properties can be expected to have a significant economic effect and contribute to the realization of a safe and secure society. In this study, we identified the effect of design parameters (oil type, oil volume, and crosslink density) on organogel composed of polydimethylsiloxane framework, which induce oil releasing (syneresis) of organogels. It was also found that the release surface exhibited superior adhesion resistance compared to the non-release surface. In addition, we realized the patterned syneresis of organogels by combining the organogels having different crosslinking density.

研究分野：高分子機能材料

キーワード：オルガノゲル ポリジメチルシロキサン シロキサン材料 離漿 難付着性材料 架橋密度

1. 研究開始当初の背景

材料表面は常時、多種多様な付着物に曝され、一度表面が汚染されると、材料本来の性能・機能が著しく低下する。そのため、人力/動力/電力等を用いた能動的方法により、材料表面の清浄性は維持されてきた。しかしながら、能動的方法は、電力・動力源の確保、またそのコストが必須となる。一方で、これらの適用が困難な部位には、受動的方法、つまり、撥液性・難付着性に優れた表面材料が適用される。これまでに、蓮の葉表面の凹凸構造やウツボカズラの表面を模倣した、超撥液・難付着性表面に関する研究が多く報告されているが、一度付着物が表面に固着すると、そこを起点として“汚れ”が拡大するため、能動的手法による清浄表面の維持が定期的に必要となる。つまり、能動的な汚染防止機能を有する表面材料が実現できれば、外力に依存せず清浄表面を維持できると考えられる。

2. 研究の目的

研究では、ポリジメチルシロキサン骨格を有するオルガノゲルを基本ユニットとし、異種のオルガノゲルユニットを相互接触させ、液体成分のゲル間移動とそれに伴う膨潤/収縮をプログラムすることで、能動的機能（表面の変形による付着物の除去）および受動的機能（表面潤滑性を利用した汚れ付着防止）を兼ね揃えた、革新的な難付着表面の創製を目指した。

3. 研究の方法

(1)オルガノゲルの設計

研究対象であるオルガノゲルは、ポリジメチルシロキサン骨格から構成された骨格成分と任意の潤滑油成分から構成されており、骨格成分の前駆溶液中に潤滑油成分を混合し、骨格成分の架橋によってゲルが形成する(図 1)。そこで本項目では、設計パラメータ(潤滑油の種類、油の添加量、架橋密度)が与えるオルガノゲルの表面状態について調査した。潤滑油成分としては、アルカン、フェニルアルカン、直鎖ポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサンを使用した(表 1)。また、潤滑油の添加量は α (%、 $100 \times [\text{潤滑油の体積}]/[\text{骨格成分の体積}]$)と定義した。ここで、骨格成分は市販の2液混合性 PDMS 樹脂キット(Sylgard184, ダウコーニング製)を用いた。尚、Sylgardの組成についてはロスアラモス国立研究所の報告書(Denisse *et al.*, “Sylgard Cure Inhibition Characterization” 2012, LA-UR-12-25325.)を参考にした。Sylgard184 を用いたPDMS樹脂の作製においては、BASEとCuring Agent(CA)を10:1で混合することを基本設計としているが、BaseとCAの比(R: $[\text{BASE}]/[\text{CA}]$)を変えることで架橋密度を制御可能であることが報告(Lavielle *et al.*, *SoftMatter*, 2021, 17, 936)されている。

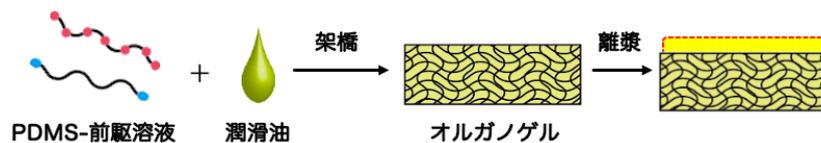


図1 オルガノゲル作製方法の模式図

(2)相互接触したオルガノゲルの表面状態

(1)で得られた知見をもとに、異なる骨格成分を有するオルガノゲルを接触させ、接触が与える表面状態や膨潤収縮挙動について調査した。

4. 研究成果

(1-1)潤滑油の分子量および添加量の影響

骨格成分である PDMS 樹脂組成を一定($R=10$)、油の添加量を一定($\alpha=300$)とし、環境温度を室温(25°C)とした場合、離漿挙動は分子量の大きさに依存した。例えば、直鎖ポリジメチルポリシロキサンを用いた場合、分子量 2000 以上の場合に離漿表面が得られた。また、アルカンの場合には、ヘキサデカンより大きなアルカンを用いると離漿性オルガノゲルが得られた。次に、潤滑油の種類に依存しない標準的なパラメータを導出するため、潤滑油を含まない PDMS 樹脂を標準試料とし、各種潤滑油成分の膨潤度測定により、潤滑油とオイル成分の親和性を推定した。図 2 に示すように、潤滑油の化学構造に依存せず、PDMS 樹脂に対し 60% 以下の膨潤度を示す潤滑油を使用すると上記設計パラメータ ($R=1, \alpha=300, 25^{\circ}\text{C}$)にて離漿性オルガノゲルが得られた。

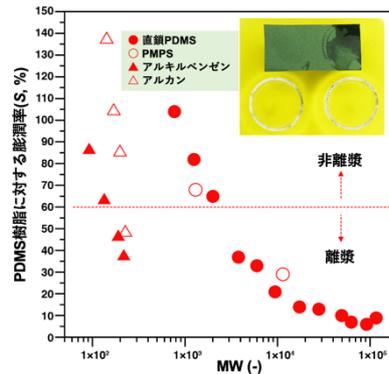


図 2 各種潤滑油の分子量と PDMS 樹脂に対する膨潤率および離漿性の関係。

表 1 使用した潤滑油の物理化学特性。

潤滑油名	略称	MW	粘度 (m·Pa.s)	密度 (g/cm ³)	表面張力 (mN/m)	流動点/融点 (°C)	膨潤率 (S, %)
デカン	C ₁₀	142.28	0.9	0.731	23.6	-29.7	138
ドデカン	C ₁₂	170.33	1.4	0.746	23.4	-12.0	105
テトラデカン	C ₁₄	198.39	2.1	0.763	26.6	6.0	86
ヘキサデカン	C ₁₆	226.44	3.1	0.775	27.4	18.0	49
トルエン	C ₇ Phe	92.14	0.6	0.870	28.4	-95.0	87
ブチルベンゼン	C ₈ Phe	134.22	1.0	0.860	29.2	-87.9	64
ヘキシルベンゼン	C ₆ Phe	190.33		0.860	29.4	-61.0	47
デシルベンゼン	C ₁₀ Phe	218.38	15.3	0.860	34.1	-14.0	38
ポリメチルフェニルシロキサン	PMPS _{1.3k}	1300*	20.0	1.010	21.5	ND	68
	PMPS _{11k}	11400*	99.0	0.990	21.3	ND	29
直鎖ポリジメチルシロキサン	L-PDMS _{0.8k}	770	4.6	0.918	19.7	-65.0	104
	L-PDMS _{1.3k}	1250	9.4	0.935	20.1	-65.0	82
	L-PDMS _{2.0k}	2000	19.0	0.950	20.6	-65.0	65
	L-PDMS _{3.8k}	3780	48.0	0.960	20.8	-65.0	37
	L-PDMS _{5.0k}	5970	96.6	0.966	20.9	-65.0	33
	L-PDMS _{8.4k}	9430	193.6	0.968	21.0	-60.0	21
	L-PDMS _{17k}	17250	485.5	0.971	21.1	-55.0	14
	L-PDMS _{28k}	28000	971.0	0.971	21.2	-50.0	13
	L-PDMS _{49k}	49350	4865.0	0.973	21.3	-48.0	11
	L-PDMS _{83k}	62700	9740.0	0.974	21.5	-48.0	7
	L-PDMS _{91k}	91700	29280.0	0.976	21.5	-43.0	6
	L-PDMS _{117k}	116500	58560.0	0.976	21.5	-42.0	9

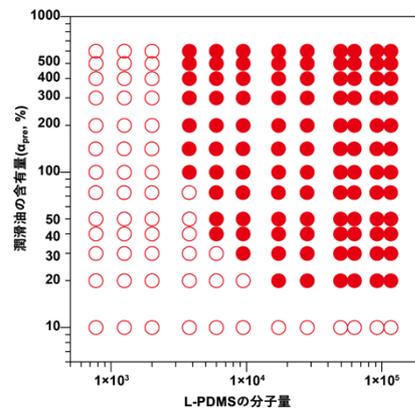


図 3 直鎖 PDMS の分子量と潤滑油の含有量の相関 (○: 非離漿性、●: 離漿性)

次に、潤滑油の添加量が離漿に与える影響について調査した。ここでは、PDMS 樹脂の組成を一定($R=10$)とし、分子量の異なる直鎖ポリジメチルシロキサンの添加量 (α)を最大 600%とした。まず、分子量が小さな直鎖ポリジメチルシロキサンを潤滑液として用いた場合、得られたオルガノゲルは α 値に依存せず非離漿性を示した(図 3)。分子量が 3780 以上の場合には、離漿性の有無は α 値に依存し、 α 値が大きくなるほど離漿しやすくなることが示された。これにより、オルガノゲルは親和性が低い潤滑油や潤滑油の添加量が多いほど離漿しやすいことが明らかとなった。

次に、分子量の異なる直鎖ポリジメチルシロキサンを潤滑油として作製したオルガノゲル表面の濡れ性および氷の付着特性について調査した。固体表面の濡れ性を知ることによって、表面特性を評価するのみでならず、表面状態を把握することができる。まず、

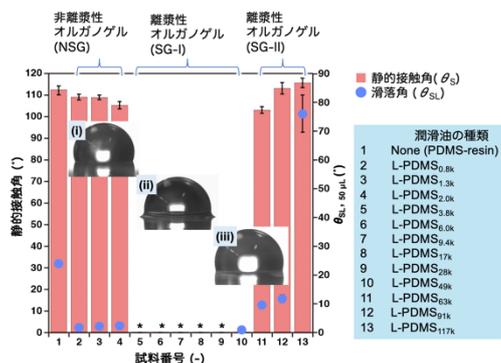


図 4 分子量の異なる直鎖ポリジメチルシロキサンを潤滑油として使用したオルガノゲル表面の濡れ特性(静的接触角および水滴の滑落角)

図 4 に示すように、オルガノゲルの表面状態に依存して、3つの状態が存在した。まず、離漿していないオルガノゲル(非離漿性オルガノゲル, NSG)について水の静的接触角を測定すると約 110° を示し、潤滑油の分子量が大きくなるほど静的接触角が徐々に低下した。直鎖ポリジメチルシロキサンは分子量に依存して、表面張力が大きくなることが知られており、その影響のため接触角が低下したと考えられる。離漿したオルガノゲル(離漿性オルガノゲル, SG)について 2 種類の表面状態が確認された。まず、やや低分子量の

直鎖ポリジメチルシロキサンを内包したオルガノゲル(SG-I)表面に水滴を静置すると、水/空気/オルガノゲル界面で明瞭な wetting ridge が観察され、SG-I 表面に潤滑液が存在していることが示された。この表面では、潤滑油の粘性が十分に低いため、表面に静置した水滴は、試料を僅か($<1^\circ$)に傾けるだけで滑落した。一方で、高分子量の直鎖ポリジメチルシロキサンを含むオルガノゲル(SG-II)表面では wetting ridge は観察されなかった。また、水滴の滑落角度は分子量増加とともに増加し、水滴の滑落角が大幅に増加した。直鎖ポリジメチルシロキサンは、その分子量が一定以上になると、主鎖の絡み合い効果により、粘度が大幅に増加することが知られている。この絡み合いによる粘度増加によって、離漿した潤滑油の流動状態が悪くなり、水滴の滑落性が悪くなったと考えられる。次に、固体の付着抑制効果を調査するため、各種オルガノゲル表面に氷柱を作製し、その剥離力(着氷力)を測定した(図 5)。例えば、無塗装のアルミニウム表面の着氷力は約 500-1000 kPa、PDMS 樹脂表面の着氷力は 100 kPa 程度の値となる。図に示すように、SG-I 表面の着氷力はほぼゼロ(測定限界以下)となり、優れた難付着効果を示した。一方で、NSG や SG-II 表面の着氷力はそれぞれ、約 5kPa および約 20kPa となり、低粘度の潤滑油を用いた SG-I が優れた難付着性を有することが示された。

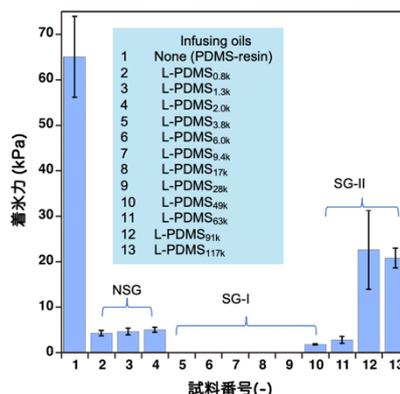


図 5 分子量の異なる直鎖ポリジメチルシロキサンを潤滑油として使用したオルガノゲル表面の着氷

次に、固体 NMR により、ポリジメチルシロキサン骨格の架橋状態を推定したところ、 α 値を一定とした場合には、NSG および SG-I の架橋密度および架橋密度分布に大きな差異はみられなかった。一方で、SG-II の架橋状態は、潤滑油を含まない PDMS 樹脂と類似しており、上述したオルガノゲルと比較して分子量密度が大きくなるとともに、架橋密度の分布がブロードとなった。加えて、SG-II の外観は透明コロイド溶液のように薄く青みがかり、骨格と潤滑油が分離していることが示された。

以上の結果により、PDMS 樹脂およびオルガノゲルおよび付着物の界面状態は図 6 のように類推している。まず、PDMS 樹脂の場合(図 6a)は、流動性のない骨格成分のみが表面に存在する。非離漿性オルガノゲルは(図 6b)、潤滑油の表面張力の影響が水滴接触角に影響があることと、PDMS 樹脂と比較して氷の付着力が大幅に低下したことから、固体表面に明瞭な潤滑油の層が存在せず、骨格成分と潤滑油の混合表面を形成していると推察した。一方で、SG-I および SG-II 表面において、いずれも表面に明瞭な潤滑液の層が存在していることは共通(図 6c および d)しているが、SG-II の架橋密度分布は PDMS 樹脂の状況に類似しているため、図 6d のようにオルガノゲル内部で潤滑油と骨格が相分離していると考えられる。



図 6 各種オルガノゲル表面構造の模式図

(1-2) 架橋密度の影響

まず、既報(Lavielle et al., SoftMatter, 2021, 17, 936)を参考に架橋密度の異なる PDMS 樹脂を作製した。架橋密度の異なる試料の直鎖ポリジメチルシロキサンに対する膨潤率を測定したところ、 $R=10$ を極小値として V 字カーブが得られた。これは $R=10$ の場合に、PDMS 原料に含まれている架橋成分(ビニル基とヒドロシル基)が量論的に反応し、架橋密度が最大値となり、つまり、膨潤率が極小値となったと解釈される。一方で、 R 値が 10 から離れると架橋成分の量論比が崩れ、不完全な架橋反応が進行し、架橋密度が低下したと考えられる。次に、 $R=10, 20, 30, 40$ で調製した PDMS 前駆溶液

に分子量の異なる直鎖ポリジメチルシロキサンを $\alpha=300$ の条件で添加し離漿挙動を調査した。図7に示すように、架橋密度と離漿に明瞭な因果関係がみられ、架橋密度が大きな試料ほど離漿しやすいことが明らかになった。

(2)相互接触したオルガノゲル表面の挙動

(1)の知見を踏まえ、架橋密度の異なるゲルを複数作製し、これらを物理的に接触させ、潤滑油の移動挙動を調査した。ここで、潤滑油の移動挙動と架橋密度状態の相関を調査するため、潤滑油をポリメチルフェニルシロキサン(PMPS)とし、架橋密度の異なるゲル同士を接触させたところ、PMPSは低架橋密度ゲルから、高架橋密度ゲルへ移動し、平衡状態へ達した。PMPSを含有するゲルは温度変化によって、可逆的な離しよう挙動を示すことをすでに報告しているが、本実験系の場合、一度平衡状態に達すると、PMPSの可逆的な移動は観察されなかった。

次に、 $R=20$ かつ $\alpha=100$ (潤滑油はPMPS)の条件で作製した非離漿性オルガノゲルを母ゲルとして、母ゲル表面上にて架橋密度の大きなオルガノゲル薄層をスキン層として硬化させ、2種類のゲルを接触させた(図8)。スキン層の形成は母ゲルの離漿挙動に影響を与えなかったが、時間経過とともに離漿がスキン層部位のみから観察された。離漿した潤滑油を拭き取っても離漿は持続したが、この離漿は不可逆的な離漿であり、温度変化を用いた可逆的な離漿を達成することができなかった。メカニズムについては明らかになっていないが、非離漿性の母ゲルからオルガノゲル薄層に油が移行し、離漿が引き起こされたためと考えられる(図9)。

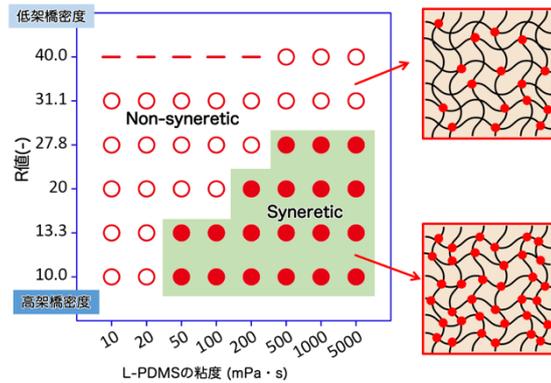


図7 架橋密度と離漿の相関。

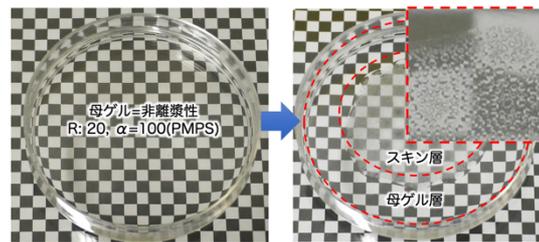


図8 スキン層付与による離漿のパターン化。

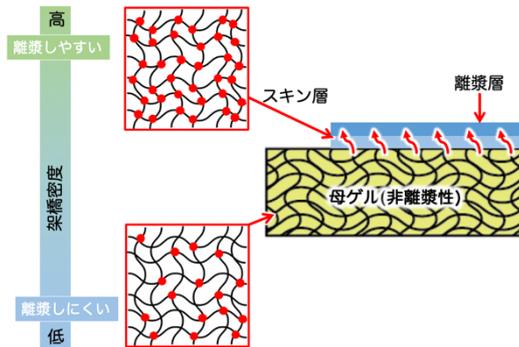


図9 架橋密度ギャップの模式図。

(3)まとめ

オルガノゲル設計パラメータ(潤滑油の種類、潤滑油の量、架橋密度)が与えるオルガノゲルの離漿状態への影響を明らかにした。本研究で実証したように、ポリジメチルシロキサン骨格を有するオルガノゲルは離漿状態において、付着した汚れや液滴に対し優れた除去性能を示す。また、架橋密度の異なるオルガノゲルを組み合わせた“オルガノゲル配列体”を作製することで、離漿部位をパターン化することも達成した。当初目標である変位の発生を、本オルガノゲル系のゲル配列体においては捉えることができなかったものの、本研究によって得られた知見は付着の無い社会の実現に寄与すると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Urata Chihiro, Nagashima Hiroki, Hatton Benjamin D., Hozumi Atsushi	4. 巻 13
2. 論文標題 Transparent Organogel Films Showing Extremely Efficient and Durable Anti-Icing Performance	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 28925 ~ 28937
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsmi.1c06815	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計2件

1. 著者名 下村政嗣	4. 発行年 2021年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 350
3. 書名 バイオミメティクス・エコミメティクス	

1. 著者名 穂積 篤	4. 発行年 2021年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 265
3. 書名 撥水・撥油・親水性材料の開発動向	

〔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	穂積 篤 (Hozumi Atsushi) (40357950)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・研究グループ長 (82626)	

6. 研究組織（つづき）

	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	佐藤 知哉 (Sato Tomoya) (40783874)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・研究員 (82626)	

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