

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02805

研究課題名(和文) ポリマープラシを利用した液体の滑落性を向上させる表面処理技術

研究課題名(英文) Surface modification using polymer brushes to improve liquid sliding properties

研究代表者

穂積 篤 (Atsushi, Hozumi)

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

研究者番号：40357950

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：ポリマープラシを利用した液体の滑落性を向上させる表面処理の開発に取り組んだ。ゾル-ゲル法により作製した重合開始基濃度を任意に制御した開始層を起点とし、大気中でポリマープラシの合成が可能な改良型原子移動ラジカル重合法により、各種モノマーを重合させることでグラフト量/密度の異なるポリマープラシを合成し、得られた表面の水に対する静的/動的ぬれ性について調査した。いずれの原料を用いた場合でも、重合の進行により、得られた表面のぬれ性が大きく変化し、特に、重合開始基濃度を精密に制御することで、得られるポリマープラシ表面の接触角ヒステリシスを小さくし、滑落性を向上させることが可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで、ポリマープラシを用いた固体の表面改質に関する研究では、ポリマー鎖がより高密度に充填された“Solid-like”な状態を作ることが撥液性を向上させるために重要であるとされてきた。本研究課題では、新たに開発したゾル-ゲル法による重合開始基密度の精密制御技術により、グラフト密度が疎でポリマー鎖が駆動できる“Liquid-like”な表面状態を作り出すことにより水滴の滑落性を向上させることが可能となった。この結果は、従来の高密度化を目指したポリマープラシの研究とは真逆の発想に基づく新しいものであり、ポリマープラシを利用したこれまでにない実用的な表面処理技術に繋がることを期待される。

研究成果の概要(英文)：We have developed a novel surface treatment technique that can improve liquid sliding properties using polymer brushes. Polymer brushes with different grafting densities were prepared using various monomers based on an improved atom transfer radical polymerization method that allows polymer brushes to be synthesized in air from an initiator layer with an arbitrarily controlled density of initiator groups prepared by a sol-gel method. The static/dynamic wettabilities of the obtained surfaces toward water were investigated. In the case of any of the raw materials, the wettability of the resulting brush surfaces changed significantly with the progress of polymerization. In particular, precise control of the concentration of the initiator groups made it possible to reduce the contact angle hysteresis of the resulting polymer brush surfaces and improve the sliding properties.

研究分野：高分子材料

キーワード：ポリマープラシ 表面化学 動的ぬれ性 滑落性 原子移動ラジカル重合法 非フッ素化合物

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

高分子鎖を基材表面に固定した“ポリマーブラシ”は、従来の有機薄膜材料とは異なった新しい構造・物性を有する材料として注目されている。ポリマーブラシを用いた固体の表面改質に関するこれまでの研究では、ポリマー鎖がより高密度 (Solid-like) に充填された状態を作ることが、耐摩耗性、摺動性、接着性、撥水/撥油性を向上させる上で重要であるとされてきた。これに対し、最近、自己組織化単分子膜などを対象にした研究により、表面官能基の運動性がぬれ性、特に液体の滑落性に大きな影響を及ぼすことが明らかになり、官能基密度を意図的に低下させることで得られる、官能基の駆動が可能な Liquid-like 表面が実用的な表面処理の観点から大きな注目を集めている。

### 2. 研究の目的

本研究では、これまでの発想とは真逆に、ポリマーブラシの密度を疎にし、ポリマー鎖が駆動することができる“Liquid-like”な表面状態を作り出すことで液体の滑落性を向上させるこれまでにない表面処理技術の開発を目指す。

### 3. 研究の方法

本研究では、ポリマーブラシのポリマー鎖の駆動性を利用し、液体の滑落性に優れた表面を実現するため、主に下記 (1) ~ (3) の3つの項目について検討を行った。

- (1) ポリマーブラシ合成の起点となる重合開始層 (SIL) の重合開始性官能基 (重合開始基, 以下, SI 基と記述) 固定化濃度制御技術の開発

研究代表者らはこれまでに、ゾルゲル法を用い、SI 基を有する有機シラン (*p*-Chloromethyl) phenyltrimethoxysilane, CMPTMS) とテトラエトキシシラン (TEOS) を酸触媒存在下でエタノールと混合することで得られる前駆溶液を用いて、各種基材 (有機・無機) 上にスピコートし、乾燥するだけで SIL を簡便に作製することができる新手法を開発してきた。本研究課題では、まず初めに、この手法を拡張し、①TEOS, ②SI 基を含有しない有機シランを添加剤として用いて前駆溶液中の CMPTMS を希釈し、最終的に得られる SIL 上の SI 基濃度を任意に制御することを目的に研究を開始した。

①では、CMPTMS を TEOS により 1 倍から  $10^7$  倍まで段階希釈し、エタノールと混合した後、0.01M 塩酸を滴下して加水分解・縮重合させることで CMPTMS 濃度の異なる SIL 前駆溶液を調製した。この前駆溶液を真空紫外光で 30 分間洗浄したシリコン (Si), ガラス, 金属 (銅), 樹脂 (アクリル, ポリカ, スチレン, ABS) 基板にスピコートし、室温で一晩乾燥させることで SIL を作製した。得られた試料の表面の化学組成をエックス線光電子分光法 (XPS), 平滑性を光学顕微鏡 (OM) および原子間力顕微鏡 (AFM), 各種基材に対する密着性を ISO 15184 および JIS K 5600-5-6 クロスカット法, を用いてそれぞれ評価した。②では、上記手法を拡張し、CMPTMS と分子構造、物理化学的な特性が類似している Phenyltrimethoxysilane (PTMS, SI 基非含有) を用いて CMPTMS を段階希釈し、TEOS, エタノールと混合した後、0.01M 塩酸を滴下して加水分解・縮重合させることで調製した CMPTMS 濃度の異なる SIL 前駆溶液を用いたゾルゲル法により SIL 上の SI 基濃度をより精密に制御した (図 1)。

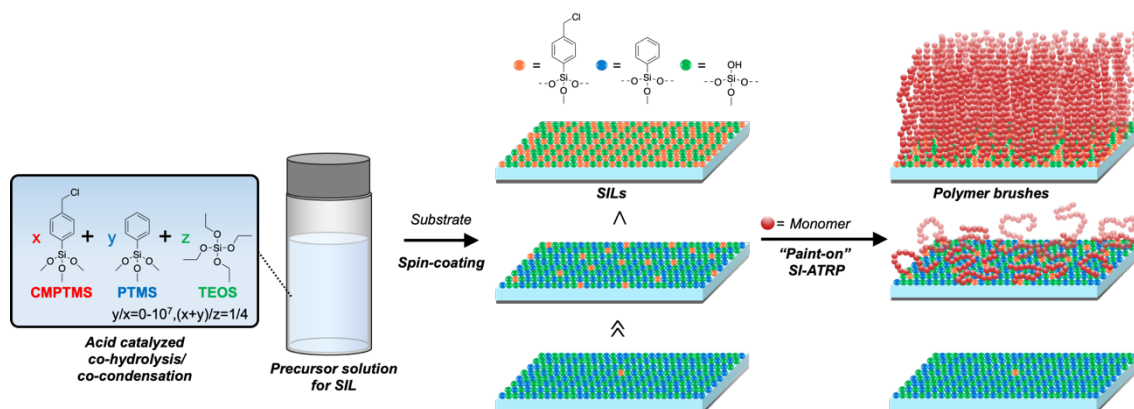


図 1 本研究課題で実施した SIL 上の SI 基固定化濃度の精密制御と“Paint-on” SI-ATRP によるグラフト量/密度の異なるポリマーブラシの合成手法の概略図。

(2) SI 基濃度の異なる SIL を用いた大気開放系表面開始原子移動ラジカル重合法 (“Paint-on” SI-ATRP) によるグラフト量/密度の異なるポリマーブラシの合成

(1) で開発した SIL を起点にし、各種モノマーを用いて “Paint-on” SI-ATRP を実施することで、グラフト量/密度の異なるポリマーブラシの合成を行った。モノマーには汎用的な疎水性モノマーであり、SI-ATRP によるポリマーブラシ合成の実績があるスチレン (St) を選択し、モノマーを塩化銅 (II),  $N,N,N',N',N'$ -ペンタメチルジエチレントリアミン, アスコルビン酸, と水/エタノール溶媒中で混合することで重合溶液を調製した。SIL を被覆した Si 基板をこの重合溶液に 2 時間浸漬し、反応させることでポリマーブラシ (PSt) を合成し、得られた試料表面の化学組成と静的/動的ぬれ性を評価した。また、(1) で開発した手法を用いることで、SI 基濃度を段階希釈できるという利点を活かし、“Paint-on” SI-ATRP が進行するために必要な SIL の SI 基濃度の下限値 (閾値) を探索した。XPS 分析の際のプロープ元素として、フッ素を含有する 2,3,4,5,6-ペンタフルオロスチレン (PFS), 硫黄を含有する *p*-スチレンスルホン酸ナトリウム (SSNa) をそれぞれモノマーとして用いて重合溶液を調製し、上記と同様の手法を用いて SIL を被覆した Si 基板を 2 時間浸漬してポリマーブラシを合成した。得られた試料表面の化学組成とぬれ性を評価することでポリマーブラシが合成されているか否かを判定した。

(3) グラフト量/密度が制御された各種ポリマーブラシによる滑落性表面の創製

(1), (2) で最適化した合成条件を用いて、各種モノマーを原料に “Paint-on” SI-ATRP によりポリマーブラシを合成し、得られた試料表面の静的/動的ぬれ性を評価した。原料には、10 種類の市販の親水性または疎水性モノマー (St, PFS, SSNa, アクリル酸メチル (MA), メタクリル酸メチル (MMA), アクリル酸ブチル (BA),  $\alpha$ -メチルスチレン ( $\alpha$ St), 4-*n*-オクチルスチレン (OcSt), アクリル酸 2-エチルヘキシル (2EHA), メタクリル酸 2-エチルヘキシル (2EHMA)) を用いた。得られた試料表面の水 (モデルのプロープ液体) に対する静的/動的 (前進/後退) 接触角を測定し、滑落性に優れたポリマーブラシを作製するための最適条件を探索した。

#### 4. 研究成果

(1) -1

図 2 に、CMPTMS を TEOS により希釈し調製した各種前駆溶液を用いて成膜した SIL 表面の塩素濃度と希釈率 (Dilution factors) との関係を示す。希釈率が大きくなるに従い、塩素濃度が低下していく傾向が確認された。一方、理論値と比較すると、いずれの場合も塩素濃度が高くなっていることがわかる。これは、有機成分である SI 基を含有する CMPTMS およびその加水分解・重縮合物の表面自由エネルギーが前駆溶液中の他の固形分よりも小さいため、成膜・乾燥時に CMPTMS が SIL 表面に濃縮したためであると考えられる。また、この傾向はバッチを変えても同じであった。しかし、本手法では、SIL 表面の塩素濃度を再現性よく精密に制御することは困難であった。

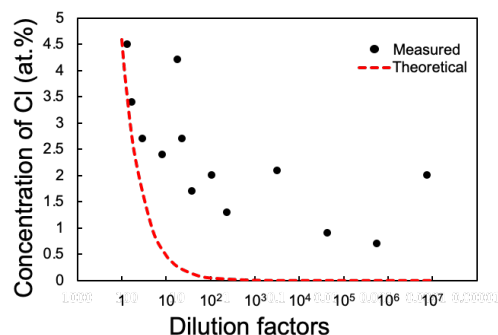


図 2 TEOS 単独で希釈した前駆溶液を用いて成膜した SIL 表面における塩素濃度と希釈率との関係。

(1) -2

そこでこの問題を解決するため、分子構造や表面自由エネルギーなどの物理化学的特性が CMPTMS と類似している PTMS を希釈剤として用い、同様の実験を行った。図 3 に、CMPTMS を PTMS で希釈した後、TEOS を添加して調製した前駆溶液 (図 1 参照) を用いて成膜した SIL 表面の塩素濃度と希釈率との関係を示す。希釈率が大きくなるに従って、塩素濃度が系統的に低下していく様子が確認された。また、塩素濃度はいずれも理論値と良く一致した。これは、CMPTMS と PTMS の表面自由エネルギーが同等であることから、両者の表面濃縮が同時に進行したものと考えられる。また、CMPTMS, PTMS 双方に含まれる芳香環によって生じる  $\pi$ - $\pi$  相互作用も表面の均質化に寄与しているものと推測される。さらに、作製した SIL 表面は巨視的にも微視的にも平滑、均質であり、各種顕微鏡を用いて様々な倍率で観察しても透明性、平滑性の低下は全く観察されなかった (図 4)。

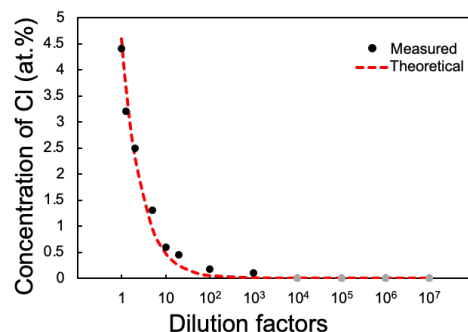


図 3 CMPTMS を PTMS で希釈し調製した前駆溶液を用いて成膜した SIL 表面における塩素濃度と希釈率との関係。



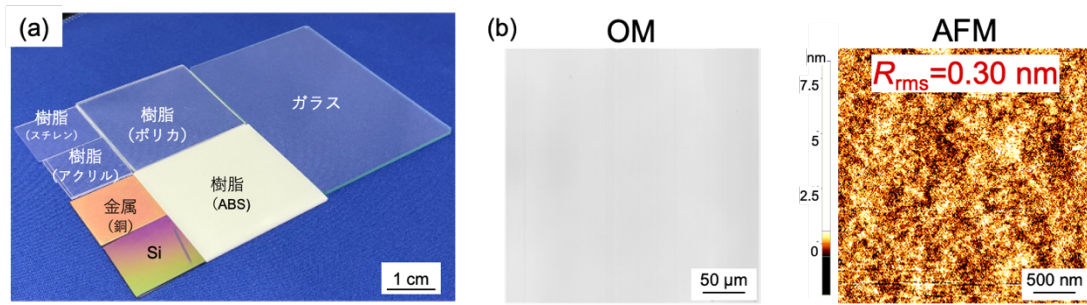


図 4 (a) 各種有機・無機基材上に形成した SIL (希釈率: 2) の外観と (b) Si 基板上的 SIL の各種顕微鏡像。

得られた SIL の各種基材に対する密着性も良好であった (クロスカット試験による剥離なし)。以上の結果から、SI 基を有する CMPTMS と類似の分子構造、物理化学的特性を有する PTMS を組み合わせることで、本研究課題の鍵となる SIL 表面の SI 基固定化濃度を精密に制御することが可能となった。

### (2) -1

図 5 に、希釈率 (SI 基固定化濃度, PTMS と CMPTMS のモル比に 1 を加えたもの,  $([PTMS]/[CMPTMS])+1$ ) を変化させて成膜した SIL から St をモノマーに用いて“Paint-on” SI-ATRP により得られた各試料表面の炭素濃度と希釈率との関係を示す。希釈率が低い領域では、重合の進行に伴い炭素濃度が増加する傾向が確認された。一方、反応前後の炭素濃度の差は、希釈率が大きくなるにつれて小さくなった。重合の開始と停止はすべての SIL 上で同時に起こっているため、合成したポリマーブラシの分子量に大きな違いはないと推測される。従って、この炭素濃度の差は、各 PSt ブラシのグラフト量/密度の違いが主な原因であると考えられる。以上から、2 種類の有機シランを用いたゾル-ゲル法と“Paint-on” SI-ATRP を組み合わせて用いることで、ポリマーブラシのグラフト量/密度を任意に制御できる可能性が示唆された。また、希釈率が  $10^3$  以上の場合、炭素濃度は重合前後でほとんど変化しなかったことから、SIL の SI 基固定化濃度に“Paint-on” SI-ATRP が進行するか否かの下限値 (いわゆる閾値) が存在していることも明らかとなった。

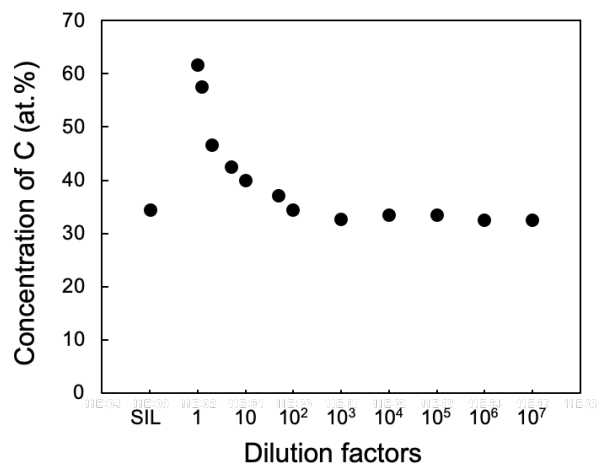


図 5 希釈率 (SI 基固定化濃度) を変化させて成膜した SIL から St を用いて“Paint-on” SI-ATRP により作製した試料表面の炭素濃度と希釈率の関係

### (2) -2

より正確な下限値を決定するため、XPS 分析の際のプロープ元素となる元素 (SIL 中にはないフッ素または硫黄) を含む 2 種類の市販モノマーを用いて上記で使用した SIL 上で“Paint-on” SI-ATRP を実施した。それぞれの試料表面の化学組成を XPS により分析したところ、St を用いた“Paint-on” SI-ATRP の結果と同様、希釈による SI 基濃度の減少に従い、ポリマーブラシ由来のプロープ元素の濃度が減少して

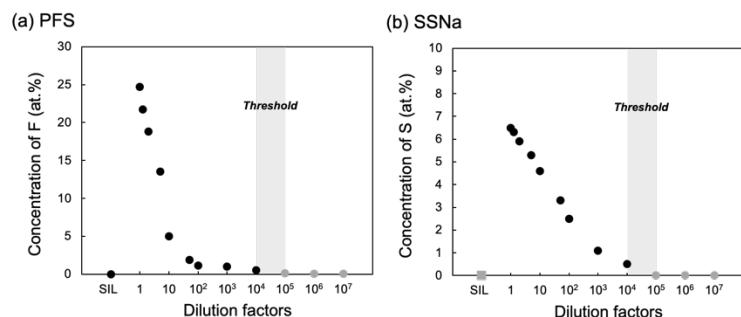


図 6 SI 基固定化濃度の異なる SIL から“Paint-on” SI-ATRP により合成した (a)PFS, (b)SSNa ブラシ表面のプロープ元素濃度と希釈率との関係。

いく様子が確認された (図 6)。これは、PSt の結果と同様、SI 基の固定化濃度を減少させることで、ポリマーブラシのグラフト量/密度についても減少させることが可能であることを示唆している。さらに、PFS (疎水性、非イオン性) と SSNa (親水性、イオン性) とともに、ポリマーブラシ合成が確認できなかった希釈率の閾値は  $10^4 \sim 10^5$  の間であった (図 6)。本技術を用いることで、モノマー中に含まれる元素の種類やモノマーの物理化学的特性 (親水性や疎水性) の影

響を受けることなく、再現性よくグラフト量／密度を制御できることが確認された。さらに、図 7 から明らかなように、水滴の静的接触角 (WCA) とポリマーブラシの合成が確認できなかった希釈率との間には相関関係があることがわかった。

以上の結果から、2 種類の有機シランを用いたゾルゲル法と“Paint-on” SI-ATRP を適宜組み合わせることで、本研究課題のひとつである、ポリマーブラシのグラフト量／密度を制御できる可能性が示唆された。さらに、ゾルゲル法を用いて SI 基濃度を精密に制御した SIL を用いることで、ポリマーブラシがグラフトされなくなる希釈率があることが確認され、ポリマーブラシ合成に必要な SI 基の臨界濃度が存在することが初めて明らかになった。

### (3)

最後に、希釈率を変化させ、SI 基濃度を精密に制御した SIL を用いてグラフト量／密度の異なる各種ポリマーブラシを合成し、水滴の滑落性を最大限に向上させることができるポリマーブラシの最適合成条件の探索を行った。

水の動的接触角の測定結果から、St のような構造中に酸素などを含む極性基がない疎水性モノマーを使用した場合、接触角ヒステリシス ( $\Delta\theta$ , 前進接触角と後退接触角の差。この値が小さいほど液体が滑落しやすい) が希釈率に大きく影響を受けることがわかった。本手法で合成した PSt ブラシの  $\Delta\theta$  は最大で約  $19^\circ$  であったが、希釈により SI 基濃度 (グラフト量／密度) を下げることで  $\Delta\theta$  は  $10^\circ$  以上減少して約  $8^\circ$  となった (図 8, 希釈率: 10)。一方、CMPTMS の希釈率が  $10^2$  を上回ると  $\Delta\theta$  が再び増加したことから、水滴の滑落性を向上させるのに最適な SI 基濃度 (グラフト量／密度) が存在することが確認できた。同様に、市販の多様な親水性または疎水性のモノマーを原料に用いて“Paint-on” SI-ATRP を実施したところ、いずれの原料を用いた場合でも、重合の進行により、得られた表面のぬれ性が大きく変化することが確認された。モノマー種によって多少のばらつきがあるものの、最小の  $\Delta\theta$  ( $\Delta\theta_{\min}$ ) を示す SI 基の希釈率は概ね  $10$ - $10^2$  であった。特に、酸素などを含む極性基がなく、構造が再編成しにくいモノマー (St,  $\alpha$ St, OcSt) では  $\Delta\theta_{\min}$  が約  $10^\circ$  前後の小さい値となった (図 9)。

以上の結果から、本研究課題で新たに開発したゾルゲル法により、SI 基固定化濃度を精密に制御することで、得られるポリマーブラシ表面の接触角ヒステリシスを小さくし ( $\Delta\theta < 10^\circ$ ), 滑落性を向上させることが可能となった。さらに詳細な分析が必要ではあるが、SI 基固定化濃度を減少させたことで、ポリマーブラシのグラフト量／密度が下がり、ポリマー鎖が駆動できる“Liquid-like”な表面状態が得られたことが低ヒステリシス化の要因になったのではないかと著者らは考えている。この結果は、従来の高密度化を目指したポリマーブラシの研究とは真逆の発想に基づく新しいものであり、ポリマーブラシを利用したこれまでにない実用的な表面処理技術に繋がることを期待される。

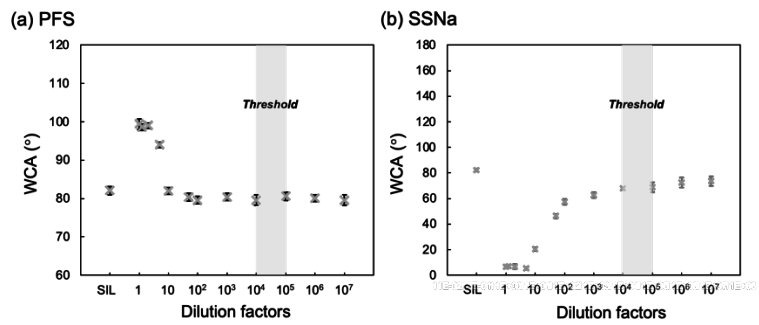


図 7 SI 基固定化濃度の異なる SIL から“Paint-on” SI-ATRP により合成した (a)PFS, (b)SSNa 表面の WCA と希釈率との関係。

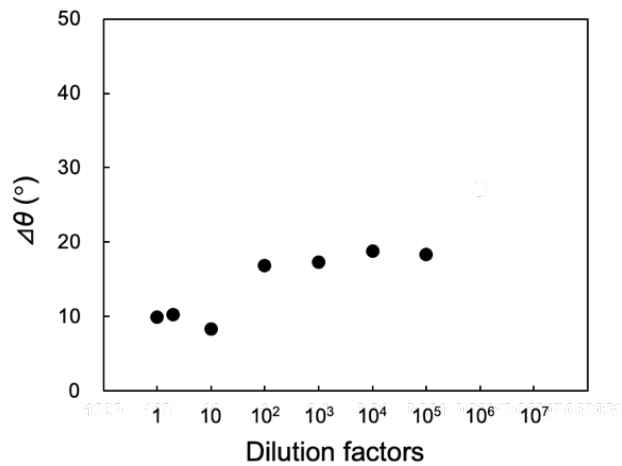


図 8 合成した PSt ブラシ表面の水に対する  $\Delta\theta$  と希釈率との関係。

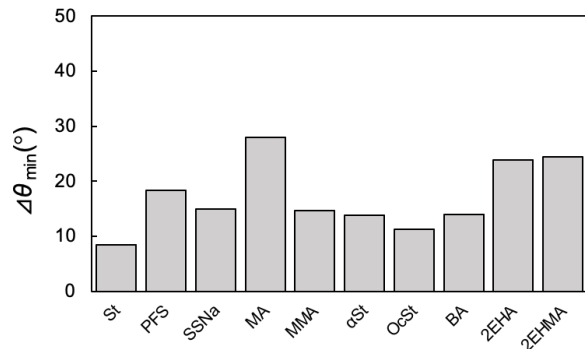


図 9 各種モノマーを用いて合成したポリマーブラシ表面の水に対する  $\Delta\theta_{\min}$ 。

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 Sato Tomoya, Dunderdale Gary J., Hozumi Atsushi*	4. 巻 3
2. 論文標題 Simple and Scalable Protocol for Producing Hydrophobic Polymer Brushes Beyond Wafer-Scale Dimensions toward Real-Life Applications	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials	6. 最初と最後の頁 1395 ~ 1405
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsapm.0c01244	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2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 佐藤知哉、中村 聡、浦田千尋、穂積 篤
2. 発表標題 Paint-on” SI-ATRP法を用いて作製した疎水性ポリマーブラシの特性評価
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤知哉、浦田千尋、穂積篤
2. 発表標題 ポリマーブラシの簡易/大面積合成技術 “Paint-on” 法を用いた固体表面のぬれ性制御
3. 学会等名 2021年 繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 穂積篤、佐藤知哉	4. 発行年 2021年
2. 出版社 株式会社AndTech	5. 総ページ数 131
3. 書名 防曇コーティングにおける最新技術動向と防曇メカニズム・評価・試験法および多機能性付与・応用展開	

〔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	浦田 千尋  (Urata Chihiro)  (40612180)	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    (82626)	
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・主任研究員    (82626)	
研究分担者	宮前 孝行  (Miyamae Takayuki)  (80358134)	千葉大学・大学院工学研究院・教授    (12501)	

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
---------	---------