

平成 30 年 5 月 22 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14073

研究課題名(和文) 界面での不凍水層形成による完全クリーン表面の創製

研究課題名(英文) Preparation of perfect clean surface by construction of non-freezing water layer

研究代表者

石原 一彦 (Ishihara, Kazuhiko)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・教授

研究者番号：90193341

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：基材表面に着氷する現象は、界面の水が氷型構造をとりにくくすることで解消でき、新しい着氷防止表面の開拓が可能となると考えた。そこで、界面の微細構造構築とその表面に適用するポリマー特性を複合し、表面にnmオーダーで不凍水層を形成させることを基盤として、氷が安定に留まらない表面の作製し、この機能評価を行なった。一定の湿潤状態を担保し、流体潤滑するために必要な100-300nmの厚さを持つ層に存在する水分子の構造について検討した。結果として、ナトリウムイオンを含むポリマーでは、氷の漂着に大きな変化が認められなかった、一方、イオンをリチウムに変更すると、氷の脱着効果が亢進された。

研究成果の概要(英文)：It was considered that the ice formation and attachment on the surface of the substrate can be solved by making water at the interface less likely to take the ice structure, and it will be possible to explore a new anti-icing surface. In view of this, it is fabricated a surface, that ice and water droplets do not stably deposit on the basis of composing the microstructure of the interface and the polymer properties applied to its surface and forming an antifreeze layer on the surface in nm order. Evaluation was carried out. It is investigated the structure of the water molecules present in the layer with a thickness of 100-300 nm necessary to ensure constant wet condition and water-fluid lubrication. As a result, in the polymer containing sodium ions, no significant change was observed in the ice formation and drift, whereas when the ion was changed to lithium, the desorption effect of ice was enhanced.

研究分野：バイオ界面工学

キーワード：ポリマーブラシ構造 水の構造 表面機能化 着氷防止

1. 研究開始当初の背景

本研究は、ポリマー溶液中の水の構造に着目し、優れた防汚性と耐着氷特性を示す表面構築とその材料の製造技術の基礎に関する。すなわち、水の凍結は、(1)水分子の基特異的水素結合ネットワーク形成によるものである、(2)ポリマーの官能基は水素結合ネットワーク形成に摂動を与える、(3)不凍水による表面での流体潤滑を実現することで他の物質の接着を阻止できる、との3つの基本となる仮説により、ポリマー電解質によるブラシ層を表面に持つ材料の製造を試みる。防着氷特性を示す表面構築は、表面自由エネルギーの観点から設計され、疎水性を与えることでこれを実現する研究が多くなされてきている。一般的には、着氷を防止するには、その付着力を 0.01kg/cm^2 以下にする必要がある。しかしながら、表面自由エネルギーの低いとされるシリコンやフッ素樹脂においても、その値は 1.0kg/cm^2 を下回らない。さらに、これらの表面は疎水性であるために、表面が他の物質で汚染された際に、この効果が消失し着氷が起こることが問題とされてきた。研究代表者は、ポリマー医用材料の開発の過程で、初期に起こるタンパク質吸着を阻止するには、水の構造をバルク水様に維持することが重要であることを示した。また、ポリマー分子の設計時に、水分子がポリマーと強く水和し、一般の凝固点では凍らない結合水(不凍水)層の形成が可能であることが明らかとなった。本研究では、界面の微細構造構築とその表面に適用するポリマー特性を複合化することで、表面に数百 nm オーダーで不凍水層を形成させ、付着物が安定に留まらない“完全クリーン表面”を持つ新規材料を創出する。

2. 研究の目的

基材表面に着氷する現象は、界面の水が氷型構造をとりにくくすることで解消でき、新しい着氷防止表面の開拓が可能となると考えた。そこで、ポリマー溶液中の水の構造に着目し、優れた防汚性と耐着氷特性を示す表面構築と、その材料の製造技術の基礎に関する研究を実践する。すなわち、水の凍結は、(1)水分子の特異的水素結合ネットワーク形成によるものである、(2)ポリマーの官能基は水素結合ネットワーク形成に摂動を与える、(3)不凍水による表面での流体潤滑を実現することで物質の接着を阻止できる、との3つの基本となる仮説をたて、界面の微細構造構築とその表面に適用するポリマー特性を複合し、表面に nm オーダーで不凍水層を形成させることを基盤として、付着物が安定に留まらない“完全クリーン表面”を持つ新規材料の創出を行う。

3. 研究の方法

材料界面に水分子の安定なクラスター構造を生成させず、生成する氷との界面に不凍

水層を形成し流体潤滑モードを実現できる材料表面の創製を、イオン水和半径が大きく、水和エネルギーの大きな高分子電解質ブラシを材料表面に形成させることにより実現する。すなわち、具体的な研究方法として、
 1) 表面に 100-300nm オーダーのポリマーブラシ層を構築する簡便な合成技術
 2) 界面におけるポリマーブラシ層の物理構造と湿潤させた際の水の構造の解析
 3) 着氷力の計測とその耐久性の評価
 4) 最終的に屋外においてその性能の評価を計画、実施する。材料表面における物質の吸着、接着、付着を阻止する“完全クリーン表面”創出に関する本研究は、革新技術としてバイオ・医療、エネルギー、環境など広範な分野への展開が期待できる。アルカリ金属のイオンは大きな水和エネルギーを有するために、親水性を示す。これはイオン周囲に強く水分子が配向するためである。すなわち、その水和層の中では、水分子同士に水素結合が生じにくく、安定なクラスター構造を形成しない。さらに、低温においても、不凍水層となるため、この部分が脆弱層となり着氷力が低下する。例えば、リチウムイオンの水和エンタルピーは -520kJ/mol と大きく、水中で結合水を捕捉して安定な八面体構造となる。この近傍で水が凍結すると、その結合角が 104.3° から 109.5° となり氷の六方晶が生成するが、ここには数分子層の不凍水が存在する。これが脆弱層となり、着氷力を大きく低下させると考えられる。そこで、材料界面に水分子の安定なクラスター構造を生成させない材料表面の創製を、(1)表面に 100-300nm オーダーのポリマーブラシ層を構築する簡便な合成技術(図1)、(2)界面におけるポリマーブラシ層の物理構造と湿潤させた際の水の構造の解析、(3)着氷力の計測とその耐久性の評価、さらにを(4)最終的に屋外における防汚性および耐着氷性の評価を計画、実施する。

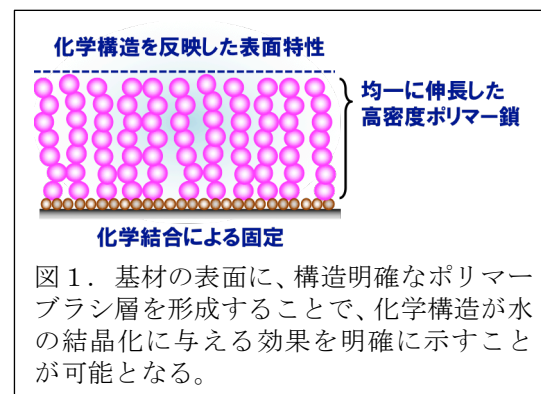


図1. 基材の表面に、構造明確なポリマーブラシ層を形成することで、化学構造が水の結晶化に与える効果を明確に示すことが可能となる。

金属やポリマー塗装面に“完全クリーン表面”を作り出す手法として、原子移動ラジカル重合(ATRP)開始基から、アルカリ金属イオンを対イオンとするカルボキシレート基を有するモノマーを重合する。まず、表面への開始基の固定反応を以下の2通りを検討する。

(a)カテコール基が結合されたポリアミンに ATRP 開始基を導入したプライマーを合成する。(b)光反応で表面と直接結合する ATRP 開始基を合成する。(b)法では、金属表面の場合、予めシランカップリング剤にて有機分子層を表面に生成させる必要があるが、(a)法では、カテコール基と金属酸化物との直接反応が可能である。これらで前処理した基材を、通常の ATRP 重合あるいは電子移動により活性基が再生する原子移動ラジカル重合 (Activators Re-Generated by Electron Transfer Atom Transfer Polymerization,ARGET ATRP)を適用して、ポリマーブラシ層を作製する。その際にポリマーブラシ層の厚さが、流体潤滑するために必要な 100-300nm になるような条件を見いだす。

アルカリ金属イオンとして、リチウムイオン、ナトリウムイオンを選択し、これを対カチオンとするカルボキシレートモノマーをからなるポリマーブラシ構造の物理構造を、X-線光電子分光、顕微多重反射赤外分光、液中エリプソメトリー、および界面近傍の透過型電子顕微鏡観察により解析する。とくに、ポリマー鎖の密度、ポリマー層の厚さは、水の構造を制御し流体潤滑を実現するために重要なパラメーターとなるために、厚さが 100-300nm の範囲で検討する。耐久性や機能性などで必要ならば、新にモノマーの合成を実施する。その際に、モノマーユニット中のカルボキシレートアニオン数を変化させて、効率よく水層を形成できるように工夫する。また、官能基の高さの効果も考慮に入れる必要があるために、トリメチルアンモニウムカチオンとヨウ化物イオンの組合せについても探索する。ポリマー鎖末端に蛍光分子を導入したポリマーブラシ層を利用して、レーザー共焦点顕微鏡、底面より全反射蛍光顕微鏡によりポリマー鎖の膨潤状態を観察する。これを水中エリプソメトリーで解析したデータと総合して、ポリマーブラシ層の水中における構造を確定する。

擬似環境において、ポリマーブラシ層を形成した各種基材の着氷状態の経時変化を観察する。さらに、屋外での使用では、各種付着物が多くなることが予想される。このような表面に対するポリマーブラシ層の効果について屋外に基板を 1-2 ケ月間放置することで評価する。防汚性と耐着氷性を併せ持つことが求められるために、洗浄法に関する情報も集積する。

4. 研究成果

基材表面に着氷する現象は、界面の水が氷型構造をとりにくくすることで解消でき、新しい着氷防止表面の開拓が可能となると考えた。そこで、ポリマー溶液中の水の構造に着目し、優れた防汚性と耐着氷特性を示す表面構築と、その材料の製造技術の基礎に関する研究を行なった。水の凍結は、(1)水分子の特異的水素結合ネットワーク形成による、

(2)ポリマーの官能基は水素結合ネットワーク形成に摂動を与える、(3)不凍水による表面での流体潤滑を実現することで物質の接着を阻止できる、との 3 つの基本となる仮説をたて、界面の微細構造構築とその表面に適用するポリマー特性を複合し、表面に nm オーダーで不凍水層を形成させることを基盤として、付着物が安定に留まらない表面の作製し、この機能評価を行なった。まず、金属表面に原子移動ラジカル重合)開始基を固定化し、ここからカルボキシレート基を有するモノマーを重合した。この際にポリマーブラシ層の厚さが、流体潤滑するために必要な 100-300nm になる条件を決定した。

カルボキシレート基にアルカリ金属イオンとして、リチウムイオン、ナトリウムイオンを反応した表面を作製した、得られたポリマーブラシ構造を、X-線光電子分光、顕微多重反射赤外分光、液中エリプソメトリー、および界面近傍の透過型電子顕微鏡観察により解析した。これらの分析の結果、ポリマーブラシ層は基材表面全体を覆い、その厚さも 1nm 程度の凹凸で比較的均一であることが明らかとなった。さらにこの表面の水に対する接触角は小さくなり、親水性の高い表面であることがわかった。この試料を、一定の湿潤状態を担保し、ポリマーブラシ層中に存在する水分子の構造について検討した。赤外分光測定の結果、ポリマー電解質ブラシ内の水は、ポリマー鎖に相互作用していることが推測される。事実、北野らの報告によると、ポリアクリル酸が水に溶解する際に、水分子同士の水素結合が約 3 個であるが、イオン化するとその数が 5-6 個となることが示されている。このことは水分子同士の水素結合形成は氷生成の主たる原因となることを考慮すると、氷着の防止に効果があると期待できる。

寒冷地の擬似環境において、ポリマーブラシ層を形成した各種基材の着氷状態の経時変化を観察した。さらに、実際の屋外での使用では、各種付着物が多くなることが予想されたため、ポリマーブラシ層の効果について屋外に基板を放置することで評価した。結果として、ナトリウムイオンを含むポリマーでは、氷の漂着に大きな変化が認められなかった、一方、イオンをリチウムに変更すると、氷の脱着効果が亢進された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 0 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計 0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.mpc.t.u-tokyo.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石原 一彦 (ISHIHARA, Kazuhiko)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号：90193341

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()