

令和 3 年 5 月 18 日現在

機関番号：82626

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2020

課題番号：19K23501

研究課題名(和文) バイオミメティクス自己修復滑液表面での潤滑現象解明と低粘度潤滑流体保持技術の開発

研究課題名(英文) Elucidation of Lubrication Phenomena on Biomimetic Self-Repairing Liquid-Infused Surfaces and Development of Low Viscosity Lubricant Retention Technology

研究代表者

真部 研吾 (Manabe, Kengo)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・研究員

研究者番号：80848656

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：生物から発想を得たバイオミメティック・エンジニアリングは幅広い課題解決の可能性を秘めている。特にウツボカスラを模倣した液体注入表面(LIS)は、透明性や防汚性、自己修復性が注目を集めている。しかし、これまでLISは対液体について検討されてきたが、トライボロジーの観点での報告がなく、エネルギーの高効率化に不可欠な基盤技術として潤滑表面への発展が期待される。そこで本研究ではLIS型バイオミメティクス潤滑表面を構築した。表面形状と濡れ性の制御により注入液体が表面を自己修復的に被覆し、固体物質に対する潤滑性能が向上し、摩擦係数0.05の低摩擦性を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究課題により構築された新規の潤滑流体表面については、これまでに実現されてこなかった固体、液体、粘性・粘弾性の付着を同時に防止する表面の構築に成功しており、基礎科学的観点、実用化の観点の両面から意義が大きい。特に、世界にさきがけて新規LISが機能的なトライボロジー表面を設計するための大きな可能性を示すことができ、次世代の潤滑表面技術を代表するものになると考えられる。本研究課題で得られた知見は、付着・接着・滑りに関わる表面に新たな洞察を与えるものであり、今後のさらなる発展が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Biomimetic engineering, inspired by living organisms, has the potential to solve a wide range of problems. In particular, liquid-infused surfaces (LIS), which mimic pitcher plants, have attracted attention for their transparency, antifouling, and self-healing properties. However, although LIS has been investigated for counter-liquid, it has not been reported from the viewpoint of tribology, and it is expected to be developed into a lubricating surface as a fundamental technology essential for high energy efficiency. In this study, we developed a LIS-type biomimetic lubricating surface. By controlling the surface morphology and wettability, the infused liquid self-heals and coats the surface, improving the lubrication performance against solid materials and achieving a low friction coefficient of 0.05.

研究分野：複合材料および界面関連

キーワード：バイオミメティクス トライボロジー 撥水 交互積層法 自己修復 ソフト・インターフェース 表面濡れ性 Liquid-Infused Surface

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。

1. 研究開始当初の背景

超親水、超撥水に代表される表面濡れ性制御は、従来、生物模倣、すなわちバイオミメティクスによる表面機能化によってもたらされてきた。特に、過去十数年においては、蓮の葉を模倣した超撥水表面は、その液体忌避性に注目が集まり、科学的な基礎研究及び実用化の側面から数多くの研究が生み出されている。しかしながら、その超撥水表面の研究の進展に伴い、いくつかの課題も明らかになってきた。特に、低表面張力の液体忌避には有効的ではなく、またその超撥水特有の表面による微細な凹凸構造が耐摩耗性という点においてボトルネックとなってしまう。

そこで近年注目されている新たなバイオミメティクス表面機能化が、ウツボカズラを模倣した液体注入表面 (Liquid-Infused/Impregnated Surfaces, LIS) である。この表面は総称として LIS と呼ばれ、低表面エネルギーの下地表面上に流体を保持することによって成立し、低表面張力の液体に対しても良好な滑落性を示す。また、表面に保持されているものが流体であるために、その流体部分がスクラッチ等による何らかの損傷を受けたとしても、その流体が下地面を覆い、液体滑落性を持続できるという流体表面の自己修復性能という特徴を持つ。また、新規バイオミメティクスの発展に伴い、従来研究においては、その表面化学組成・幾何学構造を制御することによって、滑液対象に最適な表面を構築してきた (Wang et al. Nature 2018, Amini et al. Science 2017)。研究代表者はこれまでに多孔質構造の作製技術を応用することで、高透過率反射防止性防氷 LIS (Manabe et al. ACS Appl. Mater. Interfaces 2014)、血液付着防止・凝固抑制 LIS (Manabe et al. ACS Appl. Mater. Interfaces 2015)、温度応答性光学・濡れ性制御 LIS (Manabe et al. ACS Nano 2016) の開発に着手してきた。これらの技術は適切な表面構造と潤滑層の選択に基づき、LIS の産業応用範囲の拡大に寄与してきたといえる。

一方で、この LIS については、上述の液体に対する忌避特性の知見は溜まってきているが、対固体や対粘性・粘弾性物質についてはほとんど研究が行われていない。対象物質が固体となるトライボロジーにおいて LIS の研究は全く進んでおらず、LIS 型バイオミメティクス表面の潤滑表面への発展が期待される。特に従来と異なる潤滑現象を解明することで、ウツボカズラ模倣表面が有する潤滑油の吸着やエネルギー的な流体安定化がさらなる低摩擦表面を生み出し、また別の特徴として自己修復性を有する表面を構築することが期待できる。

それゆえに、「バイオミメティクス自己修復滑液表面を潤滑表面へ展開した場合にどのような潤滑現象が生じるか」について、研究代表者がこれまでに実施した LIS 開発の知見と評価技術を活用することで、物理・化学・トライボロジーの各々の観点から解明していく。

2. 研究の目的

本研究では、これまでトライボロジー領域で検討が行われていない自己修復性 LIS 型滑液表面を潤滑表面へと発展させ、同技術から低粘度潤滑流体の保持技術を開発することを目的とする。表面エネルギーを基に対固体物質に適応可能な自己修復性 LIS の構築方法の確立、潤滑表面状態の解明、低粘度潤滑流体保持膜の開発という 3 点において独自性と創造性を有する。

3. 研究の方法

本研究では、接触する固体に対して十分な平滑性を有する下地層 (Base Layer, BL) に、荷重に応じて潤滑油層 (Liquid Layer, LL) を吸着させ、表面と摩擦対象固体の間に潤滑油を保持することで、固体が新規 LIS に接触していても滑りやすさを維持して大幅に摩擦を低減することができる平滑な LIS を開発した。吸着型の LL を開発するために、液体が吸着した滑らかな表面と、BL/LL の界面における π -COOH 相互作用に基づく新しい潤滑油自己供給戦略を導入した。構成は図 1 のとおり、表面にフェニル系シラン由来の π 化合物を充填した平滑な BL と、LL として -COOH 基を持つオレイン酸を用いて LIS を構築した。

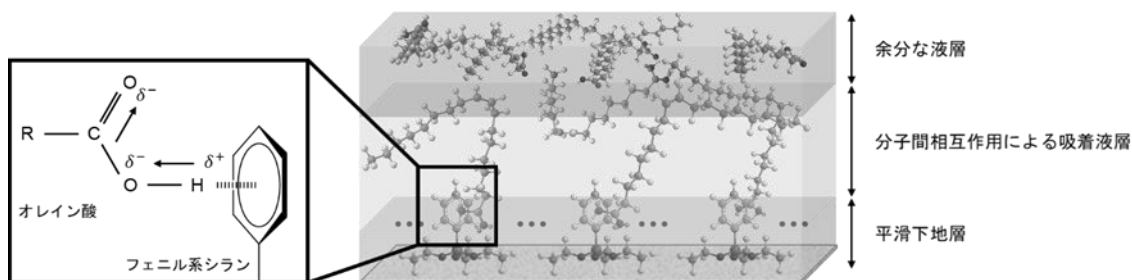


図 1：新規 LIS の構成材料と構築イメージ。

4. 研究成果

(1) 粘弾性・粘性物質の忌避特性

粘弾性・粘性物質の付着、滑り性を評価するために、種々の食品を用いて、非コーティングおよび新規 LIS がコーティングされたガラス基板上でその滑り性能を評価した(図 2)。その結果、ガラスでは全ての食品が表面に付着したまま残留してしまっただが、新規 LIS においては、全ての食品を完全に滑落させ、表面に汚れはなく、高い透明性を維持した。これは新規 LIS の滑りやすい平滑な BL と LL が材料の表面への付着を防ぐためであり、粘弾性材料や粘性液体の忌避に高い有効性を示すことがわかった。

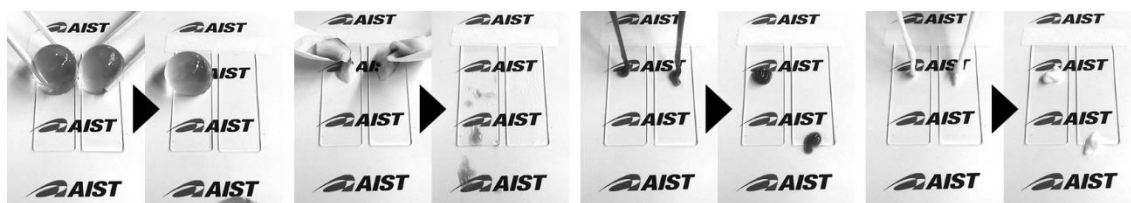


図 2：様々な食品の付着性試験。左から、ゼリー、プリン、ケチャップ、マヨネーズ。

(2) 対固体における摩擦係数

固体の滑り性であるトライボロジー特性を評価した。ガラス基板、ガラス基板にオレイン酸を滴下した表面、下地層のみ、新規 LIS (下地層+オレイン酸) において摩擦係数を比較した。50 mN、100mN の荷重をかけて摩擦を行った場合の平均摩擦係数の結果を図 3 に示す。ガラス基板では荷重の大きさに対する依存性が小さく、50 mN と 100 mN の荷重下でのガラス基板の平均摩擦係数は、それぞれ 0.71 と 0.72 であった。オレイン酸を LL として下地層を有さないガラス基板に滴下して摩擦を行ったところ、摩擦係数は 0.2 以下を示した。下地層である BL をコーティングしたガラス基板では、ベアのガラス基板よりも摩擦係数は高くなり、0.8 を超えた。これは摩擦により BL が摩耗され、その結果表面粗さが上昇したためである。本研究で作製した新規 LIS (下地層 BL+オレイン酸 LL) において摩擦係数を評価したところ、50 mN の場合に平均摩擦係数 0.05、100 mN の場合に平均摩擦係数 0.08 を示し、他の表面と比較して劇的に摩擦係数を低下させる効果を発揮した。

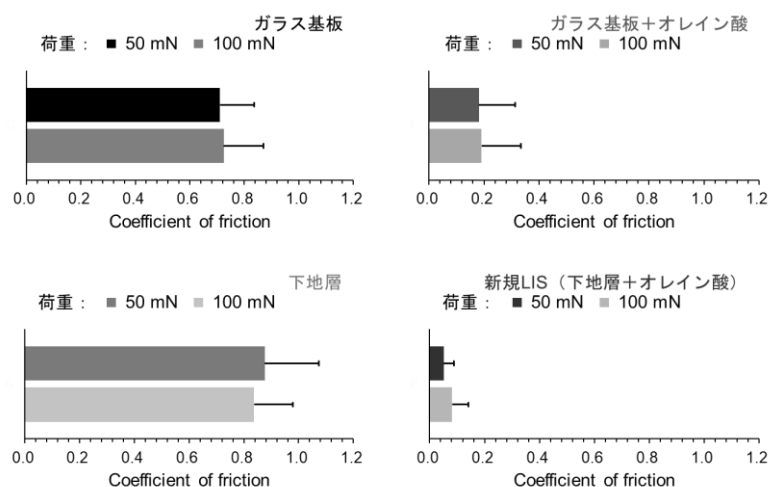


図 3：各表面における平均摩擦係数。ガラス基板 (左上)、ガラス基板にオレイン酸を滴下した表面 (右上)、下地層 (左下)、新規 LIS (下地層+オレイン酸) (右下) における摩擦係数。グラフ内の上段が荷重 50 mN、下段が荷重 100 mN。

(3) 摩擦の進行に伴うトライボロジー特性の評価

摩擦状態の詳細な分析のため、摩擦の進行度に対する摩擦係数の推移を評価した(図 4、5)。ガラス基板では摩擦開始時点から摩擦係数は上昇を続け、摩擦係数 1.0 に達した後、なじみ効果により低下し、平均摩擦係数は 0.71 を示した。表面は摩擦開始から摩擦による摩耗が進行し、その摩耗によりばらつきは大きかった。一方で、新規 LIS では摩擦開始時点から低摩擦状態を維持し、そのまま上昇せずに、平均摩擦係数は 0.05 を示した。摩耗が進行していないために、摩擦係数のばらつきは小さかった。また、その他の表面についても、摩擦係数の推移を評価したところ、ガラス基板にオレイン酸を滴下した表面

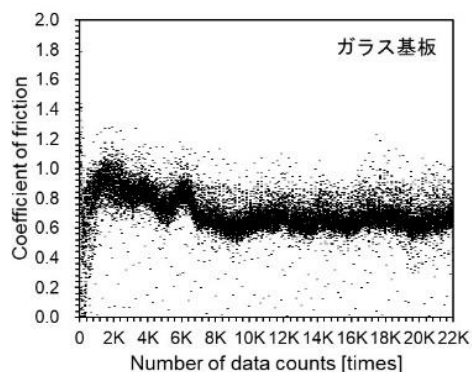


図 4：荷重 50 mN の摩擦下におけるガラス基板の摩擦係数推移

においては、平均摩擦係数は 0.2 と比較的低い値を示したが、表面に摩擦材が接触してしまうために、ばらつきが非常に大きくなってしまった。これはオレイン酸のような低粘度、低表面張力の潤滑流体を表面に保持することが難しく、荷重に対する耐性も低いことから引き起こされる。また、下地層の BL のみの表面においても摩擦接触及び摩耗進行に伴い、摩擦係数が大きく変動していることが判明した。このことから、オレイン酸を効果的に表面に保持し、摩擦相手材間に保持することが低摩擦かつ摩耗低減に寄与するといえるが、従来の様な単純な親水表面ではその効果が十分に発揮することができず、本研究の核となっているウツボカズラ模倣の潤滑流体吸着表面が有効であることが示された。

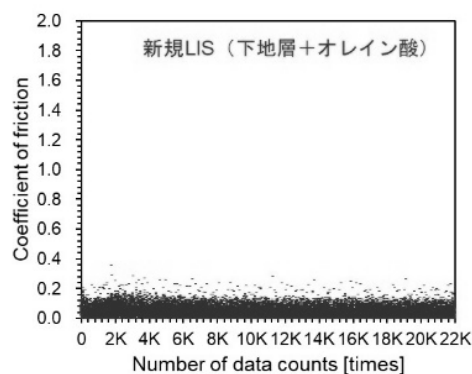


図 5：荷重 50 mN の摩擦下における新規 LIS の摩擦係数推移

(4) 摩擦後の表面変化

摩擦後の表面損傷の評価を 3D レーザ一頭微鏡に評価した結果を図 6 に示す。ガラス基板における摩擦後の表面観察を実施したところ、往復摩擦の摺動箇所において、摩耗が進行し、大きく表面が損傷していることが観察された。3 次元画像においても明確な損傷が確認でき、摺動箇所が凹み、また、摺動における折返し箇所において摩耗による切削痕が確認でき、摩擦係数の上昇要因となっていた。一方で、本研究で構築した新規 LIS (下地層 BL+オレイン酸 LL) においては、50 mN の荷重では接触痕がほとんど見られず、摩擦相手材同士が接触していないことが判明した。また、100 mN の荷重をかけた場合の摩擦試験後の表面を観察したところ、新規 LIS においても下地層表面が損傷していることがわかった。しかしながら、前述のとおり、この新規 LIS においては、平均摩擦係数は 0.08 であり、摩耗損傷した表面やオレイン酸のみを載せた表面と比較して 2 分の 1 の摩擦

係数である。本研究の特徴は、オレイン酸を弱い分子間相互作用により表面に吸着させることで、表面におけるエネルギー安定性と潤滑油の流動性を両立した点である。ゆえに、本研究における実験結果は、従来では、高負荷がかかる表面においては、摩擦相手材同士が接触せず、表面が摩耗されることが重要視されてきたが、仮に摩耗されたとしても素早く潤滑油層が表面を満たすことができれば、摩擦材間に安定的に潤滑油を保持することができ、低摩擦係数を発揮することができることを示しており、新たなバイオミメティクス・トライボロジーを提示することに成功した。

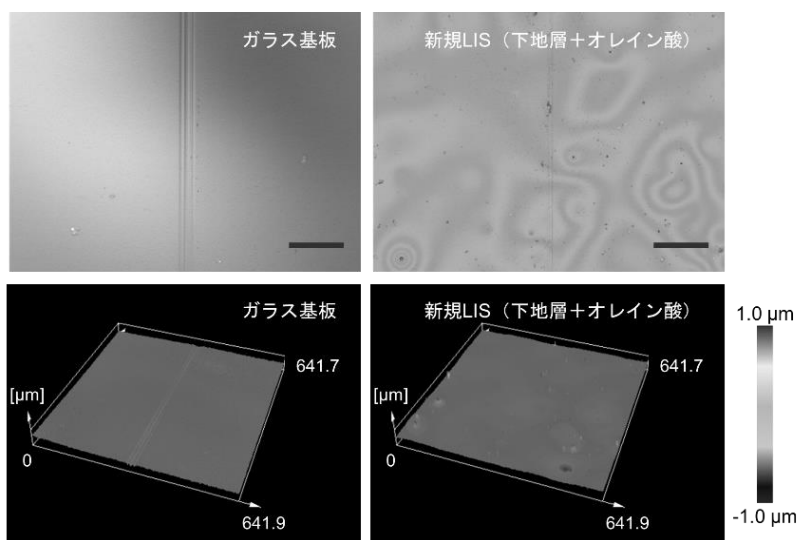


図 6：荷重 50 mN の摩擦後の表面観察と 3 次元高さ評価

以上より、本研究課題により構築された新規 LIS は、表面の濡れ性制御、分子間相互作用、潤滑流体の表面張力により選択される容易で制御可能な設計、透明な潤滑流体を用いることによる光学透明性、従来の液体忌避特性だけではなく様々な粘性・粘弾性の物質の付着を阻害する高い防汚性、摩耗により損傷した箇所に潤滑流体を自動的に供給する自己修復性、そして摩擦低減効果などの多機能性を備えた滑性平滑表面であることが示された。特に、これまでに固体、液体、粘性・粘弾性の付着を同時に防止する表面はなく、世界にさきがけて新規 LIS が機能的なトライボロジー表面を設計するための大きな可能性を示すことができ、次世代の LIS 技術を代表するものになると考えられる。本研究課題で得られた知見は、付着・接着・滑りに関わる表面において、潤滑流体表面を構築することで課題解決を実現できるという、新たな洞察を与えるものであり、今後のさらなる発展が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Manabe Kengo, Nakano Miki, Hibi Yuko, Miyake Koji	4. 巻 7
2. 論文標題 Self Supplying Liquidity Oil Adsorbed Slippery Smooth Surface for Both Liquid and Solid Repellency	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advanced Materials Interfaces	6. 最初と最後の頁 1901818 ~ 1901818
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/admi.201901818	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 -

1. 著者名 Manabe Kengo, Nakano Miki, Hibi Yuko, Miyake Koji	4. 巻 7
2. 論文標題 Liquid Infused Surface: Self Supplying Liquidity Oil Adsorbed Slippery Smooth Surface for Both Liquid and Solid Repellency (Adv. Mater. Interfaces 2/2020)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advanced Materials Interfaces	6. 最初と最後の頁 2070016 ~ 2070016
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/admi.202070016	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Manabe Kengo	4. 巻 142
2. 論文標題 Growth of porous chitin-nanofibrous structure via layer-by-layer self-assembly under existing ionic effects for antireflective and antifogging coatings	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Progress in Organic Coatings	6. 最初と最後の頁 105599 ~ 105599
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.porgcoat.2020.105599	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 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件／うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Kengo Manabe, Seimei Shiratori
2. 発表標題 Growth of porous nanofiber structure via layer-by-layer self-assembly under ionic effects for antireflective and antifogging coatings
3. 学会等名 45th International Conference on Micro & Nano Engineering (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 真部 研吾、中野 美紀、日比 裕子、三宅 晃司
2. 発表標題 透明性・防汚性・低摩擦性を有するウツボカズラ模倣 -OH相互作用型平滑表面
3. 学会等名 2019 年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Manabe Kengo、Nakano Miki、Hibi Yuko、Miyake Koji
2. 発表標題 Biomimetic Slippery Smooth Coatings with Lubricant Liquid for Transparency, Antifouling, and Friction Reduction
3. 学会等名 29th Annual Meeting of MRS-J (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Manabe Kengo、Miyake Koji
2. 発表標題 Designable/Transparent/Antifouling Slippery Smooth Coatings with Lubricant Liquid for Friction Reduction
3. 学会等名 International Nanotribology Forum 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 真部 研吾
2. 発表標題 ウツボカズラ模倣による表面機能化と付着抑制
3. 学会等名 第67回 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 真部 研吾、中野 美紀、栗原 一真、三宅 晃司、則包 恭央
2. 発表標題 自己組織化高分子多層膜の修復時間調整と機械学習による修復時間予測
3. 学会等名 MRM Forum 2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 真部 研吾、中野 美紀、栗原 一真、穂苅 遼平、三宅 晃司
2. 発表標題 Tuning water-induced self-healing speed of weak polyelectrolyte multilayers via layer-by-layer self-assembly
3. 学会等名 30th Annual Meeting of MRS-J
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 自己修復多層薄膜およびその製造方法	発明者 真部研吾	権利者 国立研究開発法人産業技術総合研究所
産業財産権の種類、番号 特許、2020-125567	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

<p>研究者個人ホームページ https://sites.google.com/view/kengo-manabe-research/home</p>

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

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