オムニフォビシティ滑液表面

天神林 瑞樹^a, 守谷 越夫^a, 白鳥 世明^a

^a慶應義塾大学 理工学部(〒223-8522 神奈川県横浜市港北区日吉 3-14-1)

Biomimetic Slippery Surfaces with Omniphobicity

Mizuki TENJIMBAYASHI^a, Takeo MORIYA^a and Seimei SHIRATORI^a

^aFaculty of Science and Technology, Keio University(3-14-1, Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 223-8522)

Keywords : Omniphobicity, SLIPS, Biomimetics

1. はっ水・はっ油両方の機能を有する

オムニフォビシティ滑液表面の概要と特徴

近年、ナノテクノロジーの発達により、物質表面にナノレベルで構造制御出来るようになった。それにより、様々な機能を有したコーティングやフィルムが開発されている。その中で、物質表面の汚れ防止の観点から超はっ水・はっ油膜の研究が長く行われてきた。従来報告されてきたはっ水・はっ油のアプローチは主にはすの葉表面の階層的な微細凹凸構造を模倣したものであった。この微細構造は基板表面と対象液体との接触面積を減少させるため、対象液体が球に近い形状となる。それにより、コロコロと物質表面を対象液体が転がりながら、流れていく。筆者らは、このハスの葉構造を活用して、自動車表面のはっ水コーティング(2005年)やヨーグルトの付着しない蓋材の研究開発(2009年)に従事してきた。しかし、この微細な凹凸構造を持った表面は依然として、圧力や物理的耐久性に乏しい、光を散乱させるため透過性が低い、微小液体が凹凸内に入り込んでしまう等の課題が未だに残っているため、実用化される用途が限定されている。これらの課題を克服するアプローチとして2011年にNature誌にウツボカズラの内壁の構造を模倣したSlippery Liquid Infused Porous Surface (SLIPS)という新しいタイプのはっ水・はっ油表面(オムニフォビシティ表面)が報告された¹⁾。食虫植物であるウツボカズラは内壁表面にマイクロオーダーの凹凸構造を有しており、その表面が水分や分泌液によって覆われている。この表面に虫が止まると足の先についた油とウツボカズラの分泌液の親和性が悪いため、分泌液の流動性により虫はウツボカズラの体内へ滑り落ちてゆく²⁾。Nature誌に報告されたSLIPSはスポンジのような多孔質構造に低表面エネルギー処理を施し、フッ素系の潤滑油を染み込ませて作製している。多孔質構造はウツボカズラの内壁の凹凸構造を、潤滑油はウツボカズラの分泌液をそれぞれ模している。潤滑油が水や油などの滑落対象の液体と混ざらないものであり、多孔質構造にしっかりと保持されることが必要となる。これを満たせば、対象液体が潤滑油の上部で安定し、潤滑油の流動性

によって表面を液体が滑っていくような滑液コーティングが可能である。SLIPSは表面が潤滑油の液膜に覆われているため、微細な凹凸構造を有する超はっ水・超はっ油表面に対して以下の3つの優位性がある。

- ①圧力や滴下衝撃に対して安定した滑液性
- ②透明性が高い
- ③自己修復性能を有する

超はっ水面の場合、高い圧力下や滴下衝撃に対して、一定の力以上がかかると微細な凹凸構造内に液滴が入り込んでしまうため、Cassie状態からWenzel状態に移転してしまい接触角低下を引き起こす。これによりそのはっ水性能が著しく低下する。それに対してSLIPSは、下地の多孔質構造が潤滑油によって覆われており平滑面となっているので、圧力や衝撃がかかっても対象液滴が凹凸構造に侵入することはない。これにより、Wenzel状態に移転することがなく、低い接触角でも液体を滑らせることができる(図1(a))。

前述したように、SLIPSは凹凸面が潤滑油によって覆われており、最表面は平坦となっている。そのため、凹凸による光の散乱が非常に小さくなるため、表面での散乱が小さくなる。さらに、下地層と潤滑油との屈折率の差が下地層と空気層との屈折率差よりも小さくなるため、その界面での反射や散乱が抑えられる(図1(b))。

超はっ水面の場合、表面の凹凸構造自体がそのはっ水性に寄与しているため摩擦などにより凹凸構造が壊れてしまうとその性能を失ってしまう。これは超はっ水面が機械耐久性に乏しい理由である。それに対してSLIPSは表面が潤滑油の液膜で覆われているので、機械的外力により下地層および潤滑油層が奪われてしまったとしてもその部分を潤滑油が再度覆うため、SLIPSとしての性能を失うことはないためである(図1(c))。

このようにSLIPSは潤滑油の液膜を持つことで超はっ水にはない数多くの優位点や特性を持つことが分かる。この性質を利用して、汚れ防止の応用だけでなく様々な分野で応用するための関連研究が急速に進められている。

図1 超はっ水膜と比較した SLIPS の優位性。

- (a) 衝撃や高い圧力に対しても潤滑油が凹凸構造内に液滴侵入するのを防ぐ。
 (b) 表面が液膜による平坦な面なので、光散乱が小さくなる。
 (c) 凹凸構造が壊れても、潤滑油が欠陥部分を覆うため性能を失わない。

2. オムニフォビシティ滑液表面の原理

続いて、SLIPS のメカニズムについて詳しく述べることにする。SLIPS を報告した初期の研究によると、SLIPS が成立するには以下の3つの条件を満たす必要がある。

- ① 潤滑油が多孔質の下地に十分に浸透し、下地全体を覆うこと。
- ② 下地層は滑液対象よりも大きな濡れ性があること。
- ③ 潤滑油と滑液対象が混ざり合わないこと。

条件①から潤滑油に使用する液体は滑液対象よりも低表面エネルギーである必要がある。これは Young の式³⁾から液体の表面張力が小さいほど接触角 θ が小さくなりぬれ広がることが分かる。さらに、Wenzel の式⁴⁾より下地の表面粗さは濡れ性を強調するため、潤滑油が安定的に濡れ広がり、保持するには下地層が多孔質である必要がある。下地の多孔質層に潤滑油がしっかりと保持されることで最表面に油膜が形成され、流動性を持つようになる。SLIPS 上に対象の液体が乗るとその水滴の重さによりわずかに沈み込みが起こる。この液体が下地に触れることなく潤滑油の液膜上に安定するには潤滑油の厚み H もそれを考慮した厚さが必要となる。SLIPS は潤滑油の流動性によって対象の液体を滑らせるためには、図1のように下地は完全に覆われて潤滑油のみの液層が存在する必要がある。これを数式として表現すると潤滑油層の厚

みを H 、下地層の厚みを h として $H > h$ が成立する必要がある。 $H < h$ の場合は、下地の凹凸が露出してしまい、滑落対象が下地に引っかかってしまう(図2(a-c))。

条件②より潤滑油が滑液対象よりも下地層に大きく濡れる必要があるため、下地層は低表面エネルギーである必要がある。①②のことを定量的に理解するために、SLIPS が成立するための下地層・潤滑油・滑液対象の表面エネルギー及び界面エネルギーを考慮したエネルギーの安定性から考えてみる。

図3に示すような3つの状態を考えてみる。それぞれの状態の全界面・表面エネルギーの合計を E_1 , E_2 , E_A とする。この3つの状態の中で SLIPS 成立にとってもっとも避けなければいけないのは下地層に対象液体が安定する状態 A である。そのためには状態 A が最も不安定な状態となればよい。つまりは E_A がこの3つの状態の中で一番高くなり、ほかの E_1 , E_2 はそれよりも値が小さくなればよい。これは、振り子などが静止状態で力学的エネルギーの最も小さい振れの中心点で安定することと同じ原理である。

この条件を満たすためには $E_A - E_1 > 0$, $E_A - E_2 > 0$ となればよい。つまりは、以下の式を満たすことが必要な条件となる。

$$R(\gamma_B \cos \theta_B - \gamma_A \cos \theta_A) - \gamma_{AB} > 0$$

$$R(\gamma_B \cos \theta_B - \gamma_A \cos \theta_A) + \gamma_A - \gamma_B > 0$$

R は下地層の表面粗さ、 γ_A , γ_B は A, B それぞれの表面張力、

図2 潤滑油の厚みによる影響。

- (a) 潤滑油上の水滴の重さにより、わずかに沈み込みが生じる。潤滑油の厚みを H 、下地層の厚みを h として、SLIPS 成立には $H > h$ が必要な条件ではあるが、沈み込みの分も考慮しなくてはならない。
 (b) $H > h$ の場合、SLIPS 上の液体は滑らかに滑ってゆく。
 (c) $H < h$ や沈み込みによって下地層に液体が触れる場合、対象液体が下地層に引っかかり滑りが悪くなる。

図3 各状態の表面・界面エネルギーの合計値。(状態1: 潤滑油が下地層に染み込み滑液対象が潤滑油上で安定している状態, 状態2: 下地層に潤滑油が安定して染み込んでいる状態, 状態A: 滑落対象の液体が下地層に染み込んでいる状態)
 状態1, 2が安定となるためには状態Aのエネルギーの合計値 E_A が E_1 , E_2 よりも高い必要がある。 $E_A - E_1 > 0$, $E_A - E_2 > 0$ が SLIPS 成立のための判定式となる。

γ_{AB} は界面張力, θ_A , θ_B は A, B それぞれの平坦面の基板上での接触角を表している。

条件③より、これまで SLIPS の表面・界面エネルギー総和から安定性を考えてきたが、これはあくまでも潤滑油と滑液対象が非混和性であることを前提にしたものである。潤滑油と対象液体が混ざり合えば、そもそも滑落することはないため、これは必要な条件となる。

これらの条件を満たすために Nature 誌で報告された最初の SLIPS 膜ではフッ素系の潤滑油が用いられた。対象液体が多様である場合これらの条件をすべて満たす潤滑油は多くはないが、滑らせる対象が限定されたり用途が限定されたりする場合、潤滑油はフッ素系だけでなくそれに応じて幅広く選択することが可能である。

3. オムニフォビシティ滑液表面の課題と進展

3.1 簡易作製可能なフレキシブル滑液表面(Gel-SLIPS)

オムニフォビシティ滑液表面である SLIPS は、①ナノ～マイクロ凹凸構造の作製②低表面エネルギー処理③潤滑油層

の形成、という3段階の作製工程を有する。そして、いずれかの工程において、長時間・高温・真空プロセス・大規模装置を必要とするなど、手間やコストがかかってしまう。製膜対象の表面形状や素材の制約も生まれるため、汎用性を狭めてしまう。そこで、筆者らは簡易作製可能な(作製時間<5分)自立型フレキシブル GEL-SLIPS 膜を開発した⁵⁾。

SLIPS の作製工程においては、低表面エネルギー処理が特に手間やコストがかかってしまうのが難点であった。主に用いられる低表面エネルギー処理は、フッ素化合物の焼成製膜やカップリング法、化学気相蒸着法などの複雑な工程が多い。従ってもともと低表面エネルギー材料であるフッ素系ポリマーに対してナノ～マイクロ凹凸構造を作製・制御することができれば、低表面エネルギー処理が不要となる下地層の作製が可能である。筆者らはフッ素系樹脂の一種である poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) を用い、非溶媒誘起相分離法(NIPS法)によって多孔質マイクロ構造体を作製した。簡単に説明すると、高分子を溶解させた溶液に対して非溶媒を添加することで、非溶媒が溶液内に拡散す

る。そして溶媒の揮発によりポリマーが固化した後に、非溶媒を除去することで多孔質ポリマー構造体を作製する方法である。筆者らは、PVDF-HFPを溶解させた溶液に Dibutyl phthalate (DBP)を添加し、相分離させ、その後 DBPのみを除去することで多孔質構造体を作製した。その後、潤滑油として perfluoropolyether (PFPE)をしみこませることで SLIPS を作製した(図4(a-c))。この時、全工程の作製時間は5分以内であり、常温常圧工程での作製が可能である。作製した SLIPS は多孔質ポリマー上に潤滑油を含むオルガノゲルのフィルムであり、筆者らは Gel-SLIPS と称している。図4(d-e)に示されるように、Gel-SLIPS は薄膜として自立させることができ、曲面製膜も可能である。このように Gel-SLIPS は5分以内の簡易作製とフレキシブル性を有しつつ、SLIPS 特有のオムニフォビシティ・透明性を両立した(特許出願中)。さらに従来の SLIPS に見られなかった特徴として、自立膜として基材から引きはがして他の場所に貼り付けることも可能である。これにより成膜が困難な場所への簡易コーティングや、使用後の SLIPS の再利用が期待できる。

3. 2 潤滑油自己補充型滑液表面

SLIPS は潤滑油層の形成によってオムニフォビシティ滑液性能を示す。しかし、時間変化に伴う潤滑油の揮発は SLIPS の滑液性能・光学特性・自己修復性を劣化させてしまう。そこで近年、潤滑油層を長期的に維持する研究がおこなわれている。Howell ら⁶⁾は、植物が葉脈を通じて養分を葉全体に行き渡らせる機能に注目し、生態模倣した SLIPS を報告している。つまり図5(a)に示されるように下地層の凹凸構造を葉脈のようにすることで、主幹に多量に保持された潤滑油が細部の毛管を通じて表面全体に補充されていく。図5(b)に、葉脈有り無しの SLIPS を 70℃の環境に放置した際の潤滑油量の変化を示す。同図に示すように葉脈型 SLIPS は葉脈のない SLIPS と比較して潤滑油の損失量が少ないことが分かる。これは葉脈の主幹から徐々に潤滑油が補充されるため、

表面での潤滑油の揮発が緩やかになったと考えられる。また、Miranda ら⁷⁾は、イオン液体の不揮発性に注目し、フッ素系イオン液体を潤滑油とした SLIPS を作製した。イオン液体を含浸した SLIPS は高温・真空・UV 環境下においても滑液性能を維持した。Urata ら⁸⁾は、ヨーグルトから水分が出る離しようという現象に注目し、潤滑油を必要な時にだけ表面に補充するゲル材料：Self-lubricating Organogel (SLUGs)を報告した。SLUGs は撥液性液体とゲル前駆体を混合した状態でゲル化させることで、潤滑油が内部から染み出す材料となっている。離しよう現象は温度によって液体の染み出しが制御できるため、無駄な潤滑油の損失を抑制できる。例えば、SLUGs は氷点下において撥液性液体が染み出し、氷を滑落させることができる。

図5 (a)葉脈型 SLIPS の模式図と(b)葉脈あり SLIPS 及び葉脈なし SLIPS の加熱時間に対する潤滑油量の変化。葉脈型 SLIPS は潤滑油の損失が小さいことが確認される。(ACS より許可を得て掲載)

図4 (a) NIPS 法による Gel-SLIPS の作製方法。
 (b) NIPS 法により作製された下地層の電子顕微鏡像。
 (c) Gel-SLIPS 上での水滴の様子、約 5 度の傾斜で水滴が表面を滑落していく。
 (d) Gel-SLIPS がガラス基板より自立し、その表面で水滴を滑落させる様子を示す。
 (e) Gel-SLIPS を眼鏡のレンズに製膜したもの。レンズの曲面に成膜後も透明性を維持しつつ液体を滑落させることが確認できる。(ACS より許可を得て掲載)

3. 3 固体滑液表面

SLIPS の発展に伴い、固体表面上の分子鎖が液体のように流動的に駆動する固体滑液表面(Liquid-like 膜)が報告されている⁹⁾。固体滑液表面は疎水性の駆動型分子鎖を修飾した平坦性の高い表面であるため、液体接触角が高いわけではない。しかし、平坦かつ液体との相互作用が小さいため、様々な液体を滑落させることができる。これまで固体滑液表面は、単分子膜・ポリマーブラシ・有機無機ハイブリッド被膜などによって実現されてきた。特に有機無機ハイブリッド被膜は優れた液体滑落特性を示しており、Wang ら¹⁰⁾はシリコンアルキル複合ブラシによるハイブリッド被膜によって接触角ヒステリシスがほとんどない滑液表面を報告している。

4. オムニフォビシティ滑液表面の応用

オムニフォビシティ滑液表面は、透明性・滑液性・自己修復性を有することからさまざまな応用が検討されている。本節ではオムニフォビシティ滑液表面の応用展開及び研究例を報告する。

4. 1 医療応用

生体に害のない材料を用いて SLIPS を作製し、医療応用を試みる研究が報告されている。筆者ら¹¹⁾は水素結合と除去過程を含む交互積層法を用いて、それぞれカニの甲羅・海藻の主成分であるキトサン・アルギン酸による多孔質下地構造を作製した。その後、下地構造に対してフッ素フリー材料で低表面エネルギー処理を行った。作製した下地層はアーモンドオイルに対して超親油性を、血液に対して撥液性を示した。その結果アーモンドオイルによる SLIPS を作製し、前

述の SLIPS エネルギー安定性に関する条件を満たしていることを確認した。さらに筆者らは生体適合性 SLIPS が血液付着防止性能に加えて血液凝固防止性能を有することを示した(図 6 (a), (b))。しかし、潤滑油にアーモンドオイルのようなフッ素フリー液体を用いた場合、水や水分量の多い液体は滑落できるものの、多くの油は滑落できないため、用途は水溶液や血液などの水系液体に限定され、生体適合性材料とオムニフォビシティの両立まではいかなかった。一方、著者ら¹²⁾は生体由来材料による SLIPS を内視鏡レンズに応用することで、レンズが体液や血液によって視界を妨げないコーティングを開発した(図 6 (c))。これにより内視鏡手術などにおいて術時間の短縮に伴い患者の負担が低減することが期待される。

4. 2 防水コーティング

これまで防水コーティングには、蓮の葉から着想を得た超はっ水表面が有効とされてきた¹³⁾。しかし、超はっ水表面はナノ・マイクロ構造を有するため凹凸内部での氷核や水蒸気の形成を抑制できない。その結果、霜の形成を抑制できない。そこで近年 SLIPS による防水特性が盛んに研究されている。著者ら¹⁴⁾は、未処理膜、超親水膜、超はっ水膜、SLIPS における防水特性を、低温湿潤下における霜形成時間で比較した。その結果、凍結抑制時間は SLIPS > 超はっ水膜 > 超親水膜 > 未処理膜の順に優れていた(図 7)。しかし、SLIPS は超はっ水膜と比べて優れた防水性能を示す一方で、これまで長期にわたって防水特性を実現した報告例は存在しない。近年の研究では不凍液を含浸した SLIPS^{15),16)}や、下地と潤滑油との相互作用が小さい SLIPS を作製することで着

図 6 生体適合性 SLIPS における (a) 血液の転落挙動と (b) 血液凝固試験。血液が凝固するまでの時間を測定 (ACS より許可を得て掲載)。 (c) 内視鏡レンズに血液付着防止コーティングをした際のマウスの胃の内部視界 (RSC より許可を得て掲載)。

図7 未処理膜, 超親水膜, 超撥水膜, SLIPSにおける防水試験。湿度 80%RH, 室温 10℃ の環境下で膜を 10℃ から -10℃ まで徐々に下げていき, その時の膜表面での霜形成の様子を観察することで特性評価を行った。(ACS より許可を得て改訂, 掲載)

氷力を低減するアプローチが注目されている⁸⁾。しかし, Rykaczewski ら¹⁷⁾は SLIPS において潤滑油が氷の形成とともに損失していくことを報告している。つまり SLIPS の根本問題である潤滑油の枯渇を解決することも長期的な防水膜の形成に有効なアプローチであると考えられる。

4.3 食品応用

SLIPS の技術を食品容器の内壁に用いることで, ケチャップやマヨネーズが容器内に残らずきれいに取り出せる容器が実用化されている¹⁸⁾。この技術により SLIPS コーティングを施したビン容器は, 蓋を下に向けるだけで内部のケチャップが容器に付着することなく出し切ることができる。これは曲面製膜可能な下地層を容器内部にコートし, さらに生体適合性の潤滑油(主に植物由来の油)を含浸させることで製膜している。他にもヨーグルトやケチャップ, はちみつなどの付着を抑えることができる。容器内部では潤滑油が揮発しづらい状況にあり, 人が触れないため潤滑油の劣化が少なく, SLIPS に適した応用の一つといえるだろう。製造工程に課題もあるが今後の開発が期待される。

5. 今後の展開

オムニフォビシティ滑液表面は, 潤滑油の枯渇が根本的な課題である。しかし, 潤滑油の揮発を抑えるために粘度を増加させるもしくは固体化すると, 潤滑油層の流動性が小さくなるため滑落性(特に滑落速度)が損なわれてしまう。特に超撥水膜上では液滴が表面を等加速的に転がっていくのに対して SLIPS 上では液滴がほとんど等速でゆっくりと滑落していく。つまり滑液膜上では液滴は十分な運動量を持つことが難しく, 例えば固体滑液表面はマヨネーズやジャムなどの高粘度液体を転落させるのに十分な液滴運動量を与えられない。また, 低粘度液体を保持した SLIPS は優れた滑液性能を示す一方で液膜の耐候性が低い。

今後の展開としては, 液体滑液性能と耐候性の両方を高める必要があると考える。SLIPS の耐候性を高めるために潤滑油を自己補充するもしくは潤滑油の損失を抑えるための応答性を付与することが必要となる。なおかつ滑液性能を高めるための革新的アプローチが求められるだろう。

(Received June 28, 2016)

文 献

- 1) T. S. Wong, S. H. Kang, S. K. Tang, E. J. Smythe, B. D. Hatton, A. Grinthal, J. Aizenberg ; *Nature*, **477**, 443 (2011).
- 2) H. F. Bohn, W. Federle ; *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **101**, 14138 (2004).
- 3) T. Young ; *Philos. Trans. R. Soc. London*, **95**, 65-87 (1805).
- 4) R. N. Wenzel ; *Ind. Eng. Chem.*, **28**, (8), 988 (1936).
- 5) I. Okada, S. Shiratori ; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, (3), 1502 (2014).
- 6) C. Howell, T. L. Vu, J. J. Lin, S. Kolle, N. Juthani, E. Watson, J. C. Weaver, J. Alvalenga, J. Aizenberg ; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, (15), 13299 (2014).
- 7) D. F. Miranda, C. Urata, B. Masheder, G. J. Dunderdale, M. Yagihashi, A. Hozumi ; *APL Mat.*, **2**, (5), 056108 (2014).
- 8) C. Urata, G. J. Dunderdale, M. W. England, A. Hozumi ; *J. Mater. Chem. A*, **3**, (24), 12626 (2015).
- 9) D. F. Cheng, C. Urata, M. Yagihashi, A. Hozumi ; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **51**, (12), 2956 (2012).
- 10) L. Wang, T. J. McCarthy ; *Angew. Chem.*, **128**, (1), 252 (2016).
- 11) K. Manabe, K. H. Kyung, S. Shiratori ; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, (8), 4763 (2015).
- 12) S. Nishioka, M. Tenjimayashi, K. Manabe, T. Matsubayashi, K. Suwabe, K. Tsukada, S. Shiratori ; *RSC Adv.*, **6**, (53), 47579 (2016).
- 13) L. Cao, A. K. Jones, V. K. Sikka, J. Wu, D. Gao ; *Langmuir*, **25**, (21), 12444 (2009).
- 14) M. Nosonovsky, V. Hejazi ; *ACS nano*, **6**, (10), 8488 (2012).
- 15) K. Manabe, S. Nishizawa, K. H. Kyung, S. Shiratori ; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, (16), 13985 (2014).
- 16) J. Chen, R. Dou, D. Cui, Q. Zhang, Y. Zhang, F. Xu, X. Zhou, J. Wang, Y. Song, L. Jiang ; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, (10), 4026 (2013).
- 17) K. Rykaczewski, S. Anand, S. B. Subramanyam, K. K. Varanasi ; *Langmuir*, **29**, (17), 5230 (2013).
- 18) J. D. Smith, R. Dhiman, A. T. Paxson, C. J. Love, B. R. Solomon, K. K. Varanasi ; U.S. Patent No. 8,940,361. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office. (2015).