

炭酸ガスによって表面の粘着・摩擦特性を可逆的に コントロール可能なスマートポリマー材料の開発

岐阜大学 工学部 化学・生命工学科

三輪 洋平

1. はじめに

外部刺激に応答して可逆的に物性を変化させる刺激応答性材料は、スマート技術の発展を支える中核材料として、近年ますます重要視されている。温度、pH、光、機械的応力、あるいは気体といった環境刺激に対する刺激応答性材料の自律的な応答性を利用することにより、複雑な制御系を必要とせずに適応挙動を示すことが可能となる。その結果、自己制御型センサー、ソフトアクチュエータ、ならびに高エネルギー効率材料の開発が刺激応答性材料によって促進される。また、センシング、作動、環境適応性を材料そのものに直接組み込むことで、刺激応答性材料は次世代インフラおよび技術において中心的役割を果たすことが期待されている。その中でも、タック性や摩擦といった材料の機械的表面特性を切り替える戦略は、工具用グリップ、ブレーキ材料、産業用ロボットハンド、床材や日用品向けコーティングなど、多様な応用可能性を有することから、特に大きな注目を集めている¹。

二酸化炭素 (CO₂) は地球温暖化の原因となる主要な温室効果ガスであり、早急な回収および削減が求められているが、その一方で、無毒・無臭・生体適合性を有し、空气中に豊富に存在するため、安価かつ持続的に利用可能である。このような背景から、CO₂は材料物性を制御する外部刺激として注目を集め、多様な CO₂応答性ポリマーが開発され、近年いくつかの総説も報告されている²。報告例には、CO₂により透明性、粘度、あるいはミセル構造が変化する高分子溶液から、CO₂応答によって弾性率が変化するゲルに至るまで、広範な系が含まれる。しかしながら、粘着性に応答する CO₂応答性ポリマーは依然として限られている。

CO₂を粘着に最初に応用したのは Weiss らであり、彼らは少量のアミンで修飾したポリジメチルシロキサン (PDMS) が、室温では液体として振る舞う一方、CO₂曝露によりゲル化し、ガラスや金属などの基板に対して強い粘着性を示すことを明らかにした³。また、Li らは、ポリ(エーテルスルホン) およびポリ(エチレンオキシド) の粘着性が CO₂曝露により増加することを報告した⁴。さらに申請者らは、側鎖金属カルボキシレート部位の凝集により形成された物理架橋型 PDMS エラストマーが、CO₂に反応して顕著な軟化を示すことを見だし、さらに、このエラストマーシートの粘着性が CO₂下で可逆的に増加することを示した⁵。さらに最近では、Cunningham と Jessop らが、第三級アミンポリマーの CO₂誘起水溶化を利用することで、炭酸水により容易に剥離可能な感圧接着剤を開発した⁶。また、申請者らは、CO₂曝露によりガラス化(硬化)するエラストマーを創製し、CO₂存在下では表面タックが瞬時に消失することを最近報告している⁷。

以上のような例が存在するものの、粘着性(タック)が CO₂に反応するポリマー材料は依然として希少である。特に、コーティングや表面スキンとして利用可能なシート状材料で、かつ CO₂下でタックが増加する系は、申請者らにより報告された CO₂可塑化 PDMS エラストマーに限られている⁵。この系における CO₂非存在下と存在下のタック変化は約 3 倍にとどまり、比較的小さい。一方、本研究では、従来材料よりも簡便に合成可能なアミン修飾 PDMS エラストマーシートにおいて、CO₂曝露によりタックが 50 倍以上増加することを示す(図 1)。さらに、

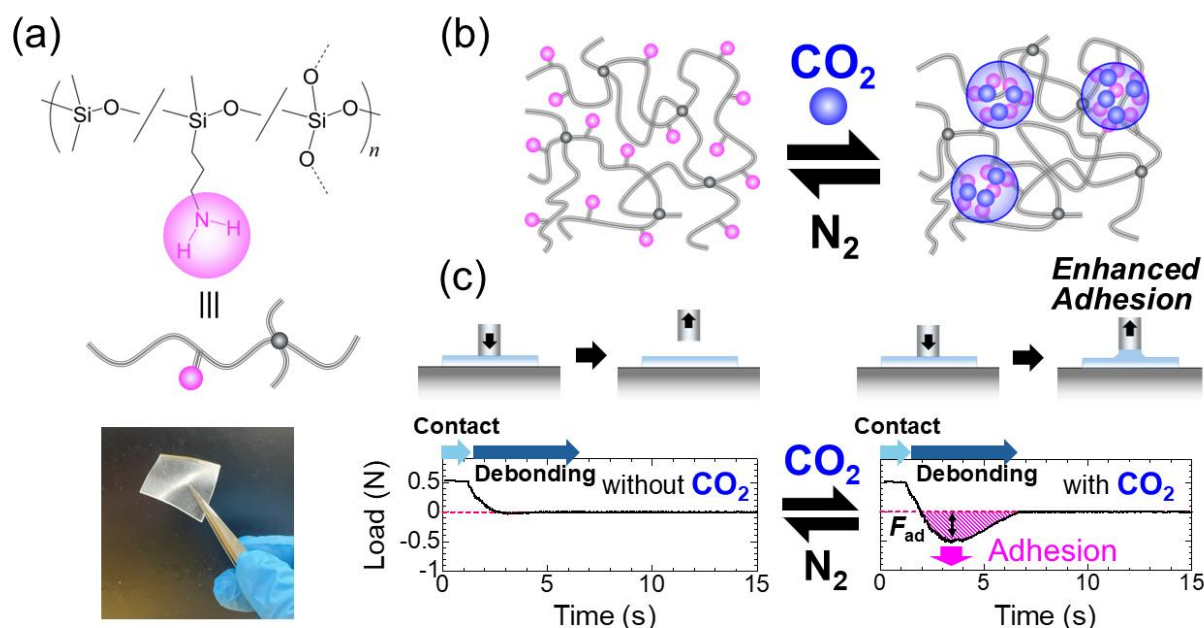


図 1.(a) xM(y)試料の化学構造、模式図、および外観写真。(b) CO₂曝露に伴うアミン PDMS エラストマーの形態変化。(c) アミン PDMS エラストマーの CO₂スイッチャブル粘着挙動。

アミン含有量および架橋密度が CO₂誘起粘着挙動に及ぼす影響を検討し、タック向上が材料の粘弾性特性の変化と密接に関連していることを明らかにした。

2. 試料作成と測定

アミン官能化 PDMS エラストマーシートの調製

アミン官能化 PDMS エラストマーシートは、ワンポット脱水縮合反応により調製した。得られたエラストマーは xM(y)と表記し、ここで x および y はそれぞれ 3-アミノプロピルジエトキシメチルシランおよびテトラエチルオルトシリケートのモル百分率を表す。代表例として、10M(2.0)の合成法を以下に示す。

ジエトキシジメチルシラン (29.69 g、 2.00×10^{-1} mol)、3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン (4.361 g、 2.28×10^{-2} mol)、テトラエチルオルトシリケート (0.9477 g、 4.55×10^{-3} mol)、および水 (12.63 g、 7.01×10^{-1} mol) を混合し、室温で 24 時間、55 °C で 24 時間、さらに 96 °C で 5 時間、順次攪拌した。その後、反応混合物をポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 製ディッシュに注ぎ、約 25 mm 角のガラス基板を浸漬した。続いて 135 °C で 17 時間減圧加熱することにより、ガラス基板上に厚さ約 0.9 mm のコーティングを形成したエラストマーシートを得た。比較のため、アミンを含まない PDMS エラストマーシートは Sylgard 184 を用いて調製した。ベース樹脂 (13.59 g) と硬化剤 (1.358 g) を約 5 分間混合し、真空下で脱気して気泡を除去した後、約 25 mm 角のガラス基板を含む PTFE ディッシュに注いだ。次いで 70 °C で 2 時間硬化させた。すべての試料について、測定に先立ち、シート表面をヘキサンの洗浄し、室温で 12 時間真空乾燥した。

測定方法

粘着試験はプローブタック法により実施した。測定は、温度制御用ペルチェ装置 (P-PTD200 + H-PTD200) を備えたレオメータ (Anton Paar 社製 MCR302) を用い、25 °C において制御されたガス雰囲気 (N₂または CO₂) 下で実施した。直径 4 mm のステンレス製平行板をプローブとして使用した。試料は厚さ約 0.9 mm のガラス基板上に形成されたエラストマーシートである。各試料はペルチェプレート上のスチールホルダーにネジ固定した後、ペルチェフード内に設置し、N₂気流下で一晩乾燥させ、ガス流を停止することなく測定を開始した。プローブは 10 μm s⁻¹ の速度で降下させ、試料表面に接触させた後、0.5 N の荷重を 1 秒間印加した。その後、10 μm s⁻¹ の速度で引き離した。プローブを試料表面から約 0.3 mm 上方まで持ち上げた後、次の測定まで 5 分間静置した。繰り返し測定中には、所定の時点でパージガスを N₂から CO₂、さらに再び N₂へと切り替え、ガス雰囲気がタック挙動に及ぼす影響を評価した。

水接触角測定は接触角計 (Nick 社製 LSE-B100W) を用いて行った。25G 注射針を使用し、試液として蒸留水を用いた。装置全体をポリエチレン袋で覆い、その内部を N₂または CO₂でパージ・置換した。測定は時間依存 (動的) モードで実施した。マイクロディスペンサーを用いて、注射針先端に約 1.0 μL の懸垂液滴を形成し、試料を載せたステージを上昇させて液滴を穏やかに表面へ接触させ、付着液滴を形成した。接触直前から画像取得を開始し、その後の時間変化を連続的に記録した。データは i2win.n ソフトウェア (Nick 社) を用いて解析し、接触角は楕円フィッティング法により算出した。各試料について 10 回の測定を行い、平均接触角および標準偏差を求めた。

3. 結果と考察

3. 1. CO₂がアミン PDMS エラストマーの構造、形態、および粘弾性特性に及ぼす影響

アミン PDMS エラストマー中のアミン基が CO₂と反応してアンモニウムカルバメートを形成する挙動を赤外分光 (FT-IR) 測定より評価した。CO₂曝露により、1608 cm⁻¹に観測されるアミン基の N-H 変角振動に由来する吸収帯は減少し、一方で 1640、1578、1477、および 1432 cm⁻¹に新たな吸収帯が出現する。これらはそれぞれ、アンモニウムカルバメートに由来する NH₃⁺の逆対称変角振動、COO⁻の逆対称伸縮振動、NH₃⁺の対称変角振動、および COO⁻の対称伸縮振動に対応する (図 2a)。これらの吸収帯は、CO₂非存在下のスペクトルを CO₂存在下のスペクトルから差し引いて得られた差スペクトルにおいて明瞭に確認される。さらに、1686 cm⁻¹に観測されるカルバミン酸の C=O 伸縮振動に帰属される吸収帯も、差スペクトル中にはっきりと現れる。図 2b に模式的に示すように、カルバミン酸は初期段階で生成し、その後速やかにアミンによって中和されてアンモニウムカルバメートを与えるが、一部はカルバミン酸として残存することを示している。

さらに、アンモニウムカルバメートおよびカルバミン酸の生成量は、CO₂流通下での試料質量変化を追跡することで定量した (図 2b)。PDMS は CO₂透過性が高いため、CO₂が素早くアミンと反応し、CO₂曝露直後に質量が急激に増加する。一方、アミンを含まない PDMS エラストマーでは、物理吸着によるわずかな CO₂取り込みのため、質量増加はごく小さい。また、10M(1.5)、10M(2.0)、および 10M(2.5)はアミン含有量が同一であるため、同程度の質量増加 (約 103.4 wt%) を示す。これに対し、20M(2.0)では 10M(y)試料のほぼ 2 倍に相当する

質量増加（約 106.7 wt%）が観測される。また、CO₂から N₂へとガスを切り替えると、アンモニウムカルバメートおよびカルバミン酸の分解に伴い、各試料の質量は徐々に減少する。

CO₂曝露に伴うアミン PDMS エラストマーの形態変化を明らかにするため、CO₂存在下および非存在下で小角 X 線散乱（SAXS）測定を行った（図 2d）。CO₂存在下では、すべての試料において散乱ベクトルの大きさ $q \approx 2.5 \text{ nm}^{-1}$ にブロードな散乱ピークが観測される一方、CO₂非存在下ではこのようなピークは認められない。このブロードなピークは、疎水性 PDMS マトリックス中におけるアンモニウムカルバメートおよびカルバミン酸ドメインのマイクロ相分離に起因するものと考えられる（図 1b）。得られた SAXS プロファイルは、半径 R_1 の球状ナノドメインが、最接近距離 $2R_{CA}$ を保ちながらランダムに分布することを仮定した Yarusso-Cooper モデル⁸を用いてフィッティングした。このモデルでは、各ナノドメインの周囲に厚さ $R_{CA}-R_1$ の拘束高分子シェルが存在すると仮定される。また、それぞれ粒子 1 個あたりの平均試料体積 V_p とする。各試料のフィッティングパラメータを表 1 にまとめた。これらの値から、ナノドメイン体積 V ($V = 4/3 \pi R_1^3, \text{ nm}^3$) および数密度 ND ($(10 \text{ nm})^{-3}$) を算出した。数密

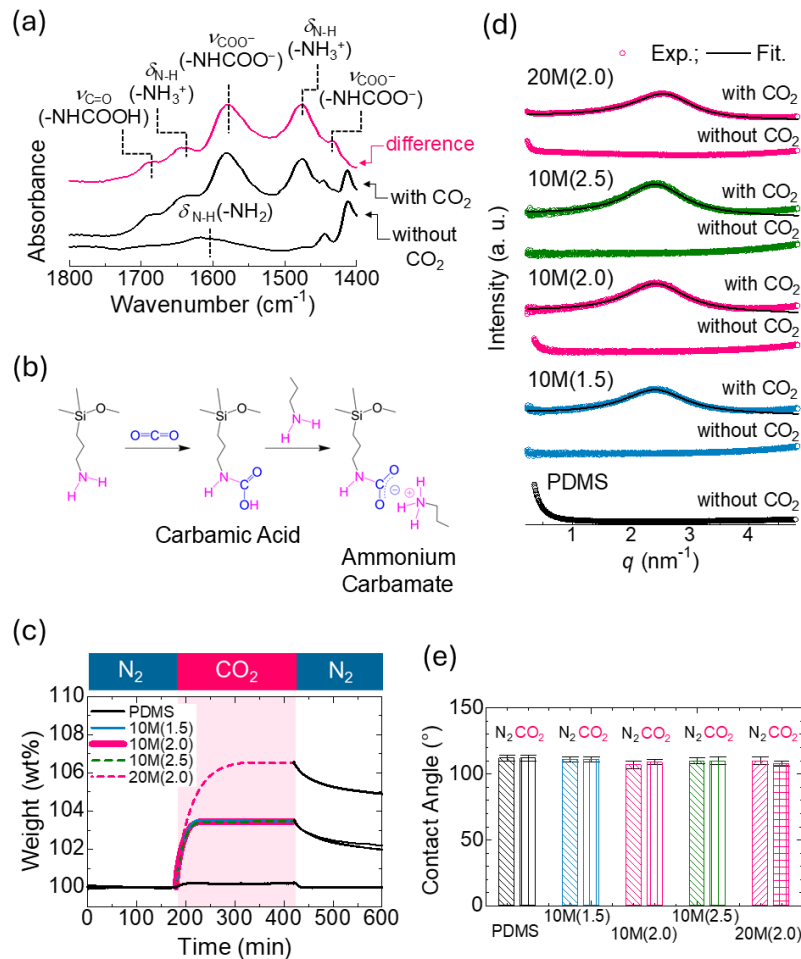


図 2. (a) CO₂存在下および非存在下における 10M(2.0)の FT-IR スペクトル。対応する差スペクトルも併せて示す。(b) カルバミン酸およびアンモニウムカルバメートの生成反応模式図。(c) ガス切替 (N₂ → CO₂ → N₂) 中における各試料の質量変化。(d) CO₂存在下および非存在下における各試料の実験的 SAXS パターン。データは Yarusso-Cooper モデルを用いてフィッティングしている。(e) N₂および CO₂雰囲気下で測定した各試料の水接触角。

度は $ND = 1000 V_p^{-1}$ として求めた。ナノドメイン体積 V は、アミン含有量および架橋密度の増加とともにわずかに増大する傾向を示す。

表 1. Yarusso–Cooper model モデルにもちいたフィッティングパラメータ

Sample	R_1 (nm)	R_{CA} (nm)	V (nm ³)	v_p (nm ³)	ND ((10 nm) ⁻³)
10M(1.5)	0.69	1.16	1.4	10.6	94.3
10M(2.0)	0.71	1.16	1.5	10.0	100
10M(2.5)	0.73	1.16	1.6	9.84	102
20M(2.0)	0.83	1.08	2.4	7.36	136

本研究では、CO₂がアミン PDMS エラストマーの表面組成に及ぼす影響を、水接触角測定によって評価した。液滴滴下後 1 秒における接触角を図 2e に示す。アミンを含まない PDMS エラストマーの水接触角は約 110°であり、既報と一致する値であった。また、アミン PDMS エラストマーについても同様の接触角が得られた。これらの結果は、N₂雰囲気下および CO₂ 雰囲気下のいずれにおいても、表面が低表面エネルギーを有する PDMS 成分によって支配されていることを示している。

アミン PDMS エラストマーの引張貯蔵弾性率 (E')、引張損失弾性率 (E'')、および損失正接 ($\tan\delta = E''/E'$) を、パージガスを N₂から CO₂、さらに再び N₂へと逐次切り替えながら測定

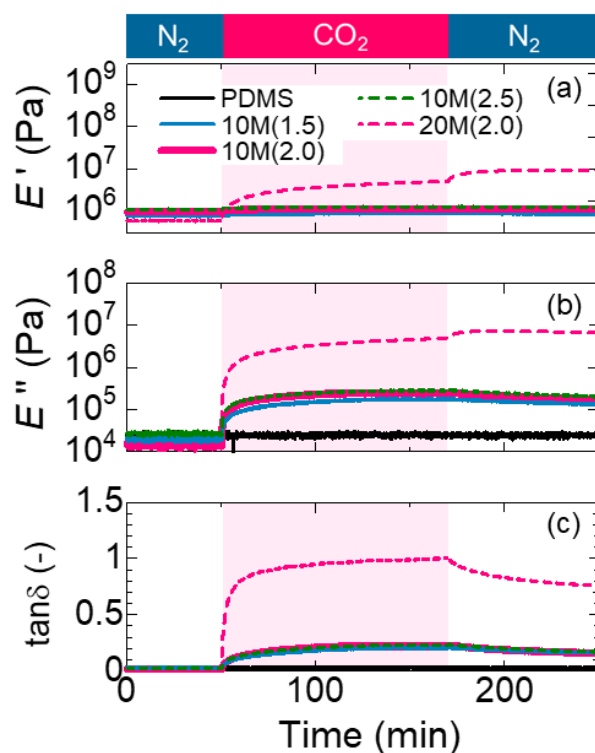


図 3. CO₂がエラストマーの(a)引張貯蔵弾性率 (E')、(b)引張損失弾性率 (E'')、および(c)損失正接 ($\tan\delta$) に及ぼす影響。

した（図 3）。アミンを含まない PDMS エラストマーでは、ガス切替による粘弾性特性の変化は認められなかった。これに対し、10M(y)試料では、CO₂曝露により E'' および $\tan\delta$ が顕著に増加した一方で、 E' の変化は最小限であった。20M(2.0)では、CO₂曝露により E'' および $\tan\delta$ に加えて E' も増加した。さらに、これらの増加量は、アミン含有量が高い 20M(2.0)において、10M(y)試料よりも著しく大きかった。CO₂から N₂へとガスを切り替えると、10M(y)試料の E' 、 E'' 、および $\tan\delta$ は、CO₂脱離に対応して徐々に減少した（図 2c 参照）。20M(2.0)においても、CO₂→N₂切替後に $\tan\delta$ は減少したが、質量が減少しているにもかかわらず、 E' および E'' が予想外に増加する挙動が観測された。この挙動の機構については現時点では不明であり、今後の課題である。

3. 2. アミン PDMS エラストマーの CO₂スイッチャブル粘着性

本研究では、エラストマーシートの粘着性を、25 °C においてパージガスを N₂から CO₂、さらに再び N₂へと切り替えながら実施したプローブタック試験により定量した。PDMS、10M(1.5)、10M(2.0)、10M(2.5)、および 20M(2.0)の粘着応答を図 4a–e に示す。アミンを含まない PDMS エラストマーは、ガス雰囲気によらず、ほとんど粘着性を示さなかった。同様に、アミン PDMS エラストマーも N₂雰囲気下では粘着性は極めて小さいが、すべてのアミン PDMS 試料において、CO₂曝露により粘着性が急激に増加し、その後、雰囲気を再び N₂に切り替えると徐々に低下した。

本研究では、剥離過程で到達する最大力を粘着力 F_{ad} と定義し（図 1c）、対応する粘着応力 σ_{ad} を、 F_{ad} をプローブと試料の接触面積 A で除することにより算出した。さらに、粘着エネルギー W_{ad} は次式により求めた。

$$W_{ad} = \int_{h_0}^h \sigma(h) dh, \quad (1)$$

ここで、 h_0 は引き離し開始時、すなわち印加垂直荷重がゼロとなった時点でのプローブ高さであり、 h は完全剥離時のプローブ高さを表す。 σ は垂直応力であり、荷重を接触面積 A で除したものと定義される。

図 4f には、各試料の σ_{ad} および W_{ad} を、ガス切替に伴う時間の関数として示す。 σ_{ad} および W_{ad} はいずれも、CO₂曝露により急激かつ顕著に増加する。特に 20M(2.0)では、CO₂下において σ_{ad} は 15 倍以上、 W_{ad} は 50 倍以上に増加する。この増強は、先行研究における CO₂応答性イオン性 PDMS エラストマーで観測された σ_{ad} の約 2 倍、 W_{ad} の約 3.6 倍という増加と比べて、著しく大きい。10M(2.0)と 20M(2.0)を比較すると、アミン含有量が高いほど、CO₂下における σ_{ad} および W_{ad} の双方が増大することが分かる。一方、架橋密度の増加は CO₂下での σ_{ad} を増大させるが、 W_{ad} に及ぼす影響は比較的小さい。また、図 4b–d に示すように、架橋密度を高めると粘着力 F_{ad} は増加するが、プローブの剥離がより迅速に進行し、エラストマーの伸長性が低下することが分かる。応力増加と伸長性低下という相反する効果のため、 W_{ad} は架橋密度に対して比較的鈍感となる。ガスを CO₂から N₂へ切り替えると、 σ_{ad} および W_{ad} はいずれも、エラストマーの粘弾性応答と並行して徐々に低下する。10M(y)試料では、 σ_{ad} と W_{ad} の低下は密接に連動している。一方、20M(2.0)では、CO₂→N₂切替後に W_{ad} は大きく減少するものの、 σ_{ad} は比較的高い値を保持する。図 4e に示すように、20M(2.0)は、CO₂から N₂へ切り替えた際に比較的大きな F_{ad} を示す一方で、伸長性が顕著に低下する。この挙動は、CO₂→N₂切替後に観測された E' の増加（図 3）と相関している可能性が高い。

Croll らは刺激応答型接着材料について総説し、その機構を表面形状の変化、表面相互作用の変化、およびバルク機械特性の変化の三つに分類している¹。これらのうち、表面相互作用およびバルク機械特性の双方が、本研究のエラストマーにおける CO₂スイッチャブル粘着性に寄与し得る要因である。しかしながら、表面相互作用を反映する水接触角はガス雰囲気依存せず一定であった (図 2e)。この結果は、CO₂スイッチャブル粘着性が表面相互作用の変化によって支配されていないことを示している。

これに対し、10M(2.0)の CO₂下における粘着性は、プローブ引き離し速度の増加とともに顕著に増大する。このことは、粘着挙動が粘弾性効果によって支配されていることを示唆する。そこで、 σ_{ad} および W_{ad} を E' 、 E'' 、 $\tan\delta$ 、ならびに $\tan\delta/E'$ に対してプロットした (図 4g および図 S7)。ここで $\tan\delta/E'$ は、感圧接着剤性能を評価するために広く用いられている実用的スケールリングパラメータである。例えば、CO₂応答性イオン性 PDMS エラストマーでは、 $\tan\delta/E'$ が σ_{ad} と良好な相関を示すことが報告されている。検討した粘弾性パラメータの中で、 $\tan\delta$ はアミン PDMS エラストマーの σ_{ad} および W_{ad} の双方と最も強い相関を示した (図 4g)。 $\tan\delta = E''/E'$ は粘弾性における粘性成分の相対的寄与を表す指標であることから、これらの結果は、CO₂誘起粘着性向上が材料の粘性応答の増大に起因し、それにより剥離過程でのエネルギー散逸が増幅されることを示している。

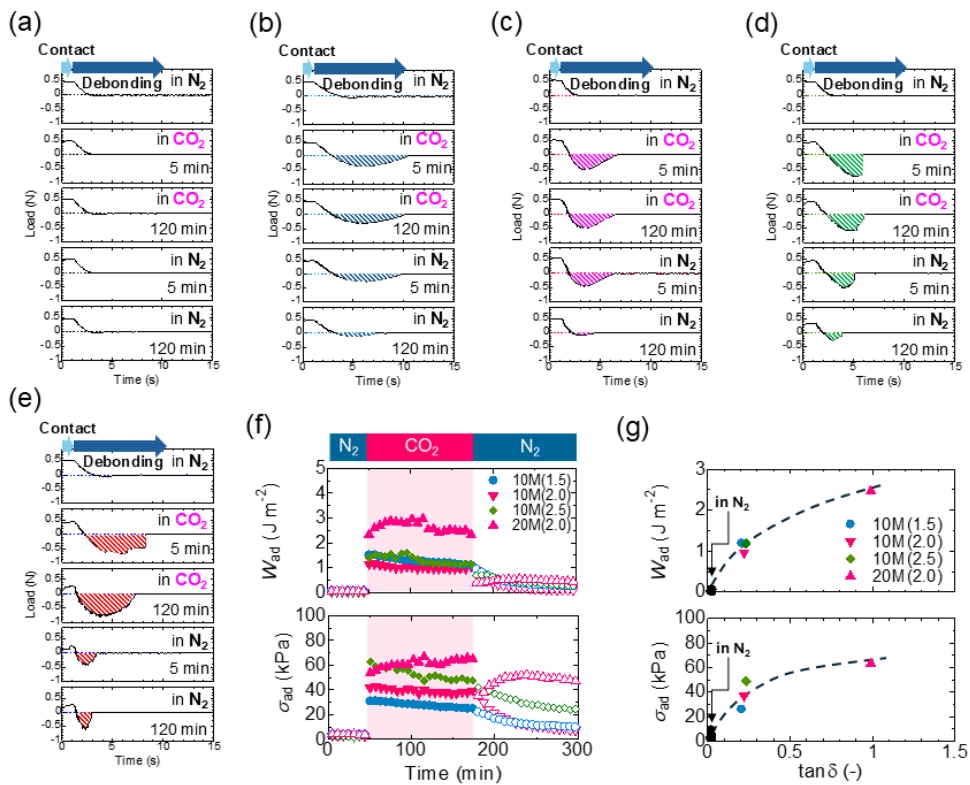


図 4. (a) PDMS エラストマー、(b) 10M(1.5)、(c) 10M(2.0)、(d) 10M(2.5)、および(e) 20M(2.0)について、25 °C におけるガス切替 (N₂ → CO₂ → N₂) 中に取得した代表的な力-時間曲線。(f) アミン-PDMS エラストマーの最大粘着応力 (σ_{ad}) および粘着エネルギー (W_{ad}) に及ぼす CO₂ の影響。(g) アミン PDMS エラストマーにおける σ_{ad} および W_{ad} を損失正接 ($\tan\delta$) の関数としてプロットした結果。

4. まとめ

本研究では、簡便に合成可能なアミン PDMS エラストマーシートを対象として、CO₂スイッチャブル粘着性に及ぼすアミン含有量および架橋密度の影響を検討し、その機構を明らかにした。アミン含有量の増加は、CO₂下における最大粘着応力 (σ_{ad}) および粘着エネルギー (W_{ad}) の双方を増大させた。一方、架橋密度の増加は σ_{ad} を増加させるものの、 W_{ad} にはほとんど影響を及ぼさなかった。CO₂曝露下では、アミンと CO₂との反応により主としてアンモニウムカルバメートが生成し、続いて球状ナノドメインへのマイクロ相分離が生じる。同時に、バルクの粘弾性特性が変化し、特に損失正接 ($\tan\delta$) が顕著に増加する。 σ_{ad} および W_{ad} の増加は、CO₂誘起による $\tan\delta$ の増加に概ね比例することが明らかとなった。これに対し、表面化学組成を反映する水接触角は CO₂下でも変化せず、表面相互作用が支配的要因ではないことを示している。以上の結果は、CO₂誘起による粘着性向上が、主として粘弾性応答における粘性成分の増大に起因し、それによって剥離過程でのエネルギー散逸が増幅されることに由来することを示すものである。

謝辞

本研究の遂行にあたり研究助成を賜りました公益財団法人 天野工業技術研究所に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) Croll, A. B.; Hosseini, N.; Bartlett, M. D. Switchable Adhesives for Multifunctional Interfaces. *Adv. Mater. Technol.* 2019, 4, 1900193.
- 2) Darabi, A.; Jessop, P. G.; Cunningham, M. F. CO₂-Responsive Polymeric Materials: Synthesis, Self-Assembly, and Functional Applications. *Chem. Soc. Rev.* 2016, 45, 4391–4436.
- 3) Yu, T.; Wakuda, K.; Blair, D. L.; Weiss, R. G. Reversibly Cross-Linking Amino-Polysiloxanes by Simple Triatomic Molecules: Facile Methods for Tuning Thermal, Rheological, and Adhesive Properties. *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 11546–11553.
- 4) Li, Y.; Wang, S.; Wu, H.; Guo, R.; Liu, Y.; Jiang, Z.; Tian, Z.; Zhang, P.; Cao, X.; Wang, B. High-Performance Composite Membrane with Enriched CO₂-Philic Groups and Improved Adhesion at the Interface. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014, 6, 6654–6663.
- 5) Miwa, Y.; Tsunoda, M.; Shimosaki, S.; Sawada, R.; Kutsumizu, S. CO₂-Switchable Adhesion of Ionic Polydimethylsiloxane Elastomers. *Chem. Commun.* 2023, 59, 14415–14418.
- 6) Ho, J.; Mudraboyina, B.; Spence-Elder, C.; Resendes, R.; Cunningham, M. F.; Jessop, P. G. Water-Borne Coatings That Share the Mechanism of Action of Oil-Based Coatings. *Green Chem.* 2018, 20, 1899–1905.
- 7) Miwa, Y.; Okada, K.; Hayashi, T.; Hashimoto, K.; Okubo, H.; Takase, H.; Yamamoto, K.; Nakano, K.; Kutsumizu, S. CO₂-Triggered Reversible Transformation of Soft Elastomers into Rigid and Highly Fluorescent Plastics. *Nat. Commun.* 2025, 16, 9582.
- 8) Yarusso, D. J.; Cooper, S. L. Analysis of SAXS Data from Ionomer Systems. *Polymer* 1985, 26, 371–378.