

# 濃厚ポリマーブラシの超低着氷界面における力学情報と分子情報の同時計測

Mechanical and molecular characterization of a super-low ice adhesion interface  
with concentrated polymer blushes

横国大(学)※中村 竜晟, (正)大久保 光, 日本ペイント・サーフケミカルズ(非)玉本 健, 京都大学(正)辻井 敬亘,  
横国大(正)中野 健

Ryusei Nakamura<sup>1</sup>, Hikaru Okubo<sup>1</sup>, Ken Tamamoto<sup>2</sup>, Yoshinobu Tsujii<sup>3</sup>, Ken Nakano<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Yokohama National University, <sup>2</sup>Nippon Paint Surf Chemicals, <sup>3</sup>Kyoto University

## 1. 緒言

積雪により生じる機械の性能低下や家屋の倒壊を防ぐために、人為的な雪かきや電力を用いた散水・加熱による除雪氷がなされている。しかし、外部からのエネルギーを必要とする「アクティブな除雪氷」は、除雪時の事故や化石燃料の使用による環境負荷などの課題がある。そのため、外部からのエネルギーを必要としない「パッシブな除雪氷」の実現が求められている。濃厚ポリマーブラシ(concentrated polymer blush: CPB)は、基板に高密度に固定された高分子鎖がブラン状の構造体を形成する高分子薄膜であり、超低着氷性を有することが報告されている。先行研究では、CPB の超低着氷性と不凍水の関係[1]や、耐久性とグラフト密度の関係[2]などが報告されている。本研究では、CPB の超低着氷界面において力学計測と振動分光計測を同時に実施することで、CPB の防着氷機構の理解の深化を目的とする。

## 2. 装置および方法

本研究では、着氷界面における力学計測および振動分光計測を同時に実施可能な独自の試験装置を使用した。装置の概要図を図 1 に示す。本装置では、基板と氷柱の着氷界面に生じる現象を力学計測ユニットと光学計測ユニットにより計測する。力学計測ユニットでは、基板上に作製した氷柱を囲うステンレスパイプに印加する接線力をモータ・プローブ間に取り付けたロードセルによって計測する。光学計測ユニットでは、Raman 分光法により着氷界面の化学情報をその場計測する。基板は、未修飾の Si ウエハと CPB を修飾した Si ウエハの 2 種類を用いた。基板上に設置したステンレスパイプ(内径 5 mm)に 30  $\mu$ L の精製水を注入し、4  $^{\circ}$ C/min で試験温度(3 条件: -20 $^{\circ}$ C, -30 $^{\circ}$ C, -40 $^{\circ}$ C)まで冷却し、20 分間保持した。モータを駆動速度 7.5  $\mu$ m/s で駆動させてステンレスパイプに接線力を印加し、同時に着氷界面の Raman 計測を時間分解(時間分解能: 約 4.5 s)で実施した。水と氷から得られる水素結合に紐づく Raman スペクトルを図 2 に示す。Raman 計測は、水素結合の形態を表す OH 振動のピーク(図 2)を解析した。一般に、OH 振動のピークは、水分子が液体(水)の場合では DA-OH(図 2 赤色)の寄与が大きく、水分子が固体(氷)の場合では DDAA-OH(図 2 青色)の寄与が大きくなる。本研究では、全ての水素結合形態の面積強度の総和で DA-OH と DDAA-OH の面積強度を正規化した面積強度比を用いることで、着氷界面における水素結合様式を評価した。

## 3. 結果および考察

試験温度 -20 $^{\circ}$ C, -30 $^{\circ}$ C, -40 $^{\circ}$ C における未修飾および CPB 修飾基板の力学計測の結果を図 3 に示す。図 3 より、未修飾基板の場合(図 3 左)、全ての温度条件において、氷柱への接線力の負荷に伴って着氷応力が徐々に増加した後、急落した。これは着氷界面の破断に伴う典型的な応力挙動であり、低温であるほど最大着氷応力は増加した。従って、未修飾基板の場合、着氷界面の破断に要する応力に温度依存性があることが示された。CPB 修飾基板の場合(図 3 右)、未修飾基板の場合と同様に、着氷応力の温度依存性が確認された。CPB 修飾基板においても着氷界面の破断に伴う典型的な応力挙動が -40 $^{\circ}$ C で確認された一方、-20 $^{\circ}$ C と -30 $^{\circ}$ C では、着氷応力はほぼ一定値で推移し、比較的低着氷応力を示した。本挙動は、先行研究で報告されている CPB に由来する超低着氷挙動であり[1, 2], CPB の存在により固液界面構造が変容しているものと推定される。次に、-20 $^{\circ}$ C における振動分光計測の結果を図 4 に示す(スペースの都合上、他温度水準は省略)。未修飾基板の場合(図 4 左)、着氷界面の破断(着氷応力の急落)が発生した時刻を境に氷に紐づく水素結合形態である DDAA-OH の面積強度比が低下し、氷に紐づく水素結合形態である DA-OH の面積強度比が上昇した。従って、着氷界面の破断を境に、界面における水素結合様式が変化したものと考えられる。一方、CPB 修飾基板の場合(図 4 右)、接線力を負荷した後も DDAA-OH の面積強度比と DA-OH の面積強度比に変化がないことがわかる。また、図 4 左と図 4 右を比較すると、CPB 修飾基板の DA-OH と DDAA-OH の面積強度比は、未修飾基板の破断後の面積強度比とほぼ同等の値で推移した。すなわち、CPB 修飾基板の場合、接線力を負荷する前から着氷界面の水分子が DA-OH リッチな構造で存在していたことがわかる。従って、CPB が着氷界面における水分子の結合形態に作用し、不凍的な構造様式を主とすることで、超低着氷性の実現されているものと考えられる。

#### 4. 結言

本研究では、力学情報と分子情報を同時に計測可能な独自の試験装置を用い、CPB の超低着氷機構について考察した。その結果、CPB の存在により、着氷界面に存在する水が不凍水的な構造に変容することで、CPB の超低着氷性が発現していることが示された。また、本計測手法を用いることで、着氷界面における水素結合様式から材料の着氷特性を簡易的に予測できることから新規防着氷材料の性能評価への応用が期待される。

#### 謝辞

本研究は CREST (JPMJCR2193) と ACT-X (JPMJAX23D4) の助成により実施されました。

#### 文献

- [1] H. Okubo, K. Hase, K. Tamamoto, Y. Tsujii, K. Nakano, In-situ observation of ice-adhesion interface under tangential loading: Anti-icing mechanism of hydrophilic PPEGMA polymer blush, *Tribology Lett.* **72**, 96 (2024).
- [2] K. Tamamoto, Y. Kinose, H. Okubo, K. Nakano, Y. Tsujii, Anti-icing properties of nonionic/hydrophilic concentrated polymer blushes and mechanistic insights via their swollen-state analysis, *Commun. Mater.* **6**, 20 (2025).

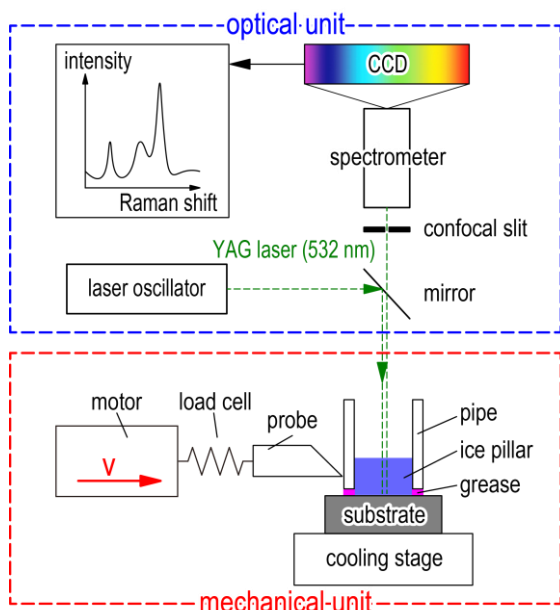


図 1 試験装置の概略図

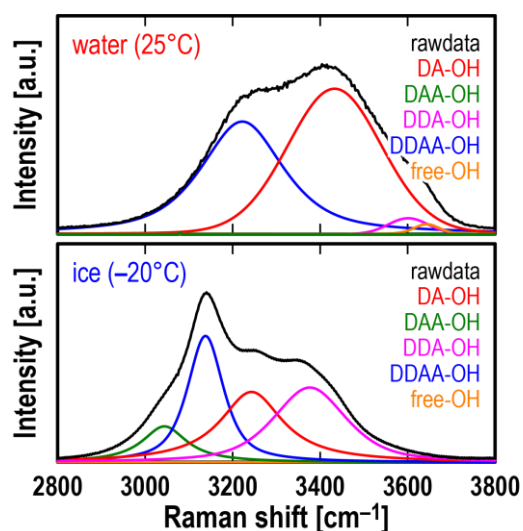


図 2 水(上)と氷(下)の代表的な Raman スペクトル

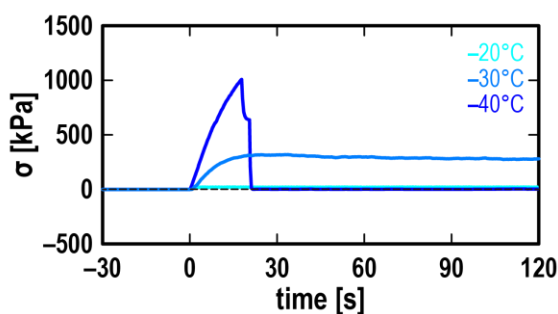
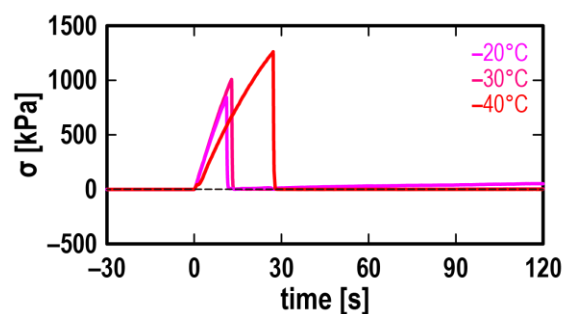


図 3 -20°C, -30°C, -40°Cにおける着氷応力の時系列信号: (左) 未修飾基板, (右) CPB 修飾基板

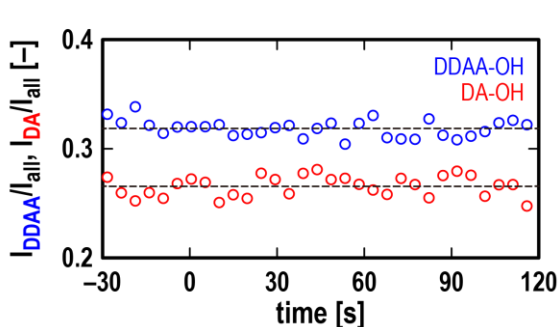
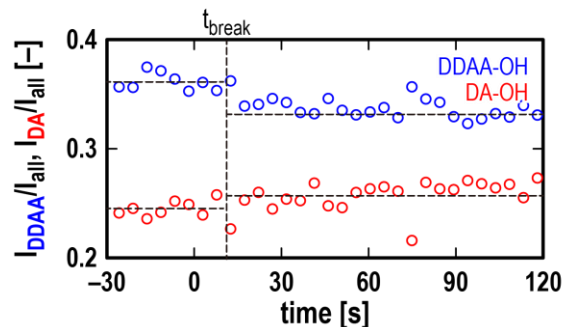


図 4 -20°Cにおける水素結合形態のピーク面積強度比の時系列信号: (左) 未修飾基板, (右) CPB 修飾基板