

第1章

固体表面のぬれの理論と 超撥液性表面の研究動向



 $\Delta \theta \approx \theta_{\tau}$ についても考慮されるようになってきた。例えば、ミシガン大学(米)のTuteiaらは、 $\theta_{s} > 150^{\circ}, \Delta \theta < 5^{\circ}, \theta_{T} < 5^{\circ}$ (ただし、プローブ液体の液量は不明)²⁸⁾、ハーバード大学(米) の Aizenberg らは、 $\theta_s \ge 150^\circ$ 、 $\Delta \theta \le 5 \sim 10^\circ$ を満たす表面状態を超撥液性とそれぞれ定義して いる²⁹⁾。その他、マックスプランク(独)のButtらは、 $\theta_{\mathbb{R}} > 150^{\circ}$ であれば超撥液性表面であり、 θ_{A} や $\Delta\theta$ は考慮しなくてもよいと主張している³⁰。特に最近の研究論文では、 $\theta_{S} > 150^{\circ}$ 、 θ_{T} <10°を満たす表面状態を超撥液性と定義している場合が多い³¹⁻³⁰。しかし、式(10)からも明 らかなように、*θ*₊はプローブ液体の液量に依存するため、他のサンプルとの比較には注意が 必要である(多くの場合、10 µL未満の液滴を使用して評価)。さらに、測定に用いるプローブ 液体の ソェンによって、同じ表面でも撥液性が大きく変化することはいうまでもない。一口に油 といってもその表面張力は様々であり、例えば、ヘプタン(y_{1V} = 20.1 mN/m)とジクロロメタ ン(y_{1V} = 50.8 mN/m) では30 mN/m 以上の差がある。1997年に報告された Tsuiii らの論文³⁷⁾ によると、彼らが開発した世界初の超撥液性表面における菜種油(y_{1V} = 35 mN/m)の θ_{s} は 150°であった。しかし、プローブ液体の表面張力が30 mN/mよりも小さくなるとθ₅が急激に 低下した(120°以下)。そのため、Tutejaらは、油のような低表面張力液体に対する撥液性を 議論する場合、サンプル間の比較を容易にするため、表面張力が30 mN/mよりも小さい液体 をプローブとして使用することを推奨している²⁸⁾。いずれにせよ、超撥液性の定義は国際的に 単一であるわけではなく曖昧であることは否めない。固体表面のぬれ性は静的接触角に加え. 動的(前進/後退)接触角、その差である接触角ヒステリシス、滑落/転落角(液量を一定にし て測定)の測定結果を併せて総合的に評価する必要がある。

4. 超撥液性を示す表面と最近の研究開発動向

4.1 超撥液性を示す表面

防汚性,耐食性、着氷雪霜防止、生物付着防止といった機能を付与することを目的に、これま でに様々な超撥液性表面が開発されている。固体表面を超撥液化する場合は、図6に示すような トップダウン/ボトムアップ手法により、材料表面に様々な微細構造(図7)を導入した後¹¹,パー フルオロアルキルシランのような低表面自由エネルギー物質で処理する手法が一般的である。超 撥水性に関する研究と比較して、超撥液性に関する研究報告は現在でもまだまだ少なく、油や有 機液体のような低表面張力液体をハスの葉上の水滴のようにコロコロと滑落させることが可能な 表面の創製はチャレンジングなテーマである。現状では900報近くの論文(Web of Science[®], Title: "superoleophobic*(517報)" or "superamphiphobic*(270報)" or "superomniphobic*(71報)" の3種類のキーワードで検索。2021年1月3日実施)が発表されている程度である。特に最近では、



(超)親水性表面が水中で安定な水膜を形成し,超撥油性を示す性質を利用した水/油(含エマル ション)分離に関する研究が盛んである。代表的な超撥液性表面の作製手法とそれらの静的/動 的ぬれ性を表3にまとめて示す³⁸⁻⁴⁵⁾。



4.2 これまでの超撥液性表面の課題

前述のほとんどの研究が基礎研究であり,作製プロセスやサンプルサイズはラボレベルであ る。特に,表面の凸凹構造に起因する様々な技術的課題がいまだに解決されていないため,旺



第2章

超撥水性表面を形成する材料と表面処理技術



本材料の特徴として、施工が容易であることも大きな点である。硬化前のシリコーン樹脂と酸 化亜鉛を酢酸エチルやヘキサンに懸濁させることで、塗料やスプレー塗装を行うことができる。 基本的にはシリコーン樹脂が施工できる基材に対しては、塗装が可能と考えられる。ステンレス スチール、アルミ、ガラス、紙、ラバー、コットンなどさまざまな材料表面へのコーティングが 可能であることを確認しており、塗装面は超撥水性を示すことが明らかになっている(図10)。



図10 連超撥水性複合材料はさまざまな基板に塗布することが可能 Reprinted (adapted) with permission from ref 5) Copyright (2019) American Chemical Society.



図11 (a)曲げや(b) 捻れに対する評価(各1,000サイクル), (c)(d) 変形部分の SEM 画像(矢印(↔)は 伸長方向を示している) Reprinted (adapted) with permission from ref 5) Copyright (2019) American Chemical Society.





図3 シリコーンゴム上に形成した周期的微細隆起構造の SEM 像 (レーザー照射時間依存性) 照射時間はそれぞれ (a) 15, (b) 30, (c) 45, (d) 60 min

微細隆起構造が形成したシリコーンゴム表面の化学結合状態を調べるために、レーザー照射 前後の試料表面のX線光電子分光(XPS)分析を行った。その結果、未照射のシリコーンゴム からのSi 2p光電子スペクトルのピーク位置は102.1 eVであったが、単一パルスのフルエンス 10 mJ/cm²,照射時間30 minの条件でレーザー照射を行うと、その位置は102.3 eVとなった。 このように、わずかな化学シフトは認められたが、いずれのピーク位置もシリコーンのSi 2p スペクトルの範囲であった。したがって、周期的な微細隆起構造が形成した試料表面も、シリ コーンの化学結合状態を保持していることが明らかとなった。

水との接触角測定による, 試料の撥水性評価の結果を図4に示す。接触角の測定では, 試料表面に超純水10 µLを滴下し, その真横から写真撮影をした。図4(a)に示すように, 未照射のシリコーンゴム表面では, 接触角は 約90度であることがわかる。一方, 単一パル スのフルエンス10 mJ/cm², 照射時間30 min でレーザー照射を行うと, 図4(b)のように, 接触角が約155度となることがわかった。ま



図4 シリコーンゴム上での水との接触角測定 (a) レーザー照射前, (b) レーザー照射後



第3章

撥油性・滑液性表面を形成する材料と 表面処理技術



が1/9.120 umが1/12.240 umが1/24.480 umが1/48となるため、それぞれのシートを以降 フラットシート、1/3シート、1/6シート、1/9シート、1/12シート、1/24シート、1/48シートと 呼称する。

滑水シートの滑水性能発現機構を明らかにするために、レーザー顕微鏡OLS4100(島津製作所 社製)と電子顕微鏡 VE-9800(キーエンス社製)を用いて表面観察を行った。図7に VGCF 添加量 0 wt%の、図8にVGCF添加量2 wt%の、滑水シート表面のレーザー顕微鏡写真を示す。VGCF 添加量0 wt%と2 wt%の滑水シート表面にはどちらも凸ラインが転写されており、VGCF添加 量の影響により凸ラインの形状に変化は見られなかった。図9にVGCF添加量0 wt% とVGCF添加量2 wt%の1/6シート表面の電子顕微鏡写真を示す。VGCF添加量0 wt%と



Flat sheet

1/6 sheet

1/12 sheet

1/48 sheet

図7 シリコーンゴムのみで作製した滑水シート表面のラインパターンのレーザー顕微鏡画像









Flat sheet

1/6 sheet

1/12 sheet

1/48 sheet

図8 VGCFを添加した滑水シート表面のラインパターンのレーザー顕微鏡画像





VGCF 2 wt% 1/6 sheet

図9 滑水シート表面の電子顕微鏡画像, 滑水シート最表面にVGCFの存在は確認できなかった



6. 超滑水塗膜の各種撥液性の経時変化

表4は、各種「撥液剤」表面処理基板の撥液性の経時変化(対水)を示す。既存のFA系撥液剤 であるRf(C8)アクリレートホモポリマー、弊社製の防水・防湿コーティング剤WP-100シリー ズポリマー(=共重合体)の塗膜は、塗布当日の動的撥液性は低く、1週間以上かけてMAXの 性能を発現した。また、ダイキン製のPFPEシランSAMも経時的に動的撥液性が向上し続け るが、数ヶ月経ってもFA系よりも、転落速度が著しく低かった。これらに対し、新規フッ素 樹脂塗膜は塗布当日からMAXの優れた動的撥液性を発現し、転落速度が超撥水(微細凹凸表 面)レベルの150 mm/s以上であった。

7. 超滑水塗膜の発現機構

新規フッ素樹脂塗膜の超滑水 性の発現機構を、同じPFPE構造 を有するPFPEシランSAMと比 較して考察した(図3)。

いずれも分子中にPFPE構造を 含み,かつ,水滴接触時に表面の 再編成が起こらない(=転落角が 極めて低い)にも関わらず,転落 速度は著しく異なった。このこと より,①表面の再編成が起こらず (転落角15°以下),かつ,②Tg (Tmではない)が室温(撥液性測 定温度)よりも十分に高いこと, が超滑落性の起源と考えられた。



図3 新規フッ素樹脂塗膜の超滑水性の発現機構

筆者は、この起源の本質を突き詰めれば、高価なフッ素材料を使用しなくとも、微細凹凸表面 レベルの転落速度を有する表面を創成できると考えている。一方、①、②を同時に満たさない メルトフッ素樹脂 PFA・FEP, シリコーンゴムは傾斜角30°で転落しなかった。



2.2 SPLASHの作製

筆者はこの π 共役系平坦下地層上ではシリコーン類および脂肪酸類を潤滑液として保持できる ことを見出した。これにより形成された滑液表面はSPLASH: Surface with π -interacted Liquid Adsorption, Smoothness & Hydrophobicity¹¹と名付けられた。SPLASHの特徴を列挙すると物質 の滑落特性(微小水滴・水滴・粘性体・固体・氷)・自己修復性・耐摩耗性・透明性(>90%)・基 板選択性が挙げられる¹⁻⁴⁾。特筆すべきは潤滑液の膜厚が経時変化や外部刺激により減少しても これらの性能を維持することである。これは、下地層が平坦であるため凹凸構造が露出しないこ とと、後退接触角 $\theta_r < \theta_s < 1^\circ$ であり非濡れがほとんど起きないためである。

SPLASHの作製方法は非常に簡便である(図8)。下地層は前駆体ゾル溶液の浸漬塗装もしく はその他のウェットプロセス手法によって形成する。そのため、大面積塗装・基板選択性に優 れる。前駆体が徐々にゲル化することで平坦な下地層が形成する。その後潤滑液を滴下するこ とで液膜が形成され、SPLASHとなる。この表面では、10µLの水滴の場合約0.5°傾けること で滑落する。



図8 SPLASHの作製プロセス

2.3 SPLASHの性能評価

先に述べたように、下地層の平坦性は潤滑液膜上の液滴の滑液性に影響する。図9ではシリ コーンオイルを含浸した多孔質シリカ表面と平坦表面(SPLASH)を5°傾斜させ、水滴の滑落 挙動を比較した。潤滑液の物性は同じにもかかわらず水滴の滑落速度に大きな差が生じている ことがわかる。この傾向は潤滑液の液膜が薄くなるにつれて顕著になる。そしてSPLASHは その優れた滑液性により、μmオーダーの微小水滴も滑落させられ、防曇性や蒸気を含む高温 液体の離型も可能である。これに関連した応用例を次項で紹介する。また、表面の潤滑の概念 はトライボロジー分野でも注目を集めており、液滴にとどまらず粘性体や氷、固形物の離型も 可能である。Manabeら²⁸⁾はSPLASHが固形物の摩擦力を摩擦係数0.08まで低減させ、この低 摩擦性が22,000回の摩耗試験後も維持されることを示した。Wangら²⁹⁾は潤滑液膜の下地層の 構造に対する粘弾性体の摩擦特性の影響を調査した。