

ゾル-ゲル法で作製する 液滴の滑落性に秀でた透明ハイブリッド皮膜

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 構造材料研究部門

穂積 篤* 浦田 千尋

Sol-Gel derived transparent hybrid films possessing excellent liquid sliding property

Atsushi Hozumi* and Chihiro Urata

The National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Structural Materials Research Institute

蓮の葉の驚異的な撥水性を模倣した人工材料に関する研究が、最近の世界的なバイオミメティクスブームにも乗り再び活況を呈している。しかしながら、累計1万報以上の論文が出ている旺盛な基礎研究とは対照的に、超撥水材料の実用化は思うように進んでいない。超撥水/超撥液表面(水/油等の液滴の接触角が 150° を超える表面)を作製するには、表面の微細構造化と有機フッ素化合物のような低表面エネルギー物質による表面処理が有効であることが知られている。しかし、ガラスのような透明基材を超撥水/超撥液化する場合、その光学特性を維持するためには、表面の凹凸を算術平均粗さで50 nm前後にする必要がある[1]。このような微細構造は摩擦/摩耗による構造崩壊や、不純物の堆積が起りやすいため、経時に伴い撥水/

撥液機能が低下する。さらに、近年、パーフルオロオクタン酸のような長鎖有機フッ素化合物の環境や生体への蓄積性懸念から、これらの物質の生産および使用が世界的に縮減されている。筆者らは、これらの技術的、社会的な背景を鑑み、微細構造や有機フッ素化合物を用いることなく液滴の滑落性を向上させる新しい表面処理技術の開発に取り組んできた[2-5]。本稿では、液滴の滑落性を向上させるための基本指針と、それに基づきゾル-ゲル法により作製した透明ハイブリッド皮膜の優れた液滴の滑落性について紹介する。

1. 液滴の滑落性を向上させるためには

これまで固体表面のぬれ性のよし悪しは、固体表面に液滴を静置した際、液滴の接線と固体表面がなす角度、いわゆる、静的接触角(以下、 θ_s と示す)の大小により判断されてきた。これに対し、動的接触角とは固体表面を液滴が動く状態を想定した、液滴の拡張収縮に伴う前進接触角(θ_A)と後退接触角(θ_R)によって決

〒463-8560

名古屋市守山区下志段味穴ヶ洞 2266-98

TEL 052-736-7388

TEL 052-736-7406

E-mail: a.hozumi@aist.go.jp

定される値であり、 θ_A と θ_R の差 ($\Delta\theta = \theta_A - \theta_R$) あるいは θ_A と θ_R の余弦の差 ($\Delta\theta_{\cos} = \cos\theta_R - \cos\theta_A$) は接触角ヒステリシスとして定義される。

Furmidge によれば、傾斜表面で液滴を駆動させるのに必要な力 (F_S) は、基板の傾斜角 (θ_T) と接触角ヒステリシスを用いて式 (1) から求めることができる [6]。

$$F_S = mg(\sin\theta_T) = kw\gamma_{LV}(\cos\theta_R - \cos\theta_A) = kw\gamma_{LV}\Delta\theta_{\cos} \quad (1)$$

m : 液滴の質量, g : 重力加速度, θ_T : 基板の傾斜角, k : 液滴の形状に依存する定数, w : 液滴の幅, γ_{LV} : 液滴の表面張力

式 (1) から明らかなように、接触角ヒステリシスがゼロであれば、液滴を駆動させるための力は不要であり、例え静的接触角が小さくても、液滴は基板をわずかに傾斜させるだけで形状変化を伴わずに滑落していく。従って、 θ_S の大小だけでは固体表面の真のぬれ性を判断することは困難であるため、動的ぬれ性 (動的接触角, 接触角ヒステリシス, 転落角) についても調べ、総合的に評価する必要がある。

2. Liquid-like 膜

それでは、接触角ヒステリシスを制御するにはどのような方法があるのだろうか? 残念ながらその手法は未だ確立されていない。これまでのところ、1) 特殊な分子構造を持った単分子膜 [2,7], 2) 低分子量ポリジメチルシロキサン薄膜 [3], 3) 充填密度の低い単分子膜 [8] で被覆された固体表面は、表面の官能基が自由に回転/駆動することができる“Liquid-like (液体のような)”な状態にあるため、プローブ液体の3相接触線との相互作用が弱くなり、液滴が動き出す際のエネルギーバリアが小さくなるため接触角ヒステリシスが小さくなるという報告 (仮説) がある程度である。

3. ゼル-ゲル法による滑落性に秀でた透明ハイブリッド皮膜の作製

筆者らは前述の報告を手がかりに、基材表面の凹凸の影響を受けない膜厚で成膜が可能なゾル-ゲル法に着目した。また、入手が容易で安価な直鎖のアルキル基末端有機シラン ($C_nH_{2n+1}Si(OC_2H_5)_3$, $n=3\sim 18$) を用いた。アルキル基の表面濃度を制御し、Liquid-like な表面状態を形成するため、ナノスペーサーとして機能するテトラメトキシシラン (TMOS, $Si(OCH_3)_4$) を添加してゾル液を調整した。これをガラス基板にスピコートし、室温で風乾したところ、共加水分解・縮重合反応によりシロキサンネットワークにアルキル基が分散した C_n /TMOS ハイブリッド皮膜が形成した [4]。通常、アルキル基末端有機シラン (例えば、 $n=10$, $C_{10}: C_{10}H_{21}Si(OC_2H_5)_3$) 単分子膜を被覆した固体表面は親油性を示し、油 (例えば、 n -ヘキサデカン) はぬれ広がる (図 1a)。しかし、TMOS を添加してハイブリッド皮膜を作製すると、各種液体に対する接触角ヒステリシスと転落角は著しく小さくなり (表 1 下段)、図 1b に示すように、 n -ヘキサデカンはぬれ広がらず、わずかな転落角で滑落する。このハイブリッド皮膜が低表面張力液体に対して優れた滑落性を示す理由は、皮膜表面のアルキル基が周囲の環境 (気体および液体の極性) に応じてその配座を変え、それに伴う表面自由エネルギーの局所的な変化が3相接触線付近で連続的に起こるためであることが和周波分光法により確認された [5]。 n -ヘキサデカンのように極性が低く、アルキル基と親和性の高い液体が皮膜表面に接触するとアルキル基配座の秩序性が向上する。そのため、固/液界面はメチル基が支配的になり、表面自由エネルギーが固/気界面 (メチル基とメチレン基の混合状態) の表面自由エネルギーよりも小さくなる。これにより、三相接触線が動き出す際のエネルギーバリアがなくなり、滑落性が向上する。液滴の滑落性を向上

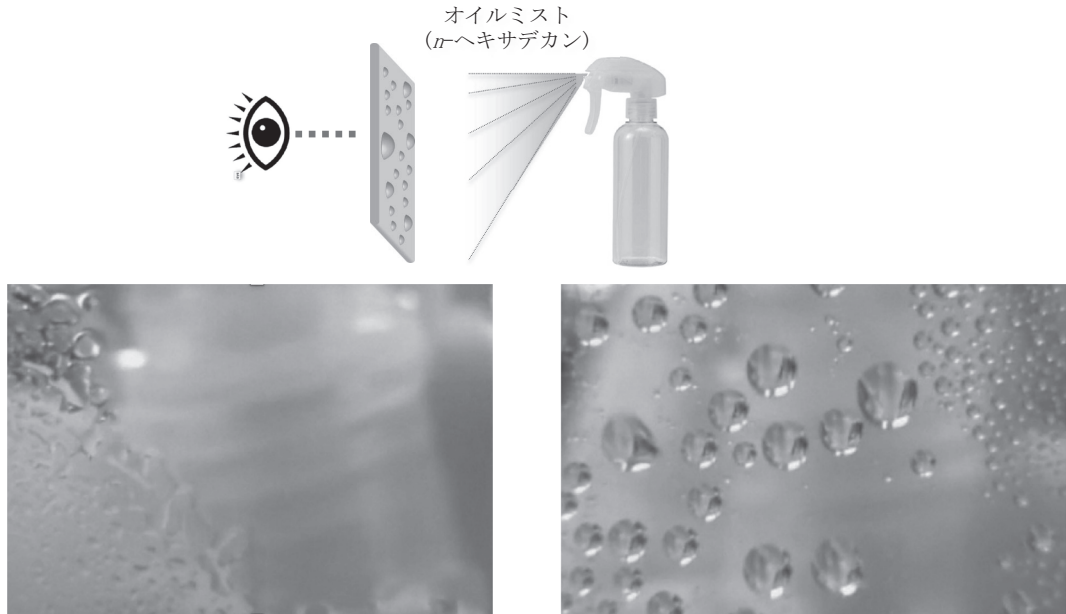


図1 C₁₀単分子膜被覆ガラス(左)とC₁₀/TMOSハイブリッド皮膜被覆ガラス(右)上でのn-ヘキサデカンのぬれ性の違い。

表1 C₁₀単分子膜(上段)とC₁₀/TMOSハイブリッド皮膜(下段)上における各種プローブ液体の表面張力, θ_A/θ_R , $\Delta\theta$, $\Delta\theta_{\cos}$, θ_T (液量:5 μ L)

| プローブ液体 | 表面張力 (dyn/cm) | θ_A/θ_R (°/°) | $\Delta\theta$ (°) | $\Delta\theta_{\cos}$ (-) | θ_T (°) |
|----------|---------------|---------------------------|--------------------|---------------------------|----------------|
| 水 | 72.8 | 109/86 109/100 | 23 9 | 0.4 0.15 | 90 40 |
| ジヨードメタン | 50.8 | 65/59 73/71 | 6 2 | 0.09 0.03 | 27 6.2 |
| オレイン酸 | 32.8 | 42/27 52/47 | 15 5 | 0.15 0.07 | 57 9 |
| 大豆油 | 31.3 | 45/27 52/47 | 18 5 | 0.18 0.07 | 54 11 |
| トルエン | 28.4 | 23/14 37/36 | 9 1 | 0.05 0.01 | 26 2.5 |
| p-キシレン | 28.3 | 25/14 39/37 | 11 2 | 0.06 0.02 | 18 3.2 |
| n-ヘキサデカン | 27.5 | 8月21日 36/34 | 13 2 | 0.06 0.02 | 21 3.4 |
| テルペン油 | 27 | 16/<5 31/31 | N.A. 0 | N.A. 0 | N.A. 2.7 |
| n-ドデカン | 25.4 | 7/<5 27/25 | N.A. 2 | N.A. 0.02 | N.A. 2.5 |
| n-デカン | 23.8 | <5/<5 21/20 | N.A. 1 | N.A. 0.01 | N.A. 2.4 |
| エタノール | 22.1 | <5/<5 29/25 | N.A. 4 | N.A. 0.03 | N.A. 8.8 |

させるためには、表面官能基がその配座を変化させるためのナノスペースが必要であり、表面官能基が“Liquid-like”な状態にあることが重要であることが示唆された [5]。

4. まとめ

ゾル-ゲル法により作製した透明ハイブリッド皮膜の特異な動的ぬれ性について述べた。我々が開発した皮膜は、表面がアルキル基で被覆されているため、油のような低表面張力液体を滴下すると液滴は一見、べったりとぬれているように見える。これまでのぬれ性の評価基準である静的接触角で判断すると、まぎれもなく親油性表面である。しかし、接触角ヒステリシスが小さいため、基板をわずかに傾けるだけで

液滴はピン止めされることなくスムーズに滑落していく。液滴の滑落性を向上させるには、接触角を大きくするのではなく、接触角ヒステリシスを制御することが産業応用の観点からも重要である。

- [1] 中島章, 表面技術, 60(2009) 2.
- [2] A. Hozumi et al., Langmuir, 26(2010) 2567.
- [3] D. F. Cheng et al., Angew. Chem. Int. Ed., 51(2012) 2956.
- [4] C. Urata et al., Langmuir, 28(2012) 17681.
- [5] C. Urata et al., Langmuir, 30(2014) 4049.
- [6] C. G. L. Furmidge, J. Colloid Sci., 17(1962) 309.
- [7] W. Chen et al., Langmuir, 15(1999) 3395.
- [8] A. Y. Fadeev et al., Langmuir, 15, 3759(1999).