

やさしいニューガラス講座

ウェットコーティングによるガラスの高機能化 (I)

「濡れないガラス」

旭硝子(株) 中央研究所

郡司 文明、米田 貴重、森本 剛

Novel Functioning of Glass by Wet Coating Process

: Part 1. Water-repellent Glass

Fumiaki Gunji, Takashige Yoneda, Takeshi Morimoto

Research Center, Asahi Glass Co., Ltd.

Abstract

Fluorine compounds coated glass has very low surface energy and shows excellent water- and oil-repellency. Water-repellent glass composed of fluorine-based water- and oil-repellent functional groups bonded to the surface of glass at room temperature maintains hydrophobic properties for a long period. Thus formed water-repellent glass disperses rain, sleet & snow and plays the role of invisible windshield wiper for automobiles. Moreover, water-repellent glass prevents the glass surface from staining and removes dust and oil on the surface of glass easily. Water-repellent glass enhances safety and avoids the necessity of frequent cleaning. This paper describes in detail a new type of water- and oil-repellents, the way how it is applied on the surface of glass and water-repellent glass recently commercially produced.

1. はじめに

近年、ガラスへの新たな機能性の付与を目的として薄膜のコーティングが頻繁に行われている¹⁾。“濡れないガラス”、いわゆる撥水ガラスもその一つであり、薄膜のコーティングによって光学的性質を維持したまま高い撥水性能をガラスに付与することが可能となってきた^{2)~4)}。この撥水ガラスは、自動車のフロントガラスに応用すれば高速走行時には、風圧で雨滴が自然に飛散するためワイパーを作動させる必要がなくなるほか、ワイパー払拭能力を超

える豪雨や対向車のはねる泥水などがフロントガラスを覆っても瞬時に視界を確保できるなど快適性と安全性を向上させる見えないワイパー機能を持っている。また、サイドガラスに撥水性コーティングを施すことによって、側方視界やミラー後方視界が良好になり予防安全性が向上することも大きな利点と考えられている。

これまでに撥水性を付与する薄膜材料としては、テトラフルオロエチレン含有ニッケル膜⁵⁾やフルオロアルキルシラン含有ジルコニア膜⁶⁾などが報告されているが、実用化には耐候性、耐磨耗性、耐薬品性などの耐久性の改善と工業化

が容易な低コストのプロセスが必要不可欠である。従来の撥水膜は成膜の際に加熱処理が必要であったが、この熱処理が不要となれば、その用途は飛躍的に拡大することが期待できる。最近では自動車のユーザーが手軽に処理できる各種撥水処理剤が市販され、その市場規模は 100 億円に上ると言われているが、その大半がジメチルシリコン系撥水剤でありガラス表面に van der Waals 吸着しているだけで耐磨耗性や耐候性が満足ゆくものではなかった。そこで室温硬化型という特徴を有しながら高い撥水耐久性を発現できる撥水剤としてフルオロアルキルシラン化合物の開発が行われ、その結果、従来の撥水処理剤による撥水膜に比べ優れた耐久性を有する撥水処理ガラスが実用化されてきている。

本稿では、“濡れないガラス”についてそのメカニズムを述べ、耐久性の高いフッ素系撥水剤の設計とその実用化技術に触れながら、実用化されている濡れないガラスについて紹介する。

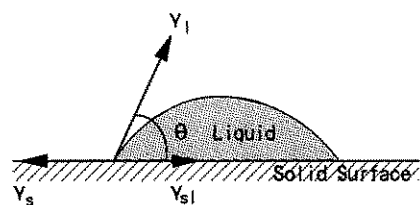
2. 濡れないガラスとは

固体表面で液体が濡れるか否かは、液体分子間の相互作用（表面エネルギーを最小化するために生ずる力）と液体／固体分子間の相互作用の大小関係で決まる。すなわち、液体分子間の相互作用が液体／固体分子間の相互作用より小さければ、液体は固体表面で濡れ広がり、また、逆の場合、液体は固体表面で液滴となって静止する。

液体が固体表面に置かれたとき、どのような平衡状態で静止するかを示す尺度として接触角がある。接触角とは図 1 に示すように、液滴端での接線と固液体界面との角度であり、液体、固体の表面張力及び液体、固体の界面張力と young の式⁹⁾ [(1) 式] によって関係づけられる。接触角が大きいほど、その液体は固体表面で球状の液滴となり、濡れにくいことになる。

$$\gamma_s = \gamma_l \cos \theta + \gamma_{sl} \quad \text{--- (1)}$$

ここで、 θ は接触角、



θ : Contact angle
 γ_s, γ_l : Surface tension of solid, liquid
 γ_{sl} : Interfacial tension between solid and liquid

Fig.1 Contact angle

γ_s, γ_l はそれぞれ、固体、液体の表面張力、 γ_{sl} は液体／固体の界面張力を示す。

ちなみに、複合表面の場合の接触角に関しては、Cassieが(2)式⁹⁾を提案している。

$$\cos \theta_c = A \cos \theta_a + B \cos \theta_b \quad \text{--- (2)}$$

ここで、 θ_c は複合面の接触角、 θ_a, θ_b は物質 A, B 各面での接触角、および A, B は各物質の表面における占める割合 ($A + B = 1$) を意味する。

また、Zisman¹⁰⁾ は、固体表面での液体の濡れ性を示す物性値として、臨界表面張力 γ_c を提案しており、各種プラスチック表面で、表面張力が既知の種々の液体を用い接触角を測定した結果、液体の表面張力に対して、 $\cos \theta$ をプロットすると直線関係があることを発見した。この直線を $\cos \theta \rightarrow 1$ に外挿すれば γ_c が求まり、液体の表面張力 γ_l が、 $\gamma_l < \gamma_c$ の場合、その液体は固体表面で濡れ広がり、 $\gamma_l > \gamma_c$ の場合、その液体は固体表面である接触角を有する液滴となる。 γ_c が小さいほど、その固体表面を濡らすことのできる液体の種類は制限され、同じ液体の場合、 γ_c の小さい固体表面に接触するほど、接触角は大きい値となる。

以上のことから、濡れないガラスとは、液体が接触角の大きな液滴となるような γ_c の小さい表面を有するガラスと言え、その実現には、 γ_c を低減可能なガラス表面の改質技術が不可欠となる。

3. 撥水撥油材料

表1に代表的固体表面の γ_c 値¹¹⁾、表2は固体表面の状態と γ_c 値との関係¹²⁾を示した。

ソーダ石灰ガラス表面の γ_c は47dyn/cmと大きく、液体が濡れ広がり易い表面であり、逆にテフロンに代表されるフッ素化合物の γ_c は20dyn/cm以下と小さく、液体が濡れ広がり難い表面と言える。特に、固体表面が $-CF_3$ 基で被覆されると極めて低い γ_c (6dyn/cm)をもつ表面となり、通常的环境に存在する液体、例えば、水(表面張力 約72dyn/cm)、油(n-ヘキサンで代表すると表面張力 約29dyn/cm)では濡れない(撥水撥油性)表面が実現されることとなる。

ガラス用表面改質剤としてフッ素化合物を用いることは、前記の撥水撥油性に加え、表3に

Table.1 Critical surface tension of various solid surfaces

Solid	Critical Surface Tension (dyn/cm)
Teflon	18
naphthalene	25
polyethylene	31
polystyrene	33~43
nylon	42~46
soda-lime glass	47

Table.2 Critical surface tension of various surfaces states.

Surface state	Critical Surface Tension (dyn/cm)
$-CF_3$	6
$-CF_2H$	15
$-CF_2-CF_2-$	18
$-CF_2-CFH-$	22
$-CH_3$	22
$-CF_2-CH_2-$	25
$-CFH-CH_2-$	28
$-CH_2-CH_2-$	31
$-CHCl-CH_2-$	39
$-CCl_2-CH_2-$	40

Table.3 Characteristics of F and C-F bond.

	H	F	Cl
van der Waals' radius (Å)	1.20	1.35	1.80
electronegativity(Pauling)	2.1	4.0	3.0
energy of ionization(kcal/mol)	315.0	403.3	300.0
electron affinity(kcal/mol)	17.8	83.5	87.3
polarizability(X_2)(10^{-24} cc)	0.79	1.27	4.61
	C-H	C-F	C-Cl
bond length (Å)	1.091	1.317	1.766
bond energy (kcal/mol)	99.5	116.0	78.0
polarizability (10^{-24} cc)	0.66	0.68	2.58

示すF原子及びC-F結合の特性¹³⁾に起因した耐薬品性、耐候性、低摩擦性、非粘性等の特性も加味できるため、実用耐久性の観点からもメリットが大きい。

ガラス用表面改質剤として用いられるフッ素化合物としては、テトラフルオロエチレン、フルオロアルキルアクリレートポリマー、フッ化ピッチ¹⁴⁾、フッ化炭素等があるが、実用耐久性の点で、ガラスと化学結合可能な構造単位を有するフッ素系シランカップリング剤が好適である。ここでフッ素系シランカップリング剤は一般式 $Rf_aR_bSiX_{3-a-b}$ で表現される構造を有する化合物であり、Rfはフルオロアルキル基、Rはアルキル基等の有機基、Xはアルコキシ、ハロゲン、アミノ基等の加水分解性基を意味する。表4に種々の構造を有するフッ素系シランカップリング剤でガラスを処理した場合の撥水撥油性能を示した¹⁵⁾。表4はフルオロアルキル基としては、炭素鎖が長い程、また、分岐構造を有さない直鎖構造の方が、撥水撥油性が良好であることを示唆している。フルオロアルキル基の炭素数が少ない場合、フッ素化合物で知られているような炭素数13のねじれ周期をもつ剛直な棒状構造をとることができず、分子運動の自由度が大きく、 $-CF_3$ 基がうまく配向できないためと推定される¹⁶⁾。同様に、 $-(CF_2)_nCF$ (CF_3)₂なる分岐構造より $-(CF_2)_nCF_3$ なる直鎖構造の方がフルオロアルキル基のパッキング性がよく、分子鎖の運動性が制限され、 $-CF_3$ 基の配向性が向上するものと考えられる。

Table. 4 Water- and oil-repellent properties of glass surfaces treated by various fluorinated silane coupling agents.

Fluorinated silane coupling agent	contact angle of water (deg)	contact angle of oleic acid(deg)
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$	107.0	60.8
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$	110.0	76.0
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$	113.0	77.5
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$	118.0	81.5
$(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$	106.8	71.3
$(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$	109.8	78.0
$(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$	113.8	82.3
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$	92.0	56.5
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$	100.0	63.5
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$	105.0	67.5
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$	110.0	75.0
$(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$	95.0	59.0
$(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$	102.8	74.0
$(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$	106.8	78.6

また、フッ素系シランカップリング剤で処理された濡れないガラスが自動車用途、建築用途等の分野で実用化されていくには、耐摩耗性、耐候性等の実用耐久性が課題となる。フッ素系シランカップリング剤がガラス表面と van der Waals 力により吸着しているだけでは、初期特性は発現できても実用耐久性の観点からは不十分であり、ガラス表面と化学結合（シロキサン結合）を形成する必要がある、ガラス表面に対し高い反応性を有していることが望ましい。一般的には、フッ素系シランカップリング剤の反応性を高めると、作業性、ハンドリング性が低下してしまうため、フッ素系シランカップリング剤のガラスへの反応速度を制御してやる必要がある。著者らは、フッ素系シランカップリング剤のガラスとの反応性部位 (Si-X) をこうした観点から分子設計した結果、新規フッ素系シランカップリング剤 $\text{RfSi}(\text{NCO})_3$ を開発した。同化合物は、常温処理でガラス表面のシラノール基と反応し強固なシロキサン結合を形成する¹¹⁾ ため、良好な実用耐久特性を発現することが確認されている。図2に同化合物で処理したガラス表面のZismanプロットを示した。

$\gamma_c = 12.7 \text{ dyn/cm}$ であり、水、油に対して非常に濡れにくいガラス表面（図3参照）が実現

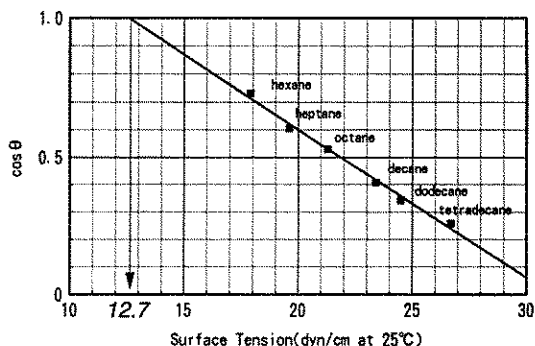


Fig. 2 Zisman's Plot of water-repellent Glass.

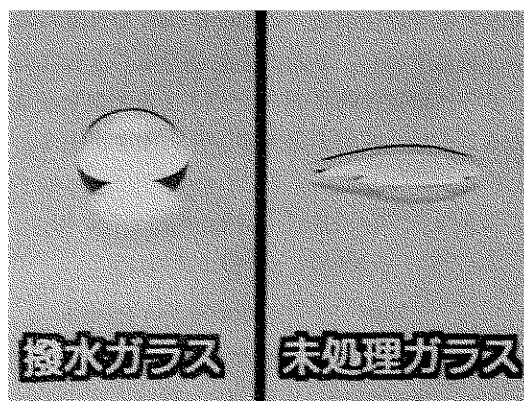


Fig. 3 Comparison between Water-repellent Glass and non-coated glass.

されていることがわかる。

以上述べてきた分子鎖の運動、ガラスに対する反応性を考慮したフッ素系シランカップリング剤の分子設計、材料開発は究極の濡れないガラスの実現に向け今後もさらに重要性が増すものと思われる。

4. 実用化技術

濡れないガラスの実用耐久性を考慮する際、3項で述べたフッ素系シランカップリング剤のガラスに対する反応性に加え、もう1つ重要な点があり、それは、ガラス表面におけるフッ素系シランカップリング剤の結合サイト数である。フッ素系シランカップリング剤がガラス表面に対し高反応性を有していても、ガラス表面に結合する部位がなければ意味をもたないことは容

易に想像される。

表5¹⁷⁾は、ガラスのトップ面、ボトム面及びゾルゲルSiO₂被膜を設けたガラス表面のSi-OH基量を静的二次イオン質量分析法(Static SIMS)で定量化した結果であり、ガラスの表面状態により、Si-OH基量に差異のあることがわかる。

Table.5 Surface silanol concentration of the glass substrates.

Sample	⁴⁵ SiOH/ ²⁸ Si SIMS peak intensity ratio	Surface silanol concentration (AC%)
Bottom side	0.24	24.4
Top side	0.26	24.8
Silica film	0.75	35.2

図4¹⁷⁾は、これらガラス表面をフッ素系シランカップリング剤RfSi(NCO)₃で処理した場合の付着密度と耐磨耗性の相関を示している。フッ素系シランカップリング剤の付着密度はX線光電子分光法(XPS)により見積もり、また、耐磨耗性は撥水性能が消失するまでの摩耗回数で評価した結果である。表5、図4より、ガラスへのフッ素系シランカップリング剤の付着量が増える程、被膜の耐磨耗性が向上すること、また、フッ素系シランカップリング剤の付着量はガラス表面のSi-OH基量によって支配されていることがわかる。ただ、表5、図4を詳細に比較すると、表面Si-OH基量がほとんど差異のないフロート法で得られたガラスのトップ、ボトム面でフッ素系シランカップリング剤の付着量及び耐磨耗性に多少の差が認められるが、これは、ガラスボトム面に少量ながら存在するSn-OH基がフッ素系シランカップリング剤の結合サイトとして寄与した結果であると考えられている。¹⁷⁾

フッ素系シランカップリング剤の結合サイトであるガラス表面Si-OH基密度を高めるため、ガラス表面にゾルゲルSiO₂薄膜を塗布する^{11), 17)~23)}と、濡れないガラスの耐久性能が向上することが確認されており、濡れないガ

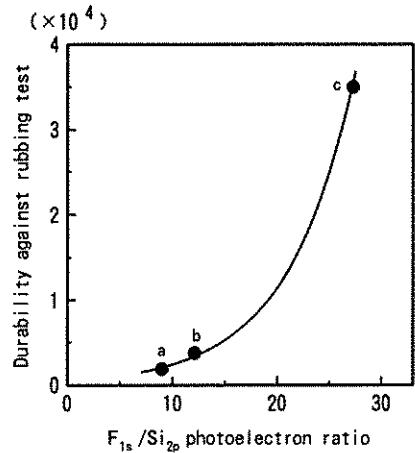


Fig.4 Relationship between the amount of adsorbed water-repellent film and durability against rubbing test. a:top side, b:bottom side, c:SiO₂ film on glass.

ラスの性能向上には、3項で述べたフッ素系シランカップリング剤の分子設計と合わせてガラス表面の組成、形状の制御が重要となる。

以上述べてきたフッ素系シランカップリング剤RfSi(NCO)₃を用い、ガラス表面にSiO₂層を設けた後で撥水コーティングを行った開発品撥水ガラスの耐久性能を評価した。撥水ガラスを自動車のフロントガラスやフロントドアに適用したときの寿命は、撥水基の光劣化とワイパー摺動やドア昇降によるモールやスタビライザーとの摩耗による物理的な脱落により決定され、図5、図6にそれぞれ開発品と市販コート剤に用いられるジメチルシリコン系撥水剤の耐屋外曝露試験、耐磨耗試験の結果を示す。図5より屋外曝露1ヶ月後では市販コート剤のジメチルシリコン系が接触角約75°まで劣化しているのに対して、開発品は1年後でも接触角80°を維持している。実際のドアガラスでは屋外曝露試験(JISでは45°傾斜)の三倍の寿命を有すると推測され、本開発品は初期車検までの三年の寿命があると考えられる。また、図6より1500回のトラバース摩耗では市販コート剤のジメチルシリコン系が70°以下に劣化しているのに対して、開発品は100°以上を維持してい

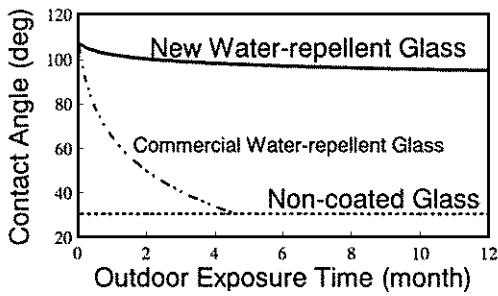


Fig. 5 Weatherability of water-repellent coatings

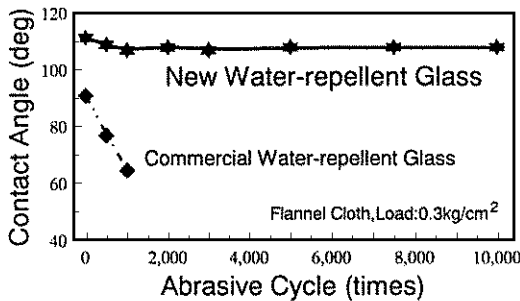


Fig. 6 Abrasion resistance of water-repellent coatings

ることがわかる。耐候性と耐摩耗性等の耐久性は、撥水基がガラス表面に吸着しただけのジメチルシリコン系より著しく向上している。これは撥水剤自体が耐久性を有する以外に、開発品ではガラス基板の上に SiO_2 層が設けられたことにより、導入される撥水基の絶対量が増加していること、及び撥水基がガラス表面 SiO_2 層と化

学的に強固に結合していることによる。

実用例として、図7に超音波振動素子とヒーターを兼ね備えた水滴除去撥水ミラーシステムを示す。雨天走行時、ドアミラーに水滴が付くと後方確認がしにくく、極めて危険であるが、撥水処理を施したミラーは裏面の振動素子を超音波振動させることで鏡面を振動させ、鏡面に付着している水滴を吹き飛ばしクリアな後方視界を確保することができる。

また、図8はフロントドアガラスに撥水ガラスを装着した場合と通常のガラスの場合で雨天時の側方視界の違いを示したものである。時速60km以上で雨滴が飛散するため予防安全対策の手段としてすでに自動車メーカー各社の採用が始まっている。前述の撥水ミラーシステムはこの撥水フロントドアガラスと組み合わせられて装着されることでさらに十分な機能を発現する。

一方、図9はフロントガラスの半面を撥水処理した場合の前方視界の違いを示したものである。図のように撥水ガラスは雨天時でも時速60kmでワイパを作動せずに視界が確保できている。しかし、現状小雨や霧雨時などではワイパの使用は必要であるし、使用しないと光線の加減で微細な水滴がレンズ効果で白膜状に光るシャネリア現象を起こすこともある²⁴⁾。撥水ガラスとワイパブレードとのマッチングが悪いとジャグリングと呼ぶワイパのビビリ現象も発生するためワイパブレードに工夫が施されたものも



With water drops



After the water drops are removed

Fig. 7 Ultrasonic water-repellent door mirror

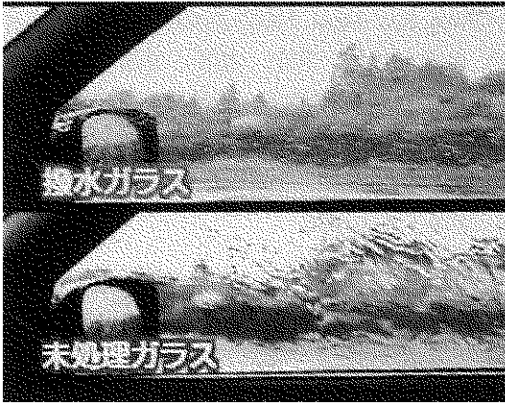
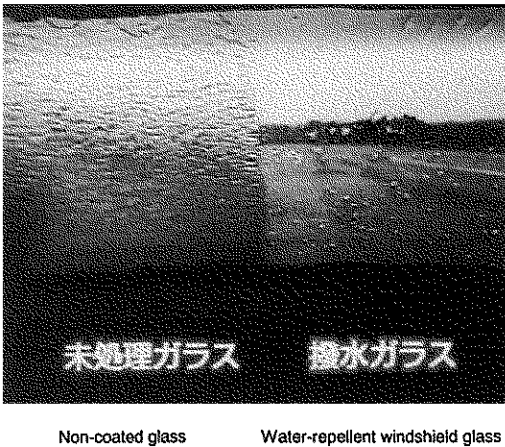


Fig. 8 Water-repellent front door glass compared with non-coated glass



Non-coated glass Water-repellent windshield glass

Fig. 9 Water-repellent windshield glass compared with non-coated glass

開発されている^{2,3)}。さらに今後、撥水フロントガラスはワイパーに対する耐磨耗性向上とより一層の長寿命化が期待される。

5. 終わりに

本稿では高い耐久性能が要求される自動車用撥水ガラスが実用化段階に入ったことを紹介した。フッ素化合物がガラス表面を覆うと、表面エネルギーが低下し、撥水撥油性、防汚性、非粘着性、耐薬品性、低摩擦性などの性質が付与される^{1,3)}。フッ素原子で覆われた“濡れない

ガラス”は水をはじくだけでなくカーワックス、泥、排煙、虫の死骸、鳥の糞、指紋、マジックなどガラスの視界を妨げる汚染物の除去が容易なこと、冬期に氷結する霜や雪の除去が容易なこと、またガラスの風化やヤケを防止できること、ガラスの傷つきを防止できることなど多くの特徴を備えている。今後はこれらの機能を生かし自動車用の他に鉄道車両、航空機、船舶など輸送用車両ガラスとして国内外での利用が期待される。また高層ビル、レストラン、ホテル、店舗など常時美観を求められる建築用ガラスにはメンテナンスの費用を低減できるメリットがある。しかし、これらの機能をガラス表面で一層効率よく達成し、かつ寿命長く維持しなければならない。そのために、最適なフッ素化合物の設計とその特性を生かした複合化の開発が重要な課題であり、フッ素化学の基礎と応用における発展とSol-gel法を駆使した有機無機複合材料としての商品開発が望まれる。

参考文献

- 1) 塩寄 忠監修、“日本薄膜年鑑”、日本工業技術振興協会（1990）。
- 2) 土谷敏夫、清 忠師、井ノ口郷平、日本セラミック協会 '91年会講演予稿集（1991）p. 96.
- 3) 牧田研介、日本セラミックス協会第4回ガラス表面研究討論会講演会予稿集（1992）p.34.
- 4) S. Yamasaki, H. Inaba, H. Sakai, M. Tatsumisago, N. Tohge and T. Minami, Proc. XVI ICG, 7, 291-95 (1992).
- 5) 渡辺信淳、鄭 容宝、化学、46, 477-81 (1991).
- 6) K. Izumi, H. Tanaka, M. Murakami, T. Deguchi, A. Morita, N. Tohge and T. Minami, J.Non-Cryst. Solids, 121, 344-47 (1990).
- 7) 多賀康訓、大脇健史、NEW GLASS, 8 (2), 104-08 (1993).
- 8) Young T. :Trans. Faraday Soc., (London)96 A,

- 65 (1805).
- 9) Cassie A.B.D., and Baxter, S.: Trans Faraday Soc., 40, 546(1944).
- 10) H.W.Fox and W.A.Zisman, J. Colloid Sci., 7, 428 (1952).
- 11) 湯浅 章, セラミクス, 29 (6), 533(1994).
- 12) 松尾 仁、表面、18 (4), 221-25 (1980).
- 13) 久保 元伸, 表面, 33 (3), 45(1995).
- 14) 前田 俊之, 科学と工業, 69(5), 178(1995).
- 15) 好野 則夫, 表面, 34 No.6, 339(1996).
- 16) 前川 隆茂, ファインケミカル, 23(6), 12 (1994).
- 17) 林 泰夫、米田 貴重、松本 潔, J. Ceram. Soc. Japan, 102(2), 206(1994)
- 18) 甲斐 康朗、菅原 聡子、湯浅 章、赤松 佳則、自動車技術会 学術講演会前刷集 331 (1996)
- 19) 特公昭 61-5667
- 20) 特開平 5-136580
- 21) 特公平 3-30492
- 22) 特公平 3-23493
- 23) 特公平 4-20281
- 24) 小林浩明、工業材料、44 (8), 38-41 (1996).
- 25) 中村一郎、菅原聡子、甲斐康朗、斉藤友子、日産技報、37, 30-32, (1995-6).