

撥水コーティングガラスにおける水滴の物理化学

*1東京工業大学大学院 理工学研究科 材料工学専攻
*2神奈川科学技術アカデミー

中島 章*1,2・酒井 宗寿*2

Physical Chemistry of Hydrophobic Coating on Glass

Akira Nakajima*1,2, Munetoshi Sakai*2

*1Dept. Metallurgy and Ceramic Science, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology

*2Kanagawa Academy of Science and Technology

1. はじめに

固体材料が発現する性質の大部分はその構造と化学組成によって決まり、結晶質材料については結晶構造がわかればその物質の種々の性質はかなりの程度まで予想できる段階に来ている。一方、工業製品、部品は近年ますます集積化する方向にあり、材料に求められる性質も高度化、多機能化している。このような背景の中で、単独の物質だけで今日の材料に求められる性能に対処するのは容易ではなく、必然的に異種材料との複合化が模索されている。とりわけコーティングにより固体表面により高度な、あるいは異なった機能を付与する、表面機能材料の研究が近年活発になってきている。特に透明な機能コーティング材料は基材の意匠性を損なうことなく基材に新たな機能を付与できることから工業上のニーズが高い¹⁾。

ガラスは透明性、硬さ、化学的安定性を兼ね備えた代表的な透明無機固体材料であり、建材や輸送機械、表示素子や各種光学用途に幅広く

利用されている。中でも建材や輸送機械に用いるガラスは基本的に屋外用途であり、視認性向上の目的で従来からコーティングにより撥水機能の付与が行われている。表面機能は“基材の性質を損なうことなく”付与されなければならない、また一口に撥水と言っても組成や構造を目的にあわせて設計しないと必要な機能が得られない。本稿では無機基材への撥水コーティングの物理化学について解説する。

2. 表面エネルギーと撥水剤

固体表面は内部に比べ近接する原子、分子、イオン等の配位数が少なく、そのためエネルギー的に不安定な状態にある。このことは固体内部よりも高いエネルギー状態にあることを意味し、これを一般に表面エネルギーと呼ぶ²⁾。熱力学的には単位面積あたりのギブズの自由エネルギーと等価である³⁾。表面エネルギーは固相(s)と気相(v)・液相(l)との界面で定義され、それぞれ一般に γ_{sv} , γ_{lv} , γ_{sl} で記述される。結晶質固体表面においては面方位により表面エネルギーの値が異なる。また表面エネルギーの値は温度に依存し、単位温度あたりの表面エネルギー変化はエントロピーに等しい³⁾。

〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1
東京工業大学大学院 理工学研究科
TEL 03-5734-2525
FAX 03-5734-3355
E-mail: anakajim@ceram.titech.ac.jp

水の表面エネルギーは 72.8 mJ/m^2 であるが、多くの有機物がこれより低い表面エネルギーを有する。一方、ガラスや金属ではこれらより遥かに大きい、数百 mJ/m^2 以上の表面エネルギーを有するため、常温環境では水や各種の有機物が吸着することで表面エネルギーを低下させている。このため撥水処理のための材料は基本的に有機物で、ガラス基材の性質を損なわないものを選ばれる。“ガラス基材の性質を損なわない”とは視認性が確保されるということであり、撥水コーティングの性能が劣化したり膜が破壊した場合でも透明性が維持されるよう、極薄膜として処理される。とりわけ自動車や建材などの屋外用途では、砂塵等の衝突により急速に撥水性能の低下が起りやすいため、ガラス表面と強い結合を形成させ、耐久性を向上する必要がある。一般に各種シランカップリング剤を用いてガラス表面に撥水性の単分子膜 (SAMS) を形成することが行われている。今日までに報告されている、もっとも低い表面エネルギー ($\sim 6 \text{ mJ/m}^2$) を有する固体表面は CF_3 末端を並べた固体表面であることから⁴⁾、高度の撥水性を付与する場合はフルオロカーボンを端部にもつシランカップリング剤を用いることが多い。フッ素の高度な撥水性は、フッ素原子が持つ高い電気陰性度と低い分極率に起因するが⁵⁾、後述するように水滴除去性能については必ずしも優れていないことが知られている。

3. 静的撥水性

固体と液体がなす角のうち、液体を含む角度のことを接触角とよぶ。液の固体表面の濡れ性は接触角で比較・記述される。接触角の高いものは濡れ性が悪く、接触角が低いものは濡れ性が良い。接触角 (θ) は以下に示す Young の式³⁾により記述される。

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta$$

ここで γ_{sv} , γ_{sl} , γ_{lv} は固体-気体, 固体-液体, 液体-気体間の表面 (界面) 自由エネルギーであ

る。 γ_{sv} , γ_{sl} , γ_{lv} はいずれもスカラー量であるが、この単位の分母分子を長さ (m) の次元で割ると (N/m) となる。即ち「単位面積あたりの表面エネルギーは (固体-液体-気体のなす着液部分の円周部の) 単位長さあたりに作用する表面張力と等価」である。ただし表面張力の場合、「力」であるからその内容は大きさに加えて方向性を伴ったベクトル量となる。尚、接触角の測定は液滴に作用する静水圧とラプラス圧力の大きさの関係から液滴の大きさを数 mm 程度以下にしないと正しい測定ができない⁶⁾。

Young の式から明らかなように接触角は表面エネルギーのバランスで記述される。この式は平滑、且つ均質な無傾斜表面を想定しており、実際には表面粗さや表面エネルギーの分布が接触角に影響する。Wenzel は以下のような式を提示し、粗さを有する固体表面での濡れを表記した⁷⁾。

$$\cos \theta' = r(\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) / \gamma_{lv} = r \times \cos \theta$$

ここで θ と θ' はそれぞれ平滑面と粗面での接触角であり、 r は表面の粗さにより大きくなった実際の表面積を見かけの表面積で割ったものである。この式は、 r が常に 1 より大きくなることから、粗さが入ることにより撥水的な表面 ($\theta > 90^\circ$) はより撥水的になることを意味している。Cassie は表面エネルギーが異なる 2 種類の部分からなる固体表面では、それぞれの部分からの寄与率は面積分率に等しいとする仮定をおき、以下のような式で接触角を記述した⁸⁾。

$$\begin{aligned} \cos \theta' &= f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \\ &= f_1 \cos \theta_1 + (1 - f_1) \cos \theta_2 \end{aligned}$$

ここで f_1 , f_2 , θ_1 , θ_2 はそれぞれの部分の面積分率と、平滑面での接触角である。撥水性固体表面に適当な大きさ以上の粗さを付与すると水との接触角が 150° を超える超撥水状態が得られることが知られている^{9),10)} (図 1)。撥水性固体の表面粗さを徐々に大きくしていくとやがて固液界面に空気の噛み込みが見られるようにな

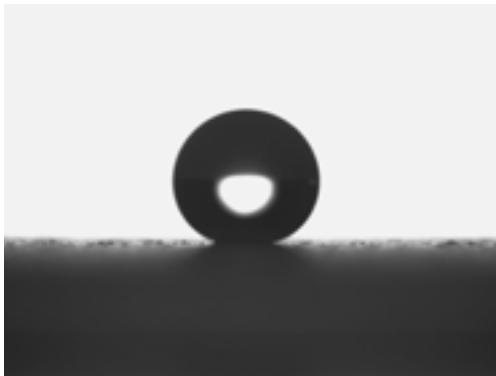


図1 超撥水表面上の水滴

る。Cassie は液体との界面を固体と気体の複合相とみなし、それぞれの相からの寄与率が液体と接触する面積分率に依存するという仮定をおき、且つ、気体と水との接触角は 180° と仮定して固液界面に空気が噛み込んだ撥水性固体表面での水の接触角を以下のような式で記述した。

$$\begin{aligned}\cos \theta' &= f_1 \cos \theta_1 + (1 - f_1) \cos 180^\circ \\ &= f_1 \cos \theta_1 + f_1 - 1\end{aligned}$$

ここで f_1 , θ_1 はそれぞれ液体との界面での固体の面積分率と平滑固体表面での接触角である。超撥水表面は Wenzel モードと Cassie モードの両方が寄与する粗さ領域から実現するが、多くの研究から超撥水で水が容易に転がるような状態を実現するためには Cassie モードの寄与を高くすることが必要である。

超撥水表面は、今日まで様々な作製方法が開発されているが、表面粗さを入れて撥水性を強調すること無しには理論上実現できない。この粗さを可視光領域よりも充分小さいレベルにすると透明な超撥水コーティングが作製できるが、粗さのレベルが小さいため膜の強度を実用レベルまで上げることができない。加えて屋外では表面の粗さがゴミや砂塵などの物理的な噛み込み源になるため、構造が破壊しなくても撥水性能が急速に低下する。超撥水状態を屋外のガラスに長期間使用するのは本質的に困難で、

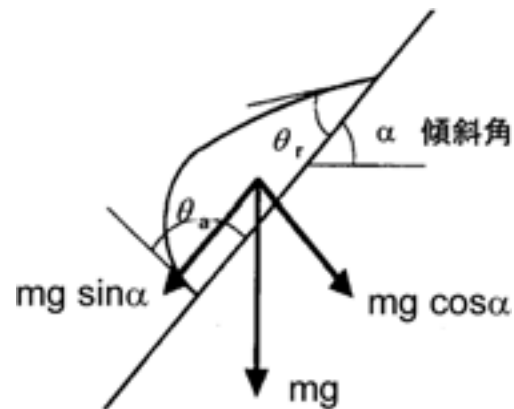


図2 傾斜面上の水滴

条件変動の少ないクローズな環境の方が適している。

4. 転落角

撥水性表面での水滴の転落性能は転落角（一定の重量の水滴を置いた表面をゆっくり傾けていった際の水滴が動き始める最小の角度）や接触角ヒステリシス（転落する直前の前進接触角と後退接触角の差。それぞれの角の余弦の差を取る場合もある）で比較される（図2）。接触角が高い撥水表面が必ずしも低い転落角を示すわけではない。転落角や接触角ヒステリシスは水滴の固体—液体—気体界面における力学的な平衡関係の限界であり、後述する転落加速度とはその意味する内容が異なる。

Furmidge は液の転落により失う位置エネルギーが濡れ広がりにより行われる仕事に等しいという考え方に基づき（図3）、転落角、固体との着液径、前進・後退接触角が対応付けられることが示している¹¹⁾。これらは独立ではなく相互に関係があるが、実際上は固体との着液径で示される固体—液体—気体界面（3相界面、Three-phase line と呼ばれる）の長さや連続性が重要になる¹²⁾。3相界面が長く連続しているほど水滴は一般に転落しにくい。超撥水コー

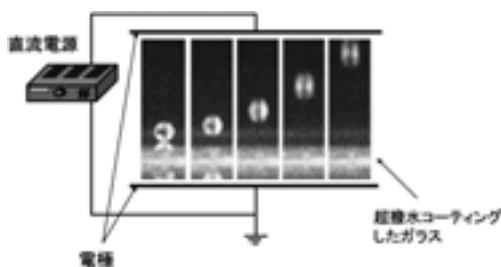


図3 超撥水コーティング上での電界による水滴の浮上

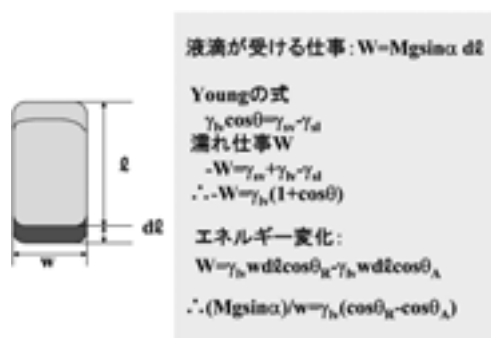


図4 斜面を転落する液滴の考察。
着液部分を長方形として記述。

ティングでは固体と液体の界面に多量の空気をかみこんでいるため3相界面が不連続であり、 1° 以下の極めて低い転落角を示す¹³⁾。

フッ素系シランで処理された撥水表面は、アルキル系シランで処理された表面に比べ、一般に接触角が高いが、転落角も高い。この傾向はシランだけでなく、ポリマー類でも同様に見られる¹⁴⁾。村瀬は計算化学によりこの現象を検討し、①フッ素分子の本質的な剛直性と、②水分子間の構造性を高めるフッ素-水分子間相互作用により水の流動が阻害を受けていることの2つが原因であるとしている¹⁵⁾。この考え方はフッ素表面で水が高い転落角を示す原因として広く支持されているが、この計算自体はフッ素やアルキルのモノマー分子に対して水の初期構造を氷状構造として実施した結果であり、現実の状態をどの程度反映しているかは明確でない。ただしフッ素と水との間に一定の相互作用があることは村瀬以前にも報告がある¹⁶⁾。フッ素分子の剛直性の影響を回避するために分子構造の途中にエーテル結合を適宜導入したフッ素系シランで処理した表面では転落角が低くなることが知られている¹⁷⁾。またフッ素系ポリマーに親水的成分を微量添加すると転落角が低くなるとの報告があり、これはフッ素と水との相互作用を緩和したためであるとされている。

一方森本らは、わずか数 nm オーダーの表面粗さであっても水滴の転落角は著しく増大する

ことを報告した¹⁸⁾。今日まで撥水性固体表面における水滴の転落性能については数多くの報告があるが、nm オーダーでの表面粗さを考慮した解析は極めて少ない。フッ素表面の転落性の悪さはこれまであまり認識されてこなかった微少な表面粗さによりフッ素と水との相互作用が強調されたためである可能性もある。またポリマーコーティングでは多くの場合、膜の厚さが数百 nm 以上あり、基板からの相互作用を考慮する必要が少ないが、nm レベルの薄い単分子膜では下地(ガラス)からの長距離力(クーロン力)の影響を受ける可能性もある。

フッ素表面は帯電系列でもっとも負に位置し、極めて帯電しやすい。水とフッ素が接触した表面では水に電荷が溜まるため、外部電界をかけることにより、水滴を制御することが可能であることが知られている。東山らはフッ素表面上の水滴に電界をかけることにより水滴が電極方向に徐々に伸びていくことや交流電界により水滴が共振振動することを示している^{19),20)}。また武田らは超撥水表面上の水滴を外部電界により、表面で電極間を行き来させたり、浮上させたりすることが出来ることを明らかにしている^{21),22)}(図4)。更に鷲津らは不平等電界を利用し、超撥水表面上の水滴の制御を 100 V 程度の低電圧で行えることを示している²³⁾。これらは水滴の運動が表面の帯電状況により大き

く影響を受けることを示唆しており、水滴の転落挙動を評価する上で、事前の表面の除電は重要である。またこれらの結果は外部電界を利用することで撥水ガラスに機能付与が可能であることも示している。

5. 転落加速度

これまで撥水コーティングの特性は接触角測定による“静的”な撥水性が主に評価されていたが、近年は建築や輸送機械など各種の工学分野で液滴の除去性、すなわち“動的”な濡れの重要性が認識され始めている。ここでの動的な濡れ性とは、撥水性固体表面での液滴除去能力のことである。従来、動的な濡れ性の評価には主に転落角や接触角ヒステリシスが用いられてきたが、実際の工業材料においては大きさや機能、意匠等の観点から表面の角度は既に決まっている場合がほとんどであり、「何度で水滴が転落するか」よりも、「一定角度でどれくらいの速さで水滴が除去できるか」の方が重要な場合が多い。例えば自動車のフロントガラスの角度は家用車、大型車でそれぞれ範囲が決まっており、これらの用途では水滴がなるべく早く除去されることが望まれる。一方住宅の風呂場などでは傾斜は数度以下であるが数時間かけて朝までに水が流れきって乾燥すれば良い。

転落角には転落する際の液滴の速度に関する概念が含まれていない。このため転落角が低い表面が高い転落加速度を与えるとは限らない。例えば超撥水表面では水滴の転落角は 1° 程度になり水滴は重力の斜面成分の加速度で瞬時に転落するが、平滑な高分子表面で転落角が同程度のものでは、極めてゆっくり水滴が移動していく。このように同じ転落角でも液滴の転落速度は全く異なることがある。転落角については今日まで様々な報告があるが、転落加速度についてはこの物性を支配する因子とその程度は明確になっておらず、国内外を通じても研究対象として取り上げられた例は極めて限られている。

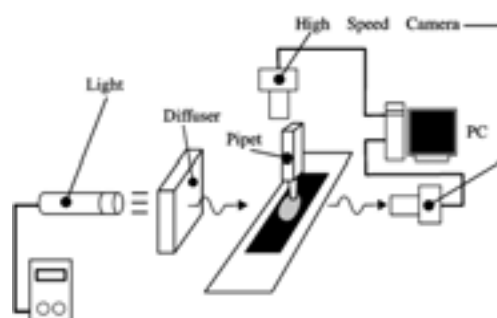


図5 液滴の転落挙動解析システム

我々はアルキル系のシランをコーティングしたシリコン表面において水滴の転落加速度を水滴重量を変えて測定し、水滴重量の逆数と転落加速度をプロットした場合に、特定の水滴重量において転落加速度に屈曲点が現れること、またその前後での加速度の解析から水滴の転落挙動が滑りモードから回転モードへと変化している可能性があることを示した²⁴⁾。またフッ素系シランでコーティングしたシリコン表面では水滴が Stick-slip 運動をしながら転落し、その加速度変化と動的接触角ヒステリシスに相関が見出された²⁵⁾。

水滴の転落挙動は実際に観察してみると、等加速度を示すものや等速度を示すもの、それらが組み合わされたものなど極めて多彩²⁶⁾で、それらを正確に記述するには単に水滴の先端の加速度を評価するだけでは充分ではない。しかしながらこれまで転落加速度は、決まった測定装置も測定手法も無く、ただでさえ少ないデータの相互比較が困難であった。我々は、2台のハイスピードカメラを同期させ、1回の転落の過程で水滴の転落加速度だけでなく、前進・後退接触角、液滴長、重心位置等、様々な情報が同時に測定できる新たな転落加速度計測システムを開発した（図5）。水滴に対する光源配置や計算アルゴリズムに様々な工夫を要したが、様々な撥水性固体表面の水滴の挙動を再現性良く評価できるようになった。水滴の転落加速度に関する研究は近年徐々に盛んになりつつある

が、未だデータは接触角や転落角ほど多く蓄積されてはいない。このためこの性質の支配因子とその寄与の大きさは未だ不明な点が多く、今後の更なる検討が必要である。また実用上は重力による水滴の転落のみならず、走行風圧による水滴の移動性能の解析も重要である。我々は現在風洞中での水滴の挙動についても実験を始めており、重力での転落挙動と比較・対応付けを進めている。

6. おわりに

水表面に実用上必要な機能を付与するためには構造や組成を様々な階層で制御することが必要で、単に表面エネルギーを下げるだけでは所望の機能は得られない。固体表面の撥水処理は既に様々な工学分野に応用されているが、動的撥水性については未だその支配因子が明確になっていないだけでなく、計測技術すら確立していない。今後の更なる基礎研究の進展が待たれるとともに、表面特性とリンクした撥水挙動のデータの蓄積が必要である。

参考文献

- 1) 中島 章, 高見和之, 橋本和仁, 渡部俊也, 表面, 39 [3], p. 118-125, (2001).
- 2) 渡辺信淳, 渡辺 昌, 玉井康勝「表面および界面」pp. 107-110, (1988).
- 3) 井本 稔「表面張力の理解のために」高分子刊行会, pp. 1-82, (1993).
- 4) T. Nishio, M. Meguro, K. Nakamae, M. Matsushita and Y. Ueda, *Langmuir*, **15**, 4321 (1999).
- 5) 「フッ素化学入門—基礎と実験法—」日本学術振興会フッ素化学第155委員会編, 日刊工業新聞社発行 pp. 6-18, (1997).
- 6) デュジョンズ, プロシヤール, ケレ著, 奥村剛訳「表面張力の物理学」吉岡書店, pp. 1-37, (2003).
- 7) R. N. Wenzel, *J. Phys. Colloid Chem.*, **53**, 1466 (1949).
- 8) A. B. D. Cassie, *Discuss. Faraday Soc.*, **3**, 11 (1948).
- 9) A. Nakajima, K. Hashimoto and T. Watanabe: *Monatshefte für Chemie*, **132**, 31 (2001).
- 10) R. Blossey, *Nature Material*, **2**, 301 (2003).
- 11) C. G. L. Furmidge, *J. Colloid Sci.*, **17**, 309 (1962).
- 12) Z. Yoshimitsu, A. Nakajima, T. Watanabe and K. Hashimoto, *Langmuir*, **18**, 5818 (2002).
- 13) M. Miwa, A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto and T. Watanabe, *Langmuir*, **16**, 5754 (2000).
- 14) H. Murase, K. Nanishi, H. Kogure, T. Fujibayashi, K. Tamura and N. Haruta, *J. Appl. Polym. Sci.* **54**, 2051 (1994).
- 15) H. Murase and T. Fujibayashi, *Prog. Org. Coat.*, **31**, 97 (1997).
- 16) H. Umeyama and K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 1316 (1977).
- 17) 特開平 11-217558, 特開 2000-144097.
- 18) T. Morimoto, Y. Sanada and H. Tomonaga, *Thin Solid Films*, **392**, 214 (2001).
- 19) Y. Higashiyama, S. Yanase and T. Sugimoto: *Conference Record -IAS- 1998 Annual Meeting*, IEEE-Industry Application Society, vol. 3, 1998, IEEE, pp. 1808-1813.
- 20) Y. Higashiyama, S. Yanase and T. Sugimoto: *Conference Record -IAS-1999 Annual Meeting*, IEEE-Industry Application Society, vol. 3, 1999, IEEE, pp. 1825-1830.
- 21) K. Takeda, A. Nakajima, K. Hashimoto and T. Watanabe, *Jap. J. Appl. Phys.*, **41**, 287 (2002).
- 22) K. Takeda, A. Nakajima, K. Hashimoto and T. Watanabe, *Surf. Sci.*, **519**, 589 (2002).
- 23) M. Washizu, *IEEE Trans. Ind. Appl. Soc.* **4**, 732 (1998).
- 24) A. Nakajima, S. Suzuki, Y. Kameshima, N. Yoshida, T. Watanabe and K. Okada, *Chem. Lett.*, **32**, 1148 (2003).
- 25) S. Suzuki, Y. Kameshima, A. Nakajima and K. Okada, *Surf. Sci.*, **557**, L163 (2004).
- 26) N. Yoshida, Y. Abe, H. Shigeta, K. Takami, H. Osaki, T. Watanabe, K. Hashimoto and A. Nakajima, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **31**, 195 (2004).