

## 解説

### 液体が滑り落ちるフッ素フリー撥水・撥油塗料の開発

**キーワード：**撥水・撥油；塗料；濡れ現象；液体滑落；潤滑液含浸多孔質表面；超撥水・超撥油表面

#### 和文要旨（300字以内）

液体の不本意な付着を抑制するには、撥水・撥油表面が有効である。1996年、水滴を僅かな傾斜で転落させる超撥水表面が報告された。超撥水表面はナノ構造体で形成されるため機械耐久性に乏しいが、スプレー塗料など定期塗装を前提とした方法や直接触れないような基材へ応用する使い方で実用化している。しかし、撥液可能な液体が水系液体に限られ、撥油性を発現するためには複雑なナノ構造に加えフッ素物質の利用が必要である。一方2011年、次世代技術として潤滑作用で液体を滑落させる潤滑液含浸多孔質表面が報告された。本解説では、水・油・溶媒・微小液滴を滑落可能な潤滑液含浸多孔質表面を一液形成可能なフッ素フリー撥水・撥油塗料を紹介する。

## ( 本文 )

### 1 はじめに

12 世紀頃に描かれたとされる鳥獣戯画の断簡では、蓮の葉を傘のように使うカエルの絵が描かれている。蓮の葉の上に水を滴下すると、水滴は球形状でコロコロと転がり落ちる。このような優れた撥水現象は超撥水と呼ばれ、超撥水性を持つ表面の開発が 21 世紀の現在に盛んに行われている。少なくとも 800 年前から認識されていたはずの超撥水の開発がなぜ近年行われているのか。その背景にあるのはナノ材料科学である。超撥水を発現するためにはナノ～マイクロスケールの微細凹凸構造が必要である。しかしながら、電子顕微鏡をはじめとする高分解能な表面観察技術が多くの分野で普及したのは 20 世紀後半であるため、当時はナノ材料科学と超撥水性の学術的理解が十分でなかったと考えられる。1996 年 Onda ら<sup>1)</sup>は、アルキルケテンダイマーを用いて微細フラクタル構造を形成することで人工の超撥水表面を報告した。それ以降、超撥水の研究は世界中で盛んに行われ、2023 年までに少なくとも 27000 以上の文書(論文・書籍・特許を含む)が報告されている<sup>2)</sup>。また、2008 年には Tuteja ら<sup>3)</sup>による超撥油性表面の設計手法が報告され、撥水・撥油性に優れた表面の開発が実現している。液体が付着しない表面は様々な応

用が期待できる<sup>4)</sup>。防汚機能や付着防止機能だけでなく、水滴の付着に起因する凍結・菌繁殖・サビなどを抑制可能である。また、流体抵抗を低減できるため液滴輸送技術の高効化も期待されている。

しかしながら、超撥水・超撥油表面は微細凹凸構造により機械耐久性に限界がある<sup>5)</sup>。実用化している例として、スプレー塗料など定期塗装を前提とした方法、ヨーグルトの蓋の裏への形成など、直接触れないような基材へ応用する使い方がある。また、撥液可能な液体も限定され、特に有機溶媒や微小液体の撥液が困難である。殆どの場合撥油性を発現するためにはフッ素物質の使用が必要であり、近年のPFAS規制の動向を考えるとフッ素フリーの撥水・撥油性材料の設計が求められる。

以上の背景を踏まえ、我々はフッ素フリーで撥水・撥油性に優れた塗料の開発に着手した。我々が注目したのは2011年 Wongら<sup>6)</sup>により報告された潤滑液含浸多孔質表面である。潤滑液含浸多孔質表面は、潤滑液で被覆された平坦な表面であり、潤滑作用により液滴をツルツル滑落させることが可能である。本表面の作製には、潤滑液層とそれを保持する下地構造の二層が必要である。我々は、この二層構造を一液形成可能な塗料の開発に成功した<sup>7)</sup>。また、Wongら<sup>6)</sup>の研究では撥油

性を発現するためにフッ素系潤滑液を用いていたが、我々は適切な材料選定により界面安定性を調整することで、フッ素フリーで撥水・撥油性を発現可能であることを示した。本解説では、まず超撥水・超撥油表面、そして潤滑液含浸表面のモデル構造を紹介する。続いて我々の開発したフッ素フリー撥水・撥油塗料とその応用例を紹介する。

## 2 超撥水・超撥油表面

### 2.1 超撥水・超撥油表面

超撥水・超撥油表面上では、液滴と基材表面の成す接触角は150度以上の球形となり、僅かな傾斜でコロコロと転がり落ちる。ここで液滴の付着力を決定するのは微細構造と液滴がどのように接触しているかである(図1A)。その接触状態はCassie-Baxter状態とWenzel状態に分類可能である<sup>8)</sup>。Cassie-Baxter状態では、液相が凹凸構造の間に浸透せず、代わりに空気層がトラップされている。液滴と固体の接触面積が小さいため、凹凸構造が細かくなり空気層のトラップ割合が多くなるほど液滴の付着力は小さくなる。Wenzel状態では、液相が凹凸構造の間に浸透し、固液界面を形成している。そのため、液滴と固体の接触面積は凹凸構造によって平坦面よりも増加しており、表面粗さの増加に伴い

その付着力は大きくなる。超撥水・超撥油性を発現するためには、対象液滴が接触した際に Cassie-Baxter 状態を形成するような表面設計が求められる。一般に Cassie-Baxter 状態は準安定状態であるため、Wenzel 状態へ転移しづらい、つまり液体が凹凸構造内に浸透しづらい状態を形成する必要がある。そのためには構造表面を撥水・撥油性の高い物質とし、凹凸構造が小さくて嵩高い状態とするのが望ましい。その結果、超撥水表面はナノ～マイクロスケールの微細凹凸構造を有し、その表面はアルキル基・パーフルオロアルキル基で覆われている。そして、超撥油表面はアルキル基と親和性を持つため、殆どの場合パーフルオロアルキル基を用いる必要がある。さらに、Wenzel 状態へ転移しないために微細凹凸構造の精密制御が必要であるため、実用化は困難である。いずれにおいても微細凹凸構造が必要なため摩耗耐久性の改善には限界があり、近年の報告では凹凸構造を直接摩耗されないような幾何学構造による耐久性超撥水表面も報告されているが、撥水・撥油性を持つフッ素フリー表面の開発は非常に困難である。また、一括りに超撥油性といっても油性液体の種類は数多く存在し、液体の表面張力もそれぞれ異なる。液体の表面張力が低いほど、撥液は困難である。図 1 B では、パーフルオロアルキル基修飾したナノ粒子の自己

組織化表面に異なる液体を滴下している。この表面は水(表面張力約 72 mN/m)やオレイン酸(表面張力約 32 mN/m)に対して超撥水・超撥油性を示すが,ヘキサン(表面張力約 18 mN/m)を滴下すると濡れひろがっている様子が観察される。つまりフッ素物質を含む超撥油表面においても,撥液可能な液体は限定される。また,Wenzel 転移する要因は液体の表面張力だけではない。微小液滴が形成される系では,凹凸構造内に入り込み,成長することで Wenzel 転移する。そのため噴霧液体や結露水,高温液体の撥液は困難である<sup>9, 10)</sup>。

## 2. 2 超撥水・撥油表面の開発動向

2023 年 Li ら<sup>2)</sup>は,超撥水表面の商品化状況を調査した Review 論文を報告している。彼らは国家知識産権局のデータベースから超撥水に関連する特許数を調査しており,その数は中国>16,000 報,米国>6500 報,日本>3900 報の順に多い。また,超撥水の市場価値は 2015 年を境に大きく成長しており,少なくとも 29 社のグローバル企業(中国,米国,日本)が超撥水に関連する製品を商品化している。そのうちの 10 社は繊維や木材・紙などともと微細凹凸構造を有する基材を利用した超撥水表面を作成しており,19 社はガラスや金属などの平坦基材に超撥水構造を形成している。平坦基材を超撥水化する場合,基材表面に微細凹凸構造を形成する必要が

ある。例えば,塗料タイプの超撥水剤が実用化しており<sup>11)</sup>,スプレー塗装などのウェットプロセスにより幅広い基材表面に微細凹凸構造を形成し,超撥水性を付与可能である(図 2 A)。例えば,疎水性のナノ粒子を溶媒に分散し,スプレー塗装すると,自己組織化により疎水性のナノ凹凸構造が形成し,超撥水性を発現可能である(図 2 B)。そして超撥水塗料は,超撥水構造が破壊されても定期塗装により性能を維持可能である。

### 3 潤滑液含浸多孔質表面

2005年 Quéréら<sup>12)</sup>は微細凹凸構造に潤滑液を事前含浸させると液滴の移動性が向上する現象を報告した。2011年 Wongら<sup>6)</sup>により潤滑液含浸多孔質表面が報告され,次世代撥液技術として注目が集まった。潤滑液含浸表面は図 3 Aのように微細凹凸構造に潤滑液を含浸した構造をしている。Cassie-Baxter状態における空気層を潤滑液層に置き換えたような構造に見えるが,潤滑液の分離圧により液滴と微細凹凸構造は直接接触していない<sup>13)</sup>。そのため結果,液滴は潤滑液含浸多孔質表面上をツルツルと滑落する(図 3 B)。この現象を発現するためには以下の条件がある:(i)潤滑液と液滴が非混和性であること;(ii)潤滑液が基板に濡れ広がっていること;(iii)潤滑液相と液滴相が入れ替わらないこと,である。(i)の条件を満たすためには,滑落対

象液体との親和性が低い一般に化学的不活性な液体を潤滑液に選定すれば良い。そして条件(ii),(iii)を満たすためには潤滑液および液滴と微細凹凸構造の濡れ性が重要になってくる。そのため、潤滑液含浸多孔質表面の形成には、潤滑液を安定に保持するための下地層(微細凹凸構造)と潤滑液層の2層が必要である。

ここで我々が注目したのは、一部のシリコーンオイルは植物油や有機溶媒と非混和性を示す点である。つまり Wong ら<sup>6)</sup>のようにフッ素系潤滑液を用いなくとも、適切な潤滑液と下地層を選定すれば撥水・撥油性に優れた表面を設計できる可能性があると考えられる。さらに、潤滑液含浸多孔質表面を1液塗料化する事ができれば、超撥水塗料のような実用的な利用が可能と考えた。そのためには、潤滑液層と潤滑液を保持するための下地層の2層を同時形成する仕組みが必要である(図3C)。

#### **4 フッ素フリー撥水・撥油塗料の開発**

##### **4.1 潤滑液含浸多孔質表面の1液塗料化**

2022年我々は、潤滑液含浸多孔質表面の1液塗料化に成功した<sup>7)</sup>。開発塗料は、イソプロパノール、疎水性ヒュームドシリカナノ粒子、RTVシリコーンゴム、シリコーンオイルで構成される。塗料の調整に必要な材料コストは実験室規模(試薬ベース価格から算出)で2-3円

/mL である。本塗料を浸漬・スプレーなどのウェットプロセスで塗布すると、乾燥の後にナノ粒子によるナノ多孔質構造が基板に形成され、RTV シリコーンゴムで物理架橋され、下地層となる。そして最表面にはシリコーンオイルによる潤滑液層で被覆され、潤滑液含浸多孔質表面が一段階形成される(図 4 A)。ここで、図 4 B はシリコーンオイルをナノ多孔質構造(下地層)がある状態とない状態でガラス基板に塗布した後に、水滴を滴下した様子である。下地層なしの状態では水滴がシリコーンオイルを押しつけて基材に接着する、つまり潤滑液相と液滴相が入れ替わる様子が観察された。一方、下地層ありの状態では、水滴は球形状となりツルツルと滑落した。

続いて、一液塗料塗布による下地層と潤滑液層の同時形成メカニズムについて説明する(図 5)。下地層は溶液内部、潤滑液層は気液界面で、それぞれ溶媒の揮発に伴い形成する。図 5 A のように塗料を滴下すると、溶媒の揮発に伴い、気液界面で潤滑液が相分離する。この様子は図 5 B の微分干渉顕微測定により観察された。顕微鏡画像の右上から左下にかけて、潤滑液膜が形成している様子が観察される。潤滑液と塗料の境界付近では、潤滑液のマイクロ液滴が核形成する様子が観察され、この液滴らが癒合することで潤滑液層となる。一

方,塗料の溶液内部では,溶媒の揮発に伴い接触線近傍に向けて毛管流が形成される。これによって疎水性ヒュームドシリカナノ粒子および RTV シリコーンゴム分子は接触線近傍に堆積していく。この様子は **図 5 C** の暗視野顕微測定により観察された。接触線方向にナノ粒子のマイクロ凝集体が堆積していく様子が観察される。堆積したナノ粒子はクロッキング転移により一時的に動けなくなり,その状態で RTV シリコーンゴムがナノ粒子同士を物理架橋する。その結果ナノ粒子による多孔質構造が形成される。

### **3. 3 潤滑液の界面安定性と広範囲液体の滑落性**

塗料により形成された潤滑液層は微分干渉顕微測定により確認されたが,ナノ粒子により多孔質下地層が同時に形成していることを確認する必要がある。そこで我々は,超臨界乾燥技術を用いて,下地層の構造を変化させることなく潤滑液層を取り除いた。その結果得られた下地層の電子顕微鏡像を **図 6 A** に示す。下地層は数十 nm スケールの多孔質構造を形成しており,たしかに一液塗料により潤滑液含浸多孔質表面が形成されていることを確認した。

続いて,界面の安定性を調査した。潤滑液含浸多孔質表面の安定条件は,潤滑液と滑落対象液滴の界面が入れ替わらないことが条件である。逆に言えば,滑落液

体環境下で潤滑液を多孔質表面に滴下した際、潤滑液が多孔質表面に浸透することで、潤滑液層が安定であると言える。図 6 B では、超臨界乾燥によって得られた下地層構造をアセトン(滑落対象液体)に浸漬させ、その状態で潤滑液を滴下した様子である。エポキシ変性シリコーンオイルを潤滑液として用いると、シリコーンオイルは下地層に浸透し液膜を形成した。この現象は、アセトン以外の液体(水・パーフルオロポリエーテルなど)でも観察された。つまり、これらの液体に対して潤滑液層は安定であり、その結果、本塗料により作製した表面は、水(表面張力約 72 mN/m)・アセトン(表面張力約 23 mN/m)・パーフルオロポリエーテル(表面張力約 17 mN/m)と幅広い表面張力範囲の液滴を僅かな傾斜で滑落可能である(図 6 B)。これにより、フッ素フリーで撥水・撥油性表面を一液形成可能な塗料の開発に成功したと言える。

### 3. 4 成膜性と基材選択性

本塗料はウェットプロセスにより様々な基材に成膜可能である。本研究では、浸漬・スプレー法によりスライドガラス・ステンレス板・アルミ板・ポリカーボネート板・ニトリルゴム板に滑液性が付与されることを確認した。また、基材曲面への適用可能である。図 7 A のようにスクリーンの内壁に本塗料をなじませること

で液状食品の滑落性を実現している。食品が容器内壁に付着しないことで、フードロス問題の解決に貢献可能と考える。ここで、潤滑液にはシリコンオイルを主に用いているが、用途に応じて塗料成分を調整可能である。例えば、植物油の主成分であるオレイン酸を用いた本塗料の作製にも成功しており、生体適合性や安全性が求められる応用先に利用可能と考える。また、本塗料はフロー塗装によりチューブ内壁に成膜可能である(図 7 B)。内径 2-3 mm のシリコンチューブに本塗料を適用したところ、送水速度が約 50 倍に増加した。つまり滑液塗料は、流動抵抗の低減にも有効である。

また、本塗料は微小水滴の滑落にも有効である。潤滑液含浸多孔質表面は、最表面が潤滑液により平坦である。そのため、超撥水表面のように微小水滴が凹凸構造内に入り込むような現象が起こりえない<sup>9)</sup>、<sup>10)</sup>。その結果、本塗料を成膜した表面は、霧吹きによる微小水滴や高温水滴の滑落が可能である(図 7 C)。

我々は、微小水滴の滑落性に着目し、本塗料の車窓への適用を検討した(図 8)。自動車のフロントガラスの運転席側半面に開発塗料をスプレー塗装した。膜形成後、シャワーホースを用いて放物線を描くような軌道で水滴を車窓全体に滴下し、水滴の付着状態を観察した。すると自動車が静止状態にもかかわらず、成膜し

た車窓面には水滴が殆ど残らず,運転席の視界が維持される事がわかった。シリコン系の車窓用撥水剤がすでにホームセンターなどで販売されていることを踏まえると,本塗料の車窓への適用も現実的であると考ええる。また,本塗料は自発的に窓ガラスに濡れ広がるため,ウォッシャー液のように車内部から車窓に分泌させる成膜方法も可能と考える。

#### 4 おわりに

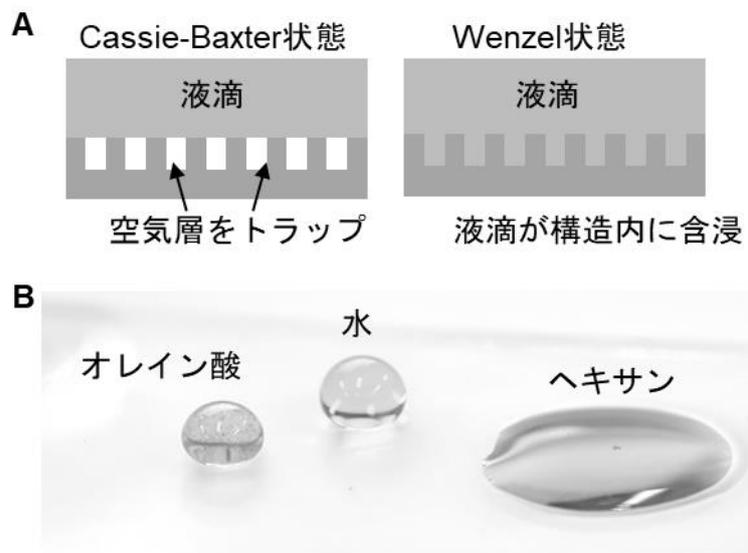
本解説では,幅広い表面張力範囲の液体に対して撥水・撥油性を持つ表面を,一液形成可能なフッ素フリー塗料について紹介した。本研究に至った経緯を **図 9** にまとめる。超撥水の設計指針が 1996 年に報告されて以来,その実用化に向けた検討が行われたが,機械耐久性が低いため容易に定期塗装可能な超撥水塗料として実用化した。しかしながら,撥油性や微小水滴の撥水性に限界があり,さらにはフッ素物質の環境懸念の影響からその高性能化には限界があった。一方 2011 年に潤滑液含浸多孔質表面が報告され,次世代の撥水技術として注目を集めた。我々は超撥水表面の実用化の流れをくみ,潤滑液含浸多孔質表面の一液塗料化に成功した。開発塗料は様々な種類の平面・曲面基板にウェットプロセス塗装が可能であり,成膜表面は撥水・撥油性,微小水滴の滑落性を示した。本技術を

普及させることができれば,これまでよりも低表面張力・微小な液体に対する防汚機能や付着防止機能を様々な基板に付与可能であり,さらにフッ素フリー化による環境懸念も低下すると期待している。現在実用化に向けた取り組みを進めており,本開発塗料に興味を持たれた方はぜひとも弊機構のNIMS外部連携部門に連絡いただきたく思う。塗料の最適化により,高速撥水グレードと撥水・撥油グレードをそれぞれ浸漬塗装用・スプレー塗装用で準備しており,サンプル提供が可能である。最後に共同研究者の(国研)物質・材料研究機構の早瀬元博士,廣井卓志博士,上木岳博士,そして研究をアシスタントいただいた藪根牧子氏に深く感謝する。本研究は,世界トップレベル研究拠点プログラム(WPI)及び、科研費21H01643の支援の元行われた。

## 5 文献

- 1) T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, K. Tsujii, *Langmuir*, **12**, 2125 (1996).
- 2) L Li, J Wei, J Zhang, B Li, Y Yang, J Zhang, *Science Advances*, **9**, eadj1554 (2023).
- 3) A. Tuteja, W. Choi, J. M. Mabry, G. H. McKinley, R. E. Cohen, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **105**, 18200 (2008).

- 4) M. Tenjimbayashi, K. Manabe, *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **23**, 473 (2022).
- 5) T. Verho, C. Bower, P. Andrew, S. Franssila, O. Ikkala, R. H. A. Ras, *Adv. Mater.*, **23**, 673 (2011).
- 6) T-S. Wong, S. H. Kang, S. K. Y. Tang, E. J. Smythe, B. D. Hatton, A. Grinthal, J. Aizenberg, *Nature*, **477**, 443 (2011).
- 7) M. Tenjimbayashi, G. Hayase, T. Hiroi, T. Ueki, *Adv. Mater. Interf.*, **9**, 2200497 (2022).
- 8) A. Lafuma, D. Quéré, *Nat. Mater.*, **2**, 457 (2003).
- 9) T. Mouterde, P. Lecointre, G. Lehoucq, A. Checco, C. Clanet, D. Quéré, *Nat. Commun.*, **10**, 1410 (2019).
- 10) M. Reyssat, J. M. Yeomans and D. Quéré, *Europhys. Lett.*, **81**, 26006 (2008).
- 11) M. Ghasemlou, F. Daver, E. P. Ivanova, B. Adhikari, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 16643 (2019).
- 12) D. Quéré, *Europhys. Lett.*, **68**, 2495 (2005).
- 13) D. Daniel, J. V. I. Timonen, R. Li, S. J. Velling, J. Aizenberg, *Nat. Phys.* **13**, 1020 (2017).



**図 1** (A) 微細凹凸構造を持つ固体表面における液体の接触状態の模式図。(B) パーフロロアルキル基修飾シリカナノ粒子被膜上の液滴の付着挙動。

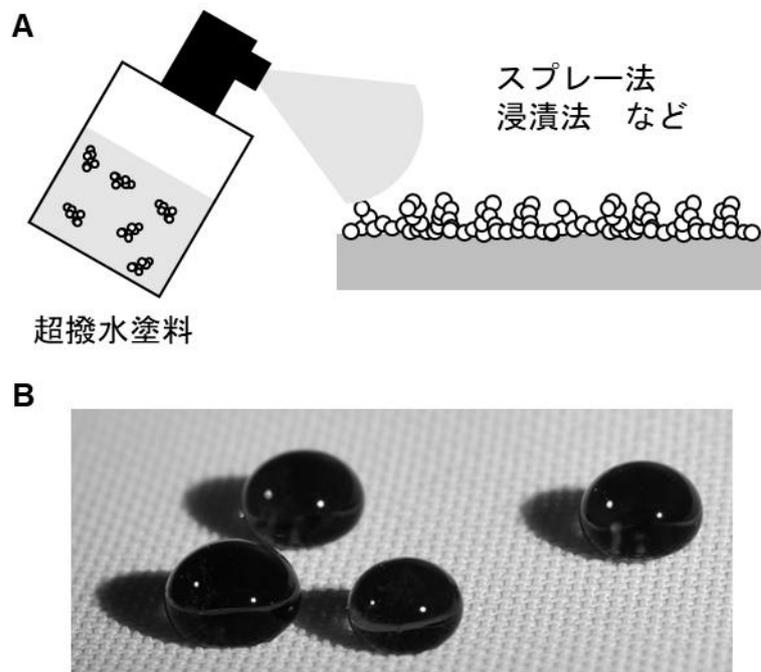
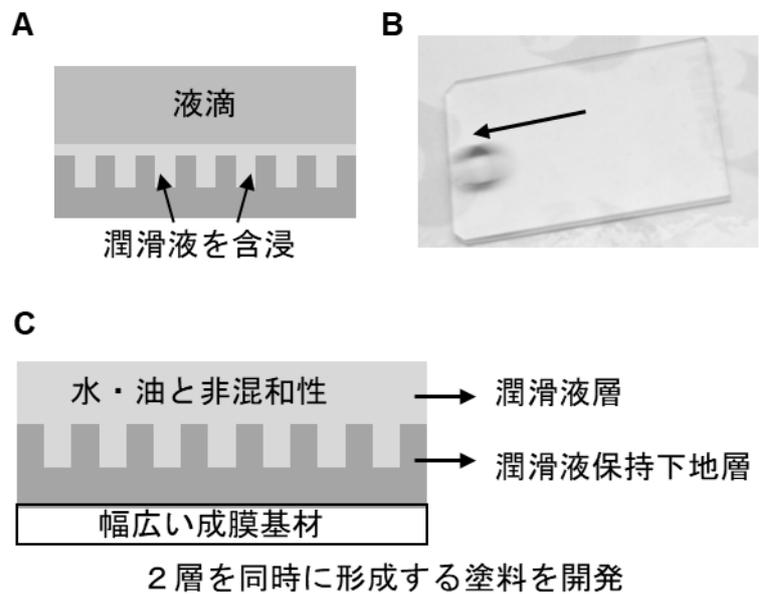
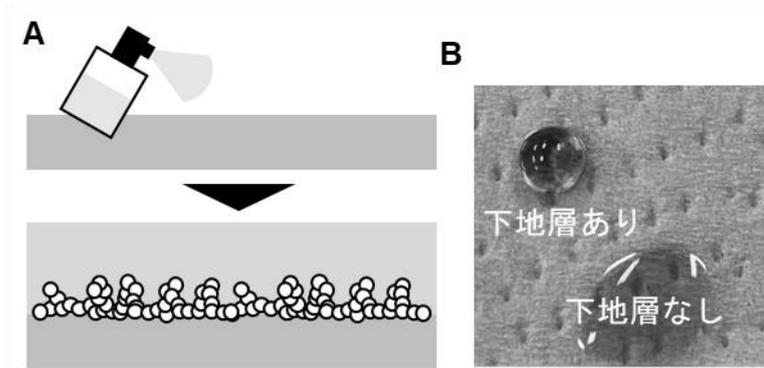


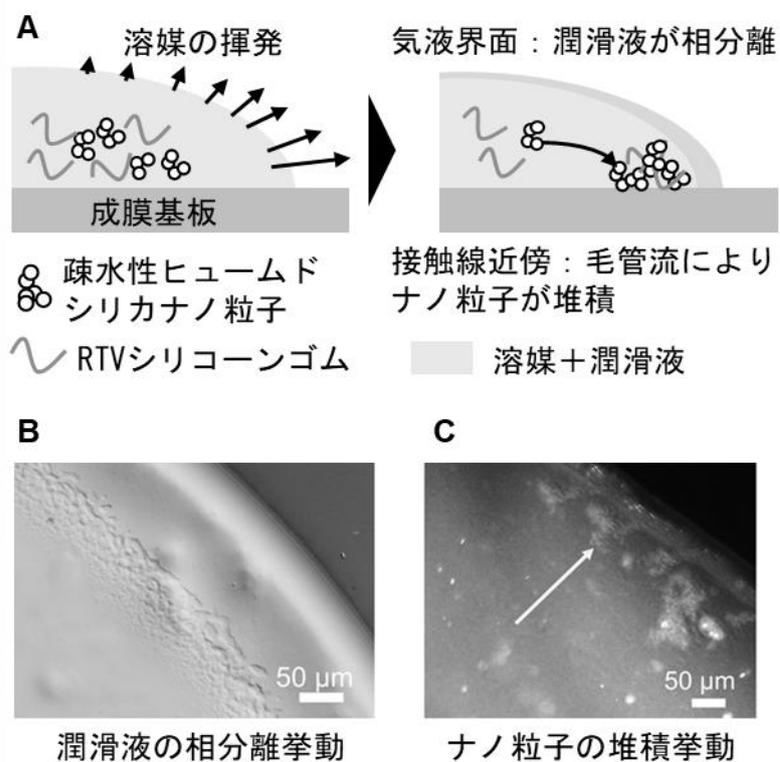
図 2 (A) 超撥水ナノ粒子分散液による超撥水塗料の成膜方法。(B)スプレー法による繊維表面の超撥水化。



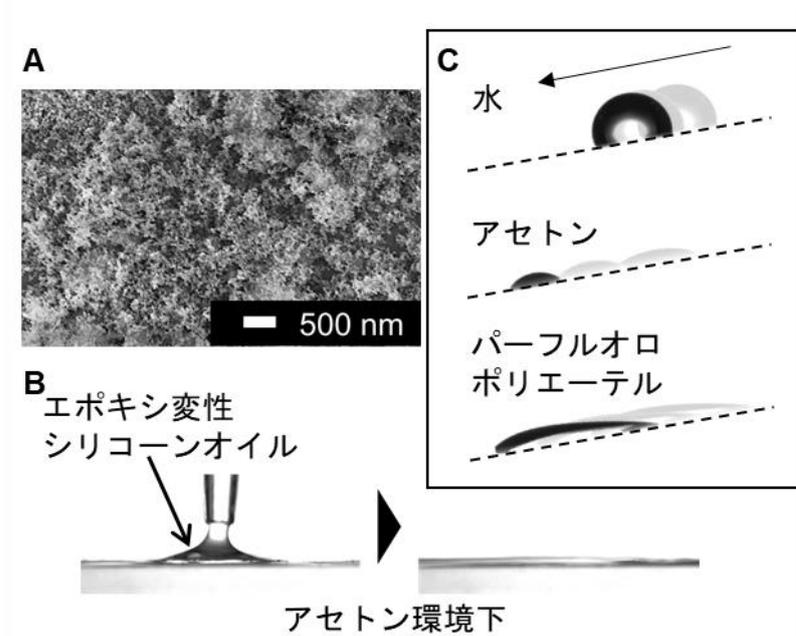
**図 3** (A) 潤滑液含浸多孔質表面上の界面状態の模式図と (B) 水滴の滑落挙動 (C) 潤滑液含浸多孔質表面の設計指針。



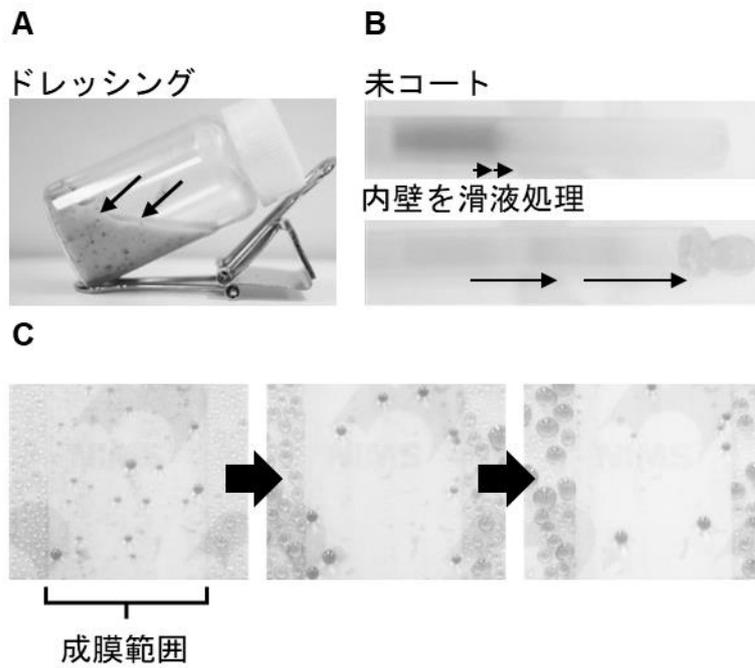
**図 4** (A)一液塗料により形成された潤滑液含浸多孔質表面の構造。(B)下地層が撥水性に及ぼす影響。文献(7)より許可を得て掲載。



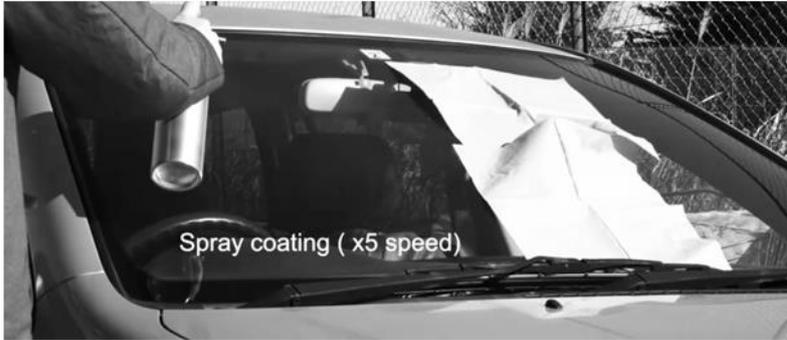
**図 5** (A) 一液塗料による潤滑液含浸表面の形成メカニズム (Side-view)。(B)微分干渉顕微測定による潤滑液層，(C)暗視野顕微測定による下地層の形成過程の観察 (Top-view)。文献(7)より許可を得て掲載。



**図 6** (A) 超臨界乾燥により得られた下地層の電子顕微鏡像。(B) アセトン環境下におけるエポキシ変性シリコーンオイルの下地層に対する濡れ挙動。(C) 成膜表面の液体滑落性。文献(7)より許可を得て掲載。



**図 7** 開発塗料の適用例：(A)食品離型容器，(B)高速送液チューブ，(C)噴霧水滴滑落性ガラス。文献(7)より許可を得て掲載。



▼ シャワーテスト

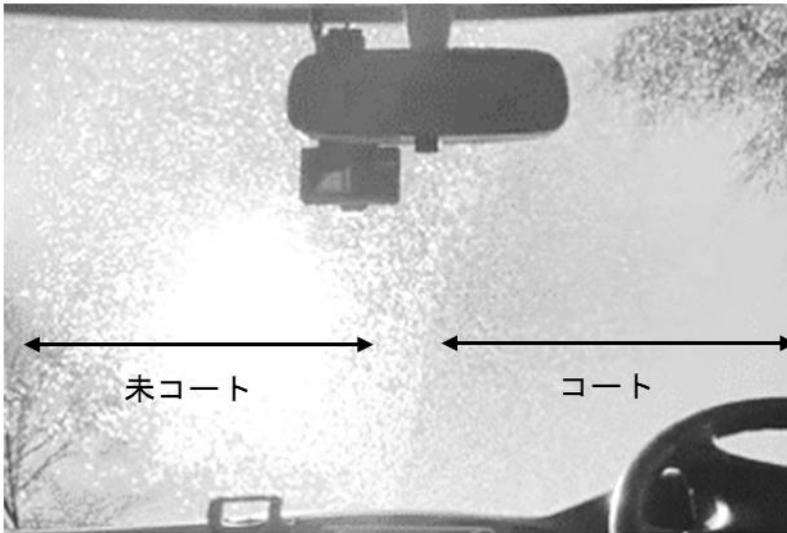


図 8 車用撥水塗料への適用。文献(7)より許可を得て掲載。



図 9 潤滑液含浸多孔質表面の塗料化に至った経緯。