

1) 機能性薄膜の製膜と評価技術に関する研究

—固液界面解析装置による評価—

桑田 和文

本研究は汚れが付きにくく洗浄が容易な陶磁器製造技術の開発を目的に行っている。本年度は撥水のメカニズムに関する情報収集を行うとともに新しく開発したセラミックス撥水膜の表面を固液界面解析装置により評価した。その結果、撥水の程度を一定の条件のもと接触角などの物性値で客観的に評価できるようになった。この技術の使用希望企業には県と特許実施許諾の手続きを済ませた上で製品化へ向けて指導を行っている。

1. はじめに

当センターは、陶磁器産業振興のため陶磁器へ撥水性などの新機能を付与する技術の開発による商品化支援に取り組んでいる。平成 14 年には“フッ素樹脂等の撥水剤を用いない全く新しいタイプのセラミックス撥水膜技術”¹⁾を開発した。その後、際立つ佐賀県の「売れる商品づくり」にむけて陶磁器産業にこの技術の普及をはかっている。最近の消費者動向は省エネや節水などの環境のことまでも考えた“ロハス (Lifestyle of health and sustainability)”という新しい生活スタイルを意識したものに変わりつつある。このような消費者ニーズの高度化に的確に対応することで“競争の中で消費者に選ばれる「県産品の流通促進」につなげるため県内陶磁器関連企業等への技術的アプローチによる支援を継続的に行っている。

この新しい技術は、本来陶磁器に含有している“アルミナ”等の無機の原料より製造するものである。そのためフッ素樹脂等の撥水剤を用いてコーティングする従来の撥水技術とその撥水メカニズムが異なると考えられる。

しかし、この技術の撥水等の現象を引き起こすメカニズムに関する研究は行われていない。そこで、本年度は、最新の撥水のメカニズムに関する研究の情報収集を行うとともに新しく開発したセラミックス撥水膜¹⁾の表面の撥水性の評価を固液界面解析装置により一定の条件のもと接触角などの物性値で客観的に評価することを目的に行った。

2. 実験方法

次の表 1 の (1) ~ (4) を接触角および滑落角の測定試料とした。測定前の処理として中性洗剤を用いた洗浄後、さらに蒸留水での洗浄を行い、常温での乾燥を行った。なお、(1) においては焼成温度が 650°C のものを用いた。また、経時変化による測定値のばらつきの影響を少なくするため焼成後 1 週間以上経過したものを使用した。

測定は、図 1 に示す固液界面解析装置 (協和界面科学株式会社製 DropMaster500) に滑落角測定オブ

表 1 測定試料

試料 No	測定試料	表面に存在すると思われる元素
(1)	珪灰石釉を施したタイルにセラミックス撥水膜コーティング処理 ¹⁾	アルミニウム等 ²⁾
(2)	珪灰石釉を施したタイルに直接フッ素樹脂コーティング処理	フッ素等
(3)	珪灰石釉を施したタイル (無処理)	アルミニウム、ケイ素、ナトリウム、カリウム等
(4)	樹脂板 (アクリル製)	水素、炭素、窒素等

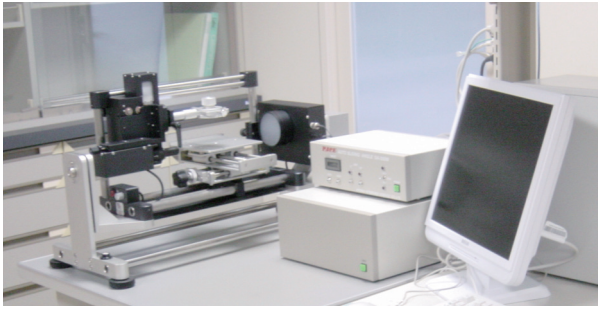


図1 固液界面解析装置

表2 接触角および滑落角の測定条件

測定条件等	
室温	31～35℃
湿度	60～85%
水滴	イオン交換蒸留水
水滴の量	1.0 μl (接触角測定時) 10 μl (滑落角測定時)
接触角解析法	真円フィッティング法
滑落角測定範囲	0° (水平面) ～90° (測定は1°ごと)
滑落角移動判定	前進角
移動判定距離	ソフトウェア画像上で2dot
滑落角定義	測定サンプルを徐々に傾け最初にすべり始めた直前の角度

ションを装着した装置によって測定を行なった。このときの測定時の条件は表2のとおりである。なお、釉薬表面は(4)のアクリル板の表面と比べると測定面の平滑度が高くなく測定値の散らばりが大きくなる可能性がある。そのため接触角および滑落角の測定値は10個の平均値で比較することとした。また、接触角の測定水量は、JIS R3257(1999)基板ガラス表面のぬれ性試験方法³⁾に準拠し1.0μlとした。滑落角測定は接触角測定と異なり0°～90°の範囲を徐々に傾けながら1°ごとに91点の測定・解析を行うためより多くの測定時間を要する。このことによる水の蒸発の影響を少なくするため水滴の量は

10 μlとし連続法で行った。

3. 結果と考察

接触角と滑落角の測定結果を次の表3に示す。一般的に表面の撥水の性質を利用することで汚れを落とす方式では接触角の大きい素材ほど水滴がより球体に近くなり汚れを落としやすいと認識されている。

しかしながら、この表の(2)と(4)を比較すると実際は接触角の小さい(4)の方が滑落角は小さく、より傾きの小さい角度で水滴が滑り落ち始める傾向がある。これより接触角が高いものが必ずしも滑落角も小さいとは限らないということが分かる。

通常、水溶性の汚れが落ちやすい指標として接触角のみで論じられることが多い。実際の食器の洗浄の場合、水溶性の汚れは直接水に溶け、油汚れは洗剤と反応して水溶性となり流れ落ちる。

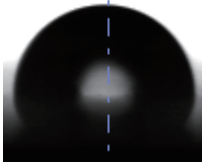
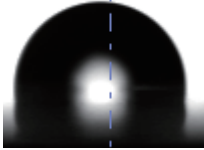

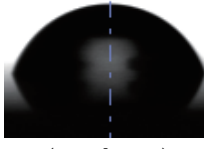
近年ライフスタイルの変化により普及してきた食器洗い乾燥機の場合は節水効果を上げるため複数回この汚れを含んだ液を循環させ最終的に乾燥させるシステムとなっていることが多い。この工程で汚れの再付着を防止しより短時間にすすぎを終了し乾燥時間も短縮するまたは低温で乾燥を行うという目的のため“親水”ではなく“撥水”という現象に注目して研究を進めている。

球状になることで接触面積を小さくし汚れを含んだ水が転がり落ちやすくするため接触角が大きいということは重要なファクターである。さらに、水滴を滑り落ちやすくし最終的に汚れが落ちやすいかどうかを客観的に評価するためには、滑落角が小さいということもさらに重要なファクターの1つであると言える。実際の食器への使用の際、接触角のみに注目して素材を選択すると球状になった細かな水滴が食器上に^{とど}留まってしまふような可能性も考えられる。

これまで接触角が小さいにもかかわらず目視では易洗浄効果がみられるなどその効果の評価が困難であったが、接触角に加え滑落角の指標を導入することで撥水したあとそれが落ちるかどうかの評価も数値において可能になり実際の食器の使用感により近い評価が客観的に可能となった。

(1) は、(2) に比べ接触角は小さく転がり落ち

表3 接触角および滑落角の測定結果

試料 No	接触角 (平均値,標準偏差) この値が大きいほど球状になり表面を転がりやすい傾向になる	滑落角 (平均値,標準偏差) この値が小さいほど傾きが小さくても滑りやすい傾向になる
(1)	 (93.6° ,4.4)	水滴がそのまま横滑りをする状態 (54.8° ,10.2)
(2)	 (101.8° ,4.2)	水滴がそのまま転がり落ちる状態 (80.7° ,7.2)
(3)	 (16.1° ,3.0)	水滴の移動というより水膜を引きずり濡れ広がる状態
(4)	 (74.0° ,1.8)	水滴がそのまま横滑りをする状態 (16.1° ,5.4)

にくいと考えられるが、実際は滑落角は小さくそのためより小さな傾きで汚れを落とすことができると推察される。陶磁器製食器の洗浄直後は表3の(3)より接触角は16.1°であるが、その汚れ難さ汚れの落とし易さから数百年の間日常生活の中に完全に取り入られている。撥水剤で完全に撥水させて全く汚れをよせつけないことも重要であるが、もともと“やきもの”が持っている能力を助力するようなコーティングでも実用的には十分効果が発揮できると考えられる。接触角は大きくなるとも滑落角が小さいものは“洗浄が容易”な食器へ応用する素材とし

て有用であり、家電メーカーより要望のある食器洗い乾燥機に適した食器⁴⁾として応用が可能であると考えられる。

(1)の水との接触角は測定水量 0.04ml (=40 μl)のとき 75°程度¹⁾、1.0 μlのとき 89.3~102.1°の範囲にあった(平均値93.6°)。同じ試料でも水滴の粒が大きいときは、接触角が小さく、水滴が小さいときは大きくなる傾向が見られた。これは、水滴が1 μlのときは重力の影響が無視できるほど十分に小さいのに比べ 40 μlになると重力の影響が無視できないほどに大きくなることにより水滴が実際よりつぶれた形状になったためと考えられる。

(2)や(4)の場合、室温、湿度がともに低い冬季の接触角の測定の際、静電気の影響で水滴が所定の場所に着液できないという現象が見られた。実際の使用環境・目的によってはこのような素材は静電気の影響を受けるという考慮が必要となる場合もあると考えられる。

滑落角等より装置付属のソフトウェアにより求めた(1)、(2)および(4)の付着エネルギー[mJ/m²]は、それぞれ6.7、9.2および2.3であった。

4. まとめ

新しく開発したセラミックス撥水膜の表面を固液界面解析装置により評価した。これにより、撥水の程度を一定の条件のもと接触角などの物性値で客観的に評価できるようになった。

一般的にアルミナゾルの膜、酸化チタンゾルの膜それぞれ単独の場合、親水性をもつことが知られている。しかしながら、たとえば、これらの複合膜はある一定の条件の下で撥水現象を示す。この現象の正確な撥水のメカニズムは現在のところまだ分かってはいない。図2の画像は処理なしのものであり、図3の画像は急須に前述の撥水処理¹⁾を行ったものである。いずれもインクを入れて注いだ後の画像である。これより、“あとびき”防止の効果を持っていることが分かる。

現在の段階では、複合化したことや釉薬界面との反応による新しい組成物質の生成による表面エネルギー

ギーの低下、微構造変化たとえばフラクタル構造な



図2 処理なしの急須



図3 セラミックス撥水膜コート処理¹⁾ありの急須

どの出現、二酸化炭素などの空気中のガスの表面吸着による表面の性質の変化、冷却過程での釉薬の歪による表面末端基の立体障害等による表面に存在する基の選択性などが複合的に関与しているのではないかと考えている。

他の研究所では、蓮のような植物の葉の表面構造を模したバイオミメティックアプローチによる撥水性などの新機能性材料の開発に関する研究⁵⁾や80℃程度の耐熱性と耐水性を持つ高分子について超撥水構造をつくりだす研究⁶⁾が行われているが、なぜそのような現象を示すのか明確な論理的根拠はなく表面組成や表面の微構造において具体的な形状・密度等の数値が理論的な最適条件としてまだ確立されていない段階である。

撥水性が向上する現象を“新しいタイプのセラミックス撥水膜技術”¹⁾として応用した陶磁器製品は県と特許許諾契約を結んだ企業により商用化が可能

な段階にある⁷⁾。今後発展する新しい表面の分析技術等によるメカニズムの解明により釉薬などへの応用が可能になるとと思われる。

参考文献

- 1) 桑田和文, 佐賀県窯業技術センター平成14年度業務報告書, 104-106(2003)
- 2) 桑田和文, 佐賀県窯業技術センター平成16年度業務報告書, 83-85(2005)
- 3) JIS R3257 基板ガラス表面のぬれ性試験方法, 3 (1999)
- 4) 村瀬清彦, キッチンバス工業会40年のあゆみ, 130-133 (2005)
- 5) 井上泰志, 表面・界面技術研究会第1回講演会要旨集, 2(2006)
- 6) 辻井 薫, 北海道大学21世紀COE市民キャンパス要旨集(2005)
- 7) 株式会社創研, (財)佐賀県地域産業支援センター可能性試験報告書(平成17年度)9-17(2005)