

### 第3回 蓮の葉の表面形態と撥油コーティング

株式会社SNT 藤本幸司, 慶 奎弘, 堀田芳生, 広辻 潔 慶應義塾大学 白鳥世明

#### ●はじめに

株式会社SNTは、慶應義塾大学新川崎K2キャンパスの次世代薄膜プロジェクト発のベンチャー企業として、バイオミメティクスによる機能性コーティングの研究開発を行ってきた。動植物の生態を模倣することで、水・油・粘性液体の付着を抑制する食品包材への応用が可能となる。

本誌では、【第1回：蓮の葉の表面形態と超撥水コーティング<sup>はっすい</sup>、第2回：ウツボカズラの表面形態と滑油コーティング、第3回：蓮の葉の表面形態と撥油コーティング】の全3回にわたって、食品包材に有効なバイオミメティクスコーティングの最新的话题を紹介する。本稿第3回は、蓮の葉の表面形態と撥油コーティングの開発について報告する。

#### 1. 撥油コーティングの特徴

我々は、蓮の葉の表面形態から油性液体に対して撥油性を示すコーティングの開発を行っており、油に対して接触角150°以上を持つ超撥油コーティングの特許を取得している<sup>1), 2)</sup>。超撥油コーティングは、油滴と塗膜の界面に空気を取り込んだCassie-Baxterモデルで説明される。表面構造を制御し油滴の接触面積を小さくすることで付着が抑制される。油滴の見かけの接触角(θ<sub>c</sub>)は、油滴に対する固体の接触角(θ<sub>1</sub>)と空隙の接触角(θ<sub>2</sub>)とし、油滴と接触する面積の割合を固体はf<sub>1</sub>、空隙をf<sub>2</sub>とすると(f<sub>1</sub>+f<sub>2</sub>=1)、Cassie-Baxterの式(1)、(2)で定義される(第1図

Wenzelの式

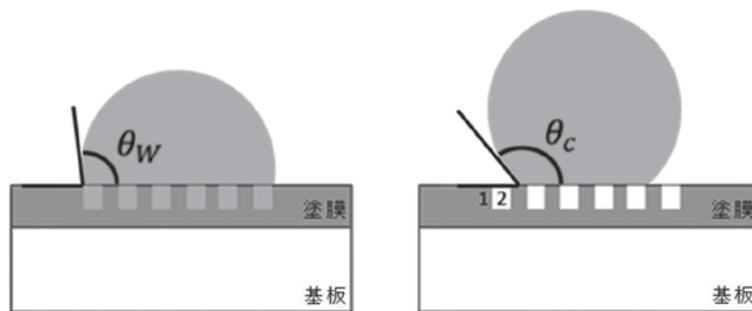
$$\cos\theta_w = r\cos\theta$$

Cassie-Baxterの式

$$\cos\theta_c = f_1\cos\theta_1 + f_2\cos\theta_2$$

空気の接触角は180°により  
 $\cos\theta_2 = -1, f_1 = 1 - f_2$

$$\cos\theta_c = f_1\cos\theta_1 + f_1 - 1$$



第1図 Wenzelの式とCassie-Baxterの式のモデル

右)。

$$\cos\theta_c = f_1\cos\theta_1 + f_2\cos\theta_2 \dots\dots (1)$$

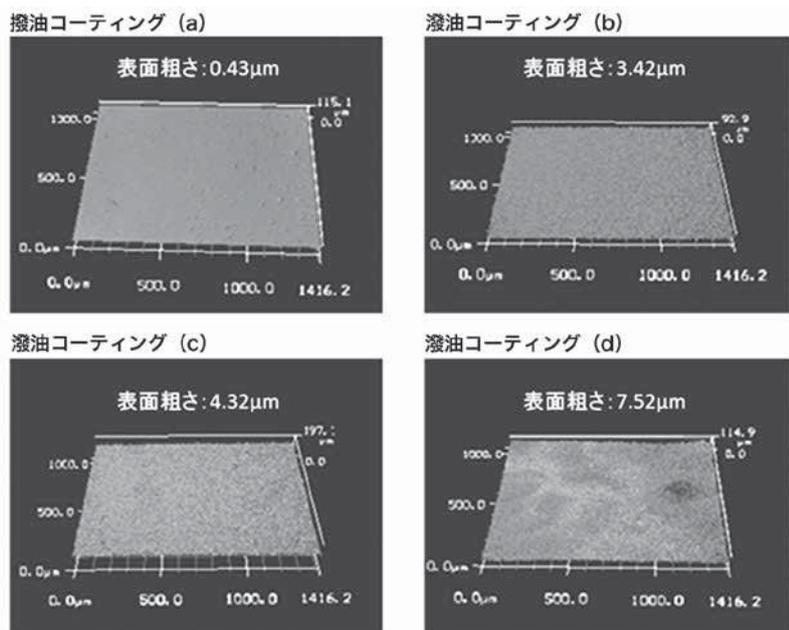
油滴に対する空隙(=空気)の接触角は180°により  $\cos\theta_2 = -1, f_1 = 1 - f_2$

$$\cos\theta_c = f_1\cos\theta_1 + f_1 - 1 \dots\dots (2)$$

凹凸構造の異なる4種類の撥油コーティング(a)~(d)の接触角を第1表に比較して示す。コーティング(a)は、水の接触角100°程度の撥油コーティングであり、油(流動パラフィン)の接触角90°以下であるため、空隙を含まないWenzelの式(3)が適用される(第1図左)。

第1表 撥油コーティングに対する各液体の接触角(10μLで評価)

	対象液体 (上段: 液体名, 下段: 表面張力)		
	水 72mN/m	グリセリン 63mN/m	流動パラフィン 38mN/m
撥油コーティング (a)	103°	90°	72°
撥油コーティング (b)	150°	148°	138°
撥油コーティング (c)	152°	152°	144°
撥油コーティング (d)	155°	154°	152°



第2図 撥油コーティングの表面構造  
(カラー図表をHPに掲載C034)

第2表 撥油コーティングに対する各液体の転落角  
(10 μLで評価)

	対象液体 (上段: 液体名, 下段: 表面張力)		
	水 72mN/m	グリセリン 63mN/m	流動パラフィン 38mN/m
撥油コーティング (a)	40°	62°	20°
撥油コーティング (b)	5°	7°	63°
撥油コーティング (c)	5°	5°	48°
撥油コーティング (d)	3°	3°	8°

第3表 撥油コーティングに対する各液体の転落速度  
(300 μL, 傾斜角 30°で評価)

	対象液体 (上段: 液体名, 下段: 表面張力)		
	水 72mN/m	グリセリン 63mN/m	流動パラフィン 38mN/m
撥油コーティング (a)	25 mm/sec	1.5 mm/sec	2.5 mm/sec
撥油コーティング (b)	100mm/sec以上	10.3 mm/sec	3.7 mm/sec
撥油コーティング (c)	100mm/sec以上	11.5 mm/sec	5.0 mm/sec
撥油コーティング (d)	100mm/sec以上	12.9 mm/sec	9.3 mm/sec

$$\cos \theta_w = r \cos \theta \dots\dots (3)$$

コーティング (b), (c) は、油 (流動パラフィン) の接触角  $90^\circ < \theta < 150^\circ$  の撥油コーティングであり、コーティング (d) は、接触角  $150^\circ$  以上の超撥油コーティングとなる。

## 2. 凹凸構造による撥液性の違い

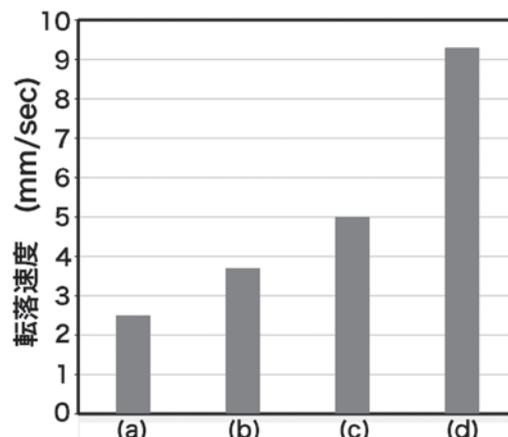
各コーティングの表面構造を第2図で比較すると、表面粗さ Ra は (a)<(b)<(c)<(d) の順で大きくなる。第1表と見比べると凹凸構造が大きいほど

油 (流動パラフィン) の接触角が高くなる事が分かる。この結果は先に説明した Cassie-Baxter モデルと一致し、ナノ・マイクロ凹凸構造の空隙が複雑なほど撥油性が高くなり、撥油コーティングのフラクタル次元として認知されている<sup>3)</sup>。

したがって、有用性の高い撥油コーティングを得るには、コーティング (a) のように「液滴が濡れ広がらない低い表面張力を持つ表面」に加え、コーティング (d) のように「凹凸構造の空隙により液滴の接触面積を軽減した表面」をデザインすることが重要と考えられる。

## 3. 撥油コーティングの転落性

各コーティングに対する液滴の転落角を第2表で比較すると、コーティング (a) では油 (流動パラフィン) は  $20^\circ$  程度で転落し、粘性の高いグリセリンは  $60^\circ$  で転落した。コーティング (b), (c) は、グリセリンで転落角  $10^\circ$  以下を示したが、油 (流動パラフィン) の転落角はそれぞれ  $63^\circ$ ,  $48^\circ$  となりコーティング (a) からの上昇が見られた。コーティング (d) は、グリセリンと油 (流動パラフィン) とともに転落角  $10^\circ$  以下を示した。これは、コーティング (b), (c) は凹凸構造の空隙が小さいため、油 (流動パラフィン) の接触面積を軽減す



第3図 撥油コーティング (a) ~ (d) に対する油 (流動パラフィン) の転落速度



第4図 超撥油コーティング（撥油コーティング(d)）がエマルジョン液を転落させる様子（カラー図表をHPに掲載 C035）

る効果が不十分であり、コーティング(d)は凹凸構造の空隙が大きく、油（流動パラフィン）の接触面積を軽減する効果が得られたと考えられる。

さらに、各コーティングに対する液滴の転落速度を第3表で比較すると、コーティング(a)では水は速やかに転落したが、グリセリンと油（流動パラフィン）は緩やかに転落した。コーティング(b), (c)は水とグリセリンは速やかに転落したが、油（流動パラフィン）ではコーティング(a)と比べ微増だった。コーティング(d)は、グリセリンと油（流動パラフィン）ともに速やかに転落した。油（流動パラフィン）に対する撥油コーティングの転落速度を比較すると、コーティング(a)<(b)<(c)<(d)の順で滑落速度の増加が見られた（第3図）。

超撥油コーティングは、水系液体と油系液体の両方の付着を抑制することから、その混合液である水/油エマルジョン液に対しても良好な付着防止特性を示す（第4図）。

#### 4. 撥油コーティングの応用

食品・日用品をはじめ様々なエマルジョン化さ

れた物品が包材に<sup>こんぼう</sup>梱包され流通している。中でもクリームに対する要望は高いが、これらの液体は粘性が高く、付着を抑制することは難しかった。2018年12月、大和製罐株式会社とケーキの

クリームが付着しない撥油フィルムを共同開発し、製品化した<sup>4)</sup>。ケーキ帯フィルムを剥がした際、クリームの付着が見られず、ケーキ側面は滑らかな表面に維持された。クリームが付着しないケーキ帯の開発に関しては、本誌5月号の大和製罐株式会社の報告を御参照頂きたい。

#### ●おわりに

我々は、バイオミメティクスによる蓮の葉の表面形態を鋭意研究開発し、撥油性を向上させ水・油およびエマルジョンの付着を防止する撥油コーティングを実現した。水・油およびエマルジョンの付着抑制の需要は多く、今後も撥油コーティングの実用化を進める計画である。

#### 参 考 文 献

- 1) 白鳥 世明, 田路 崇人, 西澤 真吾, 撥油性コーティング物品およびその製造方法, 特許第5680900号
- 2) 白鳥 世明, 堀田 芳生, 増田 洋平, 撥水・撥油性コーティング物品およびその製造, 特許第5114355号
- 3) 辻井 薫 監修: 撥水・撥油の技術と材料 シーエムシー出版
- 4) <http://www.snt.jp/products/drop2coat.php>