



水に濡れない材料

金 仁華*

Super-liquid-repelling Materials

Ren-Hua JIN

1. 超撥水とは

自然界での植物の多くは、水を弾く機能を備えることが多い。よく知られる現象であるが、蓮の葉っぱがその一例である。蓮の葉っぱの上に、水滴を落としたとしよう。水滴はたちまちまるでビー玉のように転がる。なぜかという、水滴の接触角が 150° を越えるからである。なぜ、接触角がこれほど大きくなるのかを知るのが肝要である。実は、キャベツのようなみずみずしい葉っぱでも、その表面では水滴が転がりやすい。バラの花も同様に、大雨の後であろうと花びらの表面は濡れてはいない。植物は水を好む生物であるが、だからといって、水に濡れることを好むわけではなく、水に浸かれないうように、その葉っぱの表面には極めて高い疎水性（超疎水性）構造を備えている。これらには共通の表面構造が存在する。それは、ナノとマイクロサイズが組み合わせられた表面凹凸構造であり、その構造中の隙間に空気をたっぷり保持する。いわば、空気を表面に安定に貯めこむことが超撥水の基本的な仕組みである。

水、これは生命維持の基本要素である。しかし、水は時にはおそろしいものへと変貌する。暴雨・洪水など地球気候スケールでの現象はまさにその例である。それよりはるかに小さいスケールの工学材料の世界でも、水はしばしば人々を困らせる。それは錆、カビ、結露、氷結などである。従って、水と無縁なものほど清潔を維持する水はじき表面が求められる。水に濡れない構造は、錆・カビを防ぐことができ、また、表面での水との摩擦力を低下させることができる（省エネルギーでもある）。当然、水を弾く表面では、結露・氷結を防ぐこともできる。

このようなコンセプトを満たす技術が確立できたら、その用途は、日常から最先端領域まで限りなく広がると予想される。ここ 10 年、超撥水表面設計に関する研究

はナノテクノロジーの一つの重要な課題となり、材料化学はもちろん、応用物理学でも関心事になり、欧米アジア諸国での熱い視線を集めた。しかしながら、水を弾く表面というのは、大抵は摩耗性が弱く、衝突・摩耗を伴う用途に結びつけるのは極めて困難である。なぜなら、植物で見られるように、超撥水表面は必ずナノサイズのドメインで構成され、そこに空気が溜められるので、そのナノ構造自体が、機械強度を持つのが困難であるからである。例えとすると、鉄筋は強度が強くても、同じ金属を針のように細くしたら、その金属針は外力で簡単に曲げられてしまう。ナノサイズの表面材料は、材質がどうかを問わず、基本的にその強度は弱くなる。超撥水材料というのは、物質の表面でのナノ設計である以上、その表面の摩耗に対する弱さは不可避的だと認識した上での研究でなければならない。即ち、超撥水という表面設計では、その先進的材料価値を追求するにあたって、材料としての必然的欠点そのものを否定せずに研究課題を抽出する必要がある。

ここでは、超撥水構造を、外部と全く摩擦しない構造物（例えば、管状構造、容器）の内壁などに設計することを考案し、その際、超撥水性機能が何をもたらしたかについて検討した事例を紹介する。

2. ナノ凹凸表面構造の設計法

ナノ凹凸はトップダウンまたはボトムアップの方式で設計できる。ボトムアップ法として、結晶性を有するポリエチレンイミン（sPEI）を駆使したプロセスが開発されている。sPEI は水溶性であるが、 80°C 以上の熱水ではないと溶解しない。その熱水溶液を調製し、それを室温までに冷やすと必ず水分子と水素結合した sPEI の微小繊維のナノ結晶が与えられる。一方、sPEI は、塩基性に

*教授 物質化学科

Professor, Dept. of Mater & Life Chemistry

富んで、極性も強く、基材表面に付着されやすい。この性質を利用することで、sPEI の水溶液を管状の構造物に吸い込み、それを吐き出す。この単純作業により、管状構造物内壁に、緻密な sPEI の吸着膜を形成させる。その吸着膜はやがて sPEI のナノ結晶層に変換される。ここで、ひとつのテンプレート概念を導入する。それは、sPEI の触媒機能を生かすことである。sPEI は塩基性ポリマーのゆえ、アルコキシシランのゾルゲル反応を促進させる有効な触媒である。従って、管状構造物の内壁に形成した sPEI 結晶層をアルコキシシランの水溶液中に浸漬（接触）させると、その結晶層表面にて、

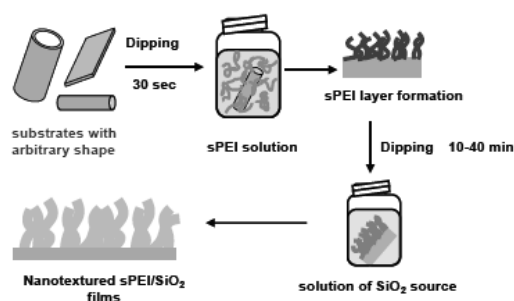


図1. 任意形状の基板にナノシリカ薄膜作製プロセス

アルコキシシランの加水分解と縮合反応が進行し、やがてシリカ膜が析出する。この全過程を図1に示す。第一段階は、sPEI の吸着と結晶化過程、第二段階はsPEI 結晶層膜をシリカソース溶液に浸漬し、シリカ膜を作る過程である。この単純作業により、管状構造物内壁に、シリカからなるナノ構造被覆膜が形成する。図1のプロセスでは、sPEI 吸着際の温度条件、その吸着膜の冷やす条件を多少変えることで、最終的に得られるシリカナノ構造膜を大きく変えることもできる。

図2～図4では、ガラス管の内壁に作製した種々の異なる表面構造を有するシリカ薄膜のSEM（走査型電子顕微鏡）とTEM（透過型電子顕微鏡）写真を示す。図2のSEM イメージから、シリカナノリボンがまるで草葉のように立ち並んだナノ芝状薄膜が観察される。ここでのナノリボンの幅はおおよそ100nm 前後、厚みが20nm 程度である。これらは基材に対し、基本的に垂直的に並び、ナノリボンの間にはナノ・マイクロの隙間が形成する。このような構造膜をN1 とする。

図3のSEM イメージでは、シリカのナノワイヤが横伸び状態で積層した構造である。それを下地に、一定間隔でナノワイヤの凝集により形成したコブが点的に広がっている。この膜を構成する基本構造体であるナノワイヤの太さは30nm 以下である。図3で見られるナノ

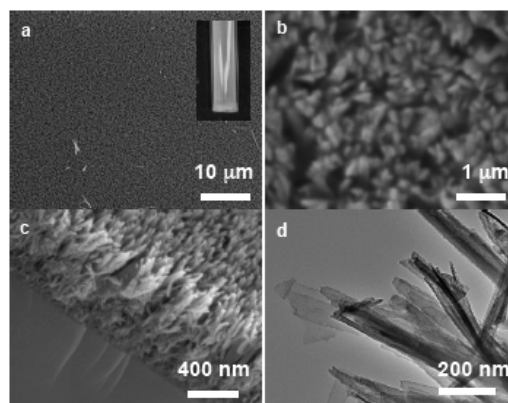


図2. ガラス管内壁N1膜のSEM(a-c)とTEM(d)写真

構造膜をN2 とする。

さらに、sPEI 結晶層作製におけるsPEI 吸着の条件を変更させることで、図4で観察されたような独特なナノ構造薄膜が合成できる。ここでは、マイクロサイズ幅で数十ナノメートルの厚みのフレーク状構造体が基材表面全体に沿って、緻密に立ち並ぶ。そのシート状構造体の透過型電子顕微鏡（TEM）の観察から、シートは実は外径約15nm、内径が約3-4nm となるナノチューブが数層重なってからなるマットであることが判明された。この構造膜をN3 とする。

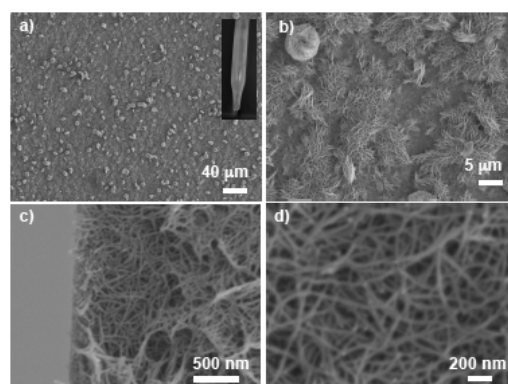


図3. ガラス管内壁N1膜のSEM写真

3. ナノ凹凸表面構造の疎水化

上で得た3種類のナノ構造薄膜N1～N3をガラス板上で作製し、その上に水滴を落とすと、水は一瞬で広がりをみせ、膜表面全体が完全に濡れてしまい、水接触角は0°を示す。これは超親水性である。膜はシリカで構成されたので、その表面の極性が強く、表面エネルギーも高い。それに凹凸の毛細管効果も加え、水を弾くというより、水を吸い取る状態になる。水接触角が0°の超親

水性ものは実は容易にその正反対の超撥水に変化できる。なぜなら、その表面張力を低下させれば済む話だからである。シリカという高い表面エネルギーの材質表面に自由エネルギー（表面張力）が低い物質を結合させるのは、至って簡単である。水に溶けない物質を分子吸着させれば良い。

実際、上記ナノ構造膜の表面張力を低下させるため、fN1~fN3 膜を、フッ素が多数結合したポリエチレングリコールの溶液中に浸漬させ、シリカ表面に疎水性のフッ素化合物を結合させた膜 fN1, fN2, fN3 に変えた。これにより、ナノ構造膜は超撥水膜に変身する。これらの膜

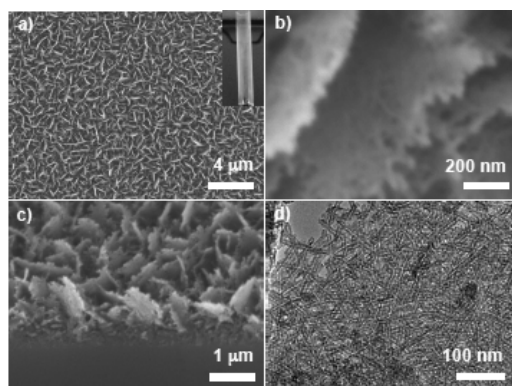


図 4. ガラス管内壁 fN3 膜の SEM (a-c) と TEM (d)

上での静的水接触角は 180° に近く、その表面に水滴を乗せることすらできない。水の表面張力は 173mN/M 高いので、fN1, fN2, fN3 のようなナノ構造膜では簡単に弾かれる。表面張力が低い液体のはじきを調べるため、水とアルコールが半々混じった混合液（表面張力 23mN/M ）を調製し、その液中に膜を数週間浸ける。それでも、これら膜表面は全く濡れず、乾燥状態を示す。多くの超撥水材料が水をはじいても、エタノールを含む水溶液をはじけないことに比べると、これは強烈なはじき効果である。このことは、流体デバイスへの用途を連想させる。

市販の水性 IJ インクの場合、組成は複雑で、一定量の水以外、アルコール類、界面活性剤、顔料・染料などを含む。水性 IJ インクをはじける超撥液材料はほとんど知られてない。内壁が fN1, fN2, fN3 のナノ構造膜で被覆されたガラス管を用い、斜めにした管内に水性 IJ インクを

数滴落とし、その液滴の流動状態を調べる（図 5）。興味深いことに、fN1 膜では、液滴が途中吸着状態となり、流れが止まってしまう。fN2 膜では、液滴は流れて出たが、管内は残液で汚れる。それに比べて、fN3 膜では、すべての液滴が流れて出て、管内の壁面には残液の気配すらない。これは完璧な自己洗浄力である。このことから、シリカナノチューブ集合状態のマットが緻密に立ち並ぶ構造からなるナノ薄膜がもっとも優れた液体のはじき機能を有することがわかる。

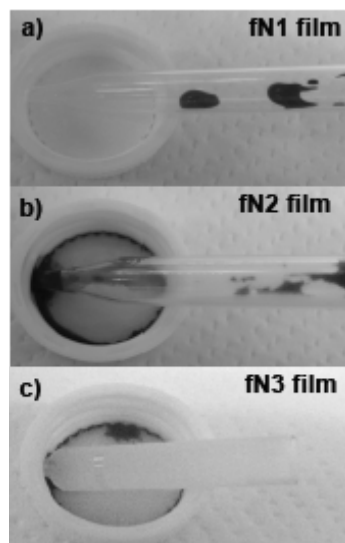


図 5. 内壁が fN1~fN3 膜で被覆されたガラス管

4. 終わりに

超撥液材料は、水では都合悪くする種々の家電製品、例えば、テレビ、冷蔵庫、空調、パソコン、プリンターなどの内部構造に応用できる。それだけではない。水を媒体とする液体は、体液、血液、乳液、薬液をはじめ、中には色んな物質が溶解・分散されている。それらを弾くことは相互汚染、感染を防ぐことにも繋がる。医療に関わる種々の器械、細胞培養、診断用キットなどにも用途が広がると考えられる。蓮の葉っぱの啓発から開発される超撥液技術が、いつか水と係る表面科学を一新するかも知れない。