

部材表面の濡れと難着雪技術の研究動向について

雪氷チーム

1. はじめに

雪による雪氷災害は、建設分野だけでなく建築、送電線、船舶、航空機、鉄道などの幅広い分野で問題となっており、各分野で着雪対策技術が検討されている^{1)–8)}など。解決済みの課題もあるが、抜本的な解決には至っていない課題も多い。

降雪が道路付属施設に着雪して成長すると、着雪が自重によって落下する。道路付属施設からの落雪は、交通車両等の破損や視界障害による事故を誘発する可能性がある⁹⁾。道路付属施設において着雪や落雪を防ぐための着氷雪除去は、主に人力で行われているうえ、高所作業が必要になる場合があるなど、作業の手間やコスト負担になる¹⁰⁾。このため、道路案内標識や橋梁などの道路付属施設や道路構造物への難着雪法の開発に対する社会的要請が大きい。

難着雪法には主に、部材の構造を変える形状変更、部材の性質を変える性状変更等¹¹⁾がある。形状変更については、傾斜板や山型屋根による着雪対策工等があり、すでに実施し、効果があることは明らかになっている⁴⁾。この方法により通行車両の被災リスクを軽減できるものであるが、完全に着雪をなくすことは形状変更だけでは難しいと考えられる。一方、性状変更の一つとして、生物模倣を利用した方法が近年注目されている¹²⁾。

本稿では、生物模倣と液滴が部材表面に接触したときの濡れに関する基礎を解説し、これらを利用した難着氷雪技術における最近の研究動向について紹介する。

2. 生物模倣について

生物模倣 (Biomimetics、バイオミメティクス) とは「自然に学ぶものづくり」と言われる¹³⁾。たとえば、「ひつつき虫」と言えば幼少時代を思い出す人もいると思われるが、「マジックテープ[®]」や「バルクロ[®]」と呼ばれる面状ファスナーは、ひつつき虫を模倣した技術として知られている。路面に埋め込まれている道路鋸は、夜間走行車両のライトを反射して安全に走行

できるようにする役割がある。これも「猫の目」を模倣した技術と言われている。

下村¹³⁾によると、歴史的には1960年頃からバイオミメティクス研究が進められてきたが、今世紀に入りバイオミメティクスに関する国際会議や国際誌における論文数、被引用数も飛躍的な上昇を見せている。きっかけは、生物の表面を電子顕微鏡でナノメートル (10^{-9}m , nm) ~ マイクロメートル (10^{-6}m , μm) にいたる領域を観察できるようになったこと、生物表面の類似構造を人工的に発現できるようになった技術力の向上に加えて分野融合型の研究が重んじられるようになったこととされる。

数ある生物模倣技術の中で、難着雪法の性状変更においては、水滴をはじくような撥水性や、水が濡れ広がる親水性を付与する技術が該当すると考えられる。たとえば、水滴がコロコロと転がるような表面を人工的に作製する技術である (図-1)。

撥水・親水の物理に関してまとめられた書籍や撥水技術をまとめた報告書はすでに多数あり^{15)–17)}など、本稿では主にこれらを参照している。なお、曖昧な表現を避けるために、撥水、疎水、親水について定義を記す。撥水は「水をはじくこと」であり、疎水は「水となじみにくいこと」と定義される。親水は「水との親和性があること」と定義される (広辞苑、第六版より)。

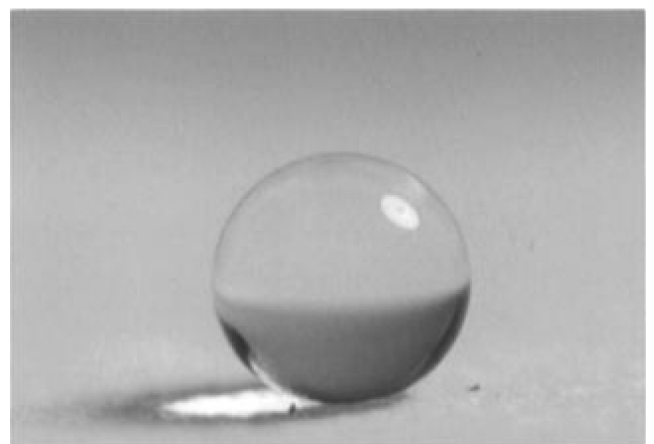


図-1 人工的に作製された超撥水表面
(Onda et al., 1996¹⁴⁾, with the permission from American Chemical Society)

撥水と疎水は似たような表現であるが、疎水とは、たとえば水と油のような現象で用いられ、撥水とは異なる。

撥水は、部材表面で水が丸くまとまる現象をイメージすれば解りやすい(図-1)。たとえば、蓮の葉の表面には、電子顕微鏡で観察すると微細な凹凸構造があり¹⁸⁾(図-2)、水滴が蓮の葉に付着せずにコロコロと転がり落ちる。このはじく現象は、撥水効果、あるいは蓮の葉効果(Lotus-Effect[®])と呼ばれることもある。身近には、ヨーグルトの蓋に使われているアルミニウム(TOYAL LOTUS[®])¹⁹⁾等がある。

親水は、部材表面を水が濡れる(濡れ広がる)現象をイメージすれば解りやすい。たとえば、カタツムリの殻の表面に微細な凹凸構造があり、殻に水滴を垂らすと水滴が付着した直後に殻の表面に水膜が形成される²⁰⁾。濡れの現象は親水効果と言われ防汚や抗菌技術として利用されている。身近には猛暑対策としても利用される建材²¹⁾等がある。

撥水性と親水性の付与機構について、どちらも部材表面の凹凸構造によるものであるが、この違いについては次に示す濡れに関するモデルによって表現される。

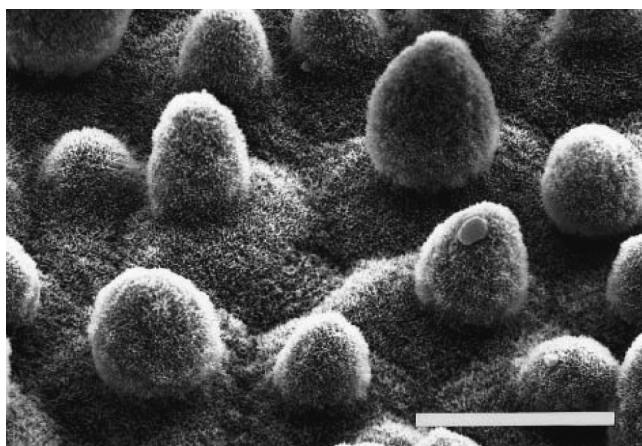


図-2 蓮の葉の顕微鏡写真(スケールバー: 20 μ m)
(Barthlott and Neinhuis, 1997¹⁸⁾, with the permission from Springer-Nature)

3. 部材表面の濡れに関するモデル

雨粒のような水滴が部材表面に付着したとき、散逸せずに一つにまとまる性質があるのは、水滴の内部にある分子同士が引き合うことによるものである。一方、水滴の表面には面方向に力が働く。これは表面張力と呼ばれる。なお、大気圧下では、空気と水の界面に働く力なので固気界面に働く力(あるいは界面自由エネルギー)とする方が正しいと考えられるが、表面

張力とはごく一般的に用いられている用語で理解しやすい。そのため本稿ではこの界面に働く力のことを表面張力とする。

水滴が部材表面に付着したとき、気体、液体、固体の3相に働く力を図-3のように考える。3相が接触する境界線はそれぞれ γ_{gl} (気体・液体界面に働く表面張力)、 γ_{gs} (気体・固体界面に働く表面張力)、 γ_{sl} (固体・液体界面に働く表面張力)である。また、液体と固体が成す角度 θ は接触角と言われ、図-3に示す力の釣り合いから以下が成り立つ。

$$\gamma_{gl}\cos\theta + \gamma_{sl} = \gamma_{gs} \quad (1)$$

これはヤングの式と呼ばれる。固体表面の性状を表現する際、一般的に θ が 90° 以下では親水性、 90° 以上では撥水性とされる。さらに θ が小さい場合には超親水性、大きい場合($\theta > 150^\circ$)では超撥水性と一般的に言われている。式(1)は材料によって濡れの性質が変わることを示している。たとえば、ガラスなどの無機材料は固体を構成する分子の結合力(γ_{sl})が強いいため、大きな表面張力を持ち、親水性を示す場合が多い。一方、フッ素系やシリコン系有機化合物は小さい表面張力(γ_{sl})を持ち、撥水性を示す場合が多い¹⁷⁾。

接触角は部材表面の凹凸の状態によって変わる。平滑面と凹凸粗面上における接触角についてヤングの式を変形すると、

$$\cos\theta_R = \frac{R(\gamma_{gs} - \gamma_{sl})}{\gamma_{gl}} = R\cos\theta \quad (2)$$

と表現され、Wenzelモデル²²⁾と言われる。ここで θ_R は見かけの接触角で、 R は見かけの表面積に対する凹凸を含めた全表面積である。凹凸がある場合、平滑面よりも R が大きくなり、 θ_R が θ よりもさらに大きくなる。つまり、撥水性の部材表面では凹凸があることによりさらに高い撥水性を示すことを意味している。ただし、Wenzelモデルでは凹面内部が液体によって満たされていることが条件である。一方、Cassie & Baxter²³⁾は、異なる材料1と材料2で構成された複合面(図-4)の表面積比 $f_1:f_2$ ($f_1 + f_2 = 1$)を導入して

$$\cos\theta_R = f_1\cos\theta_1 + f_2\cos\theta_2 \quad (3)$$

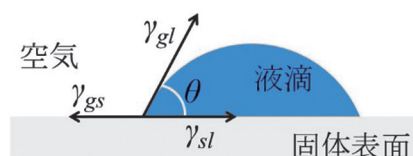


図-3 水滴が固体表面に接触したときの力の釣り合いと接触角

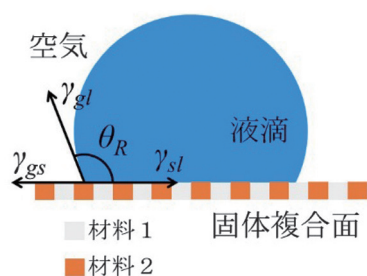


図-4 水滴が固体複合面に接触したときの力の釣り合いと見かけの接触角 θ_R

とした。ここで、複合面における材料1を空気と仮定すると、 θ_1 は180°となり、

$$\cos\theta_R = f - 1 + f\cos\theta \quad (4)$$

と表現され、Cassie-Baxterモデル（あるいはCassieモデル）と言われる。 f は固体複合面の表面積比率である。 f が0に近づくほど θ_R は限りなく180°に近づき、超撥水となる。針の先端のように尖った柱ピンを並べたような構造をイメージすると解りやすい。ただし、材料1と材料2の間隔は非常に微細な構造のときに成り立つことに留意したい。たとえば、水酸化コバルト膜をガラス基板に析出させた微細なナノピンが林立した構造（先端部の直径が6.5nmのナノピンが3 μ m四方に166本配列した構造）の表面で、178°の接触角が得られている²⁴⁾。他にもテフロンコーティングされたカーボンナノチューブ（ ϕ 100nm程度）を林立させた基盤でも超撥水特性（接触角 >160°）が得られている²⁵⁾。

簡潔に表現すると、Wenzelモデルは凹凸の深さが浅い時に成り立ち、Cassie-Baxterモデルは凹凸の深さが深い時に成り立つと考えれば2つのモデルの違いが解りやすい。ただし、超撥水性が付与された部材に付着した水滴に圧力を加えるとCassie-BaxterからWenzelモデルへ遷移することから、撥水表面は準安定な状態であるという指摘もある²⁶⁾。なお、WenzelとCassie-Baxterモデルの修正案²⁷⁾などが提示されているので、まだ部材表面の濡れに関する完全な理論は確立されていないものと思われる。

Wenzelモデルでは、上述したように、式(2)の R が大きいと、より撥水特性が強調されることを意味している。 R を最大限に大きくする方法として、フラクタル構造は一つの理想的な表面であるとされる¹⁵⁾。フラクタル表面は、凹凸の中にさらに小さい凹凸があり、その小さい凹凸の中にもさらに小さい凹凸があり…、といったような構造を有するものである。微細なフラクタル構造の隙間に空気は入り込めるが、水は入り込めない状況が作り出される。空気と水の接触角を

180°とすれば、Cassie-Baxterのモデルとしても表現される。辻井¹⁵⁾によれば、フラクタル表面の濡れの理論は、WenzelとCassie-Baxterモデルの統一理論であるとしている。実際に蓮の葉の表面は、マイクロメートルとナノメートルの凹凸が二重構造を有しているため（図-2）、撥水特性があり接触角は160°程である¹⁸⁾。また、人工的に作られたフラクタル表面における撥水特性を実現させた例がある。図-1に示す有機物（アルキルケテンダイマー）で作られたフラクタル面における水滴の接触角は174°である¹⁴⁾。表面性状を変更させた難着雪法では、フラクタル構造をもつ表面を発現させることが、難着雪を実現可能にする一つの効果的な手法であると思われる。

4. 撥水特性等に注目した難着雪法に関する研究動向

難着雪法の性状変更ではフッ素ポリマー（撥水性）が提案されており⁸⁾、高い効果がある一方、フッ素化合物は高温になると腐食性の強い有毒ガスを出すなどの問題がある。フッ素化合物だけでなく高分子材料や金属等を利用した研究では表面性状と部材の熱容量も着雪に影響するという報告もある²⁸⁾。古くから難着雪法の表面性状を考慮した研究が実施されているが、これらは部材そのものの特性を利用した方法である。

最近では、平滑面を利用した方法も注目されている。食虫植物であるウツボカズラの内壁構造を模倣したSLIPS (Slippery Liquid-Infused Porous Surface) が開発された²⁹⁾。SLIPSは液体を多孔質基材に含浸させた均一な液体膜によって、付着した液体や氷を取り除くコーティング技術（セルフクリーニング）で、着氷雪にも効果があるとしている³⁰⁾。一方、シリコーン（Polydimethylsiloxane : PDMS）によるコーティング技術³¹⁾も提案されている。着氷雪に効果があるかは今のところ不明であるが、屋外での曝露実験も実施されており³²⁾、今後の研究動向も注視しておきたい。なお、SLIPSもPDMSも蓮の葉を模倣した技術（凹凸構造）ではないコーティング技術であることに留意したい。

凹凸構造を利用した超撥水コーティング膜による難着氷雪に関して、筆者の知るところでは、1997年に（株）NTT研究所（現・（株）NTT-AT）による有機フッ素化合物系を利用した実験³³⁾が最初と思われる。諸外国（米国³⁴⁾、カナダ³⁵⁾、中国³⁶⁾やイスラエル³⁷⁾など多数）の研究機関でも研究されている。微細な凹凸構造を有する超撥水表面では、水滴とは異なり氷化

や着氷除去作業などで、針のように鋭くとがった凸部が削られることで撥水性能が劣化するという耐久性の面で問題があると言われる³⁸⁾。また、雨水のように過冷却水滴が部材表面に接触した場合においても撥水効果が発揮できずに着氷する現象も報告されている³⁹⁾。

蓮の葉を模倣した撥水特性を付与させる技術はコーティングだけではなく、レーザー加工で基材そのものに撥水特性を付与させる方法がある⁴⁰⁾⁻⁴³⁾など。パルス幅の非常に短い(パルス幅: 25~160fs, fs=10⁻¹⁵s)超短パルスレーザー⁴⁴⁾を金属材料(鉄、アルミニウム、ステンレスや半導体など)に照射し掃引することで、レーザー波長(740~800nm)以下の微細な凹凸構造を発現させるものである。特定の条件で加工を施すと、フラクタル構造のようなナノメートルとマイクロメートルの二重構造が発現されることが知られている。水滴の接触角は160°程度という報告もある⁴¹⁾(図-5)。ただし、金属材料の種類に依存するので、全ての金属に適用できる方法ではないことに留意したい。また、鋳型として利用すればプラスチックにも同程度の撥水を付与させることも可能⁴²⁾とされる。このようにレーザー加工法は、部材表面を直接加工するものであり耐久性・耐候性の面で期待できるが、今のところ難着氷雪を目的とした研究例はほとんどない。そのため、先行研究^{38) 39)}でも指摘されているように、耐久性・耐候性の面で不明瞭な点もある。

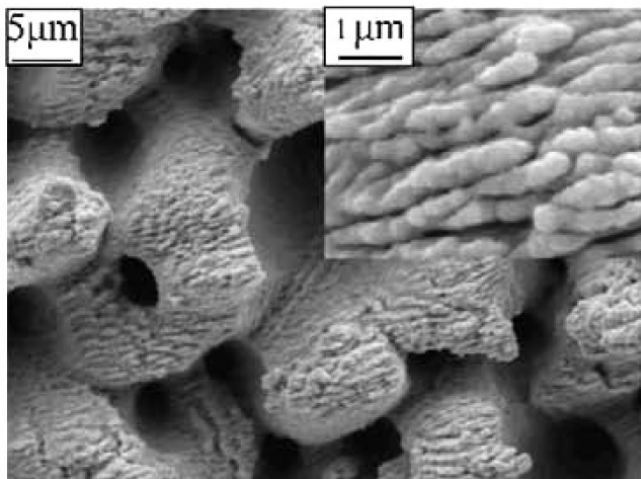


図-5 超短パルスレーザーを照射・掃引したステンレス(AISI316L)表面の顕微鏡写真
(Wu *et al.*, 2009⁴¹⁾, with the permission from Elsevier)

5. まとめ

本稿では、難着雪法の性状変更に着目し、部材表面における水滴の濡れに関する基礎について解説し、撥

水技術に着目した難着雪法に関する先行研究について紹介した。古くから部材そのものの性状によって着雪を防ぐ方法が提案されている一方、平滑面を利用した方法などのコーティングやフィルムシートによる超撥水性付与技術だけでなくレーザー加工法についても解説した。

現在、雪氷チームでは、難着雪部材の発現を目的として、レーザー加工法による撥水性付与技術に関する研究を開始したところである。この研究成果については今後報告する予定である。

(文責: 櫻井 俊光)

参考文献

- 1) 亀田貴雄、高橋修平: 雪氷学、2017.
- 2) 日本建築学会編: 雪と建築、2010.
- 3) 竹内政夫: 道路標識への着雪とその防止、雪氷、40、117-127、1978.
- 4) 松下拓樹ら: 道路案内標識の簡易着雪対策工の効果について、寒地土木研究所月報、No.691、34-39、2010.
- 5) 佐藤克己、田島功章: 道路標識等における冠雪対策、第21回北陸雪氷技術シンポジウム、2006.
- 6) 渡辺正朋、滝田貢: 屋根雪の滑雪制御に関する基礎的考察、日本雪工学会誌、13、3-12、1997.
- 7) 村瀬平八: 着氷防止塗料、実務表面技術、34、205-214、1987.
- 8) 大石不二夫ら: 新機能ポリマーコーティングによる鉄道雪氷害対策、雪氷、49、9-17、1987.
- 9) 小中隆範ら: 道路付属物からの落水雪による飛散状況とその影響について、寒地土木研究所月報、No.748、32-37、2015.
- 10) 坂瀬修ら: 道路案内標識の冠雪対策による雪処理作業の軽減について、第55回 北海道開発技術研究発表会、ふ8、2012.
- 11) 松下拓樹: 道路案内標識の着雪・落雪対策について、寒地土木研究所月報、No.658、45-48、2008.
- 12) Sojoudi H. *et al.*: Durable and scalable icephobic surfaces: similarities and distinctions from superhydrophobic surfaces. *Soft Matter*, 12, 1938-1963, 2016.
- 13) 下村政嗣: 生物の多様性に学ぶ新世代バイオミメティック材料技術の新潮流、科学技術動向 2010年5月号、9-28、2010.
- 14) Onda T. *et al.*: Super-Water-Repellent Fractal

- Surfaces, *Langmuir*, 12, 2125–2127, 1996.
- 15) 辻井薫：超撥水と超親水－その仕組みと応用－、産業図書、2009.
 - 16) de Gennes P-G. *et al.*: 表面張力の物理学－しずく、あわ、みずたま、さざなみの世界－、奥村剛(訳)、吉岡書店、2003.
 - 17) 東レリサーチセンター調査研究部：撥水技術～材料設計から最新の応用まで～、東レリサーチセンター調査研究部、2011.
 - 18) Barthlott W., & C. Neinhuis: Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces, *Planta*, 202, 1–8, 1997.
 - 19) 西川浩之：ヨーグルトが付着しない包装材料のはっ水表面の開発、表面技術、67、482–484、2016.
 - 20) 井須紀文：カタツムリに学ぶ表面防汚技術、溶接学会誌、78、187–190、2009.
 - 21) 平山由佳里ら：親水・吸水性塗膜を施した表面濡れ性が高いパッシブクーリングルーバーシステムの開発と屋外実験による基本性能の把握、日本ヒートアイランド学会論文集、10、24–34、2015.
 - 22) Wenzel R.N.: Resistance of solid surfaces to wetting by water, *Industrial and Engineering Chemistry*, 28, 988–994, 1936.
 - 23) Cassie B.D., & S. Baxter: Wettability of porous surfaces, *Transactions of the Faraday society*, 546–551, 1944.
 - 24) Hosono E. *et al.*: Superhydrophobic perpendicular nanopin film by the bottom-up process, *Journal of the American Chemical Society*, 127, 13458–13459, 2005.
 - 25) Lau K.K.S. *et al.*: Superhydrophobic carbon nanotube forests, *Nano Letters*, 3, 1701–1705, 2003.
 - 26) Lafuma A, & D. Quéré: Superhydrophobic states, *Nature Materials*, 2, 457–460, 2003.
 - 27) Marmur A: Wetting on hydrophobic rough surfaces: To be heterogeneous or not to be? *Langmuir*, 19, 8343–8348, 2003.
 - 28) 伊東敏幸ら：着氷雪性に及ぼす材料特性に関する考察、日本雪工学会誌、11、3–10、1995.
 - 29) Wong T.S. *et al.*: Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity, *Nature*, 477, 443–447, 2011.
 - 30) Kim P. *et al.*: Liquid-infused nanostructured surfaces with extreme anti-ice and anti-frost performance, *ACS Nano*, 6 (8) , 6569–6577, 2012.
 - 31) Urata C. *et al.*: Smooth, transparent and nonperfluorinated surfaces exhibiting unusual contact angle behavior toward organic liquids, *RSC Advances*, 2, 9805–9808, 2012.
 - 32) 竹厚流、櫻井彩香：平滑で透明なはっ水・はっ油コーティング材料の開発、表面技術、67、485–487、2016.
 - 33) Saito, H. *et al.*: Water- and ice-repellent coatings. *Surface Coatings International*, 80, 168–171, 1997.
 - 34) Cao, L. *et al.*: Anti-icing superhydrophobic coatings, *Langmuir*, 25, 12444–12448, 2009.
 - 35) Kulinich, S.A. & M. Farzaneh: How wetting hysteresis influences ice adhesion strength on superhydrophobic surfaces, *Langmuir*, 25, 8854–8856, 2009.
 - 36) Wang, F. *et al.*: Ice accretion on superhydrophobic aluminum surfaces under low-temperature conditions, *Cold Regions Science and Technology*, 62, 29–33, 2010.
 - 37) Dotan, A. *et al.*: The relationship between wetting and adhesion. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 23, 1907–1915, 2009.
 - 38) Kulinich, S.A. *et al.*: Superhydrophobic surfaces: Are they really ice-repellent? *Langmuir*, 27, 25–29, 2011.
 - 39) Varanasi, K.K. *et al.*: Frost formation and ice adhesion on superhydrophobic surfaces, *Applied Physics Letters*, 97, 2010.
 - 40) Bonse, J. & J. Kruger: Femtosecond laser-induced periodic surface structures, *Journal of Laser Applications*, 24, 42006, 2012.
 - 41) Wu, B. *et al.*: Superhydrophobic surfaces fabricated by microstructuring of stainless steel using a femtosecond laser, *Applied Surface Science*, 256, 61–66, 2009.
 - 42) Wu, P.H. *et al.*: Fabrication of large-area hydrophobic surfaces with femtosecond-laser-structured molds, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 21, 115032, 2011.
 - 43) Song, Y. *et al.*: Controllable superhydrophobic aluminum surfaces with tunable adhesion fabricated by femtosecond laser, *Optics & Laser Technology*, 102, 25–31, 2018.
 - 44) 櫻井俊光：レーザーと土木研究への活用、寒地土木研究所月報、No.767, 43–45, 2018.