注目しています。その技術！

蓮の葉構造を利用したクリームの付着抑制フィルムの開発

藤本幸司[1,†]，松川義彦[2]

[1] 株式会社 SNT，[2] 大和製罐株式会社

1. 緒　　言

Cassie-Baxter モデルを鋭意考察し，凹凸構造を複層化することにより，油の接触角が 150°以上となり微小な傾斜角度で油滴が転落する超撥油表面を実現した．本製品は油を弾くことから油性食品の非付着，身離れ包材に活用することができる．このような撥油フィルムの実現により，ケーキの表面が滑らかに仕上がった商品を消費者に提供することができ，見た目やおいしさを楽しむことができる．また，フィルムにクリームが付着しないことから，フードロス削減に寄与し，ごみや汚れの汚染防止にもつながる．さらにフィルムに付いたクリームを舐めることもなくなるため，食育にも役立つものと考えられる．

2. 撥油コーティングの特徴

バイオミメティクスにおける典型的な植物の機能として，蓮の葉の表面で水が転がることが広く知られている．蓮の葉の表面形態は，1900 年代から顕微鏡の発達により明らかとなり，またたく間にバイオミメティクスの研究開発が発展した．蓮の葉の表面構造を走査型電子顕微鏡で観察すると，マイクロサイズの突起とナノサイズの鞭毛が一様に見受けられる（Fig. 1）．このナノサイズの鞭毛は，疎水性のワックスで形成されていることも明らかになった．蓮の葉は，マイクロ凹凸構造とナノサイズの鞭毛のワックスを併せもつことで，水滴をころころ転落する超撥水を実現している．我々は，蓮の葉の構造形態を疎水性ナノ粒子の自己組織化により実現する超撥水コーティングを開発した [1]．この超撥水コーティングの表面形態は，ナノ粒子の凝集体がマイクロ凹凸を形成し，無数の空隙に空気を取り込む構造となっている（Fig. 2）．無数の空気を取り込む構造により超撥水を示す理由は，Cassie-Baxter モデルで説明することができる [2-3]．このモデルは，水滴とコーティングの界面に空気を取り込み，水滴の接触面積が低下するため，接触角が増大することを説明する．

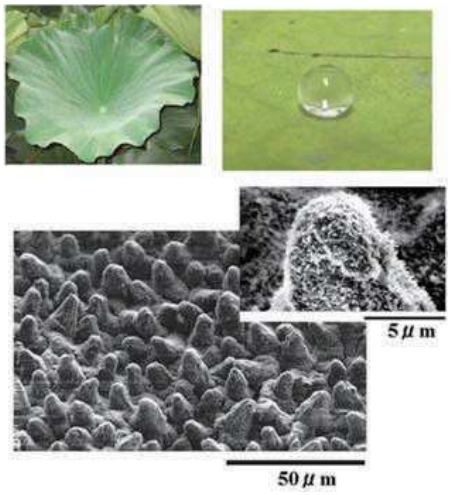


Fig. 1　蓮の葉の表面構造

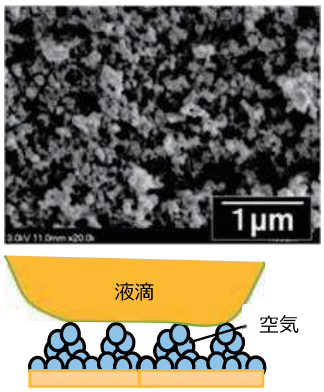


Fig. 2　超撥水コーティングの表面構造

超撥油コーティングにおいても同様に，油滴と塗膜の界面に空気を取り込んだ Cassie-Baxter モデルで説明できる．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_c）は，油滴に対する固体の接触角（θ_1）と空隙の接触角（θ_2）とし，油滴と接触する面積の割合を固体は f_1, 空隙を f_2 とすると（$f_1+f_2=1$）, Cassie-Baxter の式（1）

〒212-0032　神奈川県川崎市幸区新川崎 7-7　AIRBIC-A04
† Fax: 044-276-6741, E-mail: fujimoto@snt.jp

© 2019 Japan Society for Food Engineering

で定義される（Fig. 3）.

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

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

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

油滴と接触する面積の割合 f_1 を小さくすることによって $cos\,\theta_c \rightarrow -1$ となり，見かけの接触角が増大することが式(2)よりわかる.

4 種類の撥油コーティング(a)～(d)を用意し凹凸構造の異なる表面を形成した．これらの接触角を Table 1 に比較して示す．コーティング(a)は，水の接触角が 100°程度の撥油コーティングであり，油（流動パラフィン）の接触角が 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．ここで，粗面の接触角（θ_w），平滑面の接触角（θ），平滑面に対する粗面の面積比（r≧1）である.

$$cos\theta_W = r cos\theta \quad (3)$$

コーティング(b)，(c)は，油（流動パラフィン）の接触角 90°＜θ＜150°の撥油コーティングであり，コーティング(d)は，接触角 150°以上の超撥油コーティングとなる.

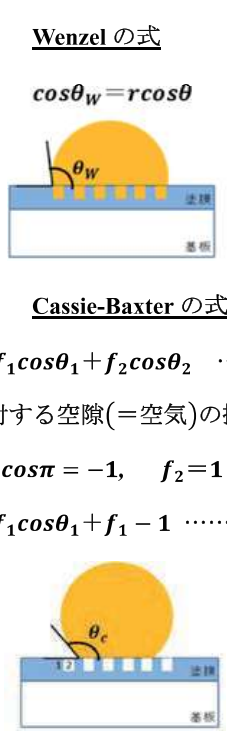


Fig. 3　Wenzel の式と Cassie-Baxter の式のモデル

3.　凹凸構造による撥液性の違い

Table 1 に示すように，表面粗さが大きくなるほど液滴の接触角上昇がみられ，とくに油（流動パラフィン）においてその効果が顕著である．この結果は先に説明した Cassie-Baxter モデルと一致する．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ることは，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 [3-4]．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もつ表面」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.

ここで，「液滴が濡れ広がらない低い表面張力をもつ表面」をデザインして「凹凸構造の空隙により液滴の接触面積を軽減した表面」に変えたときの撥液性の効果を Fig. 4 に示す．平滑なコーティング(a)の撥液面としたときのそれぞれの液体の接触角（θ）を x 軸に取り，対応する液体について y 軸に沿って凹凸構造をもつ撥液面（コーティング((b), (c), (d))）の接触角（θ_c）をプロットした結果である．式(2)より撥油コーティング（(a), (b), (c), (d)）と各液体（水，グリセリン，流動パラフィン）の接触面積の割合（f_1）を算出した．凹凸構造をもつ撥液面（コーティング((b), (c), (d))）と各液体（水，グリセリン，流動パラフィン）の接触面積の割合（f_1）は 0.2（20％）以下であり，平滑な撥液面（コーティング(a)）の液滴の接触面に対して 80％が空隙に置き換わったと考えられる．とくに，表面張力の低い液体（流動パラフィン）では，空隙の表面粗

Table 1　撥油コーティングに対する各液体の接触角（液滴 10 μL）

	表面粗さ（μm）	プローブ液の接触角		
		水（*72mN/m）	グリセリン（*63mN/m）	流動パラフィン（*38mN/m）
コーティング(a)	0.43	103°	90°	72°
コーティング(b)	3.42	150°	148°	138°
コーティング(c)	4.32	152°	152°	144°
コーティング(d)	7.52	155°	154°	152°

＊括弧内の数値は液体の表面張力

© 2019 Japan Society for Food Engineering

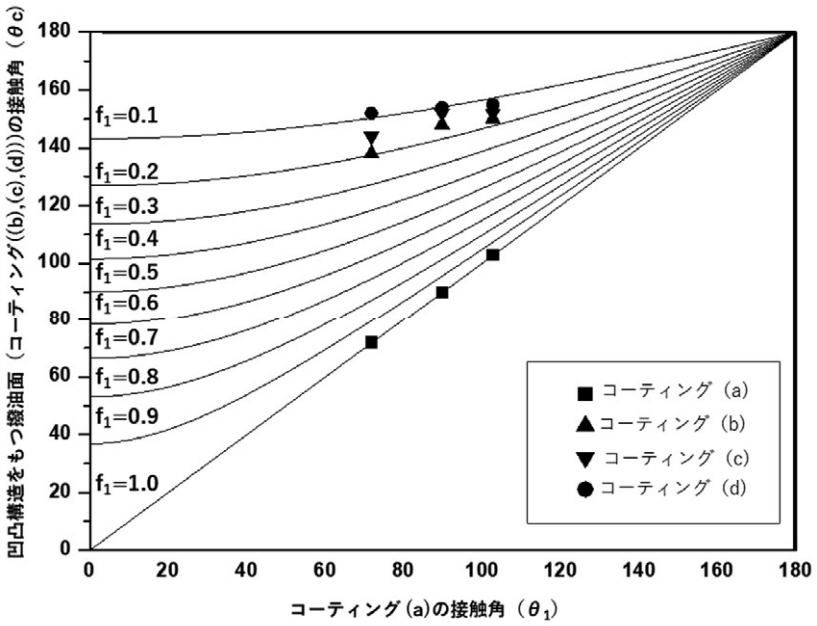


Fig. 4　平滑な撥液面の接触角に対する凹凸構造をもつ撥液面の接触角

さが効果的に働き，最も凹凸構造が大きいコーティング(d)は，流動パラフィンの接触面積の割合は10％以下であった．

各コーティングに対する液滴が実際に滑り落ちる角度（転落角）をTable 2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°で転落し，粘性の高いグリセリンは62°で転落した．コーティング(b)，(c)は，グリセリンで転落角10°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°，48°となりコーティング(a)からの上昇がみられた．コーティング(d)は，グリセリンと油（流動パラフィン）ともに転落角10°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比較した結果をTable 3に示す．コーティング(a)では

Table 2　撥油コーティングに対する各液体の転落角（液滴10 μL）

	表面粗さ（μm）	プローブ液の転落角		
		水（*72mN/m）	グリセリン（*63mN/m）	流動パラフィン（*38mN/m）
コーティング(a)	0.43	40°	62°	20°
コーティング(b)	3.42	5°	7°	63°
コーティング(c)	4.32	5°	5°	48°
コーティング(d)	7.52	3°	3°	8°

＊括弧内の数値は液体の表面張力

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

	表面粗さ（μm）	プローブ液の転落速度（mm/sec）		
		水（*72mN/m）	グリセリン（*63mN/m）	流動パラフィン（*38mN/m）
コーティング(a)	0.43	25	1.5	2.5
コーティング(b)	3.42	100以上	10.3	3.7
コーティング(c)	4.32	100以上	11.5	5.0
コーティング(d)	7.52	100以上	100以上	9.3

＊括弧内の数値は液体の表面張力

© 2019 Japan Society for Food Engineering

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)の順で転落速度の増加がみられた．

4. 撥油コーティングによるクリーム付着防止フィルム

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．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梱包され流通している．なかでもクリームに対する付着抑制の要望は高いが，これらの液体は粘性が高く，実現が難しかった．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[i]．ケーキ帯フィルムを剥がした際，クリームの付着がみられず，ケーキ側面は滑らかな表面に維持された（Fig. 5）．

5. ま　と　め

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・油およびクリーム（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．



Fig. 5　撥油フィルムによりケーキの付着が抑制された様子(右)

References

1) Japan patent JP5680900B2.
2) A. Marmu; The Lotus Effect: Superhydrophobicity and Metastability, Langmuir, **20**, 3517 (2004).
3) K. Tsujii; “Technologies and materials of water - and oil - repellent” CNC Publications, 2008.
4) T. Onda,; “Physics of Wettability and Water Repellency of Fractal-Structure Surfaces” J. Vac. Soc. Jpn, **58**, 424 (2015).

URLs cited

i) http://www.snt.jp/products/drop2coat.php (Nov.15, November, 2018).

© 2019 Japan Society for Food Engineering