

令和 5 年度仙台市既存放射光施設活用事例創出事業（トライアルユース） 事例報告書

1 課題名

メガネレンズ上に塗布・乾燥，拭き上げることで形成させた界面活性剤防曇機能の挙動解明

2 測定にあたっての体制（社外委託先を含め記載）

受託者：株式会社イチネンケミカルズ

サンプル作製

光学顕微鏡観察

放射光実験

分析委託：株式会社日産アーク

事前検証（AFM 観察，XPS 測定，XRD 測定）

放射光実験の計画，実験補助

使用施設：あいちシンクロトロン

事前相談：JASRI 八木直人氏

3 背景と測定目的

3.1 背景

現在，株式会社イチネンケミカルズでは自動車向けやメガネ向けの曇り止めとして「クリンビュー」の名前を関した製品を一般消費者向けに製造販売している．クリンビューは 1962 年から販売を実施しており，弊社にとって今なお代表的な製品となっている．

近年の市販されているメガネレンズは高屈折率の樹脂を母材とし，その上に反射防止膜やハードコートが成膜されており，最表面には防汚・撥水コート，あるいは防曇コートが施されている（Fig. 1）．最表面のコーティングはメガネ着用者の視界の良し悪しに大きく関わり，生活を送る上での快適さのみならず，安全面にも関わるため重要である．最表面のコーティングはユーザーの好みに合わせて選択されるが，耐久性は長いものでも 1 ～ 2 年であることが多く，メガネの買い替えスパンよりも短いことから，ユーザー自身がレンズの簡易的な表面処理を行うことにはニーズが存在する．このため，弊社では防曇効果を有する薬液や，当該薬液を含浸させた不織布シートからなる製品を開発し，「メガネクリンビュー」として一般消費者向けに販売を行ってきた．しかしながら，近年は他社の類似製品が新たに上市されたり，以前から存在する競合品の改良品が上市されたりしているため，弊社製品のアップデートが必要となってきている．そこでメガネクリンビューの作用機構を明らかにすることで製品の改良を行いたい．

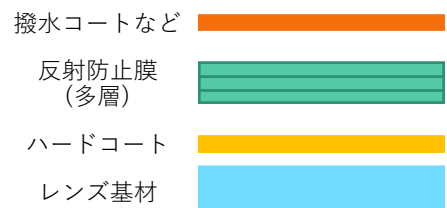


Fig. 1 レンズのコーティング模式図

3.2 測定目的

3.2.1 防曇性能の強化に向けて

メガネクリンビューに求められる機能としては、1. レンズへの処理が容易であること、2. 塗布時に汚れを除去できること、3. 結露が生じる環境下で防曇機能が長持ちすること、4. メガネ拭きなどで容易に除去できることなどが挙げられる。これらのうち、防曇機能の持続時間は最も重要なパラメータであり、より長持ちするよう、製品の改良を行いたいと考えている。一方で、メガネを着用していると大気中のほこりや花粉、人の皮脂などでレンズは汚れる。このため、人によってそのスパンは異なるが長くとも1～2日に一回は洗浄する。この際、中途半端に界面活性剤が残ると視界の妨げになってしまうため、界面活性剤の定着性を無闇に上げることはできず、バランスを取ることが重要である。

メガネクリンビューの作用機構は Fig. 2 のように考えている。まず、薬液をレンズに塗布し、拭き上げながら乾燥させることでレンズ上に界面活性剤が定着する。その後、結露するとレンズ表面に水滴が生成されるが、レンズ上の界面活性剤の一部が溶解し、気液界面に吸着することで水滴は濡れ広がり、光の乱反射が抑制される。最後には、結露が乾燥すると溶解していた界面活性剤が析出する。このプロセスの最終段で界面活性剤の析出が塗布時と全く同じように起こっていれば防曇性は全く変化しないはずだが、実際には結露量の増加に伴い防曇機能は次第に失われていく。ここで、界面活性剤からなる膜がどのように変化していくのか追跡することができれば、製品改良に向けた重要な知見になると考えた。よって、AFM により膜の表面状態を観察するとともに、GI-SAXS/WAXS により膜中の分子の配向状態の解析を行った。

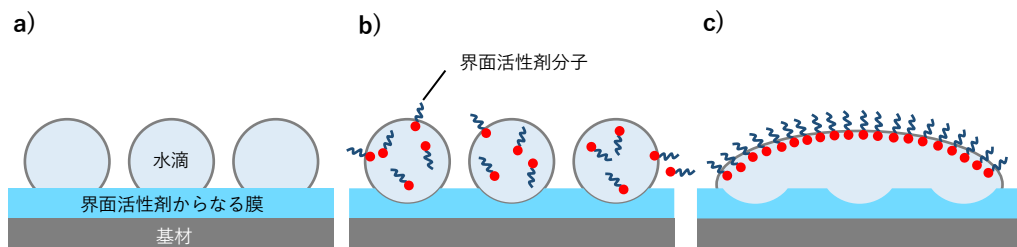


Fig. 2 防曇メカニズムの模式図; a) 結露による水滴の生成, b) 水滴への界面活性剤の溶解, c) 界面活性剤の気液界面への吸着と表面張力の低下

3.2.2 白残りについて

防曇機能の持続時間の評価は、薬液で処理したレンズを温水から生じた蒸気に晒し、乾燥させるサイクル試験で何回まで透明性を維持するかで行っている。この際、Fig. 3 の赤丸で示したようにレンズ上の膜が白色を呈することがあり、白残りと呼んでいる。白残りは濡れ - 乾燥サイクル中に毎回生じるものだが、界面活性剤によってその強さは大きく異なる。他方で、薬液の塗りムラや拭き上げ時のムラとは関係なく生じているように見えるが、具体的な発生メカニズムは不明である。白残りは視界の妨げになるので、今後、白残りが生じない薬液が得られればユーザーへのアピールとなる。そこで、AFM により白残り部の膜の表面状態を観察するとともに、GI-SAXS により膜中の分子の配向状態の解析を行った。

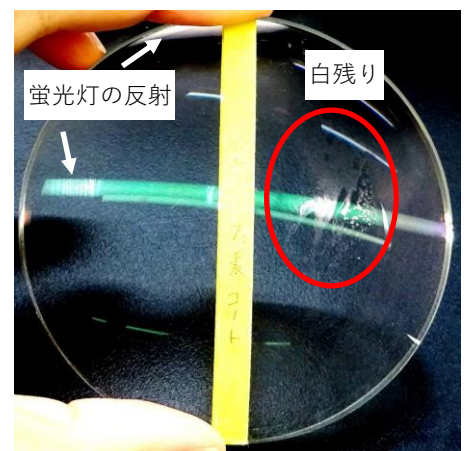


Fig. 3 サイクル試験中、白残りの発生

3.3 過去の検討

3.3.1 防曇機能の持続性評価（防曇試験）

クリンビューを塗布したレンズを温水から生じる蒸気にさらした際、曇りが生じるかを目視で確認する (Fig. 4)。曇りが生じていなければその後、乾燥させ、再度蒸気にさらすサイクルを曇りが生じるまで行う。持続性はこのサイクル回数の大小で評価している。

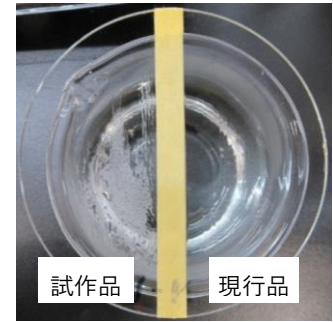


Fig. 4 防曇試験の様子

3.3.2 膜圧について

反射率分光法により測定を試みたが、有効なデータが得られなかった。膜圧が薄いか、均一ではないためだと推察している。

3.3.3 界面活性剤の有無の確認

Fig. 5 に基材上のメガネクリンビューの IR スペクトルを示す。測定により、含フッ素基の存在は確認できている。また、防曇試験により吸光度が低下していることから、界面活性剤の量が低下していると考えられる。しかしながら、吸光度が小さく、また、膜厚の評価ができていないため、定量には至っていない。

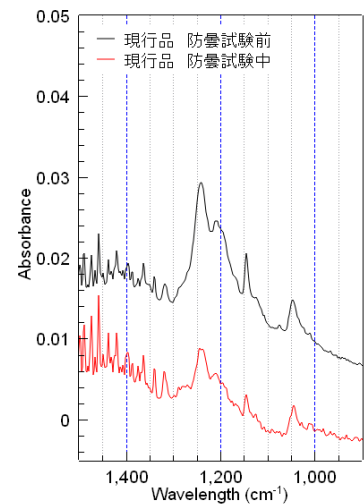


Fig. 5 基材表面のメガネクリンビューの IR スペクトル

4 測定方法（測定手法、測定セットアップ、使用ビームラインなど）

4.1 トライアルユースにおける検証スキーム

本トライアルユースでは放射光実験の前に光学顕微鏡および AFM により膜の外観の観察を行った。ついで、XPS により膜の化学状態の測定を行った。最後にラボ機を用いて斜入射 XRD 測定を行い、放射光施設で行う GI-SAXS 測定の条件出しを行った。

4.2 放射光を用いた斜入射小角/広角 X 線散乱測定 (GI-SAXS/WAXS)

3.3 に示した過去の検討より、界面活性剤の種類によって防曇機能の持続時間や白残りの強弱が変化するのは、防曇試験における結露・乾燥サイクルにより界面活性剤の吸着状態や会合状態、あるいは結晶構造が変化するためではないかと推察している。このような分子の挙動を明らかにするには小角および広角 X 線散乱同時測定が適していると考えた。また、透過測定では基材により X 線が透過しないか、透過したとしても基材由来の散乱が生じてしまう。そこでナノオーダーの周期構造を評価でき、さらに基材表面の膜のみの情報が得られる斜入射小角/広角 X 線散乱 (GI-SAXS/WAXS) 測定を行うこととした。

今回、測定対象である界面活性剤からなる膜は膜厚が薄いと考えられる。また、正常部と白残り部といった位置選択的な測定を行いたい。よって、X 線強度が高く、ビーム径の小さい放射光が有効であると考えた。

4.3 サンプル調製

今回の測定に液剤は現行品、検討品、性能向上品の 3 種を用意した。液剤の特徴を **Table 1** に示す。通常、製品を使用する際には基材はレンズであり、人の手で液剤を塗布して拭き上げるが、レンズ由来の散乱やばらつきが生じる恐れがある。そこで基材としてはスライドガラスを用い、スピコートにより塗布することとした。この際、人の手で塗布した場合とスピコートにより塗布した場合とで界面活性剤の塗布量が変化する恐れがある。よって、界面活性剤の塗布量は **3.3.1** に示した防曇試験で透明性を維持する回数で規定した。人の手で塗布し、拭き上げた際は 5 回まで透明性を維持したが、スピコートにより塗布した際は 7 回まで透明性を維持した。製品を 4 倍希釈してスピコートにより塗布した場合、5 回まで透明性を維持した。よって、異なる液剤間で比較を行うサンプルは全て液剤を 4 倍希釈し、スピコートにより塗布した。調製したサンプルの特徴と行った測定とを **Table 2** にまとめた。

Table 1 用意した液剤の特徴

液剤名	界面活性剤	防曇性能	白残り (現行品との比較)	特徴
現行品	フッ素系アニオン 1	5 回	-	防曇性能が塗り方の影響を受けない
検討品	フッ素系アニオン 2	5 回	現行品と同等	防曇性能が塗り方の影響を受けやすく、 現行品と同等の性能を出すにはコツが必要
性能向上品	フッ素系ノニオン	10 回以上	現行品と同等	防曇性能が塗り方の影響を受けない

Table 2 調製したサンプルの特徴

サンプル No.	液剤名	液濃度	塗布法	状態	光学顕 微鏡観 察	AFM 観察	XPS 測定	GI-SAXS 測定
01	現行品	4 倍希釈	スピコート	防曇試験前	0	0	0	0
02	現行品	4 倍希釈	スピコート	防曇試験中 正常部	0	0	X	0
03	現行品	4 倍希釈	スピコート	防曇試験中 白残り	0	0	0	0
04	検討品	4 倍希釈	スピコート	防曇試験前	0	X	X	0
05	検討品	4 倍希釈	スピコート	防曇試験中	0	X	X	0
06	性能向上品	4 倍希釈	スピコート	防曇試験前	0	X	X	0
07	性能向上品	4 倍希釈	スピコート	防曇試験中	0	X	X	0
08	現行品	製品原液	手塗り	防曇試験前	0	X	X	0
09	現行品	製品原液	手塗り	防曇試験中	0	X	X	0
10	検討品	原液同等	手塗り	防曇試験前	0	X	X	0
11	検討品	原液同等	手塗り	防曇試験中	0	X	X	0
12	性能向上品	原液同等	手塗り	防曇試験前	0	X	X	0
13	性能向上品	原液同等	手塗り	防曇試験中	0	X	X	0

4.4 GI-SAXS/WAXS 測定

調整したサンプルの GI-SAXS 測定は、あいちシンクロトロンの BL8S3 にて波長: 0.092 nm, カメラ長: 50 cm, 検出器; PILATUS 2M として行った. この条件における測定範囲はおおよそ $q = 1.0 \sim 20 \text{ nm}^{-1}$ となる.

ラボ機 XRD により, 入射角度を 0.5° にすれば基材由来の散乱がほとんど生じないことがわかっていたが, 同時に界面活性剤からなる膜由来の散乱も弱かった. このため, 基材由来の散乱が現れない範囲でなるべく高角で入射することで膜由来の散乱強度を稼ぐために入射角度は $0.5, 0.75, 1.0^\circ$ と変化させた.

サンプルはステージ上に水平に設置し(Fig. 6), 各サンプルそれぞれにおいて測定前にセンタリングを実施し, サンプルすれすれに X 線が照射されることを確認した.

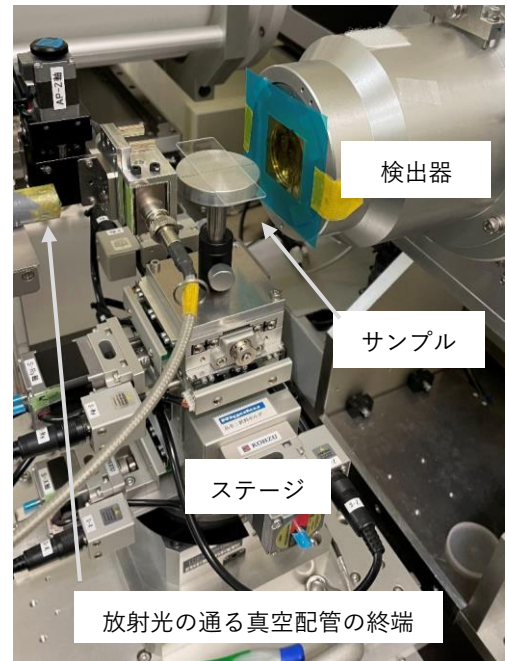


Fig. 6 GI-SAXS 測定時のサンプル周りの写真

4.5 GI-SAXS 解析手法

Fig. 7 に今回の測定で得られた典型的な二次元像を示す. いずれのサンプル, 測定条件でも面内方向には散乱が認められず, 面外方向にのみ散乱が生じていたので $85 \sim 95^\circ$ で円周平均を行い, 一次元化した. また, 全てのサンプルにおいて $q = 3 \text{ nm}^{-1}$ 付近に半円状の弱い散乱が観察された. メガネクリンビューを塗布していないスライドガラスでも同様の散乱が観察されたことから, 大気か, 窓剤であるカプトン (Fig. 6 中の黄色の膜) 由来の散乱だと考えられる.

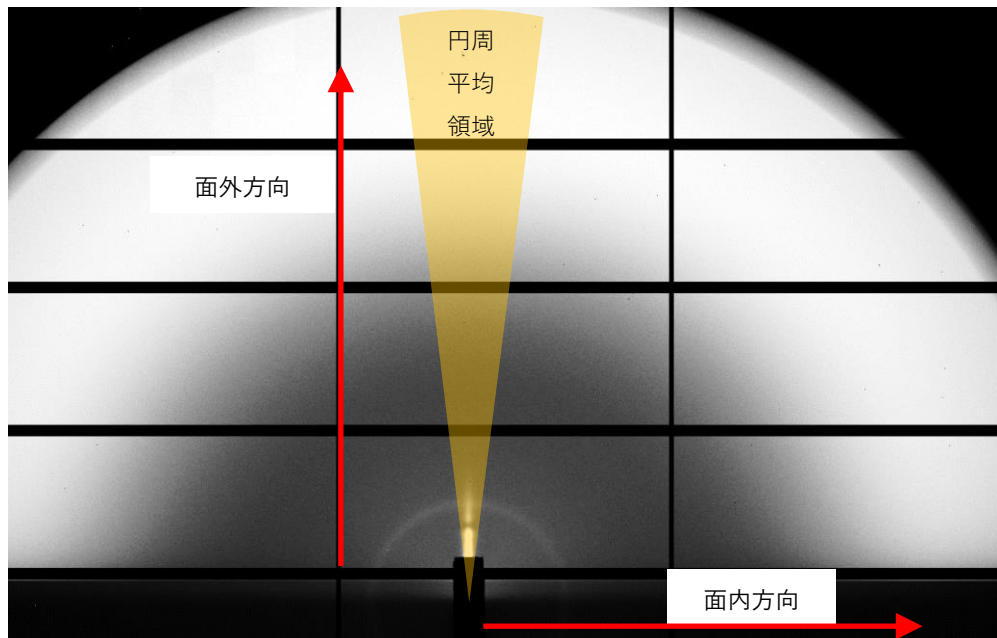


Fig. 7 今回の測定で得られた GI-SAXS の典型的な二次元像

5.1.3 AFM 観察

Fig. 10 にサンプル 01～03 の視野サイズ 80 x 80 μm の AFM 像を示す。球状組織について、いずれのサンプルにおいて光学顕微鏡観察と同様の傾向が認められた。また、それぞれの像の中に赤丸で示した球状組織の断面プロファイル解析を行ったところ、01 では横幅が約 3 μm であり、高さが約 130 nm であった。02 では横幅が約 3 μm であり、高さが約 170 nm であった。03 では横幅が約 2 μm であり、高さが約 100 nm であった。これらより、いずれのサンプルにおいても球状組織は扁平型であることがわかった。膜部について、防曇試験中正常部では多数の筋が観察され、膜が荒れていることがわかった。界面活性剤の流出に由来していると考えられる。白残り部では 2 nm づつの段差が観察され、界面活性剤がより多く失われていることが示唆された。

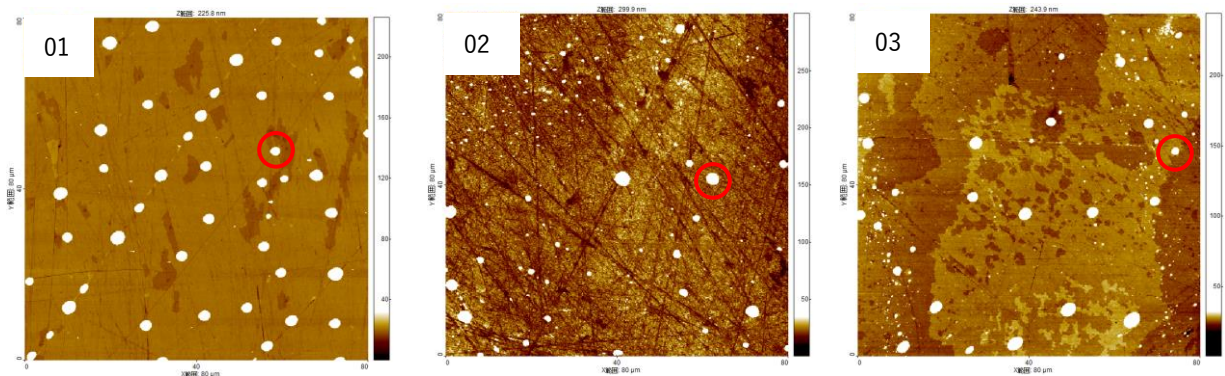


Fig. 10 サンプル 01～03 の AFM 像

5.2 GI-SAXS/WAXS 測定および解析

Fig. 11 に界面活性剤を塗布していない基材のみの、各入射角度における GI-SAXS/WAXS プロファイルを示す。入射角度が 0.75° および 1.0° では小角領域にピークが観察されたが、0.5° ではピークが観察されなかった。また、全ての入射角度で $q = 18 \text{ nm}^{-1}$ 付近に観察されたブロードな散乱は基材であるガラスに由来している。

Fig. 12 にサンプル 01 の各入射角度における GI-SAXS/WAXS プロファイルを示す。いずれの入射角度でも $q = 4 \sim 20 \text{ nm}^{-1}$ の領域では界面活性剤由来の散乱が認められなかった。これはサンプル 01 のみならず、他の全てのサンプルでも同様だったので、以降に示す解析は全て小角領域に絞って行った。

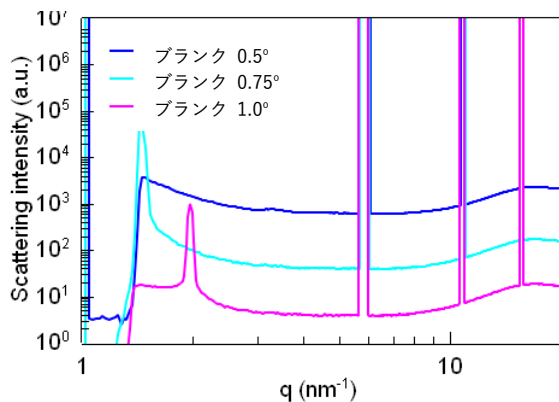


Fig. 11 ブランクの GI-SAXS/WAXS プロファイル

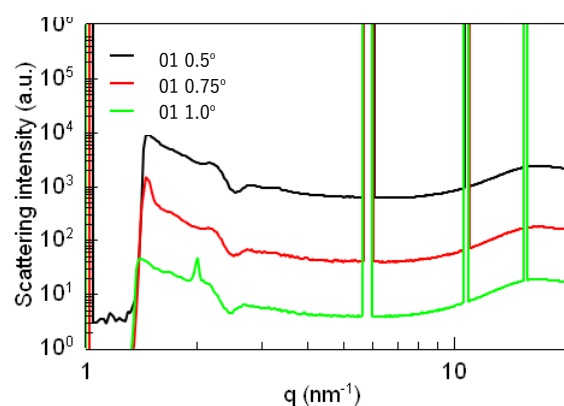


Fig. 12 サンプル 01 の GI-SAXS/WAXS プロファイル

5.2.1 現行品の GI-SAXS 解析

Fig. 13 にサンプル 01~03 の GI-SAXS プロファイルを示す. 01 および 02 ではサンプル由来の散乱として $q=2.22$ および 2.80 nm^{-1} の二箇所ピークが観察された. 面間隔 (d 値) を計算するとそれぞれ $2.80, 2.24 \text{ nm}$ であった. これらの逆数の比は $1:1.26$ であったことから, ラメラ構造は形成されていないと考えられる. 構造の同定には至らなかったが, 界面活性剤がミセルなどの会合体を形成していると考えられる. 一方で, 03 では $q=2.22 \text{ nm}^{-1}$ の 1 箇所ピークが観察されたが, 01 や 02 よりも強度は低下している. また, 03 には 2nd ピークが観察されなかったことから会合体の存在量が低下していると考えられる. 白残り部の AFM 像には約 2 nm づつの段差が認められたが, これは界面活性剤の会合体が流出することで生じていることが示唆された.

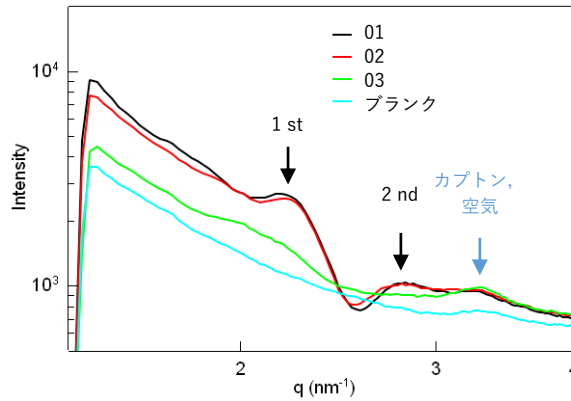


Fig. 13 サンプル 01 ~ 03 の GI-SAXS プロファイル

5.2.2 検討品のキャラクターゼーション

サンプル 04 および 05 の光学顕微鏡写真を Fig. 14 に示す. 現行品とは異なり球状組織は観察されなかった.

GI-SAXS プロファイルを Fig. 15 に示す. 04 および 05 では $q=2.00, 2.53 \text{ nm}^{-1}$ にピークが観察された. これらの d 値はそれぞれ $3.14, 2.48 \text{ nm}$ であり, 逆数の比は $1:1.26$ だった. 逆数の比は現行品と一致していることから, 界面活性剤の会合体の形状は同一であり, サイズが検討品の方が大きいと考えられる.

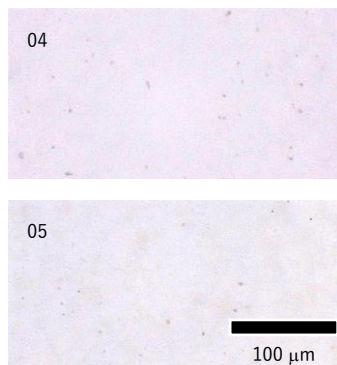


Fig. 14 サンプル 04 および 05 光学顕微鏡写

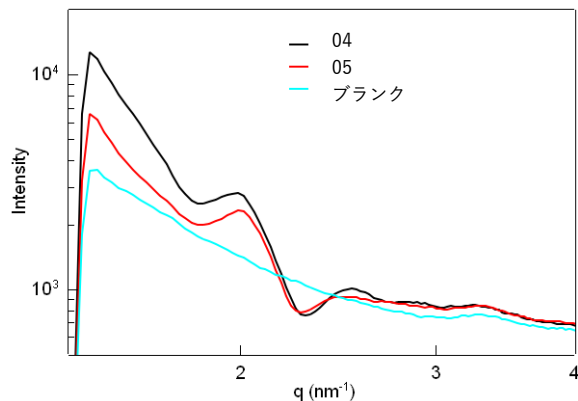


Fig. 15 サンプル 04 および 05 の GI-SAXS プロファイル

5.2.3 性能向上品のキャラクターゼーション

サンプル 06 および 07 の光学顕微鏡写真を Fig. 16 に示す. 防曇試験前に球状組織が観察された. また, 結露 - 乾燥サイクル (防曇試験) にさらされたことで, 現行品と同様に微小な球状組織が増加していることが分かった.

Fig. 17 にサンプル 06 および 07 の GI-SAXS プロファイルを示す. 今回測定した q レンジでは界面活性剤由来のシグナルは確認されなかった.

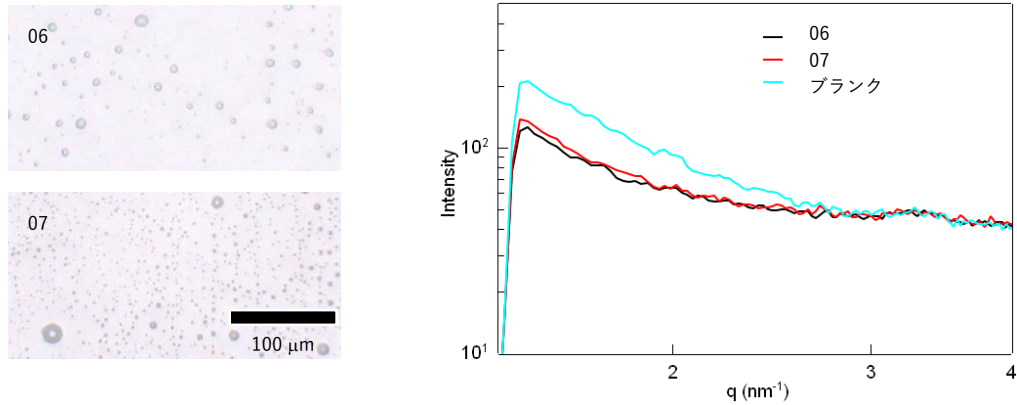


Fig. 16 サンプル 06 および 07 の光学顕微鏡写真 Fig. 17 サンプル 06 および 07 の GI-SAXS プロファイル

5.3 スピンコートと手塗りとの比較

5.3.1 現行品

Fig. 18 にサンプル 08 および 09 の光学顕微鏡写真を示す. スピンコートで塗布した際と同様に球状組織が観察された. 08 では 01 とは異なり, 球状組織が線状に並んでいたのは拭き上げ時に力が加わったためだと考えられる. また, 09 より, 結露 - 乾燥サイクルにさらすことで球状組織のサイズ分布が広がるのと同時に配置はランダムになっていることが分かった.

Fig. 19 に現行品のスピンコートで塗布したサンプルと手塗りのサンプルの GI-SAXS プロファイルを示す. 08 には $q=2.22 \text{ nm}^{-1}$ にピークが観察されたが, 01 と比較するとピーク強度は小さかった. 09 はさらにピーク強度が低下していた. 結露 - 乾燥サイクル後にピーク強度が低下するのはスピンコートした際と同様であることから, スピンコートと手塗りとで整合性がとれていると考えられる.

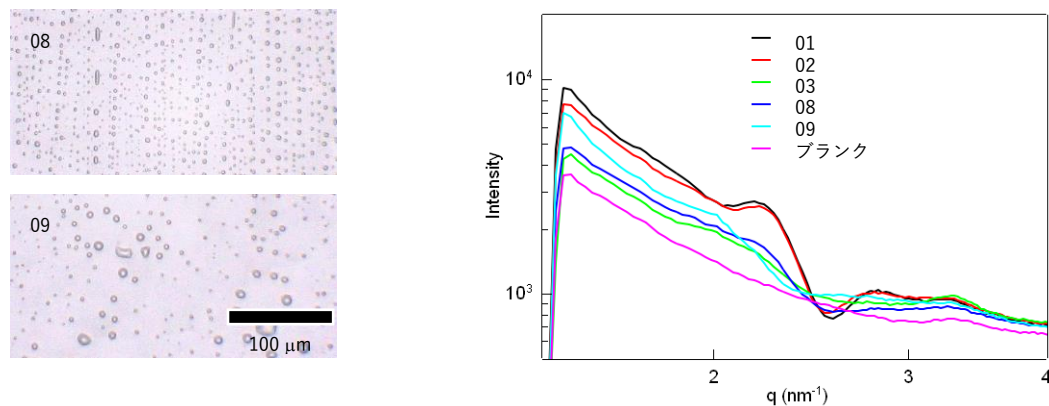


Fig. 18 サンプル 08 および 09 の光学顕微鏡写真

Fig. 19 サンプル 01 ~ 03 および 08, 09 の GI-SAXS プロファイル

5.3.2 検討品

Fig. 20 にサンプル 10 および 11 の光学顕微鏡写真を示す。10 には 04 とは異なり、筋が観察された。拭き上げ時に形成されたものと考えられる。一方で、11 には筋は認められず、結露・乾燥サイクルにより消失したと考えられる。

Fig. 21 にサンプル 04, 05 および 10, 11 の GI-SAXS プロファイルを示す。10 にはピークは認められなかった。一方で、11 には 04 および 05 と同じ位置 ($q = 2.00, 2.53 \text{ nm}^{-1}$) にピークが観察されたが、ブロードになっていた。これらのことは塗布方法によって界面活性剤分子の集合状態が変化していることを示している。検討品の防曇性能が塗り方の影響を強く受ける (Table 1) のは、防曇性能が分子の集合状態によって変化するためであることが示唆された。

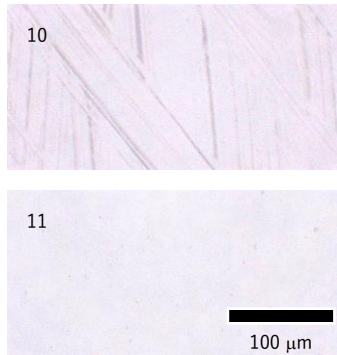


Fig. 20 サンプル 10 および 11 の光学顕微鏡写真

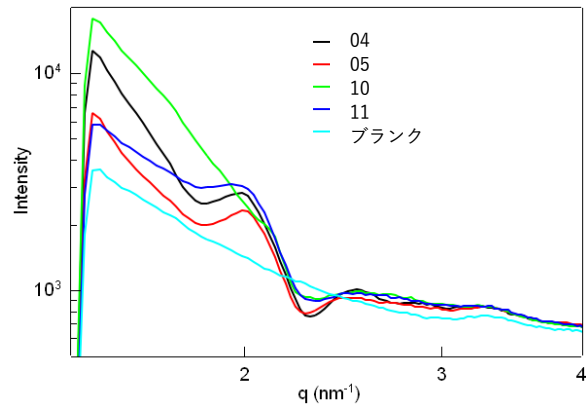


Fig. 21 サンプル 04, 05 および 10, 11 の GI-SAXS プロファイル

5.3.3 性能向上品

Fig. 22 にサンプル 12 および 13 の光学顕微鏡写真を示す。12 には球状組織が線状に並んで配置されている様子が観察された。球状組織が形成されているのは 06 と同様である。線上に並んでいるのは拭き上げる際に力が加わったためだと考えられる。13 では球状組織はランダムに配置されており、また、サイズ分布が広がっていた。

Fig. 23 にサンプル 06, 07 および 12, 13 の GI-SAXS プロファイルを示す。手塗りの場合でもスピコートした際と同様に界面活性剤由来の散乱は認められなかった。よって、スピコートと手塗りとで整合性が取れていると考えられる。

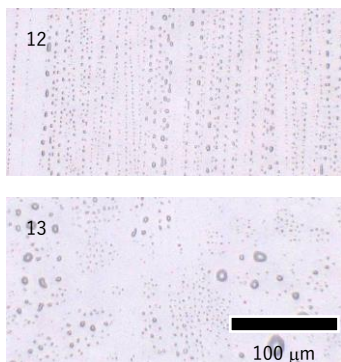


Fig. 22 サンプル 12 および 13 の光学顕微鏡写真

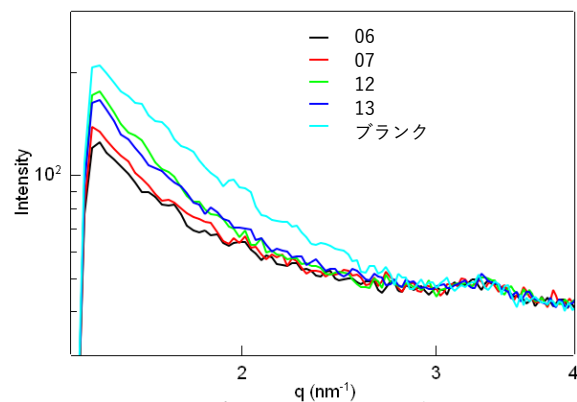


Fig. 23 サンプル 06, 07 および 12, 13 の GI-SAXS プロファイル

5.4 放射光を用いた GI-SAXS/WAXS 測定まとめ

入射角度を 0.5, 0.75, 1.0° と変化させたところ 0.5° で界面活性剤からなる膜由来の散乱を選択的に得ることができた。

いずれのサンプルでも高角領域には散乱は認められなかったことから結晶構造を形成していないことが分かった。また、いずれのサンプルでも面内方向には散乱が認められず、面外方向にのみ散乱が生じていた。

現行品、検討品、性能向上品とで放射光を用いたことで分子の集合構造の有無、構造のサイズの差異を明確にとらえることができた。現行品の防曇試験前と白残り部については、分子の集合構造と事前検証の AFM 像に見られた約 2 nm の段差との関連性が示唆された。

スピコートしたサンプルと手塗りサンプルとで、現行品と性能向上品は同様の傾向を示したことから、整合性が得られたと考えられる。一方で、検討品はスピコートしたサンプルと手塗りのサンプルとで異なる挙動を示したが、塗り方によって防曇性能が変化しやすいという特徴を反映していた。また、このことから分子の集合構造と防曇性能とに関連があることが示唆された。

6 今後の課題

6.1 防曇機能の持続時間について

結露へ溶解した界面活性剤が析出する際に偏ることや、結露が流れることでレンズ上から流出し、防曇機能が失われることが分かった。また、分子の集合状態と防曇性能とに関連性があることが示唆された。しかしながら、今回測定した q レンジでは分子の集合構造の同定には至らなかった。

6.2 白残りの発生について

膜が荒れ、かつ、サイズの小さい球状組織が多数発生することが白残りの原因であることが示唆された。さらに、XPS および GI-SAXS 測定の結果より、白残り部では防曇試験前と比較して分子の集合状態や含フッ素基の配列が変化していることが分かった。しかしながら、特に白残り部ではシグナルが弱かったために構造の同定には至らなかった。

6.3 測定上の課題

今回、結晶構造の存在する可能性を考え、広い q レンジで測定を行った。しかしながら、高角側では散乱が認められなかったので小角側に q レンジを絞り、分子の集合構造の解析が可能なデータを得たい。

将来的な構想になるが、実際のレンズ上での挙動の評価や、人の呼気を模擬した湿潤空気を間欠的に吹きかけるなど、実使用に近づけた環境での測定を行いたい。

7 参考文献

なし