

2024/02/29

# 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） 事例報告発表資料

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

# 背景 メガネクリンビューについて

## ● ニーズ

メガネ向けのレンズの最表面には防汚コートや撥水コート，あるいは防曇コート処理されているが，寿命はメガネの買い替えスパンよりも短い。

よって，ユーザー自身で簡易的に表面を防曇処理できることにはニーズがある。

撥水コートなど

反射防止膜  
(多層)

ハードコート

レンズ基材



## ● メガネクリンビュー

フッ素系界面活性剤を主成分とした一般消費者向けのメガネ向けの曇り止め製品。

1962年に販売を開始し，改良を重ねながら販売しており好評を頂いている。



## ● 改良の必要性

近年、他社の類似製品が上市されたり、以前から存在する競合他社の改良品が上市されてきている。

➡ 弊社製品の改良を行いたい。

## ● メガネクリンビューに求められる機能

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

➡ メガネクリンビューの作用機構を明らかにし、最も重要な防曇機能の持続時間を伸ばすことで製品の改良に繋げたい。

# 測定に当たっての体制

受託者：株式会社イチネンケミカルズ

分析委託



株式会社日産アーク

放射光実験前の分析

AFM 観察

XPS 測定

XRD 測定

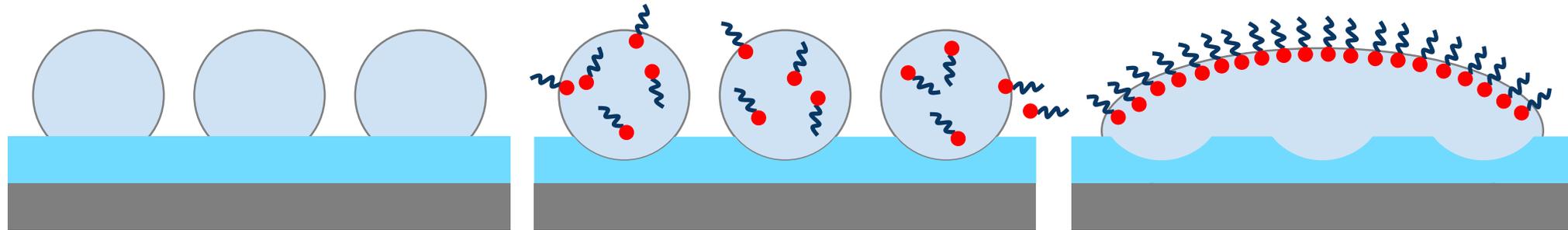
放射光実験の計画，実験補助

使用施設：あいちシンクロトロン

事前相談：JASRI 八木直人 氏

# 測定目的 1

## ● 防曇機能発現のメカニズム (仮説)



1. 結露の発生

2. 結露へ界面活性剤が溶解

3. 気液界面に吸着し、液滴が濡れ広がることで光の乱反射が抑制され、曇らない

## ● 測定目的

上記プロセスの最後に結露が乾燥した際に界面活性剤が塗布時と全く同じように析出していれば曇り止め効果は永続的に維持され则认为る。

しかしながら、実際には結露量の増加に伴い曇り止め効果は失われる。

➡ 結露 - 乾燥サイクルで界面活性剤からなる膜の挙動を追跡できれば防曇機能の持続時間の向上に向けた重要な知見になる。

## 測定目的 2

### ● 白残りについて

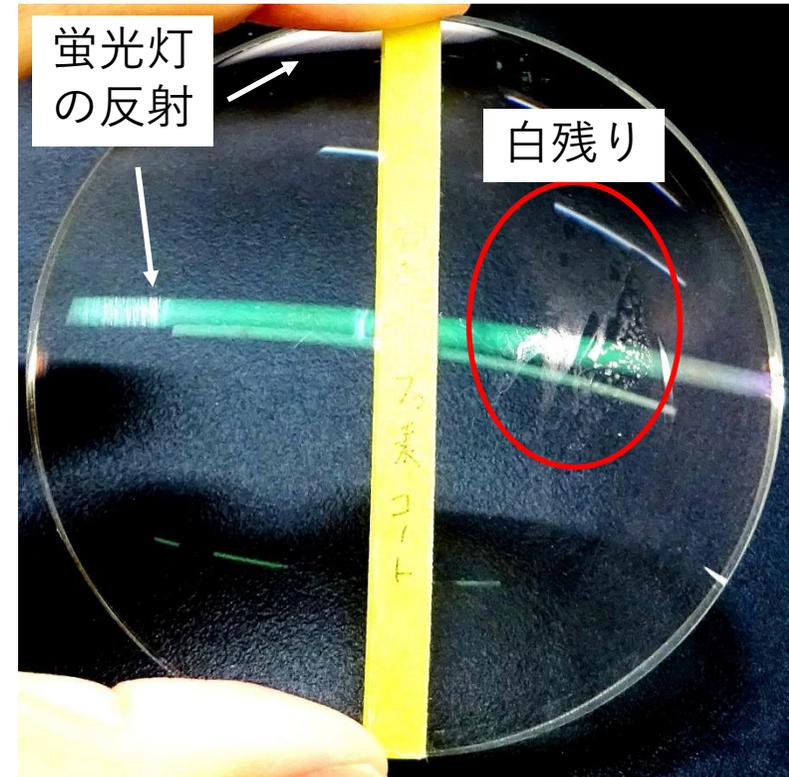
右写真のレンズの右半分には  
メガネクリーニングが塗布されており、  
結露 - 乾燥サイクルを複数回、経た状態。

赤丸部に示すように、白色を呈する領域  
が発生している。

白残りは毎回生じるが、その強さは界面  
活性剤によって大きく異なる。  
現行品は程度が弱いものを選択している。  
また、薬液の塗りムラや拭きムラとは無  
関係に見えるが、詳細は分かっていない。

白残りは視界の妨げになり、不快なものなので  
発生を抑制できれば製品の改良につながる。

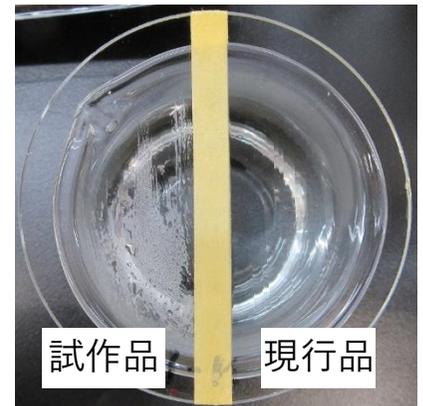
➡ 白残り部と正常部との差異をつかむことで製品の改良につなげたい。



# 過去の検討

## ● 防曇性能の持続性評価 (防曇試験)

温水から生じる蒸気に晒し，曇りの有無を目視で確認するその後，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。  
持続性はサイクル回数によって評価している。

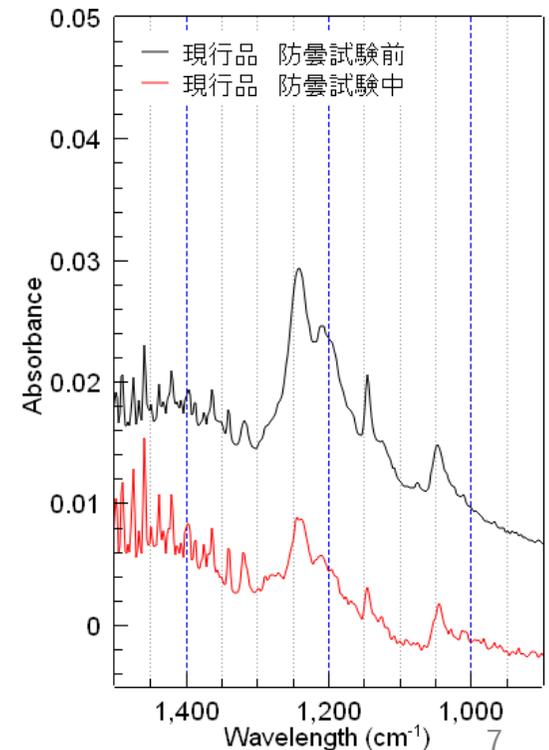


## ● 膜厚について

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。  
膜厚が薄いのか，均一ではないためだと推察している。

## ● 界面活性剤の有無の確認

FT-IR 測定により，含フッ素基の存在は確認できている。また，結露－乾燥サイクルでそ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。



## ● 膜中の界面活性剤の挙動について

界面活性剤により防曇機能の持続時間や白残りの強弱が変化するのは結露 – 乾燥サイクルにさらされることで界面活性剤の吸着状態や会合状態が変化することに由来していると推察してる。

また、メガネクリンビューの実使用環境を模擬した環境での測定を考えると透過測定ではX線が透過しないか、透過したとしてもレンズ由来の散乱が入ってしまう。

➡ ナノオーダーの周期構造を評価でき、基材表面の膜のみの情報を得られる斜入射小角X線散乱 (GI-SAXS) 測定が有効だと考えた。

## ● 放射光の必要性

膜厚が薄いと考えられるのでX線強度が高い放射光を用いるのが有効である。また、正常部と白残り部とで位置選択的に測定するにはビームスポットが小さい放射光が有効である。

さらには、将来的には蒸気を間欠的に吹き付けるといった実使用環境を模擬した状態での測定を行いたい。そのため試料周りの自由度が高く、時間分解測定ができる放射光施設が望ましいと考えた。

# トライアルユースでの検証プロセス

- 光学顕微鏡による膜の観察
- AFM による膜の観察
- XPS による膜の化学状態の測定
- 実験室 XRD による, あいち SR での GI-SAXS の測定条件出し
- あいち SR での GI-SAXS 測定
- 解析と考察

# サンプルリストと基材について

サンプル	界面活性剤	防曇性能 (現行品との比較)	白残り (現行品との比較)	特徴
現行品	フッ素系 アニオン①	—	—	塗り方を問わず 同じ防曇機能が発 現する
検討品	フッ素系 アニオン②	現行品と同等	現行品と同等	防曇機能が塗り方 に強く影響を受け、 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	現行品以上	現行品と同等	塗り方を問わず 同じ防曇機能が発 現する

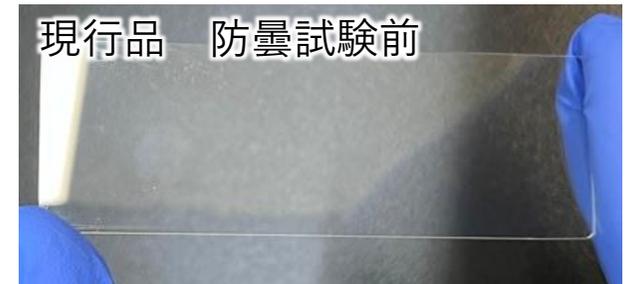
- はじめから基材としてレンズを用いると界面活性剤由来の情報とレンズ由来の情報を区別することが困難であると考え、全ての測定サンプルで基材にはスライドガラスを用いた。

# 測定サンプルの調製

## ● サンプル調製

人の手によるばらつきを抑えるため、  
スピncコート（1500 rpm 5 秒の後， 2000 rpm 1 秒）により塗布した。

	基材	塗布法
従来の評価法	メガネレンズ	人の手
今回	スライドガラス	スピncコート



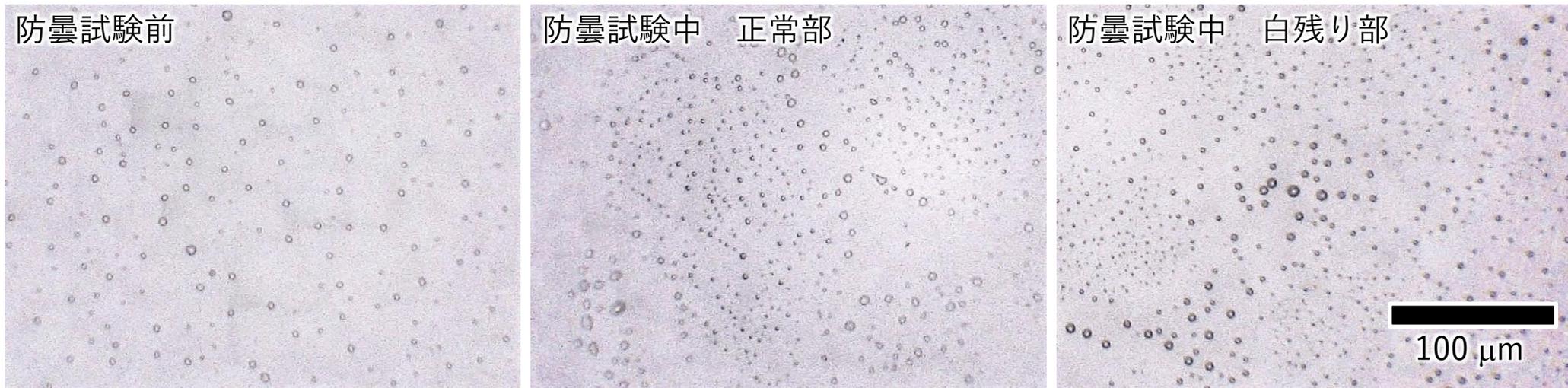
## ● 塗布量について

界面活性剤の塗布量は結露 – 乾燥サイクルで透明性を維持する回数で規定した。

希釈倍率	スピncコートにより塗布した際 曇りが基材面積の半分に 達するまでのサイクル回数（目視）
製品原液	7回
2倍	6回
4倍	5回

➡ 人の手で塗布し，拭き上げた際は 5 回なので 4 倍希釈した液を用いることにした。

## ● 光学顕微鏡観察 (x400)



いずれのサンプルでも球状組織が認められた。

防曇試験前後では球状組織のサイズ分布が広がっていた。

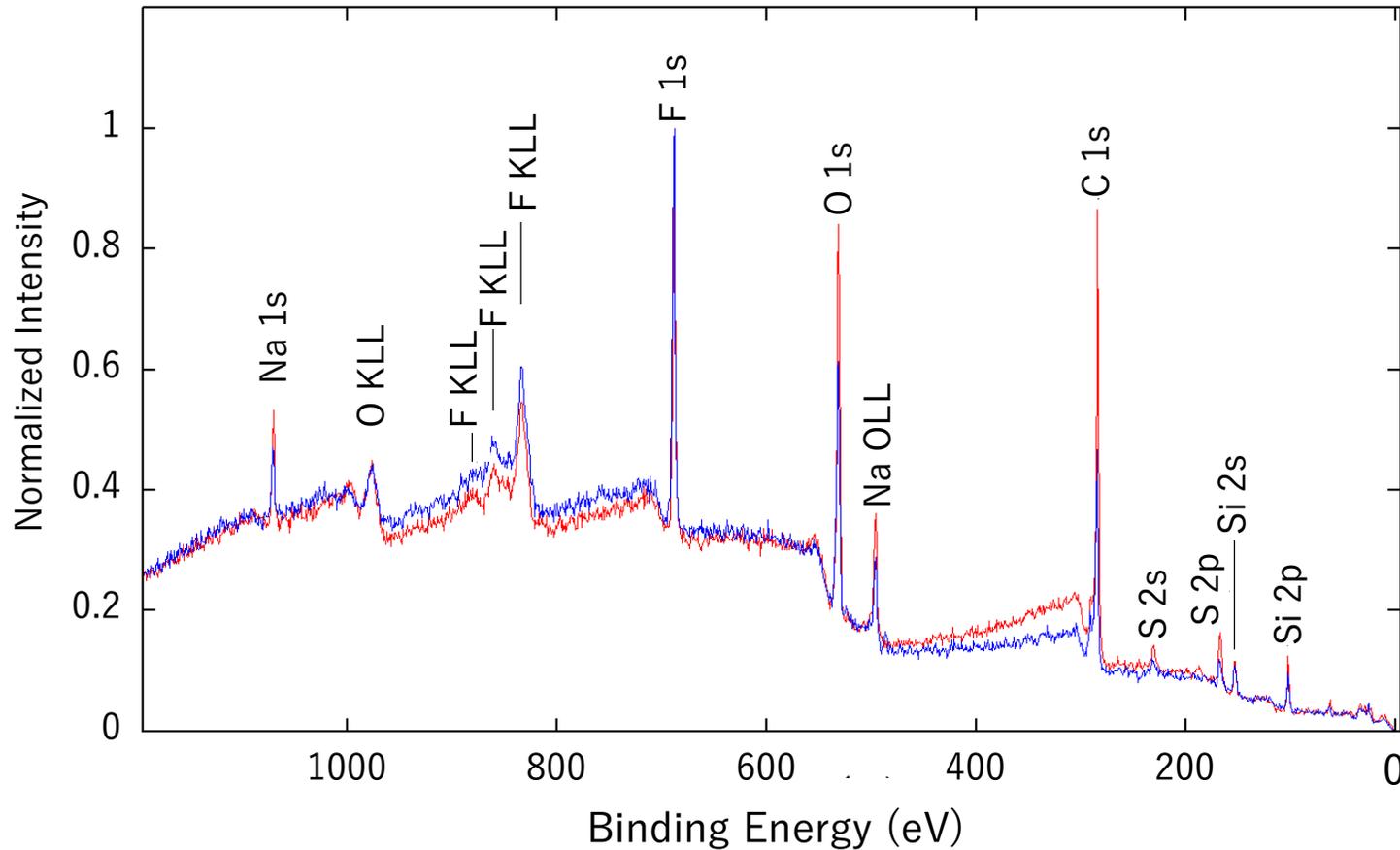
防曇試験中の正常部と白残り部とでは白残り部のほうが微小球状組織の数が多い。

球状組織以外の箇所では界面活性剤が存在しているのか、分からなかった。

➡ XPS 測定および AFM 観察によって検証を試みた。

# 現行品の XPS 測定

## ● 塗布直後と白残り部の XPS 測定



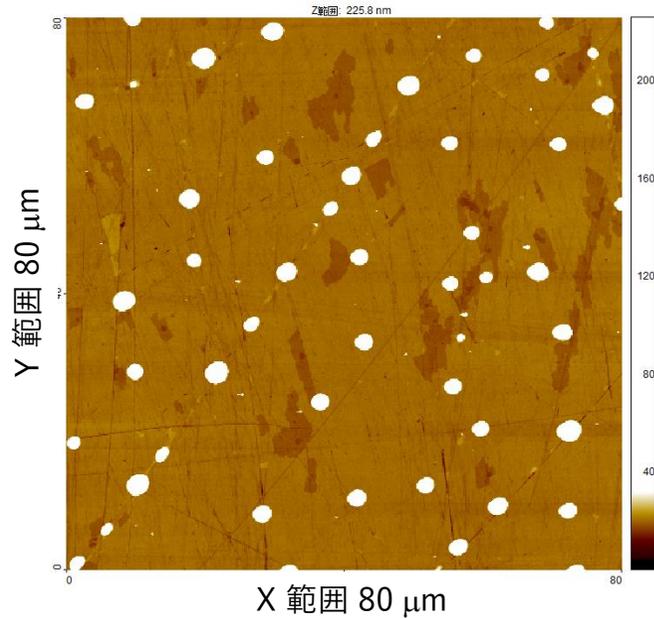
検出元素	直後 mol 比	白残り mol 比
C1s	1.00	1.00
O1s	0.49	0.57
F1s	0.23	0.38
Na1s	0.09	0.10
Si2p	0.14	0.17
S2p	0.05	0.06

- 基材に由来した元素は検出されなかったため、界面活性剤は基材の全面を覆っていると考えられる。
- C / F 比に差が見られ、含フッ素基の配列に変化があったと考えられる。

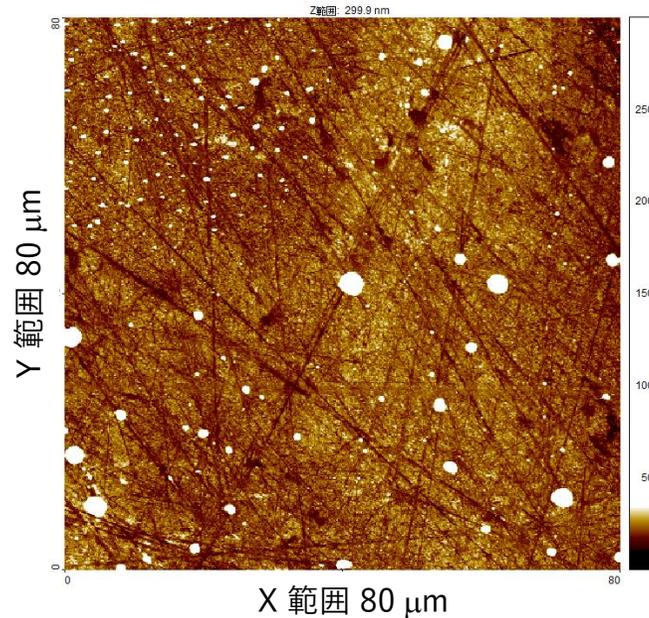
# 現行品の AFM による表面観察

## ● AFM 観察 (80 x 80 $\mu\text{m}$ )

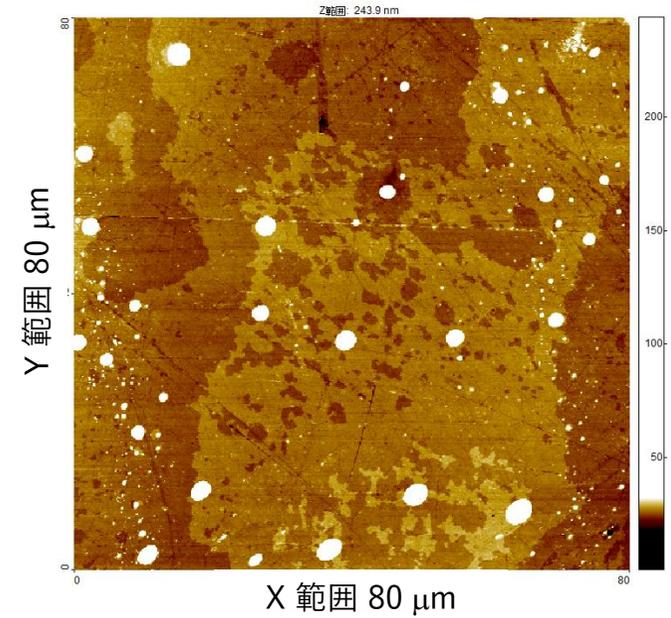
防曇試験前



防曇試験中 正常部

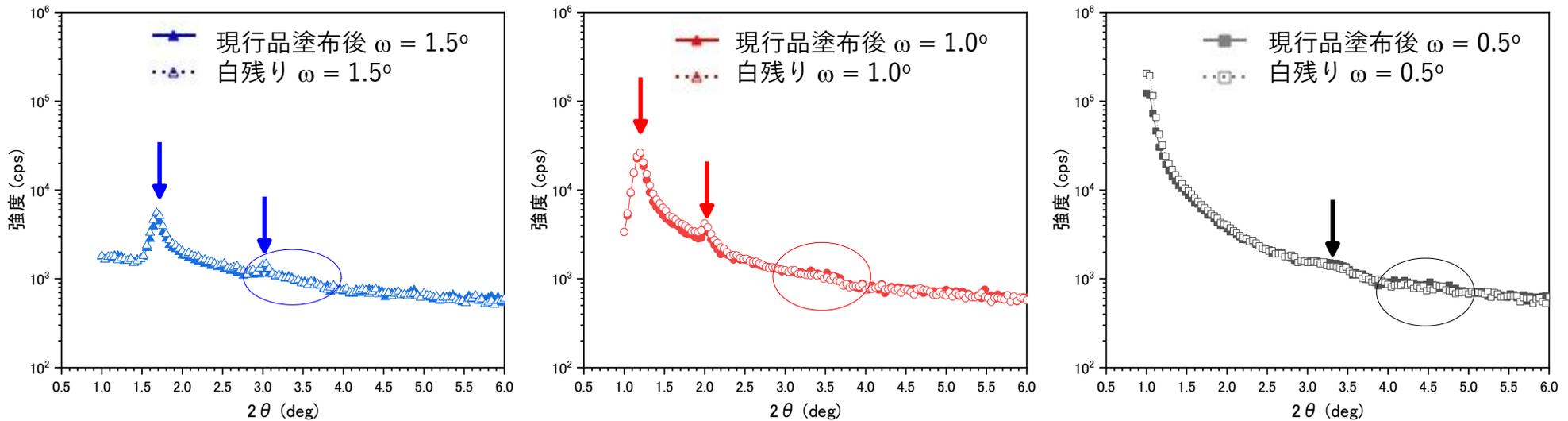


防曇試験中 白残り部



- 各サンプルの球状組織の断面プロファイル解析を行ったところ、高さは 200 nm 以下であり、扁平状であることがわかった
- 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溶解か、再析出によるものと考えられる
- 白残り部では約 2 nm ず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

## ● ラボ機 XRD 測定



- 基材由来と思われる散乱をグラフ中の矢印で示した  
入射角 1.5° および 1.0° では基材由来と思われる明確なピークが観察された

- サンプル由来と思われる散乱をグラフ中で丸で囲った  
入射角 0.5° では基材由来と思われる散乱が弱く、  
また、サンプル由来と思われる散乱が観察された

ただし、明確なピークは認められなかったため、  
放射光実験の際は全反射臨界角付近ではなく、基材由来の散乱が現れない範囲で  
なるべく高角で入射し、高い散乱強度が得られる条件で測定することとした 15

# 放射光実験 測定条件

測定日時: 2024年1月17日(水) 10時~18時30分

場所: あいちSR BL8S3

## GI-SAXS/WAXS

入射波長  $\lambda$ : 0.92 Å (13.5 keV)

入射角度  $\omega$ : 0.5 / 0.75 / 1.0 deg.

ビームサイズ: 0.35 mm × 0.45 mm

検出器: PILATUS 2M(ピクセルサイズ 172  $\mu$ m角)

カメラ長: 493.38 mm(約50 cm)

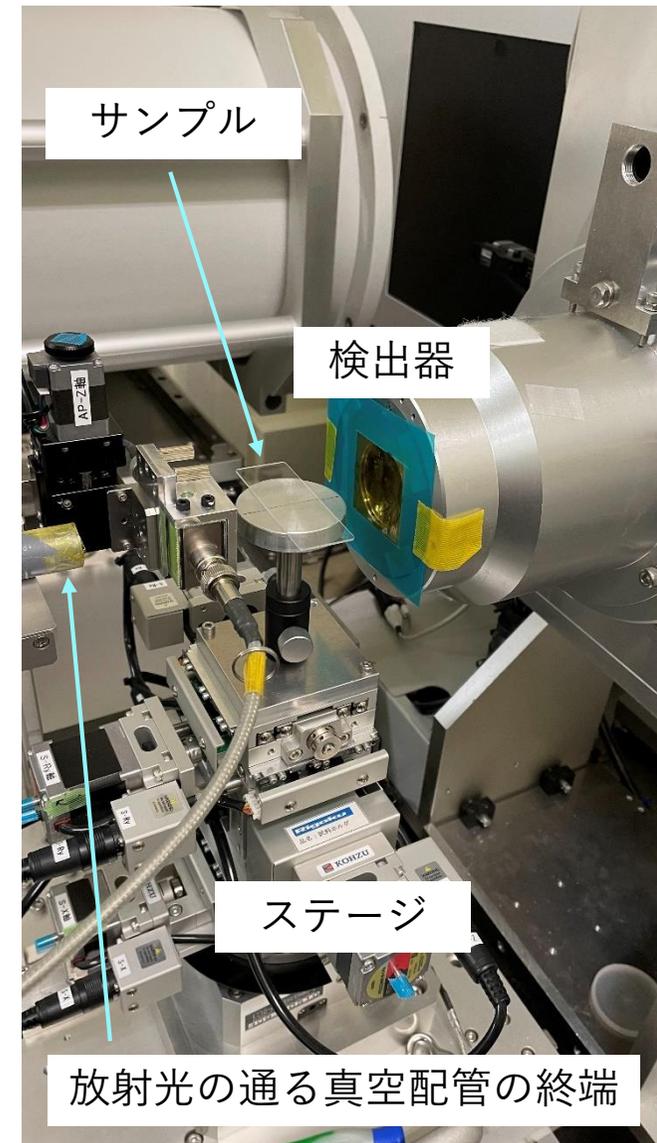
測定範囲:  $q=0.5\sim 20$ (直入射時、斜入射時は1.4程度~)

露光時間: 30秒(長時間測定は8分)

試料固定方法: GIステージ上に水平設置(測定前に半割実施)

測定雰囲気: 大気中

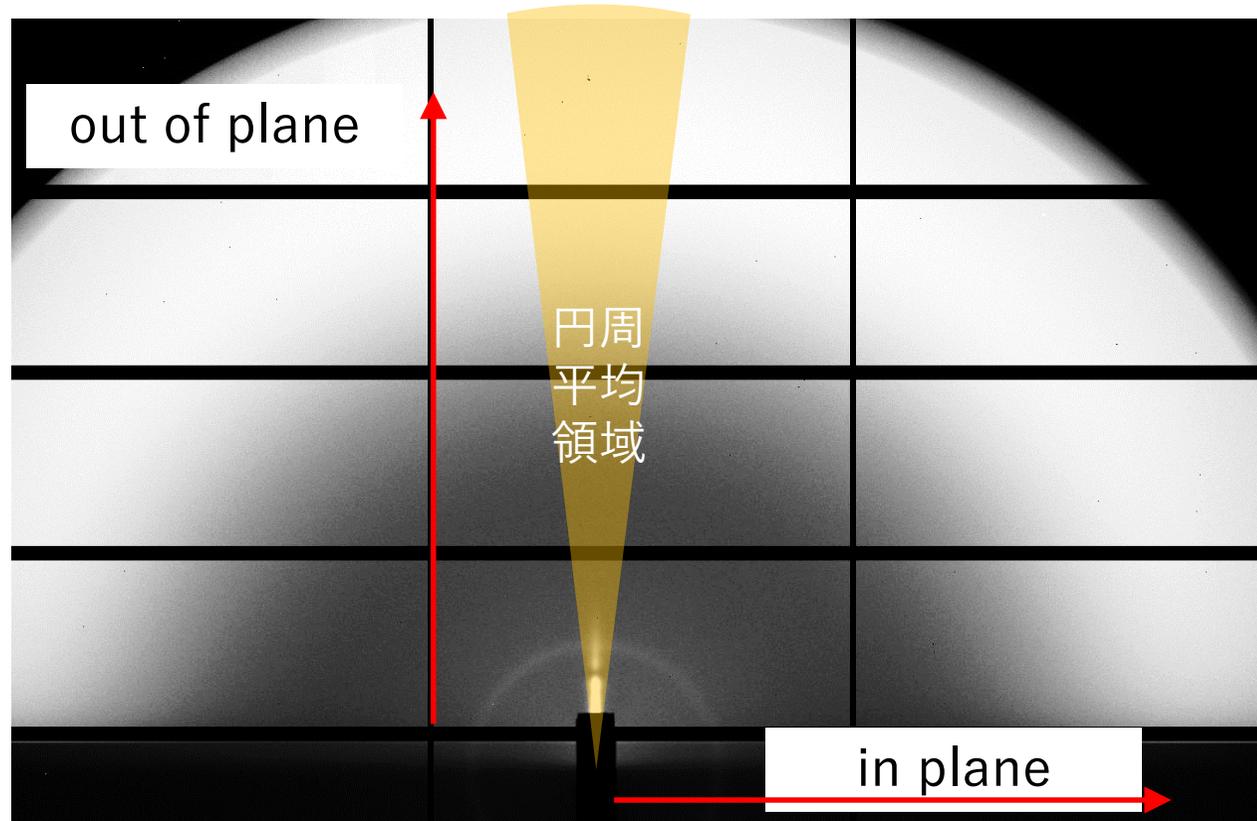
積分領域: 方位角 $85\sim 95^\circ$  ( $90^\circ \pm 5^\circ$ )



- 事前検証で各種測定を行った現行品の測定を優先した

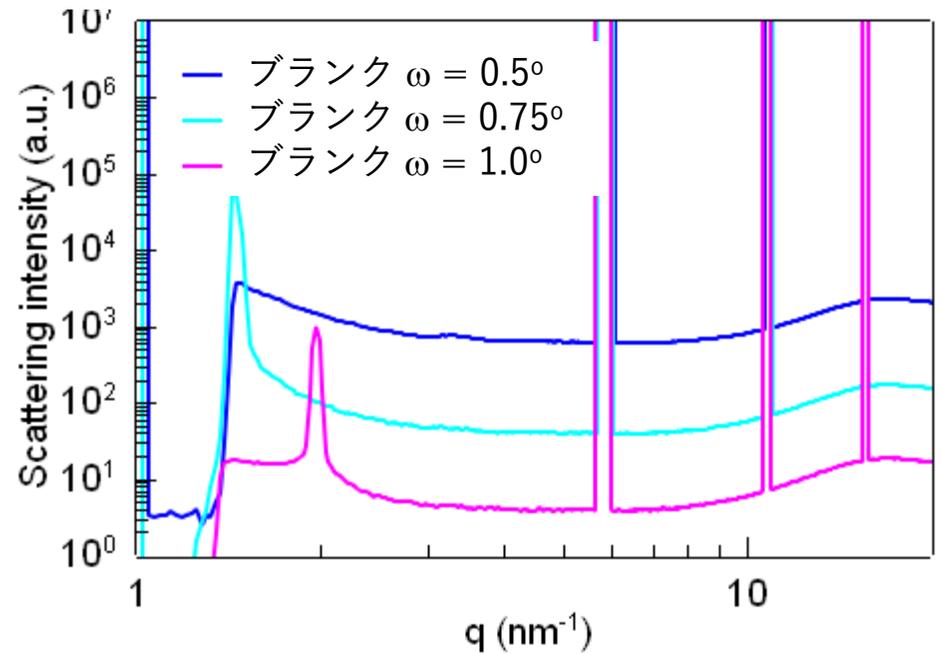
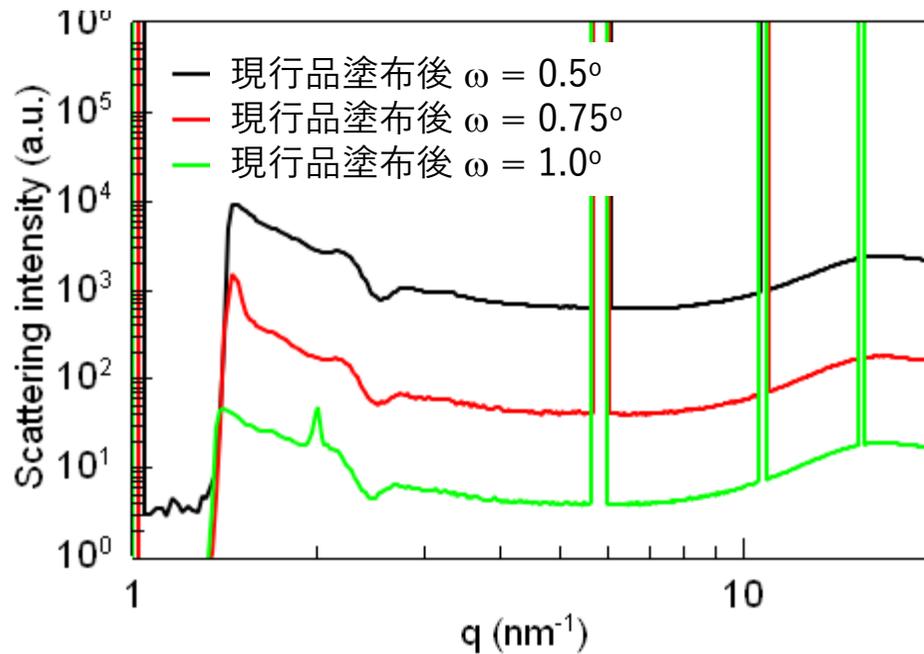
サンプル	希釈倍率	塗布法	状態
現行品	4倍	スピンコート	防曇試験前
現行品	4倍	スピンコート	防曇試験中 正常部
現行品	4倍	スピンコート	防曇試験中 白残り
検討品	4倍	スピンコート	防曇試験前
検討品	4倍	スピンコート	防曇試験中 正常部
性能向上品	4倍	スピンコート	防曇試験前
性能向上品	4倍	スピンコート	防曇試験中 正常部
現行品	製品原液	手塗り	防曇試験前
現行品	製品原液	手塗り	防曇試験中 正常部
検討品	製品原液同等	手塗り	防曇試験前
検討品	製品原液同等	手塗り	防曇試験中 正常部
性能向上品	製品原液同等	手塗り	防曇試験前
性能向上品	製品原液同等	手塗り	防曇試験中 正常部

# GI-SAXS 解析手法 1



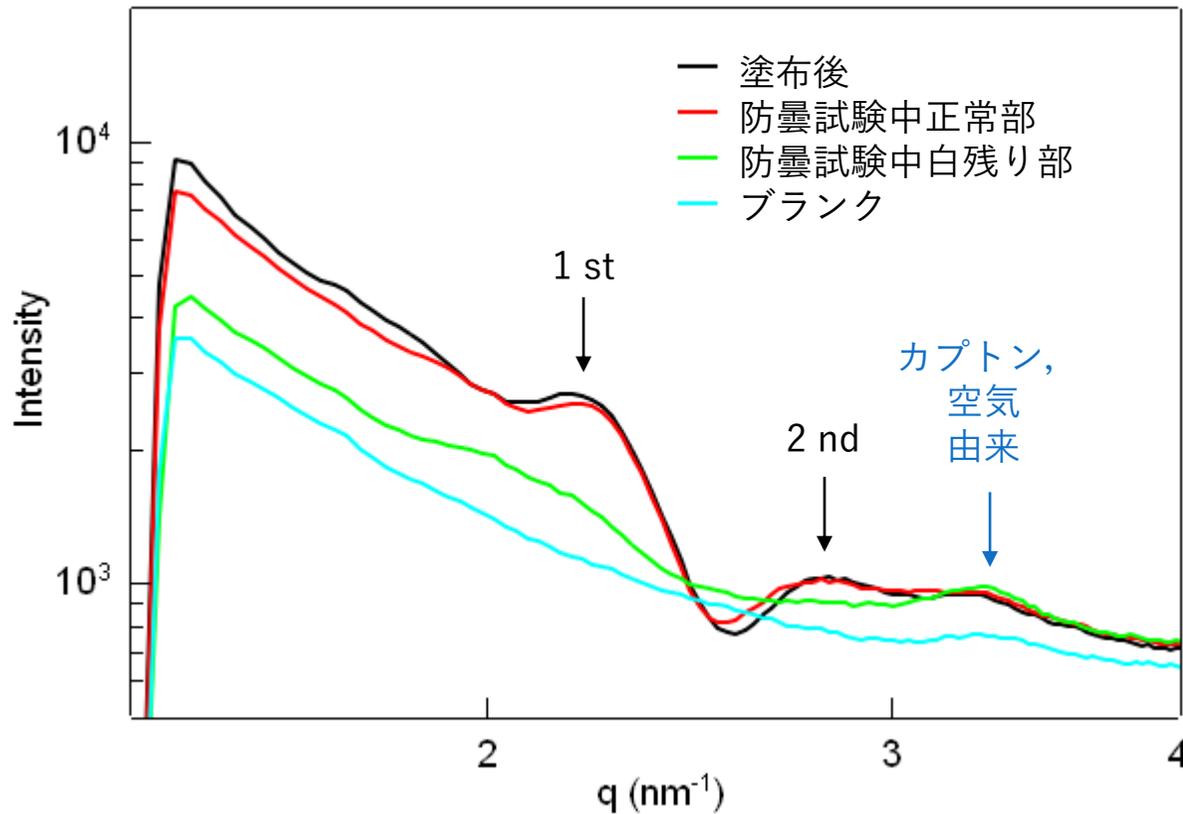
- いずれのサンプル，測定条件でも in plane 方向には散乱が観察されなかったため out of plane 方向で円周平均 ( $85 \sim 95^\circ$ ) を行い，一次元化した。
- 上の図は今回の測定で得られた典型的な二次元像だが， $q = 3 \text{ nm}^{-1}$  付近に半円状の弱い散乱が観察された。全ての測定でも観察されたため，大気あるいは窓剤であるカプトン由来の散乱だと考えられる。

# GI-SAXS 解析手法 2



- 入射角が  $0.75^\circ$  および  $1.0^\circ$  では基材由来の散乱が観察されたため入射角  $0.5^\circ$  のみ長時間測定 (8分積算) を行った。
- いずれのサンプルでも高角領域に散乱は認められなかったため、小角領域に絞って解析を行った。

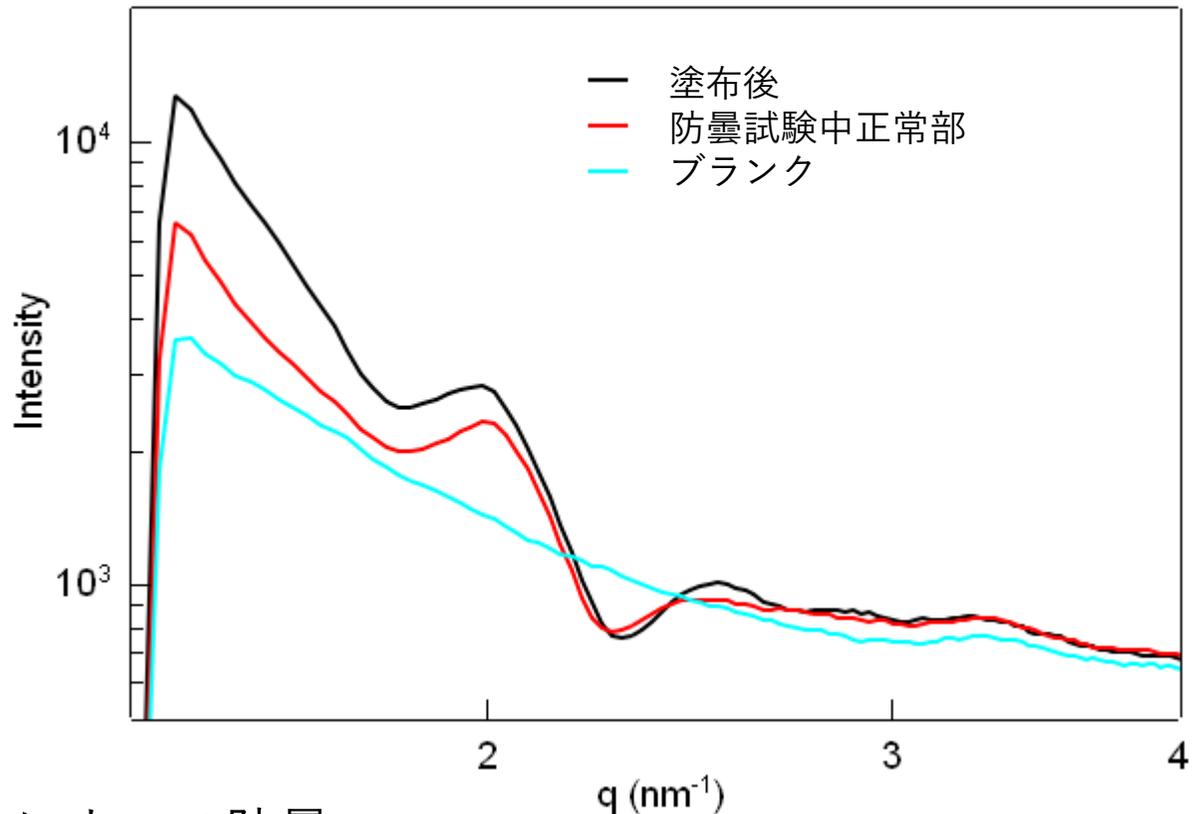
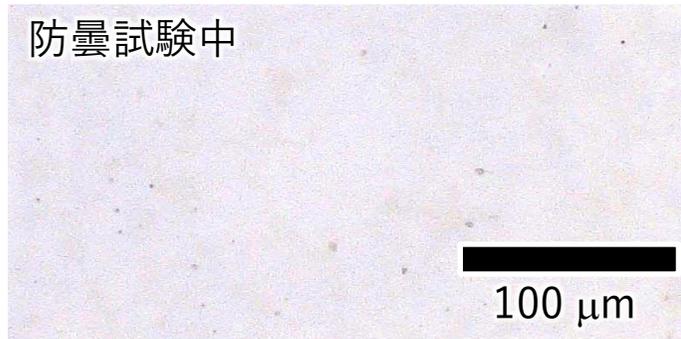
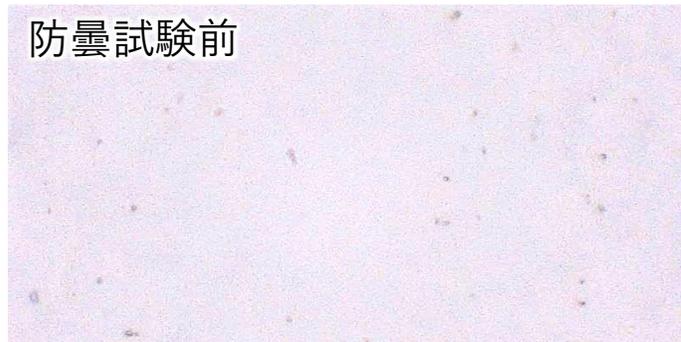
# 現行品の GI-SAXS 解析



サンプル	1st peak	2nd peak
塗布後	2.22 nm <sup>-1</sup> (2.80 nm)	2.80 nm <sup>-1</sup> (2.24 nm)
防曇試験 中正常部	2.22	2.80
白残り部	2.22	-
<i>d</i> 値の比	1	1.26

- 塗布後および正常部ではサンプル由来の散乱として 2 箇所ピークが観察され、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。白残り部では 1 箇所ピークが観察されたが強度は低下しており会合体の存在量が低下していると考えられる。
- 両者の面間隔 (*d* 値) は AFM 観察で認められた段差とおおよそ一致していることから会合体との関連性が示唆された。

# 検討品のキャラクターゼーション



サンプル	1st peak	2nd peak
塗布後	2.00 nm <sup>-1</sup> (3.14 nm)	2.53 nm <sup>-1</sup> (2.48 nm)
防曇試験 中正常部	2.00	2.53
<i>d</i> 値の比	1	1.27

- 球状組織は観察されず，塗り方によって防曇性能に影響が出やすいこととの関連性が示唆された。
- 塗布後及び正常部で 2 箇所ピークが観察された。
- 両サンプルの *d* 値の逆数の比は現行品と一致したことから同一形状でサイズが異なると考えられる。

# 解析の補足

## ● 規則構造を有する場合

Bragg の法則より各ピークの  $d$  値 (面間隔) を求め、  
種々の構造モデルの  $d$  値の逆数の比に合致するか確認することで構造を決める  
単位格子のサイズが変わればピーク位置が変化するが、比は変化しない

例えば、ミセルであればサイズによらず  $1 : 2 : 3 \dots$  と整数比になる

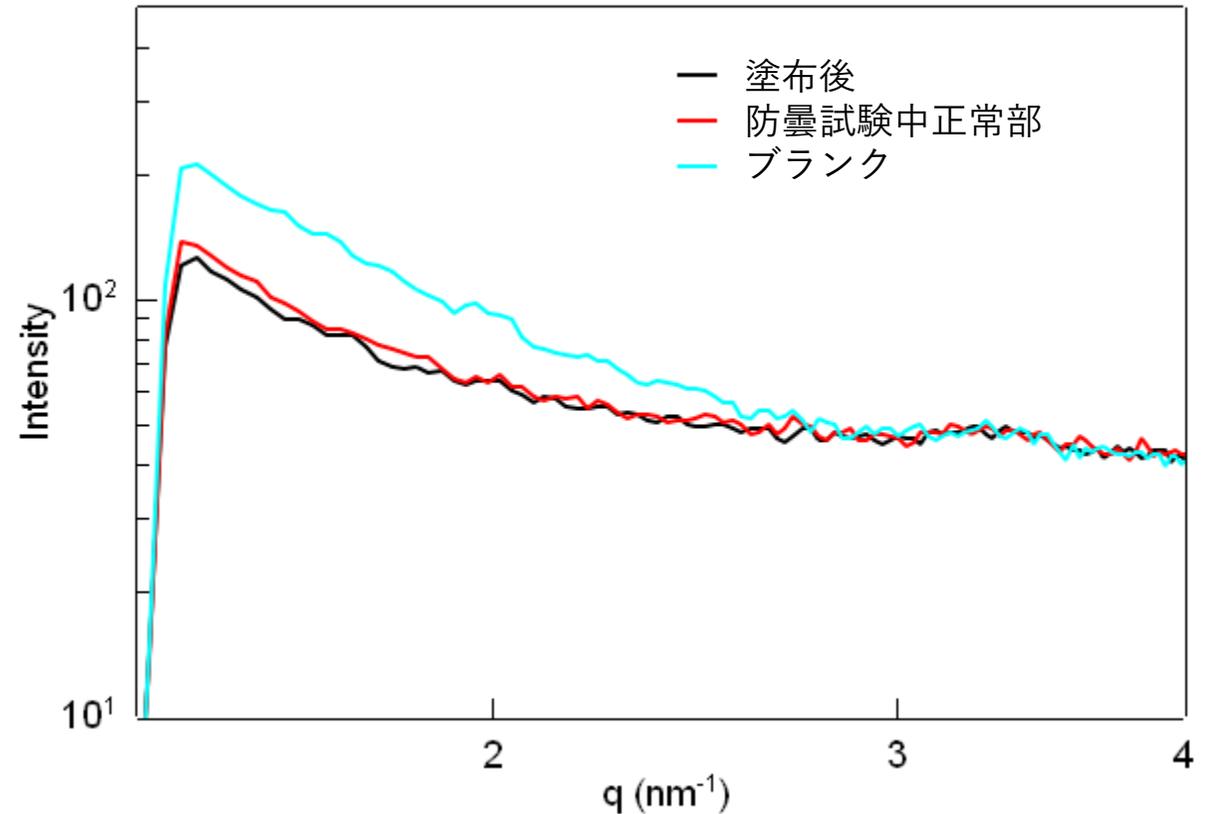
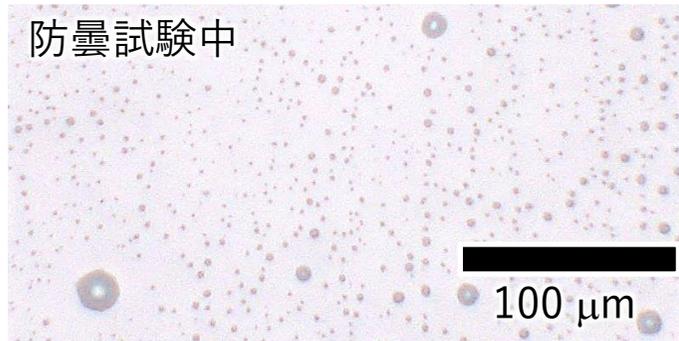
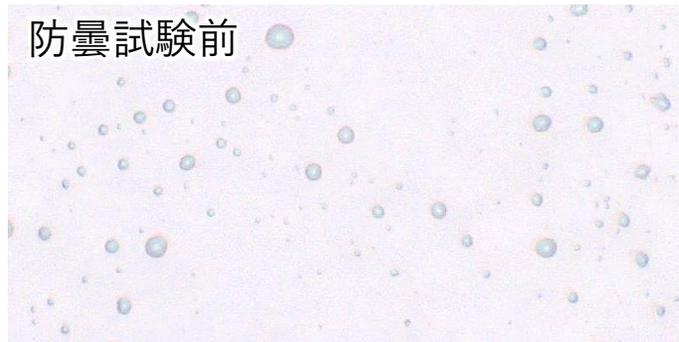
サンプル	1st peak	2nd peak	3rd peak	4th peak	5th peak
ラメラ	1	2	3	4	5
体心立方	1	$\sqrt{2}$	$\sqrt{3}$	2	$\sqrt{5}$
ヘキサゴナル	1	$\sqrt{3}$	2	$\sqrt{7}$	3

## ● 現行品と検討品について

今回、2本のピークが観察され、それらの  $d$  値の逆数の比は  $1 : 1.26$  で  
いずれの構造モデルにも当てはまらなかった

今回の測定レンジでは実は 1st peak が見えていなかった、あるいは複数の構  
造が混ざっているなど、様々な可能性が考えられるが、同定には至らなかった

# 性能向上品のキャラクターゼーション



- 防曇試験前後で球状組織が観察された。  
また、防曇試験中では微少な球状組織が増加しており現行品の挙動と一致した。
- 性能向上品では今回測定した  $q$  レンジでは界面活性剤由来のシグナルが認められなかったことからアモルファスであると考えられる。

## ● 塗布直後

基材上で界面活性剤は膜状に広がると共に扁平球状組織を形成していた。GI-SAXS より、界面活性剤は膜中で会合体を形成していたと考えられる。

## ● 防曇試験中 正常部

膜部には多数の筋が観察され、荒れていることが分かった。

また、サイズの小さい球状組織が多数観察された。

界面活性剤の溶解および析出することにより形成されたと考えられる。

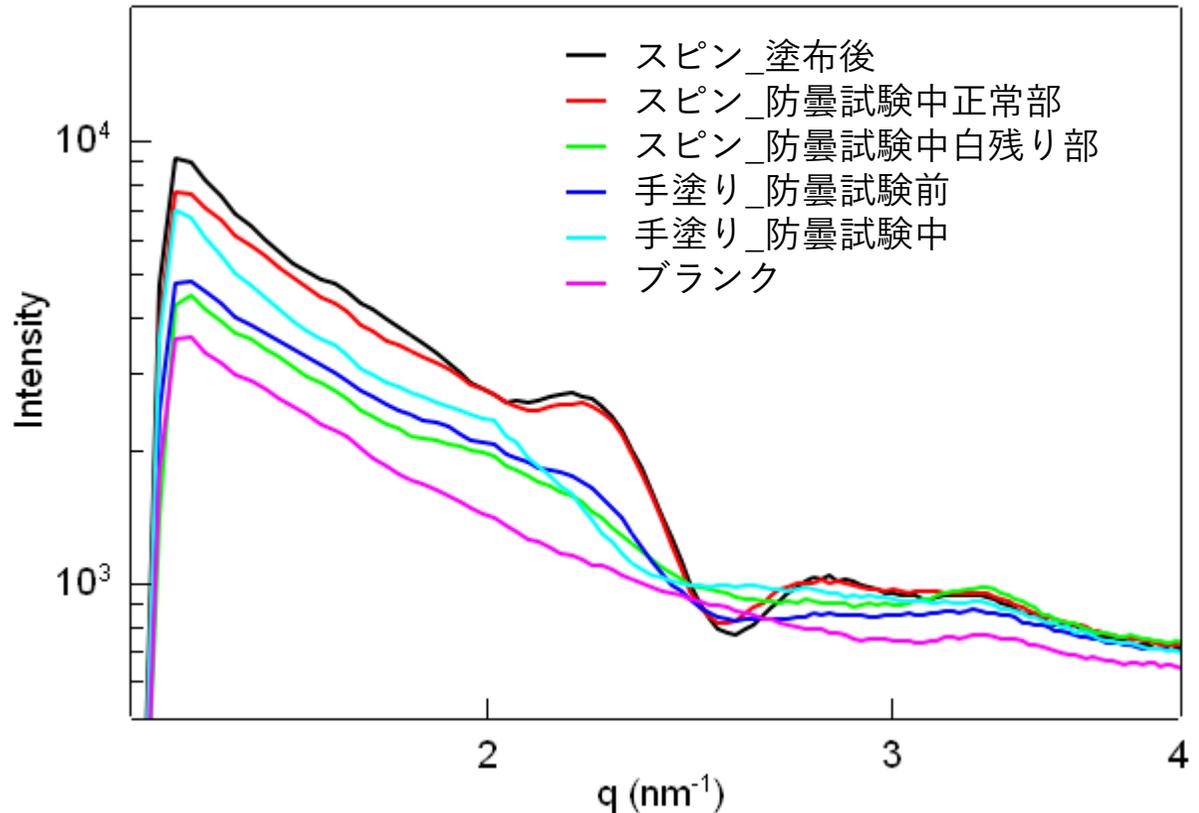
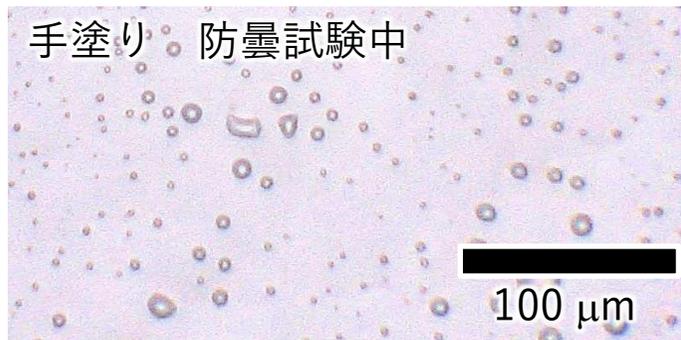
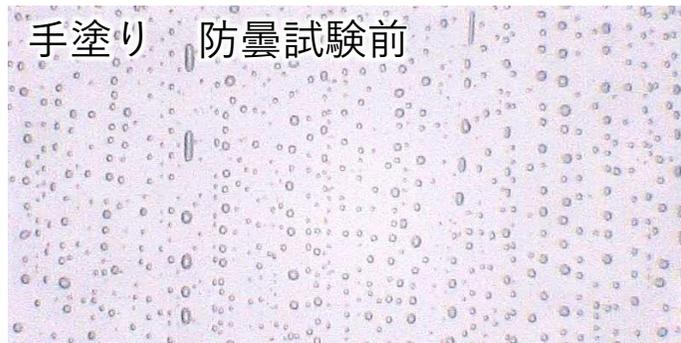
一方で、塗布後のサンプルに見られた会合状態を維持していることが分かった。

## ● 防曇試験中 白残り部

膜部には約 2 nm ずつの段差が観察されたことから界面活性剤がより失われていることが示唆された。また、より多くの小さな球状組織が多数観察された。GI-SAXS より、散乱強度が低下していることから、界面活性剤が正常部よりも多く流失していることが示唆された。

➡ マイクロスケールのみならずナノスケールでも変化が生じており白残りの発生との関連性が示唆された。

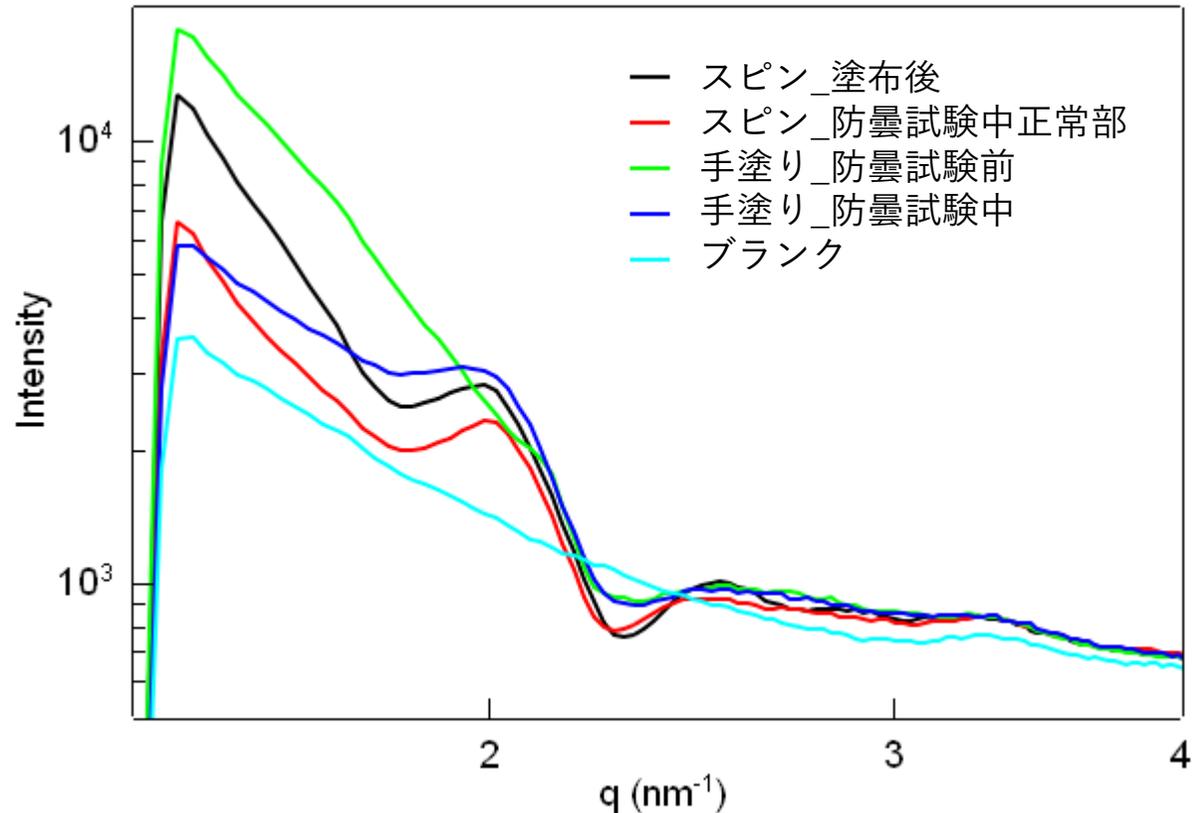
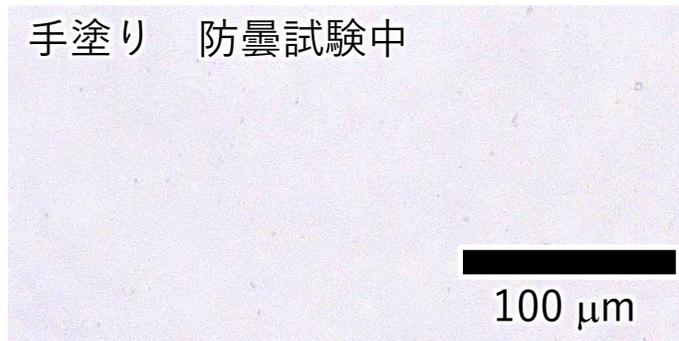
# GI-SAXS 解析 現行品 手塗りとの比較



- 光学顕微鏡観察より，スピコートと同様に防曇試験前後で球状組織のサイズ分布が広がっていることが観察された。
- 手塗りでも防曇試験前は強度が小さいもののピークが観察され，散乱強度がさらに低下した。

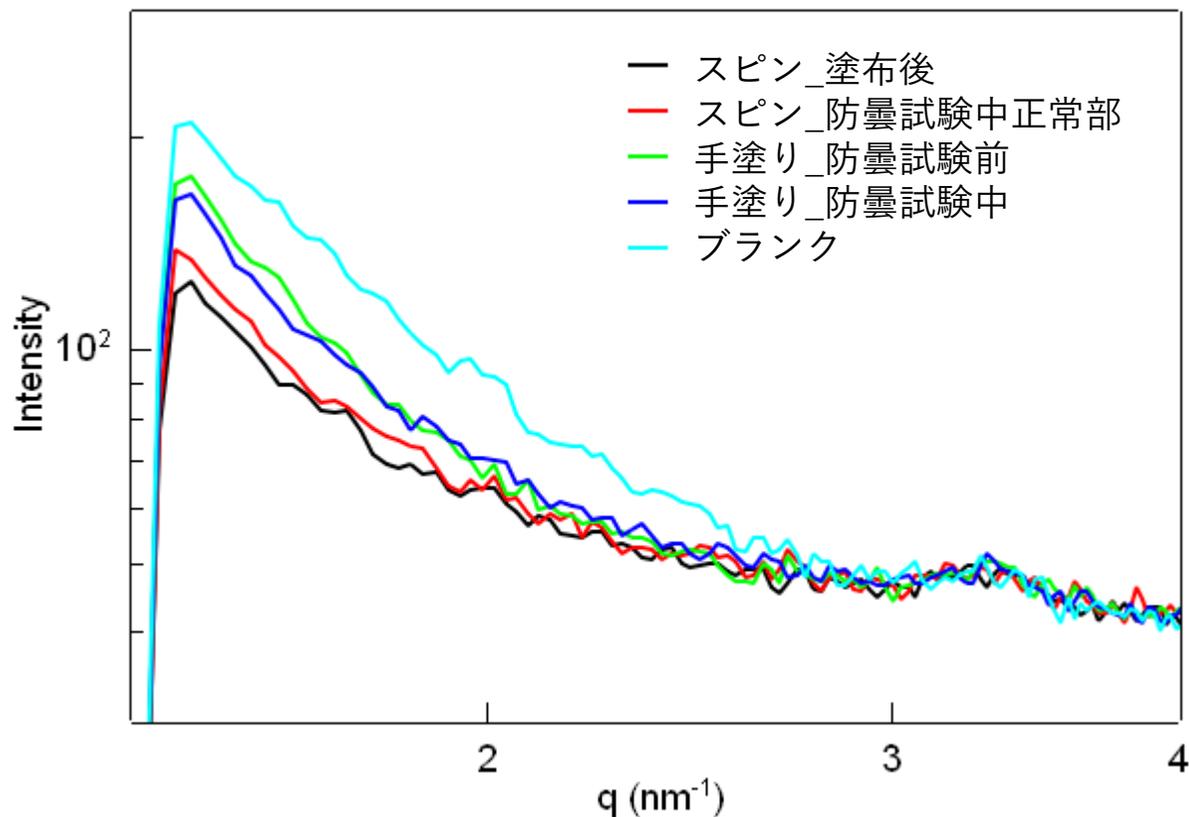
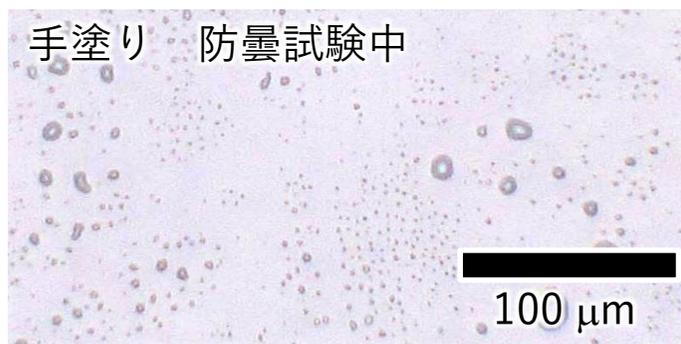
➡ 両者より，スピコートと手塗りとで整合性が取れていると考えられる。 25

# 検討品 手塗りとの比較



- 光学顕微鏡観察より，防曇試験前では筋が観察された。
  - 手塗りでは防曇試験前はピークが観察されず，防曇試験中では2本のピークが観察されたがいずれもブロードになっていた。
- ➡ 防曇性能が拭き方によって影響を受けやすいことを反映しており，このことは分子の集合構造に由来することが示唆された。

# 性能向上品 手塗りとの比較



- 光学顕微鏡観察より、スピコートと同様に防曇試験前後で球状組織のサイズ分布が広がっていることが観察された。
  - 手塗りでも防曇試験前後で界面活性剤由来の散乱は認められなかった。
- ➡ 両者より、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。

# 放射光を用いた GI-SAXS 測定まとめ

- 入射角度を  $0.5$ ,  $0.75$ ,  $1.0^\circ$  と変化させたところ、 $0.5^\circ$  で界面活性剤からなる膜由来の散乱を選択的に観察できた。
- いずれのサンプルでも高角領域に散乱は認められず小角領域でのみ散乱が観察された。
- 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捉えることができた。
- 現行品の防曇試験前と白残り部との比較から分子の集合構造の変化していることが示唆された。  
また、現行品の白残り部については分子の集合構造と事前検証の AFM 像で観察された約  $2\text{ nm}$  の段差との関連性が示唆された。
- スピン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の場合は同様の傾向が見られ整合性が得られたと考えられる。  
検討品は異なる挙動を示したが、塗り方によって防曇性能が変化するという特徴を反映しており、分子の集合構造との関連性が示唆された。

## ● 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ったり、結露が流れることでレンズ上から流出することが、防曇機能が失われる原因であることがわかった。

一方で、分子の集合構造との関連性に結論を出すにはデータが足りなかった。

## ● 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原因であることが示唆された。さらに XPS および GI-SAXS の測定結果より、白残り部では防曇試験前と比較して分子の集合構造や配列が変化していることがわかった。

しかしながら、特に白残り部については膜厚が薄くシグナルが弱いこともあり詳細な構造解析に至らなかった。

## ● 測定上の課題

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ること。

実際のレンズ上での挙動の評価や人の呼気に間欠的にさらされるなどの実使用環境を模擬した条件での測定。

# 謝辞

- 本研究は、令和5年度仙台市既存放射光施設活用事例創出事業により助成を受けて推進いたしました。

本事業を推進するにあたり、下記関係者の方々にはアドバイスや事前ラボ測定、現地での測定のサポート、データ解析等様々な観点から大変お世話になりました。

関係各位には厚く御礼申し上げます。

◆ 仙台市経済局  
白岩様， 斎藤様

◆ 光科学イノベーションセンター  
八木様

◆ 株式会社日産アーク  
稲葉様， 宋様， 石川様， 緑川様

◆ あいちシンクロトロン光センター  
神谷様， 福永様