講 座

界 面 化 学 (応用篇). II.

中 垣 正 幸

京都大学薬学部 (京都市左京区吉田下阿達町)

Surface Chemistry (Applications). II.

Masayuki NAKAGAKI

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University (Sakyo-ku, Kyoto)

2 ヌ レ

2.1 ヌレの理論

固体面上に1滴の液体をのせたときに、液滴が固体面上を広がってこれをぬらす場合もあり、広がらずに安定な液滴のままで存在する場合もある。液滴が小さくて重力の影響を無視できる場合には図-1 a, b のようになり、また液滴が大きい場合には重力のために液滴の頂上は平らになり図-1 c のようになる。角度 θ は接触角 (contact angle) と呼ばれる。接触角の測定には種々の方法が用いられるが、固体の表面が十分に平滑な場合には図-1 d に示す傾斜板法^{1), 2)} がもっとも適当である。板を上下することにより前進接触角と後退接触角が測定される³⁾。他の重要な方法は固着液滴法 (sessile drop method) である^{4), 5)}。これは水平な固体面上に十分な量の液をのせたときの液滴の高さの極大値 h を測定し、次式によって接触角を算出するものである。

図-1 接 触 角

$$\cos \theta = 1 - \rho g h / 2 \gamma_L \quad (1)$$

液体 a の上に液滴 b をのせたときに、 b が a の上を広がることによる自由エネルギーの減少量 (1 cm^2 当たり) S は拡張係数 (spreading coefficient) と呼ばれ³⁾,

$$S = \gamma_a - (\gamma_b + \gamma_{ab}) \quad (2)$$

で与えられる。液滴 b が a の上を広がるためには S が正でなければならない。拡張係数 S は

$$S = W_A - W_C \quad (3)$$

によっても与えられる。ただし W_C は凝集仕事 (work of adhesion) と呼ばれ、液体 b を引き離すに要する仕事 (1 cm^2 当たり) であって次式で与えられる。

$$W_C = 2 \gamma_b \quad (4)$$

また W_A は粘着仕事 (work of adhesion) と呼ばれ、液体 a と b を引き離すに要する仕事 (1 cm^2 当たり) であって、

$$W_A = \gamma_a + \gamma_b - \gamma_{ab} \quad (5)$$

で与えられる。

同様の考えは固体の表面にも用いられる。固体と液体の間の粘着仕事は次式で与えられる³⁾。

$$W_{A(SL)} = \gamma_s + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (6)$$

ただし γ_s は吸着膜の存在しない固体の表面張力である。一方 Young の式によれば、

$$\gamma_{se} = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad (7)$$

ただし γ_{se} は液体の吸着膜で覆われた固体面の表面張力である。吸着膜の存在による固体の表面張力の低下は表面圧 π_e に等しく、

$$\pi_e = \gamma_s - \gamma_{se} \quad (8)$$

その値は Gibbs の吸着式に基づき吸着等温線を積分することによって求められる。また式 (6), (7), (8) から、

$$W_{A(SL)} = \pi_e + \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad (9)$$

となり、これによって粘着仕事は測定される。なお、低エネルギー面上で広がらない純粋液体については式 (9) の π_e は無視されるので、

$$W_A = \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad (10)$$

となる⁶⁾。また、初期および最終の拡張係数はそれぞれ

$$\left. \begin{aligned} S_{LS} &= \gamma_s - \gamma_{SL} - \gamma_L \\ S_{Lse} &= \gamma_{se} - \gamma_{SL} - \gamma_L \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

となり⁷⁾、Young の式を用いれば

$$S_{Lse} = \gamma_L (\cos \theta - 1) \quad (12)$$

となる。なお、

$$S_{LS} - S_{Lse} = \pi_e \quad (13)$$

である。

表面張力 γ と比表面自由エネルギー F_s はしばしば同一の数値を有するとされているが、表面張力は

$$\gamma = (\partial F / \partial A)_{T, V, n_i} \quad (14)$$

であり、比表面自由エネルギーは、

$$F_s = (F - F^a - F^b) / A \quad (15)$$

であって、これらの間にはつぎの関係がある。

$$F_S = \gamma + \sum_{i=1}^m \Gamma_i \mu_i \quad (16)$$

ただし Γ_i は成分 i の単位面積当たりの表面過剰量， μ_i は化学ポテンシャルである。したがって純粋液体では F_S と γ とは等しいが，吸着が重要な系では両者は等しくない。Young の式は γ について成り立ち， F_S については成り立たない。

一般に前進接触角は後退接触角よりも大きく¹⁾，その差は接触角のヒステリシスと呼ばれる。Harking⁹⁾ によればヒステリシスは測定法の不備によるものというが，しかし実際にはしばしばヒステリシスが認められる。その原因は面のアラサと吸着⁹⁾ 一面のヨゴレーであるといわれる。面のアラサの影響を，多数のピラミッド型突起を付したパラフィン面について測定すると，ヒステリシス ($\theta_a - \theta_r$) はピラミッドの高さにはほとんど無関係であるが斜面の傾角 ϕ に依存し，表-1 のように ϕ が大となるにつれて ($\theta_a - \theta_r$) も大となる¹⁰⁾。ただしメタノールはパラフィンに対して溶解性を有するので例外である。

表-1 接触角のヒステリシス ($\theta_a - \theta_r$)

液 体	平滑面	$\phi=30^\circ$	$\phi=45^\circ$	$\phi=60^\circ$
水	11°	30°	48°	64°
3 M CaCl_2	10	24	34	49
グリセリン	7	23	44	77
エチレングリコール	7	28	54	103
メチルセロソルブ	20	64	82	93
メタノール	15	58	50	0

粗面の実際の表面積が幾何学的表面積の r 倍であるとき，Wenzel¹¹⁾ は Young の式をつぎのように書き直した。

$$r(\gamma_S - \gamma_{SL}) = \gamma_L \cos \theta' \quad (17)$$

これによれば粗面上の接触角 θ' は平滑面上の接触角 θ に対して次式のような関係にあることになる¹²⁾。

$$r \cos \theta = \cos \theta' \quad (18)$$

しかしこの式は実験結果に合致しない。

上述の接触角は固体面上での液相と気相の間の接触角であって，潤滑，浮遊選鉱，繊維のヌレなどに関係するものであるが，固体面上で一つの液体をほかの液体で置換する問題も工業上重要であり，この場合には液相-液相間の接触角が問題になる。この接触角は各液相の空気 a 中での接触角から求められる¹³⁾。ヒステリシスがない場合には

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{Sa} - \gamma_{Sw} &= \gamma_{wa} \cos \theta_{Swa} = A_{Swa} \\ \gamma_{Sa} - \gamma_{So} &= \gamma_{oa} \cos \theta_{Soa} = A_{Soa} \\ \gamma_{So} - \gamma_{Sw} &= \gamma_{wo} \cos \theta_{Swo} = A_{Swo} \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

であるから，

$$A_{Swa} - A_{Soa} = A_{Swo} \quad (20)$$

が得られる。ヒステリシスがある場合には，水について

前進の場合，

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{Sa} - \gamma_{Sw} &= \gamma_{wa} \cos \theta_{Swa} = A_{Swa} \\ \gamma_{S'a} - \gamma_{So} &= \gamma_{oa} \cos \theta_{S'oa} = A_{S'oa} \\ \gamma_{So} - \gamma_{S'w} &= \gamma_{wo} \cos \theta_{S'wo} = A_{S'wo} \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

であるから，

$$A_{Swa} - A_{S'oa} - (\gamma_{Sa} - \gamma_{S'a}) = A_{Swo} - (\gamma_{Sw} - \gamma_{S'w}) \quad (22)$$

が得られる。ただし S' は以前に有機液体と接触していた固体面を意味する。水が後退する場合についてもこれと類似の関係式が得られる。

2.2 低エネルギー面のヌレ

低エネルギー面上における種々の純粋液体の接触角は，液体の表面張力が小なるほど小であり，したがって拡張係数 S_{LSe} は式 (12) からわかるように，負の値から 0 に近づく⁹⁾。液体の表面張力 γ_L と $\cos \theta$ の関係は図-2 のようであって， $\cos \theta = 1$ に対する γ_L の値は

図-2 表面張力と接触角の関係 (20°C)

1: TFE; 2: 80-20 Copolymer; 3: 60-40 Copolymer; 4: KEL-F

臨界面張力と呼ばれ γ_c で表わされ，固体面は表面張力が γ_c よりも小さな液体によってぬらされる。 γ_c は各固体に固有の値であって，フッ素を含む高分子固体では，図-2 からわかるように，フッ素含量が多く固体の表面張力が小さいほど γ_c の値は小さくなる。粘着仕事 W_A も，一定の液体について，固体のフッ素含量が多くなると小さくなる。粘着仕事 W_A は式 (6) で与えられるから，固体を純粋液体に浸したときの自由エネルギーの減量を ΔF_S ，すなわち，

$$\Delta F_S = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (23)$$

とすれば，

$$W_A = \gamma_L + \Delta F_S \quad (24)$$

となる。したがって一定の固体面について， ΔF_S が液体の種類に無関係に一定とすれば， W_A と γ_L の関係は傾斜 45° の直線になる。このことは γ_L の比較的小さい場合に成り立つことが知られている。

炭化水素系の固体面については，ポリエチレン，パラフィン， n -ヘキサトリアコンタンについて比較すると，固体表面のメチレン基の割合が大きくなる（高分子の分

子量が大きくなる)と、接触角は小さくなる¹⁴⁾。 $\cos \theta$ と r_L の関係から、前述 図-2 の場合と同様にして臨界面張力を求めることができる。しかしこの場合には、 $\cos \theta$ と r_L の関係はポリエチレンでは一つの直線で表わされるが、パラフィンでは二つ、 n -ヘキサトリアコンタンでは四つの直線となり、したがって液体の性質によって臨界面張力は異なる。 $\cos \theta = 1$ のときには、 $r_L = r_{se} - r_{SL}$ であるから、固体に対して溶媒効果を有する液体は r_{SL} が小さいために臨界面張力が大きくなるものと考えられる。

多くの有機液体は低エネルギー面上では広がらない。これに対して白金のような高エネルギー面はよくぬれるが、これを低表面エネルギー物質で覆えばぬれなくなる。この場合にも $\cos \theta$ と r_L の関係は直線となり、これから臨界面張力 r_c が求められる。その値は表-2 に示すとおりであって¹⁵⁾、これによれば、 $CF_3 < CF_2 < CH_3 < \text{aromatic ring edge} < CH_2 < \text{aromatic ring face}$ の順にぬれやすいことがわかる。また、高エネルギー面上において純粋液体はよく広がるが、混合液体はしばしば広

表-2 臨界面張力 r_c 。

表 面	表面の化学構造	r_c (dyne/cm)
Perfluorolauric acid	単分子膜 CF_3 , 最密充填	5.6
Perfluorobutyric acid	単分子膜 CF_3 , やや疎充填	9.2
Perfluorokerosene	液体薄膜 CF_2 , 一部 CF_3	17.0
Polytetrafluoroethylene	固 体 CF_2	18.2
Octadecylamine	単分子膜 CH_3 最密充填	22
α -myristic acid	単分子膜 CH_3 と CH_2	26
2-ethyl hexyl amine	単分子膜 CH_3 と CH_2	29
n -hexadecane	結 晶 CH_2 , 一部 CH_3	29
Polyethylene	固 体 CH_2	31
Naphthalene	結 晶 edge のみ	25
Benzoic acid	単分子膜 edge と face	53
2-naphthoic acid	単分子膜 edge と face	58
Polystyrene	固 体 CH_2 , 一部	32.8—43.3
Polyethylene terephthalate	固 体 , CH_2 , エステル	43.0
Nylon	固 体 CH_2 , アミド	42.5—46.0

がらない。これは表面張力の低い方の液体が固体面上に吸着して低エネルギー面を形成するためと考えられる¹⁵⁾。また、クロムメッキ板上に n -ヘキサデカン溶液からの吸着によって脂肪族アミンの単分子膜をつけると、この面上における液体アルカンの接触角は大となる。これは固体面が脂肪族アミンの CH_3 基によって覆われたためと考えられる。つぎにこれをエーテルまたはベンゼンに浸して単分子膜を部分的に脱離させると、脱離率が50%を越えるときに接触角は急激に小さくなる。脱離

率が小さいときには脂肪族アミンの代わりにアルカン分子が入り込むために、表面は相変わらず CH_3 基で覆われておりぬれにくい。脱離率が大きくなると脂肪族アミンはもはやアルカン分子を垂直には支えきれなくなり、表面に CH_2 基が現われるためにぬれやすくなるものと考えられる。このことはアルカンの代わりにトリメチルベンゼンの接触角を測定するとその値は脱離率の増加と共に小さくなることによっても支持される¹⁷⁾。(図-3 参照)

n -アルキルのアミン、酸、アルコールなどの有機溶液は無極性有機液体にぬれない疎油性の吸着膜を固体面上に生ずる。しかし、一定の溶質-溶媒の組み合わせの一定濃度に対してヌレの臨界温度 T_w が存在し、それ以上の温度では面はぬれるようになる。たとえば C_{18} 化合物のセタン溶液については、 T_w は濃度とともに上昇してある一定値に達し、その値はアルコール<酸<アミン<アミドの順に大である。またその値は炭素数 N に対して直線的に増大する¹⁸⁾。いま疎油性を示すためには吸着膜が飽和していなければならぬと考え、吸着エネルギーを U 、飽和吸着に必要な濃度を c として Boltzmann の式を用い

$$c = A \exp(-U/RT_w) \quad (25)$$

とし、 U が N に対して直線的に増大するとすれば、 c が一定なるためには b^2 を定数として、

$$U_0 + uN = (b^2 R) T_w \quad (26)$$

となり、 T_w と N の直線関係が導かれる。

界面活性剤の水溶液がよく固体面をぬらすのは、界面活性剤が疎水基を固体の方に向け極性基を水の方に向け吸着されるためと考えられる。しかし、水溶液によるヌレを有機液体の場合と同様に考え、 $\cos \theta$ と r_L の関係から臨界面張力 r_c を求めると¹⁹⁾、その値はテフロンでは 16.5~19.5 dyne/cm、ポリエチレンでは 27.5~31.5 dyne/cm であり、有機液体についての r_c とほぼ一致する。これによればヌレ剤の作用は水の表面張力を r_c 以下に低下させることである。なお水溶液では $\cos \theta$ と r_L の関係に折点が認められ、この点に対する界面活性剤濃度は表-3 に示すように CMC と同程度であって CMC よりもやや小さいことが知られている。フルオロカーボン誘導体の水溶液でも²⁰⁾、同様に $\cos \theta$ と r_L の関係に折点が認められる。ただ炭化水素誘導体に比べて

表-3 $\cos \theta - r_L$ 関係の折点の濃度と CMC

界 面 活 性 剤	CMC (mol/l)	濃 度 (mol/l)	
		ポリエチレン	テフロン
Na-di- n -butyl sulfosuccinate	2×10^{-1}	5.0×10^{-2}	4.2×10^{-2}
Na-di- n -octyl sulfosuccinate	6.8×10^{-4}	6.8×10^{-4}	4.5×10^{-4}
Na- p -decyl benzenesulfonate	3×10^{-3}	1.2×10^{-3}	1.2×10^{-3}
Na lauryl sulfate	8×10^{-3}	3.0×10^{-3}	2.7×10^{-3}
Cetyltrimethylammonium bromide	10×10^{-4}	4.3×10^{-4}	3.8×10^{-4}

図-3 *n*-octadecylamine 単分子膜の脱離による前進接触角 (—) および後退接触角 (---) の変化

rc の値が小さく、また折点の濃度も CMC よりかなり小さい。

含フッ素有機液体の、有機液体上における拡張の研究によれば²¹⁾、拡張係数が大であるためには、分子内に親油基と疎油基とが存在せねばならず、一般に親油基は炭化水素鎖であり、疎油基はフルオロカーボン鎖である。疎油性/親油性の比が大となれば、有機液体中での表面活性、および有機液面上での拡張係数が大となる。適当なフッ素含量の化合物は 1% (すなわち約 0.01 mol/l) 程度で有機溶媒の表面張力を約 50% 低下させ、また表面張力の低下度は溶媒の表面張力の大なるほど大きい²²⁾。

2.3 毛管ヌレ

垂直な毛細管を液が上昇する速度は Washburn の式によれば²⁴⁾、

$$\frac{dh}{dt} = \left(\frac{2r \cos \theta}{r} - gh\rho \right) \frac{r^2}{8\eta h} \quad (27)$$

で与えられる。ただし r は毛細管の半径、 h は上昇距離、 g は重力の加速度、 ρ は液体の密度である。水平な毛細管に液体が侵入する速度については、重力の影響がないから、

$$\frac{dh}{dt} = \frac{2r \cos \theta}{8\eta h} \quad (28)$$

で表わされる。

疎水性モメン糸の界面活性剤水溶液によるヌレは多孔性疎水性固体のヌレの問題の 1 例である²⁵⁾。これを 1 種の毛管ヌレと考えて綿糸を毛細管の束と見なすならば、糸の長さの方向におけるヌレの速度は $r \cos \theta$ に比例するが、糸の太さの方向におけるヌレの速度は必ずしも $r \cos \theta$ に比例しない。綿糸の束が沈むに要する時間の対数はヌレ剤濃度の対数に対して直線的なることが知られている²⁶⁾。沈下時間の対数はまた $\cos \theta$ に対しても表面張力に対しても直線的なることが知られている。Draves-Clarkson sinking test²⁶⁾ によっても Yarn-bundle wetting test²⁷⁾ によっても沈下時間の対数は $\cos$

θ に対して直線的となるが、このようなモメンの疎水性はその表面に存在するワックスによるものであり、ワックス表面上の接触角と表面張力の関係は、パラフィン鎖界面活性剤水溶液については、

$$\cos \theta = 1.68 - 0.0358 r \quad (29)$$

である。したがって沈下時間 t_s と r の間には、

$$\log t_s = A + Br \quad (30)$$

なる直線関係があることになる。この場合の表面張力および接触角は液の先端における値であって、その値は界面活性剤の繊維に対する吸着によって変化する。また、表面張力と界面活性剤濃度の関係は、Gibbs の吸着式を積分して、

$$\gamma = c_0 - \frac{2.303 RTZ \log c}{N\sigma} \quad (31)$$

で表わされる。ただし c_0 は定数、 N はアボガドロ数、 σ は吸着分子 1 個当たりの面積であり、 Z は溶質 1 分子から生ずる粒子数であって非イオン界面活性剤では $Z=1$ 、イオン性界面活性剤では $Z=2$ である。これを式(30)に用いれば、

$$\log t_s = A + BC_0 - BD \log c \quad (32)$$

となり、 $\log t_s$ は $\log c$ に対して直線関係をなすことが理解される。

2.4 高エネルギー面のヌレ

式(2)にも示したように、固体面がぬれるための条件は $r_s > r_{SL} + r_L$ であり、したがって金属や高融点固体の清浄な面はすべての液体によってぬられるはずである²⁸⁾。このことは、ダイヤモンド、シリカ、金属などが数百から数千 erg/cm^2 の表面自由エネルギーを有するのに対して、大部分の液体や低融点固体(高分子、ワックスなど)が 25~1000 erg/cm^2 の表面自由エネルギーを有することからも理解される²⁹⁾。しかし前にも述べたように、液体または溶質の分子が固体面上に吸着して固体面を低エネルギー化するならば、固体面はこれらの液体または溶液にぬれないことになる³⁰⁾。多くの有機液体、例えば直鎖および分枝状の脂肪酸やアルコールは“autophobic”である³¹⁾。すなわち液体はそれ自身の吸着膜上を広がることができない。液体の表面張力が吸着膜で覆われた固体面の臨界表面張力 rc よりも大きければ液体は広がらない。種々の純粋液体の 18/8 鋼、シッチウ、シリカ、サファイア、白金などの表面上における接触角を見ると³⁰⁾、液体が広がるか否かは液体の表面張力のみでは定まらぬことがわかるが、しかし、表面張力が 33.5 dyne/cm 以上の液体はどの固体面上でも広がらないようである。液状脂肪族炭化水素はそれ自身の吸着膜が 31 dyne/cm (ポリエチレンの値) 以上と考えられるのに対して、表面張力は 30 dyne/cm 以下であるから、すべての高エネルギー面上を広がる。またポリメチルシロキサンもすべての高エネルギー面上で広がる。こ

れに対して autophobic な液体はたとえば塩素化ジフェニル、リン酸トリフェニル誘導体、芳香族炭化水素、エステル、エーテルなどである。純粋液体に少量の極性物質を添加すると広がらなくなることはすでに述べた。

金属および酸化物の表面の液体金属によるヌレはハンダ付け、ろう付け、熱伝導など、または冶金学における粒子の成長や大きな単結晶の成長など種々の方面で重要である。いままで述べたヌレの理論はこの場合にもほぼ成り立つが、液体金属はかなりの化学反応性を有する点が異なる。反応性はアルカリ金属のように金属自身の性質による場合もあるが、また金属を液化するのに高温を要するためでもある。

固体の表面張力は微粒子の溶解熱³²⁾や比熱³³⁾の測定によっても求められるが、しかしコロイドの大きさの粒子では結晶格子のヒズミのために表面自由エネルギーのみならず熱含量に差を生じているおそれがある³⁴⁾。固体の表面自由エネルギーを正確に定めるには細い針金の高温クリープの測定が用いられる³⁵⁾ (融点から 60°C 以内の温度で測定を行なう)。また、固体の表面張力は液体に比べてわずかに高いのみであるから、その値は融液の表面張力の測定値からも推定される。後者は最大ほう圧法³⁶⁾、附着液滴法³⁷⁾、懸垂液滴法³⁸⁾などで測定される。液体金属の固化による表面自由エネルギーの増加量 $\Delta\gamma$ は 1 原子当たりの融解熱を Δh_f 、1 原子当たりの占有面積を A_w とするとき、

$$\Delta\gamma = \Delta h_f / A_w \quad (33)$$

の程度であり、分子性固体ではその 1/8~1/3 程度である。表-4 に示すように式 (33) を用いて補正した値はクリープ法によって直接測定した値とよく一致する。金属および金属酸化物では分子間力が大きいために表面エネルギーも大きいと考えられ、その値は有機液体の 10 倍以上である³⁹⁾。

表-4 固体の表面張力

金 属	温度 (°C)	表面張力 (クリープ法)	結晶面	式(33)による 表面張力	式(33)による 表面張力増加量
銀	900	1140±90	100	1150	220
			111	1180	250
金	1300	1400±65	100	1396	256
		1510±100	111	1438	298
銅	1050	1430	100	1509	329
		1670	111	1560	380
γ-鉄	1400		100	2070	370
			111	2127	427
スズ	150	704	100	765	128
			111	672	35

金属混合物の表面自由エネルギーは表面自由エネルギーの低い方の成分に支配される。これはこの成分が一般に表面に濃縮されるためである。ただし金属間化合物を生ずる場合は例外である。たとえばアルカリ金属および

アルカリ土類金属は熔融金属（水銀、スズなど）の表面張力を低下させる。また、酸素、イオウ、窒素などは熔融鉄の表面張力を低下させ、表面張力と添加物濃度との関係から 1 原子の占める面積を求めると酸素は $7.62 \text{ \AA}^2$ 、イオウは $14.4 \text{ \AA}^2$ となるが⁴⁰⁾、炭素は鉄の表面張力を変化させない。また、熔融金属酸化物の混合物の表面張力と組成の関係は、有機液体混合物の場合とよく似ている³⁹⁾。

液体金属上における熔融塩の界面張力は表-5 のように十分小さいので、液体金属上の熔融塩の拡張係数は正である³⁹⁾。金属誘導体は一般に金属自身よりも表面張力が小さいから、反応性気体は金属の表面張力を低下させる。不活性気体も物理吸着により表面張力を低下させ

表-5 液体金属上の熔融塩の界面張力と拡張係数

系	温度 (°C)	液体金属の表面張力 γ_a	熔融塩の表面張力 γ_b	界面張力 γ_{ab}	拡張係数 $S_{b/a}$
Cu-Cu ₂ S	1131	1120		90	
	1215			76	
Sn-SnCl ₂	275	615	100	342	173
Sn-(ZnCl ₂ +NH ₄ Cl)	250	616		420	
Pb-PbCl ₂	510	430		190	
	600	423		170	
Pb-(PbCl ₂ +KCl)	460	434	105	228	101
	600	423	95	208	120
Cd-CdCl ₂	605	585	77	4	504
	725	573	75	3.9	494
Cd-(0.32 CdCl ₂ +0.68 KCl)	605	585	81	131	373
	725	573	71	125	377

る。またたとえば炭素、窒素、イオウ、酸素などは鉄と酸化アルミニウムの界面張力を低下させる⁴⁰⁾。

固体金属の液体金属によるヌレについては信頼すべき測定値が得にくい。これは高温のために酸化被膜を生ずるためである。酸化被膜は金属の表面張力を低下させるけれども、永久にヌレを妨げるわけではなく、多くの液体金属は拡散によって、またはピンホールを通して酸化被膜の下に入りこみこれを下地の金属固体面からはがしてしまう。また、液体金属と下地の金属が金属間化合物または固溶体をつくるときには、初期には必ずよくぬれる。界面におけるある特定の金属間化合物のみがよくぬれ、温度を上げるとこの金属間化合物が分解するためにぬれなくなることもある。たとえばスズ-鉛合金は銅の表面で 380° 以下で安定な被膜をつくるが、この温度、すなわち銅-スズ-η 相の分解温度以上では被膜は不安定になり液滴となる⁴¹⁾。

3 潤 滑

潤滑は 3 種に分類される。第 1 は水力学的潤滑であって、この場合には二つの金属面は流体層によって完全にへだてられている。第 2 は境界潤滑であって、二つの金

属面は接しているが、それらの間には吸着膜があって金属間の焼着が妨げられている場合である。第3は極限境界潤滑であって、第2の境界潤滑に似ているがより厳しい条件であり、少なくとも一方の金属面に化学吸着する潤滑剤のみが金属間の焼着および消耗を妨ぎうる。第2、第3のものが界面化学的現象である。

3.1 吸着気体の影響

摩擦係数 μ は、摩擦力を F 、荷重を W とするとき、

$$\mu = F/W \quad (34)$$

で与えられる。普通に空气中で洗浄した固体面では $\mu = 0.5 \sim 1$ であるが、この面には酸素、水蒸気などが数分子層にわたって吸着しており、これを真空加熱によって取り除くと μ の値は 100 以上になる。このようにして清浄にした金属面は、酸素に触れると摩擦係数が $\mu = 1$ 付近まで低下する。水蒸気でも同様に μ の値が低下し、凍結によって水蒸気を除去すると μ の値は再び上昇する。カプロン酸の蒸気によっても同様に μ の値が低下する。また、塩素、硫化水素などによっても μ の値は低下するが、この場合には数百度に加熱しなければ脱着しない⁽⁴²⁾。

3.2 長鎖化合物の効果

極性有機化合物が摩擦係数を低下させることは多くの人によって示されていたが、Langmuir⁽⁴³⁾ は脂肪酸の単分子膜が摩擦係数を著しく低下させることを見出し、その後さらに、ステアリン酸カルシウムまたはバリウムの累積膜は潤滑作用は単分子膜と同程度であるが単分子膜よりも耐久性がはるかに大きいことを見出した。累積膜は人為的にのみ作られるものであるが、単分子膜は通常の実用的条件のもとで容易に形成されるものであって、Zisman らは⁽⁴⁴⁾ 三つの方法で作った単分子膜が同一の結果を与えることを示した。第1は溶液からの吸着、第2は気相からの吸着、第3は溶融固体による方法である。脂肪族アミン誘導体の飽和吸着膜について、摩擦係数 μ とその面上におけるヨウ化メチレンの接触角 $\theta_{\max}$ を測定したところ⁽⁴⁵⁾、直鎖の炭素数 N が同一であればアミンの塩酸塩も第一アミンも第三アミンも第四アンモニウム塩も同一の μ の値を与え、かつ N が大となるにつれて μ は低下し、 $N \geq 14$ で μ の値は一定になることが見出された。また第四アンモニウム塩以外のものは、 N が同一であれば同一の $\theta_{\max}$ の値を与え、かつ $\theta_{\max}$ は N の増加につれて増大し、 $N \geq 14$ で一定になることが見出された。同様の研究は他の同族列についても行なわれている。

表面積の耐久性をみるために、単分子膜をつけたスライドガラスの上を、荷重をかけた清浄な鋼球を何度も往復させると、 μ は次第に上昇する⁽⁴⁵⁾。5000 g の荷重で 30 回横断させても第一アミンでは μ の値は変化しなかったが、第四アンモニウム塩は 5 回で $\mu = 0.05$ から $\mu = 0.40$ まで上昇した。脂肪酸同族列については、炭素原子数の

大なるものほど耐久性が大きく、図-4 に示すように、炭素数 13 以上の脂肪酸の単分子膜は荷重 1000 g で 10 回以上の横断に耐えるが、炭素数 13 以下では炭素原子数 N が小になるにつれて耐久性も低下する。図-4 に対応して、脂肪酸の単分子膜は $8 \leq N \leq 12$ では液状、 $13 \leq N \leq 15$ では無晶形または塑性固体状、 $N \geq 16$ では結

図-4 脂肪酸単分子膜上に荷重 1000 g で 10 回横断させたものの動摩擦係数

晶状と考えられている。ステンレススチール面上の脂肪酸単分子膜はガラス面に比べて耐久性が小さい⁽⁴⁶⁾。このような結果によれば、単分子膜が十分な潤滑作用を示すためには、膜は固体膜であって分子間凝集力が大きく、極性基は下地に強く結合するものであり、外側の末端基は表面自由エネルギーのなるべく小さい $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ などであり、単分子膜を生ずる際に溶媒分子の混合膜になると凝集エネルギーも粘着エネルギーも低下するから溶媒を含まない単分子膜を生ずることなどが必要である⁽⁴⁶⁾。

3.3 極限境界潤滑

金属の切削は極限境界潤滑の研究に適當である。新しく切り出された金属面は清浄で酸素の吸着膜もなく、また内部ヒズミが多く、温度も 1000°F を越することが多く、反応性に富んでいる⁽⁴⁷⁾。18-4-1 高速鋼の刃物 (rake angle $\alpha = 15^\circ$) でアルミニウムを切削したときの chip length ratio r_e 、または次式から求められる shear angle ϕ :

$$\tan \phi = \frac{r_e \cos \alpha}{1 - r_e \sin \alpha} \quad (35)$$

と摩擦係数 μ との関係をみると、 μ が減少するにつれて r_e および ϕ は増大する。したがって r_e または ϕ によって潤滑効果を測ることができる。種々の液体を比較すると、disulfide、メルカプタン、長鎖エステルなどは

特に摩擦係数を低下させるのに有効であった。最低値 $\mu = 0.237$ は *n*-ラウリルメルカプタンについて得られた。同族列では鎖長が大となるにつれて μ が減少し、またアルミニウムと反応しやすいものほど低い μ の値を与えた。

(昭和39年10月27日受理)

文 献

- 1) N.K. Adam, "The Physics and Chemistry of Surfaces" (1941), Oxford Univ. Press, London
- 2) F.M. Fowkes, W.D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 3377 (1940)
- 3) W.D. Harkins, "The Physical Chemistry of Surface Films" (1952), Reinhold Publishing Corp., New York
- 4) Poynting, Thomas, "Properties of Matter", Textbook of Physics, p. 156 (1905), London
- 5) J.F. Paddy, "Proc. Intern. Congr. Surface Activity", 2nd., Vol. 3 (1957) Butterworth, London
- 6) H.W. Fox, W.A. Zisman, *J. Colloid Sci.*, **7**, 109 (1952)
- 7) G.E. Boyd, H.K. Livingston, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2383 (1942)
- 8) F.W. Fowkes, W.D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 3377 (1940)
- 9) F.E. Bartell, J.T. Smith, *J. Phys. Chem.*, **57**, 165 (1953)
- 10) F.E. Bartell, J.W. Shepard, *J. Phys. Chem.*, **57**, 211, 455, 458 (1953)
- 11) R.N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 988 (1936); *J. Phys. Chem.*, **53**, 1466 (1949)
- 12) J.L. Moilliet, B. Collie, "Surface Activity" (1951), D. Van Nostrand Co., New York.
- 13) B.R. Ray, F.E. Bartell, *J. Phys. Chem.*, **57**, 49 (1953)
- 14) H.W. Fox, W.A. Zisman, *J. Colloid Sci.*, **7**, 428 (1952)
- 15) H.W. Fox, E.F. Hare, W.A. Zisman, *J. Colloid Sci.*, **8**, 194 (1953)
- 16) A.H. Ellison, W.A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **58**, 503 (1954)
- 17) L.S. Bartell, R.J. Ruch, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1045 (1959)
- 18) J.E. Brophy, W.A. Zisman, *Am. N.Y. Acad. Sci.*, **53**, 836 (1951)
- 19) M.K. Bennett, W.A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1241 (1959)
- 20) M.K. Bennett, W.A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1911 (1959)
- 21) N.L. Jarvis, W.A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **63**, 727 (1959)
- 22) N.L. Jarvis, W.A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **64**, 150 (1960)
- 23) N.L. Jarvis, W.A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **64**, 157 (1960)
- 24) E.W. Washburn, *Phys. Rev.*, **17**, 273 (1921)
- 25) F.M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, **57**, 98 (1953)
- 26) C.Z. Draves, R.G. Clarkson, *Am. Dyestuff Reprtr.*, **20**, 201 (1931)
- 27) S.M. Edelstein, C.Z. Draves, *Am. Dyestuff Reprtr.*, **38**, 343 (1949)
- 28) W.D. Harkins, A. Feldman, *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 2665 (1922)
- 29) W.D. Harkins, in Alexander's "Colloid Chemistry", Vol. 6 (1946), Reinhold Publ. Corp., New York.
- 30) H.W. Fox, E.F. Hare, W.A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **59**, 1097 (1955)
- 31) E.F. Hare, W.A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **59**, 335 (1955)
- 32) R. Fricke, *Kolloid-Z.*, **96**, 213 (1941); R. Fricke, in "Handbuch der Katalyse", Vol. 6, p. 108 (1943), J. Springer, Vienna.
- 33) G. Jura, *J. Chem. Phys.*, **12**, 1335 (1949)
- 34) G.F. Hüttig, *Kolloid-Z.*, **124**, 160 (1951)
- 35) H. Udin, in "Metal Interfaces", p. 114 (1952), Amer. Soc. for Metals, Cleveland, Ohio; H. Udin, A.J. Shaler, J. Wulff, *J. Metals*, **1**, 186 (1949); **3**, 1206, 1209 (1951)
- 36) F. Sauerwald, B. Schmidt, F. Pelka, *Z. anorg. Chem.*, **223**, 84 (1935)
- 37) G. Becker, F. Hardus, H. Kornfeld, *Arch. Eisenhüttenw.*, **20**, 363 (1949); W.D. Kingery, M. Humenik, Jr., *J. Phys. Chem.*, **57**, 359 (1953)
- 38) J.K. Davis, F.E. Bartell, *Anal. Chem.*, **20**, 1182 (1948)
- 39) A. Bondi, *Chem. Rev.*, **52**, 417 (1953)
- 40) F.A. Halden, W.D. Kingery, *J. Phys. Chem.*, **59**, 557 (1955)
- 41) G.L. Bailey, H.C. Watkins, *J. Inst. Metals*, **80**, 57 (1951)
- 42) F.P. Bowden, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **53**, 805 (1951); F.P. Bowden, J.E. Young, *Nature*, **164**, 1089 (1949)
- 43) I. Langmuir, *Trans. Faraday Soc.*, **15**, 62 (1920)
- 44) O. Levine, W.A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1068 (1957)
- 45) O. Levine, W.A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1188 (1957)
- 46) R.L. Cottingham, E.G. Shafrin, W.A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **62**, 513 (1958)
- 47) M.C. Shaw, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **53**, 962 (1951)