総 説

固体表面のヌレに関する最近の研究

角 田 光 雄

日立製作所中央研究所 (東京都国分寺市東恋ヶ窪 1-280)

Wettability of Solid Surfaces

Teruo TSUNODA

Hitachi Cental Research Laboratory (1-280, Koigakubo, Kokubunji-shi, Tokyo)

1 緒 者

固体表面の液体によるヌレの現象はわれわれの日常生活や自然界において身近な問題である。諸工業においても、たとえば電子工業、印刷工業、粉体の分散、洗浄、染色、防水加工、接着などの関係する分野における基礎的問題として重要である。近年宇宙工学の進歩から良質な耐熱材料や機械的強度のすぐれた合金の製造技術として粉末冶金や繊維冶金技術が発達してきた。この分野で重要な問題の一つが溶融した固体による固体のヌレが関係する現象である。

固体および液体を構成する分子集合体間の相互作用の現象がヌレであり基礎的な面からも興味深い界面化学的な問題である。

液体でぬれることにより、固体表面が消失して新たに固体と液体の界面が生成する現象がヌレであるから、ヌレの尺度としては、この過程におけるエネルギー変化を求めればよい。これはつぎのように整理することができる。

したがってヌレの測定法として、付着張力、接触角あるいは湿潤熱を求める方法が種々開発されている。このほかヌレの関連する現象として固体表面上を液体が拡張する速度の測定、拡張係数の測定などや、液滴をのせた固体表面を傾斜させ液滴が移動を開始するまでに傾斜させた角、転落角、などの測定が行なわれている。

ヌレに関して最近報告された論文はつぎのように整理することができる。

ヌレの測定法 測定法にさきだってヌレに関係する基本的な現象に関する報告。

最近報告された測定法。

ヌレの測定結果 固体表面を Zisman の定義に従って低エネルギー表面 (プラスチックなどのように表面自由エネルギーの値が 100 erg/cm^2 前後の表面) と高エネルギー表面 (金属面やセラミックスの表面などのように表面自由エネルギーの値が大体 500 erg/cm^2 以上の表面) に対するヌレの結果。

ヌレの理論

ヌレの関連する現象 粉体のヌレと液中における分散との関係、浮選現象、接着現象とヌレとの関係、液滴の固体表面からの転落現象、固体表面上の液体の薄膜を他種の液体で置換する現象などについての報告。

ここではヌレの理論、関連現象については省略し、またつぎの機会に紹介させていただく。

2 ヌレの測定法

2.1 ヌレの基本的な現象

2.1.1 接触角のヒステリシス

固体表面上の液体を前進させる際形成される接触角が前進接触角で、液体を後退させる際に形成する接触角が後退接触角である。測定上いかに注意しても両接触角は一致せず、これが接触角のヒステリシス現象として知られている。この現象の説明として従来より摩擦説 (液体が固体表面上を移動するときに一種の摩擦力が働きこれが原因であるという説)、吸着説 (固体表面上に存在している吸着物質がとれて後退接触角は小となり前進接触角と値が異なるとの説、ガラスやシリカ表面を熱処理するに従って前進接触角は減少し、後退接触角に等しくなってしまうことなどからある程度裏づけられる)。粗面説 (固体面の粗さが増すとヒステリシスも増加する。しかしベンゼン中に水銀を沈めておき、この上に水滴をのせ前進および後退の条件で接触角を測定するとやはりヒステリシス現象が現われてくるのでこの説だけでも説明できない) などがある¹⁾。

粗面説に関しては R.E. Johnson, R.H. Dettre が、モデル的な粗面を考え、その上に置かれた液滴のエネルギー状態について考察した。準安定状態にある液滴が他の状態に移行するためにはポテンシャル障壁を越す必要があり、この障壁の高さと液滴の巨視的にみた振動のエネルギーとのつり合によってヒステリシスが決まってくるという関係が導びかれている²⁾。TFE-methanol telomer wax, TFE-Silicon oil telomer wax の有機溶剤溶液をガラス表面に噴霧し皮膜を作り、電気炉での加熱状態を変化させて表面粗度の種々に異なる試料を作った。またさらにパラフィン中に 10μ のガラス粉を入れ溶融し、それをガラス表面に付着させることによって表面粗度を種々に調節した。これらの表面について前報の理論的な結論の確かめを行なった³⁾。デジタル計算機を用いて詳細な検討を行なっている⁴⁾。

吸着説に関しては A.M. Gaudin, A.F. Witt が、吸着の現象だけが関係する実験系として、Hg-ベンゼン-水の系についてヒステリシスに関する実験を行なっている。ベンゼン中の Hg 上に置かれた水滴の接触角は、この系に酸素が存在していない場合には $119^\circ \pm 1^\circ$ でありしかもヒステリシス現象は見られなかった。しかしこのような系に酸素を飽和させると 110° にも及ぶヒステリシスが見られる。その上ヒステリシスは pH に依存するようになる。pH が 0~4 の範囲ではほとんど 0 に近いが、pH が 14 になると 141° のヒステリシスが観察される。結論としてこの実験では系が酸素を含まず純粋な場合にはヒステリシスはなく、酸素の存在下におけるヒステリシスは水銀表面における酸化現象が原因であると述べている⁵⁾。N. Sarkar, A.M. Gaudin は方鉛鉱-窒素-界面活性剤水溶液の系について、pH および界面活性剤の濃度とヒステリシスとの関係を調べた。前進接触角は pH の広い領域にわたって一定であるが、後退接触角は pH によってかなり変化する。このような実験結果を界面活性剤の吸着をもとに考察している⁶⁾。

前述した諸説以外に Zisman は固体表面の孔とヒステリシスとの関係を調べた。クロム板上に 17-perfluoroheptyl heptadecanoic acid の単分子吸着層を作り、この上に種々な分子容の液体を置きこれらの液体により示されるヒステリシスと分子容との関係を検討した。その結果、液体の分子容がある値以上になると接触角のヒステリシスはほとんど 0 に近くなる。たとえばベンゼンのハロゲン誘導体ではクロルベンゼン<ブロムベンゼン>ヨードベンゼンの順でヒステリシスは減少している。液体分子の大きさが単分子膜中に存在する孔の大きさ以上になると孔に液体が浸透できなくなり、液滴を前進させた場合と後退させた場合とで固体表面の状態に変化しないためヒステリシス現象は無くなると説明されている。水、エチレングリコール、グリセリンなどの液体

は、予想値よりもヒステリシスが小さくなっているが、水素結合による会合を考えると説明できる。水分子は約 6 分子が会合していることになる⁷⁾。

以上ヒステリシス現象に関する最近の報告を紹介したがいずれの説もヒステリシス現象の完全な説明になり得ない。

2・1・2 接触角の時間的変化

実際の系では、平衡接触角などよりも動的な接触角のほうが重要な意味を持つ場合が多い。

パラフィンについて、 $C_2 \sim C_{10}$ の直鎖脂肪族アルコール水溶液に対するヌレの時間的変化の測定がなされている。パラフィンを液に浮かべておき、これに気ホウを付着させ、気ホウ-水溶液-パラフィン間の接触角の時間的変化を写真撮影の方法で測定した。このようなアルコール水溶液によるヌレの実験では、パラフィンが純粋な場合には 1 sec 以内で接触角は平衡値に達する。しかし接触角の時間的変化は、溶質であるアルコール分子の鎖の長さや、その濃度によって多少変化する⁸⁾。固体が不純なとき、たとえばパラフィンなどでも市販品をそのまま使用すると、水に対する接触角は時間とともに減少し 10 hr 経っても平衡値にならない場合もある。これはパラフィン中に存在している極性~非極性構造を有する物質が、パラフィンを水中に浸セキしている過程で表面に拡散し再配向するためである⁹⁾。このようなことは十分に精製したパラフィン中にパルミチン酸あるいはセチルアルコールを混合した物質に対する水の接触角の時間的変化からも確かめられている¹⁰⁾。Rideal らはパラフィンとステアリン酸混合物の水に対する接触角の時間的変化を調べ、時間 t と $\log_{10}(\cos \theta_\infty - \cos \theta_t)$ との間に直線関係が成立することを報告している¹¹⁾。パラフィン以外でもエボナイトやアンブroidなどでは、浸セキ時間とともに接触角が減少する例が報告されている¹²⁾。Yian-nos は固体表面上にステアリン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸の多分子吸着膜を作り水に対する接触角の時間的変化を測定した。

ステアリン酸の場合には約 10 hr、ミリスチン酸の場合には約 10 min 後、ラウリン酸の場合には約 10 sec 後に平衡値が得られる。このように接触角の時間的変化は脂肪酸の炭素数によって非常に異なるが、接触角の平衡値はほぼ等しい。比較のためにパラフィンの場合も検討したが、接触角の減少は非常に小さかった。脂肪酸の場合にみられる接触角の減少は、表面における脂肪酸分子の再配向により表面におけるカルボキシル基の割合が増加するためであると説明されている。一般に固体表面に対する液体の付着エネルギー W_a は、

$$W_a = r_i(1 + \cos \theta) \dots \dots \dots (1)$$

であり、単位脂肪酸表面のうち α 部分が脂肪酸の再配向によりカルボキシル基になっているとした場合の水の付

着エネルギー W_a' は,

$$W_a' = xW_{\text{COOH}} + (1-x)W_{\text{CH}_3} \quad \dots\dots\dots (2)$$

となる。 W_{COOH} , W_{CH_3} はそれぞれ-COOH 表面, -CH₃ 表面に対する水の付着エネルギーである。一方 x はつぎのように考えられる。

$$x = \frac{\cos \theta_x - \cos \theta_0}{\cos \theta_1 - \cos \theta_0} \quad \dots\dots\dots (3)$$

表面の x 部分がカルボキシル基であるような表面での接触角を θ_x , カルボキシル基のみの表面の接触角を θ_1 , メチル基のみの表面に対する接触角を θ_0 とした。水に接触している脂肪酸の再配向は一次反応に従うとすると, つぎのような関係が導びかれる。

$$\log(\cos \theta_e - \cos \theta_x) = -\frac{k't}{2.30x_e} + \log[x_e(\cos \theta_1 - \cos \theta_0)] \quad \dots\dots\dots (4)$$

θ_e , x_e は平衡時における接触角および表面でのカルボキシル基の割合である。(3) 式を用いて平衡接触角の値から x_e を求めると各脂肪酸に対して大体 50% の値が得られた。また接触角の時間的変化の温度依存性から, 再配向における活性化エネルギーを求めると, $27,600 \pm 850$ cal/mol の値が得られた。この値はステアリン酸分子の凝集力に近い値である¹³⁾。

Elliot, Morgan は陰イオン, 陽イオン, 非イオン界面活性剤水溶液中に浸セキした CR 39 (allyl diglycol carbonate) 樹脂の上に CCl_4 をおき, その接触角の時間的変化を観察した。界面活性剤の濃度が増加すると接触角の時間的変化は遅くなる。たとえばデシル硫酸ナトリウム水溶液の場合, 濃度が 0.0005 mol/l では 30 sec 以内に CCl_4 の接触角は一定になるが, 0.0108 mol/l では 10 min でも平衡値は得られない。界面活性剤分子の炭素数が増加すると接触角の時間的変化は遅くなる。この現象は固液界面からの界面活性剤分子の脱着速度が炭素数の大きい分子ほど遅いということから説明されている。 CCl_4 と界面活性剤水溶液の界面張力がほぼ等しい場合, 接触角の時間的変化はデシルアミン塩酸塩の方がデシル硫酸ナトリウム水溶液よりも早い。樹脂は水中で負に帯電するが, 陰イオン界面活性剤水溶液中では, 樹脂の負の帯電量は増加し CCl_4 滴の表面も負に帯電しているため, 樹脂表面と CCl_4 滴の同種帯電による電気的反発力が働き CCl_4 の樹脂上での拡張速度が遅くなる。一方陽イオン界面活性剤水溶液では CCl_4 表面が正に帯電するため前述した電気的反発力は減少するため拡張速度は多少速くするとして説明されている。しかしこのような拡張における電気的なエネルギー障壁はそれほど大きいものではない¹⁴⁾。CR 39 樹脂表面の粗さの効果をみると, あらい表面ほど時間的変化は遅くなる。接触角を測定する前あらかじめ水中に樹脂を浸セキしておく時間の効果をみると, 浸セキしておく時間が長いほど CCl_4 の接触角の時間的変化は遅くなる。また測定時

の温度が増加すると時間的変化は早くなる。いずれにしても時間的変化は

$$d\theta/dt = k(\theta_\infty - \theta)^2 \quad \dots\dots\dots (5)$$

で表わされる。パラフィン表面や CR 39 樹脂上に CCl_4 が拡張する際, あらかじめ表面に吸着している界面活性剤分子を除去する過程が考えられる場合には (5) 式のように 2 次式で表わされる¹⁵⁾。一方デシル硫酸ナトリウム水溶液中に浸セキしている銅の表面上の空気との接触角の時間的変化は, $d\theta/dt = k(\theta_\infty - \theta)$ で表わされる。この場合には銅表面に吸着している界面活性剤分子は空気が拡張する場合に除去されない。このような場合には一次式で表わされる¹⁶⁾。Elliott らは前述した測定系に種々な塩類を添加しその効果を観察した。陰イオン界面活性剤水溶液のイオン強度を一定にして添加した塩類の影響をみると, 陽イオンの原子価が増加すると接触角の時間的変化は遅くなる。界面活性剤の濃度を一定にして, 添加した塩類の濃度の影響をみると, 濃度の増加に伴って接触角の時間的変化は遅くなる。界面活性剤水溶液と CCl_4 との界面張力が一定のとき, pH が増加すると変化速度は遅くなる¹⁷⁾。上述した一連の現象に関する機構が論じられている¹⁸⁾。

2.1.3 接触角の温度変化

Fowkes, Harkins はグラファイトとパラフィン表面上の水滴について温度変化を測定したが $+0.06^\circ\text{C}$ の温度係数を得ている¹⁹⁾。Adam も一般に接触角の温度変化は非常に小さいと述べている²⁰⁾。実際固体炭化水素表面上の水滴の接触角は温度でほとんど変化しない²¹⁾。フッ素樹脂表面上のヘキサデカンの接触角温度依存性が測定されている。この結果によると, 前進接触角は温度変化が 0 に近いが, 後退接触角は温度の上昇とともにわずかに増加している²²⁾。H. Schonhorn はポリエチレン上の水, グリセリン, ホルムアミド滴の接触角温度依存性を, Young の式と後述する Fowkes の理論とを結びつけて論じている²³⁾。いずれにしてもこれらの系では接触角の温度変化は非常に小さい。これに対して熔融金属による金属あるいはセラミックスのヌレなどの場合には, 液体と固体間に広義の反応などが生ずることなどもあって接触角が温度によってかなり変化する例もある。

2.2 測定法

従来の方法はすでに詳しい説明があるから¹⁾, ここでは最近報告されたものについて紹介する。

2.2.1 固体表面が平滑な場合

接触角を直接測定する方法として, 固体表面上に液滴をのせて, その形状を写真撮影して接触角を求める方法が知られているが, 金属表面上に形成される熔融金属の接触角の測定などでは, ふんい気の影響がとくに重要であり, 原子的なスケールで清浄な表面について測定を行う必要がある。そのため装置そのものを高真空にし,

さらに高温で測定するという操作が必要になり、装置が複雑になる。Aldrich, Keller はアルミニウムに対するインジウムの接触角を測定するため特別な装置を工夫している。

この装置ではインジウムを高周波炉で加熱し溶融し外気にふれることなくアルミニウム表面上に置くことができるようになっている。また不純物ガスも導入できるようになっている。真空度 10^{-10} mmHg でアルミニウムを 15~24 hr, 450°C にベーキングできるようになっている²⁴⁾。このほか直接測定する方法として、以前 Langmuir が用いた光反射法²⁵⁾に多少改良を加えた方法²⁶⁾、適当な光学装置を利用して液滴像に直接分度器をあてて接触角を迅速に測定する装置²⁷⁾、測定温度および圧力をかえて、しかも腐食性液体に対する接触角の測定が可能である傾板法²⁸⁾などが報告されている。

接触角の間接的な測定の方法として、液滴の幾何学的形状から求める方法がある。たとえば液滴の高さ h と液滴の固体表面に接している底面の半径 x から $\theta = 2 \tan^{-1} h/x$ の関係によって接触角を求める方法で、液滴の容積 V と h/x の関係を決めておけば、 V を測定しておくことによってあとは表から接触角を求める方法が報告されている²⁹⁾。Staicopolus は液滴の形状を表わすパラメータとして、上述と同様に液滴の高さ、最大の直径、容積を含む実験式を求めている^{30), 31)}。固体表面に付着させた気泡の形状から求める方法³²⁾、ブリネルかたさ測定用顕微鏡を利用して液滴の重量、密度、幾何学的パラメータから求める方法³³⁾、とくに熔融塩による接触角を静滴法で求める際、種々なふんい気でも温度を変えて測定できる装置³⁴⁾、間接的な方法で接触角を測定する種々な方法をまとめた解説もある³⁵⁾。垂直にした固体試料表面上をはい上る液体の高さの測定およびはい上ったその量をねじりばかりで測定して接触角を求める方法^{36), 37)} などがある。小さい値の接触角を求めるのに、光学顕微鏡を応用した2方法がある。この方法を用いると 10° 以下の接触角が精度よく求められる³⁸⁾。液滴の形状に対する微分方程式を求め、その数値をディジタル計算機で求める方法³⁹⁾や、それを改良して接触角を計算する方法などが報告されている⁴⁰⁾。du Nouy の表面張力計を利用して表面張力を求める Wilhelmy 法と同様の原理で接触角が求められるが、上記の表面張力計のかわりに磁気テンピンを用いて液体金属と固体金属との間のヌレを測定する方法も発表されている⁴¹⁾。

2.2.2 粉体、多孔体に対する測定法

粉体層を均一な毛細管の集合体とみなし、このような粉体層中に浸透する液体の浸透速度を理論的に求め、外力を0とした場合、浸透距離の2乗と時間との間に成立する直線のコウ配から接触角を求める方法が粉体に対する接触角の測定法として用いられている。これは Wash-

burn の方法といわれている。通常は粉体をガラス管に詰めて直立させ下端を液にふれると液が上昇するその上昇距離の2乗と時間との関係を測定して接触角が求められる。しかし実際には粉体層を上昇する液体の位置を測定することが困難な場合が多い。Müller, Schneider は粉体層の下端にある液体容器から横管を出しこの横管中に形成されるメニスカスの移動速度から粉体層中を上昇する速度を求める装置を作り、異なった濃度の界面活性剤溶液の浸透速度を測定している⁴²⁾。この方法は毛細管の半径をいかに評価するかが重大な問題であり、正確な値を求めることが困難である。そこで Kossen らは粉体を円板に成型し、これをあらかじめ液で飽和させておき、この上に液滴を作り液滴の高さ h を測定して次式から接触角を計算する方法を提案している。

$$\cos \theta = 1 - \sqrt{\frac{Bh^2}{3(1-\epsilon_0)}} \dots\dots\dots (6)$$

上式で $B = dg/2r_l$ であり、 ϵ_0 は容積空ゲキ率である。液体を充分飽和させておくことや、空ゲキ率をなるべく試料全体に対して一定にしておくように注意するとかなり再現性ある値が得られると報告されている⁴³⁾。Kossen らはさらにこの方法と前述の Washburn, Bartell の方法とを比較検討している。その結果 Kossen らの方法がすぐれていると述べている⁴⁴⁾。

繊維集合体のヌレの測定法として佐貫らはつぎに述べる方法を発表している。第1の方法はガラス管中に繊維を詰め、下端を液体に接触させると前述の粉体層の場合と同様に液が上昇するが、上昇速度をガラス管全体にかかる重量測定から求め、各種繊維に対する水のヌレを求めている⁴⁵⁾。第2は試料を充てんした管を水平に保持してその一端に水を接触させた場合の水の浸透移動速度を繊維中に一定間隔でそう入してある電極間の抵抗の変化から求める装置である⁴⁶⁾。なお単繊維に対する接触角の測定法も報告されている⁴⁷⁾。繊維あるいは繊維集合体に対するヌレに関する総説もある⁴⁸⁾。

熔融焼結体中への熔融金属の浸透速度を、液体金属を含浸させた前後の重量差から求める方法も報告されている⁴⁹⁾。

2.2.3 その他の測定法

接触角の測定ではないが、固体表面上の液体の拡張係数を求める方法が報告されている⁵⁰⁾。農薬の散布状態とヌレとの関係を調べるために工夫された方法がある。この方法はまずスプレーの液滴の数個を透明なガラス板上に受けて試料を作り、これを写真引伸器のネガフィルムに位置にそう入し、さらにガラスと光源間に一面に小穴をあけた金属板を入れると各液滴の鮮明な像が得られる。この方法で微小液滴の体積を測定しヌレ性を求める⁵¹⁾。

固体表面が液体によってヌレる際の全エネルギーの変化つまり湿潤熱の測定に関しては他誌に解説⁵²⁾があるの

で省略する。

3 低エネルギー表面のヌレ

3-1 天然高分子のヌレ

繊維素の種々な誘導体たとえば脂肪酸エステルのエステル基中の炭素数の水に対する接触角への影響、置換基の種類の影響、アセテート誘導体についてはアセチル化の度合とヌレとの関係などについての測定結果が報告されている⁵³⁾。

繊維素以外では、デンプン、アミロース、アミロペクチンやこれらのエステルまたはエーテル誘導体についての水に対するヌレの測定がなされている⁵⁴⁾。なお天然高分子のヌレについての系統的な研究は少ない。

3-2 合成高分子のヌレ

合成高分子の液体に対するヌレ性を比較するには Zisman によって提案された臨界面張力値 r_c が有用である。各種の高分子物質について、その化学組成と r_c との関係が報告されており、与えられたポリマーのヌレやすさが大体推定できる⁵⁵⁾。

ここで引用した Zisman の報文から明らかであるが、ヌレつまり臨界面張力値は表面最外層に存在している官能基の性質に依存するが、官能基の単位面積あたりの数つまり表面の結晶性の度合にも依存する。Roe はポリエチレンの場合、臨界面張力の値は無定形の比重への 4 乗に比例する ($r_c \propto \rho^4$) 結果を得ている⁵⁶⁾。溶融した状態から固化させて試料を作製する場合、結晶コウシに収容できない分子は表面層に集まる。したがって表面層は無定形か液体と類似の構造を持つようになる⁵⁷⁾。Schonhorn らはつぎのような方法で単結晶 ポリエチレンを作製し、その臨界面張力を求めた。まずポリエチレンを沸騰しているキシレン中に溶解する。この溶液の一部を 85°C に保たれている約 10 倍量のキシレンに加える。濃度は 0.04% となる。85°C で一夜結晶化させたのちろ過して結晶したポリエチレンを集める。結晶化の時間が 1 hr というように短かいと出発物質の 50% だけが結晶化するにすぎない。ポリエチレン単結晶の懸濁液をろ過して得られたフィルムを充分乾燥し、20°C で 20,000 psi の圧を加え円板状に成型する。X線、赤外線吸収スペクトルの結果から単結晶であることが確かめられており比重は 0.972 g/cm³ であった。この試料について臨界面張力を求めたが 53.6 dyne/cm となり通常使用されているポリエチレンの 31 dyne/cm に

比較して大きな値である⁵⁸⁾。

同一種のポリマーの同族体で、種々な結晶構造および分子配向を持つ物質としてナイロンは興味ある物質である。Zisman の報告⁵⁵⁾によると、6-6 ナイロンの場合、その分子に存在するアミド基と液体との間に形成される水素結合のためポリエチレンよりもはるかにヌレやすいことが述べられている。したがってアミド基の密度や配向性とヌレ性との関係をナイロン同族体のヌレを測定することにより調べると興味深い。Tomlinson の実験結果ではナイロン同族体の臨界面張力はそれぞれ、6 ナイロンで 42 dyne/cm; 6-6 で 42; 7-7 で 43; 8-8 で 34, 9-9 で 36, 10-10 で 32, 11 で 33, であった。この臨界面張力の値と平均のナイロン数との間には興味深い関係が示されている。

ナイロン同族体の場合、固体表面におけるアミド基間の間隔が増すとヌレは減少する傾向にある。奇数および奇数-奇数分子のほうが偶数および偶数-偶数分子よりぬれやすい。また奇数および偶数同志のうちではポリマー鎖上の極性基間の間隔よりも平均ナイロン数にヌレ性は関係している。これらはナイロンの形態学的なまた結晶構造などの点から説明されている⁵⁹⁾。

今までは単一組成のポリマーのヌレを臨界面張力によって整理してきた訳であるが、Lee はエラストマーまたは共重合体の臨界面張力について詳細な実験結果を報告している。結果を表-1 に示す。

表に示した実験結果からつぎのようなことがいえる。まずメチル基を持つ炭化水素系のエラストマーについてメチル基の影響をみると、⑬, ⑭, ⑮に対する r_c の値から、メチル基の数が多くなると r_c は低下しぬれにくくなる。幾何異性つまり *cis* と *trans* の r_c に対する効果は、⑩と⑬および⑪と⑭を比較すればわかる。*trans* 形の方が r_c がわずかに小さくなる。これは結晶性の差によるものと考えられる。構造上の差は⑬と⑭と比較することによりわかる。つまり構造の差によって表面に存在する官能基が決まり、このような性質とヌレとの関係が考察できる。環構造の効果は⑥と⑪, ⑭を比較すればよ

表-1

エラストマー	r_c dyne/cm	エラストマー	r_c dyne/cm
① Chloroprene	38	⑩ Poly-1,3-butadiene, <i>cis</i>	32
② Chlorinated polyisoprene	37	⑪ Polyisoprene, <i>cis</i>	31
③ Butadiene-acrylonitril	37	⑫ Polybutadiene	31
④ Chlorosulfonated polyethylene	37	⑬ Poly-1,3-butadiene, <i>trans</i>	31
⑤ Rubber hydrochloride	36	⑭ Polyisoprene, <i>trans</i>	30
⑥ Cyclized polyisoprene	34	⑮ Ethylene-propylene rubber	28
⑦ Polyepichlorohydrin	35	⑯ Isobutene-isoprene copolymer	27
⑧ Styrene-butadiene copolymer (25 : 75)	33	⑰ Atactic poly-4-methyl-1-pentene	25
⑨ Styrene-butadiene block copolymer (25 : 75)	33	⑱ Poly-1,2-butadiene	25

く、この結果では環構造をとることによって r_c は大きくなっている。共重合体の r_c は、スチレンの r_c 値 (36 dyne/cm) および⑫と⑧を比較すればよい。共重合体の r_c はスチレンと⑫の r_c 値の中間の値になっている。共重合体の r_c は次式で表わされる。

$$r_c (\text{共重合体}) \cong \sum_1^{\infty} N_i r_{ci} \dots\dots\dots (7)$$

r_{ci} は共重合体中におけるモノマーの臨界面張力であり、 N_i はそのモル分率である⁶⁰⁾。

2成分のポリマーの混合物のヌレについては、ポリエチレンとポリメチルメタクリレート混合系についての実験がある。このような物質の接触角 θ は次式で表わされる。

$$\cos \theta = \phi \cos \theta_A + (1-\phi) \cos \theta_B \dots\dots\dots (8)$$

ϕ はA成分の容積分率で θ_A と θ_B はそれぞれA固体、B固体に対する液体の接触角である。上記の系についてポリエチレンの容積分率と $\cos \theta$ との間にはほぼ直線的な関係が得られ (8) が成立することが示されている⁶¹⁾。

プラスチックを成型する場合その表面層は内部と性質が変わってくる。このような表面層における性質の変化を接触角の測定を利用して研究している報告がある⁶²⁾。Schonhorn らは低、高エネルギー表面上で結晶化させたポリエチレンフィルムについての研究を行ない、フィルムを形成させる場合の基質に接触していた部分の結晶性を反射赤外線吸収スペクトルおよび透過赤外線吸収スペクトルで調べた。高エネルギー表面たとえば金基質上で作ったポリエチレンの表面層には、小さくまた無秩序に配向している球晶が存在し、テフロンのような低エネルギー表面基質上で作ったフィルムには球晶が少ない。しかし球晶の径は大きい。ATR 赤外線吸収スペクトルにおける 720 cm^{-1} と 730 cm^{-1} の吸収の比から求めた結晶性は、高エネルギー表面上で作ったポリエチレンの方がよい。このポリエチレンの方がぬれやすい⁶³⁾。

最近ホットメルト接着剤などの進歩により、熔融したポリマーによるヌレ性の問題が議論されるようになってきた。テフロンを熔融したポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体によるヌレのデータが報告されている。とくに熔融したポリマーのぬれ広がり方について詳しく観察している⁶⁴⁾。このような現象についての速度論的な考察もなされている⁶⁵⁾。

ヌレの全エネルギーつまり湿潤熱の測定も行なわれている。テフロンへのキサンからヘキサデカンに至る炭化水素同族体液体に対する湿潤熱のデータが報告されている。炭素数が 10 以上の液体に対しては $32 \pm 2 \text{ erg/cm}^2$ の値が、また 10 以下の液体では上記の値よりも大きい⁶⁶⁾。

繊維類の接触角に関しては最近 Rijke⁶⁷⁾ および Berch⁶⁸⁾ らのデータが報告されている。

3.3 表面改質とヌレ

プラスチックなどの表面を改質する方法としては、表面に適当な物質の吸着膜を作る方法、プラスチック中にやはり適当な物質を入れておく方法、表面を物理的なまたは化学的な方法で前処理する方法などが行なわれる。ある種の界面活性剤は有機液体と空気との界面に吸着して著しい界面活性を示す。したがってポリマーを過冷却な有機液体が高粘度の有機液体と考えると、ポリマーの表面に上記の界面活性剤を吸着させれば有効な表面改質となる。このような界面活性剤分子としてはフッ素原子を含む界面活性剤がよい。

有機溶剤中含フッ素界面活性剤を添加し、これにポリマーあるいはプラスチックを浸せきし、溶剤を蒸発させると非常にぬれにくい表面ができる⁶⁹⁾。

プラスチック中含フッ素界面活性剤を練り込んでおくと、界面活性剤分子がプラスチック表面に内部から拡散してきて集まり表面が非常にぬれにくくなる⁶⁹⁾。含フッ素界面活性剤以外の界面活性剤をプラスチック中に練り込んで表面改質を行なっている例も多い⁷⁰⁾。

物理的あるいは化学的な前処理の方法としてはサンドブラスト法⁷¹⁾、溶剤処理法^{72)~74)}、ガス炎法^{71), 75)~77)}、加熱空気法^{78), 79)}、硫酸クロム酸混液処理法⁸⁰⁾、放電処理法^{81)~83)}、紫外線照射法^{84)~86)}、放射線によるグラフト化^{87), 88)}、化学的なグラフト化⁸⁹⁾、プラズマジェット法⁹⁰⁾などが知られている。表面処理法については広く新保によりまとめられている⁹¹⁾。表面処理とヌレの変化についてはとくにポリエチレンを硫酸クロム酸混液処理、紫外線照射処理、放電処理の場合⁹²⁾、テフロン放電処理によるヌレの変化⁹³⁾、テフロン放電処理によるヌレの変化と表面物性の変化とを対応させ論じている報告がある⁹⁴⁾。

4 高エネルギー表面のヌレ

4.1 金属表面のヌレ

再現性あるヌレのデータを得るためには金属の表面を清浄にする必要がある。このような清浄表面を得る一つの方法は蒸着面であり、金と銀蒸着膜に対する水の接触角の測定がなされている。このような蒸着膜の形成直後は後退接触角は0で水によくぬれるが空气中に放置すると接触角の値は増加し水にぬれなくなる⁹⁵⁾。蒸着膜を放置しておく空气中に有機物質の蒸気が存在していると疎水化は著しい⁹⁶⁾。

再現性ある表面を得る方法としては研磨方法があり、機械的研磨により得られた表面のあらさと接触角の関係について Bikerman の報告がある⁹⁷⁾。研磨方法とヌレとの関係についてみると、アルミニウムの場合、電解研磨面のみが水に対して0の接触角を与えた⁹⁸⁾。とくに種々な金属の電解研磨の条件と得られた面の水に対する接触角のデータも発表されている⁹⁹⁾。これらの結果からは

金属表面を純粋にすると水に対してヌレやすい面になり、通常の金属表面が疎水的なのは、せっかく表面処理しても放置しておくふんい気によって疎水化されるということにより説明されている。もちろんふんい気中に有機物質が存在していれば表面が疎水化されることは前述の通りであるが、白金表面に対して無機ガスふんい気の効果を調べた結果によると、 O_2 , CO_2 , N_2 などが白金表面を疎水化する。とくに水中に存在している O_2 が疎水化に著しい影響を与えるという報告がある¹⁰⁰⁾。白金以外にも金、銀、銅の水によるヌレに及ぼす H_2 , N_2 , O_2 などの影響も調べられている¹⁰¹⁾。

Harkins は清浄な水銀表面上では水は拡散しないで有限の接触角を持つことを述べているが¹⁰²⁾、前述した Bartell⁹⁶⁾ らや Trevoy, Johnson⁹⁹⁾ の実験では表面処理した表面は水にぬれやすい結果になっており Harkins の結果とは一致していない。しかし Trevoy, Johnson の行なった電解研磨では表面に酸化物の形成が容易に考えられる。事実 Zisman らも金や白金などの貴金属を HNO_3 - H_2SO_4 でエッチすると酸化物が形成され水に対する接触角が低下することを観察している¹⁰³⁾。金属の場合とくに表面酸化物層はヌレに対して重要な影響を持つ。金は空気中あるいは酸素中で加熱しても酸化されない。たとえば酸素中で 900° に加熱しても酸化物が形成されることが X 線および電子回折の実験から確かめられている¹⁰⁴⁾。このことは熱力学的なデータからも明らかである¹⁰⁵⁾。したがって純粋な金属は親水性なのか疎水性なのかを調べる材料として適当であると考えられる。White は金を高温に加熱したのち $5^\circ C$ にし、この表面に十分に精製した水蒸気を凝縮させた。表面が親水性であれば凝縮した水はただちに薄膜になるが、疎水性の表面では水滴となり水の存在しない面がある。マッフル炉で $950^\circ C$, 2 hr 加熱した金表面は疎水性であることが上記の実験の結果認められた。そして純粋な金の表面は疎水性であると結論した。さらにこのことを確かめるために硝酸中でアノード酸化すると金は酸化されて親水性になる。しかし金をカソードとすればやはり疎水性である。そしてアノード酸化して親水化された金を $250^\circ C$ に空气中で加熱すると純粋な金の表面が得られ再び表面は疎水化することを観察している¹⁰⁶⁾。Erb も同様に種々な金属を表面処理すると親水性になるのは有機物のよごれが除去され、金属酸化物層が現われるため、この酸化物層を除去して純粋な金属表面にすると疎水性になると主張している¹⁰⁷⁾。これらの結果に対して金属表面が疎水性なのは有機物質のよごれが除去しきれないためであり純粋な金属表面は水にヌレということを Zisman らは報告している¹⁰⁸⁾。ふたたび Erb は Zisman の主張している有機物のよごれを除去するため長時間金、白金を加熱しヌレを測定した結果やはり疎水性であることを

観察している。このように最近になって金属は親水性なのか疎水性なのかというような単純な問題が混乱している状態である。

金属の水以外の有機液体によるヌレの問題で実用的な見地からも興味深い現象として自己疎液現象がある¹⁰⁹⁾。固体面が液体と接すると固体表面に液体分子の配向した吸着膜ができる。液体の分子構造が極性-非極性構造を持っていると、吸着膜の表面張力は液体の表面張力よりも小さくなる。このために有限の接触角が形成されるのが自己疎液現象の説明である。液体を除去したのちの金属表面の接触電位差を測定すると、液体を接触させる前の金属表面の接触電位差と異なっており、配向吸着膜の存在が自己疎液現象の原因であることがわかる¹¹⁰⁾。

4.2 臨界表面張力

ポリマーやプラスチック表面の場合と同様に、ガラスに対する各種液体の接触角の余弦と液体の表面張力との関係についてプロットしてみる。液体としては K_2CO_3 あるいは $CaCl_2$ 水溶液あるいは室温で液体の金属が用いられる。いずれの場合も $\cos \theta = 1$ に相当する液体の表面張力つまりガラスの臨界表面張力を求めると、73~75 dyne/cm となる。この値は水の表面張力の値と大体一致しており、ガラスの表面に吸着水が存在していることが推定される¹¹¹⁾。

周期律表で VI A グループつまり S, Se, Te などの臨界表面張力も求められており、それぞれ S の場合 orthorhombic で 30 dyne/cm, monoclinic で 30.5, amorphous で 31.5, Se の場合 hexagonal で 32, Te も同様な結晶構造のもので 35.5 の値である。臨界表面張力値と原子半径との関係をプロットするとほぼ直線関係が得られこの直線の外ソウ値から Po の臨界表面張力値が 38 dyne/cm になることが予想される¹¹²⁾。サファイヤの同様な値も求められている。

4.3 溶液によるヌレ

白金、雲母、シリカに対する陽イオン界面活性剤および陰イオン界面活性剤水溶液のヌレを調べてみると、シリカ-陰イオン界面活性剤水溶液の系を除いて、界面活性剤の臨界ミセル形成濃度の付近で一度ぬれにくくなり、再び濃度をますと水溶液にぬれるようになることが観察される¹¹³⁾。最初にぬれにくくなる濃度では固体表面に界面活性剤分子が単分子吸着して水溶液にぬれなくなり、ふたたびぬれやすくなる領域では界面活性剤分子の 2 分子層吸着膜が形成されていることが推定される。実際白金とクロム表面のデシルアミン水溶液に対する接触角とデシルアミンの吸着量との関係を調べてみると、吸着量のある値のところで接触角が最大となり、それ以上吸着量が増加するとふたたび接触角は減少してくる。接触角が最大になる濃度における吸着量が丁度単分子吸着量に相当することが確かめられている¹¹⁴⁾。このよう

な界面活性剤水溶液によるヌレは液の pH によって複雑に変化し、これは溶存している各種のイオンの競争吸着の効果を考慮することによって説明されている¹¹⁵⁾。シリカやガラスは陰イオン界面活性剤水溶液にはよくぬれるけれども、陽イオン界面活性剤水溶液にはぬれにくい。前述のように陽イオン界面活性剤分子が表面に吸着するためである。M-Saraga はシリカやガラス表面上へのドデシルトリメチルアンモニウムブロミドの吸着量を ^{14}C と ^{82}Br で標識して調べヌレとの関係を論じている。界面活性剤が低濃度のときは Br^- は吸着しない。また界面活性剤分子はシリカやガラス表面の SiOH 基と陽イオン交換吸着を行なう¹¹⁶⁾。

溶液によるヌレの現象は、潤滑などの実際的な問題に関連して液体の表面上における拡張性などと深い関連を持っている。液体中に適当な物質を添加する方法とつぎに述べるような固体表面上に吸着膜を作る方法などがある¹¹⁷⁾。

清浄なステンレススチール上の種々な油の拡張性に対するシリコン DC 510 を添加した場合の効果、添加剤の種類と油の拡張性との関係を調べた報告がある。油を非拡張性にするための有効な添加剤としてはシリコン、フロロエステル、アミン系の有機塩、高分子量の有機酸、アルコール、アミンそれから油可溶性セッケンなどがある¹¹⁸⁾。このような固体表面上における油の拡張性については、干渉顕微鏡法あるいはエリプソメトリー法などによって調べるとよい¹¹⁹⁾。

4.4 吸着膜とヌレ

金属などのように高エネルギー表面も、表面上に polar-nonpolar 構造を有する分子の吸着膜を作ることによって、高分子表面などのような低エネルギー表面に変えることができる。吸着膜を作る方法として3方法ある。これらの方法で作った吸着膜の水に対する接触角を測定したデータがある¹²⁰⁾。

吸着膜の表面被覆率と接触角との関係について調べるため、あらかじめ単分子吸着膜を作った表面を有機溶媒で洗浄し、吸着膜の陰去率による接触角の変化をみると、除去量が 50% に達するまでは接触角の変化はみられないが、50% を越すと接触角は急激に減少する¹²¹⁾。ガラス表面上に有機溶剤から脂肪酸を吸着させ吸着膜の状態を電子顕微鏡で調べてみると、まず最初不連続なパッチ状の脂肪酸単分子吸着層が形成される。溶液中に浸セキする時間あるいは濃度が増加するとパッチの面積が増加していく。このようにして観察された脂肪酸吸着膜の被覆率と接触角との間には直線的な関係が存在していることが示されている¹²²⁾。

疎水性吸着膜を作るにはフッ素原子を含む界面活性剤分子の吸着膜を作ることがもっとも有効である。完全にフッ素化された脂肪酸およびその末端基を分枝させた場

合、末端基のフッ素原子 1 個を塩素原子で置換した脂肪酸の炭素数を変えて臨界面張力を求め、表面における分子の配向や充テン度との関係からヌレを論じている報告がある¹²³⁾。金属の表面に吸着膜を作る場合、基質金属の熱処理によって吸着膜のヌレ性は変わってくる。金属の熱処理によって吸着膜の充テン度が変化するためらしい¹²⁴⁾。

5 あ と が き

本稿では比較的最近発表された論文を中心に、ヌレに関する基本的な現象、測定法の改良、低エネルギー表面および高エネルギー表面のヌレに関する実験結果を述べた。これ以外にも粉体のヌレの結果主として湿潤熱の測定結果⁵²⁾や熔融金属のヌレの現象¹²⁵⁾などについても最近かなり多くの論文が発表されている。

ヌレの理論的な研究については、界面における分子間相互作用の点から考察している Good らの理論および界面における分散力相互作用を考慮した Fowkes の理論などについてはすでに他誌に紹介してきたが¹²⁶⁾、Good や Fowkes 以来かなり多くの研究が行なわれている。たとえば臨界面張力と固体表面の物性との関係についての研究、Fowkes の理論から接触角の温度変化に対する解釈を試みた研究、ヌレの熱力学あるいは統計熱力学的な取扱、固体と液体の界面層における分子間相互作用の詳細な考察を行なっている研究などがある。

緒言の部でふれたように固体表面のヌレに密接に関係する重要な現象についての研究報告も数多いが、これらについては別の機会にまとめる予定である。

最近報告された論文をできるだけ多数紹介しようとしたので紙面のつごう上図面の引用を省略してしまった。詳細な結果については引用した文献を参照していただきたい。

(昭和 44 年 7 月 11 日受理)

文 献

- 1) 佐々木, 表面, **1** (1), 73 (1963); A.M. Gaudin, A.F. Witt, T.G. Decker, *Trans. AIME (Mining Ber.)* **226**, 107 (1963)
- 2) R.E. Johnson, Jr., R.H. Dettre "Adv. Chem. Ser.", No. 43, p. 112 (1964)
- 3) R.H. Dettre, R.E. Johnson, Jr. "Adv. Chem. Ser.", No. 43, p. 136
- 4) R.H. Johnson, Jr., R.H. Dettre, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1744 (1964)
- 5) A.M. Gaudin, A.F. Witt, "Adv. Chem. Ser.", No. 43, p. 202 (1964).
- 6) N. Sarkar, A.M. Gaudin, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2512 (1966)
- 7) C.O. Timmons, W.A. Zisman, *J. Colloid, Interface Sci.*, **22**, 165 (1966)
- 8) T.A. Elliott, L. Leese, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 22
- 9) A. Inaba, *Memoris Fac. Sci., Kyushu Univ.*, Ser

- C., 1, 1 (1948).
- 10) A. Inaba, *Memoris Fac. Sci., Kyushu Univ.*, Ser C., 1, 19 (1948)
 - 11) E. Rideal, F.R.S., J. Tadayon, *Proc. Roy. Soc., A* 225, 346 (1954)
 - 12) 川崎, 電試彙, 16, 545 (1952)
 - 13) P.N. Yiannos, *J. Colloid Sci.*, 17, 334 (1962)
 - 14) T.A. Elliott, M. Morgan, *J. Chem. Soc. (A)*, 1966, 558
 - 15) T.A. Elliott, M. Morgan, *J. Chem. Soc. (A)*, 1966, 563
 - 16) J.H. Schulman, G.A. Wolstenholme, *Trans. Faraday Soc.*, 47, 788 (1951)
 - 17) T.A. Elliot, M. Morgan, *J. Chem. Soc.*, 1966, 567
 - 18) T.A. Elliot, M. Morgan, *J. Chem. Soc.*, 1966, 570.
 - 19) F.M. Fowkes, W.D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 3377 (1940).
 - 20) N.K. Adam, *Adv. Chem. Ser.*, 1964 (43), 52
 - 21) N.K. Adam, G.E.P. Elliott, *J. Chem. Soc.*, 1962, 2206
 - 22) R.E. Johnson, Jr., R.H. Dettre, *J. Colloid Sci.*, 20, 173 (1965)
 - 23) H. Schonhorn, *Nature*, 210, 896 (1966)
 - 24) R.G. Aldrich, D.V. Keller, Jr., *J. Phys. Chem.*, 72, 1092 (1968)
 - 25) Langmuir *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 2400(1937)
 - 26) Tomlinson Fort, Jr., H.T. Patterson, *J. Colloid Sci.*, 18, 217 (1963)
 - 27) A.F. Lewis, *Eng. Mining J.*, 164, 81 (1963)
 - 28) R.F. Muraca, Anna P. Longwell, E.A. Burns, *Rev. Sci. Instr.*, 34, 479 (1963)
 - 29) K.G. Parvatikar, *J. Colloid Interfacial Sci.*, 23, 274 (1967)
 - 30) D.N. Staicopolus, *J. Colloid Sci.*, 17, 439 (1962)
 - 31) D.N. Staicopolus, *J. Colloid Sci.*, 18, 793 (1963)
 - 32) H. Schneider, *Z. Physik. Chemie*, 233, 305 (1966)
 - 33) V.G. Balashov, Yu. D. Egorova, *Ind. Lab. (U.S.S.R.)*, 31, 1699 (1966)
 - 34) C.F. Morel, *J. Sci. Instr.*, 43 (9), 647 (1966)
 - 35) J.A. Young, R.J. Phillips, *J. Chem. Educ.*, 43, (1), 36 (1966)
 - 36) A.W. Neuman, *Z. Physik. Chem. Neue Folge*, 43, 71 (1964)
 - 37) A.W. Neuman, *Z. Physik. Chem. Neue Folge*, 41, 339 (1964)
 - 38) G.W. Longman, R.P. Palmer, *J. Colloid Interfacial Sci.*, 24, 185 (1967)
 - 39) D.N. Staicopolus, *J. Colloid Interfacial Sci.*, 23, 453 (1967)
 - 40) R. Ehrlich, *J. Colloid Interfacial Sci.*, 20, 5 (1968)
 - 41) J. Allday, J.B. Raynor, *J. Sci. Instr.*, 39, 519 (1962)
 - 42) M. Müller, H. Schneider, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, 233, 1/2 (1966)
 - 43) N.W.F. Kossen, P.M. Heertjes, *Chem. Eng. Sci.*, 20, 593 (1965)
 - 44) P.M. Heertjes, N.W.F. Kossen, *Powder Technol.*, 1, 33 (1967)
 - 45) 佐貫, 久利, 太田, 織学誌 21, 91 (1965)
 - 46) 佐貫, 伊藤, 太田, 織学誌, 21, 506 (1965)
 - 47) W.D. Bascon "U.S. Naval Research Laboratory Report 6140", August 10 (1964); A.M. Schwartz, C.A. Rader, IVth C.I.D. Proceedings, Brussel (1964); W.C. Jones, M.C. Porter, *J. Colloid Interface Sci.*, 24, 1 (1967)
 - 48) 根本, 寺田, 油化学, 16, 339 (1967); 佐貫, 表面, 7, 316 (1969)
 - 49) Academi Nauk, Ykrainskol, SSR-1961, p. 155
 - 50) J.T. Davies, E.K. Rideal "Interfacial Phenomena" p. 51 (1961), Academic Press, New York.
 - 51) O. Novick, E. Shalem, *Experientia*, 20, 652 (1964)
 - 52) 角田, 化学と工業, 16, 41 (1963); 表面, 2, 91(1963)
 - 53) F.E. Bartell *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 778(1952)
 - 54) B. Roger Ray *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 62, 1220(1958)
 - 55) W.A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, 58, 236 (1954)
 - 角田, 高分子 17, 680 (1968)
 - 56) R.J.Roe, *J. Phys. Chem.*, 69, 2809 (1965)
 - 57) H.D. Keith, F.J. Padden, *J. Appl. Phys.*, 35, 1270, 1286 (1964)
 - 58) H. Schonhorn, F.W. Ryan, *J. Phys. Chem.*, 70, 3811 (1966)
 - 59) Tomlinson Fort Jr., *Adv. Ser.*, 1964(43), 302
 - 60) Lieng-Huang Lee, *J. Polymer Sci., A-2*, 5, 1103 (1967)
 - 61) J.E. McNutt, G.M. Andes, *J. Polymer Sci.*, XLV, 256 (1960)
 - 62) R.E. Cuthrell, *J. Appl. Polymer Sci.*, 11, 1495(1967)
 - 63) J.P. Luongo, H. Schonhorn, *J. Polymer Sci., A-2*, 6, 1649 (1968)
 - 64) H. Schonhorn, H.L. Erisch, T.K. Kwei, *J. Appl. Phys.* 37, 4967 (1966)
 - 65) T.K. Kwei, H. Schonhorn, H.L. Frisch, *J. Colloid Interface Sci.*, 28, 543 (1968)
 - 66) J.W. Whalen, W.H. Wade, *J. Colloid. Interface Sci.*, 24, 372 (1967)
 - 67) A.M. Rijke, *J. Colloid Sci.*, 20, 205 (1965)
 - 68) J. Berch, H. Peper, G.L. Drake, Jr., *Text. Res. J.*, 35, 252 (1965)
 - 69) N.L. Jarvis, R.B. Fox, W.A. Zisman, *Adv. Chem. Ser.*, 43, 317 (1964)
 - 70) A.J.G. Allan, *J. Colloid Sci.*, 14, 206 (1959)
 - 71) J.J. Zicarelli, *Modern Plastics*, 39 (2), 125 (1962)
 - 72) R.M. Herman, *Modern Plastics*, 39 (9), 153 (1962)
 - 73) 宮崎, 山崎, 第 2 回接着研究発表会 (1964)
 - 74) J.J. Bikerman, *J. Appl. Chem.*, 11, Part 3, 81 (1961)
 - 75) S. Leeds, *Modern Packaging*, 34 (2), 135 (1960)
 - 76) S. Leeds, *Adhäsion*, 6 (1), 11; (2), 73 (1962)
 - 77) 角田, 千葉, 福村, 第 7 回接着研究発表会 (1969)
 - 78) W.H. Kried, *US*, 2,632,921 (1953)
 - 79) F.J. Bockhoff *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, 50, 904 (1958)
 - 80) 斎藤, *Cemedine Review*, 4 (10), 2 (1963)
 - 81) K. Rossmann, *J. Polymer Sci.*, 19, 141 (1956)
 - 82) W.T.M. Johnson, *Official Digest*, 33, 1489 (1961)
 - 83) E.A. Smith, *SPE Journal*, 18, 157 (1962)
 - 84) British Cellophane Ltd., *Brit.*, 760, 611
 - 85) N. Niklas, *Ger.* 1,106,069
 - 86) L.E. Wolinski, *U.S.* 2,801,446
 - 87) 新保, プラスチック・エージ, 7, (4), 27 (1961)
 - 88) J.K. Pieke, *et al.*, *J. Polymer Sci.*, C, No. 1, 117 (1963)
 - 89) 中尾ら日本接着協会誌
 - 90) 松前, 山川, 第 6 回接着研究発表会 (1968)

- 91) 新保第1回ポリオレフィン接着討論会 (1968)
- 92) 角田, 千葉, 福村, 工化印刷中
- 93) 角田, 大場, 千葉, 福村, 工化, **71**, 1692 (1968)
- 94) 角田, 大場, 福村, 工化印刷中
- 95) F.E. Bartell, H. Cardwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 494 (1942)
- 96) F.E. Bartell, J.J. Smith, *J. Phys. Chem.*, **57**, 165 (1953)
- 97) J.J. Bikerman, *J. Phys. and Colloid Chem.*, **54**, 653 (1950)
- 98) 浅原, 後藤, 工化, **57**, 720 (1954)
- 99) D.J. Trevooy, H. Johnson, Jr., *J. Phys. Chem.*, **62**, 833 (1958)
- 100) I.N. Plaskin, S.I. Vladimiov, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **78**, 933 (1951)
- 101) S.V. Bessonov, *Trudy Inst. Gornog Dela, Akad. Nauk S.S.S.R.*, **1**, 242 (1954)
- 102) W.D. Harkins, "Physical Chemistry of Surface Films" p. 12 (1952); Reinhold Pub., Co., New York.
- 103) K.W. Bewing, W.A. Zisman, *Adv. Chem. Ser.*, **33** (1961)
- 104) D. Dlack, T. Dickinson, W.N. Mair, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1937 (1959); *J. Phys. Chem.*, **65**, 1470 (1961)
- 105) A. Glassner "The Thermodynamic Properties of the Oxides, Fluorides and Chlorides to 2500°K" Argonne National Laboratory Report ANL-5750
- 106) M.L. White, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3083 (1964)
- 107) R.A. Erb, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1306 (1965)
- 108) K.W. Bewing, W.A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **69**, 4238 (1965)
- 109) E.F. Hare, W.A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **59**, 335 (1955)
- 110) C.O. Timmons, W.A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1336 (1964)
- 111) D.A. Olsen, A.J. Osteraas, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2730 (1964)
- 112) D.A. Olsen, W. Moravec, A.J. Osteraas, *J. Phys. Chem.*, **71**, 4464 (1967)
- 113) D.J. O'Connor, J.V. Sanders, *J. Colloid Sci.*, **11**, 158 (1956)
- 114) R.J. Ruch, L.S. Bartell, *J. Phys. Chem.*, **64**, 513 (1960)
- 115) R.L. Merker, W.A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **56**, 399 (1952)
- 116) L. Ter-Minassian-Saraga, *Adv. Chem. Ser.*, **43**, 232 (1964)
- 117) M.K. Bernett, W.A. Zisman, *Adv. Chem. Ser.*, **43**, 332 (1964)
- 118) R.L. Cottingham, C.M. Murphy, C.R. Singleterry, *Adv. Chem. Ser.*, **43**, 341 (1964)
- 119) W.D. Bascom, R.L. Cottingham, C.R. Singleterry, *Adv. Chem. Ser.*, **43**, 355 (1964)
- 120) E.G. Shafrin, W.A. Zisman "Monomolecular Layer" Ed. by H. Sobotka (1954), Am. Assoc. Advancement of Sci., Washington D.C.
- 121) L.S. Bartell, R.J. Ruch. *J. Phys. Chem.*, **60**, 1231 (1956); *ibid.*, **63**, 1045 (1959)
- 122) L.O. Brockway, R.L. Jones, *Adv. Chem. Ser.*, **43**, 275 (1964)
- 123) M.K. Bernett, W.A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **71**, 2075 (1967)
- 124) W.D. Basom, *J. Colloid Interface Sci.*, **28**, 89 (1968)
- 125) 戸田, 角田, 表面, **4**, 659 (1966)
- 126) 角田, 戸田, 表面, **4**, 322 (1966); 高分子 **15**, 760 (1966)