高分子材料のぬれ

—主として機構論的取扱について—

角 田 光 雄*

1. 緒 言

固体表面のぬれは、印刷工学、顔料の分散、洗浄、染色、防水加工、接着など、またこの他にも固体と液体の界面が関係してくるような工業では、多少とも理解しておく必要がある現象である。

さらに界面における分子間相互作用という基礎的な立場からも興味深い問題である。

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ぬれであるから、この過程における自由エネルギー変化量なり、全エネルギー変化量がぬれの尺度になる。自由エネルギー変化量は $\gamma_l \cos \theta$ ¹⁾ で表わされ、全エネルギー変化量は湿潤熱²⁾ として求められる (γ_l は液体の表面張力、 θ は接触角である)。したがって、 $\gamma_l \cos \theta$ なり湿潤熱がぬれの尺度として用いられる。とくに自由エネルギー変化量 $\gamma_l \cos \theta$ を尺度とする場合、同一表面張力を有す液体に対するぬれは、接触角がその尺度となりうる。しかし一般的には、種々な表面張力の液体に対しても接触角は直観的にぬれの様子がわかるので、ぬれの尺度として従来より多く用いられている。

固体表面を Zisman は表面自由エネルギーの大小によって二つに分けた。その1は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/cm² 前後の表面で、このような表面を低エネルギー面という。その2は金属やセラミクス表面などのように表面自由エネルギーが 500 erg/cm² 以上の表面で、このような表面を高エネルギー表面という。ここではこのような分類によると低エネルギー表面に相当するわけであるが、高分子材料表面のぬれを説明する上でいくつかの考え方を紹介してみる。

2. モデル的取扱

Doss らは第1図に示したモデルを考え、ある関係を導いた。固体に付着している液体を引き離すとき、固体

第1図 Doss のモデル

表面の σ 部分には液体単分子膜が残ると考える。したがって液体を引き離れたあとには 2σ に相当する液体の表面が新たにつくられる。このために必要な仕事は $2\sigma\gamma_l$ である。一方液体と固体との付着のエネルギーは $\gamma_l(1 + \cos \theta)$ であるから、

$$2\sigma\gamma_l = \gamma_l(\cos \theta + 1) \quad (1)$$

となる。上式を $\cos \theta$ について解くと、

$$\cos \theta = 2\sigma - 1 \quad (2)$$

の関係が得られる。(2)式が Doss により導かれた式である³⁾。この式の誘導に当っては前述のように、 σ 部に吸着している液体の吸着膜の表面自由エネルギーは、液体の表面自由エネルギーに等しいと仮定しているが、この仮定が正しいためには少なくとも液体の分子が等方的な分子である必要がある。液体の分子が polar-nonpolar 構造 (たとえばアルコールなどのように) を持っているときは、吸着膜の配向を考慮しなければならぬ。polar-nonpolar 構造の分子が固体表面に配向吸着していると、その吸着膜の表面は polar な構造が露出しているところ、あるいは non-polar 構造が露出している所もあり、かならずしも液体の表面自由エネルギーに等しいとは置けない。

Doss の関係が成立するか否かについて Livingston はチェックしているが⁴⁾、接触角が 0 であるような系したがって $\sigma=1$ の場合のみであり、 $\theta>0$ 、 $\sigma<1$ に相当する条件で Doss の関係がはたして成立するか否かについての確かめのデータはない。

次に Doss のモデルを固体表面の溶液によるぬれの場合に適用し、このモデルから誘導される wetting isotherm を紹介する。

第2図に示してあるように、固体表面の polar な部分 ϕ へは、polar な分子 (水溶液などの場合には溶媒

* Teruo TSUNODA 日立中央研究所研究員・理博
Wettability of Polymers—Theoretical Treatments
of Wettability of Polymers

ϕ : 固体表面における polar な部分の割合
 X : 溶質分子の吸着している部分の割合
 P : X 部分中の polar な部分の割合
 ϕ_0 : 吸着膜 PX 部中の polar な部分の割合

第2図 溶液による固体面のぬれのモデル

である水分子) と, polar-nonpolar 分子 (溶質) の polar 部が吸着すると仮定する。固体表面の残りの部分 $(1-\phi)$ 部には全然吸着が行なわれないところと, polar-nonpolar 分子の nonpolar 部による吸着があるとする。polar-nonpolar 分子つまり溶質分子の吸着している面積の全面積に対する割合が X であるが, このうち PX 部は固体面の polar 部に属し, $(1-P)X$ 部は non-polar 部に属している。さらに PX 表面のうち $P\phi_0X$ 部には, 吸着膜上にさらに polar な分子が吸着しているとする。このようなモデルに従って, 液体を固体面から引き離すときの仕事を計算し, Doss の場合と同様に, 付着の仕事に等しいと置いて, 接触角について解くと,

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{lv} + \gamma_{lv}^*}{\gamma_{lv}} (\phi + aX) - 1 \quad (3)$$

$$a = 1 + \phi_0 P - 2P$$

となる。 γ_{lv}^* は溶媒の表面張力で水溶液の場合には水の表面張力である。(3) 式で $\gamma_{lv} = \gamma_{lv}^*$, $X=0$ とすると Doss の式に一致する。Doss の式における σ は (3) 式における ϕ , つまり固体表面のうち, polar 部の割合に相当しているが, その本質的な意味は, 固体と液体との付着の仕事と, 液体の凝集力の比, すなわち液体の凝集力を基準とした固体と液体間の付着仕事に相当する。

さて (3) 式の X は溶質の吸着量に比例するとし, この吸着量を Gibbs の吸着等温式より求め, さらに吸着量と溶質の濃度との間に大体 Langmuir の等温式が成立していることから吸着量を溶質の濃度に置きかえると,

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{lv} + \gamma_{lv}^*}{\gamma_{lv}} \left(\phi + \frac{C}{A+BC} \right) - 1 \quad (4)$$

が得られる。ここで C は溶質の濃度で, A と B は実験によりきまる定数である⁹⁾。

実際 (4) 式の関係がパラフィンとアルコール同族体, 水溶液および界面活性剤水溶液の系について成立することが確かめられている⁹⁾。実例を第3図に示す。

上記のモデルはプラスチックの表面を処理して水に対

実線 : (4) 式よりの計算値
 点 : 実験値

第3図 n -プロピルアルコール水溶液によるパラフィンのぬれ

するぬれを変化させる場合, 表面処理の度合とぬれとの間の関係にも適用できる⁹⁾。

3. 臨界表面張力⁹⁾

テフロンのような低エネルギー表面に対して, 同族体の関係にある n -アルカンの接触角を測定し, n -アルカンの表面張力に対して接触角の余弦をプロットすると第4図に示したように直線的関係が得られる。この直線と $\cos \theta = 1$ との交点に相当する表面張力の値をその固体表面の臨界表面張力 γ_c という。つまり γ_c 以下の表面張力の液体はその固体表面上をぬれ広がり接触角は 0 となる。 γ_c 以上の表面張力を持つ液体はこの固体面

第4図 n -アルカンによるテフロンぬれ

× : n -アルカン, ○ : 種々な炭化水素,
 ● : エステル, ■ : フッ素化合物,
 △ : その他の種々な液体

第5図 種々な液体によるテフロンぬれ

上をぬれ広がることができないで有限の接触角を示す。Zisman は、この γ は固体表面に特有の値であり、 γ の大小によって固体表面のぬれが評価できるとした。

同族体の関係にない一般の液体の表面張力と接触角の余弦との間には第5図に見られるように、表面張力がある値以上になると折れ曲ってくる。このような関係はテフロン以外でもフッ素原子が導入されているポリマー表面の場合に見られている。表面張力の大きい液体は概して水素結合可能な液体が多く、接触角の余弦と表面張力の関係が、液体の表面張力が大きい場合に直線関係からずれてくるのは、固体表面の分子と液体分子間の弱い水素結合によるものであると考えられる。フッ素樹脂などに見られる第5図の関係以外では、接触角の余弦と一般の液体の表面張力の関係は、1本の直線とはならないが、幅をもたせれば第6図のように直線関係が得られる場合もある。このような場合には、 γ の決定は多少正確さを欠くけれども、 $\cos \theta = 1$ との交点のうち表面張力の小さい側の値を γ として便宜的に採用する。

上記のようにしてきめられた γ は固体表面の組成に依存する。一例として固体表面の組成の変化と γ との関係を示す。これはポリエチレンの水素を塩素なり、フッ素などで徐々に置換した場合の γ の値の変化を示している。ポリエチレンの水素を100% フッ素原子で置換したものはテフロンである。一方塩素の場合は、立体障害などにより100%置換したポリマーはでき

第6図 プラスチックの種々な液体によるぬれ

第7図 ハロゲン原子で置換されたポリエチレンのハロゲン原子置換量と臨界表面張力

ないので、perchloropentadienoic acid ($\text{CCl}_2=\text{CCl}-\text{CCl}=\text{CCl}-\text{COOH}$) の吸着膜をガラスか白金表面上につくって代用した。第7図で、置換された水素の原子百分率が0のものはポリエチレンに相当し、100%置換されたものはテフロンおよび perchloropentadienoic acid の吸着膜に相当する。

白金面上につくられた perfluorolauric acid ($\text{F}_3\text{C}(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$) の吸着膜に対しぬれを測定してみるとテフロン表面よりもはるかにぬれにくい。perfluorolauric acid 吸着膜の表面は $-\text{CF}_3$ グループでおおわれている。この表面がテフロンよりもぬれにくいことは、 $-\text{CF}_3$ 面の方が $-\text{CF}_2-$ 面よりもぬれにくいことである。これと同様な関係は、 $-\text{CH}_3$ 面と $-\text{CH}_2-$ 面の場合にもみられる。この場合の $-\text{CH}_3$ 面は *n*-hexatriacontane のような高級パラフィン単結晶のへき開面を利用する。

$-\text{CH}_3$ 表面、 $-\text{CF}_2-$ 表面、 $-\text{CF}_2\text{H}$ 表面、 $-\text{CF}_3$ 表面のぬれの差をみると、 $-\text{CH}_3 < -\text{CF}_2- < -\text{CF}_2\text{H} < -\text{CF}_3$ 面の順でぬれにくさが増す。なお $-\text{CF}_2\text{H}$ 面は $\text{HF}_2\text{C} \cdot (\text{CF}_2)_n\text{COOH}$ の吸着膜を利用する。これらの結果から、フッ素化表面は非常にぬれにくいことがわかる。フッ素化された表面のうちでも $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$ の吸着膜、すなわち、 $-\text{CF}_3$ 表面（表面がフッ素原子で完全におおわれている）はすべての固体面のうちでもっともぬれにくい。実際、前述したような方法で γ を測定してみると約 6 dyn/cm で非常に小さい値である。つまり液体の表面張力が 6 dyn/cm よりも小さくないとこの固体面上をぬれ広がることができないわけで、こんなに小さい表面張力を持っている液体はほとんどないから、大体すべての液体によりぬらされないといえる。

低エネルギー面に対して求められた γ の値を、表面組成に従って分類した結果を第1表に示す。表からわかるように、フッ素原子からなる表面の γ がいちばん小さく、以下 hydrocarbon からなる表面、chloro-carbon の表面、nitrated hydrocarbon の表面の順で γ が大きくなっている。 γ の小さい fluorocarbon 表面のなかでは、 $-\text{CF}_3$ の面がもっとも γ が小さい。しかし $-\text{CF}_3$ の F を H で置きかえたと、 γ の値は2倍以上増加する。フッ素原子に対する水素原子の割合が増すと γ の値も増加する。次に炭化水素からなる表面では、 $-\text{CH}_3$ 面がもっとも γ が小さい。しかし $-\text{CH}_3$ 面でも、*n*-hexatriacontane 単結晶へき開面のように $-\text{CH}_3$ が密に配向した表面の方が、脂肪酸吸着膜により得られる $-\text{CH}_3$ 面 (*n*-hexatriacontane のへき開面よりも $-\text{CH}_3$ のつまり方は密でない) よりも γ が小さい。また fluorocarbon 表面の場合と同様に $-\text{CH}_3$ よりも $-\text{CH}_2-$ (polyethylene) 面の方が γ が大きくなるし、さらに $-\text{CH}_2-$ と $-\text{CH}-$ (飽和炭化水素のなかに benzene ring を導入することを意味する。たとえば

第1表 プラスチックの表面組成と γ_c (dyn/cm)

表 面 組 成	γ_c
A. Fluoro carbon surfaces	
-CF ₃	6
-CF ₂ H	15
-CF ₃ and -CF ₂ -	17
-CF ₂ -	18
-CH ₂ -CF ₃	20
-CF ₂ -CFH-	22
-CF ₂ -CH ₂ -	25
-CFH-CH ₂ -	28
B. Hydro carbon surfaces	
-CH ₃ (crystal)	22
-CH ₃ (monolayer)	24
-CH ₂ -	31
-CH ₂ and -CH=	33
-CH= (phenylringedge)	35
C. Chlorocarbon surfaces	
-CClH-CH ₂ -	39
-CCl ₂ -CH ₂ -	40
-CCl ₃	43
D. Nitrated hydrocarbon surfaces	
-CH ₂ ONO ₂ (crystal)[110]	40
-C(NO ₂) ₃ (monolayer)	42
-CH ₂ NHNO ₂ (crystal)	44
-CH ₂ ONO ₂ (crystal)[101]	45

polystyrene の表面) とからなる面では γ_c が大きくなる。-CH₂- のみから成る面 (naphthalene のへき開面) のように phenyl 基からなる表面は γ_c が大きい。hydrocarbon の水素原子を塩素で置換 (chlorocarbon の表面) していくとさらに γ_c は大きくなる。表面に amino 基や nitro 基が導入 (nitrated hydrocarbon 表面) されると γ_c はいっそう大きくなる。

いままでは液体によるポリマーのぬれについて述べたが、溶液によるぬれの場合に Zisman のプロット (接触角の余弦と液体の表面張力の関係) がどうなるかについて述べる。プラスチックのように、水にぬれにくい面も、wetting agent 水溶液にはぬれるようになる。これについての Zisman らの考え方を説明する。プラスチックなどを wetting agent 水溶液に浸すと、表面に wetting agent 分子が吸着するが、その際炭化水素を固体面に向けてるように配向して吸着する。そうすると固体表面は親水性の基でおおわれるようになる。つまり低エネルギーの固体面が高エネルギー面になる。一方 wetting agent の水溶液は表面張力が小さい。したがってこのような溶液がぬれ広がることのできるわけである。つまり wetting agent の吸着により、低エネルギー

- A アニオン活性剤
 ○: sodium *di-n*-butyl sulfosuccinate
 ●: sodium *di-n*-octyl sulfosuccinate
 △: sodium *p*-decyl benzene sulfonate
 ▲: sodium *di* nonyl naphthalene sulfonate
 □: sodium lauryl sulfate
- B アニオン以外の活性剤
 △: Cetyltrimethyl ammonium bromide
 ×: nonyl phenoxy polyoxyethylene ethanol
 田: ethanol
 ■: 1-butanol
 ○: 1, 4-dioxane

第8図 ポリエチレンの wetting agent 水溶液によるぬれ

ギー面が高エネルギー面になることと、溶液自体の表面張力が小さいという二つの因子により固体表面がぬれるようになる。溶液の場合に表面張力と $\cos \theta$ との関係を第8図に示す。水溶液の場合には、表面張力のある値の所で $\cos \theta$ との関係に折れ点が表われる。このような折れ点はアニオン活性剤の場合には非常にシャープであり、カチオンおよび非イオン活性剤の場合も同様である。しかしエタノールや 1,4-dioxane などではこの折れ点ははっきり表われない。界面活性剤の場合における折れ点は cmc (臨界ミセル形成濃度) に相当している、したがって cmc の存在しないエタノールなどでは折れ点が表われてこない。またこの折れ点が表われてくる機構については、明りょうな説明が Zisman らにより与えられていない。

今まで述べてきたように同族体の関係にある液体の表面張力と $\cos \theta$ との間には、直線関係が得られるが、その他の場合、たとえば種々な液体によるぬれや、溶液によるぬれの際には必ずしも一義的にきまる直線関係は得られない。かりに直線関係がなりたつとしてもその物理的意味は明らかでない。また γ_c は、溶液などの場合には溶質の吸着などにより変わり、それが溶液によるぬれの説明にもなっているわけで、Zisman が述べているように γ_c は必ずしも固体表面の特性値であるとはいえない。しかし Zisman らの非常に多くの実験結果よりまとめられた第1表は、プラスチックなどのぬれに対して定性的な判断の材料としては有用である。

4. 分子定数を用いたぬれの記述

前述したように、Zisman らは広範な研究結果から γ_c を定義し、この γ_c の値によって固体表面のぬれを

考察した。Zisman の γ_s はたぶん経験的な性格をもつものであるが、Good らは、Fowler らの界面における付着エネルギーなどを計算した結果を利用してよりミクロな立場から固体～液体界面現象を考察した⁹⁾。

Good らは今問題にしている固体と液体の界面に特有なパラメータ Φ を次のように定義して接触角を求めた。

$$\Phi = \frac{\Delta E_{ab}^a}{(\Delta E_a^a \Delta E_b^b)^{1/2}} \quad (5)$$

$\Delta E_{ab}^a = \varepsilon_{ab} - \varepsilon_a - \varepsilon_b$: Total energy of adhesion,

ε_{ab} : $a \sim b$ 間の界面全エネルギー,

$\Delta E_n^a = 2\varepsilon_n$: Total energy of cohesion ε_n , n の表面全エネルギー

(5) 式の関係は溶液中における分子間エネルギーを記述する際用いられる Berthelot の幾何平均法則を応用したものである。(5) 式中の ΔE_{ab}^a や ΔE_a^a などは、2 分子間の相互作用ポテンシャルをきめてやれば、Fowler と Guggenheim の計算方法¹⁰⁾ を応用すれば求められる。2 分子間の相互作用ポテンシャルとして Lenard-Jones ポテンシャルを用いて ΔE_{ab}^a などを計算し、それを (5) 式に代入すると (6) 式のようになる。

$$\Phi = \frac{A_{ab}}{(A_{aa} \cdot A_{bb})^{1/2}} \cdot \frac{d_{AA} \cdot d_{BB}}{d_{AB}^3} \quad (6)$$

A_{ab} ...などは Lenard-Jones ポテンシャルに出てくる引力定数であり、この項は Berthelot の関係を用いると 1 になる。分子が hexagonal パッキングの場合、分子の中心を通る平面間の距離 d_{AA} ... は分子間の平衡距離 d_{aa} ... に比例するから、 d_{AA} ... を d_{aa} ... に書きなおし、さらに分子容で置きかえると (6) 式は

$$\Phi = \frac{4V_a^{1/3} V_b^{1/3}}{(V_a^{1/3} + V_b^{1/3})^2} \quad (7)$$

となる。 V_a は a 分子の分子容で、 V_b は b 分子の分子容である。ここでそれぞれの分子容が既知であれば、 Φ は計算によって求めることができる。

この Φ を用いて界面エネルギーを記述すると、

$$\varepsilon_{ab} = \varepsilon_a + \varepsilon_b - 2\Phi \sqrt{\varepsilon_a \varepsilon_b} \quad (8)$$

の関係が得られる。界面自由エネルギーも同様に

$$\gamma_{ab} = \gamma_a + \gamma_b - 2\Phi \sqrt{\gamma_a \gamma_b} \quad (9)$$

となる。ここで γ_{ab} は $a \sim b$ 間の界面自由エネルギー、 γ_a と γ_b はそれぞれ a 分子および b 分子の表面自由エネルギーである。

上述のように Φ は計算できるから、(9)式を用いて、 γ_a および γ_b が既知ならば $a \sim b$ 間の界面張力を計算することができる。こうした計算値と実測値がどの程度合うかの例を第 2 表に示す。

Good らは、2 液体間の界面張力の計

算値と実測値は、界面張力測定の困難さを考えれば第 2 表に示した結果はよい一致であると述べているが、 $(C_4F_9)_2N \sim$ ベンゼン系などではそれほどよい一致とはいえない。

(6)式から(7)式を求める際に行なった仮定(Berthelot の関係を利用すること)をやめて Φ を厳密に定義すると、

$$\Phi = \frac{4V_a^{1/3} V_b^{1/3}}{(V_a^{1/3} + V_b^{1/3})^2} \times \frac{\sum A_{12}}{(\sum A_{11} \cdot \sum A_{22})^{1/2}} \quad (9)$$

となる。 $\sum A_{11}$... は Lenard-Jones ポテンシャルにおける r^{-6} に比例する attraction 定数であり、そのうちわけは、

$$\sum A = A_{\text{dispersion}} + A_{\text{induction}} + A_{\text{dipole orientation}} \quad (10)$$

である。それぞれの attraction 定数の式を代入して Φ を書くとかなり複雑な式になるが、もし注目している系の分子が双極子能率が 0 で London の分散力のみによって引力がきまるとすると、 Φ は、

$$\Phi = \frac{4V_a^{1/3} V_b^{1/3}}{(V_a^{1/3} + V_b^{1/3})^2} \times \frac{2(I_a I_b)^{1/2}}{I_a + I_b} \quad (11)$$

となる。 I はイオン化エネルギーである。

次に目的とする接触角 θ と Φ との関係述べる。固体表面におかれた液滴について成立する Young の式は、

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_s - \gamma_{sl} - \pi_s \quad (12)$$

である。 γ_s は真空中における固体表面自由エネルギーである。 γ_{sl} と γ_{lv} はそれぞれ固体～液体界面エネルギーと液体の表面自由エネルギーである。 π_s は吸着した分子の spreading pressure で $\pi_s = \gamma_s - \gamma_{sv}$ である。 γ_{sv} は固体と蒸気との間の界面自由エネルギーである。(12) と (9) 式とから Φ と θ との関係を求めると、

$$\cos \theta = 2\Phi \sqrt{\gamma_s \gamma_{lv}} - 1 - \frac{\pi_s}{\gamma_{lv}} \quad (13)$$

となる。 π_s が非常に小さければ、

$$\cos \theta = 2\Phi \sqrt{\gamma_s \gamma_{lv}} - 1 \quad (14)$$

となる。 π_s については Zisman らが検討した結果がある¹¹⁾。ある固体面上での液滴の接触角と、液体の表面張力とは (14) 式のような関係がある。つまり $\cos \theta$ は $1/\sqrt{\gamma_{lv}}$ と直線関係にある。テフロン の表面について

第 2 表 Good らによる計算結果と実測値との比較

液体 A	液体 B	γ_a	γ_b	γ_{ab}	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$	$\gamma_{ab} \text{ calc.}$
$(C_4F_9)_2O$	benzene	12.2	28.85	5.7	0.96	0.97	4.7
$(C_4F_9)_2O$	n-heptane	12.2	20.4	3.6	0.95	0.99	1.3
$(C_4F_9)_2N$	benzene	16.8	28.85	6.4	0.89	0.97	2.9
$(C_4F_9)_2N$	n-heptane	16.8	20.4	1.6	0.96	0.99	0.6

$\Phi_{\text{calc.}}$ は (7) 式よりの計算値、 $\gamma_{ab} \text{ calc.}$ は $\Phi_{\text{calc.}}$ と (9) 式とから計算した値

第9図 テフロンに対する接触角と液の表面張力との関係

種々な液体を用いて (14) 式を確かめた結果を第9図に示す¹²⁾。Zisman の結果では、 $\cos \theta$ は γ_{lv} と直線関係にあるとしていたが、同族体の関係にある液体の場合には確かに直線関係が成立しているけれども、一般の液体に対してはきれいな直線関係は成立していない。この点 Good らの結果はやや一般性がある。しかしさまざまな系に ϕ を一義的に決定することは困難であるし、 ϕ を求める際の種々な仮定が問題である。 ϕ が求まっていると接触角だけでなく、 ϕ と湿潤熱の値とから次式によって固体表面エネルギーなどが求められる。

$$\epsilon_s = (\epsilon_l - \Delta H)^2 / 4\epsilon_l \phi^2 \quad (15)$$

ϵ_s と ϵ_l は固体と液体の表面エネルギーで ΔH は湿潤熱である。Good らはテフロンや黒鉛についてそれぞれ 56~69 dyn/cm および 120~150 dyn/cm の表面エネルギーの値を得ている⁹⁾。

5. 分散力による取扱

最近 Fowkes は界面に作用する種々な相互作用のうち、分散力に起因するもののみに着目して、ぬれや固体表面エネルギーなどを求める興味深い方法を提案している。表面張力は表面層間の attractive force の尺度であると考え、さらに attractive force には加成性が成立すると考える。飽和炭化水素などでは分子間力は London の分散力のみから成っており、したがって表面張力の値すべてが分散力によるものとしてよい。一方一般の物質は分散力に加えるに他の種々な力が関係してくる。たとえば水銀などの場合には分散力の他に金属結合によるものなど、また、水などでは dipole 相互作用 (主として水素結合) によるものなどが加わる。しかし、分散力は他の分子間力によって見出されないで、分散力と他の力との間には加成性が成立すると考えてよい。したがって、水の表面張力 γ_{H_2O} のうちわけは、

$$\gamma_{H_2O} = \gamma_{H_2O}^d + \gamma_{H_2O}^h \quad (16)$$

となり、水銀の表面張力 γ_{Hg} は、

$$\gamma_{Hg} = \gamma_{Hg}^d + \gamma_{Hg}^m \quad (17)$$

となる。 $\gamma_{H_2O}^d$ や γ_{Hg}^d はそれぞれ分散力による表面張力への寄与、 $\gamma_{H_2O}^h$ は水素結合による。また γ_{Hg}^m は金属結合による表面張力への寄与を示す。Fowkes による取扱は、分散力による項のみを用いて、実際問題での相互作用を論ずる方法である。この方法による取扱をまず液体~液体界面に適用した場合を述べてみる。内部と種々な性質が異なっている表面層は、大体1分子層程度の厚さにあるものと考えてよい。2液界面においては、これらの層はそれぞれ自分自身の内部への引力と、他の相による引力を受けている。もし内部への引力の方が他の液体による引力よりも大きい場合には、この表面 (界面層) の分子間距離は、内部における分子間距離よりも大きくなり、この層には張力が働くことになる。一方、この逆の場合には、表面層中の分子間距離は内部のそれより短くなり、2次元の圧力が働いていることになる。そして界面張力は、二つの液体のそれぞれの表面層における張力の和と考えられる。これらの表面層の張力は、表面張力から他の液体による分散力のみを考えた引力を減じたものである。つまり表面張力と他の液体による張力は符号が反対であるからである。この分散力で表わした他の液体による引力は、Berthelot の幾何平均の考えを用いると $\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d}$ で表わせる。したがって、二つの液体の界面における1なる液体の表面 (界面層) の張力は、 $\gamma_1 - \sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d}$ であり、2なる液体の表面 (界面層) の張力は、 $\gamma_2 - \sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d}$ である。したがって界面張力 γ_{12} は

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} \quad (18)$$

となる。この式は前述の Good らの式によく似ている。Good らの $2\phi\sqrt{\gamma_s \gamma_l}$ は種々な種類の相互作用を含んでいるが、Fowkes はその中でとくに分散力のみを取り出して界面張力を表わした。飽和炭化水素と水の系についてこの考えを適用してみる。2なる液体として飽和炭化水素を考えると表面張力 γ_2 は γ_2^d としてよいから、飽和炭化水素と水の界面について実測した界面張力から $\gamma_{H_2O}^d$ を求めてみると、 $\gamma_{H_2O}^d = 21.8 \pm 0.7$ dyn/cm となる。同様に水銀と飽和炭化水素の界面張力から γ_{Hg}^d を求めると、 $\gamma_{Hg}^d = 200 \pm 7$ dyn/cm となる。水の場合には 51.0 dyn/cm が $\gamma_{H_2O}^d$ であり、水銀では 284 dyn/cm が γ_{Hg}^d である。今述べたように、飽和炭化水素は他の液体や固体の分散力を求める際の標準物質として利用できる。分散力を用いて接触角を表わすと

$$\cos \theta = -1 + 2\sqrt{\gamma_s^d} \times \frac{\sqrt{\gamma_l^d}}{\gamma_{lv}} - \frac{\pi_s}{\gamma_{lv}} \quad (19)$$

となる。 π_s を省略すると、 $\cos \theta$ と $\sqrt{\gamma_l^d / \gamma_{lv}}$ との間には直線関係が成立することが期待される。実際に種々な固体表面について求めてみると第10図に示すように直接関係が成立していることが認められる。この直線を $\theta = 0$ まで外挿とすると (19) 式からわかるように、

△: polyethylene, □: paraffin wax,
○: C₃₆H₇₄,
■: fluorododecanoic acid monolayers on Pt.

第10図 分散力による取扱

第3表 γ_s^d の値

固 体 表 面	γ_s^d (erg/cm ²)
φ-dodecanoic acid on Pt	10.4
φ-dodecanoic acid on Pt	13.1
Polyhexafluoropropylene	18.0
Polytetrafluoroethylene	19.0
n-C ₃₆ H ₇₄ wax crystal	21.0
n-octadecyl amine on Pt	22.2
paraffin wax	25.5
Polytrifluoromonoethylen	30.8
Polyethylene	35.0
Polystyrene	44.0

γ_s^d が求められる。固体表面張力のうちで分散力に起因する値が求められる。この値は Zisman の臨界面張力 γ_c に形式的には対応する値であるが、 γ_c と多少異なった値が得られている¹³⁾。このような方法で求められた γ_s^d の値を第3表に示す。

分散力の概念を用いると接触角や γ_s^d の他に湿潤熱、吸着熱、Long range attractive force などが計算できる¹⁴⁾。Fowkes は主として Zisman の実験結果を利用して彼の理論をチェックしているので高エネルギー表面についての検討はない。これらの点は今後の問題として残っている。ただ種々な相互作用に影響されない分散力を用いて、ぬれを考えている点興味深い。

6. 溶液論類似の取扱

最後に、溶液論を利用した取扱について紹介する。Deacon は液体の混合とぬれを類似した現象と考え、ぬれの問題を考察している。

nonpolar で小さい分子の場合には、混合に伴う Helmholtz の自由エネルギー変化は

$$\Delta F_{mix} = RTx_1 \ln x_1 + RTx_2 \ln x_2 + \phi_1 \phi_2 V_m (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (20)$$

で表わされる。ここで

$$\phi_1 = x_1 V_1 / (x_1 V_1 + x_2 V_2), \quad \delta_1 = (\Delta U_1 / V_1)^{1/2}, \\ V_m \approx (V_1 + V_2) / 2$$

である。 x_i はモル分率で、 V はモル容積 (厳密には partial molar volume), ΔU は液体の蒸発の internal latent heat である。ぬれによる excess free energy 変化 ΔF_{wet}^E は、excess な内部エネルギー変化およびエントロピー変化などにより

$$\Delta F_{wet}^E = \Delta U_{wet}^E - T \Delta S_{wet}^E \quad (21)$$

と表わせる。 ΔF_{wet}^E はぬれによる容積変化が無視できれば、Gibbs の excess 自由エネルギー変化 ΔG_{wet}^E に等しいとおける。一方 ΔU_{wet}^E は上に述べた液体の混合の場合と同じように考えると、

$$\Delta U_{wet}^E = \phi_1 \phi_2 a_m (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (22)$$

$\phi_1 \dots$ は前に定義した ϕ と同じ意味である。ただこの場合 ϕ は2次元に対応した値を用いる。 $\Delta G_{wet} = \gamma_{12} - (\gamma_1 + \gamma_2)$ であり、 $(\gamma_{12}$ は相1と2の間の界面張力、 γ_1 および γ_2 は1および2の表面張力、ここで相1は固体で相2が液体)

$$\Delta G_{wet}^E = \Delta G_{wet} - \Delta G_{wet}^0 = \gamma_{12} - (\gamma_1 + \gamma_2)$$

$$\text{ただし } \Delta G_{wet}^0 = -2\gamma_2$$

$$\Delta G_{wet}^E = \gamma_2 (1 - \cos \theta) \quad (23)$$

したがって

$$\gamma_2 (1 - \cos \theta) = \phi_1 \phi_2 a_m (\delta_1 - \delta_2)^2 - T \Delta S_{wet}^E \quad (24)$$

ここで $a_m (\delta_1 - \delta_2)^2 \approx V_m (\delta_1 - \delta_2)^2$, $a_1 \approx a_2$, $\phi_1 \approx \phi_2$ とおくと

$$\gamma_2 (1 - \cos \theta) = K \cdot V_m (\delta_1 - \delta_2)^2 + k \quad (25)$$

となる。(25) 式について右辺と左辺との直線性が種々なポリマー表面のぬれの場合に確かめられている¹⁵⁾。ここでの取扱は、粗い近似や、種々な仮定が含まれているので、一般的な場合について適用するのは困難であるが、液体の混合現象と類似の立場でぬれを考察している点興味深い。この方面からの、ぬれの理論へのアタックも一つの方法であると思われる。

文 献

- 1) 実験化学講座, “界面化学” 丸善; 佐々木恒孝, 角田光雄: 高分子, 10, 865 (1960)
- 2) 角田光雄: 化学と工業, 16, 41, (1962)
- 3) K. S. Doss et al.: *Proc. Ind. Acad. Sci.*, A7, 117 (1938)
- 4) H. K. Livingston: *J. Phys. Chem.*, 48, 120 (1944)
- 5) T. Sasaki, H. Kumanomido, T. Tsumoda: *2nd Int. Congress. Surface Activity*, III, 153 (1957) Butterworths, London.

- 6) T. Sasaki, T. Tsunoda: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 450 (1963); T. Tsunoda: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 445 (1963)
- 7) T. Sasaki, T. Semiya, T. Tsunoda: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1570 (1962)
- 8) W. A. Zisman, "contact Angle, wettability and Adhesion" *Adv. Chem Series*, **43**, Am. Chem. Soc., (1964)
- 9) L. A. Girifalco, R. J. Good: *J. Phys. Chem.*, **61**, 904 (1957)
- 10) R. Fowler, E. A. Guggenheim: "Statistical Thermodynamics" 445 (1956)
- 11) H. W. Fox, W. A. Zisman: *J. Colloid Sci.*, **7**, 428 (1952)
- 12) R. J. Good, L. A. Girifalco: *J. Phys. Chem.*, **64**, 561 (1960)
- 13) F. M. Fowkes: *J. Phys. Chem.*, **66**, 382 (1962)
- 14) F. M. Fowkes: *I & EC*, **56**, No. 12, 40 (1964)
- 15) R. F. Deacon: *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1014 (1957)

正会費・「高分子化学」誌購読費変更のお知らせ

昭和 41 年 5 月 21 日の通常総会におきまして、昭和 41 年 7 月 1 日から、正会費、高分子化学購読費が下記のように変更されましたのでお知らせいたします。

正会費 年額 2200 円

「高分子化学」購読費 年額 2000 円

なお、入会金および海外高分子購読費は現行どおりで変更はございません。

近年の高分子の科学技術ならびに工業の発展は刮目に価すべきものがあり、一般国民の生活文化の中に“高分子科学”の恩恵が深く浸透してきておりますことは、周知のことでございます。また、今秋、日本で開かれます国際高分子会議をひかえて、わが国の高分子学界も活発化してきております。それとともに、本学会の会員の増加はもちろん、とりわけ研究論文集

「高分子化学」誌への投稿もとみにふえ、原稿が渋滞し、掲載が遅延する結果となっております。

さて、これが解決策といたしまして、研究論文集「高分子化学」誌のページ数を従来の 3 割増といたすことになりました。ここで難点は諸物価の高騰であります。とりわけ、印刷費などは今年度より値上げとなり、加えて、用紙、郵送料もご承知の通り上昇しております。これらは学会の負担を苛酷なものとし、学会の他の事業や活動に多大の影響を与える結果となります。

かかる諸般の事情を考慮し、表記のごとく正会費、研究論文集「高分子化学」購読費の変更を行ない、今年度の年次総会において、学会活動の円滑化、活発化をはかろうということに相成った次第でございます。会員諸士の深いご理解とご協力をお願いする次第であります。

“Die makromolekulare Chemie”

要旨掲載中止のお知らせ

当学会論文集「高分子化学」は、昭和 35 年以来ドイツの表記雑誌と掲載論文の要旨を交換掲載し、相互の情報の交換や学術の交流に微力を尽してまいりましたが、昨年、アメリカで“Polymer Previews”が発行され、同誌に“高分子化学”ならびに“Die makromolekulare Chemie”の掲載論文の要旨が、それぞれの発行にさきがけて発表されることになりました。これに伴って、“Die makromolekulare Chemie”より、本誌との交換掲載中止の申し出がありましたので、編集委員会はこの申出を承諾するとともに、本誌も“Die makromolekulare Chemie”掲載論文の要旨の掲載を本年 7 月号をもって中止することになりました。ここにお知らせいたします。