カット=石人像(重文)
奈良国立文化財研究所

高分子の表面エネルギー

畑 敏雄

Toshio Hata, 接着剤研究所

1. はじめに

表面エネルギーは、表面(面積 A)が存在することによる自由エネルギー(F)の増分 $\gamma = (\partial F / \partial A)_{T, V, N}$ である。 (T, V, N) はそれぞれ温度、体積および分子数)。この過剰エネルギーをできるだけ小さくするために、液体では表面積を小さくする方向に表面張力が働く。それにさからって単位面積を広げるに要する仕事 ($\text{erg} \cdot \text{cm}^{-2} = \text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1} = 10^{-8} \text{N/m}$) が γ である。

高分子の表面エネルギーは、接着、ぬれ、印刷、分散系の安定性、生体適合性などの界面現象と直接に関係する。本稿はこれらの問題に基礎的知見を提供することを目的とし、はじめに高分子メルトの表面張力について述べ、高分子固体の表面エネルギーの評価法に及ぶ。

2. 高分子メルトの表面張力

この15年ほどの間に、多数の高分子について表面張力のデータが蓄積されてきたが^{(Wu^{1)~3)}の総説参照)、分子量依存性を除いては、分子構造などとの関連を系統的に研究した例は少ない。ここではその問題を比較的系統的に扱った筆者らの研究結果をもとにして、分子量依存性と高分子構造の効果を中心にして述べる。高分子メルトの表面張力測定法として今日国際的に推奨されているのは静泡法と懸滴法で、その詳細は近刊予定の成書⁴⁾にゆずる。}

2-1. 表面張力の分子量依存性

高分子同族体の表面張力は主としてオリゴマー領域で分子量(M)依存性を示し、おおそ $\gamma = \gamma_{\infty} + A/M$ に従う(γ_{∞} は $M \rightarrow \infty$ のときの表面張力、 A は同族列によって異なる正または負の定数)。この関係は Sugden の式(1)から出発して、次のように定式化

することができる^{5), 6)}。

$$\gamma = \left\{ \frac{(\rho_L - \rho_G) P}{M} \right\}^{\beta} = \left(\frac{\rho_L P}{M} \right)^{\beta} = \left(\frac{P}{V} \right)^{\beta} \quad (1)$$

ここで ρ_L, ρ_G は、それぞれ液体および気体状態の密度で高分子では ρ_G を無視する。 P はパラコール、 V は分子容、 β は MacLeod 指数と呼ばれるもので Sugden の場合4とおかれた。 P と V には加成性が成立するので、これらをそれぞれ繰り返し単位(添字 r)と末端基(添字 e)の寄与に分けると、

$$\gamma = \left(\frac{m P_r + 2 P_e}{m V_r + 2 V_e} \right)^{\beta} \quad (2)$$

m は繰り返し単位の数で、ここでは両末端が等しい場合を考えている。この式の変形によって次の(3)式が得られ、また指数展開と高次項の省略によって(4)式の近似式が得られる。

$$\gamma^{1/\beta} = \gamma_r^{1/\beta} + \frac{2k}{m+2k} (\gamma_e^{1/\beta} - \gamma_r^{1/\beta}) \quad (3)$$

$$\gamma \approx \gamma_r \left[1 + \frac{2\beta k}{m+2} \left\{ \left(\frac{\gamma_e}{\gamma_r} \right)^{1/\beta} - 1 \right\} \right] \quad (4)$$

ここで $\gamma_r = (P_r/V_r)^{1/\beta}$, $\gamma_e = (P_e/V_e)^{1/\beta}$, $k = V_e/V_r$ で、 γ_r は $m \rightarrow \infty (M \rightarrow \infty)$ のときの γ_{∞} に等しい。 $m+2$ は多くの場合重合度 n とおけるので、(4)式は、 β が定数であれば(あるいは式中の2つの β が効果を相殺しあえば)、 γ が $1/n$ または $1/M$ に対

畑 敏雄 接着剤研究所 (101 東京都千代田区内神田 1-15-10) 所長・工博
昭和15年東京工業大学卒。17年~48年東工大、48年~56年群馬大(うち50年~56年学長)東工大・群馬大名誉教授。専門は高分子界面化学、レオロジー、接着科学。著書に「複合材料」東大出版会(1975)、「接着ハンドブック」日刊工業新聞社(1980)。
<趣味> 古代史散歩。

AG: アルキレングリコール (20°C), PIB: ポリイソブチレン (24°C), *n*-アルカン (20°C), PDMS: ポリジメチルシロキサン (25°C)

図1 表面張力の分子量 (*M*) 依存性

して直線となることを示す。図1はその例で、*n*-アルカンの低分子量域で、直線からはずれるのは、(4)式の高次項の省略に主な理由がある。

(3), (4)式のどちらの式によっても、 $\gamma \propto \gamma_e$ に従って、*M*の増大とともに γ はそれぞれ増大(>)、減少(<)あるいは不変(=)となり、その実例もそれぞれ報告されている。

γ の分子量依存性については、畑の提案に続いて次の諸式が提出された (M_n は数平均分子量)。

LeGrand & Gaines Jr.⁷⁾ (1969)

$$\gamma = \gamma_\infty - \frac{B}{M^{2/3}} \quad (5)$$

$$\text{Wu}^{1)} (1974) \quad \gamma^{-1/4} = \gamma_\infty^{-1/4} + \frac{C}{M_n} \quad (6)$$

$$\text{Wu}^{2)} (1978) \quad \gamma^{1/4} = \gamma_\infty^{1/4} - \frac{D}{M_n} \quad (7)$$

LeGrand らの(5)式は理論に裏づけられたものではないが実験値をよく再現する。Wu の(6), (7)式は畑の誘導と全く同様のもの(3)式で $\beta=4$, $k=1$ とおいた近似式である。Wu はこれらの3つの式が同じ程度の精度で実験結果をよく表わすと述べ、LeGrand ら⁸⁾は *n*-アルカンの文献値を用いて自分の式の優位性を主張し、とくに低分子量域で正確であるという。しかし(5)~(7)式にはそれぞれ次のような問題がある。

一つは Wu の式の $\beta=4$, $k=1$ という近似の問題である。 β は同族列や分子量によっても異なり、その差の大きい場合には5~3と変化する。 $k(=V_e/V_r)$ の値も繰り返して単位と末端機の構造に大きな差があれば1とおくことができない。したがって厳密には、 β

(γ^d : 分散力成分, γ^p : 極性力成分)
図2 ポリビニルアルキレートの表面張力 (150°C) の側鎖長による変化

も k も実測値を用いて、(3)式による $\gamma^{1/\beta} \sim k/(m+2k)$ のプロットをすることが必要である。 β は(1)式に従って $\log \gamma \sim \log \rho$ のプロットから得られるし、 k も比容の分子量依存性から求められる。このようにして(3)式を用いれば図1で直線からはずれた低分子量域の *n*-アルカンもよく直線になる。

一方 LeGrand らの(5)式についていえば、 $\gamma \sim M^{-2/3}$ の直線性は測定範囲ではよく成立するが、 $M \rightarrow \infty$ の極値 γ_∞ が、末端基だけを異にする同族体で異なる値をとるという問題がある。たとえば *n*-アルカンとアルキレングリコールは、メチレン基の数が増大して末端基が無視できる極限において同じ γ_∞ (ポリエチレンに相当する)を示すべきだと思われるのに、(5)式のプロットまたは計算値によれば、*n*-アルカンの $\gamma_\infty = 37.9 \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、アルキレングリコールの $\gamma_\infty = 30.8 \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$ (いずれも 20°C) と大きな差がある。(3)式によるわれわれの場合、前者は $35.3 \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、後者は $35.6 \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$ と一致し、ポリエチレンとも等しい。同様の例はポリエチレングリコールとその片末端メチル化物、および両末端メチル化物についても見られ、(5)式ではそれぞれ $\gamma_\infty = 42.4, 44.1, 44.5 \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$ (25°C) と差があるがわれわれの式では3種の同族体はいずれも $\gamma_\infty = 42.7 \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$ に収束する。この問題については、LeGrand-Gaines 式の理論的根拠にまでさかのぼって検討する必要がある(この項の数値は伊村⁹⁾による)。

2-2. 高分子構造と表面張力

ここでは、一本の高分子鎖を特徴づける構造、すなわち立体規則性、連鎖長とその分布、分岐構造、側鎖長などの高分子的構造の表面張力に及ぼす効果について述べる。このうち立体規則性については、*at*-ポリ

図3 エチレンオキシド・プロピレンオキシド・ランダム共重合体とブロック共重合体の表面張力の組成依存性 (60°C)

プロピレンと *isot*-ポリプロピレンの γ - T 関係が一本の直線に重なるという畑らの結果があり、また分岐構造についても、直鎖ポリエチレンと分岐ポリエチレンの γ - T 関係に大きな相違がないという結果があるが (いずれも北崎, 畑, 未発表), これらの点についてはもっと多くの例で精密な実験を重ねる必要がある。

次に側鎖の長さが表面張力に及ぼす影響の例として、ポリビニルアルコールの直鎖脂肪酸エステル (ポリビニルアルキレート) の γ と側鎖炭素数との関係を図2 (黒丸) に示す¹⁰⁾ γ ははじめ減少して C_6 で極小となり、側鎖炭素数の増大とともに増大に転ずる。同様の挙動は側鎖長の異なるポリメタクリレートのガラス転移温度についても観察されており、増大の部分はアルキル側鎖間の相互作用による。このことは界面張力に関する Fowkes の式 (後述) を用いて求められた表面張力の分散力成分 (γ^d) と極性力成分 (γ^p) の変化 (図の白丸) を見ればいっそう明かか、極小点を経たあとの γ の増大は γ^d の寄与によっている。同様の結果は、ジアルキル *o*-フタレートの表面張力でも見いだされた¹¹⁾

共重合体では、低エネルギー成分の連鎖長が表面張力に独特の影響を及ぼす。たとえばエチレン・プロピレン ランダムの共重合体 (E-P 系) やテトラヒドロフラン・プロピレンオキシド・ランダム共重合体 (THF-PO 系) では、低表面張力成分のモル分率 $x_2=0.4$ 付近から急激に減少して、加成性を仮定した理論曲線を下まわる¹²⁾ ランダム共重合体には連鎖長分布があって、低エネルギー成分のやや長い連鎖がモル分率 0.4 あたりから選択的に表面を覆うに足りるだけ十分に存在するようになり、この選択性のために γ を低下させるものと考えられる。この考察の妥当性は、連鎖

長を制御したブロック共重合体との比較で、いっそう明確になる¹³⁾。図3はエチレンオキシド・プロピレンオキシド (EO-PO 系) のランダム共重合体とブロック共重合体の γ の組成依存性を示したものである。このブロック共重合体は $(EO)_l-(PO)_m-(EO)_l$ の構造をもつもので、 m の数を 16, 30, 56 と固定し、 x_2 は l の数で変化させたものである。図に見るように、ランダム共重合体は E-P 系や THF-PO 系と同じ傾向を示すが、ブロック共重合体は低エネルギー成分である PO ブロックの導入によって γ を急激に減少させ、その連鎖長が大きいほど減少の度合いも大きい。

非極性-極性モノマーの組み合わせであるエチレン・酢酸ビニル共重合体の挙動はさらに特異で、ランダム共重合体でも、酢酸ビニル含量 35 wt % 付近に極小が現われる⁵⁾ この理由については、 γ のなかの非極性成分 γ^d の減少の仕方と、極性成分 γ^p の増大の仕方のかねあいによるという現象論的解析も可能であるが、野瀬¹⁴⁾ の高分子液体論 (空孔理論) によれば酢酸ビニル基の導入によってエネルギー項が増大するとともに、エントロピー項も増大し、そのかねあいで極小が現われる。

3. 高分子固体の表面エネルギーの評価

高分子固体の表面エネルギーは、直接測定することができず、間接的な評価法も確立しているとはいえなかった。それが接着の界面化学的最適条件を議論することを困難にし、表面改質の技術をいつまでも経験的な技術に終わらせていた大きな理由である。

そこで本章では、その評価法を中心にして述べる。その方法として、メルトの表面張力の温度依存性 ($\gamma = E^s - S^s T$) を利用して常温まで補外する方法や、液状オリゴマーの常温付近での分子量依存性 ($\gamma = \gamma_\infty + A/M$) を使って $M \rightarrow \infty$ に補外する方法があるが、ここでは、接触角 θ の測定による固体表面エネルギーの評価法に限る。その際、Young の式に現われる固体表面張力 γ_s を固体の表面エネルギーと同じものとし、両者を区別すべきであるという議論^{15), 16)} には立ち入らない。

3-1. Young の式をもとにした方法

固体 (S) の表面で接触角 θ を保って平衡にある液体 (L) に対して、次の Young の式が成り立つ (γ_{SL} は S/L 間の界面張力、添字 V は液体蒸気との平衡を意味する)。

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (8)$$

または $\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta + \pi_e$

$$\approx \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (9)$$

$\pi_e = \gamma_s - \gamma_{SV}$ は表面圧と呼ばれるもので、蒸気の収着

図4 ポリトリフッ化エチレンに対する Zisman プロット (A: 非極性液体, B: 極性液体, C: 水素結合性液体)

による固体の表面エネルギーの低下を表わす。高分子のような低エネルギー固体では π_e を無視できるものとして γ_{LV} も γ_L と記す この Young の式 (9) をもとにして、次のように γ_s が求められる。

(a) 臨界表面張力 (γ_c) の最大値¹⁷⁾

一つの固体に対する γ_L - $\cos \theta$ プロット (Zisman プロット) は、測定液体が非極性液体 (A) であるか、極性液体 (B) であるか、水素結合性液体 (C) であるかによって異なる直線を与え、したがって $\cos \theta = 1$ への外挿値 γ_c (臨界表面張力) も、 γ_c^A , γ_c^B , γ_c^C と異なる (図4)。そのうちの最大値が $\gamma_c(\max) \approx \gamma_s$ である。なぜなら (9) 式で、 $\cos \theta = 1$, $\gamma_L \equiv \gamma_c$, そのときの γ_{SL} を γ_{SL}^* とすると、

$$\gamma_c = \gamma_s - \gamma_{SL}^* \quad (10)$$

固体 (S) と液体 (L) の組み合わせによっては $\gamma_{SL}^* \rightarrow 0$ となりうるので、そのとき $\gamma_c \rightarrow \gamma_c(\max) \approx \gamma_s$ である。

図4のような液体系列による不連続なプロットを嫌うなら、ランダムに多数の液体で Zisman プロットを行ない、得られる点群の最右端を結ぶ直線によって γ_c を求め、これを γ_s としてもよい。ただしこの場合も、異なる系列 A, B, C に属する液体をもれなく数点ずつ含めないと $\gamma_c(\max)$ を見落とすおそれがあることに注意する。

Sell と Neumann¹⁸⁾ は $\cos \theta$ - $\gamma_L \cos \theta$ プロットの $\cos \theta \rightarrow 1$ のときの $\gamma_L \cos \theta$ を臨界湿潤圧 (β_c) と名付けて $\beta_c \approx \gamma_s$ としたが、このプロットも液体系列 (A, B, C) によって異なる曲線を与え、したがって異なる β_c (β_c^A , β_c^B , β_c^C) を与える。そのうちの最大値 $\beta_c(\max) \approx \gamma_s$ である。証明は上と同じで、得られる値も $\gamma_c(\max)$ に等しい。

(b) γ_L - $\gamma_L \cos \theta$ プロットにおける $\gamma_L \cos \theta$ の最大値¹⁹⁾

○: alkanes, ▽: alkylaryl compd., + di-n-alkyl ethers, ▲: esters, ●: alcohols & water soluble liquids, □: acids, ×: halogenated hydrocarbons, △: poly-siloxanes, ■: Hg.

図5 PTFE に対する $\cos \theta - 1 / \sqrt{\gamma_L}$ プロット

γ_L に対して $\gamma_L \cos \theta$ をプロットすると、ある γ_L で $\gamma_L \cos \theta$ は極大値をとる。(9)式を見ればわかるように、この値は $\gamma_{SL} = 0$ に対応し $\gamma_L \cos \theta(\max) \approx \gamma_s$ である。Sell と Neumann もこのプロットを行なっているが、液体系列の選択に注意していないので極大値を見いだすことができなかった。ここでも A, B, C の液体系列のすべてを含めることが重要である。

3-2. Good-Girifalco の式をもとにした方法

界面張力 γ_{12} を各相の表面張力 γ_1 , γ_2 で表わそうとする試みの一つが、次の Good-Girifalco の式である²⁰⁾ (Φ は相互作用パラメーター)。

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\Phi\sqrt{\gamma_1\gamma_2} \quad (11)$$

添字 (1, 2) を (S, L) と書き直して Young 式と組み合わせると

$$\begin{aligned} \gamma_s &= \frac{\{\gamma_L(1 + \cos \theta) + \pi_e\}^2}{4\Phi^2\gamma_L} \\ &\approx \frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)^2}{4\Phi^2} \end{aligned} \quad (12)$$

または

$$\begin{aligned} \cos \theta &= 2\Phi\sqrt{\frac{\gamma_s}{\gamma_L}} - 1 - \frac{\pi_e}{\gamma_L} \\ &\approx 2\Phi\sqrt{\frac{\gamma_s}{\gamma_L}} - 1 \end{aligned} \quad (13)$$

これらをもとにして、次に述べるようないくつかの γ_s の評価法が提案された。

(a) Good-Girifalco の方法^{20c)}

(12) または (13) 式の Φ が適当な方法で決められるならば、接触角の測定によって γ_s を求めることができる。Good らはガラス状炭化フッ素の γ_s を求めるにあたって、その低分子同族体である液状炭化フッ素 (γ_1) のベンゼンと α -メチルナフタレン (γ_2) に対する γ_{12} を実測して、(11) 式によってそれぞれの Φ

図6 ポリエチレン (PE) とポリテトラフルオロエチレン (PTFE) に対する $\gamma_{c,\phi}-\gamma_L$ プロット (Wu)

を求め、同じ二つの液体によるガラス状炭化フッ素の接触角から (12) 式によって γ_s を求めて、それぞれ $23.0 \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$ と $21.8 \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$ (平均 $22.4 \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$) を得た。これは液体炭化フッ素の γ_L の実測値 $22.4 \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$ とよく一致する。

結晶性の同族体であるポリテトラフルオロエチレン (PTFE) については、Zisman らの接触角のデータを用いて図5のように $\cos \theta - 1/\sqrt{\gamma_L}$ のプロットを行なう。この点群に共通な勾配 (図の a) が (13) 式による $2\phi/\sqrt{\gamma_s}$ である。Good らは PTFE の構造や極性を考慮して $\phi=0.80\sim 0.85$ とすべきだとし、そのときこの勾配から $\gamma_s=26\sim 30 \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、平均 $28 \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$ を得た。無定形炭化フッ素との相違は PTFE の結晶性によるとする。

(b) 畑, 北崎の方法¹⁰⁾

Good らの方法はパラメータ ϕ を別途に評価しなければならないという点で、不便でもあり不確実でもある。

ϕ は一般に $0.5\sim 1.0$ の間の値をとり、極性の似たものどうしでは1に近い。実際 Good らの式 (11) で $\gamma_{SL}=0$ (極性の似たものどうしの条件) とおくと、 $\phi=(\gamma_s+\gamma_L)/2\sqrt{\gamma_s\gamma_L}$ となり、これは算術平均と幾何平均の比で、 γ_s と γ_L が大きく相違しない限り、ほとんど1に近い (たとえば $\gamma_s=36$, $\gamma_L=64$ でも $\phi=1.04$)。一つの固体とたくさんの液体の組み合わせのなかには、このような条件を満たすものがあるはずで、図5のプロットでは $(-1, 0)$ を通り最大勾配 ($\phi_{\max}=1$) をもつ直線 b がそれに相当する。したがってその勾配 $2\sqrt{\gamma_s}$ から (または $\cos \theta=1$ における横軸の切片 $1/\sqrt{\gamma_L}=1/\sqrt{\gamma_s}$ として), γ_s が求められる。このようにして得られた PTFE の $\gamma_s=22.0 \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$ で、無定形炭化フッ素の γ_s および他の方法で得た γ_s の値とよく一致する。

(c) Wu の方法^{3), 21)}

Wu は臨界面張力の定義 $\gamma_c=\lim_{\theta\rightarrow 0} \gamma_L$ を (12) 式

に入れて次式を導いた。

$$\gamma_{c,\phi} \approx \phi^2 \gamma_s - \pi_e \quad (14)$$

$$\approx \frac{\gamma_L(1+\cos \theta)^2}{4} \quad (15)$$

$\gamma_{c,\phi}$ の添字 ϕ は γ_c が ϕ の関数であることを強調するためにつけられた。(15) 式による $\gamma_{c,\phi}$ を γ_L に対してプロットして図6を得、その極大値 $\gamma_{c,\phi}(\max)$ を γ_s とした。この極大値は (14) 式でいえば、 π_e を無視すれば $\phi_{\max}=1$ に相当する。もしそうなら ($\phi=1$ を γ_s を求める条件とするなら), あえて (12) 式を γ_c に変換するまでもなく (12) 式そのものから

$$\gamma_s \phi^2 \approx \frac{\gamma_L(1+\cos \theta)^2}{4} \quad (16)$$

この右辺 ((15) 式と同じである) を γ_L に対してプロットして、その極大値をとれば、それが $\phi=1$ に相当し γ_s を与える。Wu は 3-1. (a) で述べた、われわれのアイディア ($\gamma_c(\max) \approx \gamma_s$) にとらわれて、寄り道をしたようである。

3-3. 拡張 Fowkes 式をもとにした方法

各相の表面張力を分散力成分 (γ^d) と極性力成分 (γ^p) の和として、Fowkes は界面張力 γ_{12} に対して次式を与えた。

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} \quad (17)$$

これに対して次の3種の拡張式が提案されている。

(1) Owens ら²²⁾, Kaelble ら²³⁾

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

(2) 北崎, 畑^{3), 24)} ($\gamma = \gamma^a + \gamma^b + \gamma^c$)

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^a \gamma_2^a} - 2\sqrt{\gamma_1^b \gamma_2^b} - 2\sqrt{\gamma_1^c \gamma_2^c} \quad (19)$$

(3) Wu²⁵⁾

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \frac{4\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} - \frac{4\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} \quad (20)$$

一方、接着仕事 W_a は

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} = \gamma_2(1 + \cos \theta) \quad (21)$$

各式の添字 (1, 2) を (S, L) と書き直して (21) 式と組み合わせると、たとえば北崎, 畑らの式では

$$\begin{aligned} \gamma_L(1 + \cos \theta) \\ = 2\sqrt{\gamma_s^a \gamma_L^a} + 2\sqrt{\gamma_s^b \gamma_L^b} + 2\sqrt{\gamma_s^c \gamma_L^c} \end{aligned} \quad (22)$$

成分 (γ_L^a , γ_L^b , γ_L^c) のわかった3種以上 (Kaelble や Wu の式では2種以上) の液体で接触角を測定し、 γ_s^a , γ_s^b , γ_s^c を未知数として求めれば、その和として γ_s が得られる²⁶⁾。

3-4. 二液法と π_e の問題

今まで述べてきた諸法は高分子物質のような低エネルギー固体には適しているが、金属やセラミックスのような高エネルギー固体では、普通の有機液体は自発

的にひろがって液滴を作らないという困難がある。しかしこのような固体でも、たとえば炭化水素液体中では水のような非相溶液体によって液滴を作ることができ、接触角を測ることができる。玉井²⁷⁾はこの二液法で高エネルギー固体の表面エネルギーを評価する方法を開発した。この方法では前述(9)式で省略した表面圧 π_e は現われず、したがってその省略による誤差を心配する必要がない。しかし、浸漬液の吸着による表面汚染という新しい問題がおこる。

一液法で π_e が省略できるかどうかについては、蒸気圧を変えても高分子固体に対する接触角は変わらないという Zisman の実験的証明もあるが、まだ問題が残っている。この量は熱力学的に吸着実験から、次式を用いて求めることができる。(Γ : 吸着量, p : 蒸気圧)

$$\pi_e = RT \int_0^p \Gamma d \ln p \quad (23)$$

Zettlemoyer²⁸⁾ がテフロンに対するヘキサンの吸着から得た値は $\pi_e = 5.7 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$ に達した。 π_e の問題は、一液法では、なお検討を必要とする課題である。

4. あ と が き

高分子液体の表面張力理論(統計熱力学理論)に触れることができなかったばかりでなく、メルトの表面張力ではその温度依存性(したがって表面エネルギーと表面エントロピー)という基本的な性質について述べる余裕がなかった。また、代表的なポリマーの γ_s を表示することが親切だと思われたが、文献⁴⁾に譲った。

本稿では触れなかったが高分子メルト間の界面張力、高分子溶液と非相溶性溶剤との間の界面張力、および高分子溶液の相分離界面の諸問題が、理論的にも実験的にも発展して興味ある話題を提供している。これらについては別の機会を待ちたい。

文 献

- 1) S. Wu: *J. Macromol. Sci.*, **C 10**, 1 (1974)
- 2) S. Wu: *Polymer Blends*, Vol. 1, ed. D.R. Paul and S. Newman, Academic Press (1978) p. 243
- 3) S. Wu: *Polymer Interface and Adhesion*, Marcel Dekker (1982)
- 4) 畑 敏雄: 高分子実験学 12 熱力学的・電気的および光学の性質, 高分子学会編, 共立出版(近刊予定)
- 5) 畑 敏雄: 高分子, **17**, 594 (1968); 表面, **6**, 281 (1968)
- 6) T. Hata, T. Kasemura: *Adhesion and Adsorption of Polymers*, Part A, ed. L.-H. Lee, Plenum (1980) p. 15
- 7) D.G. LeGrand, G.L. Gaines, Jr.: *J. Colloid Interface Sci.*, **31**, 162 (1969)
- 8) D.G. LeGrand, G.L. Gaines, Jr.: *ibid.*, **51**, 338 (1975)
- 9) 紮村知之: 学位論文(東京工業大学, 1981)
- 10) 紮村知之, 宇治文雄, 近土 隆, 畑 敏雄: 高分子論文集, **36**, 337 (1979)
- 11) 紮村知之, 山下典男, 近土 隆, 畑 敏雄: 同上, **33**, 703 (1976)
- 12) 紮村知之, 山下典男, 鈴木克己, 近土 隆, 畑 敏雄: 同上, **35**, 263 (1978)
- 13) 紮村知之, 山下典男, 宇治文雄, 近土 隆, 畑 敏雄: 同上, **35**, 779 (1978)
- 14) T. Nose: *Polymer, J.*, **3**, 196 (1972)
- 15) A.W. Adamson: *Physical Chemistry of Surface*, Interscience (1960) p. 235
- 16) 小野 周: 表面張力, 共立出版(1980) p. 86
- 17) 北崎寧昭, 畑 敏雄: 接着協会誌, **8**, 123 (1972)
- 18) (a) O. Drieger, A.W. Neumann, P.J. Sell: *Kolloid, Z.u.Z. Polymere*, **201**, 52 (1965); (b) P.J. Sell, A.W. Neumann: *Angew. Chem.*, **78**, 321 (1966)
- 19) 畑 敏雄, 北崎寧昭: 繊維学会昭和 56 年年次大会講演要旨集, p. 147 (1981)
- 20) (a) L.A. Girifalco, R.J. Good: *J. Phys. Chem.*, **61**, 904 (1957), (b) R.J. Good, L.A. Girifalco, G. Kraus: *ibid.*, **62**, 1418 (1958), (c) R.J. Good, L.A. Girifalco: *ibid.*, **64**, 561 (1960)
- 21) S. Wu: *Adhesion and Adsorption of Polymers*, Part A, ed. L.-H. Lee, Plenum (1980) p. 53
- 22) D.K. Owens, R.C. Wendt: *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1741 (1969); *ibid.*, **14**, 1725 (1970)
- 23) D.H. Kaelble, K.C. Uy: *J. Adhesion*, **2**, 50 (1970)
- 24) 北崎寧昭, 畑 敏雄: 接着協会誌, **8**, 131 (1972)
- 25) S. Wu: *J. Phys. Chem.*, **C 34**, 19 (1971); *J. Adhesion*, **5**, 39 (1970)
- 26) 北崎寧昭, 畑 敏雄: 接着協会誌, **8**, 178 (1972)
- 27) Y. Tamai, M. Makuuchi, M. Suzuki: *J. Phy. Chem.*, **71**, 4176 (1967)
- 28) A.C. Zettlemoyer: *J. Colloid Interface Sci.*, **28**, 343 (1968)