ぬれとはそして評価と調節技術

大和田 薫*・角田 光雄*

ぬれは固体と液体（溶液）の界面がかかわる界面現象である。そして、ぬれやすさ、ぬれにくさには、固体表面を構成している原子・イオン・分子などの基本粒子と液体の構成粒子との間に作用している力が反映している。従って、ぬれやすさに関するデータから、物質間に作用する巨視的な現象とそれぞれの物質を構成している粒子の間に働く基本的な力との対応を求めるための考え方や手段などが提供される。このためには対象となる系のぬれに関するデータを得る手段が重要である。

1. ぬれと実際問題

ぬれには次に示すような種々な実際問題に関連している。プラスチックの撥水・撥油・無滴性、吸湿性、汚染防止・洗浄性、印刷・塗装性、接着性など、ぬれが関与する表面特性の改善は、素材としての価値の向上によって、利用の範囲を広げることができる。金属が関わる製造・加工の工程で、ぬれは種々な面で関係している。セラミックスなども同様である。紙は多孔質材料なので、水、インキ、清涼飲料水、また油や有機溶媒などの液体による浸透に対する抵抗性を付与する必要がある。繊維を素材とする製品（例えば織物）の洗浄・染色・各種仕上げ加工なども、ぬれと非常に密接な関係がある。良い塗料を作るためには、顔料が分散媒によくぬれることが最大の要因である。はんだは、エレクトロニクス機器に広く使われている。特に、エレクトロニクス部品に用いられている金属と金属とを接続するためのはんだの金属に対するぬれの良さが、その接合強度の向上に重要である。親水性表面は、曇り止め・水滴防止、帯電防止に良い。また、超撥水性表面にすることで防汚染、防錆、離型性、電気絶縁性、氷雪付着防止の機能を表面に与えることができる。このように、多岐にわたる実際問題とぬれは関係をもっている。

2. ぬれとはなにか、そしてぬれの尺度は

ぬれの表現をみると、ぬれることによって固体表面が消失し、新たに固体と液体の界面が生成している。この過程がぬれである。従って、この過程の前後のエネルギーの大きさをぬれやすさを表すことができる。ぬれる前の状態の

エネルギーから、ぬれたあとの状態のエネルギーを差し引いた値が大きければぬれやすい（エネルギーの小さい方向に変化する）。負の値は表現しにくいので、ぬれている状態の固体と液体とを引き離すときのエネルギーの値で、ぬれやすさを表すことが多い。この値が大きいかほどぬれやすい。前述した色々な実際問題のぬれの過程をみると、接着、浸透、ぬれ拡がりという3つの型に分類できる。これらをそれぞれ接着ぬれ、浸透ぬれ、拡張ぬれという。そしてそれぞれのぬれのエネルギーを W_a , W_i , W_s で表す。固体と液体の表面張力、固体と液体の界面張力をそれぞれ σ_s , σ_L , σ_i で、また固体表面上の液滴の接触角（図2参照）を θ で表す。ぬれの3つの型のエネルギーは、

$$\begin{aligned} W_a &= \sigma_s + \sigma_L - \sigma_i = \sigma_L \cos \theta + \sigma_L \\ W_i &= \sigma_s - \sigma_i = \sigma_L \cos \theta \\ W_s &= \sigma_s - \sigma_i - \sigma_L = \sigma_L \cos \theta - \sigma_L \end{aligned} \quad (1)$$

となる。これらの値が大きいかとぬれやすい。3つの型に共通している項は $\sigma_L \cos \theta$ であり、この値が大きいか程ぬれが良い。これを湿潤張力という。接触角が小さい程、湿潤張力が大きくなる。接触角は直観的にぬれやすさが理解できるので、尺度としてよく用いられる。

尺度としては、この他にぬれるときに僅かに発生する熱、すなわち湿潤熱もぬれに関係する量である。ただし湿潤熱は、ぬれの過程における全エネルギー変化に対応する。固体表面エンタルピーおよび固体と液体との界面エンタルピーをそれぞれ H_s , H_{SL} とすると、湿潤熱 Q は両エンタルピーの差として表される。

$$Q = H_{SL} - H_s \quad (2)$$

固体を液体中に浸漬すると、固体表面のエンタルピーが消失して、新しく固体と液体の界面エンタルピーが生成する。そのときのエンタルピー変化が熱として発生し（ $Q > 0$: 発熱, $Q < 0$: 吸熱）、これが湿潤熱である。エンタルピーと全エネルギーとの間にはよく知られているように

$$\Delta H = \Delta E + P \Delta V \quad (3)$$

の関係があり、しかも固体を液体中に浸漬する過程では系の体積変化 ΔV を無視してよいから、湿潤熱 Q は

$$Q = \Delta E = \varepsilon_s - \varepsilon_{SL} \quad (4)$$

となる。 ε_s は固体表面エネルギー、 ε_{SL} は固体と液体との

* Owada, Kaoru/Tsunoda, Teruo
文化女子大学
渋谷区代々木 3-22-1 (〒151-8523)
2006.3.3 受理

界面エネルギーである(固体表面エネルギー, 固体液体界面エネルギーはそれぞれ全エネルギーであり, 固体表面自由エネルギー, 固体液体界面自由エネルギーとは異なる量である)。したがって湿潤熱は, 固体を液体中に浸漬したとき, 固体表面が消えて固体表面エネルギーがなくなり, 固体液体界面が生成するにともなう界面エネルギーの生成などによる, 全エネルギー変化量が湿潤熱として現れてくる。

ぬれの自由エネルギー変化に対応する湿潤張力 $\sigma_L \cos \theta$ と全エネルギー変化に対応する湿潤熱との間には次のような関係がある。

熱力学において, 全エネルギーと自由エネルギーとの間には Gibbs-Helmholtz の関係があるが, 界面にもこの関係がそのまま適用できる。固体表面エネルギーと固体表面自由エネルギー(固体表面張力)および固体液体界面エネルギーと固界面自由エネルギー(界面張力)との間には Gibbs-Helmholtz の関係が成り立つ。すなわち

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_s &= \sigma_s - T(\partial \sigma_s / \partial T)_p \\ \epsilon_{SL} &= \sigma_{SL} - T(\partial \sigma_{SL} / \partial T)_p \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

式(5)を式(4)に代入すると

$$Q = \sigma_s - \sigma_{SL} - T \left(\frac{\partial \sigma_s}{\partial T} - \frac{\partial \sigma_{SL}}{\partial T} \right)_p \quad (6)$$

が得られる。T は絶対温度である。

Young の式から $\sigma_s - \sigma_{SL}$ は $\sigma_L \cos \theta$ つまり付着張力(ぬれの自由エネルギー表示)である。付着張力を A で表すと, 式(6)は次のようになる。

$$Q = A - T(\partial A / \partial T)_p \quad (7)$$

式(7)が湿潤熱(ぬれの全エネルギー)と付着張力(ぬれの自由エネルギー)の間の関係を示している。

プラスチックのぬれを比較するのには, Zisman によって提案された臨界面張力の値を用いると便利である。例えば, テフロン表面に対して同族体の関係にある n-アルカン液体の接触角を測定し, n-アルカン液体の表面張力に対して接触角の余弦をプロットすると, 図 1 に示すような直線関係が得られる。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面張力 σ_c という。つまり σ_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。

一方, σ_c 以上の表面張力をもつ液体は, この固体表面上をぬれ広がることができず有限の接触角を示す。Zisman は, この σ_c は固体表面に固有の値であり, σ_c の大小によって固体表面のぬれが評価できるとした。

3. ぬれに関係する固体と液体を構成する分子間の相互作用からぬれを考える

ぬれは液体と固体表面が関係する現象である。液体を構成している粒子と, 表面を構成している粒子との間に, 大きな引力が働けばぬれやすいことになり, その引力が小さければ, あまりぬれは良くないことになる。ここで粒子というのは, 原子・イオン・分子を指している。ぬれの尺度とこの粒子間の力との関係が, ぬれの本質ということになる。この問題に入る前に次のようなことを示しておく。表

図 1 n-アルカン同族体液体によるテフロン接触角とアルカン液体の表面張力の関係

面張力・界面張力は, 表面を構成している粒子の間に作用している力である。その力には, ①分散力, ②極性の Van der Waals 力, ③水素結合力, ④酸・塩基相互作用力, ⑤その他などがある。ここで②以下の力を極性力としてまとめ, これを力の p 成分とする。一方, 分散力成分を d 成分とする。表面張力 σ および界面張力 σ_i は, これらの 2 つの力の成分からなると表す。すなわち,

$$\sigma = \sigma^d + \sigma^p, \quad \sigma_i = \sigma_i^d + \sigma_i^p \quad (8)$$

その次に A と B と 2 つの物質の間に作用する力は, 物質 A および B のなかに作用している力 f_A および f_B の幾何平均で表すことができるとする。その力を f_{AB} として係数を K とすると, 次のように表すことができる。

$$f_{AB} = K \sqrt{f_A \cdot f_B} \quad (9)$$

ぬれの直観的な尺度である, 接触角と液体と固体との相互作用との関係を示す種々な式がある。

R. J. Good 式¹⁾

$$\cos \theta = 2 \phi \sqrt{\sigma_s / \sigma_i} - 1 \quad (10)$$

F. M. Fowkes 式²⁾

$$\cos \theta = 2 \phi \sqrt{\sigma_s^d / \sigma_i^d} / \sigma_i - 1 \quad (11)$$

Young-Good-Girifalco-Fowkes 式³⁾

$$\cos \theta = 2 \left[(\sigma_i^{LW} \cdot \sigma_s^{LW})^{1/2} + (\sigma_i^- \cdot \sigma_s^+)^{1/2} + (\sigma_i^+ \cdot \sigma_s^-)^{1/2} \right] / \sigma_i - 1 \quad (12)$$

$$\sigma^{LW} = \sigma^d + \sigma^p$$

σ_i : 液体の表面引力

σ_s : 固体の表面張力

σ^- : 表面張力の base (proton acceptor) 成分

σ^+ : acid (proton doner) 成分

J. Kloubek 式⁴⁾

表1 むれの各種測定法

固体表面が 平滑な場合	接触角	直接法	液滴、気泡の直接観察 光反射法 傾板法
		間接法	液滴、気泡形状法（静滴法）付着張力の測定結果を液体表面張力で除す方法
	付着張力	直接法	毛管上昇法 ねじり秤法（垂直板法）
		間接法	接触角を直接測定し、 $\cos\theta$ にして液体の表面張力をかける
多孔体、粉 体の場合	接触角	間接法	成形した粉体上の接触角測定付着張力の測定結果を液体表面張力で除す方法
	付着張力	直接法	浸透速度法 圧力変位法
		間接法	接触角を測定し、 $\cos\theta$ にして液体の表面張力をかける
	湿潤熱	熱量計による測定	

$$\cos\theta = 2[(\sigma_s^d \cdot \sigma_l^d)^{1/2} + 2\{(\sigma_s^a)^{1/2} - (\sigma_s^b)^{1/2}\} \{(\sigma_s^b)^{1/2} - (\sigma_s^a)^{1/2}\}] / \sigma_l - 1 \quad (13)$$

Li-Neumann 式⁵⁾

$$\cos\theta = -1 + 2(\sigma_s \cdot \sigma_l)^{1/2} e^{-\beta(\sigma_l - \sigma_s)^2} \quad (14)$$

$$\beta = 0.0001247$$

Wu, EL-Shimi 式⁶⁾

$$\cos\theta = -1 + 4\sigma_s^d \cdot \sigma_l^d / (\sigma_s^d \cdot \sigma_l^d) \sigma_l + 4\sigma_s^p \cdot \sigma_l^p / (\sigma_s^p \cdot \sigma_l^p) \sigma_l \quad (15)$$

これらの式では、ぬれやすさを表す接触角は、液体と固体の表面張力の種々な成分により表された、液体と固体の相互作用と関連づけられている。表面張力は表面を構成している分子間の相互作用により生じる。前述したような種々な力が分子間力に関与しているので、接触角にもこれらの力が関係している。しかしこれらの力のかかり方については不明な点が多く、また、実際面でこれらの式は利用しにくいことから、今後はさらなる改良のための検討が必要である。

4. むれ、接触角の測定⁷⁾

表1にぬれに関する測定法の全体を示す。この他に、臨界表面張力を求める方法や、ぬれ指数法などがある。ぬれやすさが直観的に分かる尺度である接触角を求める代表的な方法を述べる。

4.1 静滴法

水平に置かれた固体表面上に、液滴（4 μ l 以下）を静置する。液滴は球の一部とみなせるので、図2に示したような関係が成り立つ。

$$\theta = 2 \tan^{-1} (h/r) \quad (16)$$

r は液滴の試験片に接している面の半径、 h は試験片からの液滴の頂点までの高さである。 r と h の測定から、式(16)によって接触角を求める。

r と h から求める方法の他に、図3に示した光学的読取装置を用い、その視野の中の液滴の像に、図2に示す線

図2 水滴の形状からの接触角

図3 静滴法による接触角測定装置の基本構成

ABを引き、線ABと試験片表面の間の角 $\theta/2$ を直読し、これを2倍して接触角を求める方法もある。

4.2 垂直板法

方法の原理を示す模式図を、図4に示す。図4は、天秤の支点からの距離 l に試験片を吊し、試験片の下部が液面に接触したときのバランス状態を示している。このバランス状態は、式(17)により表される。

$$F_1 = L\sigma \cos\theta + mG \quad (17)$$

F_1 は試験片が液面に接触したときに、試験片に働く力とバランスさせるのに必要な力、 σ は液の表面張力、 m は試験片の質量、 G は重量の加速度、 L は試験片の周囲長（きつ水線長）である。

次に試験片が液中に深さ H だけ入った状態での balan

図4 垂直板法による試験方法の模式図

図5 試験片が水中に深さ H 入ってバランスしている状態

スを図5に示す。バランス状態は、

$$F_2 = L\sigma \cos\theta + mG - F_b \quad (18)$$

となる。 F_2 は試験片が液面から深さHだけ入ったときに試験片に働く力とバランスさせるために必要な力、 F_b は浮力である。予め、液面に接触しない状態で試験片をバランスさせておけば、試験片にかかる重力 mG は無視できる。そのときの力を F とすると、式(19)のようになる。

$$F = L\sigma \cos\theta - F_b \quad (19)$$

液面を上昇させると浮力が増すため、天秤に作用する力 F は小さくなる。逆に、液面を下降させると浮力が小さくなる。液面を上昇させた時と下降させた時の、天秤に作用する力と水面の位置との関係を図6に示す。

図6の例から θ_a 、前進接触角と後退接触角 θ_r は、 $\cos\theta_a = F_A/\sigma \cdot L$ 、 $\cos\theta_r = F_R/\sigma \cdot L$ から求められる。装置の基本構成を図7に示す。

以上は、固体表面が平滑な場合に最もよく用いられる液滴・気泡の接触角測定法の要約であるが、さらに測定に関連する考慮すべき事項について以下に述べる。固体は液体と異なって流動性がないので、その表面はエネルギーの異なる場所が隣接して共存していることがある。従って、測定部位によってぬれの値に差が出ることがある。固体表面は表面エネルギーが大きいので、汚染に対しての対処が重要となる。液体が初めて固体表面に接した時に形成される接触角が前進接触角 θ_a で、一度ぬれた表面の上に形成される接触角が後退接触角 θ_r である。一般に $\theta_a > \theta_r$ でその差は、 100° 位になることもある。同じ表面で θ_a と θ_r が現れることをぬれのヒステレシスというが、このため測定値

図6 垂直板法による実測の例

図7 垂直板法による装置の基本構成

が θ_a なのか θ_r なのかは必ず明記しておくべきである。接触角のヒステレシスは種々な原因で起こる⁸⁾。接触角の温度依存性は、室温付近であれば小さい。

4.3 粉体試料の接触角の測定⁹⁾

粉体を円板に成型し、これに液を十分浸透させて飽和させておく。次にこの円板上に液滴を作り、液滴の高さ h (粉体表面と液滴の頂点との距離) を測定し、次式から接触角を計算する。

$$\cos\theta = 1 - \sqrt{\frac{Bh^2}{3(1 - \epsilon_v)}} \quad (20)$$

上式で $B = dg/2r_L$ である。 ϵ_v は容積空隙率、 d は液体の比重である。

粉体の湿潤張力を直接観測する浸透速度法、圧力変位法について説明する。粉体層中を液体が浸透する速度 v は次式で表される。

$$v = \frac{dl}{dt} = \frac{r^2 \Delta P}{8\mu l} \quad (21)$$

l は t 時間後に液体が浸透した粉体層中の距離、 r は粉体層中における粉体粒子が形成する毛細管の平均半径、 η は液体の粘性係数である。浸透現象が外から加えた圧力 Δp と液体のぬれの効果によるものである場合

$$\Delta P = \frac{2\gamma \cos\theta}{r} + \Delta p \quad (22)$$

の関係が成立する。したがって

$$v = \frac{dl}{dt} = \frac{r^2}{8\mu l} \left(\frac{2\sigma_1 \cos\theta}{r} + \Delta p \right) \quad (23)$$

となる。式(23)の原理を利用したぬれの測定が、浸透速度法と圧力変位法である。

式(23)で $\Delta p = 0$ の条件、 $t = 0$ のとき、 $l = 0$ の境界条件のもとで式(23)を積分すると

$$l^2 = \frac{dl}{dt} = \frac{r\sigma_1 \cos\theta}{2\eta} t \quad (24)$$

の関係が得られる。従って l^2 と t との関係を実験的に測定すれば $\sigma_1 \cos\theta$ が求められる。具体的には内径約 3 mm～10 mm、高さ 30 cm のガラス管の下端を濾紙でふさぎ、粉体をガラス管の上部より入れて充填し、この下端が液に触れると、粉体間にできた毛細管を液体が上昇する。そのときの l^2 と t との関係を求める。

この測定法の問題点は毛細管の半径 r が一様でなく、この値をいかに評価するかである。 r を求める方法としては一般には粉体を完全にぬらす液、すなわち $\cos\theta = 1$ の条件が満足される液で l^2 と t の関係を求め、それから r を決める。しかし一度液を上昇させて r を決めた後も粉体層中の半径が変化することが考えられるため、改善が望まれているものの、このことに対する補正の方法がないので、実際には上記の方法で求めた半径 r が用いられている。

5. 布のような組織構造を有する表面のぬれ (浸透力試験)

5.1 パイレックス法

20 cm × 2.5 cm の試験片を布の縦および横方向から切り取る。図 8 に示すように試験片の下端 1.0 cm のところに印をつけ、この部分に画鋲を重りとしてつける。これを 1.0 cm のところまで水中に入れて、試験片を垂下する。10 分間放置した後、布に吸い上がった水の位置の最高のところに印をつける。試験片をとりはずし、下端 1 cm から水の最高吸い上げ高さ h cm を測定する。

5.2 滴下法

試験片を空間に水平に張る。この上に 1 cm の高さから、水 1 cc をビュレットまたはピペットで滴下する。水滴が布地に吸われて水滴の光沢がなくなるまでの時間を測定する。装置を図 9 に示す。

5.3 撥水性

図 10 に示した装置の 45° に傾斜した枠に 18 cm × 18 cm の試験布をつける。15.2 cm の高さから 27℃、250 cc の水を、ノズルを通して散布する。試験布上の余分な水を軽くたたき落とし、試験布の表面のぬれの状態を図 11 の判定標準表と比較して点数表示する。

6. ぬれのデータ¹⁰⁾

まず代表的な高分子材料の種々な液体に対する接触角を表 2 に示す。種々な液体によるぬれの尺度としては、臨界面張力 σ_c が便利である。この値は、固体表面のぬれやすさに関する特性値であって、ある σ_c 値の表面をよくぬらすためには、液体の表面張力 σ が $\sigma < \sigma_c$ の時である。従って、 σ_c 値の小さな固体は液体にぬれにくく、 σ_c 値が

図 8 パイレックス法

図 9 滴下法

図 10 撥水性測定装置

表 2 各種ポリマーの各種液体に対する接触角

Liquids	Volume ratio	σ_c (dynes/cm)	Polymers									
			Teflon	Paraffin	Poly (ethylene)	Poly (styrene)	Poly (methyl methacrylate)	Poly (vinyl chloride)	Poly (ethylene terephthalate)	PCDMT ^{a)}	Nylon 11	Nylon 66
Ethanol/water series Water Ethanol/water		72.2	112	110	95	84	74	83	71	70	75	65
	10/90	51.3	107	97	84	65	69	77	59	64	67	43
	30/70	36.1	83	80	80	43	56	48	55	42	44	25
	50/50	30.0	69	61	35	29	27	39	31	26	30	16
	60/40	28.0	55	55	24	21	19	33	16	13	22	12
	70/30	27.2	53	50	15	5	15	20	11	6	17	Spreads
	80/20	25.6	51	45	7	Spreads	Spreads	14	Spreads	Spreads	13	Spreads
	90/10	24.0	45	39	Spreads	Spreads	Spreads	Spreads	Spreads	Spreads	Spreads	Spreads
		48.3	87	83	69	60	52	50	45	50	51	34
		39.6	73	71	56	43	39	37	38	37	42	18
Mixed glycol series Ethylene glycol Ethylene glycol/ 2-ethoxyethanol	60/40	36.9	69	64	49	27	29	28	30	28	29	Spreads
	40/60	32.9	53	57	36	16	14	16	13	Spreads	19	Spreads
	20/80	30.4	50	48	21	Spreads	Spreads	Spreads	Spreads	Spreads	Spreads	Spreads
		28.6	47	44	Spreads	Spreads	Spreads	Spreads	Spreads	Spreads	Spreads	Spreads
		64	105	96	83	67	71	69	60	63	65	57
		43.5	80	75	60	35	43	37	20	29	45	15
		36.6	77	62	30	6	8	22	Spreads	8	22	Spreads
		31.3	68	54	14	Spreads	Spreads	13	Spreads	Spreads	Spreads	Spreads
		58.3	91	91	81	69	57	55	53	51	60	48
		56.4	91	89	78	68	50	47	52	49	61	41
2-ethoxyethanol Polyglycol series Glycerol Polyglycol E-200 Polyglycol 15-200 Polyglycol P-1200 ASTM series Formamide Formamide/ 2-ethoxyethanol	74.7/25.3	43.0	84	80	65	37	58	37	41	41	47	28
	48.5/51.5	36.5	75	69	49	37	15	27	33	24	31	12
	35.0/65.0	34.2	71	61	42	21	14	24	23	18	24	9
	19.0/81.0	31.3	60	51	32	10	Spreads	Spreads	Spreads	Spreads	10	Spreads
	2.5/97.5	28.8	43	39	Spreads	Spreads	Spreads	Spreads	Spreads	Spreads	Spreads	Spreads
		51.2	85	61	46	37 ^{b)}	34	40	23	30	37	25
		44.8	76	38 ^{b)}	33	14 ^{b)}	11	16	7	Spreads	11	9
Miscellaneous Liquids Methylene iodide α -bromonaphthalene												

a) Poly (1,4-cyclohexanedimethylene terephthalate). b) Surface attacked by the liquid.

表3 ポリマーの σ_c (mN・m⁻¹)

固体表面	σ_c
Polymethacrylicestre of ϕ^1 -octanol	10.6
Polyhexafluoropropylene	16.2
Polytetrafluoroethylene	18.5
Polytrifluoroethylene	22.0
Poly (vinylidene fluoride)	25
Poly (vinyl fluoride)	28
Polyethylene	31
Polytrifluorochloroethylene	31
Polystyrene	33
Poly (vinyl alcohol)	37
Poly (methyl methacrylate)	39
Poly (vinyl chloride)	39
Poly (vinylidene chloride)	40
Poly (ethylene terephthalate)	43
Poly (hexamethylene adipamide)	46
Perfluorheptyl-methyl metacrylate	10.6
17-Perfluorheptyl-heptadeconsäure	8
17-Perfluorpentyl-	11.4
17-Perfluorpentyl-	16.4
17-Perfluorähyl-	16.0

表4 エラストマーおよび共重合体の σ_c (mN・m⁻¹)

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

大きい固体はぬれやすい。種々な物質の σ_c 値を表3と表4に示す¹⁰⁾。この臨界面張力値は、高分子材料の特性を把握する際に極めて有効な評価指標となる。その一例として、Chikuni らの報告に、 σ_c と高分子材料の化学構造との関係について調べた結果があるが、次式が実験結果とよく対応している¹¹⁾。

$$\sigma_c = 0.327 [(\Sigma F)^s / n_s]^{1.85} (n_s / V_m^s)^{1.52} \quad (25)$$

ここで、 V_m^s はセグメント1モルの容積、 $(\Sigma F)^s$ はセグメントの化学構造に関するパラメータ、 n_s はセグメントの中の原子数である。

図11 判定標準表

7. ぬれの制御に関する技術

7.1 液の改質による親液化・疎液化

(1) 液に界面活性剤などの添加剤を加えて、その吸着膜を作る

特に水の場合、固体表面が極性と非極性とで図12に示すような吸着膜ができる。極性表面をさらに親水化するには、①のような吸着膜の形成が、また非極性表面では②のような吸着膜の形成が有効である。水にぬれにくくするには、極性表面では③のような吸着膜の形成が有効となる。なお水にぬれにくいということは親油化につながる。

(2) 臨界面張力 σ_c を考慮した液体の表面張力 σ の制御

臨界面張力 σ_c と液体の表面張力 σ との関係が $\sigma > \sigma_c$ の時、表面はぬれない。また、 $\sigma_c > \sigma$ のときはよくぬれる。このことから、 σ_c の表面をぬらすためには、界面活性剤などを添加するなどして液体の表面張力 σ を σ_c より小さくすればよい。また、ぬれにくくするには、無機塩類などを添加するか、臨界面張力 σ_c よりも大きな表面張力の液を用いればよい。

7.2 プラスチック表面の改質による親液化・疎水化

次のような種々な方法が考えられる。

(1) 薄膜の形成による方法

表面を親水性にする方法としては、親水性物質の薄膜形成が有効である。界面活性剤の親水基を外側に向けた吸着膜を界面活性剤水溶液からの吸着によって作る方法、プラズマ重合膜の形成やコーティング技術などが親水性薄膜形成に有効である。

表面を疎水性および親油性にする方法としては、このような性質を有している物質の薄膜形成が有効である。界面活性剤の場合には、図12の③と④のような吸着膜を界面活性剤水溶液からの吸着で作る。プラズマ重合法やコーティング技術も用いられている。

撥水・撥油の表面は、臨界面張力値が $20 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 以下

図 12 固体と液体表面に形成された界面活性剤配向膜のモデル

(○)：親水性末端
(～)：親油性末端

の物質，例えば含フッ素脂肪酸の含フッ素アルキル基が表面に出るような蓄積膜を表面に作ることによって得られる。

(2) 表面改質技術の利用

化学薬品による処理，紫外線やプラズマなどの気相処理によって，水酸基やカルボキシル基を作ることによって親水性表面を作ることができる。CF₄ ガス中でプラズマ処理を行うと表面がフッ素化して疎水性になる。グラフト化反応を利用して親水化や疎水化した表面を作ることができる。

(3) 表面の粗さの調節

もともとぬれやすい表面は，表面を粗くするとますますぬれやすくなる。一方，もともとぬれにくい表面は，表面を粗くするとますますぬれにくくなる。例えば，接触角 $\theta = 90^\circ$ を境にして $\theta < 90^\circ$ の表面は，表面粗さが増すと親液化する。 $\theta > 90^\circ$ の表面は，表面粗さが増すと疎水化する。

ガラス表面は水に対して接触角は一般的に 20° 以下である。従って，磨りガラスにすると水は薄膜としてぬれ拡がり接触角は 0° に近くなる。表面を粗面にしてから含フッ素物質などの疎水性物質の薄膜を作ると，水に対する接触角を 150° 以上にすることも可能である。

7.3 超親水化・超撥水化の一例

(1) 超親水化

TiO₂ に UV を照射すると，表面近傍の水の分子が TiO₂ の触媒作用で分解し，TiO₂ 表面に多数の表面水酸基がで

き，水にぬれやすくなる¹¹⁾。TiO₂ ナノ粒子の粒子層をプラスチック表面に形成させることにより親水性にすることが可能と考えられる。

(2) 超撥水性

ポリシロキサンをグラフトしたフッ素化樹脂皮膜を形成すると，水に対する接触角は小さいが，転落角は非常に小さく水滴の付着性が小さいという興味ある結果がある¹²⁾。尚，転落角は固体表面を傾けた際に液滴が転落を始める角である。液滴の付着力が大きいほど転落角は大きくなる。疎水性物質と表面の構造を利用することによって，強い撥水表面の形成法が開発されている¹³⁾。

(3) その他

その他，アセチルアセトンアルミニウムのエタノール溶液に，アセチルアセトンチタンと硝酸含有ペーマイトを分散したゾルを表面に被覆し，さらにフルオロアルキルシランをコーティングして，撥水性表面を作製している例がある¹⁴⁾。ナノレベルの凹凸を表面に作り，さらにフッ素系材料の薄膜をその上に形成させると透明性を維持した超撥水性が得られる。

参 考 文 献

- 1) Good, R. J.: Contact Angle, Wettability and Adhesion, 74(1964), Advances in Chemical Series 43
- 2) Fowkes, F.M.: ibid, 99
- 3) Lee, L-H.: Contact Angle, Wettability and Adhesion, ed, Mittal, K, L., 62(1993)
- 4) Kloubek, J.: *Langmuir*, **5**, 1127(1989)
- 5) Li, D.: Neumann, A.W., **137**, 304, 8(1990), J.Colloid Interface Sci
- 6) Shimi, A, EL, Godderd, E. D.: ibid, **48**, 242, 249(1974)
- 7) 佐々木恒孝：実験科学講座，**7**，界面化学，63(1954)，丸善
- 8) 角田光雄，佐々木恒孝：ぬれ，表面工学講座 **3** 界面現象の基礎，203(1973)，朝倉書店
- 9) 角田光雄，小石真純：粉体の表面化学，63(1975)，日刊工業新聞社
- 10) 角田光雄：プラスチックの機能性コーティング技術と工業応用，4～5(1987)，日本科学技術情報株
- 11) Chikuni, M., et al.: *Nature*, 358, 431(1997)
- 12) 成瀬郁夫：化学と教育，**47**，33(1999)
- 13) 四分一敬：粉体工学会誌，**37**，260(2000)
- 14) ポリファイル編集部：ポリファイル，**12**，61(1998)