接 着 と 酸 塩 基

前田 重義*

1. はじめに

金属と高分子(樹脂)との接着機構については、これまで色々な視点から研究されてきた。中でも表面エネルギーに基づく機構(吸着説)が熱力学を学問的バックボーンに広く受け入れられている。この理論では金属表面(酸化物)と高分子との相互作用はファンデルワールス力と水素結合とが中心的役割を演じる。しかし最近XPS(ESCA)やSIMSなどによって界面の解析が進んだ結果、共有結合や配位結合などの一次結合も存在する場合のあることが明らかになり、界面相互作用に酸塩基の概念を導入したFowkesの理論が脚光を浴びている^{1), 2)}。すなわち化学反応の分子論的アプローチを可能にするものとして量子化学の立場からの研究が注目されてきた^{3), 4)}。そこでここでは酸塩基反応を視点において接着機構について述べる。

2. 酸塩基反応とLewisの理論の量子化学的理解

酸塩基反応とはLewisの定義によれば以下の反応で表される。

酸 塩基 酸塩基錯化合物

すなわち酸とは相手から非共有電子対(Lone pair)を受け取り配位共有結合を形成するもの、塩基とは相手に非共有電子対を与えて配位共有結合を形成するものをいう。従って基本的には閉殻電子系の相互作用(スピンの異なる2個の電子で満たされた被占軌道と相手の空軌道間の電荷移動)が対象となる。よく知られたプロトン(H⁺)を与えるものを酸、受け取るものを塩基とする

Brönstedの定義は水溶液のようなイオン性溶媒にしか適用できないが、このLewisの定義は分子内にプロトンを持たないものや、非イオン性溶媒系でも適用できる広い概念である。イオンが関与する酸化還元反応(不対電子の移動でカチオン/アニオンを生成)も酸塩基反応に含める場合もあり、ラジカル反応(開殻電子系の反応)を別にすれば、この酸塩基反応は多くの化学反応で中心的な役割をする。

1952年に発表されたMullikenの電荷移動理論(Charge transfer theory)はLewisの酸塩基反応に対して量子化学的根拠を与えるものであった^{5), 6)}。彼は原子価が飽和した安定な分子同士の間に行える分子間化合物(ハイドロキノンとベンゾキノンから生成するキンヒドロンはその典型)は電子供与体(Donor, D)と受容体(Acceptor, A)との間の電荷移動(但し電子1個の場合も含む)によって結合した電荷移動錯体であるとして、分子軌道法による理論を樹立した。これによると1:1付加物の波動関数 Ψ_{DA} は次式で表される。

$$\Psi_{DA} = a\Psi(D, A) + b\Psi(D^+A^-) \quad (2)$$

$\Psi(D, A)$ はいわゆる非結合波動関数で、D-A間の全ての静電的相互作用を含み、この状態ではDからAへの電子の移動は起こらない。 $\Psi(D^+A^-)$ は一つの電子がDからAへ完全に移行した後の系の波動関数である。実際は両者の間に量子化学的共鳴が起こる結果、系がもとの状態より安定になってエネルギーが低下す

〔氏名〕 まえだ しげよし

〔現職〕 パーカー興産(株)常務取締役

〔趣味〕 囲碁, 美術鑑賞

〔経歴〕 1960年東京都立大学理学部化学科卒業。同年八幡製鐵(現新日本製鐵)(株)入社。表面処理分野の研究開発に従事。1993年より日本パーカライジング(株)総合技術研究所長(取締役)を経て、1997年より現職。工学博士

平成 8.11.19 受理

* パーカー興産(株)

Role of Acid Base Interaction in Adhesion
Shigeyoshi MAEDA

東京都大田区仲池上 2-14-12 (〒146)

る。これは両成分の間に引力が働いたのと同じ結果となる。電荷移動理論は本来分子化合物のような弱い相互作用に対して考えられたものであるが、(2)式はa, bの値によって b^2/a^2 (波動関数の2乗が電子の存在確率を与える) ゼロ (電子移動なし) から無限大 (完全な電子移動) まで変化し、配位的共有結合のあらゆる相互作用を含む一般式となっている。

式(2)に摂動論を適用すると酸塩基錯体 (電荷移動錯体) のエネルギーが静電的な寄与と電荷移動 (共有結合的な) 寄与の和として以下のように表される。

$$E_{DA} = E_0 - (\beta - E_0 S_{01})^2 / (E_1 - E_0) \quad (3)$$

ここで E_{DA} はD:A分子化合物のエネルギー、 E_0 は静電的相互作用の他に、解離した酸と塩基のエネルギーを含めた $\Psi_{(DA)}$ のエネルギーで、 E_1 は $\Psi_{(D+A)}$ 状態のエネルギーであり、 β は二つの状態間の共鳴積分、 S_{01} は重なり積分である。

Klopman-Hudson は求核分子 (塩基) の最高被占分子軌道 (Highest occupied molecular orbital, HOMO) にある電子が、求電子分子 (酸) の最低空分子軌道 (Lowest unoccupied molecular orbital,

LUMO) に電荷移動するとして、同様に摂動論を適用して相互作用のエネルギー ΔE をイオン結合成分 (クーロン項) と共有結合成分 (フロンティア軌道項) による寄与の和として表している^{7), 8)}。

$$\Delta E = -Q_N Q_E / \epsilon R + (C_N C_E \beta)^2 / (E_{HOMO} - E_{LUMO})$$

(クーロン項) (フロンティア軌道項) (4)

ここで Q_N , Q_E はそれぞれ求核, 求電子分子の電荷量, ϵ は溶媒の誘電率, R は両分子間の距離, C_N , C_E は求核, 求電子分子の各原子軌道の係数, β は共鳴積分で、 E_{HOMO} は最高被占分子軌道のエネルギー、 E_{LUMO} は最低空分子軌道のエネルギーである。この式によれば E_{HOMO} のエネルギーが低く、 E_{LUMO} のエネルギーが高いほど (すなわち両者のエネルギー差が接近しているほど)、フロンティア軌道項の寄与が大きくなることが分かる。

2.1 硬い酸塩基と軟らかい酸塩基

Pearson は1963年にLewisの酸塩基の半定量的尺度として、硬さ軟らかさの概念を提唱した (Hard, Soft Acid Base, HSAB論)^{9)~11)}。すなわち反応性がプロトン (H^+) の塩基性度と平行する化学種を硬い塩

表-1 酸・塩基のPearsonによる分類

Acid
[hard acid]
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , La^{3+} , $N(III)$, $Cl(III)$, Gd^{3+} , Lu^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , $As(III)$, CH_3Sn^{3+} , $Si(IV)$, Ti^{4+} , Zr^{4+} , Th^{4+} , U^{4+} , Ru^{4+} , Ce^{3+} , Hf^{4+} , WO^{4+} , Sn^{4+} , UO_2^{2+} , $(CH_3)_2Sn^{2+}$, VO^{2+} , MoO_3^{3+} , $Be(CH_3)_2$, BF_3 , $B(OR)_3$, $Al(CH_3)_3$, $AlCl_3$, AlH_3 , RPO_2^+ , $ROSO_2^+$, SO_3^+ , $I(VII)$, $I(V)$, $Cl(VII)$, $Cr(VI)$, RCO^+ , CO_2 , NC^+ , HX (Hydrogen bonding molecule)
[borderline acid]
Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Rh^{3+} , Ir^{3+} , $B(CH_3)_3$, SO_2 , NO^+ , Ru^{2+} , Os^{2+} , R_3C^+ , $C_6H_5^+$, GaH_3
[soft acid]
Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Tl^+ , Hg_2^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Pt^{2+} , Hg^{2+} , CH_3Hg^+ , $Co(CN)_5^{2-}$, Pt^{4+} , $Te(V)$, Tl^{3+} , $Tl(CH_3)_3$, BH_3 , $Ga(CH_3)_3$, $GaCl_3$, Gal_3 , $InCl_3$, RS^+ , I^+ , Br^+ , HO^+ , RO^+ , I_2 , Br_2 , ICN , $C_6H_3(NO_2)_3$, Chloranil, Quinones, $(CN)_2CHCH(CN)_2$, O , Cl , Br , I , N , M^0 (metal), Carpine
Base
[hard base]
H_2O , OH^- , F^- , CH_3COO^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} , ClO_4^- , ROH , RO^- , R_2O , NH_3 , RNH_2 , H_2N_2
[borderline base]
$C_6H_5NH_2$, C_6H_5N , N_3^- , Br^- , NO_2 , SO_3^{2-} , N_2
[soft base]
R_2S , RSH , RS^- , I^- , SCN^- , $S_2O_3^{2-}$, R_3P , R_3AS , $(RO)_3P$, CN^- , RCN , CO , C_2H_4 , C_6H_6 , H^- , R^-

R: アルキルまたはアリル基

表-2 酸塩基反応におけるドラゴのパラメーター

Acid	C_A	E_A	Base	C_B	E_B
Iodine	1.00	1.00	Pyridine	6.40	1.17
Phenol	0.44	4.33	Ammonia	3.46	1.36
Boron trifluoride	3.08	7.96	Ethyl acetate	1.74	0.98
Sulfur dioxide	0.81	0.92	Acetone	2.33	0.99
Chloroform	0.15	3.31	Benzene	0.71	0.49
Water	2.45	0.33	Triethyl amine	11.09	0.99

Ref.: R. S. Drago et al.: *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6014 (1971).

基, その相対的な分極率に平行する化学種を軟らかい塩基とし, 硬い塩基と反応しやすい化学種を硬い酸, 軟らかい塩基と反応しやすい酸を軟らかい酸に分類した(表-1)。すなわち金属錯体の生成定数を比較すると, 配位子の供与原子との親和力が $F > C1 > Br > I$, $O > S \sim N > P$ の順序となるクラス (a) の金属イオンと, これと逆に I, S, P と親和力の大きいクラス (b) の金属イオンに分類することができるが, F, O, N のような供与原子は電気陰性度が高く, 酸化されにくく, 分極しにくいのでこれらは硬い塩基 (hard base) と呼ばれる。硬い塩基の代表は F^- で, H_2O も硬い塩基に分類される。硬い塩基と安定な錯体を生成するクラス (a) の金属イオンはイオン半径が小さな割に高い正電荷を帯びており, 分極しにくいので硬い酸 (hard acid) ということになる。この代表はプロトン (H^+) である。逆に軟らかい塩基と安定な錯体を生成するクラス (b) の金属イオンはイオン半径が大きい割に正電荷が低く, かつ分極されやすいので軟らかい酸 (soft acid) に分類される。軟らかい塩基の代表は S^{2-} である。これから「硬い酸は硬い塩基とイオン結合で安定な錯体を生成し, 軟らかい酸は軟らかい塩基と共有結合により安定な錯体を形成する」というルールが導かれる。

Pearson はその後, 彼の HSAB 理論に対しフロンティア軌道理論を適用し, E_{HOMO} , E_{LUMO} がそれぞれイオン化ポテンシアル (I) と電気陰性度 (A) の符号を逆にしたもの に等しいとする Koopmans の定理を用いて, 硬さ軟らかさの程度 (η) を次式のように定義した¹²⁾。

$$\eta = (I - A) / 2 = -(E_{HOMO} - E_{LUMO}) / 2 \quad (5)$$

η は Soft acid の金属原子ではその種類によらず 3.0 ~ 3.9 eV の値であるが, Hard acid の金属カチオンでは, その電荷にもよるが 4.3 ~ 45.5 eV の大きな値を示す⁸⁾。

2.2 Drago の E, C

HSAB 理論の提出にやや遅れて Drago と Wayland は, Lewis の酸塩基付加物形成のエンタルピー (ΔH) を以下の式で表せるとした。

$$-\Delta H = E_A E_B + C_A C_B \quad (6)$$

E_A , E_B は, それぞれのイオン結合性に対応するパラメーターであり, C_A , C_B は共有結合性に対応するパラメーターである。彼は基準酸としてヨウ素を選び ($E_A = C_A = 1.0$), I_2 -アミン付加物形成のエンタルピーに基づいて先ずいくつかのアミンについて E_B , C_B を求めた。得られたアミンの値を他の酸の E_A , C_A を求めるのに用い, 更に得られた数値を用いて他の塩基の E_B , C_B を求めるという方法で, 数十種類の酸・塩基についてこれらの値を決定している。表-2 に代表的な酸・塩基についての E-C 値を示した。(6) 式は未知の酸-塩基結合の ΔH を E, C について予想すると, 実験値とよく合うことが確かめられている。

酸と塩基とが同じ種類の相互作用に対し, 共に大きい感受性を持つ場合には付加物の安定性が大きくなること ($-\Delta H$ が大) は式 (6) より明らかである。すなわち E_A 値の高い酸は E_B 値の高い塩基と最もよく反応し, 高い C_A 値の酸は高い C_B 値の塩基と安定な化合物を作る。E-C 式で特徴的なことは E の増加が必ずしも C の減少を意味しないことで, これは静電的相互作用と共有結合的相互作用とは互いに排他的でないことを意味している。これは多くの酸, 塩基は硬い性質と軟らかい性質の両方を持っていることになる。

Pearson は E-C 式が彼の HSAB 理論の定量化に等しいこと, C/E 値の大きい酸と塩基は軟らかいこと, 一方小さな C/E の酸と塩基は硬いと思なされると主張している¹⁴⁾。

しかし硬さの増大は軟らかさの減少を意味せず, 逆もまたそうである点において Drago は HSAB 理論が E

—C 理論と等価であるとする Pearson の見解には批判的である¹⁵⁾。また元来 E—C 値が任意の基準値 (ヨウ素に対して $C_A=C_B=1.00$) に基づいているため、C/E として比をとると異なる基準化合物を用いた場合に全体に数値がずれること、また個々の E、C 値の特徴が比をとることで消えるという問題がある (例えば硬い酸のトリメチルアルミニウム $\langle E_A 16.9, C_A 1.49 \rangle$ と軟らかい酸のトリフルオロ酢酸 $\langle E_A 5.56, C_A 0.509 \rangle$ の C/E はほぼ同じ値となる)。

但し Drago のアプローチは Mulliken の電荷移動が対象とする弱い電荷移動に当てはまるもので、 $-\Delta H$ が 50 kcal/mol 以上の強い相互作用をしている系 (例えばイオン反応) には適用できないことに留意する必要がある⁵⁾。

2.3 ドナー数とアクセプター数

Gutmann は塩基性溶媒の化学的性質 (Lewis 塩基度) に対し基準 Lewis 酸との付加物形成のエンタルピーが、その尺度になり得るとして、ドナー数 (Donor Number, DN) なるものを提案している¹⁶⁾。すなわち強酸の五塩化アンチモン (SbCl_5) を基準酸に選び、溶媒塩基 B の強度の尺度として反応のエンタルピーの値を用いた。

$$\text{DN} = -\Delta H_{\text{B}} \text{SbCl}_5 (\text{kcal/mol}) \quad (7)$$

実験的には不活性の 1,2 ジクロロエタン中で SbCl_5 と種々の溶媒塩基との反応熱を求めることで行われる。

その後 Gutmann は Mayer と協力して酸性溶媒に対して、その Lewis 酸性度を評価するパラメーターとしてアクセプター数 (Acceptor Number, AN) なるものを提案している¹⁷⁾。AN 値は酸性溶媒 (A) と強塩基のトリエチルホスフィン ($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}$) とで形成される付加物の ^{31}P -NMR の化学シフトの程度から決められる。この低磁場側へのシフト (P の原子核周辺での電子密度の減少に対応する) は溶媒の酸性度が増加するにつれ増大する。強酸である五塩化アンチモンとの付加物 ($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO} \cdot \text{SbCl}_5$) の化学シフトに対して基準値の 100 を割当て、他の付加物の化学シフトに対して規格化して示す。すなわち、

$$\begin{aligned} \text{AN} &= 100 \delta_{\text{corr}} / \delta_{\text{corr}}(\text{SbCl}_5 \cdot \text{Et}_3\text{PO}) \\ &= (100/42.58) \delta_{\text{corr}} = 2.348 \delta_{\text{corr}} \quad (8) \end{aligned}$$

基準塩基としてトリエチルホスフィンが選ばれたのは、強塩基 ($\text{DN} > 40$) であることの他に、 ^{31}P 核の位置が NMR で得やすいこと、溶媒と溶質との作用が O 原子のところで起こる (P の配位サイトはアルキル基でブロックされる) およびアルキル基が存在するためあら

表-3 両性化合物のアクセプター数 (補正) とドナー数

Bipolar compound	AN* ^a (kcal mol ⁻¹)	DN* ^b (kcal mol ⁻¹)
Benzonitrile	0.06	11.9
Pyridine	0.14	33.1
Tetrahydrofuran	0.50	20.0
Diethyl ether	1.4	19.2
Ethyl acetate	1.5	17.1
Methyl acetate	1.6	16.5
N, N-Dimethyl acetamide	1.8	27.8
N, N-Dimethyl formamide	1.9	26.6
Acetone	2.5	17.0
Dimethyl sulfoxide	3.1	29.8
Nitromethane	4.3	2.7
Acetonitrile	4.7	14.1
Formamide	9.3	26.6
Water	15.1	18.0

*^aV. Gutmann : *The Donor-acceptor Approach to Molecular Interaction*. Plenum Press, New York (1977).

*^bF. L. Riddle, Jr. and F. M. Fowkes : *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 3259 (1990).

ゆる溶媒に可溶であることなどによる。

ドナー数、アクセプター数には Hard, Soft の概念,あるいは E-C 式の静電的相互作用と共有結合的相互作用の考え方は含まれない欠点があるが, 一方同じ化学種に塩基性と酸性の両方の性質を内包している物質 (Bipolar compound) が評価できるという E-C 式にはない特徴がある。

Fowkes によれば³¹P の NMR シフトで測定されるアクセプター数 (AN) にはファンデルワールス力成分の寄与が含まれるため, この補正を行った式 (10) が提案されている¹⁸⁾。

$$\begin{aligned} AN^* &= 25.8(AN - AN^d) / (38.21 \times 2.348) \\ &= 0.288(AN - AN^d) \end{aligned} \quad (10)$$

ここで AN* は補正された AN, AN^d はファンデルワールス力による寄与分で表面エネルギーの測定値 γ_d より計算される。表-3 はいくつかの両性物質についてこの補正を行った AN (=AN*) と DN とを示したものである。

ドナー数、アクセプター数は化学反応を行うときの溶媒の選択に有効な指針となるが, イオンの酸性度と塩基度の定量的な尺度とはなり得ない。また Gutmann らの用いた供与体はほとんどが O または N を供与原子に持つ硬い塩基であるため, HSAB 理論や E-C 式より適用範囲が限られる。

3. 接着における酸塩基反応¹⁾

3.1 Drago に基づいた Fowkes の酸塩基理論

接着に対して酸塩基反応の寄与を始めて定量的に示したのはリーハイ大学の Fowkes 元教授であることは余りにも有名である (1978 年)。これより前, 彼は無極性分子同士あるいは無極性分子と極性分子との間には以下に示すように London の分散力のみが働き, その界面エネルギーに対して幾何平均則が成り立つことを理論的, 実験的に証明した¹⁹⁾。

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{1/2} \quad (11)$$

ここで γ_{SL} は固液間の界面張力, γ_{SV} は固体の表面張力, γ_{LV} は液体の表面張力, γ_s^d , γ_L^d はそれぞれの London 分散力 (無極性成分) である。

一方極性分子間の相互作用に関しては, 水素結合を主とする極性効果に対しても幾何平均則が適用できるとして理論を展開したのが Owens-Wendt²⁰⁾ と Kaelble²¹⁾ および北崎, 畑²²⁾ らである。しかし水素結合や酸塩基反応あるいは双極子・双極子相互作用などの極性効果をひっ

くめて幾何平均則で表すのは理論的根拠が無く, この種の取り扱いに対しては幾何平均則の提唱者の Fowkes を始めとして批判が多い^{23)~26)}。但し極性効果に対する幾何平均則の適用は理論的根拠はともかく, 実用的には界面張力 (γ_{SL}) に対してそれなりに有意な (考察可能な) 値を与える場合があり, これから表面物性を論じる報告も未だに散見される^{27), 28)}。

さて Fowkes によれば酸塩基反応を考慮した接着仕事 (W_A) は以下の式で表される¹⁾。

$$W_A = 2(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{1/2} + W^{AB} \quad (12)$$

$$W^{AB} = -f \cdot n \Delta H^{AB} = -f \cdot n(E_A E_B + C_A C_B) \quad (13)$$

ここで W^{AB} は酸塩基反応による接着仕事, ΔH^{AB} は酸塩基反応のエンタルピー, f は ΔH を自由エネルギー $\Delta G (= \Delta H - T\Delta S)$ に変換する係数 (エントロピー項による補正で, ぬれあるいは吸着では通常 1 に近い), n は単位面積当たりの酸塩基のモル数である。Fowkes はこの ΔH に対して前述の Drago の式 ($= E_A E_B + C_A C_B$) が適用できるとし, 多くの系でこの値の決定を試みている。

E, C 値の決定にはまず反応熱 ΔH の測定が必要であるが, これには温度 2 水準で反応の平衡恒数 K_{eq} を求め, 以下の van't Hoff の式によって計算する。

$$\begin{aligned} \Delta H &= [RT_1 T_2 / (T_1 - T_2)] \ln [K_{eq} (at T_1) \\ &\quad / K_{eq} (at T_2)] \end{aligned} \quad (14)$$

吸着量が容易に実測できる系 (例えば固体粉末と液体の組合せ) では, その吸着等温線を測定すれば, 以下の Langmuir の式から反応の平衡恒数 K_{eq} は容易に求められる。

$$C_2 / \Gamma_2 = 1 / \Gamma_m K_{eq} + C_2 / \Gamma_m \quad (15)$$

ここで Γ_2 は吸着量, Γ_m は飽和吸着量, C_2 は溶質濃度である。この平衡恒数 K_{eq} を E, C が既知 (固体酸に対しては E_B および C_B が, 固体塩基では E_A と C_A が既知) の 2 種類の液体 (例えば固体酸の時はピリジンとトリエチルアミン) をプローブとして, 温度 2 水準での K_{eq} を測定すれば, 2 種類の液体に対する ΔH がそれぞれ (14) 式から求められるから, 簡単な連立方程式を解くことで固体の E_A , C_A 値が測定される。このようにして Fowkes は Fe_3O_4 の粉末で E, C 値 ($E_A = 2.04$, $C_A = 1.0$) を決定した²⁹⁾。

また大きい比表面積をもつ固体粉末では熱量計 (Batch および Flow microcalorimetry) による反応熱 (湿潤熱や吸着熱) の直接測定がある。Joslin は Flow microcalorimetry で αFe_2O_3 や SiO_2 の E, C を

測定している³⁰⁾。

ガスクロマトグラフは液体の分析だけでなく、固体表面の性質を評価する方法としても有用である。目的の固体粉末をカラムに充填し、組成の分かった揮発性の液体を流して分析する方法を Inverse Gas Chromatography という。すなわちその Retention Volume (V_N) を測定すると自由エネルギー $\Delta G (= RT \ln V_N = NaW_{SL})$ が求められる (N : アボガドロ数, a : 吸着分子の断面積)。飽和炭化水素では $W_{SL} (= 2(\gamma^d_s \gamma^d_L)^{1/2})$ であるから、その $RT \ln V_N$ を $a(\gamma^d_L)^{1/2}$ についてプロットすると直線の勾配から固体表面の分散力成分 (γ^d_s) が求められる。酸塩基作用がある場合はこの分が加わるため、この程度から酸塩基成分 (W_{SL}^{AB}) も求められる^{1), 31), 32)}。

高分子や金属などの平坦表面の ΔH の決定には接触角の測定がある。すなわち中性の溶媒 (例えばヨウ化メチル) に溶かした酸または塩基のプロープ液体の表面張力 ($\gamma_L \cos \theta$) の濃度 C_2 依存性 ($d\gamma_L \cos \theta / d \ln C_2$) を測定すればその吸着等温線の決定に、以下の Gibbs の吸着式を用いることができる。

$$\Gamma_2 = -(1/RT) (d\gamma_{SL}/d \ln C_2) \\ = (d\gamma_L \cos \theta / d \ln C_2) / RT \quad (16)$$

ここで Γ_2 は界面過剰 (吸着量) である。これに Langmuir プロット (式 (15)) を適用すれば、直線の勾配と切片から酸塩基のサイトの表面濃度 Γ_m と吸着の平衡定数 K_{eq} が求められるから、これを温度 2 水準で測定して、(14) 式から ΔH を計算する¹⁾。例えばポリメチルメタクリレート (PMMA) へのフェノールの吸着では吸着熱 -20 mJ/m^2 の値が得られている¹⁾。

平坦表面では、この他エリプソメトリーによる吸着等温線の測定¹⁾および高感度 FT-IR による吸着分子の化学シフトの測定³³⁾などが行われている。

高分子を適当な中性溶媒に E, C 値が既知の酸または塩基のプロープを溶かした溶液を用いて、その反応熱を測定することも行われている。これには (I) 高分子との反応熱 ΔH の直接測定の他に (II) FT-IR の化学シフトの測定、例えばカルボニルの吸収のシフト $\nu_{C=O}$ (cm^{-1}) と ΔH との比例関係を利用する、あるいは (III) NMR の化学シフトの測定、例えばエチルホスフィン $\langle \text{Et}_3\text{PO} \rangle$ との反応による ^{31}P の化学シフト δ (ppm) と ΔH との比例関係から求める、などの方法が行われている¹⁾。図-1 はいくつかのプロープ液体を用いて測定された PMMA の FT-IR の $\text{C}=\text{O}$ の吸収の化

図-1 PMMA と酢酸エチルにおける酸塩基反応によるカルボニルの伸縮振動の化学シフト ($\Delta \nu_{C=O}$) と反応熱 ΔH との関係³⁴⁾

学シフト $\nu_{C=O}$ が、そのエンタルピー ΔH と比例関係にあることを示したものである。PMMA の酸塩基反応による化学シフトは低分子の酢酸エチル (EtAc) に比べて約63%で、両者の塩基性度の違いを示している^{34), 35)}。

表-4 は種々の方法で測定された固体の E, C 値をまとめたものである。固体表面の E, C 値は試料の調整法や測定法あるいは実験者の違いによって結構バラツキがあること、多くの金属酸化物は硬い酸に分類され、高分子化合物は軟らかい塩基または硬い酸になることが分かる。

3.2 Brönsted 酸塩基と等電点³⁶⁾

一般に固体結晶は酸性、塩基性および両性物質に分類される^{37), 38)}。すなわち

固体酸: CaSO_4 , NiSO_4 , ZnS , 酸性白土, $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$
 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

固体塩基: BaCO_3 , CaO , Al_2O_3 , Na_2CO_3 ,

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

両性(酸塩基共存): TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$,

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, K_3PO_4

両性物質はそれを取り巻く雰囲気によって酸または塩基として作用するものであるが、OH 基の結合の違いに依存する。例えば TiO_2 では図-2 のように 2 種類の OH 基を結合している。その一つは 1 個の Ti^{4+} と結合したターミナル OH 基 (IR の 3670 cm^{-1} に吸収に対応, 300°C の加熱で消滅する), 他の一つは 2 個の Ti^{4+} と

表-4 固体表面のドラゴパラメータ ((Kcal/mol)^{1/2})

	E _A	C _A	E _B	C _B	備 考
Fe ₃ O ₄ * ¹	2.04	1.0			吸着量測定
α Fe ₂ O ₃ * ²	4.5 ± 1.1	0.8 ± 0.2			熱量測定
SiO ₂ * ²	4.3 ± 0.1	1.16 ± 0.02			同 上
SiO ₂ * ³	8.98 ± 0.02	2.33 ± 0.02			熱量測定, IR シフト
TiO ₂ (ルチル)* ²	5.7 ± 0.2	1.02 ± 0.03			同 上
TiO ₂ (ルチル)* ³	11.6 ± 0.1	2.09 ± 0.07			同 上
E-ガラス* ³	~0.3	~0.04	0.4	0.8	同 上
PMMA* ³			1.39	1.96	IR シフト
PMMA* ⁴			0.68 ± 0.01	0.96 ± 0.07	同 上
PMMA* ⁵			0.45 ± 0.1	1.35 ± 0.1	同 上
ポリ酢酸エチル* ⁴			1.03 ± 0.03	1.73 ± 0.05	同 上
ポリエチレンオキシド* ⁵			0.77 ± 0.03	5.6 ± 0.3	同 上
フェノキシ樹脂* ⁵	1.53 ± 0.05	0.24 ± 0.01			同 上
エポキシ樹脂* ⁵	1.72	0.29			³¹ P-NMR
冷延鋼板* ⁶	6.3 ± 0.6	0.69 ± 0.3			IR シフト

* 1 : F. M. Fowkes : "Physicochemical Aspects of Polymer Surfaces", L. Mittal (Ed.), Vol. 2, 583 (1983), Plenum Press

* 2 : S. T. Joslin and F. M. Fowkes : *Ind. Eng. Chem.*, **24**, 369 (1985)

* 3 : F. M. Fowkes, D. W. Dwight and D. A. Cole : *J. Non-Crystalline Solids*, **120**, 47 (1990)

* 4 : F. M. Fowkes, D. B. Tishler, J. A. Wolfe, L. A. Lanningan and C. M. Adenu-John : *J. Polymer Sci. Polym. Chem. Ed.*, **22**, 547 (1984)

* 5 : F. M. Fowkes : *J. Adhesion Sci. Technol.*, **4**, 669 (1990)

* 6 : 山崎隆生, 金井洋 : 日本接着学会誌, **31**, 228 (1995)

図-2 酸化チタン表面の OH 基

結合しているブリッジ OH 基 (3700cm⁻¹ の吸収に対応, 400°C の加熱でも残る) である。ターミナル OH 基は OH⁻ として解離する性質を持ち pK 12.7 の塩基であり, 他のアニオンと結合しやすく, 一方のブリッジ OH 基はカチオン (Ti⁴⁺) で強く結合されているため, O-H 間の結合が切れやすく, pK 2.9 の酸として作用し, 気相中でアミンと反応する³⁷⁾。

酸化膜で覆われた金属の最表面には大気中の水分と反応したオキシ水酸化物 (MOOH) の薄膜が存在することは XPS や赤外吸収スペクトルによって実証されている。この表面水酸基は水分と出会うとプロトンを取り込んだり, 放出したりして表面を正または負に帯電させ

表-5 金属酸化物表面の等電点 (pH 単位)

金属種	IEPS	備考
MgO	12.1-12.7	塩基性
NiO	9.9-10.7	
CuO	9.1- 9.9	↑
Fe ₂ O ₃	~8.5	
Al ₂ O ₃	7.5- 9.1	↓
TiO ₂	4.5- 4.9	
SiO ₂	1.5- 2.7	酸性

る。すなわち Brönsted 酸または Brönsted 塩基として働く。

金属酸化物の酸・塩基性のバランスは表面荷電がゼロになる点 (等電点) で評価される。主な金属の等電点を表-5 に示す⁴⁾。前述のように 2 種類の OH 基を有する TiO₂ では等電点はこの平均的な値となる。

一方有機酸および有機塩基のイオン化の程度は解離恒

表-6-1 金属酸化物と有機酸との相互作用 (Bolger による)

有機酸	$pK_{A(A)}$	$\Delta_A = \text{IEPS} - pK_{A(A)}$		
		SiO_2 (IEPS = 2)	Al_2O_3 (IEPS = 8)	MgO (IEPA = 12)
ドデシル硫酸	-1.0	3.0	9.0	13.0
フタル酸	3.0	-1.0	5.0	9.0
酢酸	4.7	-2.7	3.3	7.3
フェノール	9.9	-7.9	-1.9	2.1
エタノール	16.0	-14.0	-8.0	-4.0

表-6-2 金属酸化物と有機塩基との相互作用 (Bolger による)

有機塩基	$pK_{A(B)}$	$\Delta_B = \text{IEPS} - pK_{A(B)}$		
		SiO_2 (IEPS = 2)	Al_2O_3 (IEPS = 8)	MgO (IEPS = 12)
エチルアミン	10.6	8.6	2.6	-1.4
エタノールアミン	9.5	7.5	1.5	-1.5
アニリン	4.6	2.6	-3.4	-7.4
アセトアミド	-1.0	-3.0	-9.0	-13.0
n-ブタノール	-4.1	-6.1	-12.1	-16.1

J. C. Bolger : "Adhesion Aspects of Polymeric Coatings", e. d. by K. L. Mittal, p. 3 (1983), Plenum Press, New York

数 (pK_A) で表すことができることから, Bolger は金属酸化物と有機物との反応を以下に示すように金属酸化物の等電点 (isoelectric point of surface, IEPS) と pK_A との差, すなわち以下に示す Δ_A または Δ_B で評価し整理することを提案している³⁶⁾。すなわち

〈有機酸 HXR との反応〉

$$\Delta_A = \text{IEPS} - pK_{A(A)} \quad (19)$$

〈有機塩基 XR との反応〉

$$\Delta_B = pK_{A(B)} - \text{IEPS} \quad (20)$$

ここで $pK_{A(A)}$ は pH 単位で示した有機酸 HXR の解離恒数 ($\text{HX} = \text{H}^+ + \text{X}^-$, $K_{A(A)} = [\text{H}^+][\text{X}^-]/[\text{HX}]$) であり, $K_{A(B)}$ は同じく pH 単位で示した有機塩基 XR の解離恒数 ($\text{HX}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{X} + \text{H}_3\text{O}^+$, $K_{A(B)} = [\text{X}][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{HX}^+]$) である。

表-6-1, 表-6-2 に有機物と金属酸化物の代表的なものについて Δ の値を示した。この表はどのような組合せであれば強い酸塩基反応が期待できるかの指針を与えるものである。すなわち Δ の値が正で大きいものほど酸塩基相互作用は強い。但し, 大きすぎる Δ の場合は化学反

応が進んで下地金属がイオン化し金属塩を形成するため, 逆に密着力を低下することに注意すべきである。また負で大きいものでは両者に分散力しか作用しない。

Buchwalter らはポリイミド樹脂による接着で, 前駆体のポリアミック酸と各種固体表面との酸塩基反応をこの Δ 値で論じている。これについては著者の別の解説を参照されたい³⁹⁾。

酸化物粉末での等電点の測定は, 固体粉末を pH を変化した水溶液中に分散した状態で, その ζ -Potential を測定することで比較的容易に求められるが, 平坦表面での等電点の測定は技術的に非常に難しい。指示薬を用いる方法もあるが定性的である⁴⁰⁾。Simmons らは水素ガス中で焼鈍で表面を清浄化した Ti および Fe を, 制御した雰囲気で表面酸化し, pH を変えた KOH 溶液からの金属表面への K イオンの吸着量を XPS で測定し, 飽和吸着量の $1/2$ ($\theta = 0.5$) の時の pH は pK_A に等しい ($\text{pH} = pK_A - \log(\theta/1 - \theta)$) として, 解離恒数 (pK_2) を求めている⁴¹⁾。例えば, アルカリ側で Fe は以下のように解離する。

この方法で Fe について $pK_2 = 11.5$ を得た。

表-7 いくつかの液体の表面張力パラメータ ($\gamma^{\oplus}$, $\gamma^{\ominus}$) (単位: mJ/m^2)⁴³⁾

	γ	γ^{LW}	γ^{AB}	$\gamma^{\oplus}$	$\gamma^{\ominus}$
Water	72.8	21.8	51.0	25.5	25.5
Glycerol	64	34	30	3.92	57.4
Ethylene glycol	48.0	29	19.0	1.92	47.0
Formamide	58	39	19	2.28	39.6
Dimethyl sulfoxide	44	36	8	0.5	32
Chloroform	27.15	27.15	0	3.8	0
α -Bromonaphthalene	44.4	43.5	$\cong 0$		
Diiodomethane	50.8	50.8	$\cong 0$		

一方酸性ないし中性側では Thomas が³¹P トレーサーでリン酸イオンの吸着量を測定する方法で、以下の反応の解離恒数として、 $\text{pK}_1 = 8.5$ の値を報告している⁴²⁾。

3.3 両性物質 (Bipolar compound) における幾何平均則⁴³⁾

溶剤であれ高分子であれ、一般に物質は中性、酸性、塩基性および両性 (酸性 + 塩基性, Amphipathic or bipolar) に分類される。とくに炭化水素を除くと多くの有機溶媒は多少とも両性的性格を有し、その結果自己会合性を示す。この性質は蒸発熱 (ΔH_{vap} または ΔH_{fAP}) に現れる。蒸発熱と溶解性パラメーター (Sp) および微分分子容 (V) から推定される自己会合の程度 (%SA) は N-ブタノールが 46% と最も大きく、ついでアセトンの 31%, エチルアセテートが 18% でベンゼンでも 8% ある。小さい方はクロロホルムが 1.6% で、トリエチルアミンは 0.1% と最も小さい¹⁾。このことは酸塩基の評価に用いるプローブ液体は自己会合性のない Monopolar の物質を選ぶべきことを示唆している。

van Oss と Good らは物質の両性的性質に注目し、酸塩基作用による効果を酸による成分と塩基による成分とに分け、一方の酸性成分と他方の塩基性成分 (またはその逆) との間には幾何平均則が成り立つと考えても矛盾はないとして、酸塩基反応に関わる接着仕事を W_{12}^{ab} を次式で表している⁴³⁾。

$$W_{12}^{\text{ab}} = 2(\gamma_1^{\ominus} \gamma_2^{\oplus})^{1/2} + 2(\gamma_1^{\oplus} \gamma_2^{\ominus})^{1/2} \quad (23)$$

ここで $\gamma_1^{\oplus}$ は相 1 の表面塩基性の尺度、 $\gamma_1^{\ominus}$ は相 1 の表面酸性度の尺度を表し、 $\gamma_2^{\oplus}$ 、 $\gamma_2^{\ominus}$ はそれぞれ相 2 の酸性度と塩基性度を表している。 W_{12}^{ab} の測定には水の極性成分 ($51.0 \text{ mJ}/\text{cm}^2$) の $1/2$ ($=25.4 \text{ mJ}/\text{cm}^2$)

を $\gamma_1^{\oplus}$ と $\gamma_1^{\ominus}$ に平均に分配すると仮定した。表-7 に一例を示した⁴⁴⁾。Fowkes によれば、Good らのアプローチは極性効果にまると幾何平均則を適用するという難点は避けているものの、単一パラメーターによる酸塩基反応の評価では (Gutmann らの DN, AN にも同じくことが云えるが)、量子化学に裏付けられた Hard, Soft の概念や Drago の共有結合・イオン結合成分の性質は無視されることになる¹⁾。また水の $\gamma^{\oplus}$ 、 $\gamma^{\ominus}$ に対して表面エネルギーの極性成分の値 ($51 \text{ mJ}/\text{cm}^2$) を等分するという仮定にも問題が残る⁴⁵⁾。表-3 に示した AN*, DN をみると H_2O は塩基性 (DN) がやや強い。また Legon が水素結合を含む極性化合物について、気体の回転スペクトルの測定から分子間の Stretching force 定数 K ($=0.25 \text{ N} \cdot \text{E}$) を求めた結果によると、 H_2O の場合、求核性 N (Nucleophilicity) が求電子性 E (Electrophilicity) の 2 倍 ($N=10$, $E=5$) であり塩基性が強い結果となっている^{46), 47)}。

4. 接着系における酸塩基作用の実証

Fowkes はシランカップリング剤 (γ -aminopropyl triethoxysilane) で処理したガラス繊維に XPS を適用して、界面でアミノ基が濃縮し、その一部がプロトン化 ($-\text{NH}_3^+$) していること認め、ガラス (酸性表面) とアミノシランとが酸塩基反応した根拠と考えた¹⁾。同じく Boerio らは冷延鋼板表面に塗布したアミノシランでもプロトン化が起こること⁴⁸⁾、また脂肪族アミンを硬化剤とするエポキシ樹脂による鋼板の接着でもアミンのプロトン化が起こることを見いだした⁴⁹⁾。一液タイプのジシアンジアミド硬化剤/エポキシ接着剤では亜鉛めっき鋼板⁵⁰⁾でアミンのプロトン化が知られ、金属酸化物 (いずれも Lewis 酸性と考えられる) と酸塩基反応が起った結果と解釈されている⁵⁰⁾。亜鉛めっき表面でアミ

図-3 エポキシ/ジシアングジアミド接着系の N1sXPS スペクトル⁵⁰⁾
上：接着剤パルク、下：亜鉛めっき鋼板接着
剝離界面（金属側）

ンのプロトン化を示す XPS の N1s のスペクトルを図-3 に示した⁵⁰⁾。また FT-IR の分析で亜鉛めっき表面ではジシアングジアミドは界面で金属亜鉛で還元されて化学結合を作るとも云われており⁵¹⁾、分子軌道法による理論的解釈もなされている⁵²⁾。

プロトン化が起こらない場合でも界面へのアミンの濃縮は多くの場合で認められており、酸塩基反応と結び付けて解釈されている。エポキシ/ジシアングジアミド接着剤による亜鉛めっき鋼板の接着では一般に電気亜鉛めっき鋼板に比べて、溶融亜鉛めっき鋼板が接着性（および接着耐久性）が劣ることが知られている^{53)~55)}。一方溶融亜鉛めっき鋼板では表面にアルミナが濃縮していることはよく知られており（鋼板の連続めっき法のゼンジミアプロセスではめっき密着性を阻害する Fe-Zn の合金成長を抑制するために Al が少量添加されていることに起因する⁴⁾）、従ってこの違いは Al₂O₃ の偏析した ZnO はルイス塩基として作用する結果、ジシアングジアミドの吸着が起らず酸塩基反応が期待できないと解釈されている^{54), 55)}。図-4 はジシアングジアミドを単独に吸着させた時の FT-IR スペクトルで、純亜鉛に比べて溶融亜鉛めっき鋼板表面ではそのスペクトルが明瞭に検出されないことが分かる⁵⁵⁾。

大気中や腐食環境に放置されたときの接着劣化（接着

図-4 ジシアングジアミドの吸着を示す FT-IR スペクトル（a：純亜鉛，b：溶融亜鉛めっき鋼板＜表面にアルミナ偏析＞，c：ジシアングジアミド）

耐久性）では、界面に生成した腐食生成物が弱境界層（WBL）となり、この凝集破壊が原因となる場合が多い。しかし凝集破壊しやすい WBL が存在しなくて劣化するケースではその理由は余り明確でなかった。しかしこの酸塩基反応の立場に立つと明確な解釈が可能となる。例えば亜鉛めっき鋼板にリン酸塩下地なしにエポキシ・ウレタン電着塗装した系では、凝集破壊の原因となる WBL と見なされるものは生成していない（剝離塗膜側に何らの化学変化なし）にもかかわらず、初期に接着力が全く失われる場合があり、このとき下地金属側に水酸化亜鉛または塩基性炭酸亜鉛（ $3\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2$ ）が認められる⁵⁶⁾。塗装前の表面はルイス酸性の ZnO であったことから、塩基性のエポキシウレタンとよく接着していたものが、塗膜を通してきた H₂O や CO₂ によって下地表面が塩基性の化合物に変化したため、酸塩基反応が失われ、これが接着劣化の原因に帰着されている。

5. おわりに

酸塩基反応の立場から接着現象に対する金属および樹脂のかかり合いを述べた。界面での化学結合の存在は理論化学者の興味を引き、最近では量子化学に則った分子軌道法による解析が進められている。この観点からの研究が盛んになることによって、より高い接着強度と耐久性を得るための材料の表面設計並びに樹脂の分子設計が可能になるものと期待される。

引用文献

- 1) F. M. Fowkes : *J. Adhes. Sci. Technol.*, **4**, 669 (1990)
- 2) F. M. Fowkes : *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **17**, 3 (1978)
- 3) S. R. Cian, et al : *J. Adhes. Sci. Technol.*, **2**, 395 (1988)
- 4) 前田重義 : 色材協会誌, **67**, 641 (1994)
- 5) H. L. Finston, A. C. Rytzman 著 (藤永太郎監訳) : 「酸-塩基の理論」(1995) 化学同人
- 6) R. S. Mulliken : *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 811 (1952), *J. Chem. Phys.*, **19**, 514 (1951), *J. Phys. Chem.*, **56**, 801 (1952)
- 7) G. Klopman : *ibid*, **90**, 223 (1968)
- 8) L-H. Lee, in : "Acid Base Interactions : Relevance to Adhesion Science & Technology", K. L. Mittal and H. R. Anderson Jr. (Eds.), pp.25 (1991) VSP, Utrecht
- 9) R. G. Pearson : *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3533 (1963), *J. Chem. Ed.*, **45**, 581, 643 (1968)
- 10) R. G. Pearson : *J. Chem. Eng. News*, **43**, 90 (1965)
- 11) R. G. Pearson : *Chem. Br.*, **3**, 103 (1967)
- 12) R. G. Pearson : *J. Chem. Ed.*, **64**, 562 (1987)
- 13) R. S. Drago and B. B. Wayland : *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3571 (1965)
- 14) R. G. Pearson : *Inorg. Chem.*, **11**, 3146 (1972)
- 15) R. S. Drago : *ibid*, **12**, 2212 (1973)
- 16) V. Gutmann and E. Wyckera : *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **2**, 257 (1975), V. Gutmann 著 (大瀧仁士, 岡田勲訳) 「ドナーとアクセプター」(1986) 学会出版センター
- 17) U. Mayer, V. Gutmann and W. Gerger : *Monstshefte Chem.*, **106**, 1235 (1975)
- 18) F. R. Riddle, Jr. and F. M. Fowkes : *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 3259 (1990)
- 19) F. M. Fowkes : *Ind. Eng. Chem.*, **56** (12), 40 (1964)
- 20) D. K. Owens and R. C. Wendt : *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1741 (1969)
- 21) D. H. Kalble : *J. Adhesion*, **2**, 66 (1970)
- 22) 畑敏雄, 北崎寧 : 日本接着協会誌, **8**, 131 (1972)
- 23) J. Panzer : *J. Colloid Interface Sci.*, **44**, 142 (1973)
- 24) J. Kloubek : *ibid*, **46**, 185 (1974)
- 25) T. Matsunaka, Y. Ikada : *ibid*, **84**, 8 (1981)
- 26) E. Berger : *J. Adhes. Sci. Technol.*, **4**, 373 (1990)
- 27) J. Shultz, K. Tsutumi and J. B. Donnet : *J. Colloid Interface Sci.*, **59**, 272, 277(1977)
- 28) M. Mantel, J. P. Wightman : *Surf. Interf. Anal.*, **21**, 595 (1994)
- 29) F. M. Fowkes, in : "Physicochemical Aspects of Polymer Surfaces", K. L. Mittal (Ed.), Vol. 2, pp. 383 (1983), Plenum Press, New York
- 30) S. T. Joslin, and F. M. Fowkes, et al. : *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **24**, 369 (1985)
- 31) G. M. Dorris and D. G. Gray : *J. Colloid Interface Sci.*, **77**, 353 (1980)
- 32) J. Schultz and Lavielle, in "Inverse Gas Chromatography", D. R. Lloyd, et al. (Eds), ACS Symposium Series 391, pp. 217 (1989) Am. Chem. Soc., Washington, DC
- 33) 山崎隆生, 金井洋 : 日本接着学会誌, **31**, 228 (1995)
- 34) F. M. Fowkes, D. O. Tishler, J. A. Wolee, L. A. Lanningen and C. M. Ade-nu-John : *J. Poly. Sci.*, **22**, 547 (1984)
- 35) F. M. Fowkes, D. W. Dwight and D. A. Cole : *J. Non-Crystalline Solid*, **120**, 47 (1990)
- 36) J. C. Bolger, in "Adhesion Aspects of Polymeric Coatings", K. L. Mittal, (Ed.), pp. 3 (1983), Plenum Press, New York
- 37) 清野学 : 「酸化チタン」 pp.56 (1993) 技報堂
- 38) 野崎文男, 袖澤利昭 : 表面, **23**, 399 (1985)
- 39) 前田重義 : 色材協会誌, **65**, 565 (1992)
- 40) R. G. Delingham, D. J. Ondrus and F. J. Boerio : *J. Adhesion*, **21**, 95 (1987)
- 41) G. W. Simmons and B. C. Beard : *J. Phys. Chem.*, **91**, 1143 (1987)
- 42) J. G. N. Thomas : *Br. Corros. J.*, **5**, 41 (1970)
- 43) R. J. Good, in : "Contact Angle, Wettability and Adhesion", K. L. Mittal, (Ed.) pp.3 (1993), VSP, Utrecht
- 44) C. J. Oss, R. J. Good and M. K. Chaud-hury : *Langmuir*, **4**, 884 (1988), *Chem. Rev.*, **88**, 927 (1988)
- 45) L. H. Lee, in : "Contact Angle, Wettability and Adhesion", (Ed.), K. L. Mittal, pp.4 5 (1993), VSP, Utrecht
- 46) A. C. Legon and D. J. Millen : *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 356 (1987)
- 47) A. C. Legon and D. J. Millen : *Chem. Soc. Rev.*, **21**, 71 (1992)
- 48) S. G. Hong and F. J. Boerio : *Surf. Interf. Anal.*, **21**, 650 (1994)
- 49) S. G. Hong and F. J. Boerio : *J. Adhe-sion*, **32**, 67 (1990), **36**, 265 (1992)
- 50) B. Blemont, W. Brockmann, M. F. Gui-

- mon and G. P. Pfister-Guillouzo : *J. Adhesion*, **41**, 147 (1993)
- 51) R. O. Carter, A. Dickie and J. W. Holbuka : *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **58**, 55 (1988), *Ind. Eng. Chem., Res.* **28**, 48 (1989)
- 52) J. W. Holubka and J. C. Ball : *J. Adhes. Sci. Technol.*, **4**, 443 (1990)
- 53) F. Gaillard, M. A. Bonnard and H. Hocquaux : *Surf. Interface. Anal.*, **17**, 537 (1991)
- 54) F. Gaillard, D. Verchere, H. Hocquaux and M. Romand : *J. Adhesion.*, **46**, 227 (1994)
- 55) F. Gaillard, E. Peillex, M. Romand, D. Verchere and H. Hocquaux : *Surf. Interface Anal.*, **23**, 307 (1995)
- 56) J. van Ooij, A. Sebata and A. D. Appelhans : *Surf. Interface Anal.*, **17**, 403 (1991)

用語解説

摂動論：シュレーディンガーの波動方程式を解くのに、エネルギー E^0 が既知の波動関数〈非摂動系という〉のハミルトニアン H^0 から出発して、そこから少し変化を受けた系〈摂動系〉のハミルトニアンを $H = H^0 + \lambda H'$ として、その波動関数とエネルギーを近似的に求める数学的手法のこと。 $\lambda H'$ は摂動と呼ばれる項で、 H^0 に比べて極めて小さいものとする（詳しくは米沢貞次郎他著：量子化学入門（上・下）（化学同人）参照）

フロンティア軌道理論：原子と原子が結合して分子を形成する場合、その電子の軌道（エネルギーレベル）は結合前の値より低い安定な軌道（結合性軌道）と、より高い不安定な軌道（反結合性軌道）とに分裂する。結合性軌道には電子が存在し（被占有分子軌道）、反結合性軌道は空である（空分子軌道）。分子同士が反応して新しい化合物を作る場合、被占有軌道の内一番高いエネルギーレベルの軌道（HOMO）にある電子が、空軌道のうち一番低いエネルギーレベルの軌道（LUMO）に移ることにより化学結合が生じるとする福井博士によって提唱された理論。HOMO と LUMO の電子がそれぞれ辺境（frontier）に位置することから名付けられた。