

1 表面・界面の物理化学(教科書 第二章)

目的:

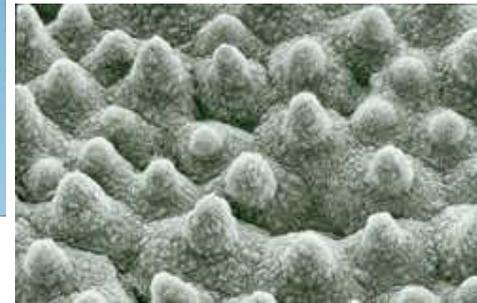
- 表面張力と界面張力の理解
- 固体の表面張力と濡れ性の理解



1.1 表面張力(Surface tension)・界面張力(Interfacial tension)とは

表面張力の存在

- 水道の蛇口から落ちる水滴
- 固体上の水銀の玉
- 蓮の葉の上の水滴



界面: ある均一な液体や固体の相が他の均一な相と接している境界

均一相の一方が液体や固体で、他の均一相が気体の場合、その界面を**表面**と呼ぶ

溶媒にぬれるー親溶媒性

薬品・食品・農薬・塗料・印刷

散布した農薬は葉に良く濡れなければならない、プラスチックは塗料や接着剤が良く濡れるように表面処理を施す

写真フィルム・ビデオテープ・CD・ハードディスク・家電品・接着剤

フィルムとコーティング液の濡れ性は厚みをコントロールする上で重要。接着剤は浸透性と密着性を高めるために良くぬれる必要。



水に濡れるー親水性

化粧品・製薬・薬品・コンタクトレンズ

化粧品や整髪料は肌や髪に濡れる。水虫の薬や目薬はやはり皮膚や眼球に濡れる。コンタクトレンズは涙に濡れる。

曇り止め、氷の付着防止
帯電防止剤



水をはじくー撥水性

自動車・ワックス・コーティング・ペイント

雨水や泥水から自動車のボディを守るため、水を良くはじくワックスやガラスコート剤やペイント

→単に接触角の大小では評価できない。水滴の表面への付着力も重要なファクター

繊維・素材・建材・塗料・電線・化成品・造船

雨水をはじく傘やスーツ、泥水や氷雪が付着しにくい屋根や標識や碍子、貝などが付着しにくい船底塗料や海底ケーブル

油をはじくー撥油性

汚れ防止ー携帯電話ディスプレイ、タッチパネルの指紋付着防止

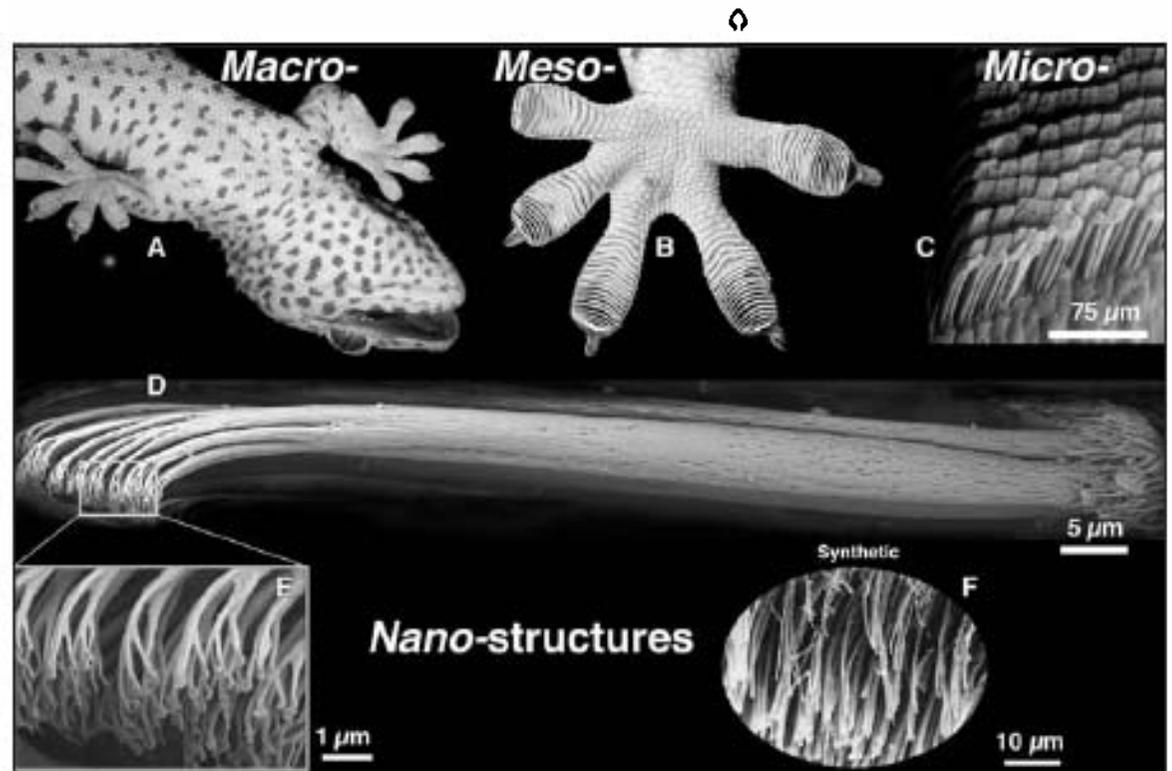
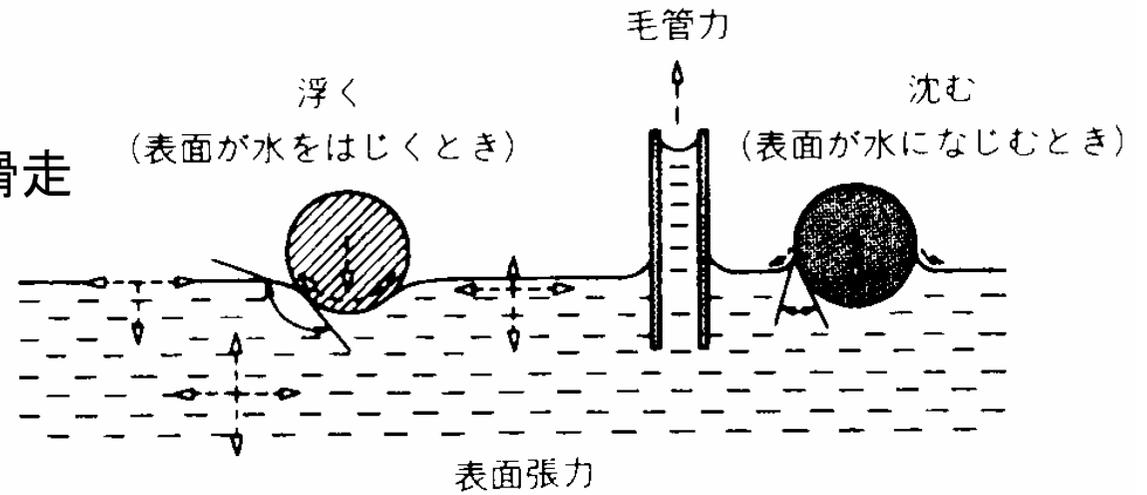


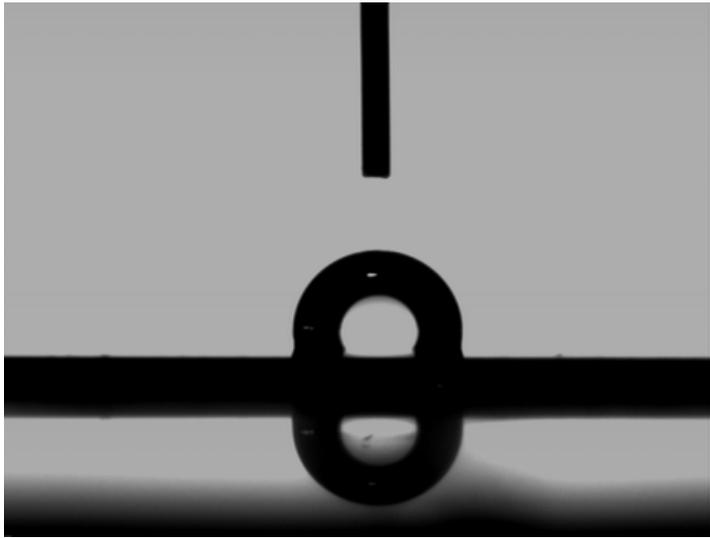
濡れにくい（接触角が大きい）



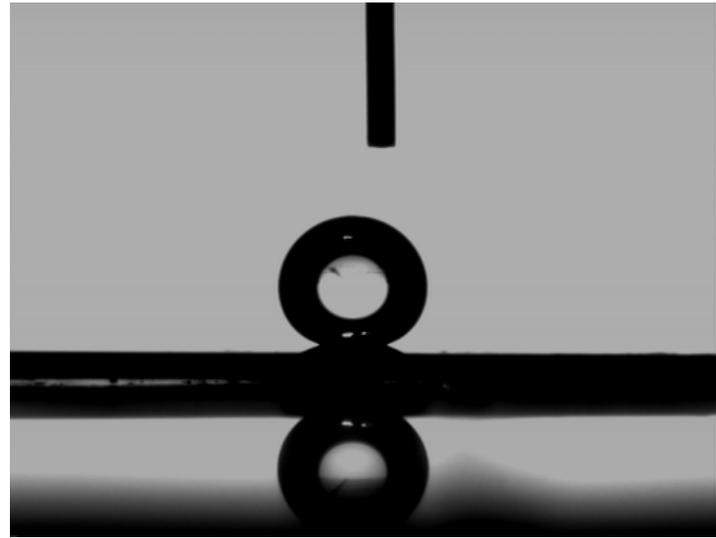
自然現象と表面張力

- ハネカクシやアメンボの水面滑走
- 小さな昆虫が水を飲む
- 土層の毛管現象
- ヤモリの足の粘着性





撥水表面



超撥水表面

1.2 液体の表面張力(p.20)

純液体の内部と表面にある1分子が回りの分子との間で作る相互作用エネルギー(1分子当たり)

$$E_b = \frac{Z_b}{2} \omega_{AA} \quad \omega_{AA}: \text{対ポテンシャルエネルギー(負)}$$

$$E_s = \frac{Z_s}{2} \omega_{AA} \quad \begin{array}{l} Z_b: \text{再近接の分子対の数} \\ Z_s: \text{表面での再近接分子数} \end{array}$$

$$Z_b > Z_s$$

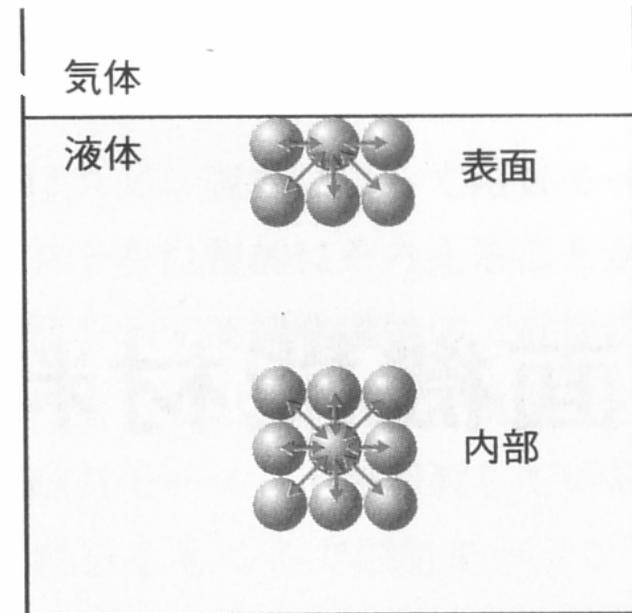
分子1個を液体内部から表面に移動させたときの内部エネルギー変化は

$E_s - E_b$ のエネルギー増

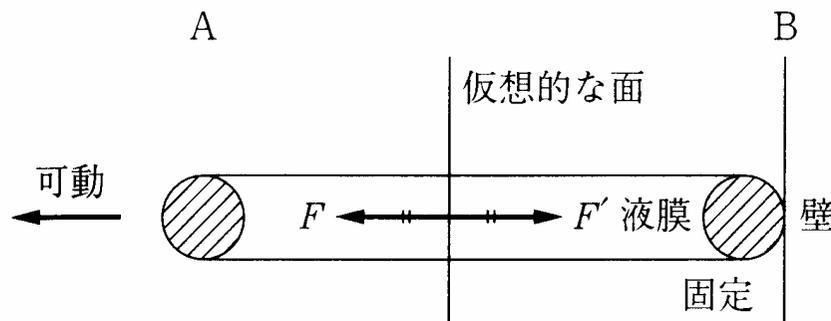
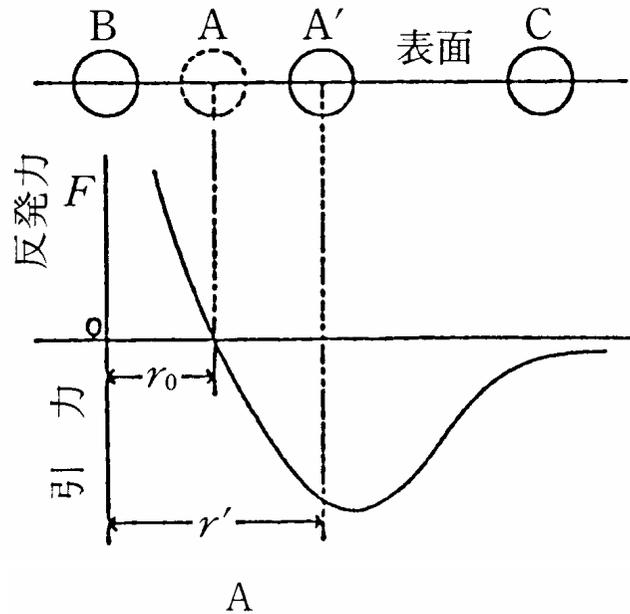
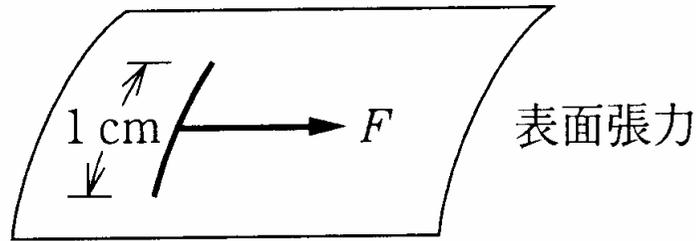
1分子の表面積が a_0 で、液体が表面積 A だけ新しい表面を作るのに必要なエネルギーは

$$\frac{E_e}{A} = \frac{E_s - E_b}{a_0} = \omega_{AA} \frac{Z_s - Z_b}{2a_0} = \gamma \quad \gamma: \text{表面張力}$$

次元 $[mNm^{-1}] = [mJm^{-2}]$



表面の分子は内部に比べて過剰なエネルギーをもっている
計算例: クロロホルム



表面張力の起源

表面が縮む現象と力

液体表面上の仮想的な膜

その上に1cmの線、これと直角に膜に沿って働く力を表面張力とした

γ は表面に平行に働き、表面を広げようとするすべての力に抗する

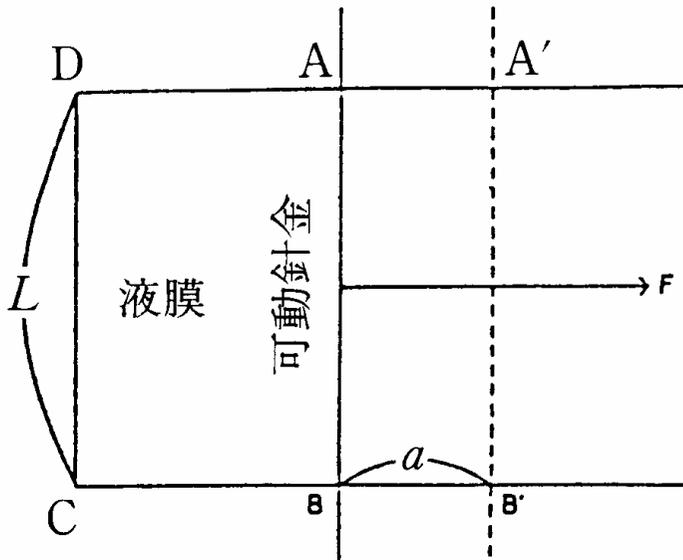
表面上の分子間力による解釈

高いエネルギーに相当する分、表面では再近接分子間の距離が大きい

→表面密度の低下

液体内部の力学的性質は γ に寄与しない

液膜の厚みを大きくしてもFは同じ



表面の分子がもつ余分のエネルギー

Maxwellの枠の実験

コの字形の枠に石けん膜をつくる

可動針金ABは膜によってCDに引き寄せられる

→これに抗する力F

$$F = 2\gamma L$$

ABをaだけ動かすのに必要な仕事

$$W = Fa = 2a\gamma L$$

単位面積では

$$\frac{W}{S} = \frac{2a\gamma L}{2aL} = \gamma$$

1.3 表面張力と表面自由エネルギー

液体の表面に存在する分子は内部より過剰のエネルギーを持っている。
T, V, Pが一定の液面を、dA広げる。液面の自由エネルギー変化は

$$dF = -SdT - PdV + \gamma dA$$

$$dG = -SdT + VdP + \gamma dA$$

系の温度、体積、圧力一定での面積変化では自由エネルギー変化は

$$dF = \gamma dA$$

$$dG = \gamma dA$$

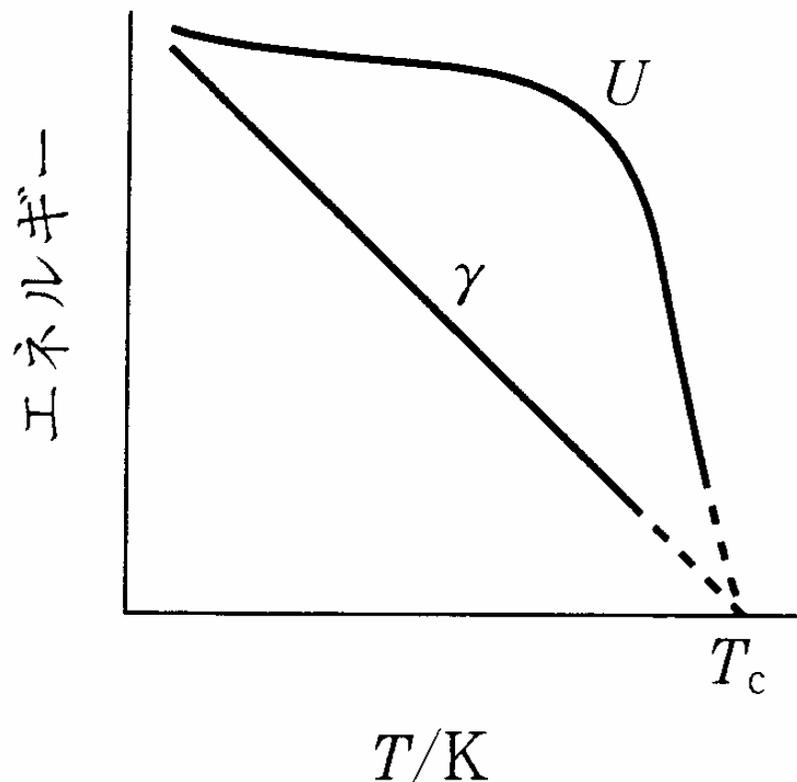
$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, V}$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, P}$$

表面張力は単位面積あたりの表面自由エネルギー変化に相当する

表面張力は温度の上昇とともに低下し、臨界温度で0となる。

表面内部エネルギーの温度依存性



$$U_s = \gamma - T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p$$

20°Cの水

$$U = 72.88 - 293(-0.1388) = 113.4 \text{ mJm}^{-2}$$

40.7 mJm⁻²は表面潜熱として蓄えられる。

T=0Kで $\gamma = U$

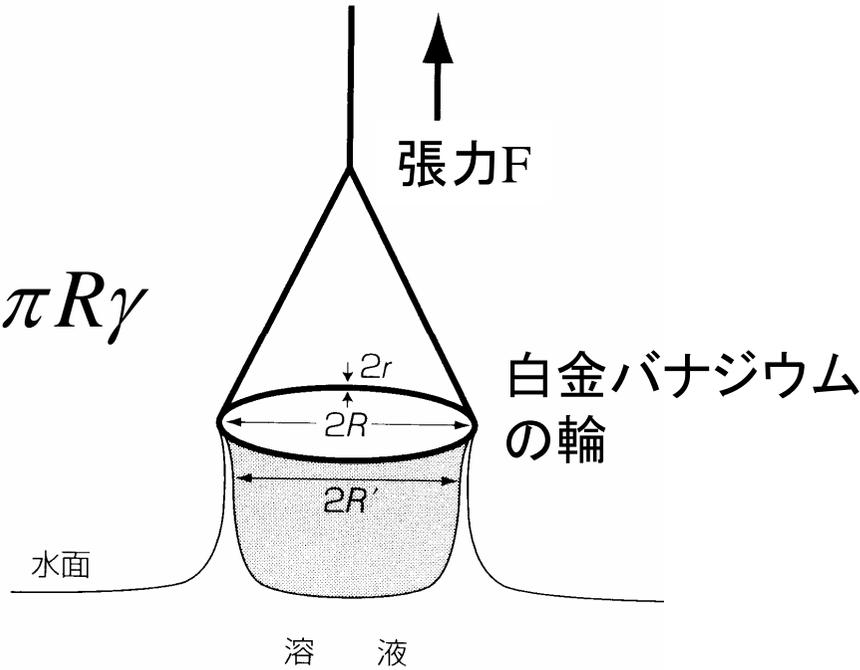
液体の表面張力とその温度係数

液 体	表面張力	温度	$(\partial\gamma/\partial T)_{V,A}$	U^s
	mN m ⁻¹	°C	mN m ⁻¹ K ⁻¹	mJ m ⁻²
エタノール	22.39	20	-0.0832	46.8
1-プロパノール	23.71	20	-0.0777	46.5
1-ブタノール	25.38	20	-0.0898	51.7
1-ヘキサノール	26.21	20	-0.0801	49.7
1-オクタノール	27.50	20	-0.0795	50.8
ヘキサン	18.40	20	-0.1022	48.4
オクタン	21.62	20	-0.0951	49.5
ペルフルオロヘキサン	11.91	20	-0.0935	39.3
1-フルオロヘキサン	21.41	20	-0.1001	50.8
水	72.88	20	-0.1379	113.3
ナトリウム (Ar 中)	200.3	110	-0.1	238.6
水 銀	485.50	20	-0.2049	545.6
銀 (水素中)	892	1 000	-0.184	1 126.3
金	1 128	1 120	-0.10	1 267.3
銅 (Ar 中)	1 257.6	1 100	-0.174	1 496.5
鉄 (鋼)	1 880	1 535	-0.43	2 657.5

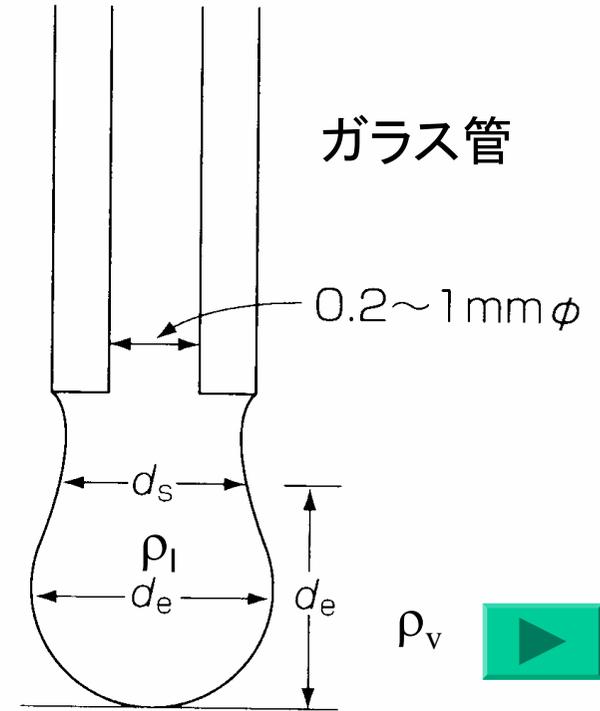
液体の静的(平衡)表面張力・界面張力の測定法(p.24)

輪環法

$$F = 4\pi R\gamma$$



懸滴法

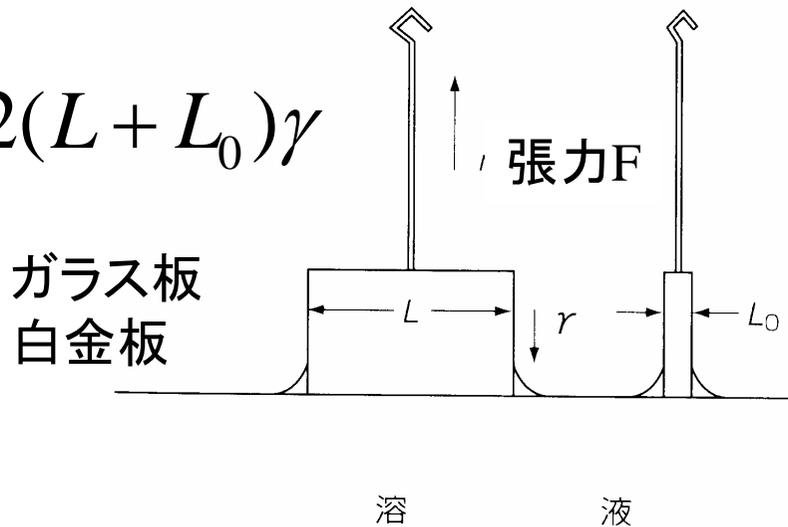


$$\gamma = \frac{(\rho_l - \rho_v)gd_e^2}{H}$$

Hは形状関数

Wilhelmy平板法

$$F = 2(L + L_0)\gamma$$



表面張力と液体／水、液体／水銀間の界面張力

液 体	蒸気*1	水	水銀	液 体	蒸気*1	水	水銀
	/mN m ⁻¹				/mN m ⁻¹		
ヘキサン	18.40	50.80	378	オクタン	21.62	51.68	375
1-ヘキサノール	26.21	6.8	372	ドデカン	25.35	52.78	
2-ヘキサノン	26.00	9.6		ヘキサデカン	27.47	53.32	
3-ヘキサノン	25.58	13.6		1-オクタノール	27.50	8.5	352
ヘキサン酸メチル	28.47	17.83		2-オクタノール	26.32	9.6	
ベンゼン	28.90	35.0	363	酢酸エチル	23.97	6.8	
トルエン	28.52	36.25	359	酢酸ブチル	25.41	14.5	
ニトロベンゼン	44.03	25.7	350	オクタン酸メチル	27.93	20.62	
アニリン	42.66	5.8	341	デカン酸メチル	28.15	22.53	
水	72.88		375	重 水	71.72		

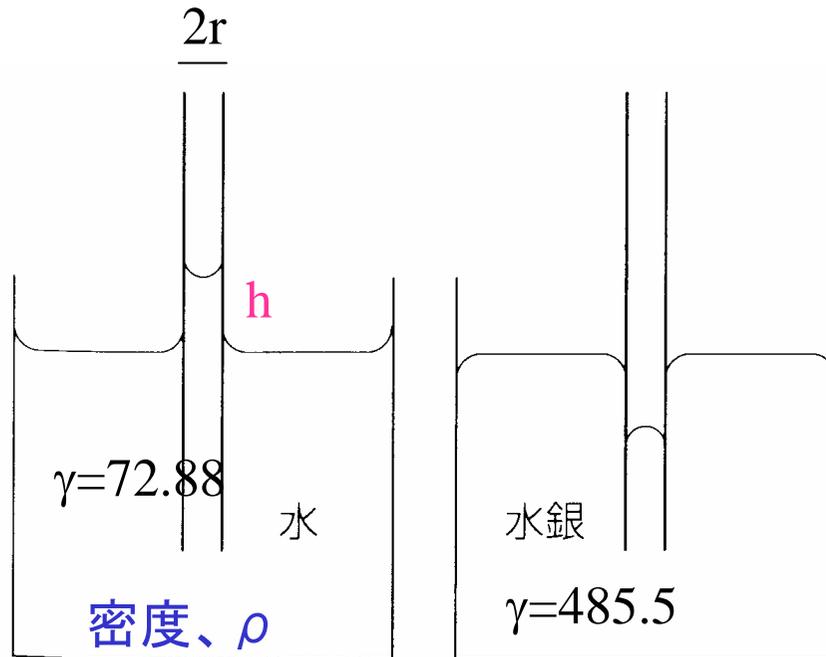
*1

*1 蒸気は同じ液体の蒸気で飽和した相である

水は高い γ 値

アルカンは低い γ 値

1.4 毛管現象(p.41)



- 液体が固体表面に囲まれた
- 狭い空間に入ろうとする力
 - 狭い空間から排除される力

空間の寸法 (rは毛管の半径)
 液体の表面張力、 γ
 液体の固体に対する接触角、 θ

$$\pi r^2 h \rho g = 2 \pi r \gamma \cos \theta$$

$$\theta < 90^\circ$$

液体は毛管を上昇

$$\theta > 90^\circ$$

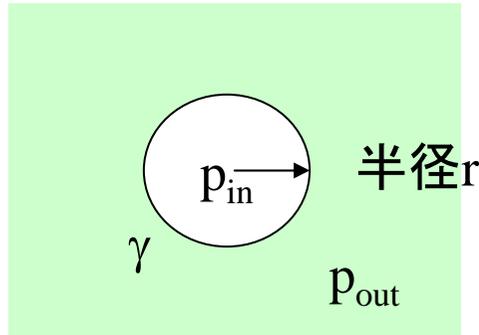
液体は毛管を降下

物質	水の接触角	水銀の接触角
ガラス	0-4	135-140
スチール	5	140
パラフィン	105-108	149
ナイロン	70	145



ラプラス圧 (アトキンス上 p.165、教科書p.65)

液体の中の空洞



シャンパンの中
の半径0.10mm
の泡では圧力差
が1.5kPa

空洞の大きさが dr 大きくなる時の表面積の変化

$$dA = 4\pi(r + dr)^2 - 4\pi r^2 = 8\pi r dr + (dr)^2 \approx 8\pi r dr$$

表面積を広げるときになされる仕事は

$$dw = 8\pi r \gamma dr$$

仕事=力×距離なので

$$F = 8\pi \gamma r$$

内向きには外からの圧力もかかるので

$$4\pi r^2 p_{out} + 8\pi r \gamma$$

平衡では外向きと内向きの力が釣り合うので

$$4\pi r^2 p_{out} + 8\pi r \gamma = 4\pi r^2 p_{in}$$

界面の凹の側の圧力は凸の側の圧力よりも常に大きい

$$p_{in} = p_{out} + \frac{2\gamma}{r}$$

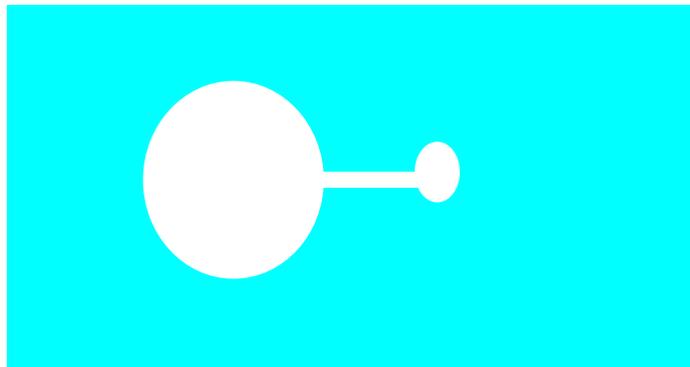
ラプラスの式

表2.12(p.66) 球形液滴の半径と内部圧

液体が球形でない場合：曲率半径が r_1, r_2 の場合の ΔP は
ただし凸の場合 $r > 0$ 、凹の場合 $r < 0$ とする。

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

小さな泡と大きな泡を毛細管でつなぐとどうなるか？



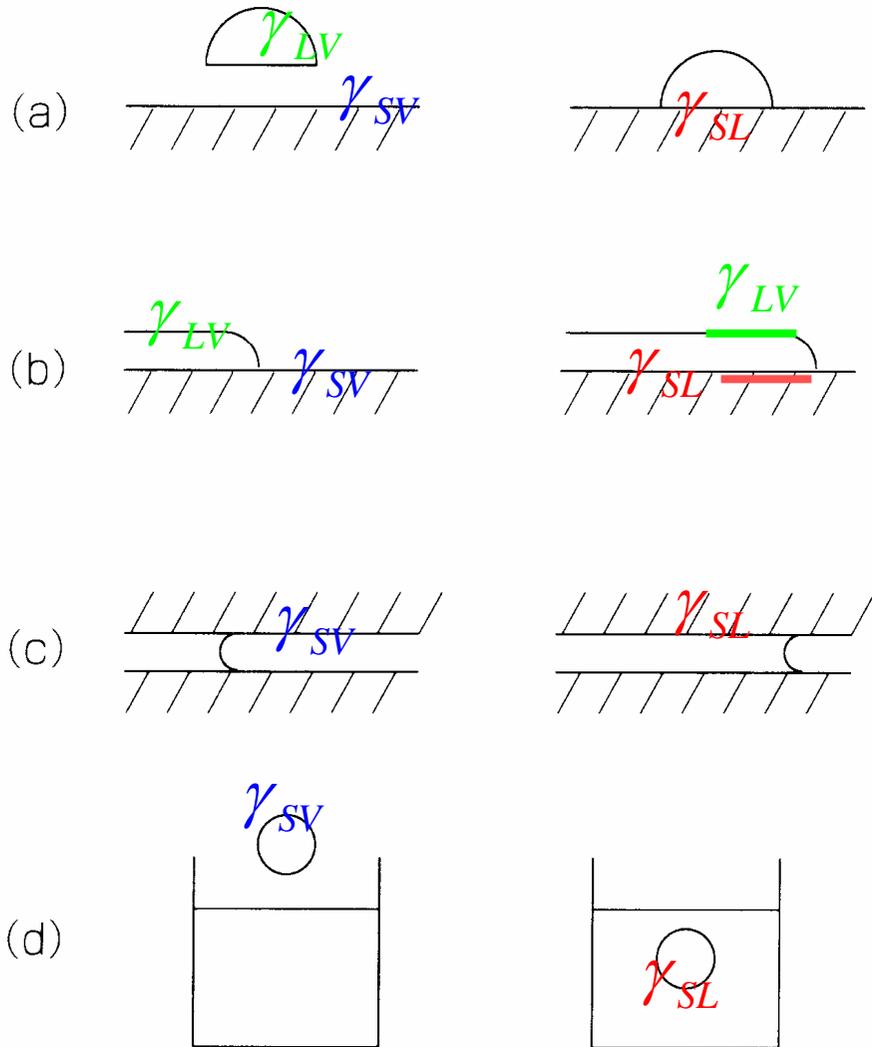
水中に分散した油滴では



1.5 濡れと固体の表面張力(p.56)

衣類の洗浄、防水処理、撥水処理、接着、印刷インクで極めて重要

濡れは、固気(S-GあるいはV)界面が固液(S-L)界面に置き換わる現象



(a) 付着濡れ

$$\Delta G_a = \gamma_{SL} - (\gamma_{SV} + \gamma_{LV})$$

(b) 拡張濡れ

$$\Delta G_{sp} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} - \gamma_{SV}$$

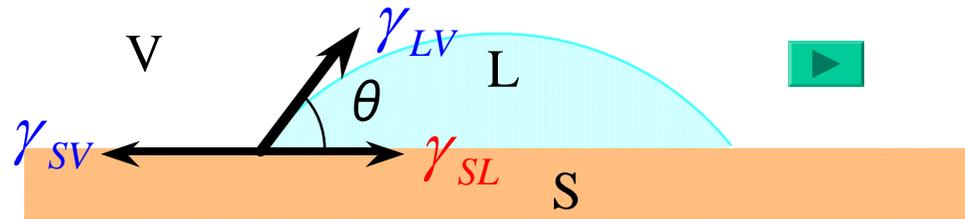
(c) 浸透濡れ

$$\Delta G_p = \gamma_{SL} - \gamma_{SV}$$

(a) 浸漬濡れ

$$\Delta G_i = \gamma_{SL} - \gamma_{SV}$$

接触角と固体の表面張力(p.58)



固体表面の液滴がSLVが共存して平衡
Youngの式が成立 (θ :接触角)

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$$

付着濡れや浸漬濡れは θ を用いて

$$\Delta G_a = -\gamma_{LV} (1 + \cos \theta)$$

$$\Delta G_i = -\gamma_{LV} \cos \theta$$

拡張濡れや浸透濡れは平衡状態ではない
ので θ で記述できない

液体として水を用いたとき θ が 90° 以上の
大きな表面を疎水性、 θ が 0 に近い表面を親水性と呼ぶ



液滴の形状と接触角の大きさ

$$\theta = 0^\circ$$

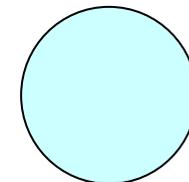
液体は固体表面全体を完全に濡らし、表面全体に広がる。

$$0 < \theta < 90^\circ$$

液体は限られた範囲に広がり、液滴のままで存在

$$\theta > 90^\circ$$

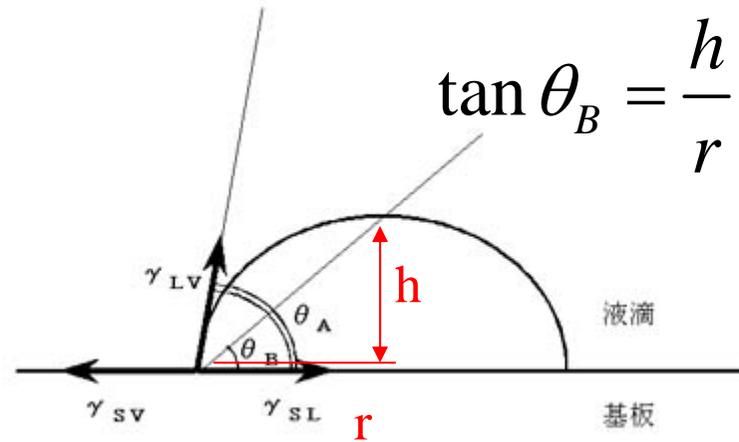
液体は全く固体表面に広がらず、表面を濡らすことはない。少量では球形に近くなり、接触面積を極小



$$\theta = 180^\circ$$



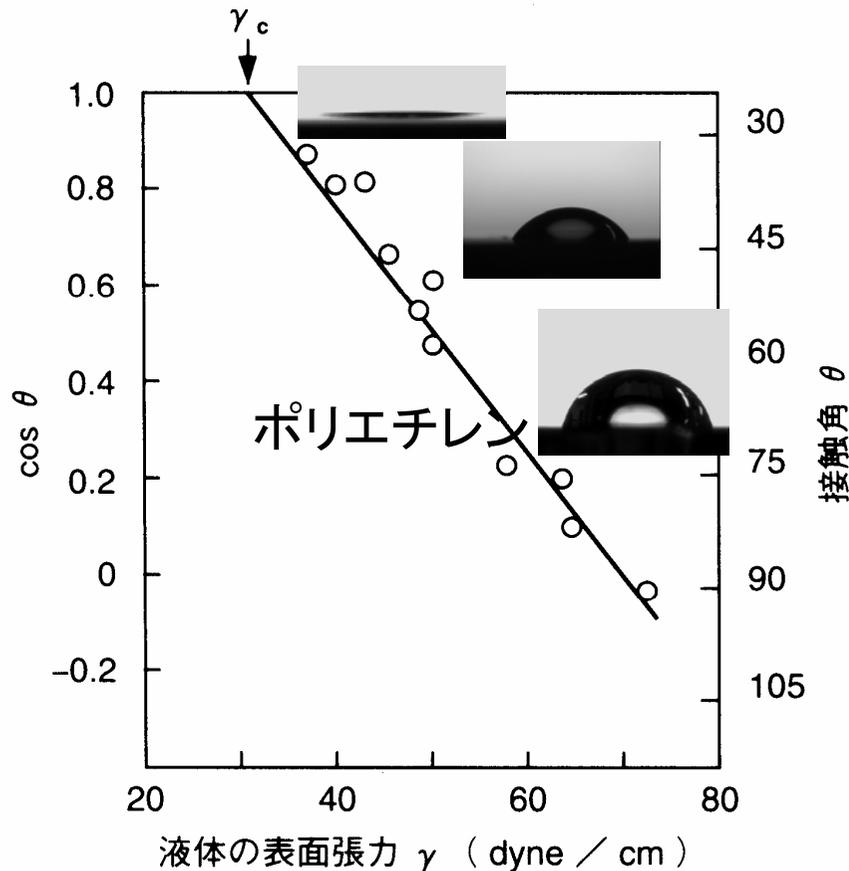
接触角測定



固液界面・水平線と、液滴端での接線、この二つの線がなす角を θ_A （接触角）とする。固液界面・水平線と、液滴頂点と液滴端を結ぶ線、この二つの線がなす角を θ_B （測定角）とする。測定角は接触角の1/2の関係にある。このことを利用して接触角を測定する方法を、1/2 θ 法という。

固体の表面張力(p.63)

液体のように直接評価が出来ない。



表面張力の異なる液体で θ を測定する。
 γ_L を小さくすると θ は小さくなる。

$\cos \theta$ 対 γ_L のプロット

(Zismanプロット)

完全にぬれる、すなわち $\cos \theta = 1$ になる
 ときの γ_L を固体の表面張力(臨界表面
 張力、 γ_c)と定義する。

材料／官能基	$\gamma_c / \text{mNm}^{-1}$
テフロン	18
ポリエチレン	31
ポリスチレン	33-43
ナイロン66	41-46
-CF ₃	6
-CH ₃	20-24
-CH ₂ -CH ₂ -	31
-CCl ₂ -CH ₂ -	40

フルオロアルキル系は分極
 率が小さく、低い分子間の凝
 集力のため表面張力が低い

Owens-Wendtの方法による表面自由エネルギーの評価

表面自由エネルギーが非極性の分散力成分、 γ^d と極性の水素結合性の成分、 γ^h からなると仮定する

$$\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^h$$

AB界面で次式が成立すると仮定すると(次ページ参照)

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2(\gamma_A^d \gamma_B^d)^{1/2} - 2(\gamma_A^h \gamma_B^h)^{1/2}$$

液体Lと固体Sの場合について、Youngの式と組み合わせると

$$\gamma_L \cos \theta = -\gamma_L + 2(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{1/2} + 2(\gamma_S^h \gamma_L^h)^{1/2}$$

これより

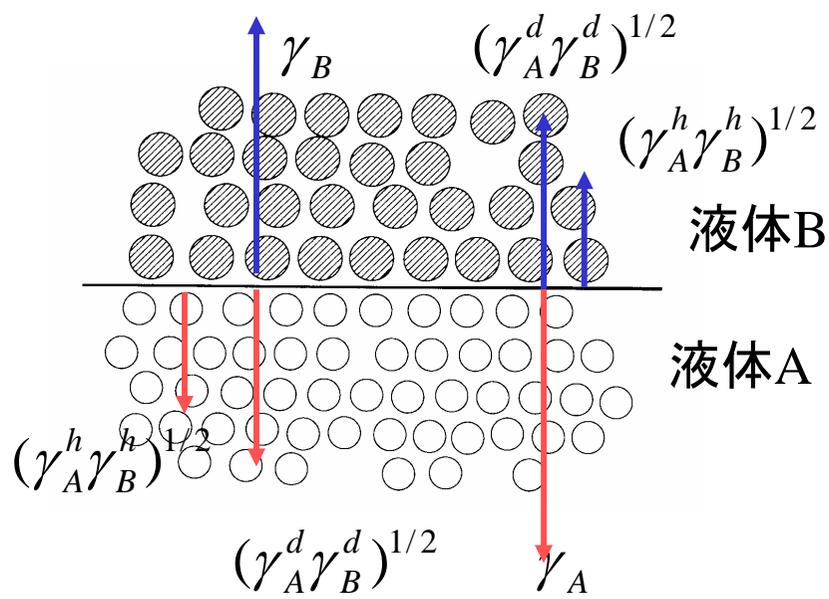
$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{1/2} + 2(\gamma_S^h \gamma_L^h)^{1/2}$$

表面自由エネルギーの成分値が既知の液体で θ を測定し、それより連立方程式を解き、固体の表面自由エネルギーが求められる。

液体A, B間の界面張力、 γ_{AB} についての拡張Fowkesモデル

小さくなる界面張力の寄与を分子間力の分散力と極性力の寄与で表す。

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2(\gamma_A^d \gamma_B^d)^{1/2} - 2(\gamma_A^h \gamma_B^h)^{1/2}$$



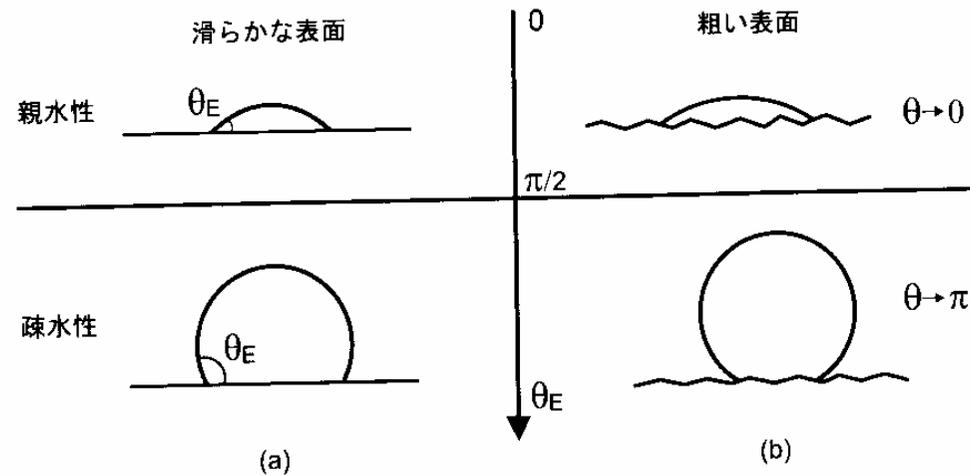
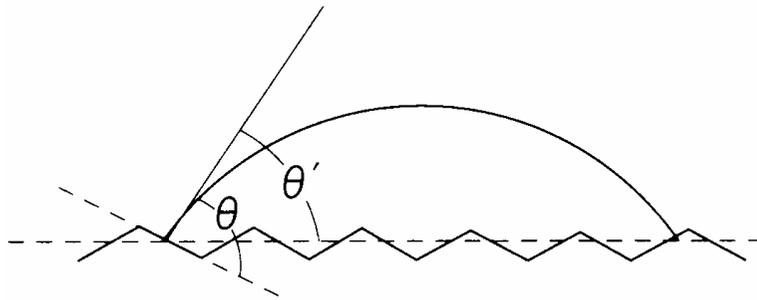
Owensの方法より評価した表面自由エネルギー

	γ^d	γ^h	γ	γ_c
水	21.8	51	72.8	
ヨウ化メチレン	49.5	1.3	50.8	
LDPE	32	1.1	33.1	31
PTFE	12.5	1.5	14	18
PET	37.8	3.5	41.3	43
PS	41.4	0.6	42	33
ナイロン66	42	4.5	46.5	46

- 臨界表面張力と良く対応している。
- また極性成分は高分子の構造とも良い対応関係

ポリ塩化ビニリデン(PVDC)膜に対する水の接触角は 80° 、ヨウ化メチレンの接触角は 29° である。このときPVDC膜の γ^d と γ^h を求めよ。

粗面の場合



表面が均一であるが幾何学的に不均一で粗さの存在する場合、見かけの接触角 θ' と真の接触角の間には **Wenzelの式** が成立

$\cos \theta' = r \cos \theta$ ($r = \text{実際の表面積} / \text{見かけの表面積} \geq 1$)

$\theta > 90^\circ$ $\theta < \theta'$

濡れにくい面は粗面にするとますます濡れにくく

$\theta < 90^\circ$ $\theta > \theta'$

濡れやすい面は粗面にするとますます濡れやすく

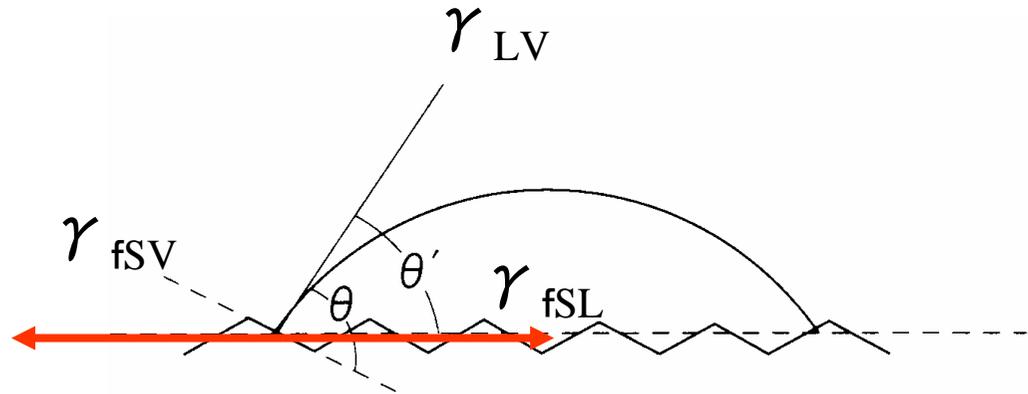


粗面で表面積がr倍

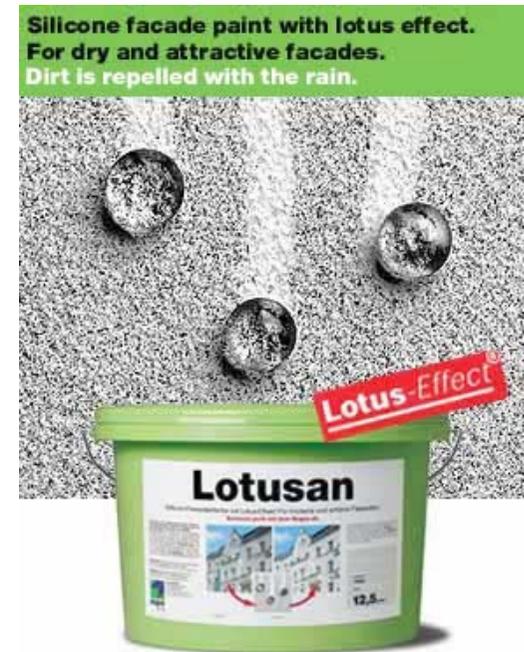
$$\gamma_{fSV} = r\gamma_{SV}$$

$$\gamma_{fSL} = r\gamma_{SL}$$

$$\cos \theta_f = \frac{r(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} = r \cos \theta$$



Lotus Effect
蓮の葉効果



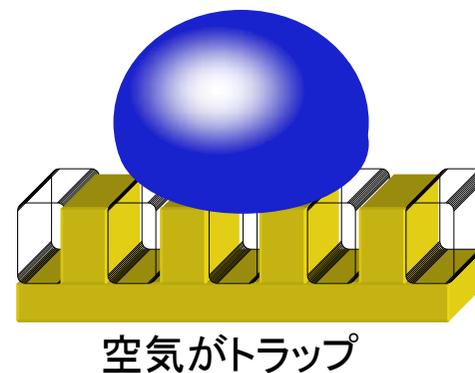
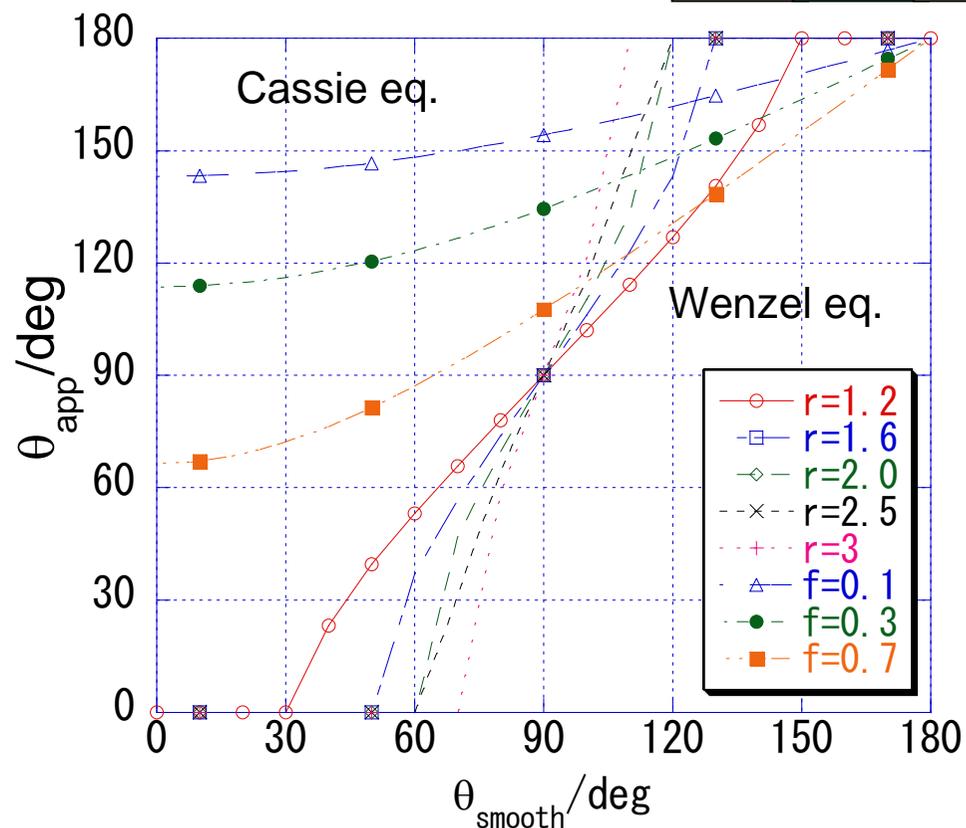
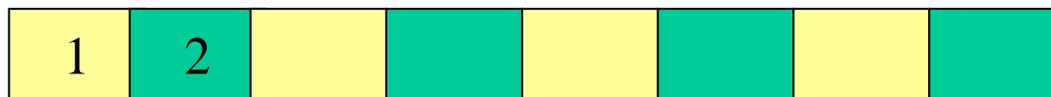
Cassie-Baxter式

1と2の2成分系、それぞれの面積 Q_1 、 Q_2

$$\cos \theta' = Q_1 \cos \theta_1 + Q_2 \cos \theta_2$$

繊維の占める割合、 Q_1 、空気、 Q_2

$$\cos \theta' = Q_1 \cos \theta - Q_2$$





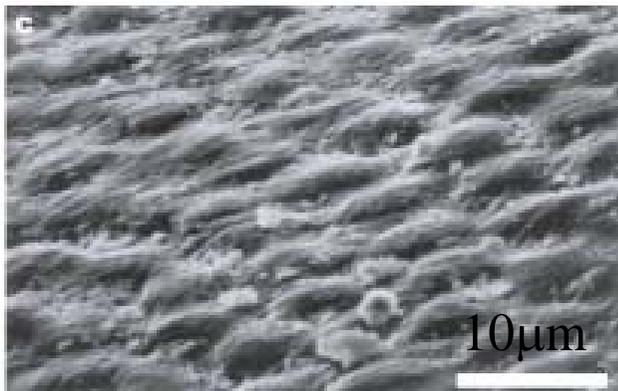
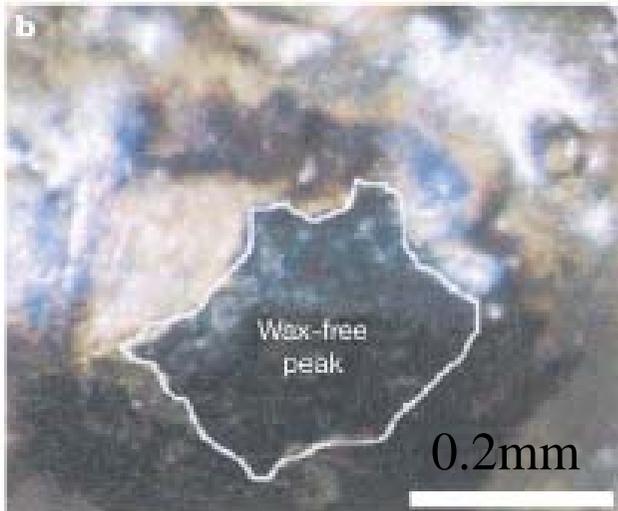
昆虫の知恵—*Stenocara* sp.

ナムビア砂漠

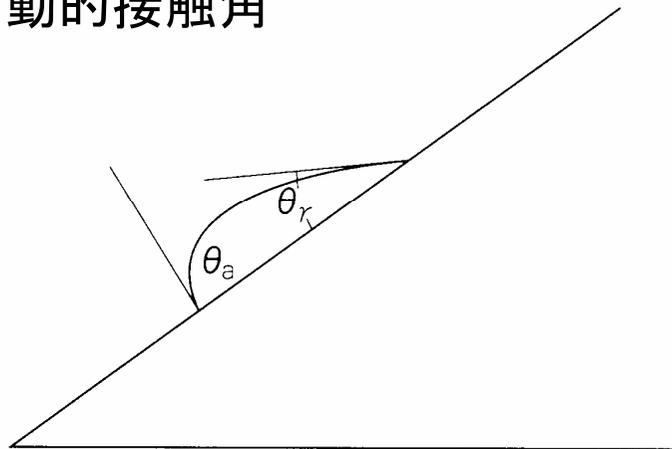
霧から水を集めて水を飲む

→Fog harvesting

霧から水を集める技術



動的接触角



傾斜した固体の表面を液滴がゆっくり移動するとき

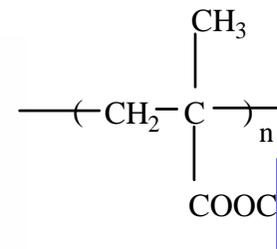
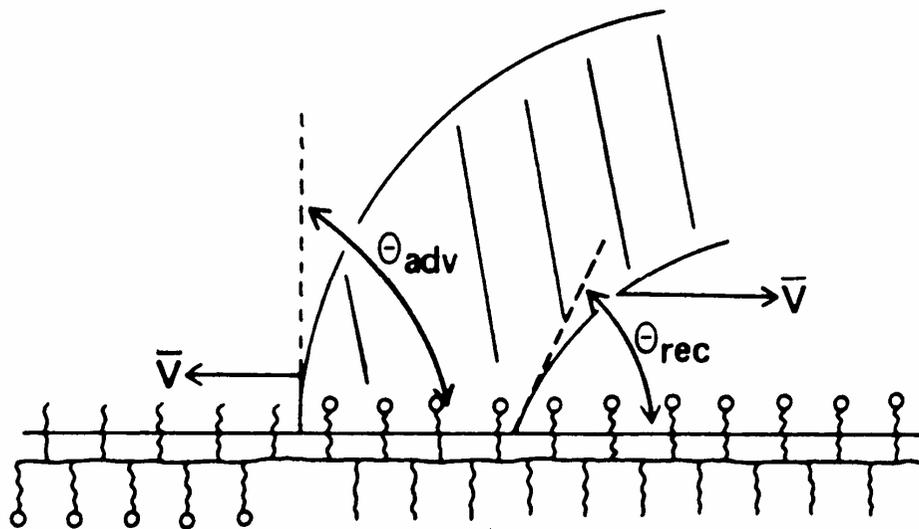
濡れが広がるとき **前進接触角**、 θ_{adv}

濡れが後退してゆくとき **後退接触角**、 θ_{rec}

接触角のヒステリシス $\Delta\theta = \theta_{adv} - \theta_{rec}$

表面の粗さ、表面構造の変化などを反映

高分子材料の場合、分子の運動性が高ければ表面の組成は環境に依存して変化して、接触角のヒステリシスは大きい。



ポリヒドロキシ
エチルメタ
クリレート
(PHEMA)

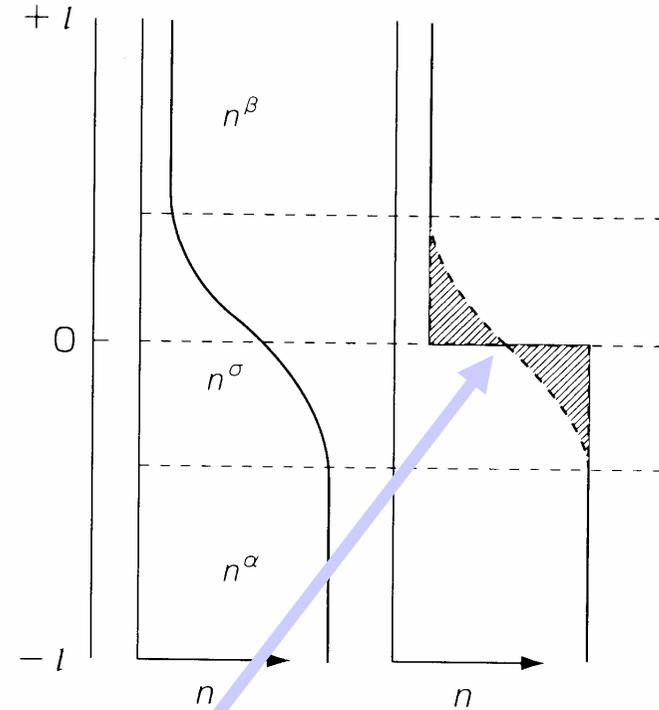
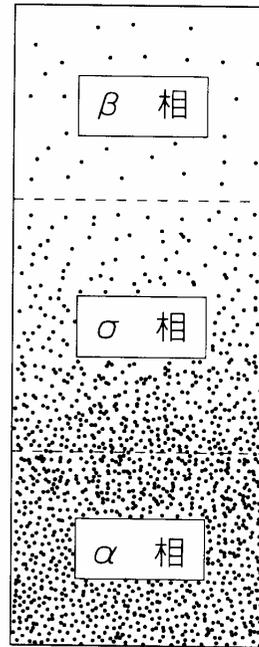
空気中では疎水性の側鎖が表面に配向し、水中では表面自由エネルギーの高い側鎖が水界面に存在する。

- 高い前進接触角
- 低い後退接触角

1.6 界面の熱力学(2.2.1-2.2.2)

純粋な液体 α 相
 蒸気相 β 相
 境界領域 σ 相

分子密度 $n(x)$ が距離に
 よって変化する領域
 → 界面



幾何学的には

$$\int_{-1}^0 \{n^\alpha - n^\sigma(x)\} dx = \int_0^1 \{n^\sigma(x) - n^\beta\} dx$$

(ギブス界面)

エネルギー状態は熱力学的に以下のように定義される

$$U^\sigma = U - U^\alpha - U^\beta$$

$$V^\sigma = V - V^\alpha - V^\beta = 0$$

界面、厚さの無い二次元の相

界面の熱力学—溶液の表面(アトキンス 下P771に対応)

i成分系では

$$U^\sigma = TS^\sigma - PV^\sigma + \gamma A + \sum \mu_i n_i^\sigma$$

界面エン 界面 界面の 界面の
トロピー 体積 面積 分子数

界面相の内部エネルギー変化(系の変化が微視的可逆変化)

$$dU^\sigma = TdS^\sigma - PdV^\sigma + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i^\sigma$$

界面のGibbs-Duhem式は U^σ の全微分と dU^σ より

$$d\gamma = -s^\sigma dT + (V^\sigma / A)dp - \sum \underline{(n_i^\sigma / A)} d\mu_i$$

温度、圧力一定の時

界面濃度

$$d\gamma = -\sum (n_i^\sigma / A) d\mu_i = -\sum \Gamma_i d\mu_i$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i \quad \text{とすると}$$

界面過剰量

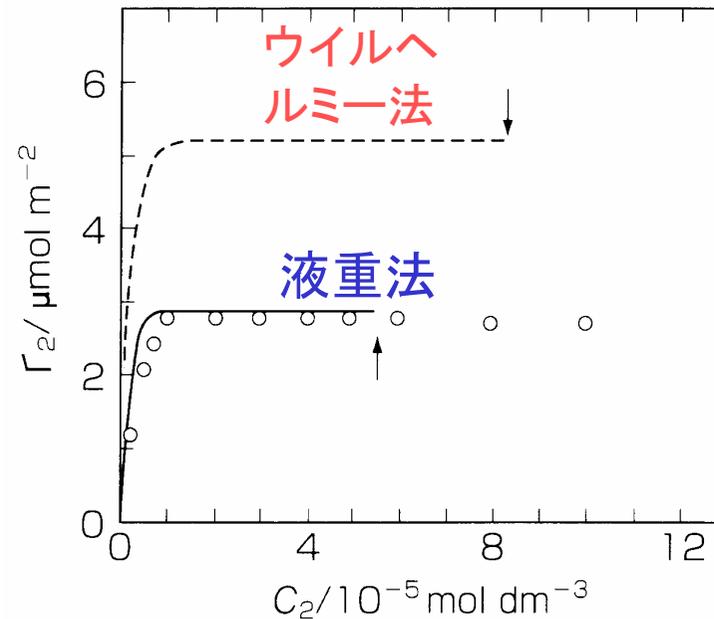
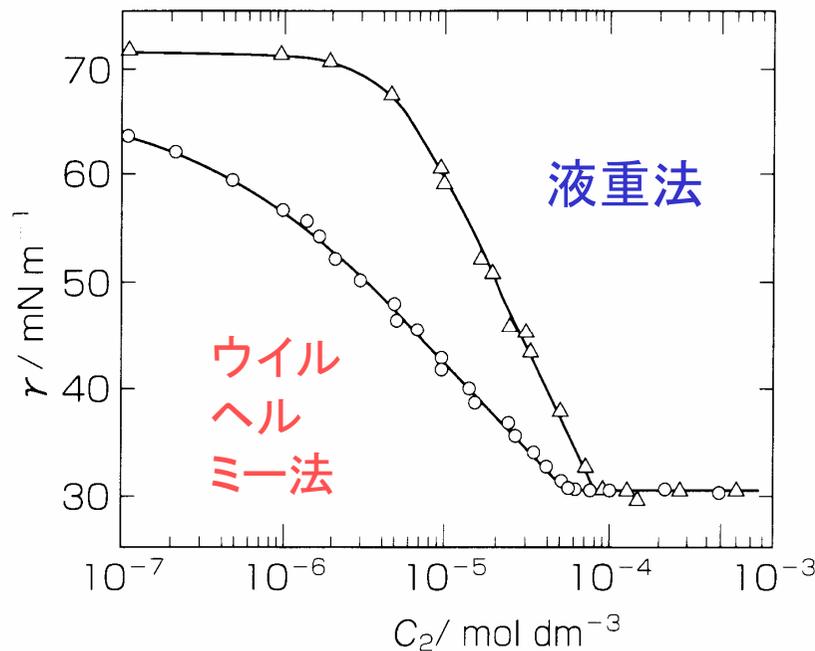
$$d\gamma = -RT \sum \Gamma_i d \ln C_i$$

溶質(例えば界面活性剤、 C_s)と水(C_w)の2成分系では

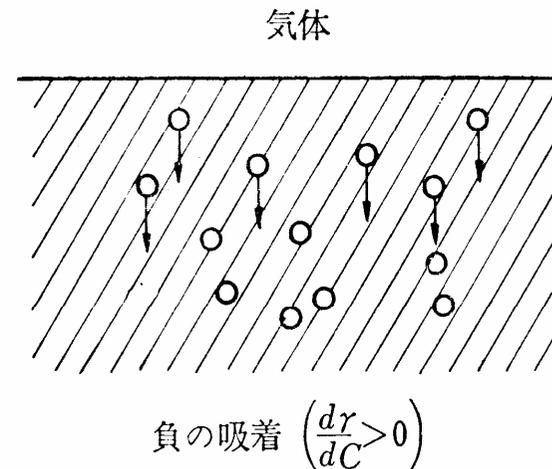
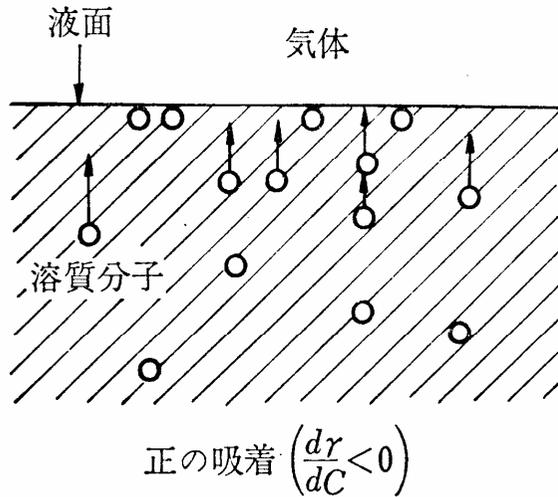
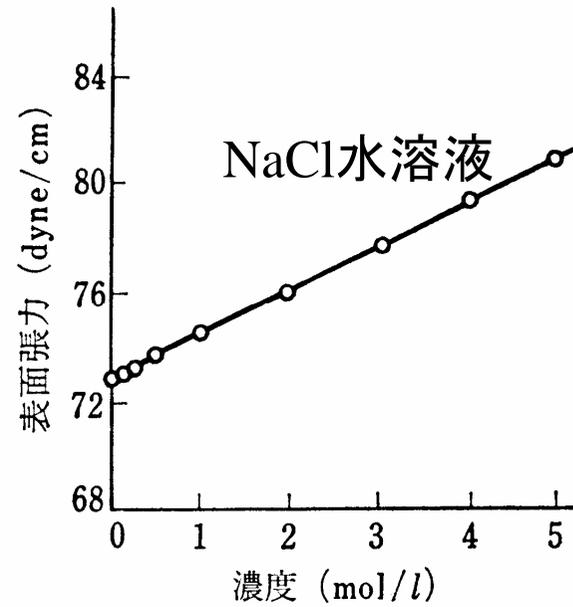
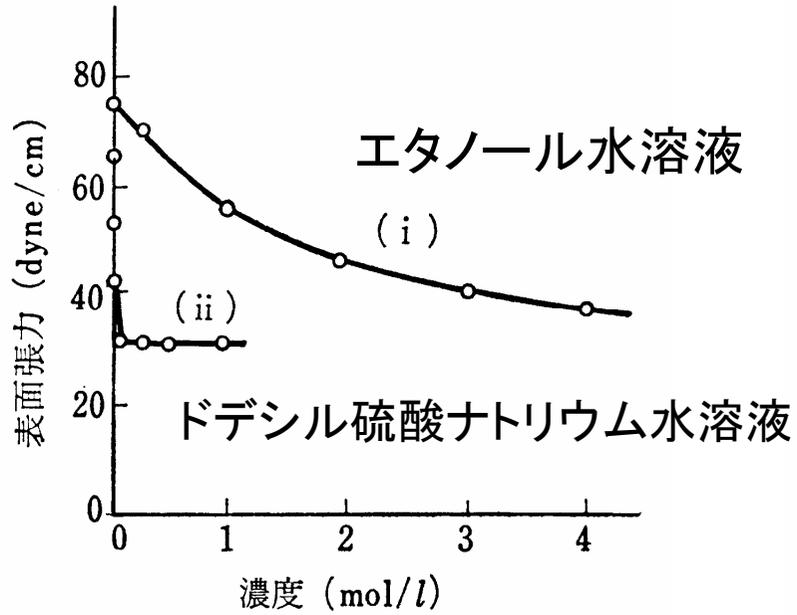
$$-d\gamma = RT(\Gamma_s d \ln C_s + \Gamma_w d \ln C_w)$$

水の Γ が0になるように界面を定義(ギブスの規約)

$$\Gamma_s = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln C_s} = -\frac{C_s}{RT} \frac{d\gamma}{dC_s}$$



ヘキサオキシエチレンドデシルエーテルの表面張力と表面過剰量の濃度依存性



表面活性(界面活性)

1.7 表面の改質(例えばp.61)

材料の性能、機能の向上一化学修飾、疎水化、親水化

改質層の状態		改質法	目的
無機材料	薄膜	CVD、真空蒸着、スパッタ蒸着	分散、濡れ性、付着、接着、耐薬品・光・熱・摩耗・着色、硬度、強度、潤滑、触媒機能、焼結
	微粒子被覆膜	ゾルゲル法、沈殿、析出	
	反応層形成	イオン注入、イオンエッチング	
		イオンプレーティング	
有機材料	高分子膜	薄膜形成、カプセル化、グラフト処理	濡れ性、付着、接着、耐薬品・光・摩耗・着色、潤滑、帯電防止、生体適合性
	吸着層	化学吸着、物理吸着	
	反応層	プラズマ処理、放射線処理、イオン注入法、光反応	

1章の問題

1. 表面張力の熱力学的な定義を示せ。
2. 半径 0.5mmの内径の清浄なガラス管を純水、水銀のそれぞれに立てたとき液面はどの高さまで上昇あるいは下降するか？
3. 一円玉を水に浮かべると、一円玉は水面からわずかに低くなった状態で浮かびます。一円玉の厚みを1.18mm、一円玉の底面の水面からの深さを3.18mmと観測される。なぜ一円玉の表面に水が浸入しないのか考察せよ。
4. 2枚の10cm角の清浄なガラス板の間に2 μ m厚の水の膜が存在する。ガラス板を引き離すのに必要な力を求めよ。
5. 変形0.2mmの毛管中で、25 $^{\circ}$ Cの水が7.36cm上昇した。この温度での水の表面張力を求めよ。
6. ポリスチレン表面での水の接触角は91 $^{\circ}$ 、ヨウ化メチレンの接触角は35 $^{\circ}$ であった。Owensの方法により表面自由エネルギーとその成分値を求めよ。
7. 固体表面で水の接触角を大きくするためにはどのような表面設計を行えばよいか。
8. ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)の水溶液の20 $^{\circ}$ Cにおける表面張力の濃度変化は以下のようにになっている。20 $^{\circ}$ C、2mmol dm $^{-3}$ における表面過剰濃度を求めよ

1.

SDSの濃度 10 $^{-3}$ mol dm $^{-3}$	0	2	4	5	6	7	8	9	10	12
γ /mNm $^{-1}$	72.0	62.3	52.4	48.5	45.2	42.0	40.0	39.8	39.6	39.5