

# 表面化学

高原担当 <http://takahara.ifoc.kyushu-u.ac.jp>

## 1 表面・界面の物理化学

- 1.1 表面張力・界面張力とは
- 1.2 液体の表面張力(AT18)
- 1.3 表面張力と表面自由エネルギー
- 1.4 毛管現象(AT18)
- 1.5 濡れと固体の表面張力
- 1.6 表面層の熱力学(AT19)
- 1.7 表面の改質

## 2. 界面活性とミセル形成

- 2.1 界面活性剤の構造
- 2.2 界面活性剤の作用
- 2.3 界面活性剤溶液の性質(AT 19)
- 2.4 界面活性剤の機能
- 2.5 エマルション
- 2.6 さまざまな分子組織体

## 3. 表面上の薄膜 (AT19)

- 3.1 水面上での有機液体の拡がり
- 3.2 単分子膜
- 3.3 LB膜
- 3.4 自己組織化単分子膜(SAM)

## 4 表面・界面の分析法

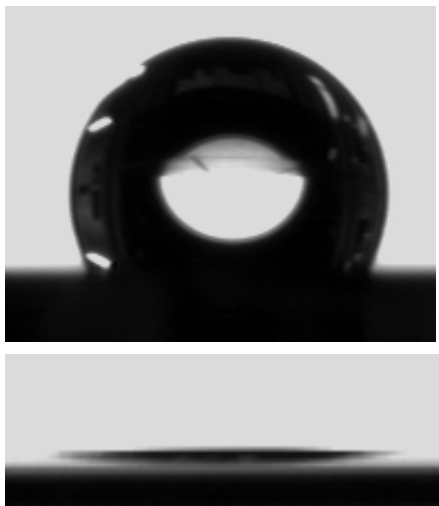
- 4.1 赤外吸収分光法
- 4.2 X線光電子分光法
- 4.3 二次イオン質量分析法
- 4.4 電子顕微鏡
- 4.5 走査プローブ顕微鏡

AT:Atkins 数字はChapterを示す

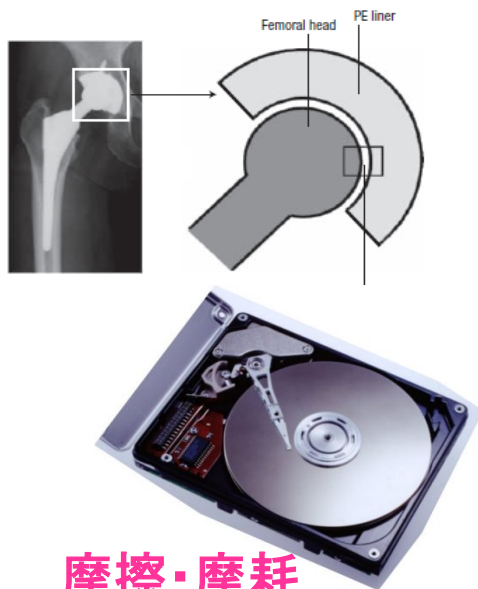
# なぜ表面化学が必要なのか

様々な応用分野で表面は重要な役割を果たしており、その基礎を学ぶ。

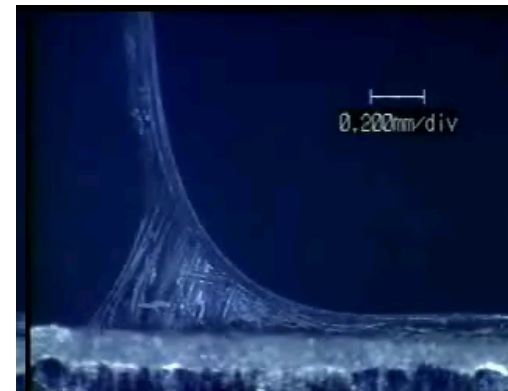
- 濡れ性(塗料、撥水処理、曇り止め、指紋付着防止)
- 接着
- 摩擦・摩耗(ハードディスク、人工関節、タイヤ)
- 洗浄(洗剤、シャンプー、リンス)
- 食品製造(チーズ、ケーキ、ミルク)
- 複合材料(炭素繊維と樹脂の界面)
- マイクロエレクトロニクス(FET、EL)
- 透過特性(人工腎臓、浄水器)
- 生医学材料(人工心臓、人工血管)
- 徐放性薬剤
- 触媒(様々な固体触媒表面での化学反応)
- 燃料電池
- 自然界の仕組み(蓮の葉、鳥の羽)



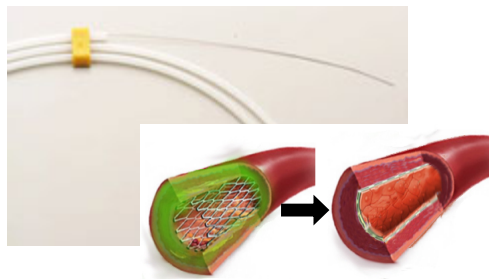
濡れ性制御  
汚れ防止



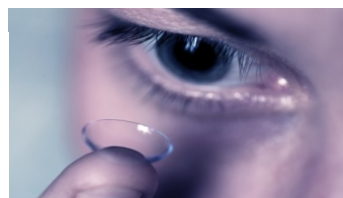
摩擦・摩耗  
滑らかな動き



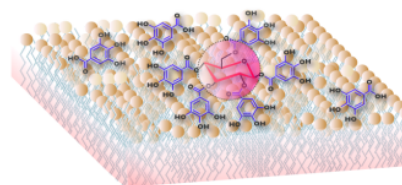
接着・粘着・剥離  
自在な接着



ステント・ガイドワイヤー  
血管内での滑らかな動き



コンタクトレンズ  
眼に優しい

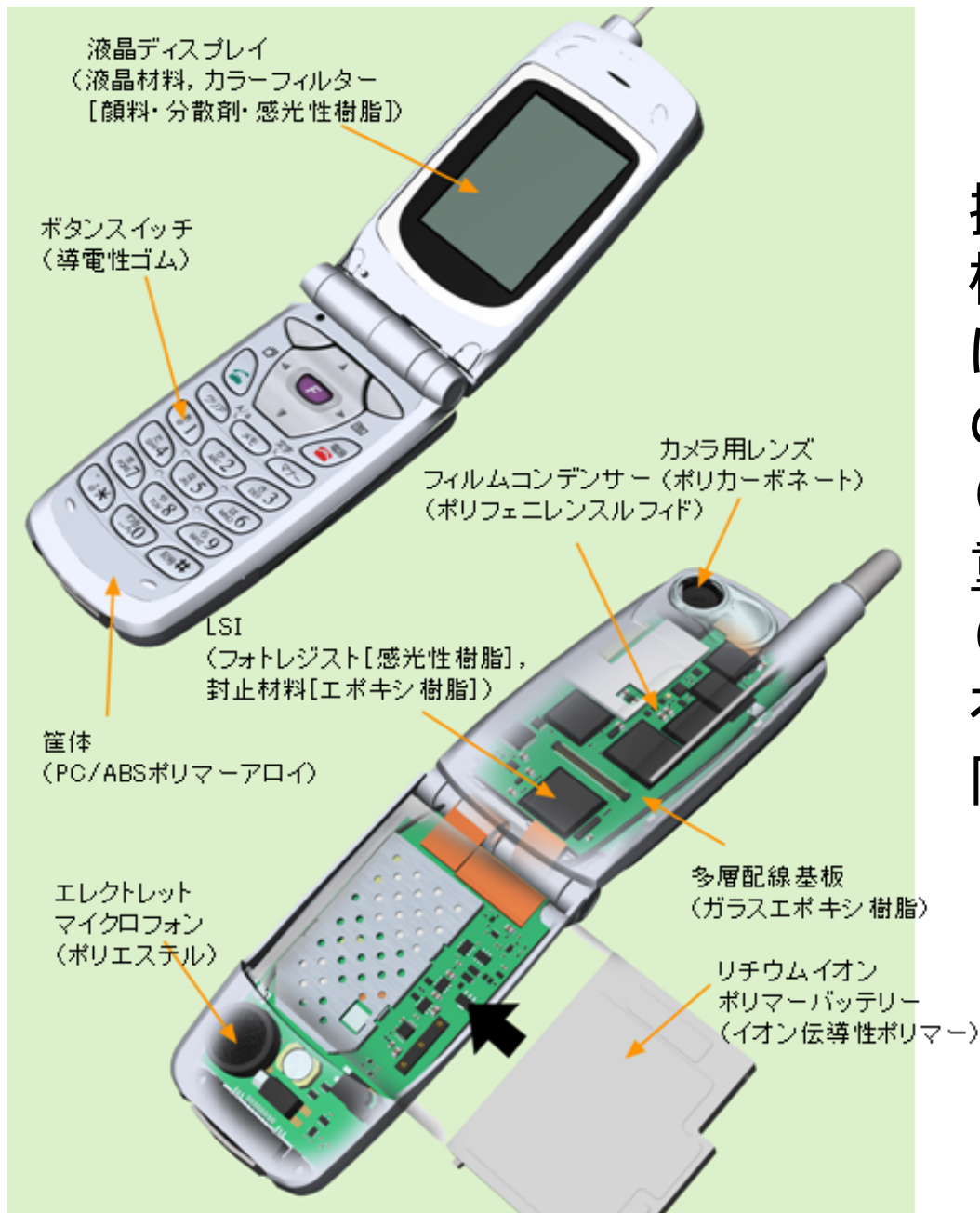


バイオセンサ  
妨害する生体成分を付着しない



フレキシブル電子回路  
材料と基板の密着性

最先端の材料の物性は表面・界面の現象が支配している  
生体材料、精密電子機器、センサー、自動車など最先端の分野で重要である



携帯電話に使われている  
様々な高分子材料、ここで  
は表面(ディスプレイ表面  
の指紋付着防止)、界面  
(有機材料と電極界面)が  
重要な役割を果たしている。  
(荒木、明石、高原、工藤、  
有機機能材料、東京化学  
同人(2006)より)

# 1 表面・界面の物理化学

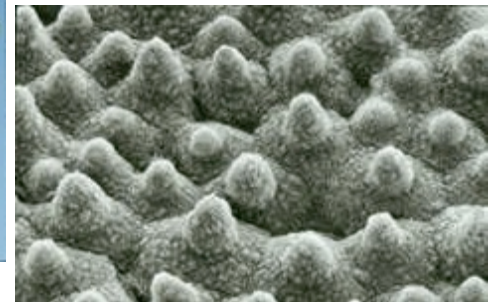
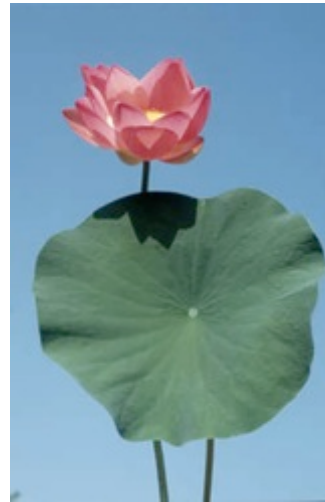
目的:

- 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

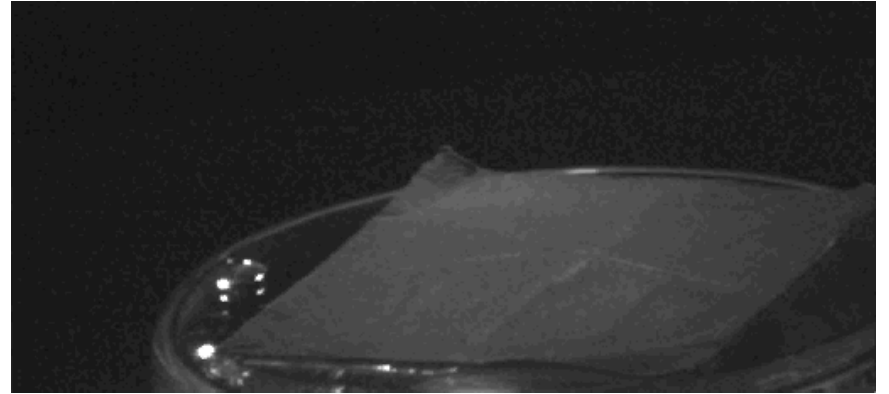
- 水道の蛇口から落ちる水滴
- 固体上の水銀の玉
- 水の中の油滴
- 蓮の葉の上の水滴

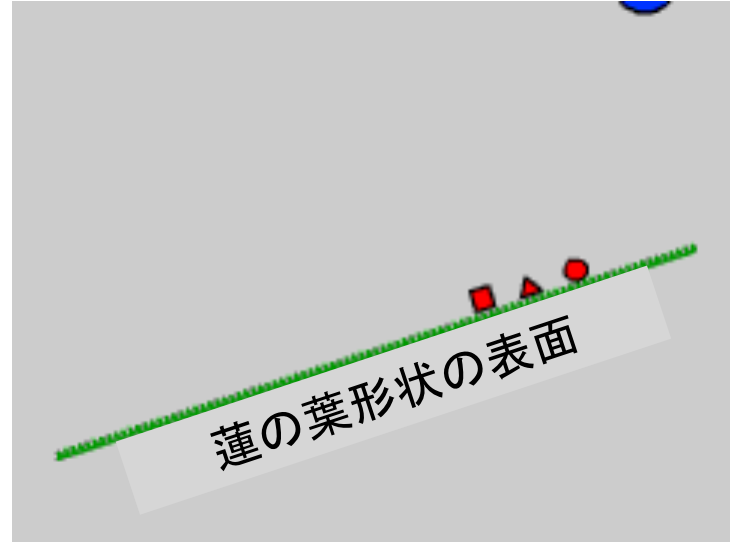
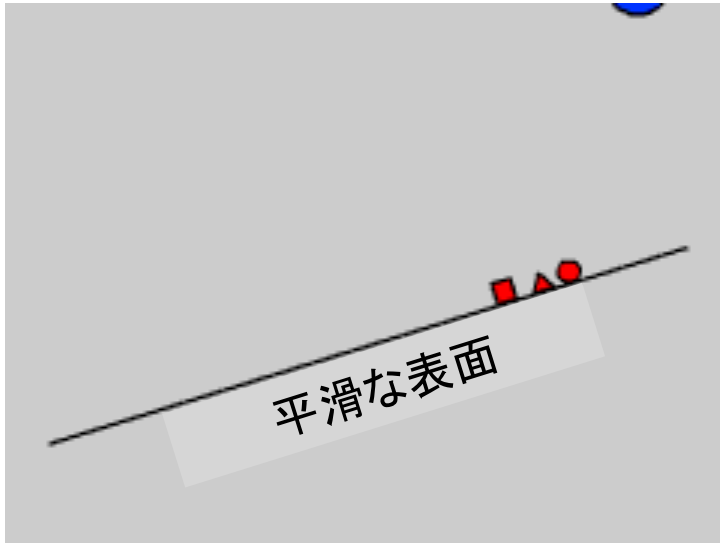


**界面(Interface)**: ある均一な液体(Liquid)や固体(Solid)の相が他の均一な相と接している境界

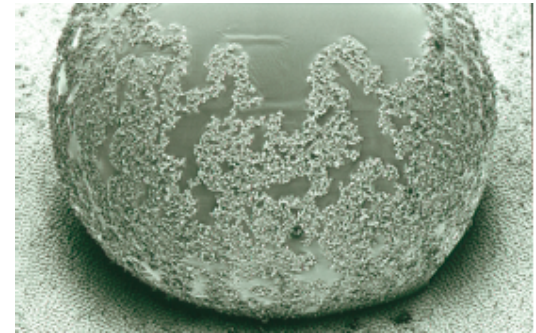
均一相の一方が液体や固体で、他の均一相が気体(gas or vapor)の場合、その界面を**表面(surface)**と呼ぶ

# 里芋の葉の表面での水滴の挙動



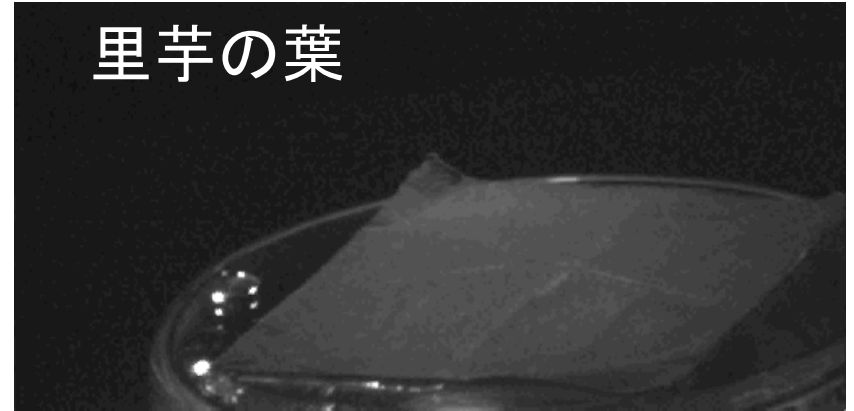


## 蓮の葉効果：表面の自己清浄性

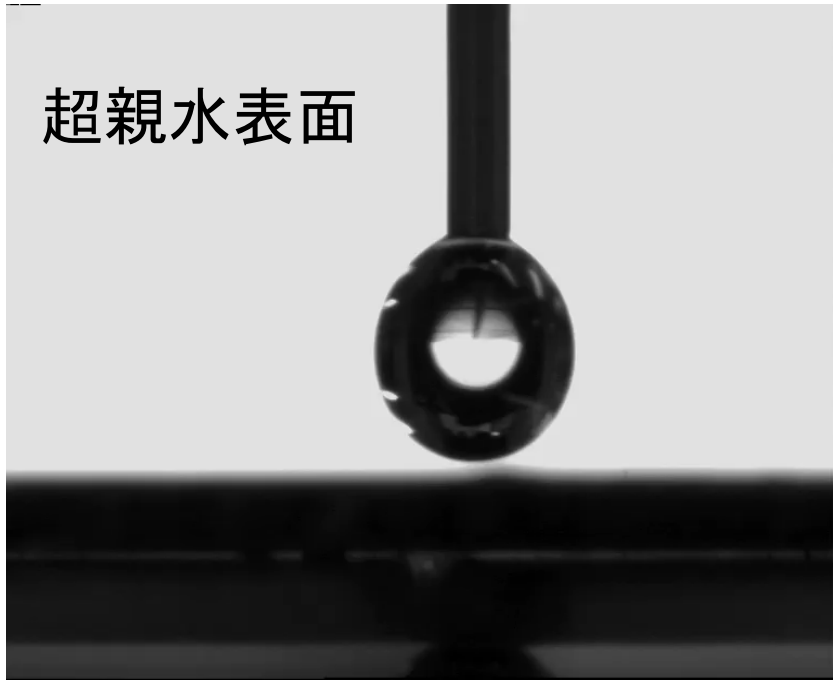


# 超撥水性表面

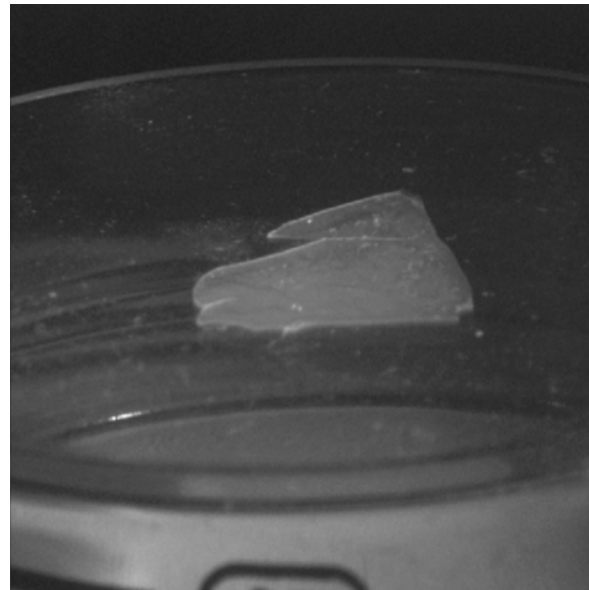
里芋の葉



超親水表面



表面にナ  
ノインプ  
リントした  
フッ素系  
高分子





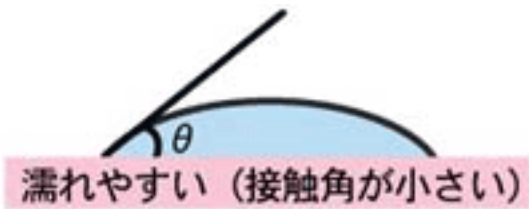
# 日常生活のいたるところに濡れ性が存在 溶媒にぬれる一親溶媒性

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、インクは表面に良く濡れる

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。



# 水に濡れる一親水性

化粧品・製薬・薬品・コンタクトレンズ

化粧品やヘアケア製品は肌や髪に濡れる。目薬は眼球に濡れる。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

汚れ防止 (例えばトイレの便器やお風呂場浴槽)



## 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

タオル:柔軟仕上げ剤をつかうと水を吸いにくくなる

## 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

汚れ防止

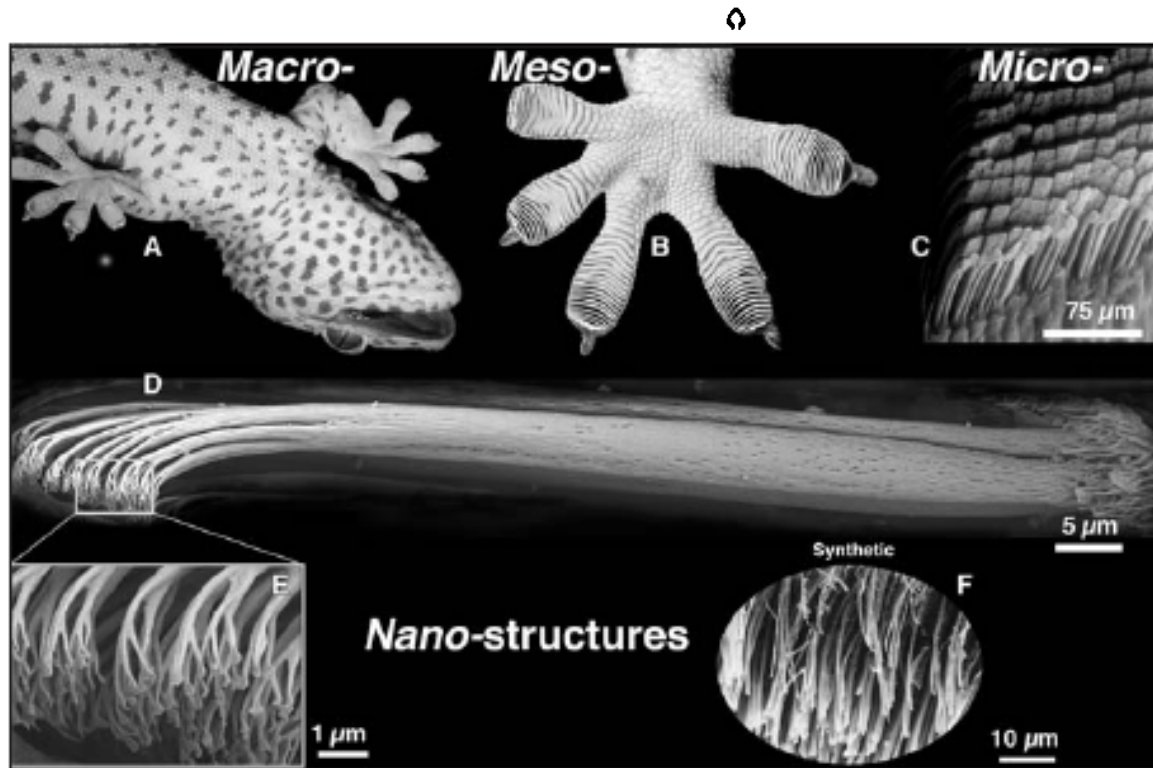
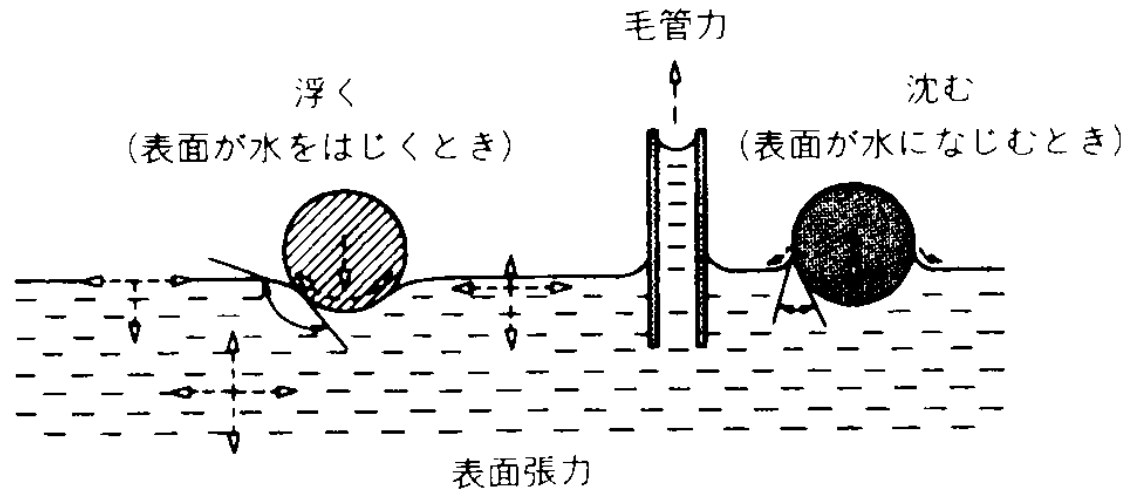


濡れにくい (接触角が大きい)



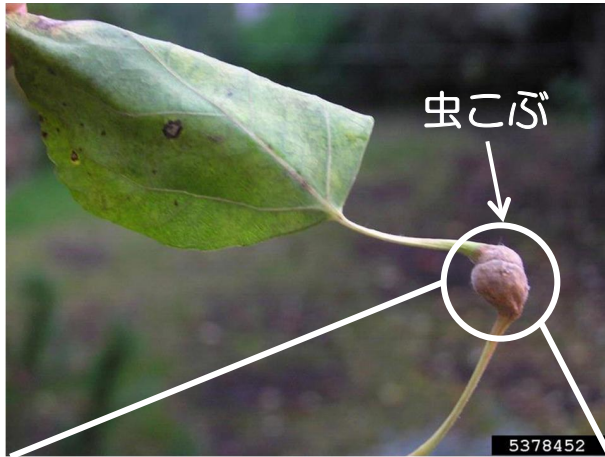
# 自然現象と表面張力

- 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{分子間力}
- 液体ビー玉

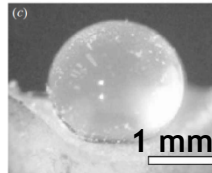
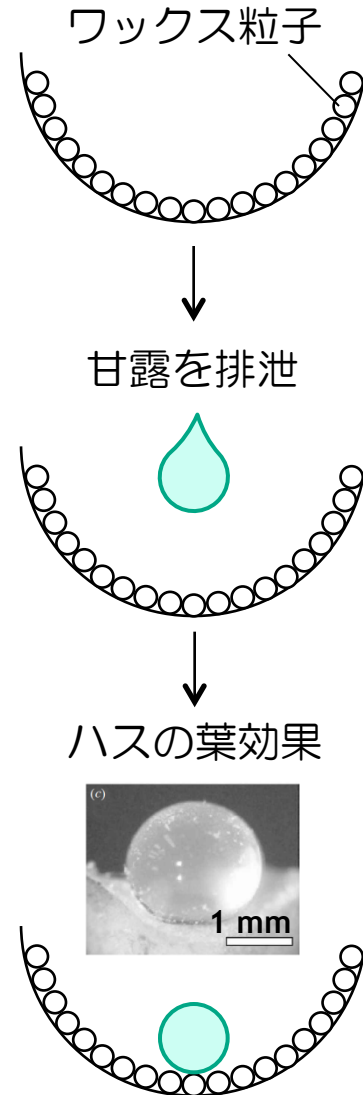


# 液体ビー玉

ある種のアブラムシは、排泄物(甘露)を疎水性のワックス粒子でコーティングし、液体の表面を安定化することでコロコロと転がる液体を作りだす。



巣の中(虫こぶ)で…

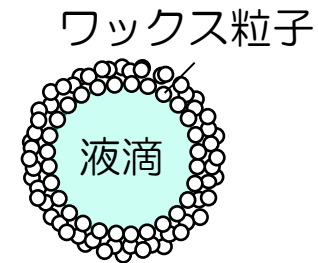


*Pemphigus spirothecae*  
カメムシ科アブラムシ

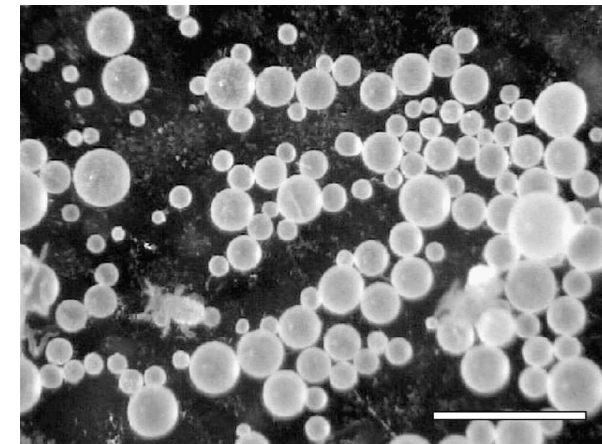
<http://www.nature-sugoi.net/db/photo.php?no=1&id=196&oid=60161>

<http://www.insectimages.org/browse/subthumb.cfm?sub=13545>

<http://www.insectimages.org/browse/subthumb.cfm?sub=13545>

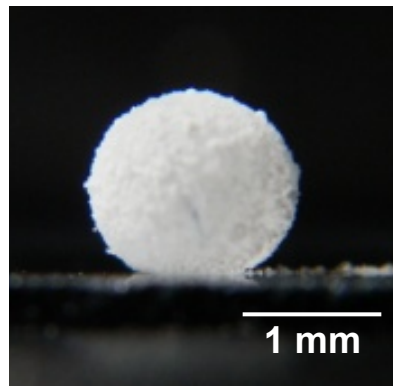


甘露表面に  
粒子が吸着

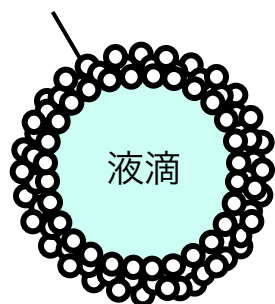


液体ビー玉

## 液体ビー玉は、疎水性の微粒子で表面が覆われた液滴



疎水性微粒子（サブミクロン～数十ミクロン）



Bouncing marble  
on solid surface

Floating marble  
on water surface

### 特徴:

- (1) 液体と固体、両方の特性を有する。
- (2) 内包する水が漏れることがない。  
→水面上でも安定に存在
- (3) さまざまな基板上で球形を保つ
- (4) 接触面積がきわめて少なく、滑りやすい

### 応用:

- (1) 閉鎖空間を利用したマイクロリザーバーやマイクロリアクターとしての利用
- (2) ガスセンサー
- (3) 低エネルギー輸送材料（バイオミメティクス）など

### 分野:

化粧品関連、薬剤、医療、センシング等、多岐

## 1.2 液体の表面張力

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)

$$E_b = \frac{Z_b}{2} \omega_{AA}$$

$\omega_{AA}$ : 対ポテンシャルエネルギー(負)

$$E_s = \frac{Z_s}{2} \omega_{AA}$$

$Z_b$ : Bulkの再近接の分子対の数  
 $Z_s$ : 表面での再近接分子数  
 $Z_b > Z_s$

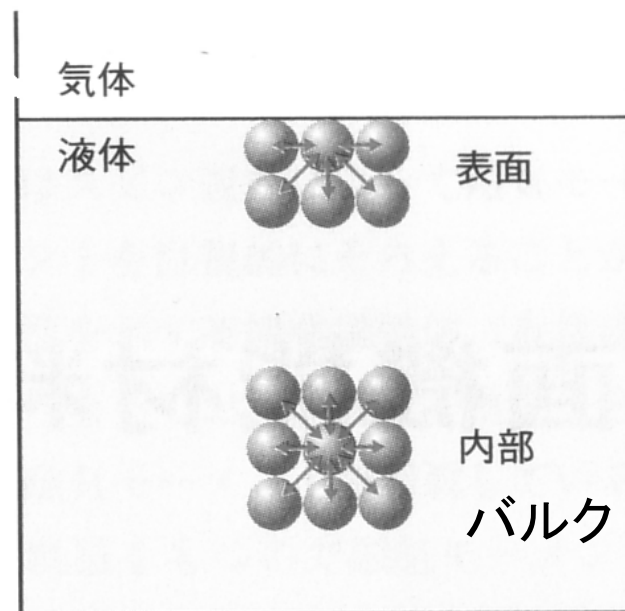
分子1個を液体内部から表面に移動させたときの内部エネルギー変化は

$E_s - E_b$ 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

$$\frac{E_e}{A} = \frac{E_s - E_b}{a_0} = \omega_{AA} \frac{Z_s - Z_b}{2a_0} = \gamma$$

次元  $[mNm^{-1}] = [mJm^{-2}]$



$\gamma$ : 表面張力 (表面自由エネルギー)

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

## 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

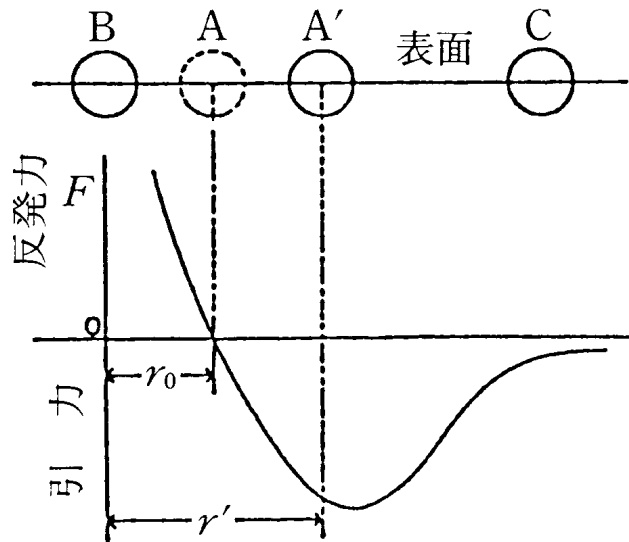
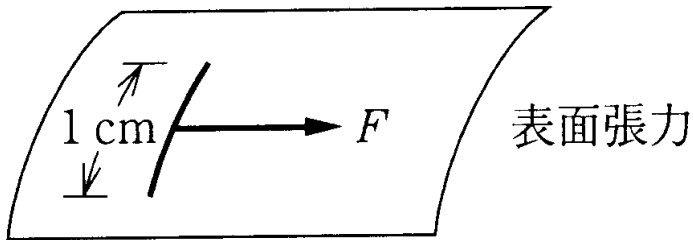
$\gamma$ は表面に平行に働き、表面を広げようとするすべての力に抗する

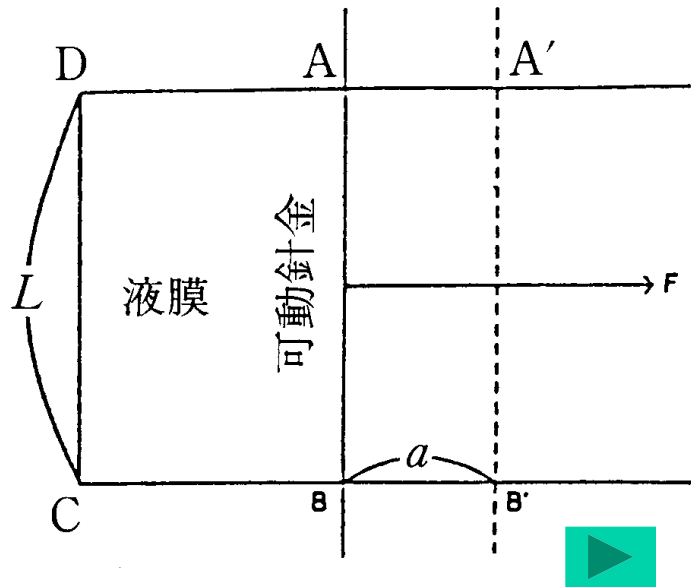
### 表面上の分子間力による解釈

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

凝集エネルギーの大きな物質ほど表面張力は大きい





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

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

ある試料の表面積を無限小 $d\sigma$ だけ変化するためにしなければならない仕事

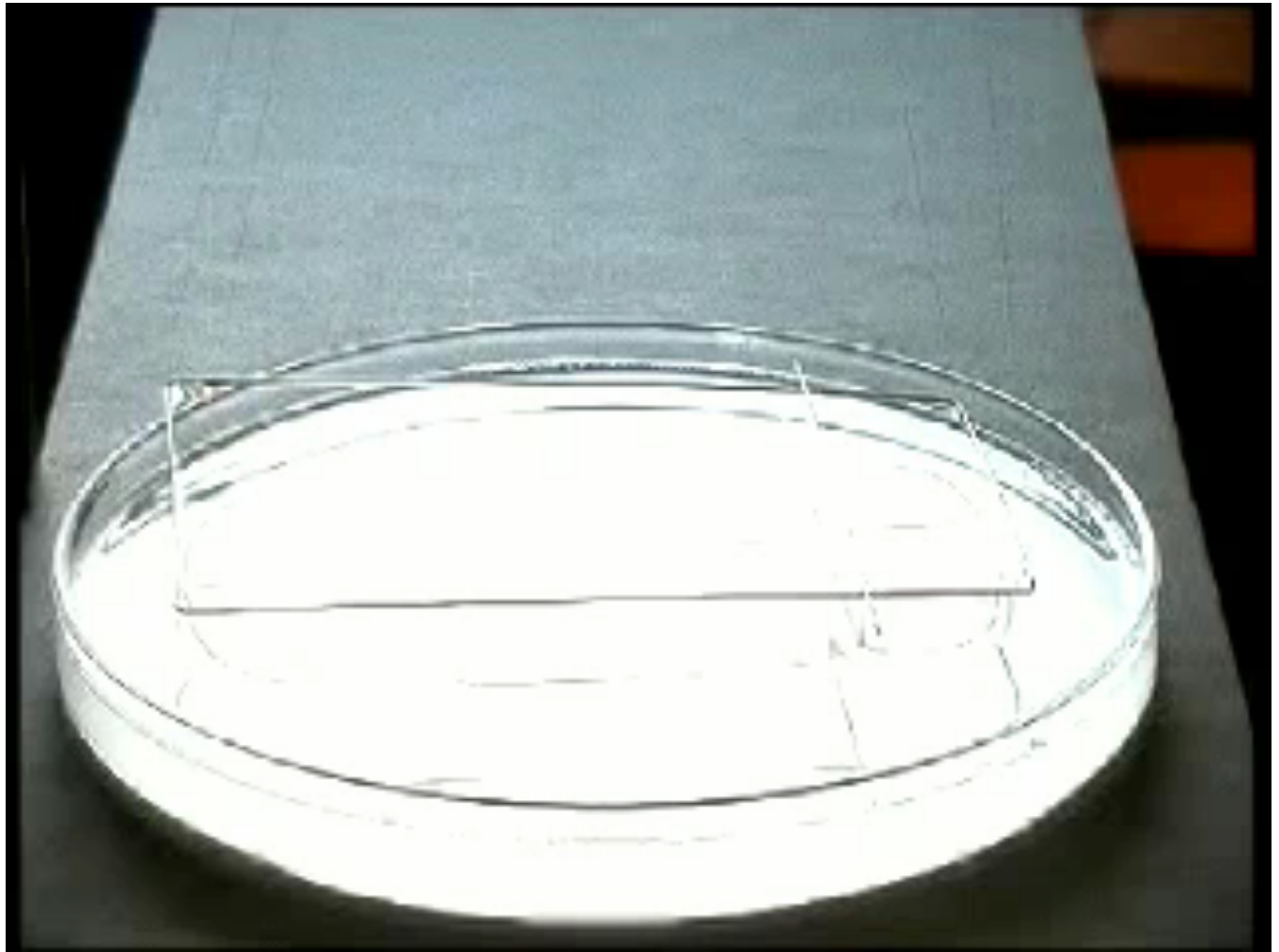
$$dw = \gamma d\sigma$$

体積と温度一定で表面を作る仕事  
=ヘルムホルツの自由エネルギー  
の変化

$$dA = \gamma d\sigma$$

表面積が減少すれば自由エネルギーが低下。表面は自然に収縮

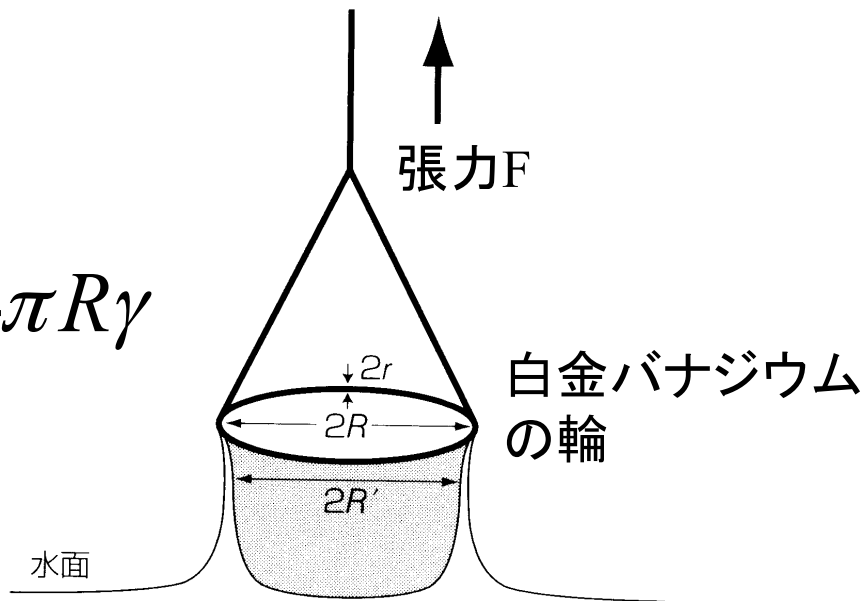




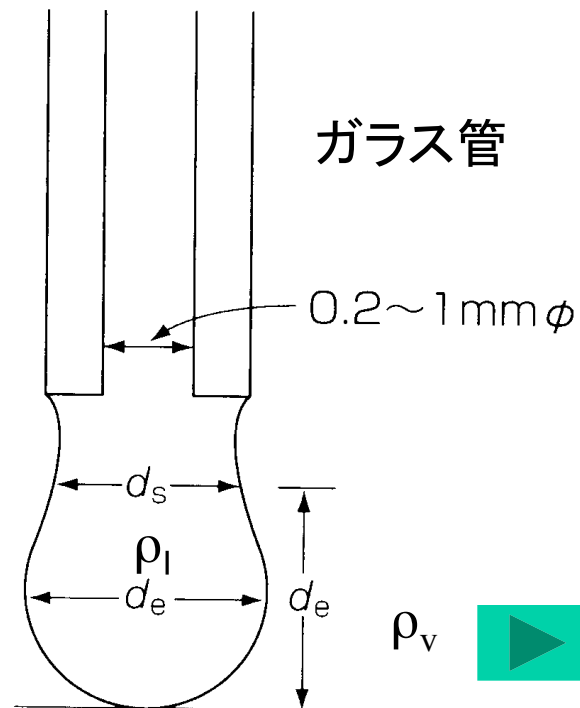
# 液体の静的(平衡)表面張力・界面張力の測定法 (AT p686)

輪環法

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



懸滴法



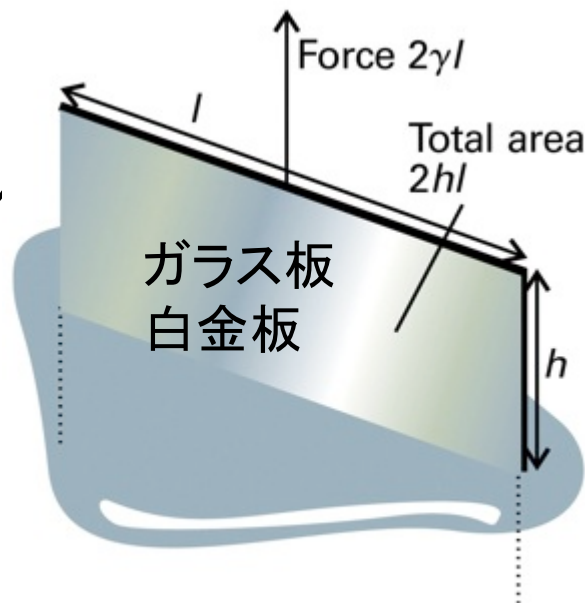
$$\gamma = \frac{(\rho_l - \rho_v)gd_e^2}{H}$$

Hは形状関数

Wilhelmy平板法

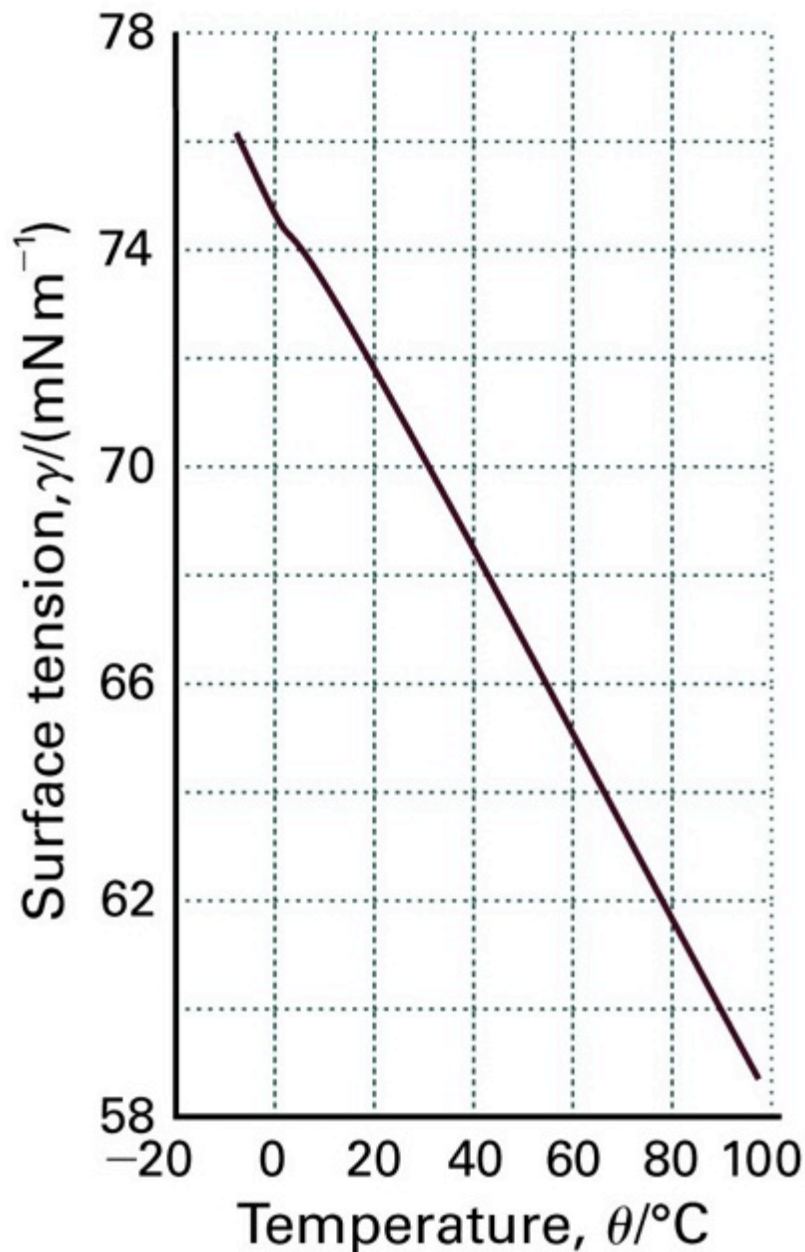
$$F = 2(l + d)\gamma \approx 2l\gamma$$

dはガラス板、白金板の厚みで通常幅に比べて無視できる



# 液体の表面張力とその温度係数

液体	表面張力	温度	$(\partial\gamma/\partial T)_{V,A}$
	mN m <sup>-1</sup>	°C	mN m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
エタノール	22.39	20	-0.0832
1-プロパノール	23.71	20	-0.0777
1-ブタノール	25.38	20	-0.0898
1-ヘキサノール	26.21	20	-0.0801
1-オクタノール	27.50	20	-0.0795
ヘキサン	18.40	20	-0.1022
オクタン	21.62	20	-0.0951
ペルフルオロヘキサン	11.91	20	-0.0935
1-フルオロヘキサン	21.41	20	-0.1001
水	72.88	20	-0.1379
ナトリウム (Ar 中)	200.3	110	-0.1
水銀	485.50	20	-0.2049
銀 (水素中)	892	1000	-0.184
金	1128	1120	-0.10
銅 (Ar 中)	1257.6	1100	-0.174
鉄 (鋼)	1880	1535	-0.43



温度上昇とともに表面張力が低下

熱運動で分子間距離が大きくなり、凝集エネルギーが低下するため

Figure 18-23  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

## 表面張力と液体／水、液体／水銀間の界面張力

液 体	蒸気* <sup>1</sup>	水	水銀	液 体	蒸気* <sup>1</sup>	水	水銀
	/mN m <sup>-1</sup>				/mN m <sup>-1</sup>		
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		

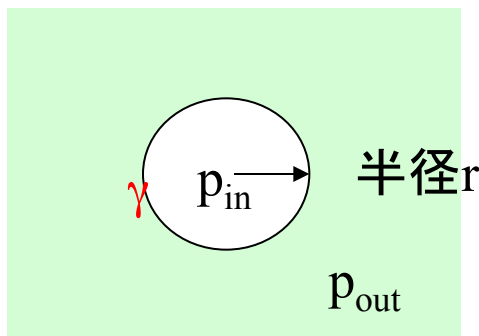
\*<sup>1</sup> 蒸気は同じ液体の蒸気で飽和した相である

水は高い $\gamma$ 値

アルカンは低い $\gamma$ 値

強い極性基(ニトロ基など)があると高い $\gamma$

### 1.3 ラプラス圧(p687) 液体の中の空洞



空洞の大きさが  $dr$  大きくなるときの表面積の変化  
 $dA = 4\pi(r + dr)^2 - 4\pi r^2 = 8\pi r dr + (dr)^2 \approx 8\pi r dr$

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

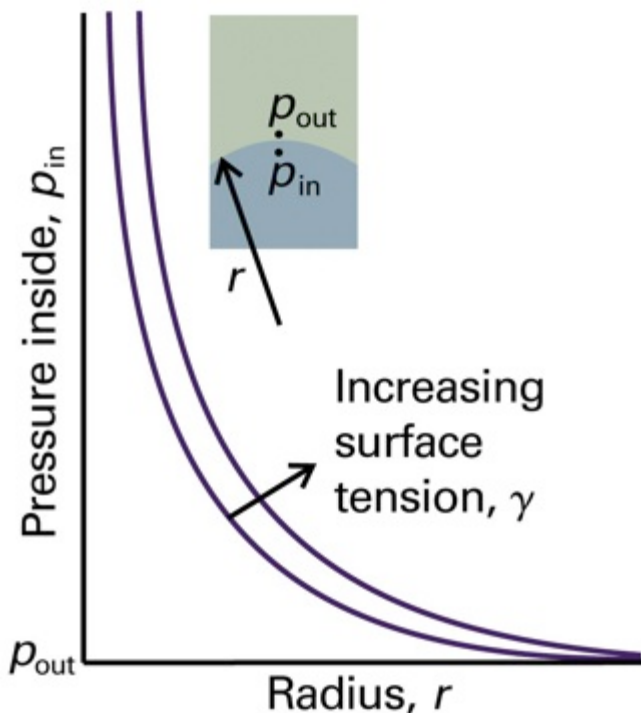
$$4\pi r^2 p_{out} + 8\pi r \gamma = 4\pi r^2 p_{in}$$

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

シャンパンの中の半径0.10mmの  
泡では圧力差が1.5kPa

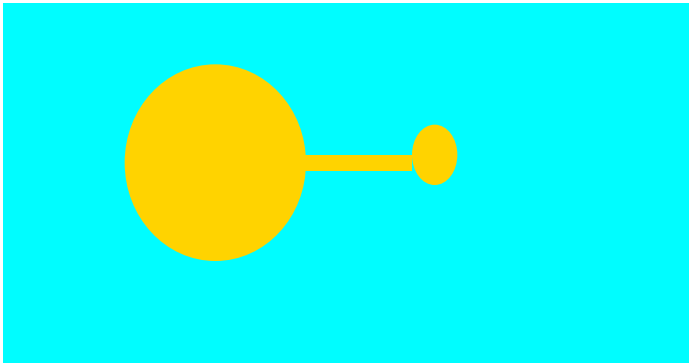


## 球形液滴の半径と内部圧

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

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

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  
小さな液滴は超過圧のために、熱力学的に不安定である(Ostwald Ripening)





## 1.4 毛管現象(688)

- 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、 $\gamma$

ガラス細管のように水が表面を完全にぬらす場合、 $r$ の曲率で曲がったメニスカスの直下の圧力は大気圧よりも $2\gamma/r$ だけ小さい。すると細管の内部の圧力は、 $p - 2\gamma/r$ しかないの、静水圧の平衡が成立するまで液面が上昇する

$$p = h\rho g = \frac{2\gamma}{r}$$



毛細管の径が小さくなると高さは増加する。水銀のように毛管との付着力が弱い(接触角が大きい)場合は壁面から逃げる。このとき表面は、圧力上昇を打ち消すために、表面が下がる。

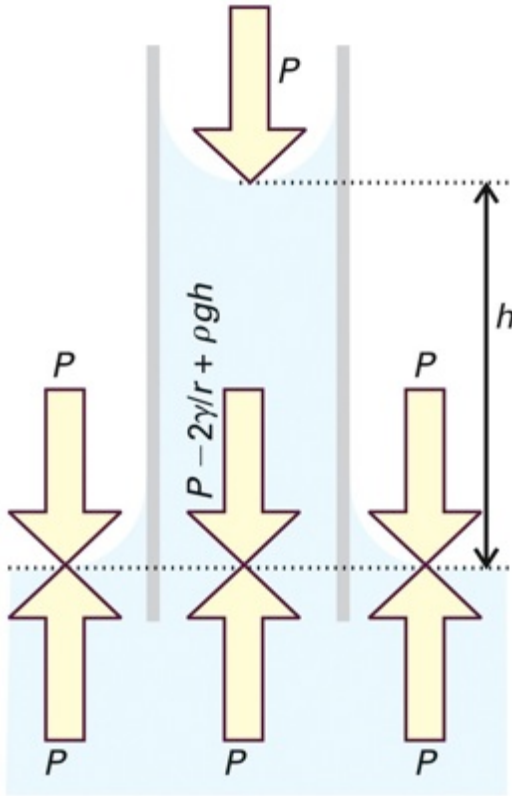
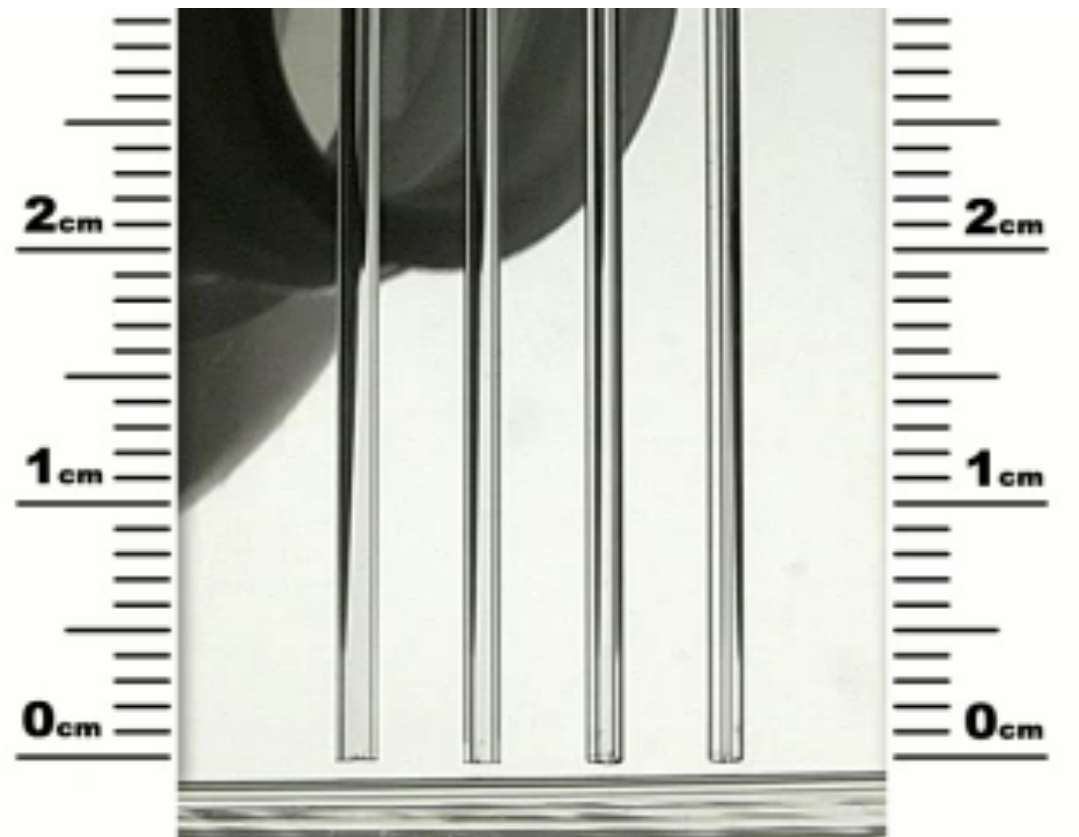
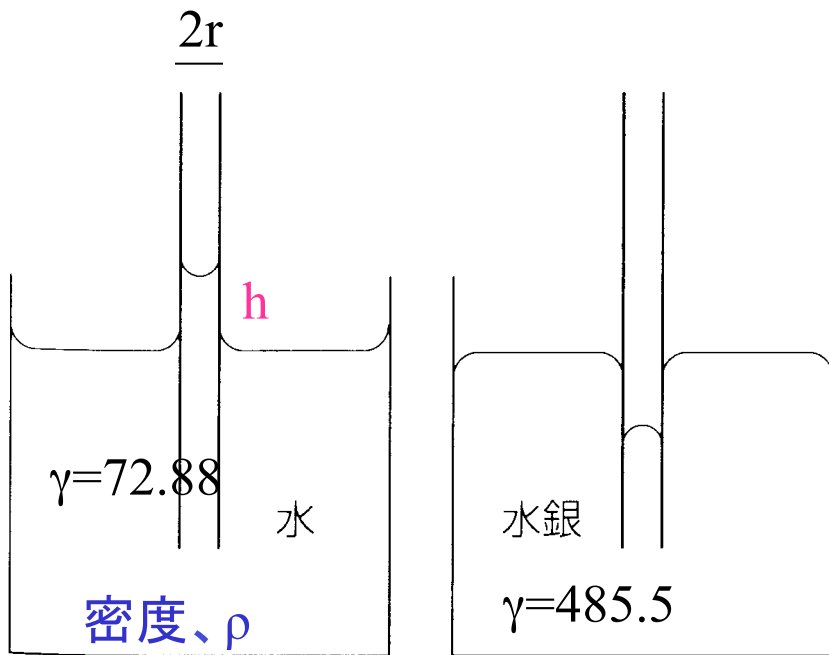


Figure 18-22  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula







液体の接触角が $\theta$ のとき  
細管の内部の圧力は、

$$p = \frac{2\gamma \cos \theta}{r}$$

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

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

20°Cにおける水銀の半径0.5mmのガラス管中での毛管降下量を求めよ。ただし水銀のガラスに対する接触角を135°、密度を13.6g cm<sup>-3</sup>とせよ。

$$h = \frac{2\gamma \cos \theta}{r\rho g}$$

$\theta < 90^\circ$

液体は毛管を上昇

$\theta > 90^\circ$

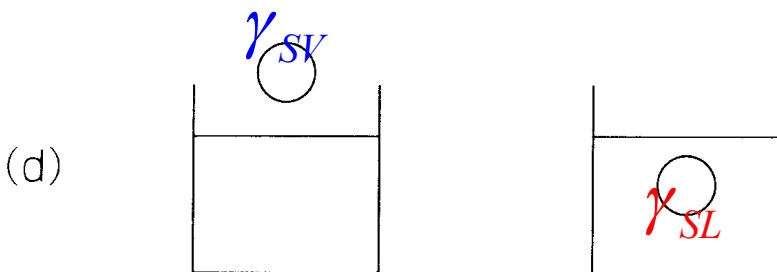
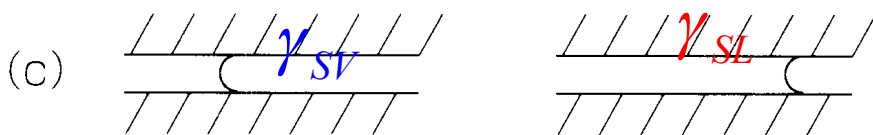
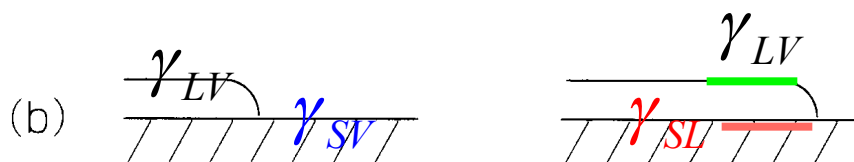
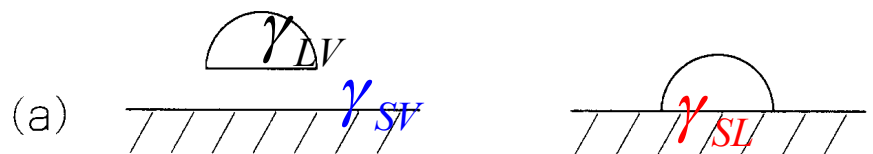
液体は毛管を降下



## 1.5 濡れと固体の表面張力

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

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

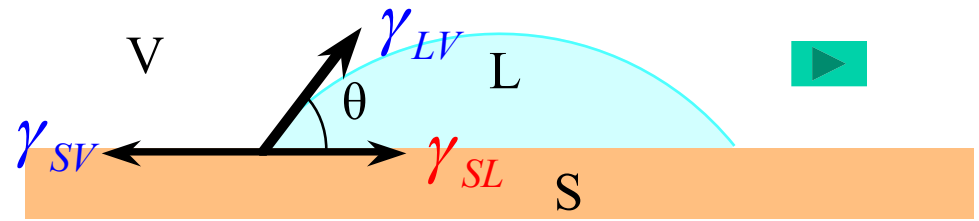
(c) 浸透濡れ

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

(d) 浸漬濡れ

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

## 接触角と固体の表面張力



固体表面の微量液滴がSLVが共存して平衡状態: Youngの式が成立( $\theta$ : 接触角)

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

付着濡れや浸漬濡れは $\theta$ を用いると

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

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

拡張濡れや浸透濡れは平衡状態ではないので $\theta$ で記述できない

液体として水を用いたとき $\theta$ が $90^\circ$ 以上の大きな表面を疎水性、 $\theta$ 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

$$\theta = 0^\circ$$

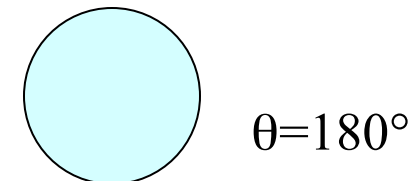
液体は固体表面全体を完全に濡らし、表面全体に広がる。

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

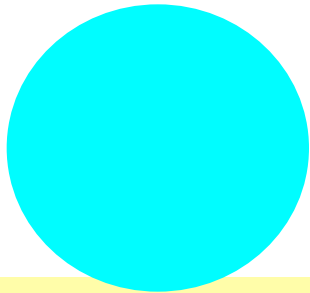
液体は限られた範囲に広がり、液滴のままで存在

$$\theta > 90^\circ$$

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

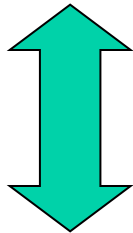


# 撥水性と親水性

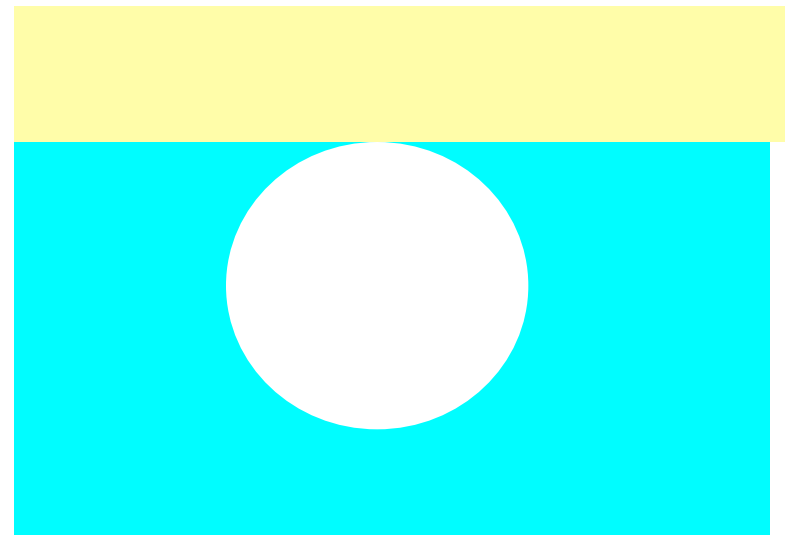


超撥水性：  
水の接触角が $150^\circ$ 以上

$\theta$  大 撥水性



$\theta$  小 親水性



超親水性：  
水の接触角が $0^\circ$ に近い  
さらに水中での気泡の接触角が $180^\circ$ に近い

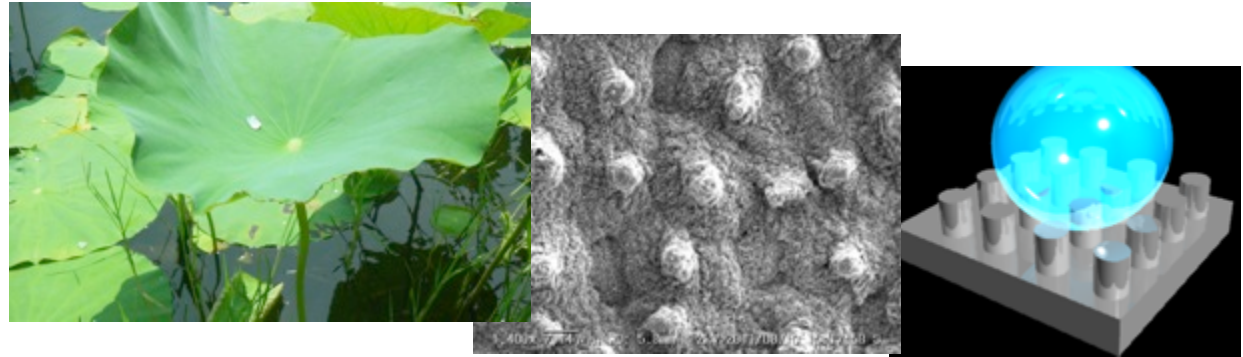




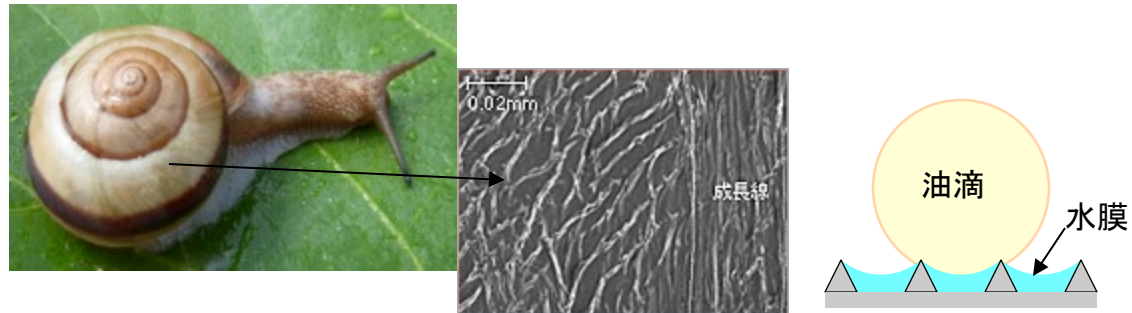
# 自然界で見られる濡れ性・防汚性

## 自然界に見られる防汚技術

撥水性表面



親水性表面



## 人工防汚技術

撥水性表面

フッ素コーティング、微細凹凸加工など  
問題点→摩擦・摩耗に対する安定性

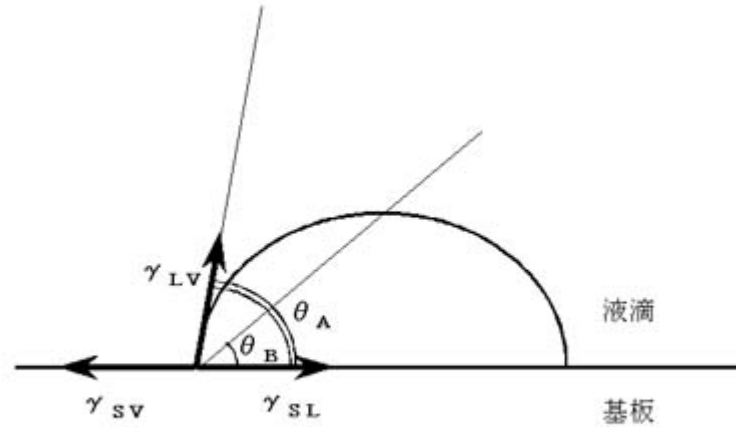
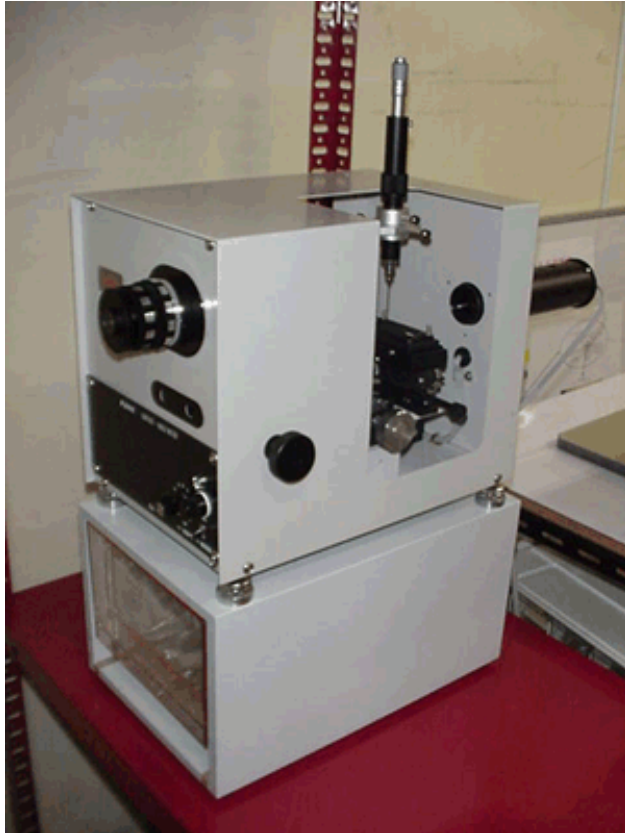
親水性表面

酸化チタン、光触媒による親水化コート、プラズマ処理  
→超親水性の平滑表面、有機物では強度的な問題と安定性  
により例が少ない





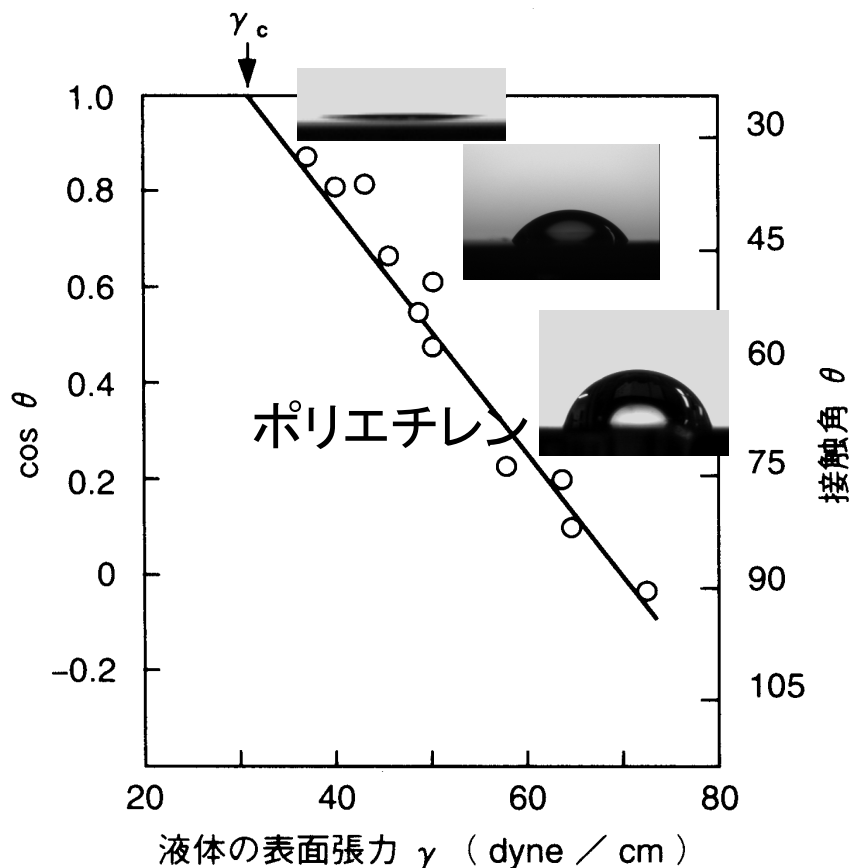
# 接触角測定



液滴は球の一部であると仮定する。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 $\theta_A$ （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 $\theta_B$ （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、 $1/2\theta$ 法という。

問題： 液滴の半径を $r$ 、高さを $h$ とすると接触角はどのように定義できるか。

固体の表面張力  
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 $\theta$ を測定する。  
 $\gamma_L$ を小さくすると $\theta$ は小さくなる。  
 $\cos \theta$  対  $\gamma_L$  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 $\gamma_L$ を固体の表面張力(臨界表面  
張力、 $\gamma_c$ )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 <sub>3</sub>	6
-CH <sub>3</sub>	20-24
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	31
-CCl <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	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



次のデータを用いてZismanプロットを行い、臨界面張力を算出せよ

Table 2. Static Contact Angles Measured for Several Test Liquids

	Water <sup>a</sup>	Formamide <sup>a</sup>	<i>n</i> -Hexadecane <sup>a</sup>	<i>n</i> -Undecane <sup>a</sup>	<i>n</i> -Octane <sup>a</sup>
Surface tension, $\gamma$ /(mN m <sup>-1</sup> )	72.80	58.20	27.47	24.66	21.62)
$\theta$ /deg, min value	109.6	88.6	39.4	26.5	9.4
$\theta$ /deg, mean $\pm$ std dev (no. of times the contact angle was evaluated for a single image)	110.2 $\pm$ 0.4 (50)	90.3 $\pm$ 0.8 (50)	40.7 $\pm$ 0.6 (50)	27.3 $\pm$ 0.4 (20)	9.8 $\pm$ 0.4 (20)
$\theta$ /deg, max value	111.3	92.2	41.8	27.9	10.8

<sup>a</sup> Using one drop per liquid on octadecylsilane self-assembled monolayer (ODS SAM) on glass. All values were obtained by fitting the images of the drops with the ImageJ contact angle plugin. Drops of water, formamide, and *n*-hexadecane were fitted using the ellipse approximation, whereas drops of *n*-undecane and *n*-octane were fitted using the sphere approximation.

## 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、 $\gamma^d$ と極性（水素結合性など）の成分、 $\gamma^h$ 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

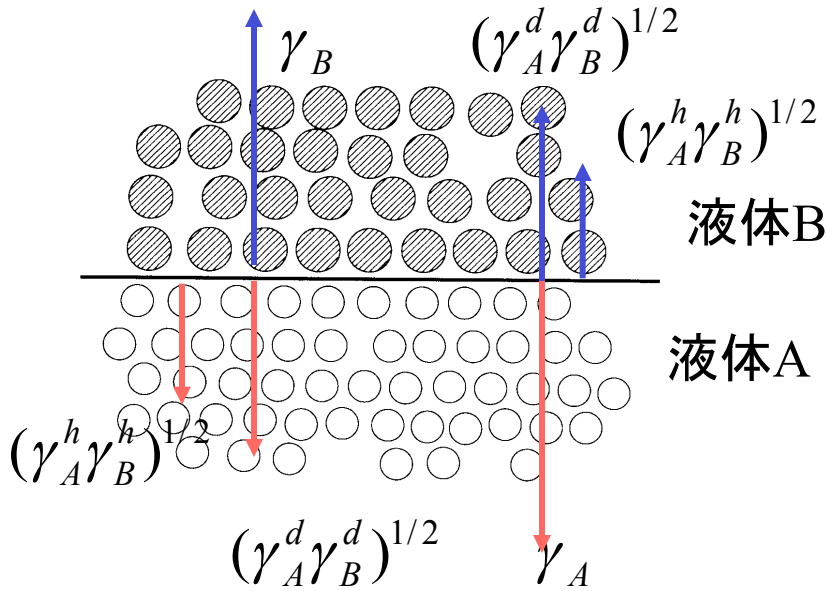
$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{1/2} + 2(\gamma_S^h \gamma_L^h)^{1/2}$$

表面自由エネルギーの成分値が既知の液体で $\theta$ 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。

# 界面張力を評価する：液体A, B間の界面張力、 $\gamma_{AB}$ 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。

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



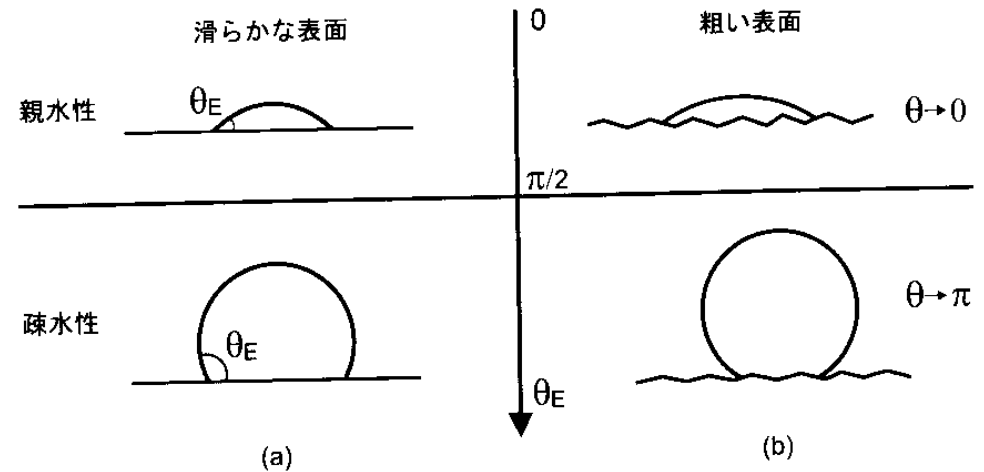
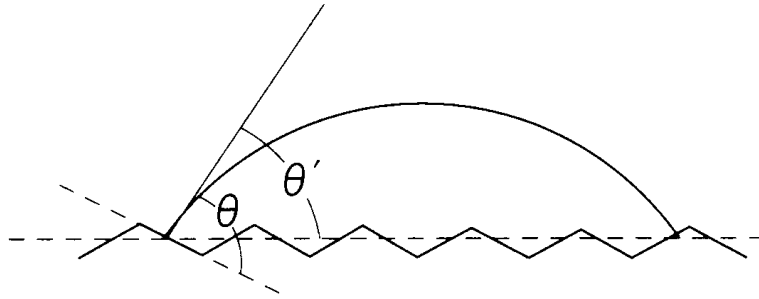
## Owensの方法より評価した表面自由エネルギー

	$\gamma^d$	$\gamma^h$	$\gamma$	$\gamma_c$
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 $80^\circ$ 、ヨウ化メチレンの接触角は $29^\circ$ である。このときPVDC膜の $\gamma^d$ と $\gamma^h$ を求めよ。

# 粗面の場合



表面の化学組成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 $\theta'$ と真の接触角の間にはWenzelの式が成立

$$\cos\theta' = r\cos\theta$$

( $r$ =実際の表面積/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

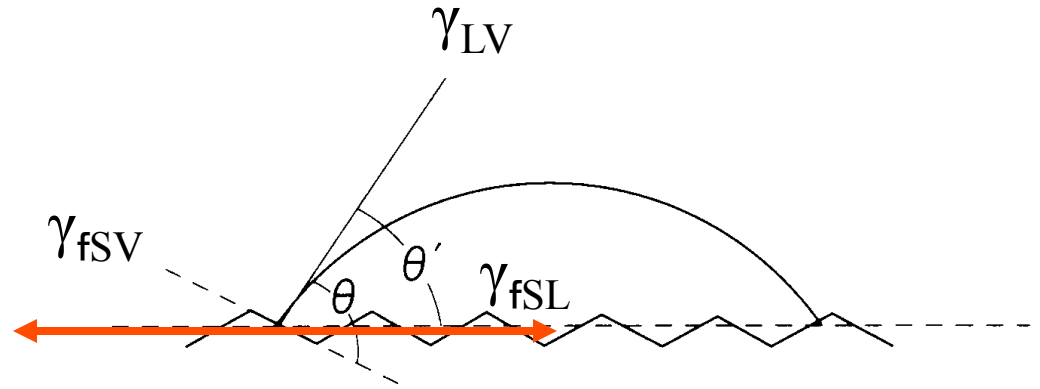
粗面で表面積がr倍

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

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

$$\gamma_{fSV} = \gamma_{fSL} + \gamma_{LV} \cos\theta'$$

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



Lotus Effect  
蓮の葉効果





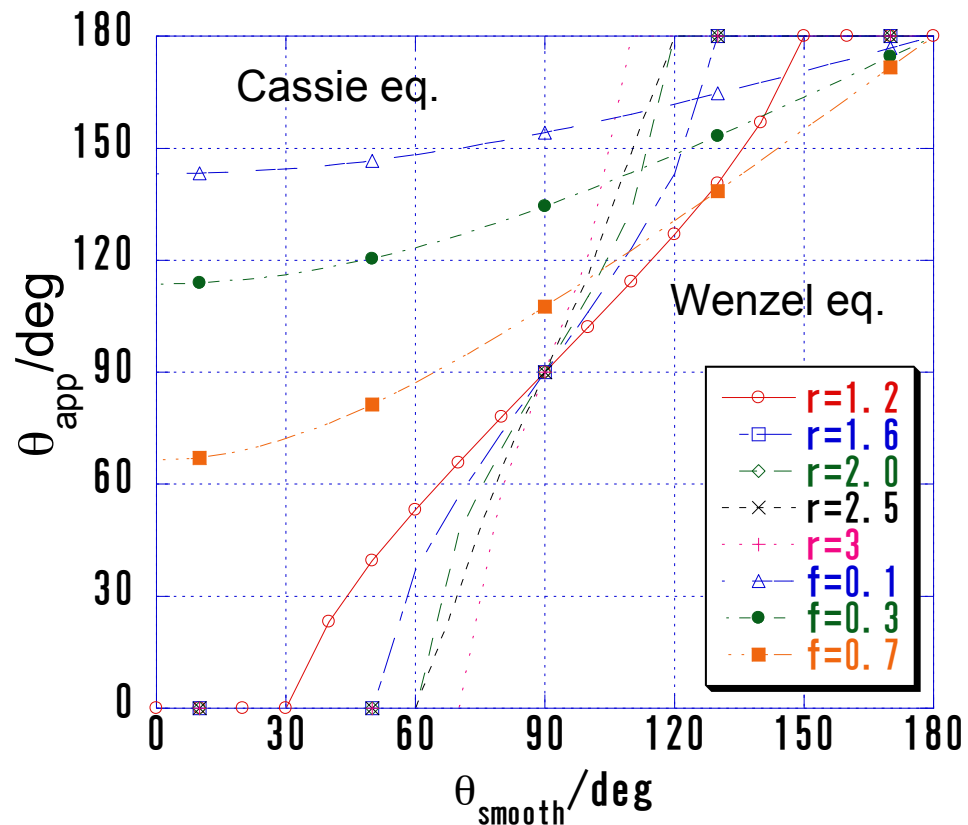
## Cassie-Baxter式

1と2の2成分系、それぞれの面積 $Q_1$ 、 $Q_2$

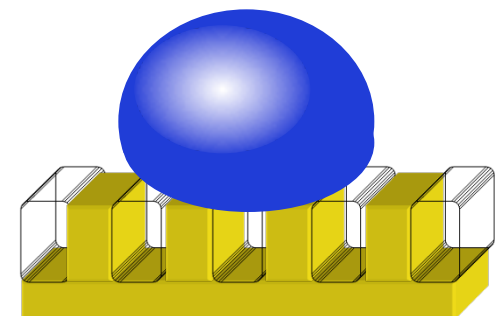
$$\cos \theta' = Q_1 \cos \theta_1 + Q_2 \cos \theta_2$$

繊維の占める割合、 $Q_1$ 、空気、 $Q_2$

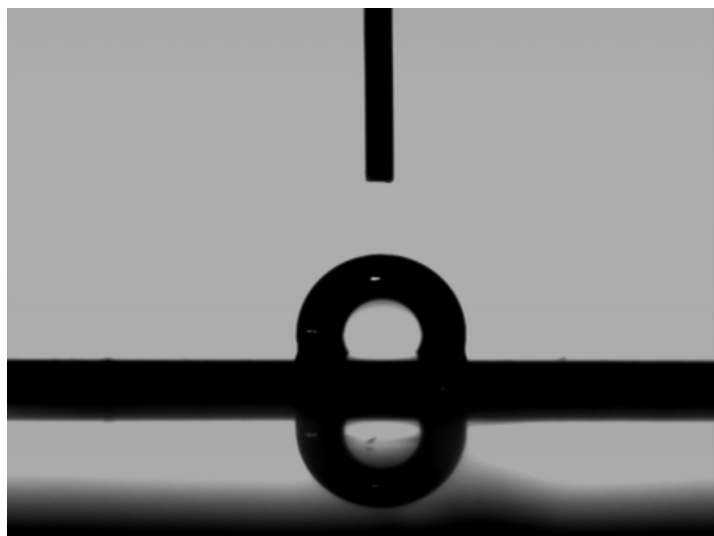
$$\cos \theta' = Q_1 \cos \theta - Q_2$$



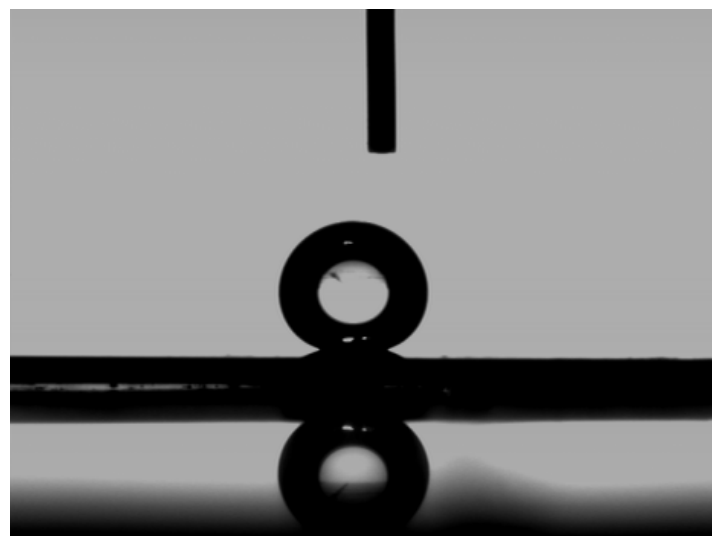
$$f=Q_1$$
$$1-f=Q_2$$



空気がトラップ



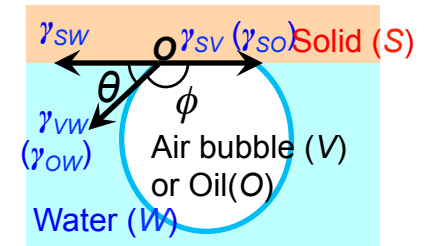
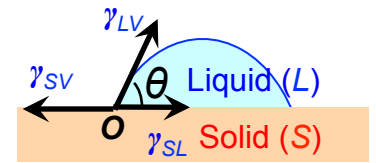
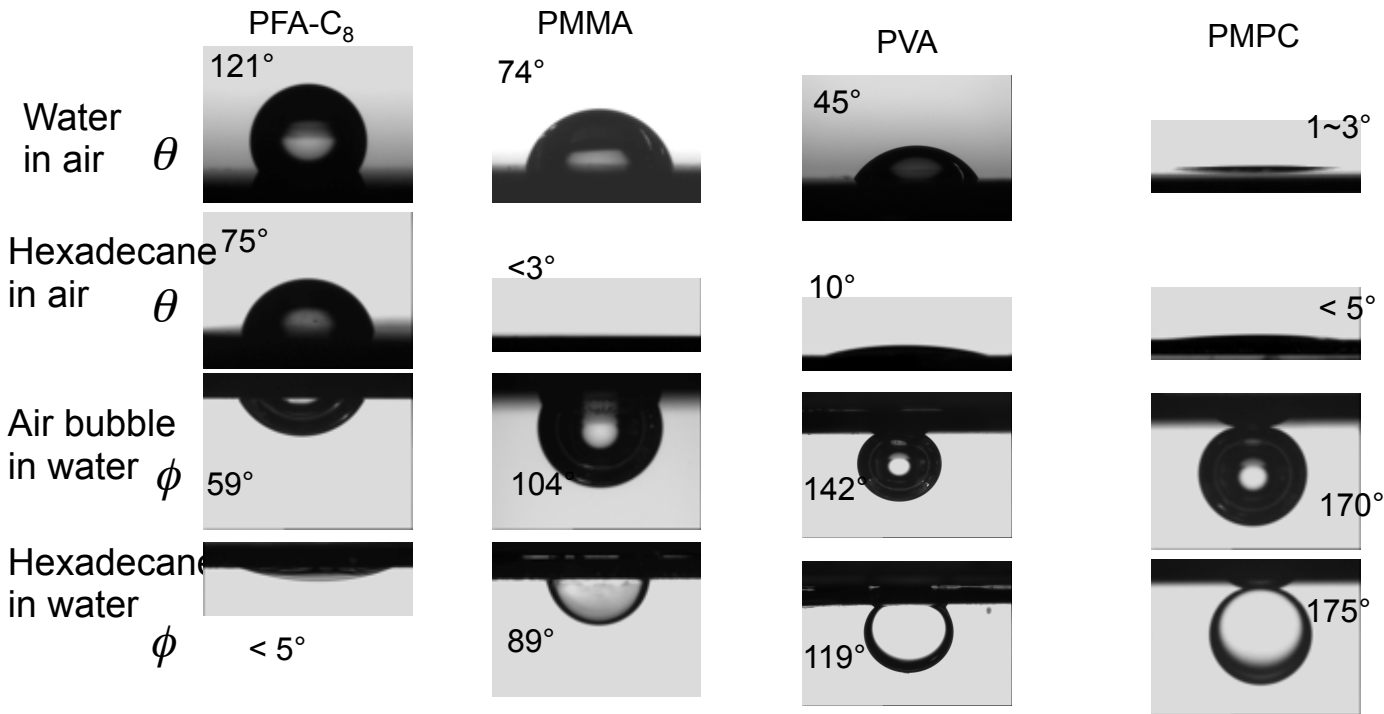
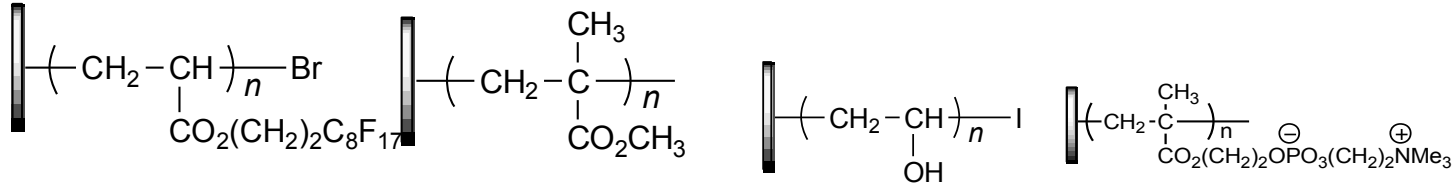
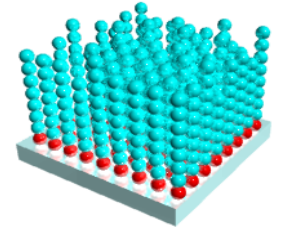
撥水表面



超撥水表面

# ポリマーの化学構造と濡れ性の関係→化学構造因子

## ポリマーブラシ表面における接触角

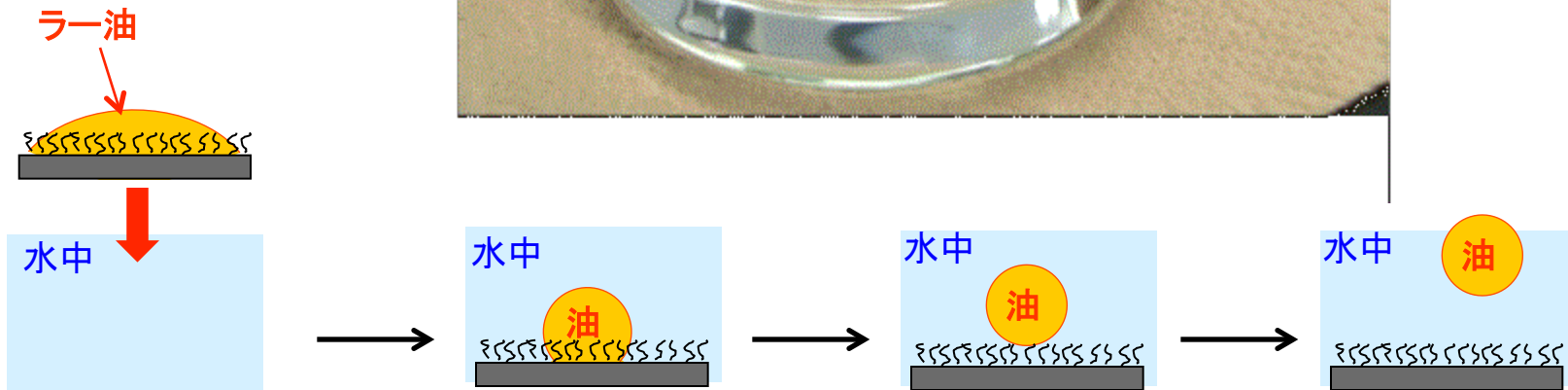


疎水性



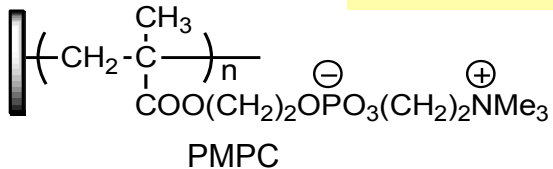
親水性

# 超親水性高分子ブラシによる防汚特性



ブラシ基板を水中に浸漬すると濡れ広がっていたラー油が球状になり、その後、油滴は基板から離れていく。

ブラシが水を含み、油を浮き上がらせる。



# 動的接触角

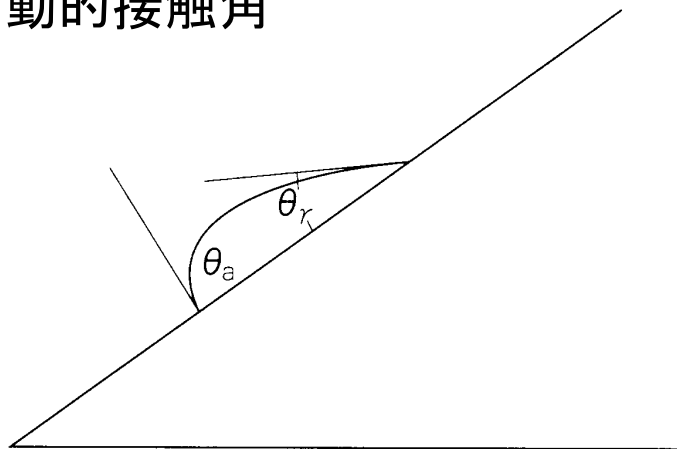
傾斜した固体の表面を液滴がゆっくり移動するとき

濡れが広がるとき **前進接触角、 $\theta_{adv}$**

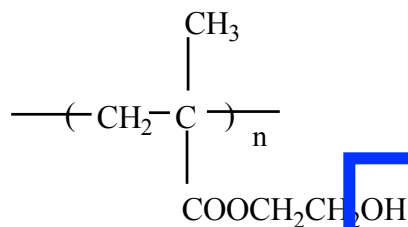
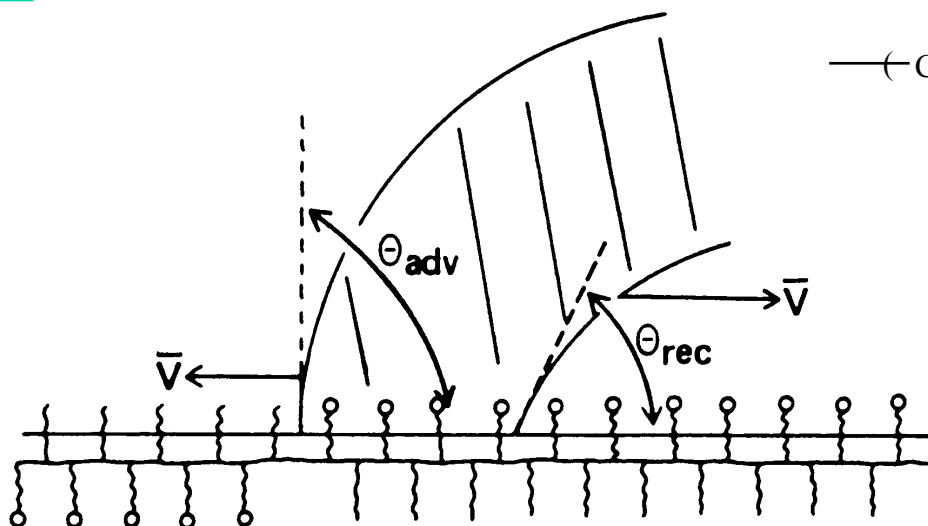
濡れが後退してゆくとき **後退接触角、 $\theta_{rec}$**

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)

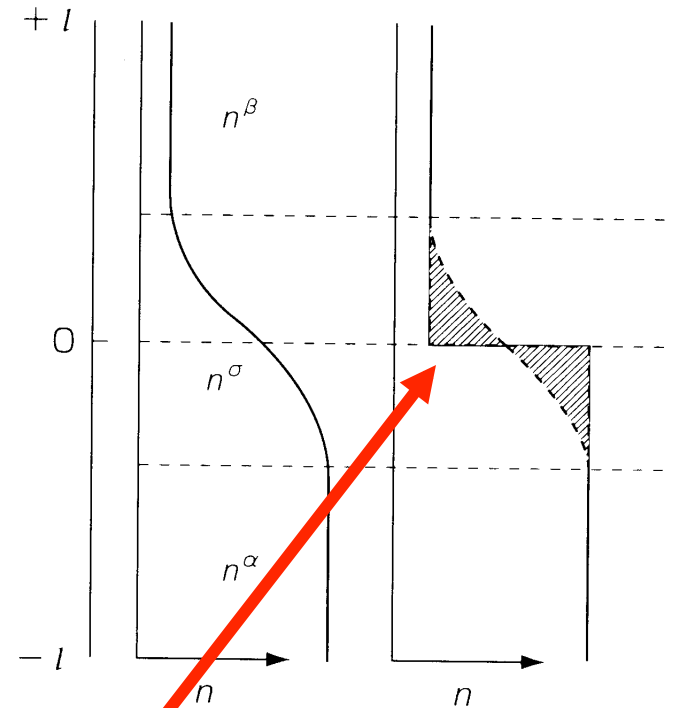
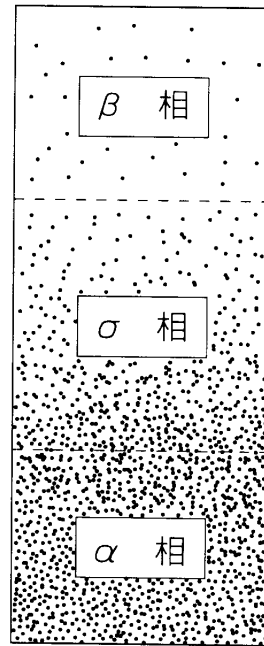
高分子の主鎖、側鎖の運動性が高い場合、空気中では疎水性の側鎖が表面に配向し、水中では表面自由エネルギーの高い側鎖が水界面に存在する。

- 高い前進接触角
- 低い後退接触角

## 1.6 表面層の熱力学 (AT P737)

純粋な液体  $\alpha$  相  
 蒸気相  $\beta$  相  
 境界領域  $\sigma$  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

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

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

界面を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P738)

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 $U^\sigma$ の全微分と $dU^\sigma$ より

$$d\gamma = -s^\sigma dT + (V^\sigma / A)dp - \sum \underbrace{(n_i^\sigma / A)}_{\text{界面濃度}} d\mu_i$$

温度、圧力一定の時

$$d\gamma = - \sum (n_i^\sigma / A) d\mu_i = - \sum \underbrace{\Gamma_i}_{\text{界面過剰量}} d\mu_i \quad \text{ギブスの等温式}$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i \quad \text{とすると} \quad d\gamma = -RT \sum \Gamma_i d \ln C_i$$

溶質(例えば非イオン性界面活性剤、 $C_s$ )と水( $C_w$ )の2成分系では

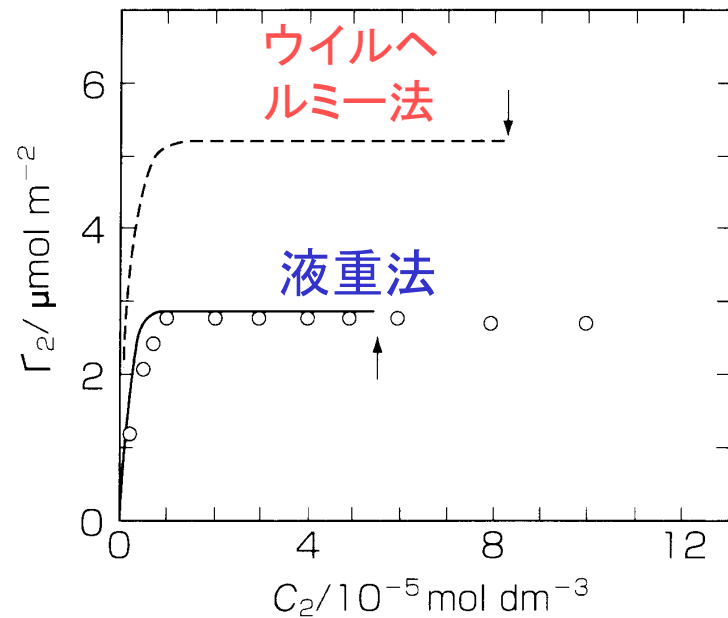
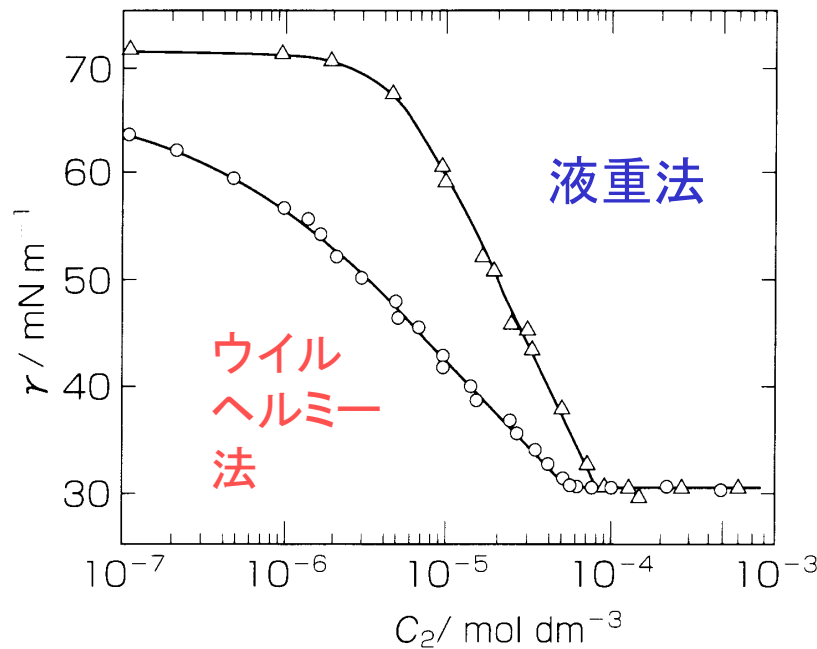
$$-d\gamma = RT(\Gamma_s d \ln C_s + \Gamma_w d \ln C_w)$$

水の $\Gamma$ が0になるように界面を定義(ギブスの規約)

イオン性

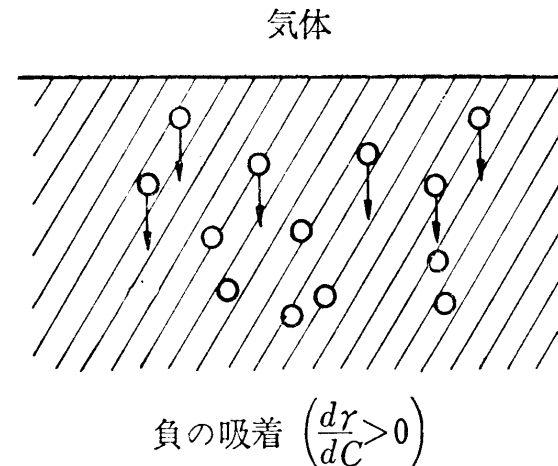
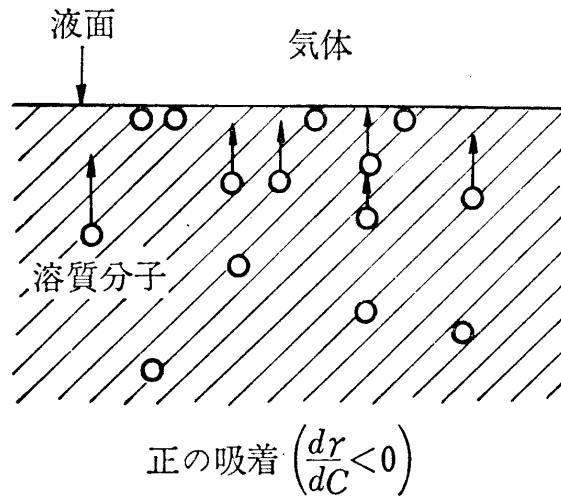
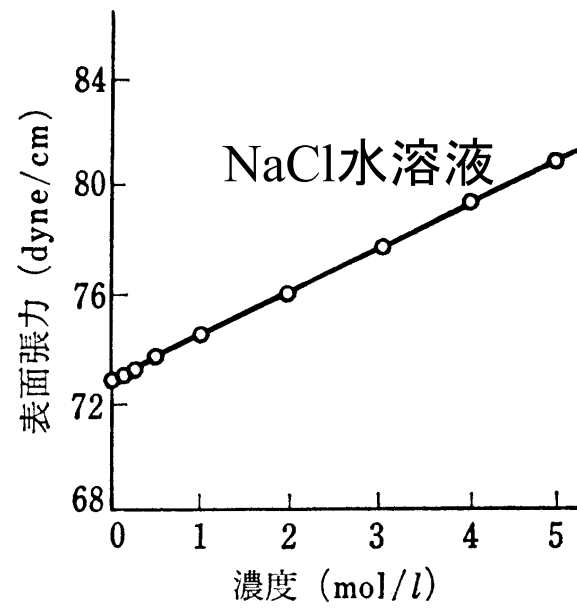
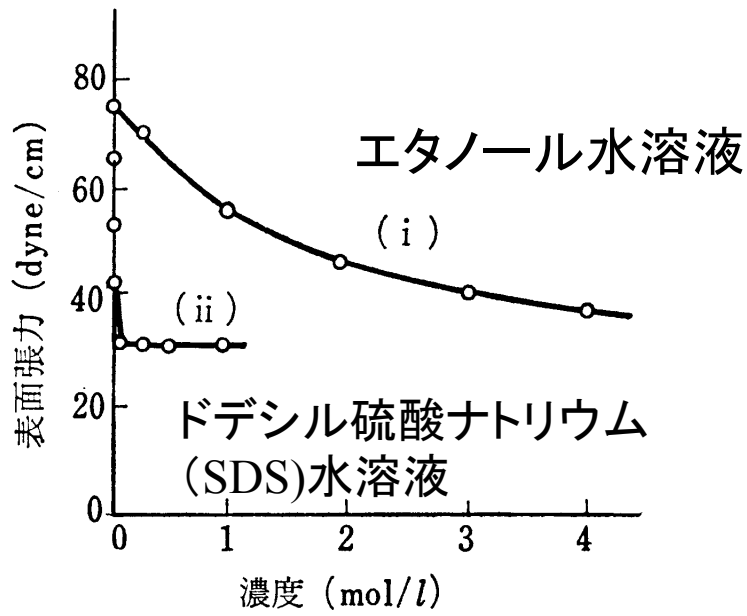
$$\Gamma_s = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln C_s} = -\frac{C_s}{RT} \frac{d\gamma}{dC_s}$$

$$\Gamma_s = -\frac{1}{2RT} \frac{d\gamma}{d \ln C_s} = -\frac{C_s}{2RT} \frac{d\gamma}{dC_s}$$



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)

例えばSDSでは疎水性のアルキル基が  
表面に濃縮

## 1.7 表面の改質

### 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. 表面張力とヘルムホルツの自由エネルギーの関係を示せ。表面を広げると自由エネルギーはどのように変化するか。
2. 固体表面上の液滴に働く界面張力を図示し、Youngの式を導出せよ。
3. 半径 $r$ の気泡が表面張力 $\gamma$ の液体中で示すラプラス圧を求めよ。。
4. 半径0.2mmのガラス管中で、25°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。
5. 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。
6. 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化学特性制御ならびに形態制御を行えばよいか。
7. ドデシル硫酸ナトリウム水溶液ならびに塩化ナトリウム水溶液における表面張力の溶質濃度依存性の違いについて表面濃縮に基づき解説せよ。
8. ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)の水溶液の20°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°C、 $2\text{mmol dm}^{-3}$ における表面過剰濃度を求めよ

1.

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