

## 2. 表面・界面の熱力学

### 2.1 はじめに

#### 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
- 水面上を広がる有機単分子膜

**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



蓮の葉の表面の水滴



水の表面に展開された墨微粒子  
— 墨法 —

界面、表面：2次元の世界

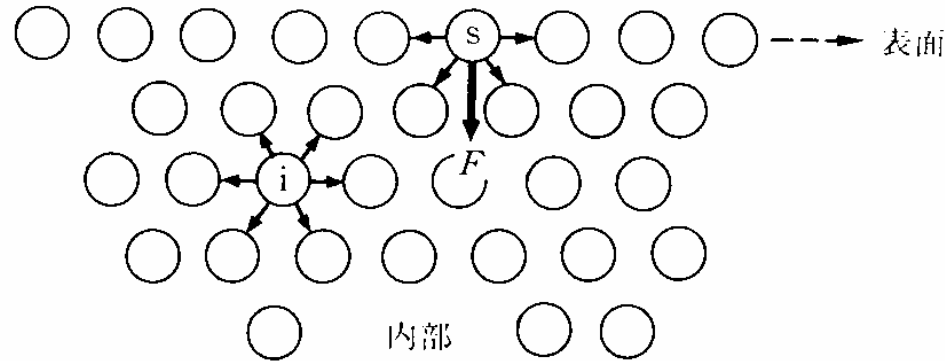
界面：均一な固体や液体の相が他の均一な相と接している境界

表面：均一な固体や液体の相が他の均一な気体相と接している境界

バルク：3次元の世界

表面の特異性：

水滴は極力表面の面積を減らし、  
余分なエネルギーが少なくなるよう  
に球形をとる。 表面張力の存在



固体では？

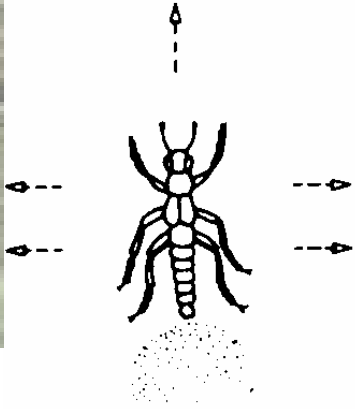
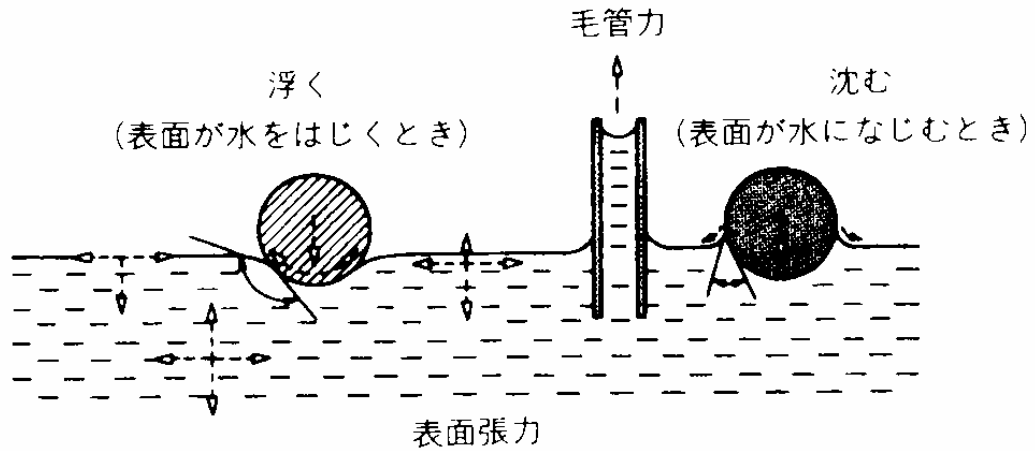
表面はエネルギーの高い状態 バルクとは異なった性質

Pauli

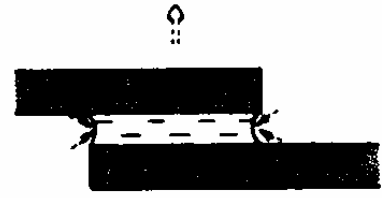
結晶性固体の性質が物理的にきれいに説明がつくのに対して、それが難しい表面の複雑さにごうを煮やし、「固体は神がつくりたもうたが、表面は悪魔がつくった」と言ったという。

# 自然現象と界面

- ハネカクシやアメンボ
- ボウフラの運動
- 小さな昆虫が水を飲む



表面張力を利用した  
水面滑走(ハネカクシ)



水の膜が二枚の板を  
くっつける



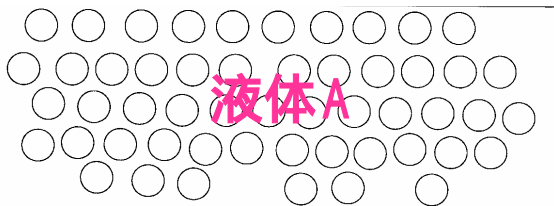
水中にいて「天井」を歩く  
(ダルマガムシ)

## 2.2 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)

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

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



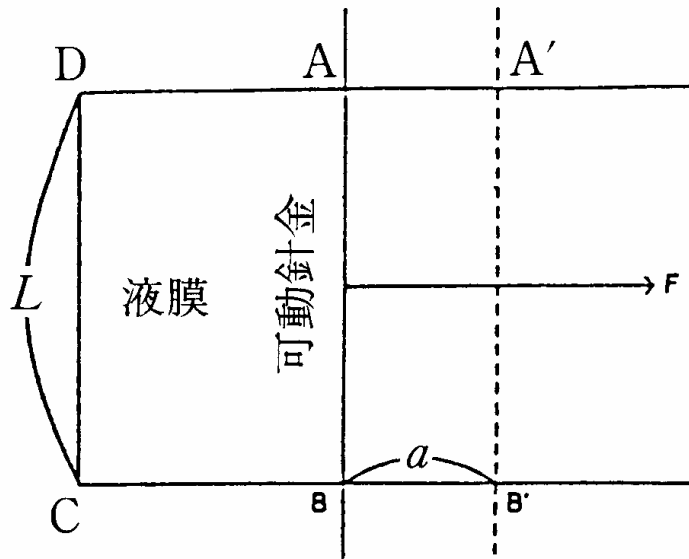
$E_s = \frac{Z_s}{2} \omega_{AA}$   
 分子1個を液体内部から表面に移動させたときの内部エネルギー変化は

$E_b - E_s$  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,  $E_e$  は

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

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



表面の分子がもつ余分のエネルギー

Maxwellの枠

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力

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

単位面積では

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

# 表面張力の起源

表面が縮む現象を力で解釈できる理由

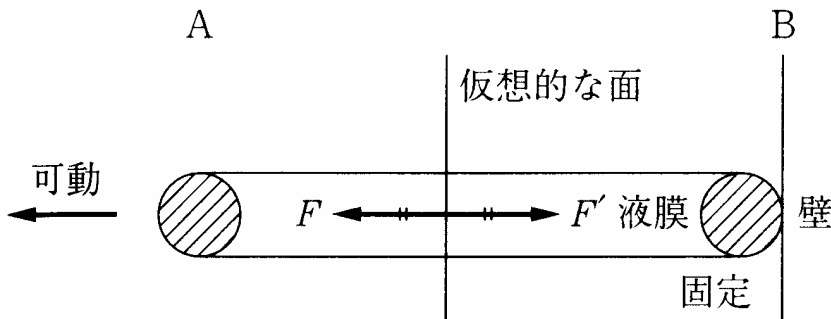
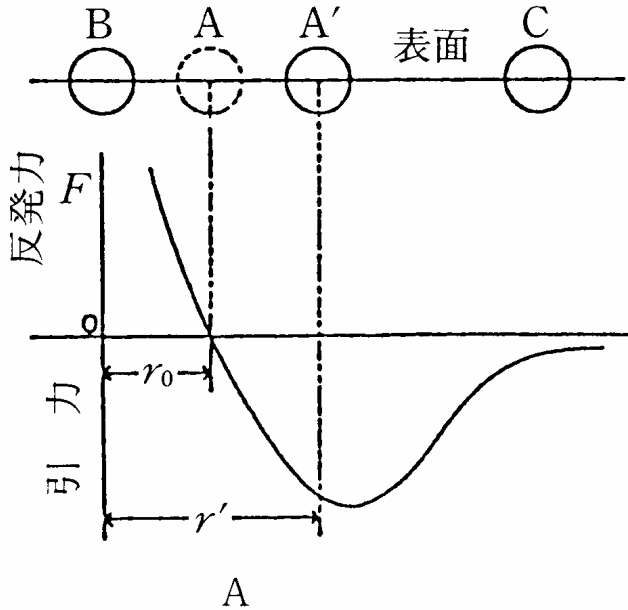
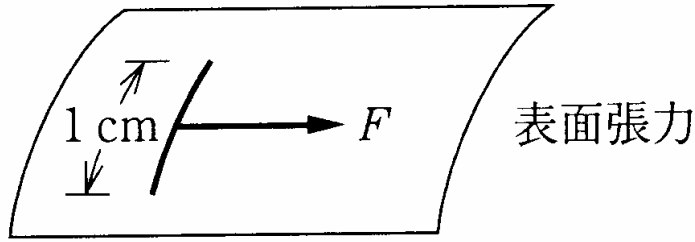
液体表面上の仮想的な膜  
その上に1cmの線、これと直角に膜に沿って働く力を表面張力とした

$\gamma$ 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

密度の低下

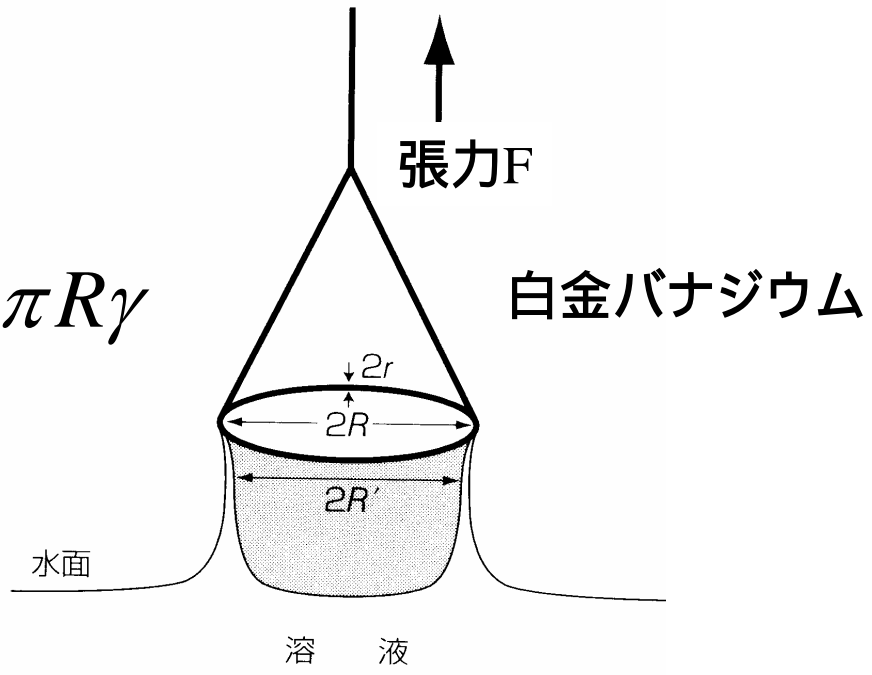
液体内部の力は に寄与しない



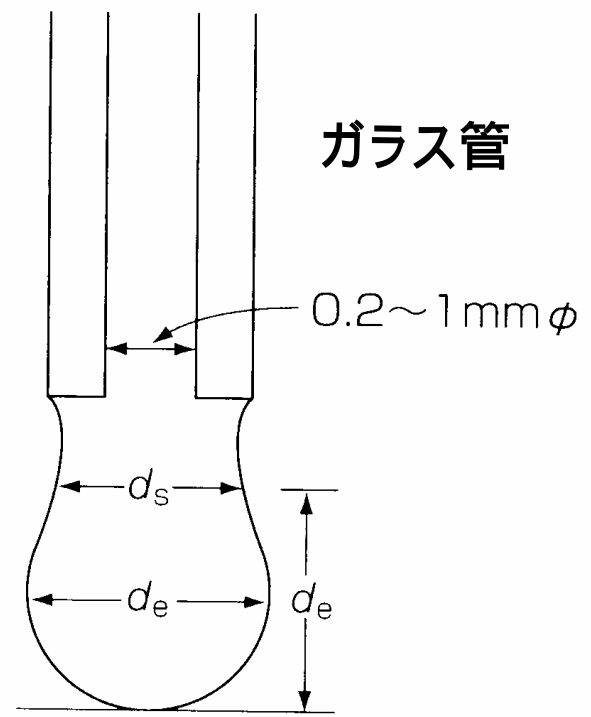
# 液体の静的(平衡)表面張力・界面張力の測定-1

輪環法

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



懸滴法

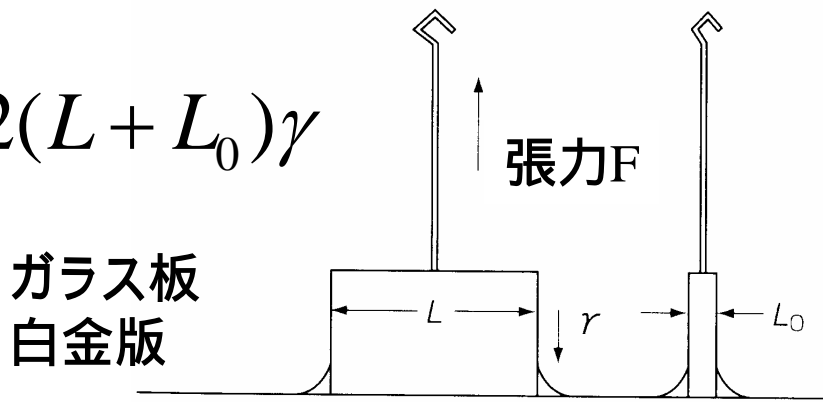


$$\gamma = \frac{-\Delta\rho g d_e^2}{H}$$

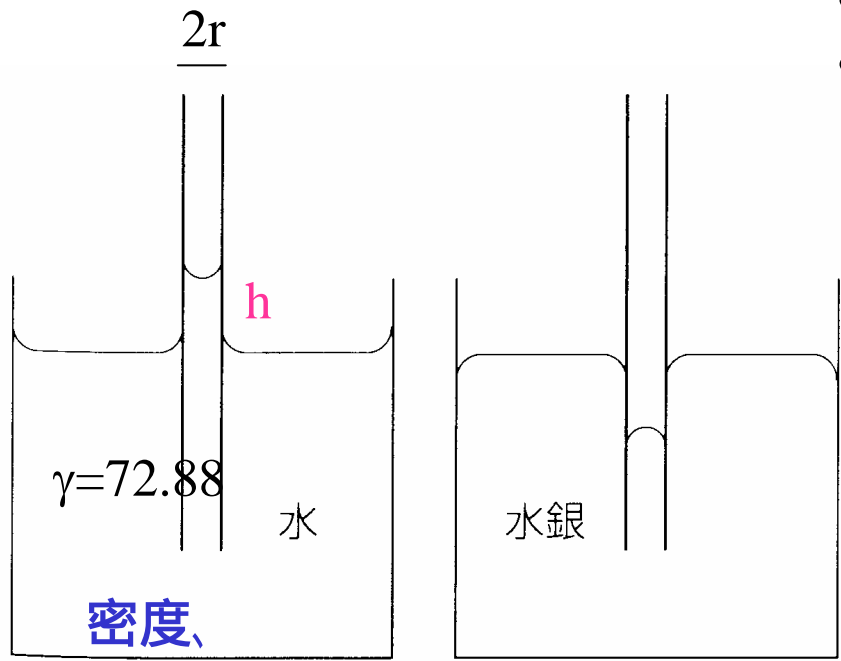
Hは形状関数

Wilhelmy平板法

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



力の測定-2 毛管現象



- 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、  
 液体の固体に対する接触角、

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

$\theta < 90^\circ$   
 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



系の温度、圧力一定での面積変化の場合、 $\gamma$  はギブスの自由エネルギー変化の面積変化に対する微分となる

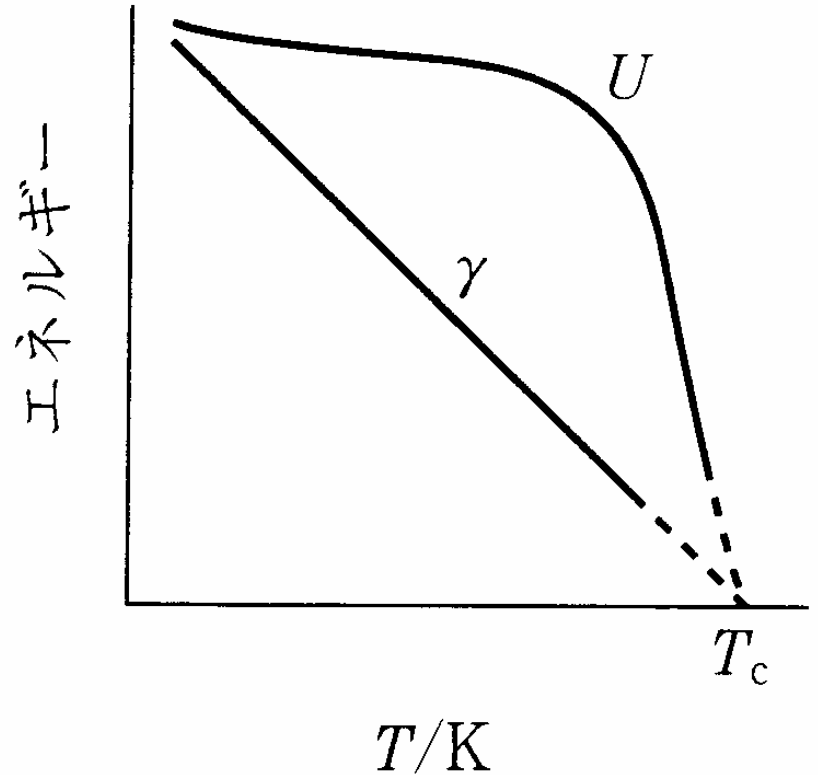
$$\gamma = \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial \Delta A} \right)_{T,P}$$

表面張力の温度変化より表面エントロピーは

$$-S^s = \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{A,V}$$

表面内部エネルギーは (全表面エネルギー)

$$U^s = \gamma - T \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{A,V}$$



20 の水

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

40.7 mJm<sup>-2</sup> は表面潜熱として蓄えられる。

T=0Kで  $\gamma = U$

# 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 <sup>-1</sup>	°C	mN m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	mJ m <sup>-2</sup>
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

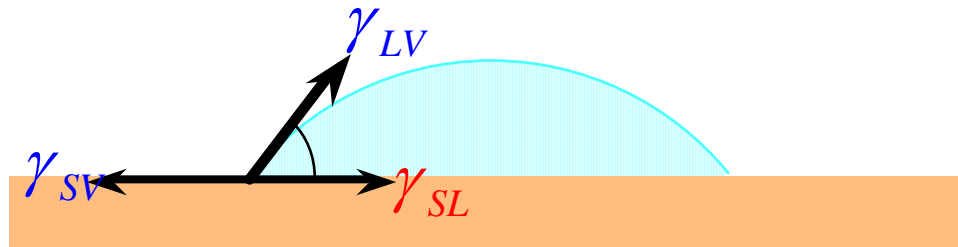
種々の高分子液体(融体)の表面張力値、 $\gamma_{LV}$ とその温度係数

Polymer	MW	$\gamma_{LV}$ at 20 °C (mN/m)	$-d\gamma/dT$ [mN/(m K)]	References
Poly(oxyhexafluoropropylene)	$\infty$	18.4 (25 °C)	0.059 ( $M_n \sim 7000$ )	[17,10]
Poly[(heptadecafluorodecyl)methylsiloxane]	$M_n \sim 19\ 600$	18.5 (25 °C)	...	[31]
Poly(dimethylsiloxane)	$\infty$	21.3 (20 °C)	0.048 ( $10^{10}$ cS)	[8,32]
Poly[methyl(trifluoropropyl)siloxane]	$\infty$	24.4 (25 °C)	...	[31]
Poly(tetrafluoroethylene)	$\infty$	25.6	0.053 ( $M_n = 1038$ )	[9]
Poly(oxyisobutylene)	$M \sim 30\ 000$	27.5	0.066	[6]
Poly(vinyl octanoate)	...	28.7	0.061	[33]
Polypropylene, atactic	Melt index $\sim 1000$	29.4	0.056	[32]
Paraffin wax	...	30.0 (20 °C)	$\sim 0.06$	[34]
Poly(1,2-butadiene)	$M_n \sim 1000$	30.4 (25 °C)	...	[35]
Poly( <i>t</i> -butyl methacrylate)	$M_v \sim 6000$	30.5	0.059	[23]
Poly(oxypropylene)	$M_n \sim 4100$	30.7 (25 °C)	0.073	[11]
Poly( <i>i</i> -butyl methacrylate)	$M_v \sim 35\ 000$	30.9	0.060	[23]
Poly(chlorotrifluoroethylene)	$M_n \sim 1280$	30.9	0.067	[36]
Poly(vinyl hexadecanoate)	...	30.9	0.066	[33]
Poly( <i>n</i> -butyl methacrylate)	$M_v \sim 37\ 000$	31.2	0.059	[37]
Poly(oxytetramethylene)	$M_n \sim 32\ 000$	31.8	0.060	[38]
Poly(methoxyethylene)	$M_n \sim 46\ 500$	31.8	0.075	[6]
Poly( <i>n</i> -butyl acrylate)	$M \sim 32\ 000$	33.7	0.070	[39]
Polyethylene, branched	$M_n \sim 7\ 000$	34.3	0.060	[40]
Poly(isobutylene)	$\infty$	35.6 (24 °C)	0.064 ( $M_n \sim 2700$ )	[8,41]
Polyethylene, linear	$M_w \sim 67\ 000$	35.7	0.057	[41]
Poly(oxydecamethylene)	...	36.1	0.068	[42]
Poly(vinyl acetate)	$M_w \sim 120\ 000$	36.5	0.066	[41]
Poly(2-methylstyrene)	$M_n \sim 3000$	38.7	0.058	[6]
Poly(oxydodecamethyleneoxyisophthaloyl)	...	40.0	0.070	[30]
Polystyrene	$M_v \sim 44\ 000$	40.7	0.072	[37]
Poly(methyl acrylate)	$M_n \sim 25\ 000$	41.0	0.070	[6]
Poly(methyl methacrylate)	$M_v \sim 3000$	41.1	0.076	[37]
Poly(epichlorohydrin)	$M_n \sim 1500$	43.2 (25 °C)	...	[43]
Polychloroprene	$M_v \sim 30\ 000$	43.6	0.086	[23]
Poly(oxyethyleneoxyterephthaloyl)	$M_n \sim 16\ 000$	44.5	0.064	[44]
Poly(oxyethylene)	$\infty$	45.0(24 °C)	0.076 ( $M_n \sim 6000$ )	[45,32]
Poly(hexamethylene adipamide)	$M_n \sim 17\ 000$	46.4	0.064	[44]
Poly(oxyisophthaloyloxypropylene)	...	49.3	0.083	[30]

*Structural note regarding fluoropolymers in Tables 48.1 and 48.3:* Rigorous application of nomenclature rules can lead to fluoropolymer names of excessive length for tabulations. There are few generally agreed abbreviations or acronyms for such polymers so rather than add to this problem we have dropped precise descriptions of substituent positions in the names in the tables. To avoid any confusion, the full names of these polymers are given below:

poly[(heptadecafluorodecyl)methylsiloxane] is poly[(1H,1H,2H,2H-heptadecafluorodecyl)methylsiloxane],  
 poly[methyl(trifluoropropyl)siloxane] is poly[methyl(1H,1H,2H,2H-trifluoropropyl)siloxane],  
 poly(heptadecafluorodecylloxymethylstyrene) is poly(1H,1H,2H,2H-heptadecafluorodecylloxymethylstyrene),  
 poly(pentadecafluorooctyl acrylate) is poly(1H,1H-pentadecafluorooctyl acrylate),  
 poly(pentadecafluorooctyl methacrylate) is poly(1H,1H-pentadecafluorooctyl methacrylate),  
 poly[heptadecafluorooctylsulfonamido(propyl)ethyl acrylate] is  
 poly[2-(*N*-propyl-*N*-heptadecafluorooctylsulfonamido)ethyl acrylate], and

## 2.3 固体表面での液滴の接触角と表面張力



固体表面の液滴が固体(S)－液体(L)－  
気体(V)が共存して平衡

Youngの式が成立(  $\theta$  : 接触角)

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

液体として水を用いたとき  
上の大きな表面を疎水性、  
い表面を親水性と呼ぶ

が $90^\circ$ 以  
が $0$ に近

**液滴の形状と接触角の大きさ**  
 $= 0^\circ$

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

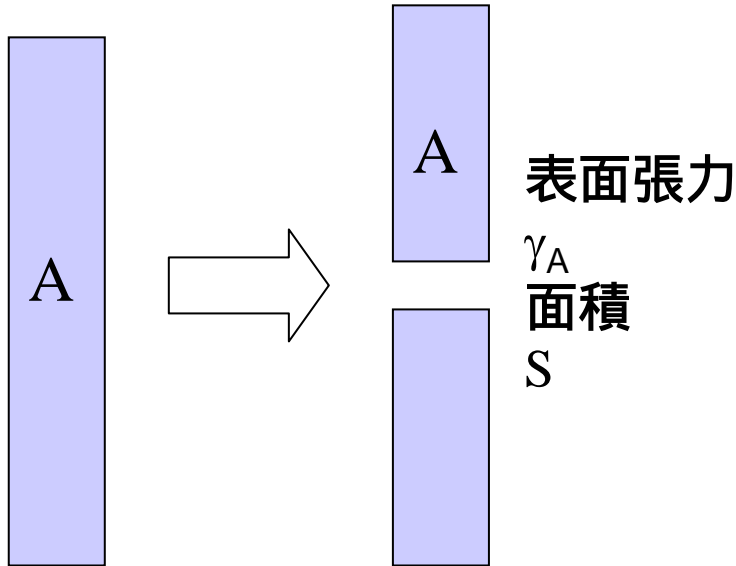
$\theta > 90^\circ$

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

# 凝集破壊

## 凝集仕事

$$W_c = 2\gamma_A$$



## Dupreの式

$$W_A = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL}$$

## Youngの式より

$$\gamma_{SL} = \gamma_S - \gamma_L \cos \theta$$

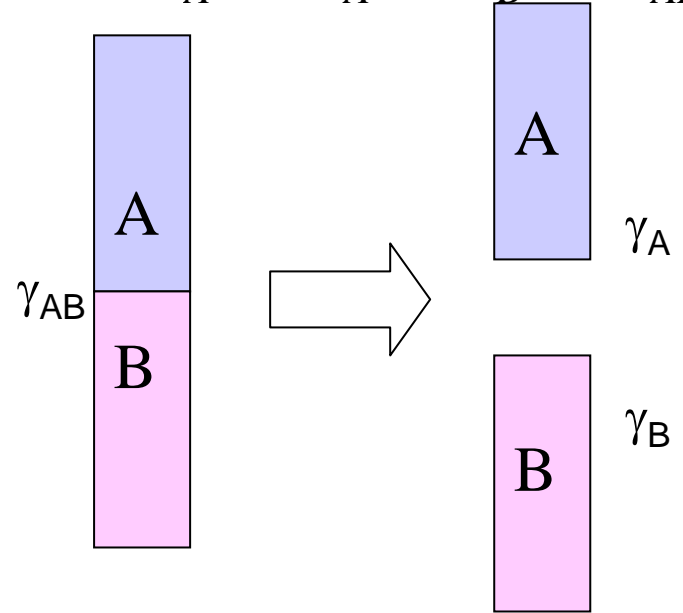
## Young-Dupreの式

$$W = \gamma (1 + \cos \theta)$$

# 界面破壊

## 接着仕事(単位面積あたり)

$$W_A = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$$



$W_A$ の大きいものほど強く接着

# 水にぬれるー親水性

- 薬品・食品・農薬・塗料・印刷
- 化粧品・コンタクトレンズ

# 水をはじくー撥水性

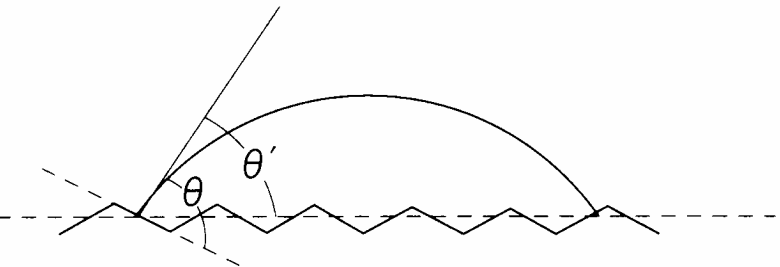
- 自動車・ワックス・コーティング・ペイント
- 繊維・素材・建材・塗料・電線・化成品・造船

# 油をはじくー撥油性

- 汚れ防止



# 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  $\theta'$  と真の接触角の間には **Wenzelの式** が成立

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

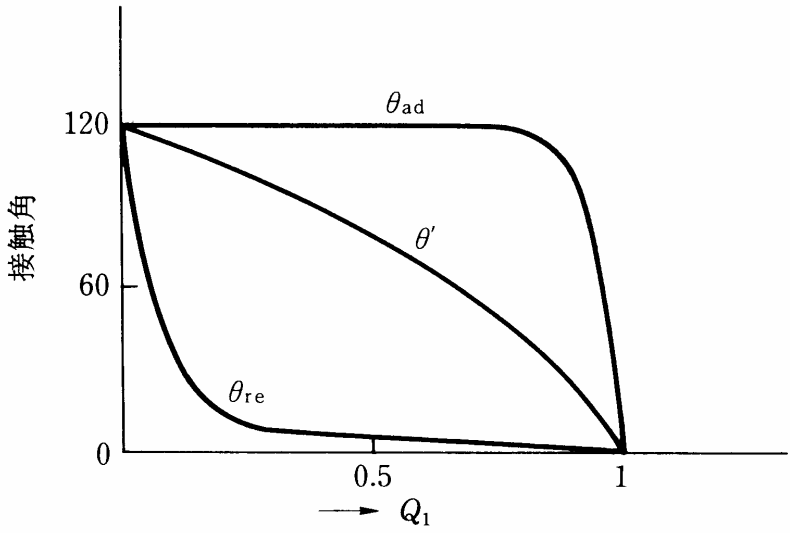
$r = \text{実際の表面積} / \text{見かけの表面積} \quad 1$

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

濡れにくい面は粗面にするとますます濡れにくく

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

濡れやすい面は粗面にするとますます濡れやすく



布地のような繊維と気体からなる複合面

## Cassie-Baxter式

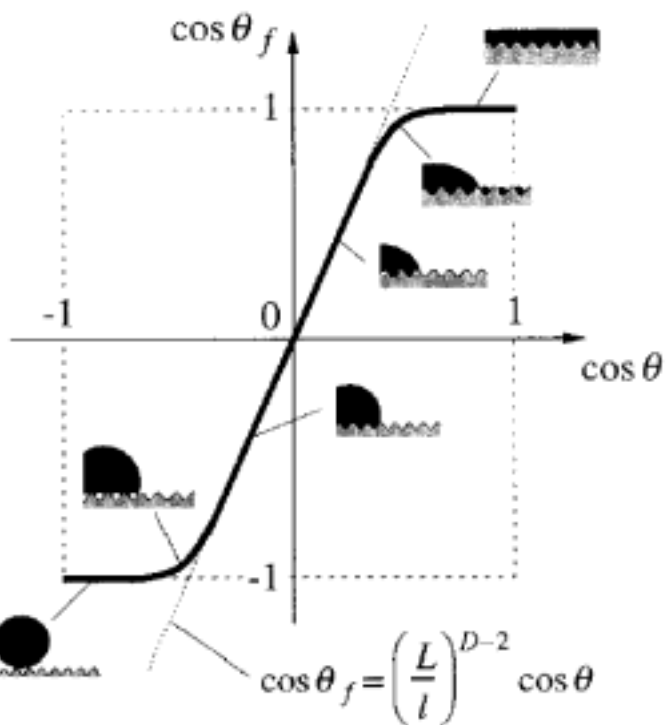
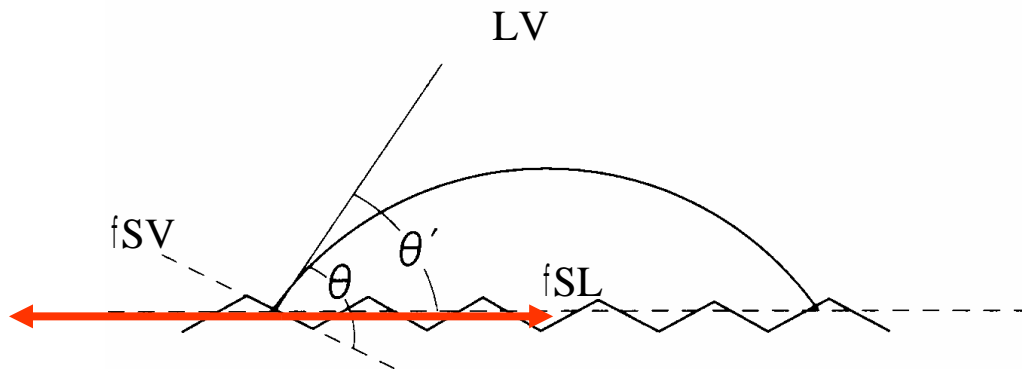
繊維の占める割合、 $Q_1$ 、空気、 $Q_2$

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

$\theta_1$  と  $\theta_2$  の2成分系、それぞれの面積  $Q_1$ 、 $Q_2$

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

# フラクタル表面 粗面で表面積が $r$ 倍



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

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

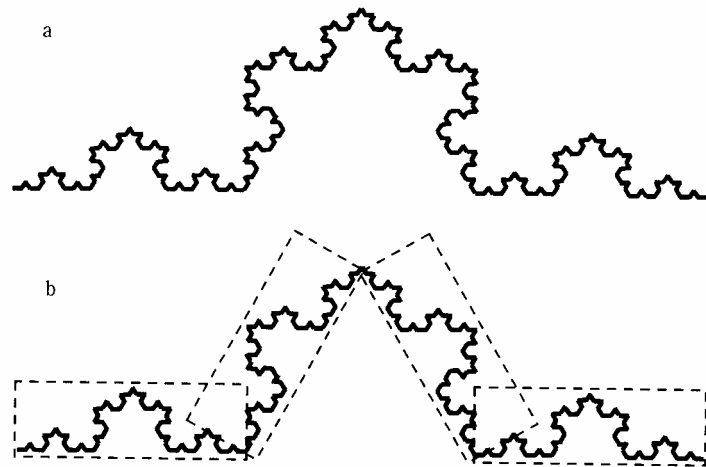
$$\cos \theta_f = \frac{r(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} = r \cos \theta$$

Dを表面のフラクタル次元

lとLを自己相似性の成り立つ下限と上限とする

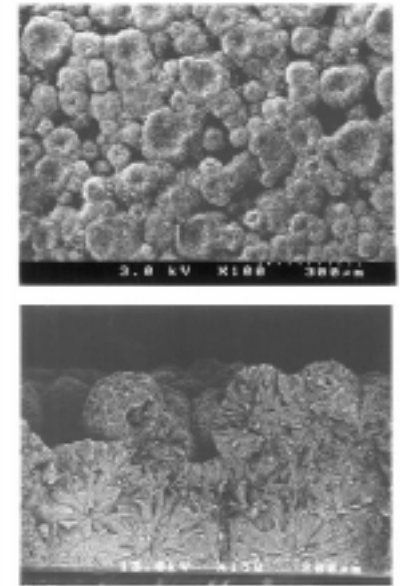
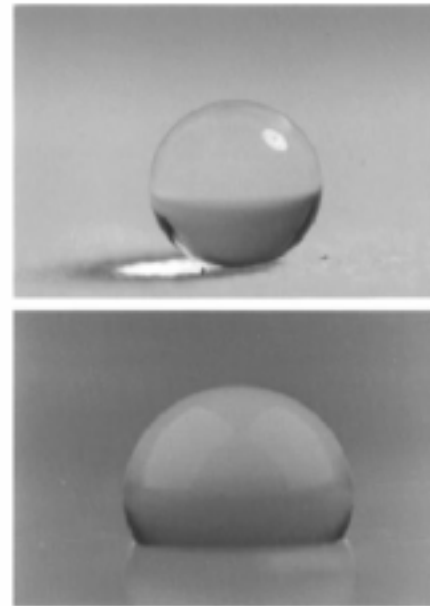
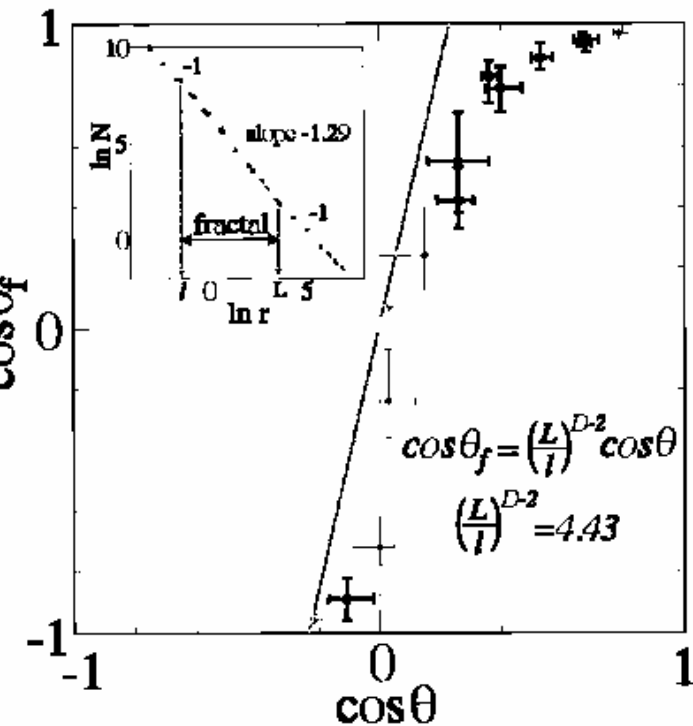
$$\cos \theta_f = \left(\frac{L}{l}\right)^{D-2} \cos \theta$$





## コッホ曲線

曲線全体を1/3に縮小すると自分の一部  
 自分自身を1/aに縮小した図形b個から構成  
 その図形の次元は $\log b / \log a$   
 コッホ曲線  $\log 4 / \log 3 = 1.26$



表面

断面

アルキルケテンダイマー (AKD)

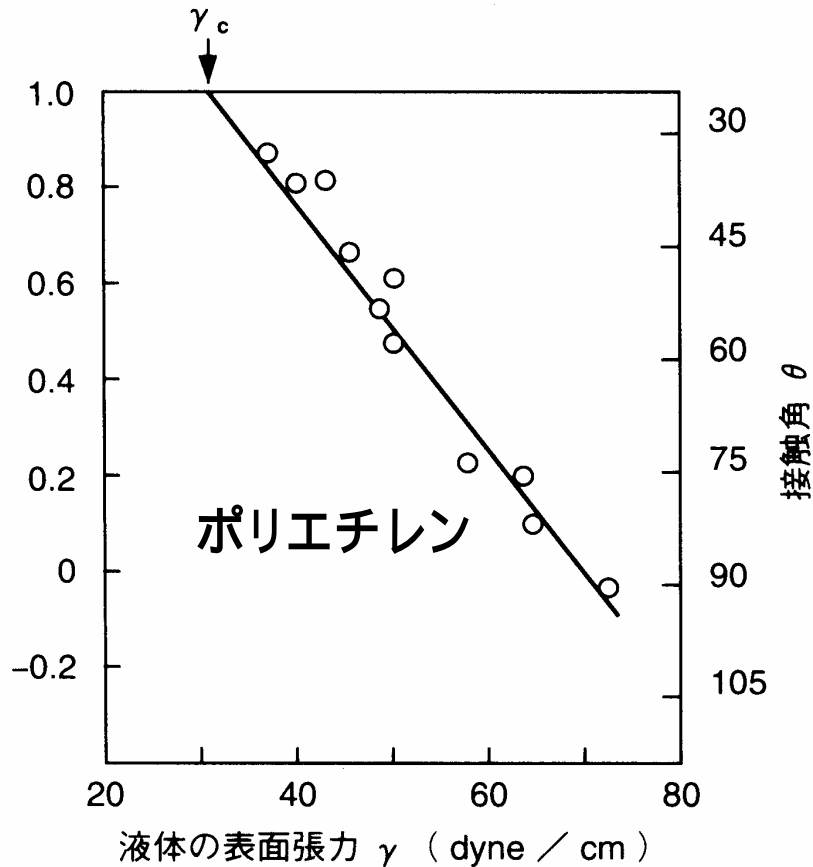
平滑面  $\theta = 109^\circ$

フラクタル表面  $\theta_f = 174^\circ$   $D = 2.29$

## 2.4 固体の表面張力

### 1) Zismanプロット

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  $\cos \theta$  を測定する  $\gamma_L$  を小さくすると  $\theta$  は小さくなる。

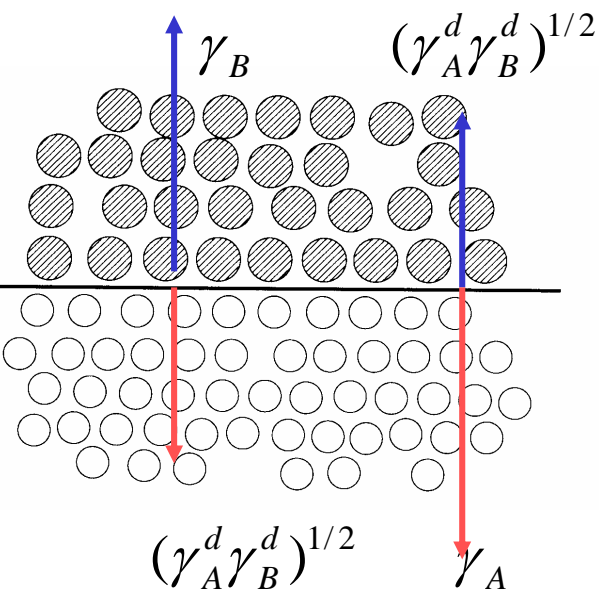
$\cos \theta$  対  $\gamma_L$  のプロット  
(Zismanプロット)

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

## 2) 表面自由エネルギーの成分分け

油O, 水W間の界面張力、 $\gamma_{OW}$ についてのFowkesモデル



$$\text{液体W} \quad \gamma_W = \gamma_W^d + \gamma_W^h$$

$$\text{液体O} \quad \gamma_O = \gamma_O^d$$

$$\gamma_{OW} = \gamma_O + \gamma_W - 2(\gamma_O^d \gamma_W^d)^{1/2}$$

OWの表面張力測定より

$$\gamma_W^d = 22, \quad \gamma_O^d = 22 \text{ mN m}^{-1}$$

Hgの場合は金属結合成分と分散力に分ける。

$$\gamma_{Hg} = 485, \quad \gamma_{HgW} = 375 \text{ mN m}^{-1}, \quad \text{水銀の} \quad \text{の金属結合成分は?}$$

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

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

分散力成分の幾何平均の2倍が接着仕事に対応

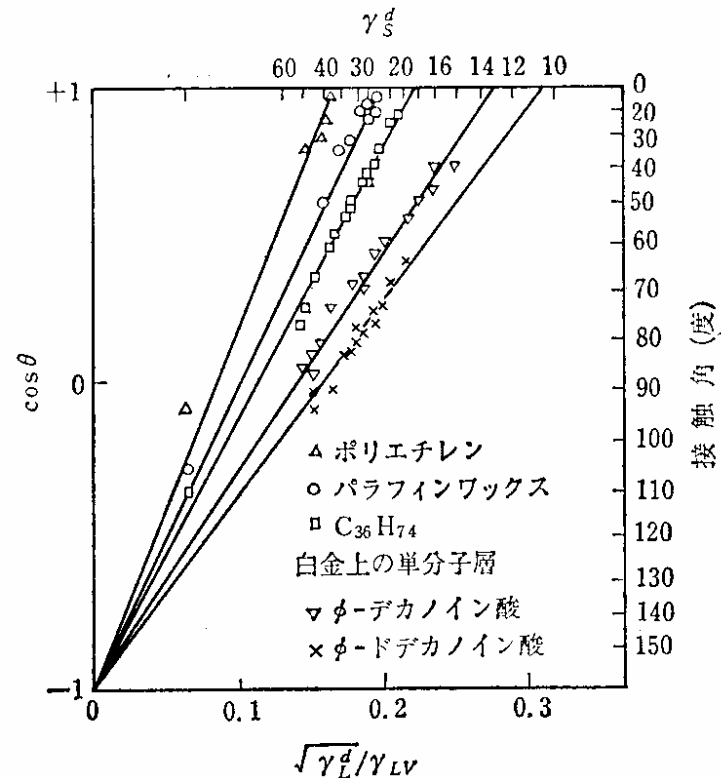
$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{1/2}$$

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

Fowkes Plot (Ind. Eng. Chem., 56, 40 (1964))

$$\cos \theta = 2\sqrt{\gamma_S^d} \frac{\sqrt{\gamma_L^d}}{\gamma_{LV}} - 1$$

種々の  $\gamma_{LV}$  および  $\gamma_L^d$  既知の液体を用いて接触角を測定し、固体の  $\gamma_S^d$  を求める。



## 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された表面である。

**水は高い 値**  
**アルカンは低い 値**

## 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、<sup>d</sup>と極性の水素結合性の成分、<sup>h</sup>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

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

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。

## Owensの方法より評価した表面自由エネルギー

	d	h		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  $d$  と  $h$  を求めよ。

# van Ossの方法

Owensの方法は高い表面自由エネルギーを示す表面の場合には、 の誤差が大  
 van Oss-Good-Chaudhury: 相互作用をLifshitz-van der Waals非極性相互作用(LW)  
 と酸 塩基(AB)極性相互作用の二つに分類

$$\gamma_i = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB}$$

LW London力(分散力)、Debye力、Keesom力の寄与を含む。

極性相互作用 Fowkesが提案した酸 - 塩基相互作用と同じ

電子受容性の成分をルイス酸、電子供与性の成分を塩基と考えることに対応

電子受容 電子供与相互作用は非対称、非加成性

電子受容性の寄与:  $\gamma^+$ 、電子供与性の寄与:  $\gamma^-$

$$\gamma_i^{AB} = 2(\gamma^+ \gamma^-)^{1/2}$$

種々の液体の  $\gamma_L^b$ 、 $\gamma^{LW}$ 、 $\gamma^+$ 、 $\gamma^-$  (mJ m<sup>-2</sup>) (C. J. van Oss, *Colloids Surf. A*, **78**, 1 (1993).)

Liquid	$\gamma_L^b$	$\gamma^{LW}$	$\gamma^{AB}$	$\gamma^+$	$\gamma^-$	$\eta$
Apolar						
Decane	23.83	23.83	0	0	0	0.0092
Dodecane	25.35		0	0	0	0.01493
Tetradecane	26.6	26.6	0	0	0	0.0218
Hexadecane	27.47		0	0	0	0.030
cis-Decalin	32.2	32.2	0	0	0	0.0338
$\alpha$ -Bromonaphthalene	44.4	44.4	$\approx 0$	$\approx 0$	$\approx 0$	0.0489
Diiodomethane	50.8	50.8	$\approx 0$	$\approx 0$	0	0.028
Polar						
Water	72.8	21.8	51.0	25.5	25.5	0.01
Glycerol	64.0	34.0	30.0	3.92	57.4	14.9
Formamide	58.0	39.0	19.0	2.28	39.6	0.0455
Ethylene glycol	48.0	29.0	19.0	1.92	47.0	0.199



相互作用の総和の表面自由エネルギーは、LW相互作用とAB相互作用の和であるとすれば、Young Dupreの式は

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

$\gamma_S^{LW}$ 、 $\gamma_S^+$ 、 $\gamma_S^-$  の既知の液体、3種類を用いて、3元連立方程式を解くことにより、 $\gamma_L$  が決定できる

Van Ossの方法で評価した高分子固体の  $\gamma_S^{LW}$ 、 $\gamma_S^+$ 、 $\gamma_S^-$

Polymer	$\gamma_S^{LW}$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_S^{AB}$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_S^+$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_S^-$ (mJ/m <sup>2</sup> )
Poly(tetrafluoroethylene)	18.5	0	0	0
Poly(isobutylene)	25.0	0	0	0
Poly(propylene)	25.7	0	0	0
Polyethylene	33.0	0	0	0
Poly(hexamethylene adipamide)	36.4	1.3	0.02	21.6
Poly(methyl methacrylate)	41.4	0	0	12.2
Poly(oxytetramethylene)	41.4	2.6	0.06	27.6
Polystyrene	42	0	0	1.1
Poly(vinyl alcohol)	42	0	0	17-57
Poly(vinyl chloride)	43	0.75	0.04	3.5
Poly(vinyl pyrrolidone)	43.4	0	0	29.7
Cellulose	44.0	10.5	1.6	17.2
Cellulose nitrate	44.7	0.4	0.003	13.9
Cellulose acetate	44.9	7.7	0.8	18.5
Poly(oxyethylene)	45.9	0	0	58.5

# 調和平均では？

## Wuの式

S. Wu, J. Polym. Sci., C34,19(1971).

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \frac{4\gamma_A^d \gamma_B^d}{\gamma_A^d + \gamma_B^d} - \frac{4\gamma_A^p \gamma_B^p}{\gamma_A^p + \gamma_B^p}$$

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

$$\gamma_{LV} (1 + \cos \theta) = \frac{4\gamma_S^d \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} + \frac{4\gamma_S^p \gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p}$$

	d	p		*
水	22.1	50.7	72.8	
ヨウ化メチレン	44.1	6.7	50.8	
PE			36.1	33.2
PTFE			22.5	19.1
PS			42.6	42
PMMA			41.2	40.2
PnBMA			34.6	33.3

\*幾何平均