

キーワード：表面自由エネルギー、接触角、表面分析、表面張力、接着

## 概要

接触角は固体表面の状態を数値化して表す有効な手段として良く用いられています。表面自由エネルギーは数種の液体との接触角から求められるわけですが、計算が複雑なため、実際には各種ぬれ試薬を用い、Zismanプロットから臨界面自由エネルギーを推定するに止まっています。しかし、パソコンの発達で容易に表面自由エネルギーが求められるようになり、表面状態を客観的に把握することができるようになりました。表面自由エネルギーは接着、印刷、コーティングなどの加工における基礎データとしてなくてはならないものです。

## 解説

接着性等を向上させるために固体の表面を改質することは、そのぬれ性を大きくすることがポイントです。ぬれ性は通常、水滴の接触角を測定することによってわかります。しかし、実際に水系以外の適当な接着剤、コーティング剤を選ぶときは、その接着剤、コーティング剤とのぬれ性を評価する必要があります。表面自由エネルギーは物質の表面状態を数値化したもので、物質間のぬれ性の順位を知ることができます。これによって液体より高い表面自由エネルギーを持つ固体はぬれることがわかります。表面自由エネルギーは固体表面の分子同士が引っ張り合う力です。この力は分子間力（ファンデルワールス力）と呼ばれ、電子が移動するイオン結合や共有結合等の化学結合ではなく、分子同士が引っ張り合う力です。固体（液体）表面の分子は表面にある隣の分子と物質内部にある分子から引っ張られます。しかし、外側からは引っ張られることがないため、物質の内部に引っ張られ、内部にもぐり込もうとします。この現象は表面全体で起こり、結果として物質の表面ができるだけ小さくなるように働きます。この力は表面張力と呼ばれていますが、熱力学の立場からは表面自由エネルギーと呼ばれ両者

は同価のものです。

接触角は図1に示すように

$$\cos \theta = (s - s_L) / L$$

で表されます。

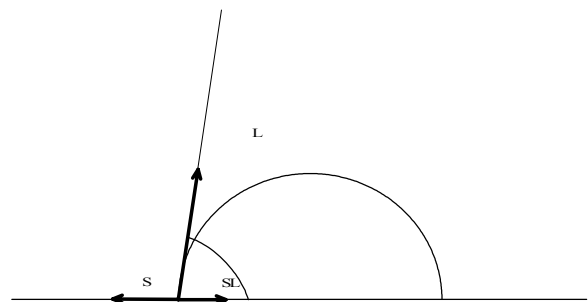


図1 接触角<sup>1)</sup>

上記の式からぬれ性を大きくするには固体の表面自由エネルギー  $s$  を大きくする。あるいは液体の表面自由エネルギー  $L$ 、固体/液体の界面自由エネルギー  $s_L$  を小さくするとよいことがわかります。

また、接着仕事は

$$W_{SL} = L + s - s_L$$

となり、接着性を向上させるには  $s$ 、 $L$  を大きくするか、 $s_L$  を小さくするとよいことがわかります。しかし、接着性を向上させるため  $L$  を大きくすると固体表面に対してぬれなくなるため、固体表面に拡がらず接着面積が小さくなります。そのため、面で接着が起こらず点接着となるため実際の接着力は減少することになります。

このように接着性向上のためには固体表面の改質を行って  $s$  を大きくすることが1つの方法です。その結果、ぬれ性が大きくなり、接着力も大きくなります。ポリエチレンに接着、あるいは印刷の前処理としてコロナ処理や低温プ

ラズマ処理が行われるのは、ポリエチレンの  $\gamma_s$  が低く、ぬれ性が小さいため、これを改善する必要があるからです。

もう1つの方法は接着剤を選定することです。高分子と接着剤の接着強さは両者の界面の表面自由エネルギーに依存します。すなわち、界面自由エネルギー  $\gamma_{SL}$  が最小となるときが最も接着力が強くなるわけです。

ここで、表面自由エネルギー  $\gamma_s$  は分散力成分  $\gamma_s^d$ 、双極子成分  $\gamma_s^p$ 、水素結合成分  $\gamma_s^h$  に分けられます。

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p + \gamma_s^h$$

そして、固体表面および液体である接着剤の両者の各成分  $\gamma_s^d$ 、 $\gamma_s^p$ 、 $\gamma_s^h$  ができるだけ等しいとき  $\gamma_{SL}$  が最小となり、接着仕事  $W_{SL}$  が最大となり最適な接着が得られます。

このように3成分の表面自由エネルギーを分離して測定できることはその表面の組成解析ができるだけでなく、最適な接着剤の開発に役立ちます。

## 測定例

### テフロン

n-ヘキサデカン、ヨウ化メチレン、水の3種類の溶媒を用いて接触角を計測し、表面自由エネルギーを拡張Fowkesの理論を適用して算出しました。その結果を表1に示します。テフロンは  $-CF_2-CF_2-$  という構造をしており、水素結合、双極子の影響は考えられません。

表1 テフロンの表面自由エネルギー (mN/m)

テフロン	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$	$\gamma_s^h$	$\gamma_s$
未処理	22	0	0	22
プラズマ処理	22	5	4	31

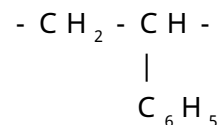
表1の結果はこの考えを支持したものであり、双極子モーメント、水素結合は0であり分散力が22 mN/mという非常に低い表面自由エネルギーを持つことがわかります。

このテフロンに低温プラズマ処理を行ったも

のは表1に示すように水素結合、双極子の効果が表れ、その結果、表面自由エネルギーが増加しています。このことはテフロン表面が低温プラズマによって組成変化し、カルボニル基やカルボキシル基のような極性を持つ親水性基が生じていることを示しています。

### ポリスチレン

-プロモナフタレン、ヨウ化メチレン、水の3種類の溶媒を用いて接触角を計測し、表面自由エネルギーを算出しました。その結果を表2に示します。ポリスチレンは



という構造でベンゼン核の  $\pi$  電子による双極子効果が大きく、水素結合はないことが表面自由エネルギーの測定からも裏付けられます。

### ナイロン66

ナイロン66は下記のような構造を持ち、 $-CO(CH_2)_4CONH-(CH_2)_6-NH-$  カルボニル基、アミノ基が双極子効果を有し、カルボニル基は水素結合の効果も有することから表2に示すように3成分の表面自由エネルギーが存在します。

表2 高分子の表面自由エネルギー (mN/m)<sup>2)</sup>

高分子	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$	$\gamma_s^h$	$\gamma_s$
ポリスチレン	34	7	0	41
ナイロン66	42	1	3	46

当研究所に新たに設置された自動表面自由エネルギー測定装置は上記のような表面自由エネルギー解析の他に、液体の表面張力(ペンダントドロップ法)や動的接触角(拡張収縮法、メニスカス法)が可能です。ぜひご利用ください。

## 参考文献

- 1) 井本稔; 表面張力の理解のために, 高分子刊行会(1992)
- 2) 表面自由エネルギー解析システム取扱説明書, 協和界面科学(1997)