

撥水・親水性の評価

大阪府立大学大学院工学研究科

忠 永 清 治

Evaluation of Wettability

Kiyoharu Tadanaga

Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University

1. はじめに

ガラス，セラミックス，金属，高分子などの表面に撥水性および親水性を付与することが近年盛んに検討されており，液体の固体に対する濡れ性の評価は非常に重要である。本稿では，撥水・親水性を評価する方法を簡単にまとめ，測定における注意点について述べる。

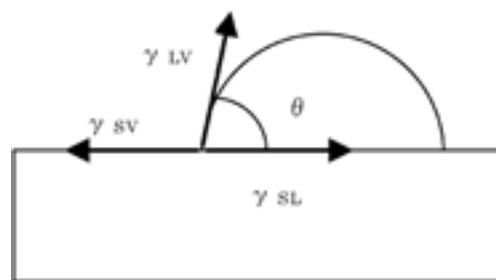


図1 接触角と表面張力の関係

2. 静的接触角

2.1 接触角の定義^{1)~4)}

表面の撥水性あるいは親水性を評価するには，接触角（静的接触角）が通常用いられる。水に対する表面の濡れ性を評価する場合，接触角が 90°以上の表面は通常撥水性と呼ばれ，それ以下の場合は親水性と呼ばれる。

接触角 θ は図 1 に示すモデル図のように表され，次の Young の式が成り立つとされる。

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LV} \cos \theta + \gamma_{SL} \quad (1)$$

ここで， γ_{SV} は固体-気体の界面張力， γ_{LV} は液体-気体の界面張力， γ_{SL} は固体-液体の界面張力である。接触角は，液滴と固体が接する界

面において，固体-気体の界面張力と液体の界面張力，固体-液体間の界面張力が釣合って平衡に達した状態であるといえる。

この式と関連して，濡れの仕事 W を考えることが多い。濡れの仕事 W は，固体-液体の界面を，固体-気体，液体-気体の 2 つの界面に分割するのに必要な仕事を表し，次の式で定義される。

$$W = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (2)$$

(2)式において， W が小さいということは，固体-液体の界面を分割するのに少しの仕事しか必要でないこと，つまりその固体は液体を弾きやすいことを示し， W が大きいということは，その固体が液体に濡れやすいことを示す。固体-気体の界面張力（あるいは固体の界面張

力) γ_{SV} に注目すると, γ_{SV} の小さい表面が小さな W を与える, つまり, 固体の界面張力が小さい表面が液体を弾きやすいことになる。

2.2 接触角の測定法

接触角(静的接触角)の測定には通常, 固体の表面上に置いた液滴を横方向から顕微鏡で観察し, その液滴と表面の界面における角度を決定する方法が用いられる。液滴を球の一部であると仮定して, 液滴の半径と高さを測定し, そこから接触角を推定する方法もよく用いられる。液滴の形状は重力によって歪むので, 液滴の大きさにも注意が必要である。我々の場合, 通常 $1\sim 3\ \mu\text{l}$ の液を測定に用いている。

酸化物あるいはガラスなどの接触角の測定を行う際に最も気をつけたいといけないうのは, 表面の汚染である^{6),7)}。例えば, ガラス基板上にスパッタで成膜した酸化物薄膜の水に対する接触角の経時変化を調べると, 初期においては約 10° の接触角であった表面が, 数日後に約 $40^\circ\sim 100^\circ$ に近い接触角を示すこと, そして到達する接触角の大きさは表面の水酸基の濃度に依存することが示されている⁶⁾。有機物による表面の汚染は極めて容易におこり, 最表面の汚染によって接触角は大きく影響を受けることから, 接触角測定における表面の汚染の対策は極めて重要である。

通常の測定では, この静的接触角の測定値が報告されることが多いが, より正確に表面の状態を示すために, 次節に示す前進角・後退角を求める方が望ましい⁵⁾。

3. 動的接触角

3.1 前進角・後退角^{1),5)}

液滴が完全に静止し, 平衡状態にあるときに観測する静的接触角に対し, 液体がある方向に移動するとき, あるいは濡れ拡がるときに液体が固体表面と成す角度を前進角と呼び, 液体が表面に濡れた後に接触面積が小さくなるとき, あるいはある方向に液体が移動する際の後部の

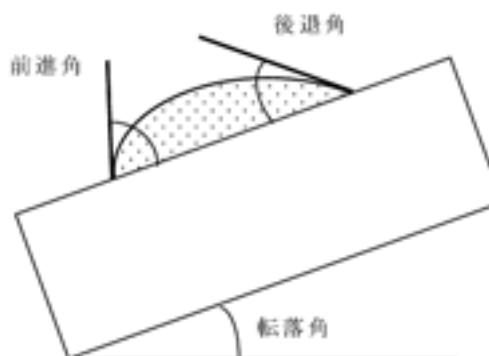


図2 傾いた表面での前進角, 後退角, 転落角

液体が固体と成す角を後退角と呼ぶ。別の言い方をすれば, 液滴の乗っている平板の傾きを大きくしていくときに, 液滴が動き出す直前の液滴の進行側と平面が成す角度が前進角, 後部側と平面が成す角度が後退角である(図2)。通常の静的接触角を測定する場合には, 液滴を試料に乗せ, ある程度濡れ拡がったところで静止することが多いので, 前進角にかなり近い値となるが, 正確に表面の状態を示すためには, 前進角・後退角を測定の方が望ましい。

固体表面には様々な理由でこの前進角と後退角の差, つまり接触角のヒステリシスが観測され, 表面状態の一つの指標として有効である¹⁾。最も大きく影響するのは表面の粗さであり, 表面が粗いほど大きなヒステリシスを示す。また, 表面が平滑であっても, 表面に汚れがある場合, あるいは不均一の場合にはヒステリシスが観測される。さらに, 僅かでも固体が液体に溶解する, あるいは液体が固体表面に吸着する性質を有するような場合にも, 接触角は影響を受ける。従って, ヒステリシスのより小さい表面ほど, 表面が平滑, 均一, 清浄であり, そして固体が液体にまったく溶解しないことを意味する。

実際の測定では, 液滴の拡張・収縮法が用いられることが多い。静的接触角測定と同様にまず液滴を試料の上に乗せ, その後その液滴にさらに液を加えていくときに, その接触面積がま

さに増大するときの接触角が前進角であり、液滴から液滴を少し吸い上げて、接触する面性が減少するときの接触角が後退角となる。例えば、我々が報告している、表面に微細な凹凸を有する透明な超撥水表面の場合、静止接触角は最大で 165° を示したが、この表面に対して拡張・収縮法で測定した前進角は 168° 、後退角は 150° であった⁸⁾。

その他、平板を液体に浸漬することによって静的・動的接触角を測定する方法（ウィルヘルミ・プレート法）もよく用いられる。

3.2 転落角

液滴の乗っている平板の傾きを大きくしていくときに、液滴が滑り始めたときの傾きの角度を転落角と呼ぶ（図 2）。上述の前進・後退角の差が大きい場合には、転落角が大きくなり、前進・後退角の差が小さい場合には、転落角が小さくなる傾向にある。

転落角は液滴の大きさ（重量）に影響を受けるので、転落角を測定する場合には、液滴の体積は必ず一定である必要がある。また、液滴が移動し始めたかどうかの判定も慎重に行う必要がある。

4. 臨界表面張力（Zisman プロット）^{1)~3),5),9)}

固体表面張力の評価の 1 つとして、Zisman らのグループが表面自由エネルギーの目安として提唱した臨界表面張力 γ_c が良く用いられる。

固体表面に対し、既知の表面張力を持つ同じ系統の種々の液体に対する接触角を測定する。そして、x 軸に表面張力を、y 軸に接触角（正確には前進角）の余弦関数値（ $\cos \theta$ ）をプロットすると直線関係が得られ、これを Zisman プロットと呼ぶ。この直線を接触角が 0° すなわち、 $\cos \theta = 1$ まで外挿したときの表面張力は、臨界表面張力 γ_c と表され、液体が全く弾かず、完全に濡れ広がり始める液滴の表面張力に対応する。液体がその固体を濡らすためには、液体

表 1 Zisman プロットに用いる液体の例
表面張力 (mN m^{-1})

n- アルカン類	
ヘプタン	19.5
デカン	23.8
テトラデカン	25.8
ヘプタデカン	27.4
アルコール類	
エタノール	22.0
1- オクタノール	27.5
シクロヘキサノール	32.9
エチレングリコール	48.0
アルキルハライド類	
1- クロロブタン	23.2
1- クロロヘキサン	25.4
1- クロロオクタン	27.2
ヨードシクロヘキサン	35.7
ジヨードメタン	66.2

の表面張力が γ_c よりも小さい値である必要がある。例えば、 γ_c が小さいということは、表面張力の大きい水に対しては接触角が大きく、また、より小さな表面張力の液体も弾くことのできることを意味する。この様に、 γ_c は固体表面の表面状態を表すのに有効な指標である。

実際の測定に用いる液体の例を表 1 に示す¹⁰⁾。いくつかの系列の異なる表面張力を持つ液体を用いて接触角を測定し、その接触角と表面張力の関係から臨界表面張力を求める。固体表面の表面張力を構成する成分（5 節参照）を反映するので、同じ表面張力の液体に対する接触角は用いる液体の系列によって少しずつ異なるので、 γ_c も少し異なる値が得られることがあり、若干の注意が必要である。

5. 固体表面張力の測定^{1),4),5)}

固体の表面張力に関しては、その成分をいくつかに分けて考え、数種類の表面張力成分の既知の液体の接触角を測定することによって、表

面状態を表すことが試みられている。いくつかの理論がこれまでに発表され、例えば、Fowks は、表面張力は分散力成分（London 分散力）と極性成分（Debye 力や水素結合力）に分けて考えられることを提唱した。後に、酸-塩基相互作用による寄与をパラメータに加えた表面張力の解析が発表され、それとは別に、水素結合成分を導入した表面張力の解析法も提唱されている。

Good は⁵⁾、表面張力 γ を、 γ^{LW} （分散力の成分）と γ^{AB} （酸-塩基相互作用）の和として表し（式 3）、 γ^{AB} はさらに、ルイス酸的な成分 ($\gamma^{\oplus}$) とルイス塩基的な成分 ($\gamma^{\ominus}$) に分けること（式 4）を提案している。このとき、 $\gamma^{\oplus}$ あるいは $\gamma^{\ominus}$ のどちらかを持つ表面を単極性、 $\gamma^{\oplus}$ あるいは $\gamma^{\ominus}$ の両方を持つ表面を両極性と分類する。

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad (3)$$

$$\gamma^{AB} = 2(\gamma^{\oplus}\gamma^{\ominus})^{(1/2)} \quad (4)$$

（表面が両極性を持つとき）

$$\gamma^{AB} = 0 \quad (5)$$

（表面が非極性、あるいは単極性）

各表面張力の成分が既知の、何種類かの液体試料に対する接触角を測定すれば、固体試料の表面張力とその成分を算出することができる。表 2 には、測定に用いる液体の例とその表面張力の成分を示す⁵⁾。例えば、Good らはこの値を用いて、ポリプロピレンにコロナ放電処理を行った場合の表面の濡れ性の変化について測定を行い、コロナ放電処理前は $\gamma^{\ominus}$ は 0 であるが、処理後は大きく増大することを報告している⁵⁾。

6. ま と め

本稿では、様々な固体表面の撥水性、親水性を評価する方法について紹介した。表面の濡れ性を制御することによって、基材に新たな機能を付与することが可能であることから、表面の濡れ性の評価は今後もますます重要となると考

表 2 Good による各種の液体の表面張力成分 (mJ/m²)

	γ	γ^{LW}	γ^{AB}	$\gamma^{\oplus}$	$\gamma^{\ominus}$
水	72.8	21.8	51.0	25.5	25.5
グリセロール	64	34	30	3.92	57.4
エチレングリコール	48.0	29	19.0	1.92	47.0
ホルムアミド	58	39	19	2.28	39.6
ジメチルスルホキシド	44	36	8	0.5	32
クロロホルム	27.15	27.15	0	3.8	0
α ボロモナフタレン	44.4	43.5	~0		
ジヨードメタン	50.8	50.8	~0		

えられる。接触角の測定は非常に基本的な手法ではあるが、動的接触角の測定等を取り入れることによって表面の状態を表すのに非常に有効な手段となる。今後も、多くの分野で活用されることが期待される。

参 考 文 献

- 1) A. W. Adamson, “Physical Chemistry of Surfaces” 5th edition, John Wiley & Sons, New York, 1990.
- 2) 井本 稔, 「表面張力の理解のために」, 高分子刊行会 (1993).
- 3) 郡司文明, 米田貴重, 森本 剛, New Glass, 11 [4] 49-56 (1996).
- 4) 糸戸村友之, 「表面処理技術ハンドブック」, pp. 66-70, エス・ティー・エス (2000).
- 5) R. J. Good, J. Adhesion Sci. Tech., 6 [12] 1269-1302 (1992).
- 6) 松本 潔, 「表面処理技術ハンドブック」, pp. 174-181, エス・ティー・エス (2000).
- 7) 林 泰夫, 松本 潔, 工藤正博, New Glass, 16 [2] 52-57 (2001).
- 8) K. Tadanaga, N. Katata and T. Minami, J. Am. Ceram. Soc., 80 [4] 1040-42 (1997).
- 9) E. F. Hare, E. G. Shafrin, W. A. Zisman, J. Phys. Chem., 58, 236 (1954).
- 10) 化学便覧—基礎編Ⅱ一, 日本化学会編 (1985).