

界面活性剤の作用[2]：表面張力とぬれの関係

(Ver.1.00, 2004.11.20)

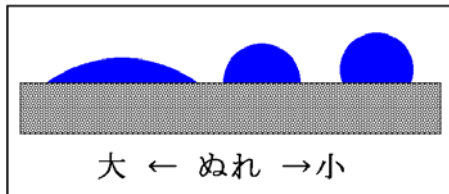
横浜国立大学教育人間科学部 大矢 勝

界面活性剤の作用の中で、洗浄に関連するものの第一番目にあげられるのが浸透・湿潤作用、つまり被洗物を洗剤液でぬれやすくするという作用です。ここでは、固体基質上の水滴の形状からぬれについて考察したいと思います。

ぬれというものを科学的に捉えるにはどうすればいいでしょうか。次図をみてください。ある固体基質上に液滴を落とした際に、その液滴がどのような形状になるかを示しています。図の右側のように液滴が球形に近い状態、そして左側が平べったく広がっている状態ですが、右側がよくぬれる状態、左側がぬれにくい状態ということになります。

浸透・湿潤作用

界面活性剤は界面張力を小さくして（接触角を小さくして）ぬれ現象を促進する。



つまり、ぬれの度合いは固体基質上に液体を滴下した際の液滴の形状から判断できることがわかります。

液滴が非常に小さい場合、上記の液滴の形状はいずれも完全球の一部と仮定することができるので、液滴の形状は液体と固体基質と空気が接触する点（三次元的には三相界線という）を中心とした液体表面と固体基質との間に形成される角度をパラメータとして表すことができます。その角度がいわゆる「接触角」とよばれるものです。接触角が大きいとぬれにくい状態、接触角が小さいとぬれやすい状態ということになります。この

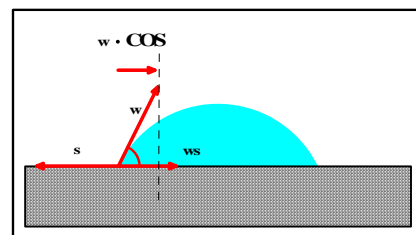
接触角を表面張力と関連付けて考えることとします。

界面張力と接触角

水の表面張力 w 、水/基質界面張力 w_s 、基質の表面張力 s とすると次式が成立。

$$s = w_s + w \cdot \cos \theta$$

w_s と w を小さくすればぬれが促進される。



表面張力とは水の表面を引っ張る方向に働く力です。風船の膜を広げると膜は縮もうとしますが、同様に水の表面には縮もうとする力が働いています。それを表面張力と呼ぶのです。上図の中で w として示されている力です。水の表面は水と空気との界面であるとも表現できるので、気体と液体の界面張力であるとして気/液界面張力とも呼ばれます。また、固体基質の表面は水の表面のように流動的ではないのですが、やはり表面張力があると考えます。これは図中の s で、固体と気体の間の界面張力、すなわち固/気界面張力とも表現されます。残りの w_s は水と固体基質との間の界面張力です。

3つの張力は図に示されたように固体基質表面上で水と空気の接触する三相界線の断面の点を起点として、 s と w_s は固体表面上を、 w は液滴表面の接線上に、それぞれ外側に向けて作用します。そして、液滴が静止する場合には3つの張力が釣り合うこととなります。

水滴の接触角を θ で表すと、水の表面張力である w は固体表面上では $w \cdot \cos \theta$ として作用します。よって、3つの張力は次式で釣り合うこと

になります。

$$s = \gamma_{ws} + \gamma_w \cdot \cos \theta$$

これは、ぬれ現象を考える上で最も重要な基本式であり Young の式と呼ばれます。また、本式は次式に変形することによって、接触角の意味がよりわかりやすくなります。

$$\cos \theta = (\gamma_s - \gamma_{ws}) / \gamma_w$$

接触角 θ が小さくなればぬれが促進されるのでした。 θ が 180° のとき $\cos \theta$ は -1 、 θ が 0° のとき $\cos \theta$ は $+1$ となります。よって、 θ が小さくなると $\cos \theta$ は大きくなります。つまり、 $\cos \theta$ が大きくなることによってぬれが促進されることにつながるのです。

ぬれやすくなるためには、まず上式の分数の分子の $(\gamma_s - \gamma_{ws})$ が正でなければなりません。表面張力 γ_w は負の値をとることはありませんから、 $(\gamma_s - \gamma_{ws})$ が負になれば $\cos \theta$ が負の値となり、接触角が 90° よりも大きくなってしまいます。よって、界面張力である γ_{ws} が γ_s よりも小さい値でなければ、ぬれは促進されません。さらに、一層 γ_{ws} が小さくなると $(\gamma_s - \gamma_{ws})$ はより大きな値となるので $\cos \theta$ が大きくなって接触角が小さくなっていきます。このように、固体基質と液体の界面張力である γ_{ws} を小さくすることがぬれ促進につながる事が判ります。

また、 $(\gamma_s - \gamma_{ws})$ が正の値であるという前提の下で、 γ_w も小さくなればなるほど $\cos \theta$ を大きくして濡れ促進に結びつきます。このように、水と固体の界面張力 γ_{ws} と水の表面張力 (= 水と空気の界面張力) γ_w を小さくすればぬれやすくなることになります。

洗剤に含まれる界面活性剤は、水の表面張力である γ_w と水 / 被洗物の界面張力である γ_{ws} を低下させてぬれを促進することになります。よって、界面活性剤によるぬれ作用には、その界面活性剤の表面張力低下能や界面張力低下能が深く関与することがわかります。