

界面活性剤の作用[3]

: 表面自由エネルギーとぬれの理論

(Ver.1.00, 2004.12.10)

横浜国立大学教育人間科学部 大矢 勝

前回、Young の式をもとに、表面張力とぬれについて説明しました。水滴の形状でぬれ度合いの大小を考えたのですが、それだけでは実際のぬれ現象の理解には隔たりがあります。そこで、今回はもう少しぬれ現象を詳しくみてみたいと思います。そのためには「表面自由エネルギー」の概念が必要になりますから、まずは表面自由エネルギーとはどういうものなのかを説明した後、種々の濡れ現象をどのように理解するのかということについて説明したいと思います。

表面自由エネルギーとは、一言でいえば「表面張力と同一のものを異なる方向からみたもの」ということになります。表面張力と表面自由エネルギーの関係は、力とエネルギーの関係ですから本来は同じ土俵で語られるものではないはずですが、表面張力と表面自由エネルギーは同じものになるのです。なぜでしょうか。表面張力は単位が mN/m ですから、単位長さあたりに作用する力です。一方、表面自由エネルギーは単位面積あたりのエネルギーである mJ/m^2 を単位とします。N に距離 (m) をかけたものが、エネルギー単位 J ですから、表面張力の単位の mN/m の分母と分子にそれぞれ長さの単位である m をかけ合わせると $m \cdot \text{mN/m}^2 = \text{mJ/m}^2$ となるのです。よって、表面張力と表面自由エネルギーは数値としては全く同じになります。

すなわち、ある長さに対してかかる力は、ある面積に存在するエネルギーと同じになるのです。種々のぬれについて考察する場合、面積単位のエネルギーを単位とした方がわかりやすいのです。

さて、単位面積あたりに表面自由エネルギーというのものがあ、それは表面積を小さくする方向に作用するエネルギーであるということにな

ります。すると、その表面自由エネルギーを用いて、ぬれに関して次のような(1)付着ぬれ、(2)拡張ぬれ、(3)浸漬ぬれ、というような3タイプに分けた解釈が可能となります。

(1) 付着ぬれ

付着ぬれとは液体が固体基質上に形態の変化なく付着するモデルを考えます。下図に示すように、水の表面自由エネルギーを γ_w 、固体基質の表面自由エネルギーを γ_s 、水と固体基質の界面自由エネルギーを γ_{ws} とすると、ぬれは次のようなエネルギー変化として表されます。

$$\gamma_s + \gamma_w - \gamma_{ws}$$

表面自由エネルギーはできるだけ小さくならうとする方向に作用します。ですから、 $\gamma_s + \gamma_w$ よりも γ_{ws} が小さければ付着ぬれが進行することになります。つまり $\gamma_s + \gamma_w - \gamma_{ws}$ が正の値をとればぬれが進行します。この、ぬれの進行のしやすさは、ぬれ仕事 (w) として次式で表されます。

$$w = \gamma_s + \gamma_w - \gamma_{ws}$$

ヤングの式 ($\gamma_s = \gamma_{ws} + \gamma_w \cdot \cos \theta$) より、

$$\gamma_s - \gamma_{ws} = \gamma_w \cdot \cos \theta$$

よって、次式が成立します。

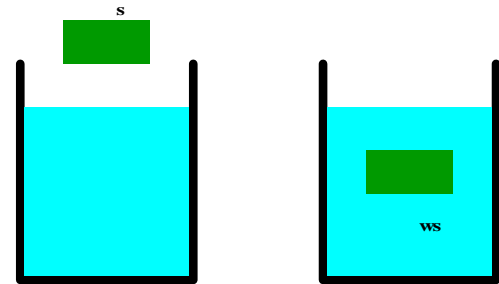
$$w = \gamma_w (1 + \cos \theta)$$

この式より、液体の表面張力がゼロならば w はゼロになります。つまり、液体に表面張力がないならばぬれは起こりません。一方、接触角が 180° ならやはり w はゼロになります。ぬれ仕事は液体の表面張力と接触角で決定することが分かります。液体の表面張力が大きく、接触角が小さいとぬれ仕事が大きくなる、つまり付着ぬれが進行しやすくなります。

液体の表面張力が大きいとぬれが進行しやすいとは奇妙に思えるかもしれませんが、接触角が

180°より小さいという条件下では表面張力が大きな方が付着ぬれは起こりやすくなるのです。

浸漬ぬれ

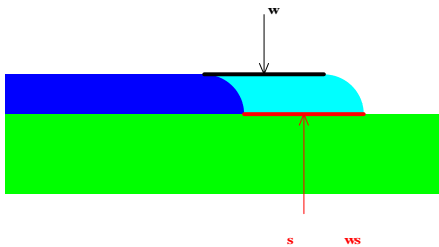


(2) 拡張ぬれ

拡張ぬれは、ぬれ広がり前後の単位面積におけるエネルギーの差を拡張係数 S としてぬれ広がりやすさの尺度とします。下図のように s 、 w 、 w_s を表すと、拡張係数は次式で表されます。

$$S = s - w - w_s$$

拡張ぬれ



固体基質の表面張力 s が大きく、液体の表面張力 w および液体と固体の基質の界面張力 w_s が小さくなればぬれ広がりやすくなることが分かります。液体中に界面活性剤が存在すると w と w_s が小さくなるので、界面活性剤の添加は拡張ぬれを推進する方向に作用することが理解できます。

(3) 浸漬ぬれ

浸漬ぬれは浸漬仕事 W_i として次式で表されます。

$$W_i = s - w_s$$

基本的には液体の表面張力は関係なく、固体基質の表面張力と固体と液体の界面張力の関係で浸漬ぬれの起こりやすさは決定し、界面活性剤で界面張力が小さくなれば浸漬ぬれが起こりやすくなります。

但し、下図のようなモデルでは浸漬ぬれの進行は固体基質の比重によって大きく左右されます。