

粘着剤の基礎知識と評価法

～ 第三章「表面張力、相溶性、混合状態の理解」～

佐々木 裕¹

元 東亜合成株式会社
ソフトマターデザインラボ合同会社

2024/6/24

¹hsasaki@softmatters.net

① 表面張力とはなにか？

- 表面張力の古典的な理解
- 表面張力の現代的理解
- 濡れと接着仕事

② 相溶性と溶解度パラメタ

- 自由エネルギーによる系の記述
- 異種の液体が溶け合うということは？
- 溶解度パラメタ

③ 混合状態を自由エネルギーから理解

- 相溶と非相溶
- 自由エネルギーの濃度依存性について
- 自由エネルギー密度曲線の形状による場合分け

① 表面張力とはなにか？

- 表面張力の古典的な理解
- 表面張力の現代的理解
- 濡れと接着仕事

② 相溶性と溶解度パラメタ

- 自由エネルギーによる系の記述
- 異種の液体が溶け合うということとは？
- 溶解度パラメタ

③ 混合状態を自由エネルギーから理解

- 相溶と非相溶
- 自由エネルギーの濃度依存性について
- 自由エネルギー密度曲線の形状による場合分け

表面張力の古典的な理解

自然現象の観察から

- 葉の上の水滴の形が丸くなること
- コップいっぱいの水がフチを越えて盛り上がること
- 一円玉が水に浮かぶこと



上記の現象から、力として理解

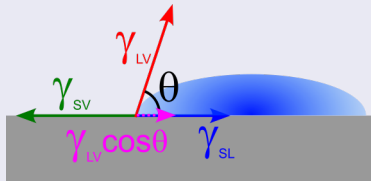
- 液体の表面に張り詰めた力をイメージ
- 表面を小さくしようとする力とも考えられた
- 「表面の1cmを横切る力 ($\text{dyne/cm} = \text{mN/m}$)」と定義

Young 式のイメージ

Young 式は、力の釣り合いを考えたもの

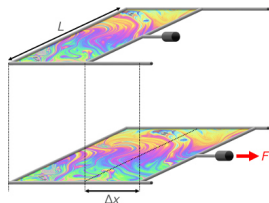
$$\gamma_{SV} = \gamma_{LV} \cos \theta + \gamma_{SL}$$

- γ_{SV} は固体 ⇔ 空気
- γ_{LV} は液体 ⇔ 空気
- γ_{SL} は液体 ⇔ 固体
- 液滴を縮める力 ($\gamma_{LV} \cos \theta + \gamma_{SL}$) と広げる力 (γ_{SV}) の釣り合い



仕事量としての解釈

- コの字形の枠と可動する棒の間に張られた液体の膜を考える。
- 可動する棒には表面に平行に、膜を収縮させる向きに力 F が働く。
- この力と釣り合うように微小長さ Δx だけ引き伸ばす。
- **液表面を単位面積広げる仕事量を表面エネルギーと定義**



Maxwell の枠

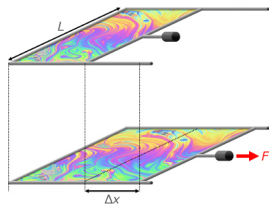
表面エネルギーの定義

表面エネルギー = 液表面を単位面積広げるエネルギー

$$= \frac{\Delta x \cdot F}{\Delta x \cdot L}$$

仕事量としての解釈

- コの字形の枠と可動する棒の間に張られた液体の膜を考える。
- 可動する棒には表面に平行に、膜を収縮させる向きに力 F が働く。
- この力と釣り合うように微小長さ Δx だけ引き伸ばす。
- **液表面を単位面積広げる仕事量を表面エネルギーと定義**



Maxwell の枠

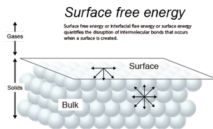
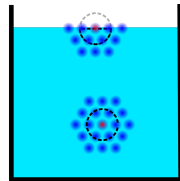
現代的な表面張力の理解

- 単位長さあたりの力 (N/m) ではなく
- 単位面積あたりの仕事量 (J/m^2)

同じ次元

表面張力（表面エネルギー）の分子論的な理解

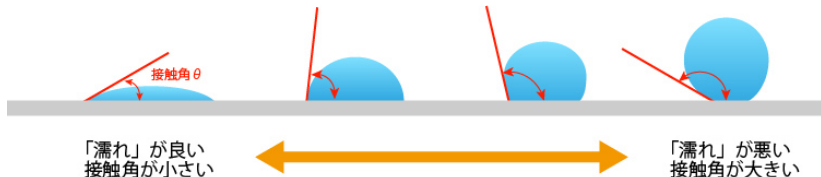
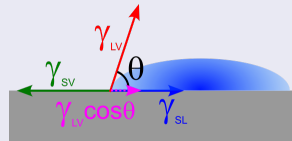
- 液体内部の一分子に着目すると、
 - 周囲を他の分子に取り囲まれている
 - 相互に分子間力を及ぼし合っている
 - エネルギー的に低い安定状態
- 表面の分子は上に分子が存在しない
 - 内部の分子よりも高エネルギー状態
 - 表面を小さくしたい力が発生
 - 他の分子に相互作用しうる過剰なエネルギーを持っている
 - これを表面エネルギーとして理解すれば良い



濡れのイメージ

接触角 θ で濡れを理解

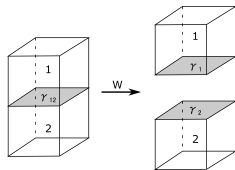
- $\theta = 90^\circ$: γ_{LV} の寄与はない。
- $\theta < 90^\circ$: 固体は気体と接するよりも液体の方が好き。
- $\theta > 90^\circ$: 固体は気体と接するほうが居心地がいい。



Dupré の接着仕事

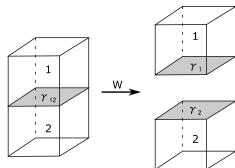
- 物体 1 と 2 が界面で接している状態
- 引き離すと新たに 2 つの表面が生成
- 離脱前後での界面エネルギーの差が
分離に必要なエネルギーとなる。
- これを **接着仕事** と考える。

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$$



Dupré の接着仕事

- 物体 1 と 2 が界面で接している状態
- 引き離すと新たに 2 つの表面が生成
- 離脱前後での界面エネルギーの差が
分離に必要なエネルギーとなる。
- これを **接着仕事** と考える。



$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$$

Young-Dupré の式

一方が液体であった場合、Young 式を用いて、

$$\begin{aligned} W_a &= \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \\ &= \gamma_{LV} + (\gamma_{LV} \cos \theta + \gamma_{SL}) - \gamma_{SL} \\ &= \gamma_{LV}(1 + \cos \theta) \end{aligned}$$

「表面張力と濡れ」のまとめ

- 表面張力の古典的理解
 - 液体の表面に張り詰めた力をイメージ
 - 表面を小さくしようとする力とも
 - Young 式は力の釣り合いを考えた
- 現代的には仕事量として理解
 - 表面エネルギーとして解釈
 - 分子の相互作用が気液界面でバランスが変化
- 濡れと接着仕事
 - 接触角 θ で濡れを理解
 - 接着仕事にも繋がしやすい

- ① 表面張力とはなにか？
 - 表面張力の古典的な理解
 - 表面張力の現代的理解
 - 濡れと接着仕事
- ② 相溶性と溶解度パラメタ
 - 自由エネルギーによる系の記述
 - 異種の液体が溶け合うということは？
 - 溶解度パラメタ
- ③ 混合状態を自由エネルギーから理解
 - 相溶と非相溶
 - 自由エネルギーの濃度依存性について
 - 自由エネルギー密度曲線の形状による場合分け

自由エネルギーによる系の記述

物質の安定な状態とは？

- 熱力学によれば、「自由エネルギーが最小となる状態」
- 以下 Gibbs の自由エネルギー G の表式
 - エンタルピー：内部エネルギーと定圧下での変化に伴う仕事との和
 - エントロピー：系の変化に伴う自由度の変化を表す指標

$$\begin{aligned} G &= H - TS \\ &= \text{エンタルピー項} - \text{エントロピー項} \end{aligned}$$

- 自由エネルギーが減少する方向に物事は進む。
ただし、外的な作用があればそうなるとは限らないが。

異種の液体が溶け合うということは？

混合の自由エネルギー変化 ΔG

A, B の二相を混合する際の自由エネルギー変化は？

$$\begin{aligned}\Delta G &= G_{mix} - (G_A + G_B) \\ &= \text{エンタルピー変化量} - T \times \text{エントロピー変化量} \\ &= \Delta H - T\Delta S\end{aligned}$$

溶け合うということは？

- 混合で自由エネルギーが低下 \Rightarrow 安定な状態
- 溶解の条件： $\Delta G < 0$

溶解度パラメタ Solubility Parameter

Hildebrand の溶解度パラメタ: SP 値 δ

- 似たもの同士が溶けやすいという経験則
- Hildebrand が**正則溶液（単純化した理想状態）**で提唱
 - 理想溶液；混合によっても、エンタルピー、エントロピーともに変化しない \Leftrightarrow 混合で溶解
 - 正則溶液；エントロピーは変化しないが、エンタルピー変化を考慮

$$\Delta H = \phi_A \phi_B V (\delta_A - \delta_B)^2$$

where ϕ_A, ϕ_B ; volume fraction

V ; Volume of System

- SP 値が近いものが相溶する（実際には例外も多い）

溶解度パラメタ Solubility Parameter

Hildebrand の溶解度パラメタ: SP 値 δ

$$\Delta H = \phi_A \phi_B V (\delta_A - \delta_B)^2$$

where ϕ_A, ϕ_B ; volume fraction

V ; Volume of System

- 溶解度の目安となるパラメタを分子間力から定義

$$\delta = (\text{凝集エネルギー密度: CED})^{1/2}$$

溶解度パラメタ Solubility Parameter

Hildebrand の溶解度パラメタ: SP 値 δ

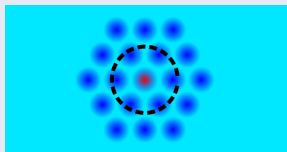
$$\Delta H = \phi_A \phi_B V (\delta_A - \delta_B)^2$$

where ϕ_A, ϕ_B ; volume fraction

V ; Volume of System

- 溶解度の目安となるパラメタを分子間力から定義

$$\delta = (\text{凝集エネルギー密度: CED})^{1/2}$$



溶解度パラメタ Solubility Parameter

Hildebrand の溶解度パラメタ: SP 値 δ

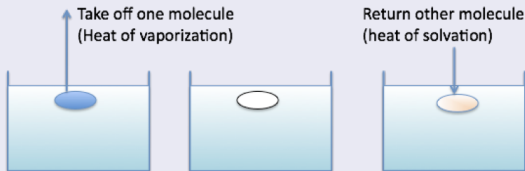
$$\Delta H = \phi_A \phi_B V (\delta_A - \delta_B)^2$$

where ϕ_A, ϕ_B ; volume fraction

V ; Volume of System

- 溶解度の目安となるパラメタを分子間力から定義

$$\delta = (\text{凝集エネルギー密度: CED})^{1/2}$$



凝集エネルギー密度

凝集エネルギー密度 (CED; Cohesive Energy Density)

- 単位体積あたりの蒸発に必要なエネルギーのイメージ
- 凝集状態にある分子、原子を無限遠にまで引き離すのに必要なエネルギーを体積で割ったもの
- 蒸発エンタルピー ΔH_v から蒸発に必要な仕事 (RT) を差引く

$$\text{CED} = \frac{\Delta H_v - RT}{\nu}$$

ΔH_v は蒸発エンタルピー、

R は気体定数、 T は温度、 ν はモル体積

「相溶性と溶解度パラメタ」のまとめ

- 自由エネルギーによる系の記述
 - 自由エネルギーはエンタルピーとエントロピーとで記述される
 - 自由エネルギーが減少する方向に物事は進む
 - 正確には平衡状態で自由エネルギーが最小化
- 異種の液体が溶け合うためには
 - 混合による自由エネルギー変化を考える
 - 単純化した正則溶液で Hildebrand が溶解度パラメタ
 - 溶解度パラメタが近いものが相溶する
 - 溶解度パラメタを凝集エネルギーから定義

- ① 表面張力とはなにか？
 - 表面張力の古典的な理解
 - 表面張力の現代的理解
 - 濡れと接着仕事
- ② 相溶性と溶解度パラメタ
 - 自由エネルギーによる系の記述
 - 異種の液体が溶け合うということは？
 - 溶解度パラメタ
- ③ 混合状態を自由エネルギーから理解
 - 相溶と非相溶
 - 自由エネルギーの濃度依存性について
 - 自由エネルギー密度曲線の形状による場合分け

相溶と非相溶

- 「水と油」は非相溶
- 互いにまったく溶け合わないの？
 - 水層中の油は 0 なの？
 - 油層中の水は？
- 溶ける溶けないの議論では不十分



相溶と非相溶

- 「水と油」は非相溶
- 互いにまったく溶け合わないの？
 - 水層中の油は 0 なの？
 - 油層中の水は？
- 溶ける溶けないの議論では不十分



「層」と「相」

- 層 (layer) : 一般に用いられる状態を表す言葉
厚みをもつ構造体を表す
- 相 (phase) : 熱力学で用いる用語
組成や物理状態が均一となるような物質の形態

相溶と非相溶

- 「水と油」は非相溶
- 互いにまったく溶け合わないの？
 - 水層中の油は 0 なの？
 - 油層中の水は？
- 溶ける溶けないの議論では不十分



「層」と「相」

- 層 (layer) : 一般に用いられる状態を表す言葉
厚みをもつ構造体を表す
- 相 (phase) : 熱力学で用いる用語
組成や物理状態が均一となるような物質の形態

「熱力学的にもう少しの考察が必要！」

自由エネルギーの濃度依存性について

対象となる系の条件

- 化学的な性状の異なる、A 成分と B 成分を混合
- 温度、体積、粒子数が一定で系の体積は V
- A 成分の体積分率を ϕ とし、B 成分は $1 - \phi$
- 仮想的に任意の組成で一様に混合可能とする
- 自由エネルギー密度 $f(\phi) = \frac{F_{uni}(\phi)}{V}$ で状態を評価

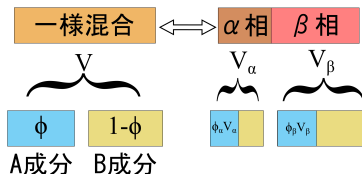
自由エネルギー曲線

- $f(\phi)$ は ϕ により定まる $(\phi, f(\phi))$ 平面上の曲線
- 系中の一部分の局所的な状態を考える
 - 濃度ゆらぎが生じて一様状態から変化したとき、
 - 局所的な状態は f_{local} と $f(\phi)$ との大小関係から決まる

二相分離を考えてみると

- 一様混合
 - 「仕込み濃度の組成」で一様に存在。
- 二相分離
 - α 相と β 相との二つの相に分離。
 - それぞれの相において、
各成分が「仕込み濃度とは異なる濃度で一様に混合」
 - 界面は無視する。

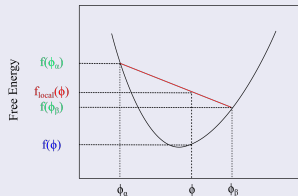
$$f_{local}(\phi) = \frac{f(\phi_\alpha) - f(\phi_\beta)}{\phi_\alpha - \phi_\beta}(\phi - \phi_\beta) + f(\phi_\beta)$$



自由エネルギー密度曲線の形状による場合分け

下に凸な場合

- 局所的に ϕ_α と ϕ_β に濃度ゆらぎが生じて相分離
- $f_{local}(\phi)$ は図中の赤い線上の値
- 一様状態の $f(\phi)$ と比べ $f_{local}(\phi) > f(\phi)$
- 局所的な分離は自由エネルギー密度の上昇



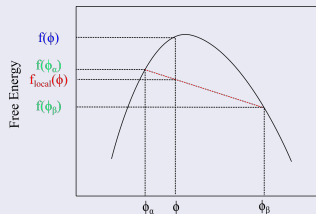
自由エネルギー密度曲線が下に凸な場合

- 仕込み濃度のままで一様混合状態を維持する方が安定
- 相分離は生じない

自由エネルギー密度曲線の形状による場合分け

上に凸な場合

- $f_{local}(\phi)$ は図中の赤い線上の値
- 一様状態の $f(\phi)$ と比べ
 $f_{local}(\phi) < f(\phi)$
- 局所的に分離したほうが
自由エネルギー密度が低下



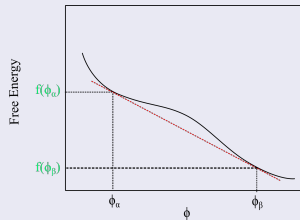
自由エネルギー密度曲線が上に凸な場合

- ゆらぎが生じれば相分離することで安定化
- 相分離は自発的に生じる
- 理論上は互いの相にまったく溶解しない

共存組成について

共存組成となる場合

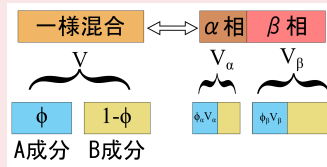
- 自由エネルギー曲線の**一部が上に凸**になった場合、
- 「自由エネルギー曲線上において**共通接線が引ける**」



導出の説明は省略

共存組成とは

- $\phi_\alpha < \phi < \phi_\beta$ となる仕込みの体積分率 ϕ において、
- α 相と β 相中での成分 A の体積分率は、 ϕ_α および ϕ_β



「混合状態と相図の理解」のまとめ

- 相溶と非相溶
 - 単純に溶ける溶けないの議論では不十分
 - 混合状態の詳細な理解には熱力学的考察が必要
- 自由エネルギーの濃度依存性について
 - 自由エネルギーは $(\phi, f(\phi))$ 平面上の曲線
 - 下に凸な場合 \Leftrightarrow 相分離は生じない
 - 上に凸な場合 \Leftrightarrow 相分離は自発的に生じ、理論上は互いの相にまったく溶解しない
 - 自由エネルギー曲線の一部が上に凸
 - 共存組成となる
 - 互いの相に一定量溶解して相分離