

# 粘着・剥離の基礎と タッキファイヤーの働き

～ 第三章「表面張力、相溶性、混合状態の理解」～

佐々木 裕<sup>1</sup>

東亜合成株式会社

2024/2/15

---

<sup>1</sup>hiroshi\_sasaki@mail.toagosei.co.jp

## 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

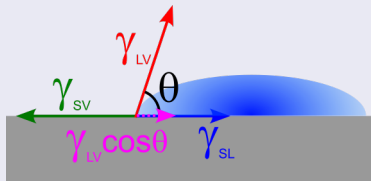
- 液体の表面に張り詰めた力をイメージ
- 表面を小さくしようとする力とも考えられた
- 「表面の1cmを横切る力 ( $\text{dyne/cm} = \text{mN/m}$ )」と定義

# Young 式のイメージ

Young 式は、力の釣り合いを考えたもの

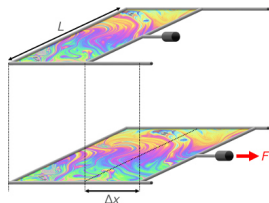
$$\gamma_{SV} = \gamma_{LV} \cos \theta + \gamma_{SL}$$

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

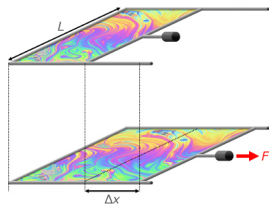
## 表面エネルギーの定義

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  $\Delta x$  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

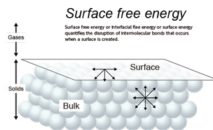
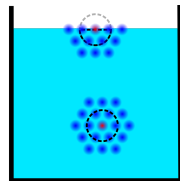
## 現代的な表面張力の理解

- 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 ( $\text{J/m}^2$ )

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

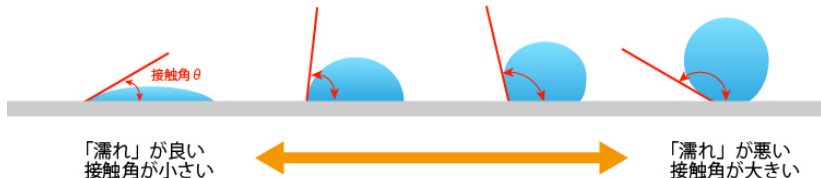
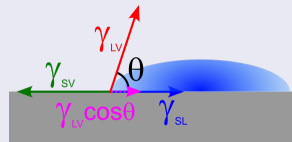




# 濡れのイメージ

## 接触角 $\theta$ で濡れを理解

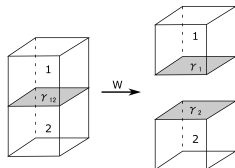
- $\theta = 90^\circ$ :  $\gamma_{LV}$  の寄与はない。
- $\theta < 90^\circ$ : 固体は気体と接するよりも液体の方が好き。
- $\theta > 90^\circ$ : 固体は気体と接するほうが居心地がいい。



# Dupré の接着仕事

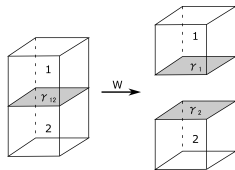
- 物体 1 と 2 が界面で接している状態
- 引き離すと新たに 2 つの表面が生成
- 離脱前後での界面エネルギーの差が  
分離に必要なエネルギーとなる。
- これを **接着仕事** と考える。

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



# 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  $\theta$  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 $\Delta G$

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⇒ 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 $\delta$

- 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  $\phi_A, \phi_B$ ; 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 $\delta$

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

where  $\phi_A, \phi_B$ ; 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 $\delta$

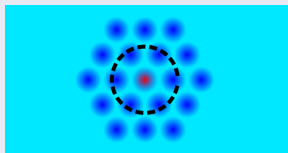
$$\Delta H = \phi_A \phi_B V (\delta_A - \delta_B)^2$$

where  $\phi_A, \phi_B$ ; 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 $\delta$

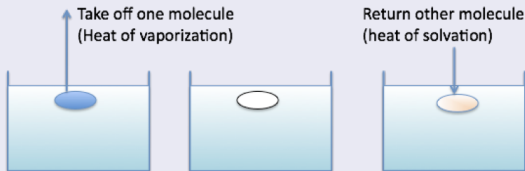
$$\Delta H = \phi_A \phi_B V (\delta_A - \delta_B)^2$$

where  $\phi_A, \phi_B$ ; 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  $\Delta H_v$  から蒸発に必要な仕事 ( $RT$ ) を差引く

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

$\Delta H_v$  は蒸発エンタルピー、

$R$  は気体定数、 $T$  は温度、 $\nu$  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  $\phi$  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

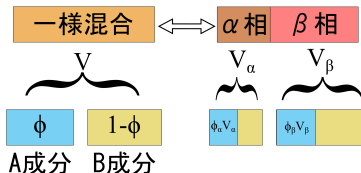
## 自由エネルギー曲線

- $f(\phi)$  は  $\phi$  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
  - $\alpha$  相と  $\beta$  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。

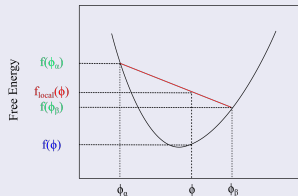
$$f_{local}(\phi) = \frac{f(\phi_\alpha) - f(\phi_\beta)}{\phi_\alpha - \phi_\beta}(\phi - \phi_\beta) + f(\phi_\beta)$$



# 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  $\phi_\alpha$  と  $\phi_\beta$  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



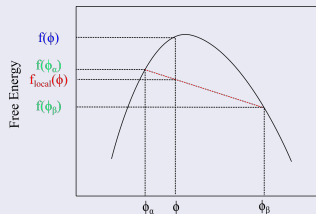
## 自由エネルギー密度曲線が下に凸な場合

- 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

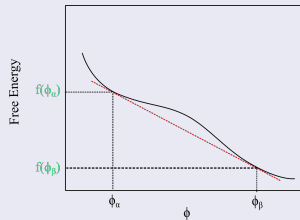
- ゆらぎが生じれば相分離することで安定化
- 相分離は自発的に生じる
- 理論上は互いの相にまったく溶解しない

# 共存組成について

## 共存組成となる場合

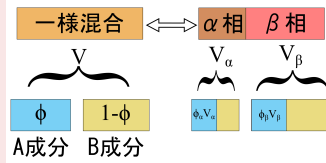
- 自由エネルギー曲線の**一部が上に凸**になった場合、
- 「自由エネルギー曲線上において**共通接線が引ける**」

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  $\phi$  において、
- $\alpha$  相と  $\beta$  相中での成分 A の体積分率は、 $\phi_\alpha$  および  $\phi_\beta$



# 「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