

物性化学 第7回

界面現象

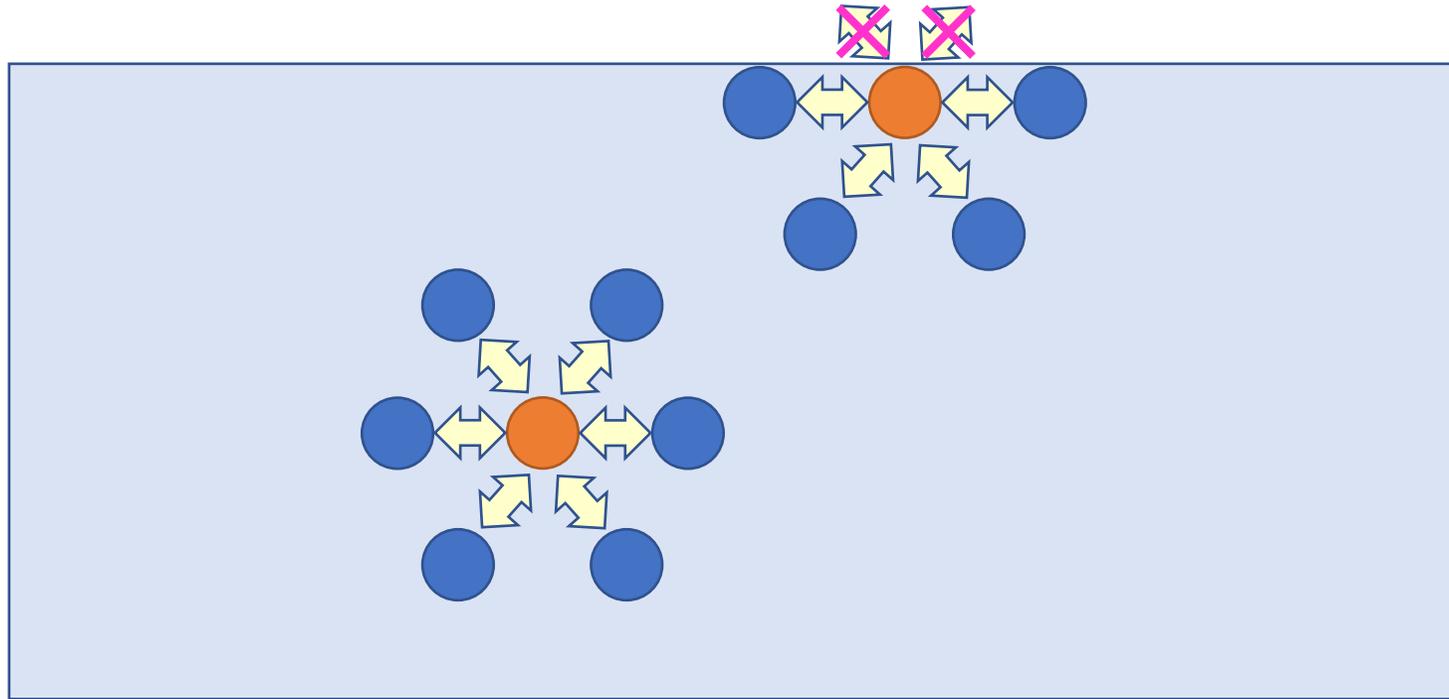
— 表面張力，界面活性劑，撥水，親水，接着 —

1. 表面張力・界面エネルギー

液体が、気体や他の液体・固体などと接する界面は、ほとんどの場合で液体内部よりエネルギーが高い。この「界面部分で追加されるエネルギー」を、界面自由エネルギーと呼ぶ。

界面自由エネルギーの起源

界面：気体と接する面は，分子間の相互作用が少ない
→ エネルギー下がらず（相対的に，エネルギーが高い）



液体内部：分子間の引力（水素結合，ファンデルワールス相互作用，双極子-双極子相互作用等）により，エネルギーが下がる

つまり、

「液体内部だと相互作用が多くてエネルギーが下がる」

「表面だと相互作用が少なくてエネルギー下がらない」

→ 表面が少ない方が、エネルギー下がって得に

ということ。

このため、気体と液体の界面には「**表面（表面積）を小さくしようとする力**」＝「**表面張力**」（液体の場合の名称．一般には**界面張力**と呼ぶ）が働き、可能であればどんどん表面積を小さくしようとする。

同じ体積（＝同じ量の物質）なら球が一番表面積が小さいので、液滴はできるだけ球体になろうとする。

（水滴が球になりやすい理由）

細かい補足（通常は気にしなくても良い）

実際には単なるエネルギー差というよりは、（エネルギー差の影響をできるだけ受けないようにすることで）分子の向きが制限される効果（エントロピーを減少させる効果）が大きく影響している。

以前にも説明したが、例えば水の中にヘキサン分子が混入すると、「ヘキサンをよける方向で水素結合を作れる」ように水分子の向きが制限される（そうしないとエネルギーが高くなってしまう）。この結果、エントロピーが減る（分子の向きの自由さが減る）ことになる。

これは自由エネルギーが増える方向なので、自然はこの効果を最小に抑えようとする方向、つまり界面の面積を減らすに進む。

表面張力は、どんな時に強いのだろうか？

- ・ 分子が液体の内側にいる場合（=相互作用を沢山受けているとき）
- ・ 分子が表面にいる場合（=相互作用の数が少ないとき）

のエネルギー差が、表面張力を生み出している。
従って、この差が大きければ大きいほど表面張力が強い。

要するに、

「分子間の相互作用が強い液体ほど表面張力は強い」

例えば、以下のような系は表面張力が大きいと予想できる。

水、エタノール、グリセリン等の水素結合を持つ系

分子鎖が長い分子など、ファンデルワールス力の効きやすい系

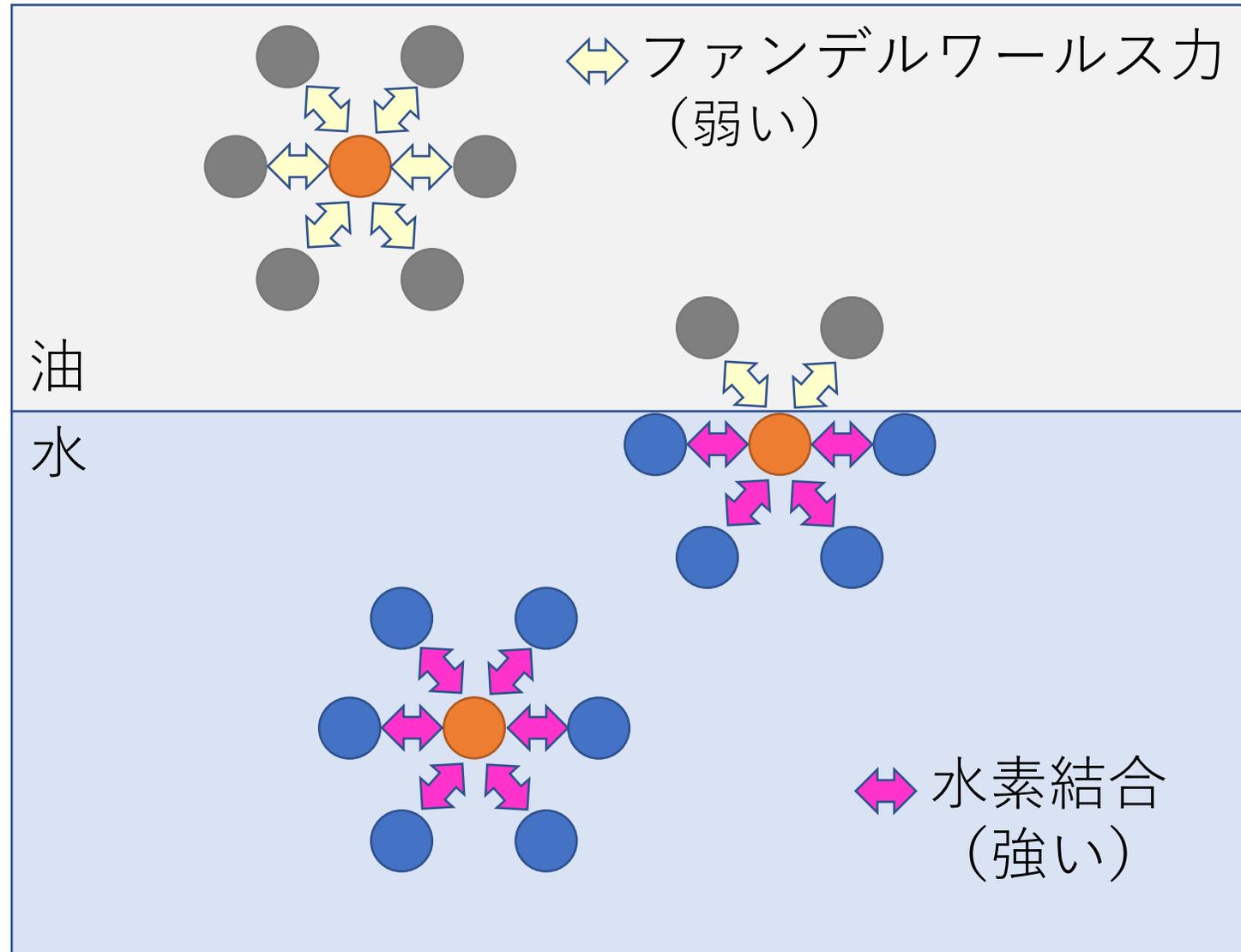
分子内にイオンや強い分極を持つ系

大きな π 電子系を持ち π 積層を起こしやすい系 etc.

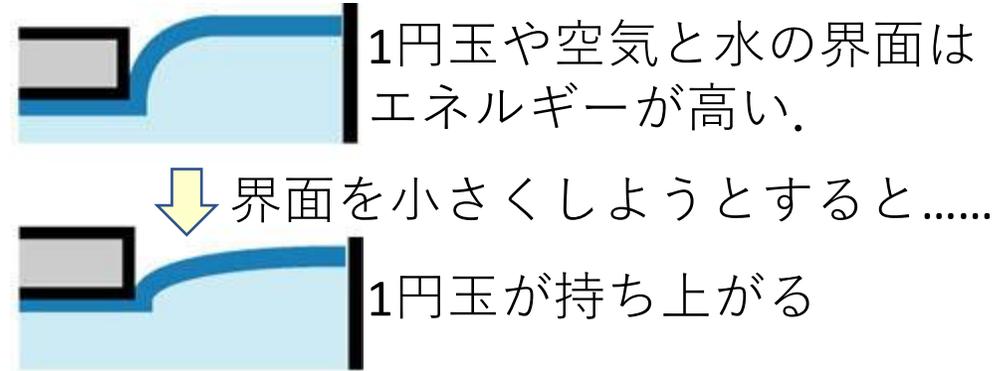
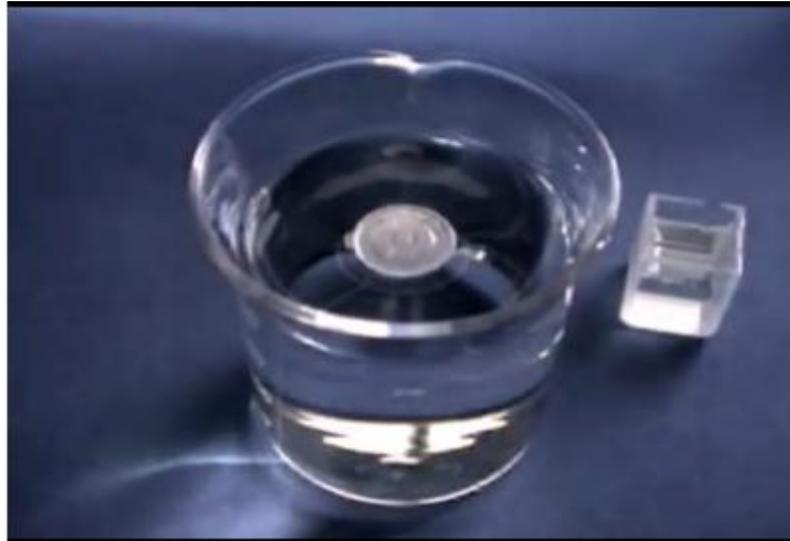
いくつかの物質の，表面張力の値（単位：dyn/cm）
※特に表記が無ければ，20 °C付近での値

ヘキサン (C ₆ H ₁₄)	18.4
エタノール (C ₂ H ₅ OH)	22.4
1-ブタノール (C ₄ H ₉ OH)	25.4
1-ヘキサノール (C ₆ H ₁₃ OH)	26.2
ベンゼン (C ₆ H ₆)	28.9
エチレングリコール (C ₂ H ₄ (OH) ₂)	48.4
水	72.8
金属Na (120 °C, N ₂ 雰囲気)	199
水銀	482
鉄 (1500 °C, He)	1890

※液体と気体の間以外に，液体同士の間にも同様に力が働く



水より重い一円玉やアメンボが水面に浮いていられたり、蓮の葉の表面で水滴が球形になったりするのはこの表面張力によるものである。



協和界面化学株式会社のwebページより

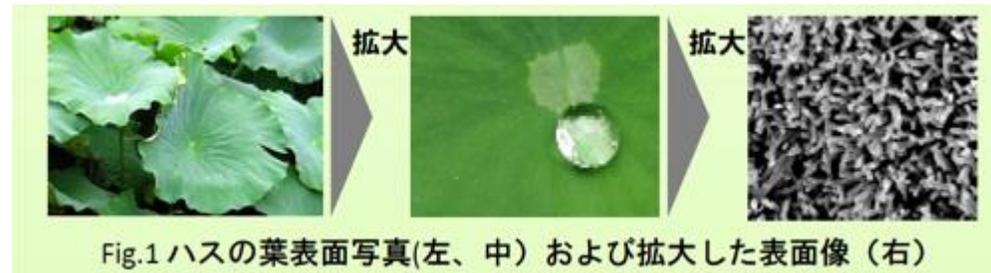
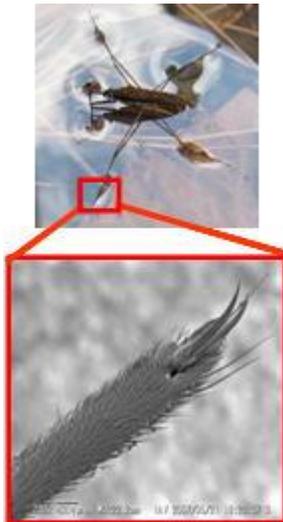


Fig.1 ハスの葉表面写真(左、中) および拡大した表面像 (右)

<http://www.appi.keio.ac.jp/shiratori/wet.html>

<http://www.ns.kogakuin.ac.jp/~wwa1041/Waterstrider1.html>

なお、1円玉ではなく、水との親和性の高い固体を使った場合、浮いていられずに沈んでしまう。
これは、「水と空気の間」や「水と1円玉の表面」との間では、

引力が働かない → 表面が不安定
→ 表面を減らしたい → 表面張力が大きい

となるのに対し、水となじみやすい物体との間では

水と物体の間に引力 → 界面でもあまり不安定じゃない
→ 表面ができてOK → 表面張力が小さい

となるためである。

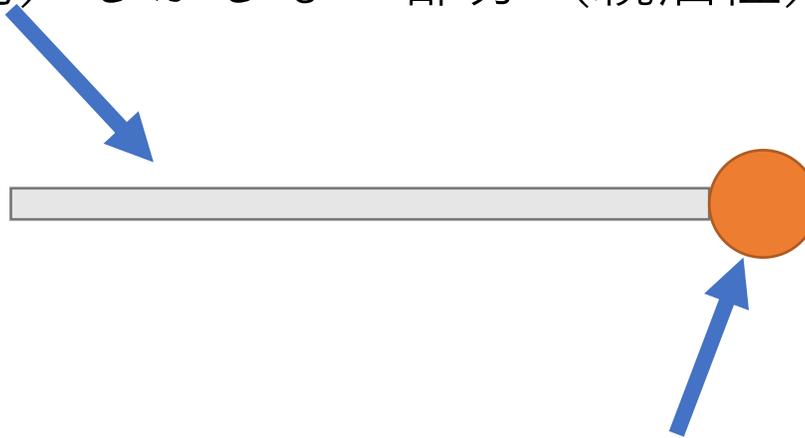
2. 界面活性剂

表面張力の起源は、「表面では相互作用ができずにエネルギーが相対的に上がる」というものであった。

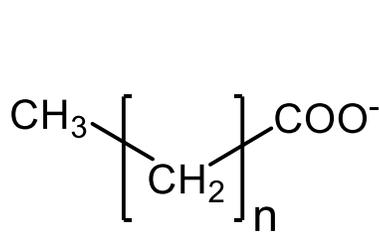
もし、「水と強く相互作用するが、表面においてもエネルギーがほとんど変わらない」というような分子を水に加えたら、どうなるだろうか？

「界面活性剤」 (両親媒性分子)

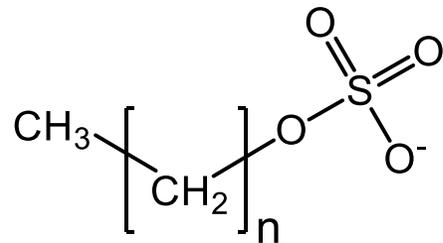
炭素鎖等の、ファンデルワールス相互作用
(=弱い相互作用) しかない部分 (親油性)



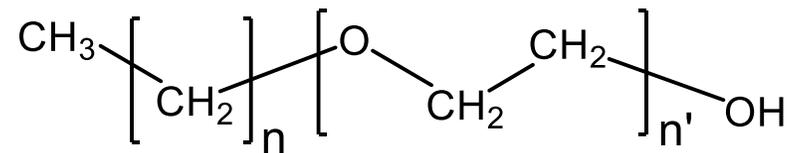
イオン・水酸基・エーテルなど、水を強く引きつける部分
(親水性)



石鹼の成分
(弱塩基性)

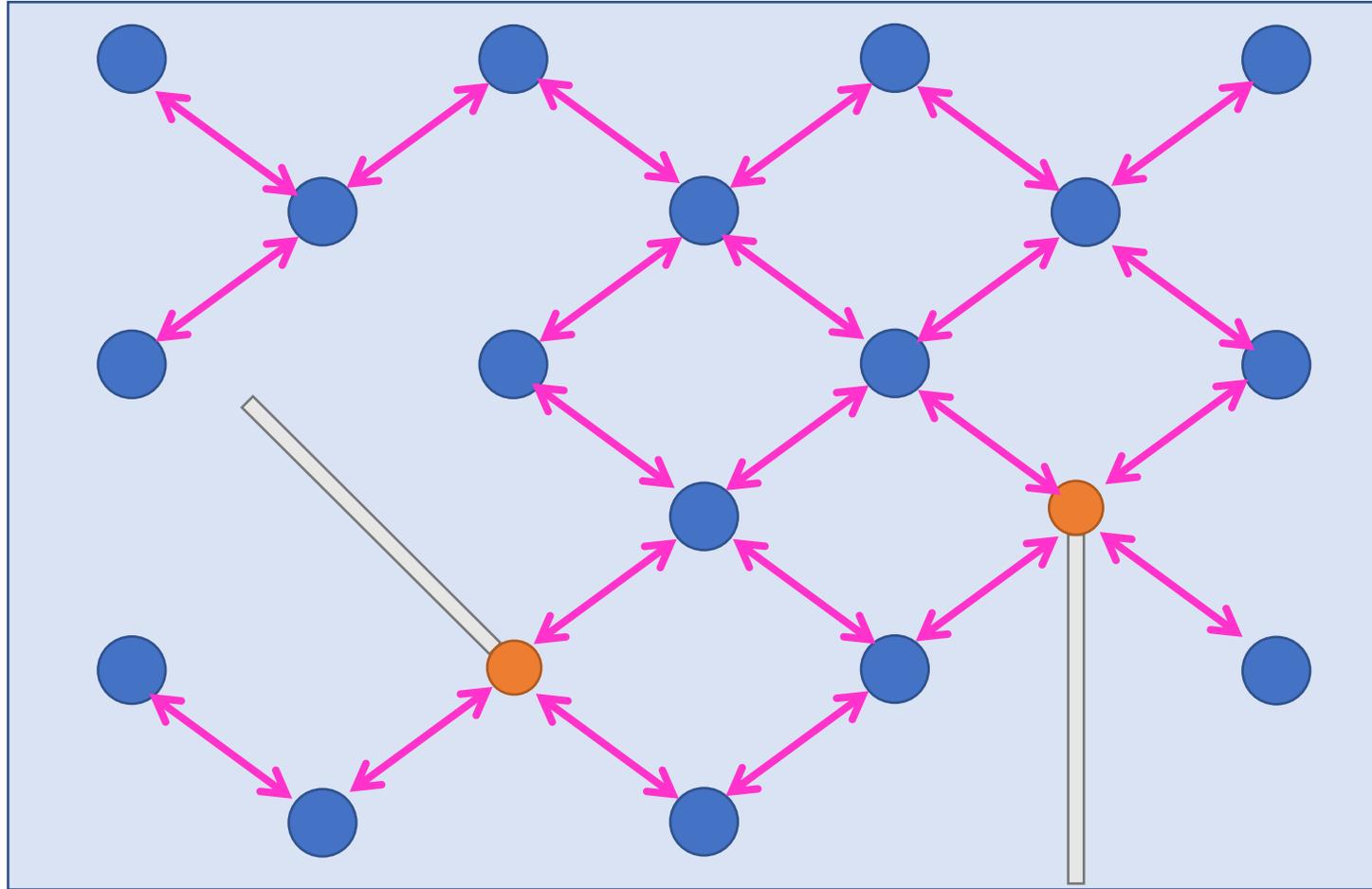


シャンプー等の成分
(中性)



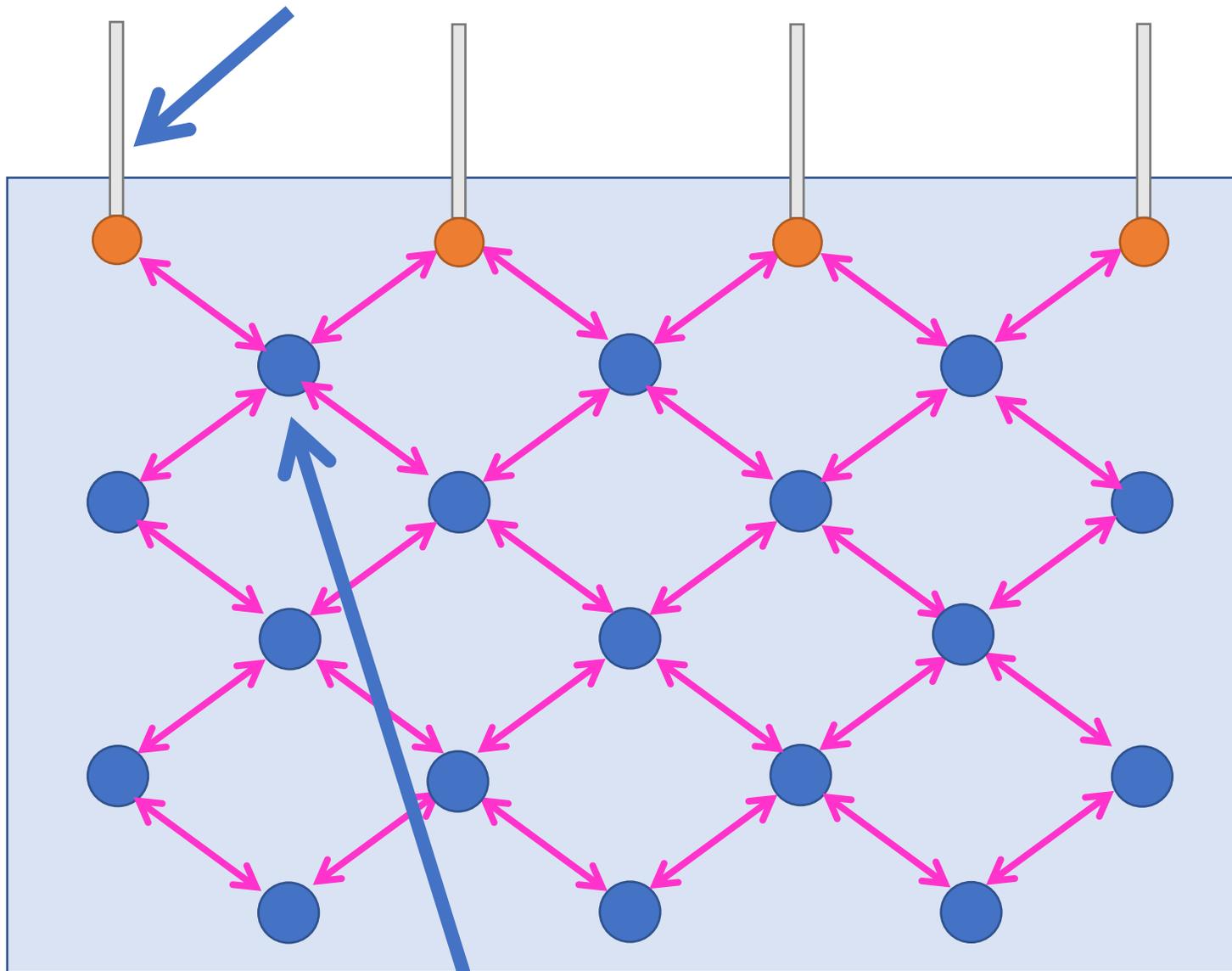
ポリオキシエーテル系
(非イオン性)

界面活性剤は，水中に単体で存在するとそんなに安定ではない。
(水同士の相互作用を分断してしまい，エネルギー高い)



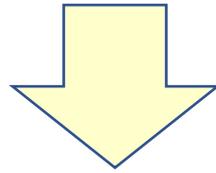
しかし，界面活性剤が表面にいくと.....

もともと相互作用が弱いので，表面でもOK



水分子は表面に出ないので安定

このように、液体の表面に界面活性剤が張り付くことで、
「表面だけエネルギーが高い」（＝表面張力の原因）
という事が起こらなくなる。



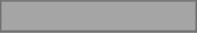
十分な量（表面一層を覆う量）の界面活性剤があれば、
表面張力が非常に小さくなる。

※「表面一層」はかなり薄いので、液体全体に比べれば微量でよい

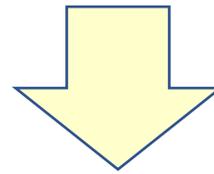


「一円玉はなぜ水に浮くのか？」 by 協和界面科学株式会社
<https://www.youtube.com/watch?v=QJAV-TmGHWU>

表面張力によって浮く



水：表面があるとエネルギー高い
→ 表面を作りにたくない（表面張力強い）

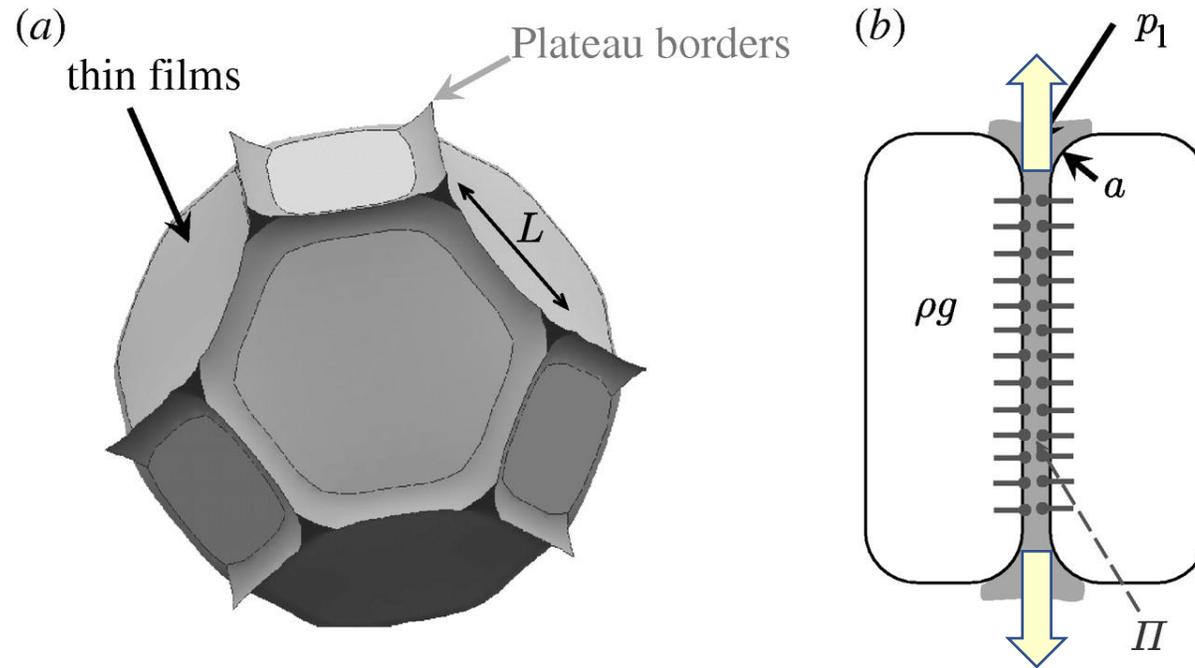


界面活性剤（洗剤）を加える



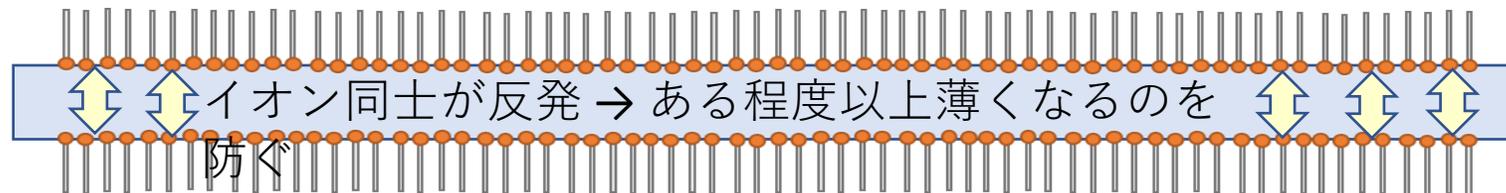
表面は界面活性剤
→ 表面あってもエネルギーほぼ同じ（表面張力弱い）
→ 1円玉を支えきれず沈む

洗剤類を使ったときの「泡」は，イオン性の界面活性剤に由来する。



水等の液体が表面張力により吸い上げられる

元図は<http://rsta.royalsocietypublishing.org/content/366/1873/2145> より



※塩などイオン類を含む溶液では泡立ちにくい
(電荷が打ち消され，反発が効かなくなりやすい)

※泡が立つか，泡が安定か，という点には実はいろいろな効果に関係し，産業的にも重要で多くの研究がある。

3. ミセル

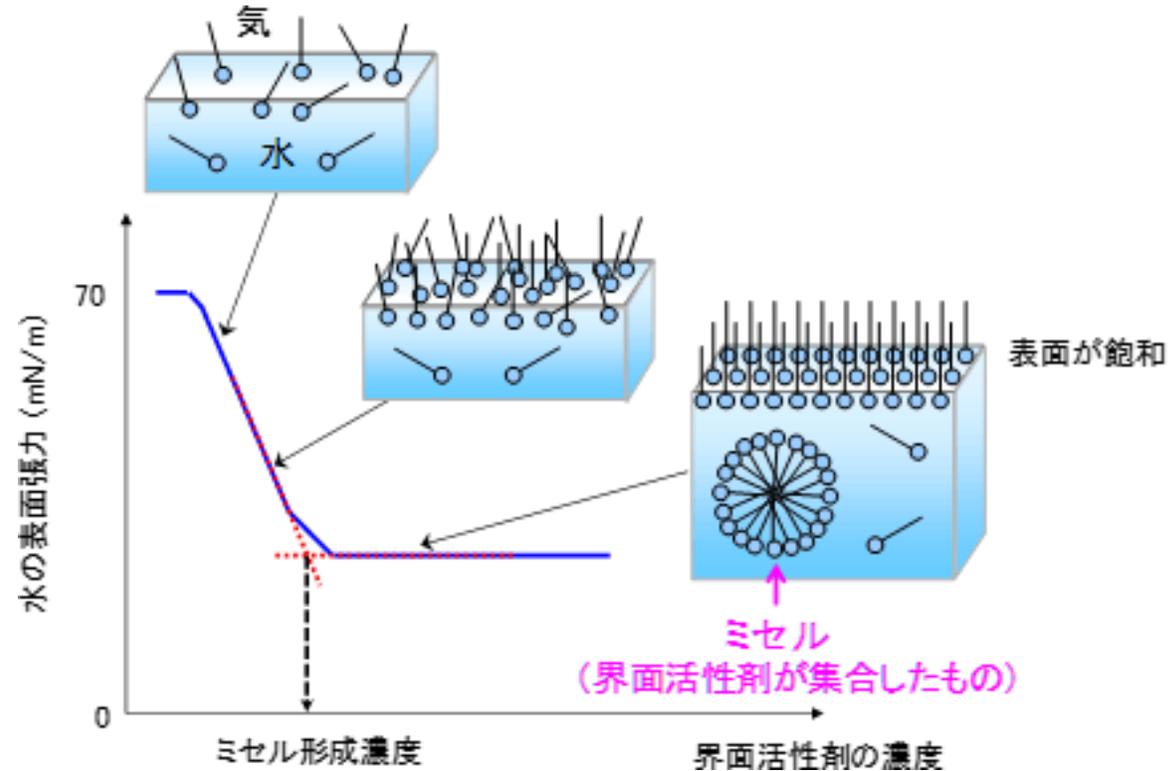
界面活性剤は，実生活や工業のさまざまな場面で利用されている．その主要な活用法は，油分などの疎水性の物質を界面活性剤で包み込むことにより水中に分散させる，というものだ．

このとき重要になってくるのが，多数の界面活性剤分子が集合してできるある程度大きな構造体，ミセルである．

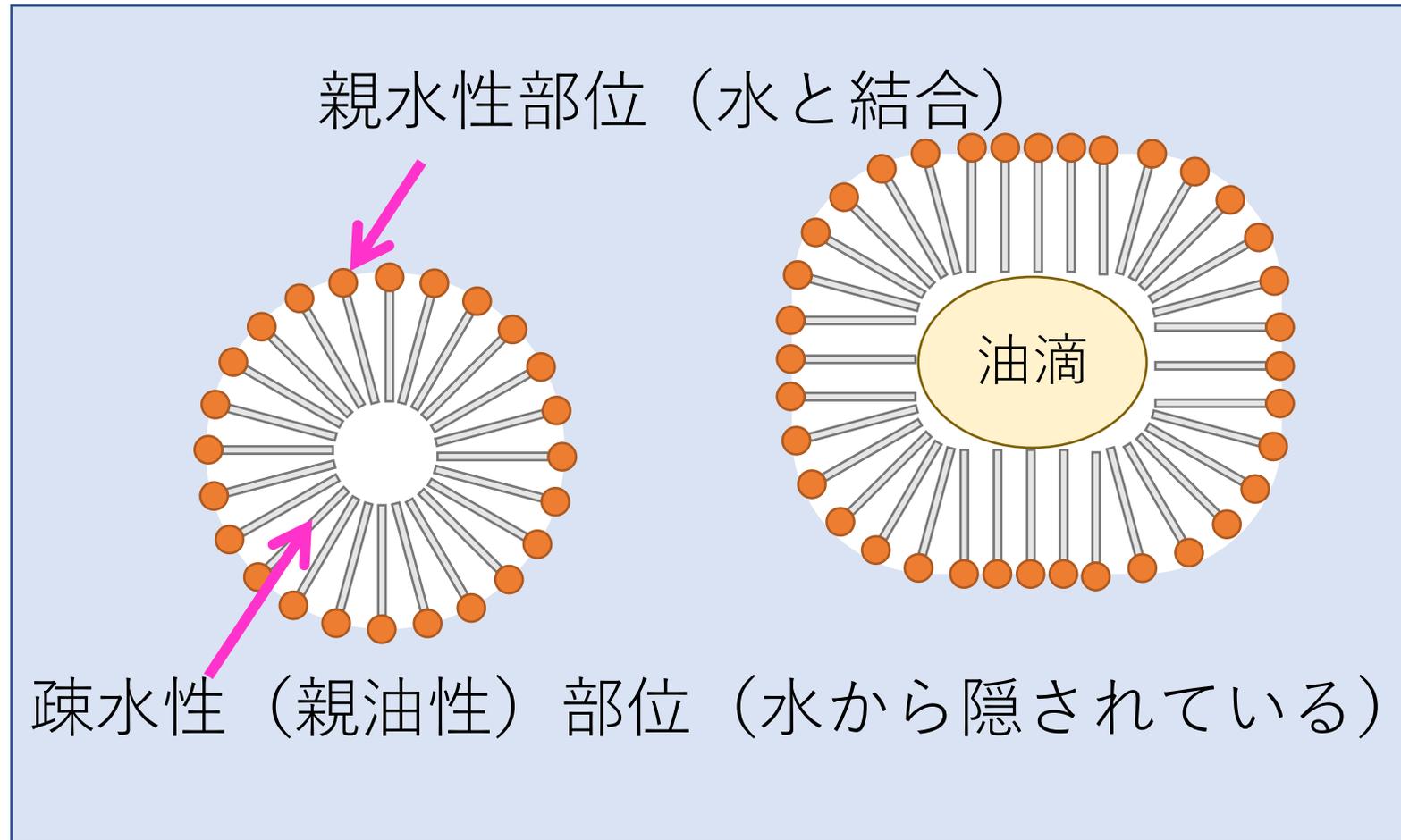
ここからは，ミセルに関して見ていこう．

ある程度高温の（＝界面活性剤がそれなりに溶解できる温度の）水溶液中で，界面活性剤の量を増やしていくと何が起こるのか？

界面活性剤の疎水性部位：水の結合を壊し，エネルギー高い
→ 疎水性部分を水から「隠す」ような集合構造（＝ミセル）を形成



代表的なミセル（球状）の構造



ミセルの内部は水分子が排除された疎水性の空間となっており、親油性の分子・物質を取り込むことが可能である。

ミセルに限らず， $1\text{ nm}\sim 0.1\text{ }\mu\text{m}$ 程度の粒子が液中に安定に分散している状態を，「コロイド」と呼ぶ。

(分子レベルでバラバラになっているわけではないので，溶液とは違う。ただし粒子サイズがかなり小さい場合，肉眼では区別がつかないこともある)

コロイド溶液の代表例としては，牛乳や糊が挙げられる。
牛乳は，水の中に「タンパク質や金属イオンが無数に集まってできた粒子」が分散した状態となっている。

※この粒子が光を散乱するため，白く見える。

界面活性剤によるミセルにより，さまざまなものを均一な溶液にすることが可能になる。

- ・ 水に油汚れを溶かし出す（小さな液滴として分散させる）
例：各種洗剤
- ・ 食品で，水に油状成分を均一に混ぜ込む
（※食品の場合，界面活性剤ではなく乳化剤と呼ばれることが多い）
例：牛乳・マヨネーズ・乳化液状ドレッシング（水中に油滴）
バター・マーガリン（油中に水滴，逆ミセル）
- ・ 固体粒子を水や油に分散させる
例：ココア飲料，チョコレート
- ・ 色素（有機分子＝親油性）を水に分散させる
例：水系塗料
- ・ 表面張力を下げ，泡立ちやすくする
例：アイスクリーム・ホイップクリーム

ミセルは，界面活性剤の濃度や，温度などの条件，分子の種類により，さまざまな形状をとる。

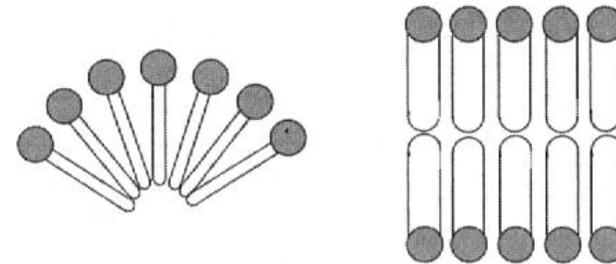
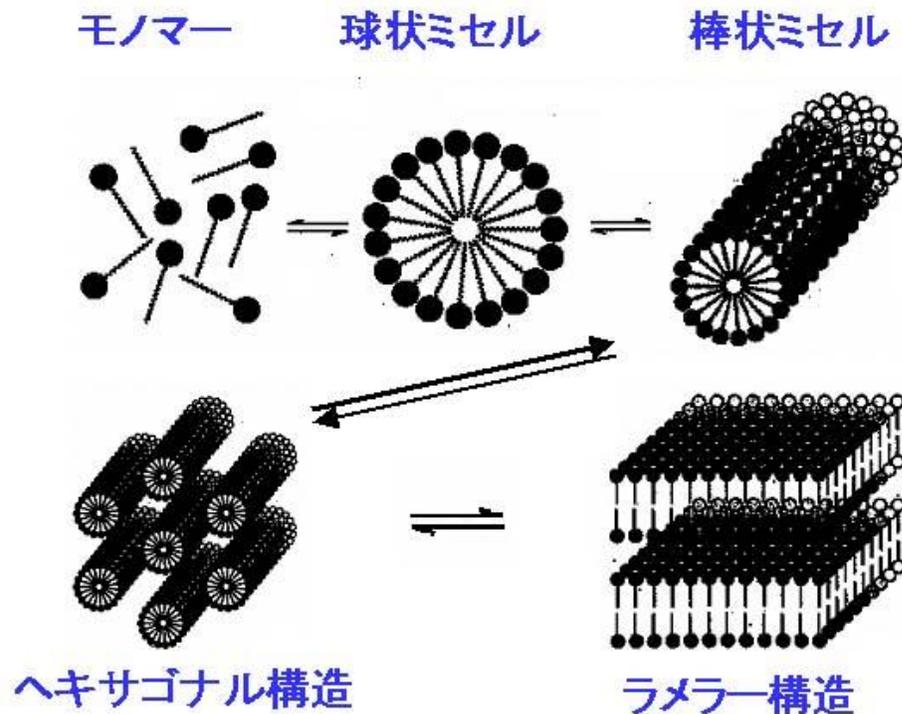
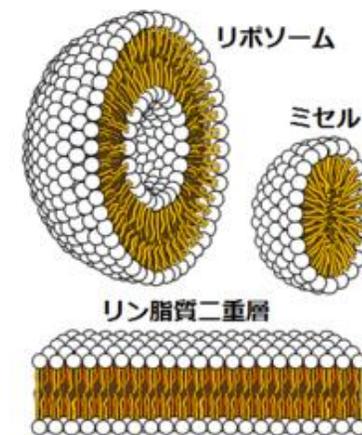


図 5.5 界面活性剤分子のパッキングとミセルの形。

辻井薫 (米田出版)
「生活と産業の中のコロイド・界面科学」



二重膜構造

<https://ja.wikipedia.org/wiki/脂質二重膜> より

東北大 分析化学研究室のwebページより
<http://www.anal.chem.tohoku.ac.jp/teramaelab/research/mcm/mcm.html>

なお、水/油を界面活性剤によりコロイド溶液化したものは準安定状態であり、徐々に粒子が融合してまた水と油の二層に分離してしまう。

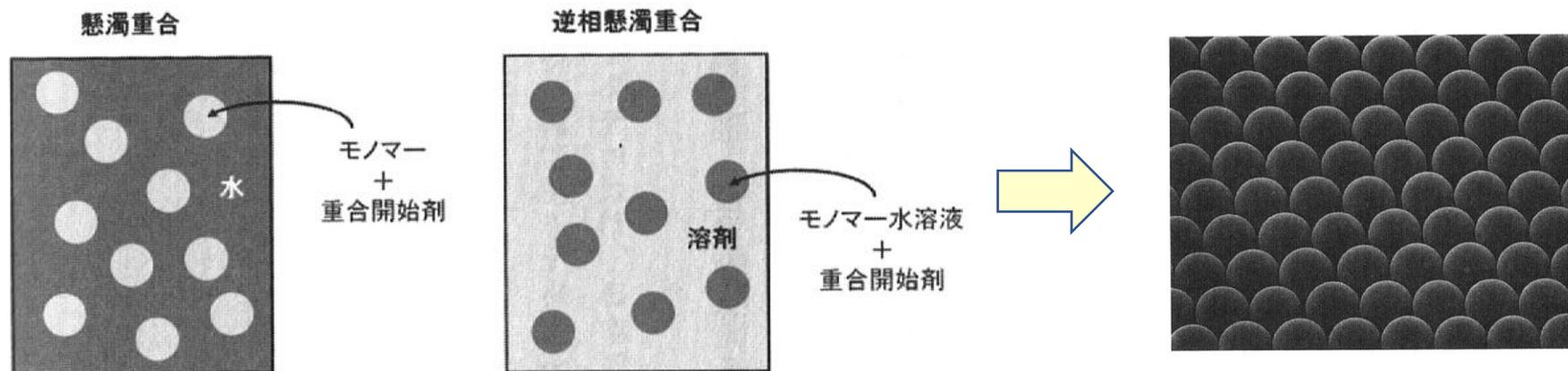
ただ、実際のコロイド/ミセルの利用においては、界面活性剤のもっている電荷や分子間の立体障害によりミセル同士が反発、粒子同士の融合を非常に遅くし、安定な溶液状態を保つように調整されている。

(市販するためには、コロイド状態が安定でなくてはいけないので、寿命が短い場合は界面活性剤の種類を変えたり、複数種類の分子を混ぜたりして何とか寿命を延ばす)

ミセルの応用：ミクロ・ナノ構造の量産

条件をきちんと設定してやると，特定のサイズ・形状のミセルが溶液中に無数に浮かんだ状態を作る事が出来る。

有機溶媒にモノマーと重合開始剤を溶かし，界面活性剤により均一なミセルとし，その中で重合反応を進めれば，「ミセルと同じ形状・サイズのポリマー粒子」を量産できる（懸濁重合）。



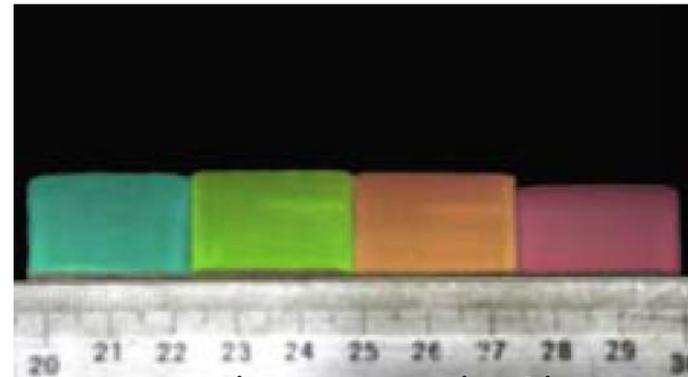
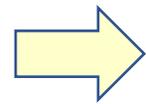
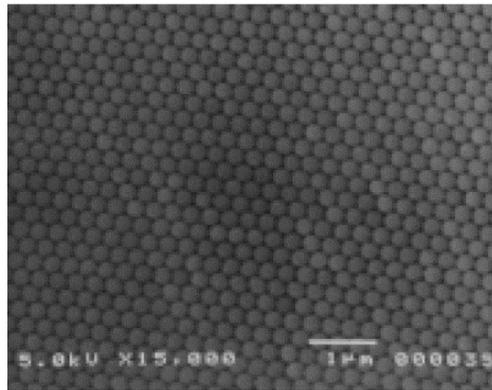
粒径の揃った粒子：

- ・さまざまな色素等を吸着し，塗料に
- ・光の散乱を使い，光拡散剤・つや消し剤等に
- ・フィルムの貼り付きを防止
- ・化粧品の添加剤
- ・周期構造による光の干渉の利用

フォトリソグラフィ

特定波長の光を閉じ込めたり，制御する。
構造色（光の干渉により，色が見える）

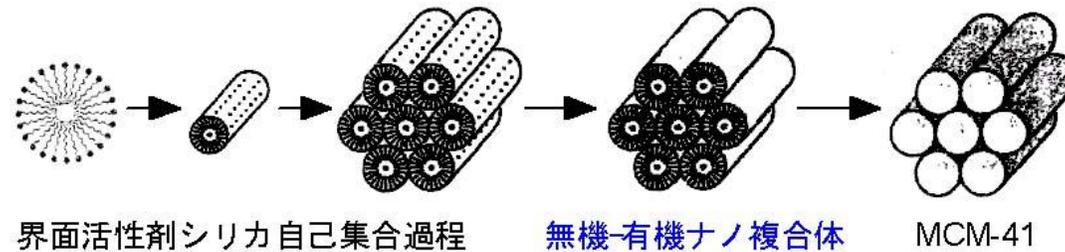
オパールやモルフォ蝶の羽と同じ原理。



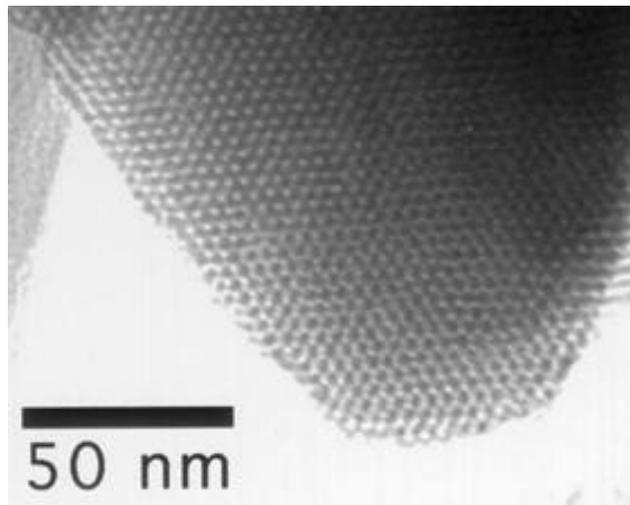
http://www.newkast.or.jp/innovation/pdf/sato_2.pdf

同じ物質（無色）なのに，粒径により色が変わる

棒状ミセルの集合体を鋳型にし，シリカで固める
↓
高温で焼くと，界面活性剤が燃えて取り除かれる
↓
棒状の穴を持った多孔質材料（メゾポーラスシリカ）に



<http://www.anal.chem.tohoku.ac.jp/teramaelab/research/mcm/mcm.html>



MCM-41の電子顕微鏡像

吸着材，触媒担体，フィルター
などとして利用される。

<http://www.nano.gov/timeline>

4. 超撥水性・超親水性

ここから話はがらりと変わり，超撥水（水をよく弾く表面）および超親水（水との親和性が非常に高い表面）の話をしていこう．

超撥水は，例えば蓮の葉の表面であったり特殊加工された傘の表面で水が弾かれるような現象である．傘以外にも，例えば粘性の高い液体を扱う工場（ペーストを扱う食品工場など）でパイプ中の液体の流れをよくしたり，汚れが付かない表面を作る際に利用される．

超親水は逆に，壁面などに水が非常に薄くくっつくような現象だ．こちらにも曇らない鏡であるとか，自己清浄機能をもった外壁材など，さまざまな場面で利用されている．

(水の) 接触角：水への親和性の高さ（ぬれ性）を定量化する

表面が親水的 = 水と固体の「界面」はそれほど不安定ではない

→ 表面積をそれほど減らさなくてもOK

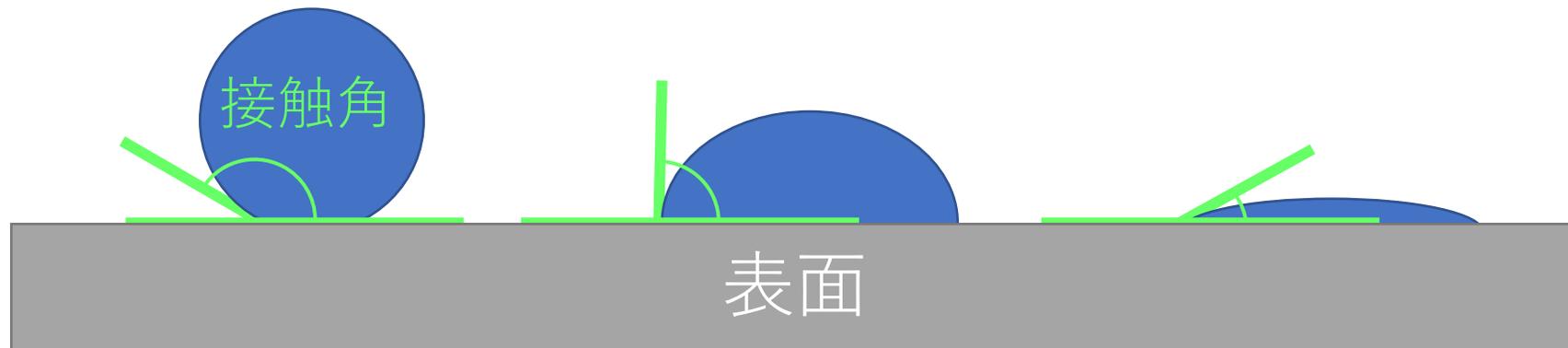
→ 水滴は無理に球にならなくても良い

(むしろ, 球状になって気体に触れるぐらいなら表面にくっつく)

表面が撥水的 = 水との界面のエネルギーが高い

→ 界面の面積 (= エネルギーが高い部分) をできるだけ減らしたい

→ 水滴は球に近づこうとする



かなり撥水性
(接触角大)

かなり親水性
(接触角小)

接触角が 150° 以上（定義）：超撥水性

水が表面に付かず，傾きに沿って簡単に流れ落ちる

接触角が 90° 以上ぐらい：撥水性

※どこから撥水性と呼ぶかは，分野によっても異なる

接触角が 90° 以下ぐらい：親水性

※どこから親水性と呼ぶかは，分野によっても異なる

接触角が 10° 以下（定義）：超親水性

水が汚れの下に回り込み，自己洗浄性が出てくる

接触角が 7° 以下程度：水が表面に薄く広がり，曇らない。

超撥水性をどうやったら実現できる？

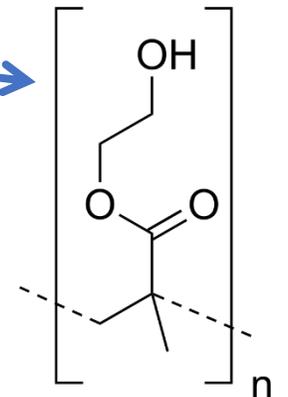
- くっついた水との間の界面張力が大きい
= 水と表面の間の相互作用が非常に弱い
→ 相互作用の弱い物質（～低分極率な物質）が適する

いくつかの有機物（固体）における水の接触角
（化学便覧改定4版より）

ポリビニルアルコール：36° ポリエチレン：95°
ポリスチレン（ π 系）：85° アントラセン（ π 系）：93°
ポリメタクリル酸ヒドロキシエチル：13°
テフロン（ CF_2CF_2 ）_n：114°

（余談ではあるが、相互作用が弱いテフロンは油も弾く）

フッ素系でかなり大きいですが、超撥水には届かない

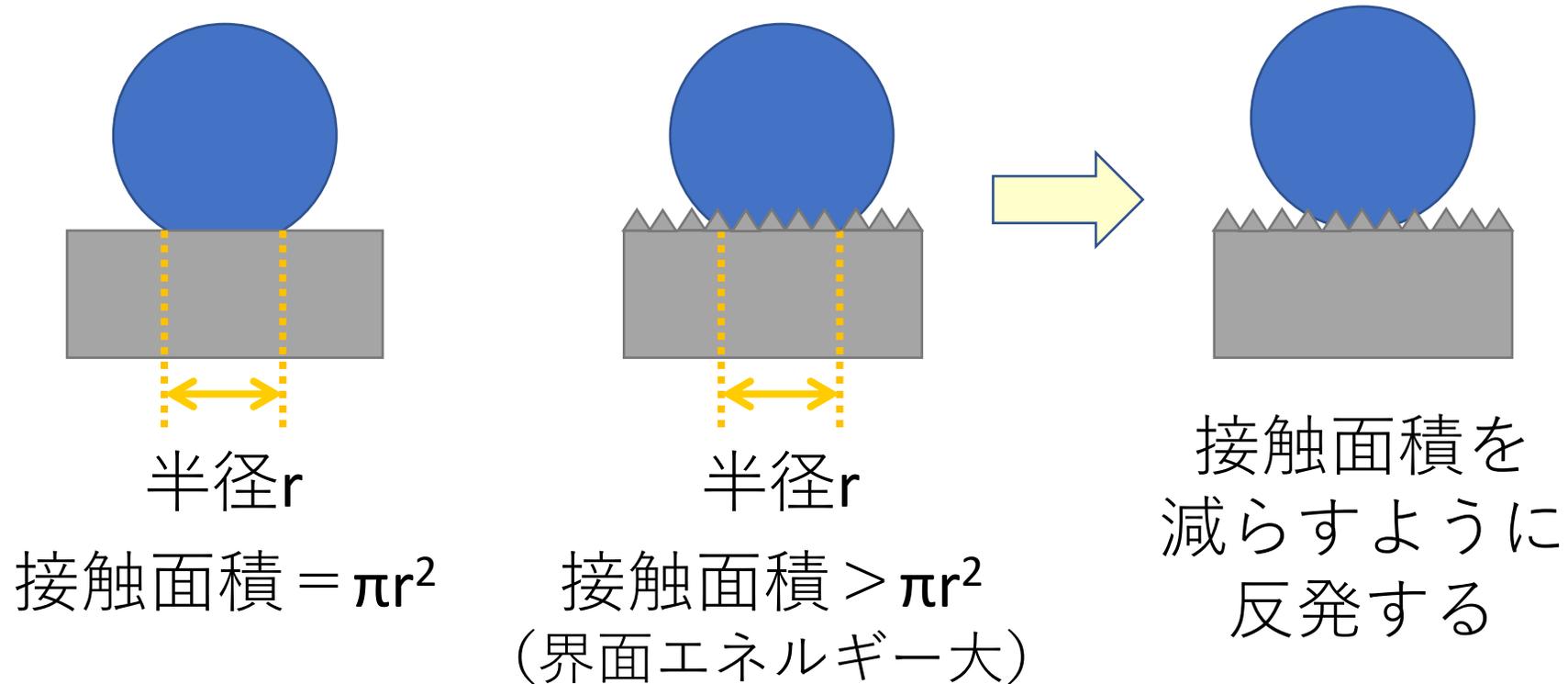


2. 表面構造を工夫して、さらに接触角を大きくする

凸凹のある表面 = 水とふれあう面積が大きくなる

→ 界面による不安定化が大きい

→ 接触を減らそうとする力が強く働く



前述のアメンボの足先や蓮の葉の表面は，数ミクロン程度のミクロな構造で覆われている．この凹凸が水との界面の面積を増やし，表面張力の効果を増強する．

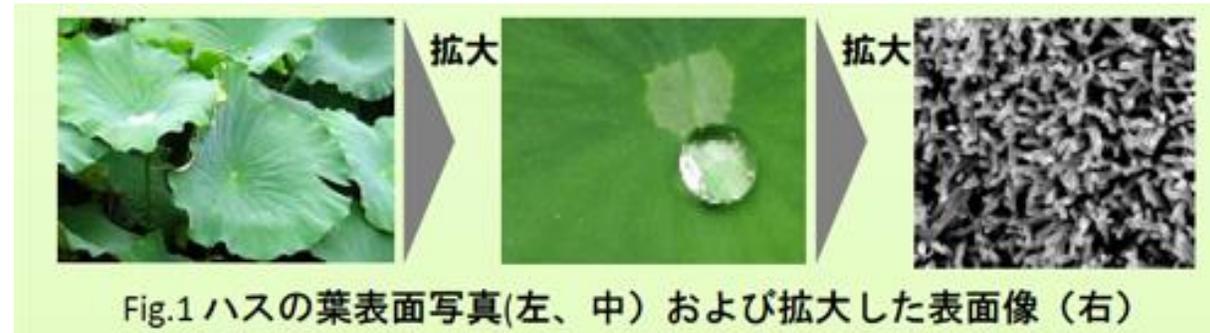
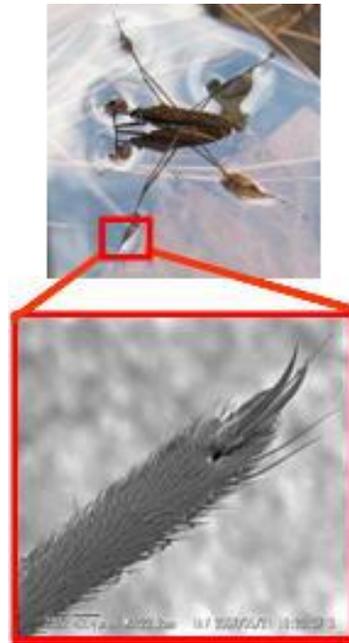
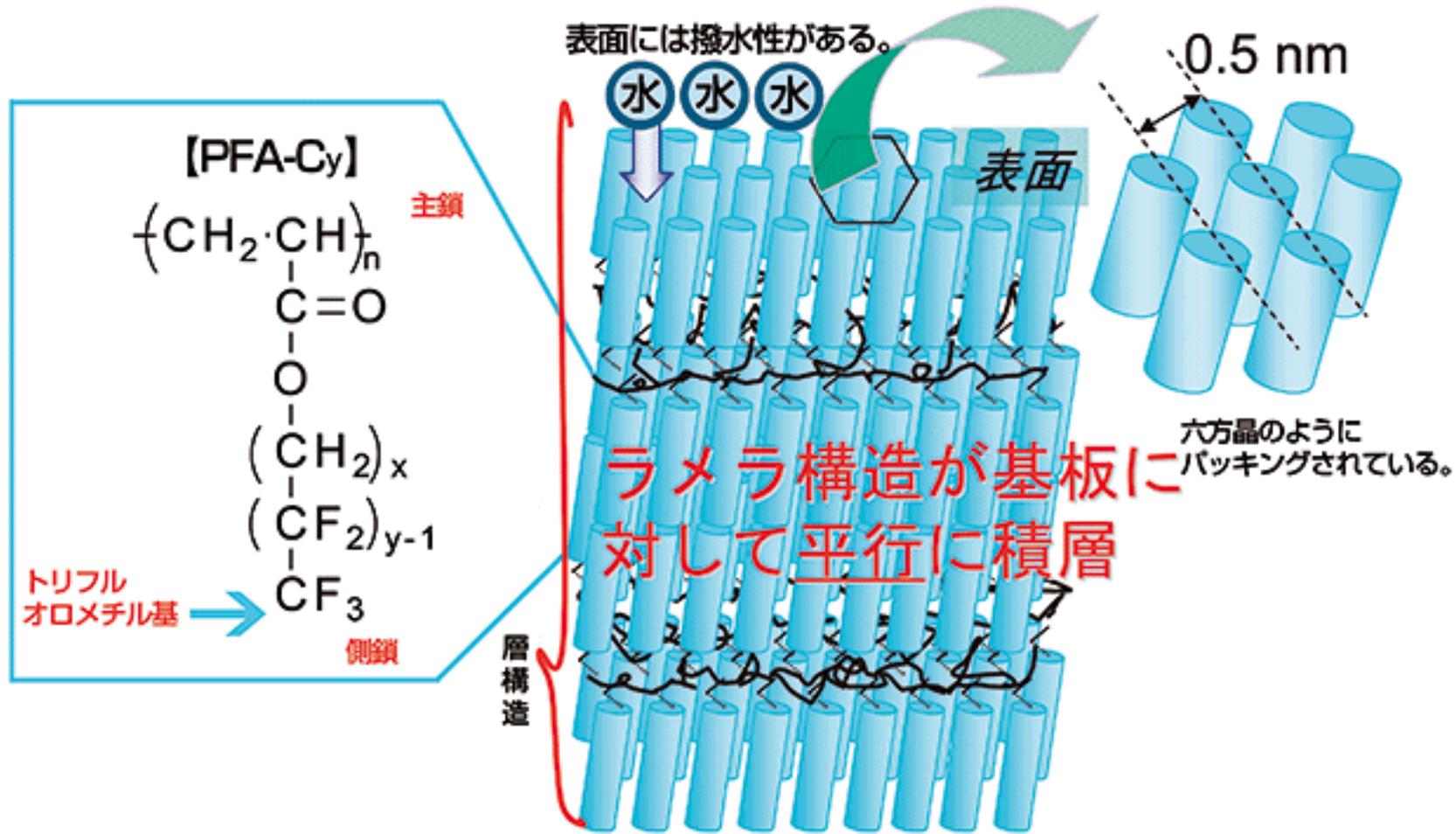


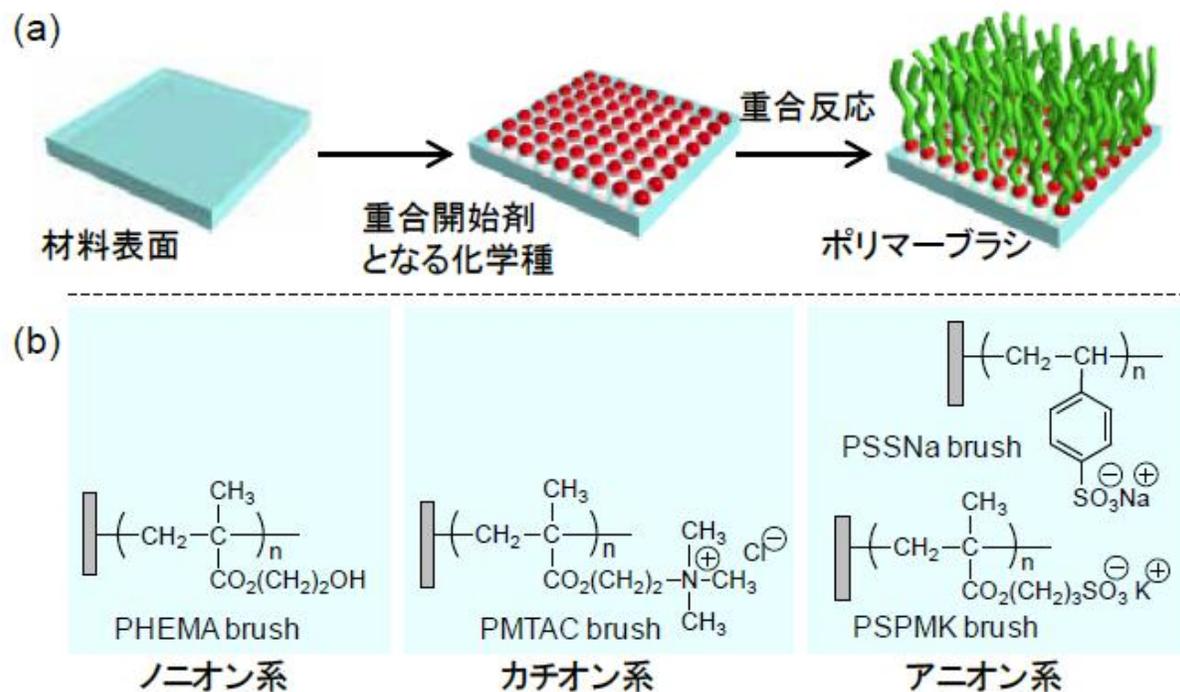
Fig.1 ハスの葉表面写真(左、中) および拡大した表面像 (右)

つまり，ポリマーなどでナノ・マイクロサイズのブラシ状構造を作れば，素材の撥水性以上に大きな撥水性を実現する事が出来る．



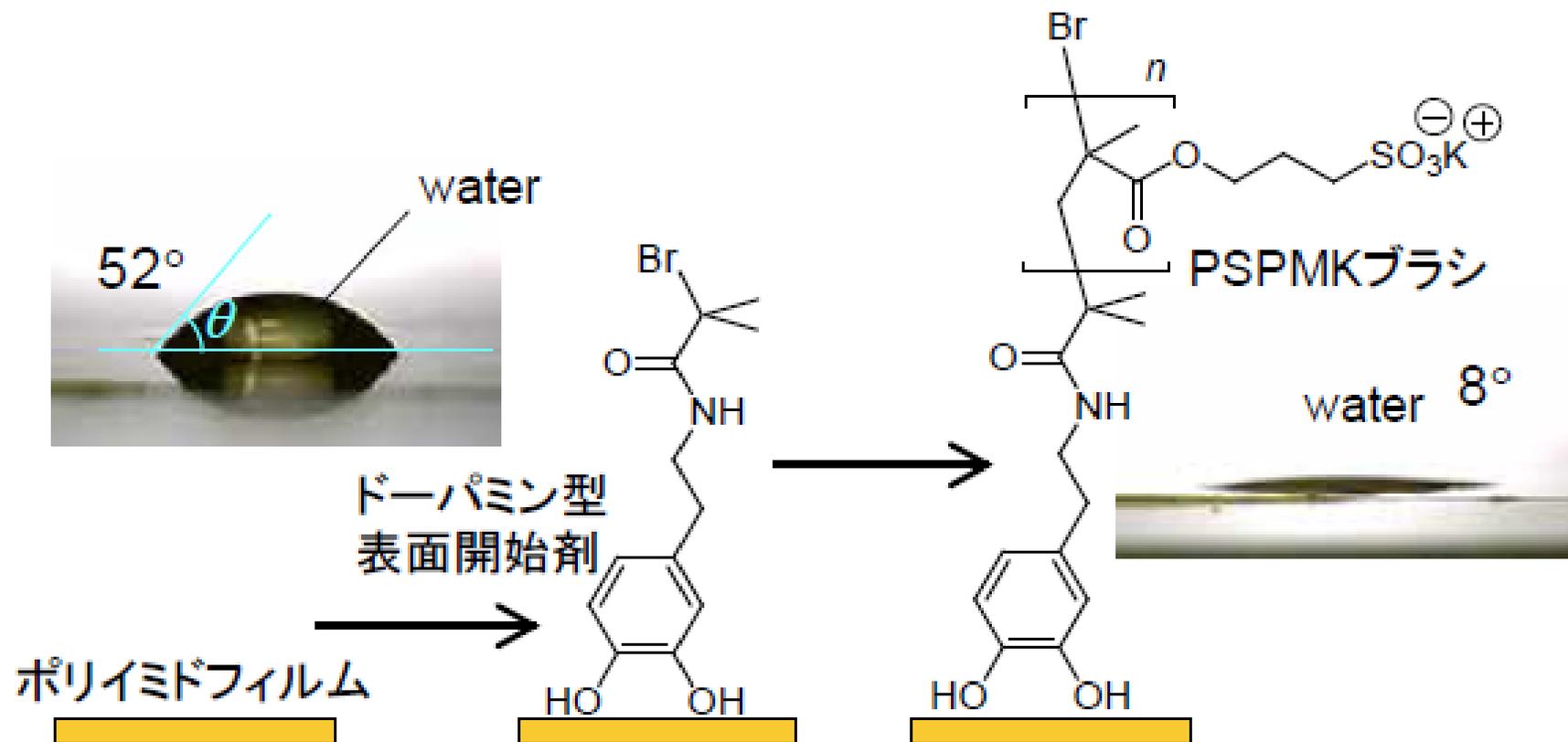
では今度は、超親水性はどうやったら実現できる？

→ 水によく馴染む置換基（水酸基やイオン性置換基等）が表面に来るようにすれば良い。



産総研による情報誌/情報配信「PEN」より

小林元康 「魚の体表に学ぶ防汚性：高分子電解質ブラシによるアプローチの動向」



産総研による情報誌/情報配信 「PEN」 より

材料表面にこれら撥水性や親水性を持たせるため、最初から撥水性/親水性の材料を使う以外にも、表面部分にだけそれらを重合させたり、真空中での放電によって表面の結合を強引に切りそこにフッ素置換系有機分子を導入したり（撥水性）、水を導入して水酸基を付けたら（親水性）、といった加工が利用されている。

コーティング剤などでは、

疎水性の場合、シリコーン系ポリマーやフッ素系ポリマー
親水性の場合、水酸基やイオンなどをもつポリマー

を表面に結合させることで、表面の疎水性や親水性を改善している。
(化学的に結合する場合や、薄いベース層を表面に結合させた後に
ポリマーを生やす場合など、実現法は多岐にわたる)

5. 接着

本日最後の話題は、接着である。

ほとんどの人は、接着剤を使ったことがあるだろう。

2つの界面をくっつける接着という現象は非常に古い歴史を持っているが、意外なことにそのメカニズムは現在でも完全には解明されていない。（大まかにはわかっているので、全く未知というわけでもないが）

ここでは、接着現象について簡単に説明する。

接着力には、主に3つ (+1) の起源があると言われている。

- ・ 機械的結合 (アンカー効果)
- ・ 化学的結合 (化学結合の形成)
- ・ 物理的結合 (ファンデルワールス力)

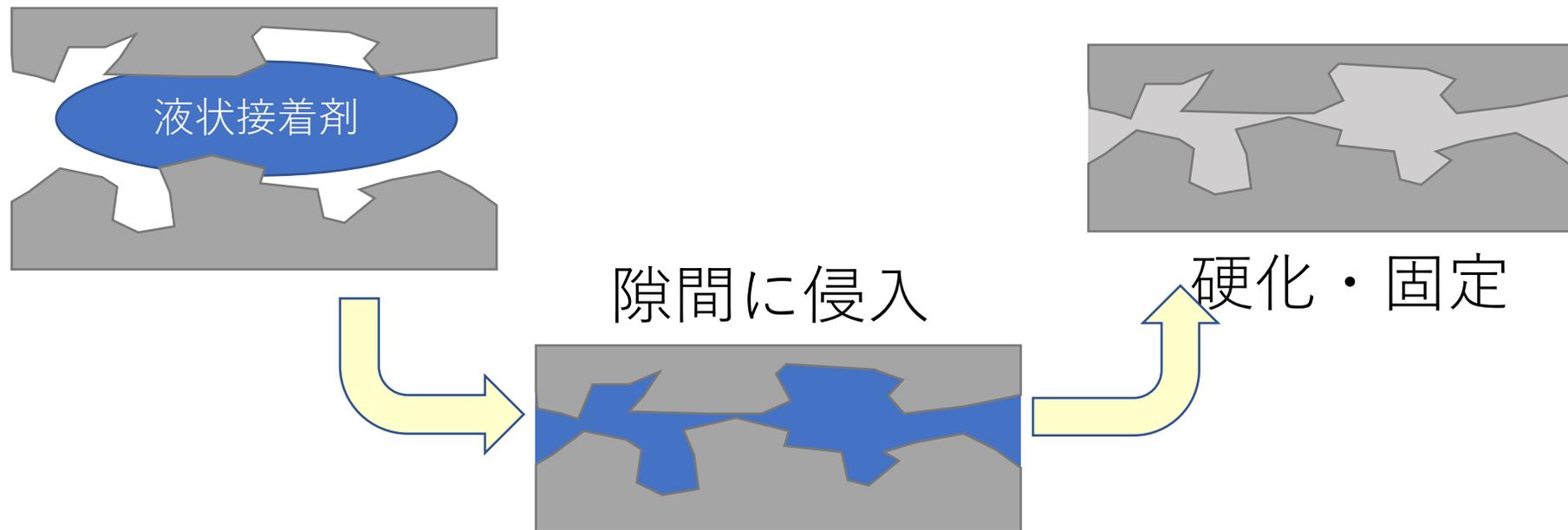
(+部分的な溶解/再析出による, ポリマー鎖の絡み合い)

※溶かしてくっつける系の接着剤. 古いプラモデル用とか.

1. 機械的結合（アンカー効果）

固体の表面は微視的に見るといくつもの凹凸があり，複雑な起伏を持っている。

液状の接着剤はこの隙間に侵入し，硬化後には凹凸に引っかかる「錨（アンカー）」として働く事が期待される。この力学的な「引っかかり」によって二つの面が固定されるというのが，接着剤の機械的結合である。



歴史的には、この「機械的結合説」が一番古い。

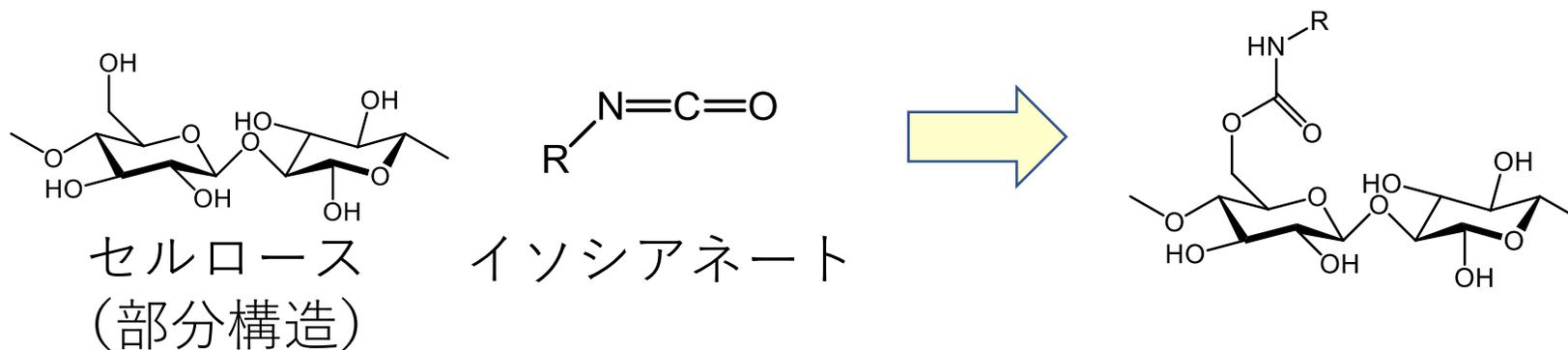
しかしながら、これだけで接着を説明するには、実際の接着剤による接着力が強すぎる（機械的結合から予想されるよりもはるかに強い）、という事も明らかとなり、また研磨した平滑な表面であっても接着できる事を説明できない。

従って、機械的結合も無いわけではないが、接着には他の力も大きく関わっているはずである。

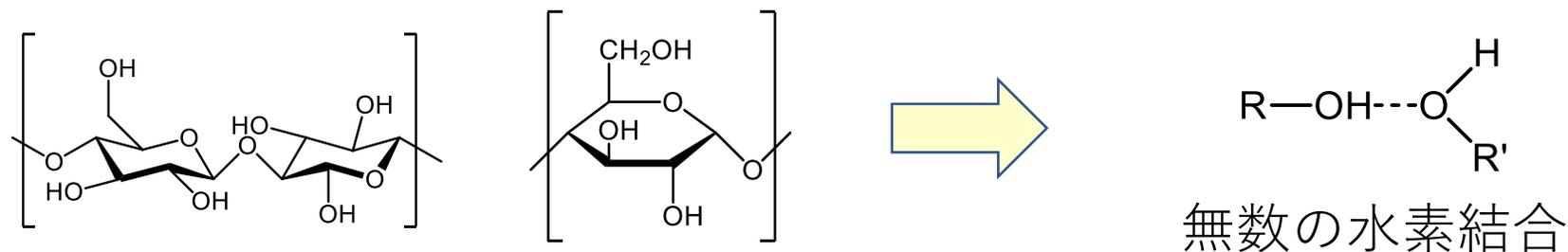
2. 化学的結合

一番強い接着力が実現できるのが、この化学的結合である。原理としては単純で、「接着物の表面と接着剤の分子が結合を作り、強固に固定される」というものになる。

例：木綿（セルロース）をイソシアネート系接着剤で接着



例：紙（セルロース）を糊（デンプン）で接着



確かにこれは非常に強い結合を実現できるのだが、

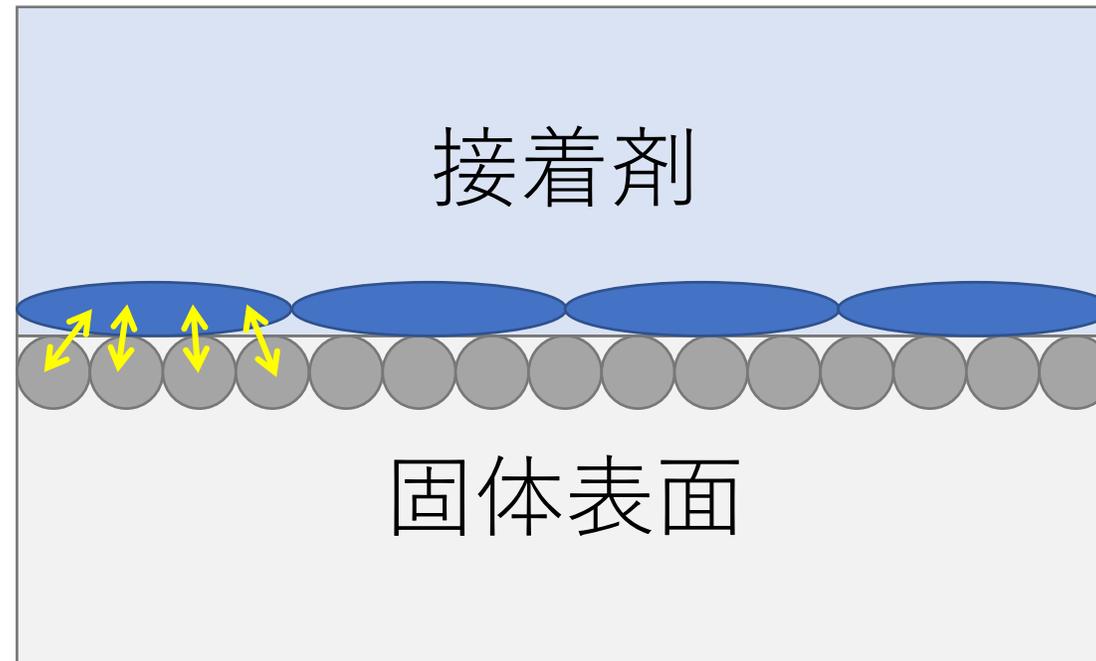
- ・ 反応するものとしか接着できない（実用上の制限）
 - 多くの場合では当てはまらない
- ・ 実際の接着力が、結合に比べるとだいぶ弱い
 - 接着力の起源としては、特殊な場合のみ該当

という事が知られている。

また、実際に化学結合ができる場合はそれほど多くはなく、水素結合のようなやや弱い「結合」を作っている場合が多いと現在では考えられている。

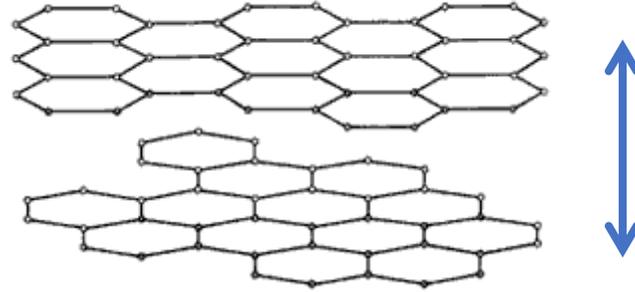
3. 物理的結合

ほとんどの接着剤は最初液体であるので、ぬれ性の良い表面には分子レベルでよく接触できる。この時固体表面の分子と接着剤の分子はふれあう距離になるため、両者の間にファンデルワールス相互作用（主に誘起双極子間の電氣的引力）が働くと予想される。



ファンデルワールスカって、そんなに強いのか？
→ 実は、相当強い

例えばグラファイトの層間の結合を考えると.....



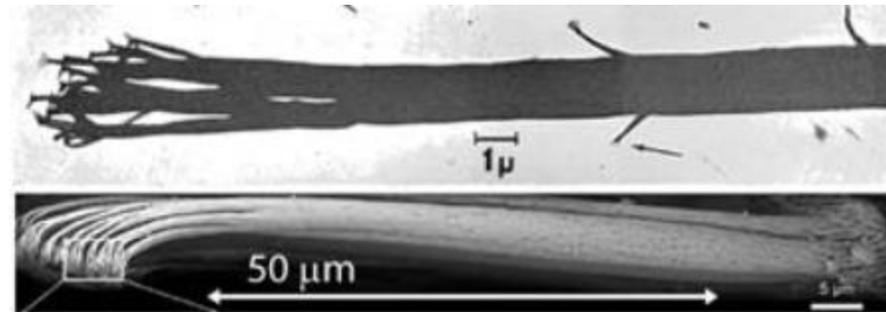
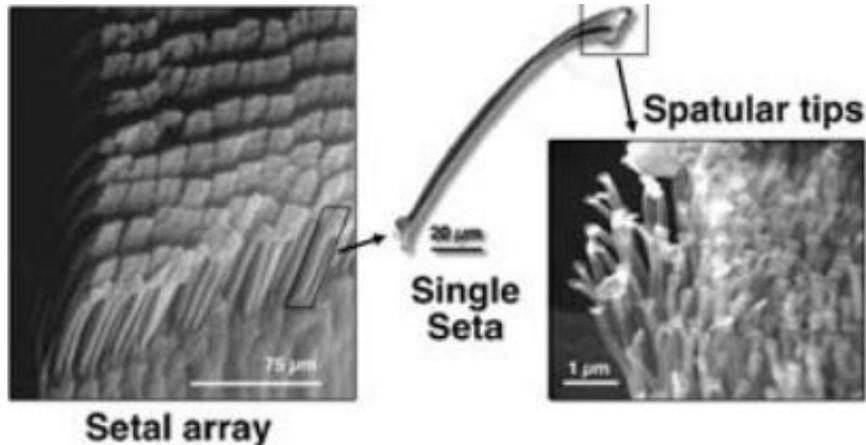
大雑把に計算すると、理想的には 1 cm^2 あたり1トン前後の重さを支えられる計算になる（現実には当然もっと低いが）。

※ファンデルワールスカは1原子あたり20-30 meV程度と知られている。これは 1 cm^2 あたり $3.66 \times 10^{-5}\text{ J}$ 。ファンデルワールスカは3-5 Å引き剥がすとほぼゼロなので、この距離で割って平均的な力とみなすとこの数値になる。

なお、ヤモリはこのファンデルワールス力を駆使する事で壁や天井に張り付いていると言われている。



ナノサイズの毛が対象に密着してくっつく。吸着力は強いが、端から順に剥がすと1本1本の力は（ファンデルワールス力なので）弱く、自在にくっつけたり剥がしたりできる。



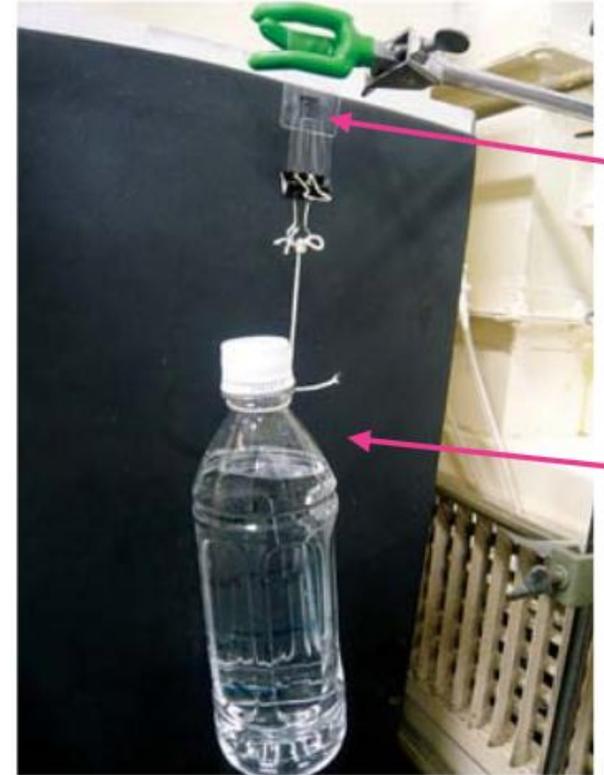
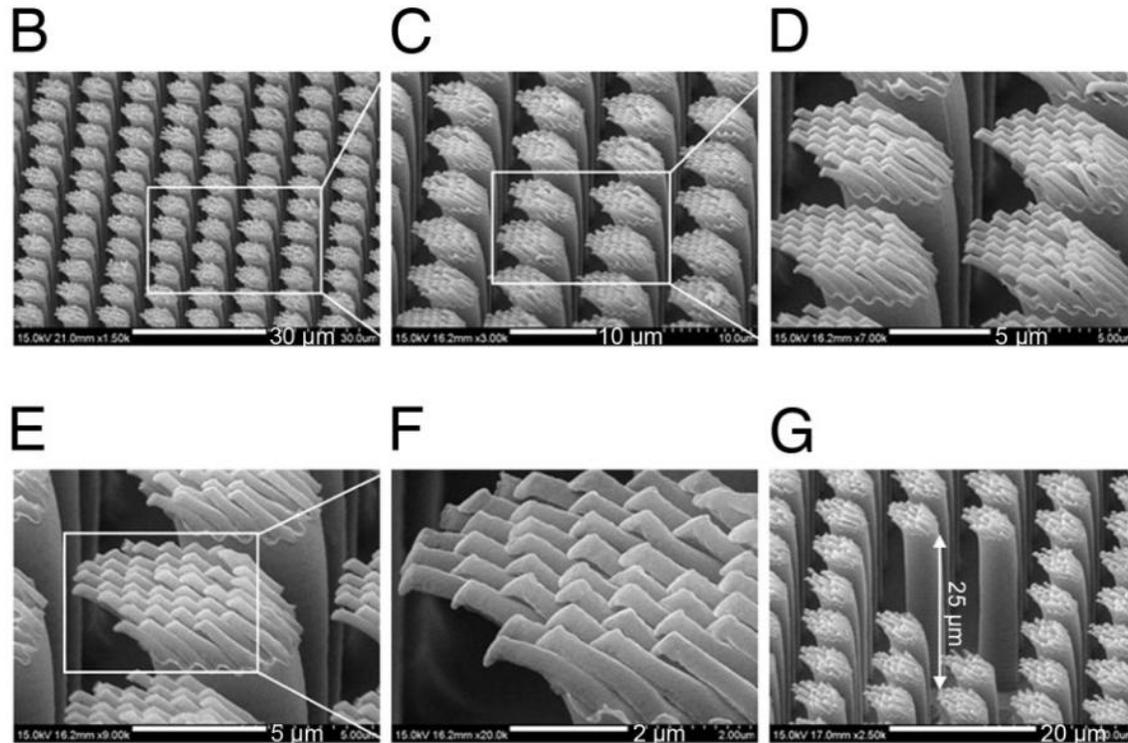
画像は以下より。

<http://www.lab.toho-u.ac.jp/sci/bio/cell-morph/research/>

<http://www.asminternational.org/documents/10192/19735983/amp17207p11.pdf>

http://people.seas.harvard.edu/~ymenguc/files/book_chapter_uncorrected_proof.pdf

同様の構造を人工的に作ると，何度でも貼ったり剥がしたりできる吸着性のテープを製造できる（biomimetics）。



(左) 韓国の研究者による吸着性のポリマーシート

<http://www.pnas.org/content/106/14/5639.full.pdf>

(右) 日東電工製，CNTを使って同様の構造を実現したテープ（1 cm²で500 gを釣り下げる）

http://www.nitto.com/jp/ja/others/press/2010/file/2009_90_11.pdf