

常温液体による固体の濡れ測定装置の試作および 洗剤水溶液-PTFE(テフロン)シート間の付着の仕事の測定

原 茂 太*・中 川 裕 介**・松 田 宗 久**

Apparatus for wettability measurement of room temperature liquid on solid substrate and measurement for work of adhesion between detergent solution and Polytetrafluoroethylene (PTFE, Teflon) sheet

Shigeta Hara, Yusuke Nakagawa and Munehisa Matsuda

An apparatus for measurement of contact angle at solid-liquid interface at room temperature was designed using a sessile drop (SD) method. A Maximum bubble pressure (MBP) method was also applied for measurement of surface tension for liquids used in this work. Contact angle of aqueous solution containing a commercial detergent on PTFE sheet decreased from 115° to 6° with increasing the concentration of detergent in the solutions, up to 1.6vol.%. In combination with surface tension determined by the MBP method, work of adhesion for detergent solution on PTFE sheet was calculated.

1. 緒言

液体が固体を濡らす現象は、自然界に数多く見られる。この現象は、固体最表面層の原子スケールでの変化に関わっており、表面の原子スケールでの変化が起こると、それに対応してマクロな固体—液体間の接触角の変化として容易に観察できる。筆者は、この方法を用いて、水素気流中でダイヤモンド(100)面、(110)面および(111)面上の溶融 Sn の接触角の温度による変化様子を観察した。温度を上昇させ、ダイヤモンド表面のダングリングボンドに吸着する水素の脱着温度に到達すると接触角は急速に低下し、更に昇温して黒鉛化温度に達すると接触角が大きく増加することを見出した。^{1, 2)} 接触角の変化が観察された黒鉛化の温度(1750K)については、他の方法による比較データはないが、水素脱着温度(1050K)については、他の方法で測定されている従来の報告値(1073-1273K)と良好に一致することが分かった。最近では、固体表面の評価や固体の表面状態の管理に、接触角の測定を行う例も数多く報告されている。しかしながら、雰囲気中におかれた固体の表面層は、周辺よりの原子スケールでのわずかな汚染にも無縁では無い。そこに、接触角測定の測定は容易であるが、その結果の解釈の難しさが存在する。本論文では、常温における接触角測定技術の確立のための第一歩として、代表的な接触角測定方法である静滴法の装置を作製し、代表的な撥水性材料である PTFE(テフロン)シート上の水滴の挙動を調べた。また、水滴の表面張力は、表面活性剤を加えることにより変化させた。また、その表面張力値は最大泡圧法の測定装置を作製して求めた。

2. 実験

* 機械工学科 ** 機械工学学生

2.1 静滴法による固体—液体間の接触角測定装置

本装置は、固体基板上への液滴の滴下装置、CCD カメラによる液滴画像の取り込み装置、および取り込まれた液滴画像の輪郭から接触角と表面張力を算出する画像解析装置から成り立っている。

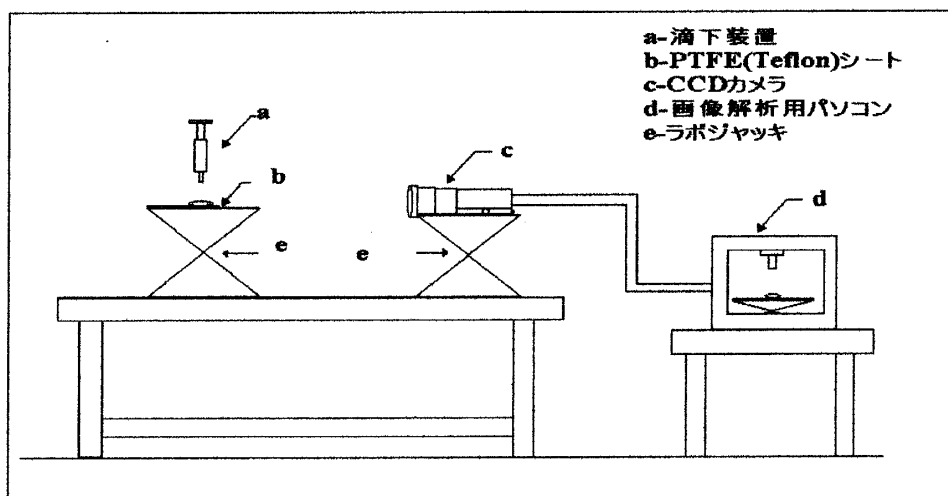


図1 静滴法による固体—液体間の接触角の測定装置の概略図

図1にはその概略を示す。滴下装置として、1.0mlのシリンジを用い、約0.1mlの液滴を基板上に作った。CCDカメラによりコンピュータに取り込まれた液滴画像のから、市販の画像解析ソフトウェアを利用して液滴の輪郭を座標をとって読み込んだ。読み取った液滴の形状がLaplaceの式に従うとして、Krylovらにより開発された計算機プログラム³⁾を利用して接触角と表面張力を同時に求めた。他方、水に界面活性剤を添加すると液滴はPTFEシート上を広がる。この場合は、液の形状が球体の一部であると近似した。その場合、接触角 θ は、液滴の基板上的広がり半径 x および最大高さ z を計測し、次式により求めた。

$$\cos \theta = (x^2 - z^2) / (x^2 + z^2) \quad (1)$$

2.2 最大泡圧法による常温液体の表面張力測定装置

測定液体の表面張力測定には、最大泡圧法を採用した。その概略を図2に示す。

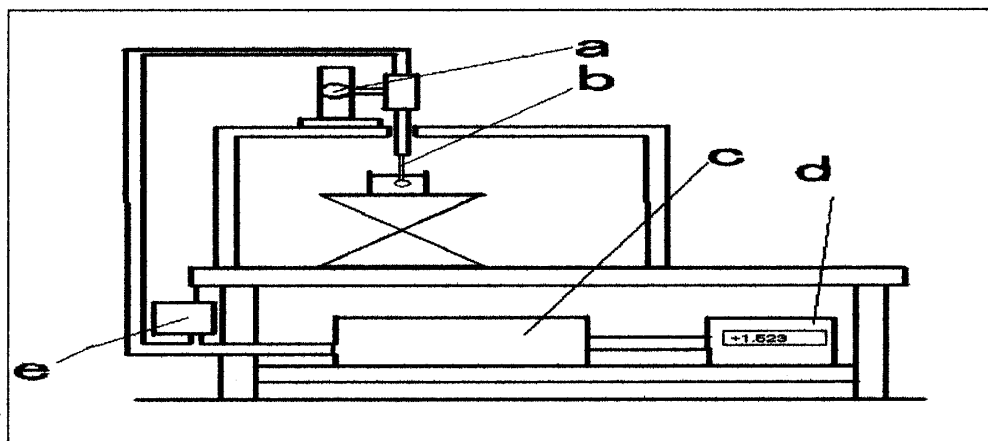


図2 最大泡圧法による測定液体の表面張力測定装置の概略図

本装置では、毛細管 b を測定液中に浸漬し、送気ポンプ e で空気を送り、液中に気泡を形成する。気泡が成長し、気泡膜が破壊するときには最大圧力を示し、このときには気泡内圧と気泡表面に働く表面張力が釣り合っている。最大圧力は、差圧伝送器(横河電機製 UNE-11 型) c とデジタル電圧計 d により計測されて記録される。今、カセットメータを用いて、毛細管の浸漬深さを変えて気泡破壊の際の最大圧力を測定すると、最大圧力は浸漬深さに比例して増加し、浸漬深さに対する圧力の増加から測定液の密度 ρ が求まる。この比例関係を測定液表面にまで外挿し、表面における気泡破壊の最大圧力 a を求めると、表面張力 γ は、次のシュレディンガーの式(1)により求められる⁴⁾。

$$\gamma = \frac{r(P_0)g}{2} \left[1 - \frac{2}{3} \left(\frac{rg\rho}{P_0} \right) - \frac{1}{6} \left(\frac{rg\rho}{P_0} \right)^2 \right] \quad (2)$$

ここで、 P_0 は気泡が表面で破れるときの最大圧力、 g は重力加速度、 ρ は測定液体の密度を示す。毛細管の半径 r としては、本測定に用いたガラス細管(内径 1.88mm、外径 3.3mm)は水溶液に対して濡れる系であることから内径を採用した。

2.3 測定用液体の調製

脱イオン水に市販の洗剤(界面活性剤濃度 41%)を加えて、1.64vol.%界面活性剤を含む母溶液を作った。この母溶液に脱イオン水を加えることにより 15 個の溶液サンプルを用意した。その組成を表 1 に示す。

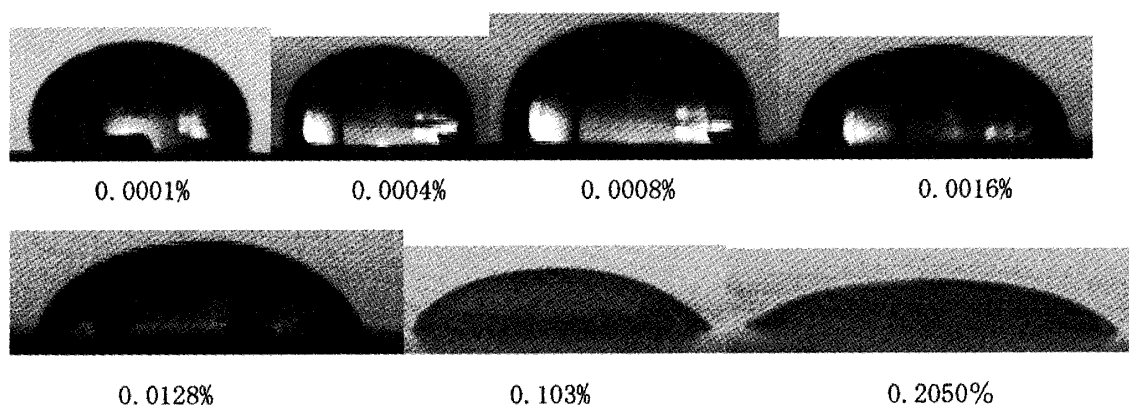
表 1 溶液試料中の界面活性剤濃度(vol.%)

試料番号	界面活性剤濃度	試料番号	界面活性剤濃度	試料番号	界面活性剤濃度
1	1.64	6	0.0513	11	0.00160
2	0.820	7	0.0256	12	0.000801
3	0.410	8	0.0128	13	0.000400
4	0.205	9	0.00641	14	0.000200
5	0.103	10	0.00320	15	0.000100

3. 結果および考察

3.1 表面活性剤を含む水滴と PTFE シート間の接触角

次の写真は、PTFE シート上の水滴の示す接触角の界面活性剤濃度による変化の様子を示している。



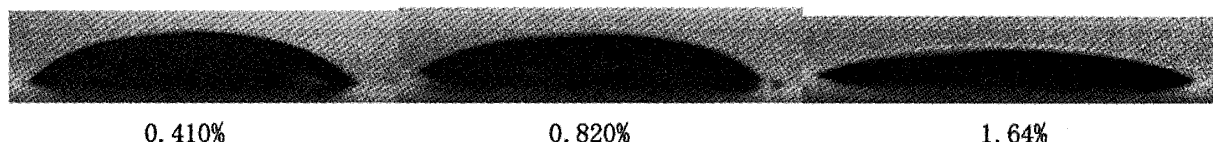


写真 界面活性剤の添加した水滴と PTFE シートとの接触角

図 3 は、液滴中の界面活性剤濃度による接触角の変化を示している。PTFE シート上の純水滴の示す接触角は 115° であるが、水滴に界面活性剤を加えると、その値は急激に減じ、濃度が 0.205vol.% になると接触角は 26° にまで低下する。表面活性剤濃度のそれ以上の増加では、接触角の減少は緩やかになり、界面活性剤濃度が 1.64vol.% では 6° に到達する。

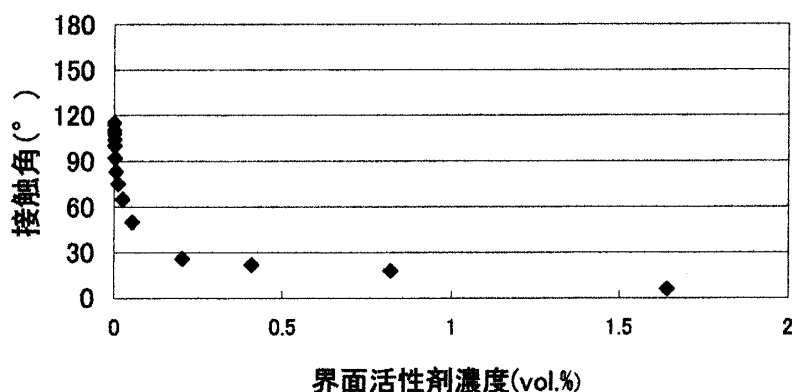


図 3 界面活性剤濃度の変化による液滴と PTFE シート間の接触角の変化

このように、界面活性剤の添加が PTFE シート上の液滴の広がり大きく寄与することが分かった。

3.2 界面活性剤を含む水溶液の表面張力

前節で、界面活性剤の添加が、PTFE シート上の液滴の広がり寄与することが明らかになった。そこで、界面活性剤を含む液滴の表面張力を最大泡圧法により定めた。その結果を図 4 に示す。

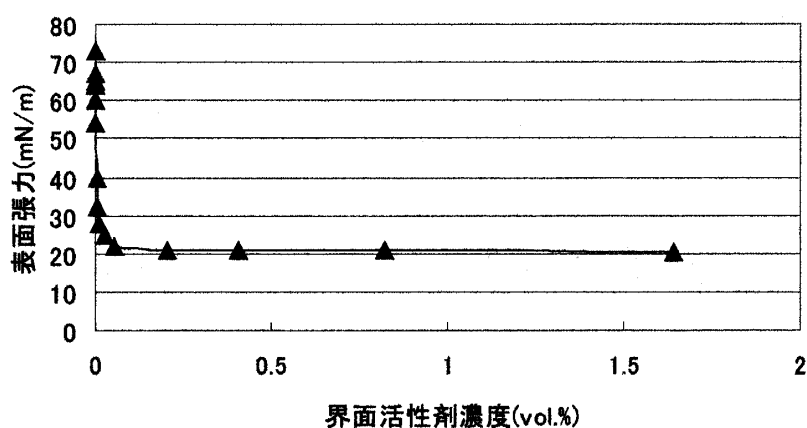


図 4 液滴の表面張力に及ぼす界面活性剤の寄与

ヤングの式(3)から明らかなように、接触角の変化には液滴の表面張力の変化が関与している。

$$\gamma_s = \gamma_{sl} - \gamma_L \cos \theta \quad (3) \quad \text{ヤングの式}$$

ここで、 γ_s 、 γ_L はそれぞれ固体シートおよび液滴の表面張力、 γ_{sl} は固体液滴間の界面張力、 θ は接触角である。

接触角に影響する因子として、液体の表面張力のほかに、固体の表面張力と固体・液体間の界面張力がある。そこで、ジスマンプロットを用いて PEFT シートの臨界表面張力を求めた。

3.3 PTFE シートの臨界表面張力

図 5 には、表面活性剤を含む水滴の PTFE シート上で接触角についてのジスマンプロットを示す。

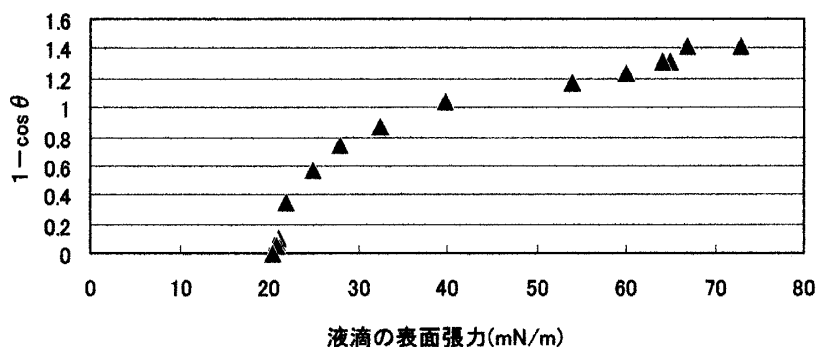


図 5 PTFE シート上の液滴についてのジスマンプロット

ジスマンプロットから得られる PTFE シートの臨界表面張力は 22mN/m であり、この値は北崎らの収録値 21.5mN/m⁵⁾ と良好な一致を示した。

3. 4 PTFE シートと界面活性剤を含む液滴間の界面張力

PTFE の臨界表面張力値を用い、ヤングの式の成立を仮定すると液滴と PTFE シート間の界面張力の値求めることが出来る。その計算結果を図 6 に示す。

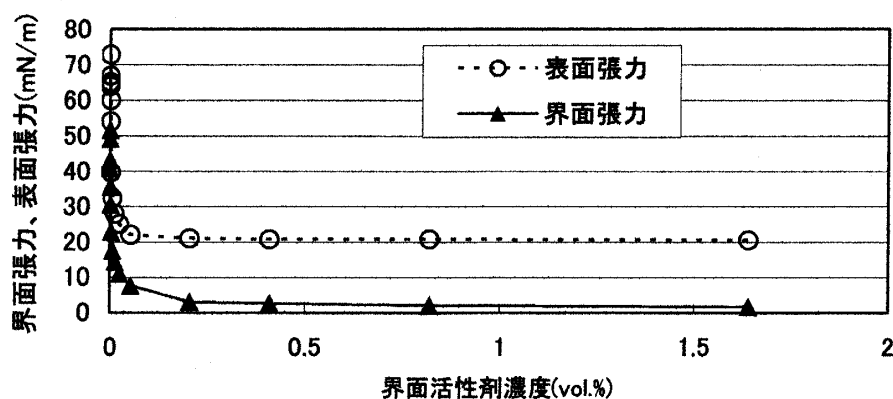


図 6 表面活性剤を含む液滴と PTFE 間の界面張力

界面活性剤を含む液滴と PTFE 間の界面張力は、表面張力の変化と類似して、純水についての 52mN/m から界面活性剤濃度が増すと急激に減少し、1.64vol.%界面活性剤を含む液滴との界面では、1.7mN/m にまで減少することが分かる。

3. 5 PTFE シートと界面活性剤を含む液滴間の付着の仕事

付着の仕事 W_{ad} は、式 (4) に示すように界面を形成している 2 相が、分離されて元の 2 つの表面に分かれるために必要な仕事と定義され、2 相の接着強さの尺度として用いられる。

$$W_{ad} = \gamma_s + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (4)$$

$$= \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad (5)$$

通常、付着の仕事は、式 (4) とヤングの式 (3) とを組み合わせたヤング・デュプレの式 (5) を使って、測定可能な値から求める場合が多い。式 (5) により計算された付着の仕事を図 7 に示す。

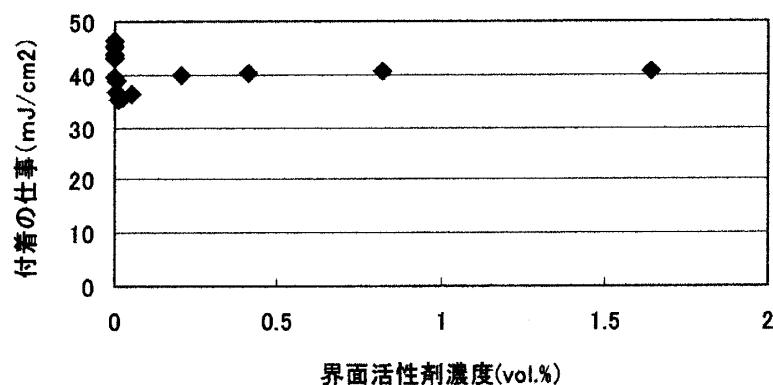


図 7 界面活性剤濃度による付着の仕事の変化

図 7 から明らかなように、界面活性成分を含む水滴と PTFE 間の付着の仕事は、界面活性剤濃度に余り依存せず、 40 mJ/cm^2 の値を示す。すなわち、界面活性成分の添加は、濡れ性の改善には寄与するが、液滴と PTFE シート間の接着強度の改善には寄与しないことが分かった。

4. まとめ

静滴法に基づく固体表面における常温液体の濡れ測定装置と最大泡圧法を利用した常温液体の表面張力測定装置を作製した。これらの装置を用いて、界面活性剤を含む水溶液と PTFE シート間の付着仕事、界面張力などの界面性質と界面活性剤濃度との関係について調べた。界面張力は、表面張力と同様に、界面活性成分濃度が増すと急速に減少して零に近づいた。付着の仕事は、界面活性剤濃度に依存せずほぼ一定値を取った。

文献

1. K. Nogi, S. Hara, K. Ogino, Proc. Int. Conf. High Temperature Capillarity, (1994), pp.28-32
2. K. Nogi, M. Nishikawa, H. Fujii, S. Hara, Acta Mater. Vol. 46, No. 7 (1998), pp. 2305-2311
3. A. S. Krylov, A. V. Vvedensky, A. M. Katsnelson, A. E. Tugovikov, J. Non-Cryst. Solid, Vol. 156-158 (1993), pp. 845-848
4. 田中敏宏、原茂太、金属 第 69 巻 7 号 (1999), pp. 629-636
5. 北崎寧昭、畑敏雄、日本接着学会誌、第 8 巻 3 号 (1972), pp. 131-141

(平成 17 年 12 月 3 日受理)