

2.2.3 表面撥水性評価技術

シリコンなどの高分子材料の利点として、材料表面の撥水性が良好であることを指摘することが多い。本章では撥水性の評価技術について述べる。(1),(2)

(a) 水滴の接触角による撥水性の評価

図 2.2.3.1 に示すように、表面張力により大気中ではほぼ球形である液体の小滴を、固体表面上に接触させると、水滴は球状から水膜状までの形状の中で、表面自由エネルギーや重力などのつり合いで、ある平衡状態をとる。図 2.2.3.1 のように固体面が水平にあり、その上に水滴を滴下した場合には、重力による水滴の変形が無いとすると、水滴の表面と固体・液体界面の接触角(contact angle) θ は、表面張力などの自由エネルギーの固体表面での平衡条件により、次のヤングの式(Young's equation)で表される。

$$\gamma_L \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (2.2.3.1)$$

ここで、 γ_L 、 γ_S 、 γ_{SL} のLは液体、Sは固体を意味し、それぞれ大気中の液体及び固体の表面エネルギー（表面張力）と固液2相間の界面エネルギーである。

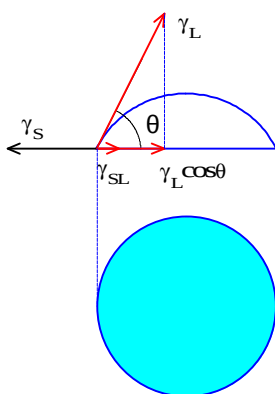


図 2.2.3.1 水滴の接触角と表面エネルギー

接触角は目視や画像計測により求めることができる。水滴が球の一部と見なせる場合には、接触角は水滴の頂点の高さをh、水滴の半径をaとすれば、 $\theta = 2\arctan(h/a)$ により求めることができる。また、水滴が重力の作用で扁平になっている場合には、

$$\cos \theta = 1 - \frac{\rho g h^2}{2\gamma_L} \quad (2.2.3.2)$$

として求めることができる。ここで、 ρ は液体の密度、 g は重力加速度である(3)。

また、図 2.2.3.2 のように、固定した試料を傾斜させ、液滴が滑り始める時止め、そのときの各角度を求める方法がある（転落法）。前進接触角 θ_A と後退接触角 θ_R の差や後退接触角の大きさは、試料表面の劣化状態の進展に対応して、それぞれ拡大したり低下したりすることが多く、撥

水性低下現象の評価に多く用いられている。試料面は水平のままとして、固体表面上に形成した水滴の体積の一部を吸引する（100 μ l → 50 μ l）ことにより、水滴の接触面が小さくなりつつあるときの接触角を求め、後退接触角として評価する方法もある。

以上とは逆に液体中に固体を接触させることにより、図 2.2.3.3 に示すようにメニスカスを用いて接触角を測定する方法もある（傾斜法）。試液中に測定体を立て、徐々に傾斜させ、左面にメニスカスが無くなった時止め、そのときの θ を測定する。棒状の物体が適する。また、図 2.2.3.4 に示すように、半径rの一様な太さの試料をhの深さまで水に浸し、Pの揚力を上向きに支えて釣り合わせた場合

$$P + \pi r^2 \rho g h = M + 2\pi r \gamma_L \cos \theta \quad (2.2.3.3)$$

となる。ただし ρ は水の密度、Mは試料に作用する重力、 g は重力加速度である。従って、

$$\gamma_L \cos \theta = (P + \pi r^2 \rho g h - M) / 2\pi r \quad (2.2.3.4)$$

この式から $\gamma_L \cos \theta$ すなわち θ が求められる（佐々木法）。Wilhelmy 法はプラチナプレートが気液界面に接触するときの、この液中への引き込み力（2.2.3.3 式の $2\pi r \gamma_L \cos \theta$ ）を測定し、 γ_L を求めるものである。

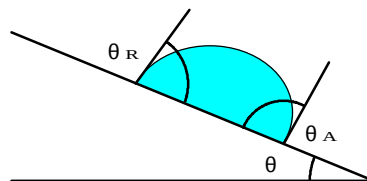


図 2.2.3.2 転落法による接触角の測定

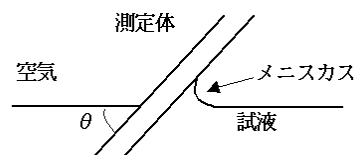


図 2.2.3.3 メニスカスによる接触角の測定

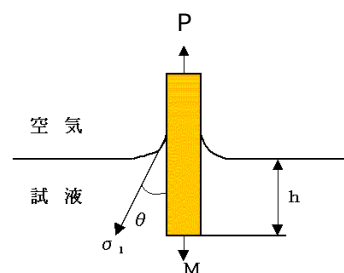


図 2.2.3.4 佐々木法による接触角の測定

(b) 動的接触角法による撥水性の評価(4)

動的接触角(Dynamic Contact Angle: DCA)法は固体試料の表面セグメントの配向性及びその緩和現象を測定する優れた手法である。表面分子挙動を特徴づける固体材料側鎖の表面環境変化に対応した配向性及び配向速度(緩和)を評価できる。これは、表面張力測定法の一つである wilhelmy 法を応用して DCA を測定するものである。原理的には試料周囲にかかる荷重、すなわち湿潤張力を求めている。従って試料を液中に浸漬した直後から任意の時間までの湿潤張力変化で前進過程の緩和、さらに一定時間、液中に浸漬してから引き上げた状態での同変化から後退過程の緩和を測定する。

試料板を液体に沈める過程で得られる接触角は前進接触角(θ_A)、引き上げる過程でのそれは後退接触角(θ_R)である。 θ_A と θ_R は通常、同じ値はとらずヒステリシスを生じる。この理由は表面の汚れや凹凸、表面構造の不均質性などによる。また、 θ_A 、 θ_R は測定環境(ここでは空気-水界面の位置)の変化による、試料表面構造の動的な分子、セグメント応答に大きく依存する。

前進過程と後退過程の力のつり合いは、

$$\begin{aligned} F_A(t) &= C \gamma_L \cos \theta_A - F_b \\ &= C (\gamma_{S,A} - \gamma_{SL,A}(t)) - F_b \quad \cdots (2.2.3.5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F_R(t) &= C \gamma_L \cos \theta_R - F_b \\ &= C (\gamma_{S,R}(t) - \gamma_{SL,R}) - F_b \quad \cdots (2.2.3.6) \end{aligned}$$

ここでCは試料周囲長、 γ_L は液体の表面張力、 γ_S は試料板の表面張力、 γ_{SL} は試料板と水の間の界面張力、 F_b は浮力、添え字のA、Rはそれぞれ前進、後退を示す。(2.2.3.5)式は試料が水中に浸漬された部分で水との界面張力 γ_{SL} が小さくなるように親水性セグメントが再配向するので γ_{SL} は時間の関数となり $\gamma_{SL,A}$ は減少する。従って $F_A(t)$ は時間と共に増加する。一方(2.2.3.6)式では空気中に引き上げられた試料表面は初期には水中で水和していたため高い表面張力 γ_S をもつが、次第に疎水性セグメントが再配向するために時間と共に $\gamma_{S,R}$ は減少し、 $F_R(t)$ も減少する。

(c) 撥水画像による撥水性の評価(5)

STRI法(スプレー法またはHC法)はSTRI(Swedish Transmission Research Institute)により提唱された方法で、試料表面に水霧をスプレーして、試料の撥水状況を上から見て、水滴の輪郭形状や分布状態によって撥水性クラス(Hydrophobicity Classification)を表2.2.3.1の様な数段階に分けて評価するものである。図2.2.3.5にはこのHC1-HC6の様子を示す。この方法を用いれば、劣化後の試料表面が荒れ、表面状態が均一でなくなり測定場所の影響が大きくなった状態でも、(a)の接触角が測定点のみの撥水性を示すことや、(b)の動的接触角が試料の接水面の平均を示してしまうという欠点を克服できる。

(d) コンピュータによる撥水画像処理による撥水性の評価

コンピュータを用いて撥水性を画像計測する場合、水滴の大きさ(面積S)と真円度(円形度合い)を測定すれば良いことが、図2.2.3.5より示唆される。真円度 f_c は真円が最大の1として、

$$f_c = 4\pi \frac{S}{L^2} \quad \cdots (2.2.3.7)$$

表 2.2.3.1 撥水性のクラス分類(HC)の基準

HC	定 義
1	個別の水滴のみが形成される 大多数の水滴の θ_r が、 $\theta_r=80^\circ$ かそれ以上である
2	個別の水滴のみが形成される 大多数の水滴の θ_r が、 $50^\circ < \theta_r < 80^\circ$ である
3	個別の水滴のみが形成される 大多数の水滴の θ_r が、 $20^\circ < \theta_r < 50^\circ$ である 普通これらは、もはや円形をとどめていない
4	個別の水滴と、濡れた細路(水の流れた跡)の形成がみられる(この状態では $\theta_r=0^\circ$ である) 完全に濡れた部分のおおのほは 2 cm^2 以内である。またそれらの合計は、テスト範囲の90%以下である
5	いくつかの完全に濡れた部分が 2 cm^2 以上となるが、それらの合計はテスト範囲の90%以下である
6	濡れた部分が90%以上となる。すなわち、少しは濡れていない部分(点状やトレース状)がみられる
7	テスト範囲を完全に濡れた水膜が覆い続けている

θ_r : 後退接触角

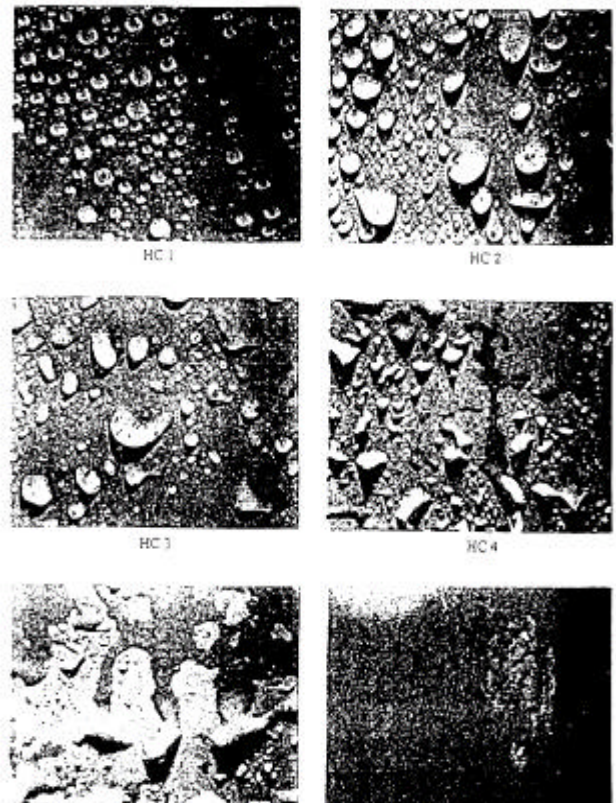


図 2.2.3.5 STRI 法における典型的な撥水性クラス

で求めることができる。ここで、 L は水滴の周囲長である。コンピュータで画像計測をする場合には画像のデジタル化に伴う量子化誤差の影響を考慮する必要があり、あまり画像分解能を高くすると、計算処理に時間を多く要するが、少なくとも真円度の計算に誤差が多くなることに注意が必要である。対象となる画像中の水滴の数については図 2.2.3.5 程度を目安とすると良い。

水滴形成条件と画像取り込み条件を一定とする場合には、撥水性の低下が進むにつれて、まず、水滴の大きさが増加する。同一体積の水滴の接触角と見かけの面積の関係を図 2.2.3.6 に示す。接触角が 90 度を堺にそれぞれ矢印の示す方のグラフとなる。これより、撥水性が低下し接触角が小さくなると、水滴の面積は急激に増加する。噴霧法により撥水表面を形成する場合には、撥水性の低下につれて水滴の体積も急激に増加するため、この水滴面積の増加はより顕著となる。

また、撥水性が低下すると、固体表面の場所による撥水性のばらつきの影響が顕著となり、水滴は大きさの増加と共にその真円度を低下させていく。その様子を図 2.2.3.7 に示す。界面活性剤や水滴の着色による、噴霧水表面張力の低下の有無に因らず、撥水性の低下と共に真円度は低下

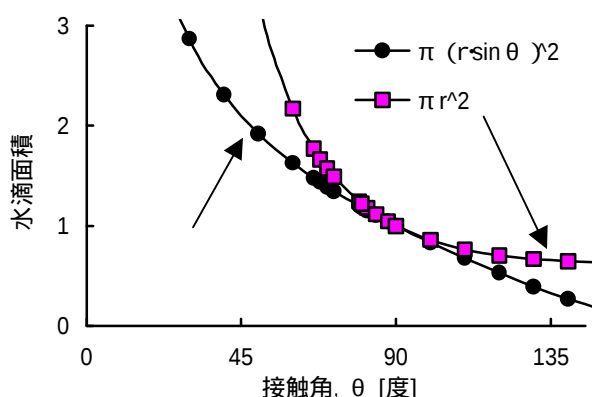


図 2.2.3.6 同一体積の水滴の接触角と見かけの面積

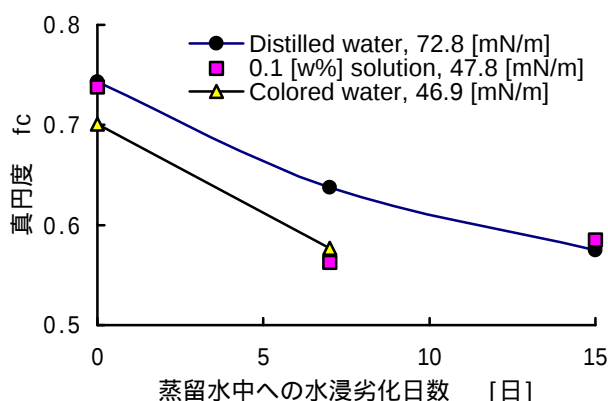


図 2.2.3.7 水浸劣化時の SIR 上の水滴の真円度

している。なお、撥水性がかなり低下すると、取り込み画像中の水滴の数が少なくなり、真円度の平均的な評価が困難となる。従って、STRI 法は撥水性の低下の大きい場合の評価に適し、画像解析は撥水性が良好な状態でのわずかな変化の評価により適する。

(e) 表面自由エネルギーによる撥水性評価

接触角や撥水画像による撥水性の評価は、結局は表面自由エネルギーを評価していることとなる。撥水性の低下は固体面の表面エネルギーの増加を意味するものであるが、液体の表面エネルギー（表面張力）が低下しても、見かけ上の撥水性は低下する。図 2.2.3.8 は界面活性剤を蒸留水に加え、水滴の表面張力を変化させた場合の接触角の測定結果である。図中の波線は後述する HME 式で予想した結果である。水滴の表面張力の低下により、接触角は大きく低下していくことがわかる。SIR などの低表面エネルギー油分（一般に低分子量成分であるため LMW と呼ばれる）を含む高分子は、固体表面に LMW が拡散することにより表面エネルギーを低下させ、撥水性を増加させるが、この LMW 成分が水溶性を有すると、液滴の表面張力も低下させてしまうため、逆に撥水性を低下させることとなる。塩分の結晶などの付着した表面は、完全に親水性となるはずであるが、LMW 成分は SIR などに比べてより表面エネルギーの大きな塩分の結晶を覆うため、LMW が水滴中に溶出しな限りは、かえって撥水性が向上することとなる。

表面エネルギーはこの他にも、温度上昇により大きく低下する。蒸留水の温度と表面張力の関係を図 2.2.3.9 に示す(6)。STRI 法等の霧のスプレー状態も、水の温度変化により変化してしまうため、屋外環境等での撥水性の時間的変化測定時の、結果のばらつきの一因となる。

(f) 表面自由エネルギーの評価方法(7)

水などの分子構造にダイポールモーメントを有する物質の表面エネルギーは、固体・液体とも、その分散成分 (γ_{SD} 、 γ_{LD}) と非分散成分 (γ_{SH} 、 γ_{LH}) を用いて次のように表される。

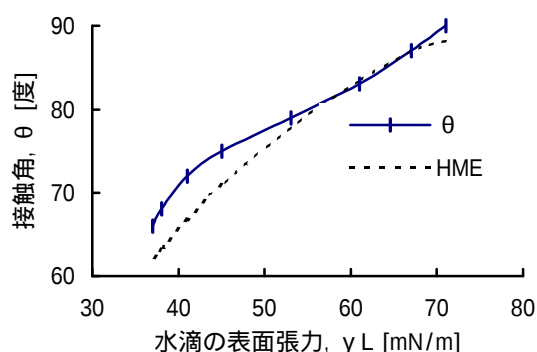


図 2.2.3.8 水滴の表面張力と接触角の関係

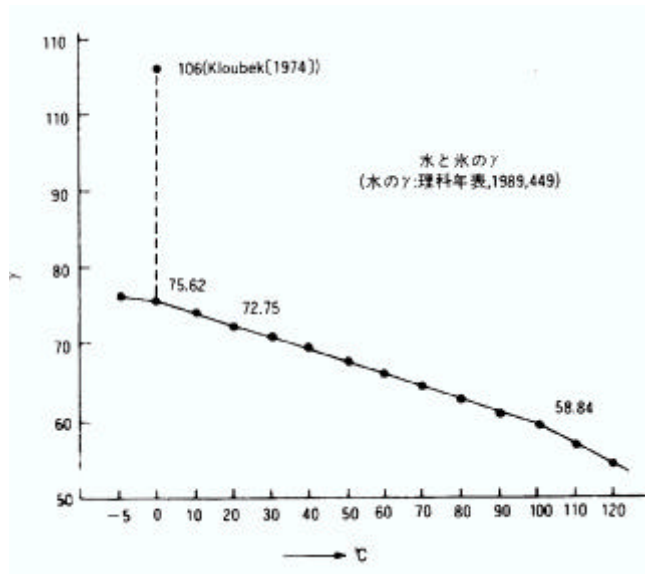


図 2.2.3.9 水の温度と表面張力の関係

$$\gamma_S = \gamma_{SD} + \gamma_{SH} \quad \cdots (2.2.3.8)$$

$$\gamma_L = \gamma_{LD} + \gamma_{LH} \quad \cdots (2.2.3.9)$$

これらの関係から、水(72.8=22.1+50.7 [mN/m])とヨウ化メチル(methylene iodide: 50.8=44.1+6.7 [mN/m])など、表面エネルギーが既知の2種類の液体の2つの接触角を用いて、次に示す調和平均式(HME)や幾何平均式(GME)により固体表面の自由エネルギーを決定することが可能である(7)。

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \frac{4\gamma_{SD}\gamma_{LD}}{\gamma_{SD} + \gamma_{LD}} - \frac{4\gamma_{SH}\gamma_{LH}}{\gamma_{SH} + \gamma_{LH}} \quad \cdots (2.2.3.10)$$

水は非分散成分が大きいので、固体の表面エネルギーのうち、特に γ_{SH} の増加が接触角、すなわち撥水性を低下させると考えられる。ナイロン、EPDM および SIR に対して、上記手法で求めた表面エネルギーと蒸留水の接触角との関係を図 2.2.3.10 に示す(8)。撥水性の低下は主に γ_{SH} の増加に因ることが確認できる。この場合、劣化は塩水中への試料の水浸により実施しており、表面エネルギーの大きな水分の固体試料中への吸収と、塩分の表面への付着などが固体表面エネルギーを増加させたものと考えられる。なお、水浸液の塩分濃度の増加は液体の導電率を大きく増加させるが、界面活性剤と異なり、液体の表面張力はほとんど変化させない。

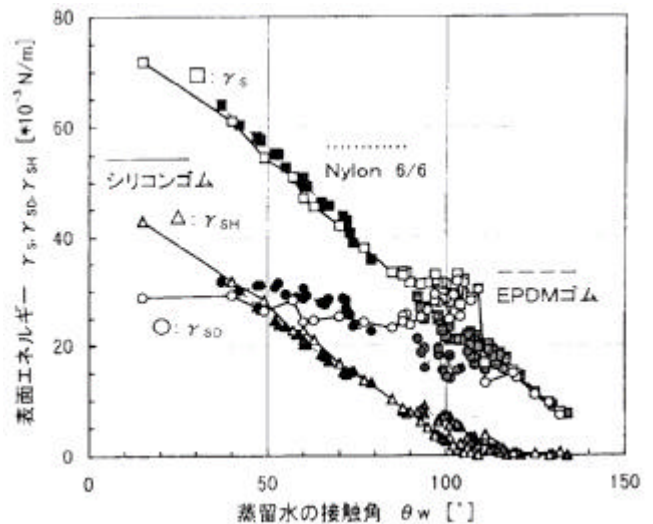


図 2.2.3.10 蒸留水の接触角と表面エネルギーの関係

- (1) 電気学会「複合絶縁の界面現象とその評価」電気学会技術報告第 694 号(1988)
- (2) J.N.Israelachvili 著、近藤ノ大島訳；「分子間力と表面力」、朝倉書店、(1995)
- (3) 丸井 他、「表面と界面の不思議」、工業調査会
- (4) <http://www.gifu-u.ac.jp/~tech2/dca.html>
- (5) Swedish Transmission Research Institute, "Hydrophobicity Classification Guide", Guide 1, 92/1 (1992)
- (6) 井本 稔、「表面張力の理解のために」、高分子刊行会
- (7) S.Wu; "Polymer Interface and Adhesion", Marcel Dekker, Inc., p.98-104, p.169-181 (1982)
- (8) 所:「高分子電気絶縁材料の撥水生と表面自由エネルギー」、岐阜工業高等専門学校紀要、35,135-142 (2000)