

# 低表面エネルギー化合物“フッ化黒鉛” の湿潤熱

渡辺信淳\*, 竹中啓恭\*\*

## 1. はじめに

フッ化黒鉛(CF)<sub>n</sub>は種々の特性を有し、固体潤滑剤、電池活物質、表面処理剤などの新しい工業材料として注目されつつある<sup>1)</sup>。中でも著しい特性の一つは、非常に濡れにくい性質である。この性質は各々の工業的用途に密接に関連し、また、熔融塩電解における陽極効果の原因<sup>2)</sup>ともなっている。このような見地からフッ化黒鉛の表面物性に関する研究は極めて興味深い<sup>3)</sup>が、著者らの研究<sup>3,4)</sup>以外ほとんどなされていない。ここではフッ化黒鉛の湿潤熱測定結果を中心にそのユニークな特性を紹介したい。

## 2. フッ化黒鉛の低表面エネルギー

湿潤熱測定の結果を表1に示す。なお、比較のためにテフロン<sup>5)</sup>、グラフオン<sup>6)</sup>の値も示した。フッ化黒鉛の湿潤熱は非常に小さく、従来代表的な低表面エネルギー物質とされているテフロンよりさらに数十%小さい。図1に湿潤熱と湿潤液分子の双極子モーメント( $\mu$ )の関係を示す。酸化チタンやシリカなどの極性表面固体では、固体表面の静電場と液体分子の双極子との相互作用によって湿潤熱が $\mu$ の増大とともに直線的に増加する<sup>7)</sup>が、フッ化黒鉛の場合、テフロン、グラフオンと同じく湿潤液

表1 数種の液体中におけるフッ化黒鉛の湿潤熱 (25°C),  $-\Delta H_i/\text{erg cm}^{-2}$

液体	Graphite fluoride	Teflon	Graphon
n-Butyl alcohol	36	56	114
Methyl alcohol	42	—	102
Cyclohexane	32	—	—
Carbon tetrachloride	35	—	115
1-Nitropropane	—	54	—
n-Butylchloride	—	56	106
Water	<0	6	32

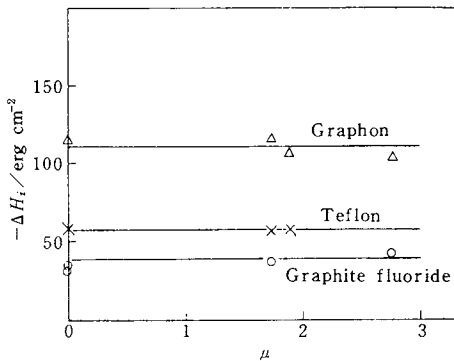


図1 液体の双極子能率 $\mu$ (デバイ単位)と湿潤熱 $-\Delta H_i$ との関係

の $\mu$ に依存しない。このことからフッ化黒鉛は無極性表面固体で、湿潤液との相互作用は分散力のみと考えられる。さて、湿潤熱( $-\Delta H_i$ )からGoodらの提案した次式<sup>8)</sup>によって表面全エネルギー( $\epsilon_s$ )を求めることができる。

$$\epsilon_s = \frac{(\epsilon_l - \Delta H_i)^2}{4 \epsilon_l \Phi^2} \quad (1)$$

ここに、 $\epsilon_l$ は液体の表面全エネルギー、 $\Phi$ はある定数であり、分散力のみ働く系では $\Phi$ は0.9~1の値をとる。(1)式からテフロン、黒鉛についてそれぞれ56~69 erg/cm<sup>2</sup>, 120~150 erg/cm<sup>2</sup>の値<sup>8)</sup>が得られている。同様に求めたフッ化黒鉛の $\epsilon_s$ は38~47 erg/cm<sup>2</sup>( $\Phi=0.9\sim 1$ )となりテフロンよりかなり小さい。また、次式<sup>9)</sup>により $\Phi=0.9$ として求めた界面エネルギー( $\epsilon_{sl}$ )は10~12 erg/cm<sup>2</sup>となり、液状フルオロカーボン-水素系液-液界面についての実測値<sup>9)</sup> 7.5~12.9 erg/cm<sup>2</sup>に比べて妥当な値と考えられる。

$$\epsilon_{sl} = \epsilon_s + \epsilon_l - 2\Phi\sqrt{\epsilon_s \epsilon_l} \quad (2)$$

一方、接触点( $\theta$ )に関して、Fowkesの分散力による取扱い<sup>10)</sup>から次式が成立する。

$$\cos \theta = -1 + 2\sqrt{\gamma_s^d} \cdot \frac{\sqrt{\gamma_l^d}}{\gamma_l} \quad (3)$$

ここに、 $\gamma_s^d$ ,  $\gamma_l^d$ はそれぞれ固体、液体の分散力に起因する表面自由エネルギーである。(3)式は $\sqrt{\gamma_l^d}/\gamma_l$  既知の液体を用いて接触角を測定すれば $\gamma_s^d$ を求めうることを示している。フッ化黒鉛は一般に微粒子粉末のため、接

$$\mu \doteq 3.3356 \times 10^{-18} \text{ cm}, \quad \text{mmHg} \doteq 133.322 \text{ Pa}$$

\* 京都大学工学部工業化学教室：京都市左京区吉田本町 Nobuatsu Watanabe: Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University

\*\* 工業技術院大阪工業技術試験所：池田市緑ヶ丘1-8 Hiroyasu Takenaka: Government Industrial Research Institute, Osaka

触角測定に適した均一な固体表面をつくるのが困難である。筆者らはブロック状の天然黒鉛の平滑面をフッ素化（フッ素ガス圧210 mmHg, 温度520℃）することによって得たフッ化黒鉛表面上で接触角測定を行なった。水, グリセリン, ホルムアミドに対して測定した  $\cos \theta$  と  $\sqrt{\gamma_l^d} / \gamma_l$  のプロットの傾きから求めた  $\gamma_s^d$  値は  $6 \pm 3 \text{ erg/cm}^2$  であった。この値は大きく見積もっても現在知られている疎水性固体の中で最も小さい。

### 3. フッ化黒鉛-水系における吸熱湿潤

表1に示したようにフッ化黒鉛-水系の湿潤熱は有機溶媒の場合と異なり吸熱であり, 特に注目される。測定値は実験誤差範囲をはるかに越えた吸熱が観測されたが, 数  $\text{erg/cm}^2 \sim$  数十  $\text{erg/cm}^2$  とばらつきが大きく表1には  $< 0$  と表示した。測定後の試料状態は著しい疎水性のため, ほとんどが水面に浮き残りは水中で凝集していた。このことから測定値のばらつきは実際に濡れている試料表面積が一定しないためと考えられる。このような吸熱湿潤の例は非常にまれで, Jellinekら<sup>11)</sup>のポリ塩化ビニル, ポリスチレン-水系の報告があるが十分考察されていない。テフロンの場合, 水に対する湿潤熱は発熱 ( $-6 \text{ erg/cm}^2$ ) ではあるが非常に小さい。これに関して Goodら<sup>8)</sup>は(1)式から,  $\epsilon_s = 56 \sim 69 \text{ erg/cm}^2$ ,  $\phi = 0.44$  (水-液体フルオロカーボン系についての実測値平均)として  $\Delta H_i$  を逆算し,  $\Delta H_i = +38 \sim 40 \text{ erg/cm}^2$ , また,  $\phi$  の仮定を含まない湿潤熱と接触角との関係式において,

$$\Delta H_i = -\epsilon_l \cos \theta + T \gamma_l \frac{d \cos \theta}{dT} \quad (4)$$

$d \cos \theta / dT = 0$ ,  $\theta = 108 \sim 110^\circ$  として求めた  $\Delta H_i$  は  $\Delta H_i = +37 \sim 41 \text{ erg/cm}^2$  と, いずれの式から吸熱が予想され, 湿潤熱の実測値が小さな発熱となるのはテフロン上に存在する不純物などによる親水性サイトの影響であろうと述べている。これらの式の適用性には検討の余地があるが, フッ化黒鉛について同様に計算すると, (1)式から  $\Delta H_i = +54 \sim 60 \text{ erg/cm}^2$ ,  $\theta = 140 \sim 145^\circ$  (接触角実測値)として(4)式から  $\Delta H_i = +92 \sim 98 \text{ erg/cm}^2$  が得られ, テフロンよりさらに大きな吸熱が予想される。一方, フッ化黒鉛表面の親水性サイトに関する情報は水蒸気吸着測定から得ることができる。図2に20℃における水蒸気吸着測定結果をテフロン<sup>5)</sup>, グラフオン<sup>6)</sup>とともに示す。水の単分子層吸着量から求めた親水性部分の全表面積(窒素吸着によるBET表面積)に対する割合は, テフロン, グラフオンがそれぞれ  $1/300$ ,  $1/1500$  であるのに対し, フッ化黒鉛では  $1/500$  であった。単位面積当りの水の吸着量はテフロンより小さく,

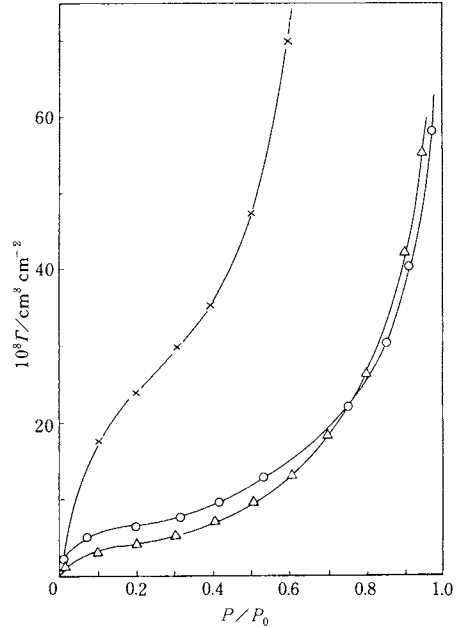


図2 疎水性固体表面上への水の吸着等温線  
横軸は相対圧  $P/P_0$ , 縦軸は吸着量  $\Gamma$  (S.T.P.での体積に換算)を示す。  
—○— フッ化黒鉛 (20℃)  
—×— テフロン (20℃)  
—△— グラフオン (18℃)

湿潤熱に対する親水性サイトの発熱への影響がより小さいと予想される。20, 30, 40℃における吸着等温線から Clausius-Clapeyron式を用いて求めた微分吸着熱 ( $q_{st}$ )と吸着量の関係を図3-(I)に, また,  $q_{st}$ から次式を用いて求めた20℃における吸着微分エントロピー ( $\bar{S}_3$ )と吸着量の関係曲線を図3-(II)に示す。

$$\bar{S}_3 = S_v^\circ - R \ln P - \frac{q_{st}}{T} \quad (5)$$

ここに,  $S_v^\circ$ は20℃, 1 atmにおける水蒸気のエントロピー,  $P$ は平衡圧,  $T$ は絶対温度である。 $q_{st}$ は親水性サイトが全ておおわれる単分子層吸着量 ( $V_m$ )まで減少し, そののち増加している。これは水分子が親水性サイトのより活性な部分から吸着するので  $V_m$ までは減少するが, そののち吸着水分子上にさらに水分子が吸着しクラスター化するため  $q_{st}$ は大きくなると考えられる。一方,  $\bar{S}_3$ は  $V_m$ 付近以上で急激に減少し, 単分子層吸着した水分子の自由度の方が, さらにその上に吸着した水分子の自由度より大きいことがわかる。いずれにしても計算されたエントロピーは20℃の水のエントロピー ( $S_L$ )より大きく, 液体の水分子よりも吸着状態にある水分子の方が自由度が大きいことを示している。図2においてフッ化黒鉛の親水性サイトがグラフオンより多いにもか

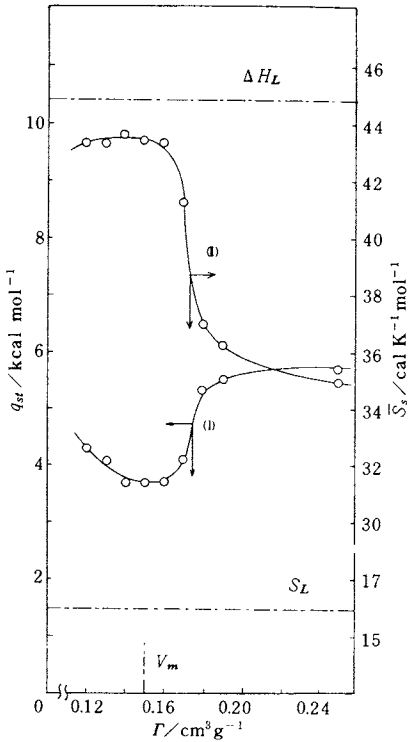


図3 フッ化黒鉛-水系における微分吸着熱  $q_{st}$  および吸着の微分エントロピー  $-S_s$  の吸着量  $\Gamma$  依存性を示す曲線

かわらず、吸着量があまり変わらないのは、フッ化黒鉛の場合水分子クラスター形成過程において親水性サイト周囲のより強い疎水性表面が大きなクラスター化を妨げるものと理解できる。

以上の考察からフッ化黒鉛-水系の湿潤熱実測値が吸着熱であることは、フッ化黒鉛の異常に低い表面エネルギー

に基づくためであり、また、表面に存在する僅かな親水性サイトと水分子の相互作用も弱いことから当然の結果といえよう。

以上、フッ化黒鉛の低表面エネルギーの特徴について述べた。本研究では表面積の大きな微粉末状フッ化黒鉛試料を用いたが、さらに厳密な物性値を求めるためには欠陥のほとんどない結晶性の秀れたフッ化黒鉛粗粒子を作成して用いることが望ましい。しかし、この場合、表面積が小さく測定量(湿潤熱、吸着量など)が僅少となるので十分な精度が得られない。また、接触角測定に厳密に適した平滑面作成が困難であるなど、今後、基礎的なデータ集積とともに試料作成技術や測定精度の向上が当面の研究課題となるのであろう。

### 文 献

- 1) 渡辺信淳, 電気化学 40, 547 (1972).
- 2) 渡辺信淳, 西村正勝, 溶融塩 11, 267 (1968).
- 3) 渡辺信淳, 竹中啓恭, 木村正次郎, 日本化学会誌 1975 1655.
- 4) 渡辺, 竹中, 木村, 第15回電池討論会予稿集 16 (1974).
- 5) J. J. Chessick, F. H. Healey, A. C. Zettlemoyer, *J. Phys. Chem.* 60, 1345 (1956).
- 6) G. J. Young, J. J. Chessick, F. H. Healey, A. C. Zettlemoyer, *ibid.* 58, 313 (1954).
- 7) A. C. Zettlemoyer, J. J. Chessick, C. M. Hollabaugh, *ibid.* 62, 489 (1958).
- 8) R. J. Good, L. A. Girifalco, G. Kraus, *ibid.* 62, 1418 (1958).
- 9) F. M. Fowkes, W. M. Sawyer, *J. Chem. Phys.* 20, 1650 (1952).
- 10) F. M. Fowkes, *Ind. Eng. Chem.* 56, 40 (1964).
- 11) H. H. G. Jellinek, E. N. Lynn, *J. Polym. Sci.* 45, 270 (1960).