

液體の固體に對する接觸角の測定

理 學 士 後 藤 廉 平

緒 言

膠質溶液の分散度並に安定度或は機械油の減摩作用或は浮游撰鐵法に於ける補集劑 (Collector) の作用、或は又液體の表面張力の測定、其他一般に固體と液體との界面を含む現象を取扱ふ場合には常に固體及び液體間に働く粘着力 (Adhesion force) が最も重要な因子となつて居る。液體が固體表面を濡らし、或は濡らさぬと云ふ様な現象も亦この粘着力と直接關係がある事と考へられる。

緒てこの固-液界面に働く粘着力を直接測定すると云ふ事は實際上極めて困難であるが、液體が固體面に觸れた時にその接觸面に生ずる自由表面エネルギーの變化、即ち粘着の仕事を考えて之を以て粘着力の尺度となす事が出来る。

今固-氣、液-氣及び固-液界面エネルギーを夫々 S_{13} 、 S_{23} 及び S_{12} とすれば粘着の仕事 W は Dupré⁽¹⁾ に依つて次の如く與へられる。

$$W = S_{13} + S_{23} - S_{12} \dots \dots \dots (1)$$

茲に S_{13} 、 S_{12} なる値は實驗的に之を求める事は困難であるが、Neumann に依り與へられた關係即ち

$$S_{13} - S_{12} = S_{23} \cos \theta \dots \dots \dots (2)$$

を(1)に適用すれば、

$$W = S_{23} (1 + \cos \theta) \dots \dots \dots (3)$$

但し θ は固-液-氣境界部に現れる接觸角を意味するものである。即ち液-氣界面エネルギー (或は表面張力) と接觸角を知れば粘着の仕事を知り得るのである。而して表面張力そのものも毛細管を用ひて測る場合には

$$S_{23} = \frac{\rho g h r}{2 \cos \theta} \dots \dots \dots (4)$$

に依つて示される様に接觸角 θ を重要な因子として含んで居るのである。然るにこの θ の正確な値を實驗的に求める事は極めて困難である爲に (4) 式が用ひられるのは θ が殆ど 0 と見做し得る場合に限られて居る。

この θ を規定する條件は結局、固-氣、固-液、液-氣の三種の界面状態であるが、特に固體の表面状態が外界の影響を受け易く、容易に表面吸着膜をつくる爲に、従つて θ の大きさに重

1) Rideal: An Introduction to Surface Chemistry, 6, (1930).

大な影響を與へる。例へば比重計を水中に浮べる場合に、その固-氣-液三相の境界部分の位置はその表面の清淨度に應じて著しく異なり、よく洗ひたるものと手にて觸れたものとは數目盛の差を生じ、汚れたるものを用ひた時の方が液體の比重が小となるかの如き觀を呈する。これは後の場合には θ が大となり、従つて W が小となつた事を意味すると考へられる。

又比重計が水中で平衡状態に在る時、その水面にエーテルの蒸氣を注ぐと、比重計が少しく浮び上るのが認められる。この場合にも固-氣、液-氣界面状態の變化の爲に、 θ に變化を生じた爲に外ならない。

要するに固體液體の界面を考へる場合には常に θ が重要な意味を有するのである。

この接觸角に就ては古來多⁽²⁾くの研究がなされ來つたのであるが、大抵間接的であつたり、或は装置が複雑な爲に、 θ の時間的變化を觀察するのに不適當であつたりして、蒸發し易い物質や粘稠な物質に就ては殆どその研究が不可能である。

そこで筆者は一般の固-液界面現象を考へるに先立ち、接觸角の測定並にその變化を觀察する爲に直接的であつて、且つ θ の時間的變化を觀るのにも便利な而して極めて簡単な方法を考案した。

茲にその測定結果並に接觸角から見た固-液界面現象に就て報告し様と思ふ。

實 驗 材 料

固體平面としては寫眞乾板用硝子板を用ひ、クローム硫酸溶液中に長時間放置したものを沸騰水で數回煮沸し、最後に之を沸騰水より取出して直ちに實驗に用ひた。比較の爲バイレックス硝子及び石英板も用ひた。

實驗に用ひた液體は電導度測定用純水、ベンゼン、トルエン、キシレン及び低級アルコール類並に低級有機酸類等である。

〔附〕 沸騰水より取出した硝子はそれ自身の温度の爲に一二分にして肉眼的には乾燥した様に見える。これ丈では乾燥が不充分と思はれるが、乾燥の爲に長時間空中に曝すと却つて空中の不純物が附着する恐れがある。

且つ後にも述べる様に種々の温度で乾燥した板を用ひた場合、水の接觸角には大きな影響があるが、有機物質に於ては殆どその影響が認められない。この意味で、上述の状態を清淨状態の標準にとつた。

又硝子板を沸騰水中で煮沸する時水の蒸發に伴つて、水面が下つて、ビーカー中に垂直に立て並べた硝子板の一部が氣相中に露出する事約 10 分にもなると、之を取出して水に漬けても最早露出した部分は蠟の表面の如く潤されず、露出した部分と液中に在つた部分との境界が歴然として現れる。これは空氣中に含まれた有機物質の蒸氣が附着する事に依るものと考へられる。

2) 物理化學の進歩、第 6 卷、113 頁紹介參照。

この場合水蒸氣の充滿して居る中で、優先的に附着する物質の性質は注意すべきであらう。

實驗方法

實驗方法は第1圖及び第2圖に示す様な二種の方法を用ひた。即ち第1圖 B は觀察に用ひた硝子平板であつて、之を水平に保つ爲に水銀面上に浮べる硝子板の裏面にはこの上に置かれる液滴の位置を知る爲に目盛を刻んだ。A は B に對して垂直に垂下された硝子板で、液滴表面から反射する投影像の高さを知る爲に方眼紙を貼附した。

實驗に當つては、清淨な硝子板 B 上に毛管を直接板に觸れながら液滴を靜に置き、之に對して炭素弧光燈の光を微小間隙 S_1 及びレンズ L に依つて平行光線として幅 1.5 cm 厚さ 1. mm の間隙 S_2 及び S_3 を通した光束を投射した。

斯くして液滴の基底部の表面から反射する光に依つて生ずる影像を直接乾板上に投射撮影したものが第1圖右の寫眞であつて、右下の目盛板は B を上から見た寫眞で圓形が液滴の位置を示して居る。(測定の際には寫眞を用ひず直接肉眼的に読みをとつた。)

この時 A 板上の投影像の高さ a と A の下端から液滴の最左端までの距離を b とすれば、求める接觸角 θ は、次の如く與へられる。

$$\tan 2\theta = \frac{a}{b}$$

但しこの方法に依れば θ が 45° 以上の場合には反射像は液滴に對して A の反對の側に生ずる。而して、 θ が 90° 以上の場合にはこの方法を用ひる事は出来ない。

今一つの方法として、第2圖に示す如く、水平板上の液滴に對して垂直な平行光束を投射する

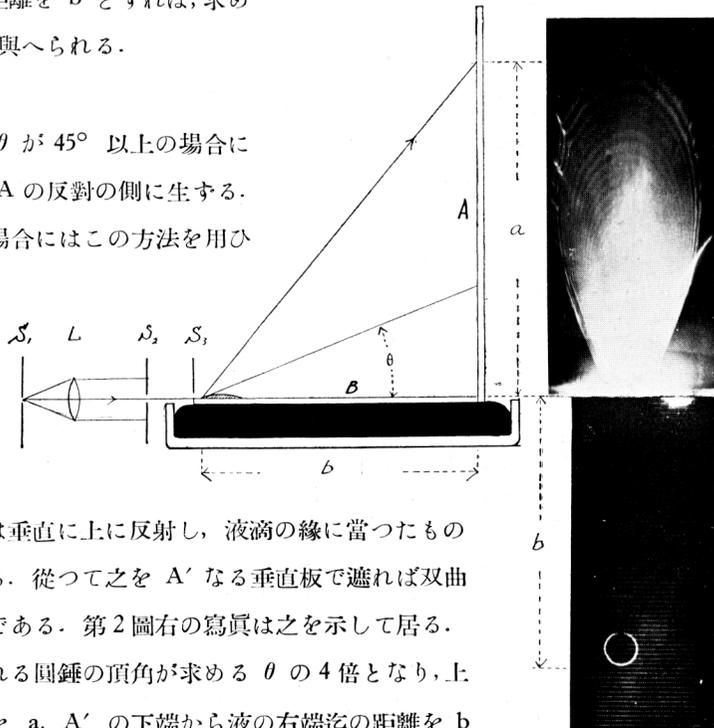
と、硝子面に當つた光線は垂直に上に反射し、液滴の縁に當つたものは、圓錐狀に上方に擴がる。従つて之を A' なる垂直板で遮れば双曲線形の投影像を得る可きである。第2圖右の寫眞は之を示して居る。

この際反射光線に圍まれる圓錐の頂角が求める θ の4倍となり、上の双曲線の頂點迄の高さを a 、A' の下端から液の右端迄の距離を b とすれば前と同様にして

$$\tan 2\theta = \frac{b}{a}$$

となる。

第 1 圖



この方法に依れば 45° 以下の小角度を一層精密に測る事が出来るが、多少取扱に不便を伴ふ爲に、實驗には主として第 I の方法をと、第 2 の方法は比較の爲に用ひた。

尙實驗は凡て室温 ($18^\circ - 20^\circ\text{C}$) に於て行はれた。或る場合には装置全體を硝子鐘で覆ひ、特殊の蒸氣を充たしたり、排氣した時の觀察に供した。

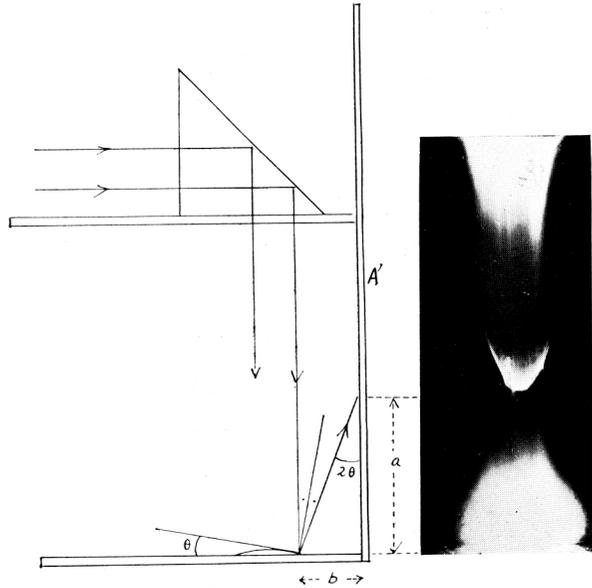
實 驗 結 果

(I) 水—硝子

(a) 接觸角は液滴の大きさは殆ど無關係である。

毛管を用ひて水平板上に置いた水滴のなす接觸角を測定後直ちに、之に第 2 滴を加へて第 2 回目の測定を行ひ、斯くして第 10 滴に至る迄水滴の大きさを増した時 θ は夫々次の如き値を示した。

第 2 圖



第 1 表
水—硝子

滴 數	a _{mm}	b _{mm}	tan 2θ	θ°
1	44	53.5	0.820	19.2
2	48	53.0	0.900	21.0
3	50	54.0	0.925	21.4
4	50	55.0	0.910	21.2
5	50	57.0	0.880	20.7
6	54	65.0	0.880	20.7
7	58	66.0	0.880	20.7
8	62	66.2	0.930	21.5
9	60	66.7	0.990	22.4
10	70	72.3	0.970	22.1

第 2 表
水—硝子

滴 數	a _{mm}	b _{mm}	tan 2θ	θ°
1	22	34.8	0.632	16.1
2	24	35.1	0.670	16.4
3	25	36.0	0.690	17.3
4	26	37.5	0.690	17.3
5	35	37.5	0.935	21.5
6	39	56.0	0.690	17.8
7	40	56.0	0.715	17.8
8	43	57.3	0.750	18.5
9	47	57.0	0.825	19.8
10	46	57.0	0.810	19.5

即ち上表に示す如く、液滴の大きさが變つても同一硝子面に對して、 θ は大體一定の値を示す。併し異なる硝子面に對しては第 3 表 I, II, III, IV に示す様に夫々の間に相當の差を生ずる。又同一硝子板を用ひても洗ひ直して試みると又異なる硝子板に對する程度の差を示す。

第 3 表
水—硝子

滴 數	I	II	III	IV
1	24.9°	12.8°	20.3°	22.0°
2	25.7	13.7	19.2	21.7
3	24.9	14.4	19.1	22.5
4	24.7	13.6	18.1	21.8
5	24.4	13.9	18.3	22.1
6	24.7	13.7	18.2	21.9
7	24.4	13.5	17.9	22.8
8	24.4	13.8	18.7	22.5
9	24.9	13.3	17.9	23.6
10	25.9	12.8	18.9	22.5

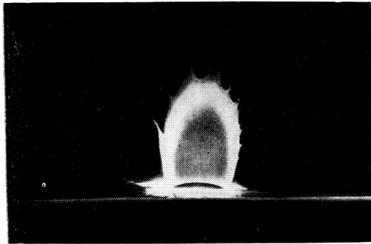
この事は硝子面の清淨度が一定でない事を暗示するが、少く共、同じ状態の面に對しては、 θ は大體一定である事を示す。

(b) 高温度で乾燥した硝子面に於ては θ は 0° となる。

沸騰水よりとり出した乾板硝子を約 400°C で 30 分間熱した後直ちに之を空冷して、水滴を載せると水滴は次第に擴散して θ は 0° となる。

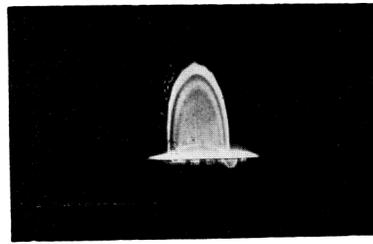
バイレックス硝子板ではこの現象は認められない。沸騰水よりとり出したものも 400°C に熱

第 3 圖



水—硝子

第 4 圖



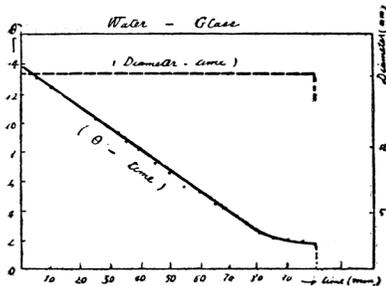
ベンゼン硝子

したものも共に $20^\circ-10^\circ$ の θ を與へる。又普通のビーカー等に用ひる軟質硝子に於ては高温乾燥に依つて、表面に白粉を生じ、之に水を置けば水滴はこの白粉を溶解しつつ擴散する。

この事から乾板硝子面上で水滴が擴散するのも熱處理に依つて表面に被溶解性の物質を生ずる爲であらうと推察される。

第 3 圖に示す寫眞は乾板硝子上に水滴を置いた場合の投影像を示すものであつて、像の周邊に現れる刺の數は毎回異り、硝子面上の清淨度に對應するものであらうと考へられる。

第 5 圖



(c) 蒸發と共に θ は小となるが液滴の直径は變らない

水平板上の水滴をその儘放置した時水の蒸發と共に θ 及びその直径は第 5 圖の様に變化する。

〔II〕 石英—水

石英板を用ひた場合には熱處理を行つた場合も行はぬ場合も水は面上に完全な圓形をなさず、投影像の刺は極めて大きく不規則で到底接觸角を測る事は不可能

であつた。これは石英面の吸着性の強い爲に表面の汚れ方が甚だしい事に依るものと考へられ、従つて液體の(特に水の)表面張力の測定に石英を用ひるのは不適當である事を知る。

(III) ベンゼン—硝子

- (a) θ の値は液滴の大きさには無關係で且つ乾板硝子に對しては常に一定の値を示す。
- (b) 硝子面の熱處理に依る影響殆どなし。

この場合には投影像は第4圖の様に極めて明瞭であつて、同一硝子面に於て液滴の大きさを變へた時も、硝子面をとり變へた時も常に大體に於て一致した θ を與へた(第4表)。

- (c) 蒸發に従つて液滴の直徑が縮小すると共に θ は増大する傾向を示す

之を圖示すれば第6圖の様になる。全装置を硝子鐘で覆ひ、水流ポンプで排氣して蒸發を促進すれば θ の増大は一層著しくなる。

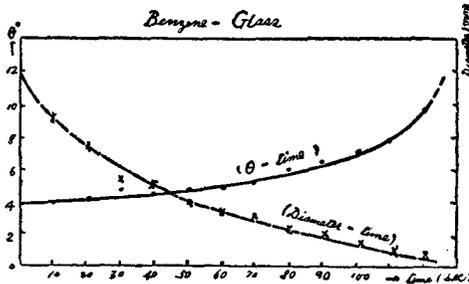
これは先に示した水の場合とは全然逆の性質

第 4 表
ベンゼン—硝子

滴 數	I	II	III	IV
1	4.4	3.9	4.7	4.9
2	4.1	4.1	4.8	5.3
3	4.2	4.2	4.8	4.6
4	4.2	4.2	4.5	4.6
5	4.8	4.8	4.5	4.7
6	4.7	4.7	4.5	4.4
7	4.1	4.1	4.5	4.4
8	4.2	4.2	4.4	4.4
9	4.2	4.2	4.7	4.8
10	3.9	4.1	4.8	4.5

$\theta = 4.4^\circ$ (mean)

第 6 圖



測定法は不適當ではなからうかと思はれる。

(IV) トルエン、キシレン—硝子

この場合はベンゼンの時と同様の結果を示す。即ち影像は鮮明で一致した θ を與へ蒸發と共に少しく θ は増大する。比較の爲にベンゼン、トルエン、キシレンの乾板硝子、バイレックス、石英板に對する結果を第5表に示した。夫々の液體の固體板の種類に依る影響は殆ど認められない。

(V) 有機酸類及びアルコール類と硝子

3) Herstadt: Koll. ZS., 64, 6 (1933).

4) Herstadt: Koll. ZS., 55, 169 (1931).

を示し、ベンゼンと水との硝子に對する粘着性が異なる事に起因するものと考へられる。尙液體の蒸發速度も亦 θ に影響を與へる事を示して居る。

この蒸發の際の θ の變化の觀察結果は、Herstadt⁽³⁾ の報告と全く反對になつて居る。併しベンゼン其他揮發性の液滴の如く刻々其位置や大きさが變化する場合 Herstadt⁽⁴⁾ の

液體の固體に對する接觸角の測定

低級有機酸及びアルコール類を硝子板上に置けば、接觸角は次第に減少して數分を出でずして消失し、液滴は尙徐々に擴散して極めて薄い膜となる。且つその圓形薄膜の周圍には極めて微細な小滴を生じつつ進行するのが認められる。而してこの進行は水蒸氣を送る(息を吹きかけても同様に)事に依つて著しく促進されるのが肉眼的に明瞭に認められる。又次表に示す如く有機酸及びアルコ

第 5 表

乾板硝子 パイレックス 石 英

	4.3°	6.0°	4.5°
	4.0°	2.9°	6.8°
	2.1°	1.8°	1.9°

ールが高級になつて、水に對する溶解度が0に近づくとき最早擴散現象は認められずして一定の接觸角を現す、これらの事實から有機酸、アルコール類の擴散現象には水分が重要な要素とな

第 6 表

Acids	on the plate glass	B. pt °C	Solubility in H ₂ O
HCO ₂ H	spreads	101°	∞
CH ₃ CO ₂ H	spreads	118	∞
C ₂ H ₅ CO ₂ H	spreads	141	∞
C ₃ H ₇ CO ₂ H	spreads	162	∞
C ₄ H ₉ CO ₂ H (iso)	1°—3°	177	3.34

第 7 表

Alcohols	on the plate glass	B. pt °C	Solubility in H ₂ O
CH ₃ OH	spreads	66°	∞
C ₂ H ₅ OH	spreads	78	∞
C ₃ H ₇ OH (iso)	spreads	47	∞
C ₄ H ₉ OH	2.1°—22°	117	7.36
C ₅ H ₁₁ OH	7.4°—12.3°	138	0

つて居る事が推察される。この外一般に水に對する溶解度が大きくて揮發性の物質例へばアセトンの如きものは硝子面上に於て擴散を起す。

〔附〕 エチルエーテルは單獨には擴散を起さないが、之に同じく擴散を起さないベンゼンを混ずれば忽にして著しい擴散を起す。逆にベンゼンの滴にエーテルを加へ様として之を近づけるとベンゼン滴は(硝子板上を)反對方向に退いてしまふ。

これは水とアルコール或は有機酸の場合にも同様である。即ち硝子面上の水滴はアルコールや有機酸の蒸氣を近づけると退き、逆にアルコール、有機酸の滴は水蒸氣に依つて擴散が促進される。

この擴散の現象は先年 Loewenthal⁽⁵⁾ が彎曲面上で觀察した「酒の涙」の現象と全く同一のものである。

〔VI〕 機械油—硝子

Cenco pump 用油の一滴を硝子板上に置けばその接觸角は次第に減少し、同時にその直徑は徐々に擴大して行く。約 10 時間位經過すれば θ は殆ど 0° となり油は極めて薄い圓形の膜となる。この時の變化を圖に示すと第 7 圖の様になる。

これも一種の擴散現象であるが、水の場合及びアルコールや有機酸の場合の擴散に比し甚だ長時間を要する點で、著しくその性狀を異にする。

斯くの如く平衡に達するのに長時間を要すると云ふ事は、單に液が粘稠であると云ふ事のみに依るのではないと思はれる。流動パラフィンの如きものは比較的短時間内に平衡に達

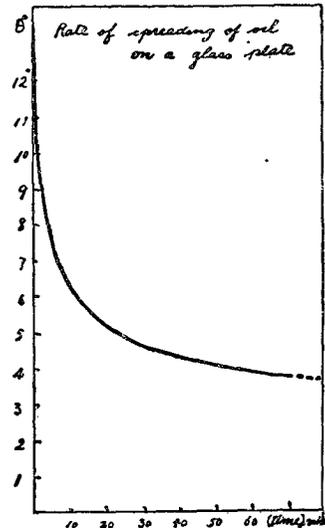
して大體一定の角を示す。油の薄層の摩擦係數や金屬表面の油の薄層に對する X 線或は電子の廻折現象の時間的變化が有機分子の配列性⁽⁶⁾に歸せられて居る事と併せ考へて上の擴散現象も油の中に含まれる極性物質が徐々に硝子表面に吸着され配列されて行く過程に對應するものではないかと思はれる。

要するに上述の方法に依れば從來の方法に比較して一層簡單且つ敏速に接觸角を測定する事が出来る。併しその結果得た實測値は尙各物質特有のものと認められる程一致した値を示さず、且つ種々の條件に對して極めて敏感にその影響を蒙つて接觸角の値を變ずる。従つて斯の様な數値から直ちに粘着の仕事を算出するのには尙不充分である。

本研究をなすに當り御懇篤なる御指導を賜りたる堀場教授に厚き感謝の意を表す。

(昭和十年六月一日 第九回大阪講演會に於て)

第 7 圖



5) Loewenthal: Phyl. Mag., 12, 462 (1931).

6) Vieweg: Koll. ZS., 61, 203 (1932).