

(133) A New Measurement of Interfacial Contact Angles by Rempei Goto

A New Method of Measurements of Interfacial Contact Angles

by Rempei Goto

The author measured the contact angles of various kinds of liquids for plate glass, and observed their rates of change with a very simple apparatus, shown in Fig. 2.

When parallel and horizontal beams of light are projected through two narrow slits upon the base of a drop of a liquid lying on a horizontal plate, the contact angle θ can be given by

$$\tan 2\theta = \frac{a}{b} \quad (\text{from Fig. 1.})$$

And when parallel and vertical beams are projected on the drop, θ is given by

$$\tan 2\theta = \frac{b}{a} \quad (\text{from Fig. 2.})$$

Experimental Results

(I) Water-Plate Glass

(a) The first reading of θ was independent of the bulk of the drop. (Tables I, II & III Fig. 1.)

(b) When the plate was preheated at 400°C for half an hour, θ vanished to 0° and the drop spread on the plate. This effect was due to some soluble matter expelled from the interior during the heat treatment, and could not be found with hard glass.

(c) As the drop evaporated, its diameter remained constant and θ vanished to 0°. (Fig. 5)

A New Measurement of Interfacial Contact Angles by Rempei Goto (139)

(II) Benzene-Plate Glass

(a) θ was almost constant for every plate and independent of the bulk of the drop. (Table IV)

(b) There was no effect of the heat treatment.

(c) As the drop evaporated, its diameter contracted, and θ slightly increased. (Fig. 6)

(III) Toluene and Xylene showed similar properties to benzene with plate glass. (Table 5)

(IV) Both the lower kinds of alcohol and organic acids spread on the glass with many droplets on the periphery. This is quite the same phenomenon as the "weeping of strong wine" investigated by Loewenthal.* But the spreading was not observed in the case of the higher kinds of alcohol and acids which are not so volatile and not soluble in water.

(V) Vacuum oil (for Cenco pump) spread gradually and θ almost vanished to 0° after about 10 hours, (Fig. 8) This slow spreading seems to come from the slow orientation of polar molecules contained in the oil.

The author wishes to express his hearty thanks to Professor S. Horiba for his kind advice.

September, 1933.

The Laboratory of Physical Chemistry,
Kyoto Imperial University.

* Loewenthal: *Phyl. Mag.*, 12, 462, 1931.

(140) (後藤廉平) 液體の固體に對する接觸角の測定

液體の固體に對する接觸角の測定

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、或は浮游探鑛法に於ける補集劑 (Collector) の作用、或は又液體の表面張力の測定、其の他一般に固體と液體との界面現象を含む問題を取扱ふ場合には、常に固體及び液體間に働く吸引力或は粘着力 (Adhesion force) が最も重要な因子となる。液體が固體表面を或は濡らし、或は濡らさぬと云ふ様な現象も亦この粘着力と重要な關係を有するものと考へられる。

併、この固體液體間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るならば、之を以て上の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_{12} , S_{23} 及び S_{13} とすれば粘着の仕事 W は Dupré に依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} 及び S_{12} なる値は、之を實驗的に求める事が困難であるが、Neumann に依て變へられた關係即ち

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

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

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得るのである。而して上の液-氣界面エネルギー（或は表面張力）そのものも亦、毛細管を用ひて測る場合には

$$S_{23} = \frac{\rho g h r}{2 \cos \theta}$$

に依て示される如く、接觸角をその重要な因子として含んで居るのである。

要するに固體液體間の粘着の仕方、從て粘着力に對して、接觸角は極めて重要な意味を持つ。

而してこの接觸角に就ては、古來多くの研究がなされ來つたのであるが、或は間接的であつたり、或は裝置が複雑な爲接觸角の時間的變化を観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報告を聞かない。

そこで筆者は固液界面に働く粘着力を考へるに先立ち、接觸角の測定並にその變化の觀察をなさんとして、直接的であつて且つ θ の時間的變化を観るのにも便利な、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

固體平板としては寫眞乾板用硝子板を用ひ、クローム酸硫酸溶液中に數時間放置したものを沸騰水で數回煮沸し、之をその沸騰水より取出して直ちに實驗に用ひた。比較の爲バイレット硝子及び石英板も用ひた。

實驗に用ひた液體は水、ペンゼン、トルエン、キシレン、及び低級アルコール並に有機酸類等である。

* Adam: The physics and chemistry of surfaces, 175 (1930).
 Bartel-Osterhof: Z. phys. chem., 130, 715 (1927).
 Herstad: Kolloid Ztsch., 55, 169 (1931).

(142) (後藤寛平) 液体の固体に対する接触角の測定

(附) 沸騰水より取出した硝子は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。

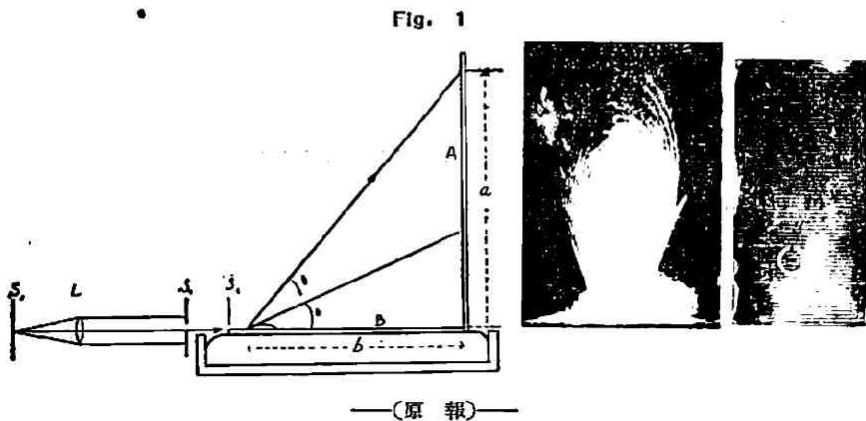
且つ後にも述べる様に、異なる温度で乾燥した板を用いた場合、水の接触角には大きな影響があるがベンゼン、トルエン、キシレン等に於ては殆どその影響が認められない。

硝子板を沸騰水で煮沸する時、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空氣中に露出する事約10分にもなれば、之を取出して水に浸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る有機物質の蒸氣類が附着する事に依るものと考へられる。

この場合水蒸氣の充満して居る中で優先的に附着する物質の性質は注意する可きであらう。

實 驗 方 法

實驗裝置は第一圖及び第二圖に示す様な二種の方法を用いた。即ち第一圖中Bは觀察に用い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、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面から反射する投影像の高さを知る爲に方眼紙を張附けた。

實驗に當つては清淨な硝子板 B 上に毛管を直接、板に觸れて液滴を靜かに置き、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たものを幅 1.5 cm 厚さ 1 mm の間隙 S_2 、及び S_3 を通して投射した。斯くして液滴の基底部の表面から反射する光に依て生ずる影像を直接乾板上に撮影したものが第 1 圖右の寫眞である。同圖右の目盛板の寫眞は B の裏面に印畫紙を張付けて直接液滴の像を焼付けたもので白き圓は液滴の位置を示す。(測定の際には寫眞を用ひず、直接肉眼に依て読みをとつた)

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 は次の關係に依て與へられる。

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

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 の反對側に生ずる。而して 90° 以上の場合には之を用ひる事が出来ない。

今一つの方法としては第二圖に示す如く、水平板上の液滴に對して垂直な平行光線を投射すれば、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。從て之を 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。第二圖附屬の寫眞はそれを示して居る。

此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、上の双曲線の頂點までの高さを a 、A' 板の下端より液滴の右端までの距離を b とすれば前と同様にして、

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

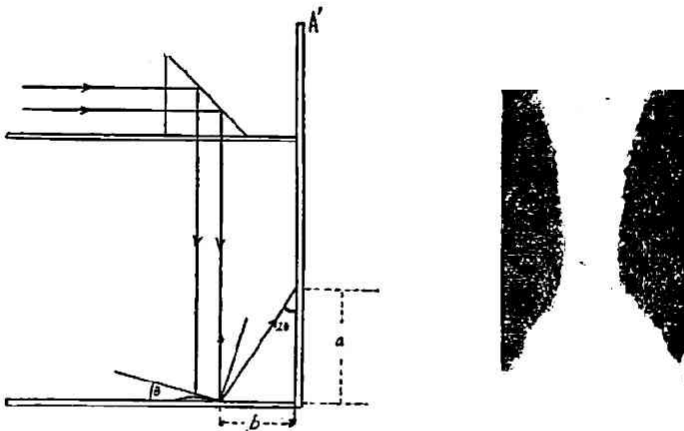
となる。

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

(144) (後藤廉平) 液體の固体に對する接觸角の測定

ひに不便を伴ふ。爲實驗には主として第一の方法を用ひ第二の方法は比較の爲に用ひた。

Fig. 2



尙實驗は凡て空溫 (18°C — 20°C) に於て行はれた。或場合には裝置全體を硝子鐘で覆ひ特殊の蒸氣を充たしたり、排氣したり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に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、之に又第二滴を加へて第二回目の測定を行ひ、斯くして第十滴に至る迄水滴の大きさを増した時接觸角は夫々次の如き値を示した。

TABLE I

Water-Glass (18°C)

Number of drops	a_{mm}	b_{mm}	$\tan 2\theta$	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	21.9
9	60	66.7	0.990	21.0
10	70	72.3	0.970	22.1

TABLE II

Water Glass (18°C)

Number of drops	a_{mm}	b_{mm}	$\tan 2\theta$	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	25	37.5	0.935	21.5
6	29	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

(146)

(後藤 康平) 液体の固体に対する接触角の測定

TABLE III

Water-Glass (18.5°C)

Number of drops	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

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。異なる硝子上板に對しては第3表, I, II, III, IV の如く夫々の間に相當の差違を生ずる。又同一硝子面を用ひても洗ひ直して試みた場合には異なる硝子面に對する場合の程度の差を生ずる。

この事は夫々の硝子面の清淨度が一定でない事を暗示するが、少く共、同一状態の面に對しては θ は大體一定である事を示す。

(b) 「高温で乾燥された硝子面(軟質)に於ては θ は 0° となる。」

沸騰水より取出した乾板硝子を約 400°C に於て30分間熱した後、之に水滴を置けば、水滴は次第に擴散して θ は 0° となる。

バイレツクス硝子面に於ては、この熱處理に依る著しい差は認められない。沸騰水より取出した儘のものも、 400°C に熱したのものも共に $10^\circ-20^\circ$ の θ を示す。ピーカー等に用ふる軟質並硝子に於ては高温乾燥に依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かしながら擴散する。

この事から乾板用硝子面上で水滴が擴散するのも、熱處理に依て表面に被液溶解性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数は毎回異なり、硝子面の清淨度に對應するものであらうと考へられる。

石英板を用いた場合には熱處理を行つた場合も行はぬ場合も水滴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

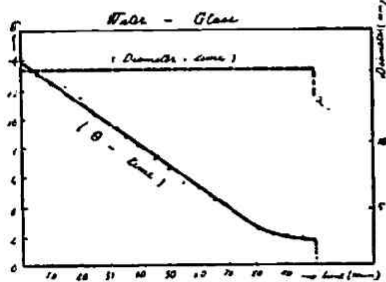
Fig. 3
Water-Plate glass



Fig. 4
Benzene-Plate glass



Fig. 5



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の甚しい事に依るものと考へられ、従て、液體の（特に水の）表面張力の測定を行ふに石英を用ひるのは不適當である事を知る。

(c) 「蒸發と共に θ は次第に小となるが液滴の直徑は變らない。」

水平板上の水滴を其の儘放置した時、水の蒸發と共に θ 及びその直徑は上圖の如く變化して行く。

(148) (後藤謙平) 液體の固體に對する接觸角の測定

〔II〕 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圖に示す如く極めて明瞭であつて、同一硝子面に對して液滴の大ききを變へた場合にも、硝子面をとりかへた場合も、常に大體に於て一致した θ を示した。(Table W)

又沸騰水より取出した儘のものも 400°C にて 30 分乾燥したものも同一の結果を與へた。

TABLE IV

Benzene glass (18°C)

Number of drops	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)

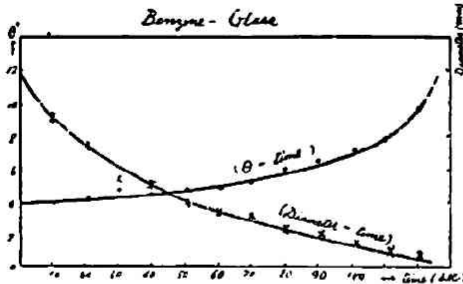
(c) 「蒸發に従つて液滴の直徑が縮少すると共に θ は増大する傾向を示す。」

之を圖示すれば第6圖の様になる。全裝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 の増大の傾向は一層著しくなる。

これは先に示した水の場合と全然逆の性質を示し、ベンゼンと水との硝子に對

する粘着性が異なる事に歸因するものと考へられる。

Fig. 6



この蒸発の際の θ の變化の觀察結果は Herstad¹⁾ の最近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、刻々その位置、大きさが變化する場合に Herstad²⁾ の測定方法は不適當ではなからうかと思はれる。

〔III〕 トルエン、キシレン-硝子

この場合はベンゼンと同様の結果を示す。即ち影像は鮮明で大體一致した θ を與へ、蒸發と共に少しく θ は増大する。

TABLE V

	Plate glass	Pyrex glass	Qualz plate
	4.3°	6.0°	4.5°
	4.0°	2.9°	6.8°
	2.1°	1.8°	1.9°

比較の爲にベンゼン、トルエン、キシレンの乾板硝子、パイレックス、石英板に對する結果を第5表に示した。夫々の液体の固体板の種類に依る影響は殆ど認められない。

1) Herstad : Koll. Ztschr; 64, 6, (1933)

2) Herstad : 物理化学の進歩, 第5卷第三輯(抄録37)

(150)

(後藤康平) 液體の固體に對する接觸角の測定

〔IV〕 有機酸類及びアルコール類と硝子

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が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)事に依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、有機酸及びアルコールが高級となつて、水に對する溶解度が0に近付けば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で擴散を起す。

TABLE VI

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

TABLE VII

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	21°—22°	117	7.36
C ₅ H ₁₁ OH	7.4—12.3°	138	0

(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す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付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。

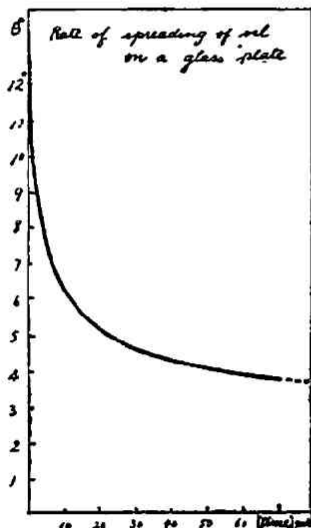
これは水とアルコール或は有機酸の場合にも同様である。即ち硝子面上の水滴はアルコールや有機酸の蒸氣を近付けると退き、逆にアルコール、有機酸の滴は水蒸氣に依て擴散が促進される。

この擴散の現象は先年 Loewenthal¹⁾ 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。

〔V〕 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

Fig. 7



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8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、著しくその性状を異にする。

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。油の薄層の摩擦係数や金屬表面の油の薄層に対するX線或は電子の廻折現象の時間的變化が有機分子の配

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

(152) (後藤廉平) 液體の固體に對する接觸角の測定

列性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有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に且つ敏速に接觸角を求める事が出来る。併しその結果得た測定値は尙各物質固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鋭敏にその影響を蒙つて接觸角の値を變ずる。従て斯の様な數値から直ちに粘着の仕事を算出する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つた堀場教授に厚き感謝の意を表す。

尙この研究費の一部はは服部報公會の補助を受けた。併せて感謝の意を表す。

昭和八年九月

京都帝國大學理學部

物理化學研究室に於て

2) Vieweg : Koll. Ztschr; 61, 203 (1932)