

## 固體と液體との界面に於ける 粘着に就て

堀 場 信 吉

最近京都帝國大學化學研究所に於て小田切學士は各種の金屬を各種の油脂中に自由に膠質粒子として分散せしめる方法を發見した。この方法は同所の特許に屬するので今詳細にその研究結果を發表する自由を有さないが油を分散媒とせる金屬並に合金の膠質に就て學術的に何等の研究が無い様である。今かゝる膠質液の分散度並に安定度等の問題を考察する時、水膠質液と同様粒子のブラウン運動、粒子間の粘着力、粒子の電荷並に粒子の溶媒化度等が問題となるのであるが油膠質液の生成に就ては特に分散相と分散媒との界面粘着力が極めて重要な問題となる如くに思はれる。此の固體液體間の界面粘着力の問題は油膠質液の生成に限らず一般の膠質に於て極めて重要な問題であるが文獻に就て調べて見ると殆んど詳細の研究は出來て居らないて云ふてもよい様である。Freundlich の Kapillar-chemie; Rideal の Surface Chemistry にも表はれてゐる處は極めて少ない。Adam<sup>1)</sup>の近著にはこの問題がやゝ明晰に取り扱はれてゐるが定量的の數値があげてある事が極めて少なく將來に残されたる研究の問題の如くに思はれる。これは研究の方法が極めて困難なる事に起因してゐる。

一體液體瓦斯間の表面張力は其の測定も容易であり且つ詳細の研究が多く行はれてゐる。又液體液體間の表面張力も測定<sup>2)</sup>は困難でない。水の上の皮膜の研究の如き比較的簡單なる方法にて分子の大きさ形までも推測が出來た驚くべき結果を得たことは周知の事である。然し固體の表面張力とは如何なるものか。これは液體の場合の如く簡單には測定が出來ない。液體の表面は一分子能至二三分子の層が

(196) (堀場信吉) 固体と液体との界面に於ける粘着に就て

可なり正しく排列されてゐてその内部の分子は自由に運動してゐる。表面の分子が内部に引き込まれても又直に表面の正しい排列が出来るものゝ如くに見へる。従つて一定の表面張力を與へ一定の表面エネルギーを有する事は明かである。然るに固体の分子は自由に運動が出来ない。従つて其の表面に均一性が無い。勿論固体の表面分子と雖も全く運動性が無いのでは無い。固体の表面を磨く時はその上に非結晶質の薄膜で蔽はれる事實から表面分子のある程度の運動性は明かである。又固体表面に吸着された分子の如きは等ポテンシャル線にそひて自由に運動してゐると考へらる幾多の事實もあるが、然しかくの如き不均一性の又非運動性のものゝ表面の表面張力に就ては勿論困難である上にその考へ自身も極めて困難である。

處がか様の不均一の固体の表面に就てもこれに對する氣體や液体の粘着力又は粘着の仕事(勿論平均的の)に就て一定の物理的の象像を畫く事は決して困難でない。よつて吾人は固体液体間の界面に就てはこの粘着力に就て考察すべきであると思ふ。但し粘着仕事の數式的の値を得る手段として固体と氣體、固体と液体との表面張力を液体の場合と同様に考へても何等さし問への無い事に思ふ。

第一圖 第一圖の如く A B の二つの液体が一つの界面で接觸してゐるとする。其の接觸の仕事に就て考へて見る。 $W_{AB}$  を A と B との界面の單位面積の粘着仕事とする。然るときは

$$W_{AB} = \gamma_{AO} + \gamma_{BO} - \gamma_{AB} \quad (1)$$

$\gamma_{AO}, \gamma_{BO}, \gamma_{AB}$  は各々 A が空氣に對する, B が空氣に對する, 及 AB び界面の表面張力であつて表面張力は同時に單位面積の表面の自由エネルギーを示してゐる。(1) 式は即ち A, B が別々に空

氣と接觸してゐた時の自由エネルギーが AB の接觸の自由エネルギーに變つた時即ち此の接觸の作用の自由エネルギーの變化を示してゐるので明かに AB の粘着の仕事である。

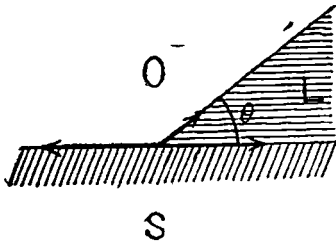
(堀場信吉) 固体と液体との界面に於ける粘着に就て (197)

第一圖に於て B がある固体 (S) に A がある液体 (L) であつたとしても (1) の類似から同様に次の式が得られる。

$$W_{SL} = \gamma_{SO} + \gamma_{LO} - \gamma_{SL} \quad (1')$$

$W_{SL}$  は本論文に於ける生要問題の固体液体の界面に於ける粘着の仕事である。 $\gamma$  はそれぞれの表面自由エネルギーを示す。

## 第二圖



又別に、空気、固体 (S)、液体 (L) の三者の接觸に就て考へる。液体は第二圖に示すが如く固体の表面に廣がる事なく  $\theta$  なる接觸角を保つて平衡の状態を示すとする。此の界面に於ける力の釣り合ひは

$$\gamma_{SO} = \gamma_{SL} + \gamma_{LO} \cos \theta_{LS} \quad (2)$$

である。

(1') と (2) とから

$$W_{SL} = \gamma_{LO} + \gamma_{LO} \cos \theta_{LS} \quad (3)$$

となる。依つて  $W_{SL}$  を求める爲めには  $\gamma_{LO}$  即ち液体の表面張力と  $\theta_{LS}$  なる接觸角を知ればよい。接觸角を正確に測定する事は困難であるが測定の出来ない問題では無い。

Adam は次の如き値を與へてゐる。

|               |        |
|---------------|--------|
| 硝子上に於ける水、有機液体 | 0°     |
| 硝子上の水銀        | 凡 140° |
| 鋼鐵上の水銀        | 154°   |
| アマルガムせる銅板上の水銀 | 0°     |
| パラフィン蠟上の水     | 105°   |

固体が完全に液体に濡れる時は  $\theta$  は 0° であつて (3) 式は

$$W_{SL} = 2\gamma_{LO} \quad (3')$$

—(紹介)—

(198) (堀場信吉) 固体と液体との界面に於ける粘着に就て

となる。然しながら  $\theta=0^\circ$  であるものが皆 (3') にて  $W_{SL}$  が示されるので無く  $\theta$  は負の値をとり得るのであるから (実験では液体が固体を濡して  $\theta$  は  $0^\circ$  となる) 實際は

$$W_{SL} = \gamma_{LO} + K\gamma_{LO}$$

で  $K$  なる係数が 1 より小の場合があるわけである。か様の時は接触角  $\theta$  の測定で  $W_{SL}$  が定められ無い。尚ほ又  $\theta$  の測定には固体が可なり均一なる面である事を要するから試料の固体が粉末の時の様の場合には測定が出来ない。何れにしても接触角測定から  $W_{SL}$  の各種の場合の測定は困難である。

Bartel 及び Osterhof<sup>2)</sup> は下に述べる様の考へのものと粉末例へば炭素粉末、珪石粉末に就て各種の液体に対する  $W_{SL}$  を測定した。此の方法もその應用の範圍が勿論ある程度に限られてゐるが可なり詳細の數値を出してゐる。次に此の測定法に就て述べる。

Freundlich は

$$\gamma_{SO} - \gamma_{SL} = \gamma_{LO} \cos \theta_{SL} = A_{SL} \quad (4)$$

と定義して  $A_{SL}$  を固体液体間の粘着壓と稱した。粘着壓  $A_{SL}$  と粘着仕事との關係は (3) 及び (4) の式から

$$W_{SL} = A_{SL} + \gamma_{LO} \quad (5)$$

である。 $A_{SL}$  を求める事によつて直に  $W_{SL}$  を知る事が出来る

今空氣 (0) 水 (W) 有機液体 (L) 固体 (S) の中の三者間の接觸に就て考へて見る。第三圖の左の方の圖は固体 S の毛細管に液体の入り込んだ場合である。

a) から明かに

$$\gamma_{SO} - \gamma_{SL} = \gamma_{LO} \cos \theta_{SL}$$

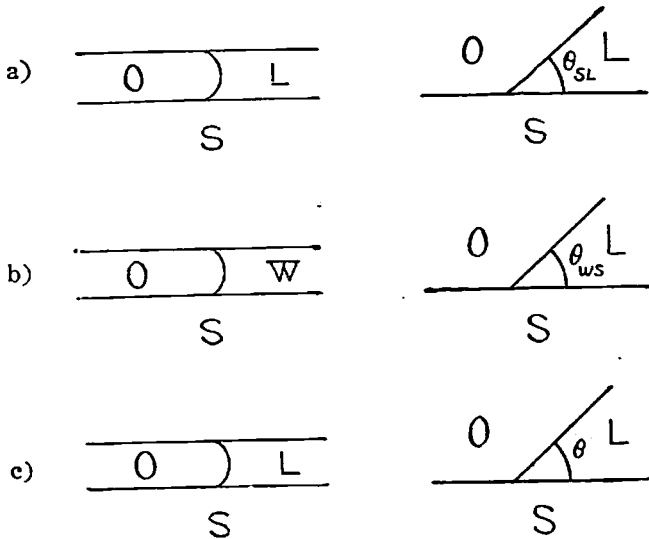
従つて

$$A_{SL} = \gamma_{LO} \cos \theta_{SL} \quad (4')$$

b) から同様に

—(紹介)—

## 第 三 図



$$\gamma_{SO} - \gamma_{SW} = \gamma_{WO} \cos \theta_{SW}$$

従つて

$$A_{SW} = \gamma_{WO} \cos \theta_{SW} \quad (4'')$$

故に

$$A_{SL} - A_{SW} = \gamma_{SW} - \gamma_{SL} \quad (6)$$

又第三圖 c) に就て見るに

$$\gamma_{SW} - \gamma_{SL} = \gamma_{LW} \cos \theta$$

従つて (6) 式から

$$A_{SL} - A_{SW} = \gamma_{LW} \cos \theta \quad (7)$$

今求め度いのは  $A_{SL}$ ,  $A_{SW}$  であるがそれには  $\gamma_{LO}$ ,  $\gamma_{WO}$ ,  $\gamma_{LW}$  及び  $\theta_{SW}$ ,  $\theta$  の知識が必要である。  $\gamma_{LO}$ ,  $\gamma_{LW}$ ,  $\gamma_{WO}$  は文献中に出てゐる。  $\theta_{SW}$ ,  $\theta$  は測定が必要であるが前にも述べた如く接觸角の測定は困難であるから Bartel 及び Osterhof は次の

—(紹介)—

(200) (堀場信吉) 固体と液体との界面に於ける粘着に就て

如き間接法を用いた。炭素又は珪石の粉末を約 2500 封度の水圧に壓して眞鍮管中にそれ等の膜を作る。この膜は一定の穴を有するそれ等の物質の毛細管の如く作用し得る。

今この膜の一方にベンゼンを入れ一方を空氣としてその膜よりベンゼンを追ひ出すには空氣に壓力を加へなければならない。其置換壓を直接壓力計で讀むのである。

毛細管内液面上昇は最も普通の表面張力の測定法で簡単に次の式で示される(但し液が毛細管を完全に濡らす場合即ち  $\theta=0^\circ$ )

$$\gamma_{LO} = \frac{rhdg}{2}$$

$r$  は毛細管内半径,  $h$  は液面上昇,  $d$  は液の比重,  $g$  に重力恒数である。今上述の如き炭素粉末の膜を毛細管の集りと見て直接上式を應用する時  $hd = P_L$  は置換壓に相當する。

従つて

$$r = \frac{2\gamma_{LO}}{P_L \times 981}$$

Bartel 及び Osterhof の測定値  $P_L = 6200 \text{ gr/cm}^2$  の値を入れると

$$r = \frac{2 \times 28.25}{6200 \times 981} = 9.3 \times 10^{-6} \text{ cm.}$$

これにて膜の作る毛細管の平均半径  $r$  が解る。

$\gamma_{LO} = 28.25$  はベンゼンの表面張力である。

次に同じ膜にて同様の實驗を水に就て行ふ。水は炭素に對してある接觸角を持つる。膜の毛細管の  $r$  が既知であるから接觸角  $\theta_{SW}$  が解る。即ち置換壓  $P_W = 1200 \text{ gr/cm}^2$  であるから

$$\cos \theta_{SW} = \frac{r \times P_W \times 981}{2\gamma_{WO}} = \frac{9.3 \times 10^{-6} \times 12000 \times 981}{2 \times 72.08} = 0.7595$$

故に

$$\theta_{SW} = 40^\circ 35'$$

—(紹介)—

(4") から

$$A_{SV} = (\gamma_{SO} - \gamma_{SW}) = \gamma_{WO} \cos \theta_{SW}$$

$$= 72.08 \times 0.7595 = 54.78 \text{ Dynes per cm}$$

次に炭素膜の一方に水，他方にベンゼンを入れる。この時ベンゼンは水を置換する。その置換壓を前と同様の方法で測定する。置換壓  $P_{LW} = 5775 \text{ gr/cm}^2$  故に

$$\cos \theta = \frac{r \times P_{LW} \times 981}{2\gamma_{LW}} = \frac{9.3 \times 10^{-6} \times 5775 \times 981}{2 \times 34.65} = 0.7603$$

(7) 式より

$$A_{SL} - A_{SW} = \cos \theta \gamma_{LW} = 0.7603 \times 34.65 = 26.34 \text{ Dynes per cm}$$

故に

$$A_{SL} = A_{SW} + 26.34 = 54.74 + 26.38 = 81.68 \text{ Dynes per cm}$$

炭素膜珪石膜にて各種の液に就て行へる実験の結果は下の如し。

| 液 體               | 炭素 (有機液が水) を置換する                    |        | 珪石 (水が有機液) を置換する                    |        |
|-------------------|-------------------------------------|--------|-------------------------------------|--------|
|                   | 壓力(P)                               | 粘着壓(A) | 壓力(P)                               | 粘着壓(A) |
| 水                 | .....                               | 54.74  | .....                               | 82.82  |
| ベンゼン              | 5775                                | 81.08  | 295                                 | 52.43  |
| トルエン              | 6005                                | 82.13  | 273                                 | 54.70  |
| ヘキサン              | 3330                                | 69.93  | 395                                 | 42.13  |
| 四鹽化炭素             | 6925                                | 86.37  | 409                                 | 40.69  |
| 二硫化炭素             | 7610                                | 89.45  | 358                                 | 45.94  |
| 醋酸ブチル             | 2420                                | 65.78  | 91                                  | 73.45  |
| $\alpha$ プロモナフタレン | 7550                                | 89.18  | 397                                 | 41.92  |
|                   | $r = 9.3 \times 10^{-6} \text{ cm}$ |        | $r = 2.1 \times 10^{-4} \text{ cm}$ |        |

かくの如くにして固体液体の粘着壓の計算が出来た時(5)式によつて容易に粘着の仕事  $W_{SL}$  を求める事が出来る即ち

$$W_{SW} = A_{SW} + \gamma_{WO} = 54.74 + 72.08 = 126.82 \text{ ergs per cm}^2$$

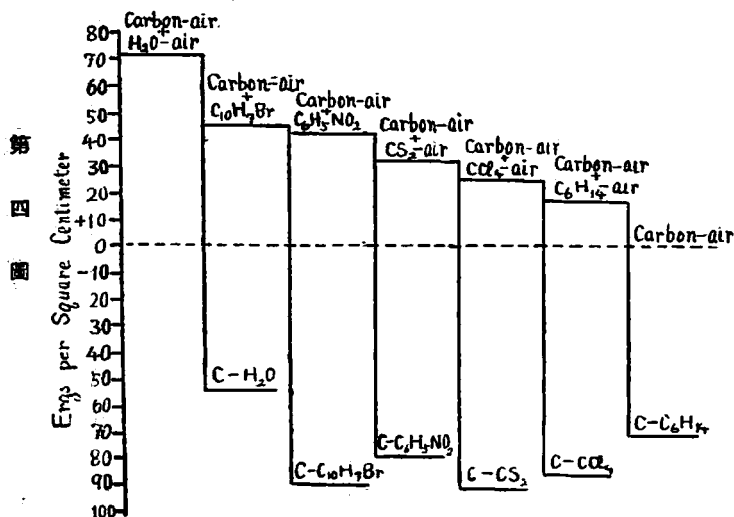
(203)

(堀場信吉) 固体と液体との界面に於ける粘着に就て

炭素とベンゼンの場合には

$$W_{SL} = 81.03 + 28.25 = 109.33 \text{ ergs per cm}^2$$

次に炭素と上述の液の粘着仕事より其れ等のニエネルギーレベルは下圖の如し。



尚かくの如くにして測定されたる粘着仕事の量とカロリメーターによつて測定される粘着熱とは一般に平行關係を示すものとは限らない。何とならば粘着の仕事は自由エネルギーの變化であり粘着熱は全エネルギーの變化であるから。

## 文 献

- 1) Adam, N. K. Physics and chemistry of surfacesn (1930)
- 2) Bartel, F. E. and Osterhof, H. J. Colloid Symposium Mon. V 113 (1927)  
Journ. phys. chem, 32, 1553 (1928)