論 説 ・ 報 告

界 面 張 力 の 測 定*

松 本 仙 一*

(昭和27年8月13日受理)

Measurements of Interfacial Tension

by Sen-ichi MATSUMOTO

The movement of fluids in oil reservoirs is influenced to a great extent by capillary forces, which depend upon the physical characteristics of the reservoir rock and the interfacial tension between the fluid phases. This paper presents the results of an investigation of the interfacial tension between oil and water containing chemicals.

I, 緒 言

いかなる液体においても、表面層はその液の他の部分とは物理的に異っている。すなわち液の表面にある分子は他のものと異り、水平力は互に釣合っているけれども、垂直力は釣合がとれず内部へ向つてひつばられ、自らその表面積を減少せんとする。液体においてはこの張力により、その表面自由エネルギーを小さくするように作用する。すなわち液の表面層には、内部よりも高いエネルギーの分子が集合しているといえる。液相——液相の間にもまた液相——気相間同様張力は認められ、これを界面張力 (Interfacial tension) と称している。しかし一般に液相——液相間の界面張力は、その界面層の分子状態の多様な変化によつて特に複雑である。

油層中の流体の移動は、毛細管圧力によつて大きな影響をうける。そしてこの毛細管圧力は、油層を構成する岩石の孔隙の性質および流体間の界面張力と密接な関係をもっている。したがつて油田における自然の水の浸入、および水攻法等を油層工学的立場より考える時、界面張力は重要である。

この実験においては、油田において普通に用いられる各種薬品の溶液と油の間の界面張力を測定した。以下この界面張力の測定方法および測定結果について述べる。

II, 測 定 法 一 般

界面張力の測定法は大体次の3つに分けられる。

* 文部省試験研究費による。第5回鉱井研究会において発表

** 東京大学助手 (石油工学科)

- (i) 毛細管中に上昇する液柱の高さによる方法
- (ii) リングに沿う張力を測定する方法
- (iii) 毛細管の一端より生ずる液滴による方法

これ等各方法につき、それぞれ考案者によつて種々な測定装置がある。しかしながら、これを原油と水の界面張力測定に用いる場合に、(i) (ii) は油と水の界面に泡を生じ易く測定誤差を生じ易い。それ故 (iii) の方法が行われる。

(iii) の毛細管の一端より生ずる液滴による方法は、毛細管の一端に接続した容器に A 液を入れ、毛細管の他端を B 液に入れて、その先端に A 液の滴を徐々に生ぜしめる。その滴の容積を測定し、後に示す式によつて界面張力を算出するのである。

この計算には「毛細管端に生ずる液滴の重量 W は、その毛細管の外徑 r 、液体の界面張力 γ に比例する」という Tate の法則¹⁾

$$W = kr\gamma \dots\dots\dots (1)$$

が最初用いられていたが、この k はさらに液滴の容積および毛細管の外徑によつて変化することが知られ、Harkins およびその協同研究者は次の式を導き出している。²⁾

$$\gamma = \frac{v \Delta \rho g}{2\pi r f(r/v^{1/3})} \dots\dots\dots (2)$$

- γ 界面張力, dyne/cm
- v 液滴の 1 滴の容積, cm^3
- $\Delta \rho$ 2 液体の密度の差, gr/cm^3
- g 重力加速度, c. g. s.
- r 毛細管の外半径, cm
- $f(r/v^{1/3})$ $r/v^{1/3}$ の補正值

なお Harkins およびその協同研究者は、ガラスおよび真鍮の各種徑の毛細管について

第 1 図 液滴の補正 上の $r/v^{1/3}$ の補正值を求めている¹⁾ (第 1 図)。

(by Harkins and his Coworkers) この (iii) による方法には、一定容積の容器

から生ずる滴数を測定して 1 滴の容積を算出するものと、生じた液滴を集めてその重量を測定し、その比重と滴数とから 1 滴の容積を算出するものがある。

しかしながら不透明な原油を使用する時は、その滴数を直接数えることはできないから、滴数を知るに適當な工夫を必要とする。Hocott は第 2 図に示すような電極を油中に

第 2 図 Hocott 氏の装置

入れて、水滴によつて回路が閉じるとブザーが鳴り、それによつて滴数を知るような装置を考案した。³⁾

Ⅱ、過去における原油と水の界面張力の測定結果

油層中の原油が影響を受ける因子として考えられるもののうち、圧力・温度・溶解ガスの3つが最も重要である。1939年 C. R. Hocott は reservoir condition の下に、

第3図 油—水の界面張力
(by Hocott)

第4図 ガスに対する水の表面張力 (by Hocott)

を含む原油と塩水との界面張力の研究を行っているが、その結果によると³⁾ (第3図、第4図参照) 次の通りである。

1. 界面張力は溶解ガスの量とともに非常に僅かに増加する。
2. 一定量の溶解ガスを含む原油に対し、圧力を増加した場合、界面張力は僅かに減少する。
3. 界面張力と原油の比重との間には一定の傾向はない。〔彼は 60°F において 33.5 (curve 1), 36.9 (curve 2), 41.3 (curve 3) °API, の3種の比重の原油を使用している。〕
4. 原油の比重が高くなるほど、水との界面張力は低くなる。
5. ガスに対する水の界面張力は、ガスの圧力が高くなるに従つて非常に小さくなる。

Ⅳ、測定装置および測定方法

筆者は初め Hocott 氏の如き電極を油中に挿入する式のものを採用したけれども、回路の開閉が不安定であり（これは電極が油中にあることが原因であると思う）、なお種々の溶液との比較において、その基準となる蒸留水による測定が困難であるため、これを改良して第5図に示すような測定装置を用いた。すなわち、マイクロビューレットAの下端にゴム管に接続したガラス製の毛細管Cは、その先端がビーカーDに入っている油の中に入っており、Dの中にはまた電極のついている支柱Eが入っている。毛細管の先端より落下した液滴の重量が、敏感に作用するように作られているテコaに触れると、これが動いて電極b・cは接触してランプLが灯り、テコが元に戻るとともに電極は離れてランプは消えるようになってい。なおBは液滴の速度を調節す

第5図 筆者の測定装置略図

るためのスクリーコックであり、Sはスイッチ、Rは抵抗器であつて、この回路の電圧は 10 volt である。またビュレット中の油は溶液が滴下しただけつつ溢れて、常に一定のヘッドを保つ。毛細管の下端の断面は、サンドペーパーで互に直角の2方向に摩擦することによつて、荒い表面にしてあり、測定中常に溶液によつて濡らされている。

これによつて測定を行うには、まずビュレットに溶液を入れ、コックを開いて数滴毛細管を通過させ、コックを閉じる。次に油を一定ヘッドで静かに入れ、コックを開いてスクリーコックBによつて1分間に1滴位の割合で落ちるように液滴の落下速度を調節し、コックをとじる。次にビュレットの0まで溶液を充し、コックを開いて溶液を 5cc

近くまで滴下させ、その際のビュレットの消費量と、滴数とより1滴の容積 v を算出し、別に測定した両液体の密度の差 $\Delta\rho$ とより、第II節の(2)式を用いて界面張力 γ を算出する。この際補正曲線(第1図)を使用する。なお毛細管は測定する油の種類に適するよう、各種外径のものを用意しなければならない。界面張力は温度の影響が大であるから、測定中の温度は、一定にしなければならない。温度調節には、thermostat を使用すればよい。

V, 実験結果

油田においては、泥水の調製、水攻法等に種々なる薬品が使用されているので、これ等溶液が油と接触する場合に、その界面張力はいかようになるかを知ることが必要である。この実験においては油田で使用する各種薬品の水溶液と7種類の油を用い、それら溶液と油の間の界面張力を前述の方法で測定した。

この実験に使用した油の性質を第1表に示す。第1表よりは以下の結論が得られる。

(1) 油の比重と油の表面

第1表 油の性質

油の種類	温度 °C	比重	粘 性 C.P.	表面張力 dyne/cm	備 考
O ₁	22	0.835	2.70	32.41	分溜油
O ₂	"	0.832	3.47	36.39	"
O ₃	"	0.856	5.47	36.88	"
O ₄	"	0.867	6.34	37.38	"
O ₅	"	0.880	10.08	38.46	"
O ₆	"	0.851	3.31	33.52	原油
O ₇	"	0.856	4.00	35.50	"
O ₈	"	0.883	9.57	37.56	"

張力の間には一定の傾向はない。

(2) 油の粘性が大きくなれば、その表面張力は大きくなる。

(3) 以上の2つの性質は原油と分溜油の間に区別はない。

第2表 溶液——油の界面張力(その1) (dyne/cm, 22°C)

番号	溶 液 の 種 類	pH値	油 の 種 類							
			O ₂	O ₃	O ₄	O ₅	O ₆	O ₇	O ₈	
1	(蒸 溜 水)	7.0	29.30	29.29	30.05	30.15	25.42	24.08	26.60	
2	塩 化 0.5	6.7	29.35	28.28	30.05	30.18	25.55	24.25	27.00	
3	ナトリウム	〃	29.51	29.31	30.61	30.55	25.70	24.65	27.19	
4	〃 1	〃	29.51	29.31	30.61	30.55	25.70	24.65	27.19	
4	〃 2	6.6	29.80	29.45	30.90	30.80	25.75	24.88	27.70	
5	炭酸ソーダ 0.5	11.3	23.65	25.35	27.40	34.35	13.95	12.85	14.48	
6	〃 1	11.6	27.28	28.99	31.67	32.82	10.53	11.35	10.80	
7	苛性ソーダ 0.5	>12	19.88	22.00	25.75	27.06	—	—	—	
8	〃 1	〃	17.82	22.27	24.75	25.97	—	—	—	
9	メ タ 六 0.5	8.0	28.21	28.43	28.75	28.35	22.99	24.58	23.58	
10	燐酸ソーダ	7.9	27.47	28.20	28.60	27.36	22.23	24.22	24.21	
11	四 燐 酸 0.5	10.1	26.46	26.25	27.81	28.49	17.92	19.26	18.95	
12	ソ ー ダ	10.4	24.84	26.55	26.22	27.71	24.03	25.95	26.00	
13	硫 酸 化 0.00025	2.1	18.19	—	—	—	16.30	16.03	15.89	
14	ヒ マ シ 油 0.0005	1.8	16.89	17.75	20.19	19.08	14.55	15.94	14.91	
15	〃 0.001	1.6	15.00	17.13	18.91	19.52	14.38	15.74	15.95	
16	水 ガ ラ ス 0.4	>12	13.13	20.61	24.69	26.39	—	—	—	
17	〃 0.8	〃	17.79	20.58	24.25	26.58	—	—	—	
18	タンニン酸 0.5	4.0	—	—	—	21.01	22.86	—	24.57	
19	〃 1	3.3	27.03	18.71	18.73	18.61	22.78	20.31	24.56	
20	カリオキシルメ 0.05	7.1	30.16	30.01	31.04	31.00	28.90	29.48	29.95	
21	チルセルローズ 0.1	7.5	30.95	31.40	32.25	32.36	31.90	30.82	30.17	

第2表より、蒸溜水—油の界面張力は分溜油の場合にも、原油の場合にも、油の粘性・比重との間に関係はない。また蒸溜水—原油の界面張力は、蒸溜水—分溜油の界面張力よりかなり低い。これは原油において液体間の相互溶解が特に大きいためであると考えられる。以下、蒸溜水—油の界面張力と比較すれば次の如くなる。

(1) 塩化ナトリウム溶液—油の界面張力は、塩化ナトリウムの濃度が高くなるに従つて極く僅か増加する。

(2) 炭酸ソーダ溶液—油の界面張力は、分溜油の場合には濃度の増加とともに増加するものもあり(O₄, O₅)、減少するものもあつて(O₂, O₃) 不規則である。原油の場合には濃度の増加とともに減少している。

(3) 苛性ソーダ溶液—油の界面張力は、分溜油の場合にはかなり減少する。(原油の場合)

合は非常に小さくて、この装置では測定できなかった)

- (4) メタ六磷酸ソーダ溶液—油の界面張力は、一般に僅かに減少する (O_7 のみは僅かに増加している)。
- (5) 四磷酸ソーダ液—油の界面張力は、分溜油の場合は僅かに減少する。原油の場合は濃度大となると一旦減少しているものが増加している。
- (6) 硫酸化ヒマシ油溶液—油の界面張力は、他の薬品よりも一般に非常に低下している (なおこの硫酸化ヒマシ油はエマルジョン破壊剤等に使用する)。
- (7) 水ガラス溶液—油の界面張力は、一般にかなり小さくなっている。
- (8) タンニン酸溶液—油の界面張力は、原油の場合はあまり顕著でないが、分溜油の場合はかなり減少している。

- (9) カルボキシルメチルセルローズ (C. M. C.) 溶液—油の界面張力は、分溜油の場合にはやや増加するが、原油の場合には他のすべての薬品よりも増加している。

各種溶液に塩化ナトリウムを加えた場合の界面張力の値は、第3表の通りであるが、これによれば元來の溶液の作用は、塩化ナトリウムが加わつてもあまり大きな影

第3表 溶液—油の界面張力 (その2) (dyne/ m, 22°C)

番号	溶液の種類 (混合比率)	pH値	油の種類			
			O_2	O_6	O_7	O_8
22	塩化ナトリウム 2% 溶液と蒸溜水 (3:1)	6.7	29.38	25.45	24.10	26.76
23	メタ六磷酸ソーダ 1% 溶液 (〃)	7.1	36.44	26.21	—	25.81
24	四磷酸ソーダ 1% 溶液 (〃)	8.9	28.03	20.31	21.00	18.60
25	硫酸化油 0.001% 溶液 (〃)	2.3	17.90	16.07	16.36	15.24
26	カルボキシルメチルセルローズ 0.1% 溶液 (〃)	7.0	28.25	26.24	28.53	27.68
27	苛性ソーダ 1% 溶液 (〃)	>12	21.03	—	—	—
28	水ガラス 0.8% 溶液 (〃)	11.7	22.29	—	—	—
29	タンニン酸 1% 溶液 (〃)	3.8	—	20.03	—	19.70

響はうけないようである。次に第2 第3表より、溶液の pH 値と界面張力の関係をしらべると一定の傾向はない。第4表には種々の割合で苛性ソーダを加えた (その添加割合は、 $a < b < c < d$ となつている) 硫酸化ヒマシ油の同一濃度の溶液につき、その

第4表 硫酸化ヒマシ油溶液の pH と界面張力

試料	pH 値	O_8 との 界面張力 dyne/ m 22°C
a	3.6	19.24
b	6.2	18.99
c	6.8	19.08
d	10.0	12.57

pH 値と界面張力の関係を示してある。これによれば pH が7になるまで、すなわち硫酸化ヒマシ油が苛性ソーダによつて中和されるまでは、その溶液と油の間の界面張力はほとんど変わらないけれども、アルカリ性すなわち苛性ソーダが過剰になると、その影響があらわれて減少を示している。

次に2液の界面張力の値は、2液の表面張力の値の差に大体等しいと考えられるが、これは液体間の相互

溶解のため一般にはかなりの相違がある（絶体に溶け合わない2液体は存在しない）。その1例として蒸溜水と油の表面張力の差と、界面張力の測定値を第5表に示す。これによれば両者の差は原油において明らかに小さいが、これは原油には種々の物質が混合されており、これが蒸溜水と溶解し合うことが原因であると考えられる。

Ⅵ. 結 論

この実験の結果から次のような結論が導き出される。

1. 原油—水溶液の界面張力は、溜出油—水溶液の界面張力より一般に低い。
2. 溶質の種類異なる溶液の pH 値と、溶液—油の界面張力の間には一定の傾向はない。
3. 苛性ソーダ・硫酸化ヒマシ油・水ガラスを水に添加することによつて、水—油の界面張力を非常に下げることができる。そしてその低下の割合は塩水によつて大きな影響はうけない。
4. 油の粘性が大となるとともにその表面張力は大となる。従つてガスとの界面張力は大きくなる。

謝辞 この研究について終始懇切なる御指導を賜つた東大石油教室の藤井助教授、および種々御便宜を戴いた同教室の諸氏に感謝の意を表する。

文 献

1. *Philosophical Magazine* (1864) [4], 27, 176
2. *Journal of American Chemical Society* (1919) 41, 499
3. *A.I.M.E. Transaction* (1939), 132, 184
4. 山本係一：界面活性剤と其の応用
5. 玉虫文一：膠質化学
6. 理化学便覧
7. 中江大部：石鹼製造化学

第5表 蒸溜水の場合(22℃における表面張力は 72.44 dyne/cm)

油の種類	(1) 表面張力の差 dyne/cm	(2) 界面張力 dyne/cm	(2)/(1) %
O ₂	36.05	29.30	81
O ₃	35.56	29.29	82
O ₄	35.06	30.05	86
O ₅	33.98	30.15	89
O ₆	38.92	25.42	66
O ₇	36.94	24.08	65
O ₈	34.88	26.60	76