図5のように非常に小さな値を示すのであろう。

また再溶解物は加熱によって簡単に分解し、沈殿に戻る。図6に示すように●印は加熱分解により少し沈殿が見られた時の粘度である。このように再溶解物の粘度はかなり温度に対して敏感である。DMAの濃度によって沈殿の起こる温度が異なり、DMAにより飽和された状態では再溶解物は安定で、温度を上げても沈殿が起こらない。すなわちセッケン濃度と温度に敏感な一種の吸着平衡が成り立っていると思われる。

3・4 考 察

高分子電解質と界面活性剤の相互作用については、ポリイオンとセッケンイオンが異符号の場合には静電的に強力な結合が生じる。高分子の解離基の数に比べて、界面活性剤の数が少ないときは、静電的な効果のみが粘度に現われる。高分子内解離基間の静電反発エネルギーと界面活性剤の疎水基による凝集エネルギーがつり合う所では粘度に対する効果は互に半々である。界面活性剤の方が多くなると、疎水基の凝集の影響が強くなって、最後に沈殿が起こる。同符号の場合には、一番大きな効果は界面活性剤や

高分子より出る対イオンであるが、やはり界面活性剤としての効果も利いてくるようである。

しかし、以上は強解離性高分子に関してであり、弱解離性高分子に対しては少々異なった作用がみられると思われる。Eliassaf⁹⁾は、ポリアクリル酸の粘度はドデシル硫酸ナトリウムの増加と共に増すと報告しているし、丸田¹⁰⁾は、ポリビニルピロリドンにドデシル硫酸ナトリウムを添加すると粘度は急激に増大すると報告している。これらの高分子は、いずれも弱解離性であり、ポリビニルアルコールに界面活性剤を添加したときの挙動によく似ていると思われる¹¹⁾。すなわち高分子からの元来の静電的效果が少なく、界面活性剤の吸着によって大きな電荷をもったイオンとなるために、このような現象が起こるものと思われる。

終りに、界面活性剤試料を供与された花王石鹼（株）に謝意を表す。

10) 丸田, 日化 83, 782 (1962).

11) M. Nakagaki, Y. Ninomiya, *Bull. Chem. Soc. Japan* 37, 817 (1964).

表面張力測定法の自動記録化とその応用

(昭和40年6月30日受理)

中 田 和 夫**・佐 藤 宗 武*・相 沢 俊 一**

高周波インダクタンス微動計の原理にもとづき動作する一種の電動性の天秤を用いて、輪環法による表面張力測定を自動化した。主体となる天秤は電流計を改造したもので、指針の代りにアルミニウム板の棒をとりつけたものである。自動化したおかげで、従来用いられてきた機械的液面降下法に加えて、新たにドレーン法と蒸発法を利用できるようになった。表面張力の測定の場合、ペン記録計に記録された力対時間曲線は膜の切断される前に常に行った極大値に達し、しかもその値の再現性が非常に良いことがわかった。このことは輪環法の測定に関し、膜を切断することは必ずしも必要でないことを示す。またこの極大値を追尾することにより、時間的に変化する表面張力を輪環法でも測定できるとの見通しをえた。純有機溶媒および有機混合溶媒の表面張力測定に応用し、文献値と良い一致をえた。

1 緒 言

数ある表面張力測定法¹⁾のうちで、本報で自動記録化を試みる対象として取りあげたものは、いわゆる“ジュースイの表面張力計”に代表されるところの輪環法である。この方法は平衡状態にある表面張力を決定する手段としては、信頼性も比較的高いとされ、一つの標準的な方法として使用されてきた。物理的な原理にもとづくこの方法は、泡出法その他の種々の物理化学的方法と比べて、明らかにもっとも直接的な方法であるといえる。しかし、この方法が根底においての測定の原理は極めて単純であるにもかかわらず、張力を決定するにあたって指定されている条件（たとえば膜が破壊される瞬間の力を取れとするなど）ははなはだ不明確であるといわなくてはならないし、測定値そのものも個人差の影響を受ける可能性が多分にあるように思われる。とくに表面

張力そのものが平衡状態になくて、その時間的な変化を追跡したいときには、現在広く使われているジュースイ装置をそのまま応用することはほとんど不可能に近い。したがって、動的な表面張力を研究したい場合には、楕円口ノズルより流出する噴流を用いる振動ジェット法²⁾などの間接的な手段に頼らざるをえないのが実状であった。また、たとえ範囲を表面張力の平衡値の測定に限っても、その温度依存性を明らかにしたいときとか、混合溶液の表面張力の組成による変化を求めたいときなどのように、要するに一連の系統的なデータを取る必要がある場合には、個々の測定操作に費やされる労力は積算されると膨大となり、測定の実行を実際にはばむ場合も少なくない。こういう状況でもあるので、表面張力あるいは界面張力の測定の自動記録化を実現することができれば、基礎的方面に対してばかりでなく、工業的方面に対しても貢献するところも多いと思われるので、輪環法について、自動記録化を実施してみた。ここに報告する装置は未だ試作の域を出ないものであるが、精度を上げることも比較的容易であるとの見通しもあり、またこの試作装置を実際に応用してみたところ、

* Munetake SATO 大阪府立大学：堺市百舌鳥梅町

** Kazuo NAKADA, Shun'ichi AIZAWA 新潟大学工学部：長岡市学校町。

1) 小野, 佐々木, “実験化学講座 7, 界面化学”, 九善(1956), p. 1; 佐々木, 伊勢村, “岩波講座現代化学 I. J., 界面化学”, 岩波 (1956), p. 3.

2) C. C. Addison, *J. Chem. Soc.* 1943, 535; E. J. Burcik, *J. Colloid Sci.* 5, 421 (1950).

従来あまり疑問をもたれなかった測定にあたって、指定すべき実験条件などについても二、三気づいた点もあるので、この機会に報告することとした。

2 実験

輪環法では白金線製のリング※1 (本報では市販ジュモニー装置付属品を使用) を液中に浸した状態から出発して液面を降下させてゆき、リングが液膜を幾分つりあげた状態でリングに働く鉛直下向きの力を測定することになるが、その力を測定する方法はどのような手段によっても良いわけで、振れ天秤だけでなく、石英スプリングや普通の化学天秤形式のものなどを用いることができる。これらいずれの方法に対しても、自動記録化する方法が考えられるのであるが、ここでは配電盤型小型電流計を改作した一種の電動性のトルク計 (天秤とみなしても良い) を測定本体として用いているが、これは電流計が本来もっている構造素子を利用すると自動化を含めて電気的計測化を極めて簡単に実現できることによる。なお、このトルク計は高周波インダクタンス微動計の原理³⁾ にもとづき、動作するように設計されたものである。図1に装置の概要を様式的に示した。

図1 装置の概要と天秤部分の詳細

2.1 張力検出用天秤

上述のように、装置の中心となる天秤 (トルク計) は小型電流計 (可動コイル型) を改作したもので、通常の指針を取り去り、そのかわりに幅 4 mm のアルミニウムの薄板 (長さ 5 cm) を取り付け天秤における棹の役割りを果たすようにしたものである。この電流計は棹の運動面を鉛直面として使用するが、棹は平衡をとった位置で水平となるようにする。電流計を横にして使用するので、支点となる軸うけ部分と回転軸との間に発生する摩擦が問題となるが、実際には後述する電気的な帰還動作をかけているため、棹は静止したままで測定が行なわれるので、この摩擦はほとんど障害とならなかった。つぎに、高周波インダクタンス微動計 (ここではトルク計) の原理について述べよう。棹の微動を検出するために、天秤の棹の右腕の先端 (先端部の約 5 mm が直角に折ってある) と約 0.5 mm 程度の間隔を保ち、小型の探子コイルを電流計本体に固定した。この小コイルは凸字型高周波フェライトコア (直径約 4 mm) に巻かれたもので、その高周波インダクタンスは約 20 μH である。棹の微動は探子コイルのインダクタンスを変化させるが、これは後述の高周波回路で直流電流に

変換され、その電流を天秤用電流計の可動コイルに流し、指針すなわち棹の制動を行なうようにし、実際にはトルク計として動作させたものである。この棹 (アルミニウム薄板) には回転軸中心より左右それぞれ 1 cm および 2 cm の位置に小孔 (径 1.5 mm) が設けてある。支点より左側 2 cm の位置の小孔にタングステン線のフックを介し、白金リング (線径 0.5 mm) をつるす。棹の右腕の対称の位置の小孔には天秤を平衡させるため適宜の長さに切りとったヒューズ線 (5 アンペア用) を同じくタングステン線のフックを介してつりさげた。なお、ヒューズ線の先端は不揮発性の液体 (プチルフタレート) 中に浸し、建物などから振動を拾った場合にそれを制動するためのダンパーとした。つぎに使用した高周波回路について補足しておこう。

2.2 電気回路

棹の微動を検出する方法は高周波インダクタンス微動計の原理によるが、検波された出力電流を天秤用電流計の可動コイルに帰還電流として流しトルク計 (天秤) として動作させたものである。図2に示すように全回路は発振回路 (a) と検波ならびに増幅を行なうための回路 (b) の二部分よりなる。発振回路は発振素子

図2 電気回路 (a) 発振回路, (b) 検波および増幅回路

として NPN トランジスタ (2SC78, Sony) を用いたコレクタ同調型の反結合発振回路で中波 (約 550 kc) の発振を行なっている。探子コイル (L_x) は降圧用コイル L_3 を介して主回路と結合しているが、 L_1 , L_2 , L_3 および L_x を含めて 1 回路となり、特定の周波数 (f_1) の発振を行なう。回路 b の共振周波数 (f_2) は L_4 , L_4' , L_5 および L_v に関連した一つの共振回路に付随するものである。両回路は L_5 を介して結合するが、その結合は疎であるから、両回路の共振周波数は相互に独立している。可変インダクタンス (L_v) を調節して回路 b の回路 a に対する同調操作 (チューニング) を行なうことができ、同時に探子コイルと棹の先端の間隔 (感度に影響) を微調整することができる。検波は 2 個のダイオード (1T22, Sony) を用いた周波数検波であるが、検波で得た直流を、さらに NPN トランジスタ (2SD62, Sony) と、PNP トランジスタ (2SB77 H, Hitachi) を用いブッシュアップ増幅した。図2において、天秤用電流計を M で、これと直列にながれた監視用の電流計 (両振れ式, $\pm 400 \mu\text{A}$) を I で示した。棹に働く力の変化のため棹の位置が変わると、それに応じて探子コイルのインダクタンスが変化し、結局は発振回路の発振周波数が変化する。周波数の変化は、b 回路の位相弁別器で検波されるが、検波電流を増幅して天秤用電流計 (M) の可動コイルに帰還電流として流す。この電流で棹の動きは制動をうけ微動計は高周

※1 線径 0.5 mm, 環径 15 mm。

3) 有賀, OHM, 46, 66 (1959)。

波インダクタンストルク計に変換される。このように棒がほとんど静止したままで力の測定が行なわれるため、軸うけ部分の摩擦は重大な障害とならないのである。MおよびIと直列に連結した定抵抗 (R_0 , 100 Ω) の両端に発生する電圧をペン記録計の入力とすることにより、リングに働く力の時間的な変化を自記させることが可能となった。数個の化学天秤用ライダー (10 mg) を順次添加してゆき、記録計のペンの移動を調べたところ、加重の変化とそれに応ずる電圧の変化の間に良い直線性があることがわかった。また白金リングを液中に浸した状態で、チャートを送り、ドリフトのないことも確かめた。つぎに本装置の電動トルク計および電動天秤としての感度を示す。

監視用電流 計の指示	$\pm 400 \mu A$ (シャントなし)	$\pm 2 mA$ (シャント)
トルク計	100 mg·cm	500 mg·cm
天 秤	50 mg	250 mg

記録計として理化電機記録計 B-1 型^{※2}または東亜電波高感度記録計 EPR-2 T 型^{※3}を用いた。蒸発法のように測定時間が広範囲にわたるとき、チャート送り速度を広範囲にえらびうる後者がとくに好都合であった。

2.3 測定方法

輪環法では環をまず液に浸してから液面を降下させてゆく。これを実行するのに三つの方法が考えられる。第一には、A) 被測定液体をいれた容器を機械的な方法で徐々に下げてゆく方法、第二に、B) 容器の底に設けた排出口から液を静かに抜き取る方法 (ドレーン法) および、C) 自然または強制的な通風により液を蒸発減量させ、液面を下げる方法 (蒸発法) の三方法である。A) は従来のジュニー装置で用いられている方法であるが、B) および C) は自動記録が実現してはじめて可能となった方法である。すなわち液面降下にともなう力の変化は連続的に記録紙に記録されるので、張力の算出は操作の完了後に記録紙上で検討すれば良いからである。ドレーン法で表面張力の測定を行なうと、リングに働く力はいったん極大値に到達し、そのあとで力は幾分減少してから、膜が切断されることがわかった。この極大は例外なく観測されるが、その値は液面の降下速度に無関係である。この方法はそのまま界面張力の測定にも応用できる。ただし界面張力の測定では、このような極大現象は、常に観測されるとは限らず、白金リングと二液の間の接触角に支配されると思われる複雑な経過をたどる場合が多い。C) の方法によると、1 回の測定に要する時間は蒸気圧により非常にちがうもので、約 5 分 (エーテル) から約 40 分 (イソプロピルアルコール) におよんだ。

この方法では液面の降下速度は非常におそいので、切断以前の膜の状態を詳しく観察することができる。記録された力対時間の関係を模式的に描くと、図 3(a) で示される単純な経過をとる場合と、(b) に示されるような一種の尾引を呈する場合とがあった。そのときリングにつり下げられた液膜の形状は同図に模式的に示したような形状をとることもわかった。膜のこわれるときのその形状は、そのときのリングの表面状態 (汚れの程度) に影響される可能性があり、極大値から張力を算出する方が合理的ではない

図 3 記録曲線の特性と膜の形状との関係 (模式図)
かと思われる。またこの極大値を機械的方法 (容器の微動昇降装置) で手動により追うようにすれば、膜を切断することなく、測定を行なうこともできるし、表面張力が時間的に変化する場合でもそれを追跡できる可能性を生じた。

2.4 応用例

つぎに本装置を実際に測定へ応用した場合の結果を二、三の実例をあげて示そう。

2.4.1 純有機溶媒類 (20°C) の表面張力 (蒸発法) ペンゼンほか 9 種の有機溶媒類の 20°C における表面張力を測り、その値をペンゼン基準として相対的に決定した。小型送風機を逆向きに使い、液面上の蒸気を吸引除去し、やや強制的な蒸発を行ない液面を降下させた。記録紙上に得られた力対時間の曲線をまとめて図 4 に示した。ペンゼンの極大値を文献値に等しいとして、他の物質の表面張力を算出したところ、文献値 (図上ダッシュ記号) と良い一致を得た。しかし、この方法の適用は測定温度が比較的に低い場合に限られる。なぜならば温度が高くなると蒸発もさかになり、液表面が局部的に冷却されるため液本体の温度とずれるおそれがあるからである。

図 4 有機溶媒の表面張力 (20°C, 蒸発法)

1: エチルエーテル, 2: クロロホルム, 3: アセトン, 4: 四塩化炭素, 5: 酢酸エチル, 6: ペンゼン, 7: メタノール, 8: エタノール, 9: イソプロピルアルコール, ダッシュ記号: 文献値^{※4}

2.4.2 表面張力の温度依存性 図 1 に示したように被測定液をいれる容器は二重構造でその外側は通常の恒温槽とした。二、三の有機液体類について、その温度依存性を調べた結果を図 5 に示した。ここで黒くぬりつぶした記号の点は、著者の測定値で他は文献値である。

※4 日本化学会編, “化学便覧”, 丸善 (1958), p 498.

※2 ベンスピード: 1.5 sec, 送り速度: 20, 40, 80 mm/min, 入力インピーダンス: 3 k Ω , 感度: 10 mV。

※3 ベンスピード: <0.3 sec, 送り速度: 20, 60, 180 mm/min および 20, 60, 180 mm/hr, 入力インピーダンス 1.8 M Ω , 感度 ± 5 mV。

図5 表面張力の温度依存性

黒印：著者測定値，白印：文献値※5，○：ベンゼン，
□：四塩化炭素，△：酢酸，▽：酢酸エチル

2・4・3 混合溶液の表面張力 蒸気圧がかなりちがった物質を成分とする2成分系混合溶液の場合、温度が高くなると測定中に起こる組成の漸進的な推移を無視できなくなる。張力測定直後において、毎回屈折率か比重を測定することも考えられるが厄介である。アルコール水溶液のように、屈折率の組成に対する関係が極大をもつものでは、正確を期しがたい。測定の一例として、ベンゼン・ニトロベンゼン混合溶液について得られた結果を図6に示した。

2・4・4 界面張力測定への応用 上述の三つの方法のうち機械

図6 ベンゼン・ニトロベンゼン混合溶液の表面張力
パラメーターはベンゼンのモル分率

※5 日本化学会編，“化学便覧”，丸善（1958）p. 499。

的液面降下法と、ドレーン法の二つの操作は、そのまま応用できる。ただし、界面張力の測定では、力対時間の曲線は常に極大をもつとは限らず、全体としての曲線の形は表面張力の場合と全くちがったものになることがある。ベンゼン/水系のように水が下側になるときは、表面張力測定の場合と同様に極大が現われる。しかし、四塩化炭素/水系のように水が軽液で上側にあるときは、力対時間の曲線は極大を示さなかった。記録曲線は省略するが、界面を下げてゆくと、リングが界面に顔を出したときに急激な力の低下が起こり、そのあとで界面の低下が進むにつれて力も単調に増加してゆくが、極大を経ることなく、膜が破壊され、力は再び急激に低下することがわかった。このように力の変化がやや異常な経過をたどる理由は、今後の研究にまたねばならないが、おそらく問題にしている液種と白金リングの間の接触角の相違などが微妙に影響しているのではないかと推測される。

3 考 察

輪環法による表面張力の測定操作を電気計測化し、しかも自動記録できるようにしたために、ドレーン法とも呼べる非常に簡単な操作を標準的な測定方法の一つとして取り入れることができるようになった。この方法によれば、コックを開くという操作を除けば、他は自動的にこなされるので、系統的にデータをとる必要のある場合はとくに便利である。全く同一の操作を界面張力の測定に対しても応用できるが、白金リングの前処理など測定にあたり指定すべき条件、ならびに記録された力対時間曲線の取り扱い方法について、なお解決すべき問題を残している。いずれにしても、輪環法にもとづく界面張力の測定には、かなり本質的な困難があるらしく、吊り板法を応用する方が有利ではないかと思われる。表面張力の測定では例外なく、力対時間曲線は膜が切断される以前に極大値に達することがわかり、しかもその値は切断時の力に比べはるかに再現性の良いことが確認された。したがって、輪環法により表面張力を決定するために、膜を切断することが必ずしも必要条件でないことが明らかとなった。被測定液体をいれた容器を微動昇降装置により上下し、手動により、またはサーボモータにより自動的に力の極大値を追尾すれば表面張力の時間的な変化をも測定できるはずである。このような表面張力の時間的な変化を直接的に追う方法で得られた結果を、振動ジェット法などの間接的方法でえられた結果との比較は興味がある研究課題である。蒸発法では一方向の物質移動をとる一種の非平衡状態で表面張力が測定されることになるが、この方法とドレーン法との比較から物質移動下の界面張力について未知の情報がえられるものと期待される。このような目的に対しては、測定の精度をあげることが先決であるが、そのほかに混合溶液の濃度を迅速で、しかも正確に測るという問題を解決しないと実験を能率的に進めることはできない。これについて液体の比重測定の電気計測化を計画中である。なお、通常のジュース装置と同様に振れ天秤を用い、これに高周波インダクタンス微動計の原理を応用したより精密な測定装置（本体離合社製）を試作中であることを付記する。

終りに、装置の電気計測的な部分の製作につき御協力を頂いた有賀新一郎氏に感謝する。