水及び有機液体の表面張力に及ぼす分散力の寄与

宇津木 弘*・三 平 浩*・阿子島明美*

The Dispersion Force Contribution to the Surface Tension of Organic Liquids and Water

Hiroshi UTSUGI*, Hiroshi MIHIRA*
and Akemi AKOSHIMA*

Abstract

The interfacial tensions between two kinds of immiscible organic liquids and also the immiscible organic liquid and water were investigated. The equations for free energy of their adhesion have been derived under the following assumptions: (i) the potential function would be separated into dispersion force, dipole-dipole interaction and polarization term (ii) the molecular distribution was homogeneous in both phases. The interfacial tension, γ_{ab} thus obtained, was designated by the following equation, $\gamma_{ab} = \gamma_a + \gamma_b - 2k_{ab}^2 \xi_{ab} \sqrt{\gamma_a^d \gamma_b^d}$ (I), where γ_a and γ_b were the surface tensions of liquids a and b, $k_{ab}^2 = 4 \frac{d_b}{d_a} \left(1 + \frac{d_b}{d_a}\right)^{-2}$ and $\xi_{ab} = 1 + (\alpha_a \mu_b^2 + \alpha_b \mu_a^2)/A_{ab} + 2\mu_a^2 \mu_b^2 / 3A_{ab} kT$. Furthermore d is the equilibrium distance between the respective adjacent molecules and α , μ and A are the polarizability, dipole moment and attraction constant, respectively. This equation was considered to be the generalized expression to represent the several equations proposed before. The interfacial tension γ_{ab} between the non-polar organic liquids and polar organic liquids or water was measured by the capillary method. The dispersion force component of surface tension of polar organic liquid, γ^d , was obtained from eq. (I) using many kinds of non-polar liquids as the reference. These showed a reasonable agreement with the ones by the contact angle method and showed much more reasonability because of the smaller standard deviations. The known dispersion force components of surface tension γ_b^d and the interfacial tension γ_{ab} for both polar liquids a and b were used to obtain γ_a^d from both eq. (I) and the equation, $\gamma_{ab} = \gamma_a + \gamma_b - 2k_{ab}^2 \sqrt{\gamma_a^d \gamma_b^d} - 2k_{ab}^2 \sqrt{(\gamma_a - \gamma_a^d)(\gamma_b - \gamma_b^d)}$ (II) which was perceived more reasonable than eq. (I).

要 旨

液液界面張力が分子論的観点から検討された。次の仮定が接着に関する Free Energy を求めるのに用いられた。(i) 分子間が働くポテンシャルは分散力、双極子

間引力及び分極による引力成分その他に分けられ、いずれも r^{-6} で表わされる (ii) 分子分布は均一である。これから a, b 相の界面張力 γ_{ab} は $\gamma_{ab} = \gamma_a + \gamma_b - 2k_{ab}^2 \xi_{ab} \sqrt{\gamma_a^d \gamma_b^d}$ (I) で表わされる。 γ_a , γ_b , k_{ab}^2 及び ξ_{ab} はそれぞれ a, b の表面張力, $k_{ab}^2 = 4 \frac{d_b}{d_a} \left(1 + \frac{d_b}{d_a}\right)^{-2}$, $\xi_{ab} = 1 + (\alpha_a \mu_b^2 + \alpha_b \mu_a^2)/A_{ab} + 2\mu_a^2 \mu_b^2 / 3kTA_{ab}$ である。ここに d_a , d_b は a-a 分子間あるいは b-b 分子間の最近接距離, α , μ , A はそれぞれ分極率, 双極子能率及び引力定数である。これは従来提出された γ_{ab} に関する

昭和 51.3.19 受理

* 東北大学工学部応用理学教室
仙台市荒巻字青葉

* Department of Applied Science, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai, Japan

式の一般形と認められる。種々なアルカン等の無極性液体に対する有極性液体の界面張力が測定され、水の場合も含めてこれら有極性液体表面張力の分散力成分が(Ⅰ)式から求められた。これらの値は多種類の無極性液体を対称液として求められている。これらは接触角法で求められたものと合理的な一致を示し、かつ標準偏差値が後者より小さいことからより合理的な値と認められた。 r_b^d 既知の極性液体との界面張力 r_{ab} 及び r_a , r_b を(Ⅰ)式に適用して求められた r_a^d と、分極による項は他に比し無視し得るとして(Ⅰ)式を変形した式 $r_{ab} = r_a + r_b - 2k_{ab}\sqrt{r_a^d r_b^d} - 2k_{ab}^2\sqrt{(r_a - r_a^d)(r_b - r_b^d)}$ (Ⅱ) とから求められた r_a^d とを比較した。(Ⅱ)式で求められる r_a^d はより妥当な値を与えると認められた。

1. 緒 論

分散力に起因する表面張力 r_1^d は、固液又は液液界面張力 r_{12} の検討に重要であることが認められて以来¹⁾、固体表面エネルギー検討のための液滴接触角測定に用いられる種々な液体についての分散力成分が求められた。これらは(A)二相に分離する無極性液体に対する界面張力の測定(B)表面張力の既知な固体表面への液滴接触角の測定により求められている^{2,3,4)}。しかし多くの場合(B)に従い求められる場合が多い³⁾。このような液体の分散力成分を(A)で求め(B)によるものと比較することは、このような成分を考慮した接触角に対する解釈の合理性についての検討にも相当するのであるから興味深い。

これらの方法で求める場合には、いずれも界面張力 r_{SL} を次式とおくことにより求められている²⁾。この式

$$r_{SL} = r_S + r_L - 2\sqrt{r_S^d r_L^d} \quad (1)$$

は無極性固体を reference として使う場合にのみ妥当であることが Kaelble⁵⁾ により指摘された。表面張力は表面分子と bulk 分子との間の相互作用によるのであるから⁶⁾、このような分子間力が分散力、双極子間力及び分極による引力に起因する場合には、表面張力はそれぞれの成分に分けうると考えられる^{7,8)}。界面張力もそれぞれの bulk 相及び界面層分子間相互作用によるのであるから、これらの分子間力の成分項で表わされるであろう。このような分子間相互作用の観点に立つ場合、(1)式の妥当性の検討は興味深い。このような理由から(A)に従い界面張力を測定し、その分散力成分を求め検討したので報告する。

2. 実験方法

使用した液体の表面張力及びそれぞれの系の界面張力は、毛管上昇法あるいは毛管法に従い 1/100 mm 精度読取顕微鏡で液柱差を読み取ることに由りなされた⁹⁾。後

述するように分子間力による界面張力の取扱いでは相互溶解による影響は特に考慮していないので、使用した液体も相互に飽和させることは特にせず、測定は二液接触後直ちに液柱差を読みとることになされた。また測定は室温で行われた。

測定に使用された系は水(72.5)、ホルムアミド(58.9)、エチレングリコール(48.2)、1,4 ブチレングリコール(42.3)、アニリン(39.1)、メタノール(23.0)、リン酸トリクレシル(40.0)、ニトロベンゼン(43.2)、ニトロメタン(36.1)及びヨウ化メチレン(44.1)〜ヘキサン(17.9)、ヘプタン(20.6)、オクタン(22.1)、ノナン(23.5)、デカン(23.9)、ウンデカン(24.8)、ドデカン(25.6)、トリデカン(26.1)、テトラデカン(26.7)のアルカン及びシクロヘキサン(25.2)、四塩化炭素(27.4)系；ヨウ化メチレン、シュウ化メチレン(39.0)、塩化メチレン(28.7)、ニトロベンゼン及びニトロメタン〜エチレングリコール、1,4 ブチレングリコール系とである。括弧内の数字はそれぞれの表面張力(dyne/cm)を表わす。これらはそれぞれの文献値^{6,10)}に数%の範囲で一致する。(但しヨウ化メチレンでは文献値の 50.8 に比し 44.1 と小さいが、46.9 と報告されている例¹⁰⁾もある)。

3. 実験結果

有極性液体〜アルカン系の界面張力をそれぞれの有極性液体につき表-1、第1行に示した。また界面を形成する有極性液体について、界面張力を表-2、第1行に示した。これらの系で既に文献に記載されている値のあるもの及び芳香族飽和炭化水素、ビシクロ飽和炭化水素〜水系の文献値¹¹⁾についても同表に併示した。測定に使用された液体の界面張力の測定値をそれぞれ表-1、-2の第2行に示した。また文献に記載されている値もこれに併し検討した。計算に用いられたそれぞれの分子定数も同表に併示した。

4. 表面及び界面張力の分子間力による考察

表面張力あるいは界面張力は液体が界面を形成するのに必要な仕事と定義されるのであるから、これらは分子間の相互ポテンシャルと分子分布とを考慮することにより求められる。相互作用ポテンシャル $\phi(r)$ は次式で表わされるとし、分子分布については連続で均一であるとした

$$\phi(r) = \phi(r)^{\text{dis}} + \phi(r)^{\text{es}} + \phi(r)^{\text{ind}} \quad (2)$$

Fowler¹²⁾、Good⁶⁾⁸⁾ の取扱いに従い検討する。ここに $\phi(r)^{\text{dis}}$ 、 $\phi(r)^{\text{es}}$ 、 $\phi(r)^{\text{ind}}$ はそれぞれポテンシャルの分散力成分、双極子による静電引力項及び静電分極による引力項を表

Table 1. The interfacial tension γ_{ab} of polar organic liquids or water against non-polar organic liquids and dispersion component of surface tension of polar organic liquids or water γ_b^d

(1) H_2O , $I_b=12.67$, $\alpha_b=1.47$, $d_b=3.11$, $\gamma_b=72.8$, $\xi_{bb}=7.030$, $\mu_b=1.84$

	α_a ($\text{\AA}^3$)	I_a (eV)	d_a ($\text{\AA}$)	γ_a (erg/cm ²)	γ_{ab} (erg/cm ²)	k_{ab}^2	$2k_{ab}^2\xi_{ab}$	γ_b^d (erg/cm ²)	γ_b^d (Fowkes ¹⁾) (erg/cm ²)
(1) <i>n</i> -Pentane	10.28	10.55	5.77	(15.7) ^{*1}	(50.3) ^{*1}	0.91	2.124	(20.6)	(23.2)
(2) <i>n</i> -Hexane	12.05	10.43	6.02	18.0 (18.0) ^{*1}	(50.7) ^{*1}	0.90	2.102	20.2	(22.3)
(3) <i>n</i> -Heptane	13.92	10.35	6.25	20.6 (19.7) ^{*1}	(51.2) ^{*1}	0.89	2.079	20.0	(21.6)
(4) <i>n</i> -Octane	15.79	10.24	6.42	22.1 (21.4) ^{*1}	(51.5) ^{*1}	0.88	2.058	20.1	(21.3)
(5) <i>n</i> -nonane	17.68	10.21	6.68	23.5	(52.0) ^{*1}	0.87	2.028	20.7	(20.9)
(6) <i>n</i> -Decane	19.55	10.19	6.86	24.0 (23.5) ^{*1}	(52.0) ^{*1}	0.86	2.012	20.7	(20.9)
(7) <i>n</i> -Undecane	21.43	10.15	7.03	24.8	(52.8) ^{*1}	0.85	1.992	21.0	(20.3)
(8) <i>n</i> -Dodecane	22.30	10.12	7.23	25.6 (25.1) ^{*1}	(52.8) ^{*1}	0.84	1.969	21.0	(20.3)
(9) <i>n</i> -Tridecane	25.20	10.10	7.40	26.1	(53.2) ^{*2}	0.83	1.951	21.5	(20.1)
(10) <i>n</i> -Tetradecane	27.05	10.08	7.56	26.7 (26.7) ^{*2}	(50.2) ^{*2}	0.83	1.934	21.5	(20.1)
(11) Cyclohexane	11.03	9.18	5.65	25.2 (25.5) ^{*2}	(50.2) ^{*2}	0.92	2.159	20.6	(22.7)
(12) CCl_4	10.46	11.47	5.41	27.4 (27.0) ^{*2}	(45.0) ^{*2}	0.93	2.149	24.1	(27.8)
(13) CS_2	8.48	10.08	4.65	(32.3) ^{*2}	(48.4) ^{*2}	0.96	2.251	(19.6)	(24.5)
(14) Benzene	10.50	9.43	5.29	(28.9) ^{*2}	(35.0) ^{*2}	0.93	2.252	(30.4)	Av. $\gamma_b^d=21.0 \pm 1.4$ $\xi_{bb}=3.419$
(15) <i>n</i> -Amyl benzene	19.73	9.14	6.59	(28.5) ^{*3}	(40.6) ^{*3}	0.87	2.057	(30.5)	
(16) <i>n</i> -Hexyl benzene	21.60	9.14	6.80	(29.1) ^{*3}	(41.6) ^{*3}	0.86	2.032	(30.3)	
(17) <i>n</i> -Heptyl benzene	23.48	9.14	6.99	(29.5) ^{*3}	(42.4) ^{*3}	0.85	2.012	(30.0)	
(18) <i>n</i> -Nonyl benzene	27.23	9.14	7.34	(30.2) ^{*3}	(43.6) ^{*3}	0.84	1.974	(30.0)	
(19) Bicyclohexyl	21.2	9.18	6.78	(31.8) ^{*3}	(38.8) ^{*3}	0.86	2.035	(32.9)	
(20) Toluene	12.31	9.13	5.61	(28.5) ^{*3}	(36.1) ^{*2}	0.92	2.173	(31.6)	Av. $\gamma_b^d=30.3 \pm 0.2$

The numbers in parenthesis are the values in the literature

*1, reference (10); *2, reference (6); *3, reference (11); *4, reference (16)

- (2) HCONH_2 , $I_b=10.32$, $\alpha_b=4.22$, $d_b=4.02$,
 $\mu_b=3.22$, $\xi_{bb}=9.422$, $\gamma_b=58.9$ (58.2)*³,
 (56.2)*⁴

	γ_{ab} (erg/cm ²)	k_{ab}^2	$2k_{ab}^2\xi_{ab}$	γ_b^d (erg/cm ²)
(2)	22.8	0.96	2.298	30.8
(3)	24.0	0.95	2.276	28.9
(4)	26.4	0.95	2.278	26.0
(5)	26.7	0.94	2.254	26.0
(6)	26.1	0.93	2.231	27.0
(7)	25.3	0.92	2.208	28.2
(8)	26.0	0.92	2.209	27.4
(9)	26.6	0.91	2.185	27.4
(10)	26.4	0.91	2.185	27.5
(11)	25.3	0.97	2.349	24.9
(12)	18.0	0.98	2.324	31.5
(14)	14.8	0.98	2.370	(32.9)

Av. $\gamma_b^d=27.8\pm 1.9$ $\xi_{bb}=2.119$

- (3) CH_3OH , $I_b=10.85$, $\alpha_b=3.26$, $d_b=4.06$,
 $\mu_b=1.69$, $\gamma_b=23.02$, $\xi_{bb}=2.085$

	γ_{ab} (erg/cm ²)	k_{ab}^2	$2k_{ab}^2\xi_{ab}$	γ_b^d (erg/cm ²)
(2)	1.27	0.96	2.052	20.8
(3)	1.73	0.96	2.042	20.4
(4)	1.93	0.94	2.030	20.5
(5)	2.25	0.94	2.013	20.6
(6)	2.67	0.93	2.000	20.5
(7)	3.07	0.93	1.987	20.5
(8)	3.57	0.92	1.970	20.4
(9)	3.80	0.92	1.958	20.5
(10)	4.31	0.91	1.945	20.4
(11)	0.65	0.97	2.089	20.6

Av. $\gamma_b^d=20.5\pm 0.1$ $\xi_{bb}=1.123$

- (4) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, $I_b=10.18$, $\alpha_b=11.6$, $d_b=5.54$,
 $\mu_b=3.93$, $\xi_{bb}=3.618$, $\gamma_b=43.2$ (43.9)*²

	γ_{ab} (erg/cm ²)	k_{ab}^2	$2k_{ab}^2\xi_{ab}$	γ_b^d (erg/cm ²)
(2)	3.74	1.00	2.212	38.4
(3)	0.55	1.00	2.207	40.8
(6)	0.66	0.99	2.193	39.2
(7)	2.47	0.99	2.187	37.0
(8)	0.11	0.98	2.179	39.6
(9)	1.91	0.98	2.172	37.6
(10)	1.21	0.98	2.166	38.4

Av. $\gamma_b^d=38.7\pm 1.2$ $\xi_{bb}=1.134$

- (5) Tricresyl phosphate, $d_b=8.07$,
 $\gamma_b=40.0$ (40.9)*³

	γ_{ab} (erg/cm ²)	k_{ab}^2	γ_b^d (erg/cm ²)
(2)	0.93	0.98	46.7
(3)	1.62	0.98	43.8
(4)	0.69	0.99	44.3
(5)	1.08	0.99	44.5
(6)	1.07	0.99	42.7
(7)	1.25	1.00	41.9
(8)	1.59	1.00	41.3
(9)	1.91	1.00	40.6
(10)	1.90	1.00	40.2

Av. $\gamma_b^d=41.3\pm 0.9$ $\xi_{bb}=0.990$

(2), (3), (4) and (5) were omitted

- (6) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $I_b=7.68$, $\alpha_b=12.1$, $d_b=5.33$,
 $\gamma_b=39.1$ (42.9)*³, $\xi_{bb}=1.098$, $\mu_b=1.48$

	γ_{ab} (erg/cm ²)	k_{ab}^2	$2k_{ab}^2\xi_{ab}$	γ_b^d (erg/cm ²)
(2)	2.46	1.00	2.025	46.2
(3)	2.66	0.99	2.022	43.9
(4)	2.25	0.99	2.016	43.8
(5)	2.48	0.99	2.008	43.1
(6)	3.33	0.98	2.002	42.0
(7)	3.42	0.98	2.001	41.6
(8)	3.70	0.98	1.988	41.5
(9)	3.22	0.97	1.982	42.2
(10)	3.37	0.97	1.974	42.6
(11)	0.98	1.00	2.036	43.1

Av. $\gamma_b^d=43.0\pm 1.3$ $\xi_{bb}=0.918$

- (7) Ethylene glycol, $I_b=10.5$, $\alpha_b=5.0$, $d_b=$
 4.54, $\mu_b=2.0$, $\gamma_b=48.2$ (47.3)*⁴, $\xi_{bb}=1.760$

	γ_{ab} (erg/cm ²)	k_{ab}^2	$2k_{ab}^2\xi_{ab}$	γ_b^d (erg/cm ²)
(2)	16.35	0.98	2.085	31.8
(3)	18.32	0.98	2.075	28.7
(4)	18.67	0.97	2.067	28.2
(5)	17.43	0.96	2.052	29.8
(6)	19.91	0.96	2.046	27.2
(7)	19.57	0.95	2.031	27.9
(8)	20.37	0.95	2.019	27.4
(9)	18.62	0.94	2.008	29.5
(10)	19.92	0.94	1.998	28.4
(11)	19.08	0.99	2.119	26.1
(12)	14.40	0.99	2.096	31.1
(14)	8.61	0.99	2.188	(33.9)

Av. $\gamma_b^d=28.7\pm 1.6$ $\xi_{bb}=1.679$

- (8) 1,4-Butylene glycol, $I_b=10.5$, $\alpha_b=8.57$,
 $d_b=5.29$, $\mu_b=2.0$, $r_b=42.25$ (43.3)^{*4},
 $\xi_{bb}=1.359$

	γ_{ab} (erg/cm ²)	k_{ab}^2	$2k_{ab}^2\xi_{ab}$	γ_b^d (erg/cm ²)
(2)	12.56	1.00	2.062	23.12
(3)	13.81	0.99	2.059	23.82
(4)	14.27	0.99	2.057	24.30
(5)	12.88	0.99	2.049	28.33
(6)	14.91	0.98	2.041	26.36
(7)	13.01	0.98	2.034	28.46
(8)	14.73	0.98	2.026	26.85
(9)	14.96	0.97	2.018	26.82
(10)	14.45	0.97	2.012	27.48
(11)	10.53	1.00	2.124	28.50
(12)	6.15	1.00	2.070	34.3
(14)	6.86	1.00	2.078	(33.1)

Av. $\gamma_b^d=27.12\pm 2.9$ $\xi_{bb}=1.777$

- (9) Nitromethane, $I_b=11.34$, $\alpha_b=5.10$, $d_b=$
 4.48 , $\mu_b=3.46$, $r_a=36.1(36.8)^{*2}$, $\xi_{bb}=7.937$

	γ_{ab} (erg/cm ²)	k_{ab}^2	$2k_{ab}^2\xi_{ab}$	γ_b^d (erg/cm ²)
(2)	7.76	0.98	2.313	22.4
(3)	8.29	0.97	2.291	21.6
(4)	8.58	0.97	2.292	21.1
(5)	7.92	0.96	2.270	22.0
(6)	10.00	0.96	2.260	20.5
(7)	9.80	0.95	2.250	20.8
(8)	9.20	0.95	2.236	21.5
(9)	10.07	0.94	2.224	21.1
(10)	8.90	0.94	2.212	22.2
(11)	6.80	0.99	2.213	21.2

Av. $\gamma_b^d=21.4\pm 0.6$ $\xi_{bb}=1.656$

- (10) Methylene iodide, $I_b=9.5$, $\alpha_b=12.9$, $d_b=$
 5.12 , $\mu_b=1.15$, $r_b=44.1$, $\xi_{bb}=1.033$

	γ_{ab} (erg/cm ²)	k_{ab}^2	$2k_{ab}^2\xi_{ab}$	γ_b^d (erg/cm ²)
(2)	8.72	0.99	2.002	39.4
(3)	5.89	0.99	1.996	42.7
(4)	5.75	0.99	1.992	42.0
(5)	4.83	0.98	1.984	42.9
(6)	8.49	0.98	1.976	37.8
(7)	7.74	0.98	1.968	38.9
(8)	9.28	0.97	1.959	37.3
(9)	2.85	0.97	1.951	45.7
(10)	3.99	0.96	1.943	44.1

Av. $\gamma_b^d=41.2\pm 7.7$ $\xi_{bb}=1.070$

わし, それぞれ次式で表わされる¹⁸⁾。

$$\phi_{ab}^{dis}=4\epsilon_{ab}[(\sigma_{ab}/r)^{12}-(\sigma_{ab}/r)^6] \quad (3)$$

$$\phi_{ab}^{es}=-(2\mu_a^2\mu_b^2/3kT)(1/r^6) \quad (4)$$

$$\phi_{ab}^{ind}=-(\alpha_a\mu_b^2+\alpha_b\mu_a^2)/r^6 \quad (5)$$

ここで添字 a, b はそれぞれ界面を形成する分子種を表わす。また, α , μ は分極率, 双極子能率を表わし, $4\epsilon\sigma^{12}$, $4\epsilon\sigma^6$ はそれぞれ Lennard-Jones ポテンシャルの斥力定数及び引力定数を表わす。これらはそれぞれの分子パラメータであり, r は分子間距離を表わす。

これから接着, 凝集自由エネルギー ΔF_{ab}^a , ΔF_{aa}^c ,
 $\Delta F_{ab}^a=(\pi n_a n_b A_{ab}/16d_{ab}^2)\xi_{ab}=r_a+r_b-r_{ab} \quad (6)$

$$\Delta F_{aa}^c=(\pi n_a^2 A_{aa}/16d_{aa}^2)\xi_{aa}=2r_a \quad (7)$$

$$\Delta F_{bb}^c=(\pi n_b^2 A_{bb}/16d_{bb}^2)\xi_{bb}=2r_b \quad (8)$$

ΔF_{bb}^c は (6), (1)(8) 式でと表わされる⁶⁾。n, d, r はそれぞれ分子密度 (molecules/ml), 平衡分子間距離, 表面又は界面エネルギーを表わす。A はそれぞれの分散力に関する引力定数を表わし, $A=4\epsilon\sigma^6$ であり, ξ_{ab} , ξ_{aa} , ξ_{bb} はそれぞれ

$$\xi_{ab}=1+(1/4\epsilon_{ab}\sigma_{ab}^6)(2\mu_a^2\mu_b^2/3kT) \\ + (1/4\epsilon_{ab}\sigma_{ab}^6)(\alpha_a\mu_b^2+\alpha_b\mu_a^2) \quad (9)$$

$$\xi_{aa}=1+(1/4\epsilon_{aa}\sigma_{aa}^6)(2\mu_a^4/3kT) \\ + (1/4\epsilon_{aa}\sigma_{aa}^6)(2\alpha_a\mu_a^2) \quad (10)$$

$$\xi_{bb}=1+(1/4\epsilon_{bb}\sigma_{bb}^6)(2\mu_b^4/3kT) \\ + (1/4\epsilon_{bb}\sigma_{bb}^6)(2\alpha_b\mu_b^2) \quad (11)$$

である。 $\xi_{aa}=1$, $\xi_{bb}=1$ の場合, (7) 及び (8) 式で示される r_a , r_b はそれぞれの分散力成分 γ_a^d , γ_b^d を表わすことになるから, $A_{ab}=\sqrt{A_{aa}A_{bb}}$ を仮定すれば (6) 式は次式で示される。

$$r_{ab}=r_a+r_b-2k_{ab}^2\xi_{ab}\sqrt{\gamma_a^d\gamma_b^d} \quad (12)$$

ここに k_{ab}^2 は $k_{ab}^2=4(d_b/d_a)\{1+(d_b/d_a)\}^{-2}$ である。またポテンシャルの引力定数 A_{aa} , A_{bb} 及び A_{ab} は a, b のイオン化ポテンシャルを I_a , I_b とした場合それぞれ $A_{aa}=3\alpha_a^2I_a/4$, $A_{bb}=3\alpha_b^2I_b/4$ 及び $A_{ab}=6\alpha_a\alpha_bI_aI_b/4(I_a+I_b)$ で表わされる¹³⁾。分子直径 d は $d=(M/\rho N_0)^{1/3}$ より求められた (M , 分子量: ρ , 密度: N_0 , Avogadro 数)。

(9), (10) 及び (11) 式右辺第 2 項の比較から, 双極子能率に起因する表面張力を r^{es} とすれば r_{ab} への寄与は $2k_{ab}^2\sqrt{\gamma_a^{es}\gamma_b^{es}}$ となる。従って (12) 式は次式のように表わすことができる。

$$r_{ab}=r_a+r_b-2k_{ab}^2\sqrt{\gamma_a^d\gamma_b^d}-2k_{ab}^2\sqrt{\gamma_a^{es}\gamma_b^{es}} \\ -k_{ab}^2K_{aa}^{1/2}K_{bb}^{1/2}(\alpha_a\mu_b^2+\alpha_b\mu_a^2) \quad (13)$$

K_{aa} , K_{bb} にはそれぞれ $K_{aa}=\pi n_a^2/16$, $K_{bb}=\pi n_b^2/16$ である。

Table 2. The interfacial tension γ_{ab} of polar organic liquids against water, ethylene glycol and 1,4-butylen glycol and dispersion component of surface tension of polar liquids, γ_a^d

(1) Water, $I_b=12.67$, $\alpha_b=1.47$, $\mu_b=1.84$, $d_b=3.11$, $\gamma_b=72.8$, $\gamma_b^d=21.0$, $\xi_{bb}=7.033$

	γ_{ab} (erg/cm ²)	γ_a (erg/cm ²)	I_a (eV)	α_a (Å ³)	d_a (Å)	μ_a (D. U.)	D^{*1}	I^{*2}	k_{ab}^2	$2k_{ab}^2 \xi_{ab}$	ξ_{aa}	γ_a^d	$\xi_{aa}^{calc} *$	$D/(D+I)$
C ₆ H ₅ Cl	37.4	33.6	9.42	12.4	5.54	1.78	177	47	0.92	3.582	1.141	17.7	1.898	0.791
C ₆ H ₅ Br	38.1	36.5	9.41	13.5	5.59	1.73	169	50	0.92	3.408	1.113	20.8	1.755	0.771
C ₆ H ₅ I	41.8	39.7	9.10	15.6	5.70	1.70	161	57	0.91	3.183	1.090	23.5	1.689	0.737
C ₆ H ₅ NO ₂	25.7	43.9	10.18	11.6	5.54	3.93	862	72	0.92	9.281	3.618	4.6	9.543	0.923
C ₆ H ₅ NH ₂	5.8	42.9	7.68	12.1	5.33	1.48	122	46	0.93	3.385	1.098	50.2	0.854	0.728
C ₆ H ₅ CH ₃	36.1	28.5	9.13	12.3	5.61	0.37	8	42	0.92	2.235	1.001	29.9	1.113	0.150
C ₄ H ₉ OH	1.8	24.6	10.31	8.5	5.35	1.60	143	33	0.93	3.776	1.170	30.5	0.806	0.814
CH ₂ I ₂	48.5	50.8	9.50	12.9	5.12	1.15	74	46	0.94	2.790	1.033	34.5	1.355	0.619
CH ₂ Br ₂	31.6	39.0	9.50	8.9	4.88	1.43	114	33	0.94	3.506	1.117	24.9	2.321	0.775
CH ₂ Cl ₂	28.4	28.7	11.40	5.2	4.73	1.85	191	23	0.96	5.654	1.617	5.8	4.948	0.892
CH ₃ NO ₂	9.5	36.8	11.34	5.1	4.48	3.46	668	31	0.97	14.490	7.937	2.3	16.211	0.956
CHCl ₃	31.6	27.2	11.42	8.4	5.11	1.20	80	29	0.94	3.028	1.048	24.3	1.117	0.738
CHBr ₃	40.9	41.5	10.00	11.8	5.26	0.99	55	42	0.93	2.613	1.023	37.6	1.104	0.571
C ₂ H ₅ Br	31.2	24.2	10.49	7.6	5.03	2.01	226	32	0.94	5.047	1.454	6.7	4.657	0.877
(CH ₃) ₃ CCl	23.75	19.6	10.20	10.16	5.68	2.15	258	76	0.92	4.837	1.317	9.6	2.042	0.773
α -Br-Naphthalene	42.1	44.6	9.40	20.3	6.15	1.29	83	39	0.89	2.389	1.017	47.3	0.941	0.704
<i>o</i> -Nitrotoluene	27.2	41.5	11.00	14.9	5.81	3.63	736	70	0.91	6.544	2.506	8.5	4.822	0.913
CS ₂	48.4	32.3	10.08	8.45	4.65	0.00	0	29	0.96	2.251	1.000	30.2	1.070	0.000

(2) Ethylene glycol, $I_b=10.5$, $\alpha_b=4.54$, $\mu_b=2.0$, $d_b=4.54$, $\gamma_b=48.2$, $\gamma_b^d=29.0$, $\xi_{bb}=1.956$

	γ_{ab}	γ_a	I_a	α_a	d_a	μ_a	D^{*1}	I^{*2}	k_{ab}^2	$2k_{ab}^2 \xi_{ab}$	ξ_{aa}	γ_a^d	$\xi_{aa}^{calc} *$	$D/(D+I)$
CH ₂ Cl ₂	3.40	28.7	11.40	5.2	4.73	1.85	226	43	1.00	3.230	1.617	17.9	1.603	0.841
CH ₂ Br ₂	5.62	39.0	9.50	8.9	4.88	1.43	135	38	1.00	2.647	1.088	24.4	1.601	0.779
C ₆ H ₅ NO ₂	5.42	43.9	10.18	11.6	5.54	3.93	124	72	0.99	5.129	3.612	9.8	4.460	0.892
CH ₃ NO ₂	1.02	36.8	11.34	5.1	4.48	3.46	790	80	1.00	7.212	8.026	2.2	17.037	0.908
CH ₂ I ₂	5.89	44.1	9.5	12.9	5.12	1.15	87	58	1.00	2.393	1.033	45.0	0.980	0.598

(3) 1,4-Butylene glycol, $I_b=10.5$, $\alpha_b=8.57$, $\mu_b=2.0$, $d_b=5.29$, $\gamma_b=42.3$, $\gamma_b^d=26.2$, $\xi_{bb}=1.359$

	γ_{ab}	γ_a	I_a	α_a	d_a	μ_a	D^{*1}	I^{*2}	k_{ab}^2	$2k_{ab}^2 \xi_{ab}$	ξ_{aa}	γ_a^d	$\xi_{aa}^{calc} *$	$D/(D+I)$
CH ₃ NO ₂	3.44	36.8	11.34	5.1	4.48	3.46	790	123	0.99	5.156	8.026	8.2	4.477	0.865
C ₆ H ₅ NO ₂	6.06	43.9	10.18	11.6	5.54	3.93	1,019	179	0.99	3.940	3.612	15.8	2.780	0.851
CH ₂ I ₂	4.47	44.1	9.50	12.9	5.12	1.15	87	59	1.00	2.356	1.033	44.5	0.991	0.598
CH ₂ Br ₂	8.70	39.0	9.50	8.9	4.88	1.43	135	53	1.00	2.406	1.117	33.4	1.168	0.717
CH ₂ Cl ₂	2.94	28.7	11.4	6.6	4.73	1.85	226	50	1.00	2.935	1.617	19.8	1.449	0.819

*1 $D=2\mu_a^2\mu_b^2/3kT$ *2 $I=\alpha_a\mu_b^2+\alpha_b\mu_a^2$ *3 $\xi_{aa}^{calc}=\gamma_a/\gamma_a^d$

a 及び b 分子の極性の程度から (12) 式を検討すると

(I) a 及び b 共に無極性の場合

この場合には $\mu_a=\mu_b=0$ であるから $\xi_{ab}=1.0$ となり, また $\gamma_a=\gamma_a^d$, $\gamma_b=\gamma_b^d$ であるから γ_{ab} は

$$\gamma_{ab}=\gamma_a+\gamma_b-2k_{ab}^2\sqrt{\gamma_a\gamma_b} \quad (14)$$

で表わすことができる。このような場合には無極性液体

では, 相互に溶解する場合が多く実用的ではないが固体と液体の場合には, 液体が完全に濡れることなく液滴を形成する場合¹⁴⁾もあるので (固体表面エネルギーが液体のそれより小さい場合) 実用の可能性がある。

(II) a が無極性で b が極性の場合

この場合には $\mu_a=0$ であるから, (12) 式の ξ_{ab} は

$$\xi_{ab}=1+\alpha_a\mu_b^2/4\epsilon_{aa}^{1/2}\epsilon_{bb}^{1/2}\sigma_{aa}^3\sigma_{bb}^3 \quad (15)$$

である。 $r_a=r_a^d$ であるから、 r_{ab} は (15) 式の ξ_{ab} を用いてと次式で表わされる。

$$r_{ab}=r_a+r_b-2k_{ab}^2\xi_{ab}\sqrt{r_a r_b^d} \quad (16)$$

(Ⅲ) a, b 共に極性の場合

この場合には、(9)式で表わされる ξ_{ab} を含んだ(12)式又は (13) 式で r_{ab} は表わされる。 $2\mu_a^2\mu_b^2/3kT \gg \alpha_a\mu_b^2+\alpha_b\mu_a^2$ の場合、 $(2\mu_a^2/3kT) \gg (\alpha_a+\alpha_b\mu_a^2/\mu_b^2)$ の場合には、 r_{ab} は

$$r_{ab}=r_a+r_b-2k_{ab}^2\sqrt{r_a^d r_b^d}-2k_{ab}^2\sqrt{r_a^e r_b^e} \quad (17)$$

で表わされる。ここに r_a^e, r_b^e は $r_a^e=r_a-r_a^d, r_b^e=r_b-r_b^d$ と近似できる。(17) 式の $k_{ab}^2=1$ とした式は Gardon¹⁵⁾ の表式を表面張力に適応した Kaelble⁵⁾ の式に相当する。これはポリスルホン、ブタジエンスチレン共重合体などの多くの高分子表面に対する水、グリセリン等数種の液体の接触角から固体の表面張力を検討するために用いられた^{14,16,17)}。

また (13) 式の右辺第 4, 5 項を纏めて I_{ab} で表わすと、(13) 式は次式のように書くことができる。 $k_{ab}^2=1$

$$r_{ab}=r_a+r_b-2k_{ab}^2\sqrt{r_a^d r_b^d}-I_{ab} \quad (18)$$

の場合これは玉井、幕内、鈴木¹⁸⁾により固体表面への液滴接触角の検討に用いられた式となる。

Fowkes^{1,2)} は界面張力 r_{ab} は次式で表わされるとした。

$$r_{ab}=r_a^2+r_b-2\sqrt{r_a^d r_b^d} \quad (19)$$

(12) 式によれば、これは $k_{ab}^2\xi_{ab}=1.0$ の場合に相当するのであるから、極性分子の極性に関する影響が考慮されていないことになる。従って (19) 式は一般的には成立せず、(Ⅰ) 又は (Ⅱ) で双極子能率の余り大きくない場合にのみ成立すると考えられる。

Goods ら^{6,7,8)}は r_{ab} を

$$r_{ab}=r_a+r_b-2\phi_{ab}\sqrt{r_a r_b} \quad (20)$$

と表わし、水に対し二相に分離する有機液体と水との界面張力 r_{ab} と r_a, r_b とから ϕ_{ab} を求め検討した結果、 ϕ_{ab} は 1.0~0.5 であり同族の液体では略一定の値をとることを示した。(12)、(20) 式の比較から ϕ_{ab} は

$$\phi_{ab}=k_{ab}^2\frac{\xi_{ab}}{\xi_{aa}^{1/2}\xi_{bb}^{1/2}}=k_{ab}^2\xi_{ab}\left(\frac{r_a^d r_b^d}{r_a r_b}\right)^{1/2} \quad (21)$$

で表わされることになる。

極性液体 b の表面張力の分散力成分、 r_b^d は無極性液体との界面張力 r_{ab} を測定し、両者の分子パラメーター k_{ab}^2 及び (15) 式の内容を持つ ξ_{ab} とが判れば (16) 式から求めることができる。また有極性液体同士でも、界面張力 r_{ab} の測定が可能であり、かつ両者のパラメーター

k_{ab}^2 及び (9) 式の内容を持つ ξ_{ab} も判り、極性液体の 1 つの r_a^d が判っている場合には、(12) 式から r_b^d を求めることができる。表-1, -2 に示した r_{ab} , 分子パラメーターを用い(16), (21)式から r_b^d を求め表-1 及び表-2 に示し、前者についての平均値は表-3 に示した。

5. 結果の検討

5.1 極性液体の無極性液体に対する界面張力

Fowkes^{1,2,3)} により表面張力の分散力成分の重要性が指摘され、水〜アルカン、グリセリン〜アルカンについての界面張力から (19) 式で水、グリセリンの分散力成分が求められた。これと固体に対する液滴接触角の測定とから、これ以外の液体の表面張力の分散力成分が求め

Table 3. The mean values of r_L^d of polar organic liquids obtained from their interfacial tensions r_{ab} against non-polar liquids

Liquid	r_L (erg/cm ²)	r_L^d (erg/cm ²)	ξ_{bb}
Water	72.8	21.0±1.4	3.467
Formamide	58.9	28.2±2.2	2.089
Methanol	23.0	20.5±0.1	1.123
Nitrobenzene	43.9	38.7±1.2	1.134
Nitromethane	36.1	21.4±0.6	1.656
Aniline	42.9	43.0±1.3	0.995
Tricresyl phosphate	40.0	41.3±1.0	0.990
Ethylene glycol	47.3	29.0±2.3	1.679
1,4-Butylene glycol	43.3	26.6±2.9	1.753
Methylene iodide	44.1	41.2±7.7	1.070

Table 4. r_L^d of polar organic liquids and water obtained from the contact angle on the reference solid

	r_L (erg/cm ²)	r_L^d	
		(Ⅰ) ³⁾ (erg/cm ²)	(Ⅱ) ¹⁵⁾ (erg/cm ²)
Water	72.8	21.8±0.7	
	67.4		22.8±5.5
Glycerine	63.4	37.0±4	
	61.8		21.2±6.4
Formamide	58.2	39.5±7	
	56.2		24.1±5.3
Tricresyl phosphate	40.9	39.2±4	
α -Bromonaphthalene	44.6	47±7	
Trichlorobiphenyl	45.3	44±6	
Methylene iodide	50.8	48.5±9	
	46.9		45.9±4
Ethylene glycol	47.3		21.4±2.5
1,4-Butylene glycol	43.3		20.1±2.9

られている²⁾。これらの分散力成分は界面張力から求められた例は少なく、接触角の検討から求められる場合が多い^{3,5,14,15)}。これらの値を表-4 に示した。同表の γ_b^d で (I), (II) はそれぞれ Fowkes¹⁻⁴⁾, Poulard¹⁵⁾ により求められた値である。

分子パラメータと (15) 式とから求められる $2k_{ab}^2\epsilon_{ab}$ は表-1 に示されるように μ_b が大きく、 α_b が小さい場合でもほぼ20%の範囲内で2.0と近似できる。従ってこの程度の誤差を認めるならば、Fowkesの提出した(19)式は無極性液体に対する極性液体の界面張力の検討に妥当なものと考えられる。表-1 右列に(19)式で求められた水についての γ_b^d を併示したが、これらは Avayard¹⁹⁾ の指摘するように炭素鎖の長さが長くなるにつれて小さく、 CCl_4 では30%程度も大きくなる傾向を示す。これらの平均は $\gamma_b^d=24.8\pm2.2$ と与えられる。しかし $2k_{ab}^2\epsilon_{ab}$ を分子パラメータで求め、(16)式から求められた γ_b^d は炭素鎖に関係なくほぼ一定値を示し、 CCl_4 でも10%程度大きくなるのみである。これらの平均は $\gamma_b^d=21.0\pm1.4$ となり、標準偏差値も前者に比し小さい。このことは(16)式の方が(19)式より、より合理的な γ_b^d を与えることを示していると考えうであろう。これらの $2k_{ab}^2\epsilon_{ab}$ と(16)式とから求められる γ_b^d は表-1 に示されるように、単脂環も含めた飽和炭化水素及び四塩化炭素、二硫化炭素などの無極性有機液体についてはほぼ一定と認められる。これらの結果から γ_b^d の平均値は表-3 に示されるように水、フォルムアミド、リン酸トリクレシル、エチレングリコール、1,4 ブチレングリコール及びヨウ化メチレンについてそれぞれ 21.0 ± 1.4 , 28.2 ± 2.2 , 41.3 ± 1.0 , 29.0 ± 2.3 , 27.2 ± 2.9 及び $41.2\pm7.7\text{erg/cm}^2$ と与えられる。これらの計算でリン酸トリクレシルについての分子パラメータが明らかでないので、 $k_{ab}^2\epsilon_{ab}=1.0$ として計算した。これらはヘキサン～ノナンでは46.7～43.8と大きな値を示すが、これより炭素鎖の長い飽和炭化水素ではほぼ一定の値を示す。平均値にはこれらを省いて求め、表-3 に示した。これによると、リン酸トリクレシルの表面張力はほぼ分散力成分から成ると認められ、表-4 に示される接触角から求められた値ともほぼ一致するから、 $k_{ab}^2\epsilon_{ab}=1.0$ とした仮定と共に妥当な値と認めう。また水、ホルムアミド、エチレングリコール、1,4 ブチレングリコール及びヨウ化メチレンの場合も、界面張力から求められる γ_b^d は接触角から求められたものにはほぼ30%の範囲で一致する。これらの平均値の標準偏差値は表-3 に示されるように、多種類の液体との界面張力から求められたのにもかかわらず小さい。更に表-4 の

結果と比較しても、これらの偏差値はいずれも小さい。これはその取扱いも含めて、液-液界面の界面張力より求めた γ_b^d の妥当なことを示していると考えられる。表-1 に示されるように、水～無極性液体との界面張力から求められる γ_b^d は四塩化炭素、単脂環も含めた飽和炭化水素系では 21.0 ± 1.4 と良い一致を示す。しかし芳香族炭化水素系ではベンゼンも含めて良い一致を示すが、これらは平均として 30.5 ± 0.5 となり、誤差を考慮しても明らかに前者の 21.0 ± 1.4 より大きい。これは $2k_{ab}^2\epsilon_{ab}$ の小さ過ぎることを意味するのであるから、芳香環 π 電子と界面における水酸基との相互作用²⁰⁾による引力項が ϵ_{ab} に含まれることを示唆するものとして興味深い^{*1}。また $\mu=0.37$ と極性の小さいトルエンについても無極性として取扱い表-1 に併示した。この場合も γ_b^d は 31.6 となり、芳香族炭化水素系の場合にはほぼ一致する。これはこの程度の極性は無視し得ることが認められ興味深い。表-1 に示されるように、二価アルコールであるエチレングリコール～ CCl_4 又は C_6H_6 及び1,4 ブチレングリコール～ CCl_4 、又は C_6H_6 系から求められる γ_b^d は他の炭化水素から求められる γ_b^d より20～30%大きい。これは $\text{H}_2\text{O}\sim\text{CCl}_4$ 又は C_6H_6 系の場合と同じ傾向にある。これも $k_{ab}^2\epsilon_{ab}$ が小さく見積られていると考えられるから、界面における水酸基と Cl 又は芳香環 π 電子との相互作用を示唆するものである^{*2}。

表-4 に示されるように、ホルムアミドの γ_b^d は分子の極性を無視した Fowkes の取扱い(19)式による $\gamma_b^d=39.5\pm7$ と、これを考慮した Gardon¹⁵⁾-Kaelble⁵⁾-Poulard¹⁶⁾ の取扱い(17)式による $\gamma_b^d=24.1\pm5.3$ とが与えられ、誤差を考慮しても前者は著しく大きい。無極性液体との界面張力から求められた本結果は $\gamma_b^d=28.2$

*1 $\gamma_b^d=21.0$ として π 電子-界面水酸基との相互作用の寄与を求めると $\gamma_{ab}^h=11.2\text{erg/cm}^2$ となる。これから $E_{ab}^h\approx2.0\text{kcal/mole}$ と見積られる。Kiselev は $\text{SiOH}\cdots\text{C}_6\text{H}_6$ の相互作用の寄与を計算から4～6kcal/mole、実験から3kcal/moleと見積っている²¹⁾。これよりやや小さいが、界面水酸基と C_6H_6 との占有面積、界面での配向性の不確かさを考慮すれば妥当な値と認めうであろう。(γ_{ab}^h は ϵ_{ab} の計算には含まれていない相互作用の界面張力に対する寄与。)

*2 H_2O について $\gamma_b^d=21.0$ 、エチレングリコールについて $\gamma_b^d=28.7$ 、1,4 ブチレングリコールについて $\gamma_b^d=27.1$ として、 CCl_4 についての γ_{ab}^h を求めるとそれぞれ $\gamma_{ab}^h=3.65$, 2.42 , 5.48erg/cm^2 となり、また C_6H_6 については 11.20 , 5.48 , 6.14erg/cm^2 となる。これから E_{ab}^h はそれぞれ CCl_4 について 0.7 , 0.6 , 2.0kcal/mole となり、 C_6H_6 については 2.0 , 1.3 , 1.7kcal/mole となる。

± 2.2 と誤差を考慮しても後者に近い。 γ_b^d を接触角から求める場合には reference としての固体の roughness とか表面張力といった曖昧な項が含まれるが、液-液界面張力から求める場合にはこれらの曖昧さがなくなるから、より妥当と考えられる。従ってこれらの結果は後者の取扱いの妥当なことを示していると考えられる。

表-3 にはメタノール、アニリン、ニトロベンゼン及びニトロメタンの分散力成分を示した。これらと比較可能な文献値がないので比較できないが、これらと界面を形成する極性液体への界面張力の検討から求められる γ_a^d との比較から、これらの値もほぼ合理的なものと認められた。これらの点は後節に詳述する。

このようにして求められた γ_b^d は多くの異った種類の無極性液体についてはば一定の値を与え、大きく外れる系でも説明可能であるから、これらの結果はこのような取扱いも含めて妥当であり、また求められた γ_b^d も妥当なものと考えられる。これらの γ_b^d はまた接触角法で求められた値にほぼ一致することが認められた。

5.2 極性液体同志の界面張力

前節で求めた水の表面張力への分散力成分を $\gamma_b^d = 21.0$ とし、極性分子のパラメーターから (9) 式で求めた ξ_{ab} 及び γ_a , γ_b 及び γ_{ab} を (12) 式に適用して求められる γ_a^d は表-2 に示されるように $C_6H_5NO_2$, CH_3NO_2 に示されるように、双極子能率の大きなものでは極端に小さい。また分子パラメーターを用い (10) 式で求められる ξ_{aa} は全体として (21) 式で求められる $\xi_{aa}^{calc} = (\gamma_a / \gamma_a^d)$ に比して小さく、この傾向は前述した相互作用に関する分極による項の寄与を大きく見積り過ぎること起因する $\xi_{aa} > \xi_{aa}^{calc}$ である通常の傾向とは逆である。特に anilin, butanol, Br-Naphthalene では $\xi_{aa}^{calc} < 1.0$ である。これは ξ_{aa} の定義からしても不合理である。これらの点から (12) 式で求められる γ_a^d は一般的に小さく見積もられていると考えうるであろう。この傾向は二価アルコールの系についても同様である。

Gardon¹⁵⁾, Kaelble⁵⁾ はイオン化ポテンシャルの大きな H_2O につき検討し、引力定数 (attraction constant) に及ぼす分極効果の影響は 0.04 程度で小さいから省略できるとした。しかし H_2O の α は小さく、分極効果は α と影響を及ぼす μ の大きさにより決まるのであるから、この影響を考慮して多くの液体について検討した。表-2 に示されるようにこの項は水の場合より大きい。双極子間力に関する項 ($2\mu_a^2\mu_b^2/3kT$) は induction term ($\alpha_a\mu_b^2 + \alpha_b\mu_a^2$) の 2~10 倍程度大きい。また後者についての推算は量子力学的な取扱いによる検討からも、大きく見積もられ過ぎていることが認められてい

Table 5. γ_a^d obtained from eq. (17) and ϕ_{ab} by using γ_{ab} of polar organic liquids against water, ethylene glycol and 1,4-butylene glycol

Liquid	γ_a	μ_a	γ_a^d	ξ_{aa}^{calc}	ϕ_{ab}^{calc}	ϕ_{ab}^{exp}
Water	72.8	1.84	21.0	3.467		
$C_6H_5NO_2$	43.9	3.93	33.8	1.299	2.185	0.805
CH_3NO_2	36.8	3.46	13.6	2.766	2.340	0.967
$CH_3C_6H_4NO_2$	41.5	3.63	32.0	1.297	1.524	0.792
CH_2Ce_2	50.8	1.15	49.8	1.020	0.703	0.613
CH_2Br_2	39.0	1.43	34.1	1.144	1.072	0.753
CH_2Cl_2	28.7	1.85	21.7	1.323	1.233	0.808
$CHBr_3$	41.5	0.99	39.4	1.053	0.676	0.668
$CHCl_3$	27.2	1.20	23.3	1.165	0.764	0.769
C_2H_5Br	24.2	2.01	20.3	1.192	1.228	0.784
$(CH_3)_3CCl$	19.6	2.15	7.8	2.500	0.812	0.909
C_6H_5Cl	33.6	1.78	30.9	1.087	0.923	0.698
C_6H_5Br	36.5	1.73	33.8	1.080	0.880	0.691
C_6H_5I	39.7	1.70	37.5	1.059	0.830	0.658
$C_{10}H_7Cl$	41.8		38.7	1.080		0.670
$C_{10}H_7Br$	44.6		41.3	1.080		0.661
$C_6H_5CH_3$	28.5	0.38	25.6	1.113	0.569	0.715
CS_2	32.3	—	32.1	1.006	0.596	0.584
CCl_4	27.4	—	26.7	1.026	0.570	0.618
Cyclo C_6H_{12}	25.2	—	24.7	1.020	0.574	0.599
C_6H_6	28.9	—	25.9	1.116	0.572	0.789
$C_6H_5C_5H_9$	28.5	—	26.0	1.096	0.527	0.666
$C_6H_5C_6H_{11}$	29.1	—	26.5	1.098	0.521	0.655
$C_6H_5C_7H_{13}$	29.5	—	27.0	1.093	0.517	0.646
$C_6H_5C_9H_{17}$	30.2	—	27.8	1.086	0.509	0.633
$C_6H_{11}C_6H_{11}$	31.8	—	28.0	1.136	0.513	0.684
Ethylene glycol (b)	48.2	2.0	29.0	1.679		
CH_2Br_2	39.0	1.43	34.7	1.124	0.969	0.941
CH_2Cl_2	28.7	1.85	21.0	1.366	1.072	0.988
CH_2I_2	44.1	1.15	39.2	1.125	0.871	0.937
$C_6H_5NO_2$	43.9	3.93	38.2	1.149	1.846	0.972
CH_3NO_2	36.8	3.46	24.7	1.490	1.630	0.997
1,4-Butylene glycol (b)	42.3	2.0	26.2	1.615		
CH_3NO_2	36.8	3.46	13.2	2.788	1.215	0.958
$C_6H_5NO_2$	43.9	3.93	40.3	1.089	1.485	0.930
CH_2I_2	44.1	1.15	39.2	1.125	0.874	0.948
CH_2Br_2	39.0	1.43	37.3	1.044	0.927	0.894
CH_2Cl_2	28.7	1.85	23.0	1.249	1.033	0.977

(b) designates the reference liquid. In these rows, γ_a , μ_a and γ_a^d should be displaced by γ_b , μ_b and γ_b^d , respectively.

る⁸⁾。従って極性液体の表面張力あるいは界面を形成する極性液体間の界面張力で、 γ^{ind} を γ^{es} に比し無視してもなお妥当と認めうるであろう。この観点からすれば induction term を無視した (17) 式から γ_a^d を求めることは、省略による誤差を認めるならば合理的と考えるであろう。水、エチレングリコール、1,4 ブチレングリコールの γ_b^d について、前項での無極性液体との界面張力から求められた $\gamma_b^d=21.0, 29.0, 26.6 \text{ erg/cm}^2$ を用い、(17) 式から求められた γ_a^d を表-5 に示した。表示されるようにこの方法で求められる γ_a^d は表-2 のそれより大きい。これらの γ_b^d と $\xi_{aa}^{\text{calc}}=(\gamma_a/\gamma_a^d)$ で示される ξ_{aa}^{calc} を用い、水又はエチレングリコールについての ξ_{bb}^{calc} とから (21) 式で ϕ_{ab}^{calc} を求め表-5 第 6 行に示した。これらの値を同表第 7 行に示された (20) 式で求められる ϕ^{exp} と比較すると、 μ の小さい場合 ($\mu < 1.5$) には ϕ_{ab}^{calc} は ϕ_{ab}^{exp} にほぼ一致するが、 μ の大きい場合には 1.0 より著しく大きく、2.3 である。これは $2k_{ab}^2 \xi_{ab}$ が大きく見積もられていることを示しており、これは前述した極性項の過大な見積りによると考えられる⁹⁾。これに対する補正は極性項における分子間近傍距離 r が分散力における分子間近傍距離 d と異なり、前者の方が大きいことに着目して行われている⁹⁾。この補正を加えると ξ_{ab} は

$$\xi_{ab}=1+(\alpha_a \mu_b^2 + \alpha_b \mu_a^2)\beta/4A_{ab} + 2\beta \mu_a^2 \mu_b^2/3A_{ab}kT \quad (22)$$

で表わされ、多くの系で $0.6 < \beta < 0.75$ とされている。 μ の最も大きな $\text{CH}_3\text{NO}_2 \sim \text{H}_2\text{O}$ の場合、 ϕ_{ab}^{calc} と ϕ_{ab}^{exp} を比較すると $\beta=0.4$ となりほぼ妥当なものと考えられる。このような補正を静電項に加えるならば ϕ も実測に一致するのであるから、(17) 式で求められた γ_a^d は γ_b^d と共に妥当な値と認めうるであろう。

無極性液体との界面張力から求められたニトロベンゼン、ニトロメタンの γ_b^d は表-2, -3 に示されるようにそれぞれ 38.7, 21.8 である。(17) 式から求められたものは表-5 に示されるように水、エチレングリコール及び 1,4 ブチレングリコール系につきそれぞれ 33.8, 13.6; 38.2, 24.7; 40.3, 13.2 である。これらはニトロメタンで幾分異なるが、ほぼ合理的な一致と認められ、平均として $38.6 \pm 4.1, 17.2 \pm 5.3$ と与えられる。アニリン～水系についての界面張力を (17) 式に適用すると解は虚根となり求められない。これはアニリン～水系の界面張力には水素結合による寄与の伴なうことによると考えられる。界面張力に対する水素結合の寄与を γ_{ab}^h とすると (17) 式は

$$\gamma_{ab}=\gamma_a+\gamma_b-2k_{ab}^2\sqrt{\gamma_a^d\gamma_b^d}-2k_{ab}^2\sqrt{(\gamma_a-\gamma_a^d)(\gamma_b-\gamma_b^d)}-\gamma_{ab}^h \quad (23)$$

となる。 γ_{ab}^h は水素結合エネルギー²²⁾から換算し、 $\gamma_b^d=21.0$ として γ_a^d を求めると $\gamma_a^d=41.0$ となり、表-2, -3 に示された無極性液体との界面張力から求められた $\gamma_b^d=43.0 \pm 1.3$ と良い一致を示す。

表-5 に示されるように CH_2I_2 , CH_2Br_2 及び CH_2Cl_2 は水系で 49.8 ($\gamma_a=50.8$), 34.1 及び 21.7 であり、エチレングリコール系で 39.2 ($\gamma_a=44.1$), 34.7 及び 21.0 であり、1,4 ブチレングリコール系で 39.2, 37.3, 23.0 となり、きわめて良い一致を示している。このような既知の γ_b^d と極性分子同志の界面張力とを (17) 式に適用して求められた γ_a^d も無極性液体との界面張力から求められたものと合理的な一致を示し、また γ_b^d 既知な水、エチレングリコール、1,4 ブチレングリコールに対する界面張力から求められた γ_a^d もそれぞれ良い一致を示すのであるから、このような方法も含めて求められた γ_a^d は妥当なものと考えられる。

表-5 には無極性液体～水系に (17) 式を適用した場合の γ_a^d も併示した。表示されるように、ほとんどの場合につき γ_a^d/γ_a は 0.95 以上である。これは (17) 式がこのような無極性液体の場合にも適用可能であることを示している。従って液体 a, b から成る界面で b が極性を持つ場合、相手の液体 a が極性か無極性にかかわらず (17) 式の適用の可能なことが認められ興味深い。

前 2 項の検討で、液体 a-b の界面で液体 b が極性の場合、a が極性、無極性にかかわらず (17) 式の適用が可能であること、及びこのようにして求められた γ_b^d 又は γ_a^d はそれぞれ合理的なものと考えられた。これらの取扱いが固液界面についても基本的に同じであろう。この観点からすれば b が水、グリセリン等の極性液体の場合、a が固体でこれが極性、無極性にかかわらず (17) 式の適用は妥当なものと考えられる。Kaelble⁵⁾, Poulard¹⁶⁾, Dahlquist¹⁷⁾, Bergman¹⁴⁾, Hamilton²³⁾ らは $k_{ab}^2=1.0$ とした (17) 式から種々な高分子固体の表面エネルギーを求めた。上述した結果は、このようにして求められた固体表面エネルギーの妥当性を示す根拠になるであろう。固液界面では固体の表面圧 π_e が問題となる。低エネルギー表面では π_e は 0 に近似できるとされている²⁾。しかし酸化物表面、金属表面、イオン性表面ではこの項は無視できず、これも含めた相互作用は更に複雑となるであろう。従って (17) 式の適用はこれらの点も考慮して、低エネルギー表面における極性の場合に限定されると考えられ、かつより大きな表面張力を持つ表面の検討には π_e の他に (12) 式も

$$\gamma_{ab} = \gamma_a + \gamma_b - 2k_{ab}^2 \epsilon_{ab} \sqrt{\gamma_a^d \gamma_b^d} - \Delta R_{ab} \quad (24)$$

と書きかえなくてはならないと考えられる。ここに ΔR_{ab} は界面張力に及ぼす dispersion, dipole, polarization 以外の residual contribution である。このような π_e , ΔR_{ab} の検討は興味深いので目下検討中である。

文 献

- 1) F. M. Fowkes : *Ind. Eng. Chem.*, 56, 40 (1964)
- 2) F. M. Fowkes : "Surfaces and Interfaces I, Chemical & Physical Characteristics", ed. by J. J. Burke, N. L. Reed & J. Weiss, Syracuse Univ. Press (1967) p. 197.
- 3) F. M. Fowkes : "Chemistry, Physics and Application of Surface Active Substances", Vol. II, ed. by J. Th. G. Overbeek, Gordons Breach Sci. Publ., New York (1967) p. 313.
- 4) F. M. Fowkes : "Hydrophobic Surfaces", ed. by F. M. Fowkes, Acad. Press, New York (1969) p. 151.
- 5) D. H. Kaelble : *J. Adhesion*, 2, 50, 66 (1970); "Physical Chemistry of Adhesion", John-Wiley, New York (1971) pps. 136, 153.
- 6) L. A. Girifalco, R. J. Good : *J. Phys. Chem.*, 61, 904 (1957)
- 7) R. J. Good, L. A. Girifalco : *J. Phys. Chem.*, 64, 561 (1960)
- 8) R. J. Good, E. Elbing : *Ind. Eng. Chem.*, 62, 54 (1970)
- 9) 小野達一, 佐々木恒孝 : "実験化学講座 Vol. 7" 日本化学会編, 丸善 (1956) pps. 3, 28.
- 10) R. E. Johnson, R. H. Detre : *J. Colloid & Interface Sci.*, 21, 610 (1966)
- 11) J. J. Jasper, M. Nakonecznyi, C. S. Swingley, H. K. Livingston : *J. Phys. Chem.*, 74, 1535 (1970)
- 12) R. H. Fowler, E. A. Guggenheim : "Statistical Thermodynamics", Cambridge Univ. Press (1957) p. 445.
- 13) J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird : "Molecular Theory of Gases & Liquids", John Wiley & Sons, Inc., New York (1967) p. 983.
- 14) D. Bargeman : *J. Colloid & Interface Sci.*, 40, 344 (1972)
- 15) J. L. Gardon : "Encyclopedia of Polymer Science & Technology", ed. by H. F. Mark, N. G. Gaylord, H. M. Bikalas, Vol. 3, Wiley-Interscience, New York (1966) p. 833.
- 16) R. Mevrel, S. Poulard, J. Duniel, M. Vignollet : 6th Congress International de Rheologie, Lyon, Spt. 4~9 (1972)
- 17) C. A. Dahlquist : "Aspects of Adhesion Vol. V", ed. by D. J. Alner, Univ. of London Press, London (1969)
- 18) Y. Tamai, K. Makuuchi, M. Suzuki : *J. Phys. Chem.*, 71, 4176 (1967)
- 19) R. Aveyard : *J. Colloid & Interface Sci.*, 52, 621 (1975)
- 20) A. V. Kiselev : *Proc. Symp. Colston Res. Soc.*, 10, 195 (1958); A. C. Zettlemoyer, K. S. Narayan, "The Solid-Gas Interface Vol. 1" ed. by E. A. Flood, Marcel Dekker, New York (1967) p. 160.
- 21) A. V. Kiselev : "The Structure & Properties of Porous Materials", ed. by D. H. Everett, Butterworths, London (1958) pps. 212, 224.
- 22) J. H. Hildebrand, R. L. Scott : "The Solubility of Nonelectrolyte", Dover Publications, New York (1964) p. 171.