

低圧測定用ウィルヘルミー型表面圧力計の考案<sup>1)</sup>

## An Improved Apparatus for Measuring Low Film Pressures

井口 潔 (Inokuchi, Kiyoshi)

Department of Chemistry, Faculty of Science,  
Ochanomizu University, Tokyo

## Résumé

An improved apparatus for measuring low film pressures was constructed with the Wilhelmy dipping slide method. The principal device involves the use of two horizontal torsion wires, which serve the mechanical amplification of the displacement of the dipping slide caused by the change of film pressures. Such device enables the accurate measurement of film pressures down to millidynes per cm. to be easily accessible with ordinary slide, whereas extremely thin and wide slide should have been used in order to raise the sensitivity of the apparatus.

## 緒 言

水面上の不溶解性物質の単分子膜の研究は Langmuir, Adam, Rideal, Harkins 等の功績により大きな進歩がなされた事は有名であるが、この研究方法は複雑な構造を有する蛋白質等の高分子物質にも適用せられて、その構造の解明に有力な資料を提供していることは亦注目に値する。この単分子膜の研究には表面圧力、表面電位、表面粘性等の測定が主な研究方法とされてきたが、又表面流動学の研究<sup>(1)</sup>は、数年来吾々の研究室において新しく開拓せられている所であり、蛋白質、合成高分子の薄膜に適用して見るべき成果をあけている。薄膜研究にはこれらの研究方法を総合、駆使することが必要であるが、これらの方法のいづれを採るにしても表面圧力の測定は薄膜研究において最も基礎をなす重要なものである。

一般に用いられている表面圧力計は大別すれば浮子型とウィルヘルミー型とになる。浮子型圧力計は Langmuir 以来多くの考案がなされてきているが、これには一つの共通の欠点があり、浮子と水槽縁との間の膜の漏洩防止の処置の技術的煩はしさは避けることは出来ない。近年、Puddington<sup>(2)</sup>或は Kalousek<sup>(3)</sup>による二次元アネロイド式圧力計の考案があるが、この場合には液面上につくられたアネロイド・ループが膜面と清浄水面又は他の種の膜面とを境するために、このループに関して技術的な煩雑さを免れることは出来ないやうであり、この点浮子型の場合と同様であらう。一方、Wilhelmy の表面張力測定法を薄膜圧力測定に応用した方法が Harkins 及び Anderson<sup>(4)</sup> により提案された。この場合にはウィルヘルミー・スライドと水との接触角が零の場合にのみ測定可能であるので、この条件が満たされない場合、例えば圧力の大きい方から小さい方へ

<sup>1)</sup> 本研究は昭和 27 年 4 月日本化学会第 5 年会において発表された。

の連続測定にはこの方式は適しない。しかしこの場合には液面が膜面と清浄水面との二つに分たれることがないので、前者にみられたやうな欠点はなく、従って操作は至って簡単であり、この点がウィルヘルミー型の最大の長所である。このやうに測定方法の種類によって一利一失があるので薄膜研究にあたってはこれらの方法を実験条件に応じて適当に使い分けることが望ましい。

低圧部の測定は薄膜状態の研究、あるいは蛋白質の分子量の測定に極めて重要であるが、低圧測定は高圧部の測定よりも色々な点で技術的に困難が多く、それだけに改良すべき点も少くない。それで我々にはどの方法を用うるにしても簡単な装置で低圧部も高圧部と同様に容易に測定出来る圧力計をもつことが必要となる。著者は浮子型<sup>(5)</sup>とウィルヘルミー型との各々についてこの目的を満たすやうな圧力計を考案した。本報ではウィルヘルミー型圧力計の低圧測定のための考案について報告する。

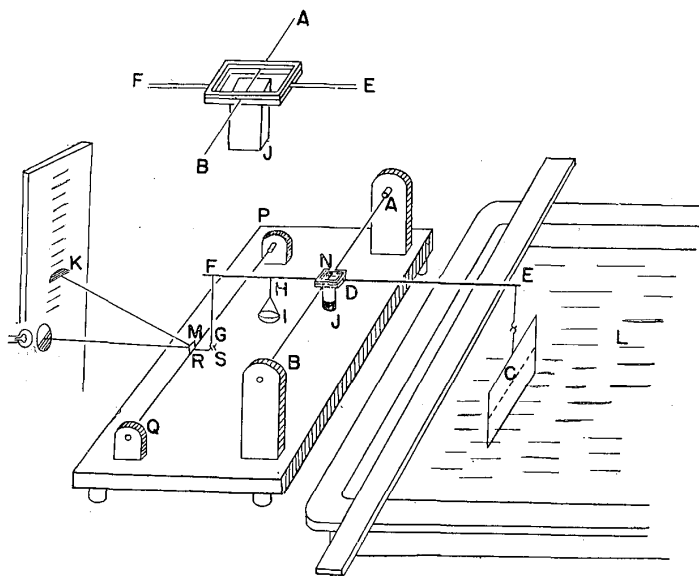
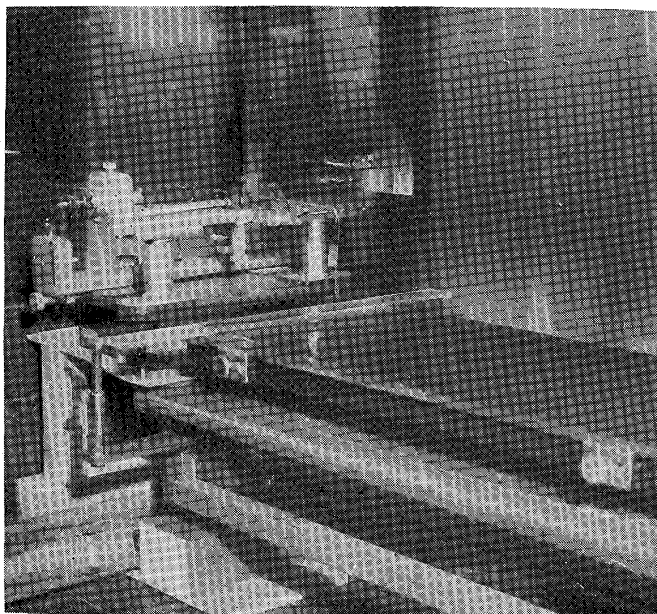
### 測定装置

装置の構造を述べる前に吾々が希望する測定感度の限界について一言しておく必要がある。薄膜実験においては、一定の表面温度の保持は一般の場合ほど容易ではなく、普通の実験技術ではその変動を  $0.1^{\circ}\text{C}$  に止めるのが限度であらう。又、清浄にした水面におこる汚染を完全に無くすることは不可能である。このやうな制御困難な実験条件の変動のために、数十分に亘る測定時間を通して全く信頼出来る測定値のオーダーは略  $0.01$  dyne/cm が限度であり、これ以下のオーダーには色々な外的条件の変動の影響が加わっていると見做さなければならない。即ち、現在の実験技術の段階では  $0.01$  dyne/cm の圧力が精確に測定出来ればよいことになるので圧力計自体の精度はミリダインのオーダーであれば必要にして且充分ということにならう。

ウィルヘルミー型圧力計の精度には、スライドの巾、厚さが影響し、一般に巾が広い程又、厚さが薄い程、感度はよくなる。Bull<sup>(6)</sup>は感度を上げるために二枚の平行な薄いスライドを用いているが、特殊なスライドは取り扱いに不便である。著者の考案は、表面圧力の変化に伴うスライドの動きを機械的に拡大させることを行わしめたものであって、かくすることによって普通のスライドを用いても十分にミリダインのオーダーを精確に測定することが出来た。

装置は Dognon-Abribat<sup>(7)</sup>、又は佐々木氏<sup>(8)</sup>の方式と同じもので、その主要部は寫眞、又は第1図に見られる通り水平に張った振り線と、それと直角、水平方向に張り出した腕、及びその先端に吊り上げたスライドとから成るものである。即ち振り線 AB を水平に張り、その中央 D においてこれに直角に腕 EDF を出す。E において細くて十分にしなやかな糸（例えば絹の単繊維、又は細い合成繊維）を吊し、その先端の鈎を以てスライドを吊す。腕はスライドと反対側にも延びるが、この腕 DF の中間の適当な点 H において細い糸を以て小さい分銅皿 I を吊す。これは I に適当な錘りを載せることによって E にかゝる力を補償して、測定条件において腕 EF が略々水平位にあるやうにするためである。こゝで、D にかゝる重みのためにおこる振り線 AB の撓みを防ぐために、D 点にナイフエツヂの支持台 J をつけた。その構造は第1図に示すやうであり、振り線はそれと直角方向のナイフ・エツヂによって下方から支えられる。F において細い糸 FG を下げ、その先端 G に鈎をつける。

次に振り線 AB に平行に、細い振り線 PQ を張る。PQ の中央 R において腕 RS を出し S を上述の吊り線の鈎 G につけ、RS が略々水平位をとるやうにして置く。R には小さい鏡 M を付け、光挺子の原理によって光源の前においたスリットの像をスケールの上に投影して、その読みによって圧力を知る。この場合、振り線 PQ は振り線 AB に比べて、その振り常数は充分に無視し得る程度に小さいものを用う。



第1図

示す様に、実験誤差以内で、両者に差異を認めなかった。即ち、こゝに用いたナイフ・エツヂはスライドの変位に対して何等の摩擦抗抵を示さないことがわかった。このグラフから装置の感度を求めると  $0.0024 \text{ dyne/cm/scale mm}$  となった。顕微鏡用カバーガラスで  $6.0 \times 3.3 \times 0.015 \text{ cm}$  のものを用いたときの感度は  $0.0044 \text{ dyne/cm/scale mm}$  となり、普通のスライドを用いても、容易にミリダインの感度を得ることが出来た。

AB に比べて、その振り常数は充分に無視し得る程度に小さいものを用う。

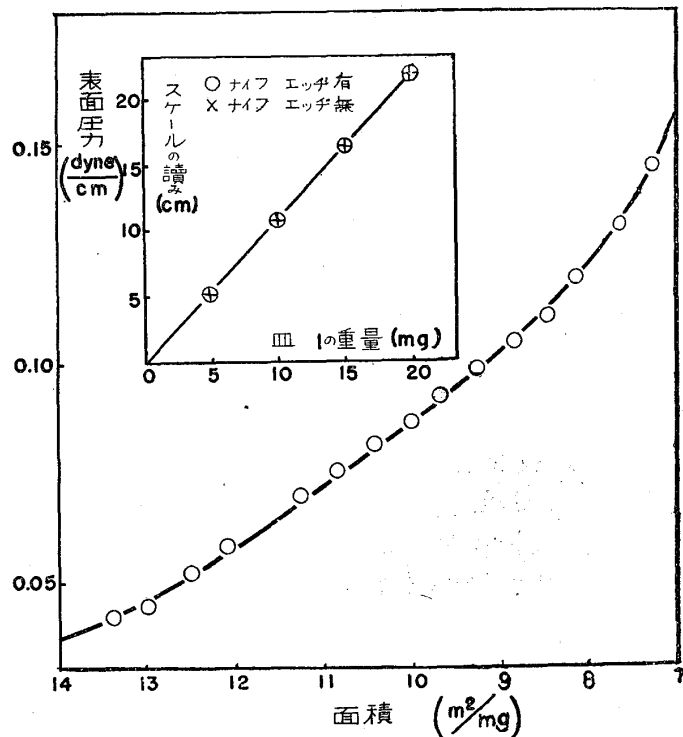
著者の製作した装置では振り線 AB, PQ は何れも長さ 14.2 cm で夫々燐青銅の 46 番丸線、及び 50 番平線を用いた。両者の振り常数は単位長さに対して夫々  $130 \text{ dyne}\cdot\text{cm}$  及び  $0.044 \text{ dyne}\cdot\text{cm}$  であった。DE=9.1 cm DF=6.8 cm RS=0.6 cm GF=5.0 cm 光挺子の腕 MK=100 cm であった。こゝで振り線 PQ は AB に比べて振り常数は充分に小さいものであるから、PQ の振り力のために AB の振れが削減せられることは殆んどなく、且つ、DF:RS=11:1 であるから従来の装置よりも約 10 倍だけの増幅がこゝになされるわけである。

蒸溜水をもった水槽 L に  $5.0 \times 2.5 \times 0.005 \text{ cm}$  の白金スライドを吊し、皿 I に錘りを載せてその錘りに対するスケールの動きをグラフにとってみると第2図挿図のやうである。この場合、振り線にナイフ・エツヂをつけたときとつけないとき、この曲線を描いてみたが、図に

又、鉤 G を S から離して  
 おいて D に附けた鏡 N に光  
 をあて、前と同様の測定を行  
 えば高圧測定を行うことが出来  
 る。即ち、このやうな考案によ  
 つて、振り線の大小を取り換え  
 るやうな煩雑な手間をしないで、  
 高圧、低圧両方の測定を簡単、  
 容易に行うるものである。

第2図は本装置を用いて  
 N/50 塩酸上の馬へモグロビン<sup>2)</sup>  
 の気液界面単分子膜の圧力-面  
 積曲線を示すもので、これから  
 分子量約  $12500 \pm 500$  を得た。  
 これは Guastalla<sup>(9)</sup> の得た結果  
 と一致している。

御指導を戴いた立花太郎教授  
 に感謝申上げる。



第2図

N/50HCl 上の馬へモグロビンの圧力-面積曲線、温度  $12.0^{\circ}\text{C}$   
 挿図は白金スライドを用いたときの校正曲線、○印はナイフ  
 ・エッジをつけたとき、×印はつけないときの測定結果を示  
 す。

## 文 献

- (1) Tachibana, T. and Inokuchi, K.: J. Colloid Sci., in press (1953).
- (2) Puddington, I. E.: J. Colloid Sci. **1** (1946) 505.
- (3) Kalousek, M.: J. Chem. Soc. 894 (1949).
- (4) Harkins, W. D. and Anderson T. F. J. Am. Chem. Soc. **59** (1937) 2189.
- (5) 井口 潔: 日本化学会主催膠質化学討論会(昭和 26 年 11 月東大理工研)において講演。
- (6) Bull, H. B. J. Biochem. **185** (1950) 27.
- (7) Dognon, A. and Abribat, M.: Compt. rend. **208** (1939) 1881.
- (8) 佐々木恒孝: 日本化学会誌 **62** (1941) 796.
- (9) Guastalla, M. J.: Compt. rend. **208** (1939) 1078.

(Received Mar. 2, 1953)

<sup>2)</sup> 東大理工学研究所第4部においてつくられた結晶性の純粹試料で長倉三郎助教授より頒たれた。ここに記して謝意を表する。