

(5) 表面張力測定

【内容】レポートでは目的を自分の文章で書くこと（人によって異なるはず）。

- ・界面活性剤水溶液の表面張力を界面活性剤の濃度の関数として測定する。
- ・表面張力の濃度依存性に熱力学関係式を適用し、種々の熱力学量を求める。
- ・得られる熱力学量に基づき、界面活性剤分子の自己組織化について考察を行う。

【解説】

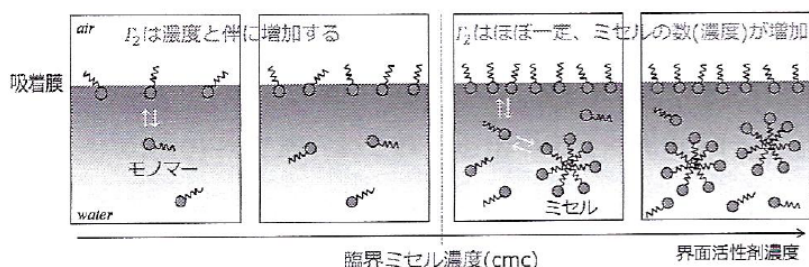
①表面（界面）および表面張力（界面張力）

表面は内部（バルク）とは異なる状態にある。バルクに存在する分子には分子間力が均等に作用するが、表面にある分子は不均等な分子間力を受ける。この不均等な分子間力のために、単位表面積あたりに過剰自由エネルギーが存在し、表面張力の起源となる。表面張力は表面上に引いた線の単位長さあたりにはたらく力としても捉えられる ($1 \text{ J m}^{-2} = 1 \text{ N m}^{-1}$)。

室温、大気圧下における空気/液体間の表面張力は、純水の場合約 72 mN m^{-1} 、脂肪族炭化水素（アルカン）の場合 $\sim 20 \text{ mN m}^{-1}$ 、水銀の場合 $\sim 400 \text{ mN m}^{-1}$ である。

②界面活性剤

分子内に親水基と疎水基（親油基）を持つために、水と油の両者に対して親和性を示す分子は、両親媒性分子（物質）と呼ばれる。両親媒性分子の中でも、水などの溶媒の表面張力を大きく低下させ、溶媒内部でミセルに代表される分子集合体（会合体）を形成するものは、界面活性剤と呼ばれる。低濃度では界面活性剤は単量体（モノマー）として溶解するが、ある濃度（臨界ミセル濃度（cmc））以上ではミセルとして溶解する。界面活性剤の吸着に伴い、空気/水表面に界面活性剤の膜（吸着膜）が形成される（Fig. 1 参照）。吸着膜やミセルの形成は、界面活性剤分子の2次元（表面）や3次元（バルク中）における自己組織化とみなされる。



■低濃度では界面活性剤は単量体（モノマー）として溶解するが、ある濃度（臨界ミセル濃度: critical micelle concentration）以上では、分子集合体（ミセル）が形成される。

■溶液中と吸着膜の間には平衡関係が成り立つ。溶液中の界面活性剤の濃度の増加に伴い、吸着膜中の界面活性剤の濃度（吸着量 Γ_2 ）も増加する。

■cmc付近の濃度で界面活性剤の吸着量は飽和する。

Fig. 1. 界面活性剤の界面吸着とミセル形成.

③吸着の熱力学関係式

一定の圧力 P において、表面張力 γ の全微分式は次式で与えられる。

$$d\gamma = -s^\sigma dT - \sum_i^c \Gamma_i d\mu_i \quad (1)$$

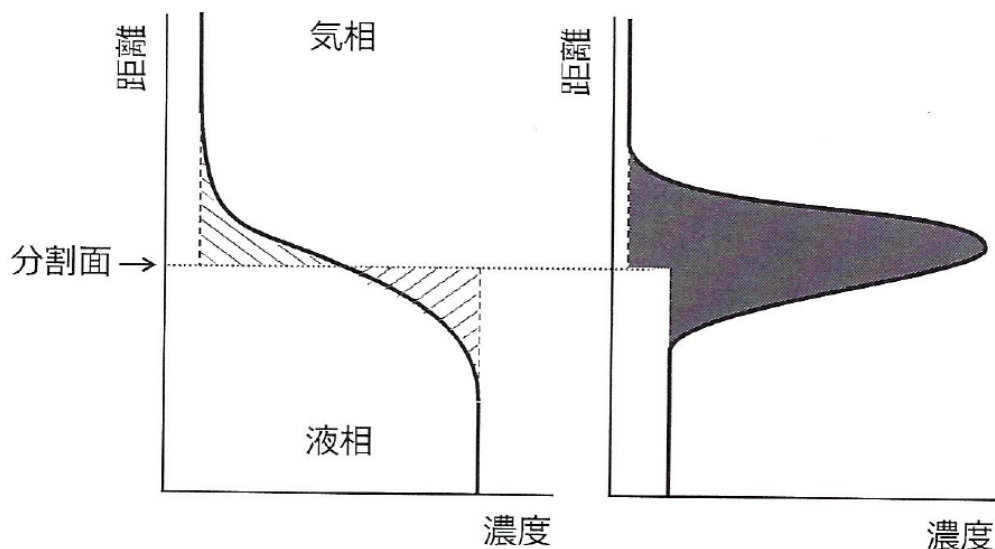
ここで、 s^σ は表面に関するエントロピー、 T は絶対温度、 Γ_i は成分 i の表面過剰濃度、 μ_i は成分 i の化学ポテンシャルである。例えば、考えている（実験の対象となる）系が、1種類の界面活性剤が溶解した水溶液と水蒸気の2相系の場合、水を成分1、界面活性剤を成分2とする。

s^σ や Γ_i は、表面の位置（分割面）を決めない限り決まった値を持たない。ここでは、分割面の決め方として Gibbs の方法（規約）を採用する。Gibbs の規約では、溶媒（水）の表面過剰濃度 Γ_1 が0となる位置を分割面とする（Fig. 2 参照）。この規約で定められる表面過剰濃度を $\Gamma_{i,1}$ で表すとする。温度が一定の場合、(1)式は

$$d\gamma = - \sum_{i=2}^c \Gamma_{i,1} d\mu_i \quad (2)$$

となる。この式は Gibbs の吸着等温式とよばれる。なお、以下では、煩雑さを避けるために $\Gamma_{i,1}$ を Γ_i で表す。界面活性剤の表面過剰濃度は「吸着量」とよばれ、その単位は、一般に $\mu\text{mol m}^{-2}$ である。

成分1(水)の濃度分布 成分2: 溶質（界面活性剤）



Γ_2 は、表面の面積あたりの表面領域に存在する界面活性剤の物質質量（単位は $\mu\text{mol m}^{-2}$ ）を表す。
* μ (10^{-6})をつけておくと、 Γ_2 の数値が1桁程度になる

Fig. 2. 分割面：界面の定義の方法（Gibbs の方法）。

界面活性剤がイオン性界面活性剤の場合、界面活性剤イオンと対イオンが成分となる（陽イオンとなる方を $2+$ 、陰イオンとなる方を $2-$ と表記する）。完全解離する 1-1 型イオン性界面活性剤の場合、

$$d\gamma = - \sum_{i=2}^c \Gamma_i d\mu_i = - \Gamma_{2+} d\mu_{2+} - \Gamma_{2-} d\mu_{2-} \quad (3)$$

μ_{2+} および μ_{2-} はイオンの化学ポテンシャル（電気化学ポテンシャルの化学成分の項）を表す。界面活性剤水溶液が理想希薄溶液として振る舞うと仮定すると、 T および P 一定において、

$$d\mu_{2+} = RT d\ln c_{2+} = RT d\ln c_2 \quad (4)$$

$$d\mu_{2-} = RT d\ln c_{2-} = RT d\ln c_2 \quad (5)$$

が導かれる。ここで、 c_2 、 c_{2+} 、 c_{2-} は、それぞれイオン性界面活性剤、陽イオン、陰イオンの容量モル濃度であり、 $c_{2+} = c_{2-} = c_2$ の関係がある。(4)式および(5)式を、(3)式に代入し、界面領域での電気的中性の条件 $\Gamma_{2+} = \Gamma_{2-} = \Gamma_2$ を考慮すると、

$$d\gamma = -2RT\Gamma_2 d\ln c_2 \quad (6)$$

(6)式を変形すると、

$$\Gamma_2 = - \frac{1}{2RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln c_2} \right)_{T,P} \quad (7)$$

もしくは、

$$\Gamma_2 = - \frac{c_2}{2RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c_2} \right)_{T,P} \quad (8)$$

したがって、表面張力を濃度の関数として測定すれば、(7)式もしくは(8)式より、 Γ_2 を求めることができる (Fig. 3 参照)。

表面において界面活性剤 1 分子が占有する平均面積 A は、次式で定義される。

$$A = \frac{1}{N_A \Gamma_2} \quad (9)$$

ここで、 N_A はアボガドロ数である。一方、表面圧 π は、次式で定義される。

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (10)$$

π を A に対してプロットすることにより、吸着膜、すなわち 2 次元の状態図を得ることができる (Fig. 3 参照)。 π - A 曲線は、3 次元の純物質の圧力-体積図 (P - V 曲線) に対応する。

【実験】

〔試薬〕

原則として、界面活性剤として、イオン性界面活性剤である DTAB を用いる。(ただし、教員と相談した場合、その他のイオン性界面活性剤 b)～d)を用いることも可能である。)

a) ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド, $C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_3 Br^-$,

(dodecyltrimethyl ammonium bromide: DTAB)

b) テトラデシルトリメチルアンモニウムブロミド, $C_{14}H_{29}N^+(CH_3)_3 Br^-$,

(tetradecyltrimethyl ammonium bromide: TTAB)

c) ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド, $C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_3 Cl^-$, 吸湿性有り

(dodecyltrimethyl ammonium chloride: DTAC)

d) ドデシル硫酸ナトリウム, $C_{12}H_{25}SO_4^- Na^+$,

(sodium dodecylsulfate: SDS)

〔器具〕

表面張力測定：シリンジ、先端が平坦な注射針、バネ、シリンジホルダー、

溶液調製：ホールピペット、メスフラスコなど

〔水溶液の調製〕

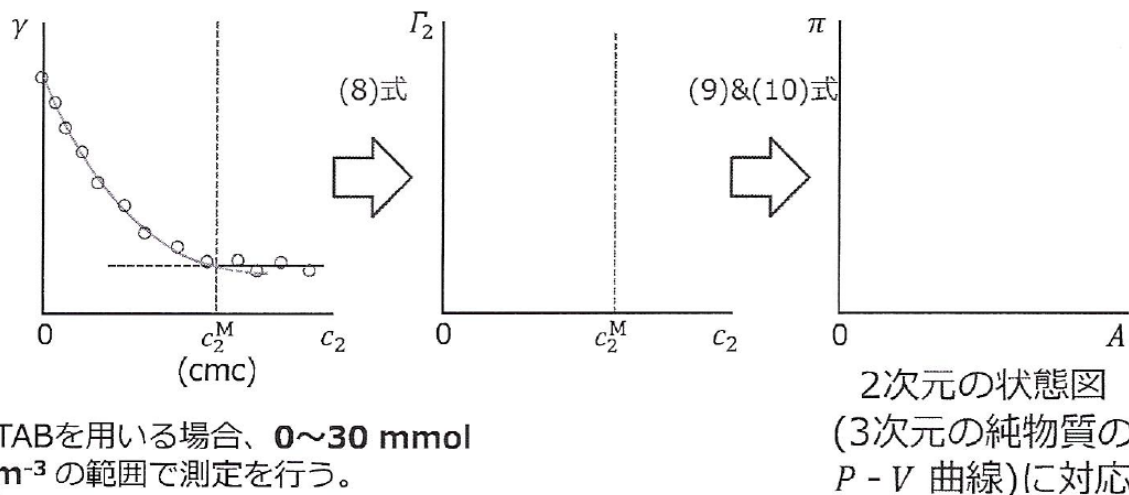
- ・ DTAB の容量モル濃度が $0 \sim 30 \text{ mmol dm}^{-3}$ である水溶液を調製する。
- ・ 濃度の有効数字に配慮する。
- ・ 希薄な水溶液を調製する場合は、高濃度のものを希釈して調製する。
- ・ 測定点は多ければ多いほどよい。
- ・ 測定誤差の検討も行うとよい。

〔表面張力の測定方法：懸滴法〕

表面張力の測定方法として、種々の方法があるが、本実験では、注射針の先端に形成される液滴の形状解析により表面張力 (γ) の測定を行う (懸滴法)。液滴のデジタル画像から輪郭形状を抽出し、Young-Laplace の式をフィッティングさせて表面張力を算出する。

$$\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta P \quad (11)$$

R_1 および R_2 は主曲率半径、 ΔP は液滴内外の圧力差 $\Delta P = P_{\text{in}} - P_{\text{out}}$ を表す。



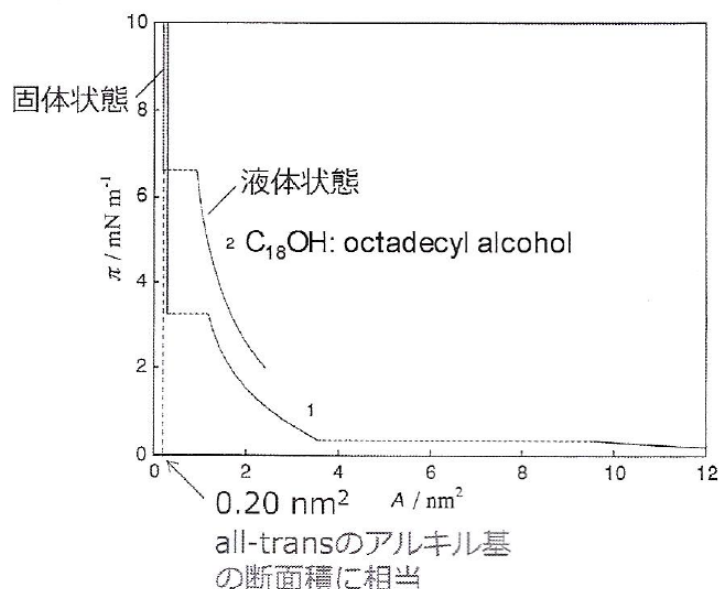
DTABを用いる場合、**0~30 mmol dm⁻³**の範囲で測定を行う。
(測定点は多ければ多いほどよい)
(測定誤差の検討も行うとよい)

Fig. 3. 実験結果の解析.

④吸着膜の状態と吸着膜相転移

物質（例えば、水）は、温度や圧力に応じて、気体、液体、固体の状態をとる。温度や圧力の変化に伴い、気体と液体の間、液体と固体の間、気体と固体の間で相転移（状態変化）が生じる。空気/水表面や油/水界面に形成される Gibbs 吸着膜においても、与えられた条件に応じて、気体状態、液体状態、固体状態に相当する状態を取り、条件の変化に伴い相転移が生じる。

Fig. 4 に示されるように、油/水界面に吸着した長鎖炭化水素アルコールは、アルコールの濃度が低い（Aが高い）場合は液体状態を取り、濃度が高く（Aが低く）なると固体状態へ相転移する（液体状態⇔固体状態間の相転移を示す）。



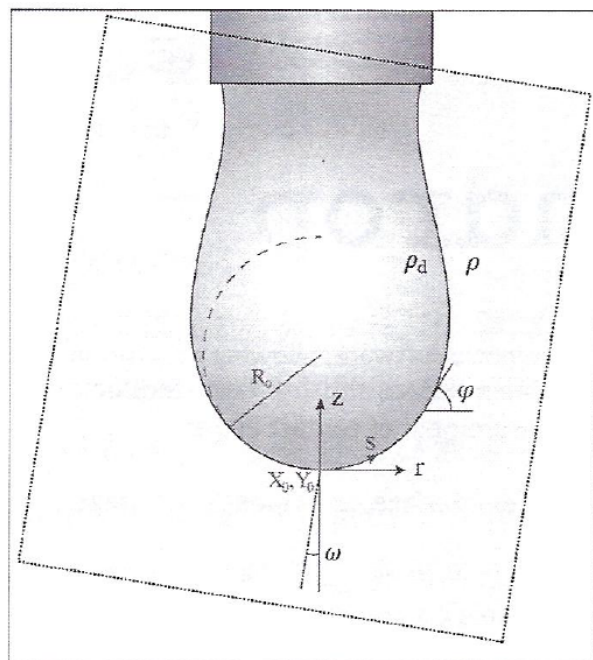
Interfacial pressure vs mean
area per molecule curves at 80
MPa: (1) FC₁₀OH, (2) C₁₈OH

T. Takiue, A. Yanata, N. Ikeda, K.
Motomura, and M. Aratono
The Journal of Physical Chemistry
1996 100 (32), 13743-13746.

Fig. 4. 吸着膜相転移.

軸対称な懸滴の場合のYLの式

※ - (bar)は、 R_0 で規格化されていることを意味する



連立微分方程式としてのYLの式

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d\varphi}{d\bar{s}} &= 2 - \text{Bo}\bar{z} - \frac{\sin \varphi}{\bar{r}} \end{aligned} \right. \quad (13)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d\bar{r}}{d\bar{s}} &= \cos \varphi \end{aligned} \right. \quad (14)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d\bar{z}}{d\bar{s}} &= \sin \varphi \end{aligned} \right. \quad (15)$$

Bond数の定義

$$\text{Bo} \equiv \frac{\Delta \rho g R_0^2}{\gamma} \quad (16)$$

$\bar{s} = 0$ での境界条件

$$\bar{r} = \bar{z} = \varphi = 0 \quad (17)$$

$$\Delta P = \Delta P_0 - \Delta \rho g z \quad (12)$$

ΔP_0 : $z = 0$ での ΔP

$\Delta \rho = \rho_d - \rho$: 液体と空気の密度差

Berry, et al., *J. Colloid Interface Sci.* 454 (2015) 226.

表面張力の決定

表面張力は、以下のソフトウェアにより自動的に求められる。



opendrop

<https://github.com/jdber1/opendrop>より引用

OpenDrop is a fully-featured pendant drop tensiometry software, allowing acquisition, analysis and fitting of pendant drop profiles to obtain surface and interfacial tension. OpenDrop now includes functionality for the measurement of contact angles.

It runs on Python 3.5+, and uses GTK+ 3 for the user interface, and OpenCV for image analysis.

OpenDrop is released under the GNU GPL open source license, and available for free.

得られる表面張力の値とその熱力学的解析が重要ですので、どのように表面張力が求められるか (p.14~15の内容) は厳密に理解しなくても良いです。

なお、OpenDropについての詳細は、学術論文 (Berry, et al., *J. Colloid Interface Sci.* 454 (2015) 226) に記されています。興味がある人は、この論文のタイトル名 "Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry" でGoogle検索してみてください。

表面張力の決定

表面張力は、以下のソフトウェアにより自動的に求められる。



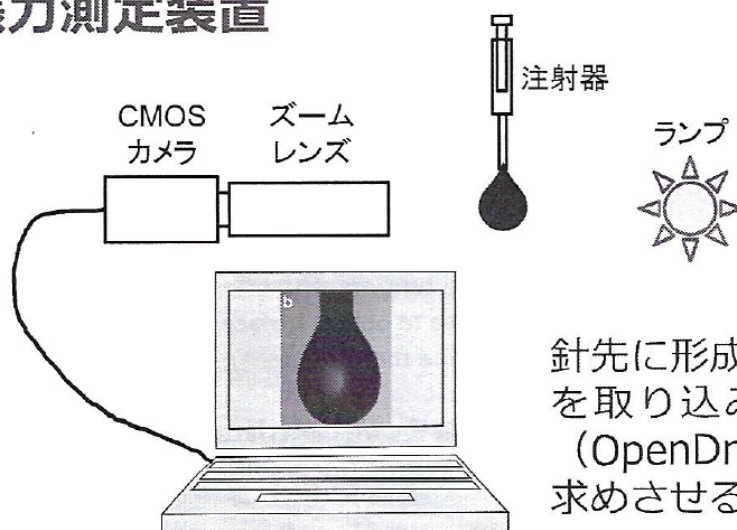
OpenDrop is a fully-featured pendant drop tensiometry software, allowing acquisition, analysis and fitting of pendant drop profiles to obtain surface and interfacial tension. OpenDrop now includes functionality for the measurement of contact angles.

It runs on Python 3.5+, and uses GTK+ 3 for the user interface, and OpenCV for image analysis.

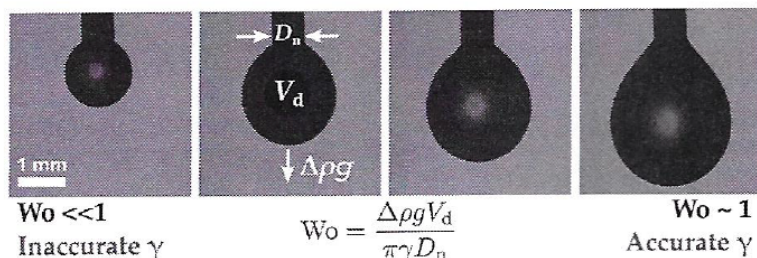
OpenDrop is released under the GNU GPL open source license, and available for free.

Berry, et al., *J. Colloid Interface Sci.* 454 (2015) 226.

表面張力測定装置



針先に形成された液滴の画像を取り込み、ソフトウェア (OpenDrop) で表面張力を求めさせる。



液滴はある程度大きい方が測定精度は高くなる

Berry, et al., *J. Colloid Interface Sci.* 454 (2015) 226.

【キーワード】

現象：吸着，吸着膜（Gibbs 膜）形成，ミセル形成，吸着膜の相転移（状態変化）

因子：水和，脱水和，疎水性水和，疎水性相互作用，van der Waals 相互作用，Coulomb 相互作用，対イオン結合度

【参考文献の例】

- 1) 北原 文雄, 油化学, 1971, 20 巻, 8 号, p. 516-522,
https://doi.org/10.5650/jos1956.20.516.
- 2) 田嶋和夫, “気液および液液界面吸着の測定”, 表面科学, 4 (1983) 26-34.
https://doi.org/10.1380/jsssj.4.26.s1996.49.221.
- 3) 本村 欣士, 荒殿 誠, “界面活性物質の油/水界面吸着の熱力学的研究”,
熱測定 13 (1986) 67-77. https://doi.org/10.11311/jscta1974.13.67.
- 4) 池田勝一, コロイド化学, 裳華房.
- 5) その他の図書館にある界面やコロイド化学についての書籍.

界面化学Ⅲ 北原文雄 油化学, 20, 516(1971)

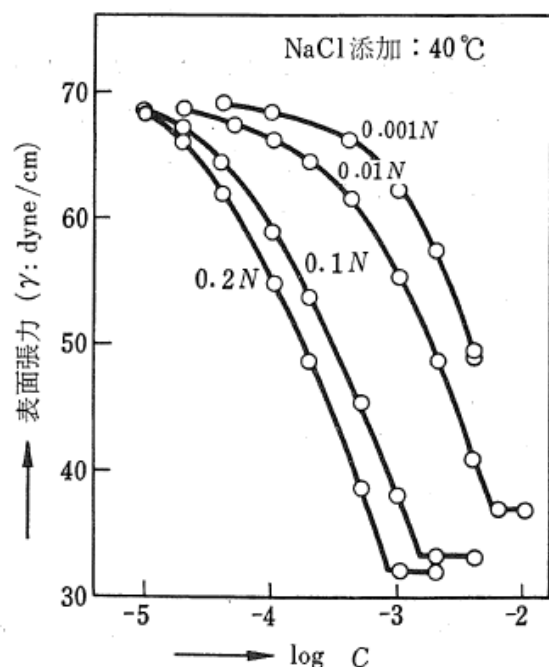


図-2 NaCl 0.001, 0.01, 0.1, 0.2 N を含むドデシル硫酸ナトリウム水溶液の表面張力の濃度変化

$$x = 1 + \frac{C_{\text{NaD}}}{C_{\text{NaD}} + C_{\text{NaCl}}} \quad (14)$$

$$\Gamma = -\frac{1}{xRT} \frac{d\gamma}{d \ln a} \doteq -\frac{1}{xRT} \frac{d\gamma}{d \ln C} \quad (15)$$

この計算に用いた例のように SDS は界面活性剤の典型としてよく使われてきた。ところで， ^3H でラベルした SDS の吸着量の直接測定と，精密な表面張力の濃度変化の測定結果についての吸着量の間接計算（上述したような方法で）との比較，またその比較による Gibbs の吸着式の証明が最近，田島一男，村松三男，佐々木恒孝氏によって綿密に，精力的に行なわれ，見事な成果を得ていることをここでぜひ記しておきたい^{2b)}。図-3 はその結果の一つである。図の黒丸は塩を含まないときの実測値，実線は式 (15) で $x=2$ としたときの計算値である。また白丸は塩を含むとき ($\text{NaCl}=0.115 \text{ M}$) の吸着量の実測値，点線は，式 (15) で $x=1$ とおいたときの計算値である。いずれも実測と計算の見事な一致がみられ，Gibbs 式を間接的に証明している。ただし，計算にあたり，式 (15) 中 $a=fC$ とし，近似の高い Debye-Hückel の式を用いた活動度係数を入れて計算している。

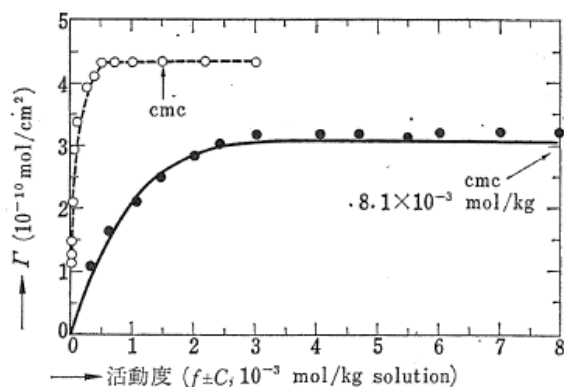


図-3 ^3H をラベルしたドデシル硫酸ナトリウム (SDS) 水溶液表面への SDS の吸着 (説明：本文参照)