

界面活性剤と表面圧 Surfactant and Surface Pressure

駒城素子, 會川義寛

Motoko KOMAKI and Yoshihiro AIKAWA

(お茶の水女子大学生生活科学部)

1. はじめに

ある物質の持っている性質, すなわち属性には, 強度性のものと容量性のものがある. 温度や圧, 濃度, 密度などは強度性の属性であり, 体積, 質量, などは容量性の属性である. 物質の性質を論ずるとき, その物質の大きさや形態に依存しない性質を取り扱うことが多いので, 便覧などに掲載されている物質の性質の多くは強度性の属性である.

ところがこの強度性の性質が真に大きさ・形状に関係なく成り立つのは, 一般にはその物質が均質な場合だけである. 空間的にその大きさが制限されている一般の物質については, それがいかに均質に見えようとも, 表面と内部 (以下これを慣例に従いバルク bulk と呼ぶ) とでは環境が異なるので性質も異なる. 従って決して均質ではない. よって, 温度や圧力はともかく, 濃度や密度や組成などの性質は表面とバルクとでは異なることになる. そこで, 表面とバルクとは初めから異なる相である, との観点も生まれうる.

本稿では, この, 表面とバルクを別の相として取り扱い, その両相間の平衡という概念を導入して, 界面活性剤と表面圧に関して解説する.

2. Langmuir の等温吸着式

いまここに, 2種類の成分からなる溶液を取り, その本体部分 (バルク) と表面とを考えよう. このバルクと表面の2つの部分の性質は, 廻りの条件が異なっているので同じではない. 従って一般にはこの溶液をなす2成分の割合, すなわち組成も, バルクと表面とでは異なる. バルクと表面をそれぞれ構成する各成分の量は一般には圧倒的にバルクの方が大きいから (コロイドなどでは別である), バルクと表面とを合わせた全体としての成分比はバルクの成分比にほぼ等しい.

いま, この溶液をなす2成分のうちの一つを水, もう一つを界面活性剤としよう. するとこの界面活性剤水溶液は, 界面活性剤の成分比が, バルクよりも表面で圧倒的に大きいという特徴を持つ. 逆に, その様な特徴を持つ化学種を界面活性剤と言っているのだが, これは界面活性剤が表面にあると, 表面に水があるよりは, 系全体の自由エネルギーが減少するためである.

ここで最初に述べた様に, 表面SとバルクBとをそれぞれ別の相と見做し, この2相における界面活性剤のモル分率をそれぞれ x_S , x_B とすれば, 上に述べたことは,

$$x_B \ll x_S$$

に相当する。しかしここでは慣習に従って、界面活性剤濃度は、バルクではモル濃度 c (単位 mol/l) で、表面ではモル面濃度 Γ (単位 mol/cm²) で表わし、かつ表面稠密モル面濃度を Γ_m とし、表面占有率 θ を $\theta = \Gamma / \Gamma_m$ で表わせば、バルクの c と表面の θ との間には平衡に基づく 1 対 1 の関係があるはずである。まづはこの関係から求めてみよう。

ここで、 c と θ の特徴は、 c に関しては $x_B \ll 1$ から分かる様に、まだ界面活性剤が入りうる場所が十分に残っているのに対し、 θ に関しては表面にあと入れる界面活性剤の数は限られているところにある。ある準位に入れる粒子数が決まっている典型例はフェルミ粒子としての電子であり、その占有率は Fermi-Dirac 分布によって表わされるが、この θ に関しても同じである。このことを以下に示そう。

界面活性剤の 2 相間の移動を考える。バルクから表面への速度 v_a はバルク中界面活性剤 c と表面空孔 $(1-\theta)$ との反応と考えることができるので、この 2 つの積に比例するはずである。この比例係数を k_a としよう。ついで、表面からバルクへの速度 v_d は表面上の界面活性剤 θ にのみ比例する。行く先の $(1-x_B) \doteq 1$ だから c に依存しないのである。この比例係数を k_d としよう。平衡においては $v_a = v_d$ だから、これより直ちに、

$$\theta = 1 / [(c_L/c) + 1] \quad (1)$$

が得られる。ここで、 $c_L = k_d/k_a$ は Langmuir 濃度である。

界面活性剤の化学ポテンシャル μ はバル

クの濃度 c を用いて

$$\mu = \mu_L + RT \log(c/c_L)$$

と表わせるので、この化学ポテンシャルを用いれば (1) 式は

$$\theta = 1 / [\exp[(\mu_L - \mu) / RT] + 1] \quad (2)$$

という形式で表わすことができる。これはまさに Fermi-Dirac 分布そのものである。

3. Gibbs の吸着式

水の表面では、水分子間の水素結合などが表面方向には作れないので、すなわち水素結合を作って安定化できないので、その分バルクよりもエネルギーが高い。この表面の単位面積当りのエネルギーの高い分を γ で表わそう。この水の表面は一種の傷があると考えればわかりやすい。大きな水の塊をふたつに断ち切った断面としての傷である。

すると、もしこの表面同士が表面をなくす様にくっついて、すなわち水素結合をバルクと同様に作って、バルクの中に入ったら、その分エネルギーは下がることになる。すなわち傷同士がくっついて完全に癒えるわけである。これは表面積が減ることを意味し、表面積が減ってエネルギーが下がるのであるから、表面を縮小すべく作用する張力 γ として働く。

ところが、この水に界面活性剤を加えることにより表面に界面活性剤が来れば、界面活性剤は表面の水素結合ができない水分子の傷を曲がりなりにも癒すので、表面のエネルギー γ は上述の完全治癒ほどではないが低下する。この低下分 $d\gamma$ は

$$dG = \mu dn + \gamma dS$$

および, Gibbs-Duhem の式

$$G = \mu n + \gamma S$$

より, $\Gamma = n/S$ として

$$d\gamma = -\Gamma d\mu$$

が得られる. 界面活性剤濃度 c が増えたため, その化学ポテンシャル μ が増え, その濃度分だけ表面エネルギー γ が低下したのである. 表面エネルギーの増加が表面張力に相当したのであれば, その低下は表面圧力に相当する. ここに界面活性剤による表面圧 π を $\pi = \gamma_0 - \gamma$ と定義すれば (γ_0 は界面活性剤がないときの表面張力), $d\pi = \Gamma d\mu = \Gamma RT d \ln c$ となるので, 表面占有率は

$$\theta = d\pi / (\pi_0 d \ln c) \quad (2)$$

と表わされる. これを Gibbs の吸着式という. ここで $\pi_0 = \Gamma_m RT$ である.

4. Frumkin の式

(1)式と(2)式から θ を消去して, バルク濃度 c を 0 から, すなわち表面圧 π を 0 から積分し, これを再び θ で表わせば,

$$\pi = -\pi_0 \ln(1-\theta) \quad (3)$$

が得られる. これを Frumkin の式という.

この式は θ が小さいときは

$$\pi = \pi_0 \theta = \Gamma RT$$

となるが, これは2次元理想気体の状態方程式にほかならない.

5. Szyszkowski の式

Frumkin の式(3)に Langmuir の吸着等温式(1)を代入すれば直ちに

$$\pi = \pi_0 \ln(c/c_L + 1) \quad (4)$$

が得られる. これを Szyszkowski の式という. シズコフスキーと訓んでいる. この式

の特徴は, 縦軸 π , 横軸 $\ln c$ に取ってプロットすれば (Szyszkowski plot), バルク濃度 c の大きいところで直線となり, その傾きから界面活性剤の稠密面密度 Γ_m が, 切片より Langmuir 濃度 c_L が求まることである.

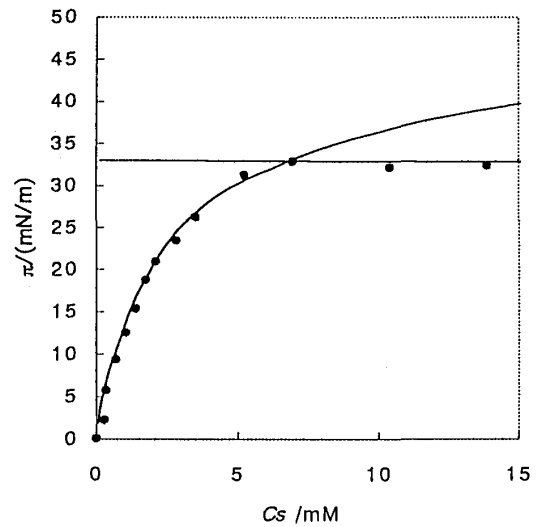


Fig.1 Surface pressure and SDS concentration in bulk solution

6. Szyszkowski plot

Fig. 1 に界面活性剤 SDS (ドデシルスルホン酸ナトリウム) の水溶液の表面圧と濃度との関係を示す. SDS 濃度の増加に連れて表面圧は増加するが, 7mM 付近で一定値となっている. これは横軸を SDS の仕込み濃度を取ったためにこのようになったもので, 溶液バルクの SDS 濃度は実はこの濃度 (これを以下 c_c と表わそう) で飽和しているのであり, この c_c よりは大きい

くならない。この濃度 c_c を臨界ミセル濃度といい、これ以上 SDS を仕込んでもそれらはすべてミセルとして析出し（実は、この「析出」なる語は本当は正しくない。なぜならミセルは溶液中に溶解しているからである。しかしながら無機塩との相似を強調するために敢えて「析出」とした）、バルク濃度の増加には寄与しないのである。

この Fig. 1 の結果の Szyszkowski plot を Fig. 2 に示す。今度は2本の直線になっているので分かりやすい。2本の直線の交点が臨界ミセル濃度 c_c を表わしている。図より $c_c=7.9\text{mM}$ であることがわかる。斜めの直線部分は表面がすでに SDS にて稠密になっていることを示している。この直線の切片より Langmuir 濃度が $c_L=0.33\text{mM}$ と求まる。さらにその傾き $\pi_0=\Gamma_m RT$ から表面の稠密 SDS 濃度 Γ_m が $\Gamma_m=4.0\times 10^{-10}\text{mol/cm}^2$ と得られる。すなわち SDS 分子1個が表面に占める面積 s は $s=1/N_A\Gamma_m=42\text{\AA}^2$ であることがわかる。

以上の様に、Szyszkowski plot を行なうことにより、Langmuir 濃度 c_L 、臨界ミセル濃度 c_c 、稠密面密度 Γ_m などが簡便に得られる。甚だ便利なプロットである。

7. おわりに

ある物体の表面を考え、この面の物体に面していない側を「表」、物体に接している側を「裏」と名付けると、外からこの物体に、この面の裏側から表側の方向への力が働くとき、その単位面積当りの力を正の応力、逆方向のとき負の応力という。正の応力を張力、負の応力を圧力ともいう。

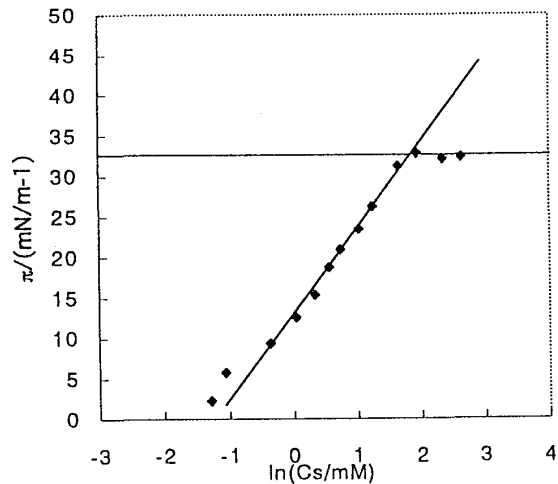


Fig.2 Szyszkowski plot for SDS solution

物体が3次元物体でなく2次元の場合は、その境界は面ではなく線なので、その線の単位長さ当りの力（内側から外側への）を表面張力、逆方向を表面圧という。

3次元空間を占める気体（濃度 c ）の場合、その圧力 $p=cRT$ は気体分子の熱運動によって生ずる。そして van der Waals 気体の内部圧 $p_i=-ac^2$ は負の値の圧力であり、気体分子間の van der Waals 引力によって生ずる。

水の2次元表面には表面張力が働く。これは水分子間の引力によって生ずる。この水に界面活性剤を溶かすと表面張力が低下するが、この低下は、界面活性剤（表面濃度 Γ ）が引き起こす表面圧の増加 $\pi = \Gamma RT$ によるものである。この表面圧 $\pi = \Gamma RT$ は、 $p=cRT$ と式は似ているがその機構は異なり、界面活性剤の熱運動に基づくものではない。ここが間違えやすいところである。