

界面活性剤水溶液の表面張力および界面活性剤の吸着量

宮原 敏郎・清水 信彦・赤木 靖春

岡山理科大学工学部応用化学科

(1998年10月5日 受理)

緒 言

界面活性物質が気液間の物質移動特性に影響することはよく知られている事実である。この原因は界面活性物質の存在により気液界面付近の流動様式が変化すること (Koide *et al.*, 1985) および気液界面に生成する界面活性物質の薄膜を溶質ガスが通過する際の拡散抵抗である (Davies, 1963)。Kelkar ら (Kelkar *et al.*, 1983) は炭素数 1 ~ 4 のアルコールを用いた気泡塔のガスホールドアップを検討している。Zieminski ら (Zieminski *et al.*, 1967) は有機酸またはアルコールを活性物質として添加し、気泡群の物質移動特性としての液側物質移動係数 k_L を研究し、界面活性物質の濃度により複雑に k_L が変化することを示している。秋田 (Akita, 1987) は気泡塔の物質移動に及ぼす微量アルコールの影響について研究し、アルコールの炭素数の大きいほどガスホールドアップは増加し、物質移動係数 k_L の減少を確認し、気泡周辺の液の流動状態の変化に対応すると報告している。最近では、Salvacion ら (Salvacion *et al.*, 1995) や宮原ら (Miyahara and Lee, 1992) は三相系において界面活性物質であるアルコール添加によるガスホールドアップおよび物質移動係数を検討している。また Muller ら (Muller and Davidson, 1995) は気泡塔において粘性液にオクタノールを加え物質移動特性を検討し、物質移動量は 50% 増加する等の報告がある。しかしながら、活性剤添加による液側物質移動容量係数 $k_L a$ 、 k_L および気液界面積 a におよぼす影響は充分解明されているとは言えない。この原因としては界面活性物質の存在により気液界面の表面張力がどのように変化するか、ならびに気液界面に界面活性物質がどの程度吸着するかという基礎的な研究が不足しているためと考えられる。

そこで本研究では、これまで報告されている界面活性物質の気液間の物質移動への影響を説明できる情報を提供することを目的として、4種類の界面活性剤を用い、各界面活性剤水溶液の表面張力を活性剤濃度および温度を変え実験的に考察するとともに、Gibbs の吸着式と Langmuir の吸着式を適用し、界面活性剤の吸着量を求めた。さらにこれらの結果から界面活性剤水溶液の表面張力の推算を行った。

1. 実験方法

1.1 試料

本実験では水相としてイオン交換水を蒸留して使用した。界面活性剤としては、陽イオン性界面活性剤 (Lauryltrimethylammonium chloride), 陰イオン性界面活性剤 (Sodium lauryl sulfate), 非イオン性界面活性剤 (Polyethylene glycol lauryl ether) および両性界面活性剤 (N-Dodecyl-N, N-dimethylammonio-3-propane-sulfonate) の4種類を用いた。いずれの試薬も市販の特級のものを用いた。これらの詳細を Table 1 に示す。

界面活性剤水溶液は以下の手順で作成した。すなわち予め蒸留水で洗浄した1000 ml のメスフラスコ内に所定量の界面活性剤を仕込み、次に所定量の蒸留水を入れ充分振った後超音波洗浄器 (Branson 製 2210J 型) で脱気もかねて5分程度攪拌した。また薄い濃度の界面活性剤水溶液を作成する場合、以上の方法で作った水溶液をメスフラスコを用いて蒸留水で希釈して作成した。

1.2 実験装置と方法

表面張力はウイルヘルミー法 (協和界面科学製, CBVP-A3 型表面張力計) で測定した。測定装置の概略を Fig. 1 に示す。試料を入れたガラス容器2を恒温水の通っているサンプルステージに載せ試料温度を一定に保った。その際試料の温度をアルコール温度計にて測定し、それを試料温度とした。

ウイルヘルミー法は Fig. 1 に示すように溶液表面が白金プレート3にかかる力によって表面張力を測定する方法である。すなわち予め溶液で濡らされた白金プレートを徐々に気液界面に近づけていき、界面に触れた瞬間に止めて、その時にプレートが引っ張られる力によって表面張力を測定する。この測定ではごく僅かの不純物が測定値に大きく影響する。そこで極力その影響を小さくするため、白金プレートは測定する毎にアセトン中で10分間超音波洗浄器にかけて洗浄し、さらに蒸留水中で10分間超音波洗浄器で洗浄した後、アルコールランプで約15秒間赤熱したものを用いた。もちろん試料を入れるガラス容器は測定する毎に白金プレートと同様アセトンと蒸留水を用い超音波洗浄器でよく洗い、乾燥器中で乾燥したものを用いた。

Table 1 Characteristics of surfactants employed

Surfactant	Molecular formula	Molecular mass [kg/mol]	Remarks
Lauryltrimethylammonium chloride	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3] \text{Cl}$	0.26389	Cationic surfactant
Sodium lauryl sulfate	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$	0.28838	Anionic surfactant
Polyethylene glycol lauryl ether	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (n = about 9)	0.582	Nonionic surfactant
N-Dodecyl-N, N-dimethylammonio-3-propane-sulfonate	$\text{C}_{17}\text{H}_{37}\text{NO}_3\text{S}$	0.3355	Amphoteric surfactant

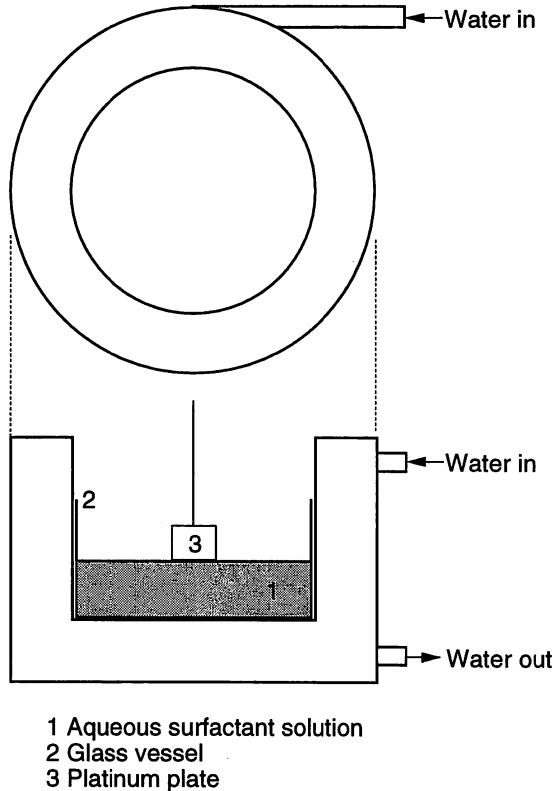


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

2. 実験結果および考察

2.1 水の表面張力

界面活性剤水溶液の表面張力を得る前に水の表面張力を定量化しておく必要がある。Fig. 2 は $-10\sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲における蒸留水の表面張力の文献値を示したものである。図より水の表面張力は温度の増加とともに減少している。表面張力は液体の分子間力を反映したものであり、分子間力は本来温度に無関係なはずであるが、分子の熱運動は温度上昇に伴って激しくなり、液体の内部から表面に分子を移すに要する仕事の大きさは温度が高いほど少なくてすみ、結果として表面張力は温度の上昇により低下する (Kondo, 1995)。

Othmer ら (Othmer and Gilmont, 1948) によれば、表面張力の温度による変化は次式で表される。

$$\sigma_o = a \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^b \quad (1)$$

ここで T_c は臨界温度、 a 、 b は実験的に決まる定数である。そこで Eq. (1) に基づいて Fig. 2 の水の表面張力のデータを整理すると Fig. 3 を得る。ここで T_c には水の臨界温度 ($T_c = 647\text{K}$) を用いた。図より Eq. (1) は充分、満足な結果を与え、定数として $a = 0.117\text{N/m}$ お

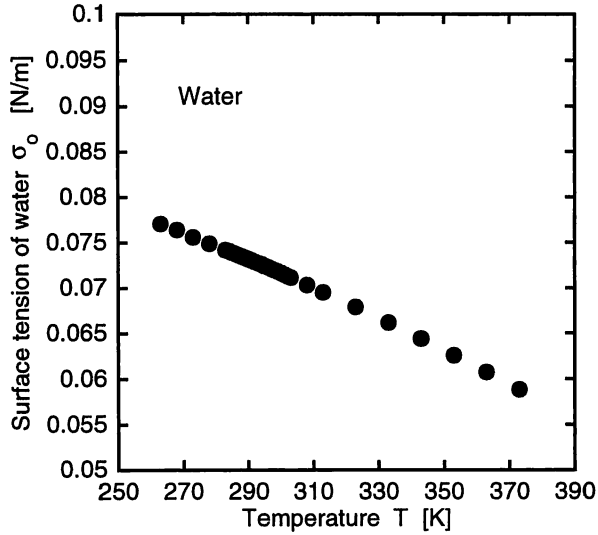


Fig. 2 Surface tension of water

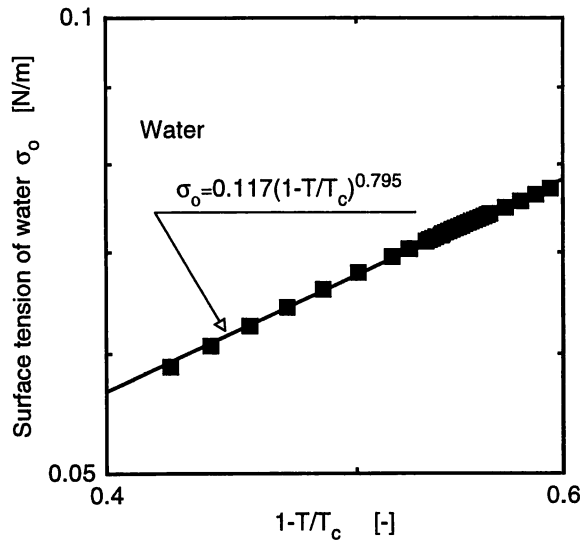


Fig. 3 Correlation of surface tension of water

よび $b = 0.795$ が得られる。

2.2 界面活性剤水溶液の表面張力

界面活性剤水溶液の表面張力を $5 \sim 50^\circ\text{C}$ の温度範囲で測定し、結果を Figs. 4 ~ 7 に示す。いずれの場合も界面活性剤濃度の増加により表面張力は減少する。界面活性剤濃度が臨界ミセル濃度 (CMC) 以上になると表面張力はほぼ一定になる。陰イオン性および陽イオン性界面活性剤水溶液の場合 (Figs. 4, 5) には CMC 以下の界面活性剤濃度では濃度の低い範囲では温度による傾向的な影響は認めがたいが、CMC 付近では温度の高いほど表

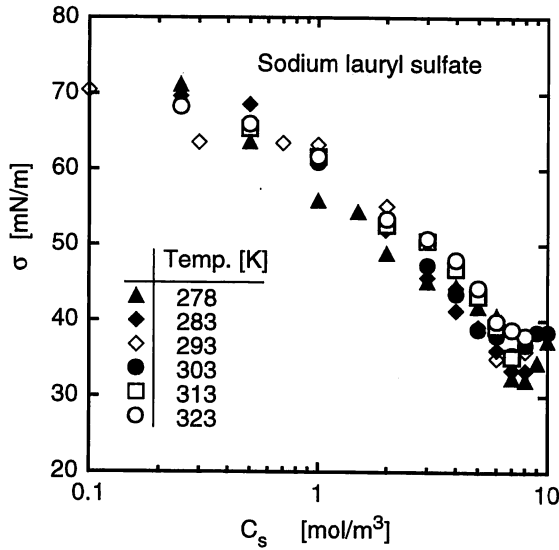


Fig. 4 Surface tension of aqueous Sodium lauryl sulfate solution

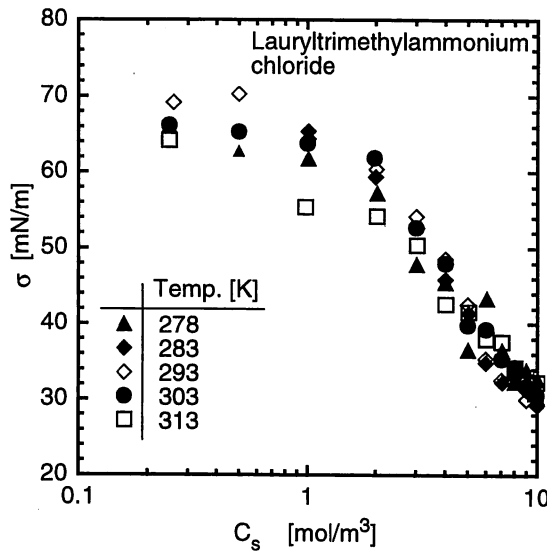


Fig. 5 Surface tension of aqueous Lauryltrimethylammonium chloride solution

面張力は大きい傾向が認められる。しかし、両性と非イオン性の場合 (Figs. 6, 7) には温度の高いほど同じ活性剤濃度では表面張力は小さくなる傾向が見られる。この原因については確かな事は不明である。また非イオン性界面活性剤水溶液の CMC は他のものと比較してかなり小さいことは注目に値する。

2.3 気液界面における界面活性剤の吸着量

界面活性剤を含む水溶液の表面張力の低下は、界面に活性剤が吸着するためである。Gibbs の吸着式によれば、単位面積当たりの界面活性剤の吸着量と表面張力との間に次式が成立

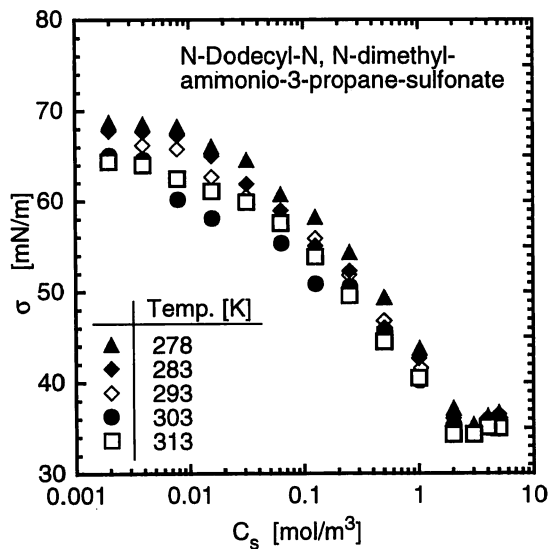


Fig. 6 Surface tension of aqueous N-Dodecyl-N, N-dimethyl-ammonio-3-propane-sulfonate solution

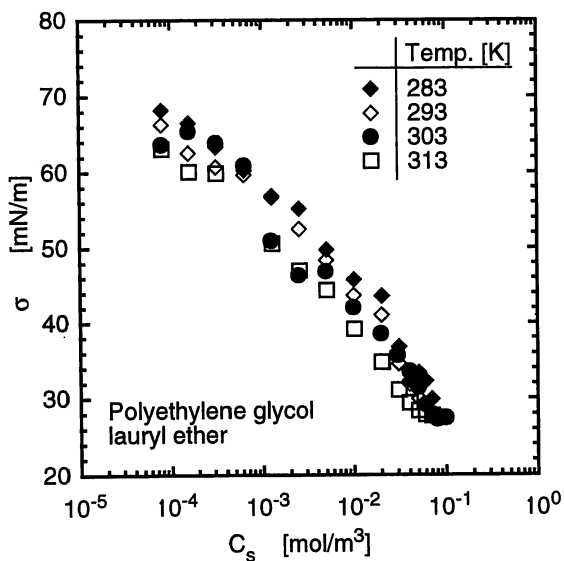


Fig. 7 Surface tension of aqueous Polyethylene glycol lauryl ether solution

する (Nakagaki, 1987)

$$\Gamma = -\left(\frac{d\sigma}{d\mu}\right)_T \quad (2)$$

ここでは μ 化学ポテンシャルである。界面活性剤水溶液を理想溶液とすると、活量係数が 1 となるから、界面活性剤水溶液の化学ポテンシャルは

$$\mu = \mu^0 + RT \ln x \quad (3)$$

ここで x は界面活性剤のモル分率であるが、次式のようにも表される (Watanabe, 1997)。

$$\mu = \mu^0 + RT \ln C_s \quad (4)$$

ここで μ^0 は界面活性剤の標準化学ポテンシャル, C_s は水溶液中の界面活性剤濃度である。Eqs. (2), (4) から界面活性剤の吸着量と濃度の関係が得られる。

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \left(\frac{d\sigma}{d \ln C_s} \right) \quad (5)$$

一方 Langmuir の吸着等温式から気液界面での活性剤の吸着量が次式で表される。

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} = \frac{kC_s}{1+kC_s} \quad (6)$$

ここで θ は界面活性剤による気液界面の被覆率, Γ_∞ は活性剤の飽和吸着量および k は吸着平衡定数である。Eq. (6) を Eq. (5) に代入し積分すると表面張力は次式となる (Kondo *et al.*, 1987)。

$$\sigma = \sigma_0 - RT\Gamma_\infty \ln(1+kC_s) \quad (7)$$

Eq. (7) で界面活性剤を含まない蒸留水の表面張力 σ_0 は Eq. (1) で与えられる。一方 Figs. 4-7 から明らかなように σ 対 $\ln C_s$ は臨界ミセル濃度 (CMC) 付近ではほぼ直線関係を示している。これは C_s が大きく, CMC に近いと $kC_s \gg 1$ となって, Eq. (7) が次のようになるためである。

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_0 - RT\Gamma_\infty \ln(kC_s) \\ &= (\sigma_0 - RT\Gamma_\infty \ln k) - RT\Gamma_\infty \ln C_s \end{aligned} \quad (8)$$

この式に従って σ 対 $\ln C_s$ の点綴の傾きと切片から飽和吸着量 Γ_∞ と吸着平衡定数 k が求められる。一例として両性界面活性剤 (N-dodecyl-N, N-dimethyl-ammonio-3-propane-sulfonate) の水溶液の場合の CMC 付近での σ 対 $\ln C_s$ の関係を Fig. 8 に示す。明らかに直線関係が認められる。ここには示していないが他の界面活性剤水溶液の場合にも同様の結果が得られた。これらの結果と Eq. (8) を用いて得られた界面活性剤の飽和吸着量 Γ_∞ を Fig. 9 に示す。図より Γ_∞ は温度の上昇により減少傾向が見られる。図から陽イオン性, 陰イオン性の順に温度依存性およびその絶対値は小さくなっているが, 非イオン性と両性界面活性剤の間には大きな相違はみられない。図中の各線は Γ_∞ の値を最少二乗法にて近似したものである。また Fig. 10 は吸着平衡定数 k のアレニウスプロットである。いずれの活性剤水溶液の場合もほぼ直線で近似できる。つまり k は温度の影響を受け, 温度が高いほど小さくなる。また Γ_∞ とは逆に非イオン性, 両性, 陰イオン性および陽イオン性界面活性剤

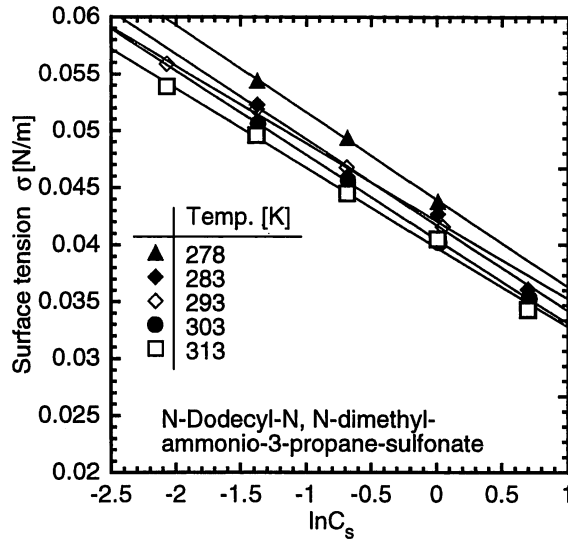


Fig. 8 Surface tension versus $\ln C_s$ in the neighborhood of CMC

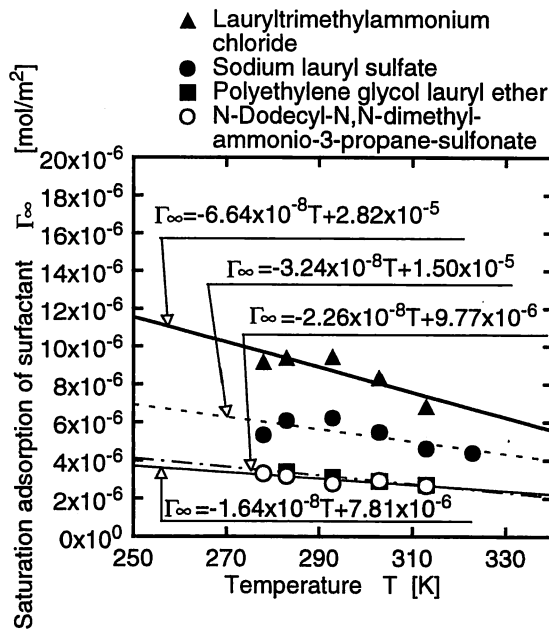


Fig. 9 Saturation adsorption

の順にその値は小さい。アレニウス型の関係は次式で示される。

$$k = k_o \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \tag{9}$$

ここで E は界面活性剤の吸着エネルギー、 k_o は定数である。

Table 2 に k , Γ_{∞} , k_o および E の値を纏めて示す。Table 2 から明らかなように界面

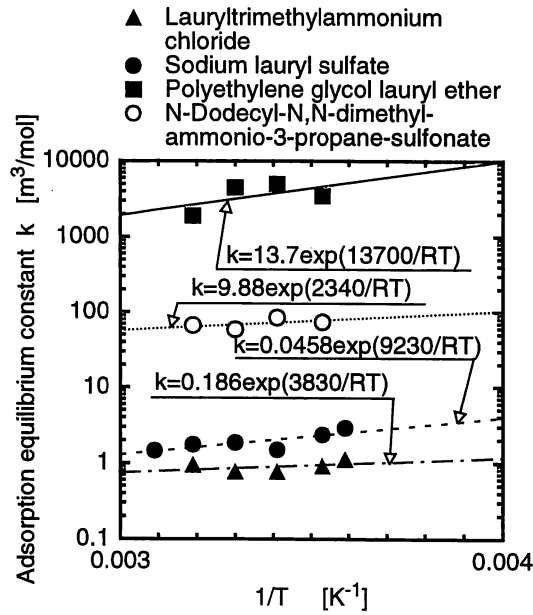


Fig. 10 Arrhenius plot for adsorption equilibrium constant

Table 2 k , k_o , Γ_∞ and E obtained in this work

Surfactant	T [K]	k [m^3/mol]	$\Gamma_\infty \times 10^6$ [mol/m^2]	k_o [m^3/mol]	E [J/mol]
Lauryltrimethylammonium chloride	278	1.12	9.17	0.186	3832
	293	0.77	9.44		
	303	0.77	8.34		
	313	0.94	6.84		
Sodium lauryl sulfate	278	2.92	5.32	0.0458	9228
	283	2.38	6.08		
	293	1.5	6.23		
	303	1.87	5.47		
	313	1.76	4.61		
	323	1.46	4.39		
Polyethylene glycol lauryl ether	283	3464	3.4	13.7	13718
	293	4964	3.12		
	303	4461	2.9		
	313	1896	3.07		
N-Dodecyl-N, N-dimethylammonio-3-propane-sulfonate	278	56.77	3.31	9.88	2344
	283	73.95	3.19		
	293	84.97	2.8		
	303	59.00	2.94		
	313	66.77	2.68		

活性剤の吸着エネルギーは非イオン性である polyethylene glycol lauryl ether の場合が一番大きく、他はオーダー的には同じ程度といえる。またある温度での吸着平衡定数を Eq. (9)から求めれば、その温度での界面活性剤の吸着量を Langmuir の吸着等温式 Eq. (6)を用いて求めることができる。

2.4 表面張力の計算値と実測値との比較

Table 2 に示した k_0 と E および Eq. (1), (7), (9) を用いればある温度 T と活性剤濃度 C_0 での表面張力が計算できる。以上のようにして計算した表面張力の計算値と実測値の比較を Fig. 11 に示す。およそ $\pm 30\%$ の誤差範囲で一致している。この程度の誤差を生じる原因としては、2.3 で示したように界面活性剤水溶液を理想溶液と考えたものであるが、実際の界面活性剤水溶液は若干理想溶液と考えにくいと思われる。

結 言

界面活性物質の存在により気液界面の表面張力変化ならびに気液界面に界面活性剤が吸着することに起因して、気液間の物質移動特性に界面活性物質が大きく影響することが知られている。これらの現象を説明できる情報を提供する基礎的研究として4種類の界面活性剤を用い、各界面活性剤水溶液の表面張力に及ぼす活性剤濃度および温度の依存性を実験的に検討するとともに、Gibbs の吸着式と Langmuir の吸着式を適用し、活性剤の吸着量を推算し以下の結果を得た。

- 1) 界面活性剤水溶液の表面張力はその濃度により CMC まで減少し、その後ほぼ一定となる。特に非イオン性界面活性剤水溶液の CMC は他と比較してかなり小さい。
- 2) 飽和吸着量および吸着平衡定数は温度の増加により減少する。吸着平衡定数はアレニス型の式にほぼ従い、吸着エネルギーが算出された。

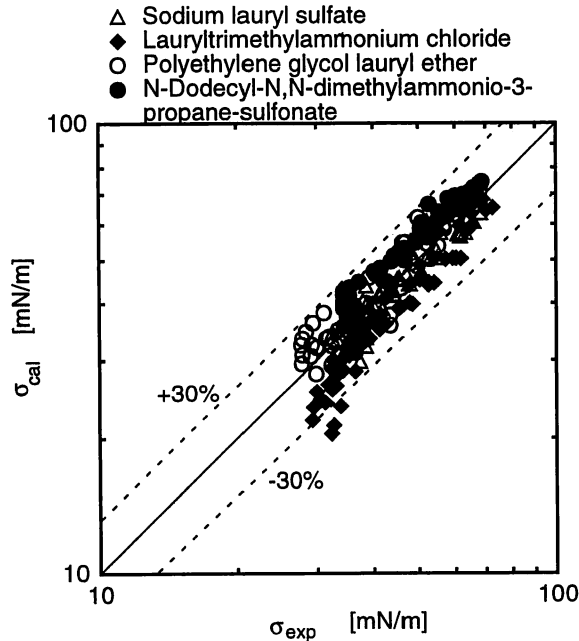


Fig. 11 Parity plot for surface tension

- 3) 吸着平衡定数および飽和吸着量を知ることで CMC 以下での任意の温度での吸着量の推定が可能である。
- 4) Eqs. (1), (7)を用い飽和吸着量および吸着平衡定数の値を知ることで表面張力の値がほぼ±30%の精度で推算可能である。

Nomenclature

a = constant [N/m]

b = constant [—]

C_s = concentration of surfactant [mol/m³]

E = free energy of adsorption of surfactant [J/mol]

k = adsorption equilibrium constant [m³/mol]

k_o = constant [m³/mol]

R = gas constant [J/mol.K]

T = temperature [K]

T_c = critical temperature [K]

x = molar fraction [—]

Γ = adsorption of surfactant [mol/m²]

Γ_∞ = saturation adsorption of surfactant [mol/m²]

θ = surface coverage of surfactant [—]

μ = chemical potential of surfactant [J]

μ^0 = standard chemical potential of surfactant [J]

σ = surface tension of aqueous surfactant solution [N/m]

σ_o = surface tension of water [N/m]

References

- 1) Akita, K. ; "Effect of Trace Alcohol on Mass Transfer in Bubble Column," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **13**, 181-187 (1987)
- 2) Davies, J. T. ; Turbulence Phenomena, p. 266, Academic Press, New York, N. Y. (1972)
- 3) Kelkar, B. G., P. Godbole, M. F. Honath, Y. T. Shah, N. L. Carr and W.-D. Deckwer ; "Effect of Addition of Alcohols on Gas Holdup and Backmixing in Bubble Columns," *AIChEJ*, **29**, 361-369 (1983)
- 4) Koide, K., S. Yamazoe and S. Harada ; "Effects of Surface-Active Substances on Gas Holdup and Gas-Liquid Mass Transfer in Bubble Column," *J. Chem. Eng. Japan*, **18**, 287-292 (1985)
- 5) Kondo, K., K. Funatsu and F. Nakashio; "Kinetics of Extraction and Stripping of Copper with anti 2-Hydroxy-5-Nonylbenzophenon Oxime," *Solv. Extr. Ion Exch.*, **5**, 739-755 (1987)
- 6) Kondo, T. ; Kaimen Kagaku, 3rd Ed., p. 18-21, Sankyo Shuppan, Japan (1995)

- 7) Miyahara, T. and M.-S. Lee ; "Effect of Trace Alcohol on Hydrodynamic and Mass Transfer Characteristics in Three-Phase Fluidized Bed Containig Low-Density particles," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **18**, 971-974 (1992)
- 8) Muller, F. L. and J. F. Davidson ; "On the Effects of Surfactans on Mass Transfer to Viscous Liquids in Bubble Columns," *Trans. I. Chem. E.*, **73**, Part A, 291-296 (1995)
- 9) Nakagaki, M. ; Gendai Butsurikagaku Koza No. 9 p. 84, Tokyo Kagaku Dojin, Japan (1987)
- 10) Othmer, D. F. and R. Gilmont ; "Correlating Vapor Composition and Related Properties of Solution, Use of Critical Constans," *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 2118-2124 (1948)
- 11) Salvacion, J. L., M. Murayama, K. Ohtaguchi and K. Koide ; "Effects of Alcohols on Gas Holdup and Volumetric Liquid-Phase Mass Transfer Coefficient on Gel-Particle-Suspended Bubble Column," *J. Chem. Eng. Japan*, **28**, 434-442 (1995)
- 12) Watanabe, K. ; Entoropi kara Kagakupotensharu made, p. 127-129 Shoukabou, Japan (1997)
- 13) Zieminski, S. A., M. Caron and R. B. Blackmore ; "Behavior of Air Bubbles in Dilute Aqueous Solutions," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **6**, 233-242 (1967)

Surface Tension at Gas-Liquid Interface of Aqueous Surfactant Solution and Adsorption of Surfactant

Toshiro MIYAHARA, Nobuhiko SHIMIZU and Yasuharu AKAGI

Department of Applied Chemistry,

Faculty of Engineering,

Okayama University of Science,

1-1, Ridai-cho, Okayama 700-0005, Japan

(Received October 5, 1998)

Experiments were performed to investigate the effect of concentration and temperature of aqueous surfactant solutions on the surface tension of the solutions. The results are analyzed by using the equation of Gibbs adsorption isotherm and Langmuir adsorption isotherm. As a result, it is found that saturation adsorption and adsorption equilibrium constant, where both are calculated from surface tension data, decrease with increasing temperature. Further, the adsorption energy of surfactants can be obtained from Arrhenius plots for adsorption equilibrium constants. Using these results, the adsorption of surfactant can be obtained from the equation of Langmuir adsorption isotherm, and the surface tension of aqueous surfactant solutions would be estimated with $\pm 30\%$ accuracy.