振動液柱法による界面活性剤水溶液の 動的 表面張力 測定

佐藤 正之・佐賀井 武・鬼頭 正和

群馬大学工学部化学工学科(桐生市天神町1丁目)

Measurement of Dynamic Surface Tensions of Aqueous Surfactant Solutions by the Vibrating Jet Method

Masayuki SATO, Takeshi SAKAI, Masao KITO

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering,
University of Gunma (Kiryu, Gunma)

The following improvements were made to eliminate the complexity of the experimental technique for determining a wave length and a diameter of issued jet.

1) The photograph of the jet waves can be taken easily by using the photographing apparatus as shown in **Fig.-2**.

2) By introducing a correction factor, the diameter of issued jets can be determined without experimental measurement which applicability was checked and tested. A comparison between the result determined by the present method and Burcik's data on sodium dodecyl sulfate solution gives very good agreement as shown in **Fig.-5**. Furthermore, the order of the dynamic surface tension of sodium dodecyl benzene sulfonate solution was determined and the equation as shown in **Fig.-5**. was obtained.

1 結 言

振動液柱法は、極く短時間の動的表面張力を測定するのに適した方法として従来より使用されており、その理論的考察は Bohr¹⁾ によって行われている。Bohr の理論式により、動的表面張力を求める場合、極く細い液柱の半径および波長を精度よく測定することが重要である。然るに、これらの測定は、技術的に相当困難であるため、Sutherland²⁾ らにより、Bohr の式と波長測定方法の簡単化が検討された。しかしながら、Sutherland の方法においては、液柱の最大、最小半径の測定を必要とすること、および被測定液体の屈折率の違いにより、測定操作条件が異なること、などの難点が残っている。

本研究においては、液体の屈折率にかかわらず簡便な波長の測定法と、液柱半径の実測を必要としない平均液柱半径の決定法について提案し、既往の測定値との比較検討を行い、あわせドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液について測定を行った。

2 実 験

2.1 実験装置および方法

実験装置の概略を **Fig.-1** に示した。**Fig.-1** におい

て、25°C に設定された恒温槽 T に設けられた容器 B 内の試料は、コンプレッサ P2 とバルブ V1, V2 によって調圧された空気圧によってノズル N より噴出する。試料の流出量は一定時間内の流出液重量を直示てんびんで計量することにより求めた。なお、噴出直前の試料を一定温度に保つために、ポンプ P1 により二重管ジャケットに恒温水を循環させた。また、噴出圧力、すなわち空気による加圧が一定であることを確かめるために、水柱マノメータ M にて空気圧を監視した。

Fig.-2 に、波長撮影装置の概略を示した。光源 A より出た光は集光され、ピンホール P により小さくしぼら

B: Reagent bottle, M: Manometer, N: Nozzle,
P1: Gear pump, P2: Compressor, T: Thermostat,
V1, V2: Valve

Fig.-1 Schematic diagram of experimental apparatus.

A : Light source, F : Film, L : Condensing lens, MI : Plane mirror, N : Nozzle, P : Pin hole, SH : Shutter, SL : Slit

Fig. 2 Photographing apparatus for issued jet waves.

れ、シャッター SH を通り、集光レンズ L により完全な平行光線にされたのち、平面鏡 MI で直角に反射され、スリット SL を照射する。液柱の太さよりも多少広い幅に調節されたスリット SL を通過した平行光線は、液柱にあたり、波により屈折、反射されて、一部が光軸と平行に液柱に近接して置かれたフィルム面 F に焦点をむすぶ。波の像はシャッター SH を一定時間開くことにより感光させた。なお、Fig. 2 の破線内は暗室にセットした。

Fig. 3 は撮影された写真の一例である。図にみられるように、本方法、すなわち液柱に近接して平行光線の光軸に平行に、スリット板に垂直にフィルムを設置して撮影することにより、鮮明な波の像が得られ、それぞれの波の頂上に細い線が生じているため、読み取り顕微鏡を用いて容易に波長の計測を行うことができる。

標準液体として水、エタノール、ベンゼン、また界面活性物質として硫酸ドデシルナトリウム（有効分 99.4%，以下 SDS と呼ぶ）水溶液を用いた。なお、極く短時間の動的表面張力に関する既往の文献値のみられない。ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（有効分 94.6%，以下 SDBS と呼ぶ）水溶液を未知試料として用いた。使用したノズルは注射針を加工して作製したもので、平均半径は 0.2595 mm、離心率は 0.595 であっ

Fig. 3 An example of photographs $1.4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ SDBS soln. flow rate : $0.653 \text{ cm}^3/\text{sec}$

た。

2.2 計算方法

振動液柱法による表面張力算出のための理論式は、Bohr¹⁾によって提案され、Sutherland²⁾により、つぎのように簡単化された。

$$\gamma = \frac{4(\rho_l + \rho_a)Q^2 \left(1 + \frac{37}{24} \frac{b^2}{r_m^2}\right) \psi}{\lambda^2 r_m \left[6 + 10 \left(\frac{\pi r_m}{\lambda}\right)^2 + 2.5 \left(\frac{\pi r_m}{\lambda}\right)^4\right]} \quad (1)$$

ただし、 Q : 液体の流出速度 $[\text{cm}^3/\text{sec}]$

b/r_m : 液柱の振幅 $[(r_{\max} - r_{\min}) / (r_{\max} + r_{\min})]$

r_m : 液柱の平均半径 $[\text{cm}]$

γ : 表面張力 $[\text{dyne/cm}]$

λ : 波長 $[\text{cm}]$

ρ_a : 空気密度 $[\text{g/cm}^3]$

ρ_l : 液体の密度 $[\text{g/cm}^3]$

ψ : 粘度補正のための係数でほとんど 1 に等しい「—」

上式を用いる場合、物性値である ρ_l を除けば、流出速度 Q と波長 λ 、そして液柱の最大半径 $r_{\max}$ と最小半径 $r_{\min}$ が、測定を必要とされる値である。

ところで、式 (1) において、 ρ_a は ρ_l に対して $1/1000$ の大きさである。ベッセル関数展開項、すなわち分母のかっこ内の第 3 項は、第 1 項に対して $1/200$ 以下であり、また、振幅補正項 $37b^2/24r_m^2$ は、Bohr¹⁾の報告より概算すると $1/150$ 以下の大きさであるため、それぞれ無視できるとした。

液柱の平均半径 r_m は、ノズルの半径と必ずしも等しくないために実測を必要とされる値であるが、極く細い液柱の半径をミクロン・オーダーで測定することは非常に困難を伴うため、ここではノズルの平均半径を r $[\text{cm}]$ とし、 $r_m = \xi r$ でおきかえられるとすれば、式 (1) は次式のように表せる。

$$\gamma = \frac{4\rho_l Q^2}{\lambda^2 \xi r \left[6 + 10 \left(\frac{\pi \xi r}{\lambda}\right)^2\right]} \quad (2)$$

Fig. 4 は式 (2) における ξ の値を標準液体を用いた実験より求めた結果である。 ξ の値は、流量 Q および液体の物性値によらず、ほとんど一定の値を示しており、それらの平均値は $\xi = 1.01$ であった。

なお、振動液柱法においては、ノズルより噴出直後の液柱は表面速度と平均速度が異なるために、見掛けの表

Fig. 4 Correction factor for various liquids and flow rates.

面張力の値が大きくなることが知られている。本実験においても同様な現象がみられたため、Owens²⁾らによって用いられた実験的補正係数により補正を行った。

3 結果と考察

Fig.-5 に、SDS 水溶液の式 (2) による計算値を文献値^{4),5)}とともに示した。右端は、それぞれの濃度における du Noüy 法により求めた平衡表面張力の値である。図からわかるように、本方法により求めた動的表面張力の値と文献値との一致は良好であった。

Fig.-6 に SDBS 水溶液についての測定結果を示した。**Fig.-5** と同様に、右端に平衡表面張力の値を示した。**Fig.-5** の場合に比較して、表面張力の減少速度はいくぶん速いことがわかる。

SDBS 水溶液の測定結果より、時間 t [sec] における表面張力 γ と平衡表面張力 γ_e との差の対数をたて軸に時間 t を横軸にプロットした図が **Fig.-7** である。初期の状態 (10×10^{-3} sec 程度以内) においては、これらは直線を示すことがわかる。ここで、**Fig.-7** におけるそれぞれの直線を $t=0$ に外そうした点 (切片) の値は、溶媒の表面張力 γ_0 と溶液の平衡表面張力 γ_e との差にほぼ等しい値を示していることから、次のように表すこ

Fig.-5 Relation between surface age and dynamic surface tension for SDS solution.

Fig.-6 Relation between surface age and dynamic surface tension for SDBS solution.

Fig.-7 Plots of $\gamma - \gamma_e$ vs. surface age.

Fig.-8 Plots of k vs. concentration..

とができる。

$$\log[(\gamma_0 - \gamma_e)/(\gamma - \gamma_e)] = kt \quad (3)$$

ところで、**Fig.-7** に示したそれぞれの濃度におけるこの配 k を濃度 c [mol/l] に対してプロットすると、**Fig.-8** のようになり、 k と c の関係は次の実験式で表すことができる。

$$k = 1.22 \times 10^8 \cdot c^{0.56} \quad (4)$$

式 (3) は整理すると次式のようになり、SDBS 水

$$\gamma = [\gamma_0 + \gamma_e(10^{kt} - 1)]/10^{kt} \quad (5)$$

$$\text{ただし、} k = 1.22 \times 10^8 \cdot c^{0.56}$$

溶液の時間 t における動的表面張力の値は $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2}$ mol/l の濃度範囲で、式 (5) により推算できることがわかった。

4 結 論

振動液柱法の簡便化についての検討を行い、併せて SDBS 水溶液の動的表面張力の測定を行った。波長の撮影方法として、**Fig.-2** に示した装置を用いることにより、従来の方法に比較し、極めて簡便に鮮明な波の像を得ることができる。

液柱の平均半径を $r_m = \xi r$ で表し、 ξ を実験的に

決め, Sutherland の式に基づき動的表面張力の計算式式 (2) が得られた。SDS 水溶液について式 (2) による計算結果と既往の測定値との比較検討を行った。

さらに, 種々の濃度の SDBS 水溶液について測定を行い, 濃度, 時間と動的表面張力の関係を表す実験式式 (5) が得られた。

助言を賜った桑村常彦教授, 実験に協力された細野三津男氏, 押見正孝氏, 川野芳人氏, ならびに試料を提供された花王石鹼, 荒井明彦氏に感謝の意を表します。

(昭和 50 年 1 月 31 日受理)

文 献

- 1) N., Bohr, *Phil. Trans. Roy. Soc., London, Ser. A.*, **209**, 281 (1909)
- 2) Sutherland, K.L., *Aust. J. Chem.*, **7**, 319 (1954)
- 3) D.K., Owens, *J. Colloid & Interfacial Sci.*, **29**, 496 (1969)
- 4) E.J., Burcik, *J. Colloid Sci.*, **5**, 421 (1950)
- 5) E.J., Burcik, *J. Colloid Sci.*, **6**, 522 (1951)