講 座

[入門講座・界面活性剤]

界面活性剤水溶液の性質 (I)

界面活性剤の吸着

松 浦 良 平

福岡大学理学部化学教室 (福岡市城南区七隈 8-19-1)

Adsorption of Surface Active Agents

Ryohei MATUURA

Department of Chemistry, Faculty of Science, Fukuoka University
(8-19-1, Nanakuma, Jonan-ku, Fukuoka)

1 界面吸着の熱力学

前号の「界面活性と界面活性剤」において、界面活性剤が二相の界面に吸着する結果として二相間の界面張力が低下すること、そして界面張力低下の著しいものほどより界面活性であることを定性的に説明したり。界面活性の問題をより深く追究してゆくためには、さらについで、界面張力低下と界面吸着の量的関係を明らかにする必要がある。これは厳密な熱力学的考察をしなければならぬ問題であるが、詳細な取り扱いを避けて、ここでは吸着の熱力学のアウトラインを述べることにしよう。

1.1 表 (界) 面張力の熱力学的意味

いま、わかりやすいために、気/液界面 すなわち 液体の表面を取りあげてみよう。液体の表面に働く表面張力というのは、表面をなるべく縮小しようとする力であって、これは液体分子間に働く凝集力の表れである。表面の分子は気相よりも液相の方に分子間凝集力のために強くひかれる。このため表面はなるべくその面積を小さくするような力を受けているということになる。よく知られているように水滴が丸くなるのはこのためである。水は通常の液体の中では特に表面張力の大きいものであるから、この現象が顕著に出るのである。

そこで、もし液体の表面を広げてやろうと思えば、この表面を縮小しようとする力に抗して仕事をしなければならない。液体の単位面積をつくるに要する仕事を γ とすれば、 $d\sigma$ という面積をつくるには $\gamma d\sigma$ の仕事が必要なければならない。これは熱力学的にいうと定温、定圧における可逆的な仕事であって、系の自由エネルギーの増加 dG に等しい。すなわち

$$dG = \gamma d\sigma \quad (1)$$

したがって

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial \sigma} \right)_{T,P} \equiv G^S \quad (2)$$

このようにして、 γ は温度 T 、圧力 P 一定のもの、単位面積当たりの表面自由エネルギー G^S を表している。 G^S の単位は $\text{erg} \cdot \text{cm}^{-2} = 10^{-3} \text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ であって、これは表面張力の単位 $\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1} = 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1} = \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ と同じ次元を持つ。すなわち γ が表面張力そのものにほかならない。

以上の議論は気/液界面に限らず、一般に二相の界面にあてはまる。そのとき γ は一般に二相間の界面張力であり、これは界面自由エネルギー G^S に等しい。

1.2 界面吸着の熱力学的意味

図-1 に示すように α 相と β 相という二つの相を考え、両相は界面 AB を形成するとする。 α 相は一つの溶媒 a と、それに溶かした一つの界面活性剤 i とからなり、 β 相は a と混ざらない純粋の溶媒 b だけからなるとする。界面活性剤 i は両相の界面に吸着するため、界面 AB の極く近傍では界面活性剤が濃縮されている。すなわち、そこには内部とは異なった組成を持つ薄層が存在

図-1 界面吸着の模型図

すると考えられる。これを界面吸着相と呼ぶ。相と呼んでも、この相の厚みは分子のオーダーとみられる。つまり2次元的なものである。これに対し、 α 相や β 相はバルク相と呼ばれ、3次元的な相である。界面吸着相 H には、界面活性剤がバルク相より濃くなっている過剰の量 n_i^H mol が存在する。これを単位面積当たりで表すと

$$\Gamma_i^H = n_i^H / \sigma \quad (3)$$

という量が定義される。これが界面過剰濃度といわれる量であって、 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ の単位を持っている。単に界面吸着量というときはこの量を指している。吸着相の上下の境界面 $A'B'$, $A''B''$ は、溶媒について界面過剰濃度が0であるように選ばばよい。すなわち $\Gamma_a^H = 0$, $\Gamma_b^H = 0$ である面をバルク相と界面吸着相の分割面とするわけである。

このようにすると、吸着相の界面自由エネルギー変化 dr は、温度、圧力及び組成の関数として熱力学的に

$$dr = -\Delta S dT + \Delta V dP - \Gamma_i^H d\mu_i \quad (4)$$

のように表される（厳密な式の誘導は文献を参照されたい²⁾）。 ΔS 及び ΔV は吸着に伴うエントロピー及び体積変化であって、いずれも面積当たりの値を持つ。すなわち ΔS の単位は $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$, ΔV の単位は $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2}$ である。 μ_i は吸着相における界面活性剤 i の化学ポテンシャルである。吸着相とバルク相とは平衡に存在するから、これはまたバルク相における溶質の化学ポテンシャルに等しい。溶液が充分希薄で、理想的挙動をとるとすれば、それは溶質の組成 x_i (成分 i のモル分率) と次のように結びつけられる。

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i \quad (5)$$

そこで、式 (4) から

$$\begin{aligned} \Gamma_i^H &= -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial r}{\partial \ln x_i} \right)_{T,P} \\ &= -\frac{x_i}{RT} \left(\frac{\partial r}{\partial x_i} \right)_{T,P} \end{aligned} \quad (6)$$

が得られる。これによって、界面活性剤の濃度と共に界面張力が低下する割合が、その界面吸着量を与えるという量的関係が明確に示される。イオン性界面活性剤の希薄水溶液のように、溶質分子が完全に2個のイオンに電離している場合には、式 (6) の分母は RT の代わりに $2RT$ となる。この場合濃度を重量モル濃度 m_i で表し

$$\Gamma_i^H = -\frac{m_i}{2RT} \left(\frac{\partial r}{\partial m_i} \right)_{T,P} \quad (7)$$

とするのが便利である。

また式 (4) から界面吸着に伴うエントロピー変化及び体積変化が、それぞれ次のように与えられる。

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial r}{\partial T} \right)_{P, x_i} \quad (8)$$

$$\Delta V = \left(\frac{\partial r}{\partial P} \right)_{T, x_i} \quad (9)$$

式 (6) あるいは式 (7) によって、一定温度及び圧力

のもとにおける界面張力の濃度変化を測定することにより界面吸着量 Γ_i^H が求められ、式 (8) から、一定圧力及び濃度のもとにおける界面張力の温度変化を測って吸着のエントロピー ΔS が求められる。さらに、一定温度及び濃度のもとで界面張力の圧力変化を測定して、吸着に際しての体積変化 ΔV が計算される。溶液は希薄であることを前提としているが、これらの諸量を組み合わせ、界面吸着の実態を詳細に把握することができることになる。ミセルの存在するような溶液からの界面吸着はもう少し複雑になるから、ここでは述べない。

以上の熱力学的取り扱いにおいては、 α , β 両相の組み合わせはなんでもよい。しかし、いまは界面活性剤の溶液を問題にしているから、対象となる系は液相-気相、液相-液相、液相-固相の三つである。このうち液相-固相の系では、固/液界面張力の実測が困難であって、上の関係式を用いての吸着の研究は実際的ではない。固体の関与する系では、吸着量の直接測定が容易であり、また吸着の熱的、分光学的、電気磁気的測定も行われるので、それらのデータをもとにして吸着の状態や機構が議論される。界面活性剤の固-液界面吸着は、分散、凝集、ぬれ、洗浄その他界面活性剤の示す作用や機能と密接に関係し、実用上の重要性は大きいが、界面活性の理論的立場からは取り扱いにくい問題を含んでいるから、ここでは簡単に実験結果を述べるに止めたい。

2 気-液及び液-液界面吸着

気/液及び液/液界面においては、界面張力の測定が容易にしかも精密に行われる。測定方法は実験書に詳しく出ている³⁾。特に注意することは、界面活性剤溶液においては界面張力が時間的に変化するのが普通であって、上に述べた式 (6)~(9) の適用のためには、時間的な変化のなくなった値、すなわち平衡の界面張力を求めなければならないことである。

2.1 界面張力の濃度変化

図-2 に、アルキルアンモニウム=クロリド同族列、すなわち $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3\text{Cl}$ の水溶液とヘキサンとの間の界面張力 r が、温度一定 (30°C) 及び圧力一定 (1 atm) のもとにおいて、溶液の濃度によっていかに変わるかを実線で示す。 $n=0$ のときは NH_4Cl であって、これは無機塩である。 r は濃度と共にわずかではあるが増大する。このとき式 (7) によれば $\partial r / \partial m_i > 0$ となるから $\Gamma_i^H < 0$ となり、界面相はバルク相より濃度がうすくなっている。疎水性の炭化水素鎖がないから、界面に集まるより内部の方が住みやすいわけである。この現象を負吸着と呼んでいる。無機電解質では多くの型をとる。 n が増すにつれて r の濃度による低下は大きくなり、 $n=12$ すなわちドデシルアンモニウム塩において典型的な界面活性の挙動が示される。

図-2 アルキルアンモニウム=クロリド ($C_nH_{2n+1}NH_3Cl$) 水溶液とヘキサンにおける界面張力-濃度曲線 (実線) と界面吸着量-濃度曲線 (点線), 温度 $30^\circ C$

式 (7) により計算された界面吸着量 Γ_i^H の濃度変化が 図-2 に点線で示されている。実線で与えられる界面張力-濃度曲線とは対称的な経過をたどることがわかる。当然 $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ の界面吸着は極めて顕著であり, n が減るに従って 吸着は減少して, NH_4Cl に至って負吸着になることが明白に示される。

C_{12} 以上になると, 界面吸着の炭素数による増加はずっと小さくなるが, 依然少しずつ増してゆく。これらは典型的な界面活性剤の領域に入っており, いずれも著しい界面吸着を示すが, ここでもその界面活性剤は炭素数に依存し, HLB が重要な役割を演じている (前号参照)。

イオン性界面活性剤水溶液に無機電解質を加えると界面吸着は増大する。特に界面活性イオンと反対符号の電解質イオンの荷電効果が大きく出る。実用に供するときに, ビルダーとして多量の電解質が加えられるのは, この効果があるからである。

2.2 界面張力の温度変化⁴⁾

図-3 に, 種々の濃度の硫酸ドデシル=ナトリウム水溶液とヘキサンとの間の界面張力 γ が, 温度 T によっていかに 変化するかを示す。純粋の水/ヘキサン界面張力は温度の上昇と共に単調に減少するが, 界面活性剤が入ると γ - T 曲線のこう配は, 濃度が増すと従い, 負から正に変わり, 極小点を持つことがわかる。式 (8) から計算される 吸着のエントロピー ΔS を濃度に対し図に画くと 図-4 のようになり, ΔS は各温度においてははじめ正の値を持つが, 濃度が増すとそれが負の値になる。 ΔS の内容は, 正確にいうと, 硫酸ドデシル=ナトリウム水溶液とヘキサンの間の界面形成に伴うエントロピー変化である。この中には界面活性剤の寄与はもちろんであるが, そのほかに, 両溶媒の寄与が含まれている。これらの寄与を別々に求めることが可能であって, 初めて界面活性剤自身のエントロピーが界面吸着によっていかに

濃度 m_i : (1) 0, (2) 0.463, (3) 0.875, (4) 1.25, (5) 1.69, (6) 2.71, (7) 3.94, (8) 5.28, (9) 6.41 mmol·kg⁻¹

図-3 硫酸ドデシル=ナトリウム (SDS) 水溶液とヘキサンとの間の界面張力の温度変化 (1 atm)

温度 T : (1) 288, (2) 293, (3) 298, (4) 303, (5) 308, (6) 313 K

図-4 硫酸ドデシル=ナトリウム (SDS) 水溶液とヘキサンとの間の 界面吸着 におけるエントロピー変化と濃度の間の関係 (1 atm)

に変化するかを知ることができる。計算の結果は, 界面活性剤が溶液中から界面に吸着するときは, そのエントロピーが減少することを示している。このことは界面活性剤分子が溶液中よりも吸着状態にあるときの方が束縛された形になっていることに対応している。

吸着のエントロピーに関するこの種の測定が多数の界

面活性剤について行われ、分子構造との関連や溶媒効果が次第に明らかになってきた。また、後に述べるように、吸着膜の相変化に関する知識も得られるようになった。

2.3 界面張力の圧力変化⁵⁾

図-5 は、1-オクタデカノールのヘキサン溶液と水との間の界面張力 γ が圧力 P によって変化する様子を示す。純粋のヘキサン/水界面張力は圧力によって直線的に増大する。1-オクタデカノールがヘキサンに溶けると、界面張力は減少するが、濃度が低い間はその値は圧力と共にほぼ直線的に増すことに変わりはない。しかし、ある濃度以上になると、この直線は急に折れ曲がり、 γ は圧力の増加と共に急降下するという極めて顕著な結果を与える。そこで、式 (9) により計算される吸着の体積変化 ΔV は、図-6 に示すように、界面活性剤濃度に対し正の値から負の値へ不連続変化をする。吸着

図-5 1-オクタデカノールのヘキサン溶液と水との間の界面張力の圧力変化 (303 K)

温度 T : (1) 303, (2) 298, (3) 293 K

図-6 1-オクタデカノールのヘキサン溶液と水との間の界面吸着における体積変化 (ΔV) と濃度 (モル分率 x_1) の関係 (80 MPa)

圧力 P : (1) 0.1, (2) 40, (3) 80, (4) 120 MPa

図-7 1-オクタデカノールのヘキサン溶液と水との界面における界面圧力-面積曲線 (303 K)

のエントロピー ΔS についても同様の不連続変化が観測される。これらの不連続変化は圧力 90 MPa (800 atm) における結果であるが、このことは、このような高圧下において吸着膜に著しい状態変化が起こっていることを示している。

2.4 吸着膜の相変化

上に述べた状態変化がいかなるものであるかを明らかにするために、吸着膜について界面圧力-面積曲線を書いてみる。界面圧力 π は純粋液体間の界面張力 γ_0 と、吸着膜のできている界面の界面張力 γ の差として定義される。すなわち

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

また面積 A は吸着 1 個分子当たりの面積で表され、吸着量 Γ_1^H と次の関係で結ばれる。

$$A = \frac{1}{N_A \Gamma_1^H} \quad (11)$$

ただし N_A はアボガドロ数である。これらの式を用いて、温度 30°C における 1-オクタデカノールのヘキサン溶液と水との間の界面吸着膜について、圧力 0.1, 40, 80, 120 MPa のおのおのにおける π - A 曲線を描くと、図-7 のような結果が得られる。すでに豊富な知識の得られている不溶性単分子膜の π - A 曲線と対比させてみると、吸着膜においても相変化が起こっていることが明確に示される。それも圧力が高いほど相変化は顕著である。1-オクタデカノールの吸着膜に見られる状態変化は、図-7 の水平部分の π 及び A の数値から推論して、膨張膜-凝縮膜の相変化に当たると結論してよい。吸着のエントロピーや体積変化の値からもこの結論の妥当性が示される。

2.5 吸着速度

これまでの議論は吸着が平衡に達したものについてであった。界面活性剤の吸着は一般に時間を要する。吸着が速いか遅いか、どのくらいの速さで吸着するかといういわゆる吸着速度の問題は、界面活性剤の示す種々の現象に関連し、吸着平衡の問題に劣らず重要である。吸着の熱力学量を求める式 (6)~(9) は、動的過程には使えない。気/液及び液/液界面吸着の時間的変化を厳密に求めるには直接測定を行うほかはない。それにはラジオアイソトープ (RI) を用いるのが最も便利である。 ^3H , ^{14}C , ^{45}S など弱い β 線を放射する RI を含む界面活性剤を合成し、その溶液表面に極く近くセットしたカウンターによって、計数の時間的変化を測定するのである。

図-8 に示すのは、 ^{35}S を含む硫酸アルキル=ナトリウムが、その水溶液から表面に吸着する場合の時間的変化である⁶⁾。界面活性剤の炭化水素鎖の長いほど吸着速度が大きいことがわかるが、いずれの界面活性剤についても、吸着量は時間のはじめにおいて、時間 t

1. 硫酸ドデシル ナトリウム ($5.3 \times 10^{-3} \text{M}$)
2. 硫酸テトラデシル ナトリウム ($2.0 \times 10^{-3} \text{M}$)
3. 硫酸ヘキサデシル ナトリウム ($8.48 \times 10^{-6} \text{M}$)

図-8 硫酸アルキル=ナトリウム水溶液表面の吸着速度 (28°C)

の平方根に比例している。これはどのように説明したらよいであろうか。いま最も簡単に考えて、時間 0 において界面相の活性剤 i の濃度が 0 であるとし、時間と共に内部から界面相へ拡散してゆくとすれば、吸着量 Γ_i は時間 t に対し次の式で与えることができる⁷⁾。

$$\Gamma_i = 2c\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (12)$$

c はバルク相の界面活性剤濃度であり、溶液は充分多量にあるから吸着の過程で一定に保たれると考えてよい。 D は拡散係数である。図-8 の結果は定性的に、吸着過程のはじめの間は拡散が律速であることを示している。定量的には問題が残されているが、溶液中から表面へ吸着が行われる場合には、拡散が重要な役割を演ずるとみてよい。

3 固-液界面吸着

固-液界面吸着においては、界面張力に基づく吸着の議論はほとんど行われない。それは固/液界面張力の測定が困難だからである。その代わり界面吸着量の実測が容易である。吸着に基づく溶液の濃度変化を測定すればよい。一定温度において測定した吸着量を溶液の平衡濃度に対し図に画いたものが吸着等温線であって、固-液界面吸着は多くこの吸着等温線をもとにして議論される。

3.1 物理吸着と化学吸着

固体が界面活性剤溶液と接するときは、固体と界面活性剤の間の相互作用によっていろいろの型の吸着を行うが、それは大きく物理吸着と化学吸着に分けられる。相互作用の本質が弱い van der Waals 力のようなものの場合、これを物理吸着と呼ぶ。物理吸着は一般に速く行われ、吸着と脱着が可逆的であって、吸着のエネルギーはせいぜい $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ のオーダーである。疎水性の固体

面に界面活性剤が疎水基を接して吸着する場合などが、これに当たる。一方、強い相互作用のため固体表面と吸着分子との間に化学結合を生じ、化合物形成が行われるとき、これを化学吸着という。化学吸着のエネルギーは化学反応熱に相当し、 $10 \sim 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ のオーダーに及ぶ。化学吸着は速く行われることもあるが、多く比較的ゆっくり進行する。脱着によって新しくできた化合物がとれてくることもあり、また結合が強くて容易に脱着しないこともある。金属表面に対する脂肪酸の吸着などに化学吸着の例が多く、吸着等温線は単分子飽和吸着の Langmuir 型になることがよく見られる。

実際の例では、物理吸着か化学吸着が明確に区別のできない場合もあり、部分的に両者が混ざり合う場合もある。それだけ固体表面はエネルギー的に複雑で、不均質であることを示している。不純物の影響も出やすく、吸着データの再現性がよくないことがしばしば見られる。

固-液界面吸着において重要な一つの要素に溶媒効果がある。溶媒と固体との間の親和力が大きい場合は、界面活性剤の吸着は妨げられることになる。結局、溶質と固体、溶媒と固体、溶質と溶媒の三つのペアについて、親和力の大小関係が吸着を決めるといってよい。溶

図-9 ポリスチレンラテックス表面に対する水溶液中からのアルキルトリメチルアンモニウム塩の吸着等温線

図-10 金属粉末に対するベンゼン溶液からのステアリン酸の吸着等温線

質-溶媒相互作用の立場からみれば、一般に界面活性剤の溶解度が小さい溶媒からの方が、その固-液界面吸着は大きいといえる。温度が増すと溶解度が増えるという一般のケースでは、吸着は温度と共に減少する。

3.2 一、二の実験例

図-9 に、ポリスチレンラテックス表面へのアルキルトリメチルアンモニウム塩の吸着等温線の例を示す⁸⁾。吸着過程は三段階に分けられ、はじめ界面活性カチオンと固体表面のアニオニックなグループとの電氣的相互作用による吸着が起こり、ついでアルキル鎖と疎水性固体面との物理的相互作用、最後に吸着分子間の会合が起こると説明されている。cmc 以上では等温線は平坦になる。吸着分子が会合すると考えられる例はほかにも報告されているが、最近非イオン界面活性剤のシリカ表面に対する吸着状態を蛍光の消光実験から測定し、吸着分子は会合状態にあると結論した報告が出されている⁹⁾。

金属粉末に対するベンゼン溶液からのステアリン酸の吸着の例を図-10 に示す。吸着等温線ははじめ上昇するが、ある濃度から飽和吸着となって平坦になる。これ

は、Langmuir 型吸着の特徴である。ステアリン酸はこれら金属に対し化学吸着を行い、金属セッケンを生成する。吸着膜の赤外スペクトルや放射性同位体を用いる測定からこのことが確かめられる。

(昭和59年12月4日受理)

文 献

- 1) 松浦良平, 油化学, **34**, 67 (1985)
- 2) K. Motomura, *J. Colloid Interface Sci.*, **64**, 348 (1978)
- 3) 新実験化学講座, 第18巻, 丸善 (1977)
- 4) K. Motomura, M. Aratono, N. Matubayasi, R. Matuura, *J. Colloid Interface Sci.*, **67**, 247 (1978)
- 5) N. Matubayasi, K. Motomura, M. Aratono, R. Matuura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 2800 (1978)
- 6) R. Matuura, H. Kimizuka, S. Miyamoto, R. Shimozawa, K. Yatsunami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **32**, 404 (1959)
- 7) A.F. Ward, L. Tordai, *J. Chem. Phys.*, **14**, 453 (1946)
- 8) P. Connor, R.H. Ottewill, *J. Colloid Interface Sci.*, **37**, 642 (1971)
- 9) P. Levitz, A.E. Miri, D. Keravis, H.V. Damme, *J. Colloid Interface Sci.*, **99**, 484 (1984)