

一定表面張力下での活性剤イオンと対イオンの濃度の相関

(長崎国際大薬) ○秋貞 英雄・中原 広道・柴田 攻

界面活性剤の研究は多くなされており、その際、対イオン結合度は重要なパラメーターである。ミセルの研究では、対イオン結合度は、イオン電極など種々の手段で得られる。表面吸着でも、帳面張力と対イオン濃度と活性剤イオン濃度の関係が得られる。多くの実験結果は、一定表面張力の下、対数（活性剤イオン濃度）の対数（対イオン濃度）による微分値は、Fig. 1 に例示されるように、対イオン濃度に依存せず一定値になることを示している（高塩濃度の場合を除く）。一方 Gibbs 吸着式の吸着量に Poisson-Boltzman の式を適用して得られたその微分値は、対イオン濃度に依存する。この矛盾を解消のため、界面の熱力学式を検討し、活性剤イオン濃度の対イオン濃度による微分（対数微分）が実験結果に対応して一定値すなわち対イオン結合度になる式を導く。

Gibbs の界面吸着式は T, P 一定で次のように与えられる。

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i^\sigma d\bar{\mu}_i, \quad \Gamma_i^\sigma = \{n_i^\sigma - n_0^\sigma (n_i^b / n_0^b)\} / A,$$

γ は界面張力を、 μ は電気化学ポテンシャルを、 Γ^σ は界面吸着量、 n はモル数を、 A は界面の面積を、上添字 σ , b は界面相とバルク相を、下添字 0 , i は溶媒と溶質を表す。界面活性物質がイオン性の場合、界面は電気的な拡散層を形成する。単分子膜吸着モデルを採用すると、Gibbs の吸着式は、単分子膜層と拡散層の寄与に分けられる。更に T, P 一定の条件下の拡散層の Gibbs-Duhem 式を考慮して次の式が得られる。

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i^m d\bar{\mu}_i + \sum_i z_i F \Gamma_i^m d\phi^{\text{ex}}, \quad \text{ところで} \quad -\sum_i \Gamma_i^d d\bar{\mu}_i + \sum_i z_i F \Gamma_i^d d\phi^{\text{ex}} = 0,$$

ところで上添字 m , d は吸着層と拡散層を ϕ^{ex} は外部電位を意味する。これらの関係を式 (1) に代入して次式が得られる。この式をイオン性活性剤 MS 、無機塩 MX の溶液に適用すると次式が得られる。ここで X イオンは界面の単分子膜吸着層に存在しない、 $\Gamma_X^m = 0$, とする。

$$\text{または} \quad -(1/RT)d\gamma = \Gamma_S^m d \ln C_S^b + \Gamma_M^m d \ln C_M^b,$$

$$-(1/RT)d\gamma = \{\Gamma_S^m + \Gamma_M^m (C_S^b / C_M^b)\} d \ln C_S^b + \Gamma_M^m (C_X^b / C_M^b) d \ln C_X^b,$$

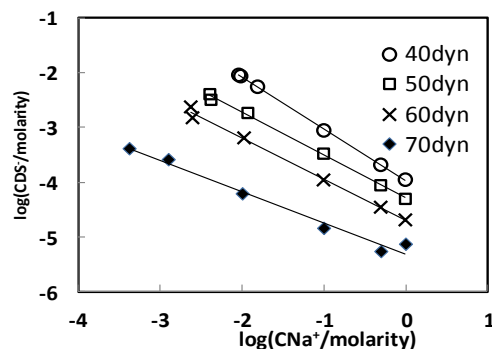


Fig. 1. The relationship between the concentrations of surfactant and counterion at a constant surface tension.

The relationship between surfactant ion and counterion concentrations at a constant surface tension

H. AKISADA, H. NAKAHARA, O. SHIBATA (Nagasaki International Univ., akisadah@gmail.com)

The surface tension data on the aqueous solution of the mixture of surfactant and inorganic salt have been collected. The differential of the logarithm of the surfactant ion concentration for the counterion concentration on a constant surface tension is obtained from the data. The value of the differential is constant and does not depend on counterion concentration except for high salt concentration. It is not constant and depends on the concentration of the counterion, when Poisson-Boltzman is applied to Gibbs adsorption equation. We consider for this conflict, on thermodynamics and derivate the Gibbs-Duhem equation of a charged surface layer. The equation is applied to the solution of an ionic surfactant MS and an inorganic salt MX .