

界面張力差と石鹼ボートの速度

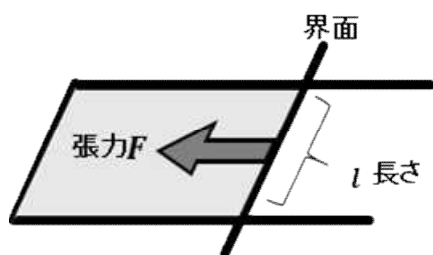
Motion of Floating Tips Powered by Soap

千葉県立船橋高等学校理数科 3 年

中山 舞香

はじめに

界面張力とは

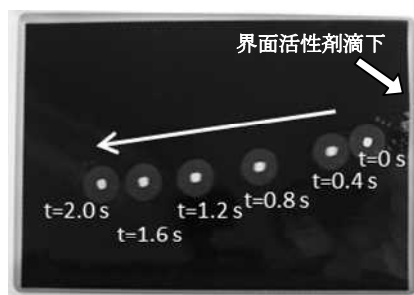
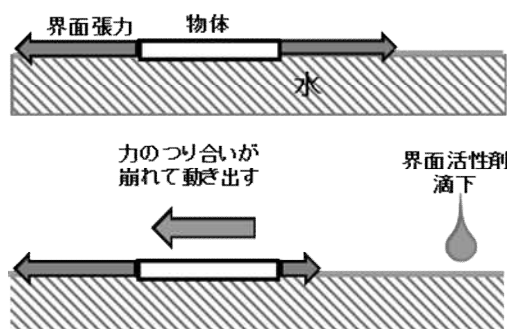


長さ l の界面に張力 F が働く図

物質を構成する分子間には分子間力がはたらくため、物体の表面は凝集しようとする力、張力が見られる。状態の異なる界面の単位長さあたりの張力を界面張力 γ という。

$$\text{界面張力 } \gamma \text{ [N/m]} = \frac{\text{張力 } F \text{ [N]}}{\text{長さ } l \text{ [m]}}$$

石鹼ボートとは



↑石鹼ボートの動き

物体を水に浮かべると、左上の図のように界面張力がつりあって静止する。そこで、左下の図のように界面活性剤を滴下すると水・空気間の界面張力が下がり、周囲の力のつり合いが崩れて物体は界面活性剤を滴下した地点から離れるように動き出す。

目的

界面活性剤には石鹼などに含まれ、水の界面張力を低下させる作用がある。石鹼ボートとは水に小片を浮かべ、界面活性剤を滴下すると滴下した側の小片の界面張力が下がり、滴下点から離れるように(界面張力の強い方に)小片が動き出す現象である。子供の時よく遊び、石鹼ボートは界面活性剤の濃度や種類によって違う動きを見せることがわかった。

石鹼ボートの動きを制御するにはどうすれば良いか。本研究では界面活性剤の濃度と界面張力の関係を定量的に測定し、実際に各濃度における石鹼ボートの動きの解析・比較を行った。界面活性剤として洗剤など身近なところで使用されているラウリル硫酸ナトリウム水溶液を使用した。

実験 1 (界面張力の測定)

方法 1 (滴下法)

ビュレット (先端外径 3.3mm) に測定する界面活性剤を入れ、ゆっくりと滴下した。

界面張力を γ (N/m) とし、ビュレットの先端外径を $2r$

(m)、溶液 1 滴分の質量を m (kg)、重力加速度を g (m/s²)

とおくと、滴下直前の溶液にかかる重力と力のつり合いから

$$2\pi r\gamma = mg$$

よって

$$\gamma = \frac{mg}{2\pi r}$$

と界面張力を求めることができる。

今回は溶液 100 滴分の平均から 1 滴分の質量を測定し、各濃度につき 10 回測定を行った。

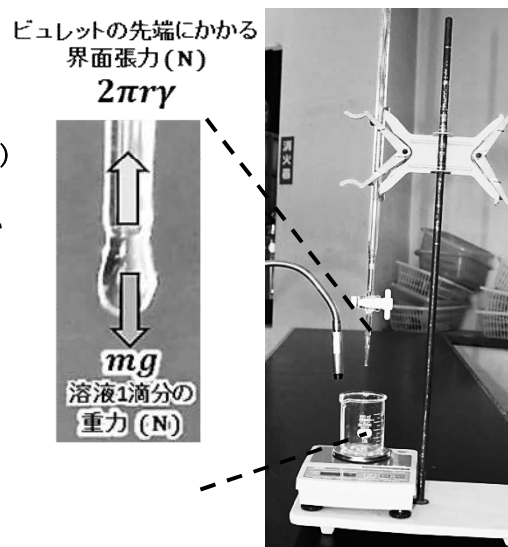


fig 1.1 滴下法の様子

ビュレットから溶液が滴下する直前の力のつり合い式から界面張力を測定する。

結果 1

0 mol/L と 0.010 mol/L の間では 0.047 N/m から 0.025 N/m と界面張力が急激に減少するが、一方で 0.010 mol/L 以上の濃度では界面張力の変化は小さい。

そこで、界面張力が濃度に依存する領域 (0 ~ 0.010 mol/L) と依存しない領域 (0.010 mol/L ~) に分けた。

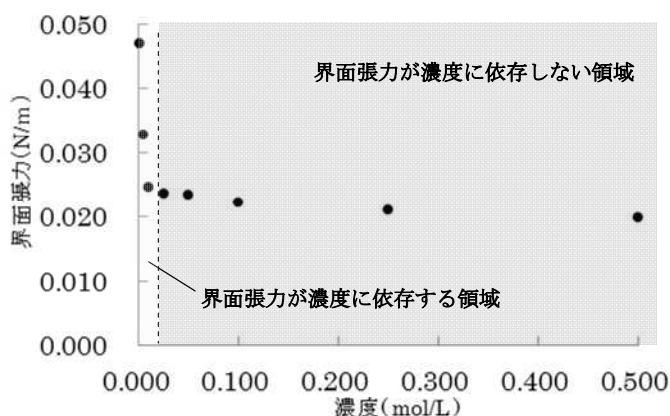


fig 1.2 ラウリル硫酸Na濃度と界面張力の関係

実験 2 (石鹼ボートの動きの解析)

滴下した界面活性剤は拡散により濃度が低下する。そこで、界面張力が濃度とともに変化しやすい 0.005 mol/L、最も変化しにくい 0.500 mol/L (飽和水溶液)、その中間点として 0.025 mol/L の 3 種類の水溶液で石鹼ボートの動き方を調べる実験を行った。

方法 2

桶 (直径 50.0 cm × 深さ 15.0 cm) に水道水 10 L を入れ、その上にアルミ片 (直径 6.5 mm, 厚さ 11 μm, 質量 9.9 μg) 10 枚を浮かべた。アルミ片にかからないように界面活性剤 0.10 mL を滴下し、アルミ片の様子を動画撮影した。実験は各濃度につき 10 回ずつ行い、典型的な動きをしているものをグラフにして比較した。

速度の解析には Image J を使用した。

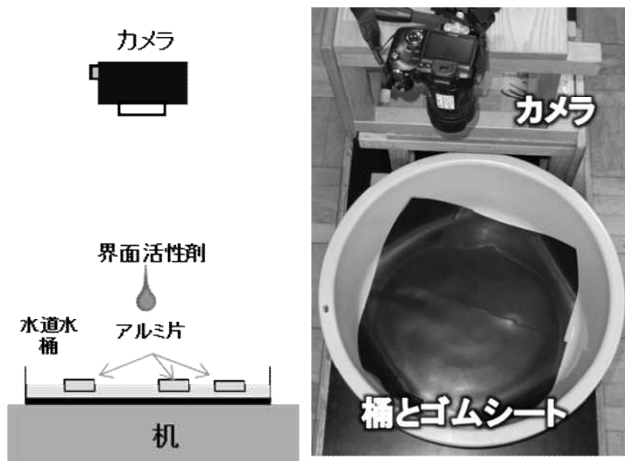


fig 2.1 実験装置の様子

バットにアルミ片を浮かべ、界面活性剤を滴下する。アルミ片の様子を動画で撮影する。

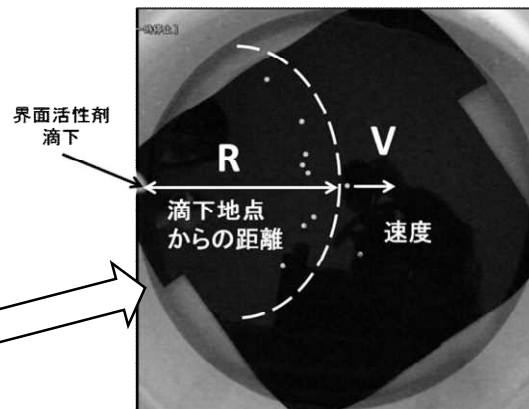


fig 2.2 溶液滴下直後のアルミ片の様子

アルミ片は同心円状に広がっていく。

結果 2

fig 2.3 は 0.025 mol/L の 10 個のアルミ片の $v-t$ グラフである。アルミ片は同心円状に並んで動くため(fig 2.2)、滴下点からの距離によって動き出す時間に違いができる。それぞれの傾きを比較すると、滴下点から遠いものほど動き出すときの傾き(加速度)は小さくなる。動き出した後は徐々に減速していく。

次に滴下点からの距離とその時の速度を濃度別で比較した(fig 2.4)。最大速度は 0.500 mol/L で 169 mm/s、0.025 mol/L で 94 mm/s、0.005 mol/L で 77 mm/s と高濃度ほど大きくなる。

0.025 mol/L と 0.005 mol/L のグラフの形状が共に最大速度の後に減速する部分で一致した。

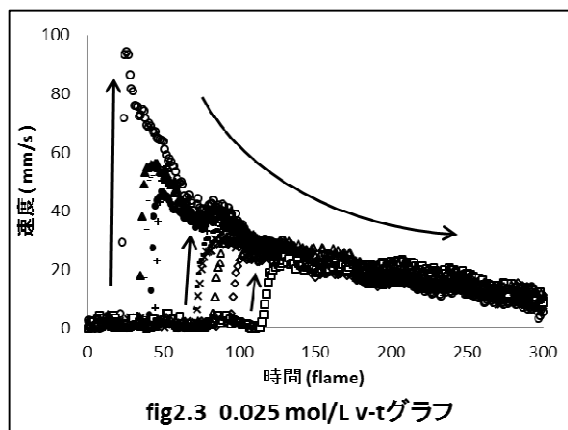


fig2.3 0.025 mol/L $v-t$ グラフ

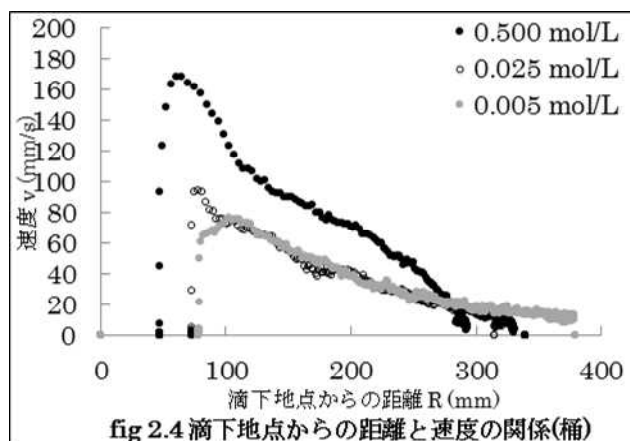


fig 2.4 滴下地点からの距離と速度の関係(桶)

考察 2

0.025 mol/L と 0.005 mol/L では石鹸ボートの動きに明確な違いが現れなかった。これは、0.025 mol/L の溶液を滴下すると拡散によってすぐに濃度が低下するためだと考えた。そこで、滴下後の拡散によって変化する界面活性剤の濃度、及び濃度に伴って変化する界面張力と滴下地点からの距離のモデルを作成した。

界面張力 γ の濃度 c の依存性を fig 2.5 のように $c < 0.05$ のときは傾き-19, 切片 1 の一次関数に、 $c > 0.05$ で $\gamma = 0.05$ 一定値になるものを仮定した。界面張力による溶質の移動が無視できるなら拡散は拡散方程式を用いてその様子を見ることが出来る(fig 2.6(a))。fig 2.5, fig2.6(a) より各時間での

溶液の界面張力 γ は fig 2.6(b)になる。界面張力の空間勾配($\Delta\gamma/\Delta r$)は fig 2.6(c)のようになる。アルミ片はその周りの界面張力差によって動くので、 $\Delta\gamma/\Delta r$ に比例する。

fig 2.6(c)よりアルミ片の加速度は時間とともに減少する。これは fig 2.3 のアルミ片が動き出すときの加速度が時間とともに減少することと定性的に一致する。

また、アルミ片は滴下地点に近いものから動き出し同心円状に広がることを説明することができる。

アルミ片は界面張力差によって動き出すが、fig 2.6(c)の山の部分から外れてしまうと界面張力差が無くなり、水との摩擦によってすぐに減速して止まる。小片が止まらずに移動するのであれば、界面張力差のある部分とともに移動しなくてはならず、小片は同心円状に並ぶ。

これらモデル図から、動く出しの加速度の減少、小片が同心円状に並ぶ、といった石鹸ボートの動きを説明することができる。

さらに、このモデルを用いると、界面張力の濃度依存性を知ることによって石鹸ボートの動きを予想できるようになる。

そこで、fig2.5 のグラフを元に界面張力の濃度依存性を変化させ、張力勾配を計算した2種類のグラフから予想をたてることにした。

まず、界面張力が濃度に依存している一次関数の傾きを変えて最小値 $\gamma=0.05$ を一致させたもの(fig2.7, fig2.8)を作成した。

次に、一次関数の傾きを一致させて最小値を $\gamma=0.43$ に変化させたもの(fig2.9, fig2, 10)の2種類のグラフを作成した。

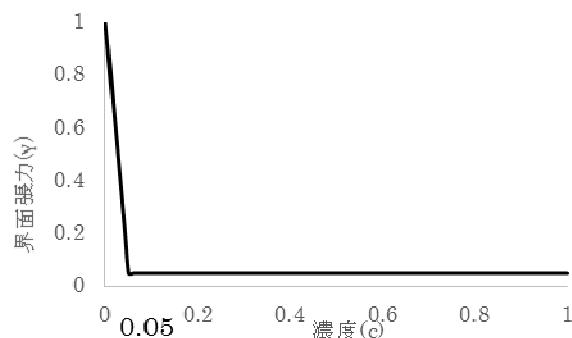


fig 2.5 γ -C図 モデル

$c < 0.05$ のとき、傾き-19、切片1の一次関数
 $c > 0.05$ のとき、界面張力は $\gamma=0.05$ で一定
 fig1.2の界面張力の濃度依存性を模倣した

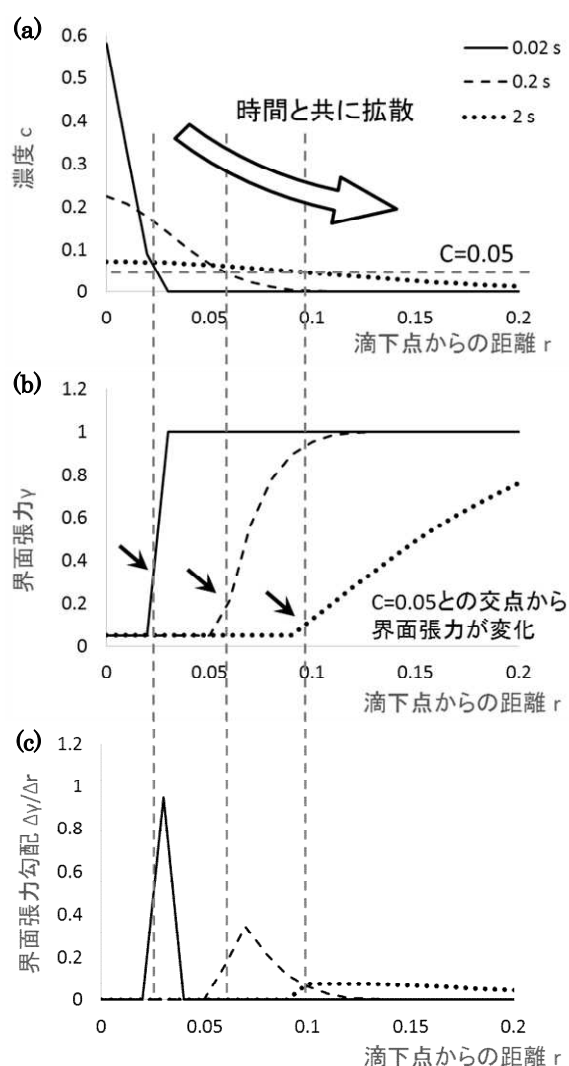
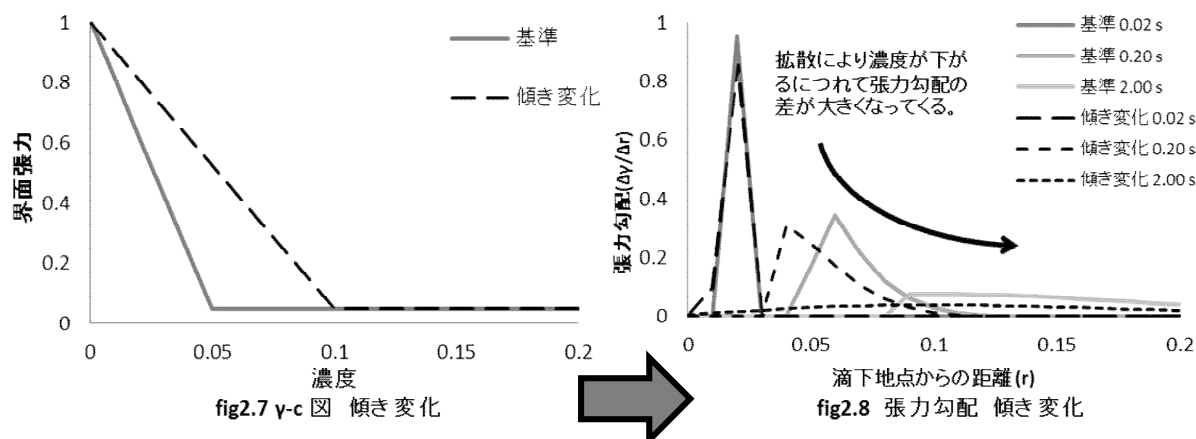
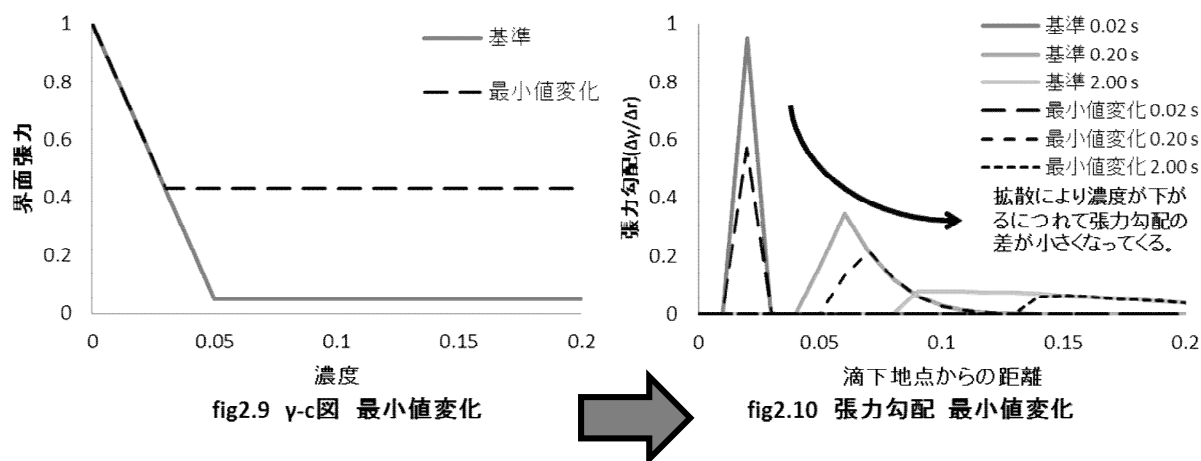


fig 2.6 界面張力の濃度依存性が fig 2.5 であったときの拡散による界面張力勾配の変化
 界面張力勾配は時間と共に減少しながら滴下点から離れていく。

界面張力の濃度に依存する部分の傾きを変えたとき、滴下直後では同じ張力勾配を生じるが、時間が経って濃度が低下すると差があらわれる。なぜなら、滴下直後で十分濃度が高い場合は水と2種の界面活性剤の界面張力差が一致していて、拡散で濃度が低くなった場合は2種の界面活性剤の傾きの違いが張力勾配に差をつくるからである。よって、界面張力が濃度に依存する部分の傾きが違う界面活性剤を使用すると、拡散が進むにつれて小片の動き出しの加速度の大きさに差が出てくると予想できる。



界面張力の最小値が変えたとき、滴下直後では2種の界面活性剤の張力勾配の大きさに差が出るが、時間が経って濃度が低下すると張力勾配の大きさの差が小さくなる。これは、滴下直後で十分濃度が高い場合は2種の界面活性剤の界面張力に違いがあるが、拡散で濃度が低くなった場合は2種の界面活性剤の傾きが同じで界面張力が一致するためである。よって、界面張力が一定になるときの値が違う界面活性剤を使用すると、拡散が進むにつれて小片の動き出しの加速度の大きさの差が小さくなると予想できる。



実験3 (考察2の検証)

考察2から考えられる予想を検証するために、実験1・2で使用したラウリル硫酸ナトリウム (SDS) の他、以下の3種類の界面活性剤を使用した。

ヘプタエチレングリコールモノドデシルエーテル ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_7\text{OH}$) (E07)

オクタエチレングリコールモノドデシルエーテル ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_8\text{OH}$) (E08)

テトラデシル硫酸ナトリウム (STS)

方法 3

まず、実験 1 と同様に界面張力を測定する。本実験は各濃度につき 5 回測定した。

次に、実験 2 と同様に小片の動きを解析した。今回は各薬品 1.0×10^{-3} mol/L で 3 回ずつ試行した。fig2.8、fig2.10 に対応させるため、運動方程式より張力勾配を表すことができる各小片の動き出しの最大加速度を縦軸、そのときの滴下地点からの距離を横軸にとったグラフ (A-R 図) を作成した。

結果 3

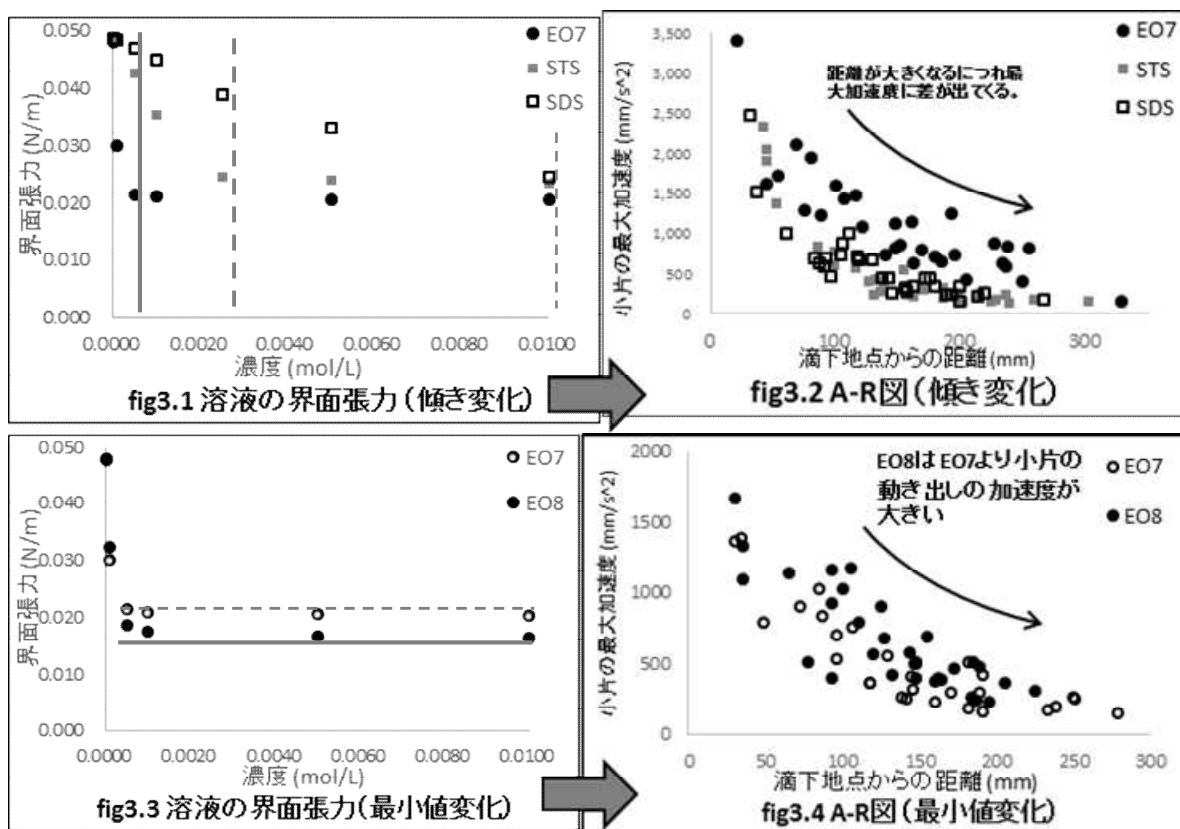
界面張力の濃度依存は E07, E08 は 1.0×10^{-3} mol/L まで、STS は 2.5×10^{-3} mol/L まで、SDS は 1.0×10^{-2} mol/L までとなっている。また、 5.0×10^{-4} mol/L 以上の濃度において、E08 の界面張力は 0.017 N/m で、E07 の 0.021 N/m より低い。考察 2 の通り、どの試薬も滴下地点からの距離が増加すると加速度が減少する。

傾きの違いの影響

濃度が大きいとき、E07、STS、SDS とともに水との界面張力差はほぼ等しいため、滴下直後の加速度もほぼ等しくなるが、拡散により薄まるにつれて E07 と STS, SDS の差が顕著になる。

界面張力の最小値の違いの影響

E08 は E07 より水との界面張力差が大きく、加速度も E08 が E07 より大きい。
実験により考察を検証することができた。よって、界面張力の濃度依存性から石鹼ボートの動きは予想可能である。



界面活性剤の種類によって、界面張力の濃度に依存する部分の傾きや一定になる値に差が生じる。

小片の動き出しの加速度と動き出したときの滴下地点からの距離のグラフ。

10 枚の小片を 3 回実験した。

結論・今後の展望

石鹼ボートの動きを制御するには、界面活性剤がもつ界面張力の濃度依存性を制御すれば良いことがわかった。

拡散現象と界面張力の濃度依存性からアルミ片の加速度が減少していくこと、アルミ片が同心円状に並ぶことといった実際の物理現象を定性的にとらえることが出来た。さらに、この結果と作成したモデルから界面張力と濃度依存性から石鹼ボートの動きを予想できるという仮説を立てられた。本研究では γ -C 図において、界面張力が濃度に依存している傾きが違うものや界面張力の最小値が違うものなど、様々な界面活性剤を用いて石鹼ボートの動きを予想・比較し、この仮説を立証することが出来た。

しかし、今回考えた拡散は1次元での拡散であり、界面張力による界面活性剤自身の拡散が速くなること（異常拡散）や、水の抵抗など外力の影響を考えていない。また、小片の動き出しの加速度しか議論できていない。そこで、これらをふまえた拡散モデルを作成し、小片が動いている最中の速度といった本研究で議論できていない石鹼ボートの動きを予想できるようにしたい。また、界面張力のグラフから石鹼ボートの動きが予想できることがわかったので、逆に小片の動きから界面張力を予想できるようにして、新たな界面張力測定法を考案したい。

謝辞

本研究を進めるにあたり、ご指導をいただいた横浜国立大学教員の大矢勝教授、データ及び試薬の提供をいただいた花王株式会社ケミカル事業ユニット開発部の佐多晋一様に感謝いたします。

参考文献

<http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi/ExpIV/surface2010.pdf> 実験 1

藤本武彦：『界面活性剤入門』（三洋化成工業株式会社、2007）