

〈第27回 山崎賞〉

13 一滴の体積と洗剤の臨界ミセル濃度

1 動機

中和滴定において、滴定の終点ではわずか一滴で指示薬の色が変わる。2年前の先輩は、このビュレットから滴下される一滴の体積を調べた。さらに洗剤を添加すると体積が減少することを発見した。昨年、一滴の体積と洗剤濃度の関係を調べたところ、洗剤濃度を高くしていくと、一滴の体積は小さくなっていくが、ある濃度以上になると、一滴の体積はより小さくならなくなることが分かった。それは臨界ミセル濃度（表面張力を最小にする最低濃度）である。臨界ミセル濃度は、水滴の表面張力を最も小さくできる最低濃度であるため、臨界ミセル濃度に達した洗剤溶液は、洗浄物（食器や衣類等）の表面を濡らし、かつ隙間に浸透し、理論的には最も有効な洗浄能力を発揮する濃度といえる。今年度は、洗剤溶液が低温の場合、常温に比べ臨界ミセル濃度は一定か研究した。

※今までにわかったこと

- ・液体の粘性は一滴の体積にあまり影響しない
- ・一滴の形成と表面張力は大きく関係している
- ・洗剤の濃度が0~0.25%前後までは一滴の体積は著しく変化する
- ・0.25%前後からは一滴の体積はほとんど変化しなくなる

2 目的

- (1)低温時の洗剤溶液の臨界ミセル濃度を調べ、常温と比較する。
- (2)滴下速度によって一滴の体積は変化するか調べる。

3 方法

- (1) 溶液を調製するのに用いる空のメスフラスコの質量を電子天秤で量っておく。
- (2) メスフラスコを用いて界面活性剤を含む食器洗い用液体洗剤（花王ファミリーフレッシュコンパクト）を蒸留水で希釈し、異なる濃度の洗剤溶液を調製する。
- (3) メスフラスコで調製した溶液を冷蔵庫で冷やす。冷却により、溶液の体積変化があるため、蒸留水を加え100mLの溶液にする。
- (4) 冷却したメスフラスコの溶液の質量を電子天秤で量り、(1)で測定したメスフラスコの質量との差で溶液の質量を求める。調製した溶液の質量(g)÷100mLを計算し、溶液の密度を求める。
- (5) ビュレットを用い、濃度を変えた洗剤溶液100滴をビーカーに滴下し、その質量を電子天秤で測定する。
- (6) 滴数で割り、溶液密度で割ることによって、一滴の体積を求める。
- (7) (1)~(6)を異なる濃度の洗剤溶液について測定する。測定は同じ濃度について3回以上行い、信頼できる3回のデータの平均値を用いた。溶液温度は冷蔵庫から取り出した6.5°Cで統一した。予備実験で臨界ミセル濃度の存在する濃度範囲である質量パーセント濃度0.17%~0.27%の洗剤溶液について重点的に調べた。



使用した液体洗剤

4 結果

(1) 温度変化による純水(蒸留水)の1滴の体積

先ず、蒸留水の一滴の体積が温度によって変化するか測定した。今回の主な研究目的は、低温時の1滴の体積であるが、参考として、純水については高温時も測定した。

表1－ 温度変化による純水の1滴の体積

温度 (°C)	6. 6 0 (低温)	2 9. 0 (常温)	5 0. 5 (高温)
体積 (mL/滴)	0.0546	0.0543	0.0544

低温時には、純水(蒸留水)の一滴の体積はわずかに大きくなる。

(2) 低温における洗剤溶液の1滴の体積

低温時(溶液温度 6.5°C)において、洗剤溶液の濃度を変えて(0.17%、0.21%、0.22%・・・~1.00%)一滴の体積を求めるとき、以下の表2ようになつた。

表2－ 低温時(6.5°C)における各濃度の一滴の体積

洗剤濃度 (%)	0	0.17	0.21	0.22	0.24	0.30	0.50	1.00
体積 (mL/滴)	0.0546	0.0265	0.0224	0.0217	0.0215	0.0210	0.0206	0.0191

洗剤濃度が0~0.22%まで、濃度が高くなるにつれて一滴の体積は小さくなっていく変化が大きい。しかし、0.22%よりも高い濃度では一滴の体積の変化は小さいことが分かる。そこで、今回測定した低温時(溶液温度 6.5°C)の洗剤溶液の臨界ミセル濃度はおよそ0.22%付近である。

(3) 滴下速度による一滴の体積の変化

ビュレットからの滴下速度(100滴を滴下するのに要した秒数)を変えると、一滴の体積mLに影響を及ぼすか調べた。

※備考：これまでの2年間の研究では、実験条件を一定に保つため、100滴を滴下する時間をおよそ50秒程度(45秒~60秒)にしてきた。しかし、この実験では、あえて滴下速度による影響を調べるために、100滴を滴下する時間を大きく変えた。

表3－ 滴下速度による一滴の体積 データ算出例：0.23%洗剤溶液(密度 0.9994 g/mL)

滴下時間 (秒/100滴)	46.81	60.59	83.70	89.31
一滴の質量 (g/滴)	0.0235	0.0229	0.0212	0.0207
一滴の体積 (mL/滴)	0.0235	0.0229	0.0212	0.0207

滴下速度(100滴に要した秒数)が異なると、一滴の体積に影響を与えることが分かった。滴下速度が速いほど、一滴の体積は大きくなる現象を発見した。

5 考察

(1) 界面活性剤と表面張力

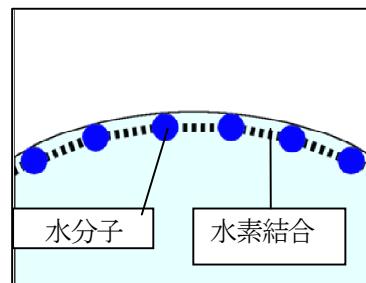
一滴の体積の研究は、2008年から本校の物理・化学部で研究を行ってきた。水に界面活性剤を加えると体積が小さくなるのは、次のような仕組みである。

水滴中の水分子は水素結合により引き合っている。そのため、多数の水分子が凝集して水滴表面の面積を小さくしようとする力が表面張力である。水滴表面の水分子は水素結合で引き合っている（図1）。

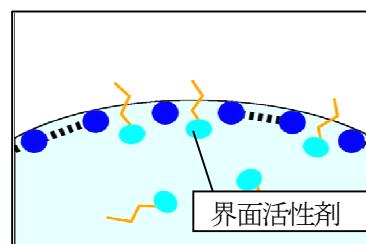
水に界面活性剤を加えると、界面活性剤は、疎水性の部分を水滴の外側に向け、親水性部分は内側に向けて表面に集まる。そのため、表面の水分子どうしの水素結合を弱める（図2）。すると、表面に存在する水分子間に働く力が弱くなり、表面張力が低下する。つまり、全体として水がまとまりにくくなり、一滴の体積が小さくなる。水滴内部で、界面活性剤は疎水性の部分を内側に、親水性部分は外側に向けて集まったミセルを形成している（図3）。

洗剤（界面活性剤）濃度が高くなると、水滴の表面の界面活性剤が増加し、表面張力を低下させる。ある濃度に達すると、界面活性剤が水滴の表面をほとんど覆い尽くす。そうすると表面張力を最も低下させることになり、その洗剤濃度を臨界ミセル濃度という。

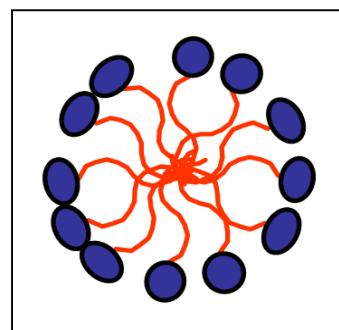
洗剤（界面活性剤）濃度が臨界ミセル濃度以上に高くなると図3のミセルが水滴の内部で増加するだけであり、表面張力には影響を与えないため、一滴の体積はそれ以上小さくならない。



—図1— 水分子間の水素結合



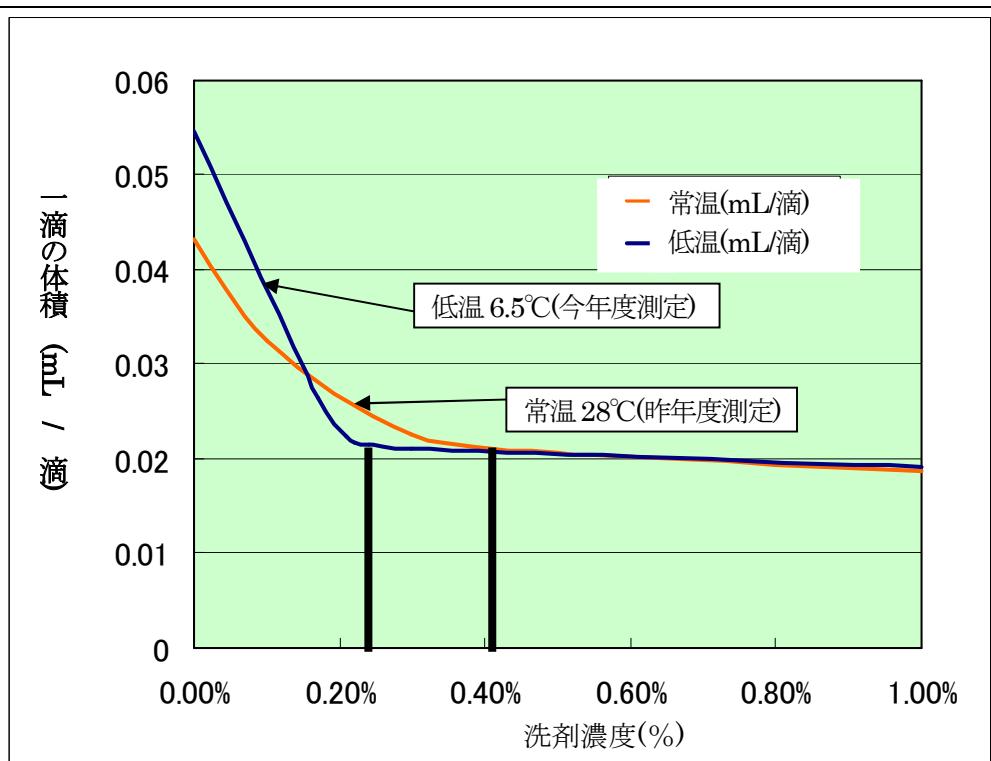
—図2— 界面活性剤の働き



—図3— ミセル

(2) 溶液温度の違いにおける臨界ミセル濃度

次のグラフ1は、今年度研究した結果 表2の低温時における洗剤濃度と一滴の体積データをグラフ化したものである。それに昨年度研究した常温のデータも加えた。



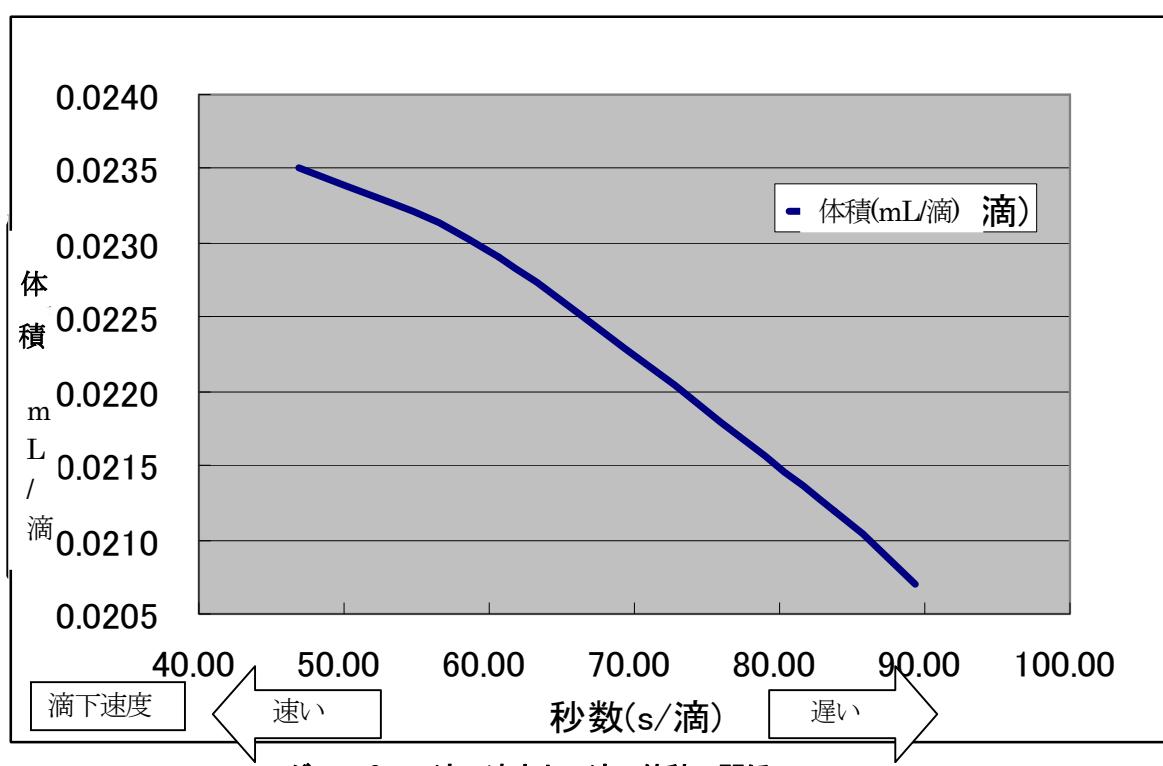
—グラフ1— 常温および低温における濃度による一滴の体積変化

先ず、結果（1）のデータより、低温時には、純水（蒸留水）の一滴の体積は大きくなる。温度が高くなると水の分子運動が大きくなり、水素結合が弱まるために表面張力が弱くなる。そこで、温度が高くなると純水の一滴の体積は小さく、温度が低くなると純水の一滴の体積は大きくなるのは当然と言える。

昨年の研究によると、常温（28°C時）の臨界ミセル濃度は約0.40%であることがわかった。低温（6.5°C）では0~0.20%付近までは濃度によって一滴当たりの体積が大きく変化しているが、それ以降はなだらかな変化になっていることが分かる。これより低温の洗剤溶液の臨界ミセル濃度は約0.20%であることが分かった。よって、今回の実験から温度を低くすると臨界ミセル濃度は低くなることが示された。これは、低温では、水の分子運動が小さくなり、水滴表面を覆った界面活性剤が配列しやすくなるため、濃度が低くても水滴表面の水分子間に働く水素結合を弱めることができるからと考えられる。今回の常温と比較した低温時臨界ミセル濃度の実験結果を花王お客様相談室に問い合わせると、桐井氏（元研究員）から、私たちの研究結果は理にかなったものであることを教えていただいた。花王では、他の手法で臨界ミセル濃度が測定されているが、社外秘のデータであるため、花王のデータと比較することはできなかった。

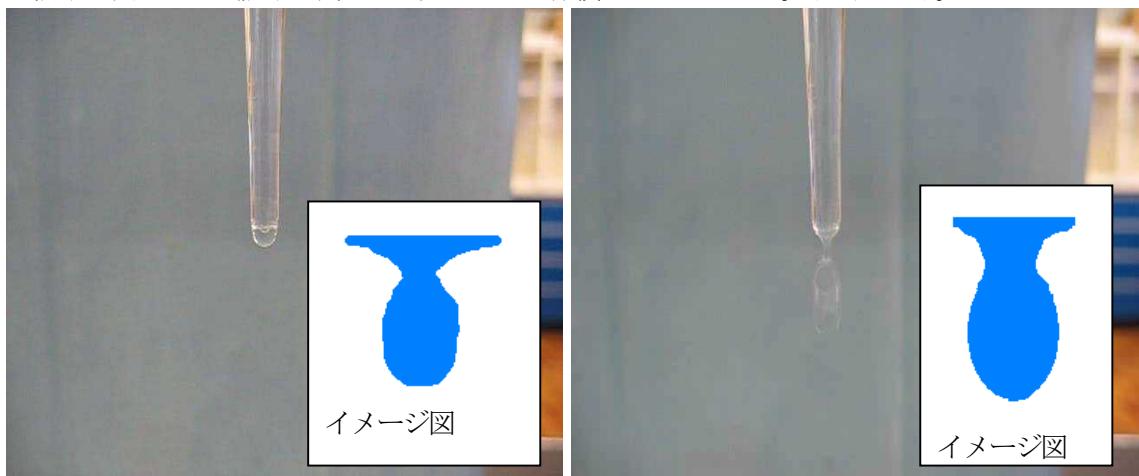
(3) 滴下速度と一滴の体積

以下のグラフ2は結果（3）の表3をグラフ化したものである。



—グラフ2— 滴下速度と一滴の体積の関係

滴下速度が速く（滴下時間が短い）なるほど体積が大きくなつた。（グラフ2）。



—図4—滴下速度が遅いとき

—図5—滴下速度が速いとき

滴下速度が速くなるほど体積が大きくなる。デジカメのムービーで撮影し、パソコンソフトのムービーメーカーに取り込み画像を見ると、滴下速度が速いときは、液滴がビュレットの口から切れるときのくびれが大きいことが観察された（図5のイメージ図）。滴下速度が遅く（滴下時間が長い）場合は、そのくびれの部分が小さい（図4のイメージ図）。この違いは、滴下速度によって、ビュレットから押される水の力によって、液滴が切れにくく、液滴の形が変わるために考えられる。

6 参考文献

- ・清流五十選（花王生活科学研究所）
- ・セッケン百科 HP (<http://www.live-science.com/honkan/theory/surfac02.html>)
- ・日本石鹼洗剤工業会 HP (http://www.jsda.org/w/03_shiki/index.html)