

水分子の移動とその速度制御のための分子膜の開発

九州大学大学院 理学研究院化学部門

師 井 義 清

Evaporation rate measurement of water molecules across the air/solution interface covered by amphiphilic molecules is quite valuable for a basic study on molecular transport across an interface. This can be made by using the remodeled apparatus for a thermal gravitational analysis. The activation energy of water evaporation is quite useful to see the process through which evaporation takes place. This can be investigated by determining the temperature dependence of the evaporation rates. The amphiphiles examined were cationic, anionic, and nonionic ones to see if there exists any difference in effect on the rate among the kinds of soluble surfactants. The rate was also examined from the viewpoint of molecular surface area of the amphiphiles at the air/solution interface derived from the surface excess obtained by surface tension vs. concentration relationship. The effect of insoluble monolayer on the water evaporation was also examined using long chain n-alkanols.

The evaporation rate of water molecules across three kinds of interfaces (an air/water interface(1), an air/surfactant solution interface(2), and air/water interface covered by an insoluble monolayer(3)) was examined using the remodeled thermogravimetric balance. There was no difference in both the evaporation rate and the activation energy between the first and the second for three kinds of surfactant solutions not only below but also above the cmc. This means that the molecular surface area from the Gibbs surface excess has nothing to do with the evaporation rate. In the third case, the insoluble monolayer of n-alkanols decreased the evaporation rate and increased the activation energy, indicating a clear difference between an insoluble monolayer and a conventional adsorbed film of a soluble surfactant. The concentration profile of water molecule in an air/liquid interface region was drawn using the equations derived by solving the Fick's second law. The profile indicates that a definite layer just below the air/liquid interface of surfactant solution is made of water molecules only and that the layer width is a few times the root mean square displacement($\sqrt{2Dt}$) of surfactant molecules. The width was found to be longer than a few nm, judging from several relaxation times of kinetics of amphiphile molecules in aqueous systems and from a maximum evaporation rate of just purified water.

1. 緒 言

「液体の蒸発速度に及ぼす単分子膜の効果」に関する研究は、古くは1800年代に遡る。水の有効利用は強く望まれながらも、大量の水が蒸発によって失われている。そこで、1950年代の初頭、蒸発速度を抑える研究が砂漠保有国で活発になり、単分子膜を用いて水の損失を60%も抑えることに成功した。しかしながら、水面上の単分子膜は風によって容易に流され、失われるので、この研究は以後衰退していった。これまでの研究の対象は専ら水であり、貯水池の水の蒸発を抑える研究が主であったが、それ以降果物の保湿、最近では稲作への利用(水の蒸発を抑え、水田の温度低下を防ぐ)まで非常に広範囲に渡る研究が進行中である。

水分子は我々の身近に固体・液体・気体の3形態で多量に存在し、生命体の維持、環境の維持・浄化等に果たしている役割は計り知れない。その重要性は空気と全く同様でありながら、日本では身近にあまりに多量に存在し而も安

価に手に入るため、改めて水の浄化、換言すれば水分子の分離・移動・精製についてミクロな分子レベルで詳細に検討されていない。分子膜を介しての水分子の透過はマクロサイズのイオン交換膜による水の透過を更に一步深めた研究である。水分子の分子膜透過の速度制御が可能となれば広範囲の分野で応用され且つ実用化の研究に大きく寄与できるものと確信し、この研究を提案し、実験を開始した。幸いにも、コスメトロジー研究振興財団より研究助成金を頂き、本研究を更に発展させることが出来た。

2. 実 験

水分子の蒸発速度の測定には、熱天秤(理学電気株、Thermo Plus 2)を改良して用いた(Fig. 1)。蒸発表面に及ぼす周辺効果になるべく小さくなるように、面積の広いサンプルパン(0.739 cm²)を用いた。試料には150 μ lの水を用い、試料温度は $\pm 0.1^\circ\text{C}$ に制御した。水面上にできる停滞水蒸気層をなるべく取り除くために清浄な乾燥空気を46.4 ml min⁻¹の流速で流した。この装置では、水の重量変化と温度変化を同時に追跡することが可能である(Fig. 2)。75%以上蒸発すると、重量変化は小さくなり直線から少しづつ上方にずれてくるが、これはパンの底に白金面が現れてくるためである。それ故に、重量変化が50%迄の前半の直線部分を蒸発速度の決定に使用した。

活性剤には水に可溶性の3種類(陽イオン性にはN-(1,1-



Development of Membrane for Molecular Transport of Water and Its Rate Control

Yoshikiyo Moroi

Department of Chemistry, Graduate School of Sciences, Kyushu University

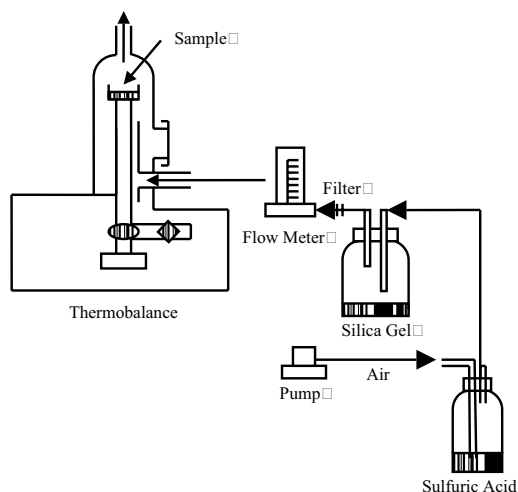


Fig.1 Schematic illustration of modified apparatus for thermogravimetry.

dihydroperfluoro octyl)-N,N,N-trimethylammonium chloride (C8-TAC)、陰イオン性には sodium dodecyl sulfate (DSD)、非イオン性には N-decanoyl-N-methylglucamide (MEGA-1/0) と水に不溶性の 1-heptadecanol を用いた。前者は水の蒸発に及ぼす吸着膜の効果を、後者は水に不溶性の単分子膜の効果を検討するためである。

3. 結果と考察

3.1 装置の精度

水分子の蒸発速度（移動速度）の研究にとって、速度測定装置の開発は最も重要な課題である。気体/液体界面を介しての物質移動速度の測定は、液体からの分子の蒸発速度を測定することにより可能となる。以前の研究では、液面上に乾燥剤を置き、乾燥剤の重量変化を測定する方法を用いたが、本研究では蒸発速度を重量変化として直接求めた。まず、空気/水界面を介しての水の蒸発速度を熱天秤内に流す乾燥空気の流速を変えて測定した。毎分 2 ml の流速の差でも十分に蒸発速度に差が認められる程に高感度の装置であった。不溶性単分子膜の水の蒸発速度に及ぼす効果を見るために、1-ヘプタデカノールの不溶性単分子膜を水面上に展開し、水の蒸発速度も調べた。その結果、蒸発速度は顕著に減少し、単分子膜の効果が明らかとなった。また、可溶性の両親媒性物質の界面における吸着膜の効果を調べたが、吸着膜の効果は全く観測されず、純水の蒸発速度と何ら変わることは無かった。この結果については、再度詳細に検討することにした。以上の結果は、Langmuir, 16 (25), 9697-9698 (2001) に報告済みである。

3.2 炭化弗素系活性剤の吸着膜

本研究では、吸着分子膜に酸素の透過が可能な炭化弗素系膜も用いた。その際、分子膜が形成され易くなるためには、パッキングパラメーターが 1 に近い物質が望ましい。そ

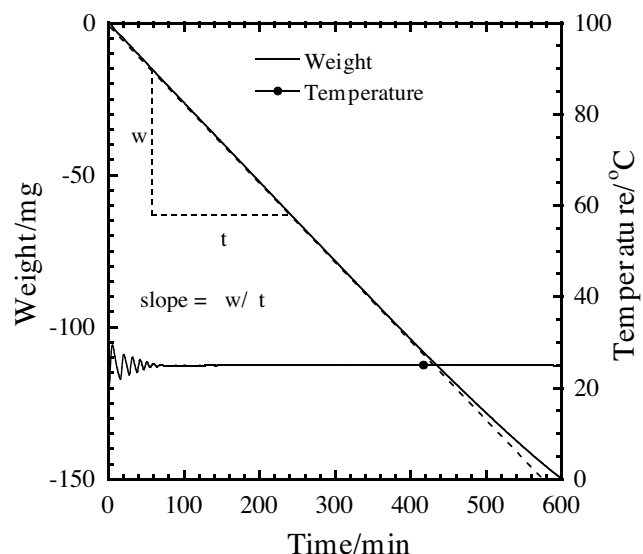


Fig. 2. Raw data for change of weight and temperature (solid line: experimental change, broken line: straight line fit)

□

ここで、本研究では炭化弗素鎖長の異なる N-(1,1-dihydroperfluoroalkyl)-N,N,N-trimethylammonium Chloride (Cn-TAC) を新規に合成し、その水溶液中での物性を検討することから開始した。物性としては、ミセル形成と界面吸着を選び、CMC 並びに表面張力の濃度変化から求まる表面過剰量について調べた。CMC は電導度の濃度変化より決定した。C8-TAC では、CMC の温度変化は 25°C 付近に極小をもつが、C10-TAC では温度の上昇とともに単調に増加した。疎水基の炭素数に対する CMC の変化から、メチレン基当たりのミセル形成に及ぼす疎水性の効果は炭化弗素では炭化水素の 1.7 倍となった。表面過剰量から分子占有面積を算出し、表面圧力と分子占有面積の関係を求めた。その結果、炭素数 10 の C10-TAC では、広い分子占有面積でも高い表面圧力を持ち、狭い分子占有面積まで容易に圧縮されることが分かった。得られた分子占有面積-表面圧力の関係から、C8-TAC、C10-TAC 共に表面上の吸着膜は液体膨張膜であることが判明した。表面張力の温度変化から求まる吸着のエントロピー変化に関しては、C8-TAC では濃度の増加と共に正から負へとかなりの減少を示すのに反し、C10-TAC では全て負の値で濃度と共に急激に減少した。特に、C10-TAC では、分子占有面積が 0.35 nm² まで圧縮できるので、水分子の蒸発を抑える点でかなりの効果が期待できる。以上の結果は、Langmuir, 16 (25), 9754-9758 (2001) に報告済みである。

3.3 純粋液体の蒸発速度の測定と蒸発の活性化エネルギー

これまでの研究で、本研究課題である「水分子の移動とその速度制御のための分子膜の開発」の基本的な部分を押さえることができた。そこで、熱天秤内に流す乾燥空気の

流速を変えて水の蒸発速度を測定し、安定な蒸発速度が得られる流速を決定した。その結果、流速が遅い場合、蒸発速度は流速に顕著に影響されるが、ある流速以上になると、蒸発速度は殆ど影響を受けなくなる。それは、温度に殆ど無関係であった。これは、ある流速以上になると試料皿の水面上に形成される水蒸気の停滞層が蒸発皿の側を流れる空気により充分にかき乱された結果である (Fig. 3)。それ故、実験は流速の影響が少なくなる流速を用いた。次に蒸発速度に及ぼす温度変化を調べ、蒸発の活性化エネルギーを求めた。その結果、活性化エネルギーは温度と共に減少したが、蒸発のエントルピー変化よりも大きかった。更に、この結果を正しく解釈出来るように、蒸発速度に関する理論式を新しく展開した。其れは、従来から良く知られた Hertz-Knudsen 式と本質的に似ており、係数だけが異なっていた。

次に、水の蒸発の理解を更に深める目的で、液体状態の n-alkanols の蒸発速度の測定並びにその温度効果を検討し、蒸発の活性化エネルギーに及ぼす疎水基と親水基の効果を調べた。その結果、親水基となるメタノール基の効果は温度の上昇と共に減少するが、メチレン基の効果は温度の上昇と共に増大し、且つアルキル鎖が伸びると共に温度効果は減少していった。更に、活性化エネルギーの値より、75℃迄の液体状態では、アルキル鎖の形状は炭素数で 10 までは線状であるが、11 以上になると環状になっていることが窺えた。しかし、それ以上の温度になると、炭素数 11 以上のアルコールでも線状であることが明らかとなった。

以上の結果は Evaporation Rate Measurement of Water and Liquid n-Alkanols across Air-liquid Interface Using Thermogravimetry の標題で、Bull. Chem. Soc. Jpn. に掲載予定 (5月号) である。

3.4 空気/水界面上の吸着分子膜を介しての水の蒸発速度

3の蒸発速度の測定装置の開発の中で、可溶性両親媒性物質の空気/水溶液界面への吸着膜が水の蒸発速度に殆ど影響しないことを述べた。界面への表面過剰量から算出される分子占有面積の値では、表面の 85% が両親媒性物質で覆われているにも拘らず、水の蒸発速度に何らの影響も見られないのは如何にも不思議である。そこで、3種類の可溶性両親媒性物質を選び、それらの水溶液の蒸発速度とその温度変化を詳しく調べた。用いた活性剤は、陽イオン性の C8-TAC、陰イオン性のドデシル硫

酸ナトリウム、非イオン性の N-decanoyl-N-methylglucamide (MEGA-10) である。これらの活性剤の初濃度が CMC と CMC/2 の異なる 2 種類の溶液について、水の蒸発速度とその温度変化を測定し、蒸発の活性化エネルギーを求めた。その結果、蒸発速度並びに活性化エネルギー共に初濃度とは関係なく、純水の値と何ら変わらなかった。水分子は空気/溶液界面から蒸発している筈であり、両者の値が純水の値と同一であるということは、活性剤溶液表面が蒸発速度を規定する領域内で純水と同一でないと説明できない。そこで、蒸発を水分子のフラックスと見做し、拡散に関するフィックの方程式を用いて解析を行なった。得られた結果は、界面から一定の距離の範囲内で水分子の濃度変化が認められた。純水からの蒸発速度を式に入れてこの濃度領域を見積もると、約 123nm であった (Fig. 4)。

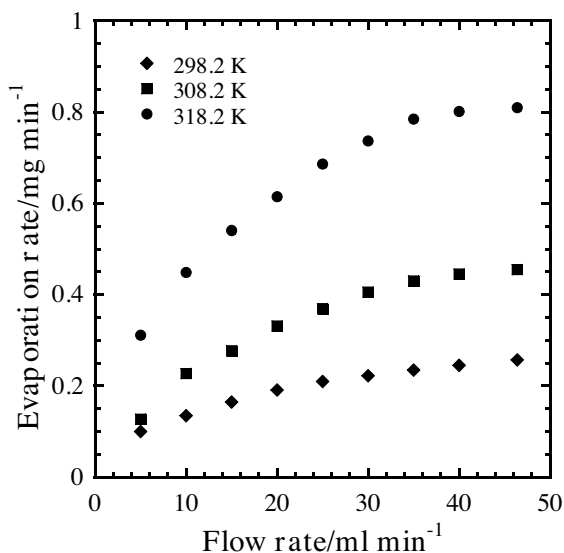


Fig. 3. Dependence of evaporation rate by weight of water on flow rate of dry air.

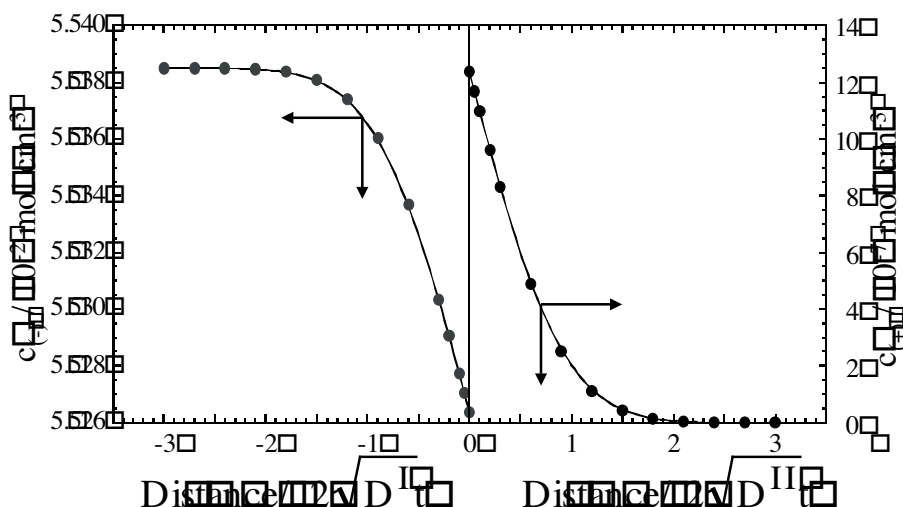


Fig. 4. Concentration profile of water molecule in the interfacial region; $D^I=2.28 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$, $D^{II}=2.19 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$, $C_0(I)=5.539 \times 10^{-2} \text{ mol cm}^{-3}$, $C_0(II)=1.240 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$

以上の結果は、Gibbsの等温吸着式から求まる表面過剰量が物理化学的にどのような意味を持つのか、表面過剰量から求まる分子占有面積が一体何を意味するのかという新しい課題を投げ掛けている。この課題に対して、色々の角度から現在検討中であり、研究成果を纏めて近い将来投稿する予定である。投稿原稿の表題は、"Difference in Surface Properties between Insoluble Monolayer and Adsorbed Film from Kinetics of Water Evaporation"である。

3.5 空気/水界面の不溶性単分子膜を介しての水の蒸発速度

上記3で述べたように、水面上に展開された1-ヘプタデカノールの不溶性単分子膜は、水の蒸発速度を顕著に減少させ、単分子膜の効果が明らかとなった。不溶性単分子膜は吸着膜と異なり、実際に空気/水界面に存在することより水の蒸発の活性化エネルギーも純水の活性化エネルギーの1.25倍に増大することが明らかとなった (Fig. 5)。今後は、炭化水素系の1-アルカノールのアルキル鎖の炭素数を変え、水に溶解性の物質から不溶性の物質に渡って幅広く検討し、吸着膜と不溶性単分子膜の相違を水の蒸発速度の観点から明らかにしていく。

4. 総括

長鎖のアルキル基を有する炭化水素系の両親媒性物質は、水面上に不溶性単分子膜として容易に展開できる。しかし、炭化水素系の物質は単分子膜としての展開が極めて困難であることが、これまでの実験から明らかとなった。炭化水素系の膜であれば、酸素も容易に透過でき、且つ分

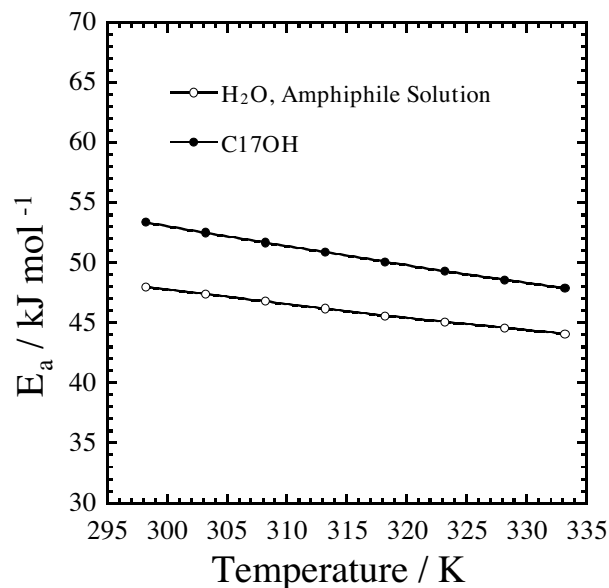


Fig. 5. Dependence of the activation energy of water evaporation on temperature for purified water, amphiphile solutions at the cmc, and water covered by insoluble monolayer of C17-OH.

解性も少ないので、実用の観点からも興味の対象としては炭化水素系の両親媒性物質となる。この意味も含めて、合成の困難な炭化水素系陽イオン性界面活性剤に挑戦してきた。しかし、現在迄のところ、良い結果が得られていない。今後は、時間をかけて、新規に合成した炭化水素系物質を単分子膜として展開することを検討する。膜厚を変えながら水の蒸発速度とその活性化エネルギーを詳細に検討し、合目的な分子膜の開発に引き続き努力する。