

界面科学 (月曜日2限 [10:40-12:10]) 1号館1階第7講義室

江前敏晴(製紙科学)
12月5日、12日、19日、
1月10日(火)、16日

9 界面電気現象

- 水(又は水溶液)中の固体粒子

9.1 界面電荷の発生

- 固相/気相界面では電子だが、固相/水、油/水界面では、イオンである

A. 難溶性イオン結晶の場合

- AgI、BaSO₄、CaCO₃など。結晶を構成するどちらかのイオン(電位決定イオン)が存在すると表面に析出して界面電荷を与える。

教科書 界面・コロイド化学の基礎 北原文雄 著 講談社サイエンティフィク

講義のホームページ(江前分)

<http://www.enomae.com/>

「講義資料」をクリック

9 界面電気現象

9.1 界面電荷の発生

A. 難溶性イオン結晶の場合

Ag⁺とI⁻の濃度が等しいとき粒子の電荷は0になる。
電荷ゼロ点(ZPC, zero-point of charge)と呼ぶ。
正負を自由に制御できる。

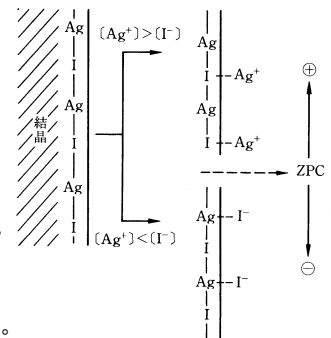


図 9.1 AgI 粒子の水中での界面電荷発生機構

9 界面電気現象

- 水(又は水溶液)中の固体粒子

9.1 界面電荷の発生

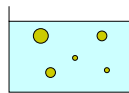
- 固相/気相界面では電子だが、固相/水、油/水界面では、イオンである

A. 難溶性イオン結晶の場合

B. 酸化物(または水酸化物)の場合

C. 表面解離基がある場合

D. H⁺、OH⁻の優先吸着による場合



9 界面電気現象

9.1 界面電荷の発生

B. 酸化物(or水酸化物)の場合

酸化物は水と接すると表面が水和してOH⁻になる。

OHはH⁺(プロトン)を取り込むか又は放出する。

界面電荷が0になるpHを等電点(iep, isoelectric point)という。

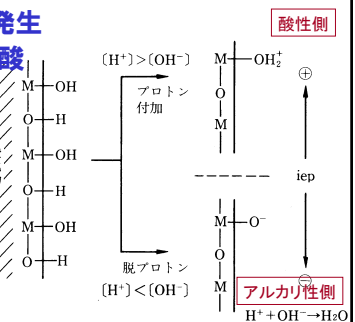


図 9.2 酸化物粒子の水中での電荷発生機構

9 界面電気現象

9.1 界面電荷の発生

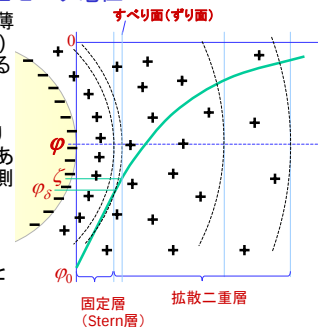
B. 酸化物(or水酸化物)の場合

酸化物には酸性、塩基性がある。	表 9.1 酸化物の等電点の例	
	SiO ₂ (α -石英)	1.5 ~ 3.7
酸性酸化物では低いpHで界面電荷が正から負に変わる。塩基性酸化物は高いpHで正から負に変わる。	TiO ₂	6.0 ~ 6.7
	α -Fe ₂ O ₃	5.7 ~ 6.9
	γ -Al ₂ O ₃	7.4 ~ 8.6
	α -Al ₂ O ₃	9.1 ~ 9.5
	ZnO	9.3 ~ 10.3

9.2 電気二重層の性質

・拡散二重層(電気二重層)とゼータ電位

- 粒子界面に強固に吸着した薄い対イオンの層(固定(Stern)層)ができる。固定相を超えると**拡散二重層**があり、イオンはかなり自由に動く。
- 運動する粒子の表面(すべり面)の電位がゼータ電位 ζ でありスターン電位 ϕ_δ より少し外側に位置する。
- ゼータ電位 ζ は、粘度 η の媒質中を電場 E の作用により粒子が移動するときの速度 v により決定できる。



9 界面電気現象

9.1 界面電荷の発生

C. 表面解離基がある場合

- -COOH、フェノール性-OH、-NH₂基をもつ場合。-COOHをもつ木綿、レーヨンなどは水中で負の界面電荷をもつ。

D. H⁺, OH⁻の優先吸着による場合

- 純水中の油滴、気泡は負の電荷をもつ。プロトンの方が水に対する親和性が大きい。

• 以上のA.~D.は一次帯電。 ζ 電位は二次帯電。

- (a) 正電荷を帯びた粒子と陰イオン界面活性剤
- (b) 正電荷を帯びた粒子と陽イオン界面活性剤

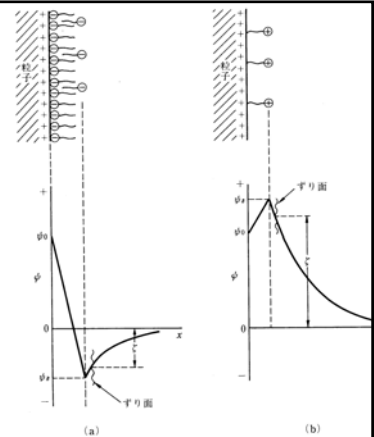


図 9.4 界面電位の変化

9 界面電気現象

9.2 電気二重層の性質

- 界面電荷とブラウン運動する対イオンによって電気二重層が形成
- 界面近傍で濃度が高く、遠ざかるにしたがって希薄となる。

A. 界面電位 ϕ_0 の変化

- イオン(界面活性剤イオン、高分子イオン、高原子価イオン、錯イオンなど)が濃度に応じて吸着

9 界面電気現象

9.2 電気二重層の性質

B. ϕ (プサイ)の変化

$$\phi = \phi_0 \exp(-\kappa x) \quad (9.1)$$

$$\kappa = \left(\frac{2000e^2 N_A c z^2}{\epsilon_r \epsilon_0 k T} \right)^{1/2}$$

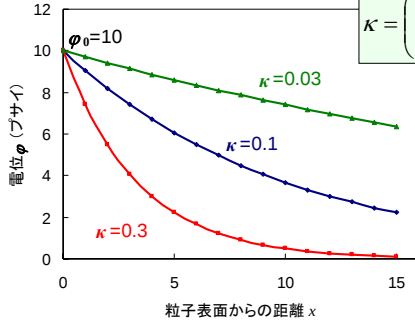
$1/\kappa$:
電気二重層の厚さ

e :電気素量、 N_A :アボガドロ数、 c :電解質濃度 (mol dm⁻³)、 k :ボルツマン定数
 z :イオン価、 ϵ_r :比誘電率、 ϵ_0 :真空の誘電率 (8.854×10⁻¹² kg⁻¹ m⁻³ S⁴ A²)

9 界面電気現象

B. 界面電位 ϕ の変化

界面電位の変化



$$\phi = \phi_0 \exp(-\kappa x)$$

$$\kappa = \left(\frac{2000 e^2 N_A C Z^2}{\epsilon_r \epsilon_0 k T} \right)^{1/2}$$

9 界面電気現象

【章末の問題】

2. 25℃の0.015 M MgSO_4 水溶液中で分散した粒子の電気二重層の厚さはいくらか。ただし、この粒子に対し Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} は吸着しないものとする。

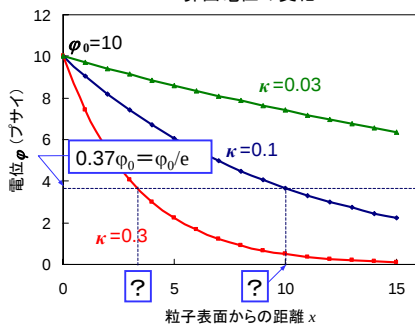
<ヒント> 式(9.9)を使う。

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{0.3}{z\sqrt{c}} \text{ (nm)} \quad (9.9)$$

9 界面電気現象

B. 界面電位 ϕ の変化(二重層の厚さの指標)

界面電位の変化



【問題】ある電位をもつところまでの距離 x を二重層の厚さの定義とする。約 $0.37\phi_0$ の電位までとすると、そのときの二重層の厚さ(距離 x)はどれだけか？

<ヒント> 式(9.1)参照

9 界面電気現象

9.3 界面動電現象

- 界面を作る粒子や媒質液が電位差により動いたり、動くことにより電位差が生じる。
- (1) 電気泳動-粒子が一定速度で移動
- (2) 電気浸透-粒子を固定・媒質液が移動
- (3) 流動電位-媒質液の移動で電位差
- (4) 沈降電位-粒子の沈降(重力)で電位差

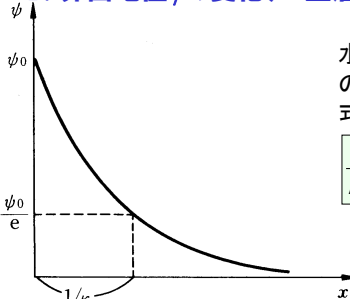
A. 電気二重層のコンデンサモデル

B. 流動電位の式

C. ゼータ電位の測定

9 界面電気現象

B. 界面電位 ϕ の変化(二重層の厚さの指標)



水温25℃の場合、他の定数を入れたら、次式が得られる。

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{0.3}{z\sqrt{c}} \text{ (nm)} \quad (9.9)$$

【問題】章末問題2

図 9.5 電気二重層の厚さの図示

9 界面電気現象

9.3 界面動電現象

A. 電気二重層のコンデンサモデル

- 半径 a の粒子の表面から $1/\kappa$ の距離に、対イオンが集中しているとみなす。
- Stokesの式から、
$$QE = 6\pi\eta a v$$
 Q : 粒子の電荷, E : 粒子位置電場
 η : 媒質液の粘度, v : 泳動速度
- 電気泳動移動度(泳動度) u は、

$$u = \frac{v}{E} \quad (9.12)$$

$$u = \frac{Q}{6\pi\eta a}$$

9 界面電気現象

9.3 界面動電現象

A. 電気二重層のコンデンサモデル

- ゼータ電位 ζ は、半径 a の球面と距離 $1/\kappa$ の距離にある同心球面との電位差である。

$$\zeta = \frac{Q}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 a} - \frac{Q}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 \left(a + \frac{1}{\kappa}\right)} = \frac{Q}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 a(1 + \kappa a)} \quad (9.14)$$

$$\kappa a \ll 1 \text{ とすると、} \zeta = \frac{Q}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 a} \quad u = \frac{\epsilon_r\epsilon_0\zeta}{1.5\eta} \quad \text{Hückelの式 (9.16)}$$

$$\kappa a \gg 1 \text{ とすると、} \zeta = \frac{Q}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 a^2 \kappa} \quad u = \frac{\epsilon_r\epsilon_0\zeta}{\eta} \quad \text{Smoluchowskiの式}$$

界面科学

(月曜日2限 [10:40-12:10])

1号館1階第7講義室

江前敏晴(製紙科学)

12月5日、12日、19日、
1月10日(火)、16日

9 界面電気現象

9.3 界面動電現象

A. 電気二重層のコンデンサモデル

$\kappa a \ll 1$ と $\kappa a \gg 1$ の間とすると、

$$u = \frac{\epsilon_r\epsilon_0\zeta}{\eta} f(\kappa a)$$

$f(\kappa a)$: ヘンリー関数

[問題] 章末の問題1

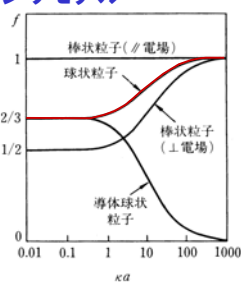


図 9.6 ヘンリー関数(f)

9 界面電気現象

〔章末の問題〕

- 顕微鏡電気泳動の実験で、0.1 MのKCl水溶液中に分散した半径0.25 μm の球状粒子が、25°Cで、100 μm 距離を通過するのに平均8.0秒を要した。このとき、電極間距離は5.0 cm。加えた電圧は25 Vであった。 ζ をmVで求めよ。ただし、KCl水溶液の比誘電率は78、粘度は $1.00 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ である。ただし、真空の誘電率 $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ である。
<ヒント> 式(9.12)、Smoluchowskiの式(9.16)を使う。

9 界面電気現象

9.3 界面動電現象

B. 流動電位の式

C. ゼータ電位の測定

- 粒子が安定に分散しているなら電気泳動法、粒子が大きくて沈降するときは流動電位法。
- マイクロ電気泳動法-レーザー光源のドップラー効果、高濃度用に超音波を利用

9 界面電気現象

9.4 界面電荷、界面電気現象の応用

A. 浮遊選鉱

- PbO、ZnO粒子のpH変化を利用する。ゲータイト(FeOOH)は等電点iepが6.5。iep以下では陰イオン界面活性剤を吸着して疎水化されるので気泡で浮選できる。iep以上なら陽イオン界面活性剤で浮選。

B. 電気泳動塗装

- ポリアクリル酸のような高分子電解質を溶解させ金属部品(正極)と容器に電圧をかけると正極に析出し、加熱処理して塗装。

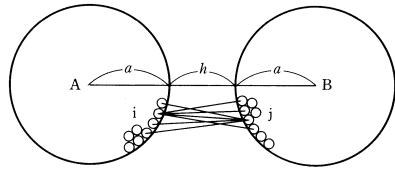
10 微粒子系での電気二重層と分散・凝集

- コロイド安定性(分散・凝集)を電気二重層で説明

10.1 粒子間の普遍的引力

- 粒子を構成する分子(原子)間の引力の総和が粒子間引力のポテンシャルエネルギー V_A

$$V_A = \sum_{ij} \frac{\beta}{r_{ij}^6} \quad (10.1)$$



R_{ij} : 分子 ij 間の距離
 β : 力の定数
図 10.1 Hamaker による粒子間の普遍的力の考え方 (i, j は粒子 A, B を構成する分子)

10 微粒子系での電気二重層と分散・凝集

10.2 電気二重層間の相互作用

- 粒子間距離 h や二重層厚さ $1/\kappa$ によって式が変わるが、基本は、

$$V_R \propto \phi_0^2 \exp(-\kappa h)$$

- ϕ は近似的に ζ で置き換えられる。

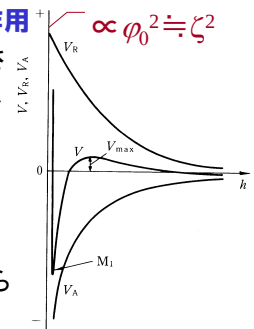


図 10.2 ポテンシャルエネルギー曲線の一例 ($V = V_R + V_A$)

10 微粒子系での電気二重層と分散・凝集

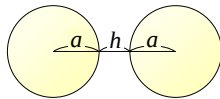
$$V_A = -\frac{A}{6} \left\{ \frac{2}{s^2 - 4} + \frac{2}{s^2} + \ln \left(\frac{s^2 - 4}{s^2} \right) \right\} \quad \begin{matrix} s = 2a + h \\ a: \text{粒子半径} \\ h: \text{粒子の壁間距離} \end{matrix}$$

$$V_A = -\frac{Aa}{12h} \quad (10.3)$$

$$A = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}})^2$$

($a \gg h$ の場合)
A: 全ハマカー定数
 A_{11} : 粒子のハマカー定数
 A_{22} : 媒質のハマカー定数

- 粒子間引力は遠距離力 (遠くまで作用が及ぶ)
- 分子間力は近距離力 (近距離で作用)



10 微粒子系での電気二重層と分散・凝集

10.3 電荷を持つ2粒子間の全相互作用—DLVO理論

A. 全ポテンシャル曲線と分散・凝集

- 全相互作用 V は、 $V = V_R + V_A$ (10.13) 図10.2参照

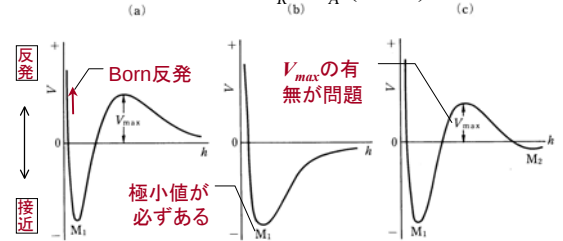


図 10.3 ポテンシャル曲線 (V) の3大別

10 微粒子系での電気二重層と分散・凝集

10.2 電気二重層間の相互作用

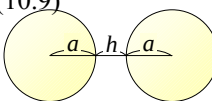
- 2粒子の接近で対イオンが重なり、濃度が増加 → 浸透圧 π が増加 → 自由エネルギー G が増加 → 反発エネルギー V_R が増加する。

$$V_R = 2\pi\epsilon_r\epsilon_0 a \phi_0^2 \ln\{1 + \exp(-\kappa h)\} \quad (a \gg 1/\kappa \text{ のとき})$$

$$V_R = 2\pi\epsilon_r\epsilon_0 a \phi_0^2 \exp(-\kappa h) \quad \begin{matrix} \exp(-\kappa h) \ll 1 \text{ とすると、} \\ h \ll 1/\kappa \end{matrix} \quad (10.6)$$

$$V_R = \frac{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 a^2 \phi_0^2}{2a + h} \exp(-\kappa h) \quad (10.9)$$

($a \ll 1/\kappa$ のとき)



10 微粒子系での電気二重層と分散・凝集

- 最後は M_1 の極小で凝集

- (a) V_{max} の障壁で遅れ (b) 凝集が促進される (c) M_2 で弱い凝集

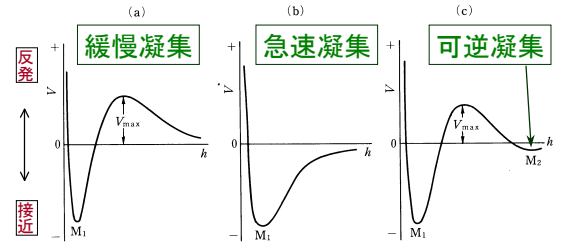


図 10.3 ポテンシャル曲線 (V) の3大別
(a) ζ : 大, κ : 小のとき, (b) ζ : 小, κ : 大のとき,
(c) ζ : 大, κ : 小, 粒形非対称 (板状, 棒状) のとき

10 微粒子系での電気二重層と分散・凝集

B. Schulze-Hardyの法則とDLVO理論

- 疎水コロイドに電解質を加えると急速凝集する。この最低濃度を(臨界)凝集濃度(cfc)という。

表 10.2 分散コロイドの凝集濃度 (10^{-3} mol dm $^{-3}$)

硫化ヒ素(As ₂ S ₃)ゾル(-)	AgI ゾル(-)	Al ₂ O ₃ ゾル(+)
LiCl 58	NaNO ₃ 140	NaCl 44
NaCl 51	KNO ₃ 136	KCl 46
KCl 50	AgNO ₃ 0.01	KNO ₃ 60
KNO ₃ 50		
CH ₃ COOK 110		
CaCl ₂ 0.65	Ca(NO ₃) ₂ 2.4	K ₂ SO ₄ 0.30
MgCl ₂ 0.72	Mg(NO ₃) ₂ 2.6	K ₂ Cr ₂ O ₇ 0.63
MgSO ₄ 0.81	Pb(NO ₃) ₂ 2.4	
AlCl ₃ 0.093	Al(NO ₃) ₃ 0.067	K ₃ [Fe(CN) ₆] 0.08
$\frac{1}{3}$ Al ₂ (SO ₄) ₃ 0.096	La(NO ₃) ₃ 0.069	
Al(NO ₃) ₃ 0.095	Ce(NO ₃) ₃ 0.069	

10 微粒子系での電気二重層と分散・凝集

10.4 凝集速度

緩慢凝集の速度を一般に k' とおき、安定度比 W を定義する。 k' が小さいと W は大きくなる。

$$W = \frac{k'_0}{k'} \quad (10.20)$$

急速凝集の速度定数 k'_0 は、温度と媒質の粘度で決まる一定値。

W は、計算で求めることもできる。

$$W = \frac{1}{2\kappa a} \exp(V_{\max}/kT) \quad (10.21)$$

(Reerink-Overbeekによる)

$1/(2\kappa a) \approx 1$ なので、 $V_{\max} > 15 \sim 20kT$ になるとかなり分散性がよい。

[問題1] 半減期 $t_{1/2}$ 及び急速凝集の半減期 $(t_{1/2})_0$ を用いて式(10.20)を書け。

[問題2] 及び急速凝集の半減期 $(t_{1/2})_0$ が1秒のとき $V_{\max} = 15kT$ とすると半減期 $t_{1/2}$ は何秒か。

10 微粒子系での電気二重層と分散・凝集

- 凝集濃度はイオンの価数の n 乗に反比例

$$1\text{価}:2\text{価}:3\text{価} = 1:\frac{1}{2^n}:\frac{1}{3^n} \quad (\text{Schulze-Hardyの原子価法則})$$

表 10.2 分散コロイドの凝集濃度 (10^{-3} mol dm $^{-3}$)

硫化ヒ素(As ₂ S ₃)ゾル(-)	AgI ゾル(-)	Al ₂ O ₃ ゾル(+)
LiCl 58	NaNO ₃ 140	NaCl 44
NaCl 51	KNO ₃ 136	KCl 46
KCl 50	AgNO ₃ 0.01	KNO ₃ 60
KNO ₃ 50		
CH ₃ COOK 110		
CaCl ₂ 0.65	Ca(NO ₃) ₂ 2.4	K ₂ SO ₄ 0.30
MgCl ₂ 0.72	Mg(NO ₃) ₂ 2.6	K ₂ Cr ₂ O ₇ 0.63
MgSO ₄ 0.81	Pb(NO ₃) ₂ 2.4	
AlCl ₃ 0.093	Al(NO ₃) ₃ 0.067	K ₃ [Fe(CN) ₆] 0.08
$\frac{1}{3}$ Al ₂ (SO ₄) ₃ 0.096	La(NO ₃) ₃ 0.069	
Al(NO ₃) ₃ 0.095	Ce(NO ₃) ₃ 0.069	

10 微粒子系での電気二重層と分散・凝集

10.5 電解質効果

- 分散・凝集に対する電解質の効果

1) 無関係塩
吸着しない無機イオンはSchulze-Hardyの法則に従う。

2) 界面活性剤イオン
吸着して ζ 電位を変え、 V_R を大きく変える。

3) 有機イオン、錯イオン
吸着により ζ 電位を変える。表10.2のCH₃COOKなど。

4) 電位決定イオン
強い吸着により ζ を著しく変える。AgIゾルのAg⁺など。

10.6ヘテロ凝集、10.7非水系界面電気現象と分散・凝集は省略

10 微粒子系での電気二重層と分散・凝集

10.4 凝集速度

凝集した2粒子を1個と数え、不可逆凝集とする。

急速凝集のときの速度定数を k'_0 とおくと、

$$k'_0 = 8\pi Da$$

(Smoluchowskiの拡散律速の理論)

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta a}$$

(Einstein-Stokesの式)

半減期 $t_{1/2}$ は、(10.19) ↓

$$t_{1/2} = \frac{1}{k'_0 N_0} = \frac{3\eta}{4kTN_0}$$

$$-\frac{dN}{dt} = k'N^2 \quad (10.15)$$

k' : 凝集速度定数

$$\frac{1}{N} - \frac{1}{N_0} = k't \quad (10.15)'$$

N_0 : 初期粒子数

積分

$$k'_0 = \frac{4kT}{3\eta} \quad (10.18)$$

[問題1] 半減期 $t_{1/2}$ を、式(10.15)'で $N=N_0/2$ とおいて求めよ。

[問題2] 水中、25℃で $N_0 = 10^{16}$ とすると、 $t_{1/2}$ は何秒か。

10 微粒子系での電気二重層と分散・凝集

[章末の問題]

- a) 25℃の水中に1 vol%の単分散粒子(半径0.3 μ m)が分散している。この系の急速凝集速度、その半減期を求めよ。

<ヒント> 式(10.18)、(10.19)を使う。

- 上記と同じ粒子系で、 $V_{\max} = 20kT$ のときの緩慢凝集半減期を求めよ。ただし、 $\kappa = 1.5 \times 10^8$ m $^{-1}$ とする。水の粘度(25℃)は、 0.89×10^{-3} Pa·sである。

<ヒント> 式(10.21)を使う。

界面科学 (月曜日2限 [10:40-12:10]) 1号館1階第7講義室

江前敏晴(製紙科学)
12月5日、12日、19日、
1月9日、10日(火)、16日

10 微粒子系での吸着層と分散・凝集

11.2 吸着層の分散・凝集作用

- 疎な吸着層を持つ2粒子が接近して橋かけ凝集
- 高分子量ほど、広がっている(良溶媒)ほど起こる。

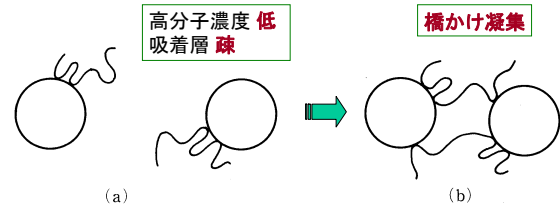


図 11.2 高分子の疎な吸着 (a) の結果橋かけ凝集 (b) が生じる模式図

11 微粒子系での吸着層と分散・凝集

- 電気的効果(電解質)以外に非電気的効果(吸着)
- 高分子非電解質対象(界面活性剤も同様)

11.1 高分子吸着層の特徴

- 分散・凝集では、厚さがあり、不可逆吸着が対象

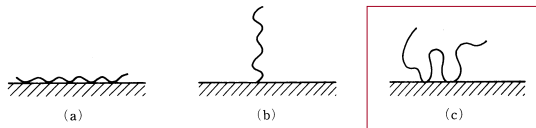


図 7.9 高分子吸着の3つの形態
(a) 水平型, (b) 垂直型, (c) ループ型

11 微粒子系での吸着層と分散・凝集

11.2 吸着層の分散・凝集作用

- 密な吸着層を持つ2粒子は反発
- 重なり部分のセグメント濃度増加→浸透圧、自由エネルギー増加→反発作用

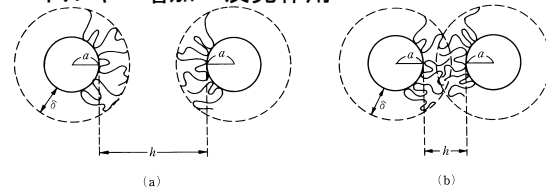


図 11.3 高分子吸着層が密 (a) な結果吸着層の重なり (b) が反発作用を起こす模式図

11 微粒子系での吸着層と分散・凝集

- ループ型吸着[トレイン、ループ、テール]
- 吸着層厚さを δ とする。粒子半径 R (動的光散乱法)と裸の粒子の半径 a との差($\delta = R - a$)

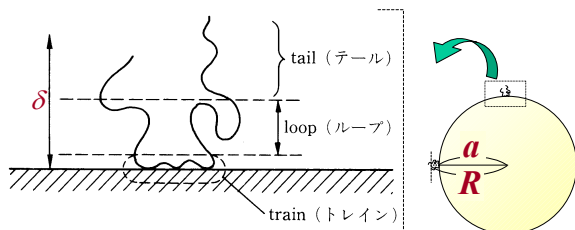


図 11.1 吸着高分子の模式図

11 微粒子系での吸着層と分散・凝集

- 高分子濃度と凝集 (c_0 以下)、分散 (c_0 以上)作用

- 高分子量で、良溶媒(広がる)ほど凝集・分散作用が大きい。
- 濃度0で安定度が W_0 、 $W > W_0$ のとき分散作用、 $W < W_0$ のとき凝集作用

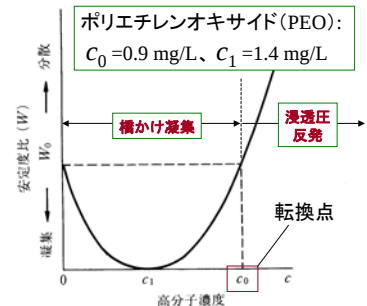


図 11.4 高分子濃度による凝集・分散作用の模式化

11 微粒子系での吸着層と分散・凝集

【章末の問題】 p128

2. 図11.4の曲線は、安定度比(W)の高分子濃度依存性を示している。同じ系(ポリスチレンラテックスに対するPEO)において、PEOの分子量を90万とした場合、この曲線の形はどう変わるだろうか。 c_0 、 c_1 の変化を考慮して、900万の場合と比べて定性的に描いてみよ。
- <ヒント>

11 微粒子系での吸着層と分散・凝集

11.3 枯渴効果

- 非吸着性高分子の場合
- 拡がり平均直径 D と粒子壁間距離 d が、 $D > d$ となると粒子間で高分子は枯渴
- 浸透圧で押され**枯渴凝集**
- 吸着性高分子も吸着が飽和すると枯渴凝集する

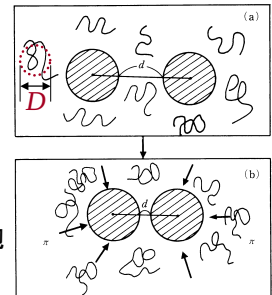


図 11.6 枯渴凝集の原理を示す模式図

11 微粒子系での吸着層と分散・凝集

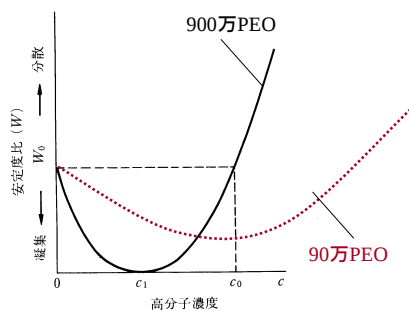


図 11.4 高分子濃度による凝集・分散作用の模式化
縦軸は安定度比を取った。濃度 0 のときの値を W_0 とすると、 $W > W_0$ のとき分散作用、 $W < W_0$ のとき凝集作用。

11 微粒子系での吸着層と分散・凝集

11.4 吸着層と電気二重層の共存効果

- 電気二重層の影響、橋かけ凝集との共存
- 橋かけ凝集が起きる: $\delta > 2/\kappa$, $\delta > h$
- 起きない: $\delta < 2/\kappa$

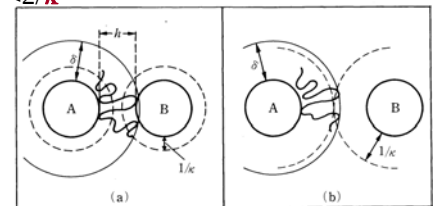


図 11.7 電気二重層と吸着層の共存効果の模式化

11 微粒子系での吸着層と分散・凝集

- 吸着層が密のときの高分子の作用
- 全ポテンシャルエネルギー V は、 $V = V_p + V_A$ (11.1)
- 2δ が大きいと、 $V_{\min}$ が浅くなってよく分散→高分子量、吸着量大、良溶媒で厚くて密な吸着層形成

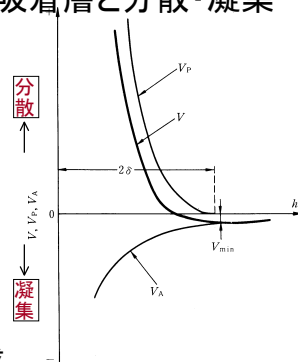


図 11.5 吸着層を持つ2粒子間のポテンシャルエネルギー曲線の1例

10 微粒子系での吸着層と分散・凝集

【章末の問題】 p128

1. 吸着層の厚さ $\delta=5$ nmと実測された高分子を吸着した粒子が水中に分散している。ここへ裸の粒子を加えるとき、KCl濃度を x mM以下にすれば橋かけ凝集が可能である。 x の値を求めよ。ただし、温度は25℃とする。
- <ヒント> $\delta > 2/\kappa$ となるとき橋かけ凝集が起きる。25℃では、式(9.9)が使える。

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{0.3}{z\sqrt{c}} \text{ (nm)} \quad (9.9)$$

11 微粒子系での吸着層と分散・凝集

11.5 粒子間力、表面間力の直接測定

- 表面間力(大粒子間の単位面積当たりの力)測定を、カンチレバー、ピエゾ素子、レーザーで。
- F は $\exp(-h)$ に比例(DLVO理論の証明)

$$F = -\frac{dV}{dh}$$

$$F \propto \exp(-\kappa h)$$

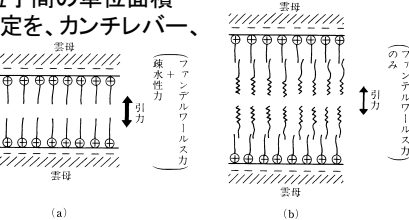


図 11.8 雲母表面の吸着層の配向による表面力の違い(直接測定による)
(a) 疎水基の対向, (b) 親水基の対向
最外分子層の性質が粒子間力を決める。
疎水基 酸化エチレン基

12 微粒子の運動と光学的性質

- 粘度 η の媒質中を速度 v で沈降する時に受ける抵抗の摩擦係数 f は、

$$f = 6\pi a \eta \quad (12.3) \quad [\text{Stokesの法則}]$$

代入すると、

$$4/3\pi a^3(\rho - \rho_0)g = 6\pi a \eta u$$

$$u = \frac{2}{9} a^2 (\rho - \rho_0) g / \eta \quad (12.4) \quad [\text{Stokesの式}]$$

界面科学

(月曜日2限 [10:40-12:10])

1号館1階第7講義室

江前敏晴(製紙科学)

12月5日、12日、19日、

1月10日(火)、16日

12 微粒子の運動と光学的性質

B. ブラウン運動

- 不規則な熱運動であり、時間 t で x 軸方向へ動く距離の平均 $\bar{x}$ は、 D を粒子の拡散係数とすると、

$$\bar{x} = (2Dt)^{\frac{1}{2}} \quad (12.5)$$

Einsteinのブラウン運動の式

$$D = \frac{kT}{f} \quad (12.6)$$

式(12.3)より

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta a} \quad (12.6)'$$

Einstein-Stokesの式

$$\bar{x} = \left(\frac{RTt}{3\pi\eta a N_A} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (12.7)$$

12 微粒子の運動と光学的性質

12.1 微粒子の運動

- 重力による下降運動とブラウン運動

A. 沈降

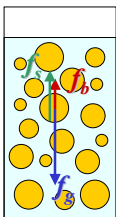
- 密度 ρ_0 の媒質中にある、密度 ρ で半径 a の粒子に作用する力は、重力 f_g 、浮力 f_b と沈降速度 u に比例する抵抗力 f_s である。

$$f_g = 4/3\pi a^3 \rho g, \quad f_b = 4/3\pi a^3 \rho_0 g, \quad f_s = fu$$

ここで f は摩擦係数である。

- 粒子の沈降速度が一定となると、力がつりあうので、

$$4/3\pi a^3 \rho g = 4/3\pi a^3 \rho_0 g + fu \quad (12.1)$$



12 微粒子の運動と光学的性質

【章末の問題】 p133

- 25℃の水中で半径1 nmの球状粒子が1秒間に動く平均距離を求めよ。
<ヒント> 式(12.7)を使う。

$$\bar{x} = \left(\frac{RTt}{3\pi\eta a N_A} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (12.7)$$

12 微粒子の運動と光学的性質

C. ブラウン運動と沈降

- 沈降するか拡散するかは粒子径に依存
- 粒子が沈降したときの体積を沈降体積 V_s という

分散系では V_s 大 凝集系では V_s 小

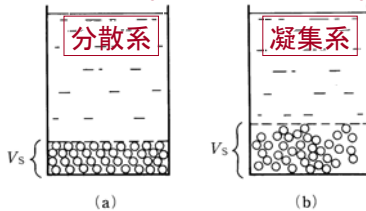


図 12.1 粒子系の沈降体積 (V_s)

13 ゲル及びゾルーゲル変化

- 液状コロイド＝ゾル、ゾルが流動性を失ったもの＝ゲル

13.1 ゲルの分類

A. 含水度からの分類 (粒子間の力の強弱による分類)

- 1) コアゲル＝微粒子ののり状の沈殿状態
- 2) ゼリー(ゲル)＝ゾル全体が多量の液を含む塊。豆腐、プリンのような弾性を示す。狭義のゲル。
- 3) キセログェル＝ゼリーが乾燥した塊。かさかさの寒天など。

B. 粒子の種類からの分類 (高分子、ミセル、微粒子)

- 1) 高分子ゲル＝筋肉、豆腐など。ゲルの多くが属する。
- 2) ミセル(界面活性剤ゲル)＝濃いセッケン水が作るゲル。
- 3) 無機ゲル＝シリカゾル中のシリカが橋かけ。弾性ゲル。

12 微粒子の運動と光学的性質

12.2 光学的性質

- コロイドに横から光を当てると光路が見える現象をティンダル(Tyndall)現象といい、その光をティンダル光という。

- コロイドでは色は物質固有ではない

I_0 : 入射光の強さ、 I : 透過光の強さ、 l : セルの厚さ、 ε : 吸収係数、 τ : 濁度、とすると、

$$\ln \frac{I_0}{I} = (\varepsilon + \tau)l \quad (12.8)$$

$\tau=0$ のときLambertの式、 $\varepsilon=0$ のときTyndallの式となる。

$$\varepsilon = \pi N a^2 Q_A \quad (12.9)$$

$$\tau = \pi N a^2 Q_S \quad (12.10)$$

N : セル中の粒子数、 a : 粒子半径、 Q_A : 吸収因子、 Q_S : 散乱因子

13 ゲル及びゾルーゲル変化

13.2 ソルーゲル変化ーゲルの生成

A. ずり力によるゾルーゲル変化

- 疎液媒質中の濃厚分散系は粒子が凝集し網目形成
- ゲル化の遅い系を振とう→速くゲル化(レオペクシー)

- ゲルを激しく振とう
→網目構造破壊
→ゾル
(チキソトロピー or ずり流動化)

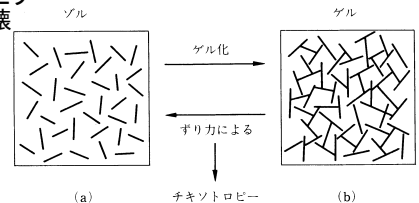


図 13.1 ソルーゲル変化の模式図

12 微粒子の運動と光学的性質

- 粒子1個当たりの吸収係数 ε および濁度 τ の粒子半径・波長依存性

- (a) 粒径小では、吸収の波長変化大きい→色鮮やか
散乱小→透明
- (b) 粒径大では、散乱が大きい→濁ってくる。

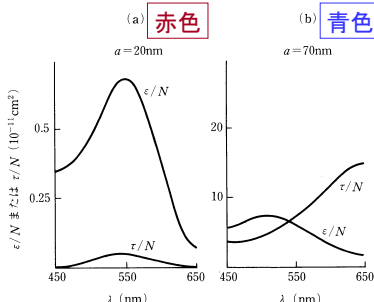


図 12.2 2種の金コロイドの吸収(ε)と散乱(τ)の波長変化
(H. C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles*, Wiley (1957))

13 ゲル及びゾルーゲル変化

13.2 ソルーゲル変化ーゲルの生成

A. ずり力によるゾルーゲル変化

- 親液媒質中の濃厚分散系にずり応力→硬くなる
(ダイラタンシー or ずり粘調化)
- ずり方向 x の相対速度: τ

$$\tau = \frac{dx}{dt}$$

$$\eta = \frac{f}{\tau}$$

- 粘度: η

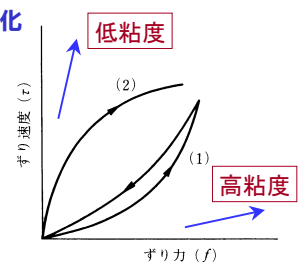


図 13.2 チキソトロピー (ずり流動化) (1) とダイラタンシー (ずり粘調化) (2)

13 ゲル及びゾルーゲル変化

13.2 ゾルーゲル変化ーゲルの生成

B. 温度によるゾルーゲル変化

- 1) タンパク質変性＝ゆで卵。アルブミン分子の球状構造がほぐれて糸状に変わり、絡み合ってゲル化。
- 2) 糸状高分子の水素結合＝ゼラチン、寒天。低温でゲル、高温でゾルの可逆性。分子運動⇔水素結合形成

C. 添加剤によるゾルーゲル変化

- ・水ガラス(ケイ酸ナトリウム Na_2SiO_3 水溶液)+酸
→シリカゾル→酸性で放置→ SiO_2 の橋かけ構造
→水を含む弾性ゲル→水洗乾燥→シリカゲル
- ・大豆タンパクゾル+ MgCl_2 →豆腐
- ・ポリスチレン(線状)+ビニルベンゼン→共有結合橋かけ
→溶媒膨潤→弾性ゲル

13 ゲル及びゾルーゲル変化

13.3 ゲルの構造と物性

B. 膨潤ーキセロゲルからゼリーへ

- ・キセロゲルが膨潤しゼリー化。有限膨潤と無限膨潤。
- ・ゲル中に含まれる水分を超臨界乾燥して得られるキセロゲルはエアロゲル(aerogel)と呼ばれる。

13.4 ゲルの構造と物性

A. ゾルーゲル法によるセラミックスの製造

B. 高分子ゲルの開発と応用

- ・親水性の橋かけ3次元高分子は、**ヒドロゲル**と呼ばれる。

13 ゲル及びゾルーゲル変化

13.3 ゲルの構造と物性

A. ゲルの構造

- ・網目構造の強さ←粒子形状、粒子間力、溶媒親和性
- 1) 不安定な構造＝棒状、板状粒子。粒子間力で作るゲル。
チキントロピー、無限膨潤、水酸化アルミニウムなど。
- 2) 準安定な構造＝粒子(高分子が多い)間で水素結合。
ゲルは弾性。タンパク質、ゼラチンなど。
- 3) 安定な構造＝高分子が共有結合。有限膨潤。濃厚シリカゲル、橋かけポリスチレンゲル
- ・界面活性剤のミセルゲルでは、棒状ミセル、層状ミセルの液晶が、ある温度以下でミセルの運動が低下して絡み合いゲルとなる。温度に対し可逆的。

界面科学

(月曜日2限 [10:40-12:10])

1号館1階第7講義室

江前敏晴(製紙科学)

12月5日、12日、19日、

1月10日(火)、16日

13 ゲル及びゾルーゲル変化

13.3 ゲルの構造と物性

A. ゲルの構造

- ・棒状ミセルが発達して、ひも状になり、絡み合ってゲルとなる。

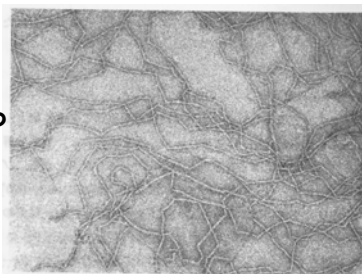


図 13.3 ひも状ミセルの電子顕微鏡写真
臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB, 10^{-3} M)
+サルチル酸ナトリウム (1:1)

14 エマルションと泡

- ・エマルション＝微小**液滴粒子**が液体媒質中に分散
- ・気泡分散系(泡)＝微小**気泡粒子**が液体中に分散
- ・エマルションは不安定⇔マイクロエマルションは安定

14.1 エマルションの生成

- ・Water/Oil/乳化剤(界面活性剤)
- ・W/O (Water in Oil) 型とO/W (Oil in Water) 型
- A. HLB概念とHLB値
- ・乳化剤の役割は油/水の界面張力を低下させること。
- ・油の種類によって親和性の高い乳化剤を選択
- ・Hydrophil-Lipophil Balance(親水・親油バランス、HLB)

14 エマルションと泡

14.1 エマルションの生成

A. HLB概念とHLB値(0~20)

- ・ (例)グリフィン法: $HLB値 = 20 \times (\text{親水部の式量の総和} / \text{分子量})$

HLB値	性質と用途
1-3	水にほとんど分散せず、消泡剤など
3-6	一部が水に分散し、W/O型エマルションの乳化剤
6-8	水に分散、W/O型エマルションの乳化剤、湿潤剤
8-10	水に安定に分散、乳濁、湿潤剤やO/W型エマルションの乳化剤
10-13	水に半透明に溶解し、O/W型エマルションの乳化剤
13-16	水に透明に溶解し、O/W型エマルションの乳化剤、洗浄剤
16-19	水に透明に溶解し、可溶化剤

14 エマルションと泡

14.2 エマルションの不安定化

B. 凝集

- ・ 固体分散系と同様
- ・ 凝集防止→電気二重層or吸着層間の反発を利用 = **ゼータ電位大・連続相水溶液の塩濃度小**

C. 合一

- ・ 液滴間の吸着膜が離脱し、液滴が付着合一→油相と水相に分離

14 エマルションと泡

14.1 エマルションの生成

B. 乳化方式

・ 機械的方法

- 衝撃力又はすり力、高圧ホモジナイザー 0.5 μm以下

・ 物理化学的方法([例] 転相温度法)

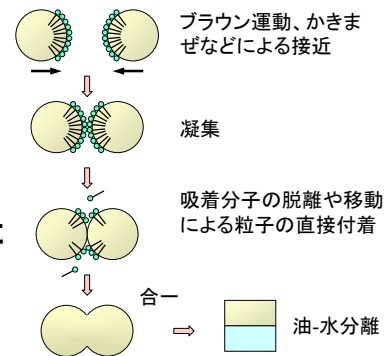
- 界面活性剤の曇り点以下で乳化(W/O)→冷却→O/Wエマルションに変化(**転相**)して安定
- **転相** = O/W型とW/O型との間を移り変わる現象

14 エマルションと泡

14.2 エマルションの不安定化

C. 合一

- ・ 液滴間の吸着膜が離脱し、液滴が付着合一→油相と水相に分離



14 エマルションと泡

14.2 エマルションの不安定化

A. クリーミング

- ・ O/Wエマルションでは、密度が油<水であり油滴が浮上
- ・ 油滴は水膜で隔てられているので、かき混ぜれば再分散

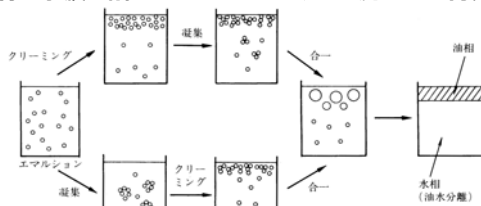


図 14.1 エマルション破壊の過程

14 エマルションと泡

14.2 エマルションの不安定化

凝集と合一の防止

1) 吸着膜の溶媒和

- ・ **水和**の場合(非イオン性界面活性剤の長い親水基への水和など)特に有効→O/Wの安定化

2) 吸着膜の内分子の吸着安定化

- ・ 凝集液滴にすり力・圧縮力→乳化剤分子の脱離防止→適切なHLB値

3) 吸着膜への粘弾性付与

- ・ 高分子吸着膜は粘弾性をもつ→HLB値の適切な高分子の選択の困難→界面活性剤との併用
- ・ 卵黄のアルブミンはマヨネーズの乳化剤

14 エマルションと泡

14.2 エマルションの不安定化

凝集と合一の防止

- 4) 吸着膜or液滴周辺に液晶構造、ゲル構造形成
- 界面活性剤単分子層では合一の防止困難→液晶構造、ゲル構造を作ると防止効果

D. オストワルド熟成

- 過飽和溶液から析出した微粒子→小粒子消滅/大粒子成長(オストワルド熟成)→油がわずかでも水に溶けるとエマルションでも発生
- 溶解度小、水相の粘度大→起きにくい

14 エマルションと泡

14.4 多層エマルション

- 液滴の中にさらに液滴(W/O/W, O/W/O)
- 2段乳化法
 - HLBの低い(約4)非イオン界面活性剤で一次乳化、高い(約16)ものでさらに二次乳化→W/O/W
 - DDS(Drug Delivery System)の1つ

14.5 泡の生成と安定性

- 単一気泡と泡沫系(単に泡ともいう)
- 起泡剤(界面活性剤)を使う。
- 泡の安定性
 - 気泡間の液体は重力によって流下し、気泡が接近→膜の薄化

14 エマルションと泡

14.3 解乳化

- 解乳化(demulsification)=エマルションを破壊すること

A. 乳化剤の機能低下

- 温度変化
 - 非イオン性界面活性剤の溶解性低下
 - O/Wエマルションは転相温度付近で不安定
 - 凍結
- 塩添加
 - O/Wエマルションは一般に電荷を持つので凝集・合一
- HLB変化
 - HLBの大きく異なる界面活性剤を添加(HLBの加成性)

14 エマルションと泡

14.5 泡の生成と安定性

- 泡の安定性
 - 膜の薄化 (a) → (b)、平面AB、A'B'と曲面BC、B'C'
 - 3つの作用
 - 重力による液の流下、(2) AB、A'B'間の電気二十層間の反発、(3) プラトー領域Pに作用する毛管圧→BC、B'C'は曲面であり、AB、A'B'の平面部分に比べ減圧→P部分へと流れる。
 - 薄化の促進←(1)+(3)>(2)
 - シャボン玉の膜厚

14 エマルションと泡

14.3 解乳化

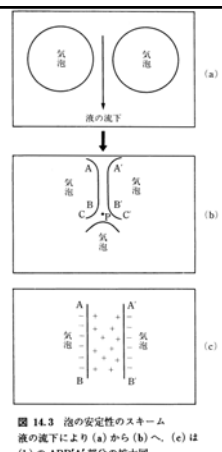
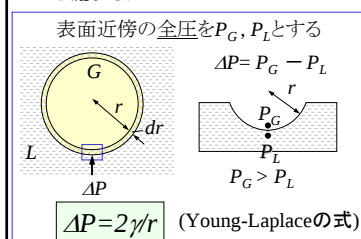
B. クリーミング促進

- 遠心力付与
 - 液滴と連続層の分離が促進
- 電圧印加
 - 直流電圧では液滴は電気泳動して電極に付着
- 合一促進
 - HLBの大きく異なる界面活性剤を添加(HLBの加成性)

14 エマルションと泡

14.5 泡の生成と安定性

- プラトー領域Pに作用する毛管圧→BC、B'C'は曲面であり、AB、A'B'の平面部分に比べ減圧→P部分へと流れる。



14 エマルションと泡

14.6 消泡—抑泡と破泡

- 界面活性剤水溶液にシリコン油(ケイ素樹脂)を入れると振り混ぜても泡立たない→**抑泡**(吸着速度遅い)
- 界面活性剤水溶液にヘキサノールをたらすと泡が消える→**破泡**(吸着力が強い)

14 エマルションと泡

【章末の問題】 p149

1. 水と油を体積比1:0.2の割合で混合し、油滴半径 $1\ \mu\text{m}$ のO/Wエマルションを作りたい。水と油の全量を 100cm^3 とすると、乳化剤分子が油・水界面に密な単分子膜吸着層を作るために最低必要な界面活性剤は何molか。ただし、界面活性剤の油・水界面の占有面積は $0.20\ \text{nm}^2$ とする。