

用語解説(44)

『身近な界面現象』

横山 浩・松村 英夫

電子技術総合研究所分子物性研究室
〒305 つくば市梅園 1-1-4

チンダル現象 (Tyndall Phenomenon)

朝もやの中に差し込む木漏れ日が、幾条もの光の束となって見える光景は、いかにもすがすがしいものである。これは、空気中の微小な水滴によって、太陽光線が散乱されることによるものである。水滴に限らず、コロイド粒子は一般に、光の波長と同程度の大きさになると、光を強く散乱するようになる。この現象は、エアロゾルからの光散乱に注目した 19 世紀イギリスの物理学者 J. Tyndall にちなんで、チンダル現象と呼ばれている。

微粒子による光散乱の理論は、レーリーをはじめ、ミー、デバイらの研究により、今世紀の初頭には原理的にほぼ完成された。光の波長より小さな粒子による光散乱を、とくにレーリー散乱といい、波長より大きな粒子によるミー散乱と区別する。チンダル現象では、入射光と散乱光のエネルギーの差は、粒子の熱運動に伴う 10^{-9} eV 程度の微小なドップラー・シフトのみであり、この意味で、準弾性散乱と呼ばれることがある。

散乱の強度と偏光状態およびその角度分布は、粒子の大きさと形状に強く依存する。1 粒子あたりのレーリー散乱の強度は、粒子の体積の 2 乗に比例して増大し、前方散乱の割合が増加する。これから、物質一定の条件下で、N 個の分子からなるコロイド粒子が分解して気体になると、散乱強度は N 分の 1 に減少することになる。人類にとって、これは非常に幸せなことで、仮にコロイドでも気体でも散乱強度が不変ならば、我々は朝といわず常に霧の中に暮らしてはならなかったはずである。

散乱強度は、また、光波長の 4 乗に逆比例し、これが昼間の青空の原因となっている。大気圏に入射した太陽光は、空気や空気中の塵により散乱されるが、この逆 4 乗則のために、波長の短い青い光が全天から最も強く散乱されて、我々の目に届くのである(図 1)。空の青さは間接照明という訳である。同様に、夕日が赤く見えるのは、太陽光の青成分が、地表近くの塵などにより散乱されてしまい、赤成分が相対的に強くなるためである。

チンダル現象は、散乱の角度依存性およびエネルギー・シフトに基づいて、コロイド粒子の粒径および形状測定に広く利用されている。

乳化 (Emulsification)

エマルジョン (牛乳やマヨネーズなどが代表例) を作

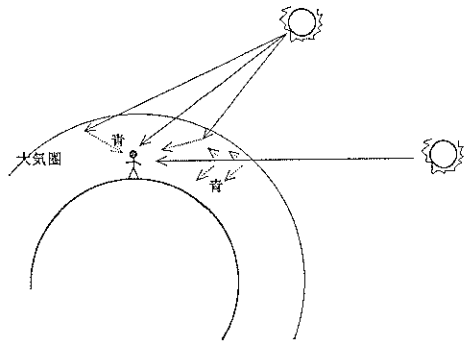


図 1 チンダル現象による青空と夕焼け。

製することを乳化という。エマルジョンとは本質的に混合しない 2 種類の液体から成る分散系である。一方は液状粒子となり、他方は連続媒質となる。

液状粒子の大きさはおよそ $0.1\text{--}10\ \mu\text{m}$ である。エマルジョンは熱力学的に安定な状態にないで、時間とともに相分離を起こす。例えば、サラダドレッシングのように、水と油を振とう攪はんして混合しただけですぐに相分離を起こす。このため、安定なエマルジョンを調製するためには、2 種類の液体が接する界面の界面自由エネルギーを低下させるなどの操作が必要となる。一般的には、第三の成分を加え界面を安定にする。この目的に利用される物質を乳化剤と呼ぶ。乳化剤として用いられている物質を大きく分類すると、界面活性剤、天然物、微粉末固体に分かれる。これらの物質はエマルジョン粒子界面の自由エネルギーを下げるだけでなく、粒子間の相互作用の結果生ずる凝集、合一を防ぐ作用を持つものもある。例えば、機械的に強い界面膜の形成 (タンパク質で安定化された粒子)、静電的反発力の増加 (イオン性界面活性剤で安定化された粒子) などもエマルジョンを安定化させる。また、乳化法には機械的乳化法のほか、電気乳化法や超音波分散法がある。

毛管現象 (Capillarity)

ガラスの毛細管を水面に差し込むと、水が管中を上昇して、本来の水面よりいくぶん高い所で落ちつく(図 2、ちなみに、水に半径 1 mm のガラス管を立てると、1 cm ほどの液面上昇が見られる)。これを毛管現象という。この現象は、レオナルド・ダ・ビンチにより最初に認められたと伝えられるが、本格的な研究は、流体力学が確立された 17 世紀も後半にいたって、流体力学上の一つの矛盾として注目されたことに端を発している。

毛管現象は、典型的な界面現象の一つで、液体の表面張力の手軽な測定法として利用される。液体の上昇 (又は下降) する高さ h は、液体の表面張力 γ 、液体とガラスとの接触角 θ 、液体の密度 ρ 、およびガラス管の半径 r によって決まり、管壁での力の釣合からほぼ次のように与えられる。

$$h = 2\gamma \cos \theta / r \rho g$$

g は重力加速度。これから、径の知られたガラス管について、接触角と液面の高さを測定することによって、表

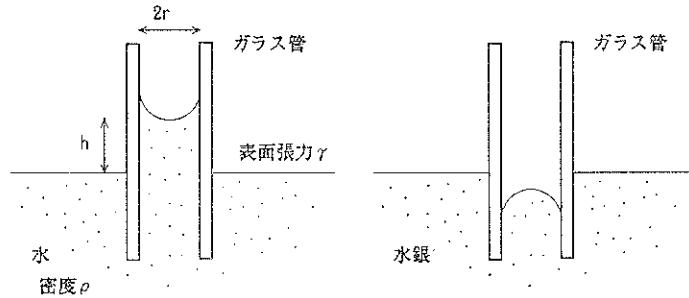


図 2 毛管現象。水はガラスを良く濡らすので、ガラス管を上昇し、水銀は濡らさないで、ガラス管により逆に押し下げられる。

面張力が求められる。

上の式からは、表面張力が大きいほど液面上昇が大きくなるように思われるが、実際には、接触角も表面張力とともに変化するために、多くの場合、逆に、表面張力が小さいほど h が大きくなる。水銀の場合は、この一例で、表面張力は水のほぼ 7 倍で約 500 mN/m だが、ガラス壁面を濡らさない ($\theta \sim 140^\circ$) ため、液面は下降する。

日常生活でも、毛管現象の例は枚挙にいとまがない。例えば、洗濯をするときに、なぜ洗剤を使うのか。汚れを落とすためには、何はともあれ水が繊維の間に浸透しなくてはならない。ここで洗剤は、汚れに付着して水との接触角を小さくするとともに、水の表面張力を下げて、毛管現象による水の浸透を助けているのである。また、洗濯物を干したときに、綿よりポリエステルシャツが早く乾くことはよく経験することである。これは、綿が水に対する濡れ性が優れているために、毛管現象によって多量の水分を吸収する (h が大きい) ことと、毛管凝縮現象によって、繊維間の水の蒸気圧が、通常のバルクの水の蒸気圧に比べて低下することがその原因である。一方、先端技術でも毛管現象は重要である。電子機器の洗浄に、フッ素系液体が頻用されている。これは、フッ素系液体が化学的に不活性であると同時に、水の 1/4 程度の非常に小さな表面張力しか持たないために、細かな隙間にも容易に入り込み、効果的に半田フラックスなどを取り去れることによるもので、毛管現象の性質をうまく利用した例である。

フローテーション (Flotation)

浮遊選鉱と訳されることから分かるように、比重からは本来沈んでしまうような物体が、液体の表面張力の助けにより表面に浮く現象をいう。一円硬貨を静かに水面に置いて、表面に浮かせるという遊びができるのも、また、水澄ましに油の水面にあの細い足で立っていられるのも、フローテーションのおかげである。

水より比重の大きな物体が水面で安定であるためには、図 3 に示したように、表面張力が、重力と浮力の合力と釣り合う必要がある。この条件は、物体の体積と比重を V, ρ 、水の比重と表面張力を ρ_w, γ 、物体と水との接線の長さを C 、接線での液面の勾配を α とすると、

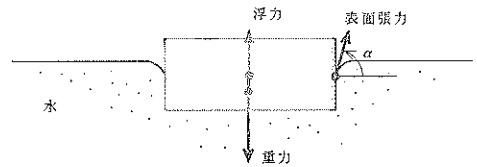


図 3 フローテーションの原理。

$$\gamma C \sin \alpha > V(\rho - \rho_w)g > 0$$

で与えられる。したがって、物体は疎水性である方が好都合である。また、通常、 C は $V^{1/3}$ のオーダーであるから、浮く物体の体積には上限が存在し、普通の鉱石を考えると、径にして 1mm 程度の大きさになる。

浮遊選鉱は、鉱物片の水面での安定性の差を利用して有用鉱物の選別を行う手法で、金、ニッケル、マンガンをはじめとする種々の鉱物に広範に応用されている。実際には、図 4 のように、粉碎した鉱石を懸濁した水に底から気泡をたて、目的とする鉱物片のみを気泡に付着させて水面に移動させ、捕集する。この際、選択性、効率を向上させるために、鉱物片の表面に吸着して疎水性を高める捕集剤 (イオン性両親媒物質でゼンセットが代表的)、気泡の発生を助け安定性を高める起泡剤 (パイン油、アルコールなど)、さらに捕集剤の吸着を制御する

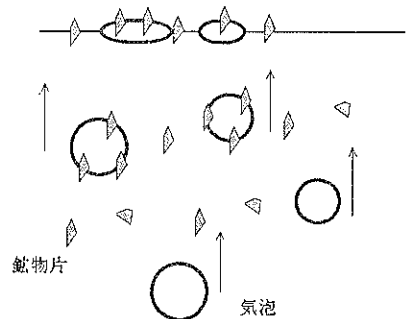


図 4 浮遊選鉱法。

— TECHNICAL TERMS (44) —

物質を添加するが、それらの選定は経験的な要素が極めて強い。

高分子ミクロスフェア (Polymer Microsphere)

一般には合成高分子化合物の微粒子やその水中分散系を高分子ミクロスフェアと呼ぶ。また、合成ラテックス、高分子ラテックスとも呼ばれる。最もポピュラーなのはポリスチレンラテックスである。

高分子ミクロスフェアの粒子直径は $0.01 \sim 1000 \mu\text{m}$ で、内部構造はゲル状、結晶状のものがある。表面もフラットなものから凸凹のものまで様々である。これらの大きさや形状はその調製方法によりきまる。例えば、乳化重合法では直径 $0.1 \mu\text{m}$ 程度のものが、ソープフリー

重合法では $1 \mu\text{m}$ 程度のものができる。応用としては、接着剤、水性塗料、繊維加工剤、臨床検査試薬、電子顕微鏡用標準粒子など用途は広い。ソープフリー重合法で調製されるラテックスはその表面がクリーンであるため、粒子表面へ機能性を持つ基や分子を付加し、機能性微粒子の作製が行われている。また、無機微粒子との複合化による機能性微粒子の作製も行われている。これまでに、シリカ、チタニア、フェライト等とラテックスの複合ミクロスフェアが作製されている。また、ラテックスの濃厚分散系は、結晶構造に類似した3次元粒子配列をとることがあり、相転移、分子間力(粒子間力)などに関連した基礎科学の問題の研究のためのモデル系としても利用されている。