

# 用語解説(22)

## 『基礎理論(6)』

### —コロイド安定性の理論—

#### 運 精

筑波大学名誉教授 〒203 東久留米市南沢 5-15-3

#### 表面電位と電位決定イオン

コロイド粒子が表面電荷を持つと、そこに電位が生ずる。これを表面電位 ( $\psi_0$ ) という。表面電荷発生の原因は、表面におけるイオンの吸着と放出である。この吸着・放出の中で、最も重要なものは電位決定イオン (PDI) のそれである。PDI の粒子表面における電気化学的ポテンシャル ( $e\psi_0 + \mu_0$ ) の化学的部分  $\mu_0$  は常に一定である。つまり、イオンの吸着量に無関係である。吸着平衡の式は

$$e\psi_0 + \mu_0 = \mu_c + kT \cdot \ln C$$

で、左辺は表面における PDI の電気化学的ポテンシャル、右辺は液中での電気化学的ポテンシャルである。 $\mu_0$  は標準化学ポテンシャルで、勿論一定である。ゆえに、

$$e\psi_0 = (\mu_0 - \mu_c) + kT \cdot \ln C$$

と書くと、 $(\mu_0 - \mu_c)$  は一定だから  $e\psi_0$  は  $C$  のみの関数となる。つまり、粒子の表面電位は、PDI の濃度  $C$  によって決定される。これが電位決定イオンと言われる理由である。PDI の場合は、そのある濃度  $C_0$  で、表面電荷がゼロとなる。この時の濃度を zero point of charge という。

ここでもう一度、注意しておきたいのは、PDI と普通のイオンの間の吸着挙動の違いである。 $\mu_0$  が一定という条件のもとで行なわれる吸着は、むしろ“折出”というべきである。例えば金属電極の上は、その金属イオンが析出するような現象で、この場合、 $\mu_0$  は析出量に関係なく一定である事は明らかである。PDI によって表面電位が決定される系は例えば、 $AgI$  ゾルとか、種々の酸化物ゾルである。このような時、 $Ag^+$ 、 $I^-$  イオンや  $H^+$ 、 $OH^-$  イオンの吸着、放出は  $\mu_0$  一定の条件のもとで行なわれる。これに対し普通の場合、例えば、界面活性剤イオンの時は、 $\mu_0$  は吸着量の関数であり、吸着量は液中の活性剤濃度  $C$  の関数である。上に述べた平衡の式において  $\mu_0$  が  $C$  の関数になるので  $C$  と  $\psi$  の関係は複雑となる。それだけではなくこの系に無関係電解質を加えると、電気2重層の容量が増大するので  $\psi_0$  は低下する。この時、 $\mu_0$  が一定ならば、PDI の吸着が進んで、 $\psi_0$  はもとの値を回復するが、 $\mu_0$  が吸着量の関数であれば、この回復には行なわれない。つまり、 $\psi_0$  は無関係電解質の添加で変わる事になり、 $C$  の一意的な関数ではなくなる。界面活性剤イオンは確かに、粒子表面に電荷を与え、且つ、それによる電位は活性剤の濃度の関数である。それでも電位決定イオンと言われない理由がここにある。

#### 電気2重層と、その間の相互作用

荷電を持ったコロイド粒子の周囲には対イオンが集まって(同符号イオンは逃げ去っているが)イオン雰囲気をつくる。こうして、粒子は正負の荷電からなる鞘で包まれる。つまり電

気2重層を持つ事になる。この雰囲気は粒子から遠ざかるに従い、急速に希薄になる。雰囲気の中における電位分布(イオン濃度分布ではない)は距離の指数関数で減少し、近似的には  $\psi_0 \exp(-\kappa r)$  で表わされる。ただし、

$$\kappa = (8\pi n_0 e^2 v^2 / \epsilon k T)^{1/2}$$

ここに  $n_0$  はイオン濃度 ( $=NC/10^3$ )、 $e$  はプロトンの電荷、 $v$  はイオンの価数である。 $\kappa^{-1}$  は電気2重層の厚さと言われる量である。系の電解質濃度  $C$  (PDI と無関係イオン濃度との総和)が増加すると、イオン分布が密になるので  $\kappa^{-1}$  の値は減少する。つまり2重層は薄くなり、電位は急速に減衰する。また、イオンの価数(影響が強いのは対イオン)が増加しても同じ効果が表れる。このような電気2重層をもった2つの粒子が相互に接近するとイオン雰囲気が重なり合い、その結果粒子間には遠達性の斥力が発生する。これが常に斥力になる理由は、“粒子間に集められた対イオンの浸透圧”が粒子を斥けようとし、“近づけようとする電気力”に打ち勝っているためである。粒子間に濃厚に貯まった対イオンは電場により逃げないように保持されている。つまり電場が半透膜の役目を果たしているのである。イオン雰囲気の厚さが斥力の作用範囲を決定する。故に、 $C$  が高ければ作用距離は短く、 $C$  が低ければ遠距離まで作用する。この力のポテンシャルも、ほぼ指数関数的に減衰する。立方体型の粒子が、非常に小さな距離  $D$  で向かい合った時のポテンシャルは

$$V_R = (64 \pi n_0 k T / \epsilon)^2 \exp(-\kappa D)$$

ここに、 $r$  は  $\tanh(v e \psi_0 / 4 k T)$  である。

#### van der Waals 力

コロイド粒子間にはある種の引力が作用している。それは量子力学における分散力、つまり van der Waals 力と同類の力である。この力は準古典的な解釈で一応理解できる。2つの原子があると、一方の原子の中の電子の揺動により生じた双極子電場が、他の原子の中の電子雲を分極させ、その分極によってできた電場が元の原子の双極子に作用し、その結果2つの原子の間に引力が作用するようになる。この作用が、2つの粒子を構成する原子の間にもあるから、この作用の総和が粒子間の引力となる。この力のポテンシャルは、粒子間距離  $D$  が粒径に比べ、遥かに大きい時は、 $D^{-6}$  に比例するが、その逆の場合(コロイド系の凝集を議論する時など)には  $D^{-2}$  に比例する。

上に述べた、準古典的な解釈は定性的なものである。粒子が固体や液体のように密度の高い凝縮相であるときは、Lifshitz の理論により取り扱われる。厳密を要するとき以外は定性的な理論で十分である。また距離が大きくなると、遅滞効果により、ポテンシャルの減衰は、より早くなるが、コロイド安定性を論ずる時には、この効果は、考慮する必要はない。この力のポテンシャルはべき関数であり、電気2重層のポテンシャルが指数関数的に減衰するのは対象的である。そして、如何なる場合でも、後者よりも遠距離まで作用する。しかし、遠距離においてはこの力は非常に弱いので実際的な影響力はない。

#### Hamaker 定数

粒子間引力の強さを表わす定数である。2つの原子間の van der Waals 力のポテンシャルを  $\lambda/D^6$  なる式から2つの粒子間に作用する引力ポテンシャルを計算すると、例えば、板の厚さに比べ板間の距離  $D$  が遥かに小さい時には  $V_A = A/48\pi D^3$  で与えられる。この時  $A = \pi^2 q^2 \lambda$  となり、 $q$  は粒子物質 1cc 当たりの原子数である。この  $A$  なる量が Hamaker 定数である。これは粒子の形に関係しない。このなかで  $\lambda$  が一番重要であり、粒子物質の物性により決まる。近似的な、例えば London の表現によれば、 $\lambda = (3/4)\alpha^2 h \nu_0$  で与えられる。 $\alpha$  は原子の分極率、 $\nu_0$  は原子の特性波長である。Lifshitz の理論によれば

## TECHNICAL TERMS (22)

ば、物質の光吸収のスペクトルで与えられる。Hamaker 定数の大きさは  $10^{-12} \sim 10^{-14}$  erg である。

上に述べたのは真空中でのことで、コロイド系では媒質の影響が重要となり、この定数の値は大幅に変化する。そして下の式であたえられる。

$$A = A_{11} + A_{22} - 2A_{12}$$

$A_1$  は 1-物質粒子間の、 $A_{22}$  は 2-物質の粒子間の  $A_{12}$  は 1-物質粒子と 2-物質粒子間の Hamaker 定数である。 $A$  の値は常に正である。

### DLVO の理論

コロイド系の安定性を、粒子間に働いている斥力（電気 2 重層の相互作用からくる）と、van der Waals 力の引力との拮抗により説明する理論である。2つの力の合成ポテンシャルは、

$$V = V_R + V_A = 64 nkT/\epsilon r^2 \exp(-\kappa D) - A/48 D^3$$

で与えられる。このポテンシャル曲線はコロイド系の電解質濃度 ( $C$ ) が低い間は高い極大を持つので、熱運動を行なっている粒子はその山を越えて接近することができない。そのため粒子は凝集することがない。つまりコロイド系は安定である。 $C$  が高くなると、斥力範囲は狭くなるので、引力が優勢となり、合成ポテンシャルの極大の山は低くなる。そしてある濃度で、消失 ( $x$ -軸に接する) し、この為粒子は熱運動により衝突して、急速に凝集する事になる。この時の  $C$  の値が、いわゆる凝析価である。この理論により計算された凝析価は、Schulze-Hardy の 6 乗則をよく説明したので DLVO の理論はその地位を確立した。この理論のもっとも確実、且つ、定量的な検証は、故渡辺 昌により行なわれ、さらに、田井により精密化された“水銀滴の合一実験”により行なわれた。この理論で対象とするのは、典型的な、疎水コロイドである。しかし、複雑な現実系の振る舞いを理解するには、先ず、この理論によって解析

を始めなければならない。つまり、分散系のあらゆる問題を扱うための基礎理論である。

### 保護作用と増感作用

現実のコロイドは種々の“複雑化”因子のため DLVO 理論により予想される様には振る舞わない。それらの因子のうち最も古くから知られているのがこの 2つである。コロイド粒子に親水性（親媒質性）高分子が吸着して、粒子表面を被うと、この吸着層が粒子相互の接近を妨害するので凝集を防ぐ。つまり系は安定化される。このような効果を保護作用という。これは立体障害の効果であるが、理論的にはエントロピーの考えで説明される。吸着層は相当の厚さを持ち、高分子のセグメントは熱運動を行っている。二つの粒子が近接すると、吸着層は重なり合い、干渉し合うので熱運動が不自由となり、この高分子系のエントロピーが減少し、系の自由エネルギーが増大する。そのため、系の自由エネルギーを減少させる方向へ、粒子系は変化する。それは粒子が離れることである、つまり粒子間に斥力が作用することになる。この事実は吸着物質が界面活性剤のような低分子量の分子の場合も適用される。そしてこの場合にはやや精しく計算されている。高分子の鎖には、疎水性の部分もあるので、この理論は、きわめて近似的なものである。

保護コロイドの量が、少ない時には、その効果で却って、系が凝集しやすくなる。つまり凝析価が低下するのである。これは高分子が、粒子と粒子を架橋するためとされる。これを増感作用という。この時の架橋は、必ずしも、永続的な物ではなく、ある種の吸着平衡のような状態にあると考えられる。粒子間には一種の引力ポテンシャルが、生じているのかも知れない。これらの効果を DLVO 理論の相互作用に重ね合わせる事により、現実のコロイド系は、よりよく理解される。