

3. コロイド物質

- 小さな体積と大きな表面

3.1 コロイド状態

1861 Thomas Graham(UK) Colloid

ギリシャ語のglueを意味するkollaより命名

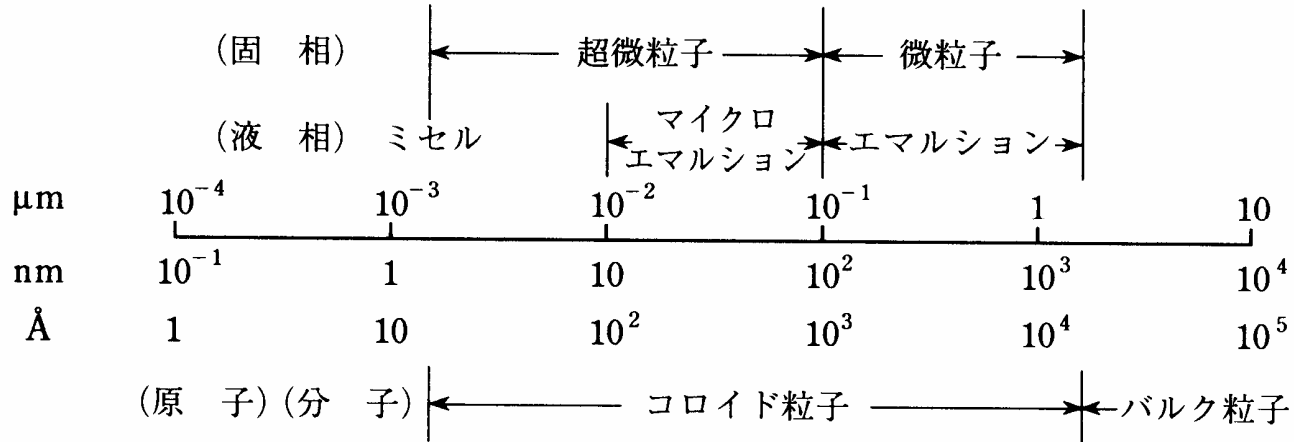
拡散挙動に従って物質をcrystalloidsとcolloidsに分類

コロイドの次元

原子・分子のスケールと光学顕微鏡で観察できるスケールの中間

小さな粒子になると重力が及ぼす力に比べて粒子間に働く力が大きくなる

分散して、自発的に相分離しない。



身の回りのコロイド

		分散質		
		気体	液体	固体
分散媒	気体	_____	霧、もや、雲	煤煙、すす、スモッグ
	液体	あわ	マヨネーズ、牛乳、バター	ペンキ、泥水、コーヒー
	固体	スポンジ、軽石、海綿	含水シリカゲル	ステンドグラス

- カーボンブラックの水へのサスペンションをアラビアゴムのポリマーブラシで安定化させたもの **墨、インディアンインク**
- ワインが濁ってきたときに透明にするには **卵白を加えて濁りを凝集させて分離**

(a) 気体中の系

気中水型コロイド

粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の水滴

$10\text{-}100\mu\text{m}$

$100\text{-}300\mu\text{m}$

$0.3\text{-}1\text{mm}$

もや

霧

霧雨

しとしと雨

空気中に浮かぶ固体や液体の分散系

有機物の不完全燃焼物の煙

空中に分散した系(エアロゾル)

固体の粉碎で生じる粉塵、液体の分散

金属の燃焼で生じる金属酸化物の微粒子が分散

ミスト

フューム

(b) 液体中の液体・固体

液中液型コロイド

マヨネーズ、牛乳、バター

液中固型コロイド

ペンキ、アイスクリーム

川の濁り

コロイド状の土壌物質

生体コロイド

分散系がタンパク質、酵素、核酸

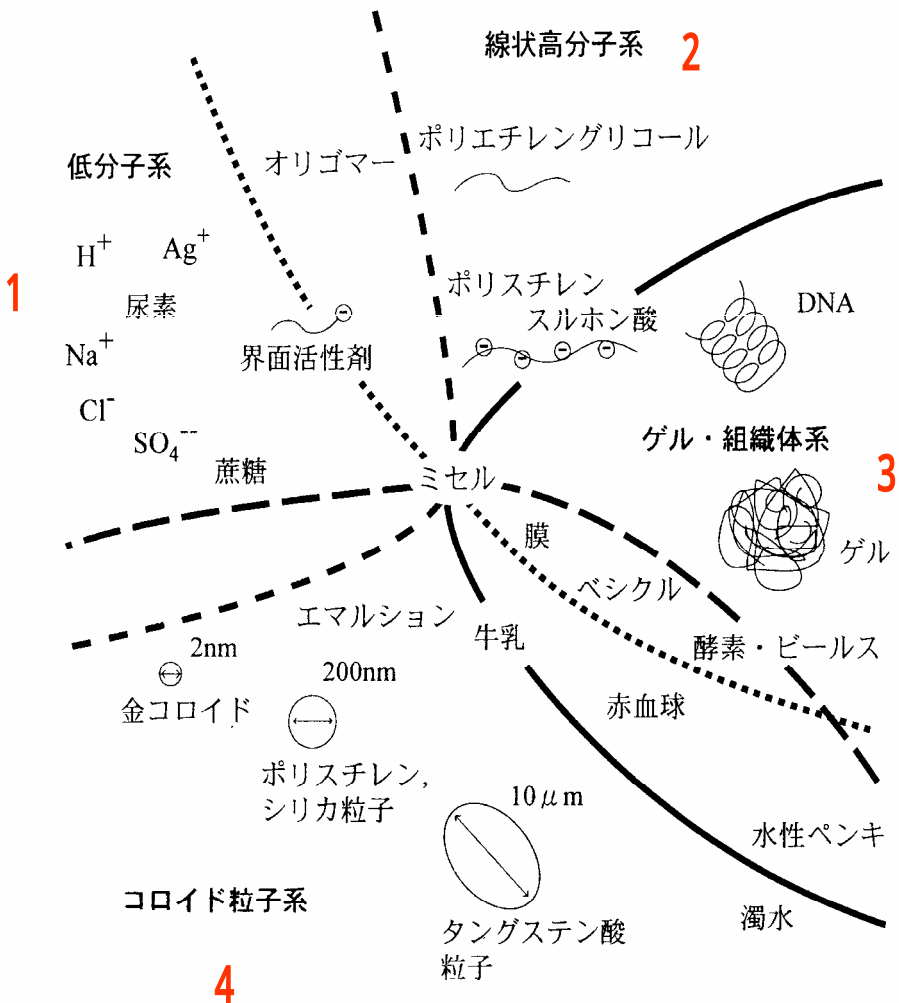
(c) 固体中の気体、固体

固中気コロイド

スポンジ、軽石、海綿、ケーキ

固中固コロイド

ステンドグラス(ガラスの中に金属微粒子)、オパール、真珠



水中に存在する物質

- | | | |
|------------|---|------------------------|
| 1. 低分子 | } | イオンあるいは極性物質ならば水中に安定に存在 |
| 2. 線状高分子 | | |
| 3. ゲル・組織体 | | |
| 4. コロイド粒子系 | | |

界面が明確に存在
界面にイオン、電気二重層

ダイナミクス

- 熱拡散が極めて激しい並進・回転拡散
- 分子全体の並進や回転の拡散
分子自身は激しく形態変化
- ブラウン運動

$$D_{tr} = \frac{k_B T}{3\pi\eta d} \quad D_r = \frac{k_B T}{\pi\eta d^3}$$

コロイド粒子の不思議な性質

1. コロイド粒子は負に帯電する
2. コロイド粒子は動く
3. コロイド粒子を囲む伸縮自在の雲—電気二重層
4. コロイド分散系の安定性—DLVO理論、立体安定化

3.2 コロイド系に働く力

3.2.1 熱的な攪乱と重力

コロイド系中の粒子

一般に静止しておらず、重力あるいはBrown運動で運動している粒子のもつ運動エネルギーは $3kT/2$ で与えられる。

粒子が十分小さい場合、熱的な攪乱による運動が沈降やcreamingを阻害し、平衡状態となる。(Creaming: コロイド分散系を静置しておくとき連続相と分散相の密度差により濃度にかたよりが現れる)

高さHのチューブでの濃度プロファイルはBoltzmannの法則に従う。

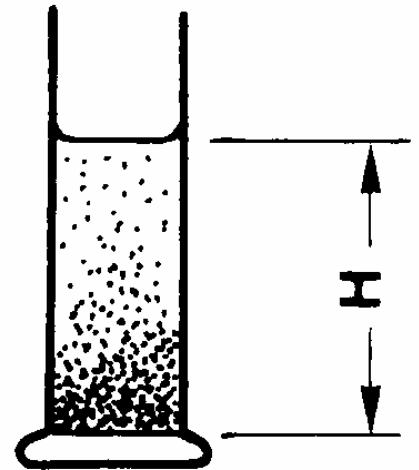
$$C(h) = C_0 e^{-mgh/kT}$$

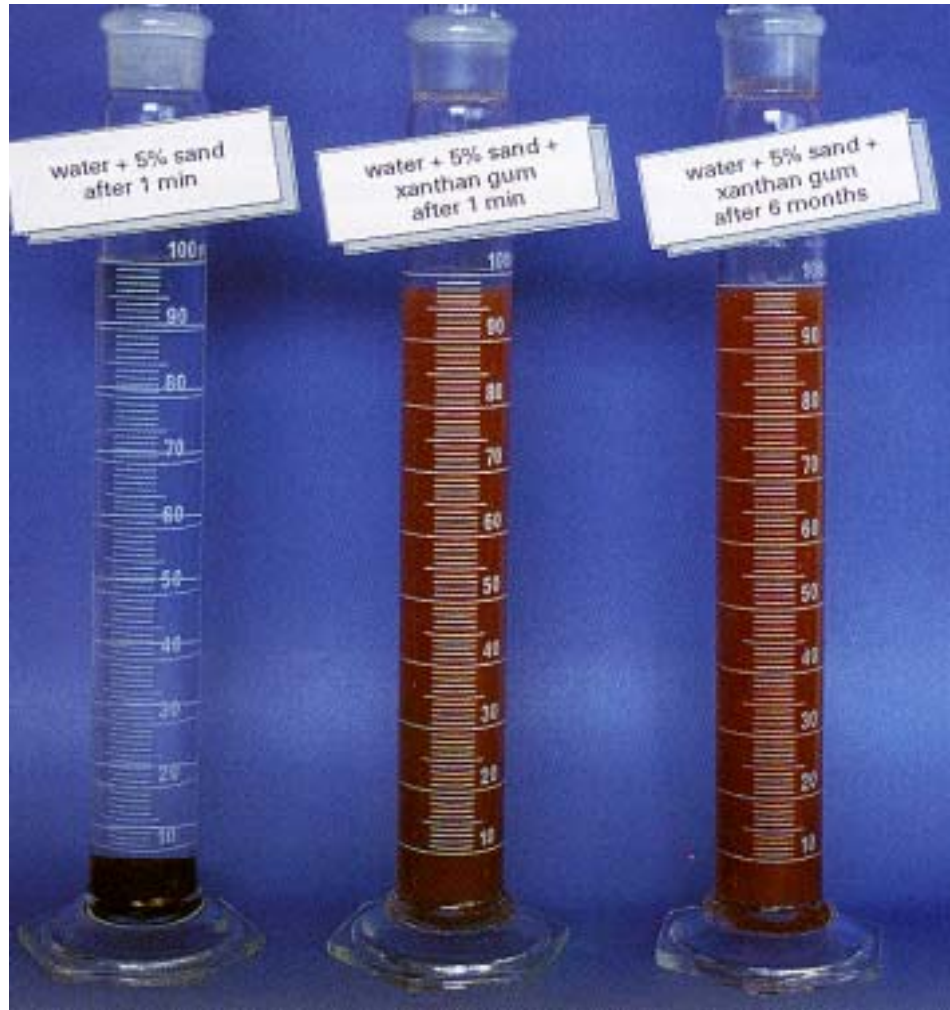
C_0 : チューブの底での濃度、 m : 有効質量

$$m = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta\rho = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_s - \rho_0)$$

$mgh = kT$ 濃度分布は小さい

$mgh \gg kT$ 相分離(沈降あるいはcreamingが起こる)





砂の水中への分散・沈降に及ぼす xanthan gum の影響

例

300Kの水に分散した密度 $2 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ の粒子

10cmの高さでの底と表面近傍での濃度の違いは？

沈降速度、 は重力とストークス粘性の釣り合いにより決まる

$$mg = 6\pi\eta r\theta$$

$$\theta = \frac{mg}{6\pi\eta r} = \frac{2\Delta\rho gr^2}{9\eta}$$

ポリマーの溶液中では粘性が高いためにコロイドが安定化

例

フルーツジュース、乳製品、化粧品

3.2.2 Van der Waals力

分子間に働く力

分散力相互作用エネルギー(London, 1937)

瞬間的に生じた双極子モーメントの作る電場が近くの分子を分

極し、双極子モーメントを誘起 2つの原子(分子)間に働く力

I を第一イオン化ポテンシャル、 α_0 を電子分極率とすると

同一分子間では

$$V(r) \approx -\frac{3}{4} \frac{\alpha_0^2 h\nu}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} = -\frac{3}{4} \frac{\alpha_0^2 I}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}$$

異種分子間では

$$V(r) \approx -\frac{3}{2} \frac{\alpha_{01}\alpha_{02}h\nu_1\nu_2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6(\nu_1 + \nu_2)} = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_{01}\alpha_{02}I_1I_2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6(I_1 + I_2)}$$

分散力

可視、紫外領域での光の分散と関係

1. 10nm以上の遠距離から0.2nmの近距離まで作用
2. 斥力にも引力にもなりうる
3. 分子を引き寄せただけではなく、相互に配列、配向させる性質
4. 分散力相互作用は近くにある他の物体の影響を受ける

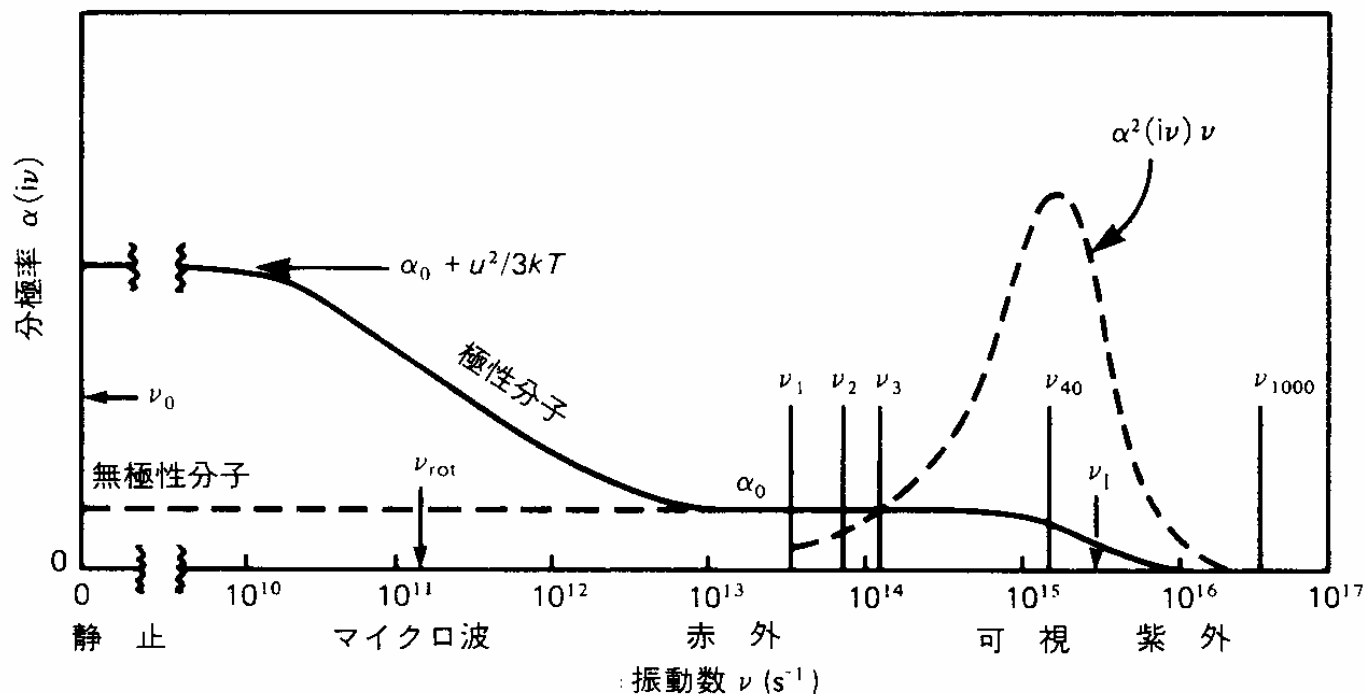
極性分子間に働く力

誘起力 + 配向力 + 分散力

$$\begin{aligned} V_{vdw}(r) &= -\frac{C_{vdw}}{r^6} = -\frac{C_{ind} + C_{orient} + C_{disp}}{r^6} \\ &= -\frac{(u_1^2 \alpha_{02} + u_2^2 \alpha_{01}) + \frac{3u_1^2 u_2^2}{2kT} + \frac{3}{2} \frac{\alpha_{01} \alpha_{02} h\nu_1 \nu_2}{(\nu_1 + \nu_2)}}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \end{aligned}$$

媒質3中の2個の分子のvdWエネルギー(McLachlan式)

$$V_{vdw}(r) = -\frac{6kT}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \sum_{n=0,1,2}^{\infty} \frac{\alpha_1(i\nu_n) \alpha_2(i\nu_n)}{\epsilon_{r,3}^2(i\nu_n)}$$



簡単な極性分子の分極率の振動数、依存性

vdWエネルギー(300K)に寄与する振動数は一連の垂直線列で示されている。

$$\alpha(i\nu_n) = \frac{u^2}{3kT(1 + \nu_n / \nu_{rot})} + \frac{\alpha_0}{1 + (\nu_n / \nu_1)^2}$$

粒子間のvan der Waals力

$$V_{vdw} = -\frac{A}{6} \left\{ \frac{2}{s^2 - 4} + \frac{2}{s^2} + \ln \left(\frac{s^2 - 4}{s^2} \right) \right\}$$

hがaに比べて著しく小さい場合

$$S=2a+h$$

ポテンシャルエネルギーは

$$V_{vdw} = -\frac{Aa}{12h}$$

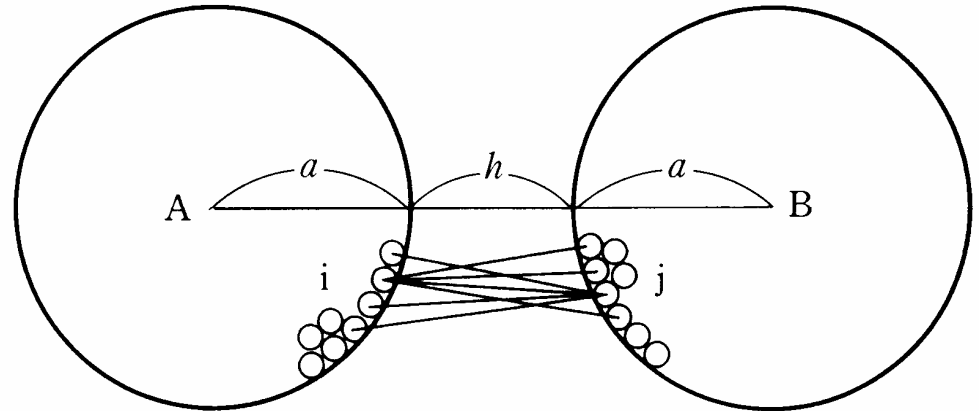
A: Hamaker定数

異なる径の粒子の場合

$$V_{vdw} = -\frac{Aa_1a_2}{6h(a_1 + a_2)}$$

平面間では

$$V_{vdw} = -\frac{A}{12\pi h^2}$$



Material	$A [10^{-20} \text{ J}]$	$A_M [10^{-20} \text{ J}]$ (in water)
<i>n</i> -pentane	3.7	0.34
<i>n</i> -octane	4.5	0.41
<i>n</i> -dodecane	5.0	0.50
Polytetrafluoroethylene	3.8	0.33
Polystyrene	6.6	1.0
Polyvinyl chloride	7.8	1.3
Acetone	4.1	--
Ethanol	4.2	--
Methanol	3.6	--
Water	3.7	--
Formamide	6.1	--
Metals	30–50	20–40

全Hamaker定数Aは媒体に強く依存する

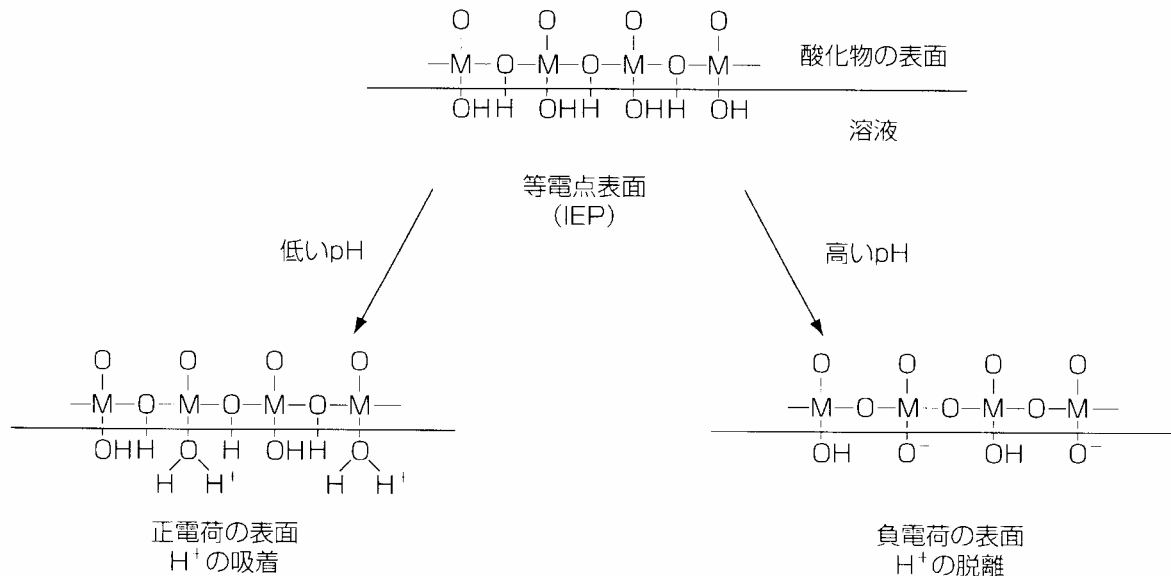
粒子1, 2の媒体3中での相互作用を考える場合、粒子が離れている場合は1 - 3あるいは2 - 3間の相互作用が優先

粒子間力は遠距離まで力が及ぶ

100nmの半径のポリスチレンが水中に分散したとき、1nmと10nmの距離離れたときの粒子間の相互作用エネルギーを求め、熱運動のエネルギーと比較せよ

3.2.3 静電的な起源の力

- 1) 液体中での粒子の帯電
 - a) 粒子表面の電離基の解離
カーボンブラック、ラテックス、イオン交換樹脂
-COOH、NH₂など
 - b) プロトンの授受による帯電
酸化物の表面 等電点(IEP)が基準
pH < IEP 正に帯電
pH > IEP 負に帯電

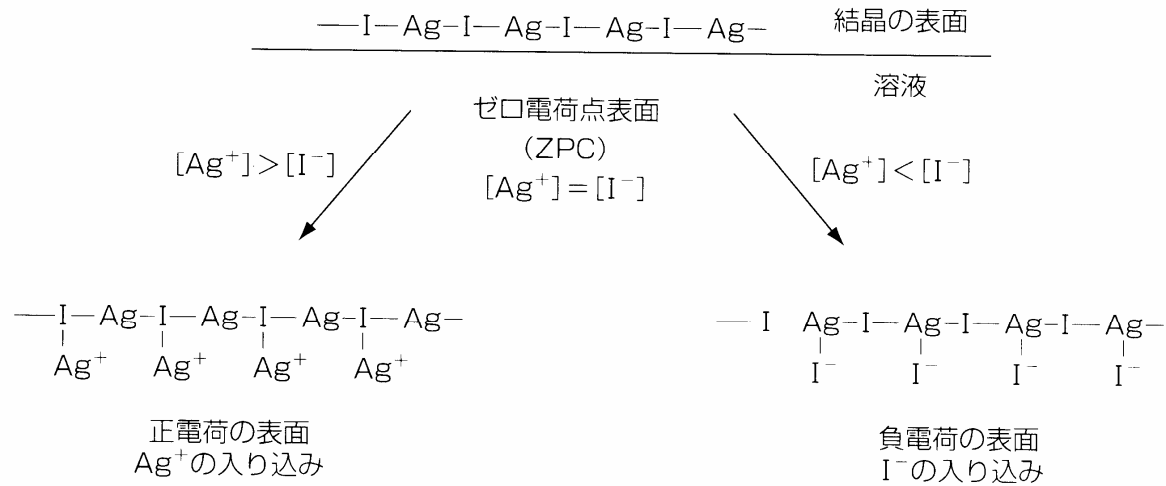


c) 電位決定イオンの授受による帯電

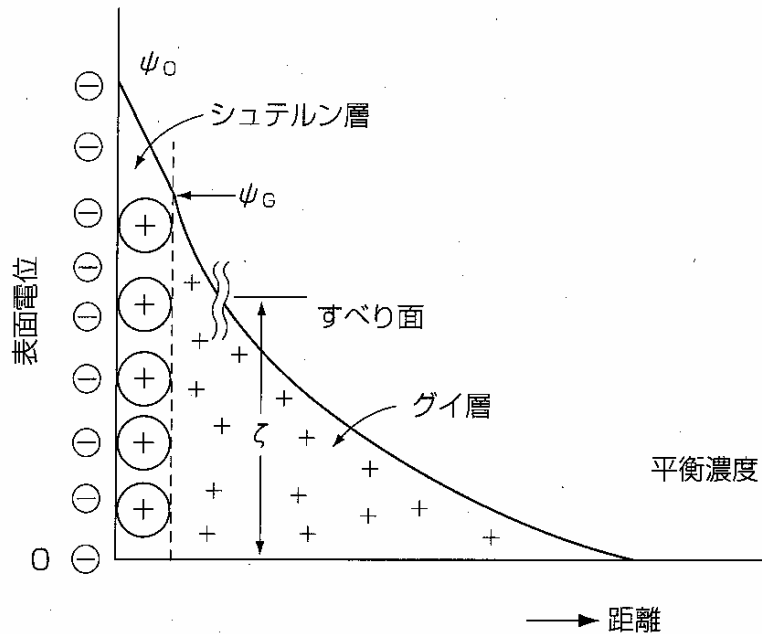
ヨウ化銀の微粒子 表面の静電気状態はイオンの濃度に依存

Ag⁺イオンの増加 正に帯電

I⁻イオンの増加 負に帯電



2) 帯電粒子の界面の構造は



表面電位、 ϕ_0 は対イオンの電位によってうち消される

直接吸着している固定層(シュテルン層)

熱運動やエントロピー効果によってある一定の範囲に拡散している拡散層(グイ層)

拡散電気二重層

拡散層の電位 拡散電位、グイ電位
 ϕ_G

ϕ_0 の測定は困難、シュテルン層より外側の電位、ゼータ電位(ζ 電位)が評価される。

ζ 電位は ϕ_0 から固定層と切り離されずに残った拡散層の電位を差し引いた電位差

表面電位、 ϕ_0 のとき、正、負イオン濃度はそれぞれ

$$C_+ = C_0 \exp\left(\frac{-ze\phi}{kT}\right)$$

$$C_- = C_0 \exp\left(\frac{ze\phi}{kT}\right)$$

で与えられる。過剰電荷密度は

$$\rho = ze(C_+ - C_-)$$

媒体の比誘電率、 ϵ_r 真空の誘電率、 ϵ_0 の場合、界面からの距離 x における電位の変化は Poisson の式で表される。

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_r \epsilon_0}$$

弱く電荷を帯びた表面 ($ze \phi_0/kT) \ll 1$ の条件下では

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

ここで $1/\lambda_D$ は長さの次元を有し、Debyeの遮蔽長と呼ばれる。

$$\kappa = \left(\frac{2000e^2 N_A cz^2}{\epsilon_r \epsilon_0 kT} \right)^{1/2}$$

媒質を298Kの水とすると

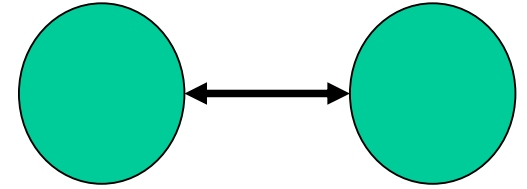
Z=1,C=0.1Mでは、 $1/\lambda_D = 1\text{nm}$

Z=1,C=0.001Mでは、 $1/\lambda_D = 10\text{nm}$

となる。

水中で電荷を持つ2粒子が接近

- 対イオンの重なりによる濃度の増大
- 浸透圧の増加
- 系の自由エネルギーの増加
反発エネルギー、 V_R に対応



$a \gg 1/h$ のとき

$$V_R = 2\pi\epsilon_r\epsilon_0 a\phi_0^2 \ln \{1 + \exp(-\kappa h)\}$$

$\exp(-\kappa h) \ll 1$ のとき

$$V_R = 2\pi\epsilon_r\epsilon_0 a\phi_0^2 \exp(-\kappa h)$$

$a \ll 1/h$ のとき

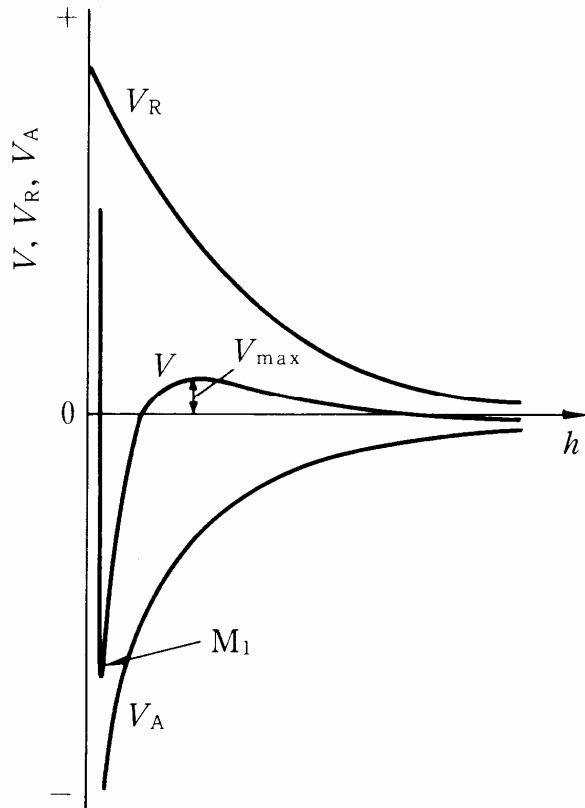
$$V_R = \frac{2\pi\epsilon_r\epsilon_0 a^2\phi_0^2 \exp(-\kappa h)}{2a + h}$$

3.3 DLVO理論

電荷を持つ粒子の分散凝集の理論

Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek(DLVO)理論

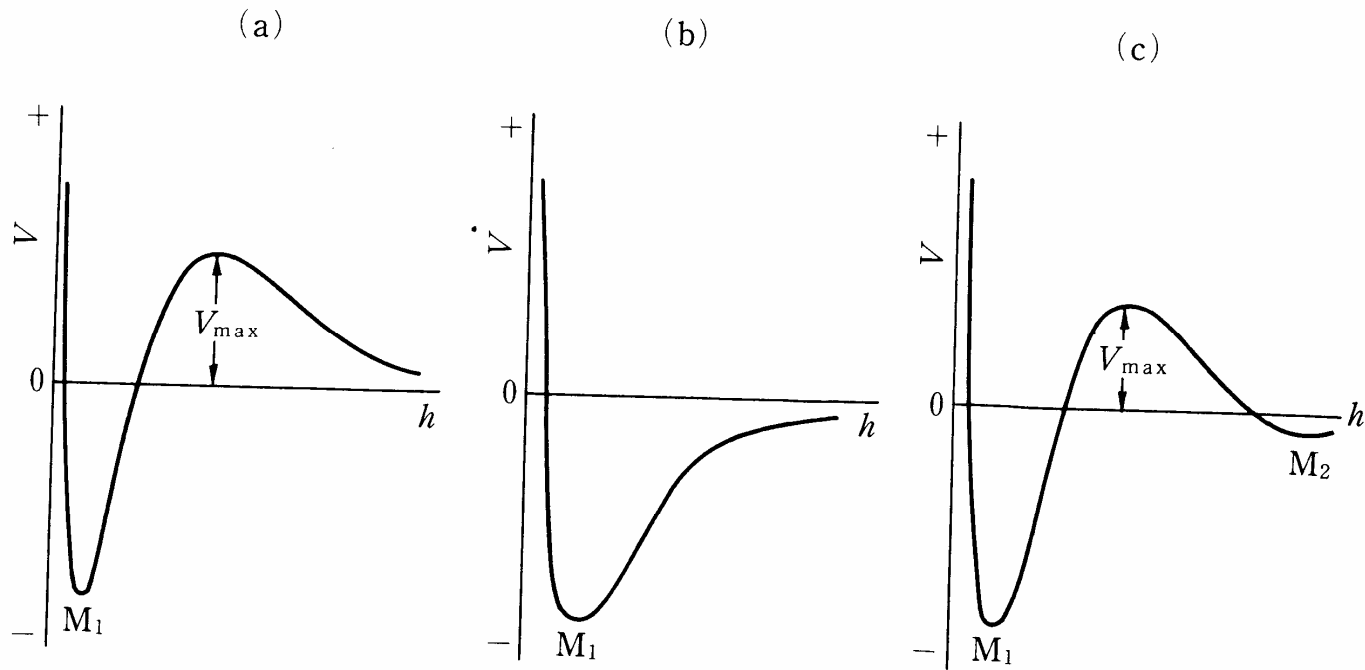
全ポテンシャル曲線
$$V = V_A + V_R = -\frac{Aa}{12h} + 2\pi\epsilon_r\epsilon_0 a\phi_0^2 \exp(-\kappa h)$$



小さい距離での反発(電子間の反発)

V の形、大きさは引力項と斥力項の相対的な大きさで決まる。

V には M_1 で示す極小は必ず現れる。
極大の大きさで分散系の安定性が決まる。

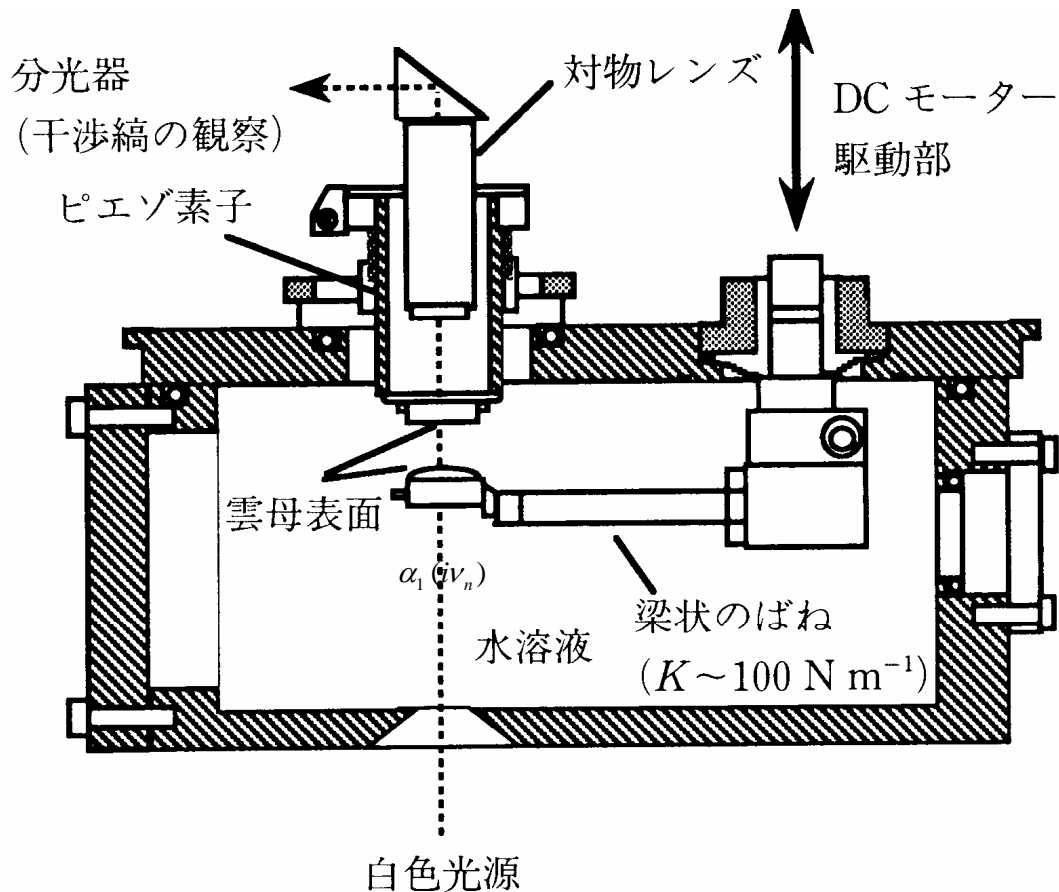


- (a) V_{max} という極大の存在により凝集が遅らされる 実質的に分散
 (b) ブラウン運動で接近すると凝集が促進
 (c) M_2 の浅い谷で弱い凝集。弱い力がかき混ぜても再分散 可逆凝集

M_1 で起こる凝集 不可逆凝集

- (a) 緩慢凝集 活性化律速
 (b) 急速凝集 拡散律速

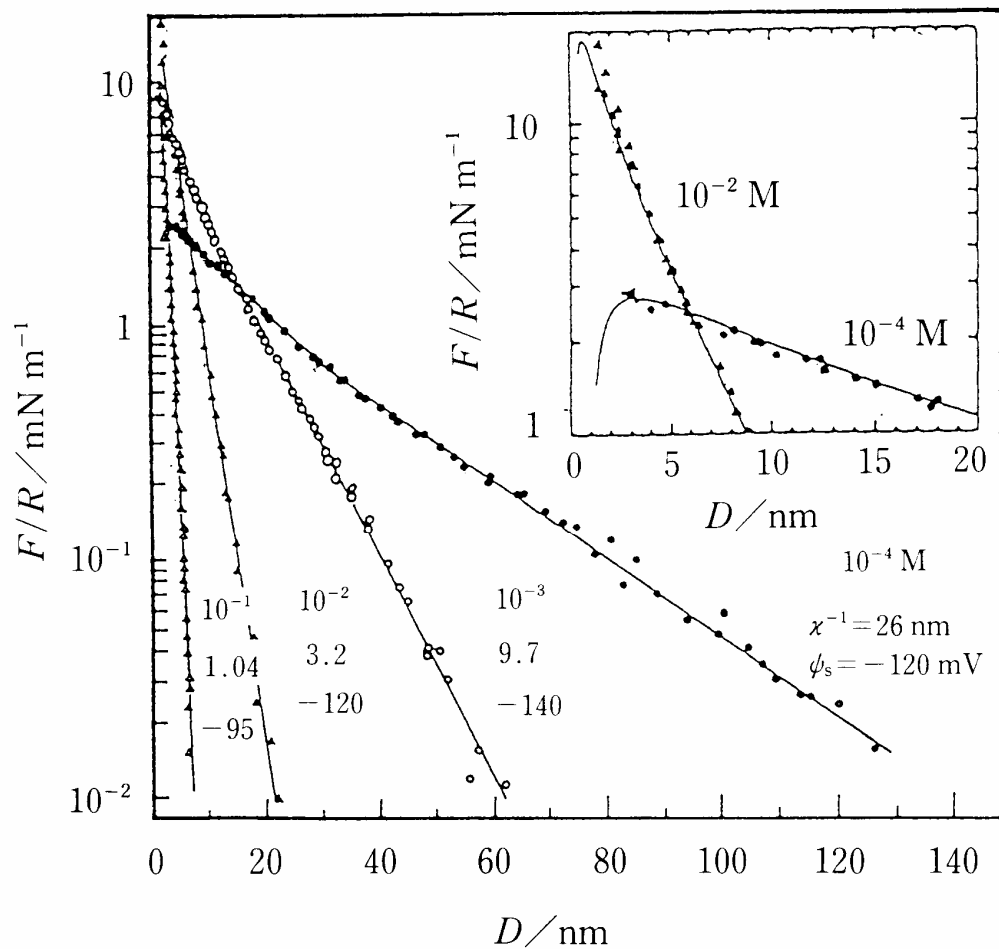
表面間に働く力を 評価する—SFA



観測される力 F と 2 つの平面間の相互作用エネルギー V_{plane} の関係 (Derjaguin 近似)

斥力 正
引力 負

$$F / R = 2\pi V_{plane}$$



雲母間の相互作用 水中ではK
 イオンが解離し、弱く負に帯電
 イオン強度 デバイ長
 遠距離で斥力 数nmで引力

計算に使用したデバイ長 χ^{-1} と表面電位 ψ_s を図中に記入してある。
 Hamaker 定数は $2.2 \times 10^{-20} \text{ J}$ を用いている。