

### 3.4 微粒子系での吸着層と分散・凝集

微粒子

高分子の吸着層 分散系の安定性

高分子の添加量に依存

系の安定化 保護作用、立体安定化

系の不安定化 増感作用、架橋効果

分散剤

凝集剤

立体安定化

非水・水両分散系

低粘度

電解質添加による安定性変化少

# 1) 吸着層の特性

単一高分子の吸着層  
トレイン分率  
0.3-0.7

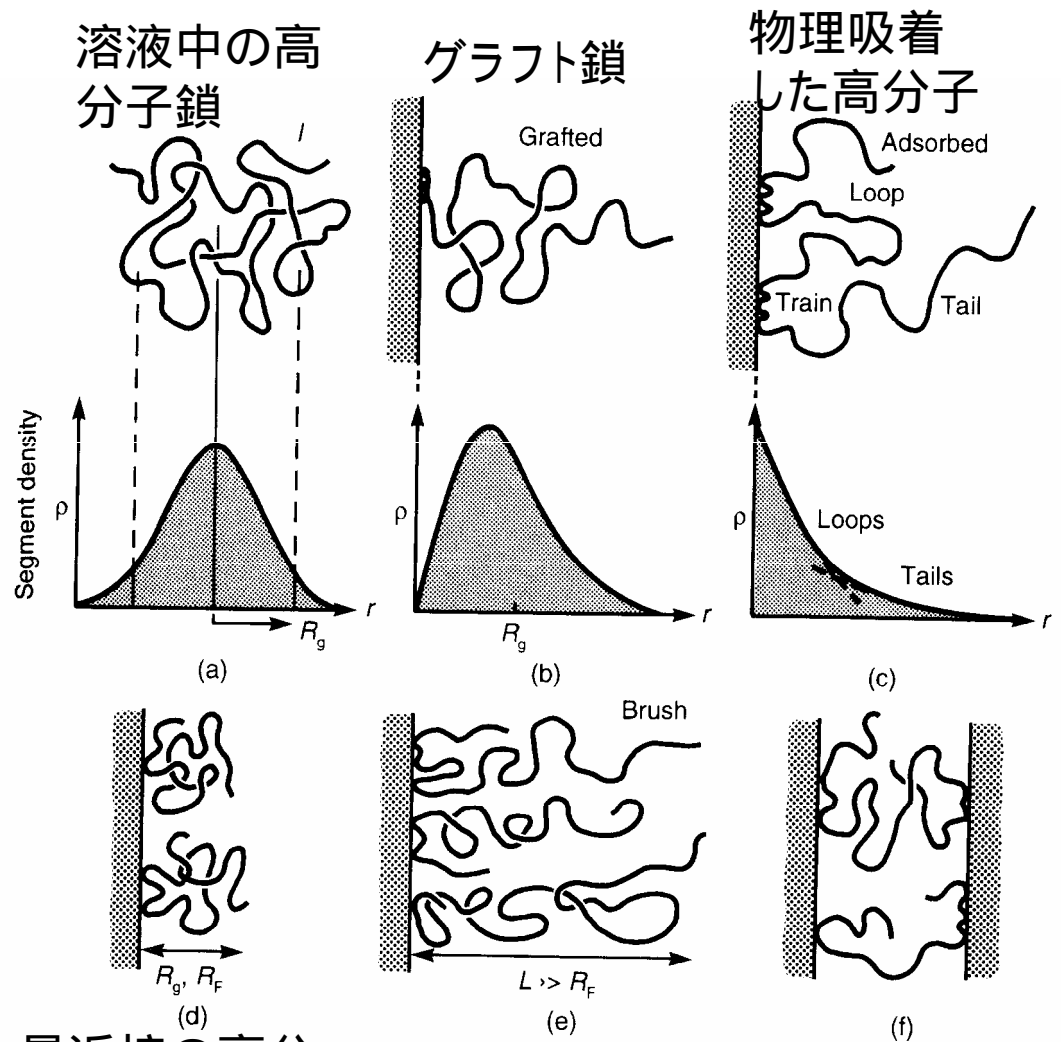
ブロック共重合体で一  
成分が表面と相互作用  
で高密度吸着  
ブラシ形成

コイルの半径、 $R_g$

$$R_g = \langle S^2 \rangle^{1/2} = \frac{1}{6} nb^2$$

コイルあたりの断面積

$$\pi R_g^2 = \frac{\pi}{6} nb^2 \approx \frac{1}{2} nb^2$$



最近接の高分子の重なりのない低被覆率の吸着 (マッシュルーム)

低被覆率の吸着 (ブラシ)

橋かけ

# θ溶媒中でのシミュレーション

$\phi_0$ : グラフト密度

直径

長さ  $l=1.53$  ,  $n=30$

$R_g=2.21$

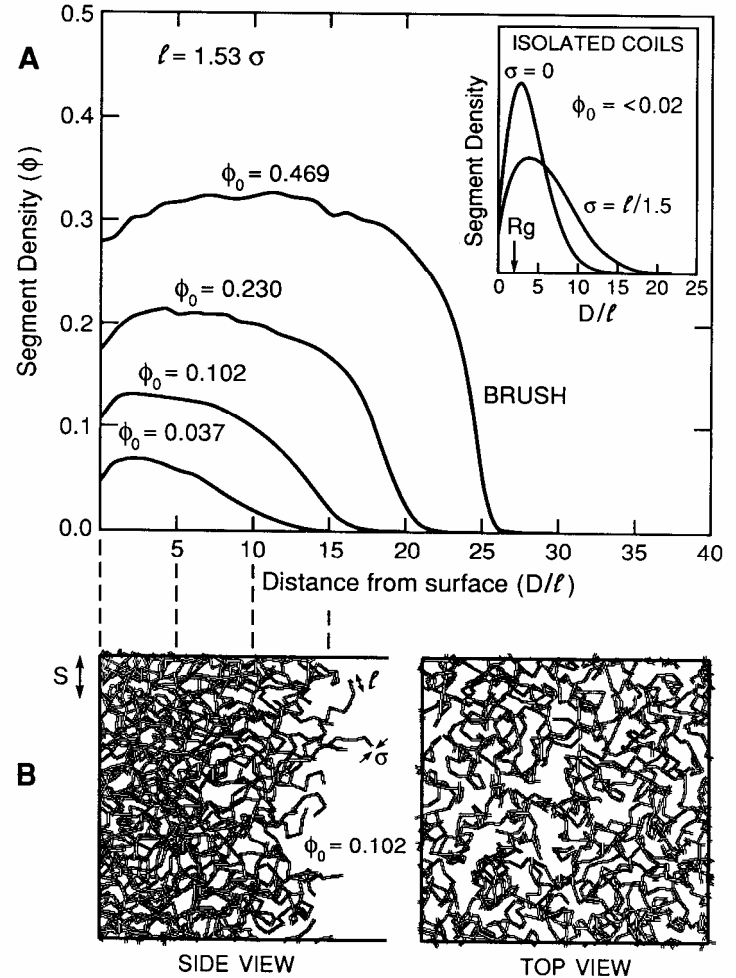
セグメント密度、 のプロファイル

$$\phi_0 = n \left( \frac{l}{2} \right)^2$$

$n \ R_g^2 \gg 1$

すなわち  $\phi_0 > 0.02$

グラフト鎖が互いに重なり合う



(Y.-H. Kim, 1989)

結合量小 マッシュルーム

グラフト密度

$$S_b \sim \frac{1}{\sqrt{\sigma}} > R_g$$

では伸長は起こらない。

$$S_b < R_g$$

で伸長が起こる

平均密度

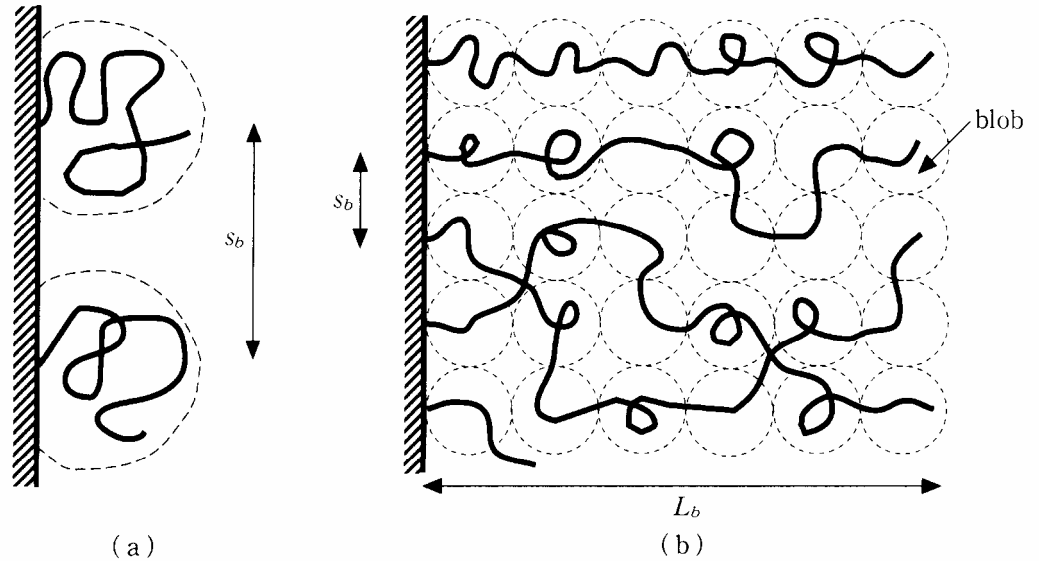
$$\phi \sim \frac{N\sigma}{L_b}$$

一本の鎖あたりの自由エネルギー

$$\frac{\Delta F}{kT} = \frac{3L_b^2}{2Na^2} + (1-2\chi)N \frac{N\sigma}{L}$$

自由エネルギーの極小値

$$L \sim N(v\sigma a^2)^{1/3}$$



高分子鎖で覆われた2つの表面が溶液中で接触

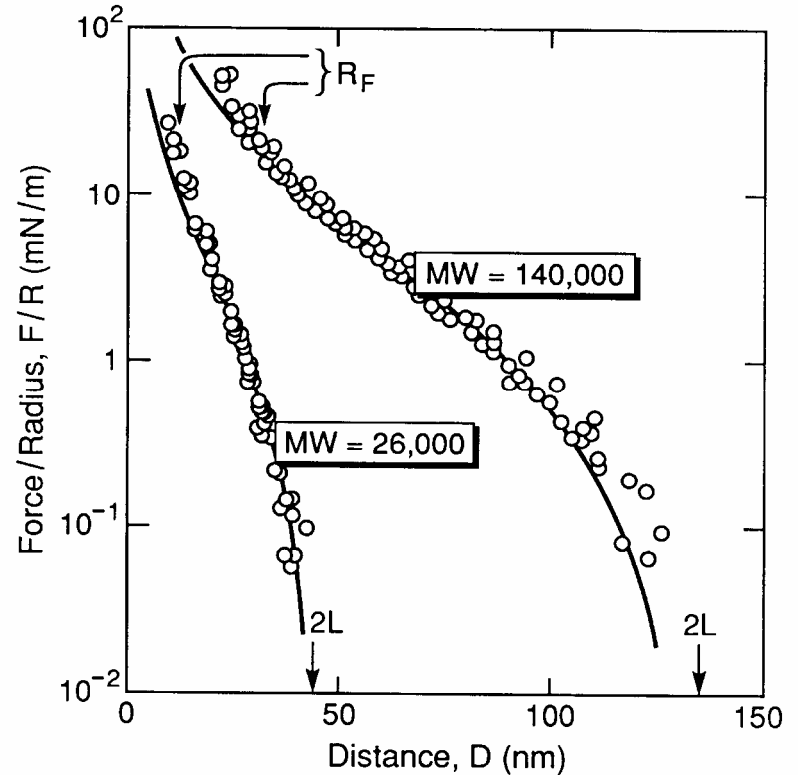
それぞれの外側のセグメントが重なる  
浸透圧による斥力(立体斥力、重なり斥力)

末端でグラフトしたPS間  
トルエン中で働く力-SFA

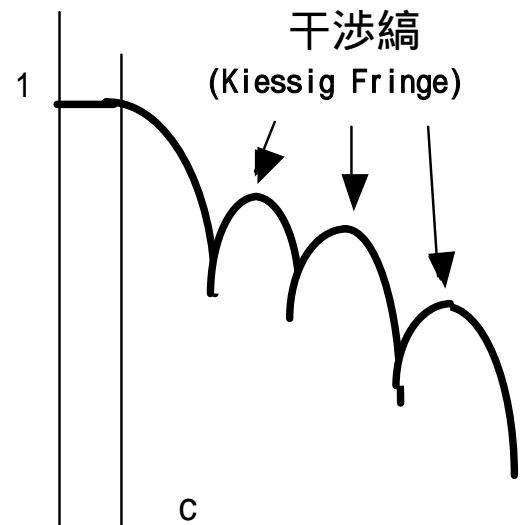
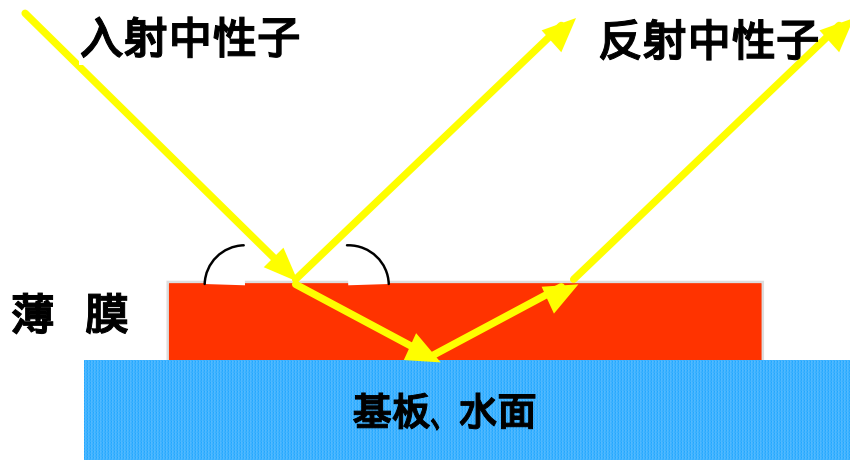
分子量 26k、  $R_F=12\text{nm}$ 、  $L=22.5\text{nm}$   
分子量 140k、  $R_F=32\text{nm}$ 、  $L=65\text{nm}$

結合点距離 8.5nm

浸透圧、分子鎖の弾性による斥力



# 中性子反射率測定



または 散乱ベクトル

$q$  : 散乱ベクトル

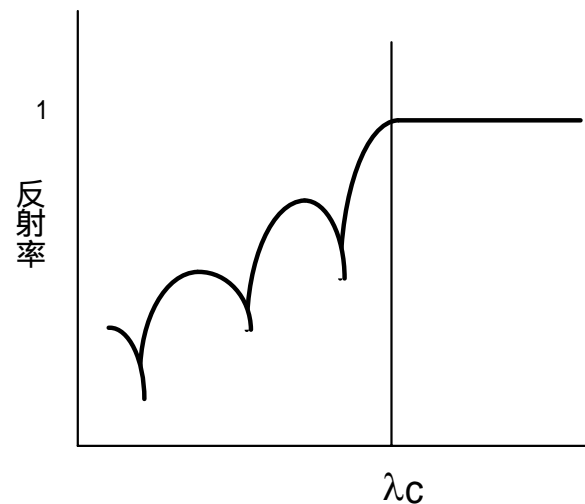
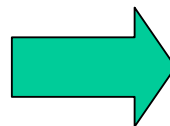
$\theta$  : 入射角、反射角

$\lambda$  : 中性子の波長

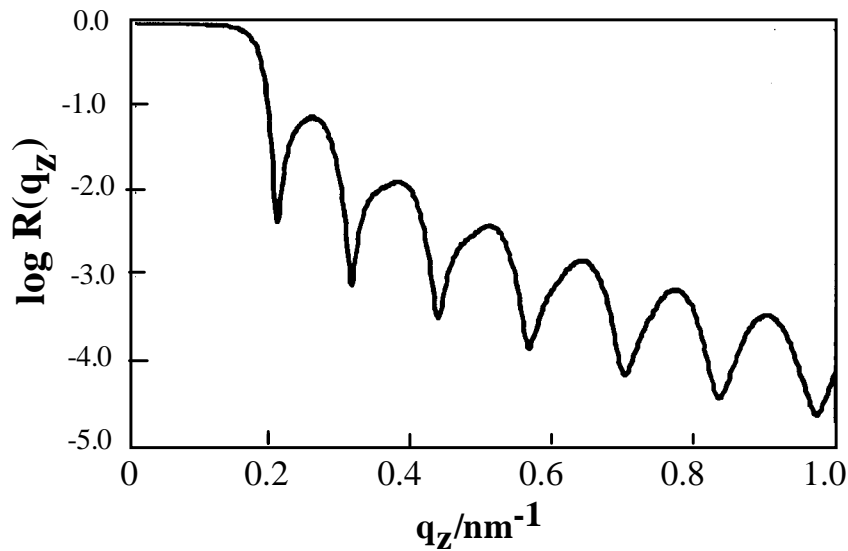
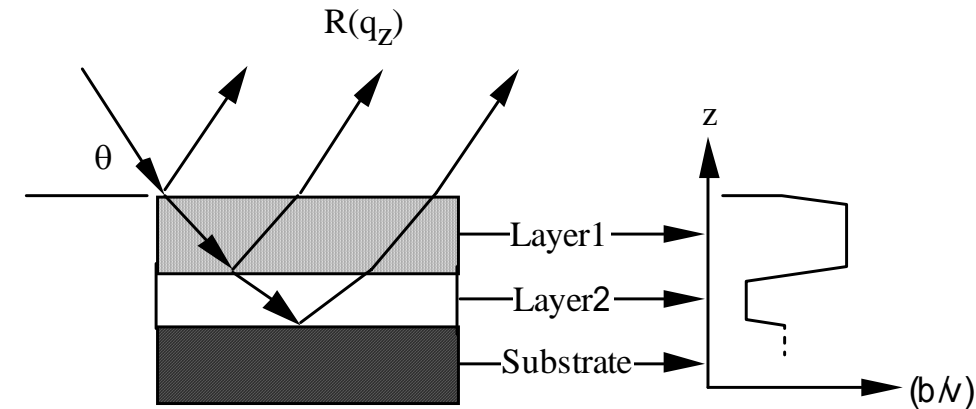
$c$  : 臨界面

$c$  : 臨界面波長

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$



# 反射率曲線から組成分布の評価



反射率曲線に対応した散乱長密度プロファイルを求める

- SERF (Spreadsheet Environment Reflectivity Fitting)
- Mlayer

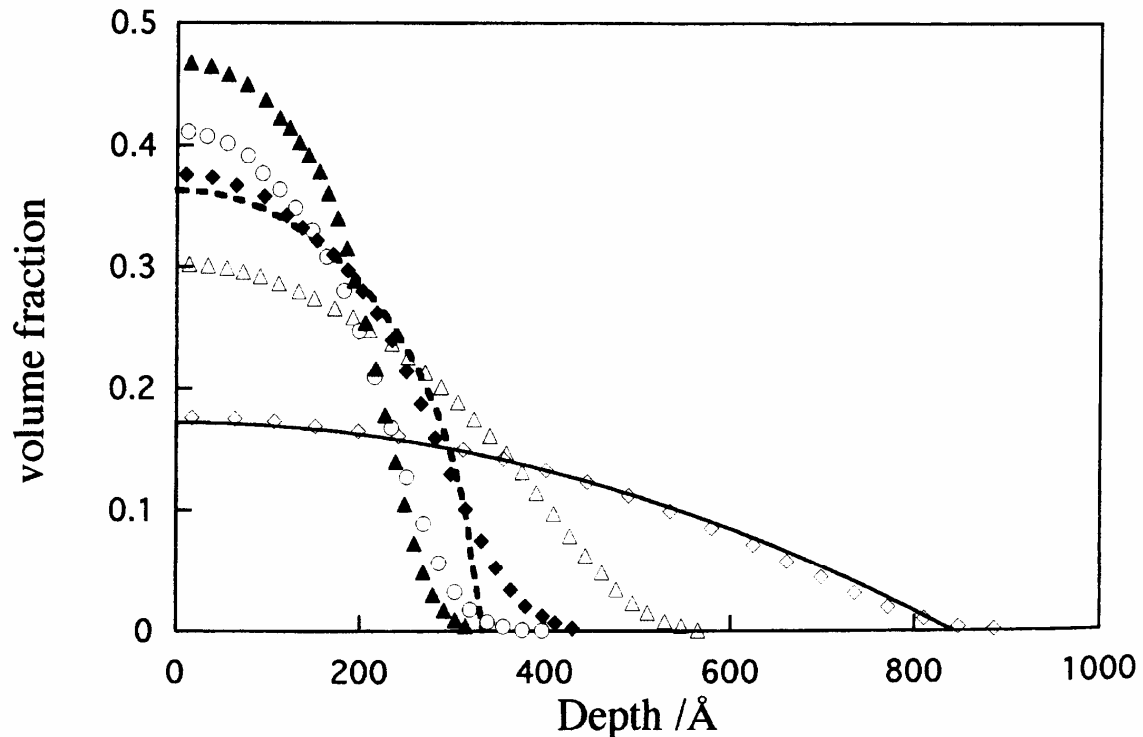
一義的に散乱長密度プロファイルを決めるのは困難

XPS

DSIMS

Tof-SIMS

のデータを相補的に利用

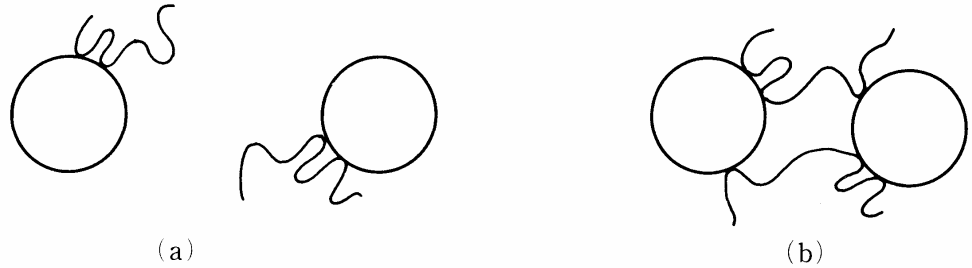


中性子反射率で評価したグラフト鎖の分率の溶媒、温度依存性  
 PS M=105k  
 良溶媒 トルエン 21  
 シクロヘキサン 53.4 、 31.5 、 21.4 、 14.6  
 シクロヘキサンの 温度34



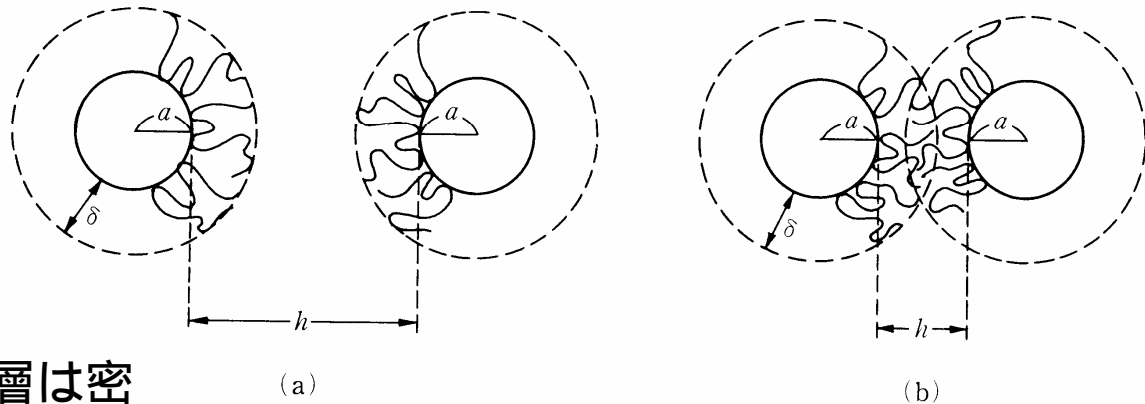
## 2) 吸着層の分散・凝集作用

低高分子濃度  
吸着層は疎



疎な吸着層が接近  
一方のテールが吸着層の  
空いている部分に吸着し、  
2つの粒子を凝集

橋かけ凝集は  
Mw大  
良溶媒  
で起こりやすい。



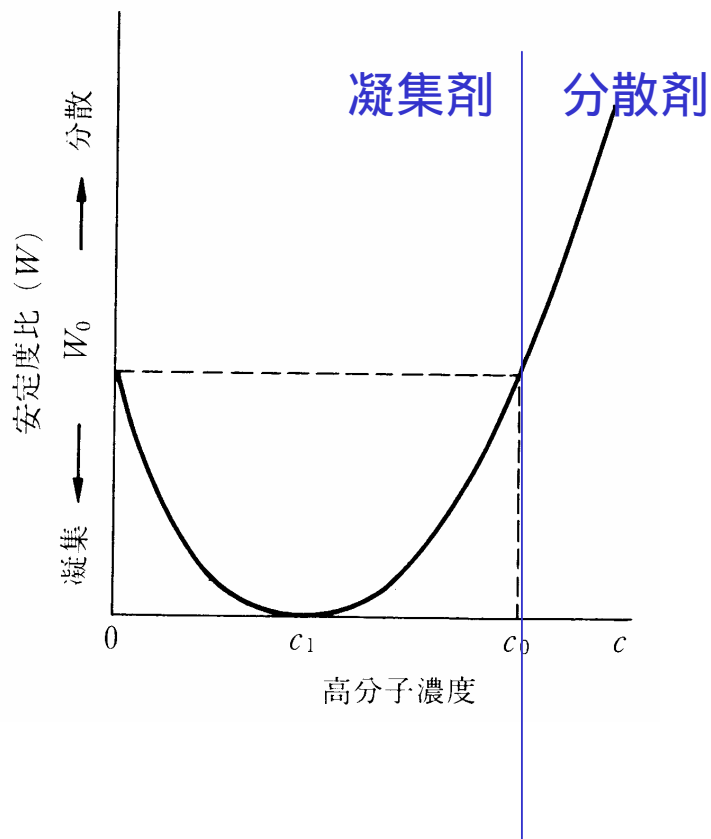
高い高分子濃度吸着層は密

橋かけ凝集が起こりにくなる。

吸着層が接近する セグメントの重なり(斥力)

# 高分子濃度による凝集・分散作用

$W > W_0$  分散  
 $W < W_0$  凝集



# PSラテックスに対するPEO

$M=9000k$   
 $C_1=0.9mg\ l^{-1}$   
 $C_0=1.4mg\ l^{-1}$

$M=60k$   
では吸着層が薄いため分散作用は観測されない。

通常凝析するコロイド粒子に少量の高分子を低下安定化

塗料、トナー、エマルション、化粧品、薬剤分散、加工食品、土壌、潤滑剤

# 枯渴効果

粒子が非吸着性高分子溶液中

$d > 2R_g$

高分子は粒子間に存在できる

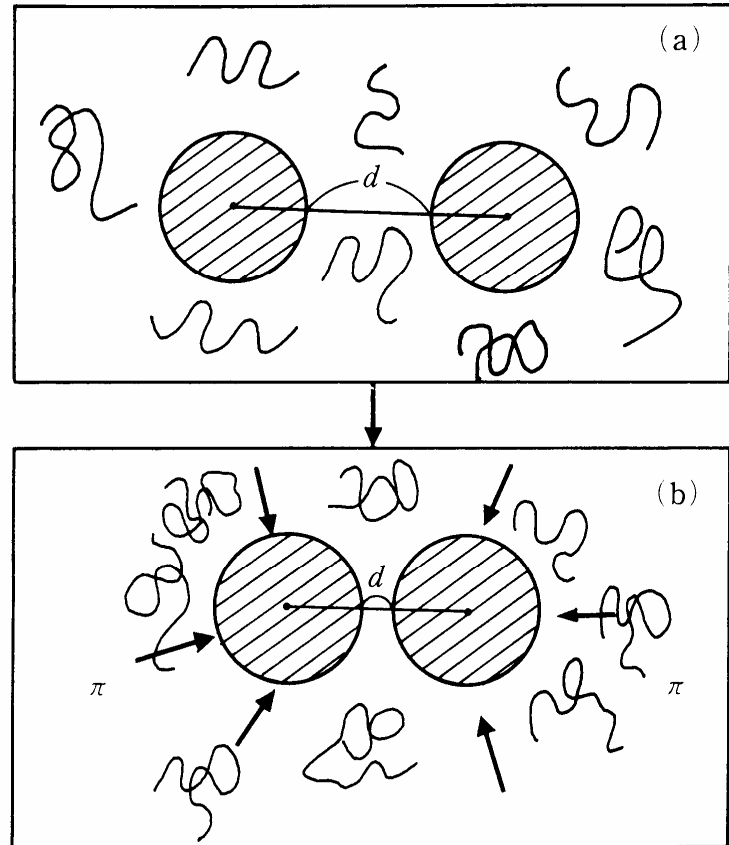
$d < 2R_g$

粒子間に高分子は存在しにくくなり

高分子は枯渴

浸透圧が働き粒子は弱い凝集

**枯渴凝集**



# 吸着層と電気二重層の共存効果

## 橋かけ凝集

疎な吸着  
吸着高分子の広がり、  
が粒子間距離 $h$   
を超える

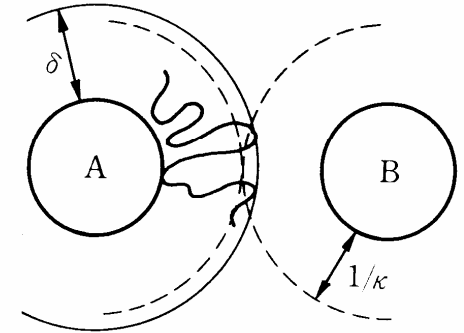
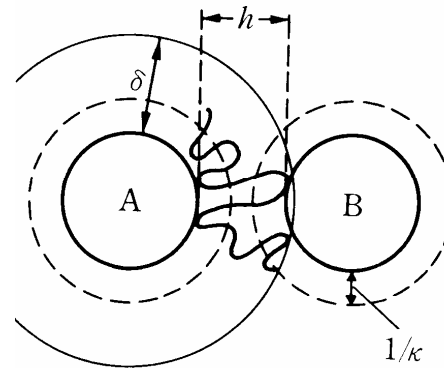
電気二重層の存在

2/ >  
橋かけできなくなる。

KCl 10mM水溶液

AgIコロイドにPVAを飽和吸着  
裸のAgIコロイドを添加 橋かけ凝集

2mMの濃度にと分散



## 3.5 界面活性とミセル形成(p.159-174、 p99-104)

### 1) 界面活性剤の構造

#### 界面活性とは

ある物質が2つの相の界面に集まって界面の性質(界面張力)を著しく変える現象

#### 界面活性剤

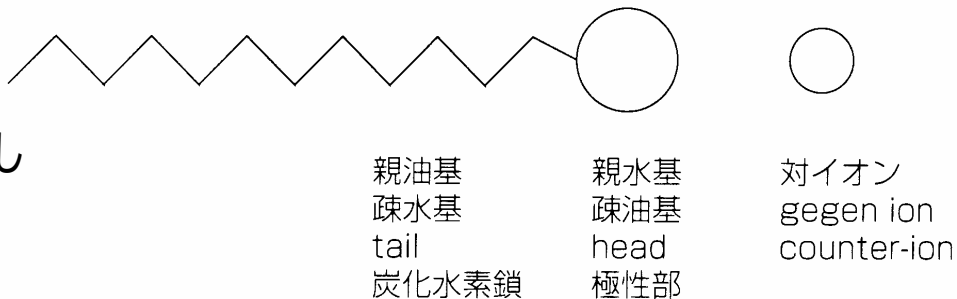
界面活性を与える分子

分子内に疎水基と親水基を有し

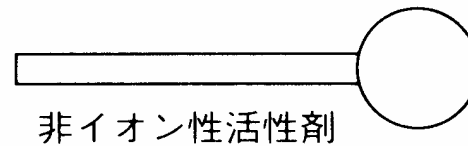
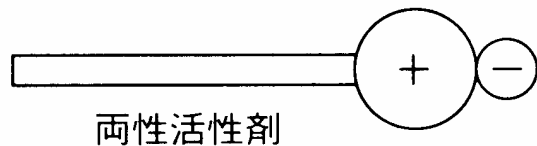
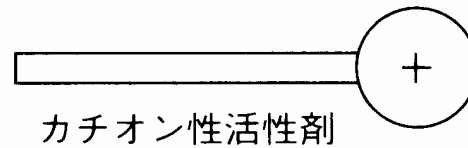
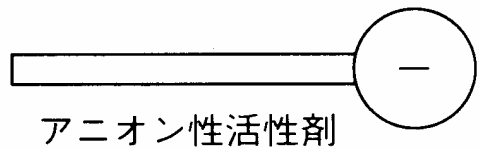
液体に溶けるか分散して

選択的に界面に吸着

ミセルを形成する。



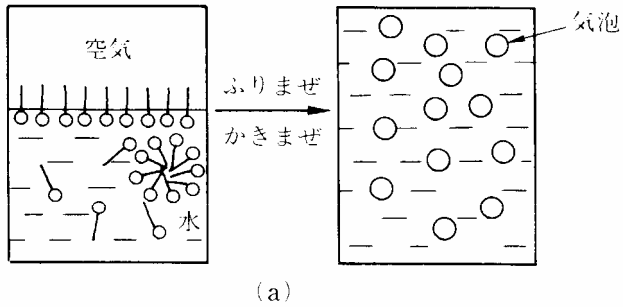
# 親水基の種類による分類



陰イオン界面活性剤	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>\text{RCOO}^-\text{Na}^+</math></li> <li>2. <math>\text{RSO}_4^-\text{Na}^+</math></li> <li>3. <math>\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-\text{Na}^+</math></li> </ol>	<p>(セッケン)</p> <p>(アルキル硫酸ナトリウム)</p> <p>(アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム)</p>
陽イオン界面活性剤	<ol style="list-style-type: none"> <li>4. <math>\text{RNH}_3^+\text{Cl}^-</math></li> <li>5. <math>[\text{RN}(\text{CH}_3)_3]^+\text{Br}^-</math></li> <li>6. <math>[\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}-\text{R}]^+\text{Cl}^-</math></li> </ol>	<p>(アルキルアンモニウムクロリド)</p> <p>(トリメチルアルキルアンモニウムブロミド)</p> <p>(アルキルピリジニウムクロリド)</p>
非イオン界面活性剤	<ol style="list-style-type: none"> <li>7. <math>\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}</math></li> <li>8. <math>\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}</math></li> <li>9. <math display="block">\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \quad \text{O} \quad \text{CHCH}_2\text{OCOR} \\   \quad \quad   \\ \text{HOHC} \quad \quad \text{CHOH} \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H} \end{array}</math></li> </ol>	<p>(ポリオキシエチレンアルキルエーテル)</p> <p>(ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル)</p> <p>(ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル)</p>
両性界面活性剤	<ol style="list-style-type: none"> <li>10. <math>\text{R}-\text{N}^+ \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{COOH} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{COOH} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{COO}^- \end{array}</math></li> </ol>	<p>(アルキルアミノ酸)</p>

(R:  $\text{C}_8 \sim \text{C}_{18}$  のアルキル基)

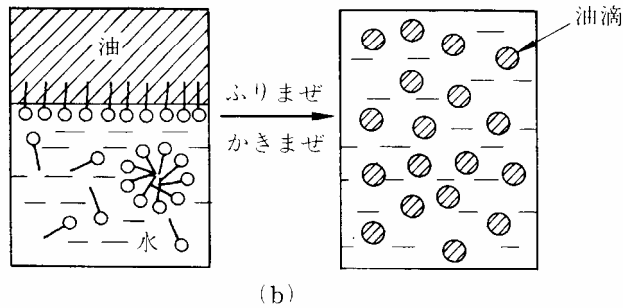
## 2) 界面活性剤の作用とHLB値



### 界面活性の2大物性

- 界面吸着能
- ミセル形成能

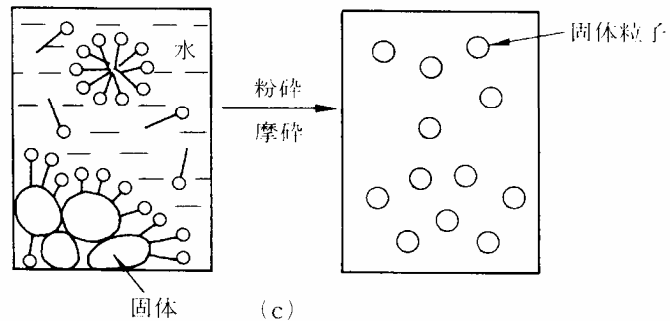
界面活性剤は表面または界面に吸着する



a. 空気 / 水界面への吸着 泡の生成

b. 水 / 油界面への吸着 乳化(エマルション生成)

c. 液 / 固界面への吸着 微粒子の分散



### 3) 界面活性剤溶液の性質

界面活性剤を水に溶かす

低濃度

気 / 水界面に単分子膜を形



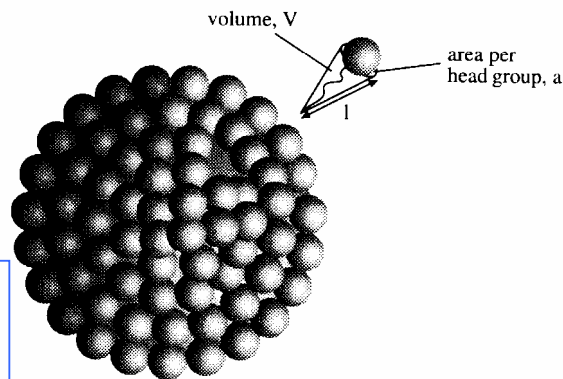
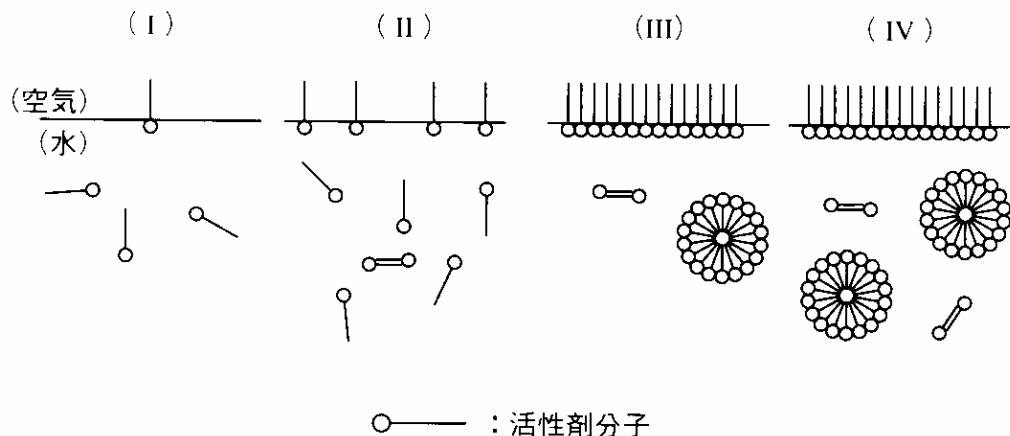
溶液中で集合体を形成



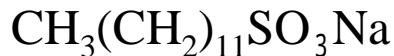
臨界ミセル濃度(cmc)

溶液の性質が大きく変化

(ミセルの形成)



ミセルの3次元構造

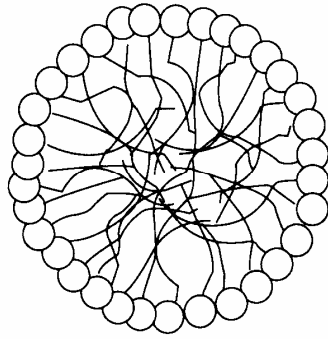


$$\text{cmc}=8.2 \text{ mmol dm}^{-3}$$



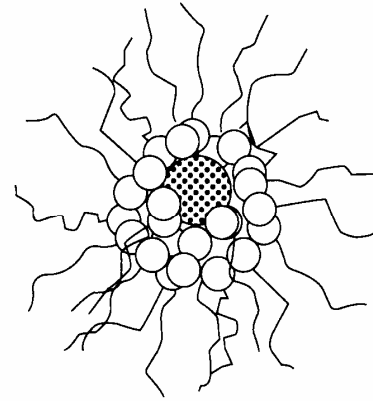
$$\text{cmc}=0.09 \text{ mmol dm}^{-3}$$





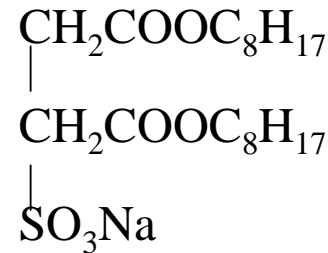
(a)

水溶性界面活性剤  
ミセル形成  
(50 - 100分子)  
大きさ5-10nm



(b)

油溶性界面活性剤  
潤滑剤、油性塗料  
逆ミセル形成  
(5 - 20分子)



AOT ベンゼン中で逆ミセル形成

ミセル形成の駆動力  
一疎水基が水からはじき出される

さらに濃度を上昇すると

棒状のミセル  
ひも状ミセル  
(溶液に粘性)



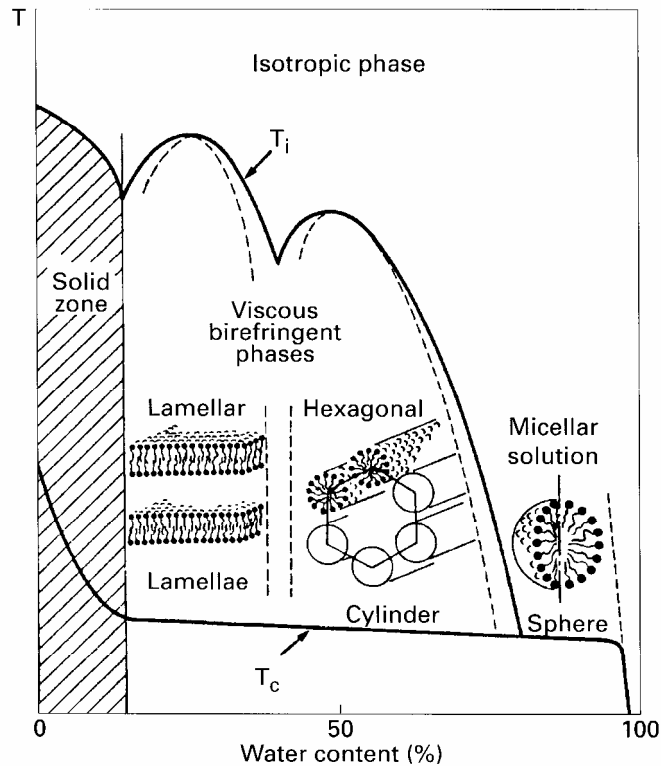
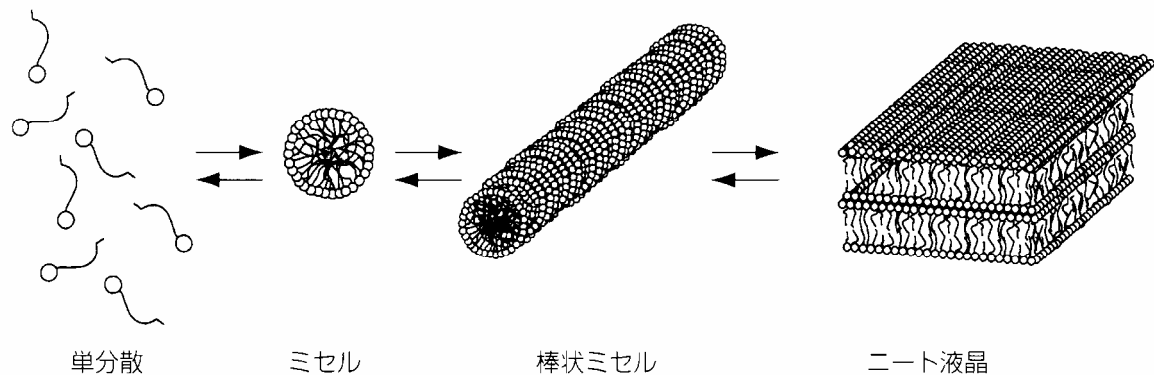
棒状のミセルがヘキサゴナル  
(六方)に配列した液晶



ラメラ相



水和固体の結晶



## ミセル形成のしくみ

界面活性剤の疎水基は水から逃れようとする。界面活性剤の濃度が増すにつれて、水から逃れようとする分子が多くなり、水溶液表面への吸着が増す。表面吸着が飽和すると、界面活性剤分子の疎水基同士が集合しミセルを形成する。一方、親水基は水の方を向いて界面自由エネルギーを低下させる。

疎水基の周りの水、水素結合により氷状の構造

疎水基が集合すると水分子が開放されて、エントロピーが増大

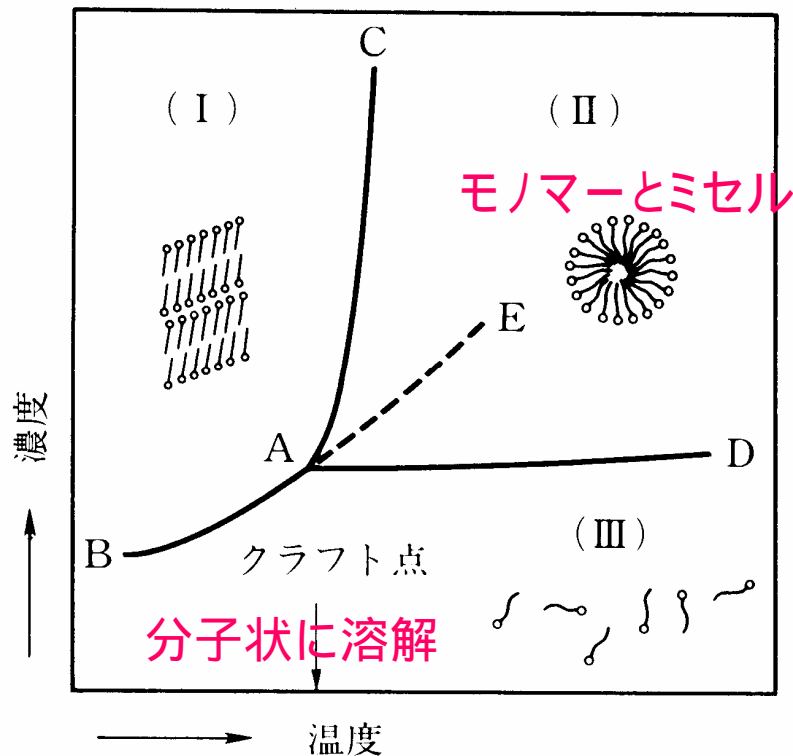
イオン性界面活性剤ではイオンの反発によりミセルを形成しにくいので、非イオン界面活性剤よりcmcが高い

●界面活性剤の水への溶解度が急激に上昇する温度  
—クラフト点

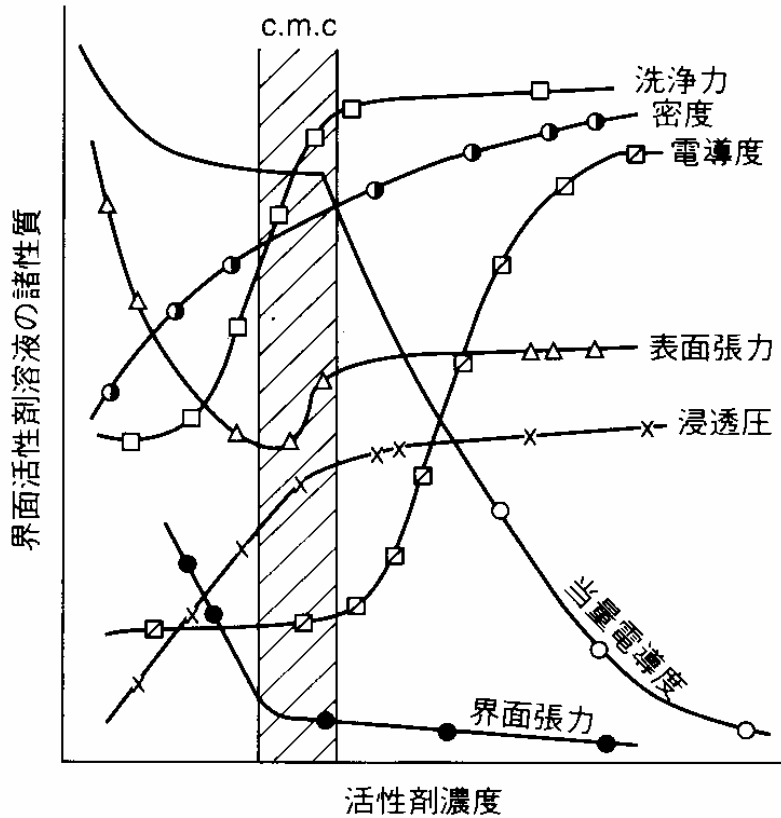
●クラフト点以上の温度で界面活性を示す。

●クラフト点以上の温度で濃度を上昇するとある濃度でミセルを形成し始める。この濃度がcmc。

●低温では結晶と単分散状態が共存



# ミセル形成による溶液の性質の変化



ミセル形成とともに  
●電導度  
●界面張力  
●密度  
●洗淨力  
●濁度  
が変化。

上記の性質の変化  
よりcmcを決定する

アルカンの炭素数 $n$ とcmc

$$\log[cmc] = B - An$$

#### 4) 界面活性剤の機能

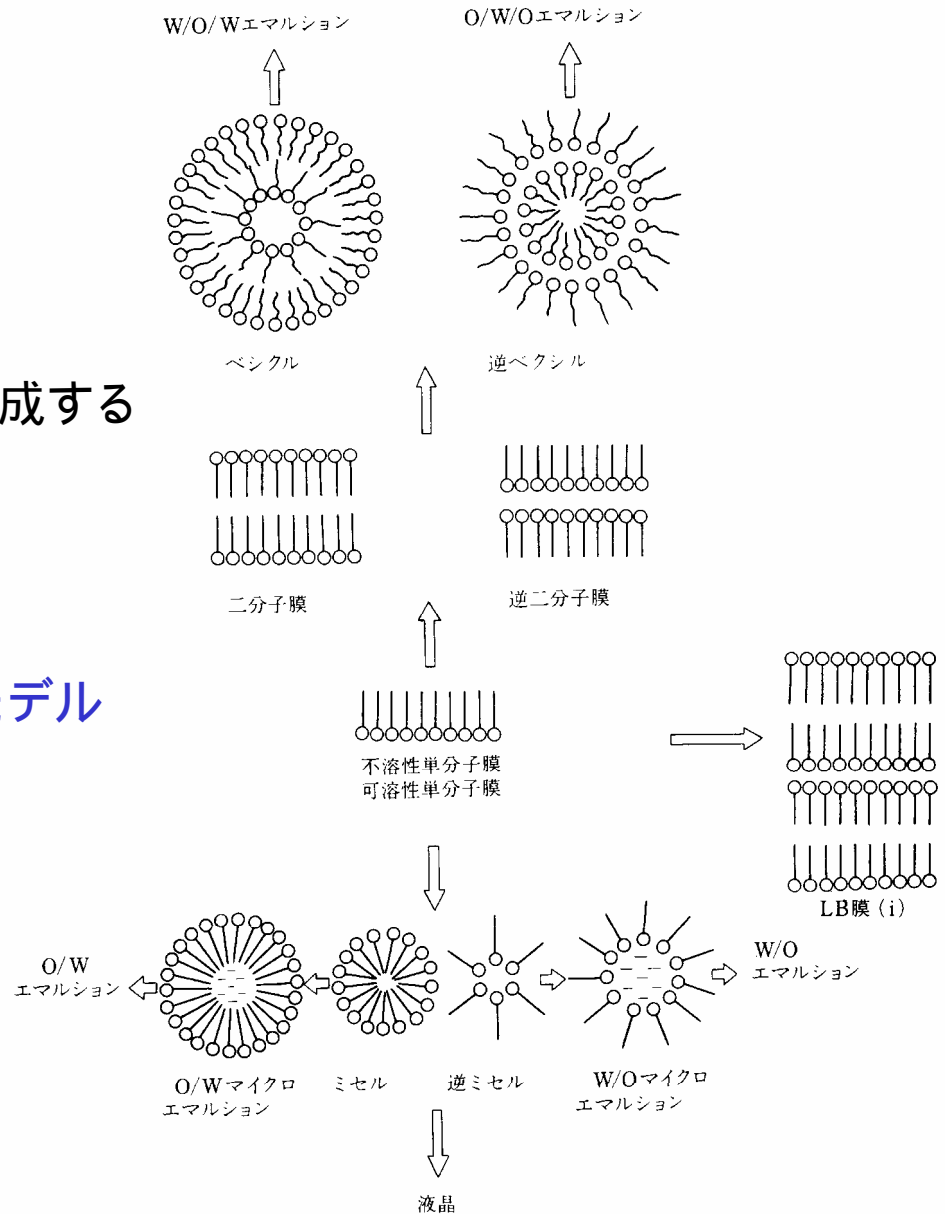
- 起泡剤
- 消泡剤
- 乳化剤
- 分散剤
- 湿潤剤
- 可溶化剤
- 家庭用界面活性剤
- 衣料用洗剤
- 台所用洗剤
- トイレタリー洗剤
- 身体洗淨剤
- 化粧品用界面活性剤
- 繊維用界面活性剤
- 乳化重合用界面活性剤
- セメント用界面活性剤
- 食品工業用界面活性剤
- 農薬用界面活性剤

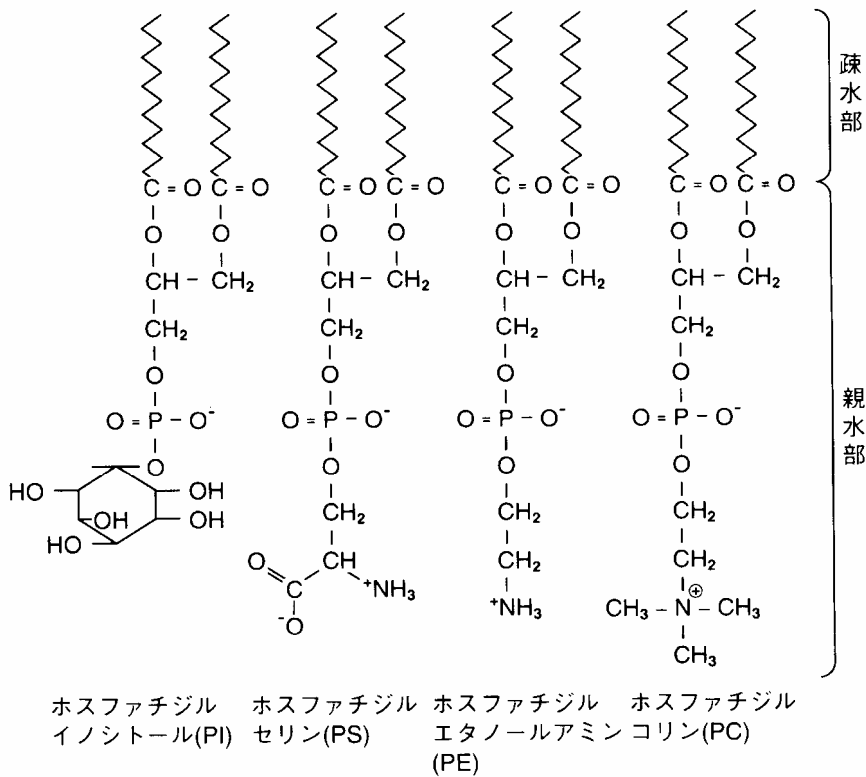
# 3.5 さまざまな分子組織体

界面活性剤  
脂質  
などの両親媒性物質が界面で形成する  
様々な分子組織体

単分子膜やLB膜  
ベシクル

有機超薄膜  
細胞膜のモデル





二本の疎水鎖をもつ両親媒性物質  
(水に難溶性)

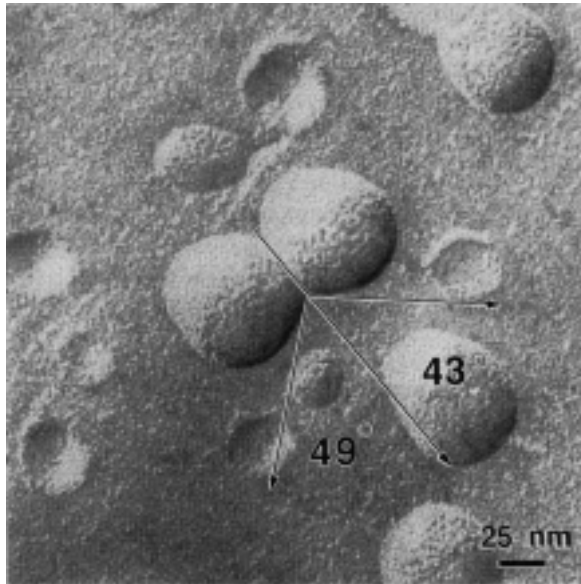
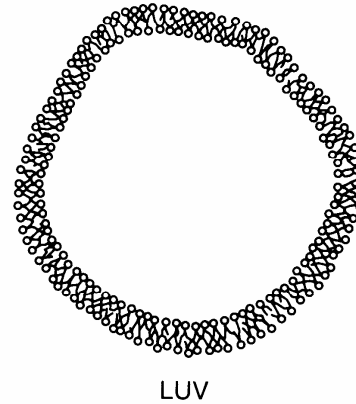
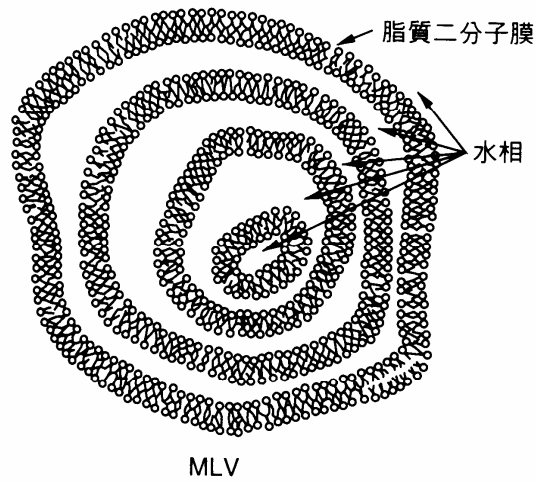
二本の炭化水素どうしの強い凝集力

二分子膜

球状にまるまったもの  
ベシクル  
リポソーム  
(生体膜モデル)

代表的な脂質分子





- MLV Multi-lamellar vesicle 400-3500nm
- SLM Small unilamellar vesicle 20-50nm
- LUV Large unilamellar vesicle 200-100nm

医薬品への応用  
ベシクル内部へ薬剤を内包  
Drug Delivery System

透過電子顕微鏡で観察したレシチンリポソームの融合