

荷電性コロイドの凝集挙動に対するコロイド濃度依存性 Colloid Concentration Dependence on the Aggregation of Charged Colloids

菱田真史*

筑波大学数理物質, 〒305-8571 つくば市天王台 1-1-1

Mafumi Hishida*

*Department of Chemistry, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, 305-8571, Japan

1 はじめに

コロイドや各種ソフトマターが水中で分散するか、凝集するかはコロイド化学やソフトマター物理学において理解すべき最も基本的な事象の一つである。とくに荷電性コロイドやソフトマターの分散・凝集はこれまで DLVO 理論によって説明されてきた。この理論では、電気二重層相互作用と van der Waals 相互作用の足し合わせによってコロイド間の相互作用ポテンシャルが記述される。電気二重層相互作用は約 100 年前に Gouy-Chapman や Debye-Hückel によって Poisson-Boltzmann 方程式を解くことによって得られた静電ポテンシャルを用いることで計算されてきた。DLVO 理論によると、電気二重層相互作用は溶液中のイオン強度に依存すると予想される。そのため、イオン強度が等しければ平衡のコロイド間距離も等しくなると予想される[1]。

一方で我々は最近、アニオン性リン脂質膜の膜間距離のイオン濃度依存性を X 線小角散乱によって測定した[2]。すると、イオン強度が同じであっても添加塩の共イオン（コロイドと同電荷のイオン、ここではアニオン）の価数によって距離が異なることが分かる。この結果は DLVO 理論による予想とは一致しない。このように、実験結果が DLVO 理論と整合しない理由を明らかにするべく理論的な考察を行った。リン脂質膜のラメラのように、一般的なコロイド凝集系では、コロイド凝集相とバルク水溶液相が共存する。コロイド凝集相とバルク相が相分離して存在する場合には、単純な熱力学である Gibbs-Donnan 平衡[3]を適用することができると考えた。実験条件に基づいてイオンの平衡条件を計算すると、DLVO 理論で仮定しているイオン分布とは全く異なる分布となることが分かった。Gibbs-Donnan 平衡から計算されたイオン分布をもとに膜間の相互作用を計算しなおすと、DLVO 理論とは異なり、共イオンの価数によってコロイド間距離が異なることが分かり、計算結果は実験結果と非常によく一致した。このことは、これまで 100 年ほどにわたって信じられてきた電気二重層相互作用の作用機序が必ずしも正しいものではないことを示している。

そこで本研究では、これをさらに裏付け、系の違いで適用できる理論体系がどのように異なるのかを

明らかにするべく、球状コロイドを用いた実験を行った。とくに理論の裏付けのために、共イオンの価数だけでなく、コロイドの濃度依存性についても調べた。

実験

球状コロイドとしてシリカ粒子を、種々の電解質溶液中に分散させた。共イオンの価数、塩の濃度、シリカ粒子の濃度、をそれぞれ変化させながら、X 線小角散乱を用いてコロイド間距離を求めた。X 線小角散乱は KEK, PF の BL6A および BL10C で行った。

まず得られた散乱プロファイルの一部を球の形状因子でフィッティングして求め、球の大きさや分散も求めた。続いて散乱プロファイル全体を求めた形状因子で除することで構造因子を求めた。構造因子の一次ピークからコロイド間距離を求めた。

3 結果および考察

構造因子の一次ピークから求めたコロイド間距離 d_w をイオン強度 I に対してプロットしたものが図 1 である。 I とコロイド濃度が一定のとき、リン脂質

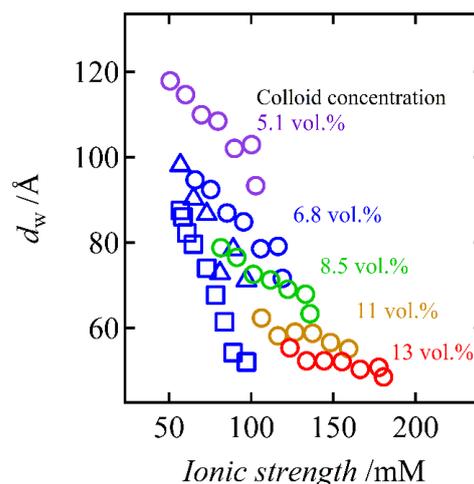


図 1. 各種水溶液中における平衡コロイド間距離 d_w (□:NaCl, △:Na₂SO₄, ○:Na₃PO₄). NaCl と Na₂SO₄ はコロイド濃度 6.8 vol.% に対応。

膜の場合と同様に、副イオンの価数が小さいほうが d_w は小さかった。さらに同一電解質水溶液で I が一定のとき、コロイド濃度が大きいほうが d_w は小さかった。DLVO 理論では、コロイド二粒子間の相互作用を議論するので、コロイド濃度依存性はないと仮定しているといえる。実験結果はイオン種依存性もコロイド濃度依存性もどちらも DLVO 理論と矛盾する結果となった。

Gibbs-Donnan 平衡では、コロイド凝集相の全電荷量（コロイドを含む）を考慮することでイオン分布を計算する。今回の結果は、二粒子間の相互作用のみを考える DLVO 理論は、凝集相中のコロイド間相互作用を考えるのには適していないことを意味している。

4 まとめ

今回、リン脂質膜だけでなく、球状コロイドの場合にも凝集状態におけるコロイド間距離は DLVO 理論ではうまく説明できないことが明らかになった。一方で結果は定性的に Gibbs-Donnan 平衡による予想と合致する。すなわち、コロイドが多数凝集している多体系の場合には多体効果を取り入れてイオン分布を計算し、その分布を考慮しながらコロイド間相互作用を議論する必要があるといえる。

謝辞

本研究は、筑波大学齋藤一弥教授、山村泰久准教授、および学生の松原太一氏とともに行われました。また、研究の一部は、科研費（Grant No. JP18K03555）の助成を受けて行われました。ここに感謝いたします。

参考文献

- [1] J. N. Israelachvili, Intermolecular and Surface Forces, 3rd ed. (Academic Press, Amsterdam, 2010).
- [2] M. Hishida, Y. Nomura, R. Akiyama, Y. Yamamura, K. Saito, 96, 040601(R) (2017)
- [3] F. G. Donnan, Chem. Rev. 1, 73 (1924).

* hishida@chem.tsukuba.ac.jp