

序 界面化学の基礎知識

界面化学とコロイド化学は密接な関係にある。最近、巷でもはやされているナノテクノロジーはコロイド次元 ($10^{-9}\sim 10^{-6}\text{m}$) の大きさを主として取り扱う学問分野である。とくに、研究対象とする系が二成分系の場合、両成分が接する面が界面と呼ばれ、その界面積を増加させるには一方の成分が占める相を小さくして、もう一方の相をあたかも連続相の如き相としてその中に分散させればよい。その際によく用いられるのが界面活性剤である。本書では、界面活性剤が用いられる相を研究する場合に用いられる様々な測定法の中から、重要と思われる測定法の解説を行う。

1 界面の定義

界面 (interface) とは、性質の異なる相 (Phase) と相とが接触している境界面を指す。とくに、一方の相が真空あるいは気相である場合にはもう一方の相の表面 (Surface) と呼ぶことがある。例えば、ガラスコップに注ぎ込まれた水の一部は空気と接触しているが、その界面を水の表面と呼ぶ。2相が接触している付近では両相が互いに入り組んで連続的に1つの相から他の相に変化しているものと考えられている。それ故、界面というよりもむしろ界面層、すなわち2次元的に捉えるよりも3次元的に捉える方が適切かもしれない。しかし、ここで言う界面層の厚さはおおむね数ナノメートル程度しかない。また、熱力学的な取り扱いでは、界面を1つの相と見なすこととなり、2相間に界面が存在するためには界面形成の自由エネルギーが正でなければならない。もし、この自由エネルギーがマイナスかゼロならば、何かのショックで界面領域は連続的に広がってやがては消滅しなければならないことになる。

全ての物質に表面あるいは界面は必ず存在し、界面とその両側の相の内部と

では性質がかなり異なっている。例えば、純水液体の表面はその内部よりも大きい自由エネルギーを持っているので表面積が最小になるようにしており、またある物質を溶解している水溶液の表面における溶質の濃度は、溶液内部の溶質が吸着するために内部とかなり異なっている。ここで重要なことは、物質系の全体積に対する界面の面積（界面積）の割合が非常に大きい場合には、その界面の性質が物質系全体の性質を支配してしまうことである。実際に、界面の占める面積は我々が想像する以上に大きいのである。例えば、1辺が1cmの正6面体、すなわち立方体の表面積は $1 \times 6 = 6$ (cm²)であるが、各々の辺を10等分して一辺が 10^{-1} cmの立方体を1,000個作ったとすれば、それらの表面積の総和は60 (cm²)となる。さらに、一辺が1nmの立方体にまで細分化したとすると全表面積は 6×10^7 cm²となり、これは実に6,940m² (1,800坪)に相当する。このように表面積の割合を増やしていくと、物質名は同じであっても全く違ったものと見なすべきことになる。例えば、目に見える大きさの“鉄クズ”は燃えないが、上記のように細分化した“鉄の微粒子”は急激に酸化されるので燃えてしまう。また、我々がよく知っている貴金属の“金”の色は通常は金色だが、前述のように細分化されると金色ではなく、赤色を呈する状態もあり、安定な金属ではなくなる場合もある。

物質は基本的には固体、液体、気体のうちどれかの状態で存在し、それぞれ固相 (Solid Phase)、液相 (Liquid Phase)、気相 (Gas Phase) を持っている。このように、固相、液相、気相の3種類があるので、これらの組み合わせによって界面の種類も次のように決まってくる。

- (1) 気体-液体の界面
- (2) 液体-液体の界面
- (3) 気体-固体の界面
- (4) 液体-固体の界面
- (5) 固体-固体の界面

なお、気体同士は完全に混合してしまうので、気体-気体という界面は存在

しない。また、比較的新しく発見された液晶 (Liquid Crystal) など相として捉える場合には、さらにその組み合わせは増えることになる。

2 界面とコロイド

界面で接触している1つの相の大きさをもう一方の相よりも徐々に小さくしていき、1nm~1 μ mの大きさにすると、コロイド分散系 (Colloidal Dispersion) と呼ばれる状態になる。このコロイド分散系において、微粒子に相当する部分が分散相 (Dispersed Phase) または分散質 (Dispersoid) といい、微粒子を取り囲んでいる部分 (連続相) を分散媒 (Dispersed Medium) と呼んでいる。

コロイド分散系とは、分子分散系 (Molecular Dispersion) と粗大分散系 (Coarse Dispersion) との中間に位置する大きさの分散相 (分散粒子) が、分散媒に混合している系であり、球状、棒状、板状、多面体状、糸まり状の粒子を含んでいる系を指す。例えば、煙は固体微粒子が気相中に、霧は液体微粒子が気相中に、牛乳は液体微粒子が水相中に、泥水は固体微粒子が水相中に、スポンジは気体微粒子が固相中に、寒天ゼリーは液体微粒子が固相中に、色ガラスは固体微粒子が固相中に分散しているコロイドである。どんな分散コロイドがあるかは表1を参考にされたい。

表1の例は、分散媒と分散相の種類により分類したものであるが、分散粒子

表1 分散コロイドの分類

分散媒	分散相	分散系
気体	液体 固体	霧, 雲, モヤ, エーロゾルまたは気体コロイド 煙
液体	気体 液体 固体	アワ エマルション (牛乳, バター) サスペンション (泥水, 塗料)
固体	気体 液体 固体	軽石, スポンジ, 海綿, 固体コロイド 水を含むシリカゲル 黄色ガラス, 合金

の種類や構成状態により分類すると、分子コロイド (Molecular Colloid)、会合コロイド (Association Colloid)、分散コロイドもしくは粒子コロイド (Dispersion Colloid) となる。分子コロイドとは、水中におけるゼラチンやタンパク質あるいはベンゼン溶液中のポリスチレンのように、分散粒子である高分子あるいは高分子イオンが分子量の小さい液体に分散している系をいう。従来は、溶媒に自然に溶解している高分子のことを真性コロイドと呼んでいたが、今日ではほとんど使われていない。会合コロイドとは、界面活性剤や染料などの分子が水溶液中で数十もしくは数百の分子の会合することにより形成した球状の分子集合体のままで溶解している系をいい、通常、希釈 (Dilution)・濃縮 (Concentration, あるいは Enrichment), 昇温・降温すると、分子集合体は解離 (Dissociation)・会合 (Association, Aggregation) を可逆的に起こす。分子コロイドや会合コロイドは可逆的に生成する熱力学的な平衡系であるため、可逆コロイド (Reversible Colloid) あるいは安定コロイドと呼ばれるが、分散コロイドは対象とする媒質中には本来分散できない物質を適当な手段を施すことによりコロイド粒子として分散している系であるため、不可逆コロイド (Irreversible Colloid) あるいは不安定コロイドと呼ばれる。この不可逆コロイドは、界面張力 (Interfacial Tension) や界面荷電状態に依存するので、安定にするためには分子コロイドや会合コロイドを保護コロイド (Protecting Colloid) として添加する場合が多い。分散相と分散媒の親和性に着目して、会合コロイドを親媒コロイド (Lyophilic Colloid), とくに、分散相が水の場合、親水コロイドおよび疎油コロイドと呼ばれる。コロイド溶液には多くの特徴的な運動学的性質や光学的性質があるが、そのうち代表的なものがチンダル現象 (Tyndall Phenomenon) である。

コロイドを研究対象とする化学者は、上述した粒子のように、3次元空間の3方向ともコロイド次元である場合だけでなく、2方向がコロイド次元である繊維や線条、あるいは1方向だけがコロイド次元である膜も対象としている。

表1のような状態は、前述した(1)~(5)の界面 (Interface) を活性にする

(変化させる) と起こり、このことを表面活性あるいは界面活性 (あえて Surface Active) という。従来は、少量の溶質が存在することによって溶液の表面張力 (Surface Tention) や界面張力を大きく変化させる作用を界面活性と言っていたが、なにも表面張力や界面張力だけに限った話ではない。これらの張力を変化できなくても分散させる能力を持っているものもある。すなわち今、あるがままの表面あるいは界面の諸性質を変えることが界面活性であり、当然のことながら、正の界面活性あるいは負の界面活性もある。例えば、起泡 (Foaming) と消泡 (Defoaming), 分散 (Dispersion) と凝集 (Coagulation, あるいは Flocculation), 乳化 (Emulsification) と解乳化 (Demulsification), 固体表面の親水化と疎水化などがそれに当たる。ちなみに、界面活性を示す物質を、界面活性剤 (Surface Active Agent, あるいは Surfactant, Detargent, または両親媒性物質 (Amphiphilic Compound) という。なお、界面活性剤を使う用途によってその機能を優先した呼び方になる場合もある。例えば、乳化剤 (Emulsifying Agent), 分散剤 (Dispersing Agent), 洗浄剤 (Detergent, あるいは Cleaner, Washing Agent), 可溶化剤 (Solubilizing Agent) がそれである。

3 界面における反応

界面を化学反応 (Chemical Reaction) の場として捉えてみる。化学反応は均一反応 (Homogeneous Reaction) と不均一反応 (Heterogeneous Reaction) に大別され、均一反応とは同一相中で生じる反応であり、均一に混合 (溶解) した気体や液体間の反応や、単一相 (Single Phase) における分解 (Decomposition, Degradation, Cracking, Breakdown, Resolution) 反応などがこれに相当する。一方、これ以外の反応は全て不均一反応、すなわち2つ以上の異なる相の界面で生じる反応 (界面反応) である。電極反応 (Electrode Reaction), 触媒反応 (Catalytic Reaction), 吸着 (Adsorption), 結晶成長 (Crystal Growth) などの工業的にも重要な反応は全て界面反応 (Interfacial

Reaction) である。また、反応界面を、界面を構成する相の種類により分類すると、次のようになる。

- (1) 気体-液体界面の反応：同一分子の気体-液体の相転移，気-液界面を反応場とする合成反応など
- (2) 気体-固体界面の反応：固体表面が触媒として働く反応など
- (3) 液体-液体界面の反応：界面重合反応，エマルジョン重合反応，生体膜を反応場とする反応など
- (4) 液体-固体界面の反応：電極反応，吸着反応，結晶成長反応など
- (5) 固体-固体界面の反応：固溶体の生成反応など

これらの界面における反応機構 (Reaction Mechanism) を解析する上で重要なことは、今、注目している界面を選択的に (界面以外の部分からの情報を取り除いて)、かつ、リアルタイムに解析することである。この場合、界面の静的な物性を測定する場合よりも制約がある。X線や電子線 (Electron Beam) を用いた種々の分析手段は固体表面の分析には必要不可欠なものであるが、これらの測定法の多くは“ex situ (静的)”な測定手段であり、界面反応に伴う界面の動的な変化を追跡するには適していない。また、通常の測定法の液体中における測定は不可能である。そこで、界面反応をリアルタイムでモニターする手段として、その場“in situ”測定が可能で、かつ、測定雰囲気を選ばないで光をプローブする各種の測定方法や、走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope) などの測定手段が注目を集めている。

4 表面と内部

同一固体であってもその表面と内部の原子状態は、必ずしも同じではない。例えば、空気中においてある大きさを持つ固体の内部を原子面に平行に切断すると、新しい気/固界面が形成する。その気/固界面、すなわち固体の表面上に存在する原子の結合は強制的に不飽和にされているため、不安定 (表面エネルギーの増加) である。それを安定化する (表面エネルギーの減少) ためには、

垂直方向の面間隔も変化させて内部の原子配列とは異なる再配列を引き起こす必要がある。また、表面の分子の再配列は既に存在している固体表面に気体や液体などが吸着して表面反応が信仰する場合にも起こる。したがって、原子振動 (Atomic Vibration), 化学的性質 (Chemical Properties), 光学的性質 (Optical Properties), 電気的性質 (Electronic Properties), 磁氣的性質 (Magnetic Properties) などの固体の構造変化に敏感な性質も変化することになり、物質の性質に及ぼす表面の役割は極めて重要である。さらに、前述したように、固体の大きさがある程度まで小さくなると、表面の持つ性質が固体の性質を支配するようになり、活性化される場合もあり得る。また、固体の表面は温度や雰囲気によって変化し、固体内部に含まれている微量の不純物が表面に濃縮される場合もある。