

講 座

界 面 化 学 III

北 原 文 雄

東京理科大学工学部 (新宿区神楽坂 1-3)

Surface Chemistry. III.

Ayao KITAHARA

Science University of Tokyo (Shinjuku-ku, Tokyo)

3・5 界面活性-可溶性単分子層

3・5・1 界面活性の意義

気-液、液-液界面では表(界)面張力の測定が可能なので、吸着による表(界)面張力低下を実際に調べることができる。固体の関与する界面でも吸着による界面張力低下が起きるはずであるが確かめることはむずかしい。固体の場合は、吸着分子が固相内に入り込めないから、次節の不溶性単分子膜と関連づけて考えた方がいいだろう。

吸着による表(界)面張力低下現象を界面活性という。“界面活性”と呼ばれる意味はどこにあるのだろうか。第1章で“界面が活性である”という表現を固体表面に対して行ない、これを界面自由エネルギーが高い、したがって他との反応性(相互作用)の大きい界面という意味にとった。本節でいう界面活性では表面張力が低下している。すなわち、界面自由エネルギーが低い場合に使っている、前と逆である。

表(界)面張力が低下すると、第1章でみたように、表(界)面をひろげやすい。いいかえると、新しく面をつくりやすいことになる。これは、気-液界面については起ホウ性が大きいことであり、液-液界面については乳化性がよいことであり、液-固界面については分散性がよいことである。また、液-固界面での界面張力低下は、次章で述べるように、ぬれやすさを促進する。さらに、表面張力低下をひきおこす界面活性物質(両親媒性物質—amphipathic compound—ともいう)のうち、界面活性の顕著な物質—界面活性剤—は溶液内で安定な会合体(ミセル)を形成する。ミセルが存在すると、溶液内へ難溶性物質を溶解させるという可溶性現象が起きる。このように、吸着による表(界)面張力低下は、起ホウ、乳化、分散、ぬれ、ミセル形成などの界面現象を起こしやすくする。こういう意味(界面現象が活性になるとい

う意味)で界面活性と呼ばれる。

ミセル形成は界面現象かと問われると少し困るが、次のように見ることが出来る。水溶液中に界面活性剤によって形成されるミセルは、ふつう数十から百数十の界面活性剤分子から構成され、溶液内で熱力学的に安定な状態として存在している。そして、炭化水素からなるミセル内部は液状であることが、可溶性があることやNMR 吸収ピークの形(広幅でなくシャープである)から推定されている。それゆえ、ミセルを液状の擬相(相というにはあまりに小さいので擬—pseudo—を付ける)とみることもできる。すると、ミセル形成は新しい界面の生成であり、ミセル形成を界面現象とみることもできる。ただし、界面活性剤が油溶液中でつくるミセルはあまりにも小さく(会合数が20以下のことが多い)、ミセルを相とはみなしにくい。

3・5・2 可溶性単分子層の濃度

界面活性剤(物質)は水溶液中にあるより、表(界)面にある方が安定であり、表(界)面に吸着する。界面活性物質は、分子内に水溶性の基(親水基)と水難溶性の基(親油基)をもつという特殊な分子構造のため、表(界)面に配向吸着をしようとする。そのため、表(界)面相の構造は内部と違い、その厚さは分子の範囲で、単分子層をつくる(図-1 参照)。この層内の吸着分子は内部相の分子と平衡にあり、もし、内部濃度が増せば、層内の濃度(密度)も増す。しかし、ある内部濃度で、層内の濃度は図-1 (b)のように飽和してしまふ、と同時に内部相でミセルが生成し始める。この内部濃度を臨界ミセル濃度(cmc)という。ここで生じている界面相(単分子層)は可溶性であるから、次節と対比して、可溶性単分子層(膜)ともいう。

可溶性単分子層の濃度、すなわち、吸着量を測定する信頼できる方法としては放射能測定法以外現在のところ

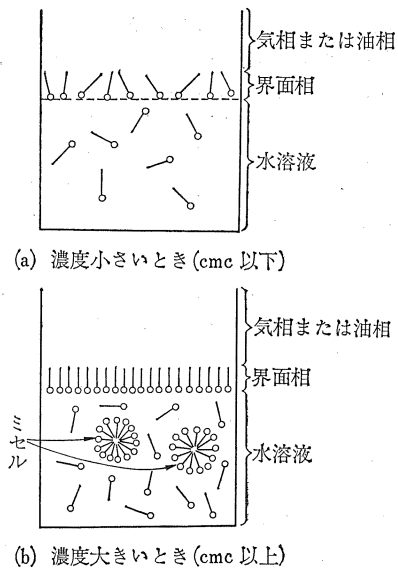


図-1 界面活性剤溶液と界面のモデル

良い方法はない。この方法は、界面活性物質に放射性同位体をラベルし、吸着した活性物質の出す放射能を測定して表面濃度を直接求める。放射性同位体として、トリチウム (^3H) を用いると、トリチウムの出す放射能の水中での透過性が非常に小さいため、表面にある物質だけをつかまえることができ大へん好つごうである^{2a)}。水溶液にアワを立て、アワの部分だけを集めてその濃度を求めて吸着量を測定するホウマツ分離法と呼ばれる方法もあるが、この場合、生成した表面積を求めるためには、どれだけの大きさのアワが何個できたかを知らねばならぬので、ここにむずかしさがある。

他方、Gibbs の吸着式を用いて間接的に吸着量を計算

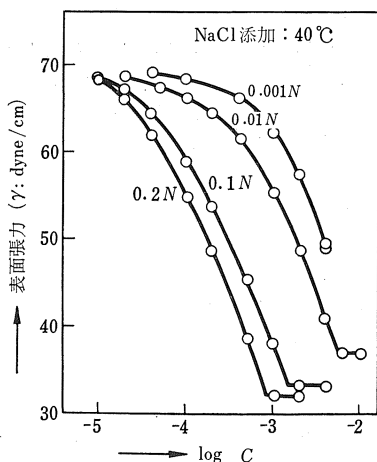


図-2 NaCl 0.001, 0.01, 0.1, 0.2 N を含むドデシル硫酸ナトリウム水溶液の表面張力の濃度変化

することができる。この方法は、表面張力さえ測定すれば後は計算だけだから簡便である。実例について計算してみる。図-2 はドデシル硫酸ナトリウム (SDS) 水溶液の表面張力の実測結果である¹⁾。添加塩 (NaCl) 0.001 N のとき、界面活性剤濃度 0.004 M 付近で表面張力 (γ) のコウ配を図上で求めると

$$\frac{d\gamma}{d \log C} \doteq \frac{d\gamma}{4 \log C} = -32 \text{ dyne/cm}$$

Gibbs の式より

$$\begin{aligned} \Gamma &= -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln C} = -\frac{1}{2.3 RT} \frac{d\gamma}{d \log C} \\ &= -\frac{1}{2.3 \times 8.31 \times 10^7 \times 300} \times (-32) \\ &= 5.6 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2 \end{aligned}$$

ここで $T=300^\circ\text{K}$ とした。 Γ は正確には界面過剰量であるが、ここでは近似的に溶質の界面濃度に等しいと考える。界面活性剤分子 1 個の占有面積 A は、

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{\Gamma \times N} \times 10^{16} = \frac{10^{16}}{5.6 \times 10^{-10} \times 6.02 \times 10^{23}} \\ &= 29 \text{ \AA}^2/\text{分子} \end{aligned}$$

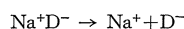
となる。ここで N はアボガドロ数

3.5.3 イオン性単分子層

ところで問題がある。ここで使った Gibbs の吸着式は界面で電離しない物質について作られた式であった。イオン性界面活性剤ではそのまま使えないのである。Gibbs の式を次のように書きかえ、濃度 C を一般的な量、活動度 a におきかえると、

$$d\gamma = -\Gamma RT d \ln a \tag{1}$$

いま、界面活性剤を Na^+D^- (D^- は活性剤イオン) と書くと、



と、2種の化学種 Na^+ , D^- が存在することになり、これらはいずれも吸着にあずかりうるので、式 (1) は Na^+ と D^- について作らねばならない。すなわち、

$$d\gamma = -RT \Gamma_{\text{Na}^+} d \ln a_{\text{Na}^+} - RT \Gamma_{\text{D}^-} d \ln a_{\text{D}^-} \tag{2}$$

界面相でも電気的中性の原理がなりたつから

$$\Gamma_{\text{Na}^+} = \Gamma_{\text{D}^-} \equiv \Gamma_{\text{NaD}} \tag{3}$$

また、

$$a_{\text{Na}^+} = f_{\text{Na}^+} C_{\text{Na}^+}, \quad a_{\text{D}^-} = f_{\text{D}^-} C_{\text{D}^-} \tag{4}$$

(f_{Na^+} , f_{D^-} はそれぞれ活動度係数)

もし、この濃度範囲で Debye-Hückel の理論がなりたつとすると

$$\left. \begin{aligned} \log f_{\text{Na}^+} &= -A' Z_+^2 \sqrt{I} \\ \log f_{\text{D}^-} &= -A' Z_-^2 \sqrt{I} \end{aligned} \right\} \tag{5}$$

ここで Z_+ , Z_- はイオン原子価、 I は溶液のイオン強度、 A' は定数で 25°C で 0.51 Na^+ , D^- は 1 価、1 価としているから、式 (5) から

$$f_{\text{Na}^+} = f_{\text{D}^-} \tag{6}$$

添加塩がなく、イオン性溶質として Na^+D^- のみのときは内部相の電気的中性の原理から

$$C_{Na^+} = C_{D^-} \quad (7)$$

式(4), (6), (7)より

$$a_{Na^+} = a_{D^-} = a \quad (8)$$

よって式(3), (8)より式(2)は

$$d\gamma = -2RT \Gamma_{NaD} d \ln a \quad (10)$$

または

$$\Gamma_{NaD} = -\frac{1}{2RT} \frac{d\gamma}{d \ln a} \doteq -\frac{1}{2RT} \frac{d\gamma}{d \ln C} \quad (11)$$

水溶液中に添加塩があるときは結果が違ってくる。いま NaCl が添加されているとしよう。\$C_{NaD}\$ に比べ多量に加えられているとすると

$$C_{Na^+} \gg C_{D^-} \quad (12)$$

である。したがって、界面活性イオン \$D^-\$ が吸着される際、界面相の電気的中性を保つために、お相伴で吸着される \$Na^+\$ 濃度は全体からみてごくわずかで、吸着がおきても \$C_{Na^+}\$ または \$a_{Na^+}\$ は一定とみることができ、

$$d \ln a_{Na^+} = 0$$

すると、式(2)は

$$d\gamma = -RT \Gamma_D d \ln a_D \quad (13)$$

となり、これは式(1)に一致する。添加塩が式(12)を満足するほど多量にないときは \$RT\$ の前の係数は1と2の間の値をとる。この係数を \$x\$ とおくと、

$$x = 1 + \frac{C_{NaD}}{C_{NaD} + C_{NaCl}} \quad (14)$$

$$\Gamma = -\frac{1}{xRT} \frac{d\gamma}{d \ln a} \doteq -\frac{1}{xRT} \frac{d\gamma}{d \ln C} \quad (15)$$

この式は式(11), (13)を含む一般式である。

結局 p. 517 の計算はイオン性界面活性剤にとって正しくなかったわけである。この場合、NaCl の添加は 0.001 \$N\$ なので

$$x = 1 + \frac{0.004}{0.004 + 0.001} = 1.8$$

式(15)から

$$\Gamma = 3.1 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$$

$$A = 52 \text{ \AA}^2/\text{分子}$$

となり、電離を考慮すると、分子の占有面積は大きくなる。これはイオンとして吸着していると、イオン同士の反発があるためと考えれば当然の結果である。

次に図-2の NaCl の濃度 0.1 \$N\$ の場合を計算してみる。界面活性剤濃度 0.001 \$M\$ 付近では図上から

$$\frac{d\gamma}{d \log C} \doteq \frac{d\gamma}{d \log C} = -24 \text{ dyne/cm}$$

$$x = 1 + \frac{0.001}{0.001 + 0.1} \doteq 1$$

であるから、式(15)より

$$\Gamma = 4.4 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$$

$$A = 38 \text{ \AA}^2/\text{分子}$$

上記二つのデータ(添加 NaCl 0.1 \$N\$, 0.001 \$N\$ のとき界面活性剤 SDS の分子占有面積 38 \$\text{\AA}^2\$, 52 \$\text{\AA}^2\$)から、添加塩の濃度が増すと、界面活性剤の占有面積は減ることがわかる。このことは次のように説明できる。塩

の添加により、表面に吸着している界面活性剤イオン近傍に対イオンがより多くひきつけられる。その結果、界面活性剤イオンの有効電荷が減少し、界面活性剤イオン間の静電反発力は減少して、界面活性剤イオンは互いに近づき得て占有面積が減少する。これは後述する(第5章の予定)電気二重層に対する塩の効果である。式(15)の \$x\$ の係数変化を考えないとこの妥当な結論は得られない。

この計算に用いた例のように SDS は界面活性剤の典型としてよく使われてきた。ところで、 ^3H でラベルした SDS の吸着量の直接測定と、精密な表面張力の濃度変化の測定結果についての吸着量の間接計算(上述したような方法で)との比較、またその比較による Gibbs の吸着式の証明が最近、田島一男、村松三男、佐々木恒孝氏によって綿密に、精力的に行なわれ、見事な成果を得ていることをここでぜひ記しておきたい^{2b)}。図-3はその結果の一つである。図の黒丸は塩を含まないときの実測値、実線は式(15)で \$x=2\$ としたときの計算値である。また白丸は塩を含むとき(\$\text{NaCl} = 0.115 \text{ M}\$)の吸着量の実測値、点線は、式(15)で \$x=1\$ とおいたときの計算値である。いずれも実測と計算の見事な一致がみられ、Gibbs 式を間接的に証明している。ただし、計算にあたり、式(15)中 \$a=fC\$ とし、近似の高い Debye-Hückel の式を用いた活動度係数を入れて計算している。

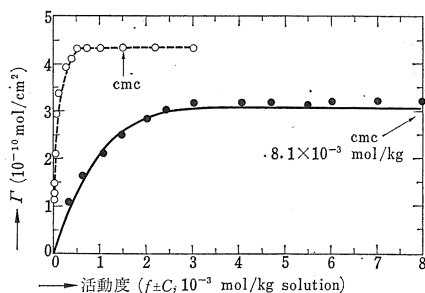


図-3 ^3H をラベルしたドデシル硫酸ナトリウム (SDS) 水溶液表面への SDS の吸着 (説明: 本文参照)

なお、本研究では、放射能測定の時問変化より、吸着平衡に達するのに時問がかかることを直接に観察している。すなわち、界面活性剤濃度 0.0003~0.003 \$M\$ のとき約 20 min, 0.007~0.008 \$M\$ で約 10 min, 0.011~0.014 \$M\$ で約 1~2 min 以内で平衡に達する。それゆえ、表面張力測定法として垂滴法で得た \$\gamma \sim \log C\$ 曲線からの計算結果は実測値に合わないで、図-3に示した計算結果は垂(吊)板法によるものであった。このように吸着に時問を要する点は前章の最後にも述べたことである。

3.6 不溶性単分子膜

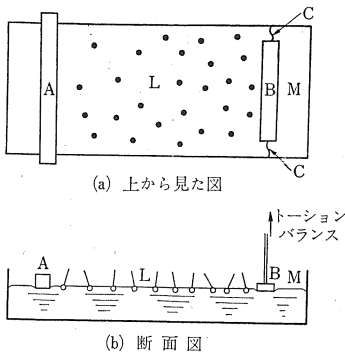


図-4 Langmuir の表面圧計のモデル図

真空管の開発に関連して固体面への気体の吸着の研究をしていた General Electric Co. の Langmuir は、1917 年、そのモデルとして水面上にステアリン酸を広げて単分子層をつくりその性質を調べた。かれの用いた表面圧計はその後、Adam や Harkins らによりさらに発展し、表面電位、表面粘度の測定と合わせて、界面化学における重要な研究方法の一つとなり、不溶性単分子膜の研究成果は界面化学の種々の方面に利用されるようになった。ここで測定法について簡単にふれておく。

3.6.1 測定法の原理

図-4 は Langmuir の表面圧計と呼ばれているもののモデル図である。A は可動性の仕切板で、B は浮き板でこれにトーションバランスがとりつけられていて、B に横から加わる力が読めるようになっている。C は B の動きをじゃましないで、L と M の部分の境界の役をするようにパラフィンをぬった糸などを用いる。A と B の間の L の部分に不溶性物質を広げる（ベンゼン溶液などにして落とし、ベンゼンを揮発させる）。B の右の M の部分は水だけの表面である。この実験法の特徴は、L 部に広げた（吸着した）物質の内部濃度 $C_2=0$ という点と、特に強く圧縮した場合を除き、吸着層の厚さは単分子層を越えないことである。したがって、水面上に加えた吸着物質は全部水面上に存在するとしている。だから、吸着量の計算には苦労はいらない。そのため、水に多少溶けるような物質については、水中に塩を加えたり、水の pH を変えたりして不溶性にする。単分子層（ふつう単分子膜という）の下部相（基質液）としてはよく水が用いられていて、油を用いた研究例はきわめて少ない。また、油-水界面に単分子膜をつくって調べる場合もある。

さて、図-4 の L, M の部分の表面張力を γ, γ_0 とするとき、表面張力低下を π と書く：

$$\gamma_0 - \gamma = \pi$$

この π を表面圧と呼ぶ。表面張力の差から浮き板 B に対し L 側から π に相当する力が作用するのでこの名がある。図-4 では π をトーションバランスで直接求められ

る。別に、L 部に垂板をおき、この表面張力 γ をトーションバランスで測定し、水の表面張力 γ_0 との差から π を求める Wilhelmy 法と呼ばれる方法もある。このようにすれば可溶性単分子層の π も求められる。

仕切板 A を動かして L 部の面積をいろいろ変えて π を測定する。ふつう、L 部の面積 S を直接用いず、ここに吸着している分子数 N で S を割った値

$$A = \frac{S}{N}$$

を用いる。A を分子占有面積という。 π と A の関係を求め、グラフにし π -A 曲線と呼ぶ。

π -A 曲線と並んで、不溶性単分子膜の性質として、表面電位、表面粘度、表面弾性が測定され、これらを組み合わせて単分子膜の性質を調べてゆく。表面電位は、表面相を横切る電位差が単分子膜の存在によってどう変わるかを表わす量で、図-5 のようにして測定する。すなわち、水面のすぐ上においた振動電極と参照電極（たとえばカロメル電極）との間の電位差を測定する。単分子膜があるときとないときの電位差の差 ΔV を表面電位という。このとき、単分子膜を平行コンデンサーと考えると、 1 cm^2 あたりの膜中の分子数を n 、膜をつくる分子の双極子能率を μ 、膜の誘電率を D 、双極子の水面に対する法線方向となす角を θ とするとき

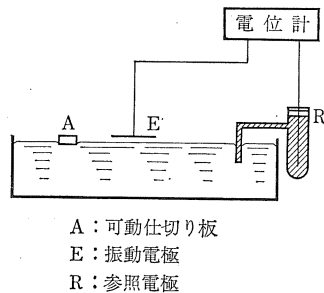


図-5 表面電位測定装置のモデル図

$$\Delta V = 4 \pi n \mu \cos \theta / D \tag{16}$$

となる。ただし、分子は非電解質とする。電離性単分子膜では ΔV の中に電気二重層の電位も含まれる。これから、単分子膜内の分子の傾き、分子内の極性部の配置などがわかる。

表面粘度、表面弾性は図-6 に示すような原理で、トーションワイヤ W をねじった後始まる振動の減衰状態を調べる、D は振動のダンパーに用いる慣性の大きい円板である。D の慣性能率を I 、P の半径を R_1 、容器の半径を R_2 、減衰振動の隣り合った振幅の比の対数を λ 、振動の周期を T とすると表面粘度 η_s は

$$\eta_s = \frac{2.303 \Delta \lambda I}{2 \pi T} \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right) \tag{17}$$

ここで $\Delta \lambda$ は単分子膜があるときとないときの λ の差である。表面弾性率 E_s も次式で求められる。

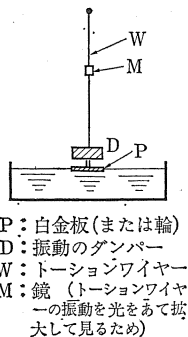
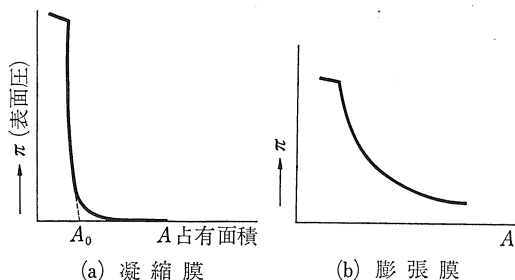


図-6 粘度、表面弾性測定モデル図

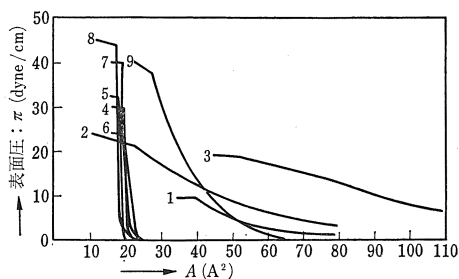
図-7 π -A 曲線の二つの代表的な型

$$E_s = \pi I \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_0^2} \right) \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right) \quad (18)$$

ここで T_0 は膜のないときの振動の周期である。

3.6.2 結果と応用

(1) 分子間相互作用： π -A 曲線はいろいろの形をとる。典型的な場合を 図-7 に示した。(a)(b) いずれも A の大きいところでは π は小さいが、A を小さくしてゆくと(膜を圧縮してゆくと)、(a) では A が相当に小さくなったところで急に曲線が立ち上がるが、(b) では A の大きいところからだだだだとしてゆくが π の値はあまり大きくなる。前者(a)の立ち上がったところを凝縮膜といい、後者(b)を膨張膜という。膜物質がどちらを示すかは、膜物質分子と水との相互作用、膜内での分子同士の横の二次元相互作用のいかんによる。こうした相互作用を反映する点で π -A 曲線の形は界面化学的

図-8 π -A 曲線の例(数字は表-1 参照)

1, 2, 3, 9...圧縮性膜
4, 5, 6, 7, 8...非圧縮性膜

表-1 図-8,9 の物質名リスト

1 Ethyl palmitate	$C_{15}H_{31}COOC_2H_5$	mp 24°C
2 Ethyl linoleate	$C_{17}H_{31}COOC_2H_5$	n_D^{27} 1.4573
3 Ethyl elaidate	$C_{17}H_{33}COOC_2H_5$	$n_D^{28.9}$ 1.4519
4 Ethyl stearate	$C_{17}H_{35}COOC_2H_5$	mp 34.4°C
5 Arachidic acid	$CH_3(CH_2)_{19}COOH$	mp 76°C
6 Stearic acid	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	mp 68.7°C
7 1-Octadecanol	$CH_3(CH_2)_{16}CH_2OH$	mp 58.2°C
8 Cetyl alcohol	$CH_3(CH_2)_{14}CH_2OH$	mp 49°C
9 1, 1, 13-Trihydro-perfluorotridecyl alcohol	$H(CF_2)_{12}CH_2OH$	mp 110°C

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 は再蒸留したメルク石油エーテル(bp 45~55°C)に溶かし, 9 はメタノール(bp 64.2~64.9°C)に溶かして展開した。

に重要である。同一物質で圧縮により、膨張膜、凝縮膜の両者を示すこともある。

図-8 は LaMer らの結果である³⁾。図上の数字は表-1 に示した物質を表わす。4, 5, 6, 7, 8 のように直鎖脂肪酸や直鎖アルコールは、極性基と水との相互作用が大きいため、A が大きいときも、水面上での二次元の運動が抑止されて小さい π しか示さない。他方、1, 2, 3 などのエステルは水との水素結合が弱いため水面上で動きやすく、比較的大きい表面圧を示す。膜を圧縮していくと、4, 5, 6, 7, 8 の場合、ちょうど分子同士がぶつかり合う程度に近づいてようやく分子間の反発により表面圧を増し始める。しかし、この辺では分子は互いに近接しているので、少し A を減らしても分子間反発は急に増し、表面圧は急に上昇する。表面圧が急に立ち上がる辺の外ソウから分子の断面積が求められる。直鎖脂肪酸では炭素数によらずその値は一定で 20.5 A²/分子である。膜を圧縮してゆくと、1, 2, 3 のエステルでは、表面圧はだだだだとして最終的に大きな表面圧を示し得ないのは、エステル分子は立体障害のため配向が不十分で分子間力の働き方が小さいためである。

4, 5, 6, 7, 8 の場合を非圧縮性膜、1, 2, 3 を圧縮性膜ともいう。この両者は水の蒸発防止に対し著しい差異を示す。図-9³⁾に示すように、水(水蒸気)の透過性に対する抵抗は後者ではほとんどゼロである。これは分

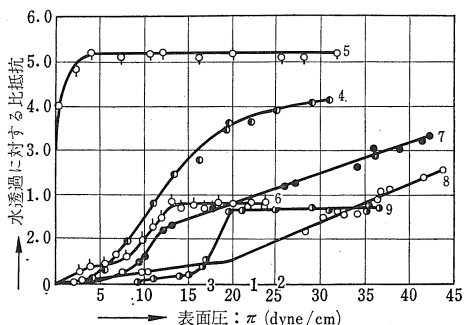


図-9 単分子膜の水透過に対する抵抗(水の蒸発抑制)(数字は表-1 参照)

子占有面積から推定できる。すなわち、一定の表面圧で比べてみると、膜中の分子濃度は 1, 2, 3 の方が非常に小さい。興味ある膜物質は 9 の含フッ素化合物である。これは高級アルコールであるにもかかわらず、図-8 でみると膨張膜を示す。しかし、図-9 でみるように水透過の抵抗性はかなり大きい。これらの現象は直鎖の炭化フッ素基を含むためその分子間力が非常に弱いことに関連している。すなわち、炭化フッ素基の相互作用が非常に弱いため圧縮しても凝縮しにくく膨張膜をつくる。しかし、膜は水にぬれにくく水を透過しにくい。

(2) 分散系の安定性：界面活性物質がサスペンションの分散作用、エマルションの乳化作用をする際に重要なことは、粒子界面に強く、密に吸着することである。これらの系で、吸着量と全界面積（粒子半径と粒子数からわかる）がわかれば、分子の占有面積 A が求まる。また、分子が良好な分散、乳化作用をするためには、吸着分子の向きのそろった配向吸着が必要である。最も密な配向吸着をしたときの占有面積は不溶性単分子膜の $\pi-A$ 曲線から求められる分子断面積 A_0 である。 A_0/A の比は配向吸着の膜の密度を表わしている。この比が大きいほど（最大 1）よい分散、乳化作用が期待できる。いろいろの低分子物質について水面上の A_0 が求められている⁴⁾。

しかし、エマルション系でほしいのは油-水界面の A_0 であるが、これは残念ながらあまり求められていない。空気-水(A/W)界面と、油-水(O/W)界面とでは単分子膜の状態がかなり違うので、A/W界面の結果のままでは使えない。たとえば、一般に、図-10(a)に示すように、A/W界面で凝縮膜になるものもO/W界面では膨張膜になる。それは図-10(C)のように、O/W界面では炭化水素(親油)基間に油分子が入り込んで膜を広げ

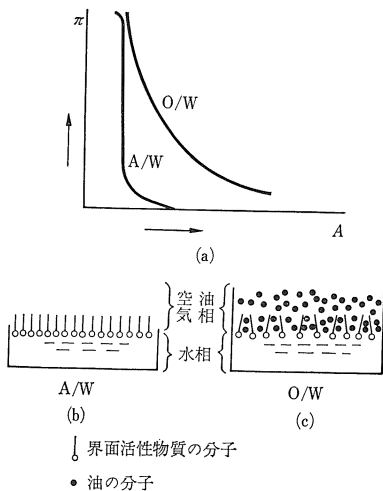


図-10 気-水 (A/W) 界面と油-水 (O/W) 界面の $\pi-A$ 曲線の差異と界面のモデル図

ようとするためである。

高分子界面活性物質については次のような応用もある。Crowl はアルキド樹脂が二酸化チタンに吸着するときの表面被覆率 (A_0/A に相当) を求めようとした。このときの A_0 (1g あたりの占有面積) を求めるため、 TiO_2 表面は親水性表面であることに着目して、水面上にアルキド樹脂を広げて $\pi-A$ 曲線から A_0 を求めた⁵⁾。

表面粘度、表面弾性はホウマツ系やエマルションの安定性に寄与している。ホウマツ系の安定性の原因の一つに、液膜内の液の流下 (drainage — 排液という) がある。これによって液膜が薄くなってゆきやがて破壊するに至る。もし、表面粘度が高ければこの排液は妨げられるであろう。もちろん、液膜が厚いときは液のバルク粘度も重要である。エマルションの場合は、粒子が凝集を起こし、次の段階として合一が起きるかどうかという場合に、界面粘度、界面弾性が大きければ合一は妨げられるが、これが小さければ図-11のように吸着層は排除されて合一しやすくなる。

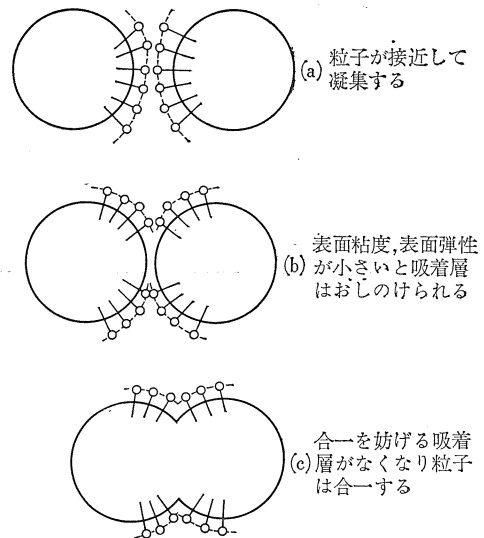
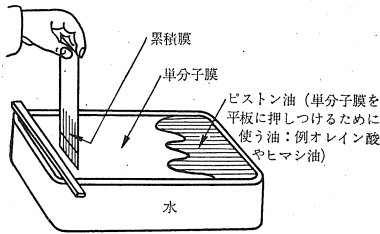
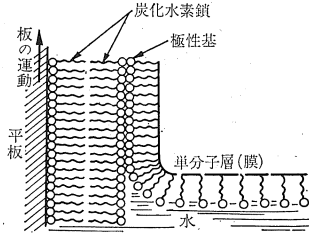


図-11 エマルション粒子の表面粘度、表面弾性が小さいと粒子は凝集、合一する

(3) 累積膜：不溶性単分子膜を 図-12⁶⁾ のようにして、他の平板上に移すことができる。これを繰り返すことにより平板上に何層も所望の厚さだけ単分子層を重ねることができる。このように重ねた多層膜を累積膜 (built-up film) という。これは分子の order でその厚みを任意に変えることができるという点で大へん興味がある。このような薄膜を用いて、いろいろの物性を調べることにより薄膜の物理化学をつくることことができるが、こうした試みがなされつつあり、いくつかの興味ある事実が知られている⁷⁾。ハンガリーのコロイド化学者



(a) 累積膜をつくるときのやり方の原理



(b) 累積膜のでき方

図-12 累積膜の作り方

Scheludko はその著書“コロイド化学”（渡辺 昌訳“コロイド化学”，共立出版，1968 年刊）の中で，コロイド化学は薄膜の化学を基礎とすべきことを強調しているが，累積膜を用いての化学こそそれに相当するものと著者は思う。

(4) そのほか：2成分混合物の単分子膜をつくり，その性質を調べることにより，2成分間の二次元相互作用を調べることができる⁹⁾。最近，生体现象の研究のた

め単分子膜がそのモデルとして使われるようになった。タンパク質の単分子膜の研究は以前から数多く行なわれている⁹⁾。細胞膜のモデルとしてのレシチンの二分子層膜の研究は，細胞膜を通しての物質移動の研究に多くの場を提供している¹⁰⁾。この方面への応用は今後さらに発展するであろう。

(昭和 46 年 6 月 23 日受理)

文 献

- 1) E. Matijevic, B.A. Pethica, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1382 (1958)
- 2a) 村松，表面，**4**, 713, 783 (1966)
- 2b) K. Tajima, M. Muramatsu, T. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 1991 (1970); K. Tajima, *ibid.*, **43**, 3063 (1970)
- 3) H.L. Rosano, V.K. LaMer, *J. Phys. Chem.*, **60**, 348 (1956)
- 4) たとえば，日本化学会編“化学便覧”基礎篇，p. 548 (昭和 41 年) 丸善
- 5) V.T. Crowl, *J. Oil Colour Chemists' Assoc.* **50**, 1023 (1967)
- 6) A.E. Alexander “Surface Chemistry” (1951) p. 24, 25 の図を借用
- 7) K. Fukuda, Proc. 5th Intern. Congr. Surface Active Substances, Vol. II, p. 895 (1968), Barcelona; 竹中，表面，**8**, 636 (1970) の中に福田氏の累積膜の業績が詳しく紹介されている。
- 8) 総説として，目黒，上野，表面，**2**, No. 3, 4, 5 (1964).
- 9) 総説として，山下，表面，**7**, 729 (1969), **8**, 1, 129, 699 (1970).
- 10) 最近の解説として，J.A. Castleden, 藤田ら訳，表面，**9**, 301, 印刷中 (1971)