界面化学

[I] 化学工業と界面化学*

玉井 康 勝**

化学工業は一言であらわせば原料に化学的ないし物理化学的な操作を加えて原料より経済価値の高い製品を作る工業である。そこで化学工業に関連する科学と技術には原料から有利に製品を作る工程に関連する問題と、製品の経済価値を高める物性に関する問題とを扱う2つの分野がある。この中で界面化学がどんな役割をはたすかを明らかにするのが本講義の目的であるが、はじめに大略の内容を示すと第1講は化学工業の製品物性と製造工程にどんな界面化学の問題があるかその具体例について述べる。すなわち第2、3章にそれぞれの代表例を示し、第1章にはそれらを界面化学の問題としてとらえる原理と方法が概説してある。第2講以上にはこの概説にしたがって工学としての界面化学を説明する予定であるが、その内容としては、界面化学の工学的基礎（相の境界、表面力の場合、2次元の物質）、表面物性とその改質（表面物性を支配する因子、表面改質の目的と方法）、形状効果とその制御（形状効果を支配する因子、形状制御の目的と方法）の順に講義を進めていく予定である。

1. 界面化学の対象

工学の立場からみると物質はすべて表面ないし界面をもつ。ここで表面とは液体や固体が気体と接する面で界面は凝集相間の接触面である。その差は表面では凝集相の面が分子や原子のない空間に続いているのに、界面では他の凝集相の分子や原子に接していることである。液体や固体が表面ないし界面をもつのは自明であるが、気体も容器に囲まれる限り表面がある。

そこで製品物性や製造工程には必ず界面の性質が関係する筈であるが、一般には物体の表面にある原子や分子の数に較べて内部にある原子分子数が圧倒的に多いので問題にならない。しかし中には表面の性質が支配的になる場合も決して少なくないので、これが界面化学の第1の対象である。物体の表面对内部の比は物体が小さくなるにつれて大となるから、微小体では表面の性質が全体の性質に及ぼす効果は大きくなる。一方性質の中には形が小さいというだけのために大きな物体とは違った特徴をあらわすようになるものもある。これらは当然どんな性質について調べるかで異なるが、いずれの場合も大きさが大体 10^{-4} cm 以下で問題になる。このような大き

さや形状が重要な因子になるものが第2の対象となる。

1・1 表面の支配的な場合

まず物性についてみると、界面の物理的性質や状態が関係するものと、界面の化学的性質ないし反応が主になるものに別れる。前者の例を上げると、固体の力学的ないし機械的性質はきわめて表面状態に敏感で、ことに脆性は表面の微小割れ目などの欠陥の存在に起因している。金属の塑性変形域における変形応力も雰囲気や表面膜にかなり左右され、また摩擦の大小も同様ですべて表面支配の物性である。ぬれや接着がほとんど表面の性質でできるのはいうをまたないであろう。電気的性質では表面電気伝導、摩擦帯電現象、接触電気抵抗、接触整流作用などが上げられるし、光学的性質も光の反射、表面の輝度その他多くの例を上げうる。後者の化学的性質ないし反応によるものは固体材料の耐摩耗性、耐腐食性がある。また吸湿性、耐溶剤性も表面の性質で制御される場合がある。

次に工程における界面支配的なものとして、まず触媒作用や吸着現象のように界面上でおこる反応がある。吸着を含む工程は化学分別（chemical fractionation）が主で、クロマトグラフ的分離、イオン交換をはじめ吸着剤による精製などがある。次に界面の生成と消失をとともなう工程が上げられる。固体壁への結晶の析出、蒸気からの液滴の生成付着、固液界面での気泡の発生、固体の粉碎、ノズルからの液体の噴出またはスプレー、同様に液中への気体の噴出、気泡押出はこの中に入る。洗浄工程は洗剤 C を用いて A/B 界面を A/C に置換し汚れ B を除くものである。さらに成形工程では合金、セラミックスの焼結、複合材料の製造、金属やプラスチックの圧延、押出、引抜などがある。最後に界面での輸送現象も界面支配の重要な工程である。蒸発、乾燥、結晶成長、溶解、吸収、抽出のような物質移動をはじめ、熱伝導に対する境界抵抗など多くの例がある。以上は界面を通過するものであるが、界面にそっての輸送もある。表面拡散はその一つであるが、電気浸透、電気透析などもあり工程に用いられている。

1・2 形状の支配的な場合

* 昭和43年8月10日 受理

** Yasukatsu Tamai 東北大学 非水溶液化学研究所

形状が問題になる物質の状態は大別すると固体および液体の薄膜、せいの状固体、毛管や細孔、微小な固体、液滴、気泡になる。ことに微小物体が気体中に存在する場合をエアロゾル (aerosol)、液体中に微小固体あるいは液滴のあるものをそれぞれサスペンション (suspension) エマルジョン (emulsion) といい、総括して分散系という。

これらの示す特殊な物性には、まず形状が小さいというだけで大きな物体と異なるものがある。強磁性物質の蒸着薄膜や微結晶の特性やウイスキー (whisker) というひげ状結晶の強度などはその例である。これらについては後に具体的にのべる。微小体は分散系として一種の溶液すなわちコロイド溶液として存在することによって複合材料的な特色を示し、たとえば力学的、流動学的には鋼のように鉄にセメントaitを分散させると強度をまし、鉱油にシリカや石けんを分散させるとグリースという半固体になり、また光学的にもガラスに微小な金を分散させると紅赤色を呈する。表面効果が体積効果に優先することによる特性の例はエマルジョンやサスペンションが沈降せず安定であること自身を上げうるであろう。

工程における形状効果は主に分散系にみられるが、純粋に幾何学的大きさが支配的なものは少なく、多少表面効果が加わる。分子ふるい (molecular sieve)、ゲル透析から普通の多孔性物体や粉体床によるろ過にいたるまでももちろんぬれないし吸着の効果も大きい形状自体の因子は支配的である。微小固体は流体的性質をますが、これも形状効果である。しかし粉体やスラリーの運動には表面物性もかなり関係している。微小体の物理化学的、化学的性質に表面張力の内部に対する効果によるものがあり工程にも関連がある。この効果としては液滴の蒸気圧の上昇、閉体の液体への溶解度の増加、融点の低下などが上げられる。均一相からの凝集相核の生成、噴霧燃料の引火性の問題をはじめ粉体の化学反応に、単に表面積が広がったことだけからは説明できない活性がみられるのはこれらによることが多い。また界面活性剤を含む溶液では、たとえば水にベンゼンが可溶化 (solubilize) されるような現象があり、それが進むとエマルジョンとなるが、このいわば準溶液状態の利用の一例が乳化重合である。

以上で界面化学の対象のごく大要を示した。表1にその主要な区分を一覧してある。次に化学工業にみられる例を具体的に上げよう。

2. 界面に敏感な製品物性

2-1 無機化学工業製品

無機化学工業では最終製品、中間物が結晶であることが多い。工程中でも精製、分離の目的で晶析を行なう

表1 界面化学の対象

	界面支配	形状支配
工 程	化学反応 界面生成 輸送現象	サイズ選択 分散流動 微小体活性
物 性	物理状態 化学変化	微小サイズ コロイド溶液

が、製品ではたとえば硫酸などの窒素肥料、ソーダ灰などのアルカリ製品、食塩、その他多くの無機工業製品が結晶である。この場合界面化学が関係するのは結晶析出の速度、結晶の形状、粒径とその分布である。粒径がそろっていて形が球状に近いと、粉末の流動性がよく固結しにくい。これはつまり方や接触面の大小の問題であるが、肥料では1mm位のサイズが望まれ散布しやすく植物の葉につかない。このように製品の価値に結晶性状は大きな関連がある。

コンクリート製品ではセメント、砂、骨材、水の外に混和剤ないし気泡連行剤という界面活性剤を加える。この目的は体積で3~5%の気泡粒を均一に分布させることで、これによって練りたてのコンクリートに大きな流動性を与えるだけでなく硬化後のコンクリートの凍結融解に対する抵抗を大にする。別に多孔性軽量コンクリートを作るためのこともある。これと多少似たものに土壌改良がある。ポリマー型界面活性剤を用いて土粒子の団粒化を行ない、土の通気性をよくし肥料保持性を高めるのである。

無機材料としてのガラスはいろいろの方面に用いられているが、本来ガラスにない性質を兼ねそなえることが要求される場合も多く、これに対してしばしば表面物性による改質が利用される。たとえば電導性ガラスは表面に半導体性の酸化スズの透明な薄膜をつけることで作られる。光学的な分野でも無反射ガラスが表面に脂肪酸などの吸着膜の所々で分子のぬけ穴のあるいわゆるスケルトン (skelton) 膜をつけることでえられる。曇らないガラスなども表面を疎水性にして飽和蒸気からの微小水滴の核生成を困難にする方向でくふうされているが、完全で永続性のある処理はまだ開発されていないようである。ガラス中に PbO_2 含量が多いものは水にぬれにくい、これは組成によって表面性状が変るためである。

セラミックスないしイオン結晶性物質は一般にはごく脆いものである。しかしたとえば MgO や KCl などの単結晶はそれぞれの飽和に近い水溶液中では数 cm の長さの棒状のものが容易に 180° 近く曲げられる。これは表面にある微小割れ目がとけてなくなるためと考えられ Joffe 効果として知られているが、へき開した成形直後の結晶やこれを真空中または希ガス中に保存したものも展延性を示す。この事実にはセラミックスの技術に大きな革新をよぶだろうと期待されている。

表2 せんい状物体の強度

ガラスせんい径 (10^{-4} cm)	16	8	2.5
強度 (kg/mm ²)	107	207	560
材 料	強度 (kg/mm ²)		
黒鉛ウイस्カー	2500		
鉄ウイस्カー	1500		
引抜タンダステン線	440		
ナ イ ロ ン	65		

表3 炭素鋼止スラグの界面張力

炭素含量 (atomic %)	0	10	20
界面張力 (dyne/cm)	1100	850	600

図1 スズ単結晶の引きり応力

Joffe の効果に関連した物性にウイスカーの強度がある。表2はせんい状物質の引張り強度が径の大きさによって変る有様を示したものであるが¹⁾、細いほど強くなるのは割れ目などの表面欠陥が物体あたりの数としては少なくなるため、また金属などでは完全結晶にサイズが小さいため近づくことによるといわれる。これらはガラスせんい強化プラスチックのような複合材料の強化用材料として最近とくに注目されている。

2.2 金属工業製品

金属の精錬では熔融金属とケイ酸塩などのスラグの分離が問題になる。分離のためには金属とスラグの親和性が少ない方がいいことになるが、これは両者の間の界面張力を一応の目安にできるであろう。これは当然ながら両者の組成で異なり、表3は炭素鋼とスラグ (CaO 39, SiO₂ 35, Al₂O₃ 26 wt %) との界面張力の炭素含量による変化を 1460±40°C でみたものである。組成によってきわめて大きな差があることがわかる²⁾。

不均相合金の各結晶粒子の大きさも粒間の界面張力によって大きく変る。たとえば鋳鉄中の黒鉛の形状は普通は大きな片状であるが、鉄にマグネシウムを加えると球状になる。鉄中のイオウは一種の界面活性剤として作用し界面張力を下げているが、マグネシウムを加えるとイ

オウ含量がたとえば0.09% から0.002% に減少し界面張力が大となるため、1400°C における界面張力と黒鉛の形状の間には

1300dyne/cm 以上……球状,

1100dyne/cm 以下……片状

の関係がみとめられている³⁾。

金属材料の機械的強度はその表面状態、雰囲気によってかなり大きく変る。たとえばスズの単結晶を引きのばすのに必要な力は25% 伸延のとき、純炭化水素油の中で行なうと189g/mm²、もしオレイン酸を0.2% 含む油の中なら71g/mm² である⁴⁾。歪-応力曲線であらわすと図1となる。これはRehinder効果とよばれ、界面活性剤の作用機構は表面の割れ目に侵入して割れ目の進行を容易にする、金属表面をおおう硬い酸化膜を溶解して塑性変形を容易にする、その他の説がだされているが必ずしも明らかではない。金属の強度は界面活性剤だけでなく、雰囲気が真空中かどんな気体中かによっても異なることが知られていて、このことは金属材料を使用するに当たって特に注意が必要であろう。

金属にとって耐腐食性はきわめて重要な物性である。鉄製品をとるとさびによる損害はわが国で年間14億円に達するともいわれている。この耐腐食性は金属そのものの性質ではなく表面にできる酸化膜の保護作用によるのであり、たとえば18-8ステンレス鋼では表層のCr₂O₃ 膜がその役をする。もちろん塗装などの表面処理も行なわれるが周知のことなので省略する。耐摩耗性のためには表面の硬度を大にする方法がとられ、鉄では表面窒化などがその目的に使われている。

2.3 有機化学工業製品

有機材料としてのプラスチックの用途はますます広がっているが、この材料としての性質に対する表面効果はきわめて大きい。シートやフィルムで用いられるものの性質では接着性、透湿ないし耐溶性などはよい例である。この場合プラスチック自体を変えてこれらの性質をもたせることはその内部ないし全体的性質をも変えてしまい、また大量に第2成分を添加することも同様に基本的性質をそこなうので、表面の改質によってこれらの要求をみたすのが最良の方法となる。ポリエチレンの接着性を上げるのに表面を酸化して極性を与えることが行なわれている。耐溶性性に対しては、ちょうど金属の耐腐食性のために特殊な酸化膜を利用するように、たとえばポリエチレンの表層に適当に塩素ガスを吸収させ放射線などを照射して表層だけ塩素化するような方法もとられている。合成せんいの帯電防止、染色性の改良も表面改質によって可能となる問題である。

製品が分散系となっているものでは、その分散安定性あるいは流動学的性質に界面の性質、粒子形状が重要な役割をはたすのは当然である。塗料 (プラスチックと

顔料), ホモミルク, バターなどの食品や化粧品(有機物, 油と水), グリース(鉱油と石けんの集合体ミセル)などの製品としての価値は界面物性に左右されるところが大きい。

有機薬品ではいうまでもなく界面活性剤がもっとも界面支配的であり, 製品価値はその界面化学的機能で決定される。物質としては天然物, 合成品の脂肪酸, スルホン酸, その塩, 高級アルコール, アミン, エステル, エーテルなどの有機化合物で高分子化合物も多い。これらは各種工業できわめて重要な役割をはたしており, その概略を表4に示す。この外家庭用洗剤, その他農林産業にも広く用いられ, わが国でも1965年には年産30万トンを超えている。

2・4 複 合 材 料

最近は無機, 有機, 金属各材料のそれぞれの特色をいかして用いる目的で, これらを複合した材料が用いられる。ガラスせんい強化プラスチックはその代表的な例であるが, この性能をきめるのはガラスとプラスチックの接着性であり, 図2にその原理を示す。斜線部がガラスせんいである。下の図は引張応力が作用した状態をあらわしているが, もし接着力が弱ければガラスはプラスチックからすっぽぬけてしまい, 強化には役立たなくなる。

またアスファルト道路の寿命はアスファルトと骨材の接着力で左右される。骨材とアスファルトの界面に水が侵入するとはく離して道路はいたむ。そこでカチオン界面活性剤(分子の炭化水素部分に正の電荷をもつ極性基がつき, 陰イオンを解離する)をアスファルトに加えてはく離防止する。カチオン活性剤は骨材鉱物の表面の陰イオンと結合し, アスファルトと骨材間ののりの役目をするのである。

まったく同様のことがゴムと充てん剤などについてもいえる。複合材料の物性に界面支配の因子はきわめて大きくいっている。

この外材料関係では電子材料には表面物性が決定的に重要なものが少なくない。金属からの熱電子放射能や半導体の作動特性はそのよい例であり, また電気接点の故障の発生も雰囲気によってかなり影響されることが知られている。

3. 界面の関与する製造工程

3・1 単 位 操 作

物質が界面を通過するプロセスに界面が関与することは自明である。気/液, 液/液界面での現象, 蒸発, 吸収, 抽出について多くの例があるが, 蒸発では表面膜による抵抗がいちぢるしい。純液体の蒸発では液内抵抗は0であるが, 溶液の蒸発で拡散が問題になるときでも膜

表4 界面活性剤の用途

分 野	用 途
せんい工業	一般洗浄, せんいの精練, 湿潤, 柔軟化, 帯電防止, 染色の促進, 緩和, 均一化, 染料の可溶性, 分散
肥料工業	化成の促進, 製品の固化防止
製紙工業	パルプ洗浄, サイジング改良, 紙質向上
高分子工業	乳化重合, ラテックスの安定化, 製品内の発泡, 加工時の潤滑, 接着性改良
塗料工業	顔料分散, ぬれの促進, 塗料乳化
石油工業	油井ドリル土流動化, 原油乳化防止, 各種製工程における相分離促進, 装置内のスケール付着, 腐食防止
食品工業	各種食品の改質
医薬畜産品工業	人体昆虫植物への湿潤, 浸透能付与, 薬剤の分散, 可溶性, 製品の乳化クリーム化
金属鉱工業	浮遊選鉱, 金属の電析, 表面処理, 切削, 塑性加工の潤滑, 酸洗助剤, 溶接助剤, さび止
建設工業	アスファルト改質, アスファルト乳化, セメントスラリー分散流動化, コンクリート気泡連行, 土壌安定化。

図2 せんい強化の原理

抵抗がきわめて大であれば界面支配となる。水の場合炭素数22の直鎖アルコールの1分子の厚さの膜を表面に展開すると, アルコール分子の表面での横方向の運動によるひろがりの圧力すなわち2次元的圧力が20dyne/cmのとき蒸発速度は19%に落ち, 40dyneでは12%に, 48dyneで完全に蒸発しなくなる³⁾。これは貯水槽からの蒸発防止にセチルアルコールを使用して利用される。しかしこの種の膜は酸素の透過は防げない。蒸発防止策としてはこの外液面に泡の層を作る方法がある。クロムメッキでクロム酸浴からの飛沫を防ぐのに泡層が用いられる。

水とアルコールのような混合液, 界面活性物質の溶液からの蒸発では, 蒸発速度が気相, 液相内の対流などの原因で表面上で均一でないことがあり, このため表面の場所によって水とアルコールの濃度に不均一が生じ, これはまた表面張力の不均一となって液面に2次元的な乱れ(surface turbulence)を起こす。液面に滑石の粉末などを浮べておくとこの渦運動がよく見える。表面乱れは溶液内の拡散抵抗を大きく低下させるので, 一般に溶質の蒸発を促進する。一方オレイン酸などが存在すると表面粘度を大にして, むしろ乱れをおさえることが知られ

表5 粘土の乾燥条件と空隙率

乾燥温度 (°C)	雰囲気	表面張力	空隙率
20	空気	73	0.27
70	空気	65	0.282
70	アニリン蒸気	~30	0.295

図3 界面張力による圧縮

ている。液中の気泡、ガス中の液滴におけるガス吸収工程にもこの現象は大きな影響を与えている。例えばヘプタンの液滴に亜硫酸ガスが吸収される速度は表面乱れがないときに較べて、乱れがあると10倍もはやくなるとい⁶⁾。

液/液抽出でも界面の効果は同様で、表面乱れは溶質の移動（抽出）速度を大にし、界面膜の存在は速度を下げる。気/液系と異なるのは、たとえば水とベンゼンの系で水にとけた醋酸がベンゼンに移るとき、界面にベンゼンの微小滴ができるいわゆる自発乳化がおこることである。この影響は液の組合せ、溶質によっても異なるが、あまり大きい効果はないといわれている。

液体でぬれた粉体や多孔性固体が乾燥するときは、蒸発にともなって液体の表面張力による引力の影響があらわれる。原理を図3に示すが、湿った粉体を乾燥し固体同士が接触するようになると固体は圧縮されることになる。水を含む粘土を乾燥した後の空隙率を温度と雰囲気をかえて測った例を表5にあげたが⁷⁾、これから表面張力の効果がわかる。シリカゲルのような軟かい固体ではこの効果は一層大きく、水から乾燥すると密度が0.75g/cm³なのに水を醋酸で置換して乾燥すると0.22g/cm³になるという報告があり、乾燥条件の重要さと界面効果の大きさをよくあらわしている⁸⁾。多孔性固体の乾燥ではいわゆる毛細管現象が問題になる外に、細管内のガス拡散が気相ではなく表面拡散支配になることが問題で、このときはガスと固体の吸着に関連する物理化学的性質が重要である。これはガス透過に似てくるともいえる。

原料や製品の分離、精製にも界面効果によるものが多い。化学分別といわれるイオン交換、活性炭やシリカ、アルミナゲルの吸着などのクロマト分離、分子ふるいなどはいままでもないが、フィルターによるろ過でもぬれや界面親和性が大きな因子になる。たとえば多孔質物体

にそれをぬらす力の弱い液体物質が浸透しているとき、ぬらす力の強い液体と接触させると置換がおこって前者は押し出される。また油と水のエマルジョンをCaCO₃のような親水性粉体の層でろ過すると油はろ床を通らず、逆に硫化鉄のような疎水性のろ床では水が通らない。

泡による各種の分離も表面効果による。界面活性物質を捕捉する目的の場合、その溶液に泡を吹きこむと泡には界面活性物質が吸着によって高濃度に含まれるので泡をあつめて分離できる。製糖工業などで原糖液から不純物を除去することなどには利用しうる。浮遊選鉱は鉱石の微小粉末を泡に吸着（付着）させて分離するのであるが、原理は同じである。

工学的なプロセスで蒸気の凝縮、気泡の発生、結晶の析出がおこる場合はほとんど装置その他の固体壁が共存している。これらの現象はこの固体壁の表面物性によってすべて異なる。周知のように熱交換器ではスチームが滴状凝縮するか膜状かで伝熱速度に10倍以上の差があるので、器壁を適当な方法で疎水化して滴ができるようにしている。結晶生成でも結晶と器壁の親和性が問題で、このときは析出した結晶が器壁にあまり強く付着しすぎないことが重要な条件になるであろう。

成長する結晶の大きさ、外形も界面の適当な制御で変えられる。たとえば食塩の結晶は普通は立方体になるが界面活性剤を含む水溶液から成長させると八面体になる。活性剤が特定の面に吸着してその方向への成長をおさえるためである。成長速度を低下させ結晶の大きさを小さくすることは、母液に色素、高分子物質、界面活性剤などを添加することで可能になる。電析による亜鉛や銅のメッキの表面を輝面にするために用いる光沢剤（チオ尿素、ロダンアンモン、醋酸鉛）はこの例で、結晶粒を微小均一にする。

新しく表面または界面を作る工程にももちろん界面の性質が関与する。固体の場合は粉碎がこれに相当するが粉碎での界面化学の問題はその工程に必要な新しい表面を作ることではない。粉碎に使われる仕事の大部分は実は固体の変形のためである。そこで乾式にせよ湿式粉碎にせよ雰囲気の効果は破壊や塑性変形をどれだけ容易にするか、またでき上がった粉体の表面物性がどう変るか、あるいは粉碎と再凝結すなわち粉体同士の付着で再び大きなサイズになることの均合関係がどうずれるかによって評価される。しかし詳しいことはまだわかっていないといえよう。液体の場合は噴霧化である。このときは表面張力は重要で、また噴霧の静電帯電も界面の問題である。帯電では大きい滴と小さい滴は反対の電荷をおびる傾向があり、これは分離前の液体に表面にどちらかの電荷が優先的に吸着しているためと考えられている。液体燃料の噴霧燃焼、塗料の噴霧塗装、熔融金属からの金属

粉末の製造、牛乳の噴霧乾燥などに利用される。気体の場合はノズルから液中への気泡の分散であるが、やはり界面張力に依存し界面活性剤があって張力が下ると細かい泡になる。

微小体の運動ないし流動性はきわめて界面依存性が強い。界面活性剤を含む水中の微小固体、不溶性液滴では吸着電解質による粒子間の静電斥力の作用が重要である。これは分散安定性のみでなく電気泳動のような輸送を支配する。一般液中でも吸着膜は粒子の運動に影響し、粒子固りの液層の粘度を高め、粒子会合に対してはそれを防ぐ役をする。気泡でも条件は同様であり、たとえば径が0.3cm以下になると界面活性剤はあたかも液の粘度が大きくなったような効果を示すことが知られている。工程では分散系としての性質が利用されるが、粉体流動やスラリー流動に対する吸着膜の効果は、固体が接触するときの摩擦の減少、分散安定化にあらわれる。スラリーでは液体と粉体の親和性の強弱によって、同一粉体がチクソトロピー、ダイラタンシーという異なる挙動を示す。

単位操作に対する界面物性の関与は、上述はごく一例であって、いかに多種多様であるか明らかであるが、まだ十分理解されてはいない。今後の発展が期待される。

3・2 製造反応

原料から製品までの工程で、物理ないし物理化学的な性格の単位操作に対して、化学的なものを製造反応として区分しよう。この工程にも界面が関与する領域は少ない。

固体触媒反応はその中の最も重要な一つである。触媒反応機構については今さらいうまでもないであろう。むしろその形状大きさ、あるいは担体との接着性、機械的強度と寿命の関連など、工学的見地からきわめて興味ある触媒の界面化学的な問題があることを注意しておきたい。これは触媒の製造にもある指針を与えるであろう。

他の大きな対象に電極反応がある。これも電極表面での電子受授などの分子過程、極に近接した溶液側でのイオンの行動などについては述べない。しかし電極自体の表面物性と反応についての知識はとぼしい。金属表面の格子欠陥密度と電解反応電圧に深い関係があることなどは知られているが、将来は半導体や燃料電池などとも関連して表面物性の重要性がみとめられると思われる。

高分子合成に関した工程に乳化重合がある。これはスチレンなどのモノマーを水中に乳化剤を用いて乳化分散させて重合させる。特徴は粒子の小さい ($10^2 \sim 10^4 \text{ \AA}$) ラテックスができることである。乳化したモノマー液滴は約 1μ の大きさなのでそれがそのまま重合するのではなく、モノマーは水に溶けた状態で開始剤によって重合するがこのとき乳化剤のミセルの存在が特有の作用をして

重合度の低いポリマーを作る。機構はすっかりわかった訳ではないが、界面活性剤の集合であるミセルが一種の触媒的作用をする界面化学的にきわめて興味ある反応といえよう。

3・3 製造処理

最後に製品を処理して価値を高める工程についてのべる。金属のインゴットもプラスチックのペレットもそのままでは価値はない。この工程は工業化学や化学工学の対象外とされているが、実は化学ことに物理化学的に重要な問題である。ここでは界面化学の立場からいくつかの例を取上げるに止める。あるものは後の講義でまた触れるであろう。

製品に形を与える機械加工に関しては潤滑がある。これは化学装置の運転保守にも関係し、アメリカでは化学工業だけで摩擦、摩耗のため年間4億ドルの損害をうけているという。多くの製品にとって洗浄は重要な工程になる。研磨や表面仕上も同様である。

さらに二三をつけ加えよう。自動車にぬる塗料の仕上がしわのない美しい鏡面になるかどうかには界面化学が関係している。最近薬をあわ粒のようなマイクロカプセルでつつんだものがあるが、これは表面重合の応用である。印刷でインクがよくのるのも、超高速輪転機が使えるのも、またゼログラフィー(乾燥複写)も界面化学である。これらの工程も応用化学の大切な分野なのである。

文 献

- 1) A.H. Cottrell: "The Mechanical Properties of Matter", p. 236 (1964) John Wiley
 - 2) S.I. Popel, O.A. Esin, P.V. Geld: *Doklady Akad. Nauk SSSR*, 75, 227 (1950)
 - 3) K. Grütter: *Arch. Eisenhüttenw.*, 25, 447 (1954)
 - 4) V.I. Likhtman, P.A. Rebinder, G.V. Kerpenko: "Effect of a Surface-Active Medium on the Deformation of Metals", p. 28 (1958) Her Majesty's Stationary Office
 - 5) F. Sebba, H.V.A. Briscoe: *J. Chem. Soc.*, 106 (1940)
 - 6) H. Groothuis, H. Kramers: *Chem. Eng. Sci.*, 4, 17 (1955)
 - 7) V.S. Veselovskii, I.A. Selyaev: *Kolloid Zhur.*, 2, 417 (1936)
 - 8) I.E. Neimark, R.Y. Seinfain: *Kolloid Zhur.*, 15, 145 (1953)
- なお一般的に応用について知りたいときは多少古い次の3書が面白い。最後のものは化学工学的である。
J.J. Bikerman: "Surface Chemistry, Theory and Application" (1958) Academic Press.
A.M. Schwarz, J.W. Perry, I. Berch: "Surface Active Agents and Detergents" Vol. 2, part N, Practical Application of Surfactants (1958) Interscience Pub.
J.T. Davies, E.K. Rideal: "Interfacial Phenomena" (1961) Academic Press.
また最近の話題については1964~5年にかけて *Ind. Eng. Chem.* 誌上にのった The Interface Symposium がある。
Vol. 56, (9) 15, (9) 27, (10) 28, (11) 31, (12) 40
Vol. 57, (1) 56, (2) 27, (3) 39, (4) 19, (5) 49, (6) 26, (7) 40, (8) 33, (9) 47