非水系サスペンションの界面動電位測定法の比較

—硫酸バリウム—

(昭和42年6月30日受理)

北原文雄^{*1}・山田弘道^{*2}・小林陽子^{*3}・池田 弘^{*1}・越沼征勝^{*1}

塗料、インキなどの非水系サスペンションの基本的性質の一つである界面動電位（ ζ 電位）の測定方法はまだ十分確立されてい
るとはいえない。たとえば、 ζ 電位を求めるいくつかの方法について比較検討した報告はまだみられない。

本研究では、硫酸バリウムを Aerosol OT を分散剤として、シクロヘキサン、 n -ヘプタン中に分散させた系について、電気泳
動法（Ⅰ）、電気浸透法（Ⅱ）、流動電位法（Ⅲ）の三つの方法により、 ζ 電位の分散剤濃度による変化を求め、比較検討しようとした。

ⅡとⅢから求めた ζ 電位の変化はほぼ同じ値を示したが、これらはⅠから求めたものより一桁以上小さかった。この原因の一つ
として、非水系では電気二重層の厚さが厚いため、ⅡとⅢでは二重層が重なって正しい値を与えないだろうと考えた。またⅠとⅡ
とは溶媒の効果が逆になった。これは沈降実験の結果から説明できた。

結局、非水系、とくに無極性溶媒中に分散したサスペンションの ζ 電位の測定には、電気泳動法が一番正しい結果を与えるもの
と考えられる。

1 緒 言

塗料、インキ中での顔料の分散、エンジン油中のスラッジ分散
など、非水媒質中での微粒子の分散性は界面動電位（ ζ 電位）と
関連させてしらべることが必要である。このため非水系の ζ 電位
の測定法を確立することが要請されるが、これは未だ十分とはい
えない。測定法確立の一つとしては各測定法の比較検討が望まれ
る。

ζ 電位を測定する手段として、水系では古くから、電気泳動、
電気浸透、流動電位、沈降電位等が用いられてきた。Overbeek
らは、これらの方法で得られる ζ 電位は互いに一致することを確
かめた¹⁾。非水系においても、水系と同様な方法が用いられてき
た。たとえば、van der Minne と Hermanie²⁾、Koelman と
Overbeek³⁾、Romo⁴⁾、Parfitt ら⁵⁾は電気泳動法で、Horkay ら⁶⁾
は電気浸透法で測定したが、同一の系についてそれぞれの方法か
ら得られる ζ 電位の結果を比較した報文は非水系ではほとんどみ
られない。

そこで著者らは、非水溶媒、とくに無極性溶媒であるシクロヘ
キサン、 n -ヘプタンに、分散剤としてジオクチルスルホコハク酸
ナトリウム（Aerosol OT）を用いて硫酸バリウムを分散させたサ
スペンションをつくり、電気泳動法、電気浸透法、流動電位法で

ζ 電位を求め、比較検討しようとした。

2 実 験

2.1 試 料

分散粒子としての硫酸バリウムは大日本製薬製のレントゲン用
粉末を、水、アセトンおよび使用溶媒で順次ソックスレーを用い
て洗浄し、200°C、1~2 mmHg で約1時間減圧乾燥して用いた。
硫酸バリウムの表面積は BET 法で 13 m²/g であった。電子顕微
鏡（日本電子製スーパースコープ）観察によると、使用サスペン
ション中の粒子の大きさは割合よくそろっていて平均半径 0.4 μ
であった。硫酸バリウムは約 24 時間分散剤溶液中に浸し、十分
振盪機でふりまぜ、吸着平衡に到達させてから測定に用いた。

非水系の ζ 電位は微量の水分の影響をうけるので⁷⁾、Aerosol
OT 溶液は Molecular Sieve 4 A を通して脱水し、後水分量を
調製した。系中の水分はカールフィッシャー水分測定装置により
定量した。

Aerosol OT は日本サーファクタント（株）製のものをメタノー
ルを用いて精製した。 n -ヘプタンは標準燃料用のもの、シクロヘ
キサンは市販特級品を脱水蒸留して用いた。

2.2 測定装置および方法

ζ 電位を求める手段として、電気泳動法、電気浸透法、流動電
位法を用いた。

2.2.1 電気泳動法 電気泳動の測定には図1に示すようなミ
クロ電気泳動装置を用いた。セルは電気表面リークを除くため
ポリカーボネート製とし、試料部は深さ 1 mm、たて、よこ、おの
おの 60 mm×15 mm であった。電極としては T 字型白金電極を
用い、電極間距離は約 58 mm であった。粒子の移動速度と電圧
強度との関係は、35 V/cm~60 V/cm の範囲内で、原点を通る直
線関係を示したので約 35 V/cm の電圧強度で測定した。セル深
度と移動速度との間には放物線関係が得られたので、駒形の式⁸⁾
による一定深度（上部から 0.21 h または 0.79 h 、 h はセルの深
さ）での粒子約 40 個の平均移動速度を求め、移動度を計算した。

7) D. N. L. McGown, G. D. Parfitt, E. Willis, *J. Colloid Sci.*, 20, 650 (1965).

8) 駒形作次, 日化, 53, 386, 969 (1932).

*1 Ayao KITAHARA, Hiroshi IKEDA, Masakatsu KOSHINUMA 東京理科大学工学部：新宿区神楽坂。

*2 Hiromichi YAMADA 現在、理想科学工業株式会社：千代田区神田錦町。

*3 Yoko KOBAYASHI 現応用光学研究所：新宿区百人町。

1) J. T. G. Overbeek, *J. Colloid Sci.*, 8, 420 (1953); H. R. Kryut, "Colloid Science Vol. 1", Elsevier, Amsterdam (1952) p. 222.

2) van der Minne, P. H. Hermanie, *J. Colloid Sci.*, 7, 600 (1952); 8, 38 (1953).

3) H. Koelman, J. T. G. Overbeek, *Disussions Faraday Soc.*, 18, 52 (1954).

4) L. A. Romo, *J. Phys. Chem.*, 67, 386 (1963).

5) K. E. Lewis, G. D. Parfitt, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1652 (1966).

6) F. H. Horkay, F. Szántó, V. Franknóy-Körös, K. Udvarhelyi, *Farbe Lack*, 72, 419 (1966).

図1 ミクロ電気泳動装置

A: 顕微鏡, B: 電極, C: ポリカーボネート製セル, D: ボールジョイント

装置の検量には, pH 7.4 の KH_2PO_4 - NaH_2PO_4 緩衝溶液中で人の赤血球を用いて行ない, Abramson の値⁹⁾ $-1.31 \mu\text{sec}^{-1}/\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$ にほぼ近い値 $-1.1 \pm 0.4 \mu\text{sec}^{-1}/\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$ を得た。

2.2.2 電気浸透法 電気浸透装置としては, 図2に示したような Fairbrother 型装置¹⁰⁾を改良して用いた。硫酸バリウム粒

図2 電気浸透装置

A: 焼結金属フィルター(電極), B(斜線部): テフロン部, C: 硫酸バリウム粒子充てん部, D: 気泡, E: 真チュウ

子を充てんするセルは電流のリークを防ぐためテフロン製とした。電極には平均孔径約 2μ , 厚さ 0.5 mm の焼結金属フィルターを用い, 粒子の充てんをも兼ねた。硫酸バリウム粒子の径はフィルターの孔径より小さいが, 孔をある程度つめるためか, 粒子の洩れはほとんどみられなかった。ねじ込み部分の真チュウと金属フィルターとを接触させリード線につないだ。電極間距離は約 8 mm で, 粉体充てん部の直径は 18 mm であった。200~1000 V の電圧 (E) を加え, 毛管部の気泡の移動速度が一定になることを確かめてから測定した。気泡の体積移動速度 (V) は電圧の方向を切り換えて測定し, ほぼ同じ値であることを確かめ, 平均値をとった。V と E とのプロットはいずれも原点を通る直線となった。電気浸透度 ν は次式より求めた。

$$\nu = \frac{V}{E} \cdot \frac{l}{A} \quad (1)$$

A は粉体充てん部の断面積, l は電極間距離である。装置の検量には, シリカ-塩化カリウム水溶液を用い, 文献値¹¹⁾とよい一致を示すことを確かめた。

2.2.3 流動電位 流動電位の測定装置には, 図3に示すよう

な Lorenz 型装置¹²⁾を少し改良した圧傾斜法を用いた。セルはテフロン製で, 上部電極は白金の網を用い, 下部電極は電気浸透と同様な焼結金属フィルターを用いた。水銀により圧 (P) をかけ, 溶液を流下させる。流下圧の範囲は $100 \text{ mmHg} \sim 600 \text{ mmHg}$ であった。発生電位 (E_{st}) は振動容量型微小電位計で測定し, 流下圧と発生電位との間に直線関係が得られることを確かめた。単位流動電流 I_0 を次式により定義する。

$$I_0 = \frac{E_{st} \kappa}{P} \quad (2)$$

ここで κ は媒質溶液の比伝導度である。装置の検量にはシリカ-塩化カリウム水溶液系を用いて行ない, 文献値¹³⁾とほぼ満足のいく一致をみた。

上記の三実験とも, $30 \pm 2^\circ\text{C}$ の空気恒温槽中で行なった。溶液の粘度はウペローデ型粘度計により, 誘電率は誘電率測定装置により 2 Mc で測定した。

3 結果および考察

3.1 定常値の決定

電気泳動についてはほとんど問題にならないが, 電気浸透, 流動電位の測定値には時間変化のあることが知られているので, 定常状態を検討するために次の実験を行なった。電気浸透の測定では連続的に電極に 1000 V を印加して装置内の液を循環させ, 一定時間ごとに浸透度を求めた。結果を図4に示す。溶液中の Aerosol OT 濃度が低い場合は浸透度は時間によって極小を示し, 濃度が高い場合は反対に極大を示すが, ある時間後には一定にな

図3 流動電位測定装置

A: 白金網電極, B: 焼結金属フィルター電極, C: テフロン管, D: 水銀

図4 浸透度の時間変化

Aerosol OT 濃度 (wt%)

○: 0.04, ●: 0.64, ⊙: 1.24, ⊕: 2.69, ⊗: 4.56, ○: 6.94

9) H. A. Abramson, "Electrokinetic Phenomena and their Application to Biology and Medicine", The Chemical Catalog, Inc. New York (1934) p. 257.

10) F. Fairbrother, *J. Chem. Soc.*, 1931, 389.

11) V. Pravdic, *Croat. Chem. Acta*, 30, 207 (1958).

12) P. B. Lorenz, *J. Phys. Chem.*, 57, 430 (1953); 57, 40 (1953); 55, 684 (1951).

13) V. Pravdic, M. Mirnik, *Croat. Chem. Acta*, 30, 113 (1958); D. J. O'connor, *Trans. Faraday Soc.*, 52, 379 (1956).

図5 単位流動電流の測定回数による変化
(曲線の数字は Aerosol OT の濃度 (wt%) を示す)

ることがわかる。流動電位では、測定回数による単位流動電流 I_0 の変化を検討した。この場合は図5に示したように、Aerosol OT 濃度の高低にかかわらず、時間に対して単調に減少する場合と、極大を示してから減少する場合とあり、ある時間後はほぼ一定になる。

このような浸透度や流動電流の時間変化の原因は複雑であって現在のところよくわからないが、原因の一つとして、充てん部分の粉体と、サスペンション以外からくる水分との平衡に時間がかかること、金属フィルター中の状態の時間変化などが考えられる。

3・2 ζ 電位の結果と方法による不一致

浸透度または単位流動電流が時間または測定回数により定常値に達したときの値からζ電位を算出した。用いた系は非水系であるため、粒子の大きさに対して電気二重層の厚さが大きいと考えられるので^{5,7,14}、電気泳動の移動度 (v_{el}) からζ電位を計算するさいには、Helmholtz-Smolukowski 式の係数 4 を 6 に変えた Hückel の式を用いた。

ζ電位を求める式を

$$\zeta = K \frac{A\pi\eta}{\epsilon} \quad (3)$$

と書くと、電気泳動法では K は移動度 v_{el} 、 A は 6、電気浸透法では K は浸透度 v 、 A は 4、流動電位法では K は単位流動電流 I_0 、 A は 4 となる。粘度 η 、誘電率 ϵ は二重層における値を用いるべきであるが、一般には求めにくいので媒質溶液の値を用いた。

n -ヘプタンとシクロヘキサンを溶媒に選んだ系の三つの測定方法によるζ電位の Aerosol OT 濃度による変化を図6に示した。このときの水分量は電気泳動法では 30 ppm 以下、電気浸透法では 100~200 ppm、流動電位法では 80~200 ppm である。

図6によると、電気泳動法からのζ電位の値は他の二方法からの値に比較して1桁以上大きくなっている。電気泳動法からのζ電位、 n -ヘプタン系の電気浸透法よりの値は、Aerosol OT 濃度のず

図6 各測定法によるζ電位の Aerosol OT 濃度変化

①: 電気泳動法 (シクロヘキサン系), ②: 電気泳動法 (n -ヘプタン系),
●: 電気浸透法 (n -ヘプタン系), ③: 電気浸透法 (シクロヘキサン系),
④: 流動電位法 (n -ヘプタン系)

っと小さいところでは再び減少してくるが¹⁵、図6には示していない。電気浸透と流動電位よりの値は Aerosol OT 3% 以上ではほぼ一致している。

水分量によるζ電位の変化を n -ヘプタン系で Aerosol OT 濃度をパラメーターとして図7に示した。三方法とも、実験に用いた水分量範囲では、ζ電位の水分量による変化はわずかであった。図6で示した値は、電気泳動法と他の二方法とで水分量に差がある。しかし、図7でみるように水分量によってζ電位はあまり変わらないから、図6のζ電位の差は水分量の差によっては説明できない。カーボンブラックのサスペンションでは水分量によるζ電位の差はもっと著しかった¹⁴。

電気泳動法と他の二方法によるζ電位の大きな差の原因として、流動電位、電気浸透測定のための電気二重層の重なりが考えられる。すなわち、サスペンション中の粉体濃度は、電気泳動では約 0.01 vol% と小さいのにくらべて、電気浸透、流動電位法では充てん部でそれぞれ約 40 vol%、50 vol% と大きい。これから充て

図7 水分量によるζ電位の変化 (n -ヘプタン系)

パラメーター: Aerosol OT 濃度

○: 電気泳動法 (0.74%), ●: 電気浸透法 (1.2%), ③: 流動電位法 (0.5%)

14) 北原文雄, 唐沢修一, 山田弘道, *J. Colloid Interface Sci.*, 25, No. 3 (1967) に印刷予定。

15) 北原文雄, 山田弘道, 小松沢俊樹, 第20回コロイド化学討論会 (昭42年8月) 発表。

ん部の空隙細孔は数百 $m\mu$ と推算できる。この大きさは、非水系とくに無極性媒質中の電気二重層の厚さ(数 μ と推算される)¹⁴⁾にくらべて小さく、Helmholtz-Smolukowski の式(3)を使うための条件である細孔半径が電気二重層の厚さにくらべて大きくなければならないという事項が成立しなくなる。それゆえ、式(3)を用いたのでは、無極性媒質中では正しい電位が得られないことになる。さらにまた、電気二重層の重なりは、測定される電位を重ならない場合にくらべて小さくすることになる。

また、電気浸透、流動電位法のように粉体のつまった系の無極性媒質中の測定では、粒子表面の表面電気伝導をも考慮する必要がある。この現象も電気泳動法と他の二方法の間に差を生じる一因であろうと推定される。

電気泳動法、電気浸透法では高い電圧をかけるので、二重層のひずみなどの影響が考えられる。一方、流動電位法ではこの欠点はないが、もっと大きな欠点、二重層の重なりのため非水系では良い結果を与えない。結局、非水系、とくに無極性媒質中での電位の測定法としては、二重層の重なりをまったくない状態での測定法、マイクロ電気泳動法が一番正しい結果を与えるものと思われる。

3.3 溶媒の影響

電気泳動法ではシクロヘキサン系の方が n -ヘプタン系よりも大きい電位を与えるが、電気浸透法では反対である(図6参照)。図8には、溶液 20 ml 中に 1 g の硫酸バリウムを分散させたものを内径 0.5 cm の沈降管に入れたときの沈降体積(沈降物の高さで示す)を Aerosol OT 濃度の関数として示した。図8によるとシクロヘキサン系の沈降体積の方が小さい。一方、電気浸透法では、調製後 24 時間放置したサスペンションを水流ポンプ

図8 沈降体積(沈降物の高さで示す)の Aerosol OT 濃度変化の溶媒による差

A: n -ヘプタン系, B: シクロヘキサン系

で吸引して粉体充てん部をつくったから、この沈降物の沈降の高さ(図8)は電気浸透の粉体の充てん状態と対応すると考えられ、沈降の高さの小さいものほど、充てん部に密につまり、粒子間隙が小さくなり電気二重層の重なりを大きくする。したがって図6のように、電気浸透よりの値はシクロヘキサン溶液では n -ヘプタン溶液にくらべて小さくでてくるものと考えられる。

(1967 年 4 月, 日本化学会第 20 年会発表)

n -ヘプタンを提供して頂いた日本石油中央研究所, Aerosol OT を供与下さった日本サーファクタント株式会社, 表面積を測定して頂いた東京理科大学小石真純博士に感謝の意を表する。