β -FeOOH柱状晶と球状ラテックス粒子との相互作用*

Interactions of Rod-like β -FeOOH with Spherical Latex Particles

北 沢 義 夫** EGON MATIJEVIC***
Yoshio KITAZAWA

緒 言

2成分以上の粒子から成るコロイド学的分散系は、自然界に多く存在し、実用的にも応用されているが、これらに関する研究報告は、あまり見受けられない。その理由の一つは現象の複雑さにあると考えられる。報告されているものの多くは、球状もしくは、それに近いものが扱われているが¹⁻⁵⁾、そのような幾何学的形状をした異種粒子間の凝集について理論的な解明が成されているからであろう⁶⁻⁸⁾。

混合分散系の相互作用は、基本的に、ヘテロ凝集か選択凝集のいずれかに分類できるが⁹⁻¹⁰⁾、異粒子間に大きなサイズの違いがある場合は、小粒子が大粒子へ付着し、大粒子のコロイド学的性質が影響を受ける場合がある¹¹⁾。

本報では、異なる形状の粒子で構成される混合分散系の挙動について調べた。すなわち、球状のポリビニルクロライド (PVC) ラテックスと、コロイド状のオキシ水酸化鉄 (β -FeOOH, 柱状晶) の2成分混合系の安定性について、pH と電解質の影響を調べた。

実験の部

1. コロイド分散系の調製

大きさの異なる2種の β -FeOOH柱状晶を、報告例¹²⁾を参考にして調製した。0.45M FeCl₃-0.1M HCl水溶液および、0.45M FeCl₃-0.01M HCl水溶液をそれぞれ1 l のパイレックス容器に入れ、100°C 24 hrs 熟成した後、室温まで冷却した。得られたゾル

について、遠心分離、蒸留水による洗浄を十分に繰り返した後、10⁻⁴M HNO₃で再分散し、ポリエチレン容器中にそれぞれ保存した。粒子の大きさは、透過型電子顕微鏡により求めた。前者の溶液から得られた大粒子は、平均長さ1.8 μ m (モード長2.15 μ m)であったのに対し、後者の溶液から得られた小粒子は、平均長さ0.56 μ m (モード長0.47 μ m)であった。

球状PVCラテックスは、Monsanto Chemical 社製のものを十分に透析した後、蒸留水で希釈した。光散乱法^{3) 4)}で求めた粒子のモード半径は、0.255 μ m であった。

各懸濁液中の粒子濃度は、重量法により求めた。

2. 電気泳動

実験に用いた大小2種の β -FeOOH粒子、とPVCラテックスの易動度を、van Gilsセルを用いた顕微鏡電気泳動装置(Rank Brothers 社製)により測定した。結果を図1に示す。

3. 分散系の安定性

各粒子の単分散系および混合分散系の安定性を、光散乱法により求めた。この実験のために2つの試験管群を用意し、次のように操作した。単分散系の場合は、一方の系列の試験管に、それぞれの濃度のゾル一定量

図1 各粒子の易動度の pH 依存性

昭和59年7月20日受付

* 粉体工学会第20回夏期シンポジウムにて発表(1984.7 函南)

** 第一製薬(株)中央研究所製剤研究センター(静岡駐在)

(〒428 静岡県榛原郡金谷町金谷河原 588)

TEL 05474-5-3191

*** Department of Chemistry and Institute of Colloid and Surface Science, Clarkson University (Potsdam, N. Y., U. S. A.)

をとり、他系列の試験管に、酸またはアルカリ、必要な場合はさらに塩を加えた溶液を一定量とり、各ペア毎に試験管の内容物を交互に移しかえながら良く混合した。混合分散系の場合は、 β -FeOOH ゾルの中へ、PVCラテックスを、電解質と共に注ぎ、良く混合する方法で行い、調製中に凝集が起きないようにした。

光散乱強度の測定は、Brice Phoenix 社製光散乱光度計を用いて、436 または 546 nm の偏光入射光、45° 散乱角で測定した。結果は、一定時間後の光散乱強度を時間ゼロの値で割った比強度で表わした。小さい値は、凝集沈降したゾルを、大きい値は安定なゾルを意味する。

混合分散系においては、沈降した粒子の構成を調べるため、それぞれの粒子の分離定量を試みた。光散乱強度を測定後直ちに、上澄液の一部を取り、うすめた HCl を加えて β -FeOOH を湯浴中で溶解した後、室温に戻し、超音波浴中で PVC ラテックスを再分散させ、光散乱強度 (90°) を測定し、あらかじめ求めた検量線より、PVC ラテックス量を求めた。次に、溶解した鉄量を、o-phenanthroline 発色法^{14,15)}により、分光光度計 (Perkin Elmer 社製) を用いて求めた。この際、2 波長測定法により、PVC ラテックス分をキャンセルし、あらかじめ求めておいた鉄検量線より、鉄量を求める方法をとった。

このようにして求めた上澄液中の各成分の組成から、凝集沈降したフロクの構成を求めた。

結 果

1. ホモ凝集

粒子サイズの異なる 2 種の β -FeOOH ゾル、および PVC ラテックスのコロイド安定性に対する pH の依存性を図 2 に示した。 β -FeOOH は、大小 2 種の粒子共、等電点近傍で凝集するが、正に帯電した pH 2~6 の範囲と、負に帯電した pH 9~12 の範囲で安定であった。一方、PVC ラテックスは、強酸性域を除いた広範囲の pH 域で安定であった。

pH 3 における正電荷の β -FeOOH ゾルの安定性に対する陰イオン (NO_3^- , SO_4^{2-}) の影響を、図 3 に示した。 NO_3^- イオンの不安定化効果は、 SO_4^{2-} イオンに比べ弱く、ネーベンイオン (Na^+ , Mg^{2+}) の原子価効果は、ほとんどないことがわかった。図中の矢印は、それぞれの条件における電解質の臨界凝集濃度 (c.c.c.) を示す。

負電荷の β -FeOOH ゾルのカチオンに対する凝集性を pH 10 において調べたところ、2 価の Ca^{2+} に対す

図 2 ホモ凝集に与える pH の影響
(a) β -FeOOH
(b) PVC ラテックス

図 3 β -FeOOH のホモ凝集に与える電解質の影響 (pH 3) 図中、実線は大粒子、破線は小粒子を表わす。

る c.c.c. は、1 価の K^+ に比べかなり低く、それぞれの値は、正電荷ゾルに対する同原子価のアニオンの c.c.c. に近い値を示した。

大小 2 種の β -FeOOH ゾルに対する硝酸ナトリウムの c.c.c. の pH 依存性を、図 4 に示した。酸性領域のデータは、 NO_3^- イオンによる正電荷ゾルの凝集を示しており、アルカリ側では、 Na^+ イオンによる負電荷ゾルの凝集を示している。両者とも、c.c.c. は、等電点に近づく程減少している。この効果は既に理論的に説明されている^{16,17)}。pH 11 以上の Na^+ イオンの c.c.c. の減少は、やや異常な現象である。

図4 β -FeOOH ゾルに対する NaNO_3 の臨界凝集濃度(C.C.C.)とpHの関係

図5 β -FeOOH ゾルの安定性に対する12-タングストケイ酸の効果

図5は、 β -FeOOH ゾルの安定性に対する12-タングストケイ酸($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$)の効果を示す。c.c.c.は極めて小さい(約 $4 \times 10^{-8}\text{M}$)ことがわかる。また、このようなヘテロポリ酸の添加量を増して行くと、ゾルはコンプレックスアニオンの吸着により電荷が反転され、再び安定化される。この時の濃度を、臨界安定化濃度(c.s.c.)と呼ぶことにする。c.c.c.は、pHの依存性がないが、c.s.c.の方は、pHに大きく依存し、pHが低くなる程、不安定な領域が広がる。同様な傾向は、ヘマタイトや、ハロゲン化銀のゾルでも観察さ

図6 log C.C.C.とカウンターの原子価との関係(β -FeOOH ゾルの例)

れている^{18,19)}。

図6に、等電点をはさんで電荷の異なる β -FeOOH ゾルに対するカウンターの原子価と、当該イオンのc.c.c.との関係を示したが、他の多くのものと同様良い直線関係が得られた^{18,20)}。

2. ヘテロ凝集

A. pHの影響

β -FeOOHとPVCラテックスの混合系の安定性に対するpHの影響を、図7に示した。4つの図は上から下へ、 β -FeOOH濃度を固定し、PVCラテックス濃度を徐々に増したときの変化を示している。実線は光散乱強度で、系全体の安定性を表わし、点線および破線は、それぞれ、 β -FeOOHとPVCラテックスの凝集沈降した割合を示している。pH 9以上では、両種の粒子とも負電荷を有するため、混合系は安定に保たれた。等電点付近では、ヘテロ凝集が起き、粒子のほとんどが沈降した。pH 6以下の酸性域では、 β -FeOOHが正電荷であるのに対し、ラテックスは負電荷であるため、ラテックス量が少ないうちは影響が少ないが、濃度を増すに従って不安定になって来る様子が良くわかる。特にラテックス量が最大の所では、等電点以下の全領域において共沈した。

ここに示した例は、 β -FeOOHの大きい方であるが、小粒子のものでも同様な結果が得られた。

B. 電解質の影響

形状の異なる2種の粒子の混合比を一定にした分散

図7 混合系の安定性 (pHの影響)

系の安定性に与える塩添加の効果を、 KNO_3 と $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ を用いて、酸性側、アルカリ側で比較した。アルカリ側では、前述のように、カウンターイオン (K^+ , Ca^{2+})により凝集が誘発され、c.c.c.は、 β - FeOOH 単独のときとほぼ同じ値を示した。また、c.

図8 混合系の安定性 (電解質の影響) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ の効果

c.c.以上では共沈がみられ、ヘテロ凝集体の形成が示唆された。酸性側では、 NO_3^- が正電荷粒子に対する凝集誘発種と考えられるが、負電荷粒子に対するカチオンほど、はっきりとした凝集濃度を示さなかった (図8)。

粒子表面に吸着し、電荷反転作用のあるヘテロポリ酸であるタングステイ酸の効果を、混合系の安定性についても調べた。図9にその結果を示したが、 β - FeOOH 単独の場合と同じ挙動を示し、不安定域ではヘテロ凝集が起きていた。酸性側では、c.c.c.はpHにほとんど依存せず、ゾルを再安定化する濃度(c.s.c.)

図9-1 混合系の安定性 (電解質の影響) $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ の効果

図9-2 混合系の安定性(電解質の影響) $H_4SiW_{12}O_{40}$ の効果

は、pH に大きく依存し、pH が低くなると増大する傾向にあった。

考察およびまとめ

1. β -FeOOH のホモ凝集

ほぼ均一な柱状粒子からなり、大きさの異なる2種の β -FeOOH 分散系の安定性について系統的に研究した結果、この系の挙動は他の金属酸化物と良く似ていることがわかった。すなわち、等電点近くで不安定

化することが明白であり、安定なゾルは、電解質の添加により凝集する。このとき、カウンターイオンの原子価が支配的な役割を演じ、他の多くの疎液性あるいは部分的に水和したコロイドと同様に、c.c.c. の対数とカウンターイオンの原子価とは直線関係を示す。また、高原子価のタングステイ酸イオンは、 β -FeOOH 粒子の電荷を、その等電点以下の pH では、正から負へ反転させることができる。これは、多価アニオンが、 β -FeOOH 表面に吸着していることを意味している。

2. ヘテロ凝集

本報で扱った混合分散系の特徴は、粒子形状が異なることと、粒子の電荷が pH によって変化することである。ラテックスは、全 pH 域において負に帯電しているが、 β -FeOOH は等電点を有するため、等電点以下では2つの異種粒子は互いに反対の電荷に帯電しており、等電点以上では、同符号の電荷に帯電する。こういう状況下で行った実験では、不安定となるほとんどの条件で、ヘテロ凝集が起きており、厳密な意味での選択凝集は認められなかった。

ラテックスは、単独のとき、 β -FeOOH の等電点で安定に存在するにもかかわらず、混合系ではヘテロ凝集が起きてしまうことに代表されるように、系の安定性は、 β -FeOOH 1 成分に支配されているようであった。すなわち、 β -FeOOH 柱状粒子の網目構造がラテックスを取り込みながら凝集体を形成して行くと考えられた。

引用文献

- James, R. O., A. Homola, T. W. Healy: *J. Chem. Soc., Faraday Trans., I* **73**, 1436 (1977)
- Wiese, G. R., T. W. Healy: *J. Colloid Interface Sci.*, **52**, 458 (1975)
- Healy, T. W., G. R. Wiese, D. E. Yates, B. V. Kavanagh: *J. Colloid Interface Sci.*, **42**, 647 (1973)
- Bleier, A., E. Matijević: *J. Colloid Interface Sci.*, **55**, 510 (1976)
- Sasaki, H., E. Matijević, E. Barouch: *J. Colloid Interface Sci.*, **76**, 319 (1980)
- Hogg, R., T. W. Healy, D. W. Fuerstenau: *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 1638 (1966)
- Usui, S. in: "Progress in Surface and Membrane Science", Vol. 5. J. F. Danielli, M. D. Rosenberg, D. A. Cadenhead, Eds., Academic Press, New York (1972) p. 223-226
- Barouch, E., E. Matijević, T. A. Ring, M. Finlan: *J. Colloid Interface Sci.*, **67**, 1 (1978); **70**, 29 (1979)
- Matijević, E.: *Pure Appl. Chem.*, **53**, 2167 (1981)
- Pugh, R. J., J. A. Kitchener: *J. Colloid Interface Sci.*, **38**, 656 (1972)
- Bleier, A., E. Matijević: *J. Chem. Soc., Faraday Trans., I* **74**, 1346 (1978)
- Matijević, E., P. Scheiner: *J. Colloid Interface Sci.*, **63**, 509 (1978)
- Kerker, M., E. Matijević, W. Espenscheid, W. A. Farone, S. Kitani: *J. Colloid Sci.*, **19**, 213 (1964)
- "Treatise on Analytical Chemistry", Kolthoff, I. M., P. J. Elving, Eds. Part II, Vol. 2, Interscience, New York (1962) p. 286, 295
- "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", Snell, F. D., L. S. Ettre, Eds., Vol. 15, Interscience, New York 1972, p. 52
- Težak, B., E. Matijević, K. Schulz: *J. Phys. Colloid*

- Chem.*, **55**, 1567 (1951)
- 17) Verwey, E. J.W., J. Th.G. Overbeek: "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids", Elsevier, New York (1948)
- 18) Matijević, E., R.H. Kuo, H. Kolny: *J. Colloid Interface Sci.*, **80**, 94 (1981)
- 19) Matijević, E., K. G. Mathai, M. Kerker: *J. Phys. Chem.*, **67**, 1995 (1963)
- 20) Matijević, E.: *J. Colloid Interface Sci.*, **43**, 217 (1973)