有機物質でおおわれたガラス粒子の界面動電位¹⁾

中垣正幸, 中村康彦

京都大学薬学部²⁾Electrokinetic Potential of Glass Particles covered with Some Organic Substances¹⁾

MASAYUKI NAKAGAKI and YASUHIKO NAKAMURA

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University²⁾

(Received July 23, 1973)

The adsorption of ions from NaCl, dodecylamine-HCl(DAHCl) or dodecyl-NaSO₄ (SDS) solution on the glass particles, whose surface have been treated, was studied by streaming potential method. These surface treatments were done either by coating with dodecylamine, cholesterol, lauric acid, or dodecanol to form a layer of about 0.2 μ in thickness, according to the fusion-diffusion-cooling method, or by treating with trimethylchlorosilane (TMCS) in benzene solution. According to the results of these experiments, the adsorbed amount of ions in DAHCl solution was the most in the case of glass particles treated with TMCS and, in SDS solution, glass particles coated with dodecylamine. The adsorbed amount was the least in the case of untreated glass particles in SDS solution. These results were explained by competitive influence of electrostatic interaction and hydrophobic interaction.

緒 言

これまで著者らは微少な球形ガラス粒子に融解分散冷却法によりドデシルアミン(DA)を付着し, DAの薄い皮膜でおおわれた球形粒子を作り, コーティングによる粒子の荷電状態の変化ならびに, 食塩およびドデシルアミン塩酸塩(DAHCl)水溶液からのイオンの吸着量に対する影響などについて, 流動電位法により検討してきた^{3,4)}

そこで本報では, ガラス粒子表面に付着させる物質を変えることによって, 粒子表面の性質, 例えば疎水性の性質や静電的性質を変える一方, 溶液側としても電解質の種類を変えて, 粒子の荷電状態およびイオンの吸着量について検討した。

コーティング物質としては, 正荷電を有する DA; 弱い負荷電を有すると考えられる Lauric acid, 荷電がきわめて小さいと考えられる Cholesterol や Dodecanol を用いた。また, Trimethyl chlorosilane(TMCS)を用いてガラス粒子表面の Trimethyl silane 化(TMS 化)を行ない, ガラス粒子と荷電量および疎水性の異なる粒子を作った。

一方溶液としては, イオンの吸着量の少ない無機電解質として食塩を, 陽イオンの吸着量の多いカチオン界面活性剤として DAHCl を, 陰イオンの吸着量の多いアニオン界面活性剤としてドデシル硫酸ナトリウム(SDS)を用いた。

このように粒子表面および溶液のイオン種を適当に変えることによって, 固体粒子へのイオンの吸着の際に働く疎水的作用と静電的作用とについて考察することができる。

結 果

食塩および DAHCl 混合水溶液中での ζ 電位

種々の有機物質でおおわれたガラス粒子が種々の電解質水溶液中で示す界面動電位(ζ 電位)について検討する前に, 未処理ガラス粒子および DA によるコーティング粒子について, 食塩および DAHCl の混合水溶液中での ζ

1) 中垣正幸, 中村康彦, 日本薬学大会第 94 年会で発表(福岡), 1971 年 4 月。

2) Location: Shimoadachi-cho, Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto.

3) 中垣正幸, 中村康彦, 薬誌, 92, 1000 (1972).

4) 中垣正幸, 中村康彦, 薬誌, 93, 460 (1973).

電位を流動電位法で測定した結果を Fig. 1 に示す。ζ 電位は Helmholtz-Smoluchowski の式

$$\zeta = \frac{H}{P} \cdot \frac{4\pi\eta\kappa}{D} \quad (1)$$

Fig. 1. ζ-Potential of untreated Glass Particles and coated Glass Particles with Dodecyl Amine in NaCl Solution of Constant Concentration

—: untreated glass particles in the solution of no dodecyl amine
: untreated glass particles in the solution saturated with dodecyl amine
 —: coated glass particles in saturated dodecyl amine solution
 NaCl concentration, ○: 0 mm, ●: 1 mm, ⊙: 5 mm, ⊖: 10 mm

液を標準溶液として用いた。

TMS 化されたガラス粒子

ガラス粒子の疎水性を強くする目的で TMS 化を行なった。反応条件は良く洗浄し乾燥したガラス粒子を 2% TMCS のベンゼン溶液中に常温常圧下で二日間懸濁した。この TMS 化はガラス表面のシラノール基と TMCS が反応して

となると言われている。⁵⁾ これらの TMS 化を数平均粒子直径 19 μ (試料 No. 1), 41 μ (No. 2), 57 μ (No. 3) および 93 μ (No. 4) の四種のガラス粒子に行なった。これらの TMS 化ガラス粒子は水中で強く凝集することから強い疎水性を示すことがわかる。これはガラス表面が疎水性の強い TMS でおおわれた結果であることを示唆している。このように試料 No. 1, No. 3, No. 4 を TMS 化した粒子の食塩水溶液中での ζ 電位を Fig. 2 に示す。実線は未処理ガラス粒子の ζ 電位を破線は TMS 化粒子の ζ 電位を示す。これによると TMS 化によってガラス粒子の ζ 値が小さくなることがわかる。ガラス粒子が負荷電を示すのは、主にガラス表面のシラノール基の電離に基づくと考えられるが、TMS 化によって Si—OH 基の一部が Si—O—Si(Me)₂ となり、負荷電を示さなくなるためである。また、TMS 化によってガラス粒子の ζ 電位が完全に零とならないのは、化学結合する TMS 原子団の占有面積が大きくて、立体障害によりシラノール基のすべてを TMS 化することができないことに帰因するものと思われる。なお、ガラス粒子表面に化学結合している TMS 量を、炭素の元素分析法により定量することを試みたが、TMS 量が微量のため定量できなかった。

から求めた。ただし H は流動電位、 P は溶液を流す時の静水圧、 D , η および κ は水溶液の誘電率、粘度および比導電率を示す。ガラス粒子には、数平均粒子直径 57 μ (試料 No. 3) の試料を用いた。前報⁴⁾ と同様に、コーティング粒子の ζ 電位を測定する時には DA の飽和溶液を用い (一点鎖線)、また未処理ガラス粒子の場合には DA の飽和溶液 (破線) と DA を含まない溶液 (実線) とを用いた。ただし、DA によるコーティング粒子では DAHCl 水溶液が高濃度になると可溶化を起すため、5 mm 濃度以下で実験を行なった。その結果、食塩濃度を一定にし、DAHCl 濃度を増加させると、どの場合も ζ 値は増大するが、鎖線で示すコーティング粒子の場合の ζ 値の増加が最も小さい。これに対し、食塩濃度の ζ 値に及ぼす影響は DAHCl 濃度の影響に比してきわめて小さいことがわかる。したがって、これ以降の実験においては、ζ 電位に対する界面活性剤濃度の影響を検討する時には、表面電導や混入イオンの影響を除くことができる程度に食塩を添加し (1 mm)、また、食塩濃度の影響を検討する時には界面活性剤は添加せずに、食塩 1 mm 溶

5) J. Herzberg, R. Erwin, *J. Colloid Sci.*, 33, 172 (1970).

Fig. 2. ζ -Potential of untreated Glass Particles and of Glass Particles treated with TMCS in NaCl Solution

—: untreated glass particles
—: glass particles treated with TMCS
sample, ○: No. 1, ●: No. 3, ●: No. 4

Fig. 3. Relation between ζ -Potential of Glass Particles coated with Various Substances and Particle Size

○: untreated, ●: TMS, ●: dodecyl amine
○: dodecanol, ●: lauric acid, ●: cholesterol
(in 5mM NaCl solution)

種々の有機物質によるコーティング粒子

試料 No. 1—No. 4 の未処理ガラス粒子あるいは TMS 化粒子に、前報で述べた融解分散冷却法を用い、cholesterol, lauric acid, dodecanol, dodecyl amine を厚さ 0.2μ 皮膜となるようにコーティングした粒子を作った。TMS 化粒子と未処理ガラス粒子で、これらの有機物質の付着のし易さ、あるいは水溶液中でのコーティング膜の安定性に差異があるかを顕微鏡法あるいはコーティング量の直接定量により検討したが、有意差は認められなかった。したがって、以後用いるコーティング粒子の芯物質としては未処理ガラス粒子のみを用いた。このように球形ガラス粒子のまわりを第二の物質でおおうことによって、見かけ上第二の物質からなる球形粒子を得ることができる。

これらの表面処理された粒子が 5 mM 食塩水溶液中で示す電位と粒度の関係を Fig. 3 に示す。まず粒度の影響については、粒子径の小さい粒子程 $|\zeta|$ は大きい。つぎに、表面処理と ζ 電位の関係については、 ζ 値の大きい順に並べると dodecyl amine $> 0 >$ cholesterol $>$ dodecanol, lauric acid, TMS 化ガラス $>$ 未処理ガラス粒子となる。Cholesterol がきわめて零に近い ζ 値を示すのは、食塩水溶液中ではほとんど電離しないことを示している。Lauric acid および dodecanol の $-\zeta$ は、ガラス粒子よりも小さいが、cholesterol よりも大きい。これは水溶液中で極わずかに電離しているか、A. Haydon らが主張するように、陰イオンを陽イオンよりも過剰に吸着するためだと考えられる。⁶⁾

つぎに試料 No. 3 を表面処理した粒子の食塩水溶液中における ζ 電位と食塩濃度の関係を Fig. 4 に実線で示す。また、これらのコーティングに用いた各物質の懸濁粒子の食塩水溶液中における ζ 電位を電気泳動法で求めた結果をも Fig. 4 に破線で示した。ただし、電場 E における懸濁粒子の泳動速度 u を測定し、Helmholtz の式によって ζ の値を求めた。

$$\zeta = \frac{4\pi\eta}{D} \cdot \frac{u}{E} \quad (3)$$

Fig. 4 からわかるように、流動電位法から求めた $|\zeta|$ は、電気泳動法から求めた $|\zeta|$ よりもやや小さいが、ほぼ同程度の値が得られた。したがって、コーティングされたガラス粒子の ζ 電位は、芯物質に関係なく、コーティング物質からなる粒子の ζ 電位として取扱って良いことを示している。どの粒子も食塩濃度に

Fig. 4. ζ -Potential of Glass Particles (No. 3) measured by Streaming Potential Method (—) and measured by Electrophoresis Method (---) in NaCl Solution

○: untreated, ●: TMS, ●: dodecyl amine
○: dodecanol, ●: lauric acid, ●: cholesterol

6) A. Haydon, *Pro. Roy. Soc.*, 258A, 319 (1960).

よって余り大きな ζ 値の変化はなく、全濃度範囲に渡って Fig. 3 に示したのと同じ ζ 値の序列を示した。食塩濃度が低いと表面電導の影響で $|\zeta|$ が小さくなり、また高濃度では、イオン強度の影響で電気二重層が締められ、 $|\zeta|$ が小さくなっている。

界面活性剤水溶液中の表面処理ガラス粒子の ζ 電位

カチオン界面活性剤またはアニオン界面活性剤水溶液中のこれらの表面処理ガラス粒子の ζ 電位に関しては、活性剤濃度の増加とともに、それぞれカチオンの吸着による ζ の増大またはアニオンの吸着による ζ の低下が見られるはずである。しかもこれらイオンの粒子への吸着量は粒子表面の物理化学的性質、例えば疎水の性質と静電的性質によって異なるはずである。

そこでカチオン界面活性剤として DAHCl を、またアニオン界面活性剤として SDS を用い、前述した試料 No. 3 の表面処理粒子の ζ 電位と界面活性剤濃度の関係を Fig. 5, Fig. 6 に示した。ただし、どの溶液にも界面活性剤以外に 1 mm NaCl を添加した。これは混入イオンや表面電導の影響を抑制するためである。

Fig. 5. ζ -Potential of Glass Particles (No. 3) in DAHCl Solution of 1 mm NaCl (signs are the same as Fig. 4)

Fig. 6. ζ -Potential of Glass Particles (No. 3) in SDS Solution of 1 mm NaCl (signs are the same as Fig. 4)

Fig. 5 ではどの粒子も DAHCl 濃度の増加とともに ζ は増加すること、および未処理ガラス粒子だけが低い ζ 値を示し、その他の粒子では DAHCl 濃度が 5 mm となればほぼ同じ ζ 値を示すことがわかる。ただし、cholesterol でコーティングした粒子は破線で示したように極大点を有する曲線を与えた。しかしこの粒子では溶液の透過速度および流動電位に経時変化が認められた。これは DAHCl 水溶液中で cholesterol の一部が可溶化し、コーティング層の皮膜が一部破壊されるためと考えられる。したがって、Fig. 5 に破線で示した ζ 電位の測定値は、cholesterol による完全なコーティング粒子の ζ 電位とは言えない。

Fig. 6 では SDS 濃度の増加とともに ζ は低下する。可溶化が見られる cholesterol のコーティング粒子(破線)を除いて、SDS 濃度 1 mm 以上では粒子の種類に関係なくほぼ一定の ζ 値を示した。DAHCl および SDS 水溶液中における可溶化は界面活性剤濃度が高くなると cholesterol に限らず、dodecylamine, lauric acid, dodecanol についても同様に認められる現象なので、比較的低い濃度範囲 (1—5 mm) でのみ実験を行なった。

粒子の ζ 電位は SDS および DAHCl 濃度が低い場合には、固体表面の特性によって支配されるが、イオン性界面活性剤濃度が増大すると、固体表面の性質よりも溶液のイオン種およびイオン強度によって ζ 電位が決定されることがわかる。

有機物質でおおわれたガラス粒子の濡れ

有機物質でおおわれたガラス粒子表面の疎水的性質を検討する目的で、コーティングに使った有機物質および TMS 化ガラスの純水に対する濡れ易さを従来から良く利用されている接触角直接測定法と、最近、F. Kossen や M. Heertjes らによって提案された h - e 法^{7,8)}により求めた。接触角直接測定法および h - e 法を行なうために、コーティングに使った有機物質を打錠し、表面のなめらかな薄い円柱状の錠剤を作った。また TMS 化粒子は打錠でき

7) E. Kossen, M. Heertjes, *Chemical Engineering Science*, **20**, 593 (1965).

8) M. Heertjes, E. Kossen, *Powder Technology*, **1**, 33 (1967).

ないので、平板のガラス板に TMS 化を行ない試料とした。接触角直接測定法では、これらの試料上に静かに載せた液滴の接触角を分度器をセットしたカセットメーターで直読した。h-ε 法では直径 10 mm 以上の十分大きな液滴を作れば液滴の高さ h が一定値になるので、この高さをカセットメーターで直読した。さらに、試料の空隙率を測定すれば、理論的に次式が導かれる。接触角 θ が $0^\circ < \theta < 90^\circ$ のとき

$$\cos \theta = 1 - \sqrt{\frac{1}{3(1-\varepsilon)\left(\frac{1}{Bh^2} - \frac{1}{2}\right)}} \quad (4)$$

θ > 90° のとき

$$\cos \theta = -1 + \sqrt{\frac{2}{3(1-\varepsilon)\left(\frac{2}{Bh^2} - 1\right)}} \quad (5)$$

で表わされる。ただし、 $B = \rho_L \cdot g / 2 \gamma_L$ である。ここで ρ_L は水の密度、 γ_L は水の表面張力、 g は重力の加速度を示す。

TABLE I. Wettability of Surface of Particles

Material	h-ε Method		Contact angle method	
	cos θ	W_{adh} (erg/cm ²)	cos θ	W_{adh} (erg/cm ²)
untreated Glass	1.00	144	1.00	144
Glass treated with TMCS	0.01	72	0.07	77
Dodecanol	0.514	109	0.382	100
Lauric acid	0.359	98	0.326	95
Dodecyl amine	0.382	100	0.278	92

両法により求めた cos θ および固体表面への水の付着仕事 $W_{adh} = \gamma_L (1 + \cos \theta)$ を Table I に示したが、両法による測定値がほぼ一致していることがわかる。Table I によれば、TMS 化ガラス粒子が最も水に濡れにくく、したがって疎水性が最も強く、dodecylamine, dodecanol, lauric acid はほぼ等しい疎水性を示し、未処理ガラス表面が最も濡れ易いことがわかる。

考 察

表面電荷密度と添加塩濃度の関係

Fig. 1 で求めた ζ と添加塩濃度の関係について考察する。Gouy-Chapman の式

$$\sigma = \sqrt{\frac{2DRT}{\pi}} \sqrt{\frac{C_1 + C_2}{1000}} \sinh \left(\frac{ze\zeta}{2kT} \right) \quad (6)$$

に流動電位法から求めた ζ 値を代入して表面電荷密度 σ を求めることができる。ここで C_1 は食塩濃度、 C_2 は DAHCl 濃度または SDS 濃度、 R は気体定数、 T は絶対温度、 e は電気素量、 k はボルツマン定数である。 z は電解質イオンの原子価であり、ここでは $z=1$ である。

そこで No. 3 の未処理ガラス粒子と DA によるコーティング粒子について、σ と $(C_1 + C_2)$ の関係を Fig. 7 および Fig. 8 に示した。実線は DAHCl 濃度を一定にして食塩濃度を変えた場合の σ 値を、破線は食塩濃度を一定にして DAHCl 濃度を変えた場合の σ 値を示す。これによると食塩濃度による σ の変化は小さく、DAHCl 濃度による σ の変化ははるかに大きいことがわかる。これは DAHCl 水溶液中では、どちらの粒子にもドデシルアンモニウムイオンが、塩素イオンよりも過剰に吸着するためだと考えられる。負荷電をもつ未処理ガラス粒子および正荷電をもつ DA によるコーティング粒子のいずれにおいても、DAHCl 濃度の増加とともに σ の増加が見られることから、ドデシルアンモニウムイオンの粒子表面への吸着には、静電的相互作用以外に、粒子とドデシルアンモニウムイオン間の疎水的相互作用が重要であると考えられる。

つぎに食塩濃度を一定にした時の DAHCl 濃度とガラス粒子および DA によるコーティング粒子に対するイオン吸着量 Γ_σ との関係を求める。一定食塩濃度において、DAHCl 濃度が零の時の表面電荷密度を σ_0 とし、 F を

Fig. 7. Relation between Surface Charge Density σ of untreated Glass Particles (No. 3) and $(C_1 + C_2)$.

—: at constant concentration of DAHCl
 ---: at constant concentration of NaCl

Fig. 8. Relation between Surface Charge Density σ of Glass Particles (No. 3) coated with Dodecyl Amine and $(C_1 + C_2)$.

—: at constant concentration of DAHCl
 ---: at constant concentration of NaCl

Faraday 定数とすれば、単位面積当りに吸着するドデシルアンモニウムイオンの吸着量は、

$$\Gamma_{\sigma} = (\sigma - \sigma_0) / F \quad (7)$$

Fig. 9. Adsorption Isotherms of Dodecyl Ammonium Ion

A: untreated glass particles (No. 3)
 B: glass particles coated with dodecyl amine
 concentration of NaCl
 ○: 0 mM, ●: 1 mM, ⊖: 2.5 mM, ⊙: 5 mM, ⊕: 10 mM

で示される。食塩濃度を一定にした時、ガラス粒子および DA によるコーティング粒子へのドデシルアンモニウムイオンの吸着量 Γ_σ と DAHCl 濃度との関係を Fig. 9 に示す。どちらの粒子の場合も、DAHCl 濃度の増加とともに顕著な Γ_σ の増加が見られる。なお、この場合の吸着等温線は Langmuir 型ではなく、むしろ BET 型である。また、DAHCl 濃度が一定の時、食塩濃度が高い程 Γ_σ も少しずつ大きくなる。これは添加塩濃度が高い程ドデシルアンモニウムイオンの吸着量が増加することを示しており、食塩の塩析作用に基づくものと思われる。

Fig. 10. Adsorption Isotherms on Glass Particles (No. 3) in NaCl Solution

○: untreated, ●: TMS, ○: dodecyl amine
○: dodecanol, ○: lauric acid, ●: cholesterol

吸着に及ぼす固体表面の性質とイオン種の影響

食塩水溶液、DAHCl 水溶液および SDS 水溶液中で試料 No. 3 を前述した種々の物質で表面処理した粒子に対するイオンの吸着量 Γ_σ と電解質濃度の関係をそれぞれ Fig. 10, Fig. 11 に示す。σ₀ としては 1 mm NaCl 水溶液中における電荷密度を用い、式 (7) よりイオンの吸着量を求めた。Fig. 10 に示したように、食塩水溶液中では正の荷電をもつ粒子には陽イオンが、負の荷電をもつ粒子には陰イオンが吸着されることを示しているが、この原因は明らかでない。⁹⁾ しかし、Fig. 11 に示す DAHCl および SDS の場合に比べて Γ_σ がきわめて小さいことがわかる。

Fig. 11 によれば、DAHCl 水溶液では、どの粒子の場合も $\Gamma_\sigma > 0$ となり、ドデシルアンモニウムイオンの吸着が認められ、TMS 化ガラス粒子への吸着量が最も多く、未処理ガラス粒子への吸着量が最も少ない。TMS 化粒子は負荷電をもち、正荷電のドデシルアンモニウムイオンを静電的に吸着し易い上に、Table I で示したように最も疎水性が強いので、疎水的な結合力が作用するために吸着量が最も多くなる。一方ガラス粒子は、静電的には最も強くドデシルアンモニウムイオンを吸着するが、粒子表面がシラノール基のために最も親水性が強く、疎水的な結合力が弱いために吸着量が少なくなると考えられる。

また SDS 溶液の場合は $\Gamma_\sigma < 0$ となり、ドデシル硫酸イオンの吸着が認められ、正荷電をもつ DA からなるコーティング粒子への吸着量が最も多く、未処理粒子への吸着量が最も少なかった。DA のコーティング粒子には、ドデシル硫酸イオンが静電的な結合力および疎水的な結合力により粒子に吸着され易いが、強い負荷電をもつ未処理ガラス粒子にはドデシル硫酸イオンは静電的な反発力が働らく上に、疎水的な結合力が弱いために吸着量が最小となる。

以上考察してきたように、粒子に吸着されるイオン量は、粒子およびイオン間の静電的相互作用と疎水的相互作用によって決まることがわかる。この点をさらに明らかにするために、SDS および DAHCl 水溶液中におけるイオンの吸着量 Γ_σ の値を食塩濃度 1 mm の標準溶液中における粒子の表面電荷密度 σ₀ に対して示すと Fig. 12,

Fig. 11. Adsorption Isotherms of Dodecyl Ammonium Ion ($\Gamma_\sigma > 0$) and Dodecyl Sulfate Ion ($\Gamma_\sigma < 0$)

○: untreated, ●: TMS, ○: dodecyl amine
○: dodecanol, ○: lauric acid, ●: cholesterol

Fig. 12. Relation between the Amount of Adsorption of DS⁻ and Surface Charge Density in 1 mM NaCl Solution

○: untreated, ●: TMS, ○: dodecyl amine
○: dodecanol, ○: lauric acid, ●: cholesterol

Fig. 13. Relation between the amount of Adsorption of DA⁺ and Surface Charge Density in 1 mM NaCl Solution

(Signs are the same as Fig. 12.)

Fig. 13 のようになる。これらの図によって、吸着における静電的作用と疎水的作用を詳しく見ることができる。Fig. 12, Fig. 13 の横軸から明かなように、 σ_0 は大きい方から dodecyl amine > 0 > lauric acid > dodecanol > TMS 化ガラス > 未処理ガラス粒子の順である。

SDS 水溶液の場合 (Fig. 12), 吸着するドデシル硫酸イオンと粒子との間の静電的結合力和疎水的結合力を考えると、 σ_0 が大きい程、静電的結合力が大きく、Fig. 12 のように右上りの曲線を示すことがわかる。ただし、未処理ガラス粒子は親水性であるために疎水的結合力が弱く、 $-\Gamma\sigma$ の値が特に小さくなる。また、TMS 化ガラス粒子の吸着量が、 σ_0 から予想されるよりも、わずかに多くなっているのが認められるが、これは TMS 化粒子の疎水性が Table I に見られるように最も強いためである。

つぎに DAHCl 水溶液の場合 (Fig. 13) もドデシルアンモニウムイオンと粒子との間には、主として静電的相互作用が働け、これが吸着量を左右すると考えると、 σ_0 が大きい程、粒子とイオン間の静電的反発力が強まり、吸着量は低下するはずであり、Fig. 13 では右下りの曲線を示すはずである。実際に未処理ガラス粒子を除けばこの傾向は認められる。なお、未処理ガラス粒子の場合には、静電的結合力は最も強いが、疎水的結合力が弱いために吸着量は小さくなる。また、TMS 化ガラス粒子は静電的結合力が強い上に、疎水性が最も強いために最も大きな吸着量を示すことがわかる。

結 論

TMS 化によってガラス粒子の疎水性が強くなり、ζ 電位が小さくなった。ガラス粒子および TMS 化粒子に cholesterol, dodecyl amine, dodecanol, lauric acid を融解分散冷却法により、約 0.2 μ の厚さにコーティングした粒子は芯物質のいかんに関せず、それぞれ一定の ζ 値を示した。食塩と DAHCl の混合水溶液中での粒子の ζ 電位は、食塩濃度に比べて DAHCl 濃度に大きく依存することおよび食塩濃度が濃い程、ドデシルアンモニウムイオンが多く吸着されることがわかった。また、NaCl, DAHCl, および SDS 水溶液中の表面処理ガラス粒子へのイオンの吸着量 $\Gamma\sigma$ について考察した。粒子および吸着イオンの疎水性が強く、両者の静電的引力が強い程強く吸着し、吸着量が多くなる。逆に、粒子および吸着イオンの親水性が強く、両者の静電的反発力が強い程吸着力が弱く、吸着量が少なくなる。本報で行なった実験において、吸着量が最も多くなる系としては、DAHCl 水溶液中の TMS 化粒子および SDS 水溶液中の dodecyl amine によるコーティング粒子の場合が挙げられる。吸着量が最も少なくなる系としては、SDS 水溶液中のガラス粒子の場合が挙げられる。

実 験 の 部

球形ガラス粒子への種々の有機物質のコーティング法 融解分散冷却法による dodecyl amine, cholesterol,

dodecanol および lauric acid のコーティング方法は、コーティング物質のエタノール溶液中にガラス粒子を入れてから coating pan に移し、回転させながら、融点以上 (30° — 50°) で溶媒のエタノールを蒸発した後、徐々に室温まで冷却する。引き続き coating pan の回転を続けると、ガラス表面に薄いコーティング物質による皮膜を作ることができる。ただし、cholesterol の融点は高いので coating pan の代りに回転型蒸発コルベンを用いた。ガラス粒子 1 g に対する有機物質の添加量は、コーティング層の厚さが約 0.2μ となるように、前報⁴⁾のごとく計算して求めた。添加した有機物質のほとんどがガラス粒子にコーティングされた。

流動電位法 前報参照³⁾

顕微鏡電気泳動法 前報参照³⁾

接触角直接測定法 赤外線吸収測定用打錠機により、約 1 g を精秤した試料を 150 kg/cm^2 で加圧し打錠して、厚さ 2—3 mm、直径 20 mm の薄い円柱状錠剤を作った。この錠剤上の液滴の接触角をセクトメーターのレンズを回転させて、回転角を分度器により直読した。