

氏名	松本陸朗 まつもとむつお
学位の種類	理学博士
学位記番号	論理博第333号
学位授与の日付	昭和45年11月24日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	<b>Studies on the Coalescence of Liquid Droplets</b> (液滴の合一に関する研究)

論文調査委員 (主査)  
教授 水渡英二 教授 小泉直一 教授 藤永太一郎

### 論文内容の要旨

一般に疎液性分散系の安定性に関する Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) らの理論は、各分散系粒子を囲む拡散二重層の重量による静電斥力と London-van der Waals 引力とを基礎として導かれているが、これが一般に成立することの実験的証明はまだ完全には行なわれていない。これとは別に、分散媒中に含まれる界面活性物質が固体粒子や液滴の表面に特異吸着をするときには、界面膜の形成による保護作用も考えられるが、その実験的証明もまだ不完全である。そこで主論文において、疎液性コロイドおよびエマルションの分散・凝集に関するモデル実験として水銀滴、水滴および油滴の合一条件を調べ、とくに液滴表面の電位、電解質の濃度と種類および分散媒の誘電率などについて検討した。

第1部では、滴下水銀電極対を用いて油相中の二つの水銀滴の合一電位領域に及ぼす有機電解質の濃度と種類の影響について述べている。種々の電解質について得られた結果は、水銀滴の合一が静電斥力によって妨げられるものと考えるときに予想される傾向と一致せず、油相の電解質濃度を増すと水銀滴の合一電位領域が減少する。さらに、有機電解質の吸着量を電気毛管曲線の測定から推定して、これと水銀滴の合一電位領域がよく対応することを見出した。これらの実験を基礎にして、この系では静電斥力ではなく、むしろ有機電解質の特異吸着層の保護作用が水銀滴の合一を防いでいるものと推定している。

つぎに、分散系とくにエマルションの安定性を論じるには、水銀滴よりも水滴や油滴の合一機構を検討する方がより直接的である。そこで第2部において、油中水滴型エマルションのモデル実験として油相中の水滴の合一条件を調べ、また第3部では水中油滴型のモデル実験として水相中の油滴の合一条件を検討した。これらの研究には、特徴的な実験方法を考案している。すなわち油-水界面に直流分極電圧を加えて油相中の水滴、および水相中の油滴の合一電位領域を求める方法を用いて、これに及ぼす電解質の濃度と種類の影響を検討した。

まず第2部では、イオン性界面活性剤と支持電解質とを含む油相と、無機電解質を含む水相を用いて油相中の水滴の合一の臨界電位を調べている。もし油相中の二つの水滴の相互作用がDLVO理論によって説

明できるならば、一定溶媒中では油相のイオン強度が増すにつれて水滴は合一し易くなるであろう。このことは、水滴表面から油相内部に向かって形成されている拡散二重層が支持電解質濃度の増加によって圧縮され、このために静電斥力の自由エネルギーが減少することを意味する。したがって、このとき水滴の合一臨界電位が増大するはずである。そして実験事実はこの理論的予想を満足する結果を示している。また油-水界面の電気毛管曲線によると、界面活性剤イオンの吸着量は油相の支持電解質濃度にほとんど左右されず、かつこれらのイオンは可動的な単分子層として吸着している。そして、このような吸着層は局部的に圧縮されるため水滴の合一を妨げることはないものと推定している。

第3部では、水相中の油滴の合一機構を検討した。実験によると、水相のイオン強度を増すほど油滴の合一臨界電位が減少する。そして油-水界面の電気毛管曲線から界面活性剤イオンの吸着量は水相のイオン強度の増加とともに増すことがわかった。これは、水相のイオン強度を増すと水相中に侵入した界面活性剤イオン間の静電斥力が減少するためである。したがって、油滴表面電荷密度の増加が考えられるが、水相中のイオン強度が増すと拡散二重層が圧縮されるので、油滴の合一が静電斥力によって妨げられるとはかんたんに言い切れない。むしろ界面活性剤イオンの吸着量が実際に増加していることから、吸着膜の保護作用によって油滴の合一が妨げられると解釈している。

以上、第1部から第3部までの油滴の合一機構はいずれも一定の溶媒を用いた研究である。しかし、液滴間の相互作用のうち静電斥力は溶液のイオン強度のほかに誘電率にも支配される。したがって、両者の影響を検討しなければ液滴の合一機構を一般的に調べたことにはならない。そこで第4部ではメタノール-水混合溶媒中の水銀滴の合一電位領域に及ぼすイオン強度と誘電率の影響を調べている。実験によれば、この混合溶媒中では溶媒の誘電率が小さくてイオン強度が大きいほど水銀滴の合一電位領域が広い。これは、誘電率が小さくてイオン強度が大きいほど、拡散二重層の厚さが圧縮されて、いわゆる静電斥力の自由エネルギーが減少するためと結論されている。また疎液性コロイド粒子間の急速凝集の理論を用いて実験結果を検討すると、理論と実験が定量的にも一致する。ただし、この定量的な一致を得るには二重層微分容量から求めた二重層内の誘電率を用いなければならない。このようにして、混合溶媒中の水銀滴の合一機構が疎液性コロイド粒子間の相互作用に関するDLVO理論を用いて説明できた。したがって、巨視的な系である水銀滴間の相互作用が、本質的には、疎液性コロイド粒子間のそれと同じであることがわかった。さらに、この系において水銀面に吸着したメタノール分子が保護作用を示す可能性についても論じ、その吸着量が少ないときには保護作用はほとんどないことを結論している。

参考論文1では、主論文1および4と同じ方法を用いて、界面活性物質の水溶液中における水銀滴の合一機構を調べ、これが主論文1と同じ機構、すなわち吸着層による保護作用によって説明できることを述べている。参考論文2～5は主論文2および3と深いつながりを持つもので、種々の組成の油相および水相を用いて油-水界面の電気毛管現象を検討し、その界面電気二重層構造を論じている。

## 論文審査の結果の要旨

疎液性コロイドやエマルジョンに関する物理化学的諸性質、とくにこれら粒子間の分散・凝集に対する安定性は一般に粒子間の相互作用に支配される。これに関連して Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek

(DLVO)らは、拡散二重層の重畳による静電斥力と London-van der Waals 引力を基礎にして一般的凝集理論を展開したが、これを直接実験的に検討した例はほとんど見当たらない。それは、粒子表面電位の代わりに用いられる界面動電位が熱力学的に規定し難いからである。粒子表面の電位を明確に規定して DLVO 理論を検討した唯一の例は、水溶液中の二つの水銀滴の合一条件、すなわち両者が合一するときの滴表面の電位と溶液のイオン強度を調べた研究である。このような DLVO 理論の検証も含めて広く分散系の安定性に関する知見を得るには、種々の液滴について水以外の溶媒中での実験を行なって、誘電率および種々の電解質のイオン強度の影響を検討する必要がある。

以上の観点から申請者は混合溶媒、有機溶媒および水溶液中での種々の液滴の合一条件を検討している。まず、誘電率が比較的大きい溶媒（メタノール-水混合溶媒）と、水銀-溶液界面でほとんど特異吸着をしない無機電解質を用いて水銀滴の合一条件を調べている。その結果によると、イオン強度が高かつ誘電率が低いほど合一の臨界電位が大きく、DLVO理論と定性的にも定量的にも一致した。したがって、水溶液系と同じく、合一条件が静電斥力と van der Waals 引力によって支配されることが明らかにされたわけである。さらに電気二重層微分容量の測定から二重層内誘電率に関する検討を行ない、上記の静電斥力を定量的に論じるには、二重層内の誘電率を用いる必要があることをも示している。この点に関して DLVO 理論の実験的証明を試みたのはおそらく申請者が最初であろう。

つぎに、誘電率の低い有機溶媒（メチルイソブチルケトン）中に種々の有機電解質を溶かしてその中の水銀滴の合一条件を調べている。このときは、静電斥力と van der Waals 引力によっては説明できず、むしろ有機電解質の特異吸着層による保護作用が合一を妨げているという結果を得ている。申請者はこれを、水銀面に対する有機電解質の吸着親和力の強いことから説明している。参考論文1の結果とも関連してこれは適切な結論であると思われる。

つぎに、水滴や油滴を用いてエマルションの分散・凝集に対する直接的なモデル実験も行なっている。これらの研究において申請者が考案した方法は特徴的である。それは油-水界面の電気毛管現象の研究手法を応用して油-水界面に直流分極電圧を加え、油相中の水滴または水相中の油滴の合一電位領域を調べた点である。この方法を用いて、油相中の水滴の合一条件は主として滴間の静電斥力と van der Waals 引力に支配され、一方水相中の油滴の合一は界面活性剤イオン吸着相の保護作用によって妨げられることを明らかにしている。

参考論文は、いずれも上記の研究に関連したものであるが、その1は水溶液中の水銀滴の保護作用について種々界面活性物質の影響を系統的に検討しており、その2～5は水滴あるいは油滴の合一実験の基礎となっているが、さらにその結果を考察するのに必要な油-水界面の電気二重層構造に関する知見を与えた点においても重要な研究と考えられる。

要するに、申請者は液滴表面の電位を規定した新しい実験方法を駆使して種々の液滴の合一条件を調べ、とくに液滴表面の電位、電解質の濃度と種類および溶媒の誘電率などの影響を調べて、分散系の分散・凝集機構に関する基本的な諸因子の効果を明らかにしている。このような点でこの分野に貢献するところが少なくない。また、主論文および参考論文を通じて申請者がコロイド化学および界面化学に豊富な知識と優れた研究能力とを有することを認めることができる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。