

17-1高分子と水・分離に関する研究会

2017年度界面動電現象研究会

主題 =コロイドと高分子の科学の歴史を考える

＜趣旨＞ 混沌とした現代社会において研究活動の立ち位置を知るうえで歴史を学ぶことは大切です。次の一步を考える目的から、2017年度の界面動電現象研究会と高分子と水・分離に関する研究会との合同研究会は、上記の主題を取り扱うことにしました。とくに、界面動電現象の現代的視点を捉える目的で、古典的な話題のなかに化学や物理学のみならず実用的な農学や環境の話題と流体力学的な立場からの検討を加えてみたいと考えています。

主 催 高分子学会 高分子と水・分離に関する研究会

共 催 界面動電現象研究会 筑波大学リサーチユニット生物資源コロイド工学 筑波大学

日 時 平成30年3月6日(火) 9:40 ~17:35

会 場 筑波大学東京キャンパス文京校舎 134 会議室 (〒112-0012 東京都文京区大塚 3-29-1)

プログラム

＜ 9:40～ 9:50＞ 開会挨拶 (界面動電現象研究会) 足立 泰久

＜ 9:50～10:50＞

1) 高分子科学の始まりーシュタウディンガーと桜田一郎、誰が最初に「高分子」と言ったか

(日本大学生物資源科学部) 古川 安..... 1

＜11:00～12:00＞

2) 初めてコロイド粒子を見たジグモンディーと初めて(?)分子の存在を実証したスヴェドベリ

(東京理科大学名誉教授) 北原 文雄..... 3

＜13:30～14:00＞

3) 界面動電現象の発見とその周辺

(筑波大学生命環境系) 小林 幹佳..... 5

＜14:00～14:30＞

4) 160年前にファラデーが金コロイドから洞察したこと

(ライオン) 安部 裕..... 7

＜14:30～15:15＞

5) 誘電分光の100年ーデバイ・水島からコール学派、広帯域解析まで

(東海大学理学部) 八木原 晋..... 9

＜15:30～16:20＞

6) スモールコフスキー以降の界面動電現象理論の歴史

(東京理科大学名誉教授) 大島 広行..... 11

＜16:20～17:00＞

7) アインシュタインに始まるコロイド流体物性論

(筑波大学生命環境系) 足立 泰久..... 13

＜17:10～17:30＞ 総合討論

＜17:30～17:35＞ 閉会挨拶 (高分子と水・分離に関する研究会) 八木原 晋

1. はじめに

奇跡の年と言われた 1905 年、26 歳のアインシュタインは僅か 4 か月の間に光電効果の理論、特殊相対性理論、ブラウン運動の理論、の 3 つの論文をたてつづけに *Annalen der Physik* に投稿した。さらに時を経ずして 2 か月後には有名な粘度式を含む学位論文「分子の大きさの新しい測定法」をスイス連邦工科大学へ提出した。*Annalen der Physik* の前 2 つの論文は量子力学、相対性理論の基礎となり現代物理学が構築され展開した。一方、ブラウン運動の理論、粘度式の導出は、古典物理学に基づく思考の重要性を喚起し、拡散係数、粘度など移動現象を司るマクロな物性を分子運動や流れのミクロな機構と結び付け、その後のコロイド、高分子、界面科学の理論的発展に対し強力な方法論を提供した。アインシュタインの成果は以下の単純な関係式に集約される。

$$\overline{\Delta x^2} = 2D\tau \quad (1), \quad D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (2) \quad \frac{\mu}{\mu_0} = 1 + 2.5\phi \quad (3)$$

ブラウン運動の論文におけるアインシュタインの本来の目的は、熱の分子運動論に着目することによって、一定の大きさの分子が実在し、その証拠を顕微鏡で識別し得る大きさの粒子の運動としてプローブできることを示すことにあった。実際、アインシュタインから手紙を受け取ったペランは、理論予測に基づいて系統的に実験を遂行し、分子の実在を立証し 1926 年にノーベル物理学賞に輝いた。

一方、同時代に生きたスモルコフスキーもブラウン運動に大きな興味を抱き、アインシュタインとは独立にブラウン運動の理論を発表した。スモルコフスキーはコロイド界面科学自体にも興味を示し、電気浸透の理論や凝集速度論を発表した。凝集速度論では粒子間の衝突の確率論的側面に注目し、凝集過程を 2 体衝突の連鎖として扱い、次のポピュレーション方程式で表現することに成功した。

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j+k=i} \beta(j,k)n_j n_k - \sum_j \beta(i,j)n_i n_j \quad (4)$$

β は衝突機構によって定まり、それぞれブラウン運動による場合とせん断流れによる場合とで、

$$\beta(j,k) = 8\pi R_{jk} D_{jk} \quad (5) \quad \beta(j,k) = \frac{4}{3} \gamma R_{jk}^3 \quad (6)$$

となる。今から 100 年以上も前に、僅か数年間で関連する凝集理論の大枠が出来上がっていることはまさに驚異である。今日、ソフトマターの科学が盛んになってきたが、どのような流れでこの状況にたどり着いたのか、ソフトマターの一端を担うコロイド分散系の流体力学的側面に着目し考察したい。

2. 分散系、凝集

コロイド分散系の挙動は、粒子が凝集するか否かで一変する。ソフトマターとして分散系を考える場合、凝集は最も基本となるキーワードであろう。すなわち凝集により分散系は分離し、分離されたケーキ (Sediment) は弾性を示すようになる。ハーディーはコロイドが凝集する際の着目すべき要素として、粒子の荷電状態とイオンの価数の他、コロイドの濃度や攪拌などの動的因子を挙げている。DLVO 理論によれば、ファンデルワールス引力と粒子の周囲の電気二重層斥力の理想的な条件を仮定することで、2 つのコロイド粒子間に作用する力のポテンシャルを計算できる。理論に基づく臨界凝集値がイオン価数の -6 剰を予測し、シュルツ - ハーディーの経験則を説明したため、ここがサイエンスとしてのコロイド科学の Key-Stone とみなされている。その後 DLVO 理論は様々な観点から検討されているが Ottewill らによって示された緩速凝集領域の凝集速度の塩濃度依存性

の理論予測と測定値の不一致に未解決問題を残している。一方、朝倉・大沢は有機系の高分子が関与する場合、枯渇効果によるコロイドの凝集を予言したが、枯渇凝集では凝集を誘発する引力を外部からの実験条件で制御でき、凝集制御の観点から興味深い。しかし、いずれの場合も総て液相中でのコロイド粒子のふるまいであり、系全体の動的挙動の機構は粒子の周囲の流体運動とセットで考えるべきものである。また、DLVO では、その後重要性が指摘された有機系の高分子の被覆効果については殆ど触れられていないが、同時代の Krut のテキストで親水性コロイドに対する問題意識が小さくなかったことが伺える。

3. Taylor/Batchelor の研究から乱流場におけるコロイド粒子の凝集速度まで

流体力学のルーツはベルヌーイ、オイラーに遡り、レイノルズ、プラントルによって建設されたが、20 世紀に入り、いわゆる Engineering Science の視点からカルマンとテラーの活躍が際立つ。1910 年代から 89 歳で生涯を閉じる 1975 年までケンブリッジで活躍した G.I. Taylor は、アインシュタインの粘度式のエマルションへの拡張、流体運動に伴う界面形状の変形、表面張力の役割、多孔質体内の分散現象などコロイド界面科学にも関係する成果を数多く残した。テラーは、分子の熱運動に対し、乱流による乱れの効果も拡散を促進する重要な要素であることに着目し、連続体運動による拡散（すなわち乱流拡散）の数学的性質について、時系列的に相関を持つ問題として、その特性や解析の統計学的方法論を明らかにした。しかし、1938 年に発表した乱流のスペクトルの論文を最後にテラー自身による乱流統計の研究は中断され、後進、特に第二次大戦終結後の 1945 年から大学院生になったバッチェラーにその発展がゆだねられている。憶測ではあるがオンサーガーの出現やロシアのコロモゴロフによる局所等方性乱流の仮説に基づく明解な解析(数学的表現)の登場(1941)によって、乱流統計から身を引くことを決心したのではないかととれる。コロモゴロフは、「乱流のエネルギーを発生するマクロな機構が機械的に方向性をもっている、その情報は乱れの運動エネルギーが大きな渦から小さな渦へ移行し、最終的に熱に変換するような十分小さな渦領域(マイクロスケール内)においては完全に失われる。この領域では乱れの統計的性質は一様であり等方的となる。また、このような渦領域において流れの特徴を決定する因子は、単位時間単位質量あたりのエネルギー散逸量 ε と動粘性係数 ν 以外はなく、種々の統計学的特徴を反映する物理量は総てこれら 2 変数の単純な関数で表現されるとし、簡単なべき乗則で記述できる。」と洞察した。これが局所等方性乱流の仮説(Hypothesis)と呼ばれるものである。バッチェラーによるテラーとの会話の忘備録には、「等方性の簡単な概念は研究の初期に思いついていたが、簡単なべき乗則のような使える形には到底至らなかった」と記されている。

コロイド粒子の大きさは高々数 μm であり乱流中に置かれれば、コロモゴロフによって提案された乱れのマイクロスケール(大体、数 $10\mu\text{m}$)の小さな領域におさまる。バッチェラーの弟子である Saffman と Turner はこのことに着目し、激しい雷雨時の雨滴の成長を雨滴間の衝突頻度から算出する方法を提案し、衝突半径 R_{ij} の球内に流れ込む平均流フラックスは、同径方向の速度変動の積分値に等しくなるとして表現し次式を得た(1956)。

$$\beta(i, j) = \sqrt{\frac{8\pi\varepsilon}{15\nu}} R_{ij}^3 \quad (7)$$

この式の誘導では、テラーによる等方性乱流の減衰の理論と同径方向の速度勾配の変動成分の分布則に正規分布(Townsend の計測結果)が適用されている。

バッチェラーによる乱流研究は 1960 年代の中盤で一区切りの状態となったが、数年間の沈黙を破って 1970 年代に入ると矛先をミクロなコロイド粒子を含む流れの機構に転化させ、立て続けにストークス流体中の粒子の運動に関する論文を次々と発表し、遂に 1976 年にはアインシュタインの粘度式((3)式)に 2 粒子間の流体力学

的相互作用を組み込んだバチュラーの粘度式を発表した。

$$\frac{\mu}{\mu_0} = 1 + 2.5\phi + 7.2\phi^2 \quad (8)$$

コロイド分散系の安定性解析に対しては、1972 年に発表された 2 つの剛体球粒子間の流体力学的相互作用を軌道理論に基づいて解析した論文が極めて重要で、この理論に基づく流れ場の中での凝集速度の解析結果が van de Ven ら、および Showalter らにより相ついで発表され、スモルコフスキーによって提案された (6) 式が

$$\beta(j,k) = \alpha_s \frac{4}{3} \gamma R_{jk}^3 \quad (9) \quad \alpha_s = \left(\frac{A}{(36\pi\mu a_0^3 \gamma)} \right)^{0.18} \quad (10)$$

のように補足効率 $\alpha_s (\approx 0.3)$ で補正された。さらに、東谷は液相中のコロイド粒子の衝突は乱流条件下においても実質的にせん断流れで扱えるとみなし、Saffman らの提案した式に同様の補正を加えた。もし、この推察が正しければ、乱流強度を記述する上で最も重要な情報である ε を凝集速度の測定から得ることができることになる。我々はこの考えに基づいて乱流攪拌をコロイド粒子間の衝突頻度に基づいて基準化することを試みた。その結果、凝集速度の粒子径依存性は定性的にほぼ理論通りになるが、乱流混合を凝集速度から基準化する技術が確立したものの、 ε の絶対値において凝集速度から見積もられる値は他からの見積もりより 1 桁小さなものとなっている。杉本は異径粒子の衝突の実験結果とその解析を踏まえ、乱流中の最小渦内の衝突は単純ズリ流れより、回転を取り除いた伸長変形が重要でないかと指摘した。この考え方はバチュラーが晩年に焦点を与えた乱流のマイクロスケール内の拡散混合の考え方やコロモゴロフの仮説に整合しており、その視点から今後も検討に値する。

4. フロックの構造、強度、レオロジー

凝集の結果、形成されるフロックは粒子の運動が凍結された一種のガラス状態とみなすことができるが、水のような粘度の低い溶媒の中ではフロックは実質的に固体としてふるまう。丹保らは水処理の沈殿槽の設計に際し、フロックの密度がフロック径の増大に伴いべき剰の関係で減少することを見出だし、フロック密度関数と呼んだ。これは、外部衝突によって形成されるフロックがフラクタルであることをいち早く工学的に捉えた例と見なせる。流れや重力の影響を受ける場におけるフロックの大きさは、実質的に固体としてふるまうドメインの割合を決定し、分離速度を支配するので、その決定に関わるフロック強度の理解は、分散系レオロジーの基本的課題となる。小林は乱流中に存在するフロックの大きさを解析し、フロックの強度はフロックの大きさによらず一定であるとみなし、

$$F = f \times N_c \quad (11)$$

(F, f, N_c はそれぞれフロック強度、接点 1 つ当たりの付着力、フロック内クラスター間接点数) と表した。式は単純かつ本質を捉えており、凝集する性質を有する分散系のレオロジー解析に活用されている。

5. 高分子が添加された系からソフトマターへの展開

水中への高分子の添加は、架橋、荷電中和 (高分子電解質の場合)、枯渇効果、立体安定化などコロイド分散系の安定性の変化に大きく影響し、流体力学的にも乱流の抑制効果をもたらす。また、高分子の溶存形態は乱流強度で大きく変化すること (Coil-Stretch 転移) も知られており、乱流の構造と高分子のダイナミクスは相互に関連しあった問題を提起する。高分子科学はスタウディンガーによって建設され、フローリーらによって平衡系を中心に理論的な側面が整備された。1950 年代には合成高分子が水処理の固液分離や土壌改良などに用いられ以降、実験的にコロイドへの吸着への寄与、表面改質の効果が調べられた。理論面においてはフローリーによって提案された格子モデルを発展させる形で Fleer らによって Polymer at Interface の平衡論的描像が自己無頓

着な平均場近似によって体系的にまとめられた(1993)ものの、現実の多くの系においては動的な性質や高分子電解質性などが依然未開の状態と言わざるを得ない。De Gennes は、もともと磁性体や超電導の研究をしていたが、1960 年代後半から液晶や高分子のダイナミクス、コロイドの世界に参入し、希薄溶液に分散する排除体積鎖の指数を皮切りに、絡まりあい、濃厚メルトの管路模型によるレプテーション理論、高分子電解質、Coil-Stretch 転移、Tom 効果、界面における高分子、濡れのダイナミクス、次々とエレガントに展開した。幅広い展開の根本には相転移の物理学が共通するという見方もあるが、流体力学においてレイノルズ以来用いられて来た相似則やコロモゴロフ以来のべき剰の關係に着目した点が成功の秘訣ではないかと思われる。1991 年にノーベル物理学賞を受賞した際の記念講演のタイトルは「ソフトマター」であったが、その後も泡、しずく、毛管現象、粉粒体、接着など柔軟に思考を続けソフトマター科学の礎を戦略的に築いた。展開された問題は何等かの形で流体力学の問題であるが、荷電が関与する問題、界面における境界スリップなど本質的に解かれていない問題もある。

6. おわりに

流体力学はコロイド化学に対しもともと脇役的存在であったものの、コンピュータや実験技術が飛躍的に進歩し、その關係は急速に変化しつつあると考えられる。この状況は我々の出発点にあった土壌、水環境の研究に対しても大きな発展の余地があることを直感させる。相転移、相分離からソフトマター全体を俯瞰した場合は本稿で紹介した疎水性コロイドの速度論的扱いはその一側面に過ぎない。自己組織化、疎水性相互作用、など親水性コロイドの側面は特に生物活動との關係で重要である。本研究は科学研究費(16H006382)によって行われた。

文献

- ブラウン運動に關係するもの：湯川秀樹監修，「アインシュタイン選集1」（共立出版，1971年），米沢富美子
ブラウン運動（物理学 One Point 27）共立出版（1986），<https://ja.wikipedia.org/wiki/ブラウン運動>
- 分散系の安定性に關係するもの：E.J.W.Verwey and J.Th.G.Overbeek, "Theory of the Stability of Lypobic Colloids", Elsevier Amsteldam(1948), H.R.Kruyt, "Colloid Science", Elsevier Amsteldam(1949), B. Vincent, "Early (pre-DLVO) studies of particle aggregation", Adv. Colloid and Interface Sci, 170, 56-67(2012), 古澤邦夫, 共立化学ライブラリー19, コロイド化学 (1972),
- 流体力学、凝集速度論に關係するもの：日野幹雄 流体力学 朝倉書店 (1992), G.K.Batchelor, "The Life and Legacy of G.I.Taylor, Cambridge Univ.Press1(1996), U.Frisch, "Turbulence- The Lagacy of A.N.Kolmogorov", Cambridge Univ.Press1(1995), VonSmolchowski, Z.Physik, Chem.92(1917) W.R.Schowalter, "Stability and Coagulation of Colloids in Shear Flow", Ann. Rev.Fluid Mech.16, 245-61 (1984), P.G.Saffman and J.S.Turner, J.Fluid Mech., 1, 16(1956), van de Ven, "Colloidal Hydrodynamics", Academic Press (19 K.Higashitani, et.al, Chem. Eng, Sci. Japan, 16, 299-304(1983),
- フロクキュレーションに關係するもの：足立泰久, 岩田進午, "土のコロイド現象", 学会出版センター (2003), 丹保憲仁, 渡辺義公, 水道協会雑誌, 379 号 2 (1967), 小林幹佳, 筑波大学博士論文 (2000), 杉本卓也筑波大学博士論文(2018), Y.Adachi, Adv.Colloid Sci., 56, 1-31(1995)
- 高分子からソフトマターに關係するもの：P.L.Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ.Press.(1953), Fumio Oosawa, "Polyelectrolyte", Dekker(1971), de Gennes, "Scaling Concept in Polymer Physixe, Cornell Univ.Press(1979)久保亮五訳)) G.J.Fleer, et al., "Polymer at Interface", Chapman & Hall(1993), P.G.de Gennes, "Soft Matter", Nobel Lecture 1991, Dec.9
- J.Bok et al, ed., "P.G.de Gennes's Impact on Science Vo.2 Soft Matter and Biophysics", World Sci.(2009)
- 土井正男, ソフトマターの物理学入門 岩波書店 (2010), Evan Spruijt, Thesis Wageningen Universiyt (2012)