

コロイド分散系に見られるさまざまな誘電挙動

——相界面での電荷蓄積による誘電緩和現象の意味と実例——

花 井 哲 也

京都大学化学研究所 〒611 宇治市五ヶ庄

(1990年8月16日 受理)

Dielectric Characteristics Found in Colloidal Disperse Systems

Tetsuya HANAI

Institute for Chemical Research, Kyoto University

Gokashou, Uji, Kyoto 611

(Received August 16, 1990)

分子溶液, すなわち分子均質混合系と対比して言うならば, コロイド分散系とは, 同種分子が集団を形成して不均質に混合した状態であると言えよう。この分子集合体が或る程度大きくなると, 巨視的な相の概念を持つようになる。したがってコロイド分散系は, 相界面の濃密な状態である。

コロイドの粗大分散系のさまざまな誘電特性は, この相界面・相表面の存在に起因するものである。これらの誘電特性を解析すると, コロイド分散系を構成する成分相の誘電率・導電率や構造に関する知見を得ることができる。

1. コロイド分散系の誘電挙動の典型的一例

分子溶液の代表として, KCl 水溶液を, またコロイド系の典型的な系として, 油中水滴 (W/O) エマルジョンを, 採り上げ, それらの誘電率 (ϵ), 導電率 (κ) の測定周波数 (f) による変化を, 図 1 に示す。見ればすぐ判るように, 均質混合系の KCl 水溶液の ϵ , κ は周波数 (f) によらず, 一定の値であるが, 不均質混合系の W/O エマルジョンでは, ϵ , κ のいずれも周波数 (f) に対して, 著しく変化している。この周波数変化の挙動を誘電緩和現象という。

この現象は一体何を意味するのか。一般に, コロイド分散系は濃密に相界面を内蔵していて, この相界面に電荷の溜る程度が変わることが誘電緩和現象の原因となる¹⁾。それで誘電率・電気容量の意味を説明して, まず平面状の相界面の電荷停留によるいろいろな変化を考察しよう。

2. 電気容量・誘電率とは何か

図 2 のような, 面積 (S), 間隔 (d) で誘電物質の詰

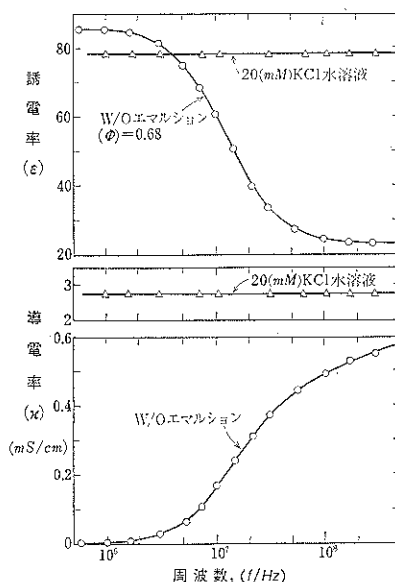


図 1 分子溶液 —△— と, コロイド分散系 —○— との, 誘電率 ϵ , 導電率 κ の比較。

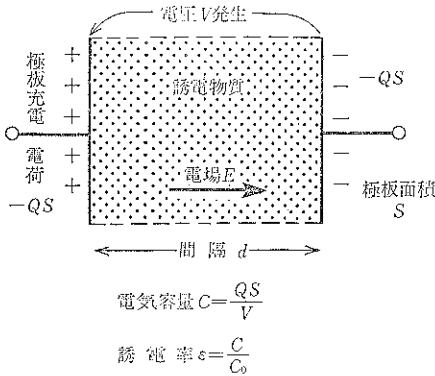


図 2 平行板コンデンサーの充電による電気容量 C , 誘電率 ϵ の説明。

った平行板コンデンサーに 1cm^2 当り (Q) の電荷を与える、すなわち QS だけ充電すると、両極板の間の誘電物質内に電場 E を生じる。そして両極板間には、 $E \times d = (V)$ だけの電圧を発生する。この状態で、電気容量 (C) $\equiv QS/V$ と定義する。両極板の間に誘電物質が無くて、真空のときの量を (E_0), (V_0), (C_0) などと記す。また (比) 誘電率 $\epsilon \equiv C/C_0$ と定義する。 $C_0 = QS/V_0$ である。実際に同じ充電電荷 QS を付与すると、真空での電圧 V_0 よりも誘電物質挿入時の電圧 V は小さい。 $V < V_0$ ゆえに $C > C_0$, $\epsilon > 1$ となる。

3. 最も簡単な平面状相界面の例

この例として、図 3 に示すような、イオンを通さない高分子膜とイオンのよく動く水相とが平面状接触をしている系を考えよう。図 3(A) のような二相結合系は、図 3(B) のように誘電緩和現象を呈する。低周波で C が大きくなる理由は、図 3(C) のように、相界面に $\ominus$ イオンが、右極板面に $\oplus$ イオンが停留するためである。図 3(C) の状態は、充電電荷により形成される電場、図 3(D) と、移動し分極し停留している $\ominus$, $\oplus$ イオン群が形成する場合、図 3(E) と、に分けて考えられる。そしてその総合された結果が図 3(F) のようになる。すなわち、絶縁性 $\kappa_f = 0$ の膜相内では、極板充電電荷 QS による電場がそのまま保たれ、導電性のある $\kappa_w \neq 0$ の水相内では、電場が消える。したがって、外部から見ると、図 3(G) のようであり、これは図 3(A) の場合よりもずっと小さい間隔のコンデンサーとしてふるまう。これが低周波で電気容量が大きくなるからくりである。

高周波では図 3(H) のように、 $\ominus$, $\oplus$ のイオンが動けるほどの時間的余裕が無いので、イオン移動・分極を形成できない。したがって、図 3(B) の右端に見られるように、電気容量は小さい値として見える。

要するに、相界面に可動電荷 (イオン) が停留する

と、その停留電荷が作り出す電場が加算される。その結果、見かけ上はコンデンサーの二極板が接近したかたちとなり、電気容量の増大となる。これが界面分極による誘電率増大である。

4. 水中のポリスチレン膜の系^{2~4)}

図 4(A) のように、水相—ポリスチレン膜—水相という系の交流下の誘電測定をすると、図 4(B) のように、周波数 (f) の上昇につれて、電気容量 C は減少し、コンダクタンス (G) は増大する。すなわち典型的な Debye 型誘電緩和を呈する。

図 4(C) には、電圧を加えたときの、低周波で水相内の膜面、および電極面での $\ominus$, $\oplus$ イオンの集積状態を図示してある。ポリスチレン膜表面にイオンが停留する。このような $\oplus$, $\ominus$ イオンの配置になると、水相中の電場は打ち消されてしまい、零となる。膜内では、膜境界面に停留する電荷 $\ominus$, $\oplus$ による電場と、電極面に停留する電荷 $\ominus$, $\oplus$ による電場とはたがいに打ち消し合って零となり、極板充電の電荷 $+$, $-$ による電場だけがそのまま有効に残る。したがって図 4(D) に示したように、膜だけをはさんだ狭い間隔の平行板コンデンサーとしてふるまう。これによって、図 4(B) の低周波 (10^2 Hz) での大きな (C_l) 値が形成されている。

高周波では、図 4(E) のように、 $\ominus$, $\oplus$ イオンが相界面や電極面まで移動する暇がなくて、水相内部で振動しており、電荷の分離、すなわち分極を引きおこさない。したがって、もとの平行板コンデンサーの広い間隔の電気容量が、図 4(B) の右端の小さい (C_h) 値となっている。

なお、図 4(B) で C_l , C_h , (G_l), (G_h) を実測結果から読みとると、次式によって、膜相 (f), 水相 (w) の電気容量 (C_f), (C_w) やコンダクタンス (G_f), (G_w) が容易に算出できる。

$$A \equiv \left[\left(1 - \frac{G_l}{G_h} \right)^{-1} - \left(\frac{C_l}{C_h} - 1 \right)^{-1} \right] \left(\frac{C_l}{C_h} - 1 \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$Y_f = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \left\{ 1 + \left(\frac{2}{A} \right)^2 \right\}^{-\frac{1}{2}}$$

$$C_f = \frac{C_h}{(Y_f)}, \quad C_w = \frac{C_h}{1 - Y_f},$$

$A > 0$ ならば、

$$(X_f) = Y_f + \left[Y_f(1 - Y_f) \left(\frac{C_l}{C_h} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}},$$

$A < 0$ ならば、

$$(X_f) = Y_f - \left[Y_f(1 - Y_f) \left(\frac{C_l}{C_h} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}},$$

$$G_f = \frac{G_l}{X_f}, \quad G_w = \frac{G_l}{1 - X_f}, \quad (f_0) = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{G_h - G_l}{C_l - C_h},$$

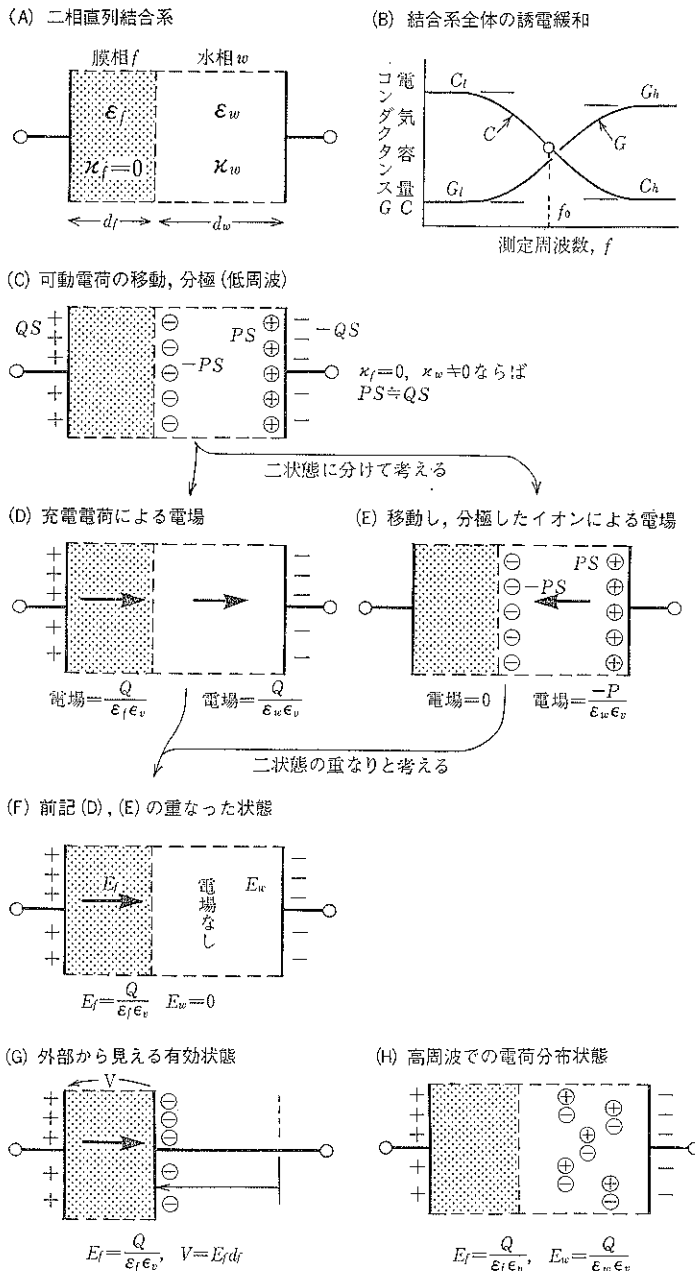


図 3 膜相・水相直列結合系での自由可動電荷(イオン)の動きと電場, 電位差の変化。

いろいろな濃度の KOH 水相中にあるポリスチレン膜の系の誘電測定をすると, 図 4(B) と同じような誘電緩和の結果を得る。この実験結果の C_t , C_h , G_t , G_h などを上記の式に代入して, 膜の値 C_f , G_f , 水相の値 C_w , G_w を算出できる。それらの結果は, 図 5 のようになった。膜の容量 C_f は水相の KOH 濃度によらず, 一定値 $C_f = 2.62 \text{ nF}$ である (図 5(A))。この値に対応する膜物質の誘電率は $(\epsilon_f) = 2.67$ となり, ポリスチレン

材料の値として妥当である。

ところがポリスチレン膜の導電率 (κ_f) は, 図 5(C) に見られるように, 水相の KOH 濃度に比例している。水相の (κ_w) も KOH 濃度に比例しているから (図 5(B)), 比 κ_f/κ_w を採れば, 図 5(D) のように, KOH 濃度によらず一定値になる。また, $\kappa_f/\kappa_w \approx 10^{-4}$ の程度の大きさである。これらを総合して考えると, ポリスチレン膜には, 膜全面積の $1/10^4$ 程度の面積の機械的小穴

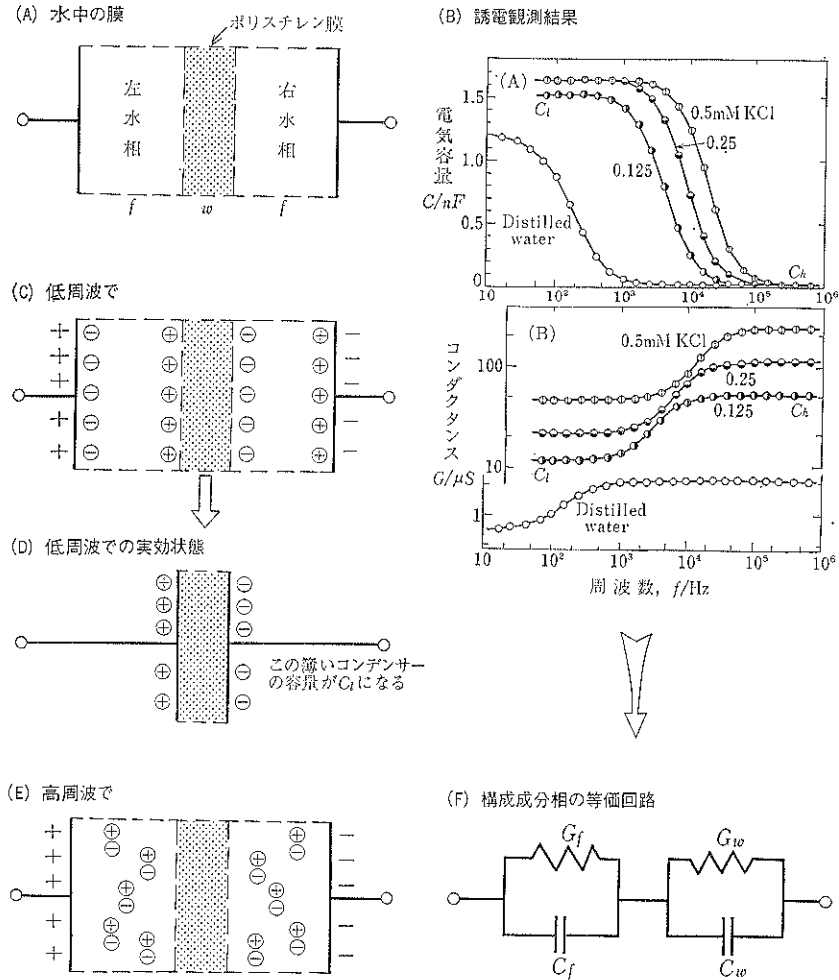


図 4 水中ポリスチレン膜の系の誘電緩和と相界面イオン停留（分極）による説明。

があいていて、その穴に隣接水相からイオン水溶液が浸み込み、これが、膜のコンダクタンスとなっているのだらうと考えられる。このように水相-膜相の境界面に停留する電荷から、誘電緩和を生じ、この測定結果を解析すると、膜の内部構造まで推察できるということになる。

5. 油中水滴 (W/O) 型エマルションの系^{5~12)}

この W/O エマルションの実測例は、すでに図 1 で紹介してある。すなわちコロイド分散系、不均質系の一典型であり、誘電緩和が顕著に観測される。今までの、「相界面に電荷停留」と「誘電緩和」との因果関係を思い出すならば、「W/O エマルションの水-油境界面に電荷停留」ということを容易に想像できよう。

図 6 に W/O エマルションの界面分極と、それに伴う電気容量増大の状況を図解してある。W/O エマルシ

ョン試料の満たされた平行板コンデンサーに充電すると、低周波では図 6(A) のように、水粒子内の $\ominus$, $\oplus$ 可動イオンは充分に移動して、水粒子内で電気分極を生じる。そして、水粒子内部の電場が無くなるまで可動イオンが動いて、平衡状態になる。その総合結果は、あたかも図 6(B) のように、連続油相に対応する絶縁油相が左・右両側にあり、導電性のある水粒子内の $\ominus$, $\oplus$ イオン群の分離状態が、中央の $\ominus$, $\oplus$ の分極した水相で表わされるという対応状態を執る。

この図 6(B) の状態は、(C) と (D) の二状態に分けて考えるのが便利である。すなわち、図 6(C) の極板充電電荷により形成される電場配置と、図 6(D) の移動・分極したイオン群による電場配置とである。そしてこの (C), (D) 二状態の重なりとして、図 6(E) が出来ると考えると、中央の水相部分は電場零で、両端（外側連続相にあたるもの）にのみ電場がかかったような構成とな

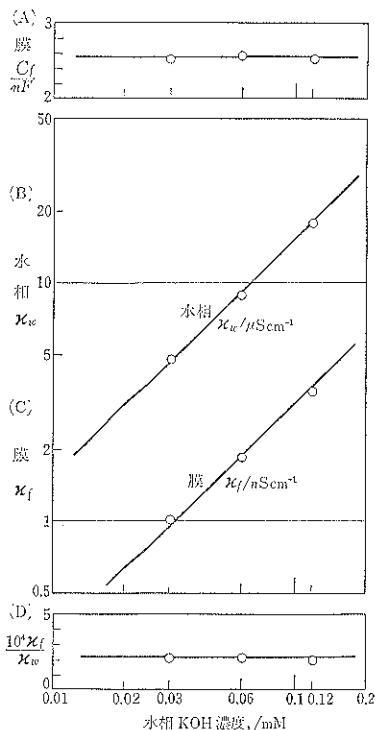


図 5 水中ポリスチレン膜の電気容量 C_f , 導電率 κ_f などの挙動。

り, それは結局, 図 6(F) のような油相コンデンサー二個の直列系のようなものと考えられる。すなわち, 間隔の狭いコンデンサーに相当し, 大きな電気容量 C_i (図 6(H)) として観測される。

高周波では, 図 6(G) に示すように $\ominus$, $\oplus$ 可動イオン群は相界面まで動けるほどの時間的余裕が無いから, 水粒子内で分極に至らず, 振動している。その結果は始めの広い間隔の平行板コンデンサーの小さい電気容量 C_h を観測することになる。

電場の理論考察の結果として得られた W/O エマルションの式は,

水粒子の体積分率 (体積割合)

$$(\Phi) = 1 - \left(\frac{\epsilon_a}{\epsilon_i} \right)^{\frac{1}{3}},$$

連続外水相の導電率

$$(\kappa_a) = (\kappa_i)(1 - \Phi)^3,$$

水粒子の誘電率

$$(\epsilon_i) = \epsilon_a + \frac{(\epsilon_h) - \epsilon_a}{1 - \left(\frac{\epsilon_h}{\epsilon_i} \right)^{\frac{1}{3}}}$$

水粒子の導電率

$$(\kappa_i) = (\kappa_h) \frac{1 - \frac{1}{3} \left(2 + \frac{\epsilon_a}{\epsilon_h} \right) \left(\frac{\epsilon_h}{\epsilon_i} \right)^{\frac{1}{3}}}{\left[1 - \left(\frac{\epsilon_h}{\epsilon_i} \right)^{\frac{1}{3}} \right]^2},$$

である。図 1 に引用した W/O エマルションの実測値 $\epsilon_i = 85.4$, $\epsilon_h = 22.8$, $\kappa_i = 84.7 \text{ nS cm}^{-1}$, $\kappa_h = 507 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$, などを前記の式に代入して数値計算すると, $\Phi = 0.678$, $\kappa_a = 2.82 \text{ nS cm}^{-1}$, $\epsilon_i = 58.9$, $\kappa_i = 2.18 \text{ mS cm}^{-1}$ などの成分相のいろいろな性質を表す量の値が得られる。

6. 二種類の水相にはさまれた膜の系¹⁾

図 7(A) のように, 蒸留水 - 膜 - KCl 水溶液というような三相の直列結合の系全体の誘電測定をすると, 図 7(B) のように, 明らかに二個の誘電緩和が観測される。

この二個の誘電緩和の起因を図解で説明しよう。低周波では図 7(C) のように, 膜の両面の外側に自由可動イオン $\oplus$, $\ominus$ が十分に停留する。したがって左・右両水相ともに, $\ominus \oplus$ という界面分極電荷による左向き電場 $\leftarrow$ が, 極板充電電荷 $+$, $-$ による右向き電場 $\rightarrow$ と丁度打ち消し合う。その結果, 左・右水相内は電場零となり, 図 7(D) のように, 膜内だけに極板充電電荷 $+$, $-$ による電場が残る。この状態は, 膜だけの, 間隔の狭いコンデンサーのようにふるまう。これが低周波での大きな C_i 値となって観測される。

中周波では, 図 7(E) のように, 蒸留水中には可動イオンが少ないので $\oplus$, $\ominus$ の分離が進まず, 分極しない。それで極板充電による電場を減らさない。右水相はイオン溶液であり, 充分量の $\ominus$, $\oplus$ があって, 充分に界面に停留し分極する。したがって右水相内は電場零になる。それらの結果は図 7(F) のように, 膜だけの (D) の場合よりも少し極板間隔の広がったコンデンサーとしてふるまうことになる。この状態が中程度の大きさの (C_m) 値として観測される。

高周波では, 右水相のイオン溶液中の $\ominus$, $\oplus$ イオンも界面に停留する暇がない。すなわち分極しない。その結果は, 図 7(G) のように, 広い間隔のコンデンサーとしてふるまい, 小さい C_h 値として観測される。

7. 球殻状構造の懸濁系^{13~17)}

このような系としては, 人工系ではマイクロカプセルがあり, 天然の系としては, 多くの生物細胞類がこの球殻構造を採っている。

マイクロカプセルは図 8(A) のようなポリスチレンの球殻である。この球殻状粒子の懸濁系を誘電測定すると, 図 8(B) のように, P-緩和, Q-緩和と名付ける二個の誘電緩和が観測される。

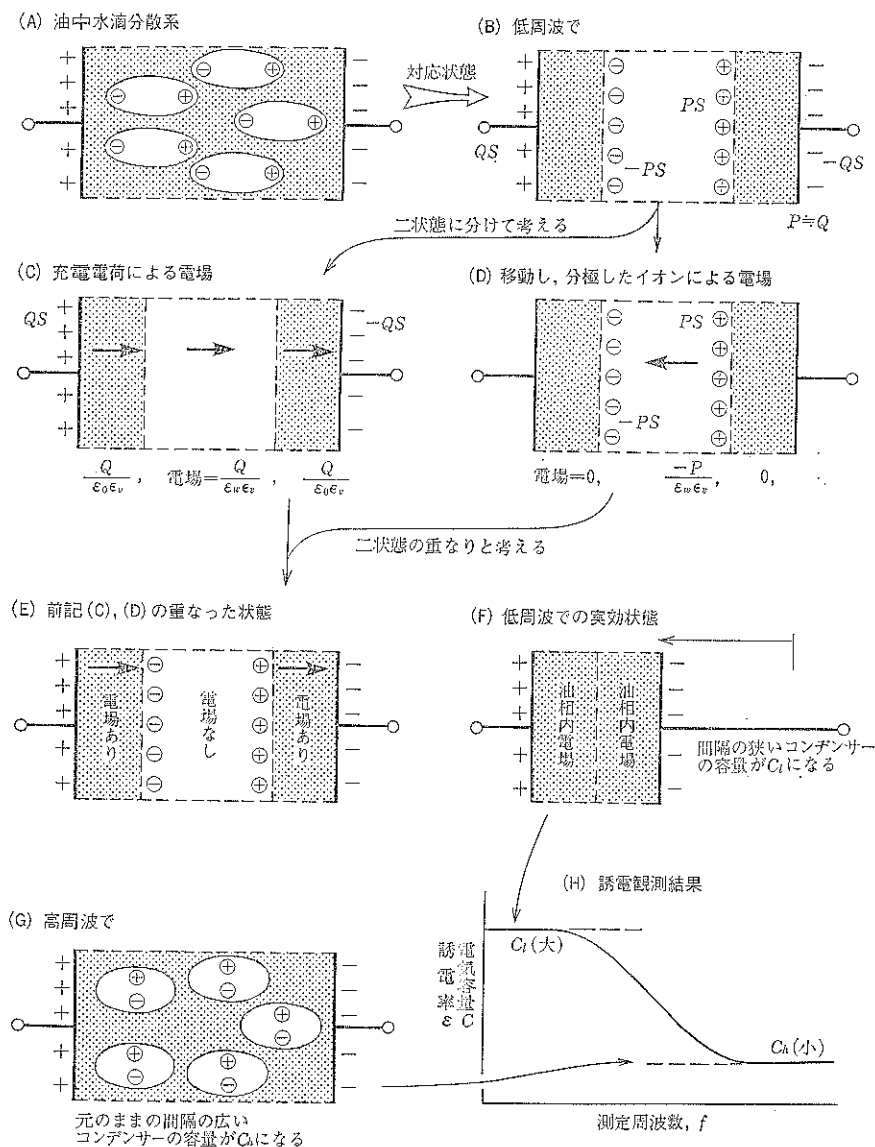


図 6 W/O エマルションの界面分極による誘電緩和現象の図解説明。

前項 6 において、平面膜と左・右二水相の系で二個の誘電緩和を生じたことを考えると、この図 8(A)の系は、球殻という膜と外・内の二水相から成る系であるから、二個の誘電緩和の存在もうなずける。

球殻状粒子系の誘電緩和と二個の発現機構を図 8 に図解する。低周波では、図 8 (C) のように可動イオン $\ominus$, $\oplus$ が相界面まで十分に動き、界面分極を生じている。したがって外・内水相ともに電場が零になり、水相部分は短絡したようになる。すなわち、図 8 (D) のように半球殻という狭い間隔のコンデンサーが 2 個直列に並んだ状態にあるから、低周波では大きな電気容量 C_d が観測され

る。

中周波では、図 8 (E) のように、外水相が蒸留水であると、可動イオン $\oplus$, $\ominus$ の移動、分極が起きない。可動イオン濃度の高い内水相では $\oplus$, $\ominus$ が十分に相界面に停留し、分極を形成する。すなわち、図 8 (F) に図解するように球殻と外水相とを合わせた部分が、中程度間隔のコンデンサーとしてふるまう状態が中くらいの大きさの C_m 値として観測される。

高周波では、図 8 (G) のように、外・内水相いずれも $\oplus$, $\ominus$ イオンは動き得ないから、分極が起きない。したがって、外水相・球殻・内水相のすべてが直列に並んだ

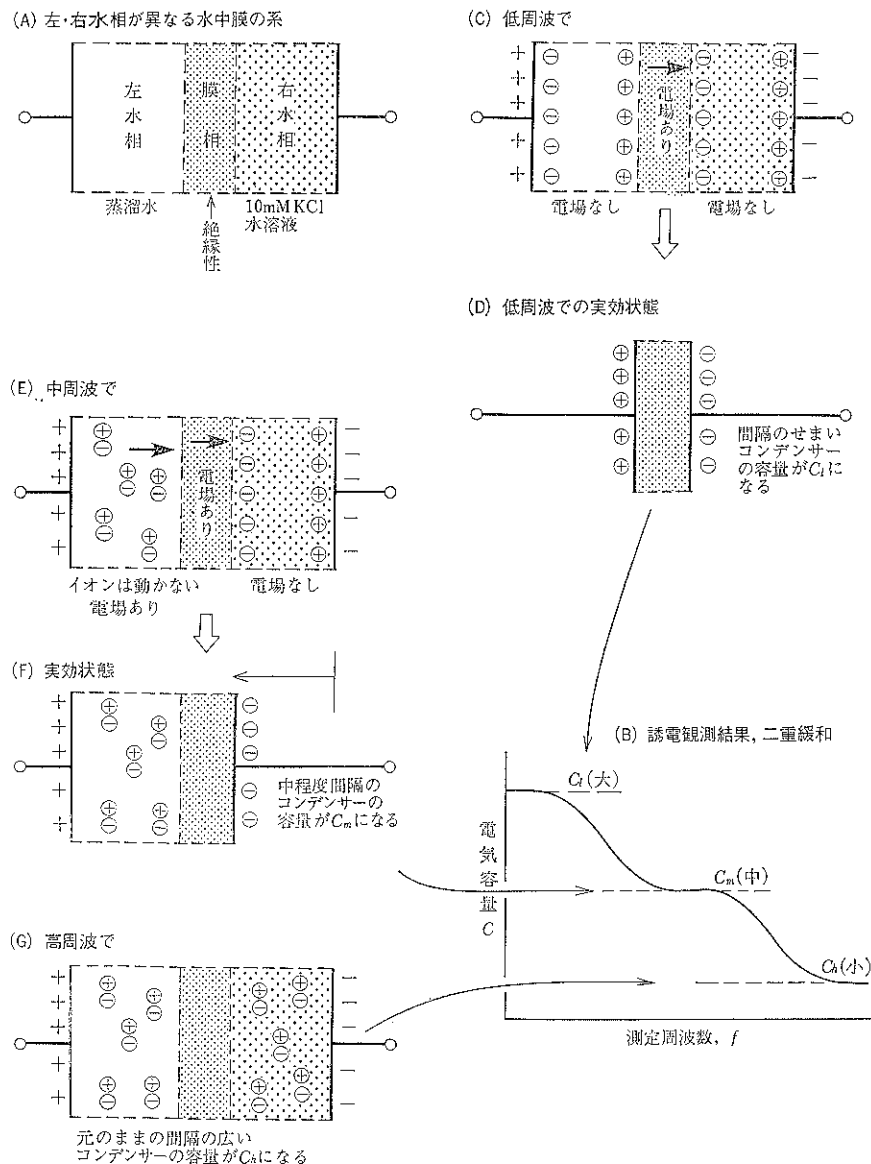


図 7 左・右水相が異なる水中膜の系の二重誘電緩和現象と図解説明。

広い間隔のコンデンサーとしてふるまう。この状態が小さい電気容量 C_L 値として観測される。

8. ま と め

コロイド粗大分散系では、交流電場の下で、可動イオン $\oplus$, $\ominus$ が相境界面に停留すると、相の内部の電場を打ち消して電場を零にってしまう。これはその相を短絡したかたちとなり、共存する他の相について間隔の狭いコンデンサーのような状況となる。それが大きい電気容量値を呈することになる。高周波になると、これら可動イオンの相界面停留がなくなり、分極が減り、電気容量の

減少になる。これら誘電緩和の全体の定量的解析を進めると、成分相の大きさ、成分相の誘電率・導電率、さらに成分相の混合構造を知ることができる。それらの計算のための数式は引用文献に詳述されている^{1,3,4,10-13,17)}。

文 献

- 1) T. Hanai, H. Z. Zhang, K. Sekine, K. Asaka and K. Asami: *Ferroelectrics* **86**, 191 (1988).
- 2) H. Z. Zhang, T. Hanai and N. Koizumi: *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.* **61**, 265 (1983).
- 3) H. Z. Zhang, K. Sekine, T. Hanai and N. Koi-

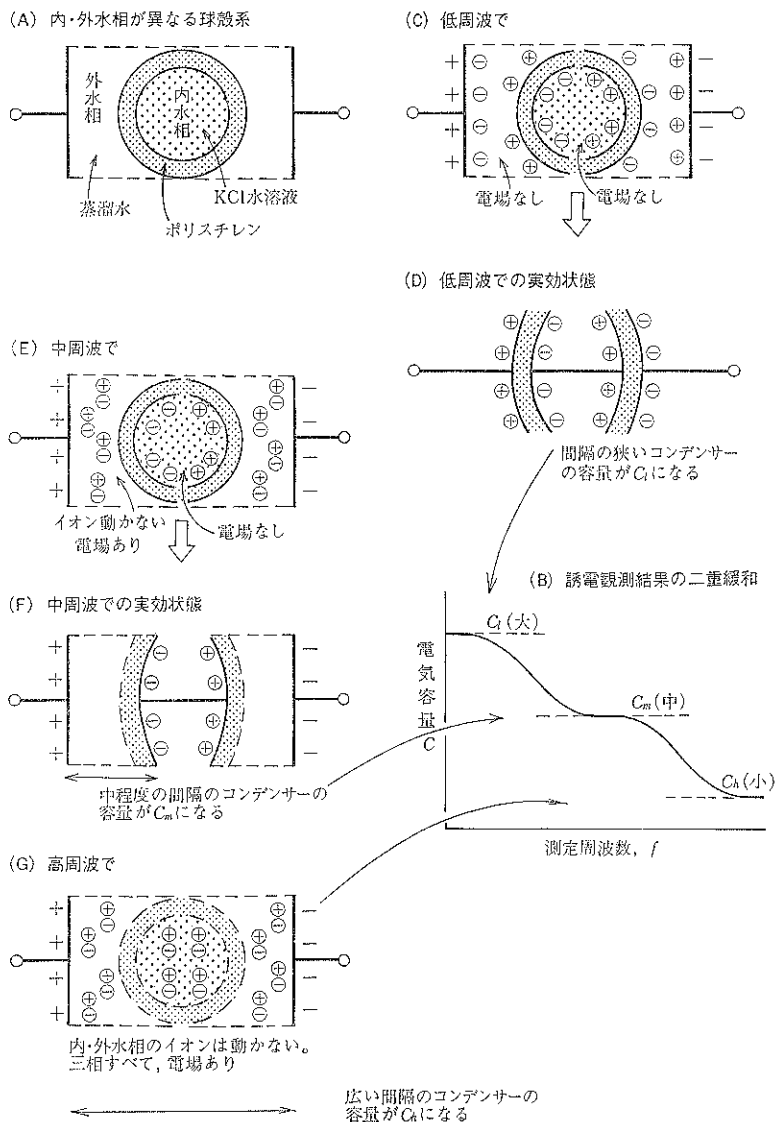


図 8 マイクロカプセル系の二重誘電緩和現象と図解説明。

- zumi: Membrane 8, 249 (1983).
- 4) K. S. Zhao, K. Asaka, K. Sekine and T. Hanai: Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ. **66**, 540 (1988).
 - 5) T. Hanai: Kolloid Z. **175**, 61 (1961).
 - 6) T. Hanai: Kolloid Z. **177**, 57 (1961).
 - 7) T. Hanai: Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ. **39**, 341 (1961).
 - 8) T. Hanai and N. Koizumi: Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ. **54**, 248 (1976).
 - 9) T. Hanai and N. Koizumi: Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ. **53**, 153 (1975).
 - 10) T. Hanai, T. Imakita and N. Koizumi: Colloid Polymer Sci. **260**, 1029 (1982).
 - 11) T. Hanai, A. Ishikawa and N. Koizumi: Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ. **55**, 376 (1977).
 - 12) T. Hanai, K. Sekine and N. Koizumi: Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. **63**, 227 (1985).
 - 13) H. Z. Zhang, K. Sekine, T. Hanai and N. Koizumi: Colloid Polymer Sci. **261**, 381 (1983).
 - 14) H. Z. Zhang, K. Sekine, T. Hanai and N. Koizumi: Colloid Polymer Sci. **262**, 513 (1984).
 - 15) T. Hanai, N. Koizumi and A. Irimajiri: Biophys. Struct. Mechanism **1**, 285 (1975).
 - 16) T. Hanai, K. Asami and N. Koizumi: Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ. **57**, 297 (1979).
 - 17) T. Hanai and K. Sekine: Colloid Polymer Sci. **264**, 883 (1986).