コロイド結晶の乾燥パターン

(岐阜大工)大久保恒夫

1. はじめに

不思議なことであるが固体の界面が水に触れると負に帯電する。そして、界面に近い水相 では低分子イオンから構成されるイオンの雲である電気二重層が形成される。界面では自由 エネルギーが極めて高いのでこれを下げようとしてこのような現象が起こる。例えば、球状 のコロイドの水分散液をイオン交換樹脂で高度に脱塩すると電気二重層は最大 1 マイクロメ ーターにも広がるために粒子の実効的な大きさが大きくなり、しかも決まった容器の中で粒 子がブラウン運動をするために、丁度容器に効率良く粒子を並べて粒子が互いに離れようと して結晶化するのである¹⁻⁵⁾。日本の一部の研究者は粒子間に静電的な引力があってそのため に結晶化すると主張していた時期もあったが、現在では実験的にも理論的にも完全に否定さ れている。彼ら自身も最近、斥力説に従って沈降平衡下でコロイド結晶の弾性率を見積もっ ている⁶⁾。真実は逆であって、電気二重層(一般的には全体として正荷電である)の重なりに 由来する静電的な反発力のために希薄な濃度でもコロイド結晶化が生じる訳である。コロイ ド粒子は決まった容器と水の表面張力で閉じ込められた中でブラウン運動をしているので特 に結晶化した領域内にはみかけの引力が働いている。

筆者らはコロイド分散液を10年間にもわたって徹底的に脱塩しかつ極めて希薄な粒子濃度 の条件で最大8mmにもなる巨大コロイド結晶を作ることに成功した。その近接写真でみても コロイド結晶は感動的に美しい。コロイド結晶のモルホロジーは粒子間の相互作用の違いに もかかわらず一般の結晶と全く同一である。コロイド結晶の結晶成長過程は主に時間分割反 射スペクトル測定により解析された。核形成、結晶成長ともに速度は予想外に速い。そして、 コロイド結晶成長過程は粒子のシンクロナスなゆらぎに由来する動的相転移であると予想さ れるにも関わらず、古典的相転移として整理出来た。航空機を用いた無重力実験によれば、 単一粒子系では無重力下で減速するのに対して、二種類の大きさの混合系では加速された。 前者では無重力下では粒子の並進拡散が低下することで、後者ではセグレゲーション効果で 良く説明できた。コロイド結晶の格子構造は面心立方格子(*fcc*)か体心立方格子(*bcc*)であり、 前者はより安定な条件(低温、脱塩系など)で生成した。また、実測された格子定数は粒子 濃度によって変動、濃度から算出される値に一致した。これらの事実は粒子間の相互作用は斥 力のみであり、電気二重層で囲まれた粒子のパッキング現象に対応していることを明白に示 している。

コロイド結晶の弾性率は沈降平衡下あるいは直流電圧平衡下での光学顕微鏡観察や反射ス ペクトル測定、さらに、遠心力平衡下での測定などから系統的に測定された。結晶弾性率は 単位体積あたりの数密度により定められることが明白になった。また、脱塩の進行とともに 結晶弾性率は増加し、結晶の弾性率は対応した濃度でのコロイド液体に比較して大きいこと が解った。粒子間の相互作用が引力であろうが、斥力であろうが弾性率には差異を生じない ことが判明した。興味深いことにコロイド結晶の粘度が測定できる。還元粘度の粒子濃度依 存性を見ると、液体 結晶転移を生じる条件でピークが生じることが初めて判明した。

コロイド結晶を構成する粒子は負に帯電し、しかも結晶はブラッグ反射するので電気光学

効果があることが予想されるので、一連の調査を実施した。コロイド結晶は波形変換効果や 位相発生、高調波発生、波動伝播効果、さらには共鳴効果のあることが判明した。更に、コ ロイド結晶におけるブリンキング現象を初めて見出した。これは結晶成長の初期で成長を停 止させ、結晶化と融解を平衡にした状態であり、結晶の並進と回転拡散により星がまばたく ようになる現象である。また、コロイド結晶の屈折率や粘弾性、レオオプティックス測定な ども詳細に行われた。

これらこれまでの系統的なコロイド結晶の研究を踏まえて最近、これらのコロイド結晶分 散液がカバーガラス上で乾燥させた時に得られるパターンに関する系統的な調査を開始した。 さらに、コロイド結晶から離れて、一般のコロイド分散液や界面活性剤水溶液やカチオン性、 アニオン性高分子電解質、低分子電解質水溶液についてもカバーガラス上で液滴を乾燥した ときの散逸構造を調査している。将来はあらゆる分散液や溶液について乾燥散逸構造を調査

したいと考えている。これ により、パターン形成に及 ぼす溶質や溶媒の対流効 果や観察されるパターン における一般的および特 異的寄与を明確にしたい と考えている。古く寺田寅 彦は水界面上での墨汁膜 の示す散逸構造を詳細に 調査しているが、本実験は より単純な固体面上での 構造を調査しようという ものであり、寺田の研究が 大いにヒントになってい る^{7,8)}。いうまでもなく自 然界の殆どのパターンは 非平衡状態で自由エネル ギーが散逸する過程にお いて生じた自己組織化現 象として捉えることがで きる。自由エネルギーの散 逸によるパターンを生ず る大きな要因としては重 力下における蒸発や対流 があげられよう。本研究で は重力による対流現象を 常に留意しつつ可能な限 り系統的な調査研究を行 っている。



⊠ 1 Patterns formed in the drying process of CS82 spheres on the unrinsed cover glass at 25 . In water, 0.1 mL, a : $\phi = 1.33$ I 10⁻⁷, b : 1.33 I 10⁻⁵, c : 1.33 I 10⁻³, d : 3.33 I 10⁻³, e : 0.0133, f : 0.0333, length of the bar is 5 mm.

2. コロイド結晶分散液の乾燥散逸構造

種々の粒径のコロイダルシリカおよび単分散ポリスチレン粒子が発現するコロイド結晶分 散液をカバーガラス上にゆっくりと自然に展開して(a)展開した液滴の面積、(b)乾燥するま での時間、(c)乾燥するまでの種々の位置での反射スペクトル測定、(d)乾燥後の粒子存在領 域面積、(e)乾燥するまでの全過程のビデオ撮影を行った^{9,10)}。また、得られたパターンは(f) マクロなパターンと(g)ミクロなパターンとに分けて、ビデオカメラレコーダー(ソニー CCD-V800型)やカメラ撮影(キャノン EOS10 カメラ、マクロレンズ EF 50mm, f=2.5 付属)、 デジタル HD マイクロスコープ(キーエンス社 VH-7000型2台)、レーザー3D プロファイルマ イクロスコープ(キーエンス社 VK-8500型)および倒立型金属顕微鏡(カールツアイス社 Axiovert 25CA型)を用いて観察記録した。

図1は粒径 103nm のコロイダルシリカ結晶分散液の示すマクロな乾燥散逸構造パターンの 一例である。(1)粒子濃度の低い領域での粒子の中心部への移動や(2)中濃度領域でのリング 状、島状領域の発現が観察された。また高濃度領域では(3)ブロードリングの発現が見られた。 これは周辺部が盛り上がって丁度横からみた飛行機の翼のようであり、中心部が極めて薄く

なる。更に、(4)スポーク状の クラックが観察された。クラ ック間角度や最大膜厚などの パラメータは粒子濃度や添加 塩濃度、温度さらにカバーガ ラスの傾斜角度によって興味 ある変化を示した。また、(4) に関連して、ポリスチレン粒 子結晶ではリング状クラック も観察された。

高倍率でフィルムを観察す ると(5)種々のフラクタル構 造が観察された。図2に一例 を示した。更に、興味深いこ とに乾燥の全過程を通して粒 子は結晶構造を維持している ことが反射スペクトル測定か ら明らかになった(図3参照)。 また、粒径を20nmから1mmま で変化させるとクラックが非 常に多い透明なブロードリン グフィルムから、ブルーに光 るそしてスポーク状のクラッ クが走るブロードリングフィ ルム、白みがかって数本のク



■ 2 Patterns formed in the drying process of CS82 spheres at 25 . In water, 0.1 mL, a : $\phi = 1.33$ I 10⁻⁵, b : 1.33 I 10⁻³, c : 3.33 I 10⁻³, d : 1.33 I 10⁻³, e : 3.33 I 10⁻³, f : 6.67 I 10⁻³, a, b, c : unrinsed cover glass, d, e, f : rinsed, length of the bar is 40 µm. ラックが走るブロードリン グフィルム、そしてクラッ クのほとんど無い真っ白な ブロードリングフィルムへ と系統的に変化した。乾燥 過程において温度が一定で ない場合やスライドガラス の入っているシャーレを 時々蓋をした場合にはその たびにファインリングが生 じた。

これらのミクロおよびマ クロな散逸構造の発現には 球状の粒子、水溶媒双方の 重力対流の効果、乾燥フロ ンティア部での水の乾燥に



Reflection spectra in the drying process of D1W52 spheres at 25°C. In water, $\phi = 0.033$, 0.05 mL, r = 0, 1: t = 0 min, 2: 20, 3: 40, 4: 60, 5: 80, 6: 100, 7: 120, 8: 140, 9: 160, 10: 180, 11: 12 days.

よる毛細管力の効果等が重要であることが判明した。

また、最近、タングステン酸コロイド粒子の水分散液や徳島大学の松本光弘教授により分別された高度に大きさを揃えたベントナイト分散液などの散逸構造を詳細に調査中である。 更には、大小2種粒子の混合系についても系統的な調査を始めている。

3.墨汁液の乾燥散逸構造

寺田寅彦の水上実験との比較の意味で実施した。寺田のユニークな実験によれば、リンゴ の直径を約 100mm とすれば、水面上に出来る墨膜の構造は大きめのリンゴくらいの煤の炭素 粒子が窓ガラスくらいの厚さの膠質に包まれていて、それが二尺位の間隔をおいて一面に並 び、その間に小さな炭素分子と膠分子とが薄い膜を作って詰まっていると考えて良いと言っ ている^{7,8)}。我々のカバーガラス上での乾燥実験によると、前節に述べたコロイダルシリカや ポリスチレン粒子とは異なり、クラックが出来ないことである。しかし、よく観察すると細 い縦の線やリング状の線が盛り上がって現れている。結局、前節でのブロードリングは比較 的細いリングになったことと、クラックが逆に盛り上がっただけで同じ種類のパターンが発 現していることが判明した。これらのパターンももちろん重力による溶媒と墨汁との対流に 因っている。寺田は水中での細胞渦の発生を詳細に検討しているが、筆者らはカバーガラス 状の墨汁液内でも細胞渦が生まれそれが核となってパターンが発現するものと考えている。 現在も更に実験を続けている。

4. 高分子電解質および中性水溶性高分子、さらにそれらの混合水溶液の乾燥散逸構造

ポリアクリル酸ナトリウム(NaPAA)、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム(NaPSS)、ポリ-4 - n - アルキルビニルピリジニウムハライド(CRPVP)、ポリアリルアミンハイドロクロライ ド(PAL)¹¹⁾などのアニオン性およびカチオン性高分子電解質水溶液の乾燥散逸構造を調査した。 低濃度領域における中央部への高分子の移動とリング状ファインリングの形成、中濃度領域 における中心部領域への分子移動とブロードリングの形成、さらに高濃度領域における透明 フィルム化などが一般的に生じた。ミクロなパターンに関しては特に、PALの場合にのみきれ いなフラクタルパターンが発現したが、その他の高分子電解質では塊状になることが多くあ った。高分子電解質溶液の乾燥散逸構造は種々の点でコロイド分散液の構造と類似している ことが明らかになった。希薄な高分子濃度条件でもスター状ないしクロス状のパターンが観 察された。濃度が高くなるにつれて特に周辺部にひも状などの美しいパターンが観察された。 これらのパターンは一見してフラクタル構造と考えられるので、パターンのフラクタル次元 を算出した。フラクタル次元は高分子濃度の増加とともに増加し、また温度の上昇によって も系統的に増加した。また、PAL に KCI、BaCl₂、LaCl₃などの低分子電解質を添加した場合の パターンに及ぼす影響を詳細に検討した。

また、ポリグルタミン酸ナトリウム(NaPGA)水溶液の乾燥散逸構造も詳細に調査中である。 現在、中性高分子水溶液の乾燥散逸構造や中性 + イオン性高分子混合系などの調査を詳細 に行っている。詳細は次回に述べたい。

5.低分子電解質および界面活性剤水溶液の乾燥散逸構造

NaCI、KCI、BaCI₂、LaCI₃などの低分子電解質の乾燥散逸構造を調査している。3種類の電 解質に共通で、マクロなパターンとしては中心部への電解質の移動と外殻部のブロードリン グの盛り上がりなどが観察された。中濃度領域になるとブロードリングには多くのスポーク 状クラックが発現した。また、興味深いことに結晶化段階で発現したと思われるミクロなフ ラクタル構造が発現した。濃度や部屋の湿度(現在までに47%から68%に変えている)主に、 交叉した線状や樹状、スター状、交叉リング状などと多彩である。また、LaCI₃の場合には潮 解性が高いので湿度が低くないと完全な乾燥状態にならず測定が困難であった。

界面活性剤水溶液の乾燥散逸構造についても調査した。

6.その他の溶液の乾燥散逸構造

蛍光発光する 7-Amino-4-(trifluoromethyl)-coumarin (a)や 7-Hydroxycoumarin (b)、 Uranine (c)、Rhodamine 6G (d)などのエタノール溶液の乾燥散逸構造を調査した。(a)では 外殻部にリングパターンが発生するとともに内部には針状や都市市街部の道路地図のような 興味深いパターンがかなりマクロな構造として発現した。(b)では外周部が雪の結晶のような 樹状になり、内部には彎曲した枝が作るフラクタル的な構造が現れた。また、高濃度では針 状の結晶が数多く出現した。更に、(c)や(d)では外周部が凸凹なリング状または飛島状にな り内部は一般的には均一で橙色になった。

7.まとめ

あらゆる溶液と分散液を対象にして乾燥散逸構造の理解を研究の目標に置いている。乾燥 パターンの発現には重力対流が極めて重要な役割を果たしていることが明白になった。ブロ ードリングやフラクタルパターンなど全てに共通なパターンが存在することが判明した。今 後更に、共通点と特異点とに分類したいと考えている。

参考文献

- 1)T.Okubo, Acc. Chem. Res., 21, 281(1988).
- 2)T.Okubo, Prog.Polym.Sci., 18, 481(1993).
- 3)T.Okubo, Macroion Characterization, K.S.Schmitz(ed), ACS Symp. 548, ACS, Washington, D.C. 1994.
- 4)T.Okubo, Curr. Topics Colloid Interf. Sci., 1, 169 (1997).
- 5)T. Okubo, Crystalline Colloids, Encyclopedia Surf. Colloid Sci., A.Hubbard(ed), p1300, Marcel Dekker, 2002.
- 6)T.Okubo, H.Hase, H.Kimura and E.Kokufuta, Langmuir, 18, 6783 (2002).
- 7)中谷宇吉郎、寺田寅彦の追想、甲文社 (1947).
- 8)大久保恒夫、美しいコロイドと界面の世界、まつお出版 (2001).
- 9)T.Okubo, S.Okuda and H.Kimura, Colloid Polymer Sci., 280, 454 (2002).
- 10) T.Okubo, K.Kimura and H.Kimura, Colloid Polymer Sci., 280, 1001 (2002).
- 18) T.Okubo, S.Kanayama, H.Ogawa, M.Hibino and K.Kimura, Colloid Polymer Sci., in press.