

## コロイド分散液の美しい世界

大久保 恒 夫\*

### 1. はじめに

自然界には多くのコロイド分散液が存在している。表1に示すように、界面で隔てられた小さな粒子系はすべてコロイド分散系である。コロイド粒子の大きさは溶媒分子（水など）より十分大きい必要があって球粒子では、直径が約30 nm から0.1 mm くらいまでを指す。大きさの限界は粒子の沈降速度によっても変動する。濁った汚水やペンキ、牛乳から合成される無機、高分子粒子、また、大きな酵素やベシクル、膜、重合したタバコモザイクウイルス、ゲル、更には多くの人工的な分子集合体もコロイド粒子である。一般的には濁った分散液はコロイド粒子が分散していると考えてよい。

表1. 多様なコロイド分散系

		分散質		
		気体	液体	固体
分散媒	気体	-----	エアロゾル 霧、雲	エアロゾル 煙、スモッグ
	液体	泡 あわ	エマルジョン 牛乳、マヨネーズ	ゾル、分散液 ペンキ、コーヒー
	固体	固体泡 スポンジ	固体エマルジョン 水和シリカゲル	固体分散体 スタンドグラス

私どもは長年、コロイド結晶に代表されるエネルギー保存的なコロイド粒子の3次元自己組織化現象を調査してきた<sup>1)</sup>。コロイド結晶においては粒子間に働く静電的な斥力相互作用を上手に引き出すことが出来れば、いとも容易に目も眩む数のコロイド粒子が数秒の内に結晶状に

配列する。また、私どもは15年ほど前から自然界で生じているエネルギー散逸型の構造形成に興味を抱き、カバーガラス上においた数滴のコロイド分散液が乾燥する過程で形成される構造（乾燥散逸構造）の調査を行っている。コロイド分散液や低分子、高分子溶液の濡れ、膨潤、溶解、対流、沈降、局所的な固化の協奏的な構造形成過程を系統的に調査している<sup>2)</sup>。本稿ではコロイド結晶とコロイド分散液の散逸構造に関して述べる。

### 2. コロイド結晶

#### 2.1. コロイド結晶の格子構造とモロホロジー

私どもは世界で初めて最大8 mm にわたる巨大なコロイド単結晶を発現することに成功した<sup>3-6)</sup>。近接写真撮影の例を図1に示す。巨大なコロイド結晶の発現には電気二重層を最大限に広げ、**静電的斥力相互作用**を遠距離にわたって作用させる必要がある。更に、結晶化の臨界粒子濃度を極限にまで下げて核形成速度を限界まで下げることにより、系内で生成する核の数を出来るだけ少なくする必要がある。私どもは粒径が100 nm 程度のポリスチレンやシリカのコロイド粒子分散液をイオン交換樹脂により**10年間**程度脱塩して液内のイオン濃度をコロイド粒子の対イオン濃度と水の解離に基づく $H^+$ と $OH^-$ イオン濃度和( $2 \times 10^{-7}M$ )との総和を極限にまで下げる工夫をした。試料液の徹底した脱塩には大変長期間が必要なので、未だ

\*岐阜大学名誉教授、コロイド組織化研究所所長

に我々を超える巨大なコロイド単結晶の発現には成功していない模様である。最近、極めて濃厚なコロイド分散液で巨大結晶が発現したとの報告があるが、容器壁に沿って不均一核から生成した単結晶が容器壁面から同じ方向にエピタキシャルに成長したために見かけ上巨大に見えるに過ぎない。安定な単結晶は均一核の数を極限にまで減らす以外には実現出来ないと思われる。

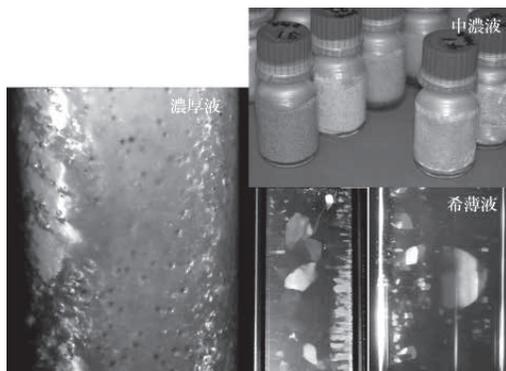


図1. コロイド結晶  
コロイド分散液にイオン交換樹脂を添加！

コロイド結晶は金属やタンパク質結晶、氷などの一般の結晶と酷似している。コロイド結晶の結晶弾性率が極めて低い。それでもコロイド結晶は結晶そのものである。結晶は固いと考えるのは科学的にはナンセンスであろう。本来、物の固さは単位体積中の粒子（原子でも分子でもコロイド粒子でも良い）数と温度によって決定される。一番小さな原子の集合である金属が固いのは**粒子（原子）密度が高い**ことに由来する。また、系内の核の数が少ないほど巨大単結晶になることも結晶全体に共通の現象である。ここで興味深いことは、結晶成長における**核**は高分子のラジカル重合反応における**開始剤**にも対応していることである。開始剤濃度を下げるほど分子量が増大する。重合反応も結晶成長と類似な現象として捉えることが出来る。

## 2.2. コロイド結晶のダイナミクス

言うまでもないことながら「**万物は動く**」。物質はこれを構成している原子や分子、さらにはコロイド粒子の分布の時間変化の様子によって固体、液体、気体の三つの相に変わる。固体では構成粒子は与えられた場所で並進振動的な熱運動をしている。Lindemann 則によればその振幅は隣接粒子間距離の3%から10%程度である。液体では各構成粒子は決まった場所もなく激しくぶつかりながら並進的な熱運動をしている。ただし、最近接粒子間距離はほぼ等しくなっている。また、気体では自由に互いにお互いぶつかり合いながら激しい熱運動を行っている。どんな物質でもその内部では構成粒子が激しく運動していると言えよう。特に、コロイド粒子が構成粒子である場合にはその熱運動はブラウン運動と言われる。興味深いことに、構成粒子が粒子間距離の5%程度並進振動しているのが顕微鏡を通して肉眼で観察される。ただし、光学顕微鏡によるコロイド結晶の観察には粒子とカバーガラスとの相互作用や入射光の熱が完全には除去されず粒子の擾乱が避けられない。残念ながら信頼出来る顕微鏡観察の論文は極めて数が少ない。これに関連して言えば、一部の研究者により主張されたコロイド結晶の**海鳥モデル**や**引力説**、また高分子イオン溶液の**規則構造説**などは真実ではない。実験結果に対する解釈が誤っている<sup>1)</sup>。

図2はコロイド結晶を発現させる重要な因子を纏めたものである。すでに述べたように、コロイド結晶の発現にはコロイド分散液の高度な脱塩によって、粒子の周りに形成される**電気二重層**を極度に広げて粒子間の静電的な斥力相互作用を遠距離的にする必要がある。コロイド結晶のモロロジーは図1に示すように一般の結晶と何ら変わることは無い。つまり、単結晶が

粒界を隔てて密集している<sup>2)</sup>。

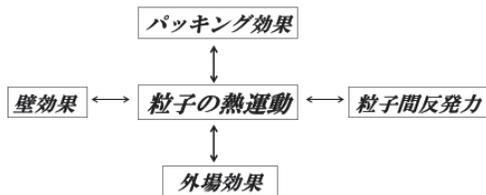


図2. なぜコロイド粒子が結晶化するのか？

更に、粒子のゆらぎは結晶内では協奏的 (Synchronous) であって、結晶特有の性質を持っている。私どもはコロイド結晶に電場をかけて光学的な性質の変化 (電気光学効果) を調べた。図3に示すように、波形変換効果、高調波発生効果、特性振動数発現効果、励起振動効果などはコロイド結晶の有する重要な電気光学効果特性であるがいずれも構成粒子のダイナミクスに由来している<sup>7)</sup>。

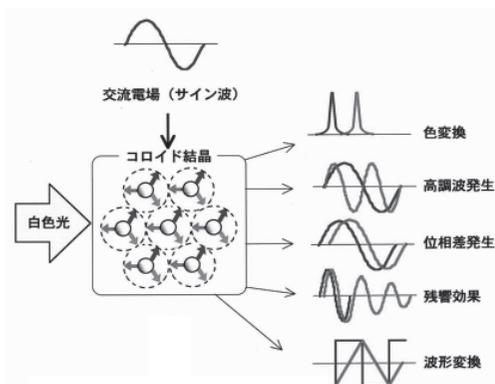


図3. コロイド結晶の電場応答性

最近、球状のゲル粒子が発現するゲル結晶が詳細に研究された<sup>2,8,9)</sup>。ハードなコロイド粒子では明瞭な界面が存在するのに比べて、ゲル粒子の界面はぼんやりしているのがかなり高濃度にしないと結晶化しないことが判明した。ここでは、ゲル結晶の詳細は省略する。

### 3. コロイド分散液の散逸構造

基板上に数滴のコロイド分散液をセットしてから乾燥に至るまでのパターンはエネルギー散逸構造である。乾燥パターンの発現までには図4に示すように種々の散逸パターンが協奏的に発現している。また、基板が膨潤や溶解を起こす場合には、膨潤パターンや溶解パターンも協奏的な過程に加わることになる。

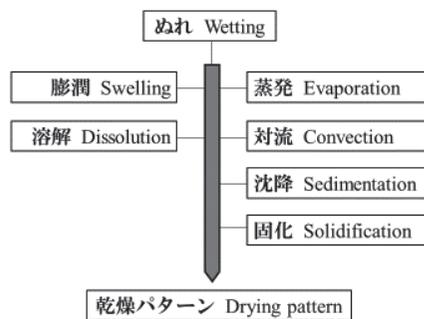


図4. 分散液や溶液の乾燥過程

#### 3.1. 対流散逸パターン

寺田寅彦は1930年代に水面上の墨汁の分布を詳細に調査した。そして、墨膜を圧縮して固体構造を発現させた。これは、類似のLangmuir-Blodgett膜の研究がなされたよりも古い。また、寺田は墨膜に現れるスポーク状のパターンから重力対流による細胞渦を初めて解明した (図5参照)。バナール (Benard) は20

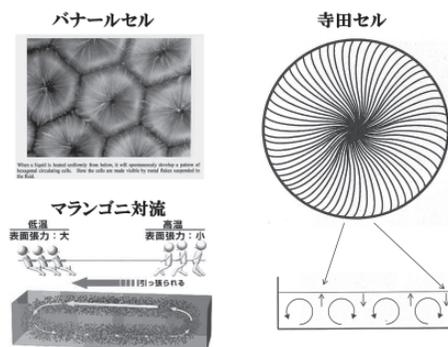


図5. 対流パターン

世紀の初頭、底の平らな容器に小さな金属の小片を分散させた液体を入れ、これを均一に加熱することの出来るホットプレート上に置いた時に美しい散逸構造を見出した。これはバナールセルとよばれる。正六角形のパターンが理想的であるが変形することが多い。六角形の中心から液が上昇して、六角形の縁から下がる<sup>2)</sup>。

対流パターンの一例としてミルク入りコーヒーの時計皿中での対流パターンを図6に示す。セットした直後は不規則な対流が見られるが、10分もすると外側にスポーク線が無数に出来てくる。また1時間後には数本のスポーク線が合体したクラスターが生成する。クラスターは時間とともに変化している。対流過程の最終段階では多くのクラスターが動的に集合離散を繰り返しながら15時間後にはバンドルとよばれる群れ(図6の15時間21分後では大きく3群に別れている)が生成した。

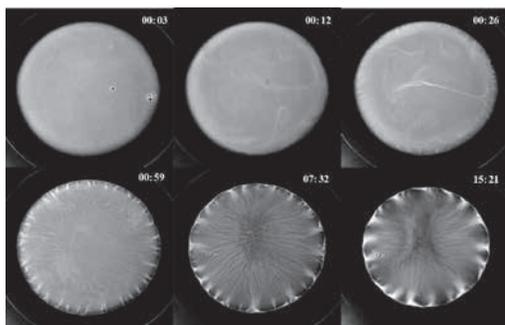


図6. クリーム入りコーヒーの対流パターン変化  
時計皿中、液温：70℃から20℃へ

対流構造の成長過程は次の6段階に纏められよう。(1) 初期段階における液の不規則な循環過程、(2) 液面での中心から外部へのグローバルな対流、(3) 変形したバナールセルの形成、(4) 対流中期における液面での外部から中心に向かうグローバルな対流の逆転とブロードリングの形成、(5) 同時に生じる外側でのスポーク線の成長、(6) 最終的に生じるスポーク線の成長に

よるクラスターやバンドルの形成である。バンドル構造は次に発現する沈降パターンでもある<sup>2)</sup>。

私どもは乾燥散逸パターンを無重力下で調査しているが、重力対流が消失する無重力下でも、地上と類似の乾燥パターンが発現して説明に苦慮した。しかし、温度差に連動した界面張力差で発現するマランゴニ対流が重力に依存しないことに気付いてから実験結果が理解出来た<sup>2)</sup>。

### 3.2. 沈降散逸パターン

筆者はビジネスホテルなどで供される紙パック入りのお茶を静置すると茶碗の勾配面にブロードリングパターンが現れることを気づいた。これは、お茶のコロイド粒子が適当に大きくかつ比重が水に比較してかなり大きいので、コロイド分散液は対流を生じつつも粒子の沈降を生じるためである。しかし、容器底部に到達した粒子は直接底部に接触することは無く、厚さの違いはあれ、低分子イオンから成る電気二重層に囲まれている。容器表面も電気二重層に覆われているので、粒子は容器底部に直接には接触せずふんわりと落下した状態である。従って粒子は沈降状態においても容器上をスライドし易く並進運動がさかんに起こっている。容器が水平でないにより低い所へ流れる現象が顕微鏡観察される。しかし、溶媒や粒子には対流によって容器の中心底部から外側に流される力も働く。したがって、粒子が時間とともに勾配部に集まりブロードリング構造が形成される。粒子が小さいほど対流にながされるために容器のより上部にリングが形成される。典型的な沈降散逸パターンを図7に示した<sup>2)</sup>。aとbが容器の上面からと側面からのお茶の写真である。cは薄めた味噌汁のブロードリング状の沈降散逸パターンである。d-fはミルク入りコーヒーの沈降

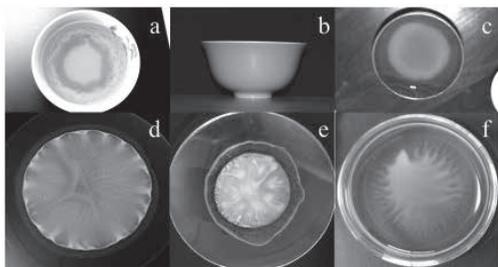


図7. 沈降パターン

パターンの例である。

興味深いことにカバーガラスだけでなく、ガラスシャーレでも時計皿でもブロードリングパターンが発現する。また、コロイド粒子の形が球状ではなく例えば板状の場合にはブロードリングだけでなく、中心部にも粒子の沈降領域が出現する。写真は省略したが分別した板状のベントナイト分散液の場合にも中心部に山状の沈降散逸パターンが発現する。板状の粒子の場合には底部面に平行な方向への運動が球上粒子に比較して制限されることに由来すると考えられる。粒子の形状や大きさが沈降散逸パターンに影響することは粒子情報の乾燥パターンへの伝達の面からも興味深い。

### 3.3. ぬれ散逸パターン

液体が基板表面上に濡れる現象は溶液や分散液が乾燥する過程で最初に起こる重要な過程の一つである。カバーガラスなどの典型的な水に不溶な基板では、乾燥過程の中で2~5%程度液滴のサイズが増加するのが一般的である<sup>10-13)</sup>。基板が液体で濡れる現象は基板上の気相が液相で置換される物理的な反応として理解される。この濡れ反応を決める重要な因子は水滴と基板との親水的小および疎水的小な相互作用である。溶質の疎水性、親水性に対応して濡れ反応はそれぞれ抑制ないし促進される<sup>14)</sup>。

### 3.4. 膨潤・溶解散逸パターン

現在、主に調査している分野である<sup>15)</sup>。例えば、基板が水膨潤性、水溶解性の場合、そこへ一滴の水を垂らすと皿状など種々のパターンを生じ、更に溶解現象が一連の乾燥に至る散逸パターンへと協奏的に作用する。これまで、親水性高分子基板に対する研究が報告されている<sup>16)</sup>。興味深い実験がD. Jishiashvil 教授 (Georgian Tech. Univ., Georgia) らにより報告された<sup>2)</sup>。彼らはシリコンウエハーに Ge:GeO<sub>2</sub> を蒸着した基板の上に水滴を落として室温で乾燥させたところ、唐草模様の美しいパターンを観察した (図8参照)。Ge は水に不溶であるが GeO<sub>2</sub> は水溶性であるので両者の協奏作用でパターンが発現したと考えられる。無機基板上で溶解過程が乾燥過程に加わった数少ない例である。

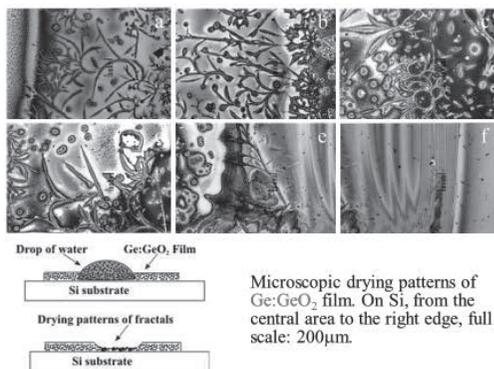
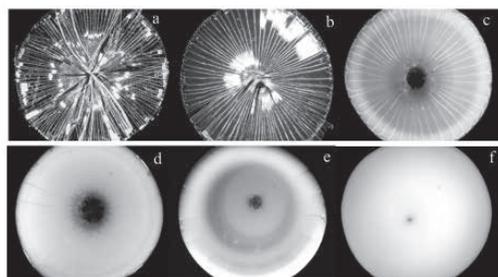


図8. Ge:GeO<sub>2</sub> 蒸着シリコンウエハー上での水滴からの乾燥構造

### 3.5. 乾燥散逸パターン

コロイド分散液の乾燥過程の最終パターンが乾燥散逸構造である。図9は粒径が25 nm から1 µm に及ぶシリカ粒子分散液のカバーガラス上での乾燥散逸パターンを比較した図である。小さなコロイド粒子分散液では乾燥フィルムは透明になり、極めて多くのスポーク状クラック

が発生する。粒径の増加とともにフィルムは青みを帯び、ついで黄色みを帯びるようになり、最後には白くなる。そして、クラックの数が粒径の増加とともに急激に減少する。更にすべての分散液で乾燥するとブロードリングが発現する。

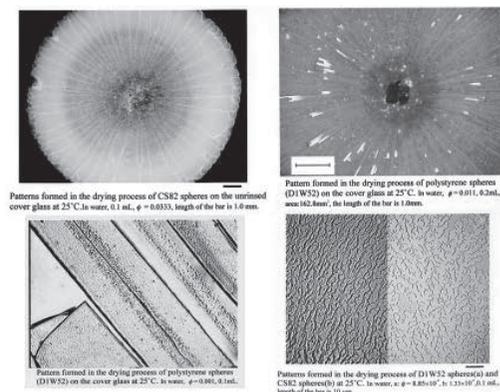


Patterns formed for silicaspheres at 25°C. In water,  $\phi = 0.0333, 0.1 \text{ mL}$ , a: CS22p, b: CS45, c: CS82d, CS161, e: CS301, f: CS1001, length of the bar is 5.0 mm  
**図 9.** 粒子情報 (粒径) の乾燥パターンへの伝達

ところが、コロイド粒子の形が球形ではなく、板状の分別ベントナイト粒子の水分散液の場合には、乾燥散逸パターンにはブロードリングの他に中心部にも粒子の蓄積が観察された。特に、NaCl を添加すると中心部の盛り上がりは顕著になりやがては饅頭状に変わる。粒子の形を反映して乾燥パターンが変化することは極めて興味深い。また、乾燥パターンの原型が沈降パターンですでに発現していて、乾燥に伴ってよりファインな構造になることが明らかになった。

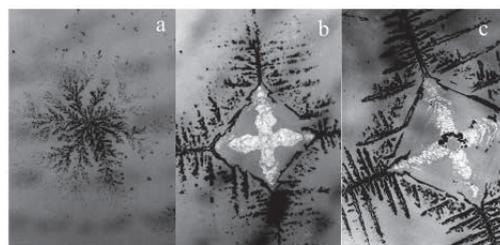
乾燥散逸構造には既述した肉眼で観察されるマクロなパターンの他に、光学顕微鏡でしか観察できないミクロな構造も現れる。図 10 は単分散ポリスチレン粒子およびコロイダルシリカ分散液の乾燥フィルムのミクロパターンの一例である。フラクタルパターンが観察された。更にマクロなパターンからミクロなパターンへはフラクタル的に**階層構造**をとりながら順次移行していることが多い。顕微鏡の対物レンズの倍率を順次上げていくと別のパターンが現れてく

るのが観察される。



**図 10.** 階層構造化

また、シリカ試料液に NaCl が共存した時の顕微鏡写真を図 11 に示した。乾燥過程でコロイド粒子と NaCl 分子が互いに別れつつも協奏的に相互作用して美しいパターンを形成している。



Microscopic drying patterns of silica spheres (1.2  $\mu\text{m}$  in diameter) in the presence of NaCl in a glass dish at 24°C.  $\phi = 0.00129, 10 \text{ mL}$ , a [NaCl] = 0.0003 M, b 0.001 M, c 0.003 M.

**図 11.** 乾燥過程での粒子・塩構造体の形成

### 3.6. 乾燥過程における情報伝達

私どもの乾燥パターン調査の主な目的は**溶質や溶媒、環境などの情報を知る**ことにある。これまでの実験の集積から得られた各種情報と乾燥パターンとの関連性を表 2 にまとめた。その中で、乾燥パターン特有の現象も多々観察される。例えば、ブロードリング内の高分子の単結晶サイズは高分子濃度の増加とともに増加する。これは、溶液や分散液中での単結晶サイズの濃

表 2. 分散液・溶液情報の乾燥パターンへの伝達の例

Information		Drying Patterns	
Concentration	<i>up</i>	Broad-ring size	<i>up</i>
		Broad-ring shape, $S(S')$	<i>broaden (down)</i>
		Broad-ring height	<i>up</i>
		Spoke-line number	<i>down</i>
		Fractal dimension	<i>up or insensitive</i>
		Single crystal size	<i>up</i>
Salt	<i>up</i>	Broad ring	<i>up or down</i>
		<b>Bumpy-shaped broad-ring</b>	
		<b>Central round hill</b> , from broad ring	
Temperature	<i>up</i>	Spoke line number	<i>down</i>
		Broad-ring shape, $S(S')$	<i>sharp, up</i>
		Broad-ring size	<i>up</i>
Humidity	<i>up</i>	Spoke-line number	<i>down</i>
		Broad-ring size	<i>down</i>
		Broad-ring shape, $S(S')$	<i>broaden, down</i>
Surface tension	<i>down</i>	Spoke-line number	<i>down</i>
Polarity of solvent	<i>up</i>	Pattern area, Broad-ring size	<i>up</i>
		Pattern area	<i>down</i>
Particle size	<i>up</i>	Drying time	<i>up</i>
		Broad-ring size	<i>down</i>
Anisotropic particles, from spheres	<i>up</i>	Spoke-line number	<i>down</i>
		<b>Central round-hill</b> , from <b>broad-ring</b>	
Gel spheres		Spoke-line disappear	
		<b>Flame-like (Flickering) spoke line</b>	
Mixture of different size spheres		Ordering (net, lattice, etc.) of <b>agglomerates</b>	
		<b>Multiple broad rings</b>	
Hydrophobicity	<i>up</i>	<b>Segregation</b> , small outer, large inner	
		Broad-ring size	<i>down</i>
Molecular weight, polymer	<i>up</i>	Broad-ring size ( $d_i/d_o$ )	<i>up</i>
Conformation <b>extended</b> , from coil		<b>Cross-, star-</b> , from arc-, string-	
Ordered structure (helix or $\beta$ -sheet)		Broad-ring size	<i>up</i>
<i>HLB</i> , surfactant	<i>up</i>	<b>Broad ring</b> , from round hill	
		<b>Smooth surface</b> , from rough	

*HLB*, Hydrophile-lipophile balance.

度依存性と逆になっている。現在、乾燥パターンから元の液体の素性がある程度推測されるようになった。例えば、会合体が規則的に配列したパターンが現れれば溶質はゲル粒子であると言える。

#### 4. おわりに

コロイド結晶化と乾燥散逸構造形成には粒子や媒質の熱運動がともに最も重要であることが判明した。そして、前者では粒子間の斥力相互作用が、後者では粒子-基板間の相互作用が重要である。更に、後者では一滴の液体の乾燥パ

ターンから溶質や媒質、環境情報が得られ、新しい簡便な分析法が誕生すると期待している。

#### 参考文献

- 1) T. Okubo, *Acc. Chem. Res.*, **21**, 281 (1988).
- 2) T. Okubo, *Colloidal Organization*, Elsevier, Amsterdam, 2015.
- 3) T. Okubo, *Naturwissenschaften*, **79**, 317 (1992).
- 4) T. Okubo, *Colloid Polym. Sci.*, **271**, 190 (1993).
- 5) T. Okubo, *Langmuir*, **10**, 1695 (1994).

- 6) T. Okubo, *Langmuir*, **10**, 3529 (1994).
- 7) T. Okubo, A. Tsuchida, M. Stoimenova, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **162**, 80 (2011).
- 8) D. Suzuki et al., *Colloid Polym. Sci.*, **289**, 1799 (2011).
- 9) S. Fujii et al., *Colloid Polym. Sci.*, **292**, 1627 (2014).
- 10) R. D. Deegan, *Phys. Rev. E*, **61**, 475 (2000).
- 11) M. Cachile, O. Benichou, A. M. Cazabat, *Langmuir*, **18**, 7985 (2002).
- 12) H. Hu, R. D. Larson, *Langmuir*, **21**, 3963 (2005).
- 13) S. N. Bonn, S. Rafai, A. Azouni, D. Bonn, *J. Fluid Mech.*, **549**, 307 (2006).
- 14) T. Okubo, *Colloid Polym. Sci.*, **294**, 19 (2016).
- 15) T. Okubo, *Colloid Surf. B. Biointerf.*, **140**, 481 (2016).
- 16) M. Gonuguntla, A. Sharma, *Langmuir*, **20**, 3456 (2004).