

コロイド微小重力実験の展望

山中 淳平・富田 友紀・岡地 真奈美・豊玉 彰子・奥蘭 透

(名古屋市立大学大学院)

Perspectives of Space Experiments on Colloids

Junpei Yamanaka*, Yuki Tomita, Manami Okachi, Akiko Toyotama, and Tohru Okuzono

*Nagoya City University, 3-1 Tanabe-dori, Mizuho, Nagoya 467-8603

E-Mail: yamanaka@nagoya-cu.ac.jp

Abstract: At present several microgravity experiments of JAXA on structural formation of colloids are in progress. They include precise structure analysis of charged colloidal crystals, observations of nucleation and growth processes of colloidal crystals, and clustering of colloidal particles. Here we report clustering of oppositely charged colloidal particles, which has been proposed as a feasibility study of JAXA in Kibo experiment module of ISS.

Key words: Space experiment, Colloid, Clusters

1. はじめに

コロイド系の構造形成は、原子・分子系のモデルとして、またメソスケールの周期構造作成の観点から、注目されている。荷電コロイド粒子が粒子間に働く静電相互作用にもとづき水中で形成する「コロイド結晶」構造は、相互作用の評価のうえで、またフォトリソグラフィ結晶としての応用の見地から検討されている。また近年、コロイド系の会合体（クラスター）形成についても活発な研究が行われている。

しかしコロイド粒子は通常、液体媒体より大きな比重を持つため、地上では沈降の影響を受ける。特に、光学材料への応用には、屈折率の大きい粒子の利用が望まれるが、高屈折率粒子は一般に高比重であるため沈降しやすい。コロイド系の構造を正確に評価するため、また均一性に優れた材料を作製するために、微小重力環境における検討が行われている。

著者らは現在、反対符号電荷を持つコロイド粒子の会合挙動に関する宇宙実験を提案している。コロイドの会合は、タンパク質の会合をはじめ、集合・凝集過程全般の有用なモデルである。しかし重力下においては、粒子の比重差により濃度が不均一となるため、基礎的な相挙動の検討が困難であった。例えば正負粒子からなる会合体の荷電量は、会合数によって変化するが、電荷量が十分大きいとき、会合体どうしは電気的に反発して分散し、安定相になると予想される。しかし地上では、沈降により2次的な凝集が形成し、平衡状態の見極めが困難である。本研究では宇宙で会合体を形成させ、平衡状態に達した後、高分子ゲルで構造を固定して地上に帰還させ、顕微鏡や散乱法により会合体の構造、数分布、

空間分布を分析する。これにより、世界に先駆けて、多成分コロイド会合現象の相挙動の基礎的知見を検討したい。また、光学材料応用が期待される、高屈折率・高比重のチタニア粒子の正四面体クラスターを作成し、その光学特性を評価する。本実験を通して、コロイド研究に対する微小重力環境の重要性を示したいと考えている。

本稿では、上述の宇宙実験の基礎となる、重力下での会合体形成挙動¹を報告する。

2. 正負に帯電したコロイド粒子のクラスター形成

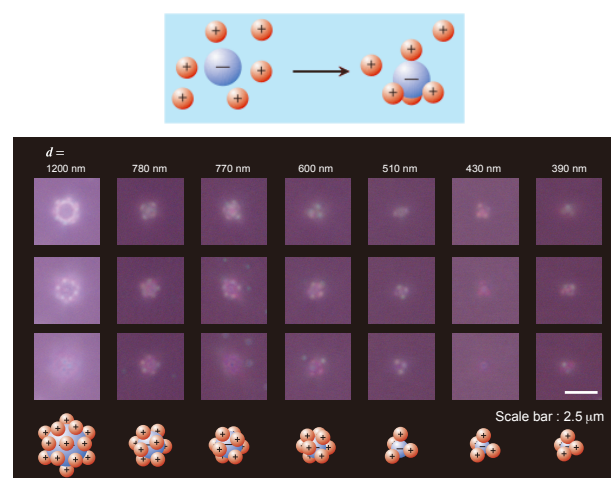


Fig.1 Optical micrographs of clusters of oppositely charged polystyrene particles. The diameter of the positively charge particles was 420nm.

正に荷電したポリスチレン系の粒子（4- ビニルピ

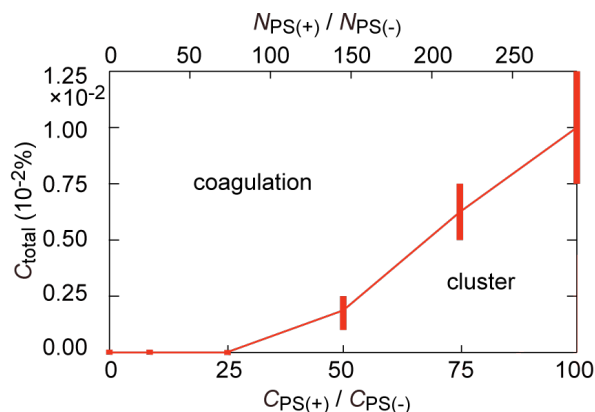


Fig.2 Phase diagram of the binary colloids of oppositely charged particles.

リジン/スチレン共重合体粒子、粒径 420nm) と、負に荷電したポリスチレン粒子 (390~1200nm) を合成または購入し、混合系で生成するクラスターの形状を調査した。光学顕微鏡写真の一例を Fig.1 に示す。負電荷粒子の粒径が 1200nm ($r_c/r_v = 2.9$) のとき、粒子の断面あたり 6~8 個、粒子表面全体には、18 個の正電荷が観察できた。また、780 および 720nm ($r_c/r_v = 1.9, 1.7$) では 10 個、600nm ($r_c/r_v = 1.4$) では 9 個であった。510, 430, および 390nm ($r_c/r_v = 1.2, 1.0, 0.9$) のとき、4 個がテトラポッド状に付着し、四面体状の会合体が生成することが明らかになった。

次に、420nm (電荷数 $Z = 4700$) および 380nm ($Z = 2200$) の正負電荷粒子を用い、多数の中心粒子を含む凝集状態、と中心粒子が一個の孤立クラスターの形成条件の状態図を決定した。結果を Fig.2 に示す。粒子の全濃度 C_{total} が十分低く (0.01%以下)、粒子のいずれかが十分過剰 (濃度比が 100 倍以上程度) であれば、マクロな凝集でなく、孤立したクラスターが得られることが明らかになった。結果を図 4 に示す。ここで横軸は粒子の数濃度 (上側軸) および体積濃度 (下側軸) である。本結果を基に、以降の実験は混合比 100 で行った。状態図は試料調製後 24 時間以降は大きく変化しなかった。Fig.2 の結果は 48 時間後に得たものである。

3. 界面活性剤を用いたクラスター形成

カチオン性界面活性剤である、塩化セチルピリジニウム (CPC) を用いた。Table 1 に、様々なコロイド系に CPC を添加したときの会合・凝集状態を活性剤濃度 C_{surf} をパラメーターとして示す。粒子が正電荷を持つとき、 C_{surf} によらず会合は見られなかった。また、粒子 2 種類が異符号のとき、 C_{surf} の増加につれて会合体が解離した。2 種類の粒子が同符号のとき、 C_{surf} の増加に伴い、未会合→会合→未会合状態へと構造が変化した。

この中で、ともに負電荷のポリスチレン (PS(-))

粒子とシリカ粒子に CPC を添加した系について、詳細に検討した。会合の原理を Fig. 3 に模式的に示す。両粒子は共に負に帯電しているため、正電荷を持つ CPC の吸着により電荷数は減少し、反転して正電荷となる。PS 表面は疎水性、シリカ表面は親水性であるため、界面活性剤の吸着量は PS の方が著しく大きい。したがって等電点、iep における CPC 濃度は、PS の方が十分低い。両者の iep の間では、これらの粒子は反対電荷を持つため、クラスターが形成すると考えられる。PS/シリカ系について詳細な検討を行い、 C_{surf} による会合数変化と電荷数変化が良好な対応を示すことを明らかにしている。

Table 1. States of various binary charged colloids in the presence of cationic surfactant (CPC).

particles concentration		surfactant concentration					
reference	excess	0 μ M	5 μ M	50 μ M	0.1 mM	0.5 mM	1 mM
PS(-)	PS(+)	○	○	—	—	—	—
PS(-)	PS(-)	—	○	●	—	—	—
PS(+)	PS(+)	—	—	—	—	—	—
Silica	PS(+)	○	○	○	○	○	—
Silica	PS(-)	—	○	○	○	—	—

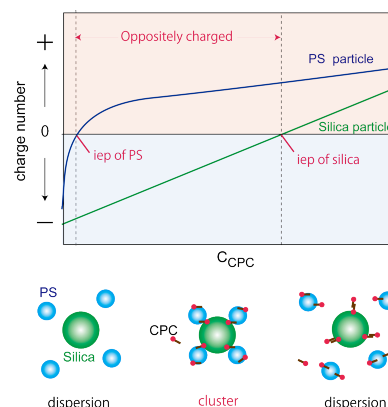


Fig.3 Illustration for clustering of negatively charged silica and PS particles.

4. 結論

この他にも、地上実験により正負電荷を持つクラスターの形成機構の詳細を検討しているが、平衡時の相図は沈降の影響を受けている可能性がある。現在、微小重力実験の実施にむけて検討を続けている。

参考文献

1) Nakamura et al., *Langmuir* **2015**, *31*, 13303.