

コロイド分散系の乾燥散逸構造発現に対する微小重力効果

岐阜大工 土田 亮、木村 浩、山形大地共研 大久保恒夫

Microgravity Effects on Drying Dissipative Structures of Colloidal Systems

Akira Tsuchida¹⁾, Hiroshi Kimura¹⁾ and Tsuneo Okubo²⁾

¹⁾ Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu 501-1193, E-Mail: tsuchida@apchem.gifu-u.ac.jp

²⁾ Yamagata University, 4-3-16 Jonan, Yonezawa 992-8510

Abstract: Drying dissipative structures of colloidal silica suspension in water, ethanol, methanol acetone and their mixed solvents are studied in microgravity. Monodispersed colloidal silica (CS91, diameter = 110 nm) suspensions were dried on temperature-controlled (10 – 50 °C) cover glasses. The volume fraction (ϕ) of the spheres in suspensions was 0.001 – 0.04. It is interesting that circular pattern with a ring structure at the outside edge was formed, both at 0 G and 1 G. This implies that Marangoni convection plays an important role for the pattern formation at 0 G. The patterns formed were analyzed by confocal laser scanning microscope. The width of the ring formed at 0 G was broader than that at 1 G. It is considered that particle transport from the pattern center to edge at 0 G was small due to the lack of convection by gravity.

Key words; Colloid, Silica, Microgravity, Drying Dissipative Structure, Marangoni Convection

1. はじめに

散逸構造とは、実験室的に実現される断熱平衡下とは異なり、エネルギー散逸を伴う自然界で起こるほとんど全ての構造形成のことである。この構造を研究することは自然界におけるパターン形成のメカニズムを解明するために非常に重要であるが、通常様々な要因が複雑に絡み合い、その解析は非常に困難である。これまで我々はこれらの構造パターン発現メカニズムの解明を目指して、関わるパラメータを極力単純化することで液滴乾燥に伴う乾燥散逸構造発現を研究してきた。ここで判明したのは、形成されるパターンに乾燥における液対流が大きく影響を与えているということである。そこで、重力対流の存在しない微小重力下においてコロイド分散液滴を乾燥させ、形成される散逸構造パターンに対する微小重力効果を系統的に検討し、マクロおよびミクロな散逸構造の発現機構解明を目的として本研究を実施した。



Fig.1 Apparatus for the microgravity experiments. Left: dropping experiments, right: aircraft experiments.

2. 実験方法

Fig.1 および Fig.2 に、実験で用いた装置写真およびブロック図をそれぞれ示す。航空機実験および落下実験で実現される微小重力時間はそれぞれ最長 20 秒および 4.5 秒なので、この時間内で液滴を乾燥させるため、装置上部のスクリーンプレートに設置されたカバーガラス上にスプレー噴霧で発生させた微小液滴を噴霧した。乾燥状況は近接ビデオ撮影し、微小重力時間内に乾燥して発現した散逸構造のみを各種顕微鏡により解析した。実験パラメータとして、コロイド分散液の体積分率 ($\phi = 0.001 \sim 0.04$)、乾燥温度 (10 ~ 50 °C)、分散媒の種類 (水、エタノール、メタノール、アセトン、およびそれら

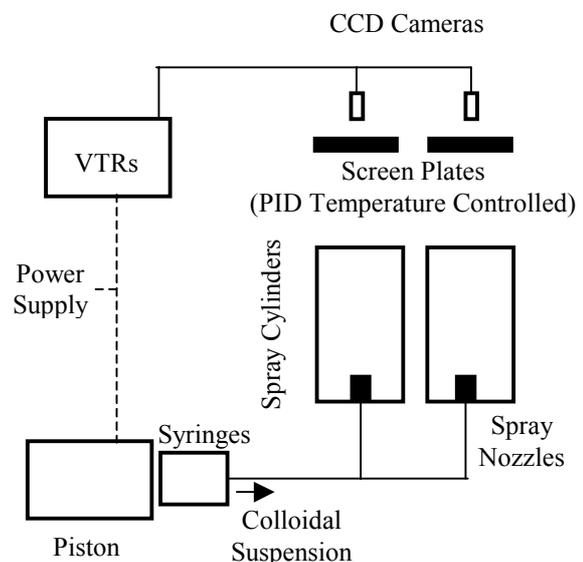


Fig.2 Block Diagram of the Apparatus.

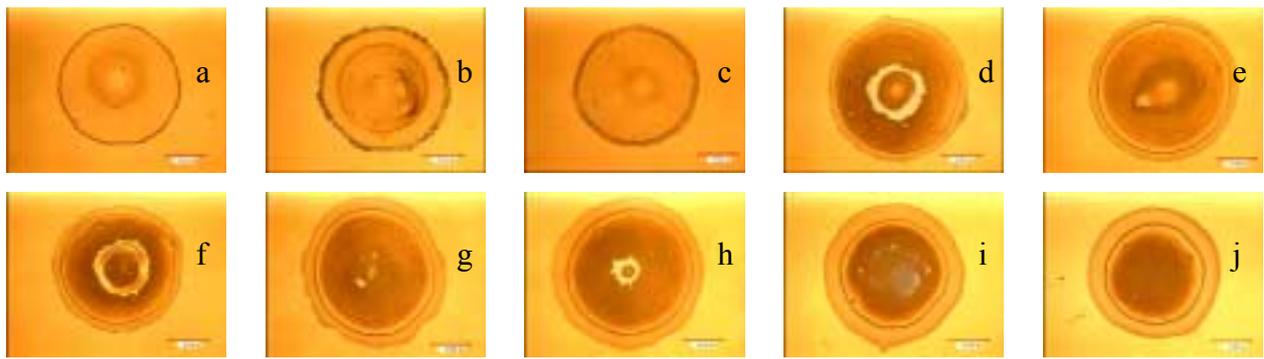


Fig.3 Patterns formed in the drying process of CS91 suspension on a cover glass at 25.0 °C. In ethanol, 1 G, a: $\phi = 0.001$, b: 0.0025, c: 0.005, d: 0.01, e: 0.015, f: 0.02, g: 0.025, h: 0.03, i: 0.035, j: 0.04, length of the bars = 50 μm .

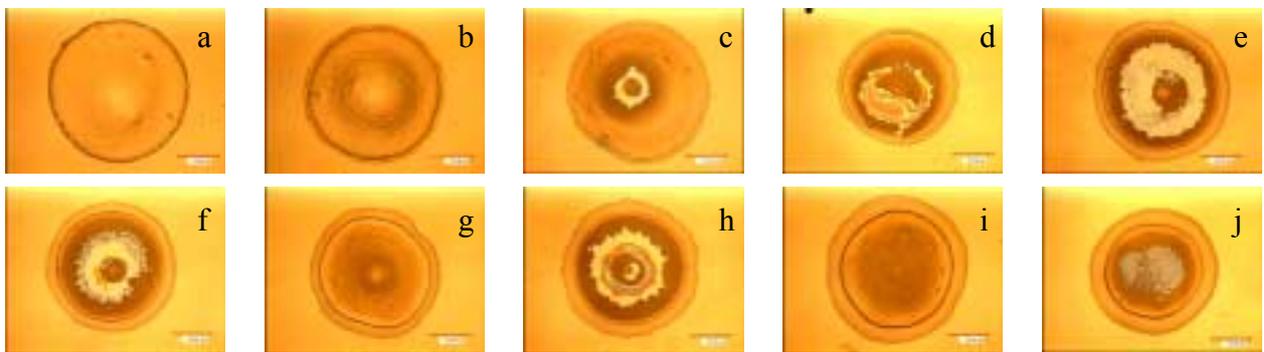


Fig. 4 Patterns formed in the drying process of CS91 suspension on a cover glass at 25.0 °C. In ethanol, 0 G, a: $\phi = 0.001$, b: 0.0025, c: 0.005, d: 0.01, e: 0.015, f: 0.02, g: 0.025, h: 0.03, i: 0.035, j: 0.04, length of the bars = 50 μm .

の混合分散媒)、コロイド粒子の種類(コロイダルシリカ、および表面が疎水性に修飾されたシリカ粒子 Tospearl[®])を変化させた。全ての0 G 実験と同一条件で1 G 参照実験を行い、両者の結果を比較検討した。

3. 実験結果と考察

コロイド分散液滴が乾燥時に発現する散逸構造パターンの典型的な例として、Fig.3 にエタノールを分散媒としたときのシリカコロイド乾燥散逸構造の顕微鏡写真を示す。これらは0 G 実験直前における1 G 参照実験で得られたもので、コロイド分散液の体積分率は0.001 から0.04 まで変化されている。パターン中央部にも構造は見えているがここでの粒子堆積は通常ごく少量で、ほとんどの粒子は外周部に形成されたリング構造の部分に堆積した。このリング構造は、液滴乾燥に伴う温度変化により発生した液対流で、コロイド粒子が液滴中央部より外周部に輸送されて形成されたものである。Fig.4 に、重力以外は Fig.3 と同一条件で0 G において発現した散逸構造パターン写真を示す。驚くべきことに、これらは1 G で得られたものと非常に類似している。すなわち、0 G においてもリング構造が発現してい

る。これはすなわち0 G においても液対流が存在したということであり、この場合には表面張力対流であるマランゴニ対流が散逸構造形成に大きく寄与していると考えられる。

Fig.5 および Fig.6 にもそれぞれ、1 G および0 G においてシリカコロイド分散液が発現する乾燥散逸構造の顕微鏡写真を示す。ここでは、コロイド分散液の乾燥温度(カバーガラス基板温度)を10 °C から50 °C まで変化させた。乾燥温度が高いほど液の対流が激しくなり、外周リング部への粒子輸送が迅速になされる。この結果、外周リングの幅が高温ほど狭くなっているのがわかる。

発現した乾燥散逸構造それぞれのパターン面積(S)を、乾燥時間(T)に対してプロットした一例を Fig.7 に示す。ここに示したエタノール分散媒系においては、0 G での乾燥時間が1 G の約1.5 倍必要であった。0 G 下での乾燥時間が1 G 下より長いかかると言う事実は、極めて容易に説明される。すなわち、液滴表面より蒸発した分散媒の蒸気はその周辺に漂うが、0 G においては気体の分子拡散のみで分散してゆく。これに対し重力下では気体の比重差による重力対流が発生し、液滴表面から分散媒の蒸気が効率的に除去されるので速く乾燥するためと

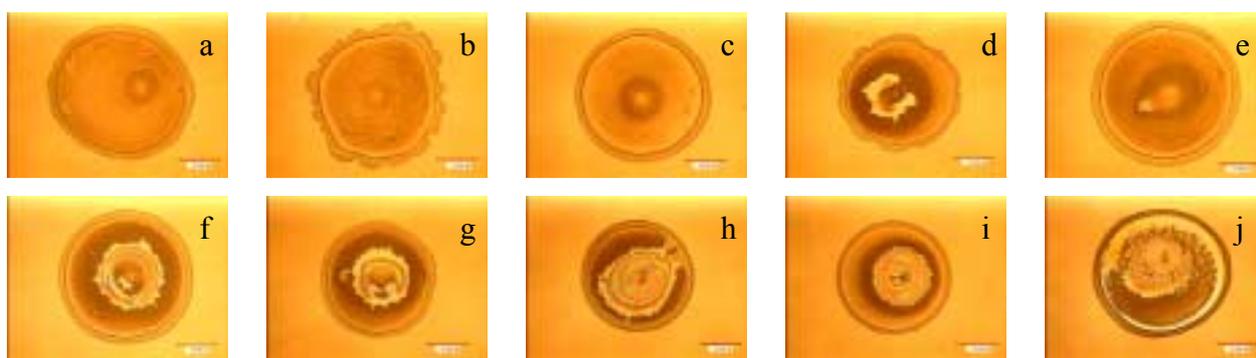


Fig.5 Patterns formed in the drying process of CS91 suspension on a cover glass. In ethanol, $\phi = 0.015$, 1 G, a: 10.0 °C, b: 15.0 °C, c: 20.0 °C, d: 22.5 °C, e: 25.0 °C, f: 27.5 °C, g: 30.0 °C, h: 35.0 °C, i: 40.0 °C, j: 50.0 °C, length of the bars = 50 μm .

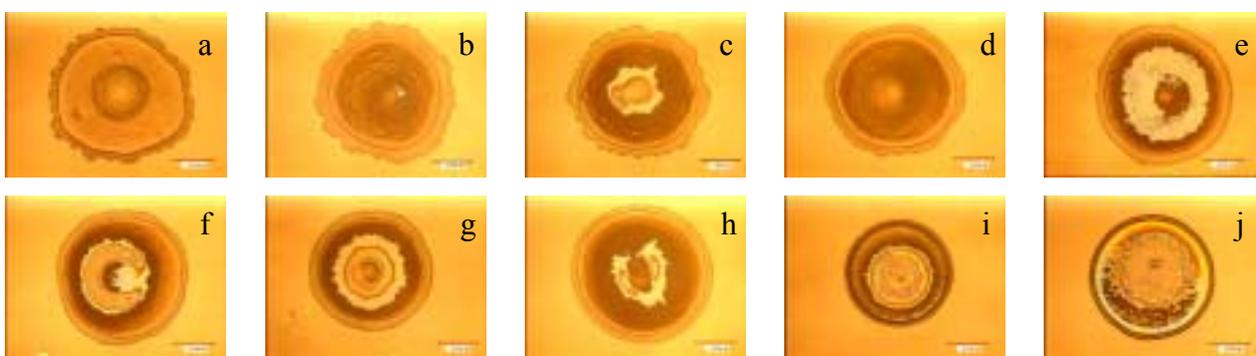


Fig.6 Patterns formed in the drying process of CS91 suspension on a cover glass. In ethanol, $\phi = 0.015$, 0 G, a: 10.0 °C, b: 15.0 °C, c: 20.0 °C, d: 22.5 °C, e: 25.0 °C, f: 27.5 °C, g: 30.0 °C, h: 35.0 °C, i: 40.0 °C, j: 50.0 °C, length of the bars = 50 μm .

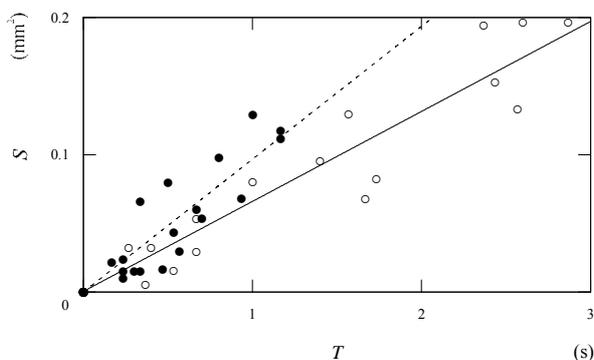


Fig.7 Area (S) in the drying process of CS91 suspension as a function of drying time (T) on a cover glass at 25 °C. In ethanol, $\phi = 0.015$, 0 G: \circ , 1 G: \bullet .

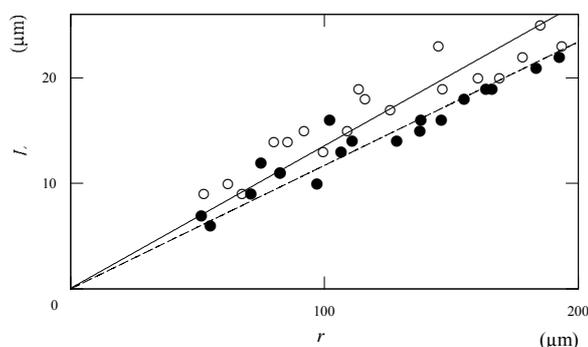


Fig.8 Broad ring width (L) in the drying process of CS91 suspension as a function of pattern radius (r) on a cover glass at 25 °C. In ethanol, $\phi = 0.015$, 0 G: \circ , 1 G: \bullet .

考えられる。

次に、Fig.8 に一例を示すように、外周部のリング幅(L)をパターン半径(r)に対しプロットしたところ、0 G で得られるリング幅は常に 1 G で得られるものよりも広いことがわかった。これは、0 G においてはマランゴニ対流のみ粒子輸送に寄与するのに対し、1 G においては重力対流も加わるためであ

らう。本研究により、液滴の乾燥時にマランゴニ対流が 0 G、1 G とともに大きく寄与していることが明らかとなった。

これらのプロットを統計的に全ての系について行い、得られた S - T 直線の傾き $Slope_{S-T}$ 、および L - r 直線の傾き $Slope_{L-r}$ をまとめた。Fig.9 と Fig.10 にエタノール系における体積分率変化、Fig.11 と Fig.12

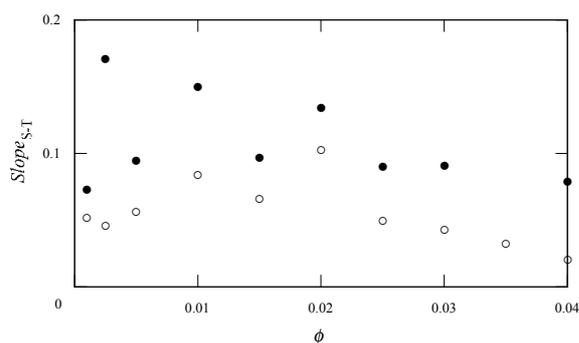


Fig.9 Concentration dependence of the slopes for the area (S) vs. drying time (T) plots at 25 °C. In ethanol, 0 G: O, 1 G: ●.

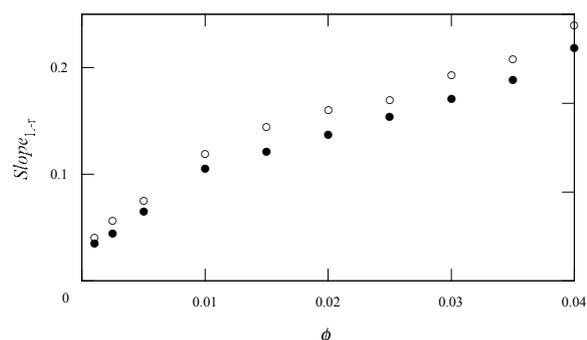


Fig.10 Concentration dependence of the slopes for the broad ring width (L) vs. pattern radius (r) plots at 25 °C. In ethanol, 0 G: O, 1 G: ●.

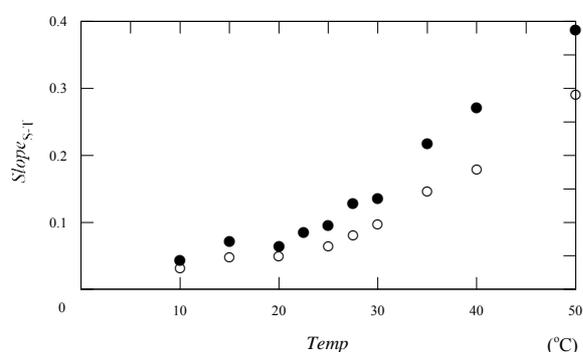


Fig.11 Temperature dependence of the slopes for the area (S) vs. drying time (T) plots. In ethanol, $\phi = 0.015$, 0 G: O, 1 G: ●.

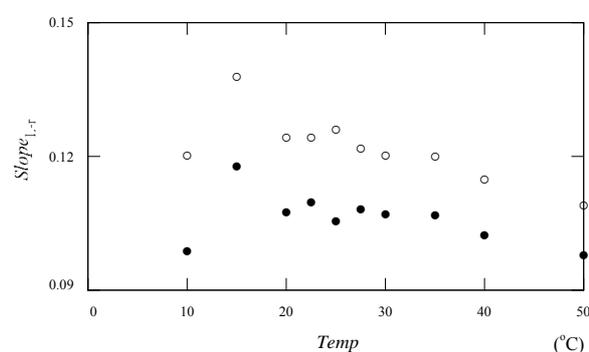


Fig.12 Temperature dependence of the slopes for the broad ring width (L) vs. pattern radius (r) plots. In ethanol, $\phi = 0.015$, 0 G: O, 1 G: ●.

にエタノール系における乾燥温度変化を示す。水/エタノール混合分散媒系における混合比率変化、エタノール/メタノール混合分散媒系における混合比率および温度変化、エタノール/アセトン混合分散媒系における混合比率および温度変化の結果については、ここでは図の掲載を割愛する。実験で得られた全ての場合について、0 Gの方が小さい $Slope_{S-T}$ 、大きい $Slope_{L-r}$ を示した。

$Slope_{S-T}$ および $Slope_{L-r}$ の体積分率効果(Fig.9, 10)と乾燥温度効果(Fig.11, 12)について、 $Slope_{S-T}$ は体積分率に、 $Slope_{L-r}$ は温度にそれぞれ依存しなかった。液滴量が十分に多い場合には依存しているので、乾燥時間が短いことが原因と考えられる。Fig.9 で体積分率が低い領域についてはパターン径が小さいため相対誤差が大きくなっているが、体積分率依存は無いと判断された。温度とともに $Slope_{S-T}$ が増加し、体積分率とともに $Slope_{L-r}$ が増加するのは、高温ほど乾燥が速く、粒子が多数有る方がリング幅が広がったと言うことで、当然の結果である。

水/エタノール混合分散媒系における $Slope_{S-T}$ および $Slope_{L-r}$ の混合比率変化を求めた結果、水分率が大きい方が乾燥時間が長く、そしてリング幅が広く

なった。水とエタノールの物性値を比較した場合、水の沸点と表面張力が著しく大きいので、前者の結果は水の高沸点、後者の結果は水の高沸点・高表面張力により対流が弱くなったためと考えられる。エタノール/メタノール混合分散媒系、エタノール/アセトン混合分散媒系については、分散媒の沸点と粘度はアセトン、メタノール、エタノールの順で大きい、表面張力についてはほぼ同様な値である。 $Slope_{S-T}$ については、メタノール、アセトン系ともエタノール分率の低下に伴い増加傾向の妥当な結果である。 $Slope_{L-r}$ についてはエタノール分率の低下に伴い増加する傾向があると見られ、有機分散媒系で乾燥時間が短い場合には対流による粒子輸送が完了する前に乾燥したことが理由として考えられるが、更に詳細な検討が必要である。それぞれの媒体の粘度、表面張力の温度変化率も考慮する必要があると思われる。

4. 謝辞

本研究は、(財)日本宇宙フォーラムが推進している「宇宙環境利用に関する地上研究公募」プロジェクトの一環として行ったものである。