
環境汚染粒子分散系の挙動に関するコロイド化学的研究

Colloid chemical study on dispersion systems
of environmental pollution particles

代表研究者	京都大学工学部教授 Prof., Dept. of Polym. Chem., Kyoto Univ. Norio ISE	伊勢典夫
協同研究者	京都産業大学理学部教授 Prof., Dept. of Physics Kyoto Sangyo Univ. IKUO SOGAMI	曾我見郁夫
	京都大学工学部助教授 Assoc. Prof., Dept. of Polym. Chem., Kyoto Univ. Tsuneo OKUBO	大久保恒夫
	京都大学工学部助手 Assistant, Dept. of Polym. Chem., Kyoto Univ. Hideki MATSUOKA	松岡秀樹

The behaviors of polymer latex particles were studied as model systems of the actual polluted dispersions. Polymer latex particles were synthesized by emulsion copolymerization of styrene and styrene sulphonate. The particles having diameters above 2000 Å can be visualized by using ultramicroscope. When ionic impurities were removed from the latex suspensions, the particles were seen to form an ordering even at low concentration. The interparticle distance ($2D_{\text{exp}}$) was determined from the micrograph and found to be smaller than the average interparticle spacing ($2D_0$) calculated from the concentration by assuming a uniform distribution throughout the suspension.

This indicates the presence of an attractive interaction between the particles. On the basis of this experimental fact, it was proposed that the two-state structure was maintained in the suspension at low concentrations, in which ordered structures of high density coexist with less dense disordered regions. This structure was in fact photographed. By using cinematographic method, the motion of the particles was analyzed. The particles in the ordered regions showed violent oscillatory motion around the equilibrium lattice point, though their root-mean-square displacement was practically zero. The particles in the disordered regions were found to display Brownian motion. The root-mean-square displacement was found to be satisfactorily described by the Einstein-Stokes theory, particularly when the latex concentration was low and the salt concentration was high.

The $2D_{\text{exp}}$ values decreased with increasing salt concentration and the ordered structure was destroyed upon further increase in the salt concentration. These results were in contradiction to the widely accepted DLVO theory on colloidal stability, which claimed the existence of electrostatic attraction between likely charged colloidal particles and of a van der Waals attraction between them. In contrast, the current experiments indicated the presence of electrostatic attraction and repulsion between the particles. Thus a new theoretical approach was proposed, in which a very basic assumption in the DLVO theory was pointed out to be invalid for highly charged colloidal systems.

Theoretically it was proven that there exist an electrostatic attraction and repulsion through the intermediary of counterions. The interparticle spacing was calculated by this theory and was found in reasonable agreement with the observed values. The lattice type was accurately

determined by the Kossel line analysis: bcc structures were found to be more stable at lower concentrations whereas fcc structures were favoured at high concentrations. The micrographs showing the particle distribution were Fourier-transformed to estimate the scattering patterns. The ordered arrangements gave Fourier spots, whereas the two-state structure demonstrated mixed images of spots and rings. The correlation of these Fourier images to the observed light and neutron scattering curves was discussed. By using the Lang method, the crystal grains were photographed, which again showed the localized, non-space-filling, ordering. This provided a support to the existence of an attractive interparticle interaction.

研究目的

汚染粒子分散系の処理の問題は根本的には、気体（空気）あるいは液体（水）を分散媒とする荷電粒子のコロイド科学に帰着する。しかしながら、分散系の安定性あるいは不安定性についての従来の理解は、必ずしも十分なものではなかった。本研究者らはこの点についてより深く、また統一的な解釈の確立を目標として、理論ならびに実験的検討を試み、日産科学振興財団の援助により成果を挙げ得たものである。実験的には荷電した高分子ラテックス粒子分散系を選び、光学顕微鏡観察により、コロイド粒子間相互作用を種々の観点から調査した。高分子ラテックス粒子は、比較的容易に粒径を調節することができ、また、粒径のそろった試料（単分散試料）を合成できる点で、本研究目的にとり極めて有利なシステムである。さらにラテックス球上の電荷数を容易に制御できる利点をも併せ保有している。最も決定的な利点は粒径 3000 Å 程度以上の試料にあっては分散系内部での挙動を限外顕微鏡法により直接目視できる点であって、この結果、極めて直截的な議論が展開できるわけである。以下に本研究の経過ならびに得られた主な成果を報告する。

研究の経過・成果

(1) 単分散高分子ラテックス試料

主としてスチレンとスチレンスルホン酸カリウムの乳化重合により研究室で合成を行ない、必要に応じて市販品（Dow Chemical 社製、積水化学工業（株）製）を購入した。ラテックス分散系は十分に精製したイオン交換樹脂を加え、長期にわたる振とうかくはんによりイオン性不純物を除去した。また、限外濾過法により十分に精製した水

による洗浄も併せ用いた。使用した水は MilliQ-System (type I, Millipore Ltd., Bedford) より得られたものである。

(2) 高分子ラテックス分散系における構造形成の観察

倒立型光学顕微鏡を用いて直接粒子分布を撮影した。図 1 は粒子が規則正しく配列した時の写真である。希薄な溶液であるにもかかわらず、六方晶形の規則正しい構造を形成していることに間違いはない。このような写真から粒子間距離 ($2D_{\text{exp}}$) を評価することができる。図 2 に実測の $2D_{\text{exp}}$ 値を示す。第 1 にわかることは、 $2D_{\text{exp}}$ が 10^4 Å のオーダーのかなり大きい量だということである。このことから規則構造の原因が遠達的な静電的相互作用であろうことが推測される。第 2 に $2D_{\text{exp}}$ が図中に示した $2D_0$ 値より小さい事実である。このことは溶液内部に密度の高い部分（規則構造）と密度の低い部分（不規則構造）とが共存することを示している。我々はこれを二状態構造と呼ぶ

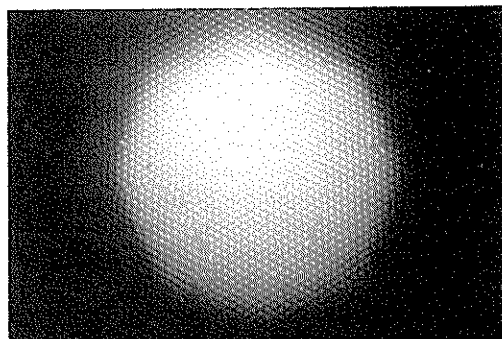


図 1. 高分子ラテックス粒子の規則構造。
ラテックス：SS-45，粒径：5000 Å，電荷数：
1 個のラテックス当たり $6.5 \times 10^5 \text{ SO}_3\text{H}$ 。

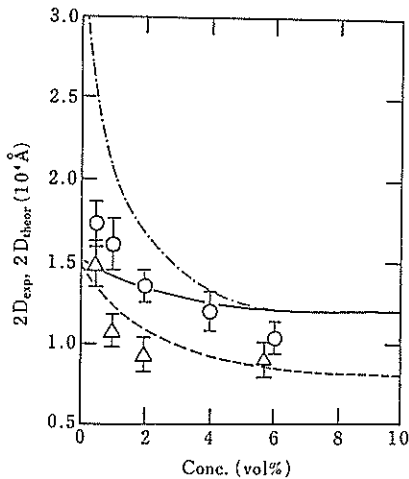


図 2. ラテックス粒子間距離の濃度依存性。
 ○: DIA92 (粒径: 4970 Å, 電荷密度: $2.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$).
 △: SS-45 (粒径: 5000 Å, 電荷密度: $13.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$).
 - - - : $2D_0$, — : DIA92 に対する理論値 ($2D_{\text{theor}}$).
 - - - : SS-45 に対する $2D_{\text{theor}}$.

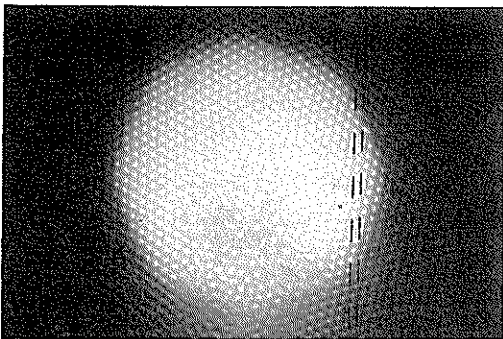
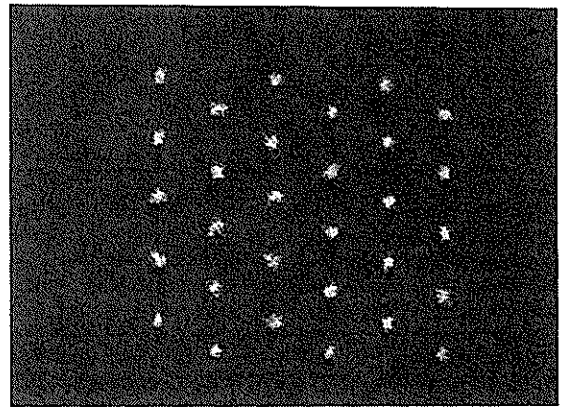
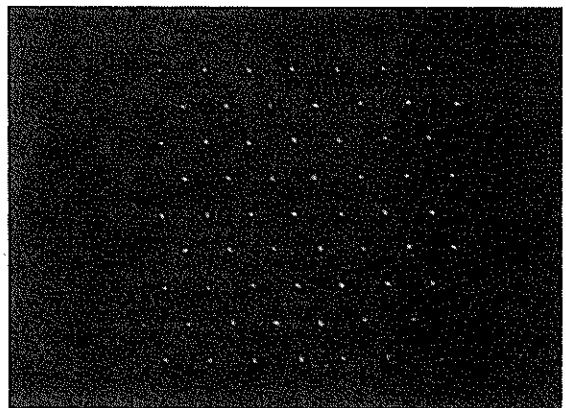


図 3. 二状態構造を示す光学顕微鏡写真。
 周辺部の規則構造が、中心部近辺の不規則構造と共存している。不規則構造内部の粒子は活発に運動しているため、この写真では鮮明な像を結べていない。

が、実際にこの状態を顕微鏡で観察することができる。図 3 はその一例であって、写真周辺部は規則構造、中央部では粒子はかなり自由に動き回っている。このような局在化した規則構造の形成は、比較的電荷密度の高い粒子が低い濃度で示す一般的傾向である。特筆すべき点は、この局在



(a)



(b)

図 4. 規則構造内部の粒子の振動運動。
 ラテックス: N-400 (粒径: 4000 Å, 電荷密度: $6.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$).
 濃度: (a), 2.0% ($2D_{\text{exp}} = 1.07 \times 10^4 \text{ Å}$), (b) 8.0% ($2D_{\text{exp}} = 0.73 \times 10^4 \text{ Å}$).

化は粒子間に（斥力ではなく）引力が存在する場合にのみ可能である。

(3) ラテックス粒子の動的挙動

図 1 は明確に規則構造の存在を示すが、ある時刻における粒子分布の静的局面を表しているにすぎない。実際に顕微鏡により観察される粒子は動的な動きを示す。まず、最初に規則構造内部の粒子の動きを図 4 に示した。これらの図は、(図 1, 3 のような) 顕微鏡画像を画像処理装置により処理して粒子の重心点の座標を決定し、1/30 秒ごとの連続 250 画面の重心点を一つの画像面にプ

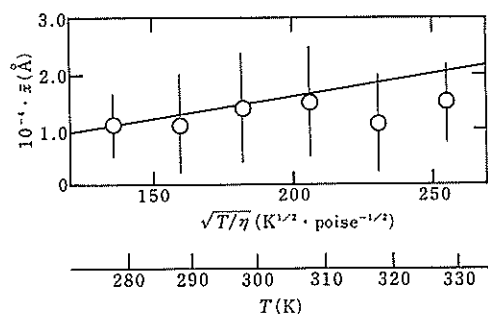


図 5. 自由なラテックス粒子の平均変位に対する温度の影響。
ラテックス: SS-37 (粒径: 4540 Å, 電荷密度: 4.4 μC/cm²).
濃度: 0.01%, [NaCl]: 1.0 × 10⁻⁵ M.

ロットした結果得られたものである。したがって 8.3 秒間の重心位置の分布を示している。容易にわかるように、8% では粒子の振動はかなり抑制されているが、低濃度では粒子間距離 $2D_{\text{exp}}$ の 40% に達する振幅を示している。しかもなお、後述する Brown 運動の指標ともいべき平均変位 $(\bar{x}^2)^{1/2}$ はほぼゼロであって、自由運動と嚴重に区別すべき性質のものであることがわかる。

次に構造を形成していない粒子の動きについて述べる。上に述べたのとほぼ同様の方法で、粒子重心の座標を時間の関数として決定し、平均変位 $(\bar{x}^2)^{1/2}$ を算出した。結果の一部を図 5, 6 に示す。温度変化に伴い水の粘度が変化するので両者の比が横軸に目盛られている。図 6 ではショ糖を添加して媒体の粘度を調節した。いずれの図においても Einstein-Stokes 理論で算出される理論値と観測値との一致は比較的良好である。しかしラテックス濃度が高くなると、理論からの違背が大きくなる。当然のことながら粒子間相互作用が大きくなるためである。

次に、二状態構造が認められた場合での粒子の動きを調べよう。図 7 に示すように、規則構造と不規則構造領域に属する粒子の動きの差は歴然としており、規則構造内部の粒子の振動運動は、不規則構造部分の粒子の Brown 運動に比較してこの図のスケールでは識別できないほど小さい。事情はあたかも“固体”と“気体”の分子の挙動の

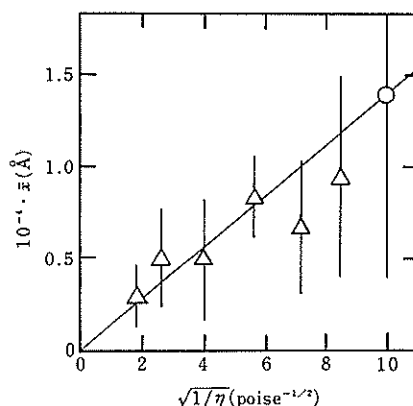


図 6. 蔗糖水溶液中における自由なラテックス粒子の平均変位。
ラテックス: SS-37, ラテックス濃度: 0.01%,
[NaCl]: 1.0 × 10⁻⁵ M.

表 1. 粒子間距離の塩濃度依存性

[NaCl], M	$2D_{\text{exp}} \times 10^{-4}$, Å
0	1.27
1.71×10^{-6}	1.26
1.71×10^{-5}	1.13
6.84×10^{-5}	0.8
1.37×10^{-4}	構造消失

ラテックス: SS-37, 濃度: 2.01%, 温度: 室温.

ようである。中央部に比較的抑制された動きを示す“液体”様粒子が見られる。重要なことは規則構造が自由な界面で他から区切られている点で、このような局在した、non-space-filling な構造が形成、維持されるためには、必ず粒子間に引力が存在しなければならない。

(4) $2D_{\text{exp}}$ の塩濃度依存性

表 1 に規則構造内での粒子間距離の添加塩濃度による変化を示す。傾向的に、 $2D_{\text{exp}}$ は塩添加に伴い減少することがわかる。しかし、 1.37×10^{-4} M において規則構造は破壊されることに注意しよう。ここで認められた $2D_{\text{exp}}$ の変化は、粒子間に静電的な相互作用が存在していることを示すものである。

既に述べたように、実験結果は粒子間に引力が働いていることを示している。もとより非常に接近した 2 粒子間に斥力が作用しており、ここで考

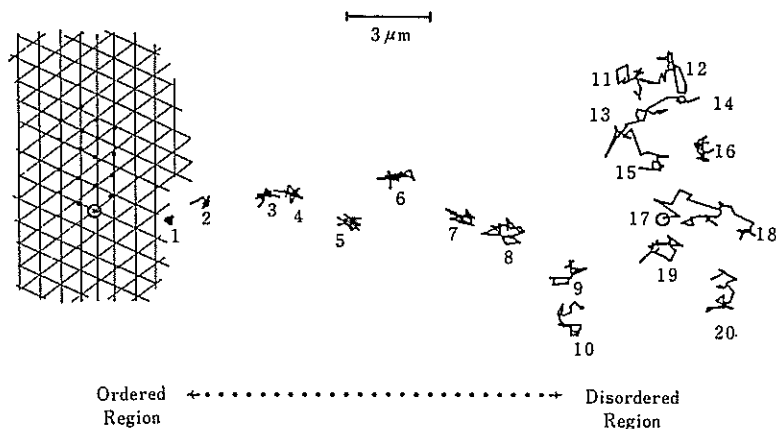


図 7. 二状態構造と粒子の軌跡 (1 秒).

ラテックス: SS-37, 濃度: 2%, フィルムスピード, 24 フレーム/秒, 露出: 1/67 秒.

左側に見られる規則構造内部での $2D_{exp}$ は 10^4 \AA , 濃度から求められる $2D_0$ は $1.5 \times 10^4 \text{ \AA}$ である, この条件のもとでは, 二状態構造の全体積は全溶液体積の $1/3.4$ [$= (10^4/1.5 \times 10^4)^3$] と算出される.

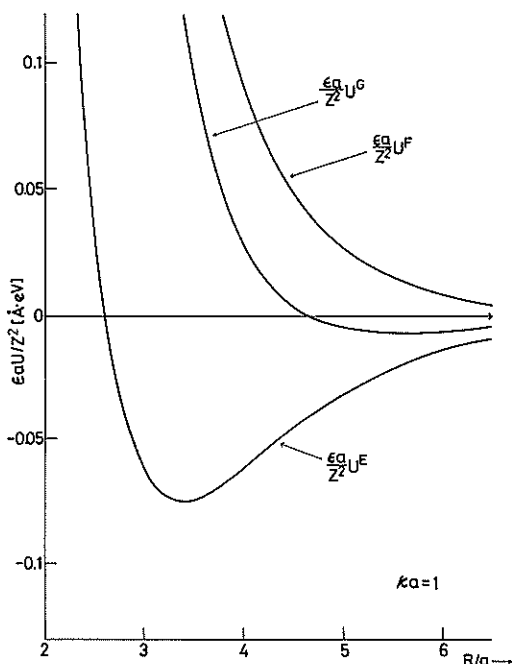


図 8. 曾我見理論の 3 種の断熱ポテンシャル曲線の比較.

半径 a の球, $\kappa a=1$ における値である (κ : 拡張された Debye の特性値). Gibbs 自由エネルギーから導かれたポテンシャル U^o は $R/a=5.47$ で極小値を示しこの点で静電引力と斥力が釣り合っている (R : 粒子間距離) $a=2000 \text{ \AA}$ とすると極小点は約 10^4 \AA であって実測の値にかなり近い.

えている引力は粒子間距離が 10^4 \AA 程度 ($2D_{exp}$) 以上の遠距離で明りょうになる。この斥力と引力とからポテンシャルの谷がつくられ, これにより粒子が規則的に分布することになる。表 1 の結果は, これらの斥力と引力がともに主として電気的な力であることを物語っている。この結論は, 従来広く流布されているコロイドの安定性に関する DLVO 理論の基本的な誤りを指摘するものである。この理論では 2 粒子間には van der Waals 引力と電気的斥力が働くと仮定されているからである。

(5) 曾我見の理論

DLVO 理論に問題点があることは既にしばしば指摘されている。しかしその問題の基本的性格は必ずしも明りょうではなかった。曾我見はコロイド粒子系の相互作用を新しい観点から解析し, 以下の諸点を明らかにした。すなわち, 図 8 に示すように Helmholtz の自由エネルギー (ΔF) にとどまっている限り, DLVO 理論の主張するように粒子間には斥力のみが認められる。しかし, Gibbs の自由エネルギー (ΔG) にまで進むと, 同符号コロイド粒子間に逆イオンを媒介とする電気的引力が出現する。このような事態が起こる理由は, 次式において

$$dG = dF + p dv$$

dv が 0 でないからで、コロイド粒子のように高い電荷数を持つ場合その逆イオンは非常に強力的に粒子に引き寄せられるため、分散系体積 (V) 全体の中で動き回ることができない。粒子周辺の小さな体積 (v') が逆イオンに与えられた空間になる。換言すれば、 V は通常の熱力学的意義を失うことになる。電荷数が高いとき、 v' は V に比べ小さくなる。この結果、系内の静電相互作用を計算する場合、 V 一定の仮定では正しくないわけで、 $V \rightarrow v'$ への系の収縮を考慮しなければならない。こういう意味で、DLVO 理論における自由エネルギーの計算式は非常に電荷数の少ない粒子に対しては成立するが、一般のコロイド粒子系に対して

は誤りであろう。

理論の詳細は原報に譲り、ここでは結果の一部のみを考察する。Gibbs 自由エネルギーから導かれた断熱ポテンシャル U^0 の極小点 R_{\min} は

$$R_m = [C + 1 + \{(C + 1)(C + 3)\}^{1/2}] / \kappa$$

$$C = \kappa a \coth \kappa a$$

により与えられる。また、希薄領域では

$$R_m = 2(1 + \sqrt{2}) / \kappa$$

が成り立つ。添加塩濃度を増加させると、 κ は大きくなるから、 R_m ははだいに小さくなる。これは実験事実である (表 1)。定量的な理論の検討は、 R_{\min} の実験との比較により行なわれた。すなわち、図 2 の実線および破線がこの理論値で、共

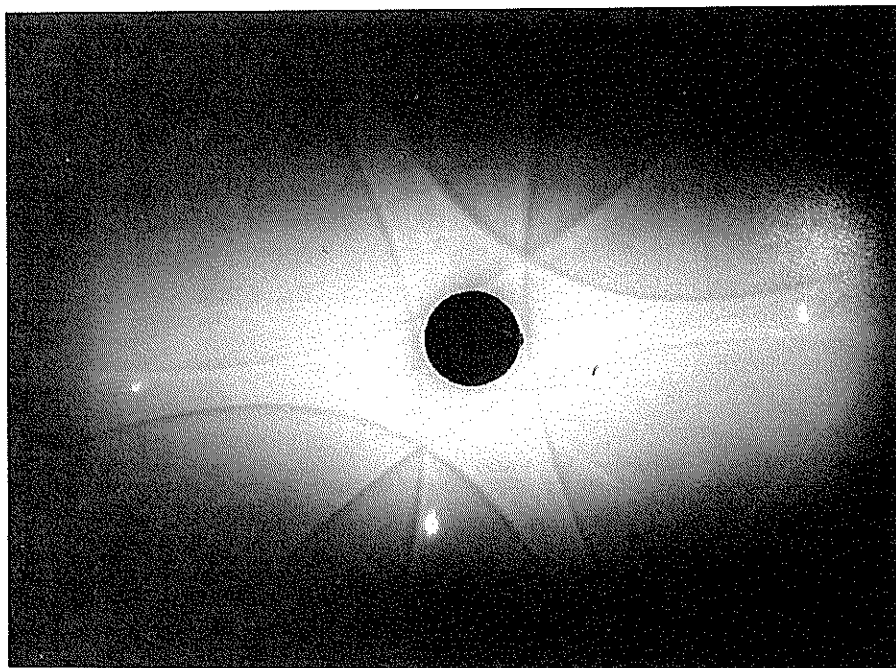


図 9. 高分子ラテックス分散系の Kossel 線。

ラテックス: SS-32 (粒径: 1560 Å, 電荷密度: 10.4 μC/cm²), 濃度: 1.5%。この図からこの条件でのラテックスの規則構造が bcc であることが結論される。

図 10. ラテックス粒子の種々の分散状態とその Fourier 変換像。

(a): ラテックス粒子の顕微鏡写真から画像処理によって得られた binary image。

(b): binary images から得られた Fourier 変換像。

1: 0.5% で観測された規則構造形成, 2: 1% において認められた二状態構造, 3: 1% における不規則構造, 4: 1% 分散系に NaCl (10⁻³ M) を添加した場合の不規則構造。

ラテックス: DIB 34 (粒径: 2460 Å, 電荷密度: 1.9 μC/cm²)。

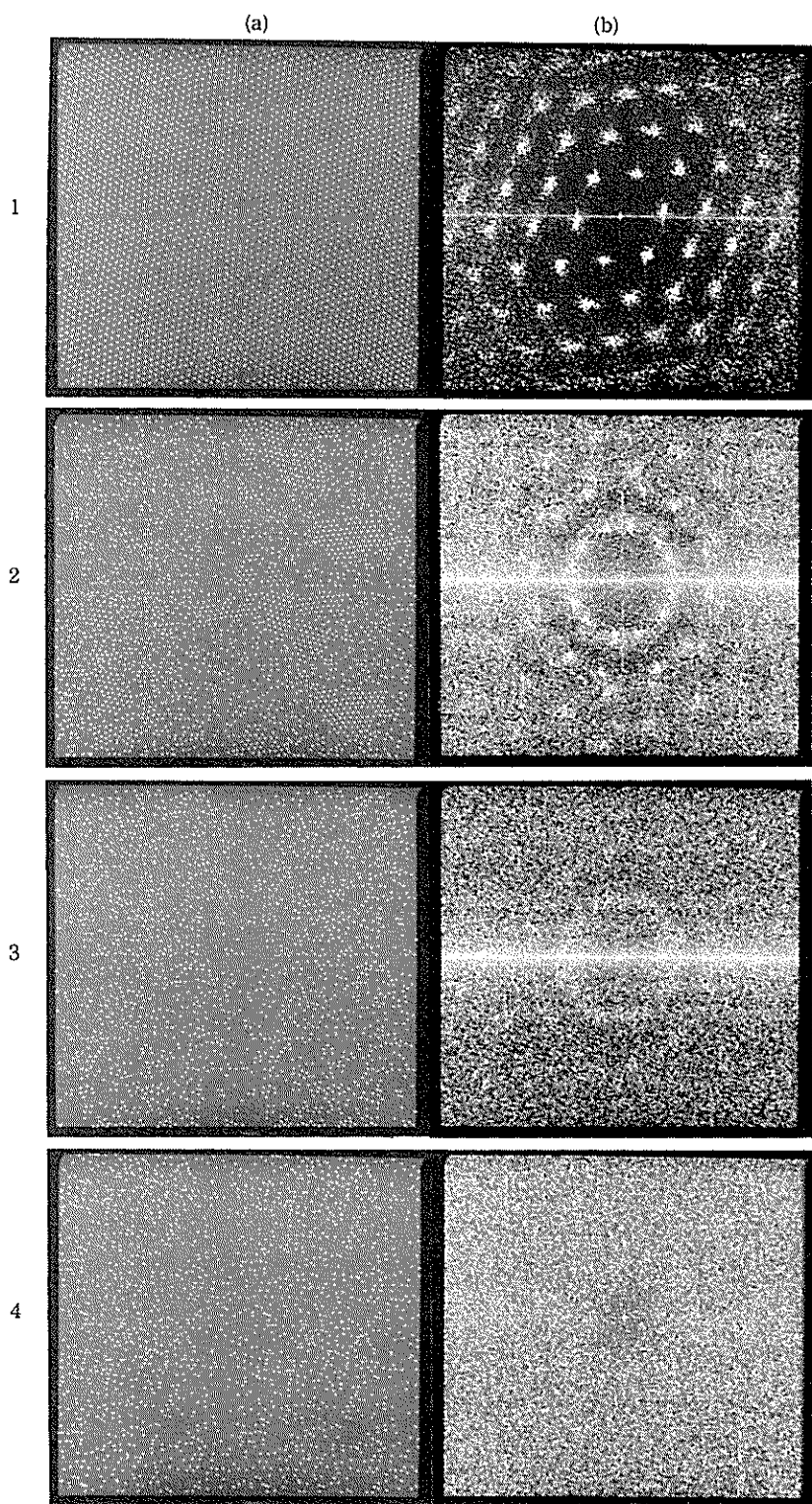


图 10.

存添加塩濃度 = 10^{-6} M, 自由な逆イオンの分率 (f) = 0.01 として得られた。詳細は省略するが, $2D_{\text{exp}}$ の濃度変化についてほぼ満足すべき結果であり, さらに特筆すべきは電荷密度の高い試料 (SS-45) について小さな $2D_{\text{exp}}$ が実測された事実がこの理論により再現されていることである。DLVO 理論にしたがえば, 電荷密度が高ければ粒子間の反発力が単純に強くなるはずで, その結果, $2D_{\text{exp}}$ もまた大きくなるべきであるが, 実験事実はこれに反する。この点についても曾我見の



図 11. ラング法によるラテックス分散系の走査写真。
ラテックス: SS-32, 粒径: 1560 Å, 電荷密度: $10.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 濃度: 5%。
白い部分が規則構造, 黒い部分が不規則構造である。

理論は DLVO 理論よりも満足すべきものであることがわかる。

(6) 規則構造の格子因子の正確な決定—— Kossel 線解析

図 1 のような顕微鏡写真は, 規則構造の有無について明快な解答を与える。しかし, 格子の形態については必ずしも明らかな情報を引き出すことはできない。本研究においては, レーザー光による固有コッセル線解析を行ない, 次の成果を挙げることができた。図 9 に低濃度における Kossel 線を示す。その指数付けから 1.5% では結晶構造が bcc であることが明確に結論される。また, 3.5% 以上の濃度では fcc が形成されることが判明した。

以上の結論を踏まえて, 図 1 に示された六方晶形の粒子分布は, fcc 構造の (111) 面に対応していることがわかる。また, Kossel 線解析から算出された粒子間距離は濃度から期待される平均距離より小さいことが示された。これは上述の $2D_{\text{exp}} < 2D_0$ の関係に対応するもので, 粒子間引力の存在をさらに強力に支持するものである。

(7) 2次元フーリエ解析による散乱像の推定

一般に物質の密度関数 $\rho(x)$ と, それからの散乱波の振幅 $A(b)$ とは Fourier 変換により関係づけられる。

$$\rho(x) = \int A(b) e^{-2\pi i (b \cdot x)} dv_b$$

顕微鏡法により, ラテックス粒子分散系の $\rho(x)$ が直接入手できているので, この情報の Fourier 変換処理によって $A(b)$ (したがって散乱波の強度) が決定される。本研究では画像処理装置を活用してこの変換を実行した。結果の一部を図 10 に示す。図の 1a に示された規則構造の場合, 不連続的な Fourier スポットが現れている。しかし規則構造の不完全さ (格子欠陥や edge dislocation) がかなり顕著なため, スポットは広がりを持っている。2a に示した二状態構造の場合 Fourier 像はより不明確になり, スポットとリングから成っている。3b の不規則構造では Fourier 像はさらに不鮮明なハローのみになる。しかしこの場合, 分散系からはイオン性不純物が取り除かれているので, 不規則とはいえ規則構造に比較的近いよう

に思われ、事実 3a を注意深く観察すると、少数の粒子の集団が認められる。この相関が不鮮明ながらハローとなって 3b に出現しているものと推察される。この相関を NaCl 添加によって破壊したのが 4a であって、この場合 4b にはハローさえも認められないのである。

これらの Fourier 解析結果を、実際に得られているラテックス分散系からの散乱像と比較することは興味深い。Versmold らの光散乱、Ottewill らの中性子散乱実験では、いずれも 1 個あるいは 2 個の散乱ピークが確認されている。最も素朴に考えると、彼らの条件下で、2a と 3a の中間状態の粒子分布が実現しているということであろう。ただ、本研究の解析があくまで二次元的な粒子分布を対象にしていること、また、ある時刻における分布を基礎にしていることに注意しなければならない。第 2 の因子は換言すれば粒子の熱運動を無視していることに対応する。この運動がかなり激しいことは図 4 で明りょうである。この因子を実際に考慮すれば、散乱像は図 10 に示したものより遙に不鮮明になるはずである。逆の観点から言えば、たとえわずか 1 個の散乱ピークのみが観測された場合 (3b のような場合) でも、実在の分散系では 3a よりも 2a の状態に近い分布が実現しているのかも知れない。この点の解明は今後の課題であろう。

(8) コロイド結晶の大きさについて

以上述べてきたように、顕微鏡による直接観察は多くの課題に対して決定的な解答を提供できるものである。しかし同時にその短所についても留意する必要がある。すなわち、顕微鏡視野で観察されるのはあくまで局所的な粒子分布であって、分散系全体の global な情報ではない。一例として規則構造の大きさが挙げられる。顕微鏡観察によってこれを決定することは、不可能に近い。こういう点で、本研究ではラング法を用い、アルゴンレーザー光の透過により、規則構造の大きさを観察した。この方法の原理は、規則構造に入射した光は散乱されることなく通過し、フィルムを感光させ、不規則領域では散乱が強くフィルムに到達する光が弱くなり、両者の間にコントラストが

出来る。図 11 はこの方法で撮影した写真で、白い部分が規則構造、黒く見えるのが不規則構造である。このように分散系内部にさまざまな大きさ (1 mm 程度の長さの) の局在化した規則構造が安定に存在していることは、コロイド系の秩序形成をアルダー転移とみなす通説に矛盾するものであり、粒子間の引力の存在によってのみ可能となることを強調しておきたい。

おわりに

本研究は日産科学振興財団の助成により初めて可能となったものであり、ここに深い謝意を表したい。

発表論文

- 1) I. Sogami and N. Ise: *J. Chem. Phys.*, **81**, 6320 (1984).
- 2) T. Yoshiyama, I. Sogami, and N. Ise: *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 2153 (1984).
- 3) N. Ise, T. Okubo, S. Dosho, and I. Sogami: *Langmuir*, **1**, 176 (1985).
- 4) N. Ise, T. Okubo, K. Ito, S. Dosho, and I. Sogami: *J. Coll. Interface Sci.*, **103**, 292 (1985).
- 5) K. Ito, N. Ise, and T. Okubo: *J. Chem. Phys.*, **82**, 5732 (1985).
- 6) N. Ise: *Makromol. Chem. Suppl.*, **12**, 215 (1985).
- 7) N. Ise, K. Ito, T. Okubo, S. Dosho, and I. Sogami: *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8074 (1985).
- 8) N. Ise: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **25**, 323 (1986).
- 9) K. Ito, H. Nakamura, and N. Ise: *J. Chem. Phys.*, **85**, 6136 (1986).
- 10) K. Ito, H. Nakamura, and N. Ise: *J. Chem. Phys.*, **85**, 6143 (1986).
- 11) T. Yoshiyama and I. Sogami: *Phys. Rev.*, in press.
- 12) T. Yoshiyama and I. Sogami: *Langmuir*, 印刷中.

以下に本研究に密接に関連した論文を挙げる。

- 1) M. Sugimura, T. Okubo, N. Ise, and S. Yokoyama: *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5069 (1984).
- 2) N. Ise, T. Okubo, S. Kunugi, H. Matsuoka, K. Yamamoto, and Y. Ishii: *J. Chem. Phys.*, **81**, 3294 (1984).
- 3) H. Matsuoka, N. Ise, T. Okubo, S. Kunugi, H. Tomiyama, and Y. Yoshikawa: *J. Chem. Phys.*, **83**, 378 (1985).
- 4) Y. Ishii, H. Matsuoka, and N. Ise: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **90**, 50 (1986).
- 5) Y. Yoshikawa, H. Matsuoka, and N. Ise: *Brit. Polym. J.*, **18**, 242 (1986).