

## ポリスチレン・ラテックスにおけるレーブス相

羽坂 雅之\*・中島 弘道\*

## Laves Phase in Polystyrene Latexes

by

Masayuki HASAKA and Hiromichi NAKASHIMA

(Department of Materials Science and Engineering)

This paper describes the light-microscopic observations of polystyrene latexes whose particles have two different diameters. The beautiful iridescence of our latexes may be caused by the Laves phase formed by the particles. Point defects, pairs or aggregates of vacancies, segregation around grain boundaries, and defects of the ordered arrangement of particles are visually observed in the Laves phase.

## I. 緒言

ラテックス内において光学顕微鏡により直接見ることができる数百nm<sup>φ</sup>の球状ポリスチレン粒子は、ブラウン運動を行うとともに液体あるいは固体内の原子のような配列をとるので、物質内の目に見える原子と違ってよい<sup>(1)-(4)</sup>。したがって、ラテックスの光学顕微鏡による観察はラテックスそれ自身の物理的、化学的性質を明らかにするためにのみならず、物質の構造とその変化を原子論的に解明するために大きく寄与するであろう。このような期待のもとに数年前よりラテックスの観察が行われており、今日までのところ、ほぼ同一の大きさのポリスチレン粒子のラテックスにおいて粒子が結晶格子を組む過程、結晶粒界の構造、粒子の粒界拡散の機構等の、一成分系の物質の構造とその変化に関する有益な知見が得られている<sup>(5)-(13)</sup>。

われわれは、直径が2種類のポリスチレン粒子のラテックスを光学顕微鏡を用いて観察することにより、二成分系の金属間化合物の構造とその変化についての知見を得つつあるので、その一部を報告する。

## II. ラテックスの製造と観察方法

純水240ml, スチレン100ml, ラウリル硫酸ナトリ

ウム0.10~0.30g, 炭酸ナトリウム0.13gを混合した溶液に、純水60mlに溶かした過硫酸カリウム0.30gを加え、約350Kで乳化重合を行うことによってポリスチレン粒子のラテックスを得た<sup>(4)</sup>。Photo. 1に示す電子顕微鏡像の一例のとおり、いずれの粒子も理想的な球形をしている。粒子の平均直径はFig. 1に示すようにラウリル硫酸ナトリウムの量に比例して減少し、直径のばらつきは $\pm 7\text{ nm}$ と小さい。つぎに、ラテックスを%の濃度に純水で希釈した後、イオン交換樹脂

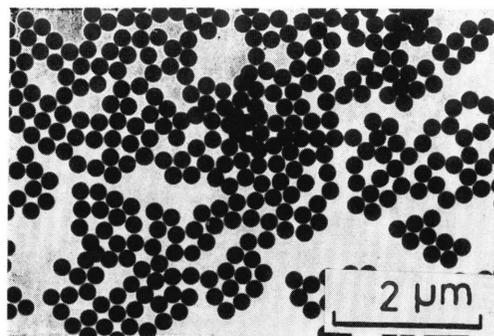


Photo. 1 Electron micrograph of polystyrene particles.

昭和55年10月1日受理

\* 材料工学科

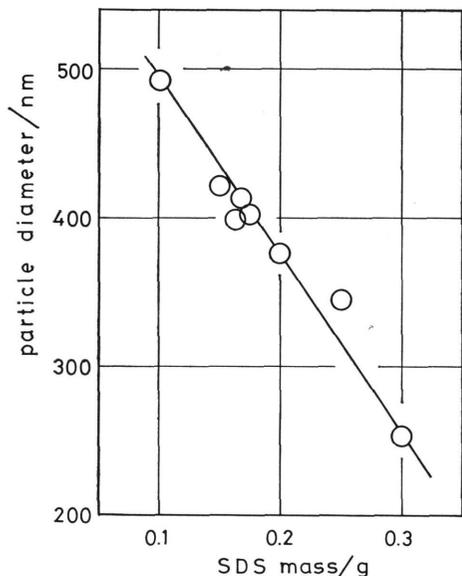


Fig. 1 Particle diameter versus sodiu dodecyl sulfate (SDS) mass.

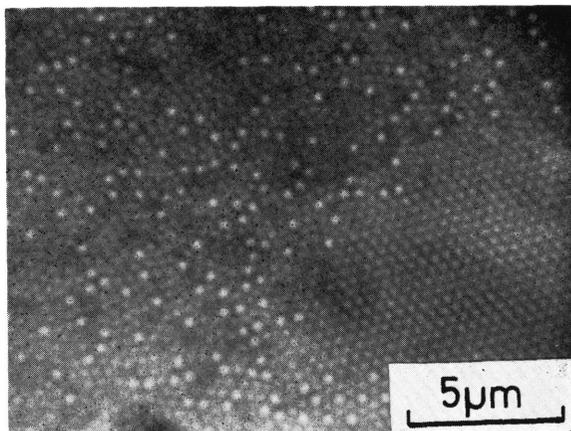


Photo. 2 Early stage of crystallization. Particle diameters: 254 and 398 nm $\phi$ .

る傾向をもって分布し、小粒子は狭い領域でのみ格子を組んでいるかのように見える。粒子がこのように多くの粒界を含むアモルファス状の配列をしている様子

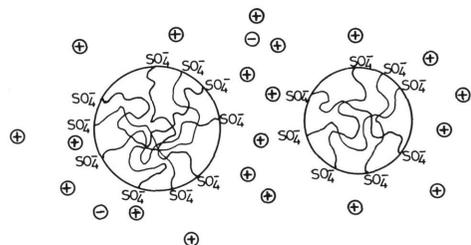


Fig. 2 Polystyrene particles negatively charged with sulfate ion radicals.  $\oplus$  and  $\ominus$  denote ions in the medium<sup>(4)</sup>.

アンバーライトMB 3を加えて拌攪した。この操作は Fig. 2 に示すように粒子の周囲にある電解質の濃度を減少させることによって粒子間隔を観察し易い大きさにするためのものである<sup>(4)</sup>。つづいて、254nm $\phi$ と346（あるいは398，あるいは492）nm $\phi$ の粒子の2種類のラテックスを観察用容器内で等容量混合した後、油浸レンズ付倒立型金属顕微鏡を用いて観察した。ここで、観察用容器は15mm $\phi$ ×30mmのガラス管の下端にカバーガラスを接着したものである。なお、観察は、観察用容器内にガラス板を投入し、カバーガラスとの間にある数層のコントラストのある粒子について行った。

### III. 観察結果と検討

Photo. 2 はラテックス内の254と398nm $\phi$ の粒子の配列を示す。写真の左側では大粒子は数個ずつ集合す

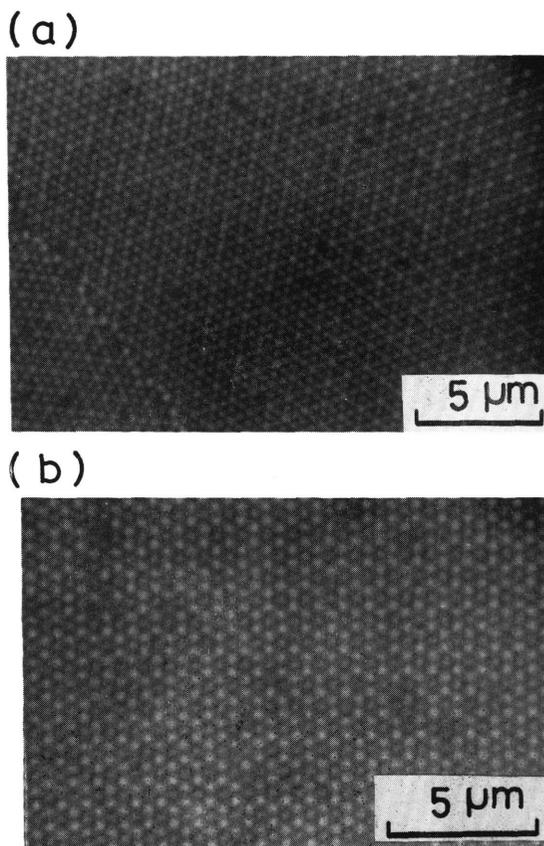


Photo. 3 Stacking units of the Laves phase. Particle diameters: 254 and 398 nm $\phi$ .

はラテックスを観察用容器内に注入後主として数時間観察された。

ラテックス内では注入後の時間が経過すると粒子のブラウン運動に基づいて Photo. 3 (a) と (b) に示す

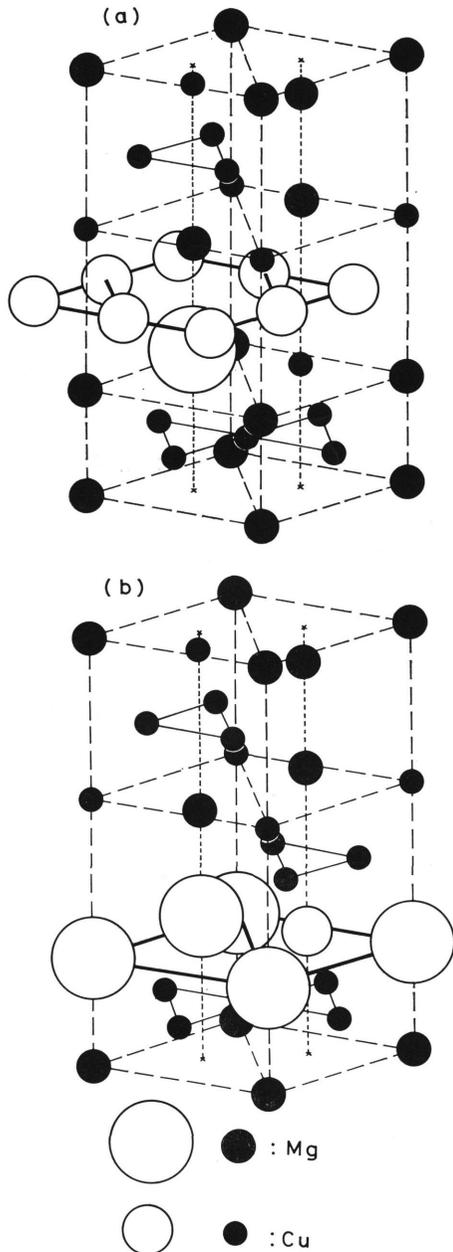


Fig. 3 Illustration of the stacking units along  $\langle 111 \rangle$  in the  $\text{MgCu}_2$  type of the Laves phase. White spheres in the figures (a) and (b) show the particles observed in Photo. 3 (a) and (b), respectively.

ように大小の粒子が規則的に配列し、一部に空孔や粒界が形成した。大小の粒子の規則的な配列はすべての型の Laves 相の原子の配列に見られる基本的なものである。Fig. 3 (a) と (b) には  $\text{MgCu}_2$  型の Laves 相の積層模型の中に Photo. 3 における大粒子を大きな○印、小粒子を小さな○印で示す。ここで、Fig. 3 (a) におけるこれら大粒子は大三角格子、小粒子は  $c$  を格子定数とするとこの格子よりも  $c/8$  だけ上にかごめ格子を組むのに対して、Fig. 3 (b) における大粒子は上下に  $c/12$  だけ離れた 2 つの大三角格子、小粒子はこれら格子の中央の位置に大三角格子を組む<sup>60</sup>。大小の粒子により形成された Laves 相の中で空孔や空孔対が小粒子のかごめ格子に形成されており、粒界は三角形に配列した大粒子を偏析させ易いことが Photo. 3. よりわかる。

Photo. 4. には同様に規則的な粒子の配列を示す。写真の全面にわたり  $\text{MgCu}_2$  型 Laves 相の  $\{100\}$  の粒子の配列が見られる。Fig. 4 はこれらの観察される粒子をこの型の Laves 相の単位胞の中に○印で示す。しかしながらこのような配列はカバーガラス面との界面エネルギーが大きいためか稀に狭い範囲内でしか観察されなかった。また、大粒子があるべき位置に大きい歪を生じずに小粒子が認められる。

Photo. 5 は  $\text{MgZn}_2$  型の Laves 相の  $\{100\}$  の粒子の配列を示し、Fig. 5 は写真において観察される粒子をこの型の Laves 相の積層模型の中に○印で示す。大小の粒子はほぼ規則的に配列しているが、小粒子のかごめ格子に空孔、大粒子の大三角格子に小粒子があ

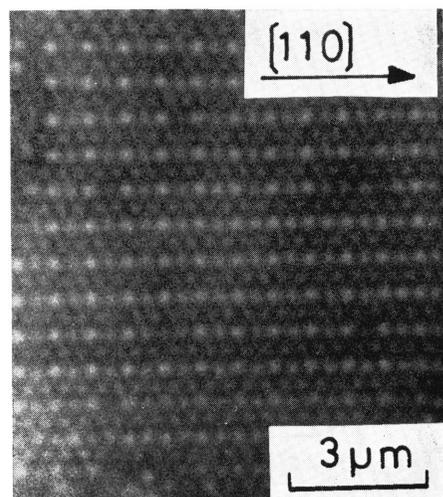


Photo. 4 A  $\{100\}$  structure of the  $\text{MgCu}_2$  type of the Laves phase with lattice parameter  $a=1200$  nm. Particle diameters: 254 and 398 nm $\phi$ .

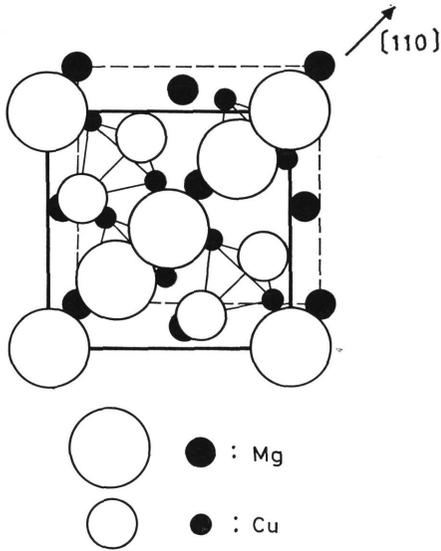


Fig. 4 Unit cell of the  $MgCu_2$  type of the Laves phase. White spheres show the particles observed in Photo. 4.

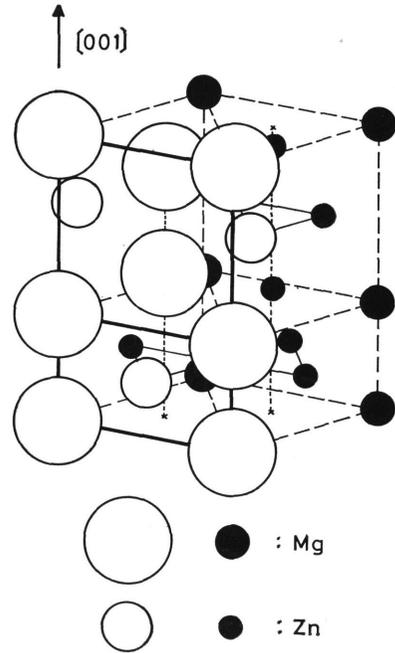


Fig. 5 Unit cell of the  $MgZn_2$  type of the Laves phase. White spheres show the particles observed in Photo 5.

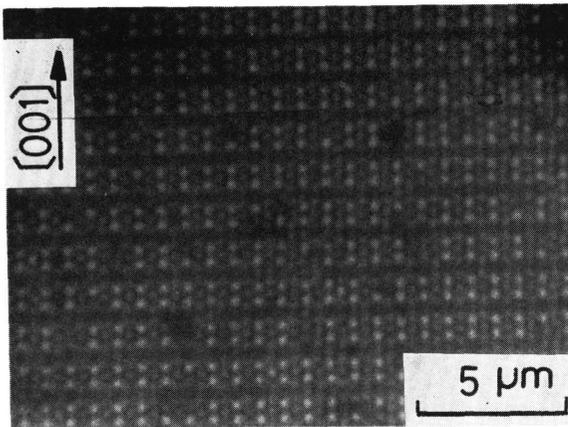


Photo. 5 A  $\{100\}$  structure of the  $MgZn_2$  type of the Laves phase. Particle diameters: 254 and 346  $nm^{\phi}$ , lattice parameter:  $a=800$  nm,  $c=1300nm$ .

る等の不規則性が一部に認められる。これらの事実は点欠陥がいずれの格子点を占めやすいかを直接的に物語っており、1対2の化学量論組成からのずれを生み出すので非化学量論組成でのLaves相の構造を論じる場合に有力な手がかりを与えるかもしれない。

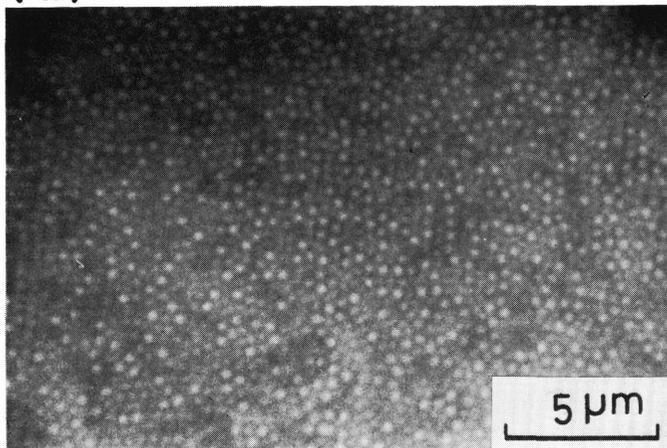
Photo. 6 はラテックスに振動を与えて  $MgZn_2$  型 Laves 相を破壊した後の粒子の再配列過程を示す。振動を与えた直後の写真 (a) に示す粒子の配列は Photo. 2 に似た粒界の量の多いアモルファス状である。2hr 後には写真 (b) に示すように大小の粒子が

規則的に配列し始め、 $MgZn_2$  型 Laves 相の核が所々に形成している。11hr 後には写真 (c) に示すようにこれらの核が成長して空孔の多い大角粒界を形成している。このようにアモルファス状態から結晶化が進む過程が初期に核形式、後期に成長を伴う可態性があることは Pd-Si アモルファスの結晶化過程において指摘されており興味深い。

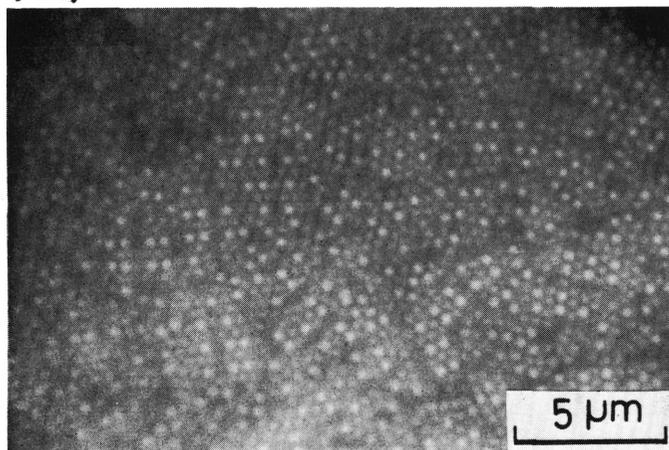
Photo. 7 はラテックス内の254と492 $nm^{\phi}$ の粒子の配列を示す。これら粒子は規則的に配列しにくく、ほとんどの場合写真に示すようなアモルファス状の配列をしていた。また、Laves相を見出すことはできなかった。このことは粒径比と結晶構造との関係、および粒径比と結晶化の速度との関係がラテックスにおいて密接であることを示していると考えられる。これらの関係の系統的な把握ができれば実在の二成分系物質を研究するためにも意義深いであろう。

ところで、Laves相は多種類の合金に見出されており、二元系に限っても200種類以上の合金に存在するとされている。今日ではこれら多くの合金のLaves相の研究は原子力、磁性および超電導材料の研究と結びつき、多岐にわたる物性をとおして多面的に行われるようになった<sup>(4)</sup>。しかしながら、Laves相の構造とその変化については原子配列を直接見ることは困難なた

(a)



(b)



(c)

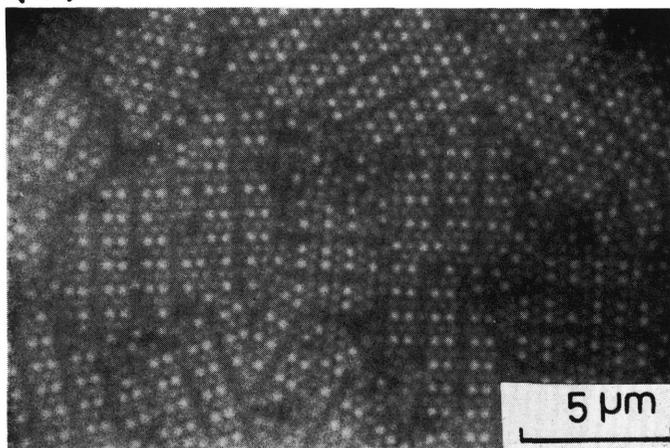


Photo. 6 Re-formation of the  $MgZn_2$  type of the Laves phase. (a) 0hr, (b) 2hr (c) 11hr after vibration of latex. Particle diameters: 254 and 346 nm $\phi$ .

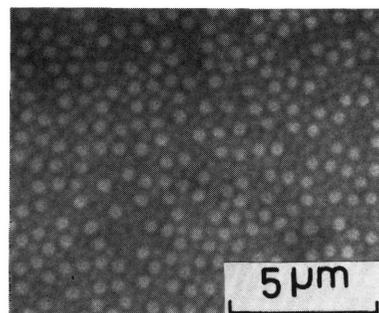


Photo. 7 Arrangement of the particles with 254 and 492nm $\phi$ .

めに推測の域を出ず未知の部分も多い。この意味において、本研究でラテックス内に Laves 相の粒子の配列の一端を見たことは有意義であると考えられ、さらに詳細にラテックスを観察することにより Laves 相の構造とその変化について原子的尺度からの見当をつけるための有益な多くの示唆が与えられるものと期待される。

また、われわれが用いたラテックスは美しい虹色に輝いている。この輝きは Laves 相が可視光を Bragg 反射するために生じるのであろう。したがって、光学顕微鏡観察からだけでは明らかにし難い Laves 相の三次元的構造とその変化を調べるために、可視光を用いた分光学的研究も待たれる。

#### IV. 結 言

ラテックスの光学顕微鏡観察により得た結果を要約するとつぎのとおりである。

ラテックス内では 2 種類の粒子がブラウン運動の結果規則的に配列して Laves 相を形成する。形成した Laves 相内における小粒子のかごめ格子には空孔や空孔対が、大粒子の大三角格子には小粒子が認められた。粒界には大粒子の偏析や多数の空孔が認められた。

## 参 考 文 献

- (1) 蓮精：現代化学，(1973) No. 10, 10.
- (2) 蓮精，高野薫：日本金属学会会報，15 (1976)，455.
- (3) 蓮精：表面，14 (1976) No. 1, 15.
- (4) 高野薫，蓮精：日本物理学会誌，31 (1976)，135.
- (5) S. Hachisu, Y. Kobayashi and A. Kose: J. Colloid and Interface Science, 42 (1973), 342.
- (6) A. Kose, M. Ozaki, K. Takano, Y. Kobayashi and S. Hachisu: J. Colloid and Interface Science, 44 (1973), 330.
- (7) A. Kose and S. Hachisu: J. Colloid and Interface Science, 46 (1974), 460.
- (8) S. Hachisu and Y. Kobayashi: J. Colloid and Interface Science, 46 (1974), 470.
- (9) S. Hachisu, A. Kose, Y. Kobayashi and T. Takano: J. Colloid and Interface Science, 55 (1976), 499.
- (10) S. Okamoto and S. Hachisu: J. Colloid and Interface Science, 62 (1977), 172.
- (11) 石田洋一，岡本淑子，蓮精：日本金属学会誌，41 (1977)，1180.
- (12) 石田洋一：Metal Physics Seminar, 13 (1978) No. 2, 63.
- (13) Y. Ishida, S. Okamoto and S. Hachisu: Acta Met., 26 (1978), 651.
- (14) 日本金属学会編：非化学量論的金属間化合物，丸善，(1975)，277.
- (15) 土尾進，松崎明博，徳満和人，井野博満，西川精一：東京大学生産研究，32 (1980)，80.