

機関番号：12601

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006年度～2010年度

課題番号：18068006

研究課題名（和文） 高分子溶液の微小流動におけるレオロジー

研究課題名（英文） Rheology of Microfluidics in Polymer Solutions

研究代表者

土井 正男 (DOI MASAO)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号：70087104

研究成果の概要（和文）：

固体基板上的の高分子溶液の乾燥過程における薄膜形成のメカニズムおよび乾燥後の薄膜形状の予測・制御に関する実験および理論・シミュレーションによる研究を行い、以下の成果を得た。蒸発速度に対する弾性効果を考慮し、乾燥時に溶液の表面にできるゲル状の皮膜の形成条件を明らかにした。薄膜形状の初期条件依存性および気相中の蒸気の影響を明らかにした。薄膜形状の制御に関するいくつかの方法を提案した。

研究成果の概要（英文）：

We have studied drying processes of polymer solutions on solid substrates, theoretically and experimentally, focusing on the mechanism of formation of the thin films, and prediction and control of the film shape. We have found a criterion on the formation of a thin gel-like layer on the surface of the solution, taking the elastic effect on the evaporation rate of the solvent into consideration. We have also found the initial condition dependencies of the shape of films and that the vapor distribution in air affects the shaping of deposit. We have proposed some methods for controlling shape of the film made by drying.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
18年度	600,000	0	600,000
19年度	3,600,000	0	3,600,000
20年度	12,600,000	0	12,600,000
21年度	12,200,000	0	12,000,000
22年度	5,600,000	0	5,600,000
総計	34,600,000	0	34,600,000

研究分野：ソフトマター

科研費の分科・細目：理論・モデリング

キーワード：乾燥プロセス、薄膜、ゲル化、シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

近年、ナノテクノロジーの分野ではミクロン以下の微小領域での高分子の流動現象が非常に重要となっている。高分子溶液の基板上での流動や乾燥の過程は、塗装・印刷技術、電子回路作製などの分野において重要である。しかし、高分子溶液の流動・乾燥のダイ

ナミクスは気液と固液の界面を有し、溶媒蒸発、濡れ、ネットワーク形成による固化・変形、など多種の要因が複雑にからんでおり、学問的な研究がほとんど行われていないのが現状であり、以下のような理由から、理論の新しい展開が求められている。

(1) 微小流動においては、界面の効果が流動の支配的因子となる。界面の境界条件につい

ては、低分子系では多くの研究があるものの、高分子系についてはわかっていない点が多い：

① 高分子溶液では、鎖の長時間緩和のために粘弾性を示すことが良く知られているが、この効果が界面張力にどのように反映されるかは分かっていない。

② 高分子溶液の流動では基板との間ですべりが起こることが知られているが、これを記述する確立した構成方程式は無い。

③ 溶液と基板の接触線（コンタクトライン）の運動については、低分子系についてはいくつかの研究があるものの、高分子系についてはほとんど分かっていない。

(2) 高分子溶液の乾燥過程では、溶媒蒸発に伴いゲル化が起こるが、ゲル化過程を記述した構成方程式（ゲル相がどのような条件で生成するか、ゲル相とゾル相の境界の運動を記述する式など）はない。また乾燥過程においては、流動と拡散のカップリングの効果が重要になるが、これを考慮した研究はほとんど行われていない。

これらの効果を取り入れて微小領域の高分子の流動現象を予測する事は、学問的にも産業技術的にも極めて意義のあることである。

2. 研究の目的

本研究では、基板上の高分子溶液の溶媒蒸発とゲル化に伴う種々の運動（溶媒蒸発にともなう高分子の流れ、高分子と基板のすべり、ゲル化による表面膜の形成と変形）を記述する物理モデルの構築とその検証を行う。特に、気体と高分子溶液の界面、高分子溶液のゾル相とゲル相の界面、高分子と基板の間の界面、等について、界面のメソスケールの構造を考慮しつつモデル化を行い、微小領域における高分子液体の流動・変形・拡散の現象を予測するシミュレータを構築する。これと同時に、高分子溶液およびゲルの乾燥・変形過程の実験を行い、理論とシミュレーションの検証をおこなう。本研究により、微小流動シミュレーションが実現すれば、精密塗装技術と高分子エレクトロニクスの境界領域に芽生えつつ有る新規ナノテクノロジー分野への波及効果はきわめて大きいと期待される。

3. 研究の方法

(1) 微小流動の境界層モデルの定式化

マイクロ・ナノプロセスで現れる微小流動について、関係する物理・化学過程を整理し、メソスケールでそれらを記述するのに必要十分な境界層モデルを定式化する。

(2) 界面流動現象における非平衡ダイナミクスの定式化と数値シミュレーション

高分子溶液からの溶媒蒸発とそれに伴う界面応力の変化や物質輸送などによる界面の大変形過程のダイナミクスに関する定式化と理論解析およびシミュレーションを行う。

(3) ゲル化に伴う界面のダイナミクスに関するシミュレーションおよび実測

溶液の濃度変化に伴う界面張力の変化、ゲル化による界面応力の発生、溶質の固化に至る過程での基板界面のレオロジーの変化について数値シミュレーションを試みる。また、顕微鏡装置などにより溶液の流動挙動や固化の形状の測定を行い、解析結果との比較検討を行う。

(4) 微小流動シミュレータの設計と開発

上記の定式化および既に我々が開発している多相構造シミュレータの技術を基に、高分子液体の界面への塗布、高分子液体薄膜の流動、溶媒の蒸発にともなう薄膜内の構造変化、薄膜内のゲル化、などの過程を計算することが可能な微小流動のシミュレータを構築する。

4. 研究成果

(1) 液滴乾燥過程の実験

① 接触線の移動を伴う乾燥過程

基板上の液滴の乾燥過程は、流動場、濃度場、あるいは温度場などが関与する複雑な非平衡現象である。その動的な過程は一般に、液相と気相のつくる自由界面や、固体基板、液相、および気相のつくる接触線の移動を伴う。我々は有機溶媒を用いた液滴乾燥の実験において、3段階の動的過程が存在し、接触線が固定された最後の段階が最終的な薄膜の形状を決定していることを見出した。水を溶媒とする場合には、有機溶媒と比べて異常な接触線の運動が観察され、その原因はマランゴニ効果であることを明らかにした。

② 接触線が固定されている場合の乾燥過程

我々は、溶質高分子として蛍光ポリスチレンを用い、ガラス基板上に滴下した液滴内部の蛍光強度分布を下面から蛍光顕微鏡で観測すると同時に、液滴側面に設置されたデジタル顕微鏡により液滴の形状を測定することによって、接触線が固定された液滴の乾燥過程における高分子濃度分布の動的測定に成功した。この測定により、高分子の濃度変化が主に移流によるものであることを明らかにした。

できるだけ単純な物理的状況を実現する

ための制御可能な実験系として、円形の隔壁によって囲まれた基板上に、粘弾性が無視できるような高分子溶液を滴した系を設定し、乾燥実験を行った。この系では接触線を固定したまま溶液の初期体積および初期濃度を変えることができる。また、蒸発速度が遅い溶媒を用いることにより、自由界面付近でのスキン（薄いゲル状の層）の形成を抑制するとともに、温度不均一による効果は無視することができる。

このような状況下で、共焦点顕微鏡により乾燥過程における液滴の形状変化を観察した(図1)。その結果、乾燥後の膜厚プロファイル（高分子の空間分布）は、高分子の初期濃度あるいは液滴の初期体積によっていくつかの特徴的な形状をとることがわかった(図2)。溶媒の蒸発により液滴内には中心から接触線の方へ向う流れが生じ、液滴の周辺部では高分子濃度が高くなると同時に粘度が急激に増加する。その結果、表面張力に比べ粘性力が大きくなり液滴形状の緩和が急激に遅くなり、このような形状の変化が生じると考えられる。

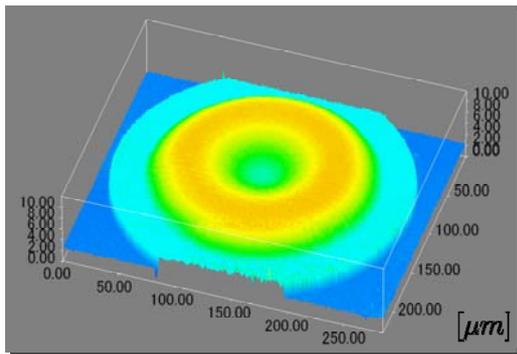


図1: 円形隔壁をもつ基板上の高分子溶液の乾燥後の共焦点顕微鏡像。

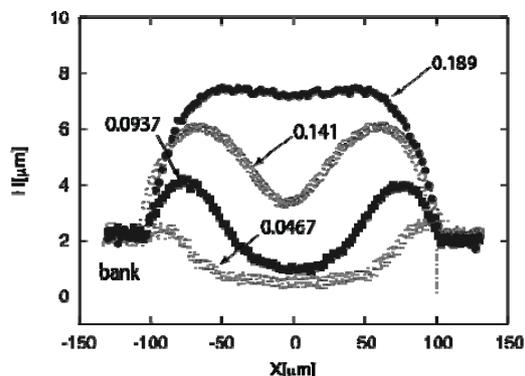


図2: 膜厚プロファイルの初期濃度依存性。

③ 蒸発速度に対するゲル化の影響

溶媒の蒸発速度は、通常の溶液の場合には、溶媒（あるいは溶質）濃度と気相における溶媒の濃度分布により決まる。ところが、乾燥過程において、溶液相でゲル化を伴う場合、ゲルの弾性効果により溶媒の化学ポテンシャルが変化し、蒸発速度に影響を及ぼす可能性がある。このことを調べるため、化学ゲルと物理ゲルの両方の場合について、架橋密度を変えて溶媒の蒸発速度を測定した。その結果、化学ゲルの場合には、ゲル化によって蒸発速度が大きく低下し、弾性効果が認められた。一方、物理ゲルでは、弾性効果は認められなかった。これは、物理ゲルでは、応力緩和時間が有限の値をもつためであると考えられる。

(2) 液滴乾燥過程のモデル化

① 乾燥後の薄膜形状に関するモデルと解析

前節の円形隔壁をもつ基板上の高分子溶液の乾燥実験では、乾燥後の堆積物（薄膜）の形状は、初期の液滴体積および濃度をパラメータとして変化する。この結果を説明するため、我々は、粘性力に比べ界面張力が大きく、各時刻において界面は平衡形状をとると見なせるような1次元（あるいは軸対称）の

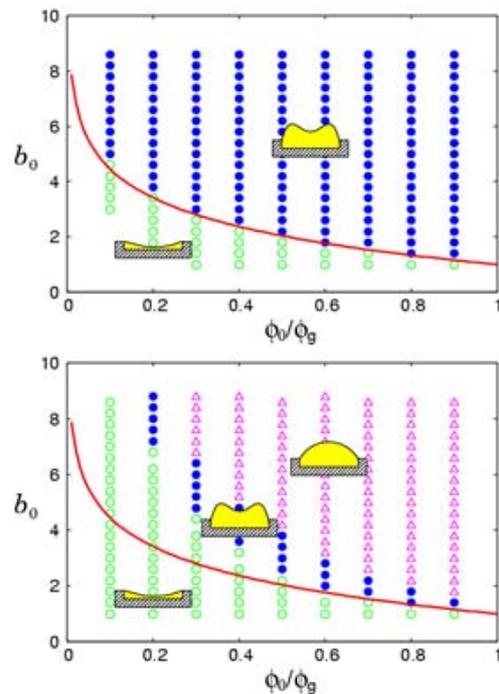


図3: 図中に示した3つのタイプの薄膜形状の初期パラメータ（液滴の高さ b_0 、高分子濃度 ϕ_0 、ゲル化濃度 ϕ_g ）依存性を示す数値計算結果。濃度拡散が無い場合（上）と有限の場合（下）。実線は拡散が無い場合の理論的に得られた相境界。

系に対し、ゲル化を考慮したモデルを提案し、理論的な考察を行った。乾燥後の薄膜形状に関する初期パラメータ依存性（図3）を明らかにし、実験で得られている結果と定性的に一致することを確認した。

② 液滴乾燥ダイナミクスの気液連成解析
蒸発速度は気相および溶液相の両方の状態により決まるので、液滴の乾燥過程では、両方の相のダイナミクスが結合している。さらに気相と溶液相の界面は時間とともに変化し、溶液相においてはゲル化を伴うので、乾燥のダイナミクスは非常に複雑である。我々は、この問題を気相における溶媒の拡散方程式と液相における移流拡散方程式および液滴形状変化の連成問題としてモデル化し、数値シミュレーションを行った。

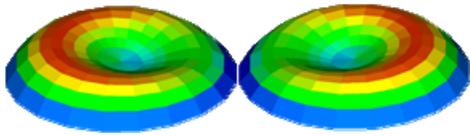


図4：2つの液滴の乾燥後の形状。

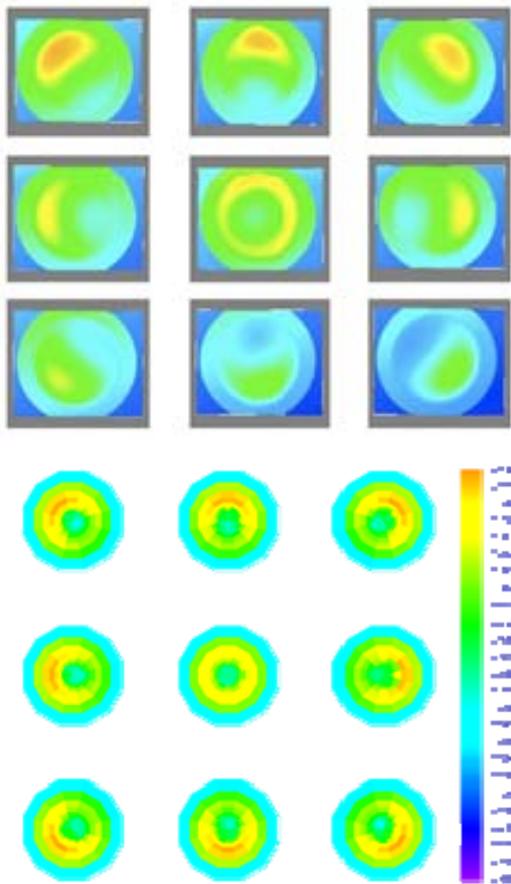


図5：9個の液滴の乾燥後の形状。実験（上）とシミュレーション（下）の比較。

図4に我々のシミュレーションによって得られた2つの液滴の乾燥後の形状を示す。このように複数の液滴の乾燥過程では、それぞれの液滴の蒸発速度に非対称性が生じ、それを反映して液滴の乾燥後の形状も非対称となる。このような非対称性は実験でも観察されており、シミュレーションの結果と定性的に一致している（図5）。このような拡散場を介した液滴間の干渉効果は、我々の連成解析によって初めて明らかにされたものであり、応用上重要な知見である。

③ 皮膜形成のモデル

溶媒の蒸発速度が溶質の拡散に比べて速い場合には、液体表面にゲル状の薄い膜（スキン）が形成される。この現象に対して、協同拡散の概念を用いて簡単な理論的考察を行い、スキンが形成されるための条件を明らかにした。また、溶液相のゲル化による弾性効果を考慮し、気相のダイナミクスと結合させることにより、溶媒の蒸発速度が弾性効果によって大きく減少することを示した。これは実験によっても確認されている。

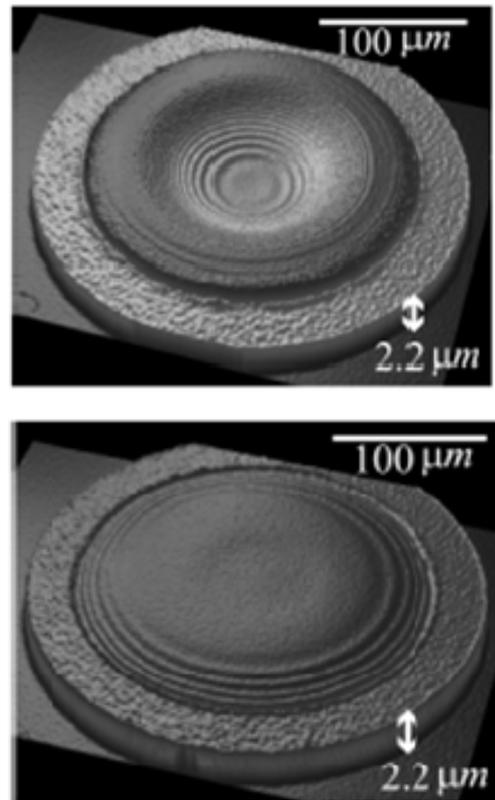


図6：光干渉顕微鏡を用いて得られた円形の隔壁をもった基板上的での高分子溶液の乾燥後の表面形状。初期濃度 10%、初期体積 750pL のポリスチレン溶液を界面活性剤添加無しで乾燥させた場合（上）と界面活性剤 0.05% 添加した場合（下）との比較。

(3) 薄膜形状のコントロール

高分子液滴の乾燥過程においては、液滴内部に生じる外向きの流れによって溶質が輸送されるため、乾燥後に形成される薄膜の厚さに不均一を生じる。工学応用上、このような不均一は好ましくなく、薄膜形状の制御が求められている。我々は、液滴に微量の界面活性剤を添加し、マランゴニ効果によって外向きの流れを相殺することで、薄膜形状の制御が可能であることを示した(図6)。また、乾燥後の(膜厚が不均一な)薄膜を溶媒蒸気にさらし、溶質の再流動化を惹き起こすことによって、膜厚を均一にする方法を提案した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計28件)

- ① Tadashi Kajiya, Wataru Kobayashi, Tohru Okuzono, and Masao Doi, “Controlling Profiles of Polymer Dots by Switching between Evaporation and Condensation,” *Langmuir*, Vol. 26, 10429-10432 (2010), 査読有.
- ② Masaru Kobayashi, Masato Makino, Tohru Okuzono, and Masao Doi, “Interference Effects in the Drying of Polymer Droplets on Substrate,” *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 79, 044802-1 - 044802-6 (2010), 査読有.
- ③ Tohru Okuzono, Masaru Kobayashi, and Masao Doi, “Final Shape of a Drying Thin Film,” *Phys. Rev. E*, Vol. 80, 021603-1 - 021603-11 (2009), 査読有.
- ④ Youngki Jung, Tadashi Kajiya, Tatsuya Yamaue and Masao Doi, “Film Formation Kinetics in the Drying Process of Polymer Solution Enclosed by Bank,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 48, 31502-31508 (2009), 査読有.
- ⑤ Tohru Okuzono, Kin'ya Ozawa, and Masao Doi, “Simple Model of Skin Formation Caused by Solvent Evaporation in Polymer Solutions,” *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 97, 136103-1 - 136103-4 (2006), 査読有.

[学会発表] (計124件)

- ① Masao Doi, “Study of Skin Formation in Drying Polymer Solutions,” 21st IUPAC International Conference on Chemical

Thermodynamics ICCT-2010 (Aug. 1-6, 2010), Tsukuba, Japan.

- ② Tohru Okuzono, Naoto Aoki, Tadashi Kajiya, and Masao Doi, “Effects of Gelation on Solvent Evaporation in Drying Processes of Polymer Solutions,” International Soft Matter Conference 2010 (Jul. 5-8, 2010), Granada, Spain.

- ③ Masao Doi, “Modeling the Drying Process of a Droplet of Polymer Solution on a Substrate,” Juelich Soft Matter Days 2009 (Nov. 10-13, 2009), Bonn, Germany.

- ④ Tohru Okuzono, Masaki Oshikawa, and Masao Doi, “Dynamics of Drying Processes in Polymer Solutions,” International Soft Matter Conference 2007, (Oct. 1-4, 2007), Aachen, Germany.

- ⑤ Masao Doi, “Drying process of polymer solutions,” Newton Institute Workshop, The Dynamics of Complex Fluids (Oct. 1-6, 2006), Cambridge, UK.

[図書] (計1件)

土井正男、岩波書店、ソフトマター物理学入門、2010、275

[その他]

ホームページ等

<http://rheo.t.u-tokyo.ac.jp/modules/Top/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

土井 正男 (DOI MASAO)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号：70087104

(2) 研究分担者

奥蘭 透 (OKUZONO TOHRU)

名古屋市立大学・大学院薬学研究科・准教授

研究者番号：10314725

(3) 連携研究者

山口 哲生 (YAMAGUCHI TETSUO)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号：20466783