

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810049

研究課題名(和文)局所エネルギー入力による液滴乾燥パターンの制御

研究課題名(英文)Control of the drying pattern of colloid dispersion by a local energy injection

研究代表者

向井 貞篤 (Mukai, Sada-atsu)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30371735

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：非平衡過程において形成される散逸構造は多様な形態を示すことから、新規材料構築の手法として、近年注目されている。本研究では、基板上でコロイド分散液が乾燥する際に現れるパターン形成(コーヒーリング効果)に着目し、基板の性質や光刺激を与えることで内部の散逸構造(流れ)を制御し、特徴的な微粒子配列や、分布のある高分子薄膜の形成を行った。また分散粒子のサイズによる乾燥パターンの変化についても検討した。

研究成果の概要(英文)：Dissipative structures which are emerged under non-equilibrium process have a wide diversity of morphology. Recently, such dissipative structures are used for the method to prepare novel structured materials. In this study, we adopted a coffee ring effect, which was a ring-like deposit remained after evaporation of particle dispersion, and attempted to prepare particle-integrated structure. By changing the evaporation condition, and by applying the external energy input, we controlled the water flow in a droplet of particle dispersion. We discussed the particle size dependence of the drying patterns. In addition, we prepared ring-like structures into which nano-scale gel particles integrate. The method has a potential for preparing nanoparticle-integration materials in various fields.

研究分野：ソフトマターの物理

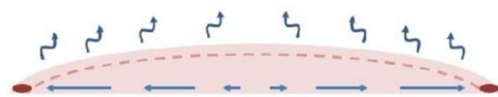
キーワード：コロイド分散液 パターン形成 散逸構造

1. 研究開始当初の背景

近年のナノテクノロジーの発展により、様々なナノ/マイクロ粒子の調整法が確立され、機能を有するナノ粒子も多く開発されている。このような流れの中で、微粒子を操作し、構造を構築する技術の重要性は、ますます高まっている。構造を構築するうえで最も基本的な技術は、“並べる”ことである。しかし、粒子を1つ1つ操作し並べることは現実的ではないため、自己組織化を利用するという戦略が、しばしば用いられる。

例えば、コロイド分散液を基板上で乾燥させると、リング上の沈殿パターンが現れる。これはコーヒーリング効果と呼ばれており、我々の日常生活の中でもよく見られる現象である。この現象は技術的にも重要であり、インクの乾燥、高分子薄膜の形成、微粒子の集積など、多くの応用分野に関連している。

この現象は非常に身近であるにもかかわらず、理論的な説明がなされたのは1997年と、比較的最近である[1]。そのメカニズムは以下の通りである。液体の蒸発が進むと体積が減り、接触線(基板と液滴と空気が接触する3重線、液滴の縁)が後退し、液滴は収縮しようとする。ところが、接触線がピン留めされて動かない場合、接触線付近に液体を送り込むために液滴の中心から周辺に向かう流れが発生する。この流れが、液滴内部に分散している粒子を周辺部に運び、リング状の



微粒子の流れ

図1 基板上で蒸発する液滴内部に発生する流れ

パターンを形成する(図1)。

接触線のピン留めの条件などは、現在でも十分に明らかにはされていないが、液体と基板の間の接触角が小さい時はピン留めが起こり、接触角が大きいときは、接触線は後退して液滴は相似的に収縮することが報告されている[2]。コーヒーリング現象は、一見単純であるが、界面張力による流動、基板と液界面の滑り、接触線の運動とピン留め、気液界面における粘性の増加、高分子の場合にはゲル化など、多くの要因が絡み合った複雑な現象である[3]。そこで我々は、液滴を乾燥させる際の種々の条件(基板の性質、境界条件)や、粒子の性質、外部からのエネルギー注入により内部の流れを制御し、得られる薄膜パターンを変化させることを発想した。

2. 研究の目的

本研究では、液滴の乾燥という非平衡過程において、境界条件、組成変化、外部からのエネルギーを与えることで、系が形成する散逸構造を制御するというアプローチを提案し、新規な構造を有する材料の創製を目的とする。

3. 研究の方法

基板上でコロイド分散液が乾燥する際に現れるパターン形成(コーヒーリング現象)において、基板の性質や光刺激を与えることで内部の散逸構造(流れ)を制御し、特徴的な微粒子配列、高分子薄膜の形成を行った。

まずはモデル微粒子としてポリスチレンラテックス(PS)粒子を用い、その分散液をカバーガラス上に滴下し、種々の条件を変化させることで、得られる乾燥パターンの制御を試みた。また性質の異なる粒子としてサイズの大きなシリカ粒子を用い、得られる乾燥パターンの変化を検討した。

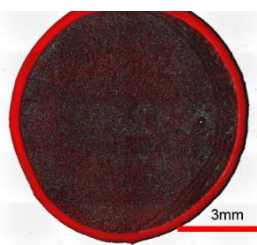
さらにモデル微粒子に代わり、疎水化プルラン(CHP)が水中で自発的に形成するナノゲルを利用して、ナノゲルが集積して形成するゲル材料の構造制御を行った。

4. 研究成果

まずは液滴を滴下する基板の親水・疎水性を制御することで、得られる乾燥パターンがどのように変化するかを検討した。直径1 μ mのPS粒子を超純水に分散させ(0.09 vol%)、カバーガラス上に100 μ l滴下し乾燥させた。空気の流れや湿度変化の影響を減らすため、乾燥は蓋をした100のガラスシャーレ内で行った。ガラスはエタノールで洗浄しただけのもの、プラズマ表面処理により親水性を高めたものを用いた。乾燥パターンの形状は、単純な目視、および倒立型光学顕微鏡を用いて観察した。親水化したガラスの場合、ガラス面上への滴下の時点で分散液が薄く大きく広がり、接触線が長くなった。さらにピン留め効果により乾燥中も接触線がほとんど後退しないことから、全体的な粒子の密度が低くなった。また接触角が小さいことから、接触線近傍では液膜が薄く、多重積層構造をとりにくくなった。これらの要因により、幅が狭く単層な構造が形成された。形成される乾燥パターンを新規材料の構造形成手法として利用するためには、層の厚さや幅の制御が重要であり、広い面積にわたって均質な構造を形成する必要がある。このモデル粒子を用いた検討により、多重の積層構造の形成を抑えるためには、基板を親水化し、液膜を薄

くすることが効果的であることが分かったが、親水基板に滴下した液滴の接触線は不規則な形状を取りやすく、整った円形の乾燥パターンを形成することはできなかった。

サイズと比重が異なる粒子について、得られる乾燥パターンの違いを検討した。直径 $10\ \mu\text{m}$ のシリカ粒子と、直径 $1\ \mu\text{m}$ の赤色蛍光付 PS 粒子のそれぞれの分散液または混合液を、洗浄したカバーガラス上に $100\ \mu\text{l}$ 滴下し、蓋をした 100 のガラスシャーレ内で乾燥させた後、顕微鏡観察した。シリカ粒子単独では特徴的な分布を示すことなく、一様な分布が得られた。これはシリカの比重が大きいため、そのまま均一に沈殿したと考えられる。一方で、PS ビーズ単独では、コーヒーリング現象により粒子が液滴の端に集まった。シリカ粒子と赤色蛍光 PS 粒子の混合系では、それぞれが単独の場合と同じ挙動を示し、一様なシリカ粒子分布と、リング状の PS 粒子分布を得た(図 2)。



シリコンゴムシートを用いて乾燥時の液

図 2 シリカ粒子 ($d = 10\ \mu\text{m}$) と PS 粒子 ($d = 1\ \mu\text{m}$) の混合分散液から得られた乾燥パターン。位相差像(シリカ粒子)と蛍光像(PS 粒子)の重ね合わせ。

滴内の流れを変化させる試みを行った。厚さ $1\ \text{mm}$ のシリコンシートに直径 $10\ \text{mm}$ の穴を開けたものをカバーガラスに貼り付け、その内部を粒子分散液で満たし、蓋をした 100 のガラスシャーレ内で乾燥させた。粒子としては、直径 $10\ \mu\text{m}$ のシリカ粒子と、直径 $1\ \mu\text{m}$ の赤色蛍光付 PS 粒子を用いた。シリカ粒子は、シリコンゴムシートを用いない場合と同様に一様な乾燥パターンを形成した。一方で、赤色蛍光付 PS 粒子は、シリコンゴムシートを用いることで、比較的中央に集まる傾向が見られた。また両者の混合分散液でも、同様の粒子の分布が得られた(図 3)。PS 粒子が中心に集まった理由は、液滴の端からの蒸発が抑制され、液滴の中心に向かう対流ができたためだと考えられる(図 4)。PS 粒子のパターンは不規則な形状を改善するには、乾燥時の温度・湿度等の制御が必要だと考えられ

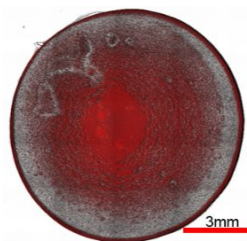


図 3 液滴境界をシリコンシートで制限した場合に、シリカ粒子 ($d = 10\ \mu\text{m}$) と PS 粒子 ($d = 1\ \mu\text{m}$) の混合分散液から得られる乾燥パターン。位相差像(シリカ粒子)と蛍光像(PS 粒子)の重ね合わせ。



図 4 シリコンシートが液滴境界に与える影響。

る。

高い拡張性を有する集光レーザー光学系を倒立顕微鏡に組み込み、レーザートラップ装置を構築した。本装置を用い、液滴乾燥時にレーザーを液滴内部に照射すると、発生する流れの速さや方向が変化することが確認できた。得られる乾燥パターンにも変化が見られたが、結果が安定せず、種々の条件検討が必要であることが分かった。

モデル微粒子に代わり、疎水化プルラン(CHP)が水中で自発的に形成するナノスケールのゲル微粒子“ナノゲル”を用い、ナノゲル集積構造制御を試みた。ローダミンと反応性基を修飾した CHP(CHPOA-Rh) 末端に反応性基をもつ 4 本鎖ポリエチレングリコール(PEGOA)、光反応開始剤(IRGACURE2959)の混合液をプレゲル溶液とし、CHPOA-Rh と PEGOA のアクリロイル基が 5:1 となるように CHPOA-Rh ($30\ \text{mg/ml}$) $60\ \mu\text{l}$ 、PEGOA ($34.96\ \text{mg/ml}$) $30\ \mu\text{l}$ を混合し、さらに光架橋開始剤として IRGACURE2959 ($5\ \text{mg/ml}$) $30\ \mu\text{l}$ を加えた。波長 $365\ \text{nm}$ の UV 光を照射することで、ゲル化反応を行った。

まずは UV 光を照射せず、架橋反応が起こらない場合の乾燥パターンを観察した。プレゲル溶液をスライドガラスに巻きつけた疎水的なテフロンフィルター上に $10\ \mu\text{l}$ 滴下し、蓋をした 100 のガラスシャーレ内で、乾燥するまで室温で静置した。乾燥膜に反りがあるため、取り出した乾燥膜を 2 枚のカバーガラスではさみ、顕微鏡観察を行った。得られた乾燥膜には細かな模様が現れたものの、大きなパターンは現れず、均質な構造であった(図 5)。

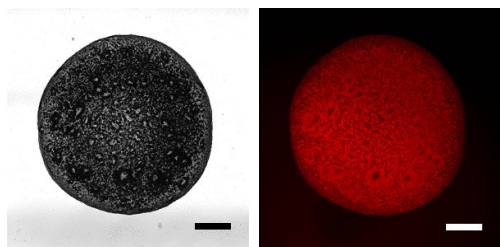


図 5 UV 照射を行わない場合の CHPOA/PEGOA の乾燥パターン。

続いて同じ組成 (CHPOA-Rh, PEGOA, IRGACURE2959) のプレゲル溶液を、スライドガラスに巻きつけたテフロンフィルターに 10 μ L 滴下し、蓋をした 100 のガラスシャーレ内に室温で一定時間放置した後、UV 光を 15 分間照射した。UV 光照射後、再び室温で乾燥させ、取り出した乾燥膜を 2 枚のカバーガラスではさみ、顕微鏡観察を行った。UV 光照射までの時間により、濃淡の差が見られたが、CHP がリング状に集積した構造が観察された (図 6)。

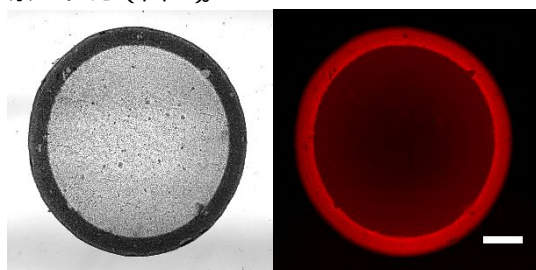


図 6 プレゲル滴下 1 時間後に UV 光照射を行った場合の CHPOA/PEGOA の乾燥パターン。

得られた乾燥フィルムの表面形状を、3D レーザー顕微鏡を用いて観察したところ、中央が盛り上がった形状をしていることが明らかとなった (図 7)。これは、CHP ナノゲル間の架橋が起こりある程度の大きさまで成長した粒子が、液滴内部の流れにより端へと運ばれそこで集積する一方で、中央部分には PEG 成分が残り、フィルムを形成したものと考えられる。

以上、高分子 2 成分混合系の乾燥膜形成において、架橋反応とコーヒーリング現象を利用することで、それぞれの成分に分離した構造を形成できることを示した。組成や UV 光照射のタイミング・時間の他、基板の性質や形状、局所的な光刺激により液滴内部の流れを変化させることにより、さらに高度な粒子集積構造を形成することが可能になると考えられる。

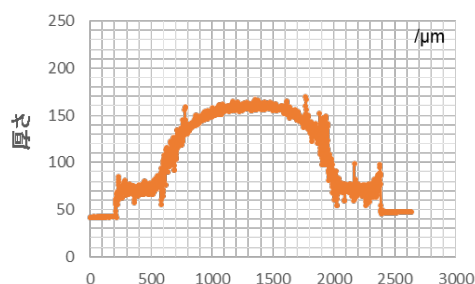
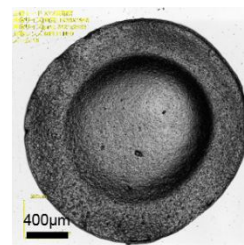


図 7 UV 照射を行った場合の CHPOA/PEGOA の乾燥パターンの 3D レーザー顕微鏡像 (上) とその断面形状プロファイル (下)。

< 引用文献 >

- [1] Deegan et. al., *Nature*, **389**, 827 (1997).
- [2] Yunker et. al., *Nature*, **476**, 308 (2011).
- [3] T. Kajiyama, D. Kaneko, and M. Doi, *Langmuir*, 2008, **24**, 12369-12374.

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)

[学会発表](計 3 件)

向井貞篤・橋本良秀・田原義朗・澤田晋一・秋吉一成, 非平衡状態を利用したコロイド分散液の乾燥パターン制御, 第 63 回高分子学会年会, 2014 年 5 月 28 日, 名古屋国際会議場 (愛知県・名古屋市)

向井貞篤・橋本良秀・田原義朗・澤田晋一・秋吉一成, 非平衡状態を利用したコロイド分散液の乾燥パターン制御, 第 65 回コロイドおよび界面化学討論会, 2014 年 9 月 5 日, 東京理科大学 (東京都・新宿区).

向井貞篤・橋本良秀・田原義朗・澤田晋一・秋吉一成, 非平衡状態を利用したコロイド分散液の乾燥パターン制御, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 2014 年 9 月 8 日, 中部大学 (愛知県・春日井市).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

向井 貞篤 (MUKAI, Sada-atsu)

研究者番号: 30371735