

論文の内容の要旨

題目: "Dynamics of the Drying Process of Polymer Solution Droplets"

(和訳: 「高分子溶液の液滴乾燥過程のダイナミクス」)

氏名: 梶谷 忠志

(緒言)

本研究は複雑流体(高分子溶液、コロイド分散液等)の乾燥現象、特に基板上に滴下された微小な高分子液滴の乾燥現象に関するものである。

筆者が微小高分子液滴の乾燥、薄膜形成過程に注目した背景として、インクジェットプリンティング技術が挙げられる。インクジェット技術は一般的には紙やフィルム等への印刷に用いられる技術であるが、近年、インクジェットプリンティングを用いた機能性高分子の散布(マッピング)が、有機 EL ディスプレイや有機トランジスタ等のデバイス作成に応用の可能性を見出されている[1]。また、再生医療工学の分野においても、生体高分子のマッピングによる人工細胞や人口骨格の創生等[2,3]、インクジェット技術は次世代の重要な技術になるとして、注目されている。

これらの技術の実現の為には、ナノメートルスケール、液量にしてピコリットルオーダーでの液滴乾燥、成膜過程の詳細な解析、及び精密な制御が必要とされる。著者は高分子液滴の乾燥過程において内部に生じるダイナミクスを実験的手法により正確に捉え、物理モデルを構築すること、及びそれを元にした乾燥過程制御法の考案を目指した。

(研究背景及び問題点)

液滴の乾燥に関する先駆的な研究としては、Deegan 等によるコロイド分散液を用いた研究が挙げられる[4]。彼等の研究は、テーブル上に出来るコーヒーの染みの様に、液滴の乾燥後、中の物質が液滴の端に集中して堆積し、リング状の薄膜を作るメカニズムを明らかにしたものである。彼等は液滴の接触線(液滴-気相-基板、三相の境界線)が乾燥の最初から最後まで動かない(ピンニング)ことに注目し、接触線近傍での溶媒蒸発速度の急激な上昇と、接触線近傍に堆積した溶質による接触線のピンニングという2つの現象の共存により、液滴中心より端へ向かう流れ(外向流)が駆動され、物質を輸送することを明らかにした。コロイド粒子の様に液滴中に分散する物質のサイズが大きい場合、本現象は支配的となり、多くのケースでリング状薄膜の形成が観測されている。

これに対し、高分子溶液では、一分子辺りのサイズがコロイド系に比べ遥かに小さい故に、現象はより複雑なものとなる。例えば、De Gans 等により報告された、高疎水性基板上では高分子液滴がリング状ではなく、中心に窪みを持つドット状薄膜を形成するという現象[5]等、接触線のピンニングが支配的とはならないケースが存在する。また、分子のサイズが小さい為、コロイドのケースのように光学的測定により乾燥に伴う液滴中高分子の輸送を直接観測出来ないことも研究を困難に

している。この為、これまでは主に乾燥後の薄膜形状を数値シミュレーションと比較し、間接的に評価するという手法が取られてきた。

(研究目的)

研究背景、問題点を踏まえ、筆者が本論文の研究で目指したのは以下の3点である。

- (1) 液滴乾燥中の高分子輸送を直接評価する実験的手法の構築。
- (2) 接触線のピンニングが支配的とならないケースに関する、ダイナミクスの追跡。
- (3) 乾燥過程を制御する手法の考案。

(1) 蛍光測定を用いた液滴中濃度場の動的可視化

本研究は蛍光測定と液滴形状測定を組み合わせた測定機構により、液滴乾燥中の高分子濃度場の動的変化を直接評価する手法の実現を目指したものである。溶質高分子としては、スチレン単量体と微量蛍光分子(アクリルアミドフルオレセイン)との共重合により合成した、蛍光ポリスチレンを用いた。この蛍光

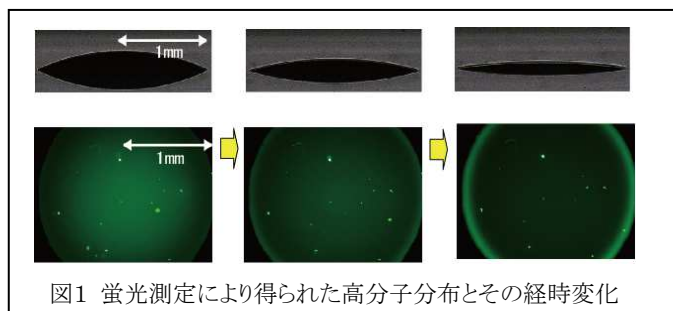


図1 蛍光測定により得られた高分子分布とその経時変化

ポリスチレンを溶質—アニソールを溶媒とした液滴を基板上に滴下し、乾燥過程を液滴下部から倒立蛍光顕微鏡により測定することで、図5下図に示す様に、溶質高分子の分布が蛍光強度の分布として得られた。

同時に CCD カメラを用いて液滴の側面形状を測定し(図5上図)、蛍光強度分布を各位置の高さで校正することにより、液滴中の高分子濃度場、及びその時間変化を得た。濃度分布の経時変化より、内部に生じる流動の特徴的速度を求めることにも成功した。奥蘭透氏等による数値シミュレーションとの比較の結果、理論モデルと実験データ整合性も確認された。

本研究は乾燥液滴中の高分子輸送を直接評価した世界初の研究であり、本論文の他、Langmuir 誌に掲載、及び国際会議 The 7th Liquid Matter Conference に於いても報告している。

(2) 水を溶媒とする高分子液滴が見せる接触線後退のダイナミクス

本研究は2008年4月21日~7月16日フランスのESPCI(工業物理化学研究機構)に滞在し、Francois Lequeux 教授のグループと共同で行ったものである。

筆者は水—ポリジメチルアクリルアミド(PDMA)液滴の乾燥過程において、接触線が特殊な挙動を示すことを発見し、メカニズムの解明を試みた。

・観測された特殊な接触線挙動・・・図2(a)に示すように、水—PDMA 液滴では、乾燥の初期にピンニングは解け、以後乾燥の最後まで接触線は

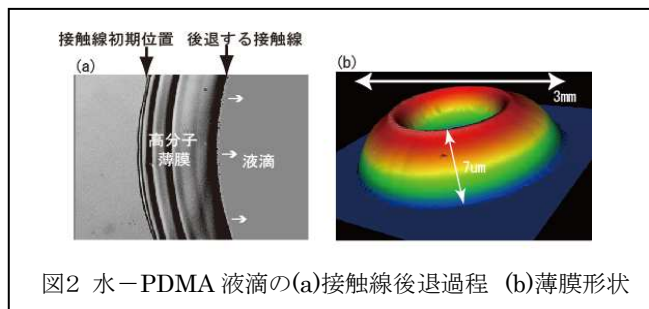


図2 水—PDMA 液滴の(a)接触線後退過程 (b)薄膜形状

後退を続ける。一方で、接触線は後退しながら、薄い高分子の膜を常にその跡に残す。乾燥後にはリング状ではなく、多くの高分子が内側に分布した火山状薄膜が作られる(図2(b))。

・接触線の挙動を説明する物理モデル・・・一般的な高分子溶液と異なり、本系では溶液の表面張力が高分子濃度に対し負の依存性を持つ。乾燥に伴い、接触線近傍の高分子濃度は液滴内部に比べ高くなるが、この濃度勾配により液滴の端から内側に向かって表面張力の勾配(マランゴニ力)が生じる。これが推進力となり、接触線は後退を始める。他方、接触線直近の高濃度領域は非常に大きな粘性を持つ為、一部が後退出来ず薄膜として残される。

本研究はマランゴニ力が接触線のピンニングを解き、より均一な膜厚の成膜を可能にする機構であることを示唆したものであり、本論文の他、Langmuir 誌に掲載、及び国際会議 de Gennes Discussion Conference に於いて報告している。

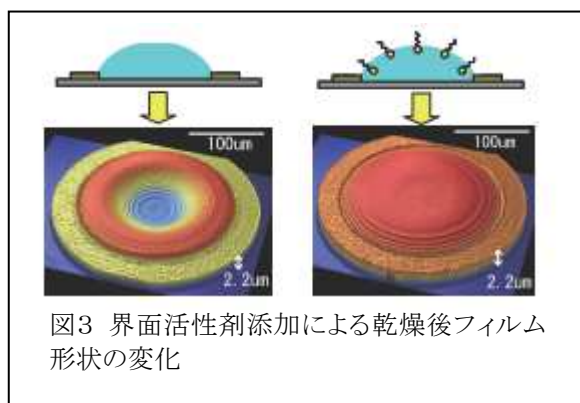
(3) 界面活性剤添加による液滴内マランゴニ流の駆動と薄膜形状制御

本研究は研究(2)から示唆を得たものであり、任意の高分子溶液系でマランゴニ流を発生させ、乾燥後に均一な膜厚をもつ薄膜を形成することを目指したものである。マランゴニ流を任意の高分子溶液で実現するには、溶質高分子とは別に表面張力が濃度に対し負の依存性を持つ物質を溶液中に微量添加することで達成できると考えられる。そのような物質として考えられるのが界面活性剤である。添加された界面活性剤は乾燥中、外向流により端部へと輸送されるが、その際生じた濃度勾配が液滴中心に向かったマランゴニ力を引き起こす。マランゴニ力に伴うマランゴニ流が外向流を抑制する期待出来る。

筆者は高分子溶液(溶質:ポリスチレン, 溶媒:ジプロピレングリコールメチルエチルアセテート)に微量界面活性剤(DIC社製フッ素系界面活性剤:F470, F489)を添加し、液滴乾燥、薄膜形成過程の変化を追った。本実験では現象の単純化の為、バンク構造を用いて接触線の運動を拘束している。

図3に得られたフィルム形状(高分子濃度10%, 駆量750p1)を示す。界面活性剤を添加しない場合、外向流により高分子は端部へと輸送され、フィルム形状がリング状となるのに対し、界面活性剤を添加した場合、より多くの高分子が中心近傍に分布し、全体として形状がフラットに変化していることが見て取れる。初期濃度、初期堆積、溶媒の種類等をコントロールパラメータとして同様に実験を行った結果、フィルムの平滑化(レベリング効果)は普遍的に得られることが分かった。また、マランゴニ力存在下でのストークス方程式の次元解析により、少量の界面活性剤添加がレベリング効果を起こすのに十分であるという示唆も得られた。

本実験の結果は、界面活性剤の添加によるマランゴニ流の発生が、インクジェット技術等



の応用において、フィルム形状を制御する有用な手段となることを示唆するものであり、本論文の他、*The Journal of Physical Chemistry B* 誌に掲載、及び国際会議The 1st FAPS Polymer Congressに於いて報告している。

以上の3研究の他、筆者は乾燥後の高分子薄膜を溶媒蒸気にさらし再流動化させることで、薄膜形状を成型することが出来るという示唆も実験から得ている。本論文では、この実験結果、及び考察に関しても述べる。

参考文献

- [1] H. Siringhaus et al., *Science* 290, 2123 (2000)
- [2] 中村真人「バイオ・プリンティングプロジェクト」
- [3] 鄭雄一「インクジェットプリンターによるカスタムメイドインプラント」
- [4] R. D. Deegan, et al., *Nature* 389, 827 (1997)
- [5] B. J. de Gans, et al. *Langmuir* 20, 7789 (2004)