

高分子溶液の微小流動におけるレオロジー

東京大学大学院工学系研究科・教授 土井 正男

成果概要

固体基板上的高分子溶液の乾燥現象に関して以下のような理論および実験的研究を行った。(i) 溶媒蒸発が誘起する流動によって生じる溶質の堆積現象（コーヒーステイン現象）のモデル化とその理論解析を行い、乾燥後の堆積物の形状のパラメータ依存性を明らかにした。(ii) 界面活性剤を添加した系において、マランゴニ効果を利用した堆積物形状の制御可能性を実験的に示した。(iii) 速い蒸発によって形成されるゲル状皮膜の厚さを電場ピックアップ法により測定するための予備的な実験を行った。

1. 乾燥後の堆積物形状に関するモデルと解析[1]

平らな固体基板上で揮発性の溶媒と不揮発性の溶質からなる溶液を乾燥させると、乾燥後には高濃度の溶液あるいは固体状の堆積物が残る。特に溶液が液滴状でその接触線が固定されている場合、溶媒蒸発が誘起する流動場により溶質が接触線近傍に輸送され、乾燥後の堆積物の形状は、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[2]。通常、このような物質輸送は流速場を記述するストークス方程式と溶質濃度に関する移流拡散方程式および気液界面での条件によってきまる。ストークス方程式に対する潤滑近似を用い、基板に垂直な方向に一様な濃度場を仮定すれば、界面のプロファイルと濃度に関する2次元空間上における非線形偏微分方程式系が得られるが、それを解析的に解くことは困難である。

本研究では、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。乾燥後の堆積物の形状に関する初期パラメータ依存性（図1）を明らかにし、それが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。

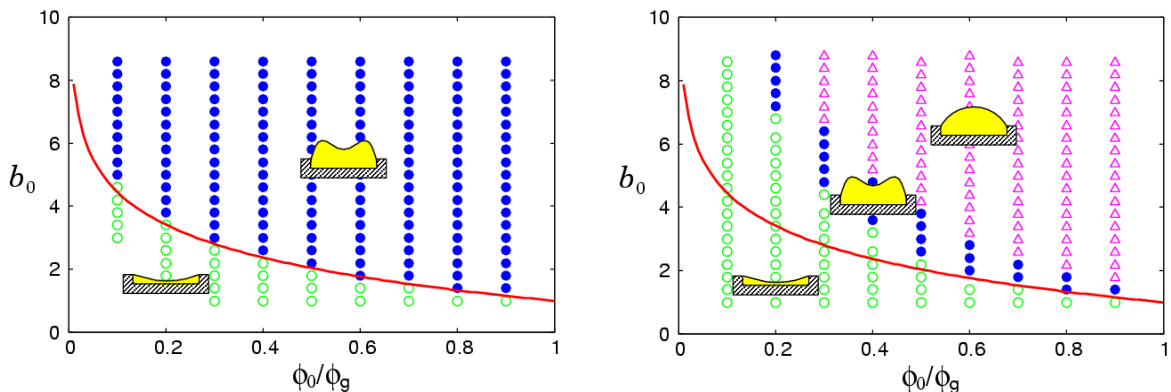


図1. 図中に示した3つのタイプの乾燥後形状の初期パラメータ（液滴の高さ b_0 、高分子濃度 ϕ_0 、ゲル化濃度 ϕ_g ）依存性を示す数値計算結果。濃度拡散が無い場合（左）と有限の場合（右）。実線は拡散が無い場合の理論的に得られた相境界[1]。

2. マランゴニ効果を利用した堆積物の形状制御[3]

接触線が固定された高分子液滴の乾燥過程においては、上記のように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、コーヒーステインと呼ばれるリング状の堆積物が生じる。工学的な応用においては、このような乾燥後の膜厚の不均一は好ましくなく、乾燥後形状の制御が求められている。尚、接触線が固定されていない場合の液滴の乾燥過程における接触線のダイナミクスは複雑で、興味深い現象も観察されている[4]。しかし、以下の実験では接触線の移動に伴う複雑さを避けるために、基板上に隔壁を設け、接触線を固定した。

本研究では、液滴に微量の界面活性剤を添加し、マランゴニ効果（界面張力の勾配が流れを惹き起す効果）によって外向きの流れを相殺することで、乾燥後の堆積物の形状制御を試みた。図2は円形の隔壁をもつ基板上で10%のポリスチレン溶液を乾燥させた後の表面形状を光干渉顕微鏡によって観察した結果である。界面活性剤を加えなかった場合（左）に比べ、僅かな界面活性剤の添加により平滑な表面形状（右）が得られることがわかる。この結果は、界面活性剤の添加が乾燥後の膜形状の制御に有効であることを示している。

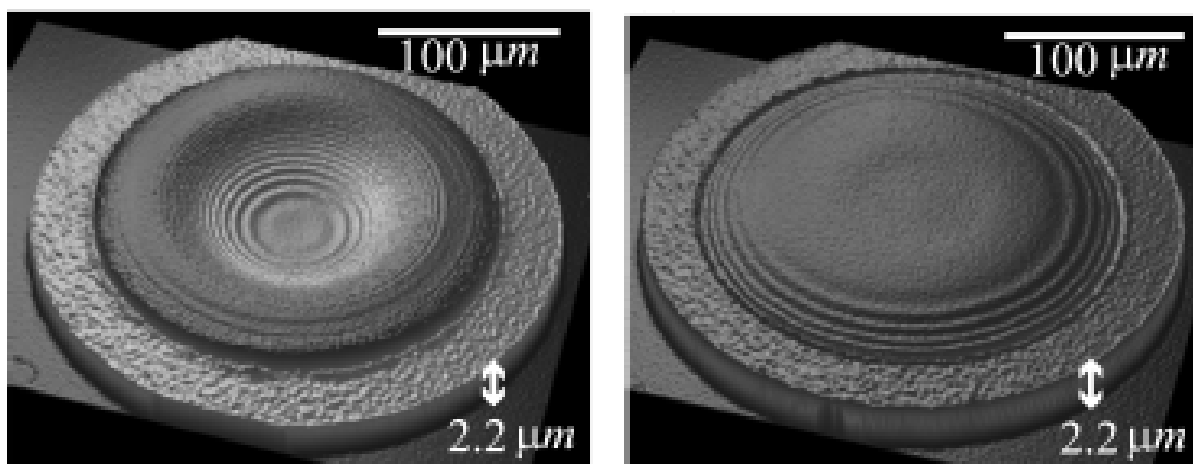


図2. 光干渉顕微鏡を用いて得られた円形の隔壁をもった基板上での高分子溶液の乾燥後の表面形状[3]。初期濃度 10%、初期体積 750pL のポリスチレン溶液を界面活性剤添加無しで乾燥させた場合（左）と界面活性剤 0.05% 添加した場合（右）との比較。

<参考文献>

- [1] T. Okuzono, M. Kobayashi, and M. Doi, *Phys. Rev. E* **80**, 021603 (2009).
- [2] Y. Jung, T. Kajiyama, T. Yamaue, and M. Doi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 031502 (2009).
- [3] T. Kajiyama, W. Kobayashi, T. Okuzono, and M. Doi, *J. Phys. Chem. B* **113**, 15460 (2009).
- [4] T. Kajiyama, C. Monteux, T. Narita, F. Lequeux, and M. Doi, *Langmuir* **25**, 6934 (2009).