

2021 年度 学位論文 (博士)

水の蒸発による圧縮下での
粒子充填および界面変形

**Packing of particles and deformation of interfaces
under compression induced by water evaporation**

東京農工大学

生物システム応用科学府

学籍番号: 19701101

安倍 紘平

目次

第 1 章 序論.....	1
1.1 背景 2	
1.1.1 熱力学と速度論; 1.1.2 ミクロスケールでの構造制御; 1.1.3 微粒子を含んだ液体の乾燥プロセス—乾燥を利用した構造形成—	
1.2 本研究における課題 7	
1.2.1 粒子分散液の乾燥; 1.2.2 粒子安定化エマルジョンの乾燥	
1.3 研究目的 11	
第 2 章 気液界面のスケールと膜形成に必要な乾燥 flux.....	12
2.1 研究背景 13	
2.1.1 粒子分散液の乾燥による膜形成過程と水の乾燥 flux; 2.1.2 研究目的	
2.2 実験方法 15	
2.3 実験結果 17	
2.3.1 一方向乾燥セルの経時変化と画像解析; 2.3.2 界面積のスケールと乾燥 flux; 2.3.3 粒子膜形成過程の時間変化; 2.3.4 分散液の粒子初期濃度 φ_0 , 乾燥 flux と膜形成過程	
2.4 考察 23	
2.4.1 膜形成過程の律速段階; 2.4.2 乾燥 flux J と乾燥界面積 WH —スケールリング則による理解—; 2.4.3 乾燥 flux J と乾燥界面積 WH —気液界面積に形成するメニスカスの影響—; 2.4.4 粒子充填率の時間変化; 2.4.5 粒子膜形成に必要な乾燥 flux の閾値	
2.5 結言 30	
第 3 章 気液界面および分散液流れの方向が膜形状に及ぼす影響.....	31
3.1 研究背景 32	
3.1.1 粒子膜の形状制御; 3.1.2 研究目的	
3.2 実験方法 36	
3.3 実験結果 38	
3.3.1 観察画像と膜長さ, 膜角度の経時変化; 3.3.2 初期角度 θ_0 およびセル幅 W それぞれを変えたときの粒子膜成長過程; 3.3.3 セル内の蛍光粒子観察と蛍光粒子の軌跡	
3.4 考察 43	
3.4.1 なぜ粒子充填面の形状が垂直に変化していくのか?; 3.4.2 平均膜成長速度 $v_{r,av}$ と膜中央部の成長速度 v_c ; 3.4.3 膜上部/下部の成長速度差を記述するための数理モデル	
3.5 結言 51	
第 4 章 粒子安定化水滴の buckling と収縮の速度論.....	52
4.1 研究背景 53	
4.1.1 粒子安定化エマルジョンの乾燥プロセス; 4.1.2 油水界面の buckling と油水界面からの粒子脱離;	

4.1.3	研究目的	
4.2	実験方法	56
4.2.1	粒子安定化エマルションの作製;	4.2.2 分散水滴の乾燥実験
4.3	実験結果	58
4.3.1	エマルションの静置日数・静置温度と水滴乾燥形態との関係;	4.3.2 油膜の厚みと水滴 buckling の有無によって生じる乾燥速度の差
4.4	考察	64
4.4.1	静置期間で水滴乾燥形態の違いが生じるのはなぜか?;	4.4.2 粒子濡れ性と buckling との相関;
4.4.3	静置期間で濡れ性が変わる原因;	4.4.4 Mode 変化の静置温度依存性;
4.4.5	厚い油膜中での水滴乾燥の速度論—	一律速段階の特定と数理モデルによる定式化—;
4.4.6	水滴収縮形態の違いに起因する乾燥速度差—	薄い油膜の場合—;
4.4.7	薄い油膜中での球状収縮水滴の乾燥速度;	4.4.8 薄い油膜中での buckling 水滴の乾燥速度
4.5	結言	73

第5章 粒子安定化油滴の圧縮・変形と油水界面の液体性/固体性.....74

5.1	研究背景	75
5.1.1	粒子安定化エマルションの分散液滴合一;	5.1.2 粒子安定化エマルション内のイオン濃度による影響;
5.1.3	研究目的	
5.2	実験方法	79
5.2.1	粒子安定化エマルションの作製;	5.2.2 乾燥実験;
5.2.3	画像解析	
5.3	実験結果	83
5.3.1	NaCl 濃度を変えたときの水中での粒子状態および各 NaCl 濃度での分散油滴サイズ;	5.3.2 エマルション内 NaCl 濃度の違いによる変形度・合一度の変化
5.4	考察	89
5.4.1	NaCl 濃度を変えたときの圧縮油滴の変形・合一と液液界面の状態;	5.4.2 乾燥によって圧縮された油滴の変形・合一の定量化—
5.4.3	イオン濃度と粒子の分散/凝集状態;	5.4.4 粒子の分散/凝集状態と油水界面の“液体的/固体的”作用;
5.4.5	油滴の合一メカニズム;	5.4.6 エマルション作製後のイオン濃度調整が油滴合一・変形に与える影響
5.5	結言	94

第6章 総括.....95

Appendix A	各種パラメーターを変えたときの粒子膜形状変化	99
Appendix B	厚い油膜中での水分子拡散モデル	101
Appendix C	薄い油膜中で buckling 水滴が油膜内に沈む時間 t_{im} の概算	102
Appendix D	DLVO 理論に基づいた粒子間ポテンシャルの概算	103

参考文献 105

業績一覧 111

第 1 章 序論

1.1 背景

本論文では、水の蒸発に起因する圧縮下での粒子充填および界面変形について議論する。本章ではまず、産業での材料設計において速度過程を理解することの重要性と、ミクロスケールでの構造制御への需要が高まっていることに触れる。さらにそこから、速度過程の 1 つである水の蒸発に起因する構造形成へと焦点を絞る。蒸発中に起こる圧縮過程について、本研究で対象とする課題を述べる。

1.1.1 熱力学と速度論

私たちの暮らしの豊かさには、科学の発展が密接にかかわってきた。流体力学は飛行機や自動車技術の発展に貢献している。また量子力学は、レーザー技術や半導体技術の基盤となっている。しかし、革新的な技術開発がなされたとしても、その恩恵を多くの人々が享受できるようにならなくては意味がない。そのため、ある程度の質を維持しながら製品を大量生産するための方法論もまた進歩していった。この、スケールアップのための方法論において、もっとも重要な位置を占める学問が“熱力学”と“速度論”である。

熱力学はもともと蒸気機関の効率化を目指して興った学問だ¹⁾。しかし、熱力学から得られた知識は、化学反応をはじめとしたあらゆる自然現象へと拡張できることが明らかになった。熱力学が対象とするのは平衡状態だ。平衡状態を特定することで、ある現象が起こり“うる”かどうかを決めることができる。熱力学のわずか 4 つの法則で、あらゆる現象が進行する“可能性”を示してくれるというのは驚くべきことだ。

しかし、実際に身の回りで起こっている様々な現象は、熱力学だけでは解釈できない。熱力学は、その現象が進行する可能性があるかどうかを示してはくれるが、“実際にどう進むのか”は教えてくれない。山のある位置でボールを転がすことで例えると、熱力学は、これから進もうとしているルートが今いる位置より高い位置にあるか低い位置にあるかを教えてくれる。高い位置にあるルートには進めないが低い位置にあるルートには進める。しかしどのようなルートでボールが目標位置へ転がっていくのかはわからない。実際に転がしてみると、途中の斜面でボールが止まってしまうこともあるだろう。このような“実際にどう進むのか”を教えてくれるのが速度論だ。速度論で扱うのは非平衡状態である。私たちが目にする現象のほとんどは平衡状態ではなく、いつかは平衡状態になるかもしれない非平衡状態だ²⁾。たとえ変化がなく止まっているように見えても、熱力学的には不安定である場合が多い。このように、熱力学的には不安定な状態であっても速度過程をうまくコントロールすることで様々な非平衡状態を作り出すことができる。私たちの暮らしを豊かにしてきた製品の多くは、速度過程を制御することで得られている。

たとえば、化学反応をいかに速く進めるか、いかに副生成物ができるのを抑えるか、また、どこで反応を止めるか、などは産業における重要な課題である。化学反応の速度を制御するために温度を変えたり、触媒を添加したりする。添加する触媒の種類によっては、反応が進むルートを指定することもできる。

製造プロセスが直列に進行する場合、プロセスのなかで最も遅い速度過程がプロセス全体の速度を支配している。この過程を律速段階という。対象とする物質の生産速度を大きくするためには、律速段階がどこなのかを特定し、かつ律速段階の速度をいかに大きくするかが鍵となる。また、律速がどの段階なのかによって製品としての性能が変わってしまうこともあるため³⁻⁵⁾、律速段階の制御はプロセス速度と品質との両方を左右する重要な因子であるといえる。

1990 年代以降、コンピューターや携帯電話の普及により、資源などの“モノ”だけではなく、“情報”

の持つ価値が高まり始めた。このような情報化社会の進展によって、“より多くの情報を小型の物質内に集約する技術”が望まれるようになった。たとえば、紙の百科事典を持ち運ぶよりも、事典内の情報をすべて電子化し記憶媒体内に収めることで、持ち運びが容易になり、かつ得たい情報へ素早くピンポイントでアクセスできるようになった。このように、より小さい領域内で、より高い性能を発揮させるためには、マイクロなスケールで物質の構造を緻密にコントロールすることが必要となる。このマイクロスケールでの構造制御でも、プロセスの律速段階がどこなのかを特定することがきわめて重要だ^{6,7)}。これからのものづくりは、スケールアップだけではなく、“より緻密に、かつ大量に”製品を生産するにはどうすればよいかを考えなくてはならない。

1.1.2 ミクロスケールでの構造制御

産業製品の高性能化のためには、ナノ・マイクロスケールでの構造制御が欠かせない。1960年代以降、肉眼では観察が難しいスケールで規則的な配列を実現するという試みからナノテクノロジーの発展が始まった⁸⁾。21世紀以降では、カーボンナノチューブ (Carbon Nanotube, CNT)⁹⁾、ナノワイヤー¹⁰⁾ やナノ粒子¹¹⁻¹³⁾ の配列を制御する研究が進んでいる。このようなマイクロスケールでの材料設計においても、速度過程に対する十分な理解が重要だ。Chenらは、2種の異粒径粒子の構造体に遠心をかけることで構造体内部の粒子構造を操作することができることを示した¹⁴⁾。プロセスを加えることで、マイクロなスケールで物質がどう反応し、移動し、構造を造っていくのかを、メカニズムに基づいて緻密に紐解くことが、今後の産業の発展には不可欠である^{15,16)}。

そのなかでも特に、固体微粒子が関わる材料設計・構造制御はひととき注目すべきトピックの1つだ。固体微粒子は産業には欠かせない。電池の電極作製プロセス^{17,18)} や印刷工程¹⁹⁾ では固体粒子からなる膜 (Fig. 1.1a) を作ることで、製品としての機能性 (電気伝導性、色彩など) を発現させている。また、水と油のような液体と液体との界面に粒子を吸着させることで、化粧品に使われているようなエマルションを作製できる (Fig. 1.1b)²⁰⁻²²⁾。エマルションを界面活性剤ではなく粒子で安定化させることで、化粧効果の持続性増加や光沢性の付与などが期待できる²³⁾。また、気中の液滴を粒子で包み込んだ liquid marble というカプセルについても研究が進んでいる (Fig. 1.1c)²⁴⁻²⁷⁾。このように、固体粒子は膜を形成したり界面に吸着したりすることで、産業製品に機能性を付与している。

固体粒子からなる膜を形成させるのに簡易的な方法として、粒子を液中に分散させ、それを塗布し乾燥させるという手法がある²⁸⁾。粒子分散液をただ塗って乾燥させただけでもかかわらず、乾燥後の粒子膜の構造を観察してみると、わずか 100 nm 程度の微粒子が規則的に配列していることがわかる (Fig. 1.1a 右図)。しかし、乾燥も速度過程の一種である。乾燥速度や初期の条件によって、乾燥後の状態が大きく変わってしまうことがある²⁹⁻³¹⁾。

また、粒子で安定化させたエマルションを乾燥させるというプロセスも重要視され始めている。後述するように、粒子安定化エマルションを乾燥させることで、光遮断性のフィルム、ハニカム状の構造体や固体カプセルなど、多彩な機能性材料を作製できることが明らかになっている。以下の節で、粒子分散液や粒子安定化エマルションを乾燥させることによる構造形成プロセスについて、いくつかの研究例を述べる。

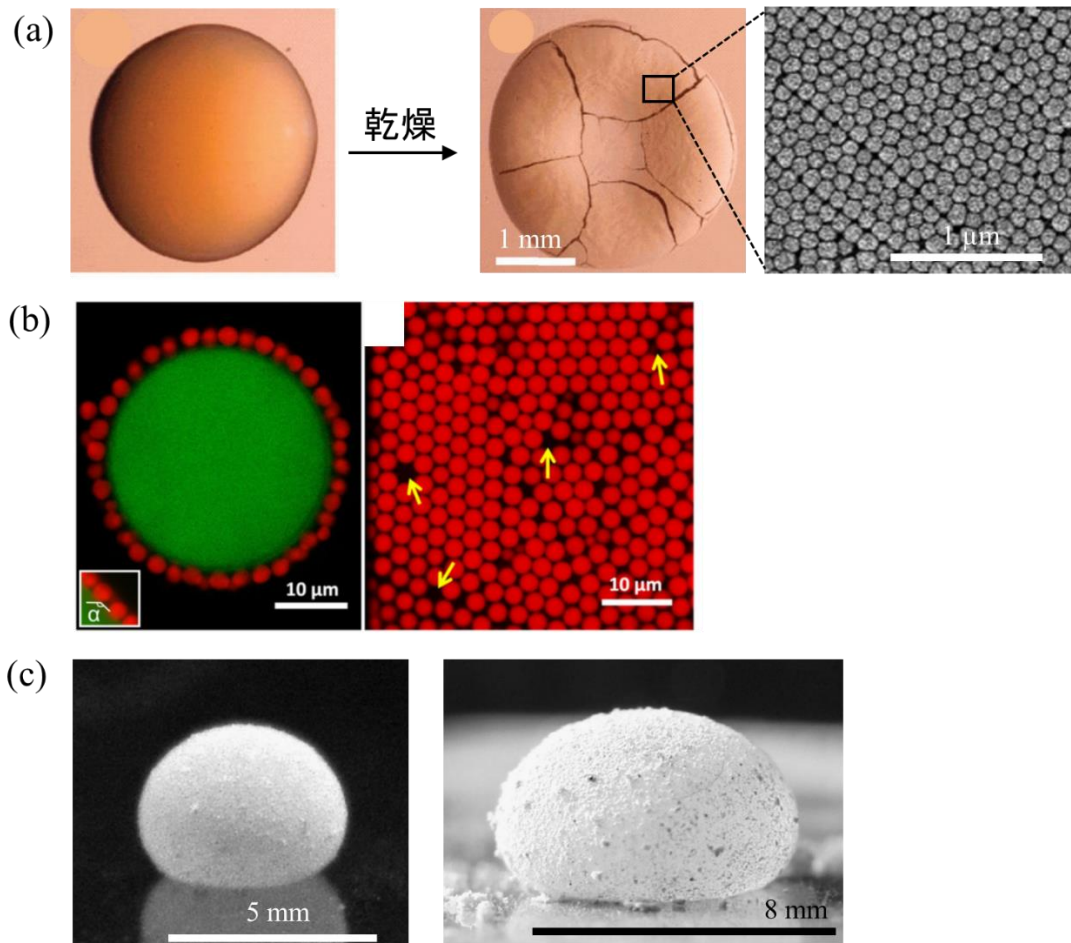


Fig. 1.1 (a) 粒子分散液を乾燥させることによる粒子充填膜の形成過程. 左側が乾燥開始時の分散液の状態, 中央部が乾燥後の粒子膜写真. 右側が粒子膜を電子顕微鏡で観察した写真. 粒子が規則的に充填している. 文献 28 より引用. (b) 粒子安定化エマルジョンの写真. 左: 油中に分散している水滴 (緑で染色) が粒子 (赤) によって安定化されている様子; 右: 油水界面に吸着している粒子の拡大画像. 文献 22 より引用. (c) 大気中で水滴表面に粒子を吸着させて水滴を安定化させた Liquid marbles. 左右で liquid marble の大きさが異なる. 右の liquid marble のほうが, サイズが大きいため重力で押しつぶされて楕円形になっている. 文献 26 より引用. (a) 内の日本語部分および (a, c) 内のスケールバー部分は筆者が加筆.

1.1.3 微粒子を含んだ液体の乾燥プロセス—乾燥を利用した構造形成—

粒子分散液の乾燥プロセスにおいて, 特に注目を集めているのがプリンテッドエレクトロニクスへの応用である³²⁾. プ린テッドエレクトロニクスとは, 電気回路の構築を印刷 (粒子分散液の塗布・乾燥プロセス) によって代替する技術である. この技術が進めば, これまでは固体基板上でしか描けなかった電子回路を, 紙やフィルムのような柔らかい基板上で描けるようになるため, フレキシブルな (柔軟性が高く, 持ち運びがより容易になる) デバイスを設計することが可能となる. さらに, 印刷するだけで電子回路を構築できるので, 従来のプロセスよりも大幅にコストを削減できるという点でも期待が高い.

しかしその一方で, 電気回路として成立させるために, 乾燥後の粒子膜が満たさなければならない条件はきわめて厳しい. 膜形成過程で生じる亀裂などの欠陥は, 回路の電気伝導性を低下させる一因となりうる. さらに, 膜内の粒子配列も回路の電気伝導性に影響を与えうる因子である. 粒子構造にムラが生じてしまうと, 結果として電気伝導度にもムラが生じてしまい, 品質の低下に繋がる.

このような背景から, 粒子分散液の乾燥で, 膜の形状や膜内の粒子構造をより精緻に制御するための基礎的な研究が進んでいる. 例えば, Mino らは, 気液界面の位置を制御することでストライプ状の粒子膜パターンを形成することに成功している (Fig. 1.2)³³⁾. この方法だけではなく, 様々な手法で粒子膜の

パターン形成を試みている研究例が多数報告されている³⁴⁻³⁸⁾。また, Kanai らは, 分散液内にポリマーゲルを添加して乾燥させることで, 粒子の秩序性が高く, かつ亀裂のない粒子膜を作製することに成功している³⁹⁾。

先で紹介した例はすべて“質の良い粒子膜”を作製するための研究である。しかし, 質の良いものを作ることだけでなく, “プロセスの速度”という観点にも着目すべきである。例えば, 速度を上げると膜の質(形状, 充填率)はどれくらい落ちるのか, また, 塗布面積を変えると速度と質にどの程度の影響が出るのか。このように, 乾燥による膜形成過程について, 乾燥開始から終了に至るまでの速度過程に焦点を当てた基礎的な研究も必要だ。

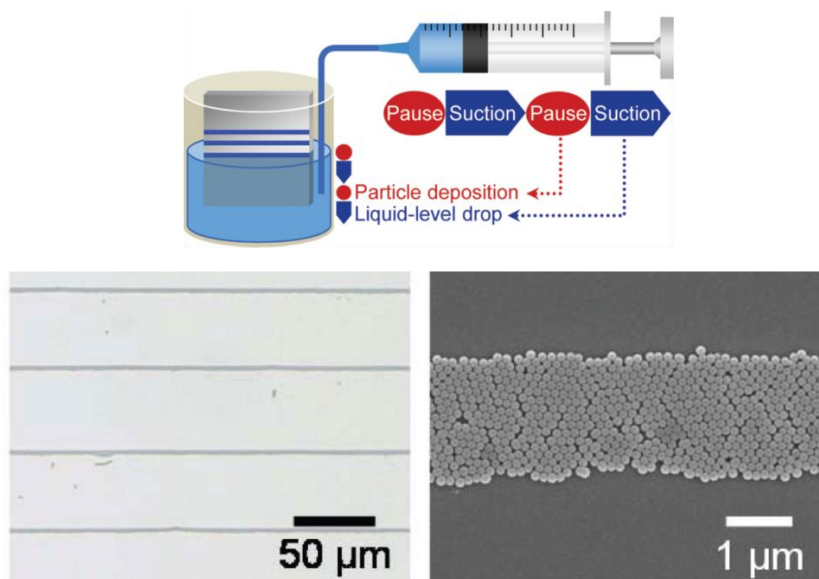


Fig. 1.2 気液界面の位置を制御することによるストライプ状の粒子膜パターンの形成。(上段) 気液界面の制御方法。(下段左図) 作製したストライプ状の粒子膜パターン;(下段右図) 左図のストライプ内拡大図。文献 33 より引用。

粒子安定化エマルションの乾燥プロセスも, 様々な用途で応用が期待されているが, こちらは粒子分散液の乾燥プロセスと比べて実用化があまり進んでいない。実用化が進んでいるのは, 化粧品への応用である。Binks らは, 紫外線吸収剤を含んだ粒子安定化エマルションを作製し, 乾燥後に得られた膜の紫外線吸収特性を検証した (Fig. 1.3a)⁴⁰⁾。その結果, エマルションの乾燥速度が紫外線吸収特性に影響することを明らかにした。このような研究から, 粒子安定化エマルションの日焼け止めクリームなどへの応用が期待できる。

粒子安定化エマルションの乾燥によって, 多孔質の構造体を作製する試みもある (Fig. 1.3b)⁴¹⁻⁴⁶⁾。多孔質の構造体は高い緩衝能や高い比表面積を持っているため, フィルター, 触媒や吸収材に応用が可能である。乾燥というシンプルな方法でこのような多孔質を作製できれば, 製造プロセスはより効率的になるはずだ。また, Lee らは, 固体粒子を含んだ Water in Oil in Water (W/O/W) 型エマルションを作製し, これを乾燥させることで領域が分けられている特殊な形状の固体カプセルを作製することに成功している (Fig. 1.3c)⁴⁷⁾。

以上で述べたような応用例においては, 乾燥中の分散液滴の変形や合一が, 乾燥後の状態に大きく影響を与える。例えば, 乾燥中のエマルション内の分散液滴の変形度合いは, 乾燥後の多孔質内の形状として反映される。もし乾燥が進んでも分散液滴が球状を維持していれば, 多孔質の穴も球状を保っているはずである。一方, 乾燥によって分散液滴が圧縮されてハニカム状に変形するのであれば, 乾燥

後の多孔質もハニカム状になるはずだ。また、乾燥が進むにつれて分散液滴の合一が進んでしまうと、乾燥後の固体膜やカプセルの質を下げってしまうことも推測できる。このように、粒子安定化エマルションの乾燥についても、乾燥開始から終了までの速度過程を追った基礎的な研究が必要とされている。

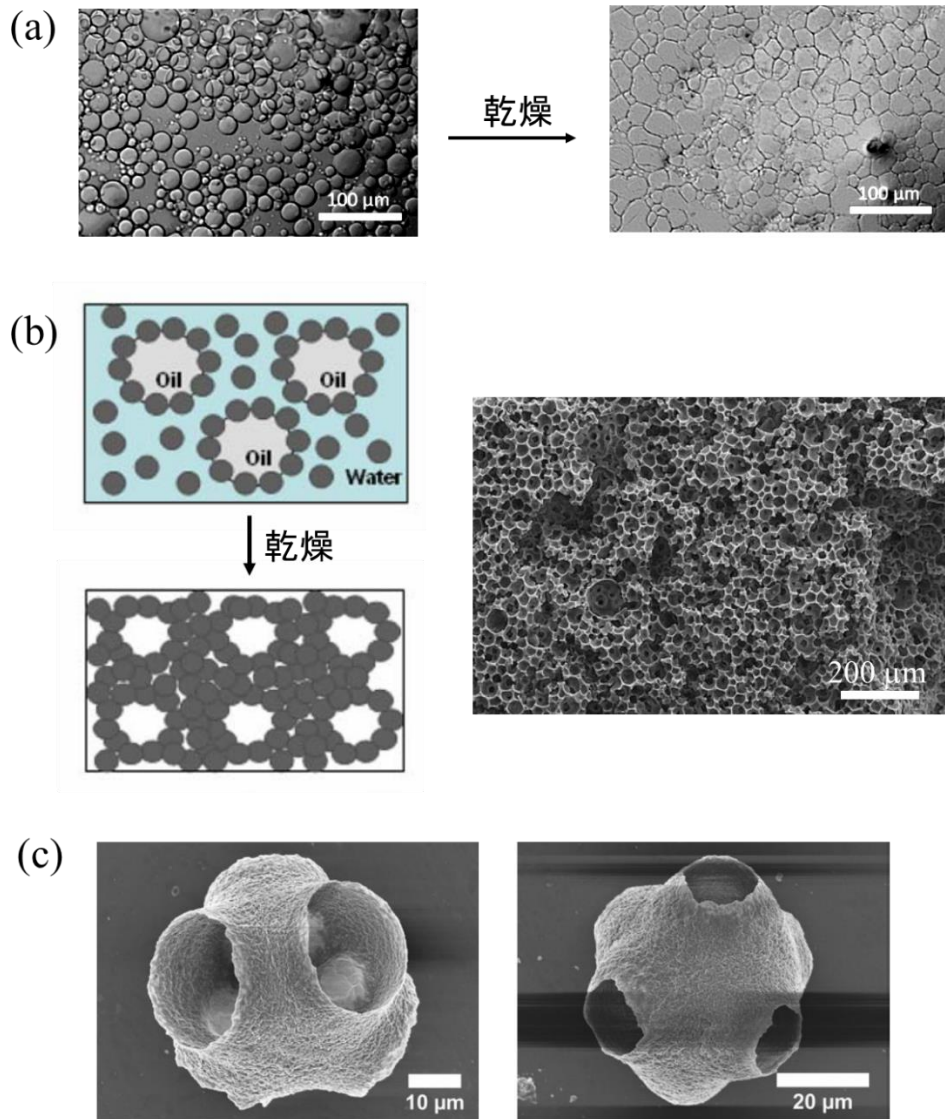


Fig. 1.3 粒子安定化エマルションの乾燥プロセスの応用例. (a) 紫外線吸収剤を含んだ粒子安定化エマルションの乾燥過程. 文献 40 より引用. (b) 左: 粒子安定化エマルションの乾燥による多孔質構造体の作製手順. 右: 実際に作製した構造体写真. 文献 43 より引用. (c) 固体粒子を含んだ W/O/W 型エマルションから作製した、区画付きの固体カプセル. 左右の写真で、カプセル内部の区画数が異なる. 左写真が区画数 5, 右が区画数 6. 文献 47 より引用. (a, b) 内の日本語部分および (b) 内のスケールバー部分は筆者が加筆.

1.2 本研究における課題

本論文では、粒子分散液と粒子安定化エマルションを対象として、それらが乾燥することで起こる時間変化を取り扱う。上述したように、乾燥の速度過程を理解することは重要な意義を持っているが、この点に着目した基礎的な研究は少ない。本論文では特に、これら 2 種類の液体が乾燥したときに起こる圧縮を大きなテーマに据え、圧縮下での粒子充填過程と液液界面の変形に焦点を当てる。

以下では、粒子分散液の乾燥と粒子安定化エマルションの乾燥とで 2 つのトピックに分けて説明する。本論文の第 2 章と第 3 章は粒子分散液の乾燥を、第 4 章と第 5 章は粒子安定化エマルションの乾燥を扱っている。以下の 2 つの節で、それぞれのトピックにおける本論文での着眼点を述べる。

1.2.1 粒子分散液の乾燥

粒子分散液の乾燥については、様々な切り口から基礎的な研究が進んでいる。液滴乾燥における coffee ring の形成⁴⁸⁾ やその抑制⁴⁹⁻⁵¹⁾、二峰性粒子分散液を乾燥させたときの粒子の配置⁵²⁻⁵⁶⁾、粒子充填膜に生じる亀裂・欠陥⁵⁷⁻⁶²⁾ や shear band⁶³⁻⁶⁵⁾ などが先行研究において検討されている (Fig. 1.4)。これらはすべて粒子分散液の乾燥を対象としているが、着眼点はそれぞれで異なっている。このように、粒子分散液の乾燥を背景とした研究には、きわめて多彩なトピックがあるといえる。

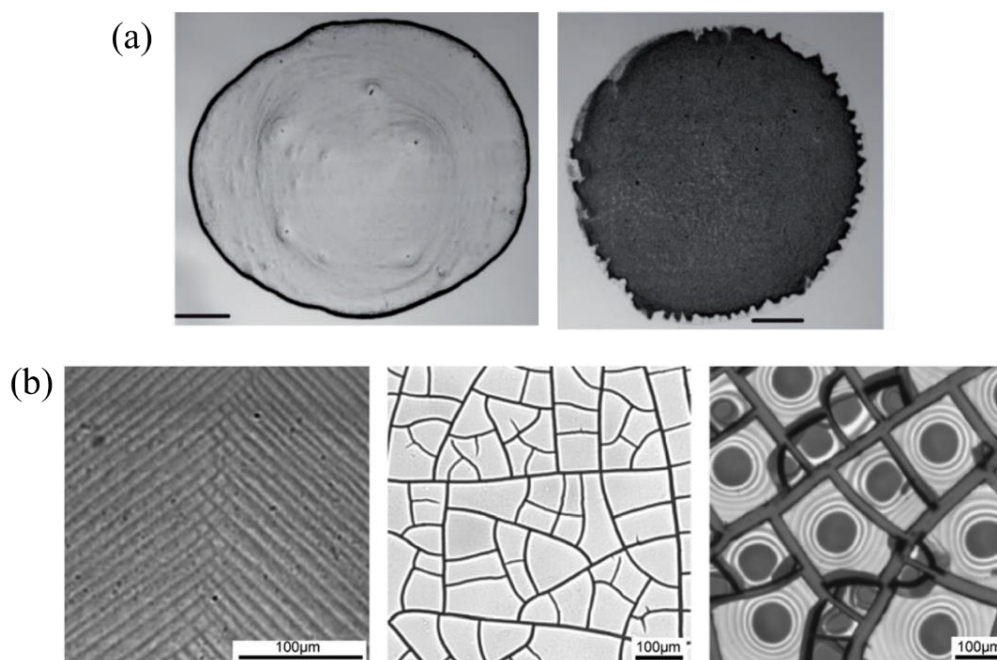


Fig. 1.4 (a) coffee ring 現象によるリング状の膜と、coffee ring 現象を抑制した粒子膜。左写真では球状粒子をもちいており、coffee ring 現象が発生している。右写真では楕円形粒子をもちいており、coffee ring 現象が抑制されている。スケールバーは 0.5 mm。文献 49 より引用。(b) 乾燥による粒子膜形成で起こる shear bands と亀裂。左図: shear bands の発生; 中央図: crack の発生; 右図: 粒子膜の基板からの剥離。文献 61 より引用。

粒子分散液滴を基板上に滴下し、乾燥させると Fig. 1.4 (a) 左図に示すように、粒子が液滴の縁に優先的に集積し、環状の粒子膜が形成する。Deegan らは、この現象が起こるメカニズムを明らかにした⁴⁸⁾。液滴の形状を考慮すると、中心部分よりも液滴の縁部分のほうが水の乾燥 flux (乾燥によって蒸発する水の flux) が大きくなる。すると液滴の縁部分 (接触線) で粒子がピン止めされ、その地点から粒子が充填

する。充填した粒子間には毛管力が働くため、液滴内部から液滴の縁へ向かう流れが生じる。それにより液滴の縁に粒子が集積し、最終的に環状の粒子膜が形成する。また、Yunkerらは粒子として楕円状粒子をもちいることでこの効果を抑制し、均一な粒子膜ができることを明らかにしている (Fig. 1.4a 右図参照 49)。

Dufresneらは、狭い流路内での粒子分散液の乾燥過程に関して、粒子膜形成の速度過程を詳細に紐解いている⁶⁶⁾。水の蒸発により粒子膜が形成することで、水は粒子膜内を透過するプロセスを経て気液界面へと運ばれる。乾燥が進んで粒子膜の厚みが増加すると、蒸発の律速段階が水分子の大気中拡散から粒子膜内を移動する水分子の透過抵抗へと移る。そのため乾燥が進むにつれて粒子膜の形成速度が減少する。さらに、水分子の透過抵抗は分散液内粒子の粒径に依存するので、膜形成速度は分散液内の粒子サイズに強く依存していることも示した。

文献 48 から、液滴の端の部分のほうが中心部分よりも乾燥 flux が大きくなる、つまり乾燥 flux には位置依存性があるということが報告されている。では、局所的ではなく乾燥界面積全体でみた場合、界面積が小さい場合と大きい場合とではどの程度、乾燥 flux に違いが出るのか? この点はまだ明らかになっていない。また、文献 66 では界面積のスケールから水分子の乾燥 flux を概算しているが、界面積のスケールを変えると乾燥 flux はどれほど変化するのか、詳細は不明である。このような、乾燥界面積のスケールと乾燥 flux との関係性について、本論文の第 2 章で議論する。

具体的には、気液界面積の大きさを操作した狭い流路内に粒子分散液を入れ、分散液の乾燥過程を観察する。このような乾燥系を一方向乾燥という。一方向乾燥による膜形成プロセスには、気液界面積を操作し、かつ界面積の位置を乾燥中つねに固定できるという利点がある。また、一方向乾燥系では、乾燥によって分散液が減っていく過程と膜が形成する過程の両方を直接観察できるため、画像データから乾燥 flux や膜形成速度を定量的に算出できるという利点も持っている⁶⁶⁻⁶⁸⁾。

また、第 2 章では水の乾燥 flux だけではなく粒子膜の充填過程にも着目する。粒子が充填膜を形成するのは、乾燥によって粒子が気液界面に運ばれ、粒子どうしが圧縮されるためである^{69,70)}。粒子どうしが圧縮される程度は、粒子の輸送速度に依存する。さらに、粒子の輸送速度は水の乾燥 flux で決まる。では、乾燥 flux を変えることで粒子の輸送速度を変えた場合、膜形成の成長速度はどう変化するのか? この点についても第 2 章で検討する。

乾燥による成膜過程では、乾燥後の膜の形状も、製品としての品質を決定する要素の 1 つとなるはずだ。膜の形状をコントロールするための第一歩として、乾燥開始から終了にかけて膜形状がどのように変化しているのかを追跡することが重要となる。さらに、その結果を踏まえて膜形状に影響を及ぼしている因子を特定することで、膜形状の制御に繋がる。膜形状の変化は、分散液から運ばれた粒子が流れる方向や、膜付近の粒子濃度に強く依存すると推測できる。

Lidon らによる先行研究は、乾燥中に粒子膜内を透過する水の流れは必ずしも均一というわけではなく、膜内を優先的に流れる、もしくは流れの悪い場所が局所的に存在することを示した⁶⁷⁾。この結果は、乾燥中に生じる液流れは均一ではなく、この局所的な流れの違いが膜形状や膜形成速度に影響を与えていることを示唆している。Inasawa らは一方向乾燥において乾燥 flux を小さくすると、不均一な粒子膜が形成することを明らかにした⁶⁸⁾。つまり、均一に粒子膜ができるためには乾燥 flux にある閾値が必要で、その閾値を下回ると、膜の形状が大きく変化してしまう、ということだ。これらの先行研究では、乾燥によって分散液内に生じる流れが粒子膜の形状や構造に影響を与える可能性を示している。

これらの先行研究では乾燥中の流れの不均一性や速度に着目しているが、それだけではなく、気液

界面と液流れ方向との位置関係も膜形状に大きく影響を与える因子の 1 つだと考える。しかし、気液界面と液流れ方向との位置関係を変えると膜形状はどのような変化を辿って成長するのかはまだわかっていない。そこで、第 3 章ではこの点に焦点を当てて議論する。

第 3 章でも、第 2 章と同様の一方向乾燥系を利用して膜形成過程を観察する。液が流れる方向に対し気液界面の角度を様々に変えた条件で、粒子充填面（粒子が充填される面、分散液と粒子膜との境目）の時間変化を観察する。得られた結果をもとに、気液界面と液流れ方向とがどのように関わりあって粒子膜の形状が決まるのかを明らかにする。

1.2.2 粒子安定化エマルションの乾燥

粒子安定化エマルションの乾燥に関しては、粒子分散液の乾燥と比較して、研究があまり進んでいない。そもそも、粒子安定化エマルションに限らず、エマルションの乾燥全般について、粒子分散液の乾燥ほど盛んには研究が行われていない。エマルションの乾燥については、蒸発する相が連続相か分散相かで乾燥形態が大きく異なる。

分散相が蒸発し、連続相が蒸発しない（例えば、不揮発性の油中に水滴が分散している Water in Oil 型エマルションなど）場合、エマルションが乾燥することで分散液滴が収縮する。いくつかの先行研究では、この乾燥プロセスの速度過程を検証し、どの段階が律速になるかに焦点を当てている^{71, 72}。Aranberri らはエマルションの乾燥にともなう重量変化を計測し、分散相液滴の収縮では液滴から連続相中に溶解した分子の拡散過程が律速段階になることを示している⁷¹。Shen らは分散相液滴 1 個レベルで、液滴が乾燥によって収縮する経時変化を測り、得られたデータを数理モデルで定量的に表現することに成功している (Fig. 1.5a 参照)⁷²。

液液界面を固体粒子が被覆している粒子安定化エマルションでは、分散液滴が収縮すると界面を被覆している粒子どうしが圧縮され、液液界面が変形する。それによって分散液滴は buckling という、ひしゃげたような収縮形態をとる⁷³⁻⁷⁵。Nakagawa らは Water in Oil 型の粒子安定化エマルションを作製し、エマルション液滴を滴下して乾燥させたときの分散液滴の形状変化を追跡した⁷⁴。その結果、乾燥によって分散液滴は buckling を示し、液滴を上から見たときの Feret 径は乾燥中ほとんど一定であることを明らかにした (Fig. 1.5b)。

この buckling が水滴の乾燥速度を大きくするのか小さくするのか、またほとんど影響を及ぼさないのかについては、まだ不明瞭な部分が多い。この点を本論文の第 4 章で検討した。Buckling を起こす/起こさない分散水滴を作製し、水滴サイズよりも薄い/厚い油膜中で水滴を乾燥させた。個々の水滴が収縮する様子を直接観察することで、buckling が乾燥速度に与える影響を調べた。

一方、分散相が蒸発せず、連続相が蒸発する（例えば、水中に不揮発性の油滴が分散している Oil in Water 型エマルションなど）場合、エマルションが乾燥することで分散油滴どうしが圧縮される (Fig. 1.5c 参照)。界面活性剤で安定化させたエマルションでは、圧縮された油滴は多角形状に変形し、最終的に合一することがわかっている⁷⁶⁻⁷⁹。Feng らは、エマルション中の界面活性剤濃度に応じて、乾燥中の油滴合一モードの違いが生じることを示している⁷⁶。臨界分離圧の界面活性剤濃度依存性と、圧縮油滴の間を水が透過する過程とを考えると、これらのモード間の違いを合理的に説明している。また、Hasegawa らは、界面活性剤で安定化させた Oil in Water 型エマルションを 2 枚のスライドガラス間で挟んで乾燥させ、その乾燥速度を詳細に解析している⁷⁸。その結果、水の蒸発により油滴が密集するにつれて乾燥の律速段階が水分子の気中拡散から、水が油滴間から気液界面へ輸送される段階へと変わる

ため、エマルションの乾燥速度が減少することを明らかにした。

しかし、分子ではなく固体粒子で被覆した分散液滴についても、圧縮によって Fig. 1.5 (c) に示しているのと同様な変形を引き起こすのかはまだ不明瞭な部分が多い。そもそも、固体粒子が吸着した液液界面は液体に近い状態なのか、また硬く固体 shell のようになっているのかも、まだよくわかっていない。このような違いは、分散液滴が圧縮されたときの応答（液滴の変形度合いや合一度合い）にも反映されるはずである。そこで第 5 章では乾燥による粒子安定化液滴の圧縮に焦点を当てる。固体粒子で安定化させた液滴が圧縮されると、油水界面は Fig. 1.5 (c) のような軟らかい変形を示すのか、または固体のような性質が顕れてくるのかを検証する。

第 5 章では、乾燥による界面変形を直接観察するため、文献 78, 79 と同様、2 枚のスライドガラス間でエマルションを挟み込んだうえで乾燥させる。このような系をもちいることで、乾燥によって油滴が変形し、合一する様子を直接観察することができる。油水界面の液体性/固体性に大きく影響を与える因子として、“粒子間相互作用” が考えられる。そこで第 5 章では、連続相内のイオン濃度を操作することで粒子間相互作用を変える。イオン濃度の違いによって、乾燥中の油滴変形・合一度合いに表れる違いを解析し、粒子間相互作用によって油水界面の状態はどのように変化するかを議論する。

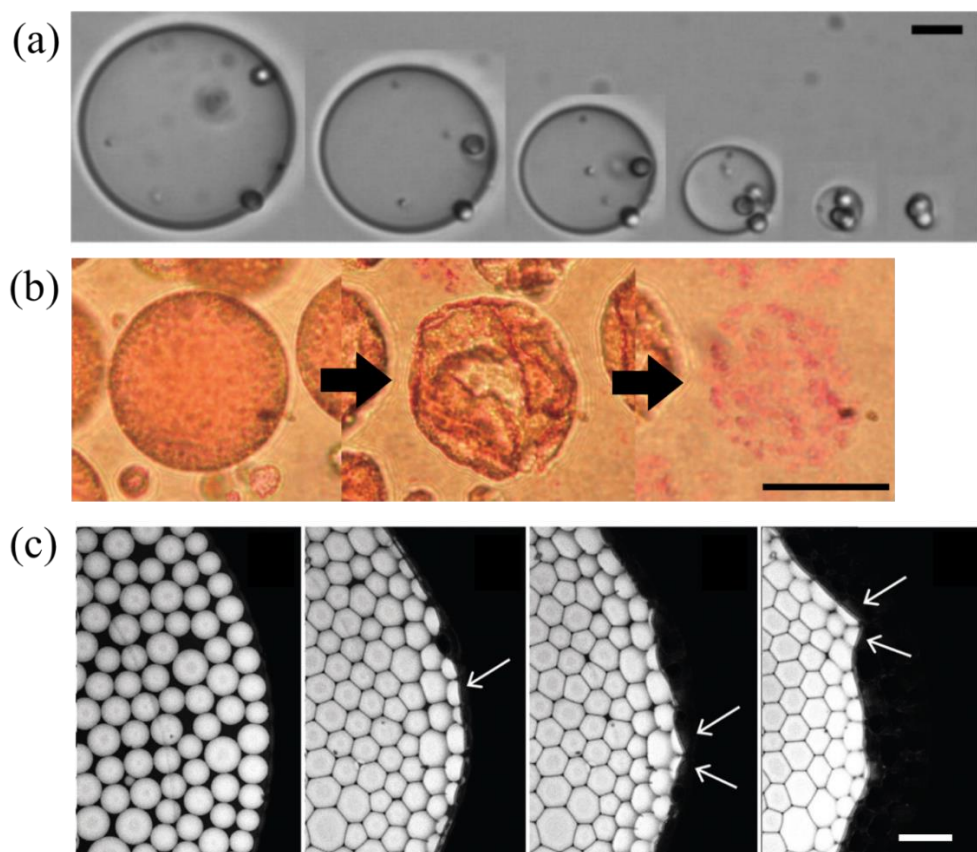


Fig. 1.5 (a) 油中に分散した水滴が乾燥によって収縮する様子。スケールバーは 10 μm 。文献 72 より引用。(b) 粒子安定化水滴が乾燥によって収縮し, buckling を示している様子。スケールバーは 50 μm 。文献 74 より引用。(c) 水中に分散している油滴が、水の蒸発により圧縮されて多角形状に変形している様子。スケールバーは 200 μm 。文献 79 より引用。(b) 内スケールバーおよび矢印部分は筆者による加筆。

1.3 研究目的

本論文では、水の蒸発に起因する圧縮下での粒子充填および界面変形に関して、これらの現象を引き起こしている因子を明らかにすることを目的とする。たとえば、粒子分散液内の水が乾燥しているとき、液内の粒子が充填されるために必要な条件は何か？ また、液液界面での粒子の濡れ性や相互作用は界面が圧縮されたときの変形度合いに影響するのか？ このような疑問を丹念に追究している研究例はほとんどない。本研究によってこれらの疑問を解決できれば、前節で紹介したような、ミクロスケールでの構造制御や、速度過程への深い理解に繋がるはずだ。

本論文は、“粒子分散液の乾燥”と“粒子安定化エマルションの乾燥”の2つのトピックに分かれている。第2章および第3章では、粒子分散液の乾燥を対象とする。水の蒸発に起因する粒子の圧縮・充填を共通のトピックとし、第2章では乾燥界面積のスケール、乾燥 flux と膜形成過程との関係性について、第3章では粒子膜厚分布の時間変化について議論する。また、第4章と第5章では粒子安定化エマルションの乾燥を扱う。ここでは、水の蒸発による粒子安定化液滴の変形・圧縮を大きなテーマとする。第4章では水滴の収縮による固体粒子膜の圧縮（いわゆる粒子安定化水滴の buckling）が乾燥速度に及ぼす影響について述べる。第5章では粒子安定化液滴で、粒子間相互作用を変えたことによる、圧縮下の油滴変形度・合一度の違いについて検証する。Fig. 1.6 に、本論文の第2章から第5章までの概略をまとめた。最後に第6章で、本論文の総括を行う。

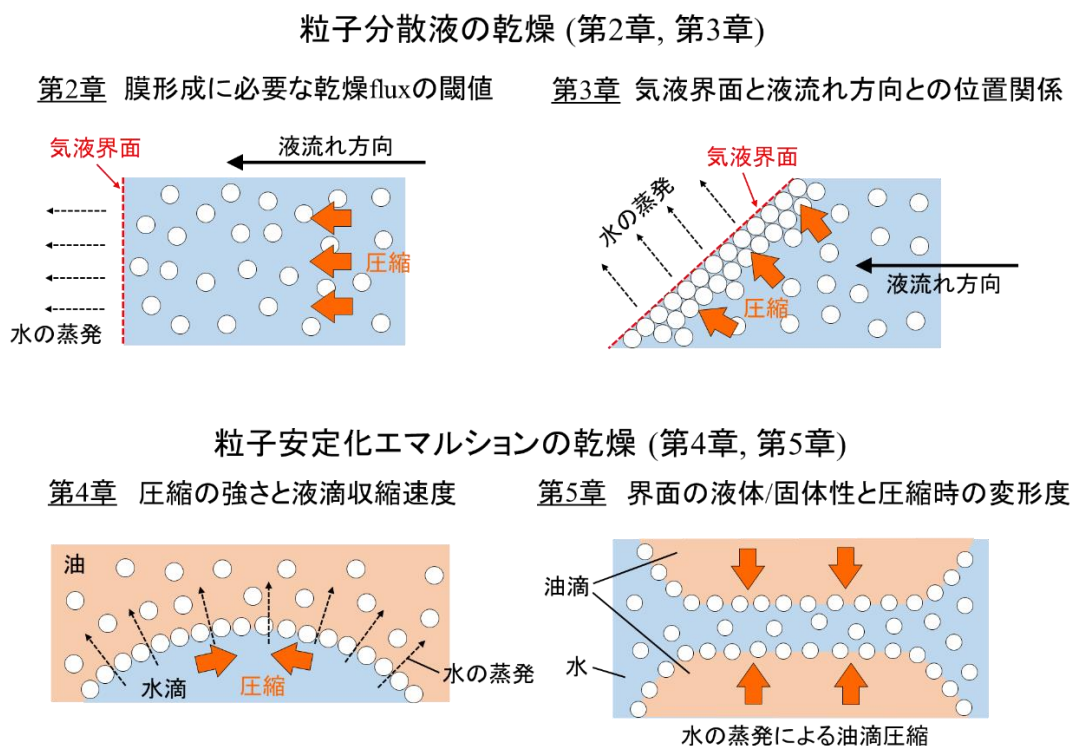


Fig. 1.6 本論文の第2章から第5章までの構成図

第 2 章

気液界面のスケールと
膜形成に必要な乾燥 flux

第 2 章では、狭い流路内（一方向乾燥セル）で粒子分散液を乾燥させたときの充填膜形成プロセスについて検証する。特に、気液界面のスケールが乾燥 flux に与える影響に焦点を当てた。気液界面積を操作して乾燥 flux を測定した結果、界面積のスケールによって flux の値も変化することを明らかにした。この結果に対して、スケーリング則に基づいたモデルを組み立てると、モデルは実験結果を精度良く記述できる。さらに、この効果を使って乾燥 flux を操作することで粒子膜の成長速度も制御できる。粒子膜の成長に着目すると、液内に分散している粒子が充填されるためには、閾値となる乾燥 flux が存在することがわかった。膜形成に関しても単純な数理モデルを組み立てて実験データと比較することで、この閾値 flux が分散液の初期濃度に依存することを示す。

2.1 研究背景

2.1.1 粒子分散液の乾燥による膜形成過程と水の乾燥 flux

コロイド粒子分散液から分散媒の水を蒸発させると、粒子充填膜が形成する。第 1 章でも述べたとおり、このような乾燥プロセスは、固体膜を得るための手法としてはきわめて簡易的であるため、産業上で重要な役割を果たしている。なかでも、印刷によって微細配線を構築するプリントドエレクトロニクスや、電池電極を作製するためのスラリー乾燥プロセスでは、乾燥後に得られる固体膜内の粒子充填構造や欠陥が製品の品質に影響を与える^{18, 80)}。そのため、乾燥中の粒子充填メカニズム^{28, 31, 68-70, 81, 82)}、亀裂形成^{57, 83-87)} や shear band の形成⁶³⁻⁶⁵⁾ など、粒子分散液の乾燥に関して多方面の切り口から、基礎的な観点での研究が進んでいる。

乾燥プロセスを制御するための重要な因子の 1 つは、乾燥速度である。乾燥速度、つまり分散液から分散媒の水が蒸発する速度を大きくできれば、それはプロセスの速度も大きくすることに貢献しうる。乾燥速度を制御するための典型的なパラメーターとしては、乾燥温度、分散媒の分圧、気液界面付近のガス流速の操作などが一般的である。

しかし、それだけではなく、液滴の乾燥においては位置によって乾燥速度に違いがあるということがわかっている。Deegan らは、液滴の端部分（気体-液滴-基板の接触線付近）のほうが液滴の中心部分よりも乾燥 flux が大きくなることを示した (Fig. 2.1a)⁴⁸⁾。ここで、乾燥 flux とは単位面積当たりの水の蒸発速度 (単位: $\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$) であり、乾燥速度に直結するパラメーターである。粒子分散液の液滴乾燥を考えた場合、液滴の端部分のほうが flux は大きいので、液滴の接触線部分から優先的に粒子膜が形成する。そうすると、液滴の端部分に形成した充填粒子間に毛管引力が働き、毛管引力によって分散液が滴中心部分から接触線方向へと流れる。その結果、充填粒子は次第に滴の端に溜まっていき、最終的にリング形状の粒子膜になる (Fig. 2.1b)。この現象は“coffee ring 現象”と呼ばれている。(コーヒーも一種の粒子分散液であり、これを乾燥させると、実際にリング状の膜を得ることができる)

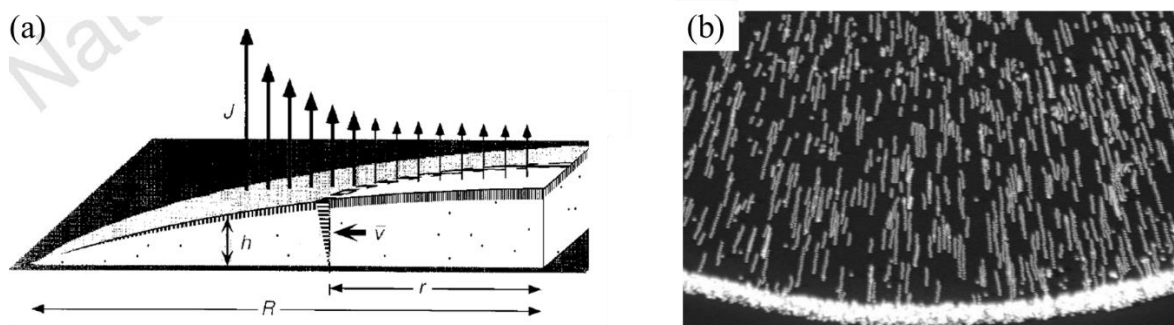


Fig. 2.1 (a) 液滴乾燥における乾燥 flux J の位置分布. 液滴の端に近づくほど, J の値は大きくなる. (b) 液滴の接触線から優先的に形成した粒子充填膜から毛管引力が発生し, 粒子が接触線方向に輸送される様子. ここでは $2\ \mu\text{m}$ 径の粒子をもちいている. 文献 48 より引用.

このように, 乾燥界面積の位置によって乾燥 flux に分布がある, ということはわかっているものの, 全体の乾燥界面積が, 分散液の正味の乾燥 flux にどのように影響しているのかに関しては情報がほとんどない. たとえば, マイクロスケールで分散液を塗布させた場合と数センチメートル四方で塗布させたときとを比較したとき, 正味の乾燥 flux (flux の位置分布ではなく, 全体の蒸発速度を単純に面積で割って得られる“平均の” flux) に差は生じるのか? このような観点に着目した研究はいままでなかった. 近年では, 粒子分散液の乾燥プロセスは, 産業用フィルムの製造プロセスで利用されているような大きいスケールでの乾燥だけではなく, プリントドエレクトロニクスに代表されるような, ミクロなスケールでの乾燥プロセスに対しても需要が高まっている. このような背景から, 乾燥界面積と乾燥 flux との関係性を明らかにすることは, 学術としてだけではなく産業にとっても意義があると考え. そこで, 本章ではこの点に着目する.

2.1.2 研究目的

本章では, 粒子分散液の乾燥による膜形成過程における乾燥界面積と乾燥 flux との関係性を明らかにすることを目的とする. この関係性を定量的に評価するために, 狭い流路内で粒子分散液を入れ, そのなかで分散液を乾燥させる. このような系は, 粒子が流れる方向および充填する方向を一つの向きに限定できるという長所があり, 粒子膜形成過程についての基礎的な知見を得るために利用されている^{31, 64, 66-68, 82, 83, 86, 88}. さらに, 乾燥中, 乾燥界面積を常に一定に保つことができ, かつ乾燥 flux を定量化することもできるため, 界面積と flux との関係性を定量的に評価する強力な手段となりうる. 本章では, スリット状 (幅 $W \times$ 高さ H , 両者の積が乾燥界面積に相当する) の狭い流路 (これを“一方向乾燥セル”という) を作製し, そのなかに粒子分散液を入れて粒子膜形成過程を観察する. 界面積のスケールを変えたときの乾燥 flux の値を解析し, これらの間関係性を明らかにする. また, 水の乾燥 flux が粒子膜形成速度に与える影響についても検証する. 分散している粒子が充填されるためには, 粒子どうしが圧縮される必要がある. この圧縮の程度は, 粒子がバルクから流れてくる輸送速度に強く依存しており, また輸送速度は水の乾燥 flux で決まる. 本章では, 粒子が充填されはじめるためには, 水の flux が“ある閾値”を超えなければならないことを示す. さらに, 簡単な収支式に基づいて, その閾値が何によって決まるのかも明らかにする.

2.2 実験方法

一方向乾燥セル (Fig. 2.2) を作製し, そのなかに粒子分散液を入れて, 乾燥による膜形成過程を観察した. 2 枚のスペーサーをスライドガラス上に, 距離 W だけ離して平行に配置し, もう 1 枚のスライドガラスでスペーサーを挟み込む. その結果, 2 枚のスライドガラスと 2 枚のスペーサーによって狭い流路ができる. これが一方向乾燥セルである. スライドガラス間の隙間がスペーサーの厚み H に等しい. この H とスペーサー間の幅 W の積, $H \times W$ が乾燥界面積に相当する. 本章では, W を 3 mm から 12 mm まで, H を 0.05 mm から 0.3 mm まで操作して界面積のスケールを変えた.

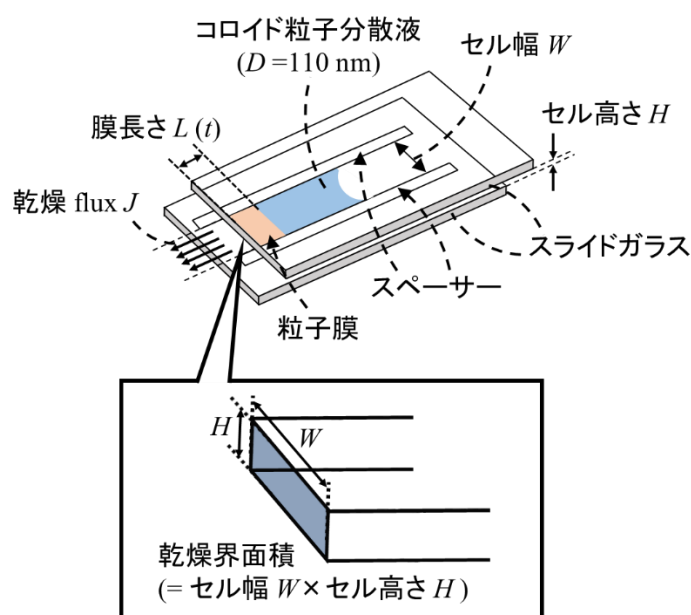


Fig. 2.2 一方向乾燥セルの概略図

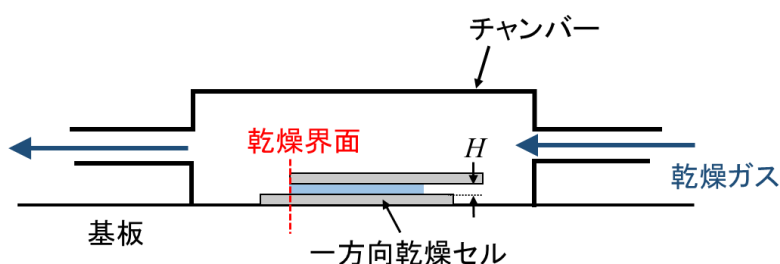


Fig. 2.3 一方向乾燥セルの気液界面と乾燥ガスが流れる方向との位置関係

シリカ粒子分散液 (KE-W10, 日本触媒, 東京, 日本) を一方向乾燥セル内に, 流路内の約 $2/3$ を満たすほどの量だけ注入した. 分散粒子の粒径は $1.1 \times 10^2 \pm 9$ nm, ゼータ電位は -14.7 mV であり, いずれも動的光散乱法 (Zetasizer Nano-ZS, Malvern, Worcestershire, UK) をもちいて測定した. また, 粒子の初期体積分率 ϕ_0 は 8 vol% である. 分散液をセル内に注入したあとすぐにセルを乾燥チャンバー内に入れ, セル内で分散液が乾燥する過程を観察した. 乾燥 (基板) 温度を 20 °C または 40 °C に保ち, チャンバー内に乾燥ガス (湿度 0 %) を常に循環させた状態で分散液を乾燥させた. なお, ガス流れが乾燥速度に与える影響を最小限にするため, 乾燥界面をチャンバーの下流側に向けてセルを配置した (Fig.

2.3). 水の蒸発は主に、大気中に開放されているほうの気液界面、つまり、分散液を注入した側の気液界面から進行し、その界面から粒子膜が形成する。セルの流路内で閉鎖されているほうの気液界面でも蒸発は全く起こらないわけではないが、セル内の空気はすぐに気液平衡に達する。よって閉鎖側での蒸発速度は、大気開放側での蒸発速度と比べると無視できるほどわずかである。セル内の分散液を光学顕微鏡 (AZ-100, Nikon, 東京, 日本) で観察し、顕微鏡に取りつけたデジタルカメラ (D5300, Nikon) で 2 min おきに乾燥セルを撮影した。

この一連の乾燥実験を、セル幅 W , セル高さ H を変えたうえで繰り返し、界面のスケールと乾燥 flux との関係の評価した。セル高さ H を変えた各サンプルについて、乾燥が終了したあとの粒子膜をセル内から取りだし、気液界面のセル高さ方向の断面図を電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM; Miniscope TM1000, 日立, 東京, 日本) で観察した。また、乾燥 flux と分散液の初期体積分率 φ_0 を操作して、粒子膜の形成速度も解析した。

2.3 実験結果

2.3.1 一方向乾燥セルの経時変化と画像解析

Fig. 2.4 に、一方向乾燥セルの乾燥にともなう経時変化を示す. この乾燥でのセル高さ H は 0.1 mm である. 乾燥界面からの水の蒸発により分散液の面積が減少し, 乾燥界面付近に粒子充填膜が形成していることがわかる (Fig. 2.4a, b). 水が完全に蒸発したあとは, セル内に粒子膜のみが残る (Fig. 2.4c). 乾燥初期 (Fig. 2.4a) と乾燥途中 (Fig. 2.4b) での, 気液界面から分散液バルク部分にかけての輝度分布を計測 (Fig. 2.4a, b, X – Y 部分) し, その結果を Fig. 2.4d に示した. 輝度の値が小さくなるほど暗い色になっていることを示している. Fig. 2.4d では乾燥途中の粒子膜部分のみ, 輝度が大きくなっており, 分散液部分の強度は乾燥途中で変化していないことがわかる. つまり, Fig. 2.4 の乾燥では水の蒸発による分散液部分の濃縮 (粒子濃度の上昇) は起こっておらず, 乾燥界面に運ばれた粒子はほとんどすべて粒子充填膜になっているといえる.

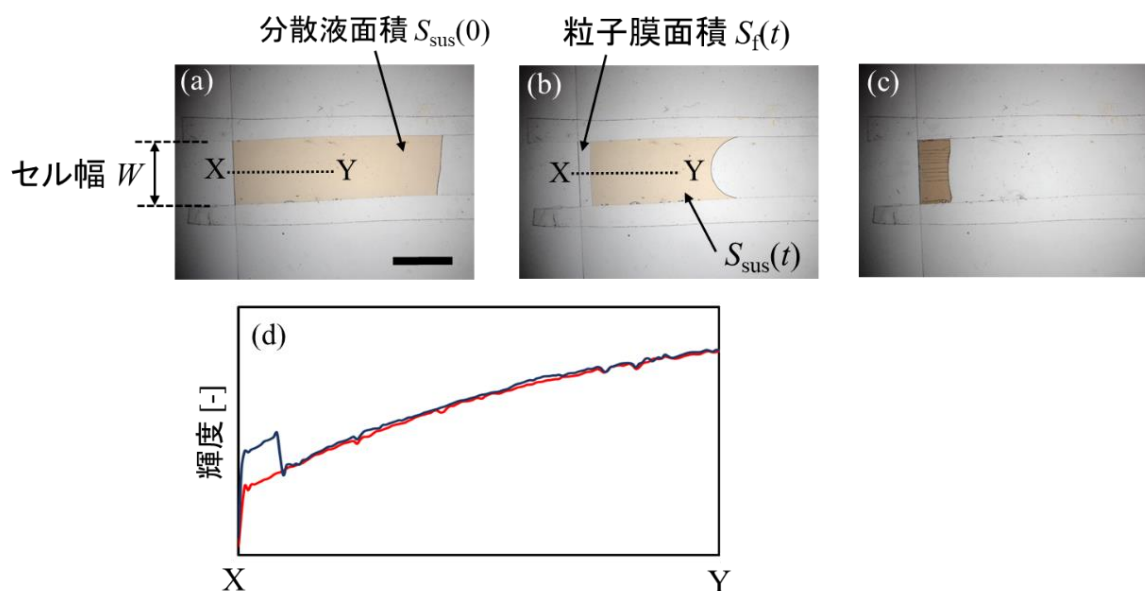


Fig. 2.4 (a-c) 一方向乾燥セル内での分散液乾燥の経時変化. (a) 乾燥開始直後, 0 min, (b) 乾燥開始から 40 min 後, (c) 乾燥終了後. なお, 分散液は画像内左端から注入している. セル高さ H は 0.1 mm , セル幅 W は 5.5 mm である. (a), (b) 内 X – Y 部分の輝度分布を(d) に示す. 赤線が(a), 青線が(b)の分布に対応する. なお, (a) 内のスケールバーは 2 mm .

Fig. 2.4 のようなセル内分散液の経時変化画像から, 分散液部分の面積 $S_{\text{sus}}(t)$ および粒子膜部分の面積 $S_f(t)$ を, 画像解析ソフト Image J (The National Institute of Health, Bethesda, MD, USA) を使って解析し, それぞれの経時変化を求めた. 分散液面積 $S_{\text{sus}}(t)$ から, 水の乾燥 flux $J(t)$ を以下の式で算出できる:

$$J(t) = \rho_w \frac{S_{\text{sus}}(t) - S_{\text{sus}}(t + \Delta t)}{W \times \Delta t} (1 - \varphi_0) \quad (2.1)$$

ただし, ρ_w は水の密度, Δt は撮影画像の時間間隔で, ここでは 120 s , φ_0 は分散液内の初期体積分率である. (2.1)式では, 乾燥界面積をセルの断面積 WH としている. また, 粒子膜部分の面積から, ある時刻 t における粒子膜の粒子充填率 $\varphi_f(t)$ を以下の式で算出できる:

$$\varphi_f(t) = \frac{S_{\text{sus}}(0) - S_{\text{sus}}(t)}{S_f(t)} \varphi_0 \quad (2.2)$$

ここで, $S_{\text{sus}}(0)$ は乾燥初期における分散液の初期面積である. ある時刻 t における粒子膜の平均長さ (気液界面から粒子充填面までの平均距離) $L(t)$ を以下の式で定義する:

$$L(t) = \frac{S_f(t)}{W} \quad (2.3)$$

各サンプルでの乾燥実験について, J, φ_f, L の経時変化を求めた.

2.3.2 界面積のスケールと乾燥 flux

下の Fig. 2.5 (a) にセル高さ H を変えたときの乾燥 flux J の時間変化を示す. 以下, とくに断りがない場合, 分散液の初期体積分率 φ_0 は 8 vol% である. セル高さが小さいほど flux J の値が大きいことがわかる. さらに, $H = 0.05 \text{ mm}, 0.1 \text{ mm}$ のサンプルでは乾燥時間が経過するとともに flux の値が減少していることがわかる. それに対して $H = 0.2 \text{ mm}, 0.3 \text{ mm}$ のサンプルでは時間によらず flux がほとんど一定である. また, セル高さを $H = 0.1 \text{ mm}$ で一定にし, セル幅 W を変えたときの flux J の経時変化を Fig. 2.5 (b) に示す. H を変えたときとは対照的に, W を変えても乾燥 flux にはほとんど差が生じていないことがわかる. Fig. 2.5 の各サンプルでの flux を時間平均した J_{av} を, 界面積 WH についてまとめたものが Fig. 2.6 (a) である. ここで, J_{av} についているエラーバーは Fig. 2.5 内の経時変化プロット内での標準偏差を示している. Fig. 2.6 (a) から, J_{av} は一定ではないものの, WH に対して特に強い相関は持っていないということが読み取れる.

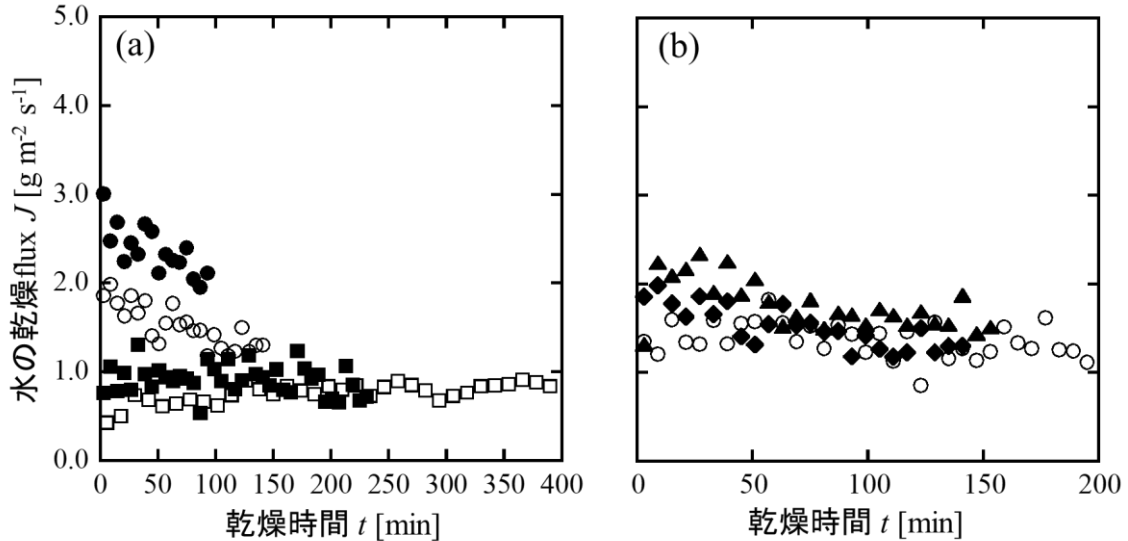


Fig. 2.5 乾燥中の水の flux の経時変化. (a) セル高さ H による影響. ●: $H = 0.05 \text{ mm}$ ($W = 11.6 \text{ mm}$), ○: $H = 0.1 \text{ mm}$ ($W = 12.1 \text{ mm}$), ■: $H = 0.2 \text{ mm}$ ($W = 11.7 \text{ mm}$), □: $H = 0.3 \text{ mm}$ ($W = 10.1 \text{ mm}$). (a) 内でのセル幅 W の違いは, (b)で示しているように, 乾燥 flux の値にほとんど影響を及ぼさない. (b) セル幅 W による影響. ▲: $W = 3.5 \text{ mm}$, ○: $W = 9.6 \text{ mm}$, ◆: $W = 12.1 \text{ mm}$. セル高さはすべて $H = 0.1 \text{ mm}$.

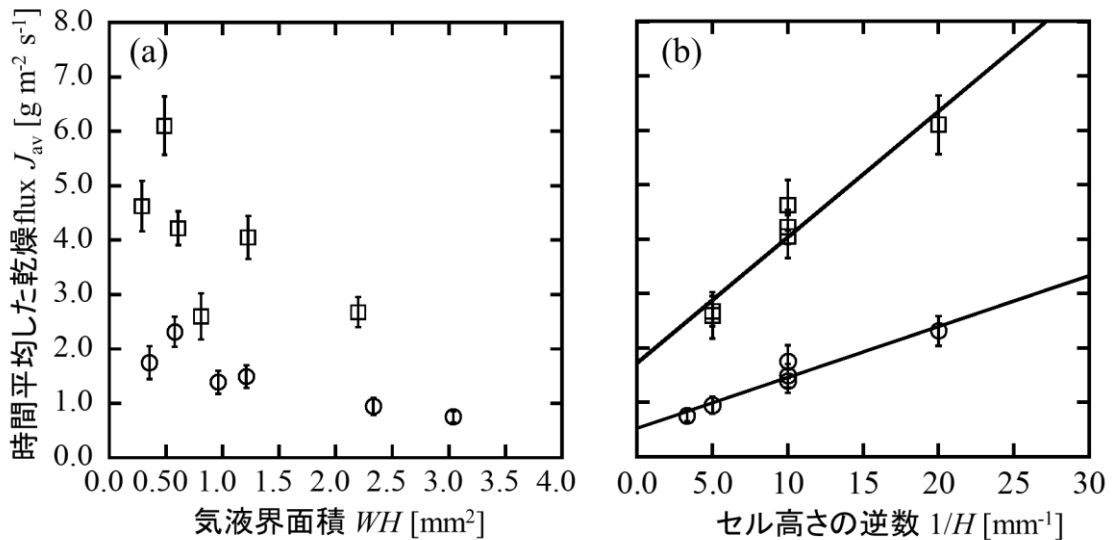


Fig. 2.6 (a) 乾燥界面積 WH と時間平均の乾燥 flux J_{av} との関係性. (b) (a) のデータを $1/H$ についてまとめなおしたプロット. ○: 乾燥温度 20 °C 下でのサンプル, □: 乾燥温度 40 °C 下でのサンプル. (b) 内の直線は, (2.5) 式に基づいたフィッティング直線. 直線の傾きと切片はそれぞれ, 20 °C 下では $9.3 \times 10^{-2} \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ mm}$, $5.3 \times 10^{-1} \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, 40 °C 下では $2.3 \times 10^{-1} \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ mm}$, $1.7 \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ である.

2.3.3 粒子膜形成過程の時間変化

セル高さ H を変えたときのサンプルについて, 膜長さ L の経時変化をプロットした図を Fig. 2.7 に示す. $H = 0.05 \text{ mm}$, 0.1 mm のサンプルでは粒子膜が線形に成長している. それに対して, $H = 0.2 \text{ mm}$, 0.3 mm では時間が経過するとともに膜成長速度 (傾き) が増加しており, 膜の成長速度が一定ではないことがわかる. Fig. 2.7 の挿入図では乾燥初期 (0-80 min) のプロットを抜粋して示した. この図から, $H = 0.2 \text{ mm}$, 0.3 mm のサンプルでは, 乾燥初期には粒子膜が成長していないことがわかる.

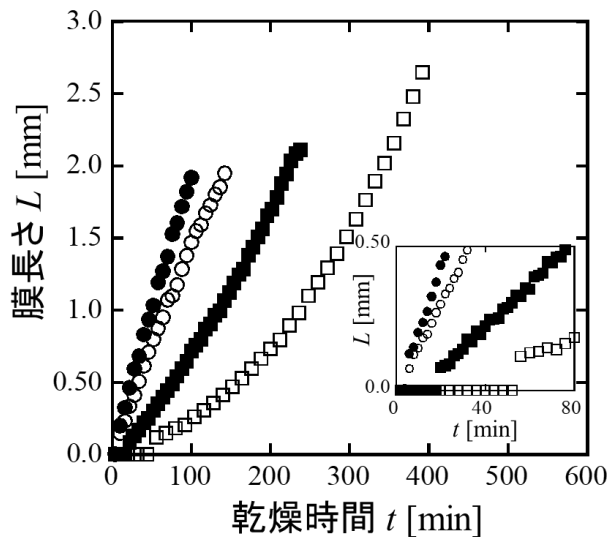


Fig. 2.7 粒子膜長さ L の時間変化. セル高さは, ●: $H = 0.05 \text{ mm}$; ○: $H = 0.1 \text{ mm}$; ■: $H = 0.2 \text{ mm}$, □: $H = 0.3 \text{ mm}$. 挿入図では, 乾燥初期 (0-80 min) におけるプロットを抜粋した.

H を変えた一方向乾燥について, (2.2) 式から計算した粒子充填率の時間変化を下の Fig. 2.8 に示す. $H = 0.05 \text{ mm}$, 0.1 mm のサンプルでは, 充填率が次第に上昇し, 最終的に一定値に収束する. このような

傾向は先行研究においても報告されている⁶⁸⁾。一方、 $H=0.2\text{ mm}, 0.3\text{ mm}$ では、乾燥初期において“計算上では”充填率が 1 を超えていることがわかる。しかし、同一サイズの剛体球の充填率は理論上、最密充填率の 0.74 より低くなるはずである。この矛盾については後の考察で議論する。なお、乾燥初期では充填率が 1 を超えてしまっているが、乾燥終盤での充填率は $H = 0.05\text{ mm}, 0.1\text{ mm}$ での値とほとんど同じ値をとっていることがわかる。

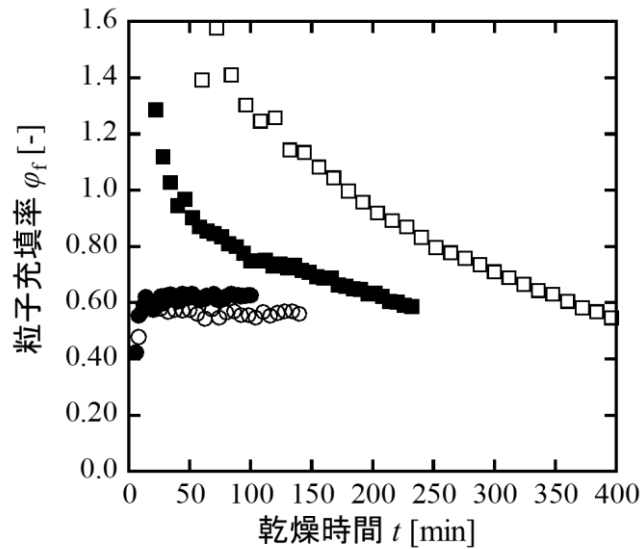


Fig. 2.8 (2.2) 式から計算した粒子充填率の経時変化. セル高さは, \circ : $H = 0.05\text{ mm}$, \bullet : $H = 0.1\text{ mm}$, \blacksquare : $H = 0.2\text{ mm}$, \square : $H = 0.3\text{ mm}$.

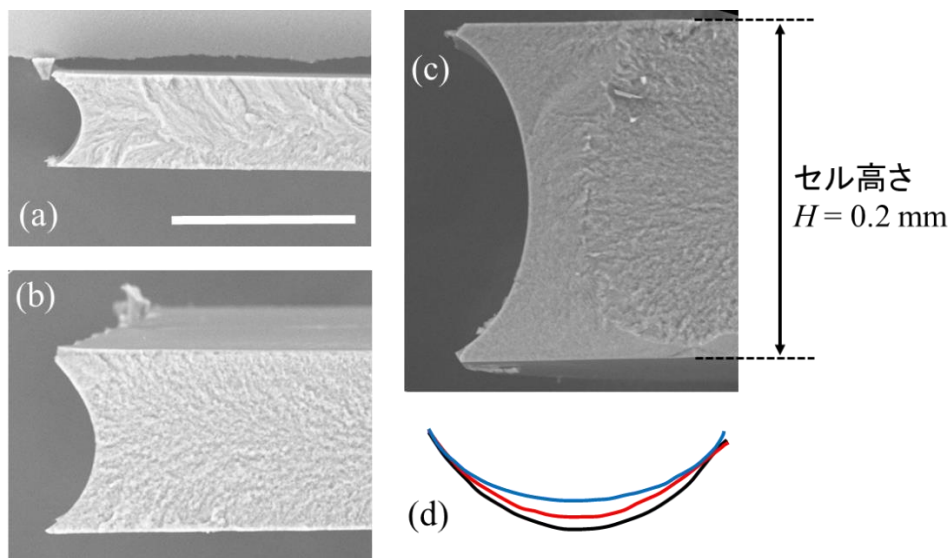


Fig. 2.9 粒子膜の SEM 画像. それぞれ, (a) $H = 0.05\text{ mm}$, (b) $H = 0.1\text{ mm}$, (c) $H = 0.2\text{ mm}$ のセル内で形成した粒子膜の写真. (a)内のスケールバーは 0.1 mm . (a-c) の各画像からメニスカスの形状を抽出したものを(d)に示した. 比較のため, それぞれのメニスカスのアスペクト比は変えず, 両端が揃うようにサイズを変えて示した. それぞれ, 黒線が $H = 0.05\text{ mm}$, 赤線が $H = 0.1\text{ mm}$, 青線が $H = 0.2\text{ mm}$ のメニスカス.

$H = 0.05\text{ mm}, 0.1\text{ mm}, 0.2\text{ mm}$ の一方向乾燥について, 乾燥後の粒子膜をスパーサーと平行方向に切ったときの断面図を Fig. 2.9(a)-(c) に示した. それぞれの粒子膜の画像は, 乾燥界面のメニスカス付近を

撮影したものである。各画像のメニスカス部分を抜粋したものを Fig. 2.9(d)に示す。ここでは比較のために、各メニスカスのアスペクト比を変えずに幅が揃うようにサイズを変えて示している。 H の小さいセル内の粒子膜ほどメニスカスが屈曲しているのに対し、 H が大きくなるほどメニスカス形状はフラットに近づいている。

2.3.4 分散液の粒子初期濃度 ϕ_0 , 乾燥 flux と膜形成過程

ここでは、粒子分散液の初期体積分率 ϕ_0 , 乾燥 flux と膜成長過程との関係性について検証した結果を示す。Fig. 2.10 には、 $H=0.2\text{ mm}$ の一方向乾燥セルで、液内の粒子分率を原液から3倍希釈した分散液を乾燥させたときの経時変化を示している。Fig. 2.10 (b) では、乾燥開始から40 min が経過しても、分散液体積は減少しているにもかかわらず粒子膜がほとんど形成していないことがわかる。さらに、Fig. 2.10 (a, b) を比較すると、 $t=40\text{ min}$ では乾燥界面付近で分散液の色が濃くなっていることがわかる。それぞれの画像で Fig. 2.4 と同様、乾燥界面からバルク分散液部分 ($X'-Y'$ 部分) にかけて輝度分布を測定した結果を Fig. 2.10 (c) に示している。この輝度分布からも、 $t=40\text{ min}$ の画像では、とくに乾燥界面付近で粒子分散液の色が濃くなっていることが読み取れる。

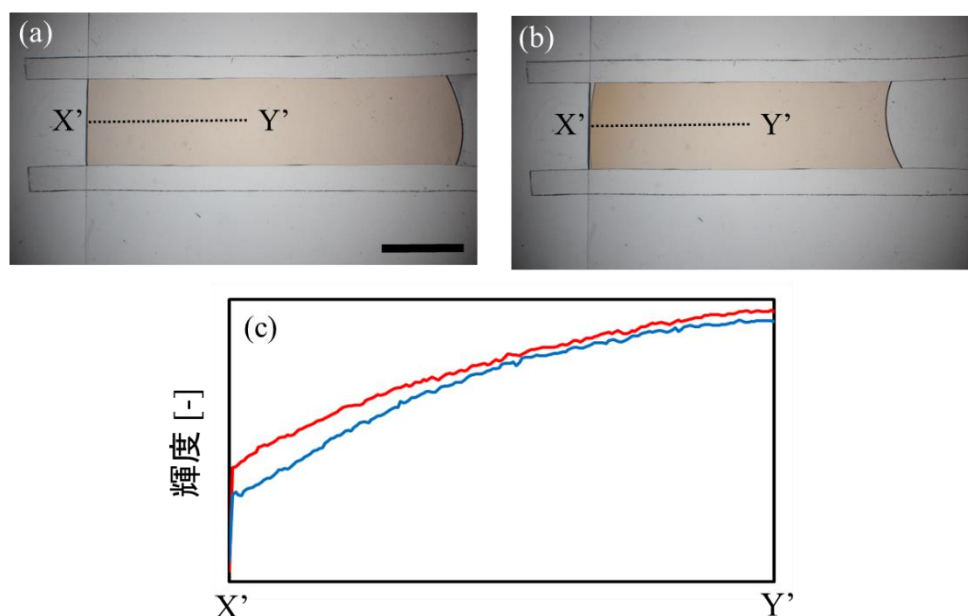


Fig. 2.10 原液から3倍希釈した粒子分散液の一方向乾燥。セル高さ H は 0.2 mm 。乾燥時間はそれぞれ (a) 0 min , (b) 40 min 。それぞれの画像における $X'-Y'$ 部分の輝度分布を(c)に示す。それぞれ赤線が(a)の画像、青線が(b)の画像での輝度分布に対応する。

それぞれのサンプルにおける膜成長速度 v_f と、時間平均した乾燥 flux J_{av} との関係を下の Fig. 2.11(a) に示す。膜成長速度 v_f は、Fig. 2.7 に示したような膜長さプロットの乾燥初期における傾きをフィッティングから算出した値をもちいた。ただし、Fig. 2.7 で ($H=0.2\text{ mm}$, 0.3 mm のサンプルのような) 非線形状に成長するプロットでは、最適なフィッティングができなため、 $v_f = 0$ とした。Fig. 2.11(a) から、 J_{av} と v_f とには線形性があることがわかる。さらに、3倍希釈したサンプルでも同様に J_{av} vs. v_f のプロットをすると、原液のサンプルでの結果より傾きが小さいものの、 J_{av} と v_f とには同様の線形性があることを確認できる。さらに、 ϕ_0 と J_{av} を細かく操作して、粒子膜形成過程を観察した結果が下の Fig. 2.12 である。Fig. 2.12 から ϕ_0 と J_{av} 両方の因子が膜形成プロセスに影響を与えていることがわかる。

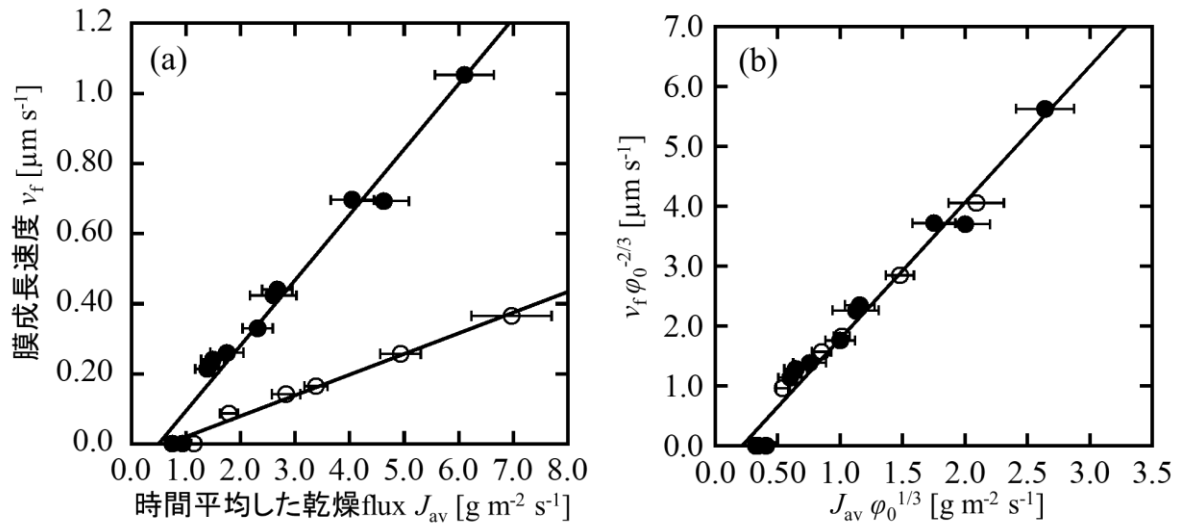


Fig. 2.11 (a) 粒子膜の成長速度 v_f と時間平均した乾燥 flux J_{av} とのプロット. それぞれ, ●: 粒子分散液の原液, ○: 3 倍希釈した粒子分散液についての結果. (b) (2.7)式をもちいて(a)内のプロットを整理しなおした図. (a) 内の直線は各プロットのフィッティング直線. (b)内の直線は(2.7)式をもとにしたフィッティング直線で, 傾きが $2.3 \mu\text{m g}^{-1} \text{m}^{-2}$, 切片が $0.2 \text{ g m}^{-2} \text{s}^{-1}$.

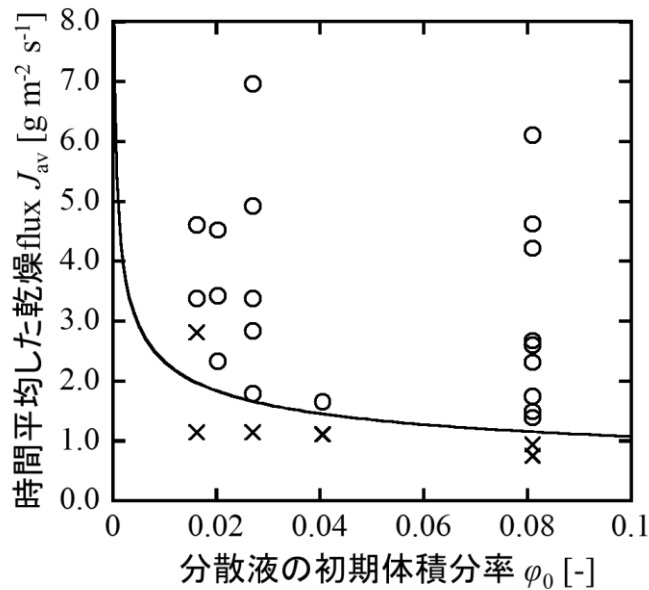


Fig. 2.12 平均の乾燥 flux J_{av} と分散液の初期粒子分率 ϕ_0 が膜形成過程に与える影響を示した相図. ここで, ○: 粒子膜が乾燥時間に対して線形に成長する場合, ×: 粒子膜が乾燥時間に対して線形に成長しない場合 (膜長さが時間に対して非線形の変化をする場合など). 直線は, 2 タイプの境界を示すフィッティング直線で, $J_{av} = B' \phi_0^{-1/3}$ を示している. ここで, $B' = 0.5 \text{ g m}^{-2} \text{s}^{-1}$.

2.4 考察

2.4.1 膜形成過程の律速段階

まず、本実験で観察している一方向乾燥セル内の膜形成プロセスにおいて、乾燥速度を支配している律速段階がどこかについて議論する。セルをスペーサーに平行方向に切ったときの断面図を下の Fig. 2.13 に示す。一方向乾燥セル内の水の蒸発は全部で4つのステップを経て進むと推測できる。(1) スライドガラス間スリット内の流動; (2) 粒子充填層内の水の流動; (3) 気液界面での水の蒸発; (4) 大気中への水分子拡散、の4つだ。Fig. 2.13 内に、(1)-(4) に対応する部分も示している。これら4つのプロセスのうち、本実験で乾燥速度を主に支配しているのはどの段階だろうか？

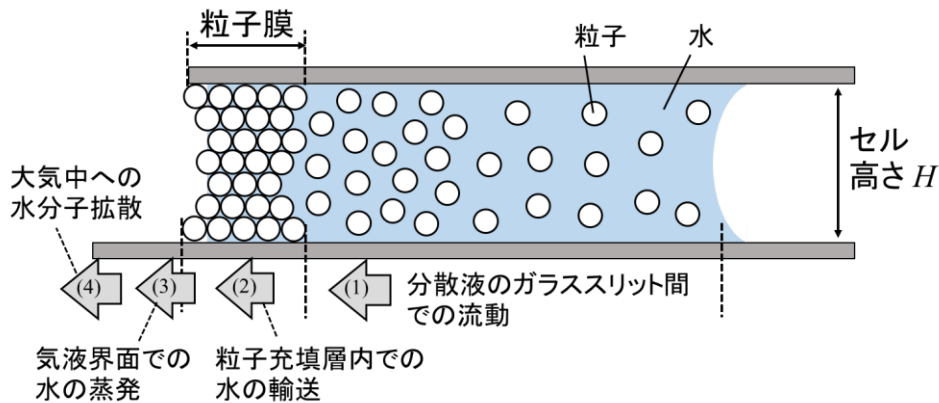


Fig. 2.13 セル内の膜形成過程の概略図。セル内の分散媒（水）は、(1) スライドガラススリット間の流動; (2) 粒子充填層内の水の流動; (3) 気液界面での水の蒸発; (4) 大気中への水分子拡散の4つのプロセスを経てセル外へ移動し、膜形成が進む。

Dufresne らは、粒子半径 6 nm から 26 nm の粒子分散液を Fig. 2.13 と同様のセル内で乾燥させたとき、膜が成長するにつれて (4) 水分子拡散から (2) 粒子充填層内の水の移動に律速段階が変化することで、膜成長速度が時間とともに減少することを示している⁶⁶⁾。気液界面から水が蒸発すると、気液界面付近に粒子が集積し粒子充填膜が形成する (Fig. 2.4 参照)。粒子膜ができると、粒子間空隙に働く毛管圧により水は充填膜内を通過し、気液界面へと輸送される。もし水の流れが粒子充填膜によって阻害されると、粒子膜が成長するにつれて膜内の透過抵抗が大きくなり、水の流量は少なくなるはずだ。その結果、水の乾燥速度が減少し、粒子膜の成長速度も減少する。粒子間の毛管圧を駆動力として粒子充填層内で水が移動するとき、つまり、(2) が律速段階になるとき、セル内の水の進行速度 v_p [m s⁻¹] は Kozeny-Carman の式と Darcy の法則とを組み合わせると以下の式で表現できる:

$$v_p = -\frac{k}{\mu} \nabla P = \frac{k}{\mu} \frac{2\gamma}{L r_{cap,p}} \quad (2.4)$$

ここで、 μ は水の粘度 [Pa s]、 γ は水と大気との表面張力 [N m⁻¹]、 L は粒子充填層の長さ (膜長さ) [m]、 r_p は粒子間空隙のサイズである。また、 k は透過係数 [m²] であり、

$$k = \frac{1}{45} \frac{(1 - \phi_f)^3}{\phi_f^2} r_p^2 \quad (2.5)$$

となる。 r_p は粒子半径 [m]、 ϕ_f は粒子充填層の充填率 [-] である。本研究での結果において (2) の段階が律速段階になりうるかどうか、上式から検討する。Fig. 2.4 の結果から、 $L \sim 1$ mm として v_p を求めると、 v_p

$\sim 0.14 \text{ mm s}^{-1}$ と概算できる (ただし, $\phi_f = 0.64$, $r_p = 55 \text{ nm}$, $\mu = 1.0 \text{ mPa s}$, $\gamma = 73 \text{ mN m}^{-1}$, $r_{\text{cap,p}} = 0.155r_p$ とした). 一方, Fig. 2.5 の結果から, 実際の水進行速度は $v_{w,\text{av}} = J_{\text{av}}/\rho_w \sim 1 \text{ }\mu\text{m s}^{-1}$ となる. つまり, $v_{w,\text{av}} \ll v_p$ となるため, 粒子充填層内の水の透過速度は十分に大きく, (2) の段階は律速段階ではないと結論づけることができる.

また, 本研究では, Fig. 2.7から膜成長速度がほぼ一定または時間とともに増加する. この結果も, 粒子充填層内の水の透過抵抗が全体の乾燥速度にほとんど影響を与えないことを裏付けている. つまり, 本研究でもちいているような比較的大きいサイズ ($r_p = 55 \text{ nm}$) の粒子では, 粒子膜長さが $L \sim 1 \text{ mm}$ よりもさらに大きなスケールでなければ水の粒子層内透過は律速段階にはならないといえる. 実際, 粒径 280 nm の粒子分散液を一方向乾燥させても, 文献 66 にあるような膜形成速度の減少は起こらないことがわかっている⁶⁸⁾.

Fig. 2.13 内 (2) の段階が律速段階ではないとすると, (1) のガラススリット間の水の透過抵抗も律速段階の候補から自ずと消去される. (1) のプロセスでは, 透過抵抗になりうるものはガラス-流体間の摩擦損失のみであるが, (2) ではガラス-流体間の摩擦損失に加えて, 流体-粒子層間の摩擦損失も透過抵抗に寄与する. 上の議論から, (1) より摩擦損失の程度が大きい (2) の段階が律速段階にならないことを示したので, (1) のステップも全体の乾燥速度には影響を与えないはずである.

残るは (3) 水の蒸発と (4) 水気体分子の大気中拡散だ. もし (3) 水の蒸発が律速段階になっているとすると, 水の乾燥 flux は界面積 WH にはよらない一定値になるはずである. しかし Fig. 2.6(a)の結果をみると, 界面積 WH で flux の値は変化している. よって, (3) 水の蒸発は律速段階にはなりえず, (4) 蒸発した水分子の大気中拡散が乾燥過程の律速段階となる.

この (4) 水分子の拡散過程は, 大気中の水の濃度勾配と拡散係数とによって決まる. では, これらの因子は気液界面のスケール (W , H) に対してどのような依存性を持っているのか? 気液界面のスケールと, 大気中の水分子拡散速度との関係性について, 以下の節で検証する.

2.4.2. 乾燥 flux J と乾燥界面積 WH —スケーリング則による理解—

前節から, 本研究における乾燥の律速段階は気液界面から大気中へ向かう水分子の拡散過程であるといえる. つまり, 水の拡散 flux が乾燥 flux に等しくなる. 本研究では, その拡散 flux が乾燥界面積 WH に強い影響を受けているという結果を得た. 以下では, 乾燥界面積 WH と水の大気中への拡散 flux がどのように影響しあっているのかについて考察し, 界面積と乾燥 flux との関係性を明らかにする.

大気中への水の拡散 flux は Fick の法則をもちいて記述することができる. Fick の法則は, 物質の拡散 flux が, その物質の濃度勾配に比例することを示している. 乾燥セルを入れているチャンバー内では常に湿度 0% の乾燥空気を流しているため, セルから十分に離れた時点での水の濃度は 0 であるといえる. 一方, セルの気液界面付近では, 水の濃度が飽和濃度に近い値になっていると推測できる. つまり, 大気中での水の濃度勾配は $\sim C_{\text{sat}}/L_w$ という形で書ける. ここで, C_{sat} は水の飽和濃度, L_w は水の境界層厚みである. 水の境界層厚みを左右している因子は様々であるが, そのなかの 1 つに“界面のスケール”がある. 一般的に気液界面積のスケールが大きくなると, そのぶん境界層厚みも大きくなる. Fick の拡散法則を利用してスケーリングを行うと,

$$J_{\text{av}} = DC_{\text{sat}} \left(\frac{1}{W} + \frac{1}{H} \right) \sim \frac{DC_{\text{sat}}}{H} \quad (2.6)$$

となる. ここで, D は水分子の大気中での拡散係数 [$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$] である. 本研究では, セル幅 W は $\sim 10^{-2} \text{ m}$ に対しセル高さ H は $\sim 10^{-4} \text{ m}$ なので, (2.6)式で $(1/W) \ll (1/H)$ となる. つまり, 境界層厚みは $L_w \sim H$ で

あり、乾燥 flux J は、気液界面積の最も小さいスケールに強く依存する、ということがわかる。セル高さによる乾燥 flux の変化を解釈するための概念図を下の Fig. 2.14 に示す。セル高さ H が小さくなると、気液界面付近の濃度は変化せず、水の境界層厚み L_w のみが変わる。そのため、水の濃度勾配が大きくなり、水の乾燥 flux も大きくなる。

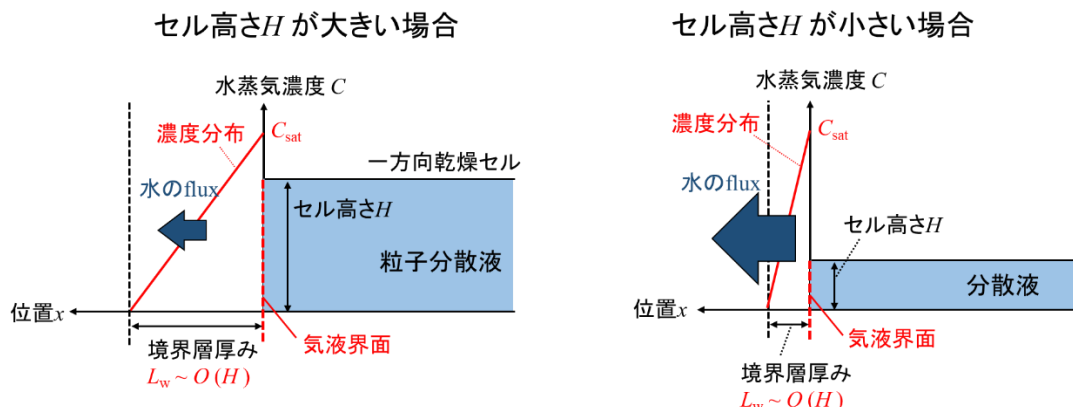


Fig. 2.14 セル高さ H の違いによる乾燥 flux の変化を示した概念図。(左) セル高さ H が大きい場合、(右) セル高さ H が小さい場合。セル高さ H が小さくなると、それに応じて境界層厚みも小さくなるが、気液界面付近での水の濃度は C_{sat} で変わらない。その結果、水の濃度勾配が大きくなり、乾燥 flux J が大きくなる。

以上のスケーリング則に基づいて、平均の乾燥 flux J_{av} をさらに厳密な形で記述すると、

$$J_{av} = \frac{DC_{sat}}{\alpha H} + J_0 \quad (2.7)$$

となる。ここで、 α は境界層厚み L_w を H で表現するための補正係数である。つまり $L_w = \alpha H$ の関係を持っている。また J_0 は H に依存しない定数である。乾燥 flux は(2.6)式のような形でスケーリングできるが、仮に $H \rightarrow \infty$ であっても水の蒸発自体は起こるため、 $(1/H) \sim 0$ における J_{av} の値を J_0 とした。(2.7)式をもとに、Fig. 2.6 (a) のデータを J_{av} と $1/H$ についてまとめ直したものが Fig. 2.6 (b) のプロットである。この図から、 J_{av} と $1/H$ は (2.7)式にしたがって線形に変化していることがわかる。つまり、(2.7)式のような、スケーリング則に基づきわめて単純なモデルで実験データを精度よく記述することができるといえる。実験データと(2.5)式とのフィッティング直線から J_0 の値を求めることができる。各乾燥温度における J_0 の値から、 J_0 の比を求めると、 $J_0(40^\circ\text{C})/J_0(20^\circ\text{C}) = 3.2$ となる。また、文献⁸⁹⁾より、各温度での飽和水蒸気圧は 40°C で 7.4 kPa 、 20°C で 2.3 kPa である。これらの比も 3.2 となり、 $J_0(40^\circ\text{C})/J_0(20^\circ\text{C})$ ときわめてよく一致する。したがって、 J_0 の値は主に水の蒸気圧によって決まる値だといえる。さらに、Fig. 2.6(b) の直線の傾きは DC_{sat}/α に等しい。水分子の大気中での拡散係数 D は、 40°C で $2.8 \times 10^{-5}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$ 、 20°C で $2.4 \times 10^{-5}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$ である^{89,90)}。また、水蒸気の飽和濃度は上記の飽和蒸気圧から計算でき、 40°C で 5.1 g m^{-3} 、 20°C で 17 g m^{-3} である。これらの値と Fig. 2.6 (b) の傾きから α の値を算出すると、 20°C で $\alpha = 4.4$ 、 40°C で $\alpha = 6.2$ となる。この結果は、水の濃度分布が生じている境界層厚みがセル高さ H よりも $4 - 6$ 倍だけ大きい、ということを示している。

Deegan らによる Coffee ring 効果に関する研究では、接触線周囲での乾燥 flux が大きくなる滴中央部分よりも大きくなることを示している⁴⁸⁾ が、本章でのスケーリング則ではその影響を加味していない。しかし、乾燥 flux の位置依存性を考慮しなくとも蒸発速度を十分な精度で表現できることも報告されている^{91,92)}。例えば、Boulogne らによる先行研究では、交差したファイバー上での水の乾燥について、接触線付近での乾燥 flux 増加を考慮せず、スケーリングのみに基づいて数理モデルを立てている⁹²⁾。実際の

実験では接触線が存在していたものの、そのモデルで実験結果を精度よく再現できていた。本研究でも、接触線付近での乾燥 flux の増加を無視するという仮定のもとで立てたモデルが実験データと良い一致を示している。つまり、気液界面の形状による乾燥 flux の位置依存性は、少なくとも今回使用した一方向乾燥の系では、乾燥速度にほとんど影響を及ぼさないと推測できる。

Fig. 2.6 (b) と (2.7) 式との比較から、セル高さ H を操作することで乾燥速度を変えることができるといえる。この結果は、乾燥温度・湿度は変えなくとも乾燥界面のスケールを操作することで乾燥速度を制御できるということを示している。このようなシンプルな方法でもプロセスの速度を変えることができる、という点が本章での最も重要な知見である。

Fig. 2.5(a) に示してあるとおり、 $H = 0.05 \text{ mm}$, 0.1 mm では乾燥時間が経過するとともに乾燥 flux が減少していることがわかる。この結果に対応して、Fig. 2.7 に示している膜長さの時間変化でも、 $H = 0.05 \text{ mm}$, 0.1 mm のサンプルでは乾燥中盤以降でプロットの傾き（つまり、膜形成速度）がわずかに小さくなっている。Keitaらは、薄いガラスキャピラリー内での気液界面の変形が乾燥 flux を減少させると報告している⁹³⁾。一方、今回の実験系では、この研究で報告されているような、乾燥界面のセル内への侵入は観察されてはいないが、セルの高さ方向で乾燥中にメニスカスの変形が起こっている可能性はある。例えば、もし乾燥界面が乾燥初期には平らだったとしたら、乾燥中に Fig. 2.9 のような屈曲した形状へと変化するはずだ。さらに、Fig. 2.9 に示したように、セル高さ H が小さいほどメニスカスの屈曲度は大きくなっている。そのため、もしメニスカスの時間変化が起こっているとすれば、 H が小さくなるほど乾燥 flux の減少も顕著になるはずだと解釈できる。ただし、メニスカスの時間変化を実際に観察できているわけではないため、本研究で Fig. 2.7 のような flux の減少が起こる原因を明らかにするためには、さらに深い検証が必要だ。

2.4.3 乾燥 flux J と乾燥界面積 WH —気液界面に形成するメニスカスの影響—

Fig. 2.6(a) に示したとおり、乾燥 flux の値は界面積によって異なる値をとり、一定値にはならない。また、Fig. 2.9 では、気液界面付近で集積した粒子膜の表面が屈曲している様子を観察できる。この結果から、気液界面は Fig. 2.9 に示すような形状のメニスカスを形成していると推測できる。さらに、セル高さ H が大きくなるほどメニスカスの屈曲度は小さくなり、気液界面の形状はフラットに近づいていく。 H が小さい場合は、メニスカス形状の屈曲度が大きいいため、実際の界面積は計算で利用した WH よりも大きく、この増大ぶんも乾燥 flux の増加に寄与しているのではないか。これも H を変えたことで flux が変わる要因として考えられる可能性の 1 つだ。しかし、Fig. 2.9 から H に対するメニスカス部分の長さの比を計算すると、 $H = 0.05 \text{ mm}$ では 1.26, $H = 0.1 \text{ mm}$ では 1.19, $H = 0.2 \text{ }\mu\text{m}$ では 1.10 だった。つまり、確かに実際の界面積は WH より大きくなるが、その増大分は各セル高さでさほど変わらないといえる。よって、 H を変えたことによるメニスカス形状の違いは Fig. 2.5(a) や Fig. 2.6(a) にあるような乾燥 flux の差には寄与していないといえる。

しかし、ガラス表面と分散液との相互作用（ガラスの濡れ性）が、セル内の乾燥過程に何らかの影響を与えている可能性は否定できない。そこで、本実験で使用しているスライドガラスよりも疎水性が高いカバーガラス（NEO microscope cover glass, 松浪硝子株式会社, 大阪, 日本）を使って一方向乾燥セルを作製し、Fig. 2.5 と同様に乾燥 flux の時間変化を解析した。その結果、カバーガラスから作製したセルを使った乾燥とスライドガラスから作製したセルを使った乾燥とで、両者の乾燥 flux はほぼ一致した。つまり、ガラスと分散液との相互作用（濡れ性）は水の乾燥 flux にはほとんど影響してしないといえる。

前節での議論から、水の乾燥 flux を決めている因子は、水分子の気中拡散係数 D と水の大気中の濃度勾配 dc/dx の 2 つである。拡散係数 D は大気中の温度や分子サイズなどによって決まる物性値であり、

濃度勾配は大気中の物質濃度差と境界層厚みによって決まる。そのため、これら 2 つの因子は、ガラス表面の濡れ性や気液界面の形状には依存しないと推測できる。よって、ガラスと粒子分散液との相互作用は少なくとも乾燥 flux の数値には影響を与えないと結論づけることができる。

2.4.4 粒子充填率の時間変化

Fig. 2.12 に示した×印の条件では、誘起時間（膜ができずに分散液のみが蒸発している期間, Fig. 2.7 挿入図の $H = 0.2 \text{ mm}$, 0.3 mm のサンプル参照）を経て粒子膜形成が始まることを示している。誘起時間では、乾燥界面に運ばれた粒子が濃縮して、界面付近での分散液内粒子濃度が上昇していると推測できる。実際、誘起時間での界面付近の粒子濃度が、乾燥開始時点と比較して上昇していることが Fig. 2.10 からわかる。しかし、Fig. 2.12 中の○プロットの条件下では、誘起時間は存在せず、乾燥開始直後からすぐに粒子膜が形成する（Fig. 2.7 挿入図の $H = 0.05 \text{ mm}$, 0.1 mm のサンプル参照）。このような条件下では乾燥中、分散液部分の粒子濃度は上昇していないことが Fig. 2.4 (d) の輝度分布から読み取れる。

粒子膜内の粒子充填率を計算するために、(2.2) 式をもちいたが、この式では、乾燥中に分散液内の粒子濃度が上昇するということを考慮していない。よって、誘起時間が存在し、乾燥初期に界面付近で粒子濃縮が起こる場合、(2.2) 式は粒子充填率の評価には適していない。Fig. 2.7 挿入図の $H = 0.2 \text{ mm}$, 0.3 mm のサンプルでは、それぞれ乾燥開始から 20 min, 50 min 後に粒子膜が形成し始める。しかし、その前の誘起時間内でも水が乾燥し、界面付近で粒子濃縮が起こっていると推測できる。つまり、(2.2)式から考えると、 $S(t) \sim 0$ かつ $S_{\text{sus}}(0) - S_{\text{sus}}(t) > 0$ という状態になり、 φ_f の値は発散してしまう。これが、Fig. 2.8 で 1 以上の（理論上はあり得ない）粒子充填率をとってしまう原因である。一方、誘起時間がなく、乾燥直後からすぐに膜形成する場合、分散液内での粒子濃縮が起こっていないため、“界面に運ばれた粒子すべてが濃縮せずに粒子膜を形成する” という仮定が成りたつといえる。そのため、Fig. 2.8 の $H = 0.05 \text{ mm}$, 0.1 mm のサンプルでは φ_f が理論的に正しい値をとる。

乾燥界面付近での粒子濃度の上昇は、粒子膜形成速度にも影響を与えている。Fig. 2.7 から、誘起時間が存在するサンプルについては、粒子膜が線形には成長していないことがわかる。これらのサンプルでは ($H = 0.2 \text{ mm}$, 0.3 mm)、時間が経過するとともに膜成長速度が増大している。つまり、乾燥が進むにつれて、膜形成に寄与する粒子数が増加していることを示している。これは、乾燥中、常に分散液内の粒子濃縮が起こり続けているといえる。また、 $H = 0.05 \text{ mm}$, 0.1 mm のような、線形の膜成長タイプとは明らかに違った形で変化していることがわかる。 $H = 0.05 \text{ mm}$, 0.1 mm のサンプルのように膜成長が線形かつ成長速度が一定ということは、単位時間あたりに膜成長に寄与する粒子数が常に一定で、乾燥中は分散液内部の粒子濃度がほとんど変化しないことを示している。

2.4.5 粒子膜形成に必要な乾燥 flux の閾値

前節までの議論から、セル高さ H (乾燥 flux) によって 2 タイプの膜成長タイプがあるということがわかった。1 つは誘起時間がなく、乾燥開始直後から線形に膜が成長するタイプ、もう 1 つは誘起時間を経て放物線のように膜が成長するタイプである。本節ではこれら 2 タイプの境目がどのように決まるのかについて考察する。

Fig. 2.11(a) では、 J_{av} 軸のほうに切片が存在することから、粒子膜が形成するためには、閾値となる乾燥 flux が存在するということが読み取れる。粒子が充填するには、粒子間の平均距離が減少しなければならない。水の蒸発によってバルク分散液から気液界面方向に生じる移流に乗って粒子が気液界面に運ばれ、粒子は気液界面に集積する。一方、粒子膜からバルク分散液にかけては粒子の濃度勾配が生

じるため、移流方向とは反対方向に粒子の拡散が起こると推測できる (Fig. 2.15). したがって、膜形成に関与する粒子数は、これら移流と拡散との競合によって決まる. 拡散による寄与よりも、移流による寄与が大きくなる時点が、膜形成に必要な乾燥 flux の閾値に相当する. 一般的に、移流項と拡散項との比は Peclet 数で定義され、実際に粒子膜充填メカニズムの理解に使われている^{52, 94)}.

乾燥初期の分散液内における、単位体積あたりの粒子数 N は $6\phi_0/(\pi d^3)$ と書ける. ここで、 d は粒子径である. N の逆 3 乗根が、粒子間の平均距離 l_{av} を示す良い近似値となりうる⁶⁸⁾. つまり、 $l_{av} \sim N^{-1/3}$ と表せる. 例えば、初期体積分率 $\phi_0 = 0.08$ 、粒子径 $d = 1.1 \times 10^2 \text{ nm}$ のとき、 $l_{av} = 2 \times 10^2 \text{ nm}$ である. 粒子濃度が薄い粒子分散液では、粒子間距離を近づけるためにはより大きな水の流量が必要となる. もし乾燥界面の方向に移流で運ばれた粒子が、その後、拡散によって l_{av} だけ移流方向とは反対方向に進んだとすると、その粒子は膜形成には寄与しないだろう. 拡散によって粒子が気液界面からバルク分散液へ l_{av} だけ進むのに必要な時間 τ_D は、 l_{av}^2/D_p と概算できる. ここで D_p は分散液内の粒子の拡散係数であり、Stokes-Einstein の式から $4 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ と見積もることができる. この τ_D の時間スケールのなかでの粒子の物質収支を考える. 時間 τ_D のあいだ、単位面積あたりに移流によって運ばれてくる粒子の体積は、 $J_{av}\phi_0\tau_D/\rho_w$ と書ける. また、膜形成をする粒子の体積は、単位面積あたりで $\phi_f v_f \tau_D$ と表せる. これら 2 つの項の差が、膜形成に寄与しない拡散項に相当する. 拡散項を a とすると、単位面積あたりの粒子体積の収支式は、以下の(2.8)式で書ける. なお、各項が働く向きを下の Fig. 2.14 に示した.

$$\left(\frac{J_{av}\phi_0}{\rho_w} - \phi_f v_f \right) \tau_D = a \quad (2.8)$$

(2.8)式では、 a は時間 τ_D のあいだに単位面積あたりに拡散によって移流と逆方向に移動する粒子の総体積である. この拡散項が、膜形成に必要な閾値 flux と強く関わっているといえる.(2.8)式で、 $\tau_D = l_{av}^2/D_p$ および $l_{av} = (6\phi_0/\pi)^{1/3}d$ を代入して整理すると、最終的に下の (2.9) 式を得る:

$$v_f \phi_0^{-2/3} = A (J_{av} \phi_0^{1/3} - B) \quad (2.9)$$

ここで、 $A = 1/(\rho_w \phi_f)$ 、 $B = (6/\pi)^{2/3}(\rho_w a D_p/d^2)$ である.

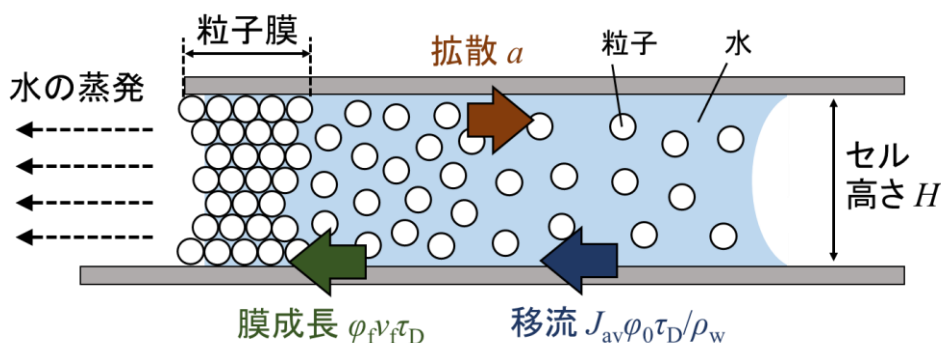


Fig. 2.15 膜形成過程における粒子の物質収支. 移流によって運ばれた粒子のうち、膜成長に寄与するものと、粒子膜 - バルク分散液間での濃度分布により移流と逆方向に移動するものがあると考えられる. (移流項) = (拡散項) を満たすときの J_{av} が、膜形成に必要な乾燥 flux の閾値に相当する.

(2.9)式に基づいて、Fig. 2.11(a)のデータを $J_{av}\phi_0^{-1/3}$ と $v_f\phi_0^{-2/3}$ について再プロットした図を Fig. 2.11(b)に示した. 初期濃度 ϕ_0 の異なるプロットであっても、(2.9)式をもちいると、データを一直線上にまとめることができる. Fig. 2.11(b) の結果からフィッティング直線を引くことで A と B を実験値から求めると、それぞれ $A = 2.3 \mu\text{m g}^{-1} \text{ m}^2$ 、 $B = 0.2 \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ となる. 一方、 $\rho_w = 1 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ 、 $\phi_f = 0.6$ とすると、 $A \sim 1.7 \mu\text{m g}^{-1} \text{ m}^2$ と概

算できる。A における実験値と理論値とは良く一致しており、これは(2.9)式に示したモデルが膜形成過程をうまく再現できていることの裏付けになりうるものだ。さらに、B の実験値から a の値を $4 \times 10^{-10} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2}$ と求めることができる。一方、移流項 $J_{av}\varphi_0\tau_D/\rho_w$ は $J_{av} = 1 \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $\varphi_0 = 0.08$ で $9 \times 10^{-10} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2}$ となる。つまり、 $J_{av} = 1 \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ という乾燥 flux では、移流によって運ばれた粒子のうち 44 %は膜形成には寄与せず、拡散によってバルク分散液方向に逆流する、と解釈できる。

さらに、(2.9)式のモデルを利用して Fig. 2.12 の結果について考察する。Fig. 2.7 で $H = 0.05 \text{ mm}$, 0.1 mm のサンプルのように、粒子膜が線形的に成長する場合、Fig. 2.11 内では $v_f > 0$ としている。一方、 $H = 0.2 \text{ mm}$, 0.3 mm でのプロットなど、乾燥開始直後には膜が形成せず、粒子膜が非線形的に成長している場合には $v_f = 0$ として Fig. 2.11 内にプロットしている。すなわち、(2.9)式の収支式で $v_f = 0$ としたときが、粒子膜成長の 2 タイプの境目に相当する。この境目は、Fig. 2.15 内でいうところの移流項と拡散項とが釣りあっており、粒子膜形成が起こらない状態に相当する。そこで、(2.9)式に $v_f = 0$ を代入し、 J_{av} についてまとめると、 $J_{av} = B'\varphi_0^{-1/3}$ となる。ここで、 B' は定数である。 B' をフィッティングパラメーターとして $J_{av} = B'\varphi_0^{-1/3}$ を Fig. 2.12 内の実線で表した。 $B' = 0.5 \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ のとき、この実線が 2 タイプ (○×) の膜生成の境目をうまく表現できていることがわかる。この一致も、(2.9)式のモデルが実験データを定量的に記述できていることの裏付けになる。もちろん、(2.8)式および(2.9)式のモデルは、かなり粗いものであり、より現象を正確に表現するためには様々な点で改良が必要である。たとえば、Fig. 2.11(b)から実験的に求めた $B = 0.2 \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ と $B' = 0.5 \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ とでは 2.5 倍の差があり、この差が生じているのはモデルをあまりに単純化しすぎていることが原因の 1 つだと推測できる。実際、拡散、移流や浸透圧を考慮した、より一般的な式を使えば、流れ場にある粒子の集積現象をより正確に記述できる⁹⁵⁻⁹⁹⁾。しかし一方で、計算上の正確さを追求すれば、複数の微分方程式を錬成させる数値的アプローチが必須となる。それに比べて、(2.8)式や(2.9)式は微分項を含まない解析的な式であり、きわめてシンプルな形で取り扱うことができる。この点で、本章で提案したモデルは乾燥による粒子膜形成過程を理解するために有効かつ合理的であり、実際に起こっている現象を十分に再現できている。

2.5 結言

狭い流路内での一方向乾燥による粒子膜形成過程について、乾燥界面積と乾燥 flux との関係性に着目し、解析を行った。その結果、乾燥 flux は界面積に対して一定値にはならず、界面積の大きさに依存して変化することが明らかになった。スケーリング則に基づいたシンプルなモデルを組み立てることで、界面積と乾燥 flux との関係性をうまく記述できることがわかった。さらに、乾燥 flux が膜成長過程に及ぼす影響についても調べた。その結果、粒子膜が形成するためには乾燥 flux が、ある閾値を超える必要があることを明らかにした。乾燥 flux と膜成長過程との関係を紐解くため、粒子の物質収支に基づいた単純なモデルを提案した。そのモデルは実験データを精度よく表現できており、膜成長に必要な乾燥 flux の閾値が、粒子分散液の初期体積分率の $1/3$ 乗、つまり $\varphi_0^{1/3}$ に比例することを示した。

第 3 章

気液界面および分散液流れの方向が
膜形状に及ぼす影響

本章でも第2章と同様、粒子分散液を一方向乾燥セル内で乾燥させたときの充填膜形成プロセスを扱うが、本章で対象とするのは“粒子膜形状の時間変化”である。分散液がセル内で流れる方向に対して気液界面が斜めに向いた状態で乾燥を進めると、乾燥時間が経過するとともに粒子膜形状が変化する。膜形成の様子をより詳細に観察すると、水の蒸発によってバルクから気液界面に向かって運ばれた粒子がすべて粒子膜形成に寄与するわけではなく、一部の粒子は粒子膜からバルク方向に向かって弾かれていることがわかる。これら余剰ぶんの粒子による寄与を考慮してモデルを組み立て、実験データと比較することで、液流れ方向と気液界面との位置関係が粒子膜形状に与える影響について検証した。

3.1 研究背景

3.1.1 粒子膜の形状制御

第1章と第2章で述べたように、粒子分散液から水を蒸発させて粒子充填膜を得るプロセスは、産業上で重要な役割を果たしている。このプロセスは、“塗って乾かす”だけで膜を作製できるという点で高い利便性をもっている一方で、膜内に亀裂^{57-62, 84, 100}や欠陥^{81, 101-103}が生じてしまうという難点がある。さらに、膜内の粒子構造をコントロールするのも容易ではない^{54-56, 104}。そのため、亀裂の発生に関する基礎的な研究^{83, 86, 87, 105-107}や、ポリマー添加系での亀裂形成^{108, 109}や粒子構造¹¹⁰に関して研究が行われてきた。

粒子膜の質を決める因子は亀裂や粒子構造だけではない。粒子膜としての品質を左右する重要なパラメーターの1つに、“粒子膜の形状”がある。例えば、塗布乾燥プロセスによって電池電極を作製する際は膜の高さに分布がなく均一であるほうが導電性のムラは少なく、質の高い膜として機能するはずだ。

しかし、粒子分散液を液滴で乾燥させたとき、粒子膜の膜厚を塗布範囲すべてにわたって均一にすることはきわめて困難だ。液滴乾燥においては、第2章でも紹介した coffee ring 現象が起こるためである。粒子分散液滴を乾燥させると、液滴の縁から粒子が堆積し、堆積した粒子間に働く毛管引力が水を液滴の縁方向に引っ張る。その結果、液内の水には液滴中心から縁方向へ向かう流れが発生し、リング状の不均一な膜ができてしまう⁴⁸。膜を均一にするためには、この coffee ring 効果を抑制する必要がある。そのため、いくつかの先行研究では、粒子形状を変えたり⁴⁹基板との接触角を変えたりする⁵⁰ことで coffee ring 効果を抑制することを試みている。

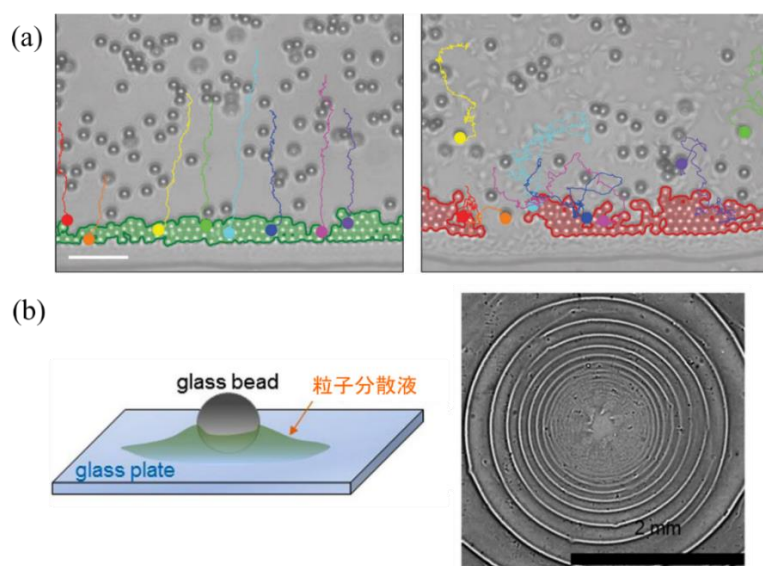


Fig. 3.1 (a) active matter (運動性の細菌) の添加による coffee ring 効果の抑制. 左側が細菌を入れていない場合で、右側が分散液内に細菌を入れたときの粒子集積の様子. Active matter の添加によって粒子の軌道が変化し、液滴の縁部分に粒子が集積しにくくなっている. 文献 51 から引用 (b) 分散液滴の中央部分にガラスビーズを置いて乾燥させたことによって形成する螺旋状の粒子膜パターン (右側が実際の写真). ガラスビーズを配置することで気液界面の形状が変化し、粒子膜成長過程に影響を与えている. 文献 111 から引用.

Coffee ring が形成するメカニズムから考えて、分散液内に生じている流れ (粒子の運動) が乾燥後の膜形状に深く関わっているということは間違いないだろう. 実際、乾燥中の分散液内に active matter (運動性の細菌) を添加して粒子の軌跡を変えることで coffee ring 効果を抑制することに成功している研究例もある (Fig. 3.1a 参照)⁵¹⁾.

また、粒子が充填し始める起点となるのは気液界面であるため、気液界面の形状や位置も膜形状に強く影響を与えることがわかっている. 例えば、分散液滴の中央にガラスビーズを配置した状態で分散液を乾燥させることで、単なる coffee ring 状の膜ではなく螺旋状の粒子膜を得ることができる (Fig. 3.1b)^{111, 112)}. この違いが生じるのは、ガラスビーズを中央に配置することで気液界面の形状が変化するためである.

では、気液界面と分散液流れは互いにどのように関わりあって粒子膜の形状を決めているのだろうか? 例えば、気液界面が分散液流れ方向に対して垂直に位置している場合と、気液界面が液流れ方向に対して斜めに位置している場合とでは、膜形状の時間変化に差が生じるだろうか? (Fig. 3.2 参照) 本章ではこの点に着目する. 気液界面と分散液流れとの位置関係を変えたときに粒子膜形状がどのように変化するのかを観察し、気液界面、分散液流れ、および膜形状との相関を明らかにする.

両者で膜形状の時間変化に違いがある？

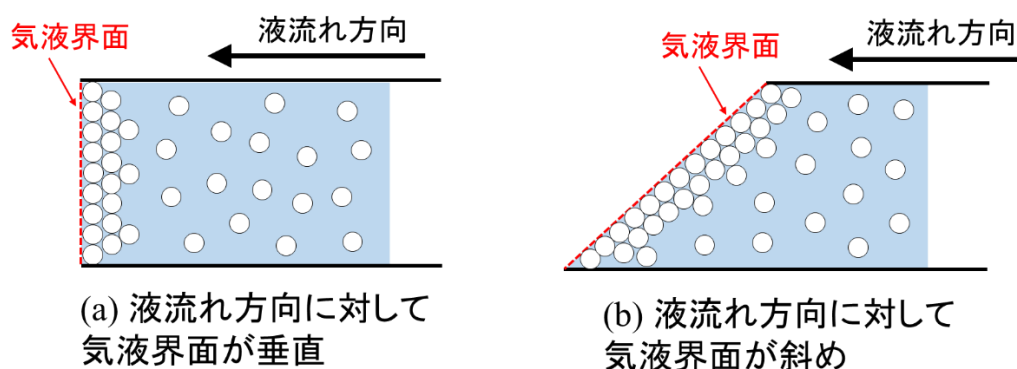


Fig. 3.2 (a) 液流れ方向に対して気液界面が垂直方向に配置している場合と, (b) 気液界面が液流れ方向に対して斜めに配置されている場合. 両者で粒子膜の成長に差が生じるのかどうか, 本研究で明らかにする.

3.1.2 研究目的

本章では, 分散液乾燥における気液界面と分散液流れとの位置関係が粒子膜形状に与える影響を明らかにすることを目的とする. 分散液が流れる方向に対して気液界面の角度を θ_0 だけ傾けた状態で粒子分散液を乾燥させる. 本章でも, 乾燥系として第 2 章でもちいた一方向乾燥セルを採用する. 一方向乾燥セルでは, 乾燥中, 気液界面の位置と液流れ方向とを常に一定に保った状態で膜形成が起こる. そのため, 一方向乾燥には, 界面の位置と液流れ方向が膜形成に及ぼす影響を直接的に評価できるという利点がある. Mizuguchi らは, 一方向乾燥を利用して, 重力が膜形成方向に及ぼす影響を検討している¹¹³⁾. その結果, 重力には粒子膜の成長方向を変える働きがあることを明らかにした (Fig. 3.3). この例も液流れ方向と膜成長との関係性に着目している研究の 1 つだが, Fig. 3.3 のような一方向乾燥を使うことで, 膜成長の方向に違いが生じていることをきわめて明瞭に示すことができている. 本章では, 気液界面を液流れ方向に対して角度 θ_0 だけ傾けた一方向乾燥セルを作製し, そのなかで粒子分散液を乾燥させる. 角度 θ_0 を操作して乾燥実験を繰り返し, 気液界面/液流れ方向の位置関係が膜形状に与える影響を定量的に評価する. さらに, 膜形状の時間変化が生じる原因について仮説を立て, その仮説をもとに膜形状を予測するための数理モデルを組み立てる. モデルを実験結果と比較することで, 気液界面と液流れ方向との位置関係が膜形状にどのような影響を与えるか, また, 膜形状を決める因子は何かを明らかにする.

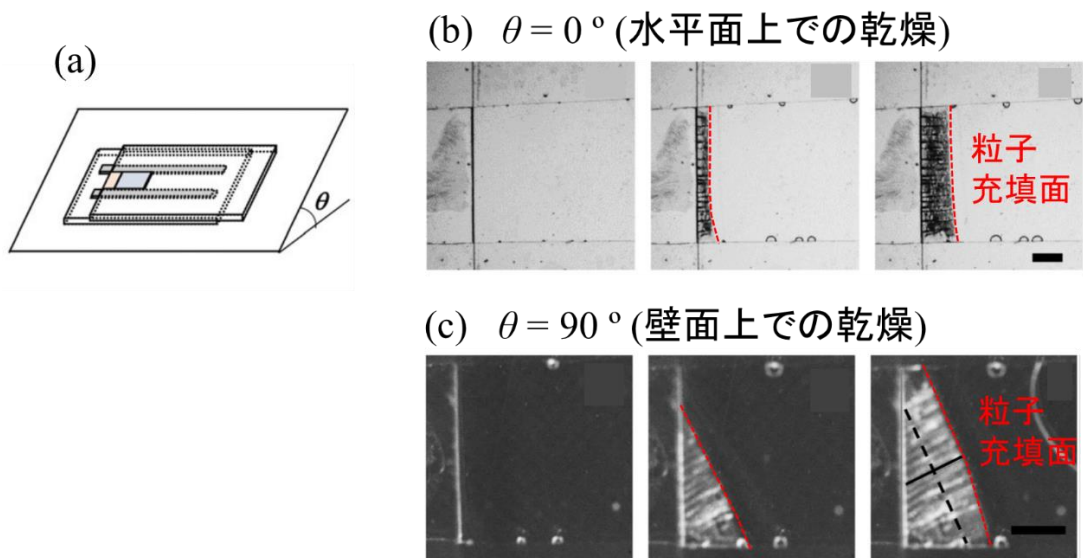


Fig. 3.3 (a) 重力が分散液流れ方向に与える影響を一方向乾燥セルをもちいて検証した先行研究の例. (b) 水平面上では粒子膜は気液界面と平行方向に成長するのに対し, (c) 壁面上で分散液を乾燥させると重力の影響を受けて液流れ方向が変化し, 粒子膜の成長方向が斜めになる. 文献 113 より引用. (b, c) 内の日本語および赤点線は筆者による加筆.

3.2 実験方法

2.2 節で示したものと同様の一方向乾燥セルを作製し、そのなかに粒子分散液を入れて、乾燥による膜形成過程を観察した。ただし、今回使用するセルは、下の Fig. 3.4 に示しているように、スペーサーに対して気液界面を角度 θ_0 だけ傾けている。乾燥が進むと分散液はスペーサーと平行方向に流れるため、Fig. 3.4 の系では液流れ方向に対して気液界面が角度 θ_0 だけ傾いている、といえる。

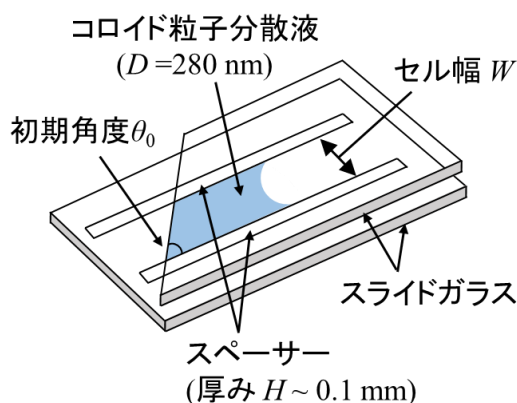


Fig. 3.4 本研究でもちいた一方向乾燥セルの概略図。スペーサーに対して気液界面を θ_0 だけ傾けた一方向乾燥セルを作製し、そのなかで粒子分散液を乾燥させた。初期角度 θ_0 とセル幅 W とを変えて膜成長の様子を観察した。

シリカ粒子分散液 (KE-W30, 日本触媒, 東京, 日本) を Fig. 3.4 の一方向乾燥セルに注入した。分散液内粒子の直径は $d = 2.8 \times 10^2$ nm, 分散液内の粒子体積分率は $\phi_0 = 0.1$ である。分散液をセル内に注入したあと、2.2 節と同様の手順でセルをチャンバー内に入れ、膜形成過程を観察した。乾燥 (基板) 温度を常に 20°C に保ち、かつチャンバー内では常に乾燥ガス (湿度 0%) を循環させている。セルのチャンバー内での配置は Fig. 2.3 と同様、乾燥界面をチャンバーの下流側に向けている。セル内で粒子充填膜が形成する様子を光学顕微鏡 (AZ-100, Nikon, 東京, 日本) で観察し、顕微鏡に取りつけたデジタルカメラ (D5200, Nikon) で 2 min ごとに乾燥セルを撮影した。

本研究における乾燥実験はすべて水平面上で行った。文献 113 の先行研究では一方向乾燥セル全体を傾けていた (Fig. 3.3a 参照) のに対し、本研究では、あくまでセル自体は水平面上に固定したうえで分散液を乾燥させた。つまり、気液界面は常に基板に対して垂直であり、液流れ方向は基板に対して垂直方向である。本研究では、乾燥によって分散液が流れる方向と気液界面との向きとの角度を操作している。

この一連の乾燥実験を、初期角度 θ_0 、セル幅 W 、セル高さ H 、乾燥速度 E 、分散液の粒径 D 、分散液の初期粒子濃度 ϕ_0 を変えたうえで繰り返し、粒子膜の形状変化にどのような影響が表れるか評価した。なお、本研究では $\theta_0 = 45^\circ$ 、 $W \sim 5$ mm、 $H = 0.1$ mm、 $D = 280$ nm、 $\phi_0 = 0.10$ の一方向乾燥セルで温度 20°C 、湿度 0% の条件下で乾燥させた結果を標準条件としている。上記で対象としているパラメーター以外の条件は標準条件での値と同じに設定している。粒径の異なる粒子分散液として上記の KE-W30 ($D = 280$ nm) のほかに、KE-W10 ($D = 110$ nm, 日本触媒, 東京, 日本), Snowtex-OL ($D = 45$ nm, 日産化学, 東京, 日本) および MP-2040 ($D = 200$ nm, 日産化学) をもちいた。

実験から得られた一方向乾燥の時間変化画像から、粒子膜の形状変化を定量的に評価した。下の

Fig. 3.5 に示しているように粒子膜の膜上部長さ l_t 、膜中央長さ l_c 、膜下部長さ l_b および膜角度 θ を画像解析ソフト Image J で解析し、これらの時間変化をプロットした。

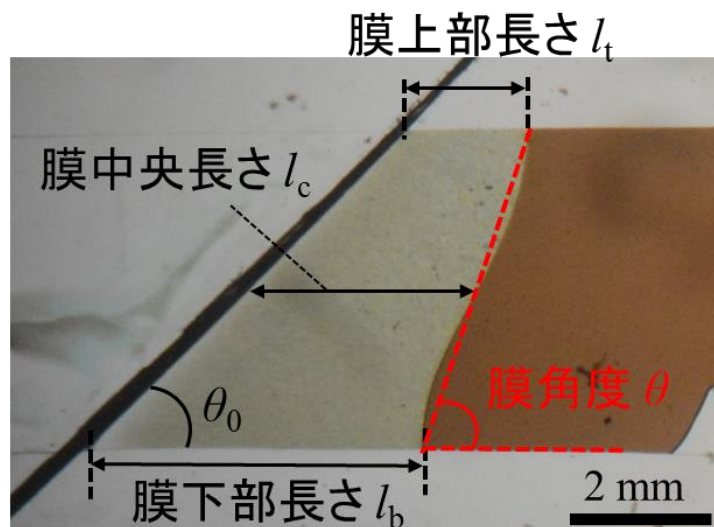


Fig. 3.5 実際にセル内で粒子膜が成長している途中の観察画像. インターバル撮影から得た観察画像から膜上部長さ l_t 、膜中央長さ l_c 、膜下部長さ l_b および膜角度 θ を解析し、それぞれの時間変化をプロットした。

また、気液界面およびバルク分散液付近における粒子流れを直接観察した。粒径 $D = 45 \text{ nm}$ の粒子分散液 (Snowtex-OL) 内に蛍光粒子 (Sicastar-greenF, 粒径 500 nm , Micromod Partikeltechnologie GmbH, Rostock, Germany) を粒子数比 $\sim 10^6 : 1$ で添加し、一方向乾燥セル ($W \sim 5 \text{ mm}$, $H = 0.1 \text{ mm}$, $\theta_0 = 45^\circ$) 内で乾燥させた。乾燥初期における気液界面付近とバルク分散液部分を蛍光顕微鏡 (Eclipse Ti2-E, Nikon) で観察し、それぞれのスポットで観察画像を 1 s ごと 2 min 間インターバル撮影した。

3.3 実験結果

3.3.1 観察画像と膜長さの経時変化

初期角度 θ_0 を変えたときの粒子膜成長の時間変化を下の Fig. 3.6 に示す。気液界面から水が蒸発し、分散液が気液界面に向かって流れていく。分散液はスプレーと平行に、画像内の右から左に流れる。通常の一方向乾燥 ($\theta_0 = 90^\circ$) では、液流れ方向 (スプレーの位置) に対して粒子充填面が常に垂直に成長している (Fig. 3.6 a-d)。一方、液流れ方向に対して気液界面を $\theta_0 = 45^\circ$ だけ傾けた状態で乾燥させると、時間が経過するとともに粒子充填面が気液界面に平行な方向から、液流れに垂直な方向へと変化する (Fig. 3.6 e-h)。つまり、乾燥が進むにつれて膜角度 θ は θ_0 から 90° へ変化する方向に向かう。このような傾向は θ_0 ($15^\circ - 75^\circ$), W (3 mm - 15 mm), H (0.1 mm - 0.4 mm), D (110 nm - 280 nm), ϕ_0 (0.020 - 0.10) それぞれを操作しても観察されることを確認した。

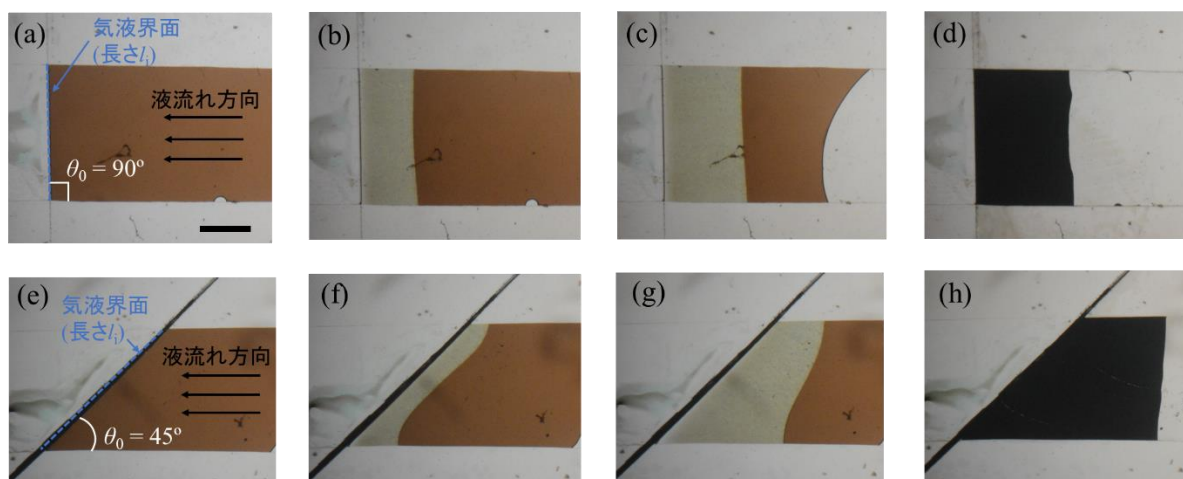


Fig. 3.6 (a-d) $\theta_0 = 90^\circ$, (e-h) $\theta_0 = 45^\circ$ での一方向乾燥。乾燥時間はそれぞれ、(a) 0 min, (b) 120 min, (c) 200 min, (d) 280 min。初期角度 $\theta_0 = 45^\circ$ のサンプルでは、(e) 0 min, (f) 40 min, (g) 140 min, (h) 280 min。(a, d) に初期角度 θ_0 , 気液界面の位置と液流れ方向を示した。スケールバーは 2 mm。

Fig. 3.6 における初期角度 $\theta_0 = 90^\circ, 45^\circ$ での乾燥について、膜上部長さ l_t , 膜中央部長さ l_c , 膜下部長さ l_b の時間変化をプロットした図を下の Fig. 3.7 に示す (l_b, l_c, l_t それぞれの定義は上の Fig. 3.5 内を参照)。Fig. 3.7 (a) では $\theta_0 = 90^\circ$, Fig. 3.7 (b) では $\theta_0 = 45^\circ$ での時間変化を示している。気液界面がスプレーに対して直角 ($\theta_0 = 90^\circ$) の場合、 l_b, l_c, l_t はすべて等しい長さで時間変化していることがわかる。一方、 $\theta_0 = 45^\circ$ のときは膜下部 l_b のほうが膜上部 l_t よりもつねに大きく、かつ膜中央部 l_c は l_b と l_t の中点を維持しながら成長していることがわかる。

膜成長過程での粒子充填面の対称性について検証した結果を下の Fig. 3.8 に示す。 $\theta_0 = 45^\circ$ での $t = 120$ min における粒子膜の写真を Fig. 3.8 (a) に、この写真を 180° 回転させた画像を Fig. 3.8 (b) に示した。これらの画像の粒子充填面をなぞり、重ね合わせたのが Fig. 3.8 (c) である。粒子充填面はぴったりと重なっており、膜中央部分を対称点とした対称性を持っていることがわかる。また、乾燥開始から 40 min ごとに充填面の対称性を確認すると (Fig. 3.8d), 乾燥時間を通して、この対称性が常に維持されていることがわかる。

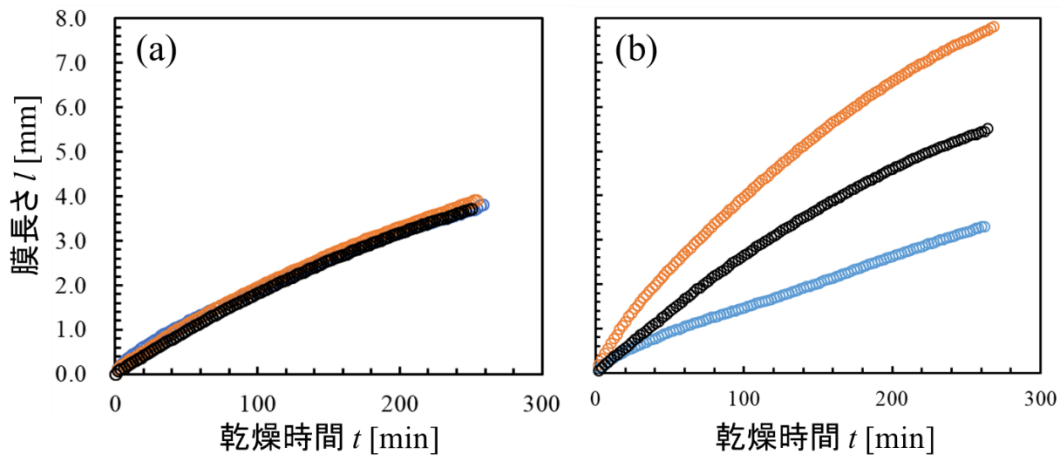


Fig. 3.7 $\theta_0 = 45^\circ$ での一方向乾燥 (Fig. 3.6 e-h) における (a) 膜上部長さ l_t , 膜中央部長さ l_c , 膜下部長さ l_b の経時変化および (b) 膜角度 θ の経時変化. (a)では, 橙プロット (○) が膜下部 l_b , 黒プロット (○) が膜中央部 l_c , 青プロット (○) が膜上部 l_t の膜成長を示している.

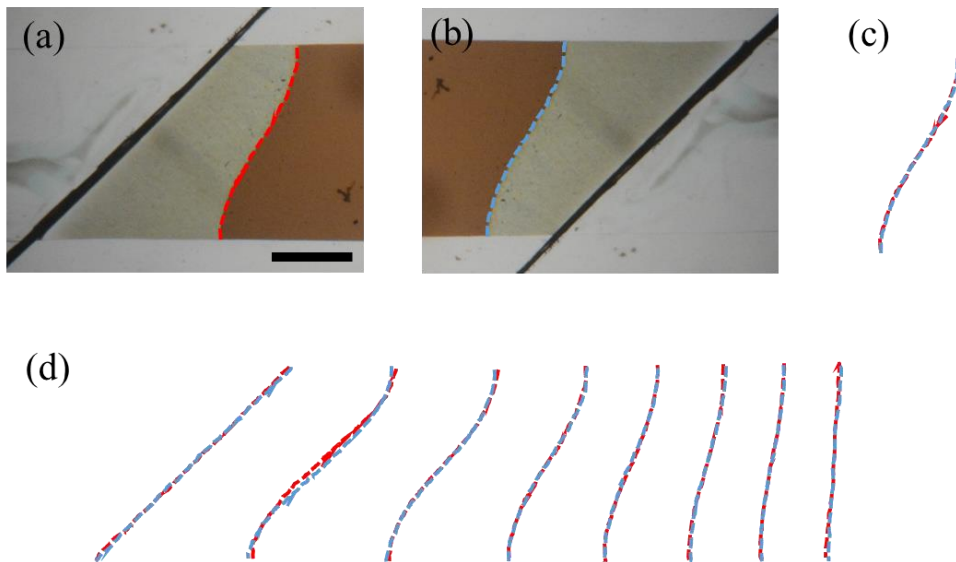


Fig. 3.8 (a) $\theta_0 = 45^\circ$, $t = 120$ min における粒子膜画像. 粒子充填面を赤点線でなぞっている. スケールバーは 2 mm. (b) (a)で示した写真を 180° 回転させた画像. この画像内の粒子充填面を青点線でなぞっている. (c) (a), (b)それぞれの画像から得た粒子充填面を重ね合わせた図. 両者はぴったり重なりあっている. (d) 乾燥開始から 40 min ごとの粒子充填面の重ね合わせ図. 左から乾燥時間 0, 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280 min.

3.3.2 初期角度 θ_0 およびセル幅 W それぞれを変えたときの粒子膜成長過程

セルの初期角度 θ_0 を変えたときの結果について示す. ここでは, セル幅 $W \sim 5$ mm, セル高さ $H = 0.1$ mm に固定した条件のもとで初期角度 θ_0 を $15^\circ - 75^\circ$ と変え, 膜長さや膜角度の経時変化を解析した. まず, θ_0 を変えたことによる膜成長速度の変化について, 結果を示す. セル幅 W を固定したとしても, θ_0 が小さくなるにつれて気液界面積が大きくなるため, 異なる θ_0 について膜成長速度を比較する際は, 膜面積 S_f を気液界面の長さ l_i (Fig. 3.6 a, d 参照) で割った値で評価する必要がある. ここで, 平均の膜成長速度 $v_{f,av}$ を以下の (3.1) 式で定義する:

$$v_{f,av} = \frac{S_{f,dry}}{l_i t_{dry}} \quad (3.1)$$

ここで, $S_{f,dry}$ は乾燥終了時点での粒子膜面積 [mm^2], l_i は気液界面積長さ [mm], t_{dry} は乾燥終了時間 [min] である. 各 θ_0 のサンプルについて v_f をプロットした図を Fig. 3.9 (a) に示す. この図から, たとえ θ_0

が変わったとしても、 $v_{f,av}$ は一定に維持されていることがわかる。つまり、 θ_0 それ自体は、乾燥速度にほとんど影響を与えていないといえる。一方、膜中央長さの成長速度 v_c を以下の (3.2) 式で定義し、初期角度 θ_0 についてまとめた図を Fig. 3.9 (b) に示す。

$$v_c = \frac{l_{c,dry}}{t_{dry}} \quad (3.2)$$

ここで、 $l_{c,dry}$ は乾燥終了時点での膜中央長さ [mm] である。Fig. 3.9 (b) から、 v_c については θ_0 が小さいほど大きくなり、 θ_0 が 90° に近づくにつれて $v_c \sim v_{f,av}$ になることがわかる。この、 $v_{f,av}$ と v_c との関係性については、以下の考察で詳しく検討する。

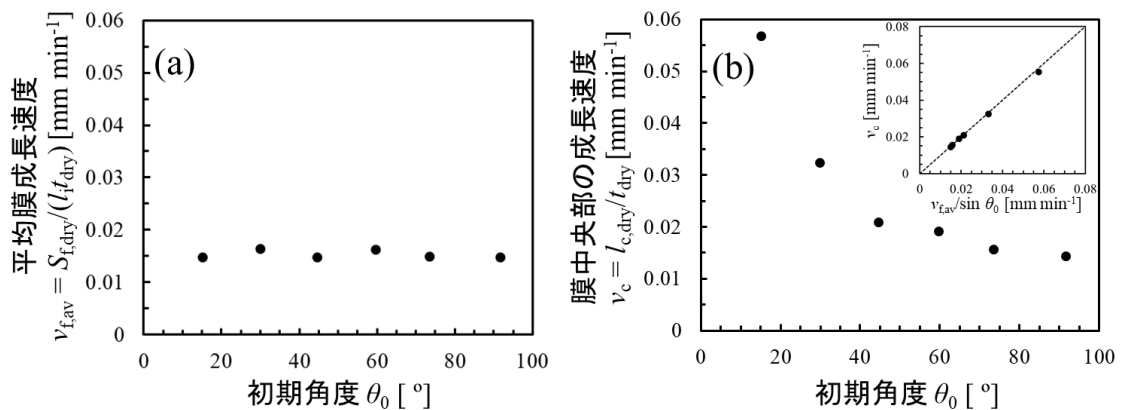


Fig. 3.9 (a) 一方向乾燥セルの初期角度 θ_0 と平均膜成長速度 $v_{f,av}$ との関係 (b) 初期角度 θ_0 と膜中央部の成長速度 v_c とのプロット. 挿入図には v_c と $v_{f,av}/\sin \theta_0$ とをプロットした結果を示した. 挿入図内の点線は (3.3) 式を表している。

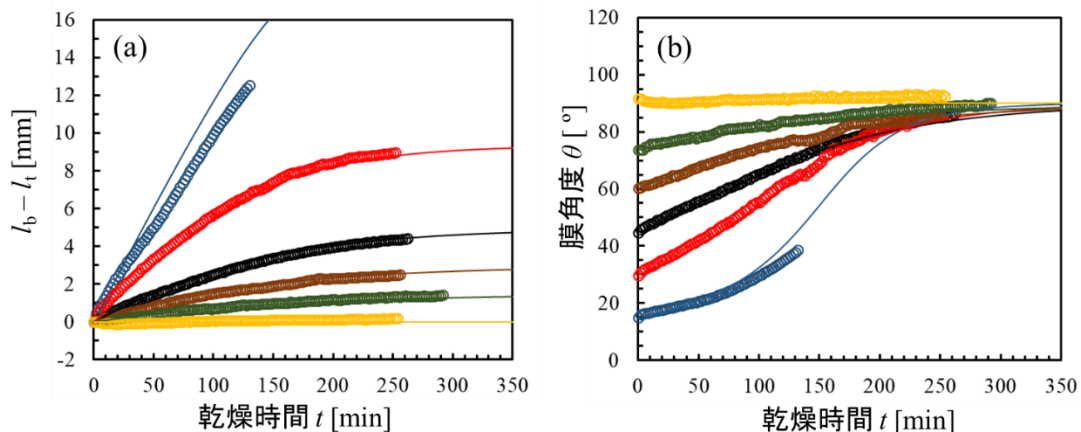


Fig. 3.10 初期角度 θ_0 の異なるサンプルについて、(a) $l_b - l_t$ の経時変化、(b) 膜角度 θ の経時変化を示したプロット. \bullet : $\theta_0 = 15^\circ$, \circ : $\theta_0 = 30^\circ$, \circ : $\theta_0 = 45^\circ$, \circ : $\theta_0 = 60^\circ$, \circ : $\theta_0 = 75^\circ$, \circ : $\theta_0 = 90^\circ$. 各サンプルでは、 $W \sim 5$ mm, $H = 0.1$ mm. (a, b) 内の実線はそれぞれ (3.17) 式と (3.19) 式による計算結果. ただし、 $\theta_0 = 90^\circ$ のサンプルについてはモデル式として $l_b - l_t = 0, \theta = 90^\circ$ を示している。

セルの初期角度 θ_0 を変えた各サンプルについての膜下部長さ^と膜上部長さとの差分 $l_b - l_t$ の時間変化を上^の Fig. 3.10 (a) に、膜角度 θ の時間変化を Fig. 3.10 (b) に示す (θ の定義については Fig. 3.5 を参照). Fig. 3.10 (a) から、 $l_b - l_t$ の乾燥初期における傾きは θ_0 が小さいほど大きく、 θ_0 が 90° に近づくにつれて緩やかになる。さらに、 $\theta_0 = 30^\circ$ から 75° のサンプルでは、時間が経過するとともに $l_b - l_t$ の値は一定

値に漸近する。一方、膜角度 θ については、いずれのサンプルでも $\theta \rightarrow 90^\circ$ に向かって上昇していることがわかる。また、初期角度が小さいほど乾燥初期の膜角度変化速度は大きくなる。

つぎに、セル幅 W を変えたときの結果を示す。セル高さ $H=0.1$ mm, 初期角度 $\theta_0 \sim 45^\circ$ と条件を揃えたうえでセル幅 W を変えたサンプルについて l_b, l_t および θ の経時変化を解析した。Fig. 3.10 と同様、 l_b と l_t との差分 $l_b - l_t$ の時間変化と θ の時間変化をそれぞれ Fig. 3.11 (a, b) に示す。Fig. 3.11 (a) では、Fig. 3.10 (a) とは異なり、 $l_b - l_t$ の初期の傾きは各サンプルでほとんど同じであることが読み取れる。しかし、 W が小さい場合、 $l_b - l_t$ の傾きは急速に減衰し、比較的早い段階で $l_b - l_t$ が一定値に漸近する。一方、 W が大きくなると $l_b - l_t$ はほぼ線形であることがわかる。膜角度 θ についても、 W が小さいときは急速に 90° に漸近していくのに対し、 W が大きい場合、膜角度は緩やかな変化速度でほぼ線形に増加している。

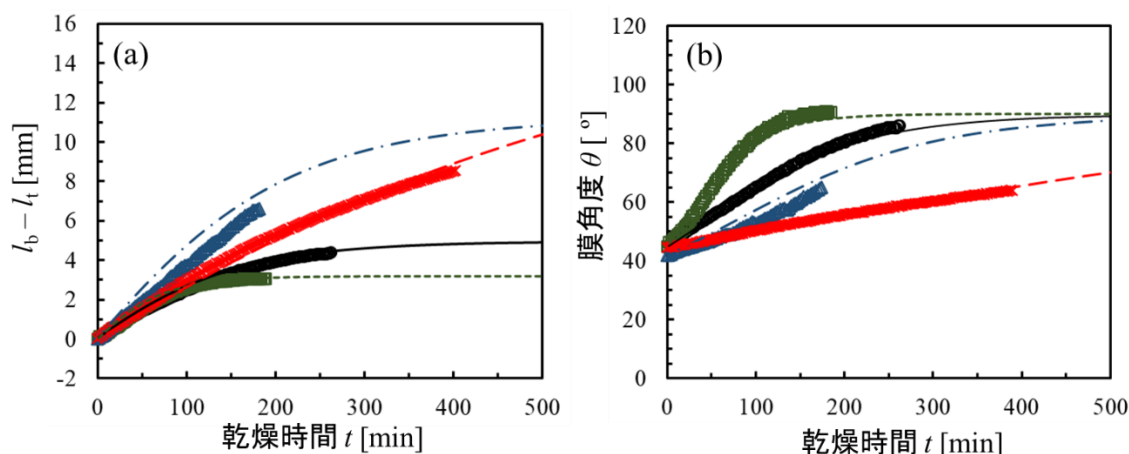


Fig. 3.11 $\theta_0 \sim 45^\circ, H=0.1$ mm と条件を固定したうえでセル幅 W を操作したときの、(a) $l_b - l_t$ の経時変化および (b) 膜角度 θ の経時変化。□: $W=3$ mm, ○: $W=5$ mm, △: $W=10$ mm, ×: $W=15$ mm. (a, b) 内の実線、点線はそれぞれ (3.17) 式と (3.19) 式による計算結果。

なお、ほかの因子 (セル高さ H , 乾燥速度 E , 粒子径 D , 粒子濃度 φ_0) を操作したときの $l_b - l_t$ および θ の時間変化を本論文の Appendix A (p. 99) に示した。どの因子を操作しても Fig. 3.11 および 3.12 と同様、 $l_b - l_t$ は時間とともに増加し、 θ は 90° に向かって漸近する。

3.3.3 セル内の蛍光粒子観察と蛍光粒子の軌跡

分散液内に蛍光粒子を添加し、乾燥にともなう粒子の動きを直接観察した結果を Fig. 3.12 に示す。Fig. 3.12 (a) および (c) の画像内で黄色く光っている点が蛍光粒子である。観察したのは膜中央部分の気液界面部分とバルク分散液部分 (Fig. 3.12 a および c 左下図の赤枠部分) であり、粒子充填膜は Fig. 3.12 (a) 画像内の左上部分から成長していく。Fig. 3.12 内の数個の蛍光粒子に着目し、観察した 2 min 間での各粒子の軌跡を解析した。その結果を Fig. 3.12 左図に示した。Fig. 3.12 (b) から、気液界面付近に運ばれている粒子は様々な方向に流れていることがわかる。気液界面から比較的離れている部分をみると、粒子は右から左への水平方向に向かって流れている (Fig. 3.12b 内、橙丸で囲った部分)。しかし、気液界面に近い部分では粒子は気液界面に向かう方向とは逆方向に移動していることがわかる (Fig. 3.12b 内、青丸で囲った部分)。また、画像内右上に位置している粒子は、右上から左下の斜め方向に移動している。一方、Fig. 3.12 (d) のバルク分散液部分にいる粒子については、個々の粒子で方向に多少のバラツキがあるものの、全体としては右から左方向に進行している。

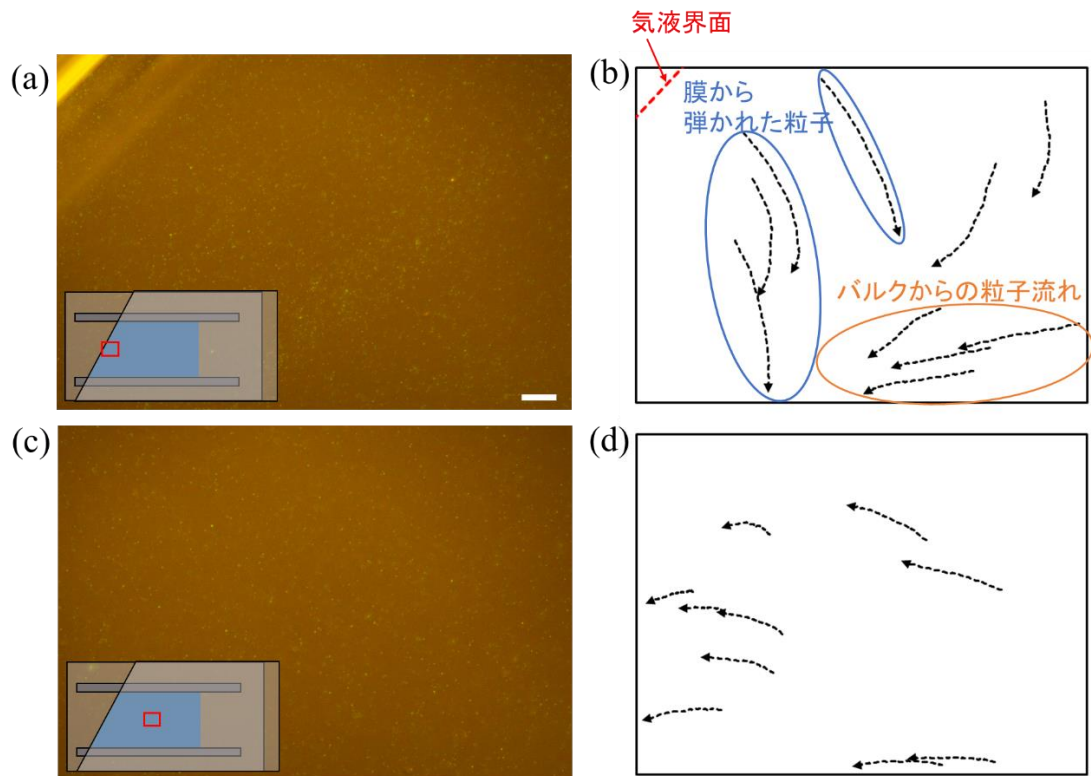


Fig. 3.12 (a, c) 膜中央部分の気液界面付近およびバルク部分を蛍光顕微鏡で撮影した画像. それぞれ (a) 気液界面付近, (c) バルク分散液部分の画像を示しており, ともに測定開始時 ($t = 0$) での画像. 観察部分のおおよその位置を (a, c) 内の左下図赤枠で示している. スケールバーは $50 \mu\text{m}$. (b, d) は (a, c) それぞれの画像内の蛍光粒子 10 個が 2 min 間で移動した軌跡図. 画像 (a) が (c) に, (d) が (c) の画像にそれぞれ対応している. (b) では気液界面にあたる部分を赤点線で, バルク部分から左方向に流れている軌跡を橙丸で, 粒子膜方向とは反対方向に移動している粒子軌跡を青丸で示した. それぞれ 1 s インターバルで画像を撮影し, 1 s ごとにそれぞれの粒子軌跡をプロットしている.

3.4 考察

3.4.1 なぜ粒子充填面の形状が垂直に変化していくのか?

Fig. 3.6 から, $\theta_0 = 90^\circ$ における通常の一方向乾燥セルでは粒子充填面が常に気液界面に対して平行に進んでいくことがわかる. その一方で, θ_0 を 90° より小さくして気液界面を傾けて乾燥させると, 乾燥初期では気液界面と平行方向に膜が成長するが, 膜上部よりも膜下部での成長速度が速くなる. そのため $\theta_0 < 90^\circ$ では粒子充填面の傾きが時間とともに垂直方向へ変化する. なぜ, このような形状変化が起こるのか, 考察を進める.

充填面の形状変化が起こる直接的な原因は, 気液界面を傾けたときに生じている膜上部/下部間の膜成長速度差である. 速度差が生じる理由についての手掛かりを与えているのが Fig. 3.12 で示した蛍光観察の結果だ. Fig. 3.12 (b) の橙丸で示した粒子はバルクの液流れに乗って右から左へと流れている. しかし, 粒子膜付近では, 気液界面から遠ざかる方向に, かつ気液界面と垂直方向に粒子が流れている. 実際には乾燥中に粒子膜も成長しているので, 気液界面に向かって移動して膜形成に寄与する粒子も存在するはずだ. しかし, この Fig. 3.12 の結果は, 必ずしも分散液内にいる全ての粒子が粒子膜の方向に移動しているわけではないということを示している. つまり, 膜近くを流れている粒子のうち膜とは反対方向に流れて膜形成に寄与しないものもいるということだ. さらに, Fig. 3.12b をみると, このような“膜から弾かれた粒子”は乾燥セルの上部から下部に向かって, 画像下方向へ移動していることがわかる. 画像全体を確認してみても, 画像内の多くの粒子が粒子充填面付近で下方向に流れていることを確認できる.

以上の結果から, 気液界面が傾いている ($\theta_0 < 90^\circ$) とき, 膜上部/下部で速度差が生じる原因を Fig. 3.13 左図のように考える. 気液界面から水が蒸発することで, 分散液内には右から左へ向かう流れが生じている. しかし, 膜へ運ばれるすべての粒子が膜形成に寄与しているわけではなく, 一部の粒子は粒子膜から弾かれ, バルクからの流れと衝突する. その結果, セルの上部から下部へ向かう流れが生じると推測している. セル内全体でみると (Fig. 3.13 右図), 膜上部方向で弾かれた粒子が膜下部へ移動することで, 膜下部に向かう粒子数が増加し, そのぶん膜成長速度が増大した, と解釈できる. $\theta_0 = 90^\circ$ の場合, 液流れ方向に対して粒子充填面が垂直なので, 粒子膜から弾かれる粒子がバルクからの流れと衝突しても, 粒子はセルの上部分から下部分へは流れず, その場にとどまっているはずだ.

しかし, 以上の考えは, “バルクから運ばれてきた粒子のうち, 膜形成せずに膜から弾かれる粒子が存在する” という前提のもとで成り立つものであることは留意すべきである. 分散液内で分散している粒子間には斥力が働いており, 粒子どうしが接触して充填するためにはエネルギー障壁を乗り越える必要がある. 粒子がバルクから運ばれてきたとしても, その障壁を超えられなければ粒子膜にはならずバルク側に弾かれるだろう. 実際, 第 2 章では, 粒子が充填して膜を形成するためには, 乾燥 flux がある程度の閾値を超えなければならないことを示した. これは, 上で示した前提を実験的に裏付けている結果ともいえる.

本実験では, シリカ粒子が水中に分散している系を扱っているため, シリカ粒子と水との密度差により, 乾燥中に粒子が沈降してしまうことも考えられる. 粒子の終末沈降速度 u_s を求めると, $u_s = D^2 (\rho_p - \rho_l) g / (18\mu) \sim 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$ となる. 一方で, 乾燥による粒子の移動速度 u_0 は, $u_0 \sim (\phi_f - \phi_0) v_{f,av} / \phi_0 \sim 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ となる. ここで, ρ_p はシリカ粒子の密度, ρ_l は水の密度, g は重力加速度, μ は水の密度である. 両者の速度を比較すると $u_s/u_0 \sim 10^{-2}$ となるため, 粒子の重力沈降速度は乾燥による粒子移動と比較すると無視できる程度に小さいということがわかる. つまり, 本章の実験では, 粒子 1 個単位での重力沈降は実験結果にほ

とんど影響を及ぼさないといえる。

しかし、粒子濃度に起因する分散液間の密度差に関しては、膜形成過程に少なからず影響を及ぼしている可能性は否定できない。粒子濃度が上がるほど、分散液全体としての密度は増加する。粒子分散液を乾燥させると、乾燥界面付近での粒子濃度が増加することで、乾燥界面付近で局所的に液の密度が増加する。それによって界面付近とバルク間とで分散液の密度差が生じる。Mizuguchi らは、このような密度差が粒子膜の成長方向を変えることを示した¹¹³⁾。さらに、Inoue らは、粒子膜付近 – バルク間の分散液密度差がトリガーとなって、粒子充填面付近に循環流れが発生するというを明らかにした¹¹⁴⁾。このような循環流れの発生も、バルクから運ばれた粒子が、必ずしもすべて膜形成に寄与するわけではないということを示唆している。つまり、バルクから流れてきた粒子の一部はバルク側へと弾かれ、しばらくの間、分散液内に留まっているということだ。前ページ (p. 43) で述べたように、このような“余剰分として分散液中へと弾かれた”粒子が膜下部へと移動することが膜下部の成長速度増加を引き起こしているのではないかと考えている。

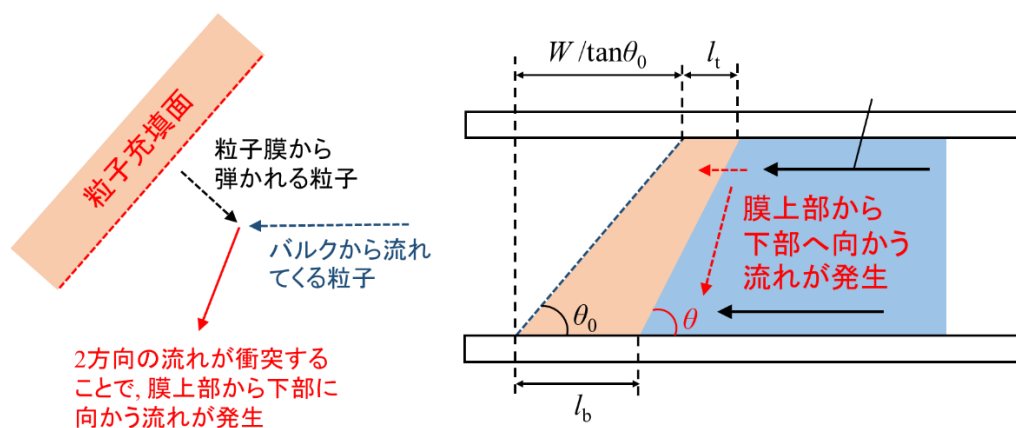


Fig. 3.13 (左側) 粒子充填面に向かう流れが生じるメカニズムを示した概念図, (右側) セル内のバルク分散液側全体の液流れを示した図。バルクから流れてくる粒子の一部は粒子膜から弾かれ、その粒子が充填面に沿って膜上部から下部へと移動する。それによって、膜下部により多くの粒子が集まり、膜下部での膜成長速度が増大する。

Fig. 3.10 (a) のプロットから、 θ_0 が小さいサンプルほど膜上部/下部での膜成長速度の差 ($l_b - l_t$ プロットの傾きに相当する。以下、これを $v_b - v_t$ とする) が大きくなることがわかる。さらに、各サンプルについて、膜角度 θ が 90° に近づくほど膜上部/下部の速度差は小さくなり、 $\theta \sim 90^\circ$ では $v_b - v_t \sim 0$ となる。この結果と、上で述べたことを考慮に入れると、膜角度 θ が小さく急峻であるほど、膜上部から下部に向かう粒子流れの影響は強くなる、といえる。

以下の節では、より定量的な考察を進める。上で述べた内容に基づいて、セル内のある位置における膜成長速度を記述するモデル式を組み立て、実験データとの比較を行う。その前に、まず平均膜成長速度 $v_{f,av}$ と膜中央部の成長速度 v_c との関係について言及する。

3.4.2 平均膜成長速度 $v_{f,av}$ と膜中央部の成長速度 v_c

Fig. 3.9 (a) にあるように、膜面積を気液界面積で割った平均膜成長速度 $v_{f,av}$ は、 θ_0 によらず一定の値をとる。一方で Fig. 3.9 (b) から、膜中央速度 v_c については θ_0 に依存した変化をする。本節ではこの点について述べる。平均膜成長速度 $v_{f,av}$ と膜中央部成長速度 v_c とは、Fig. 3.14 に示すような関係性を持っている。まず、 $v_{f,av}$ は、気液界面に垂直方向の成長速度である。気液界面と粒子充填面の中心部分との

距離の時間変化が $v_{f,av}$ に相当する。一方、 v_c は水平方向の速度である。そのため、 $v_{f,av}$ が一定かつ気液界面の傾き θ_0 が異なる場合には、 v_c の値は変化する。Fig. 3.14 に示してある幾何学的関係から、 $v_{f,av}$ と v_c には以下の関係が成り立つ：

$$v_c = \frac{v_{f,av}}{\sin \theta_0} \quad (3.3)$$

この (3.3) 式に基づいて v_c と $v_{f,av}/\sin \theta_0$ との関係をプロットしたものが Fig. 3.9 (b) の挿入図である。この図から、実験結果は (3.3) 式にきわめてよく一致していることがわかる。つまり、膜中央部分の成長速度 v_c は、平均の膜成長速度 $v_{f,av}$ と初期角度 θ_0 のみによって決まる。

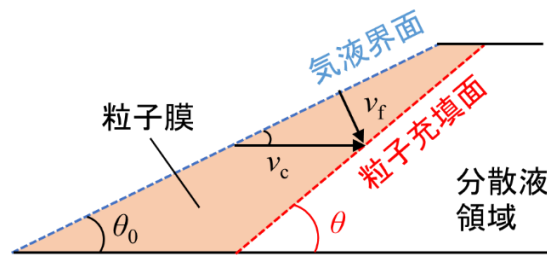


Fig. 3.14 平均膜成長速度 $v_{f,av}$ と膜中央部分の成長速度 v_c との関係。平均の成長速度は界面に垂直方向の成分であり、 θ_0 にはよらない。一方、 v_c は気液界面の傾き度合い θ_0 に応じて変化する。幾何学的関係から、 v_c は $v_{f,av}$ と θ_0 を使って、(3.3)式の関係式で表せる。

平均の膜成長速度 $v_{f,av}$ を決めるのは気液界面から大気中への水分子拡散速度だ。第 2 章 2.4.1 節と同様の議論から、今回の一方向乾燥系でも律速段階は大気中への水分子拡散過程にあると推測できる。本章では第 2 章で扱った分散液よりもさらに粒径の大きい粒子をもちいているため、粒子充填層内での水の輸送が律速段階になることは考えにくい。また、本章でもちいている分散液でもセル高さ H を小さくすることで膜形成速度が大きくなることを確認している。そのため、(界面積のスケールが flux に依存しない) 蒸発律速でもなく、Fig. 2.13 (4) の水分子の気中拡散過程が律速段階だといえる。つまり、膜中央部分の成長速度 v_c は、乾燥の初期条件のみによって決まる値である。

この点を踏まえ、次節では、前節での考察および解析から得たデータをもとに膜上部/下部長さ l_t, l_b 、膜角度 θ の時間変化を予測するための数理モデルを組み立てる。

3.4.3 膜上部/下部の成長速度差を記述するための数理モデル

これまでの節の考察をもとにして、Fig. 3.10 および Fig. 3.11 の結果を数理モデルから予測することを試みる。モデルを立てるために、まずは粒子充填面が持つ対称性に焦点を当てる。Fig. 3.7 (a) から、膜中央値が膜上部と下部との中点に位置していることがわかる。さらに、Fig. 3.8 (d) から粒子充填面は乾燥中、常に対称性を維持しながら膜成長していることがわかる。つまり、ある任意の位置 x ($0 < x < W$, 下の Fig. 3.15 を参照) で膜長さ $l_{|x=x}$ は以下の式を満たしながら変化している。

$$l_{|x=x} - l_c = l_c - l_{|x=W-x} \quad (3.4)$$

ここで、膜中央部の成長速度 l_c は $l_{|x=W/2}$ に等しく、粒子充填面の対称点に相当する。また、 $x = W$ では、

$$l_b - l_c = l_c - l_t \quad (3.5)$$

となる。つまり、 $l_{|x=0} = l_t, l_{|x=W} = l_b$ ということである。

さて、Fig. 3.12 (a, b) から、粒子充填面付近では膜上部から下部に向かう粒子流れが存在することを示した。この結果をもとに以下の Fig. 3.15 に示すようなモデルを考える。セル幅の方向に x 軸をとり、ある地

点 x , ある時刻 t における膜長さを $l(x, t)$ とする. バルクから流れてくる粒子の速度は u_0 , ある時刻 t における粒子充填面の角度 (膜角度) を θ とし, 乾燥初期の気液界面角度を θ_0 とする. Fig. 3.15 のモデルでは, 以下 4 つの仮定を置いて膜成長速度を考える:

(i) 右から左の水平方向に速度 u_0 でバルク分散液から流れてくる粒子は, 粒子充填面に垂直方向の成分 $u_0 \sin \theta$ だけ膜形成に寄与する (Fig. 3.15 内 拡大図参照). つまり, A を未知数として $A \varphi_0 u_0 \sin \theta$ の粒子が, バルクから運ばれて粒子膜を形成する.

(ii) 分散液内の粒子濃度は位置によらず一定である.

(iii) Fig. 3.12 (a, b) から, 粒子充填面付近では位置 x より上部にある粒子が膜下部へと移動していることがわかる. この, セルの下方向に移動している粒子も一部, 膜形成に寄与しているはずだ. そこで, 膜上部と位置 x とを結んでできる直角三角形部分 (Fig. 3.15 斜線部分) に存在する粒子の一部がセル下部に移動し, 位置 x での膜形成に寄与するものとする. Fig. 3.15 の斜線部分面積は $x^2/(2 \tan \theta)$ であり, そのなかに含まれる粒子のうち $f(x)$ の割合の粒子 (単位: m^2) が, 位置 x の膜形成に寄与すると考える. すると, 膜上部から移動した粒子による寄与は

$$\frac{x^2 f(x)}{2 \tan \theta} (\varphi_0 u_0 \sin \theta) = \frac{\varphi_0 u_0}{2} x^2 f(x) \cos \theta \quad (3.6)$$

という形で書ける. ただし, ここでは仮定 (ii) が成りたつものとした.

(iv) 粒子膜と分散液との境界 (粒子充填面) は直線形状である (実際には膜上部/下部付近ですこし歪んだ形状になるが, 単純化のため, 充填面が線形だとする).

(v) 全体の膜形成速度は時間によらず一定である. つまり, $v_f = (\text{Const.}) \sim v_{f,av}$

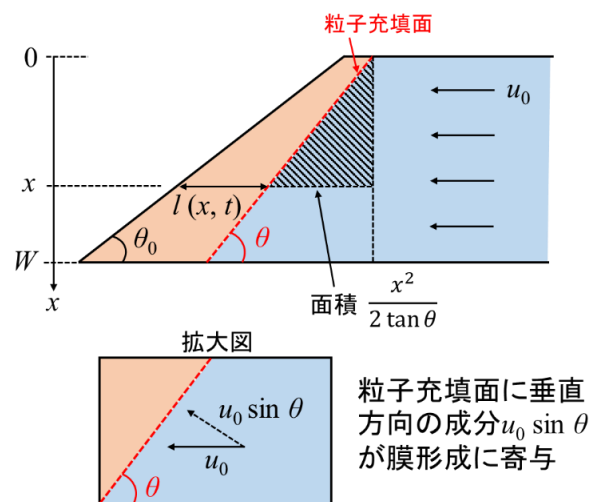


Fig. 3.15 膜上部/下部の膜成長速度差を解釈するためのモデル概略図. (上図) ある位置 x ($0 < x < W$) における膜長さを $l(x, t)$ とする. バルクから流れてくる粒子だけではなく, 位置 x の水平線と膜上部とを結ぶ“分散液の三角形 (斜線部分)” 内に含まれる粒子も, 位置 x における膜形成に寄与するものとする. (下図) 粒子充填面の拡大図. バルクから u_0 で粒子が水平方向 (右から左方向) に流れてくる. そのうち, 粒子充填面に垂直方向の $u_0 \sin \theta$ 成分が膜形成に寄与するものとする.

以上 5 つの仮説をもとにして、膜上部/下部の膜成長速度を表現するモデルを組み立てる。仮説 (i) および (iii) から、位置 x における膜成長速度 $(dl/dt)|_{x=x}$ を以下の形で表現できる:

$$(\varphi_f - \varphi_0) \frac{dl}{dt} \Big|_{x=x} = \varphi_0 u_0 \left(A \sin \theta + \frac{x^2 f(x)}{2} \cos \theta \right) \quad (3.7)$$

ここで、仮定 (iv) から、粒子充填面は直線形状であると仮定しているので、任意の x において以下の式が成り立つ。

$$\frac{1}{\Delta x} \left(\frac{dl}{dt} \Big|_{x=x+\Delta x} - \frac{dl}{dt} \Big|_{x=x} \right) = \text{Const.} \quad (3.8)$$

(3.8)式に(3.7)式を代入し、 $\Delta x \rightarrow 0$ とすると、

$$\frac{d}{dx} [x^2 f(x)] = \text{Const.} = B \quad (3.9)$$

となる。さらに、 $x=0$ では $x^2 f(x)$ は 0 なので、(3.9)式を解き、 W で規格化すると、

$$x^2 f(x) = Bx = B' \frac{x}{W}. \quad (3.10)$$

ただし、 $B' (=BW)$ は未知数 [-] であり、“粒子充填面付近で膜上部から下部へ移動する粒子がどの程度、膜形成に影響を与えているか”を示す因子であるといえる。(3.10)式を(3.7)式に代入して $(dl/dt)|_{x=x}$ について整理すると、以下の(3.11)式のようになる:

$$\frac{dl}{dt} \Big|_{x=x} = \frac{\varphi_0 u_0}{\varphi_f - \varphi_0} \left(A \sin \theta + B' \frac{x}{2W} \cos \theta \right) \quad (3.11)$$

ここで、前節の考察と (3.4) 式とから、粒子充填面は対称性をもっており、その対象点は膜中央部分に位置していることがわかる。このことから、仮説 (v) 正味の膜形成速度が時間によらず $v_{f,av}$ で一定とすると、

$$\frac{1}{W} \int_0^W \frac{dl}{dt} \Big|_{x=x} dx = v_c = \frac{v_{f,av}}{\sin \theta_0} \quad (3.12)$$

が成り立つ。ここで、(3.3)式を使って v_c を消去した。(3.11)式を(3.12)式に代入し、 A の値を求めると、

$$A = \frac{1}{\sin \theta} \left(\frac{v_{f,av}}{\sin \theta_0} \frac{\varphi_f - \varphi_0}{\varphi_0 u_0} - \frac{B'}{4} \cos \theta \right) \quad (3.13)$$

これを(3.11)式に代入し、さらに全体の物質収支式 $v_{f,av}/\sin \theta_0 = \varphi_0 u_0 / (\varphi_f - \varphi_0)$ を使って整理すると、(3.13)式は以下の(3.14)式で表せる:

$$\frac{dl}{dt} \Big|_{x=x} = \frac{v_{f,av}}{\sin \theta_0} \left[1 - \frac{B'}{2} \left(\frac{1}{2} - \frac{x}{W} \right) \cos \theta \right] \quad (3.14)$$

この(3.14)式が、任意の位置 x における、膜角度 θ のときの膜成長速度を表す式である。

実験データとの比較により、この (3.14) 式の妥当性を検証する。本実験で解析しているのは膜上部 ($x=0$) および膜下部 ($x=W$) における膜長さである。それぞれの位置における膜成長速度の差分を (3.14) 式から算出できる。つまり、

$$\frac{d}{dt} (l_b - l_t) = v_b - v_t = \frac{dl}{dt} \Big|_{x=W} - \frac{dl}{dt} \Big|_{x=0} = \frac{v_{f,av}}{2 \sin \theta_0} B' \cos \theta \quad (3.15)$$

となる。(3.15)式から、 $(v_b - v_t) \sin \theta_0 / v_{f,av}$ を $\cos \theta$ についてプロットすると、傾きが $B'/2$ に相当する直線を得ることができるはずだ。この結果に基づいて、Fig. 3.10 (a) および Fig. 3.11 (a) のプロットを $(v_b - v_t) \sin$

$\theta_0/v_{f,av}$ と $\cos \theta$ について再プロットした. Fig. 3.10 (a) と Fig. 3.11 (a) において, $l_b - l_t$ プロットの傾きが $v_t - v_i$ に相当する. Δt を 8 min 間とし, 各区間における $l_b - l_t$ の傾きを算出した. また, 膜角度 θ の 8 min 間における平均値を使って $(v_b - v_i) \sin \theta_0/v_{f,av}$ 対 $\cos \theta$ の関係をプロットした (Fig. 3.16a). 得られたプロットは異なるサンプルであっても一直線上に載っており, セルの条件 (θ_0, W) によらず傾き $B'/2$ の値はほとんど一定であることが読み取れる. Fig. 3.16 (a) のプロットから, 傾き $B'/2 \sim 2.2$, つまり $B' \sim 4.4$ と求めることができる. 前述のとおり, この数値は“粒子充填面付近で膜上部から下部へと移動する粒子が膜形成速度差にどれほどの影響を与えているか”を表す値である.

初期角度 θ_0 とセル幅 W だけでなく, ささまざまなパラメーター (セル高さ H , 乾燥温度 T , 分散液粒径 D , 分散液内の初期粒子濃度 φ_0) を操作したときの $l_b - l_t$, θ の時間変化と, Fig. 3.16 に対応するプロットを Appendix A (p. 99) に示した. Fig. A2 (a) より, その他のパラメーターを操作しても, 各サンプルにおける $(v_b - v_i) \sin \theta_0/v_{f,av}$ は $\cos \theta$ に対して傾き $B'/2 \sim 2.2$ の直線上に載っていることがわかる. つまり, $B' \sim 4.4$ という値は, 分散液の濃度や乾燥速度, セルのスケールと変えても不変の値であるといえる.

つぎに, (3.15)式をさらに展開させて, Fig. 3.10 および Fig. 3.11 の実験データを再現させるを試みる. Fig. 3.13 右図をもとにすると, (3.15) 式の $\cos \theta$ を幾何学的に以下の形で書きかえることができる.

$$\frac{d}{dt}(l_b - l_t) = \frac{B'v_{f,av}}{2 \sin \theta_0} \cos \theta = \frac{B'v_{f,av}}{2 \sin \theta_0} \frac{\frac{W}{\tan \theta_0} - (l_b - l_t)}{\sqrt{\left[\frac{W}{\tan \theta_0} - (l_b - l_t)\right]^2 + W^2}} \quad (3.16)$$

この(3.16) 式は, 初期条件: at $t = 0, l_b - l_t = 0$ のもとで解析的に解くことができる⁸⁹⁾. その結果を下の(3.17) 式として示す:

$$\ln\left(\frac{1 + \sqrt{1 + \tilde{l}^2}}{\tilde{l}}\right) - \sqrt{1 + \tilde{l}^2} + \frac{1}{\sin \theta_0} - \ln\left(\tan \theta_0 + \frac{1}{\cos \theta_0}\right) = \frac{t}{t^*} \quad (3.17)$$

ただし,

$$\tilde{l} = \frac{1}{\tan \theta_0} - \frac{l_b - l_t}{W}; t^* = \frac{2W \sin \theta_0}{B'v_{f,av}} \quad (3.18)$$

である. この (3.17) 式では, 初期角度 θ_0 , セル幅 W , および $v_{f,av}$ だけで $l_b - l_t$ の経時変化を予測することができる. Fig. 3.10 (a) および Fig. 3.11 (a) の各サンプルにおける ($\theta_0, W, v_{f,av}$) を (3.17) 式に入れて計算した結果を Fig. 3.10 (a), Fig. 3.11 (a) の実線・点線として示している. ただし, Fig. 3.10(a)の $\theta_0 = 90^\circ$ のサンプルにおいては, (3.18)式の無次元化した \tilde{l} の値が ~ 0 となってしまうため, (3.17)式を適用できない. この場合のモデル式として, (3.15)式で $\cos \theta = 0$ を代入することで, $l_b - l_t = 0$ を得ることができる (Fig. 10a 内, 黄色実線を参照). それぞれのモデル線は実験プロットとよく一致していることから, (3.17) 式は実験結果を良い精度で再現できていることがわかる.

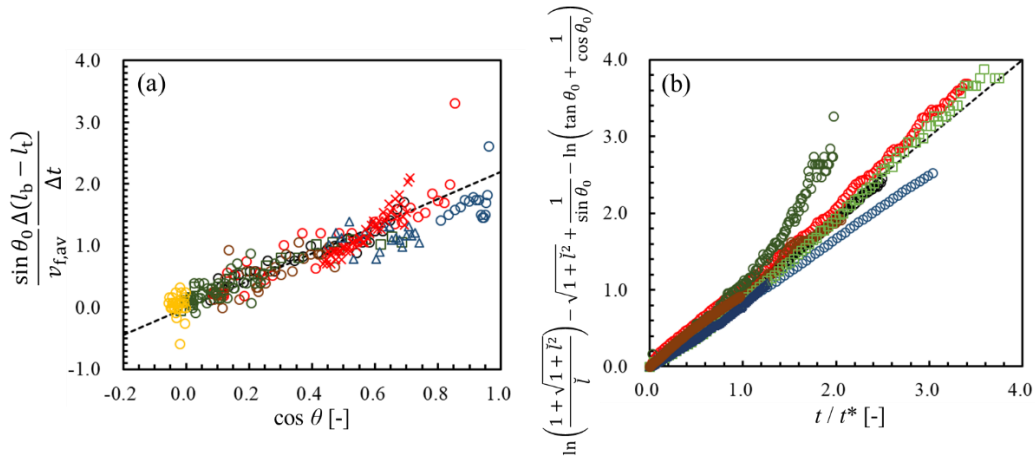


Fig. 3.16 (a) (3.15) 式から求めた $(v_b - v_t) \sin \theta_0 / v_{f,av}$ と $\cos \theta$ とのプロット. Fig. 3.10 と Fig. 3.11 の実験データから $\Delta t = 8 \text{ min}$ として v_b および v_t を算出した. 点線は(3.15)式で $B' = 4.4$ としたときの理論線である. (b) Fig. 3.10 (a) と Fig. 3.11 (a) の実験データから (3.17) 式の左辺と右辺それぞれを計算し、プロットしなおした図. 黒点線は (3.17) 式の理論線を示している. 各プロットは Fig. 3.10 および Fig. 3.11 のプロットと対応している. つまり, \circ : $\theta_0 = 15^\circ$, \odot : $\theta_0 = 30^\circ$, \ominus : $\theta_0 = 45^\circ$, \bigcirc : $\theta_0 = 60^\circ$, \bigcirc : $\theta_0 = 75^\circ$, \bigcirc : $\theta_0 = 90^\circ$. 以上のサンプルでは, $W \sim 5 \text{ mm}$, $H = 0.1 \text{ mm}$ で統一されている. また, \square : $W = 3 \text{ mm}$, \bigcirc : $W = 5 \text{ mm}$, \triangle : $W = 10 \text{ mm}$, \times : $W = 15 \text{ mm}$. これらのプロットでは $\theta_0 = 45^\circ$ で統一されている.

さらに, Fig. 3.10 (a) および Fig. 3.11 (a) の全プロットを, (3.17) 式に基づいて左辺部分を縦軸に, 右辺部分を横軸としてプロットしたものを Fig. 3.16 (b) に示した. 理論線 (黒点線部分) から逸脱しているプロットもあるものの, ほとんどのプロットが理論線上 (Fig. 3.16b 点線部) に載っている.

Fig. 3.16 (b) のプロットで, 最も理論線から逸脱しているのは, $\theta_0 = 75^\circ$, $W \sim 5 \text{ mm}$ のサンプル (Fig. 3.10a, \bigcirc) で, 乾燥時間が十分経過したときのプロットである. しかし, Fig. 3.10 (a) をみると, $\theta_0 = 75^\circ$ のプロットは (3.17) 式の理論式によく一致している. また, このサンプルで十分に乾燥時間が経過したとき, $\theta \sim 90^\circ$ になっていることがわかる (Fig. 3.10b). このとき, (3.11) 式の無次元距離は $l \sim 0$ となり, (3.10) 式の左辺第 1 項が発散する方向に向かう. これが, 理論線からのプロットが逸脱している原因の 1 つだと推測する.

さらに, 上記のモデルでは平均の膜成長速度 $v_{f,av}$ が時間によらない一定値とみなしていることもモデルと実験データとの不一致に繋がっていると考え. 下の Fig. 3.17 に, $\theta_0 = 75^\circ$ のサンプルにおける, 粒子膜面積 S_f の時間変化を示している. この図をみると, 膜面積 S_f は乾燥初期には傾きが大きく, 時間が経過するにつれて成長速度が小さく, つまりプロットの傾きが小さくなっている. しかし, 上のモデルでは (3.1) 式で定義しているように膜成長速度 $v_{f,av}$ は時間によらず常に一定 (Fig. 3.17 内, 赤実線部分の傾きに相当) と仮定している. このような傾向は, 第 2 章 Fig. 2.5 の $H = 0.05 \text{ mm}$, 0.1 mm のサンプルにあるような, 乾燥 flux が乾燥初期だけ大きくなるという結果と対応していると考え. Fig. 3.17 のような膜成長速度の変化が生じる原因はまだよくわかっていない. しかし本章では, $v_{f,av}$ を一定とみなしつつも, $v_{f,av}$ のほかにセルの条件 (θ_0 , W) さえあれば $l_b - l_t$ の時間変化を解析的に, かつ良い精度で予測できるということが, Fig. 3.10 (a) および Fig. 3.11 (a) の結果からわかる.

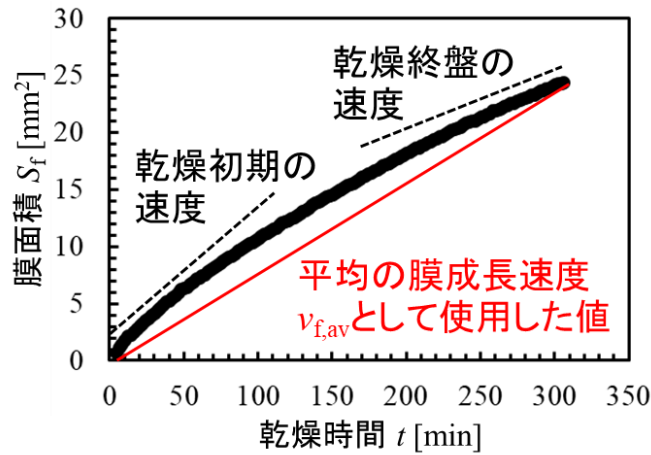


Fig. 3.17 $\theta_0 = 75^\circ$ のサンプルにおける、粒子膜面積 S_f の時間変化. このプロットの傾きを気液界面積 l_i で割った値が膜成長速度に相当する. モデルでは、乾燥終了時の条件のみから平均の膜成長速度を算出している (図中の赤実線部分). しかし、実際には成長速度 (プロットの傾き) は乾燥初期と終盤とで異なっていることがわかる (図中の黒点線部分). 実験におけるその他の条件 (W, H, D, φ_0) は標準サンプルと同一. $W \sim 5$ mm, $H = 0.1$ mm, $D = 280$ nm, $\varphi_0 = 0.1$, 乾燥温度は 20°C , 湿度 0% 下で乾燥.

膜上部/下部の膜長さの差分 $l_b - l_t$ の経時変化だけでなく、膜角度 θ の経時変化も上のモデルから求めることができる. 膜角度 θ は, (3.18) 式の無次元距離 l を使って以下の式で書ける:

$$\theta = \cos^{-1} \left[\frac{l}{\sqrt{l^2 + 1}} \right] \quad (3.19)$$

(3.19)式をそれぞれのサンプルで計算した結果を Fig. 3.10 (b) および Fig. 3.11 (b) の実線・点線部分として示した. この式も (3.17) 式と同様、膜角度 θ の時間変化を良い精度で記述できていることがわかる.

セル高さ H , 乾燥温度 T , 粒子径 D , 粒子初期濃度 φ_0 を操作した場合についても, (3.17) 式および (3.19) 式で $l_b - l_t$ および θ の時間変化を再現できていることが Appendix A の Fig. A1 から読み取れる. Fig. A1 のなかには一部、実際のプロットと理論式とが一致していないものがあるものの、これらのサンプルではすべて同一の B' を使い、かつ初期条件 (θ_0, W) と $v_{f,av}$ のみからモデルを組み立てている. この点を踏まえると、本章で提案したモデルは実験データを概ね良く表現できていると考えている.

以上より, Fig. 3.15 に示したようなモデルで、液流れ方向に対して気液界面が角度 θ_0 だけ傾いている場合の膜上部/下部の成長速度差 $l_b - l_t$ および粒子充填面角度 θ の経時変化を記述した. この結果から、粒子充填面が液流れ方向に対して傾いているとき、粒子充填面から垂直方向に“弾かれた”粒子が膜下部の成長速度増加に寄与し、粒子充填面の角度を 90° に近づけていることがわかった.

3.5 結言

本章では、粒子分散液の乾燥による粒子膜形成過程で、気液界面と分散液流れとの位置関係が粒子膜形状に与える影響を明らかにすることを目的とした。これを検証するため、液流れ方向に対して、気液界面の角度を θ_0 だけ傾けた一方向乾燥セルを作製し、そのなかで分散液を乾燥させた。気液界面の角度 $\theta_0 = 90^\circ$ のとき、粒子膜は常に気液界面と平行方向に成長した。一方、 $\theta_0 < 90^\circ$ と気液界面が液流れ方向に対して斜めに傾いている場合、粒子充填面の形状が時間とともに変化する。この場合、乾燥初期には気液界面と平行方向に膜が成長し始めるが、膜上部よりも膜下部の膜成長速度が大きくなるため、乾燥が進むにつれて粒子充填面の形状が垂直方向へと変化する (Fig. 3.6e-h 参照)。充填面が垂直方向に近づくにつれて膜上部/下部の速度差が小さくなり、充填面の角度は 90° に漸近する。さらに、蛍光粒子によるトレース実験により、バルクから粒子膜へ流れてくる粒子の一部は膜形成には寄与せず、粒子充填面に垂直な方向に跳ね返されることが明らかになった。この余剰分の粒子が膜下部へと移動することで膜下部の成長速度が増加する、という仮説を立てて数理モデルを提案した。その結果、モデルは実験データを精度良く記述できることがわかった。つまり、バルクから流れてくる粒子がすべて膜形成に寄与しているというわけではなく、このような“膜から跳ね返された粒子”が粒子膜の形状を操作するための1つの因子になり得るといえる。

第 4 章

粒子安定化水滴の buckling と 収縮の速度論

本章では、2 相の液体と固体粒子からなる粒子安定化エマルションの乾燥を扱う。不揮発性の油中に水滴が分散しており、その油水界面を粒子が被覆している粒子安定化水滴を乾燥させると、通常、水滴は buckling という、ひしゃげたような形態を示す。本章では、この buckling が分散水滴の乾燥速度に与える影響を検証する。油水界面に吸着する粒子の濡れ性を操作することで、buckling するしない水滴を作り分けることができる。これらの水滴を乾燥させて、乾燥速度の評価を行った。その結果、水滴サイズよりも油膜が厚い場合では buckling の有無で乾燥速度に違いは生じなかった。しかし一方で水滴サイズよりも油膜厚みが十分薄くなると、buckling しない水滴よりも buckling する水滴のほうが、乾燥速度は大きくなる。この結果に対して、両者の水滴の実効的な油水界面積の違いを考慮すると、乾燥速度の違いを合理的に解釈できる。本章での一連の結果・考察から、分散水滴の buckling の有無を操作することで、水滴の乾燥速度をコントロールでき得ることを示す。

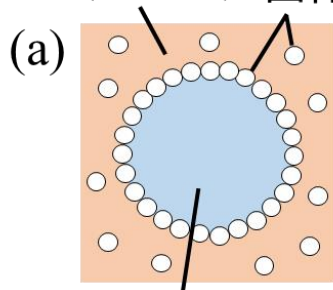
4.1 研究背景

4.1.1 粒子安定化エマルションの乾燥プロセス

第 1 章で述べたように、固体微粒子は気液界面だけでなく、水と油など液体間の界面にも吸着することができる。つまり、水と油、さらに固体粒子を添加して攪拌することで、界面活性剤を含まない、固体粒子で安定化されたエマルションを作製できる (Fig. 4.1a,b 参照)^{20, 21)}。このようなエマルションを、“粒子安定化エマルション” という。

基礎的な観点では、液液界面に吸着した粒子間に働く相互作用^{7, 115-118)} や、界面での粒子配列^{119, 120)} に着目した先行研究がなされてきた。さらに、固体粒子を液液界面に吸着させることで、親水部分と疎水部分とが半々に分かれている Janus 型粒子を作製したり¹²¹⁾、光遮断性を持ったフィルムを作製したり⁴⁰⁾、固体カプセルを作製したり^{47, 122, 123)} することができる。このような性質を利用することで、粒子安定化エマルションは化粧品^{40, 124, 125)}、食品¹²⁶⁾ や生体内への薬物輸送システム (Drug Delivery System, DDS)^{127, 128)} に応用できるのではないかと考えられている。

液相1 (連続相) 固体粒子



液相2 (分散相)

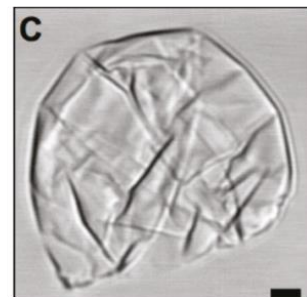
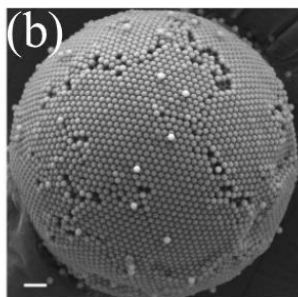


Fig. 4.1 (a) 粒子安定化エマルションの概略図, (b) 分散油滴の表面に固体粒子が吸着している様子, (c) 粒子安定化液滴が収縮して buckling している様子。スケールバーは, (b) が 10 μm , (c) が 5 μm 。(b) は文献 121 から, (c) は文献 133 より引用。

界面活性剤分子で安定化させた分散液滴と粒子で安定化させた液滴とを比較したとき、それらの間での顕著な違いの 1 つは、粒子安定化液滴は液滴が収縮すると **buckling** を示す、という点だ。粒子安定化液滴が収縮することで、界面に吸着していた粒子層が圧縮されてシワが入り、液滴がひしゃげたような形状になる (Fig. 4.1c)。このような現象を“**buckling**”と呼ぶ。**Buckling** が起こるということは、液液界面が固体的な性質を持っているということを意味している。エマルション内の分散液滴を収縮させるための最も単純な手法の 1 つが、エマルションを乾燥させることだ。

Buckling は、粒子安定化エマルションを乾燥させたときだけではなく、粒子分散液滴 (*suspension*) を乾燥させた際にも起こることがわかっている^{54, 81, 129}。ただし、エマルション内の乾燥では、粒子分散液滴の乾燥よりも多くの物理過程を考慮しなければならない^{71, 72} (4.4.5 節および Fig. 4.16 参照)。まず、(1) 分散相液滴内の分子が液液界面で連続相内へ溶解する。続いて、(2) 溶解した分子が液液界面から連続相液体-大気界面へと拡散; (3) 気液界面で分子が気中へ蒸発; (4) 蒸発した分子が気中へ拡散する。エマルションの乾燥による液滴収縮は、以上 4 つのステップからなる多段階の直列プロセスにより進行する。

第 1 章でも述べた通り、エマルションの乾燥プロセスは産業上、きわめて重要な役割を果たしている。しかし、粒子安定化エマルションが示す“固体的な”作用が、エマルションの乾燥プロセスにどのような影響を与えているのかに関しては、まだ明らかになっていない点が多い^{73-75, 130}。

4.1.2 油水界面の buckling と油水界面からの粒子脱離

原則として、固体粒子が液液界面に吸着すると、その吸着粒子が界面から脱離するためにはきわめて高いエネルギーを必要とする¹³¹⁻¹³³。そのため、たとえ分散液滴が収縮しても粒子は界面に留まっており、これが粒子安定化液滴の **buckling** 現象を引き起こしている。

しかし、条件によっては、界面に吸着している固体粒子であっても、界面が収縮することで、粒子が界面から脱離することがある^{130, 134-140}。Garbin らは、表面改質した金ナノ粒子を水中の油滴に吸着させ、油滴を収縮させると Fig. 4.2 のように金ナノ粒子が油水界面から脱離することを示した¹³⁶。また、Razavi らは、気液界面に吸着する粒子の、界面での濡れ性を変えることで、界面収縮時の **buckling** の有無、つまり、気液界面からの粒子脱離が起こるかどうかを操作できることを示した¹³⁷。

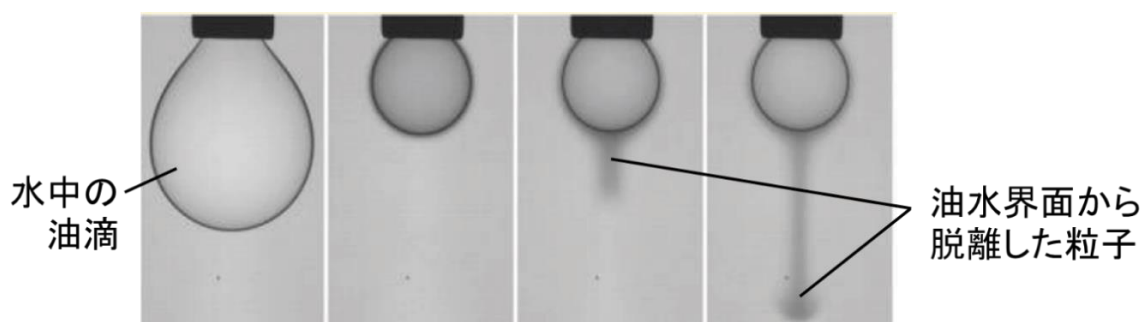


Fig. 4.2 水中の粒子安定化油滴が収縮して油水界面からナノ粒子が脱離している様子。文献 136 より引用。日本語部分は筆者による加筆。

もし、粒子安定化液滴が収縮することで液液界面から粒子が脱離できるとしたら、収縮中、液滴は常に球状を維持するはずだ。一方、粒子が脱離できなければ、液滴は **buckling** を起こす。このような違いが、液滴の乾燥速度にどれほどの影響を与えるのかについては、まだ知見が少ない。

4.1.3 研究目的

本章では、粒子安定化液滴の buckling の有無が、液滴の乾燥速度に与える影響を明らかにすることを目的とする。とくに、低揮発性の油中で安定化されている水滴で、水滴サイズよりも油膜が薄い系での乾燥過程を扱う。

水滴サイズよりも油膜厚みが大きく、油膜内に水滴が完全に沈んでいる場合の乾燥過程の詳細は、先行研究において検証済みである。Miyazaki らは、このような系において、界面活性剤分子で安定化させた水滴と固体粒子で安定化させた水滴とで乾燥過程を比較した⁷⁵⁾。その結果、水滴サイズよりも油膜厚みが十分厚い場合については、いずれの場合も乾燥過程の律速段階は油中への水分子の拡散過程であり、buckling の有無は乾燥速度に寄与しないことを明らかにした。

しかし、化粧品などをはじめ、エマルションの乾燥プロセスを実産業へ応用させる際には、分散水滴に対して連続相油膜の厚みが非常に薄いという状況も想定できる。そのような状況下では、buckling は乾燥速度に影響を与えうるのか？この点はまだ明らかになっていない。

本章では、界面安定化粒子の油水界面での濡れ性を変えることで、分散水滴の buckling の有無を操作する。そのうえで、これらの水滴を薄い油膜内で乾燥させ、buckling の有無と乾燥速度との関係性を検証する。

4.2 実験方法

4.2.1 粒子安定化エマルションの作製

油相としてシクロペンタシロキサン (KF-995, 信越化学株式会社, 東京, 日本) をもちいた. シクロペンタシロキサンの沸点は約 210 °Cである. そのため, 水の蒸発速度と比較すると, 油の蒸発速度は無視できるほど小さい. 水と油との界面張力をペンダントドロップ法 (Drop Master 500, 共和界面科学, 埼玉, 日本) で測定した結果, $41.2 \pm 0.1 \text{ mN m}^{-1}$ だった. 界面安定化粒子として粒径 110 nm の疎水性シリカ粒子 (QSG-100, 信越化学株式会社) をもちいた. 粒径は動的光散乱法 (Zetasizer-Nano-ZS, Malvern, Worcestershire, UK) で測定した. 他にも, 粒径 30 nm および粒径 80 nm の粒子 (それぞれ QSG-30, QSG-80, いずれも信越化学株式会社) も界面安定化粒子として用いた. 本章の実験で使用したシリカ粒子は, 表面の一部がヘキサメチルジシラザンで修飾されているため, 粒子は油中で安定に分散できる.

1 mL の油 (シクロペンタシロキサン) に粒径 110 nm のシリカ粒子を加え, ミキサー (Vortex Genius, IKA Works, Staufen, Germany) で攪拌した. 粒子の量は, 油の重量に対して 5 wt%である. この分散液に, 1 mL の純水を添加し, さらにミキサー (Vortex Genius) で 2 min 間, 攪拌して粒子安定化エマルションを作製した (Fig. 4.3). 作製したエマルションは Water in Oil (W/O) 型で, 油のなかに水滴が分散しており, その油水界面にシリカ粒子が吸着している. エマルションを 5 – 39 °Cの範囲で等温に設定したチャンバー内で静置しながら, 数日ごとにエマルションの乾燥実験を行った. 乾燥によって分散相の水滴が収縮する. その一方で, 連続相の油はきわめて揮発性が低いため, 水の蒸発速度と比べて油の蒸発速度は無視できるほど小さい. なお, 静置している期間, エマルション内の分散液滴は, 顕著な合一を起こしていないことを確認している.

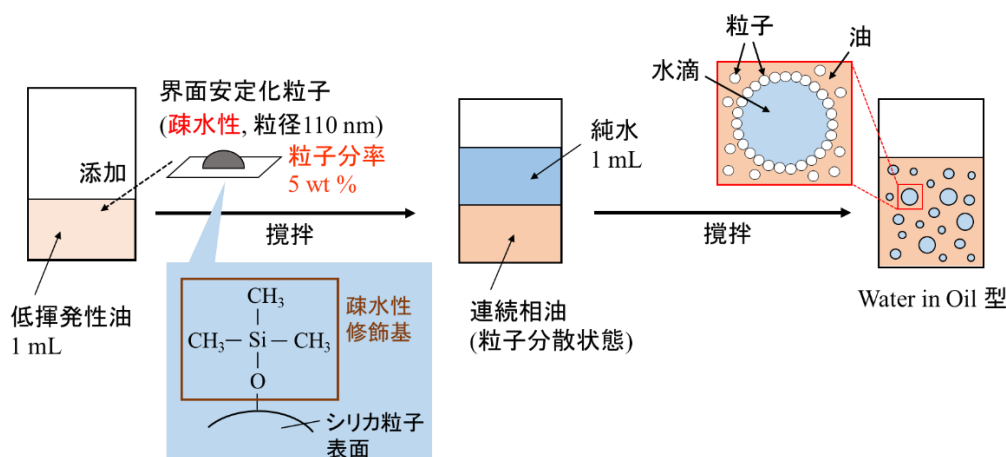


Fig. 4.3 疎水性シリカ粒子の詳細と, 粒子安定化エマルションの作製手順

4.2.2 分散水滴の乾燥実験

まず, エマルションの静置日数と, 乾燥時の水滴変形との関係を調べた. 2 μL のエマルションをサンプルから分取し, ガラス基板 (S1127, 松浪硝子, 大阪, 日本) 上に滴下した. 分散水滴が乾燥する様子をより観察しやすくするため, 滴下したエマルションに連続相の油を 10 μL 加えて油滴の数密度を小さくした. 乾燥によって水滴が収縮する様子を光学顕微鏡 (AZ100, Nikon, 東京, 日本) で観察し, 20 s ごとに顕微鏡に取りつけたカメラ (D5200, Nikon) で撮影した. 以上のような, エマルションの分取・乾燥実験を

数日おきに繰り返し、エマルションの静置期間（また、静置温度）が水滴の乾燥形態に与える影響を調べた。

つぎに、異なる油膜厚みでの水滴乾燥速度を観察・測定した。ここで観察にもちいるのは、作製した直後の（まったく静置していない）エマルションサンプルと、作製から十分な期間静置させたサンプルだ。前者は水滴が常に球状を維持しながら収縮するような乾燥形態をとるのに対し、後者は乾燥によって水滴が buckling を起こして収縮する（4.3.1 節 Fig. 4.5c 参照）。それぞれのサンプルを 2 μL だけ分取し、枠付きスライドガラス（S109502, 松浪硝子, 枠は縦 20 mm \times 横 50 mm \times 高さ 1 mm）の枠内に滴下した。さらに連続相の油を枠内に 200 μL または 400 μL 添加した。なお、スライドガラスを様々な方向に傾けて、油と水滴が枠内に均等に行きわたるようにした。枠内の油膜の高さを共焦点レーザー変位計（LT9500, キーエンス社, 大阪, 日本）で測定した結果, 200 μL の場合が 35 μm , 400 μL の場合が $1.6 \times 10^2 \mu\text{m}$ だった。油膜厚み 1.6 $\times 10^2 \mu\text{m}$ では分散水滴は完全に油膜中に沈んでいるのに対し, 35 μm では水滴の上部分は油膜から飛び出ている (Fig. 4.4 参照)。

エマルションを入れた枠付きスライドガラスを、湿度 0 % の乾燥空气中で循環させたチャンバーのなかに入れ、さらに基板温度を 20 $^{\circ}\text{C}$ で一定にして、水滴が乾燥する様子を光学顕微鏡で観察した。油膜厚みの厚い場合と薄い場合とで水滴の乾燥速度が大きく異なるので、油膜が厚い場合 (1.6 $\times 10^2 \mu\text{m}$) は 2 min ごと、油膜が薄い場合 (35 μm) は 15 s ごとに水滴の様子をカメラで撮影した。油膜が厚い場合と薄い場合それぞれにおいて、水滴の buckling の有無で水滴乾燥速度にどの程度の差が生じるのかを検証した。

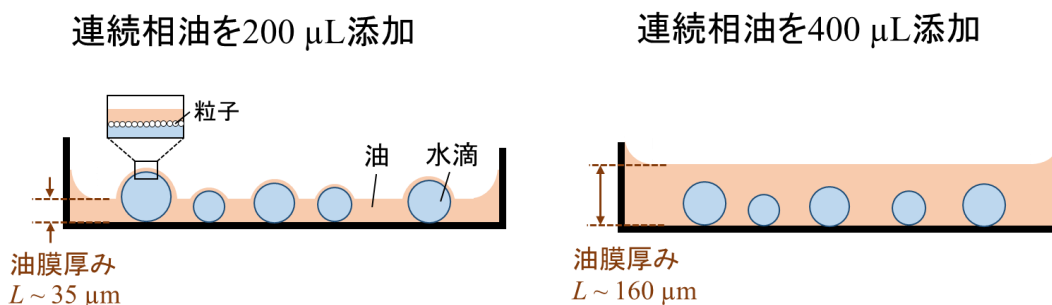


Fig. 4.4 (左) 油膜厚みの小さい場合と (右) 油膜厚みが大きい場合での水滴乾燥実験。油膜厚みが小さい場合、水滴の上部分は油膜から飛び出ているのに対し、油膜厚みが大きい場合は水滴が完全に油膜内に沈んでいる。

4.3 実験結果

4.3.1 エマルションの静置日数・静置温度と水滴乾燥形態との関係

静置日数 (静置温度は 20 °C で一定) を変えたときの水滴乾燥形態を下の Fig. 4.5 に示す. Fig. 4.5 内の水滴はすべて同一のエマルションサンプル内のものである. エマルションを作製した直後で水滴を乾燥させると, 水滴は等方的に球状を維持しながら収縮した (Fig. 4.5a). このような収縮形態を mode 1 と定義する. サンプルを 8 日間静置させたのち, 水滴を乾燥させると, 水滴表面にシワが生じながらも, 乾燥によって滴サイズは小さくなっている (Fig. 4.5b). この乾燥形態を mode 2 と定義する. さらにサンプルを静置させ, 作製から 15 日後に水滴を乾燥させると, 水滴はひしゃげるような形に収縮した (Fig. 4.5c). この形態がいわゆる “buckling” であり, これを mode 3 と定義する.

なお, Fig. 4.5 に示す形態変化は不可逆的である. 一度, 水滴が mode 3 に移ると, その後サンプルを冷却しても, 油で希釈しても mode 1 には移行しない. また, 形態変化は乾燥速度に依存しない. Mode 1 の水滴の乾燥速度を大きくしても mode 3 の buckling を示すことはなく, また, mode 3 の水滴の乾燥速度を小さくしても mode 1 の球状収縮形態に変わることはないことを確認している. このような mode 1-3 の変化は, 粒子の油相内体積分率を 1 – 10 wt% に振っても, また, 粒径 30 nm, 80 nm の粒子を使っても起こることがわかっている.

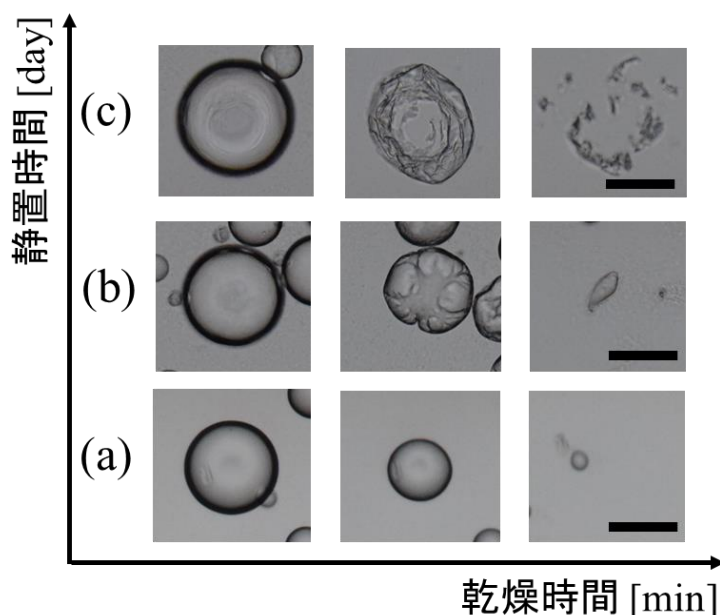


Fig. 4.5 粒子安定化エマルションの静置日数の経過による水滴乾燥形態の変化. Mode 1 では水滴は表面に一切のシワを生やさず, 球状に収縮する (a 列, mode 1). 作製から 8 日後のサンプルでは, 乾燥によって水滴表面にシワが生じている (b 列, mode 2). 作製からさらに時間が経過して 15 日後では, 水滴が buckling を示す (c 列, mode 3). スケールバーは 100 μm .

Mode 1 水滴が収縮する様子の拡大画像を下の Fig. 4.6 (a) に示す. 収縮中の水滴表面に透明な層が付着していることがわかる. さらに詳細に観察すると, “透明な層” が水滴表面から脱離する様子を観察した. Fig. 4.5 (a) の水滴は, Fig. 4.5 (a) の水滴のように等方的に収縮しているわけではないものの, 水滴表面にはシワが生えておらず, また buckling も起こしていないため, mode 1 の状態にあるといえる.

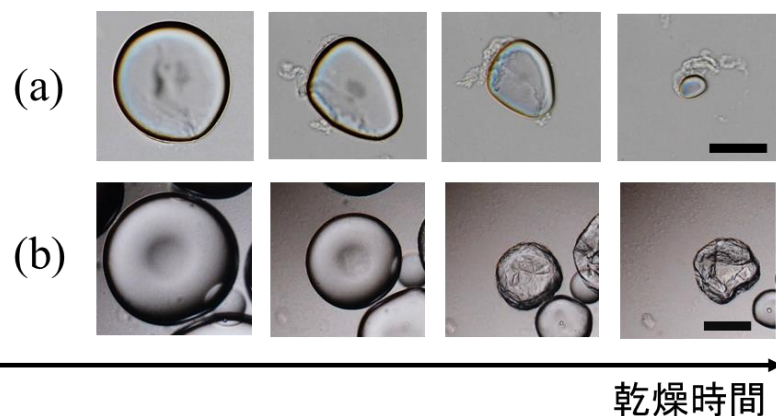


Fig. 4.6 (a) Mode 1 水滴の観察画像. 水滴表面にある透明な層が水滴収縮によって水滴から脱離している様子を観察できる. (b) 水で処理した界面安定化粒子でエマルションを作製し, 作製直後で水滴を乾燥させた様子. スケールバーは, (a)が 100 μm , (b)が 50 μm .

Fig. 4.5 に示すような, 静置期間による乾燥形態の違いが生じる原因を明らかにするため, 界面安定化粒子と水との親和性が, 静置によってどのように変化するかを調べた. ガラス瓶に入れた水に界面安定化粒子を添加し, 39 $^{\circ}\text{C}$ のもとで 15 日間静置した. 静置前後の様子を下の Fig. 4.7 に示す. 界面安定化粒子はもともと疎水性であるため, 水相内には分散せず気液界面に浮遊している. 粒子を添加した直後では, 粒子の高い疎水性のために水の表面が屈曲している (Fig. 4.7a) のに対し, 静置後では水の表面がフラットになっている (Fig. 4.7b) ことがわかる.

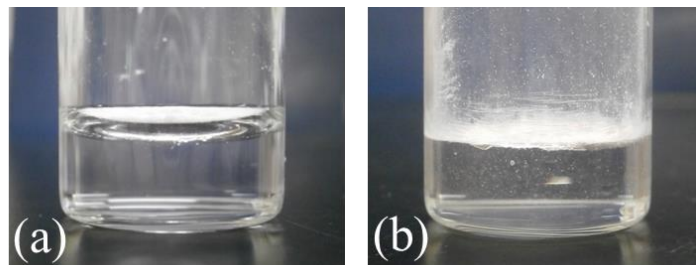


Fig. 4.7 水に添加した界面安定化粒子. (a) 添加直後の画像; (b) 39 $^{\circ}\text{C}$ で 15 日間静置したあとの画像.

作製したエマルションの静置温度 T と各 mode に至る日数 t_{age} との関係を Fig. 4.8 にプロットした. Fig. 4.8 から, 静置温度は mode 変化が起こる速度に強く影響を与えていることがわかる. 5 $^{\circ}\text{C}$ 下で静置したエマルションサンプルでは mode 3 の buckling が起こるまで ~ 100 日かかっているが, 39 $^{\circ}\text{C}$ 下で静置したエマルションはわずか 4 日で水滴が buckling する.

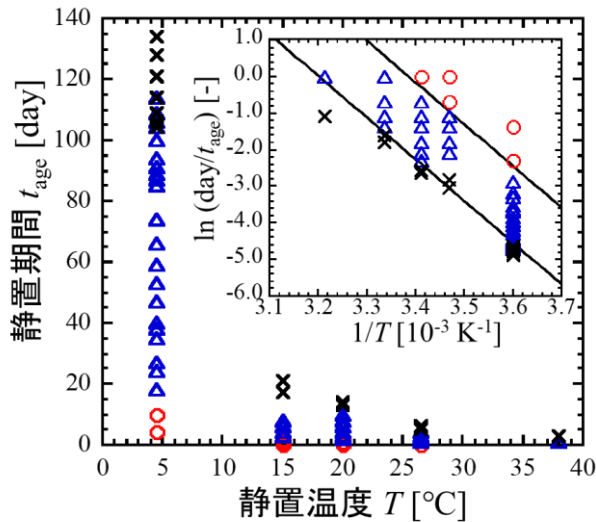


Fig. 4.8 エマルジョンサンプルの静置温度と水滴の乾燥形態との関係. 静置温度 T , 静置期間 t_{age} における水滴の乾燥形態, mode 1 (○), mode 2 (△), mode3 (×) がプロットされている. 挿入図は(4.1)式に基づいたまとめであり, 各 mode 間を分けている実線部分の傾きは $1.1 \times 10^4 \text{ K}$ である.

4.3.2 油膜の厚みと水滴 buckling の有無によって生じる乾燥速度の差

Fig. 4.4 の厚い油膜, 薄い油膜それぞれで, mode 1 と mode 3 の水滴の乾燥速度を測定した. 乾燥初期の水滴の初期滴径 d_0 に対して, 水滴が乾燥によって完全に消失するまでの時間 t_{dry} を Fig. 4.9 にプロットした.

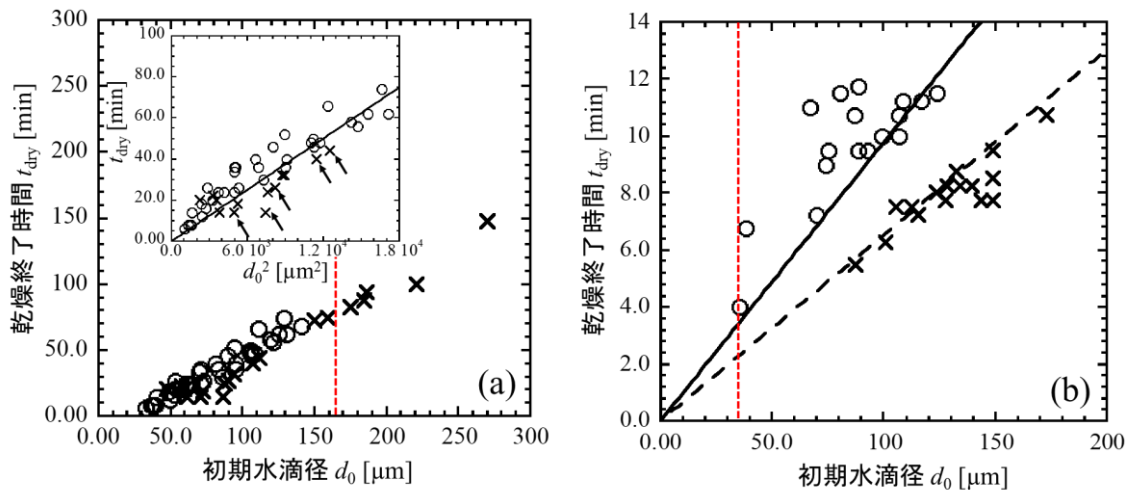


Fig. 4.9 粒子安定化液滴の乾燥初期滴径 d_0 と乾燥終了時間 t_{dry} とのプロット. Mode 1 水滴が○, mode 3 水滴が×. (a) 厚い油膜中での水滴乾燥; (b) 薄い油膜中での水滴乾燥. それぞれ図中の赤点線部が油膜厚みを示している. (a) 内の挿入図は t_{dry} を d_0^2 についてまとめ直したものであり, 原点付近では(4.2)式に基づいた直線を引ける. この直線は $D\Delta C = 5.6 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ mol m}^{-3}$ で実験データとよく一致する. この挿入図内で, モデル線よりも乾燥速度が大きい mode 3 水滴のプロットを黒矢印で示した. (b)では(4.4)式および(4.5)式に基づいた理論線を引くことができ, $J = 9.5 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ で実験データとよく一致する. 実線は(4.4)式で $d = 0$ としたときの線, 点線は(4.5)式が示す直線.

Fig. 4.9 (a) で油膜厚みが十分厚い ($L = 165 \mu\text{m}$) 場合, mode 1 と 3 のプロットはほぼ一致しており, buckling の有無で乾燥速度に明瞭な差は生じなかった. 一方, 油膜が薄い ($L = 35 \mu\text{m}$) 場合, Fig. 4.9

(b) から、 d_0 の値は同じでも、mode 1 の水滴のほうが mode 3 の水滴よりも、水滴が消失するまで長い時間がかかっていることがわかる。つまり、薄い油膜中では buckling する mode 3 のほうが mode 1 よりも乾燥速度が大きいといえる。

厚い油膜内で沈んでいる mode 1 と mode 3 水滴の乾燥にともなう滴径の時間変化を下の Fig. 4.10 に示した。それぞれ水滴は乾燥中、真球状に収縮しているわけではないため、いずれの mode であっても、液滴サイズの定量的な評価には Feret 径をもちいた。Fig. 4.9 (a) で、厚い油膜中では mode 1 と 3 との間で乾燥速度に差がないことを示したが、それぞれの滴径の経時変化は異なっている。Mode 1 では滴径の時間変化は滑らかな曲線を描いており、滴径の減少速度は乾燥が進むにつれて大きくなる (Fig. 4.10a)。それに対し、mode 3 の水滴について、初期には Feret 径の時間変化がほぼ一定であるのに加え、乾燥終了時までの Feret 径の減少割合も mode 1 の水滴と比較して小さいことがわかる。

また、薄い油膜中での mode 1 水滴 Feret 径の時間変化を下の Fig. 4.11 (a) に示した。この図から、薄い油膜中では mode 1 水滴はほぼ線形に収縮していくことが読み取れる。さらに、薄い油膜中での mode 3 水滴 Feret 径の時間変化を Fig. 4.12 に示した。Mode 3 については、水滴サイズは最初の期間ほとんど一定になっており、乾燥中のある時刻 (Fig. 4.12 矢印) を境に Feret 径が減少し始めることがわかる。

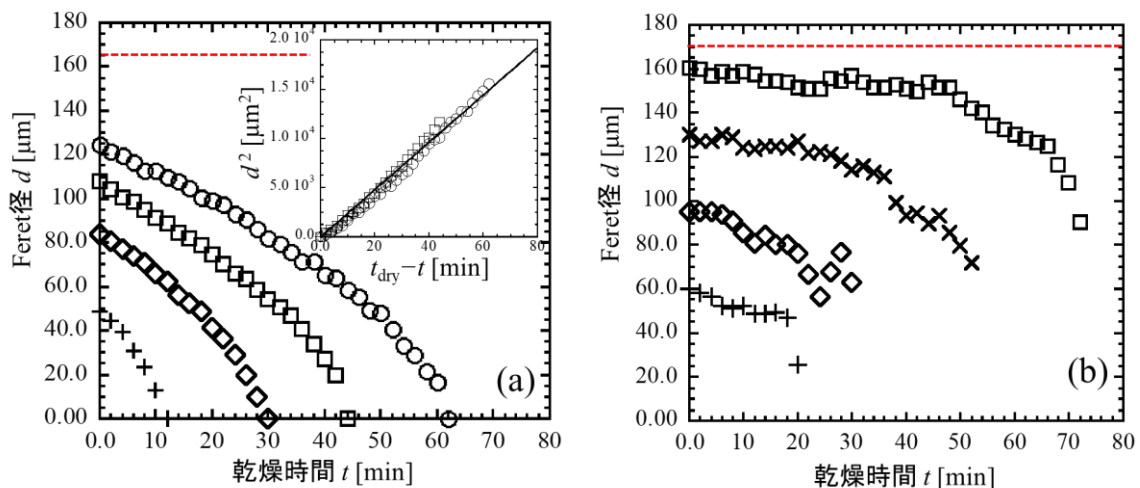


Fig. 4.10 厚い油膜中に沈んでいる (a) mode 1, (b) mode 3 水滴の Feret 径の時間変化。それぞれの図で赤点線が油膜厚みを表している。(a)における各水滴の初期滴径 d_0 は $124 \mu\text{m}$ (○), $108 \mu\text{m}$ (□), $84 \mu\text{m}$ (◇), $49 \mu\text{m}$ (+) であり, (b) では $d_0 = 161 \mu\text{m}$ (□), $130 \mu\text{m}$ (×), $95 \mu\text{m}$ (◇), $60 \mu\text{m}$ (+) である。(a)内の挿入図は各プロットを $t_{\text{dry}} - t$ と d^2 についてまとめ直したもの。(4.2)式で $D\Delta C = 5.6 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ mol m}^{-3}$ としたときの直線が実験データとよく一致する。

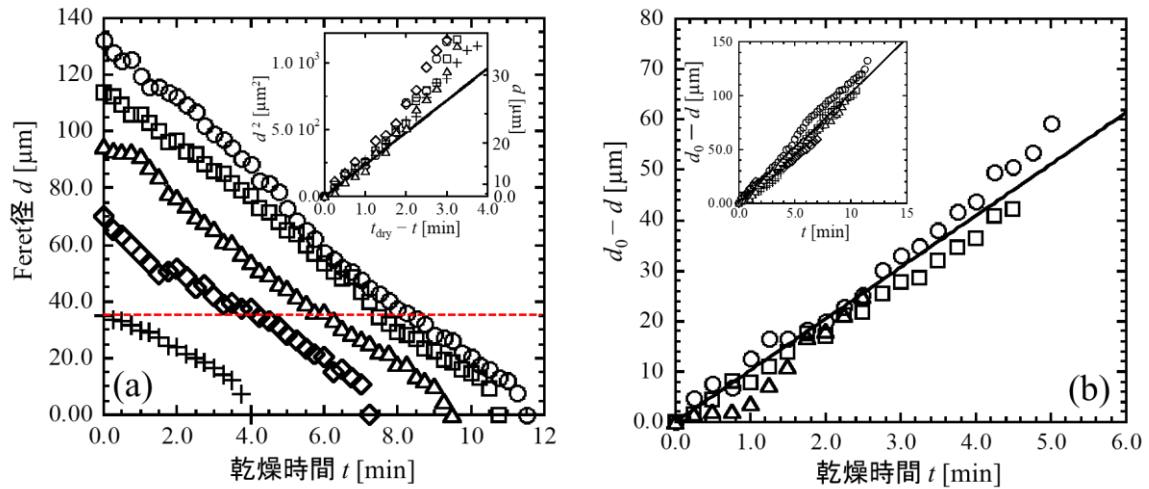


Fig. 4.11 (a) 薄い油膜中での mode 1 水滴 Feret 径の時間変化. 各水滴の初期滴径 d_0 は, 132 μm (○), 114 μm (□), 95 μm (△), 75 μm (◇), 35 μm (+) である. 赤点線部は油膜厚みを示している. (a)の挿入図では $d < 35 \mu\text{m}$ (油膜厚み L) のプロットについて d^2 と $t_{\text{dry}} - t$ との関係をもとめ直した図. この挿入図の右縦軸には, 左縦軸の d^2 に対応する d の値を示している. また実線は, Fig. 4.10 (a) 挿入図にある実線と同一のものである. (b) $d > 2L$ のプロットについて $d_0 - d$ の経時変化をもとめたもの. (b)の挿入図では, (a)内のすべてのプロットについて $d_0 - d$ の経時変化をプロットしている. (b) と (b) の挿入図内にある実線は(4.4)式で $J = 9.5 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ としたときのモデル線.

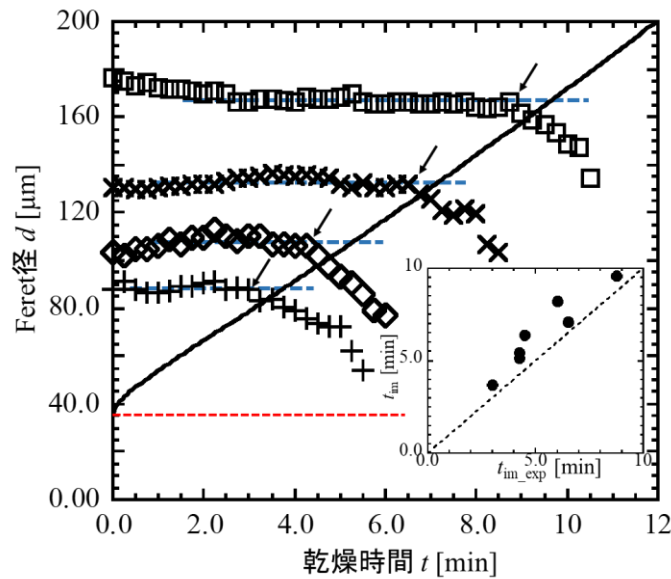


Fig. 4.12 薄い油膜中での mode 3 水滴 Feret 径の時間変化. 各水滴の初期滴径は, $d_0 = 176 \mu\text{m}$ (□), 131 μm (×), 104 μm (◇), 87 μm (+) である. 油膜厚みを赤点線で示している. 乾燥開始からある一定期間では, 青点線で示している通り Feret 径は一定であるが, 黒矢印の時刻 $t_{\text{im_exp}}$ を境に d が減少し始める. 図内の実線は (4.6)式で $J = 9.5 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ としたときのモデル線. この線によって, 水滴が完全に油膜内に入って Feret 径が減少し始める時刻 t_{im} を予測できる. 挿入図には実際の時間変化プロットから求めた $t_{\text{im_exp}}$ と, (4.6)式から求めた t_{im} との関係プロットしている. 挿入図部分の点線部は $t_{\text{im_exp}} = t_{\text{im}}$ を示している.

薄い油膜中の mode 1, mode 3 それぞれの水滴が乾燥しているときの反射像を下の Fig. 4.13 に示した. Mode 1 の水滴では Fig. 4.13 (a-c) において滴の周囲に影 (白矢印) が映っており, その影は水滴が十分に収縮した段階 (Fig. 4.13d, $t = 10.75 \text{ min}$) で消失している. 一方, mode 3 の水滴でも乾燥初期は滴周囲に影が映っているものの, 影は乾燥中の比較的早い段階で, Feret 径が変化しないうちに消失してい

ることがわかる (Fig. 4.13 e-h).

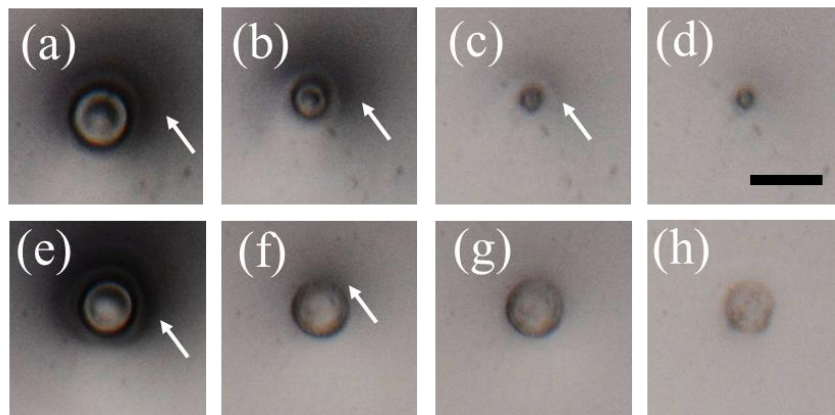


Fig. 4.13 (a-d) Mode 1, (e-h) Mode 3 の粒子安定化水滴の反射像. それぞれ乾燥時間は mode 1 水滴の場合 (a) 0 min, (b) 7.5 min, (c) 10.25 min, (d) 10.75 min であり, mode 3 水滴の場合 (e) 0 min, (f) 1.75 min, (g) 2.0 min, (h) 6.5 min である. 白矢印は, 水滴周囲で気液界面が屈曲していることによって生じる影を示している. スケールバーは 200 μm .

4.4 考察

4.4.1 静置期間で水滴乾燥形態の違いが生じるのはなぜか?

Fig. 4.5 の結果から、同一のエマルジョンサンプルであっても、サンプルの静置期間によって分散水滴の乾燥形態に違いが生じることがわかった。Fig. 4.5 (a) の球状収縮水滴 (mode 1) は、乾燥形態が界面活性剤分子で安定化させた水滴の乾燥形態と類似している。活性剤分子で安定化させた水滴が乾燥によって収縮するときは、活性剤分子が油水界面から脱離すると考えられている^{73, 74)}。このことから、粒子安定化水滴についても、mode 1 では乾燥によって粒子が油水界面から脱離しているのではないかと推測できる。もちろん、界面活性剤分子と固体粒子とではスケールがまったく異なるので、単純な当てはめができないことは留意すべきだが、実際に、液液界面を収縮させて界面吸着粒子を脱離させている研究例はいくつかある^{130, 134-140)}。また、Fig. 4.6 (a) に示したように、mode 1 の水滴では水滴表面から透明な層が脱離している様子を観察している。本章で作製したエマルジョンは、水、油と粒子の 3 成分のみからなっており、液液界面には粒子が存在している。以上を考慮すると、Fig. 4.6 (a) で脱離しているのは界面安定化粒子だと結論づけられる。なお、Fig. 4.6 (a) から、水滴の収縮によって脱離した粒子層は再分散せず、凝集した状態を保ったまま水滴から脱離していることもわかる。

では、静置日数を変えると水滴の乾燥形態が変わるのはなぜか? 水滴が buckling するというのは、粒子が水滴から脱離できないことを示している。つまり、静置日数によって水と粒子との間の“親和度”が高まっているといえる。この点を検証したのが Fig. 4.7 の結果であり、この結果は界面安定化粒子が水と直接接触すると、粒子の親水性が増加することを明確に示している。粒子の親水性と水滴乾燥形態との関係をさらに詳細に検討するため Fig. 4.7 (b) のような“水処理”した粒子を使ってエマルジョンを作製した。Fig. 4.7 (b) に示した水+水処理粒子の入ったガラス瓶に直接、連続相の油を添加してエマルジョンを作製し、すぐに分散水滴を乾燥させた。その結果を Fig. 4.6 (b) に示した。作製直後の水滴であるにもかかわらず、水滴は buckling を示していることがわかる。したがって、固体粒子の水相への親和性が上がることで、buckling を起こすために重要な役割を果たしているといえる。しかし一方で、Fig. 4.6 (b) の水滴は乾燥初期では球状に収縮している。これは、Fig. 4.6 (b) の水滴には水処理されている粒子とそうでない粒子の両方が界面に吸着しているためであると考えられる。Fig. 4.7 (b) で水処理されて親水性が上昇しているのは水に触れている粒子のみであり、ほかの粒子は疎水性のままである。これら両方を含んだ粒子で安定化された水滴を収縮させると、乾燥初期では水処理されていない粒子が界面から外れ、その後、水処理された粒子だけが界面に残って buckling を引き起こしているのではないかと推測している。

以上をまとめると、mode 1 では水滴に吸着している粒子はきわめて高い疎水性を持っているため、乾燥で水滴が収縮すると粒子が容易に脱離してしまう。しかしエマルジョン内で水滴を静置すると、水滴に吸着している粒子の水への濡れ性が上昇し、水滴から脱離しにくくなる。これが、水滴乾燥時のシワとして顕れる (mode 2)。さらに長期間静置を続けると粒子は水滴から脱離しなくなる。この段階で水滴は buckling を引き起こす (mode 3)。ここまでの結果を以下の Fig. 4.14 にまとめて示す。

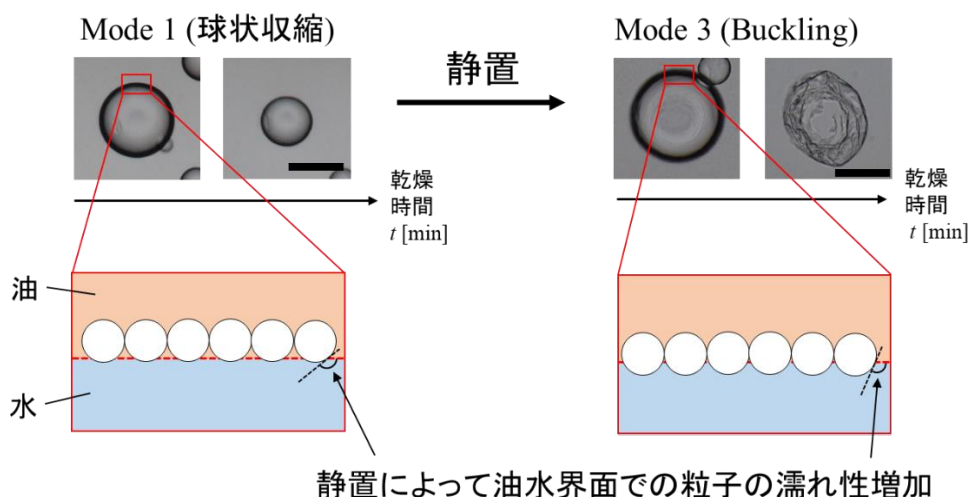


Fig. 4.14 エマルションの静置によって粒子の濡れ性が変わる様子の概略図. Mode 1 の球状収縮水滴では粒子の疎水性が高く、水への粒子の濡れ性が低い (左側). この粒子安定化水滴を静置することで、水と接している粒子の親水性が増加する. その結果、水への親和性が増加した粒子は水滴が収縮しても油水界面から粒子は脱離せず、水滴は buckling する (右側, mode 3).

4.4.2 粒子濡れ性と buckling との相関

ここでは、そもそもなぜ buckling が起こるのか、先行研究例を踏まえながら説明し、buckling と粒子の濡れ性との関係性をさらに深く考察する。

液液界面に吸着している粒子層が buckling するか否かは、界面に吸着している粒子どうしの圧縮力と油水分間の界面張力との釣り合いによって決まる。界面が収縮したときに働く粒子間の圧縮力が、(粒子が吸着していないときの) 油水分間の界面張力を上回ると buckling が起こる^{134, 135, 137, 139, 140}。しかし、粒子が界面に十分に強く吸着していない場合、油水分間の界面張力、つまり界面積を最小 (球形) にしようとする力が勝り、収縮によって粒子は界面から押し出されてしまう (Fig. 4.15)¹⁴⁰。Razaviらは、粒子の界面における濡れ性に依存して粒子層の圧縮係数が変化することを明らかにしている¹³⁷。以上から、本研究では静置期間にともなう油水界面での粒子濡れ性の変化により、水滴を被覆している粒子層の機械的強度が変わり、それが水滴収縮の形態変化を引き起こしていると考えられる。Guらによる数値シミュレーションでは、液液界面での粒子の吸着力が、粒子安定化水滴の buckling の有無に明確な影響を与えていることを示している¹³⁹。また、Sicardらは、疎水部分が均一に分布している粒子と Janus 型 (粒子の片側に集中している) の粒子とで粒子被覆液滴の収縮形態を数値シミュレーションで検証している¹⁴¹。その結果、液-液-固の接触角が粒子安定化水滴の buckling と強く関わっていることを明らかにした。このような先行研究例は、液液界面の濡れ性の変化が水滴の形態変化を起こしているという解釈を支持しているといえる。

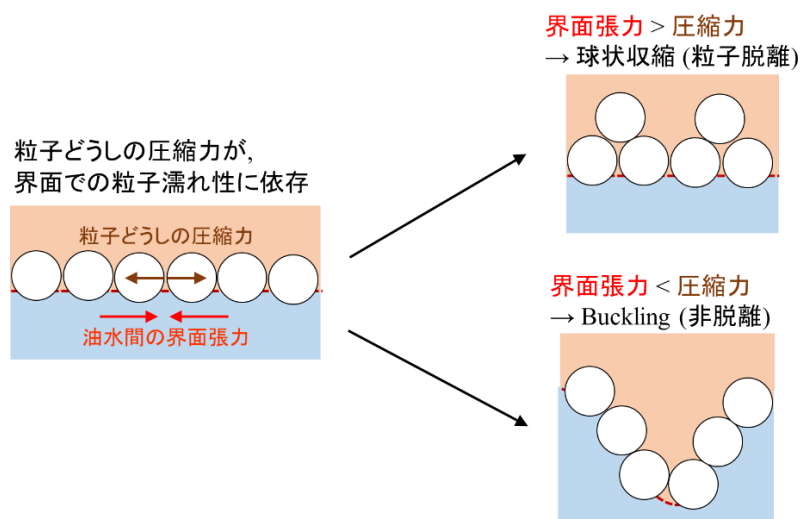


Fig. 4.15 液液界面に吸着している粒子層の buckling が起こる仕組み. 油水間の界面張力が粒子同士の圧縮力より大きくなる場合, 液液界面を最小にしようとする力が大きく, 界面の粒子は外に押し出される (上段). 一方, 逆に圧縮力が界面張力より大きくなる場合, 粒子層は界面に留まり buckling を起こす (下段).

4.4.3 静置期間で濡れ性が変わる原因

では, なぜ静置期間によって粒子の濡れ性 (親水性) が変わるのか? これについては明確な原因を特定できたわけではないが, 2 つの可能性を挙げることができる. 粒子表面の化学反応と **physical aging** である. それぞれについて以下で説明する.

まず, シリカ粒子表面での水との化学反応である. エマルション作製時にもちいたシリカ粒子は疎水性で, 粒子表面の一部は疎水基で表面修飾されていた. しかし, シリカ粒子が水と一定の期間, 接触することで粒子と水との親和性が上昇する可能性がある. シリカ SiO_2 が水と反応すると, Si-OH 基を形成する¹⁴²⁾. このような, シリカが水と接することで生じる“不安定性”が水滴乾燥形態の変化を引き起こしているのではないかと推測できる. 実際, シリカ表面上の Si-OH 基に対する Si-OR 基 (R はアルキル基: 疎水基) の比率が上昇することで, 粒子表面の水への濡れ性が上昇することを示している研究例もある^{137, 143)}. したがって, 静置期間内で粒子と水とが直接接触することで粒子の水との濡れ性が増加する, というのは合理的な解釈だといえる.

もう 1 つの可能性として, **physical aging** がある. Kaz らは, 粒子が油水界面に接触したあと, 平衡時の位置に至るまで数日から数か月のスケールで時間がかかることがあると示した¹⁴⁴⁾. 彼らは, このような長い時間スケールでの濡れ性変化を“**physical aging**”と定義している. **Physical aging** が起こるのは, 粒子表面内に存在しているナノレベルでの表面粗さや欠陥が液-液-固の接触線を準安定状態で強く補足しているためだと述べられている¹⁴⁵⁻¹⁴⁸⁾. いくつかの研究グループでは, この現象に基づいて, 粒子の表面粗さを操作する, または粒子表面の濡れ性に海島状の分布を持たせることで粒子安定化エマルションを作製する試みを行っている^{149, 150)}. 本章でもちいているシリカ粒子も粒子表面の一部が疎水基で修飾されているため, 粒子表面に不均一性を持っている. さらに, 粒子にはナノレベルでの表面粗さも存在しているであろう. よって, **physical aging** も, 静置期間で粒子濡れ性が変化する要因の 1 つとして考慮すべきである.

以上で紹介した 2 つの可能性のうち, どちらが (または両者が, どの程度) Fig. 4.5 に示した形態変化に寄与しているのかはまだ明らかにできていない. さらに, 液液界面での粒子濡れ性がどの範囲内なら mode 1 か, また, buckling を起こす境目の接触角がどこなのか, など粒子濡れ性と水滴収縮形態との定

量的な相関性はまだわかっていない。このような点は、液液界面に関する学術を発展させるために重要な課題だと考えている。液液界面での粒子吸着・脱離に関しては、さらに詳細な研究が必要だ。

4.4.4 Mode 変化の静置温度依存性

Fig. 4.8 に示しているとおおり、静置温度は mode 1 から mode 3 へ至る日数に強く影響を与えている。Fig. 4.8 のデータを Arrhenius 式に基づいて解析する。静置期間の逆数 $1/t_{\text{age}}$ が、水滴の形態変化の“速度定数”と捉えたと、Arrhenius 式は以下の形で書ける：

$$\ln\left(\frac{1}{t_{\text{age}}}\right) = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (4.1)$$

ここで、 A は頻度因子 [day^{-1}]、 E_a は形態変化に必要な活性化エネルギー [J mol^{-1}]、 R は気体定数 [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$]、 T は静置温度 [K] である。(4.1)式に基づいて Fig. 4.8 のデータを $\ln(1/t_{\text{age}})$ と $1/T$ についてまとめ直したものが Fig. 4.8 内の挿入図である。この図から各 mode の境界線に直線を引くことができ、その直線の傾きから活性化エネルギー E_a を算出すると、 $E_a = 90 \text{ kJ mol}^{-1}$ となる。この結果は、界面に吸着している粒子が、より親水的になるために必要なエネルギー障壁が 90 kJ mol^{-1} であるといえる。Fig. 4.8 のデータは、水滴形態の変化にかかる日数の静置温度依存性が Arrhenius 式をもちいて表現できることを示している。したがって、粒子安定化水滴の収縮形態を制御するためには、静置日数だけではなく静置温度も重要な因子であることがわかる。

4.4.5 厚い油膜中での水滴乾燥の速度論—律速段階の特定と数理モデルによる定式化—

以下 4 つの節では、球状収縮する (mode 1) 水滴と buckling (mode 3) 水滴の薄い油膜および厚い油膜中での乾燥速度について議論する。本節では、厚い油膜中での mode 1 水滴、mode 3 水滴の乾燥速度について述べる。

下の Fig. 4.16 に示したとおおり、油膜中に沈んだ水滴の乾燥過程は 4 つのステップからなる多段階プロセスだ：(1) 水滴から油膜への水の溶解；(2) 溶解した水分子が油膜中を拡散；(3) 大気-油相界面に到達した水分子の蒸発；(4) 大気中に蒸発した水分子の大気中拡散、の 4 つである。まず、これら 4 つのうち、水滴の乾燥速度を主に支配している律速段階はどこにあたるのかを議論する。

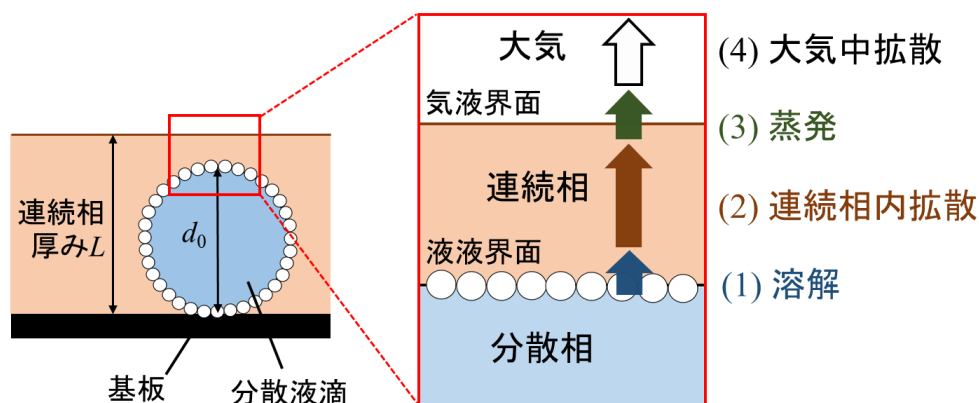


Fig. 4.16 連続相内に完全に沈んでいる粒子安定化液滴の乾燥過程。

特に、粒子安定化エマルションでは油水界面を界面活性剤ではなく固体粒子で被覆しているので、粒子が水滴の蒸発を阻害することが考えられる。界面活性剤で安定化させた水滴の乾燥と比較して、固体

粒子が界面に吸着することで水滴の乾燥速度はどの程度変化するのか？ また、界面安定化粒子の形状やサイズは乾燥速度に影響を与えるのか？ このような点を検証しているのが、Miyazaki らによる先行研究である⁷⁵⁾。

Miyazaki らは、界面活性剤分子または固体粒子で W/O 型エマルションを作製し、分散水滴を油膜中で乾燥させたときの速度論について詳細な検討を行っている。その結果、油膜の厚み（油水界面-油気界面間の距離）のみが乾燥速度を支配する因子であり、乾燥速度は界面安定化剤の種類には依らないことを明らかにした。すなわちこれは、乾燥過程の律速段階は水分子が油膜中を拡散する過程であり、界面を被覆している固体粒子は乾燥速度を支配する因子ではないことを意味している。界面活性剤分子で安定化させた水滴でも、固体粒子で被覆した水滴であっても、また、固体粒子の形状やサイズを変えたとしても、油膜の厚みが同じであれば乾燥速度は同一であることをこの先行研究は示している。

水分子の油中拡散を律速段階として水滴が乾燥すると仮定した場合、水分子の拡散速度と水滴の収縮速度とを球座標系の数値モデルで記述できる。油-気界面が水滴よりも遙か無限遠の位置にあるとし、かつ油相中に溶解した水分子は主に水滴の上半球部分から拡散していくと仮定すると、水滴が初期滴径 d_0 から滴径 d まで収縮するまでの時間 t は、以下の式で表現できる：

$$t = \frac{\rho_w(d_0^2 - d^2)}{4M_w D \Delta C} \quad (4.2)$$

ここで、 ρ_w は水の密度 [kg m^{-3}], M_w は水の物質質量 [kg mol^{-1}], D は水分子の油中での拡散係数 [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$], ΔC は油水界面と油-気界面における油中に溶解している水の濃度差 [mol m^{-3}] である。(4.2)式の導出は Appendix B (p. 101) に示している。乾燥によって滴が完全に消失したとき、 $d = 0$ で、そのときの時間 t_{dry} は、(4.2)式から $t_{\text{dry}} = [\rho_w/(4M_w D \Delta C)] d_0^2$ となる。この関係式をもとに Fig. 4.9 (a) の結果を d_0^2 と t_{dry} についてまとめ直したものが Fig. 4.9 (a) の挿入図である。(4.2)式では $D \Delta C$ の値が不明なので、この値を実験データとのフィッティングパラメーターとした。Fig. 4.9 (a) の挿入図では $D \Delta C = 5.6 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ で実験データと良く一致している。ただし、 $\rho_w = 1 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$, $M_w = 18 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$ である。

また、Fig. 4.10 (a) に示した、厚い油膜中での mode 1 水滴径の経時変化のデータを(4.2)式に基づいて $t_{\text{dry}} - t$ と d^2 についてまとめ直したものが Fig. 4.10 (a) の挿入図である。この図ではすべてのプロットが一直線上に位置しており、さらに $D \Delta C = 5.6 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ としたときの(4.2)式ときわめてよい一致を示している。以上の結果から、mode 1 水滴については、水分子の油中拡散過程が乾燥の律速段階だと結論づけることができる。

一方、厚い油膜中での mode 3 (buckling する) 水滴は mode 1 水滴とは違った形で収縮が進んでいく (Fig. 4.10b)。しかし、乾燥終了時間 t_{dry} で比較すると、Fig. 4.9 (a) から、mode 1 水滴とプロットがほとんど同じ位置にあるということがわかる。したがって、mode 3 水滴についても、mode 1 水滴と同様、水分子の油中拡散が乾燥の律速段階だといえる。ただし、Fig. 4.9 (a) 挿入図内の mode 3 水滴のプロット数点が他のプロットよりも下側に位置しており (黒矢印部分)、わずかに mode 1 水滴よりも乾燥速度が大きい傾向にある (同じ d_0 に対して t_{dry} が小さい)。このわずかな違いは、水滴の buckling によって生じている可能性がある。

以下の節では、水滴系よりも油膜厚みが薄く、油膜の表面から油滴の上部分が飛び出ている場合の乾燥速度について検証する。油膜厚みが薄い場合でも、油膜中での水の拡散過程が乾燥の律速段階であると仮定して議論を進める。

4.4.6 水滴収縮形態の違いに起因する乾燥速度差—薄い油膜の場合—

厚い油膜中では水滴の形態が乾燥速度にほとんど影響していなかったのに対し、薄い油膜中では Fig. 4.9 (b) に示すように mode 3 水滴のほうが mode 1 水滴よりも乾燥時間が短い、つまり buckling 水滴は球状収縮する水滴と比べて乾燥速度が大きくなる。この原因について、Fig. 4.13 の水滴反射像の結果をもとに考察を進める。

まず前提として、本実験で対象としているサイズの水滴では、乾燥初期の時点で水滴の形状は球状であると考えられる。油水界面は熱力学的に不安定なため、油中の水滴は、界面張力の働きで比表面積を最小にするような形状をとる。つまり、油中に分散している水滴は球状になる傾向にある。しかし、水滴サイズが大きくなるにつれて、水滴は自身の重力で押しつぶされて形状が変形してしまう。これら、界面張力と重力、両者の寄与が釣り合うときのサイズを毛管長 l_p といい、 $l_p = [\gamma/(g\Delta\rho)]^{1/2}$ と定義されている。本実験での実験系について毛管長を算出すると、 $l_p \sim 9.8 \text{ mm}$ となる。一方、本実験で対象としている水滴のサイズは最大でも滴径 $300 \mu\text{m}$ であり、毛管長 l_p と比較して極めて小さいスケールである ($\ll l_p$)。したがって、本実験において対象としている水滴は、重力の影響は無視できるほどスケールが小さく、油膜内に球状で存在しているはずだといえる。なお、水滴サイズがより大きく、ミリスケールに近づくと水滴の形状は次第に球形から逸脱していき、Fig. 4.17 内の矢印部分に示してあるような扁平状の水滴になる。

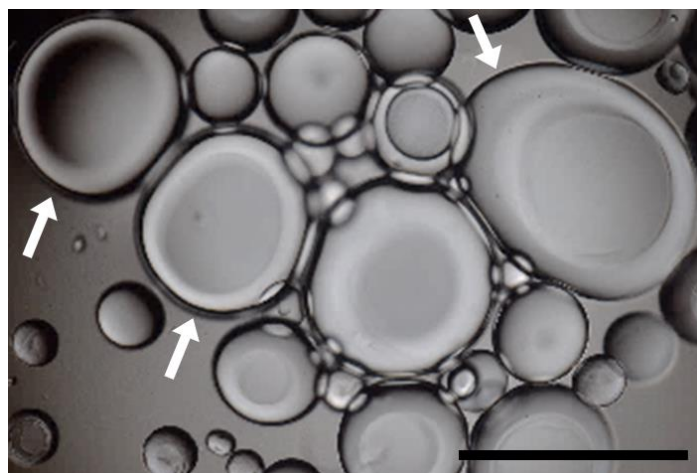


Fig. 4.17 サイズが大きいため、重力の影響で扁平状に変形した分散水滴（白矢印部分）の様子。スケールバーは 1 mm.

Fig. 4.13 の反射像をみると、薄い油膜中の mode 1 水滴の周囲には黒い影が映っている (Fig. 4.13a, 0 min)。Mode 1 では、乾燥が進んでも依然として影は映ったままで (Fig. 4.13b,c; 7.5 min, 10.25 min)、水滴が十分に収縮してから影は消失した (Fig. 4.13d, 10.75 min)。Mode 3 の水滴でも乾燥初期には同様の影が映っている (Fig. 4.13e, 0 min) もの、mode 1 水滴よりも早い段階で影が消失している (Fig. 4.13g, 2 min)。さらに、そのときの水滴径は、乾燥初期の水滴径からほとんど変化していないことがわかる。このような“油滴周囲の影”は、油膜厚みが十分に大きく水滴が油膜内に完全に沈んでいる場合には観察できない。さらに、油膜厚みが小さい場合であっても初期水滴径が小さいものの周囲には影がなく、サイズが比較的大きい水滴の周囲に影が生じていることを確認している。以上の結果から、このような影は、油膜厚みよりも水滴径の大きい滴が油-気界面を屈曲させているために生じているものと推測できる。つまり、Fig. 4.13 で影が発生している時点では油膜厚みよりも水滴の高さが大きいいため油-気界面が屈曲しているといえる。

黒い影が油-気界面の屈曲によって生じているとすれば、影の消失は、油-気界面が平らになったということを示している。Mode 1 の水滴は常に球状を維持しながら収縮していき、乾燥の最終段階 (10.75 min) で油-気界面が平らになる。一方, mode 3 の水滴は mode 1 よりも早い段階 (2 min) で影が消失するものの、そのとき上から見たときの水滴径は初期水滴径とほとんど変わっていない。この結果を踏まえて、薄い油膜中での各 mode の乾燥が下の Fig. 4.18 に示す図のように起こっていると考える。

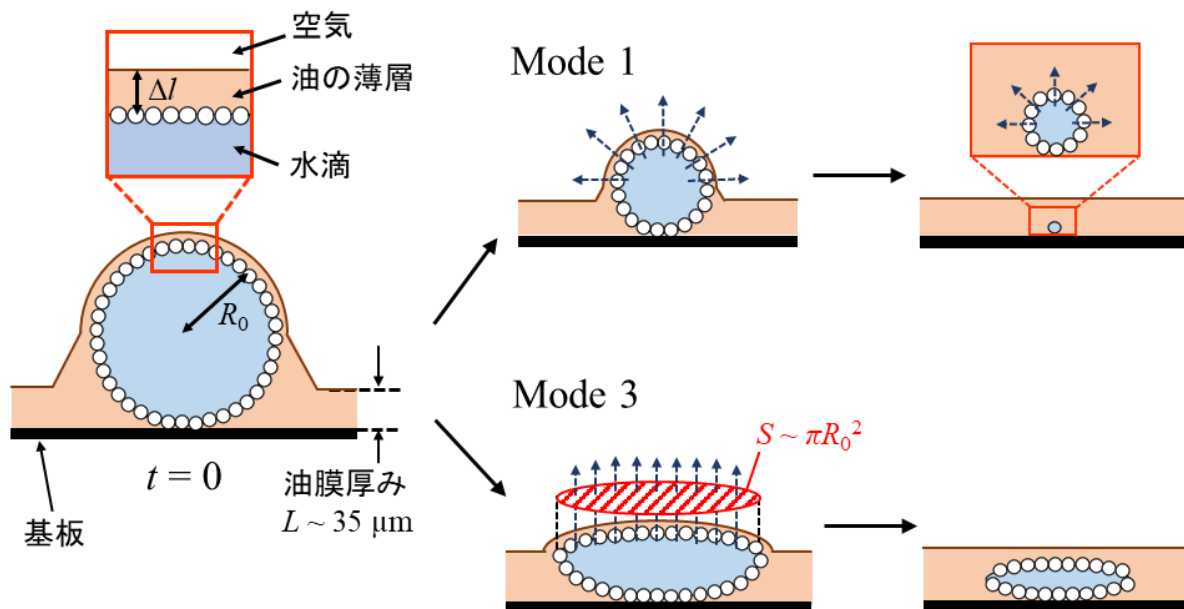


Fig. 4.18 薄い油膜中 (厚み L) での mode 1, mode 3 粒子安定化水滴の乾燥. 油膜から飛び出ている水滴の上部分も厚み Δl の油の薄層で覆われていると仮定する. Mode 1 の球状収縮水滴では、水滴径が L よりも小さくなるまで油-気界面は屈曲している。一方 mode 3 の buckling 水滴では Feret 径を一定に保ったまま、上から潰れるように滴が収縮する。そのため、乾燥界面積を $S \sim \pi R_0^2$ と概算できる. Buckling 水滴が完全に油膜内に入ったのち、水滴の Feret 径が減少し始める。

本節の初めで示したとおり、mode 1 と 3 両者とも乾燥初期には滴は球状である (Fig. 4.18 左). Mode 1 では水滴は常に球状に収縮するため、水滴径が油膜厚みよりも小さくなるまでは水滴周囲の影は消失しない (Fig. 4.18 上段). 一方, mode 3 の水滴は buckling のために非等方的に収縮する. Mode 3 の水滴は水滴表面積を維持しながら収縮するので、乾燥が進むにつれて水滴は横幅 (上から観察したときの Feret 径) を維持しながら、上から潰れるように収縮する。このような違いが、mode 間の乾燥速度の違いに寄与していると考えている。以下の節では、Fig. 4.18 のモデルに従って、薄い油膜中における各 mode の乾燥速度を数理モデルで記述する。

4.4.7 薄い油膜中での球状収縮水滴の乾燥速度

本節では、Fig. 4.18 のモデルに基づいて、mode 1 水滴の乾燥速度を記述する物質収支式を考える。乾燥にともなう水滴の物質収支は、各 mode に共通で、以下の(4.3)式となる:

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{M_w}{\rho_w} S J_{\text{dry}} \quad (4.3)$$

ここで、 V , S , J_{dry} はそれぞれ水滴の体積、乾燥界面積、水の乾燥 flux である。また、水滴を被覆している粒子は油に対して濡れが良いため、油膜から飛び出ている水滴の上部分も厚み Δl の油の薄層で覆われているものとする (Fig. 4.18 左図)。この薄層中での水分子の拡散が乾燥の律速段階であると仮定する

と、水の乾燥 flux J_{dry} は、 $J_{\text{dry}} = D\Delta C/\Delta l$ と表せる。水の薄層中での拡散は主に油膜から飛び出ている水滴の上半分で行っているため、 $S = 2\pi R_0^2$ とする。さらに、 $V = 4\pi R^3/3$ として、それぞれ(4.3)式に代入すると、 $dR/dt = -M_w J_{\text{dry}}/2\rho_w$ という式を得る。なお、油の薄層は粒子の油への濡れによって生じるので、 Δl の値は一定であると推測できる。これを考慮すると、 J_{dry} の値は乾燥中、常に一定といえる。よって、上で述べた微分方程式の右辺は時間に依存しない定数である。この微分方程式を $t = 0, R = R_0$ という初期条件の下で解くと、以下の式を得る:

$$t = \frac{\rho_w(d_0 - d)}{M_w J_{\text{dry}}} \quad (4.4)$$

ただし、 $d = 2R$ とした。この(4.4)式は、水滴が油膜から半分以上飛び出していないと成り立たない。よって、滴径 d が $d > 2L = 70 \mu\text{m}$ を満たすプロットについて、 $d_0 - d$ と t との関係を Fig. 4.11 (b) にまとめた。プロットはすべて一直線上に載ることから、(4.4)式のモデルが mode 1 水滴の収縮を表現するのに適切であることがわかる。Fig. 4.11 (b) のプロットと (4.4) 式との比較から、乾燥 flux J_{dry} を $J_{\text{dry}} = 9.5 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ と求めることができる。

一方、乾燥中におけるすべての d について、 $d_0 - d$ と t との関係をプロットしているのが Fig. 4.11 (b) の挿入図である。理論上、水滴径が $2L$ より小さい場合は(4.4)式が成立しないものの、Fig. 4.11 (b) の挿入図ではすべてのプロットが直線上に載っていることがわかる。この結果は、たとえ水滴径が $2L$ より小さい場合であっても、乾燥 flux J_{dry} が常に一定であるという仮定が成立するというを示している。この仮定を利用して水滴が完全に消失するまでの時間 t_{dry} を求めると、 $t_{\text{dry}} \sim \rho_w d_0 / (M_w J_{\text{dry}})$ となる。この関係を Fig. 4.9 (b) の実線部で示している。ここでも $J_{\text{dry}} = 9.5 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ を使っている。モデル線は mode 1 の実験結果プロットとよく一致しているものの、モデル線よりも t_{dry} が大きいプロットが数点ある。これはすべての水滴サイズにおいて J_{dry} が一定であると仮定したことによると考えている。乾燥が進んで水滴サイズが油膜厚み L よりも小さくなると、水滴は油膜中に完全に沈む。この段階では油中に溶解した水分子は厚み Δl よりも大きい油膜中を拡散しなければならず (Fig. 4.18 右上)、そのぶん乾燥速度が減少すると推測できる。このときの水滴径の時間変化は(4.2)式によって記述できるはずである。実際、Fig. 4.11 (a) のデータを $t_{\text{dry}} - t$ と d^2 についてまとめると、 $d < 20 \mu\text{m}$ の範囲で(4.2)式と一致していることがわかる (Fig. 4.11a 挿入図)。なお、ここでもモデル式での $D\Delta C$ は $5.6 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ としている。この最終段階で水滴の乾燥速度が減少するため、Fig. 4.9 でモデル式よりも t_{dry} が大きくなる傾向にあると推測している。

4.4.8 薄い油膜中での buckling 水滴の乾燥速度

つぎに、薄い油膜中での mode 3 水滴の乾燥速度を表現する数理モデルを構築する。Mode 3 水滴が Fig. 4.18 下段に示すようなモデルで収縮すると、Feret 径が変わらずに水滴が収縮するので乾燥界面積 S は時間に依存しない形で $S \sim \pi R_0^2$ と概算できる。これを(4.3)式の微分方程式に代入すると、 $dV/dt = -\pi R_0^2 M_w J_{\text{dry}} / \rho_w$ と書ける。これを $t = 0$ で $V = V_0$, $t = t_{\text{dry}}$ で $V = 0$ のもとで両辺積分すると、次の式を得る:

$$t_{\text{dry}} = \frac{2}{3} \frac{\rho_w d_0}{M_w J_{\text{dry}}} \quad (4.5)$$

この式を導出するうえで、 $V_0 = \pi d_0^3/6$, $d_0 = 2R_0$ とした。(4.5)式では t_{dry} が d_0 に比例し、かつ mode 1 水滴と比べて 1.5 倍だけ傾きが小さい。(4.5)式を $J_{\text{dry}} = 9.5 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ として示したものが Fig. 4.9 (b) の点線部にあたる。Fig. 4.9 (b) のモデル線は実験から得られたプロットと良い一致を示していることがわかる。

Fig. 4.12 に示した乾燥中の Feret 径の時間変化も上記のモデルで説明できる。水滴サイズが油膜厚みよりも大きい場合、横方向の Feret 径はほとんど変化せず、上から下方向への水滴収縮が支配的である。

屈曲した油-気界面が水滴を下方向に押し付けるためだ。よって、水滴の Feret 径が減少し始めるのは水滴が油膜中に完全に沈んだ後だと解釈できる。水滴の油膜から飛び出ている部分が蒸発によって消失して水滴が油膜内に沈む時間を t_{im} とすると、 t_{im} は以下の式で概算できる:

$$t_{im} = \frac{\rho_w}{M_w J_{dry}} \left(\frac{2}{3} d_0 - \frac{2L^2}{d_0} + \frac{4L^3}{3d_0^2} \right) \quad (4.6)$$

(4.6)式の詳しい導出過程は Appendix C (p. 102) に示した。この t_{im} より時間が経過すると水滴が完全に油膜内に沈み、Feret 径が減少し始めると予測できる。(4.6)式を Fig. 4.12 内に実線で示した。ここで、 $L = 35 \mu\text{m}$, $J_{dry} = 9.5 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ とした。Fig. 4.12 内に示した (4.6) 式のモデル線は、実験で各水滴の Feret 径が減少し始める時刻とよく一致している。ここで、実際に水滴 Feret 径が減少し始める時刻 (Fig. 4.12 黒矢印部) を t_{im_exp} とし、 t_{im_exp} と (4.6) 式から導出した t_{im} とをプロットしたのが Fig. 4.12 の挿入図である。Fig. 4.12 挿入図から t_{im} がわずかに t_{im_exp} よりも大きくなっているものの、これらは線形性を持っていることがわかる。実験値のほうがモデルよりも t_{im} が小さくなるのは、乾燥中、とくに乾燥初期では実際の乾燥界面積 S が $S \sim \pi R_0^2$ よりも大きくなっているためだと考えている。

上で述べたモデルでは、油膜から飛び出した水滴上部分を覆っている油の薄層厚み Δl の大きさが水滴の乾燥 mode には依らず、かつ乾燥中、常に一定であると仮定している。この Δl は、界面安定化粒子の油への濡れ性に依存していると推測している (4.4.7 参照)。4.4.1 節で、乾燥 mode の違いは、界面安定化粒子の水への濡れ性変化が起因していることを示した。しかし、水滴の乾燥 mode が変化したとしても、静置によって連続相油と粒子との濡れ性が変化するということは考えにくい。実際、界面安定化粒子は油中に安定に分散しており、油中分散液を静置させても Fig. 4.7 に示したような濡れ性の変化は観られていない。よって、水滴を覆っている油膜の厚みは水滴の乾燥形態には依らないと考えている。

油膜から飛び出ている部分における乾燥 flux は、 $J_{dry} = D\Delta C/\Delta l$ と書ける。この式に、Fig. 4.9 (a) から算出した値 $D\Delta C = 5.6 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、Fig. 4.11 から算出した値 $J_{dry} = 9.5 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ を代入すると、 $\Delta l \sim 6 \mu\text{m}$ と概算できる。しかし、もし Δl が $6 \mu\text{m}$ から $7 \mu\text{m}$ に増加すると、 J_{dry} は 14% だけ減少することになる。つまり、油膜厚みが薄くなる場合、乾燥 flux の値は薄層厚み Δl の値に強く影響を受けるといえる。したがって、薄い油膜内での水滴の乾燥速度をより正確に予測するためには、水滴を被覆している油の薄層厚みを測定することが重要となる。このような、肉眼では観察が難しいスケールにおける物質移動については、今後さらに検討が必要だ。

4.5 結言

本章では、疎水性のシリカ粒子をもちいて **Water in Oil (W/O)** 型の粒子安定化エマルジョンを作製し、分散水滴の乾燥形態の変化を観察した。エマルジョンを作製してからの静置期間によって、分散水滴は大きくわけて 3 種類の乾燥形態を示した。乾燥形態を決めているのは、油水界面に吸着している粒子の水への濡れ性だとわかった。さらに、3 種類の乾燥形態のうち、球状収縮する水滴と **buckling** する水滴との乾燥速度を比較した。水滴が油膜内に完全に沈んでいる場合、これら 2 種類の水滴の乾燥速度はほとんど同じだった。水滴から油相に溶解した水分子が油膜内に拡散する過程を律速段階として、厚い油膜中での 2 種類の水滴の乾燥速度を記述できる。それに対し、水滴が油膜から飛び出るほど油膜厚みが小さい場合、球状収縮する水滴よりも **buckling** する水滴のほうが乾燥速度は 1.5 倍ほど大きくなった。この場合、水滴の上部分を覆っている油の薄層中での水の拡散を考えることで、球状収縮する水滴、**buckling** する水滴それぞれの乾燥速度を数理モデルで記述できる。このモデルは、一般的な物質収支式 (4.3 式) をもとにして、**mode 1**, **mode3** 水滴それぞれの乾燥速度を良い精度で再現している。以上の結果から、薄い連続相厚みでの分散液滴の乾燥では、分散液滴を被覆している粒子層が **buckling** することによって水滴乾燥速度が増加しうることを示している。

第 5 章

粒子安定化油滴の圧縮・変形と
油水界面の液体性/固体性

第 5 章では、第 4 章で扱った系とは逆相、つまり水の中に油滴が分散しており、その油水界面を固体粒子が被覆しているような Oil in Water 型の粒子安定化エマルションを研究対象とする。特に、連続相水中のイオン濃度が、エマルション乾燥中の分散油滴の合一・変形に与える影響について検証する。連続相中の NaCl 濃度を 0–3 M の範囲で操作した粒子安定化エマルションを作製し、これを乾燥させた。乾燥によって連続相の水が蒸発し、分散相の不揮発性油滴が圧縮される。NaCl 濃度が 0.1 M よりも低いとき、乾燥によって油滴が密集し、ハニカム状に変形したのち、一斉に油滴が合一する。この傾向は、界面活性剤分子で安定化させたエマルションにおいても観察されており、このとき、油水界面は“液体的”ということができる。一方、NaCl 濃度が 0.1 M より高くなると、油滴の密集は起こらず、その代わりに油滴は隣接する油滴どうしで頻繁に合一を繰り返す。さらに、合一後の油滴は球状には戻らず楕円状の形状をしており、これは界面を固体粒子で安定化させたことにより起こる特有の形状である。また、エマルション内の粒子を直接観察すると、イオン濃度が低いときは粒子が水中に均一に分散していたのに対し、イオン濃度が高い場合、粒子は液中にほとんど分散しておらず油水界面で凝集していることがわかった。つまり、イオン濃度を上げたことにより油水界面付近で粒子が凝集し、油水界面の“固体性”が上がっていると推測できる。以上の結果から本章では、粒子安定化エマルション内の連続相中イオン濃度が、油水界面の特性、つまり界面の液体性/固体性に影響を与える因子であることを明らかにした。

5.1 研究背景

5.1.1 粒子安定化エマルションの分散液滴合一

本章でも、第 4 章と同様、粒子安定化エマルションの乾燥をトピックとした研究について述べる。第 4 章では乾燥による粒子安定化液滴の収縮について議論したが、本章で取り上げるのは、粒子安定化液滴の合一である。

活性剤分子で安定化させたとしても粒子で安定化させたとしても、エマルションは平衡論的には不安定であり、長い時間をかけて分散油滴が合一し、バルク相を形成する方向に進んでいく (Fig. 5.1a)。しかし、合一が起こるまでの速度過程に注目すると、活性剤分子で安定化させた液滴よりも固体粒子で安定化させた滴のほうが、合一が進みにくいとされている¹⁵¹⁻¹⁵³。固体粒子が分散液滴の周囲を硬い固体殻のように覆っており、液滴どうしが合一するのに必要な機械的エネルギー障壁がきわめて大きくなるためである。

この特徴は、実産業を見据えた場合にプラスに働くこともマイナスに働くこともある。化粧品製品などのように、エマルションをそのまま産業製品として利用する場合、合一が進みにくいということは製品の長寿命化に繋がる¹⁵⁴。これは粒子安定化エマルションのプラスの側面だ。逆に、相分離を促進させたい場合には、合一しにくい特徴がマイナス要素になる。たとえば石油回収プロセスでは油水界面に鉱物などの固体粒子が吸着して粒子安定化エマルションが“できてしまう”ことがある¹³¹。このような状況下では油と水をより効率的に分離することが望ましく、分散液滴が合一しにくくなることは、石油回収効率の低下に繋がる。

よって、粒子安定化エマルションの合一に対する耐性 (以下、“安定性”という) は、粒子安定化エマルションを実産業に応用させるうえで重要なポイントであり、基礎的な観点から様々な先行研究がなされている¹⁵⁵⁻¹⁶¹。たとえば、エマルションに剪断を加えたときの合一¹⁵⁵、塩を添加することによる合一¹⁵⁶

や、界面安定化粒子とは別の粒子を添加することによる合一¹⁵⁷⁾などが研究されている。

合一を起こす主な方法の1つとして、エマルションを圧縮させるという手段がある¹⁶²⁻¹⁶⁴⁾。エマルションを圧縮させることで分散液滴がハニカム状(六角形状)に変形し、最終的に合一する^{165, 166)}。粒子安定化エマルションでも、クリーミングによる重力起因の圧縮¹⁶⁷⁾や、遠心場での圧縮¹⁶⁸⁾によって同様の変形・合一が起こるといことがわかっている。Ardittyらはクリーミングによる粒子安定化液滴の合一速度について検証し、分散液滴が十分に粒子で被覆された段階で合一が止まることを示した¹⁶⁹⁾。さらに、粒子安定化液滴が合一すると、合一後の液滴は球状ではなく、楕円状の形になることがある(Fig. 5.1b)²²⁾。このような、粒子安定化液滴特有の合一形態は“particle coalescence”あるいは“arrested coalescence”と呼ばれている。粒子安定化水滴の合一を防ぐためにも、あるいは促進するためにも、液滴どうしの圧縮に対する安定性を理解することはきわめて重要な課題だ。

エマルション内の連続相を乾燥させることも、分散相液滴を圧縮させるための手法の1つである¹⁷³⁻¹⁷⁵⁾。第1章で述べた通り、エマルションの乾燥プロセスは産業上、重要な役割を果たしている。乾燥によって分散液滴が圧縮されたときの合一(相分離)のしやすさが、エマルション製品の品質に直結する可能性がある。また、上で述べたようなハニカム状の構造をエマルションから作製したい場合には、連続相の乾燥が簡易的な手段となりうる。Nomenaらはセルロースマイクロファイバーで安定化させたOil in Water型エマルションを乾燥させ、分散油滴の合一に対する安定性を検証した¹⁷³⁾。また、Hijnenらは粒子安定化エマルションの連続相を蒸発させることで、ハニカム構造の粒子ネットワークを簡易的に作製できることを示した(Fig. 5.1c)¹⁷⁴⁾。これらの研究例では、乾燥起因の圧縮によって、粒子安定化液滴がハニカム状に変形し、最終的に合一する様子を観察している。

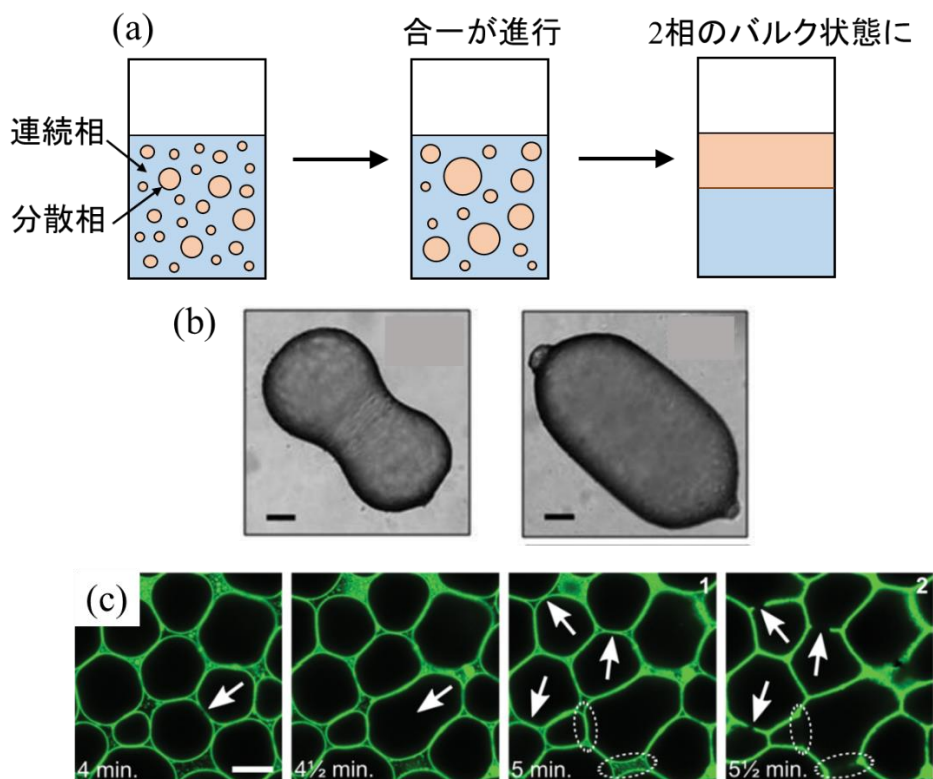


Fig. 5.1 (a) エマルションが静置によって2相のバルク状態へと合一していく過程, (b) 粒子安定化液滴のいびつな形状への合一(arrested coalescence), 左図はひょうたん型, 右図は楕円型, (c) 連続相の蒸発で分散液滴が圧縮されて形成するハニカム状構造. (b) は文献171から, (c) は文献174から引用. スケールバーは, (b) が50 μm , (c) が20 μm .

5.1.2 粒子安定化エマルション内のイオン濃度による影響

水相内に粒子が分散している粒子分散液に塩を添加すると、粒子間の相互作用が引力優勢になるため、粒子が凝集するとされている^{29, 176, 177)}。固体粒子が水中で安定に分散しているとき、粒子表面に存在する官能基 (ヒドロキシ基など) が電離することで、粒子表面は帯電している。帯電した粒子表面の周囲には対イオンが集まり、これらが粒子表面を覆っている。この対イオンの分布の厚みを電気二重層という。各粒子の周囲に存在する電気二重層が重なると、重なり部分のイオン濃度が局所的に増加し、浸透圧差によって粒子間斥力が働く。電気二重層の厚みが大きくなるほど、粒子間の斥力ポテンシャルが大きくなる。電気二重層の重なりに起因する粒子間斥力と、van der Waals 力に起因する粒子間引力とのバランスによって、液中の粒子状態が決まる。van der Waals 力よりも斥力が大きければ粒子は液中で安定に分散し、反対に引力のほうが大きくなると粒子は液中で凝集する。液中にイオンを添加すると、対イオンが粒子表面を覆うことで粒子の表面電荷が遮蔽され、電気二重層の厚みが小さくなる (Fig. 5.2 上図を参照)。それによって粒子間の斥力が弱まり、粒子間引力が優勢になる方向へとシフトしていく。以上のメカニズムにより、ある一定濃度以上のイオンを分散液中に添加すると、液中粒子は自発的に凝集することがわかっている (Fig. 5.2 下図を参照)¹¹⁷⁾。この臨界イオン濃度を c.f.c (critical flocculation concentration, 臨界凝集濃度) という。

イオン濃度は、分散粒子間のポテンシャルだけではなく、液液界面に吸着する粒子間のポテンシャルも変化させることがわかっている⁷⁾。つまり、イオン濃度を増加させることで、液液界面に吸着している粒子の充填構造を変えることができる。さらに、粒子安定化液滴についても、液滴周囲のイオン濃度によって、クリーミング¹⁷⁸⁾ や剪断¹⁷⁹⁻¹⁸¹⁾ 起因の液滴合一に対する安定性が変化するという報告例がある。

しかし、エマルション内の塩濃度が、乾燥起因で圧縮されている粒子安定化液滴にどのような影響を与えるのか、という点はまだ不明瞭だ。産業上でエマルションを利用する場面では、エマルションの水相中に様々なイオンが溶解しているという状況もあるはずだと想定できる。このような条件下では、乾燥にもなって粒子安定化液滴はどのような変化を辿り、変形・合一するのか? 本章ではこの点に注目する。

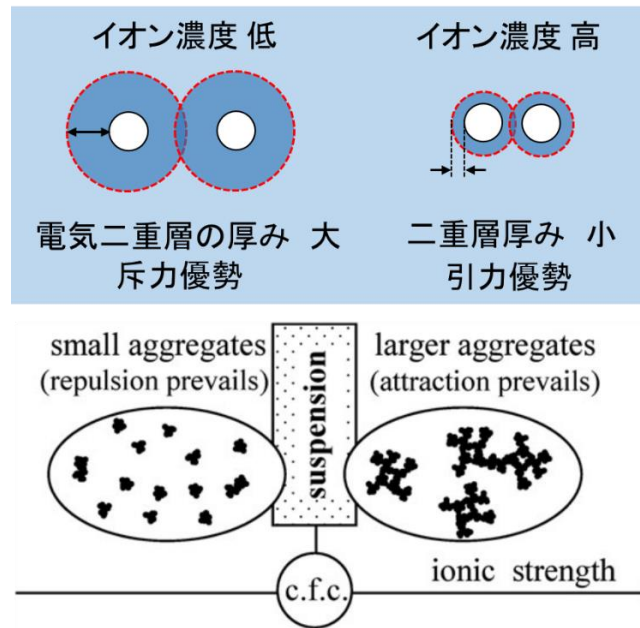


Fig. 5.2 水中のイオン濃度による粒子の分散/凝集状態の違い. 表面が帯電している粒子の周囲を対イオンが覆っており, その対イオン分布の厚みを電気二重層という. この電気二重層が粒子間斥力の起源である. イオン濃度が低い場合, 電気二重層の厚みが大きくなるため, 粒子間斥力が優勢になる. 一方, イオン濃度が高くなると電気二重層の厚みが小さくなるため, 粒子間ポテンシャルは引力優勢へとシフトしていく (上側図). また, 水中にイオンを添加していき, イオン濃度がある臨界値 (critical flocculation concentration, c.f.c) を超えた時点で粒子間の引力相互作用が優勢になり, 粒子が凝集体 (large aggregates) を形成するようになることがわかっている (下側図). 下側の図は文献 178 より引用.

5.1.3 研究目的

本章では, 水中に粒子安定化油滴が分散している Oil in Water (O/W) 型エマルションの乾燥において, 水相中のイオン濃度が, 乾燥起因の圧縮による分散油滴の変形と合一に及ぼす影響を明らかにすることを目的とする. 連続相内の NaCl 濃度を 0 – 3 M の範囲で操作して O/W 型の粒子安定化エマルションを作製し, 連続相の水を乾燥させて分散油滴が変形・合一する様子を直接観察する. 水中のイオン濃度によって変わる粒子の分散/凝集状態が, 油水界面の“硬さ”や圧縮液滴どうしの合一メカニズムにどう影響するのか, という点に着目して議論を進める.

5.2 実験方法

5.2.1 粒子安定化エマルションの作製

油相として不揮発性のジメチルシリコーンオイル (KF-96-30cs, 信越化学, 東京, 日本) をもちいた。また, 界面安定化粒子として, 粒子表面の一部がヘキサデシルトリメトキシシランで疎水化されたヒュームドシリカ粒子 (AEROSIL R816, 日本アエロジル, 東京, 日本) をもちいた。粒子は表面が一部疎水化されているものの, 水相内に安定に分散できる。製造社によるデータから, 粒子の一次粒子径は ~ 15 nm である。さらに, 水中での粒子の水力学的半径とゼータ電位を DLS (Zetasizer Nano-ZS, Marvern, Worcestershire, UK) で測定した結果, それぞれ 1.9×10^2 nm, -29 ± 5 mV だった。なお, 純水中で粒子を分散させたとき, 粒子は沈殿していないことを確認した。よって, 純水中で粒子は小さな凝集体を形成してはいるものの, 均一に分散していることがわかる。自作のペンダントドロップ装置で油と純水間の界面張力を測定したところ, 粒子を含んでいない場合が 33.1 ± 0.5 mN m⁻¹, 粒子が水中で分散している場合が 32.2 ± 0.5 mN m⁻¹ だった。ヒュームドシリカ粒子とは別に, 球形シリカ粒子 (KE-P10, 日本触媒, 東京, 日本) も別の界面安定化粒子としてもちいた。球形シリカ粒子の水力学的半径とゼータ電位を DLS (Zetasizer Nano-ZS, Marvern) で計測したところ, それぞれ 1.4×10^2 nm, -43 ± 1.6 mV だった。エマルション連続相 (水相) 内のイオン濃度を操作するため, 塩化ナトリウム (NaCl, 富士フイルム和光純薬, 大阪, 日本) をもちいた。さらに, 粒子安定化エマルション中の粒子のみを選択的に染色するためにローダミン B (富士フイルム和光純薬) をもちいた。

NaCl 水溶液を 5×10^{-3} M から 3 M までの範囲で調製した。6 mL の純水 (NaCl 0 M) または調製した NaCl 水溶液を連続相として, そのなかにヒュームドシリカ粒子を水溶液に対して 1 wt% だけ添加し, ミキサー (Vortex Genius, IKA Works, Staufen, Germany) で 30 s 攪拌したのち, 超音波振動 (ASU CLEANER, AS ONE, 大阪, 日本) を 2 min 間だけ加えて粒子を分散させた。調製した粒子分散液に油を 4 mL 添加し, ホモジナイザー (T25 digital ULTRA-TURRAX, IKA Works) で 2 min 攪拌して粒子安定化エマルションを作製した (Fig. 5.3)。エマルションは水の中に油滴が分散している Oil in Water (O/W) 型であり, 界面安定化粒子は油水界面に吸着しているか, 連続相の水中に分散しているかのいずれかである。同じ攪拌強度では NaCl 濃度で分散油滴サイズに違いが出てしまうため, Table 5.1 のように各 NaCl 濃度で攪拌条件を変えてエマルションを作製した。作製した粒子安定化エマルションはいずれの NaCl 濃度でも, 少なくとも 2 か月間は顕著な合一 (バルク相の形成) は起こっていなかった。なお, 球形シリカ粒子については, 水相に対する粒子濃度は 5 wt% で, 作製手順は上記で述べた手順と同様である。

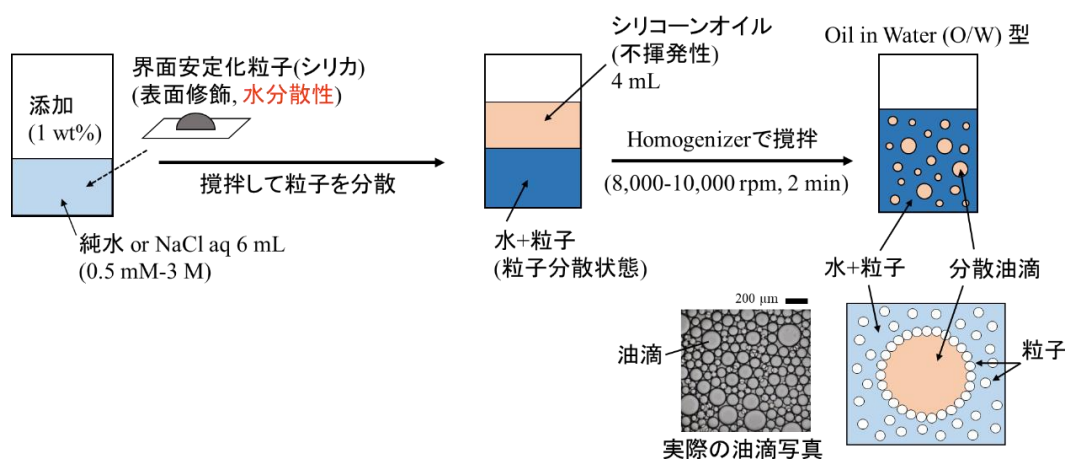


Fig. 5.3 粒子安定化エマルジョン作製手順の概略図

Table 5.1 各 NaCl 濃度での粒子安定化エマルジョンの作製条件

NaCl concentration [M]	Particle concentration [wt%]	Emulsifying condition [rpm × min]
0	1.10	10000 rpm × 2 min
0.0005	1.04	9000 rpm × 2 min
0.002	1.02	8000 rpm × 2 min
0.004	1.01	8000 rpm × 2 min
0.01	1.01	8000 rpm × 2 min
0.03	1.03	8000 rpm × 2 min
0.1	1.00	8000 rpm × 2 min
0.3	1.01	8000 rpm × 2 min
1	0.96	8000 rpm × 2 min
3	0.93	8000 rpm × 2 min

5.2.2 乾燥実験

Fig. 5.4 に示すようなセル内でエマルジョンの乾燥実験を行った。厚み 0.1 mm のスペーサー2 枚をスライドガラス (S1127, 松浪硝子株式会社, 大阪, 日本) 上に平行に配置し, スペーサーの間にエマルジョンを 10 μ L 滴下した。もう 1 枚のスライドガラスをスペーサーの上に, エマルジョンを 2 枚のスライドガラスで挟むように配置し, エマルジョンの乾燥セルを作製した。このようにエマルジョンをスライドガラスで挟み込むことで分散油滴の重なりを防ぐことができ, 画像解析での誤差を少なくできる。乾燥セルの端の部分, つまりエマルジョンと大気とが接している部分 (気液界面, Fig. 5.4 赤点線部分) から連続相の水が蒸発する。セルを温度 20 $^{\circ}$ C に維持した基板上に置き, 湿度 0 % の乾燥空気中で満たしたチャンバー内に入れた。セル内のエマルジョンが乾燥する様子を光学顕微鏡 (AZ-100, Nikon, 東京, 日本) で観察した。乾燥中のエマルジョンを 30 s おきに, 顕微鏡に取りつけたデジタルカメラ (D5200, Nikon) で撮影した。なお, 再現性を確認するため乾燥実験は同一 NaCl 濃度のエマルジョンについて 5 回行った。

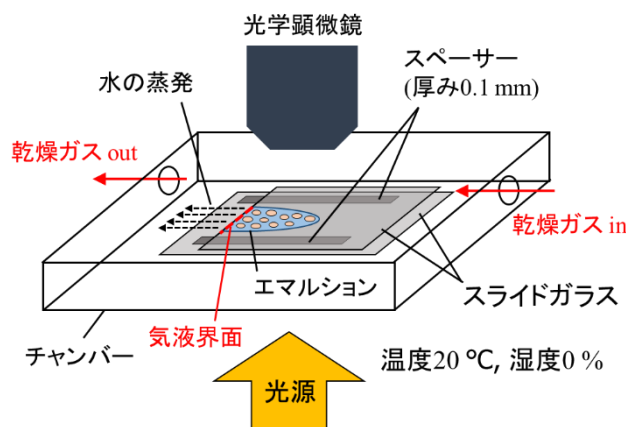


Fig. 5.4 顕微鏡観察にもちいた乾燥セルの概略図

エマルション内のシリカ粒子を、 $\sim 0.3 \mu\text{M}$ のローダミン B で染色した。ローダミン B 分子は水中でプラスに帯電し、シリカ表面で電離してマイナスに帯電している $-\text{O}^-$ 基に電氣的引力で吸着できる¹⁸²⁾。先行研究では、 10^{-6} M 程度の低濃度ではローダミン B 分子がすべて粒子表面に吸着できていることがわかっている^{158, 179, 183)}。サンプルを励起波長 $510\text{-}560 \text{ nm}$ で照射し、粒子に吸着したローダミン B 分子が波長 $> 580 \text{ nm}$ 以上の蛍光を発している様子を蛍光顕微鏡で撮影した。染色粒子からの蛍光強度を一定にするため、すべての観察において励起光の強度と観察条件を同じに設定した。なお、NaCl 濃度がローダミン B 分子からの蛍光強度に影響を与えていないことを確認している。

さらに、ある NaCl 濃度でエマルションを作製したあとで NaCl 濃度を変化させることで、油滴周囲の濃度変化が油滴の変形・合一に及ぼす影響を調べた。NaCl 濃度 1 M のもとで作製した粒子安定化エマルション 2 mL を 12 mL の純水中で希釈させた。反対に、NaCl 0 M (純水) で作製したエマルション 2 mL を 13 mL の NaCl 1 M 水溶液の中に入れて、エマルション内の NaCl 濃度を上げた。両方のサンプルをそれぞれ、上で述べたように乾燥セル内に入れて油滴が圧縮される様子を観察した。

5.2.3 画像解析

撮影した画像内の分散油滴を Image J (The National Institute of Health, Bethesda, MD, USA) で解析した。画像を二値化処理し、画像の中心部分 $2.08 \pm 0.17 \text{ mm}^2$ を切りとった。この操作を行うのは、画像の端のほうでは中心部分と比べて光の強度が小さく、油滴を正確に解析できないためである。1 回の乾燥実験につき、画像内で切りとる位置は同じに設定している。解析では“二値化したときに線で囲われている部分”を検出し、その部分の面積を自動的に算出する。しかし、この方法では分散油滴だけではなく、Fig. 5.5 (a) のような油滴間を満たしている水の空隙も検出されてしまう。そこで、以下の(5.1)式に示す円形度 C を定義し、このような油滴以外の部分を計測から除外する。

$$C = \frac{4\pi S}{p^2} \quad (5.1)$$

ここで、 S と p はそれぞれ計測領域の面積と周囲長である。もし計測領域が完全な円であるなら、 $C = 1$ である。解析をすると、油滴間の空隙はだいたい $C < 0.5$ であったのに対し、油滴 (合一後の油滴も含む) の円形度は $C > 0.5$ であった。よって、解析時に円形度を $0.5 < C < 1$ と設定することで、画像内の分散油滴のみ (合一後の油滴も含む、Fig. 5.5 c 参照) を選択的に解析できる。画像内の分散油滴の数 N と、平均面積 S_{av} を解析し、(乾燥にともなう) それぞれの経時変化をプロットした。乾燥が進むにつれて油滴は合一していくが、油滴サイズが $10S_{\text{av,ini}}$ ($S_{\text{av,ini}}$ は乾燥初期の平均油滴サイズ) を超えたものについ

ては計測から除外した. 今回は分散油滴の初期状態からの変形と合一とに焦点を当てているので, このように合一が進んで肥大化した油滴については考慮しないものとする. なお, 油滴計測サイズの上限値を $7S_{av,ini}$ や $5S_{av,ini}$ に変更したとしても解析結果に違いが出ないことを確認している. さらに, カメラや顕微鏡レンズの解像度が, 解析結果にほとんど影響しないことも確認している. 画像では, 1 pixel が $0.7 \mu\text{m}$ に相当し, これがデジタルカメラによる解像度の限界だ. 一方, 観察にもちいた光学顕微鏡の対物レンズ (AZ Plan Apo 4x, Nikon) の開口数は 0.4 であり, そこからレンズの解像度を $\sim 1 \mu\text{m}$ と概算できる. Fig. 5.11 で後に示すように油滴の面積はおよそ $\sim 10^3 \mu\text{m}^2$ スケールなので, カメラや対物レンズの解像度による解析誤差は無視できるほど小さいといえる.

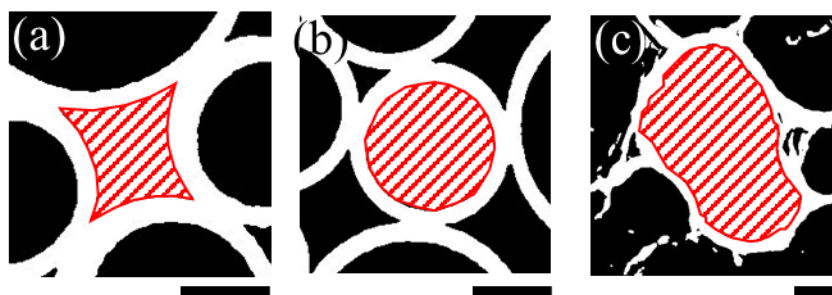


Fig. 5.5 (a) 油滴間を満たしている水の空隙の二値化画像, (b) 球状の分散油滴の二値化画像, (c) 合一油滴の二値化画像. それぞれの対応部分を赤斜線で塗りつぶしている. (a-c)の円形度 C はそれぞれ 0.45, 0.90, 0.68 である. スケールバーはすべて $100 \mu\text{m}$.

5.3 実験結果

5.3.1 NaCl 濃度を変えたときの水中での粒子状態および各 NaCl 濃度での分散油滴サイズ

まず、各 NaCl 濃度の水溶液中に分散している界面安定化 (ヒュームドシリカ) 粒子についての結果を示す。Fig. 5.6 に、各 NaCl 濃度の水溶液中に 1 wt% のヒュームドシリカ粒子を添加したときの粒子分散液の写真を示す。Fig. 5.6 では、NaCl 濃度が低いとき分散液は均一に白濁して半透明であるのに対し、濃度が高くなると (2 mM – 0.1 M)、液内に上澄み層ができて粒子は液底部に沈殿していることがわかる。さらに濃度が高くなると、液内は再び均一になるものの、全体が不透明になる。これらの分散液それぞれのゼータ電位を測定した結果が Fig. 5.7 である。NaCl 濃度が低いときの数点では多少のバラツキがあるものの、NaCl 濃度が上昇するほどゼータ電位の絶対値はゼロに近づいていく傾向にあることがわかる。

これらの分散液に油を添加し、Table 5.1 の条件の下で作製したエマルションの初期油滴半径 r_{ini} を Fig. 5.8 に示した。Fig. 5.8 から、低 NaCl 濃度下で作製したエマルションの油滴サイズが比較的大きくなっているものの、初期の油滴半径は各 NaCl 濃度のサンプルについて 30 – 70 μm の範囲でほぼ一定であることがわかる。

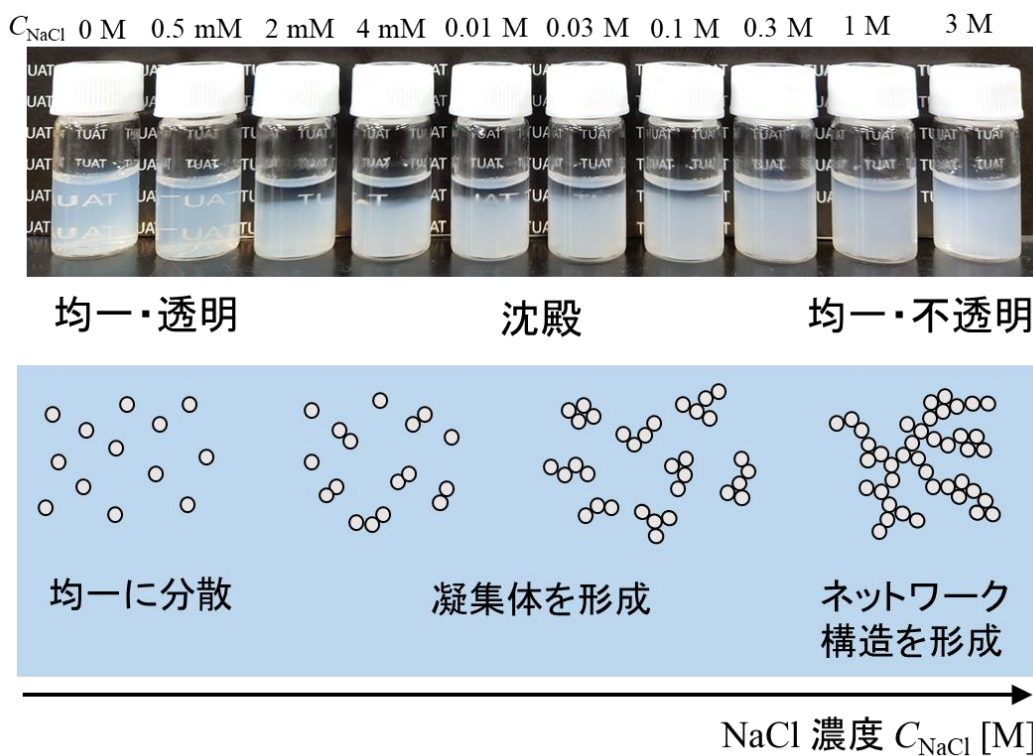


Fig. 5.6 各 NaCl 濃度 (左から右へ、0–3 M) のヒュームドシリカ粒子分散液。下には、NaCl 濃度が上がったときに粒子が取りうる構造の概略図を示している。

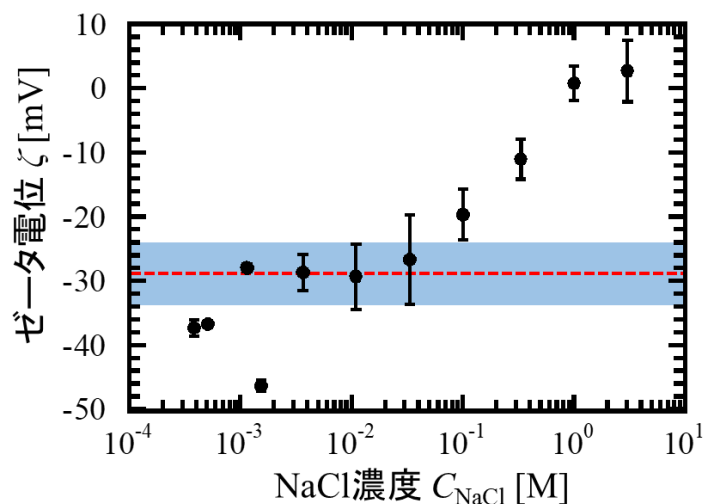


Fig. 5.7 各 NaCl 濃度におけるヒュームドシリカ粒子分散液のゼータ電位. エラーバーは、少なくとも 3 回測定したときの標準偏差を示している. また、赤点線部分と影を付けた部分はそれぞれ純水中に分散している粒子についての平均値と標準偏差、 $\zeta = -29 \pm 5$ mV である. なお、塩濃度が高い場合のデータについては、溶液内イオンが電場の印加を阻害するため、測定値の精確さに影響が出てしまうことがある. よって、この図はあくまで補足データとして扱う.

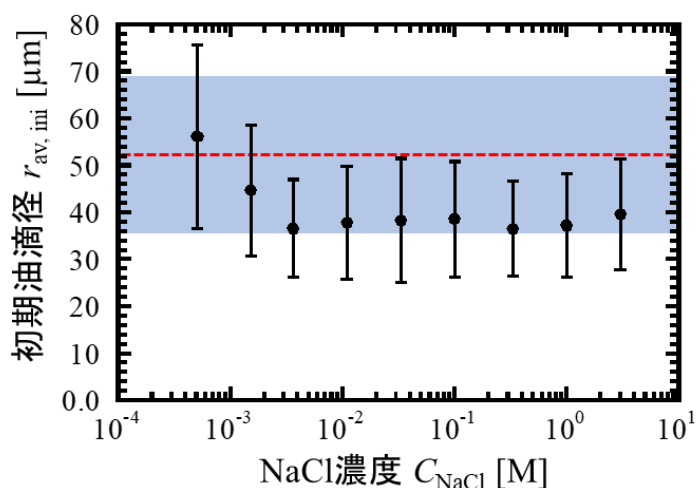


Fig. 5.8 各 NaCl 濃度 C_{NaCl} で作製したエマルジョンの初期液滴半径 $r_{\text{av, ini}}$. 各濃度のサンプルについて少なくとも 4.7×10^2 個の油滴について計測を行い、それぞれの平均値と標準偏差を示している. 赤点線と影を付けた部分はそれぞれ、純水で作製した粒子安定化エマルジョンの油滴平均径と標準偏差、 $r_{\text{ini}} = 52 \pm 17$ μm である.

5.3.2 エマルジョン内 NaCl 濃度の違いによる変形度・合一度の変化

Fig. 5.9 に、NaCl 低濃度、高濃度下においてヒュームドシリカ粒子で安定化させたエマルジョンの乾燥過程を示した. Fig. 5.9 (a-c) は、純水 (NaCl なし) の場合の、エマルジョン乾燥にともなう分散油滴の経時変化である. 分散油滴は乾燥初期、球状であるものの (Fig. 5.9a), 連続相が蒸発して油滴が圧縮されることで油滴は packing され、多角形状に変形する. Fig. 5.9 (d-f) は、NaCl 1 M 下で作製したエマルジョンの乾燥中の経時変化画像である. NaCl なしの場合の乾燥とは対照的に、1 M NaCl 水溶液中の分散油滴は、すべてが必ずしも球形であるというわけではなく、わずかに歪んでいるものも存在している (Fig. 5.9d). 乾燥が進むと、NaCl 濃度が低い場合と比較して、分散油滴は多角形状には変形せず、その代わりに隣接する油滴どうしの合一が頻繁に起こっている. 合一後の油滴は Fig. 5.9 (e, f) にあるような、いびつな丸みを帯びた形状になる. Fig. 5.9 の乾燥について、変形・合一前後の油滴拡大図を Fig. 5.10 に示

した. いずれの NaCl 濃度であっても, 乾燥前には油滴間に水で満たされている空間がある (Fig. 5.10 a,c). NaCl なしの場合, 油滴の圧縮によってその空間がなくなる (Fig. 5.10b, Plateau 境界として線になっている) のに対し, NaCl 高濃度下ではその水の空間を維持しつつ合一が起こる (Fig. 5.10d). さらに, 合一後の油滴は球形には戻らず, ひょうたん型のいびつな形状をしていることがわかる. このような特徴は, ヒュームドシリカ粒子だけではなく, 球状シリカ粒子で安定化させたエマルションについても同様に観察できることを確認している.

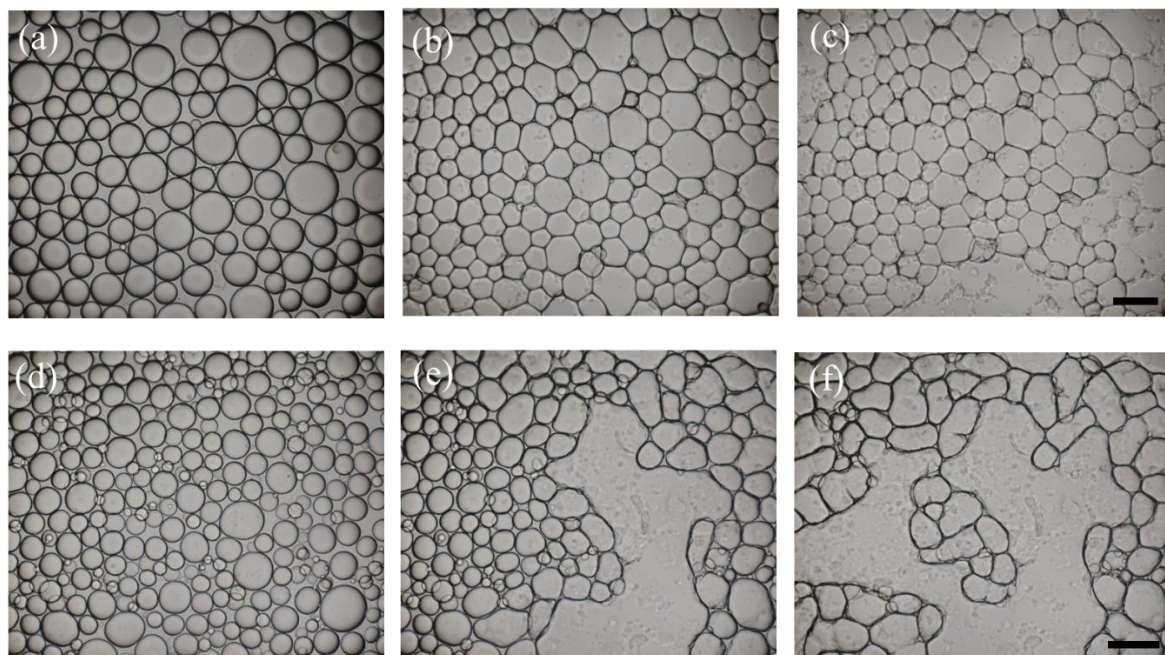


Fig. 5.9 (a-c) 純水 (NaCl 0 M), (d-f) NaCl 1 M 水溶液から作製した粒子安定化エマルションの乾燥画像. 連続相の水が蒸発することで不揮発性の分散油滴が圧縮される. それぞれの画像は, 乾燥開始から (a) 0 min, (b) 42 min, (c) 48 min, (d) 0 min, (e) 28 min, (f) 32 min 後に撮影したもの. スケールバーは 200 μm .

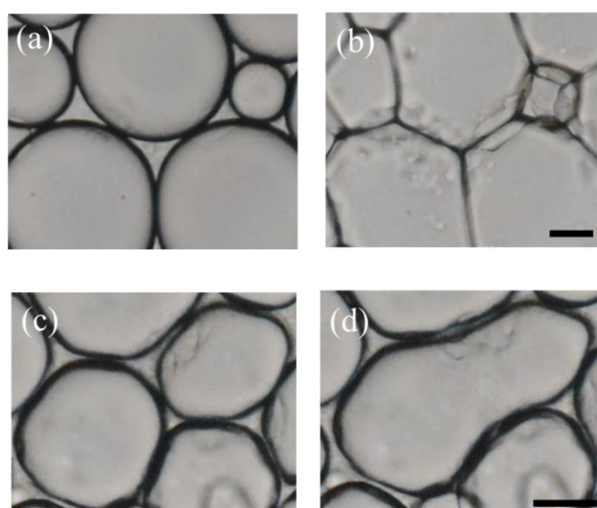


Fig. 5.10 前で示した Fig. 5.9 内の画像拡大図. (a, b) は乾燥開始からそれぞれ 29 min, 48 min 時点での純水中の分散油滴. (c, d) は乾燥開始からそれぞれ 29 min, 29.5 min 時点での NaCl 1 M 水溶液中の油滴.

Fig. 5.9 に示した乾燥について, 油滴数 N と油滴平均面積 S_{av} の時間変化を示したのが Fig. 5.11 である. 純水中で油滴は乾燥が進むにつれて油滴数が 41 min あたりまで上昇し, さらに乾燥が進むと減少す

る (Fig. 5.11a). 一方で油滴の平均面積は乾燥が進んでいる間、常に一定であることがわかる. 1 M NaCl 水溶液下での乾燥では、油滴数と平均面積ともに 26 min まで一定になっており、26 min 以降、油滴数は減少しはじめ、それにとまない油滴平均面積が上昇している (Fig. 5.11b, d 赤実線部). 純水中での乾燥では、Fig. 5.9(b)のように、圧縮によって油滴が密集していることが Fig. 5.11(a)の油滴数上昇に反映されている. その後、Fig. 5.9(c)のように油滴が合一し始めるため、油滴数が減少する. 一方、NaCl 濃度が高い場合、油滴はほとんど動かず、かつ頻繁に合一を起こすことで油滴サイズが増加する. この場合、Fig. 5.11(b, d)の N と S_{av} は、純水下での油滴圧縮時 (Fig. 5.11a, c) とは異なった時間変化をするといえる.

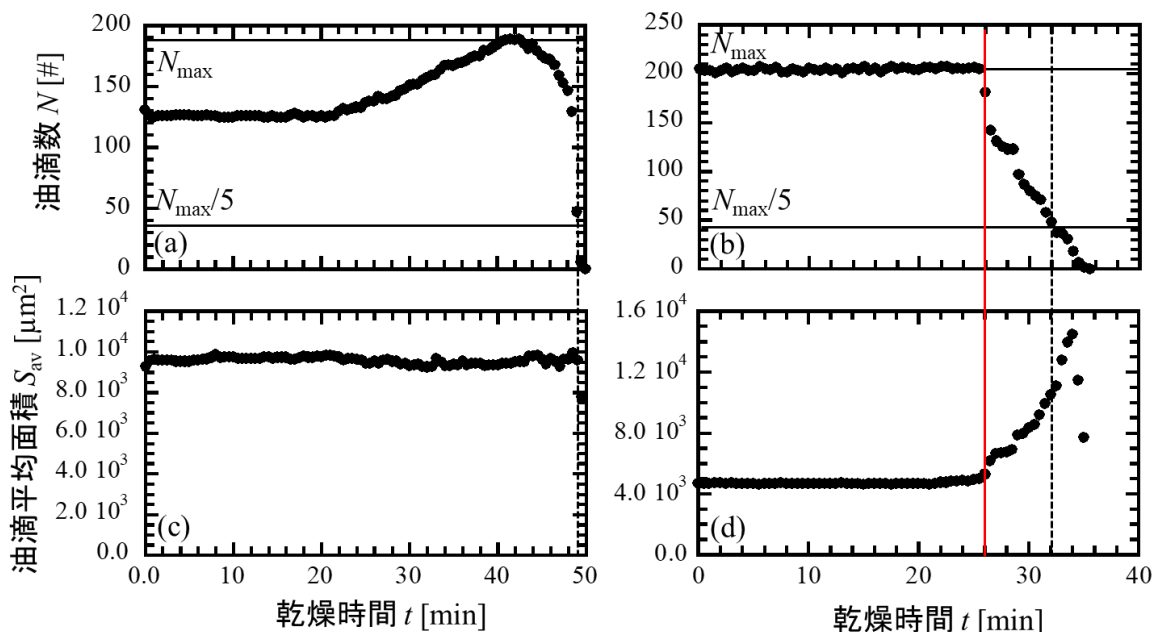


Fig. 5.11 エマルション乾燥中の (a, b) 分散油滴数 N , および (c, d) 油滴平均面積 S_{av} の経時変化. (a, c) が純水で、(b, d) が NaCl 1 M 水溶液で作製したエマルションについての結果. (a) および (c) 内の黒実線はそれぞれ N の最大値 N_{max} と $N_{max}/5$ の位置. (b, d) 内の赤実線は NaCl 1 M サンプルにおいて、 N の減少と S_{av} の増加が同時に起こる時点 ($t = 26$ min).

各エマルションサンプルにおいて、油滴数が $N_{max}/5$ に減少した時点での油滴の曲率半径 (Fig. 5.12a, b 内の赤丸部) を計測した. ここで、 N_{max} は、乾燥中における N の最大値である. エマルション内の NaCl 濃度 C_{NaCl} と油滴曲率半径 r_{curv} との関係を下の Fig. 5.12(c) に示した. さらに、Fig. 5.12(c) の曲率半径データを、各 NaCl 濃度における初期油滴半径 $r_{av,ini}$ (Fig. 5.8) で割って規格化した $r_{curv}/r_{av,ini}$ を Fig. 5.12(c) の挿入図として示した. NaCl 濃度が上昇するにつれて、 r_{curv} , $r_{curv}/r_{av,ini}$ ともに上昇するが、NaCl 濃度が 0.1 M を超えると値が一定になっている.

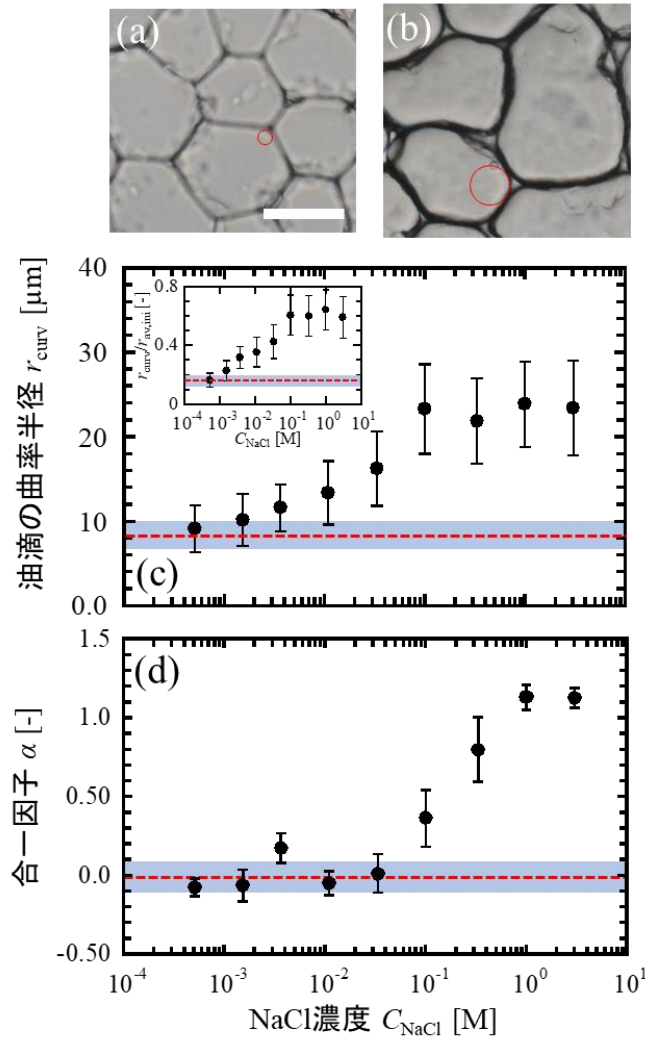


Fig. 5.12 (a) 純水中, および (b) 1 M NaCl 水溶液中で圧縮されている油滴の曲率半径 (赤丸○部). スケールバーは 100 μm . (c) エマルション中 NaCl 濃度 C_{NaCl} と曲率半径 r_{curv} との相関. 1 つの NaCl 濃度につき ~ 100 個の油滴について曲率半径を解析しており, エラーバーはそれら測定値の標準偏差を示している. (c) の挿入図では, r_{curv} を油滴の乾燥開始時の半径 $r_{\text{av,ini}}$ で割って規格化した $r_{\text{curv}}/r_{\text{av,ini}}$ を C_{NaCl} についてプロットした図を示した. (d) 合一因子 α と C_{NaCl} との関係性. (d) 内のエラーバーは, 5 回の乾燥実験における標準偏差を示している. (c, d) 内の赤点線と影のある部分は純水中 (NaCl 0 M) の油滴についての r_{curv} , $r_{\text{curv}}/r_{\text{av,ini}}$, α それぞれの平均値と標準偏差, $8 \pm 2 \mu\text{m}$, 0.2 ± 0.04 , -0.003 ± 0.01 を示している.

エマルション内の粒子をローダミン B 分子で染色したときの蛍光観察画像と, それぞれに対応する透過光での観察画像を下の Fig. 5.13 に示した. Fig. 5.13 (a-d) いずれの写真でも油滴の表面 (油水界面) は赤く染まっており, どの NaCl 濃度でも粒子は油水界面に均質に吸着していることがわかる. つまり, 界面安定化粒子は海島状など不均一な分布ではなく, 油水界面上に均一に油滴を被覆しているといえる. Fig. 5.13a から, 純水中では油滴周囲と水相両方が蛍光を発しており, 油水界面と連続相側との両方に粒子が存在していることがわかる. しかし, NaCl 濃度が上がるにつれて, 水相側が暗くなり, 油滴周囲を中心として蛍光が出ていることがわかる (Fig. 5.13b-d). NaCl 濃度が特に高い範囲では (Fig. 5.13c, d), 白矢印部分のように油滴周囲で粒子が凝集体を形成している様子を観察できる.

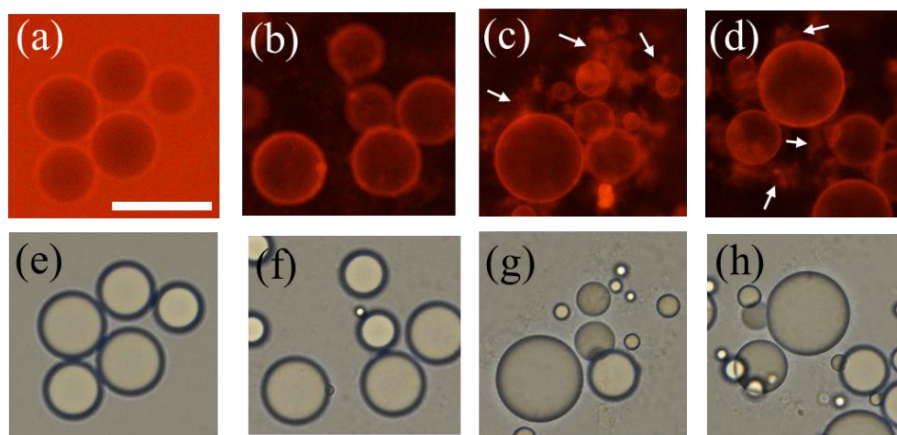


Fig. 5.13 (a-d) ローダミン B を $0.3 \mu\text{M}$ 含んだ粒子安定化エマルジョンの蛍光画像. NaCl 濃度は (a) 0 M, (b) 0.03 M, (c) 0.1 M, (d) 1 M である. それぞれの蛍光画像に対応する透過光での観察画像を (e-h) に示す. スケールバーは $50 \mu\text{m}$.

エマルジョンを作製後に水相内の NaCl 濃度を操作してエマルジョンを乾燥させたときの観察画像を Fig. 5.14 に示す. NaCl 濃度 1 M のもとで作製したエマルジョンを純水で希釈して NaCl 濃度を減少させたサンプルを乾燥させた. その結果が Fig. 5.14(a, b)であり, 分散油滴はハニカム状に変形していることがわかる. 逆に, 純水から作製したエマルジョンを NaCl 1 M 水溶液内に添加して NaCl 濃度を上げた状態でサンプルを乾燥させたときの結果が Fig. 5.14(c, d) である. このとき, 油滴は Fig. 5.14 (d)に示すように, 頻繁にいびつな形状への合一を起こす.

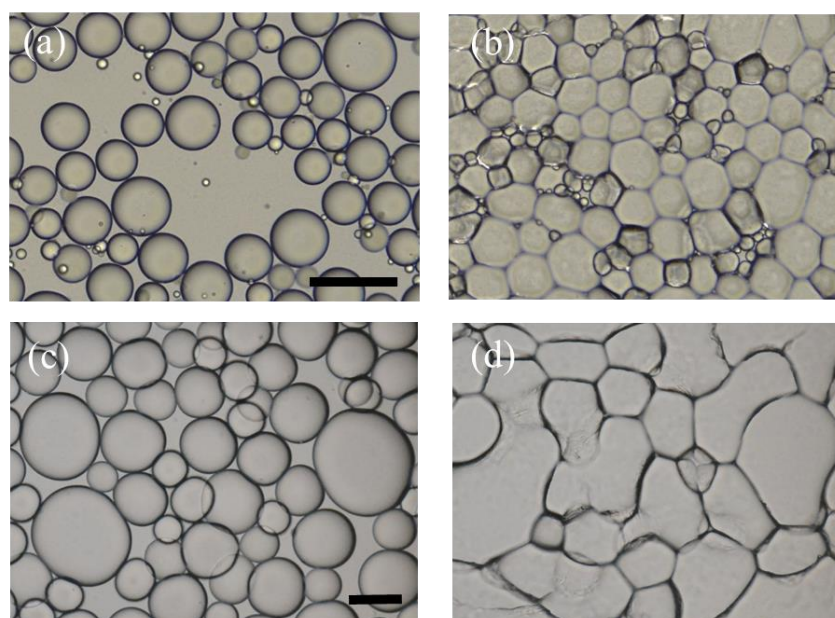


Fig. 5.14 (a, b) NaCl 1 M 水溶液から作製したエマルジョンを純水で希釈したサンプルを乾燥させたときのエマルジョン画像. (c, d) 純水から作製したエマルジョンを NaCl 1 M 水溶液で希釈したサンプルを乾燥させたときの画像. (a, c) は乾燥開始時の, (b, d) は水が蒸発して分散油滴が圧縮されている最中の画像. スケールバーは $100 \mu\text{m}$.

5.4 考察

5.4.1 NaCl 濃度を変えたときの圧縮油滴の変形・合一と液液界面の状態

連続相を水、分散相を不揮発性の油としてエマルションを作製し、これを乾燥させると、水が蒸発することで分散油滴が圧縮され、変形する。さらに乾燥が進んで、油滴間にかかる圧力が臨界値（臨界分離圧という）を超えると油滴が合一する。このような現象は主に、界面活性剤分子で安定化させたエマルションで観察されている^{76, 78, 79}。油水界面が界面活性剤分子で安定化されている場合、油水界面は容易に変形可能である。そのため、圧縮によって油滴が多角形状に変形するという現象は頻繁に起こる^{76, 78, 79, 162, 165, 166}。一方、本研究では Fig. 5.9 (a-c) と Fig. 5.10 (a, b) での結果から、固体粒子で安定化された油滴であっても、エマルション内の NaCl 濃度が低い場合には圧縮によって油滴が多角形状に変形することがわかる。これは、たとえ固体粒子が液液界面に吸着していたとしても、界面は“液体的”であるということができ、容易に変形できる、ということを示している。したがって、イオン濃度が低い場合、粒子安定化油滴は、界面活性剤分子で安定化された油滴と同様の形態で圧縮されると結論づけることができる。また、Fig. 5.11 (a, c) より、乾燥にともなって油滴数 N が上昇するのに対して油滴の平均面積 S_{av} はほとんど変化せず一定になるという結果を得た。これは、圧縮によって油滴が密集しても、油滴どうしの合一がほとんど起きていないことを示している。実際、Fig. 5.9 (b, c) や Fig. 5.10 (b) をみると、水の蒸発が進んでも、変形している油滴間には水の薄い膜（これを Plateau border という）が油滴間に保持されていて、この膜が合一を防いでいることがわかる。

それに対して、NaCl 高濃度下での分散油滴は圧縮に対して異なる応答を示す。Fig. 5.11(b) にあるように、油滴個数 N は乾燥開始から 26 min が経過するまでほとんど変化しない。実際の観察画像の経時変化をみると、乾燥中、画像内の油滴は乾燥初期の位置からほとんど動かないことがわかる。これが、 N が一定になる理由だと推測できる。もう 1 つの重要な特徴は、油滴が多角形状には変形しないという点だ。高イオン濃度下では、油滴は変形よりもむしろ、隣接する油滴と頻繁に合一を起こす。合一した油滴は球形にはならず、楕円状またはひょうたん状の形状になる (Fig. 5.9e, f および Fig. 5.10d)。このような合一形態は“arrested coalescence”と呼ばれている^{22, 170-172}。この現象は、油水界面に吸着している固体粒子層が、界面積を最小にする（合一液滴が球形になろうとする）作用を妨げるために起こるとされている。油水界面積の緩和（液滴が球形になろうとする作用）を制限するには、固体層が界面に被覆している必要があるので、arrested coalescence は界面活性剤で安定化させたエマルションでは起こらない。つまり、NaCl 高濃度下では分散油滴に吸着した粒子は“固体的な”作用を示すといえる。

5.4.2 乾燥によって圧縮された油滴の変形・合一の定量化—曲率半径 r_{curv} と合一因子 α —

Fig. 5.11 のデータをもちいて、各 NaCl 濃度のサンプルにおける乾燥中の“油滴合一のしやすさ”を定量化する。合一因子 α を以下の (5.2) 式のように定義する:

$$\alpha = \frac{S_{av,t}(N = N_{max}/5)}{S_{av,ini}} - 1 \quad (5.2)$$

ここで、 $S_{av,ini}$ は乾燥初期の油滴平均面積であり、 $S_{av,t}(N = N_{max}/5)$ は油滴数 N が $N_{max}/5$ に減少した時点での油滴の平均面積である。もし $N = N_{max}/5$ に減少した時点で油滴の合一がほとんど起こっていないならば、 $S_{av,t} = S_{av,ini}$ であり、 $\alpha = 0$ となる。逆に、もし合一が頻繁に起こっているとすると、 $S_{av,t} > S_{av,ini}$ となり $\alpha > 0$ である。種々の NaCl 濃度について合一因子 α をプロットしたのが Fig. 5.12 (d) である。Fig. 5.12 (d) か

ら, NaCl 濃度が 0.03 M 以下の場合, 合一がほとんど起こらないのに対し, 0.1 M 以上になると α が上昇し始めることがわかる. この結果は, イオン濃度が 0.1 M を超えると, 圧縮による油滴の合一が顕著になるということを定量的に示している. Fig. 5.12 (c, d) では曲率半径 r_{curv} と合一因子 α を評価するために, N が $N_{\text{max}}/5$ に減少した時点を基準にしていた. それだけでなく, $N = N_{\text{max}}/3$ や $N = N_{\text{max}}/10$ など他の値をとる時点を基準にしても r_{curv} と α は Fig. 5.12 (c, d) と同様の傾向を示すことを確認している. なお, (5.2) 式の合一因子 α は, 油滴の平均面積 S_{av} だけではなく油滴の周囲長を使っても定義でき, 油滴の周囲長を使って α を表現しても, Fig. 5.12 (d) と同様の傾向が得られる.

つぎに, 圧縮による油滴の変形について考察する. 規格化した曲率半径 $r_{\text{curv}}/r_{\text{av,ini}}$ は, NaCl 濃度 0.1 M 以上で一定の値をとる (Fig. 5.12c 挿入図). 一方, C_{NaCl} が 0.1 M 以下では NaCl 濃度が増加するにつれて $r_{\text{curv}}/r_{\text{av,ini}}$ も増加する. もし油滴が初期の状態からいっさい変形しなければ, $r_{\text{curv}}/r_{\text{av,ini}}$ は 1 になる. よって, $r_{\text{curv}}/r_{\text{av,ini}}$ が小さい場合, 油滴は多角形状の変形を示すのに対し, $r_{\text{curv}}/r_{\text{av,ini}}$ が大きくなるほど油滴は丸みを帯びた形状になるといえる. Fig. 5.12 (c, d) の一連のデータから, エマルション中の NaCl 濃度が高くなると, 圧縮によって分散油滴は変形しにくくなり, かつ合一しやすくなる傾向にあるということがわかる. つまり, NaCl 濃度には, 粒子安定化油滴の圧縮に対する応答を変化させる作用があり, 変形度と合一のしやすさとに影響を与えていると結論づけることができる.

5.4.3 イオン濃度と粒子の分散/凝集状態

一般に, 粒子分散液中のイオン濃度は, 分散粒子間に働くポテンシャルエネルギーに影響を与える. 5.1.2 節でも述べたとおり, 粒子間相互作用のポテンシャルは斥力項と引力項との釣り合いで決まる. 斥力項の起源は粒子表面を覆っている電気二重層の重なりだ. この電気二重層の厚みが, 粒子周囲のイオン濃度に強く依存する. 一方で, 引力項はイオン濃度には依存せず, 粒子間距離や Hamaker 定数などによって強さが決まる. 分散液中にイオンを添加することで電気二重層の厚みが減少し, 斥力項が弱まる. その結果, イオン濃度が上昇すると粒子間引力が優勢になり, 粒子は凝集する.

本研究でもちいているシリカ粒子も, NaCl 添加によって凝集体を形成している. NaCl 濃度を 0–3 M まで操作した水溶液中にヒュームドシリカ粒子を添加したときの様子を Fig. 5.6 に示した. イオン濃度が十分に低い (0 M, 0.5 mM) とき, 分散液は均一に半透明になっており, これは粒子が均一に分散していることを示している. NaCl 濃度が 2 mM を超えると, 分散液内は上澄み液部分と底部の不透明な沈殿部分とに分かれる. これは, 分散液内の粒子が凝集し, 分散液底部に沈殿していることを示している. また, NaCl 濃度が高くなるにつれて, 上澄み層の厚みが小さくなっていることがわかる. これは塩濃度が高くなるにつれて凝集体がさらに大きくなっているためであると考えられる. さらに NaCl 濃度が 0.3 M より高くなると, 最終的に上澄み層が消え, かつ分散液内は不透明になる. この段階では, ヒュームドシリカ粒子が液内で三次元のネットワーク上構造を組んでいると推測している (Fig. 5.6 下段). このような, 塩高濃度での粒子ネットワークは, 先行研究においてもすでに議論されている¹⁷⁸⁾.

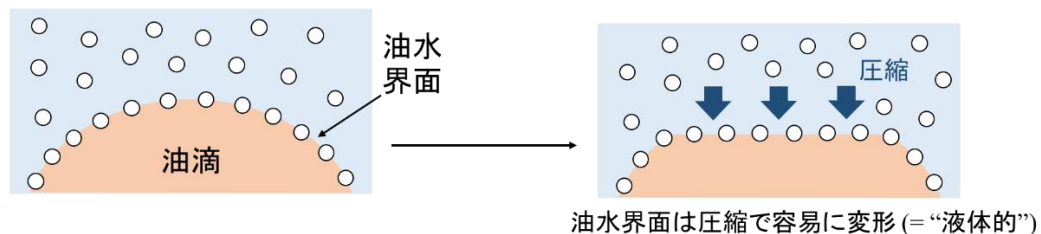
NaCl を添加することで, シリカ粒子の表面電位も変わるはずである. 様々な NaCl 濃度下における粒子のゼータ電位を Fig. 5.7 に示した. ゼータ電位は, 無限遠を基準としたときの粒子の表面電位を表す指標である. Fig. 5.7 から, NaCl 濃度が高くなるにつれてゼータ電位の絶対値は減少していることがわかる. しかし, NaCl 高濃度下では粒子周囲に存在する多量のイオンが電場の印加を阻害するため, ゼータ電位の値が不安定になる傾向にある. そのため, Fig. 5.7 はあくまで補足データとして扱うべきであるが, この結果は, NaCl を添加することで粒子の表面電荷も変化していることを示唆している.

5.4.4 粒子の分散/凝集状態と油水界面の“液体的/固体的”作用

Fig. 5.13 (a) から、純水中で粒子は均一に分散していることが読み取れる。このような低濃度下でも油水界面に粒子が吸着して界面を安定化させているはずだ。しかし、粒子間には斥力が働いているので、粒子は界面で粒子層を形成するほど密には詰まっていないと推測できる (Fig. 5.15 上段)。そのため油水界面は固体粒子で安定化されていても“液体的”であり、乾燥起因の圧縮によって容易にハニカム状の変形を引き起こすと考えることができる。なお、本研究ではイオン濃度が最も低い状態として純水を扱っているが、かりに純水の状態からさらにイオン濃度を下げて超純水のような状態にしたとしても、変形/合一形態は変化しないと推測する。Fig. 5.7 にあるように、純水中であっても粒子表面は負に帯電していることがわかる。そこからさらにイオン濃度を下げたとしても、程度の差はあるはずだが粒子間に斥力が働いている状態は変わらない。よって、純水よりもイオン濃度が低い状態であっても純水での場合と同様、乾燥によって Fig. 5.9 (a-c) のようなハニカム状の変形を示すであろうと考える。

それに対して、純水の状態からイオン濃度が上昇すると粒子は凝集し、凝集粒子が油水界面を安定化させる。油水界面を凝集粒子が安定化させることで、油水界面の“硬さ”が増すことが報告されている¹⁷⁹⁾。つまり、NaCl の添加によって粒子間相互作用が引力優勢になり、油水界面でより密に粒子が詰まることで、界面に“硬い (固体的な)”粒子層が形成するといえる (Fig. 5.15 下段)。現在のところ、NaCl 濃度を変えたときの油水界面における粒子層の厚みや粒子構造などの変化を直接観察できる段階には至っていない。しかし、Fig. 5.9 (d-f) や Fig. 5.10 (d) にあるような、丸みを帯びたいびつな形状の油滴は、油水界面の硬い粒子層が圧縮による油滴変形の程度を小さくしているといえるだろう。

NaCl低濃度の場合: 粒子は分散 (粒子間斥力優勢)



NaCl高濃度の場合: 粒子は油水界面付近で凝集 (引力優勢)

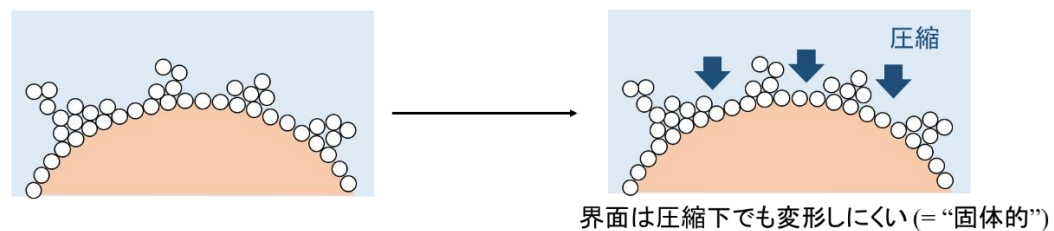


Fig. 5.15 (上段) NaCl 低濃度, (下段) NaCl 高濃度における液液界面の状態と、圧縮に対する応答を示した概略図

実際、Fig. 5.13 (c, d) から、NaCl 高濃度下では油水界面の周囲を中心として粒子の凝集体が形成していることがわかる (Fig. 5.13c, d 矢印部分)。このような凝集粒子は油水界面を硬くするだけでなく、油滴どうしのネットワーク構造を形成する¹⁷⁸⁻¹⁸¹⁾。油滴はこのネットワーク構造に捕捉されることで、乾燥中、ほとんど動けない。これが Fig. 5.11(b) の N が一定になる理由だと解釈できる。一方、Fig. 5.13(a) のような NaCl 低濃度下では、油水界面に吸着する粒子以外は凝集せずに連続相内に分散している。そのた

め油滴はエマルション内で捕捉されることはなく、自由に動くことができる。つまり、連続相が蒸発することで油滴は密に充填され、Fig. 5.11(a) のように N が上昇する。

固体粒子のネットワークで安定化された 2 相液体からなる系として、もう 1 つ **bijel** (**b**icontinuous **i**nterfacially **j**ammed **e**mulsion **g**els, それぞれの頭文字をとって **bijel**) という状態がある¹⁸⁴⁻¹⁸⁹。この系では、2 液相両方が連続相であり、連続相/分散相という区分がない。Bijel の系において粒子ネットワークを形成するのに鍵となるのは、粒子の濡れ性だ。一方、本研究では、NaCl 高濃度において凝集した粒子が油滴を繋いでネットワーク構造を形成している。つまり、本研究では粒子ネットワークの形成が粒子の濡れ性によってではなく NaCl を添加することで起きている。したがって、粒子ネットワークを形成しているという点では本研究と **bijel** 系とは共通だが、このような油滴-粒子のネットワークを引き起こすメカニズムが違っているという点から、本研究で観察している系は **bijel** とは異なった系であると考えている。

5.4.5 油滴の合一メカニズム

Fig. 5.12 (a) では、NaCl 低濃度下において油滴が **Plateau border** を形成して多角形状に変形している様子を表している。本研究で用いているのは親水性の粒子なので、油水界面に吸着している粒子は油水間の水膜を保持しようとするはずである。そのため、低イオン濃度では乾燥の最終段階になるまでほとんど合一が起こらない。油水間の界面張力を測定したところ 32 mN m^{-1} であり、この値と Fig. 5.12 (c) の曲率半径とから、Young-Laplace の式をもちいて油滴にかかる圧力を測定したところ $\sim 4 \text{ kPa}$ と概算できる (Fig. 5.12c 中 $C_{\text{NaCl}} = 0.5 \text{ mM}$ のとき $r_{\text{curv}} = 9 \text{ }\mu\text{m}$ を使用)。この値は、界面活性剤で安定化させたエマルションの臨界分離圧とほぼ同じスケールである^{76, 78}。したがって、イオン濃度が低く油水界面が“液体的”に振舞う場合、粒子安定化液滴の合一は、界面活性剤分子で安定化させた液滴の合一と同様のメカニズムで議論ができる。

一方、イオン濃度が高く、油水界面が硬い粒子層を形成する場合には、違ったメカニズムで合一をするのではないかと推測している。Fig. 5.12 (c) から、イオン高濃度下での油滴は、低濃度下での油滴と比較して変形しにくい。さらに、Fig. 5.10 (c, d) より、油滴が合一するタイミングでも油滴間には水で満たされた空間が十分に保持されている。低イオン濃度では乾燥によって、水の空隙部分の面積が減少して **Plateau border** を形成していたが、高イオン濃度下では **plateau border** を形成せずに油滴が合一する。たとえイオン濃度が高くなったとしても、親水性粒子に被覆された油滴が水で満たされた空間内を自発的に貫通して合一を起こすということは考えにくい。したがって、油滴にかかる外力 (乾燥起因の圧縮) によって油水界面の固体粒子層内に亀裂や欠陥が生じることが、合一の引き金になるのではないかと考えている。実際、Whitby らは、 0.1 M の NaCl 水溶液内で粒子安定化油滴が圧縮されることで、油水界面の粒子層内に欠陥が生じることを観察している¹⁶⁷。高イオン濃度下における油滴圧縮で生じる粒子層の変化については、この先さらに詳細な検証が必要だ。油水界面での粒子構造や粒子層の厚みを直接観察することが、油滴合一に関する研究をさらに前進させることになるだろう。本研究により得られた結果から、高イオン濃度下では、凝集粒子が油水界面に吸着することで、油滴変形に対する安定性は高くなり、油滴合一に対する安定性は低くなると結論づけることができる (Fig. 5.12c, d)。

つぎに、Fig. 5.12 (c, d) から、NaCl 濃度 C_{NaCl} を操作したときの曲率半径 r_{curv} および合一因子 α の変化についてより詳細に考察を進める。Fig. 5.12 (c, d) から、 C_{NaCl} が $0.5 \text{ mM} - 0.03 \text{ M}$ の範囲では、NaCl 濃度が上昇するにつれて油滴の曲率半径は上昇している一方、合一因子は 0 のままでほとんど一定値を保っている。この傾向と、Fig. 5.6 の粒子状態を比較すると、 $0.5 \text{ mM} - 0.03 \text{ M}$ の範囲では濃度が上昇するにつれて粒子は凝集体を形成して瓶底部に沈殿していることがわかる。つまり、この濃度範囲では NaCl

濃度が上昇するにつれて凝集体粒子によって油水界面は硬くなる。これが油滴の曲率半径上昇部分に対応している。その反面、この濃度範囲で粒子はネットワーク構造を形成しておらず (Fig. 5.6 参照), 完全な引力優勢になっているわけではないと推測できる。そのため、油水界面は硬くなりつつも油滴は *arrested coalescence* を示さず, $\alpha \sim 0$ になるのではないかと考えている。

$C_{\text{NaCl}} > 0.1 \text{ M}$ では、曲率半径の値が一定値になり, α の値は上昇し始める。この濃度範囲では粒子間の斥力項がさらに弱くなり、水中の粒子は Fig. 5.6 右側にあるような粒子ネットワークを形成し始める。この領域では油滴が粒子のネットワーク構造に捕捉されるため油滴はさらに変形しにくくなると推測できる。NaCl 濃度 1 M 以降では合一因子 $\alpha \sim 1.2$ で一定値になっている。この濃度範囲では粒子は完全に引力優勢になり、これ以上濃度を上げても粒子/油滴の構造は変わりえないという状態になっているだろう。そのため, α の値が一定値になっていると考える。

Fig. 5.7 で示したゼータ電位の値をもちいて、水中に分散している 2 粒子間ポテンシャルの最大値を概算できる。その概算結果を Appendix D (p. 103) に示した。粒子間ポテンシャルの最大値についても、NaCl 濃度が 0.1 M を境にして斥力優勢から引力優勢に変わっていることがわかる。これは、Fig. 5.12 で示した、油滴変形・合一形態が変化する境目の NaCl 濃度 ($C_{\text{NaCl}} \sim 0.1 \text{ M}$) と対応している。しかし、Fig. 5.7 の結果ではイオン濃度が上昇すると液中のイオンが電場印加を阻害しうるため、NaCl 濃度が高い領域ではゼータ電位測定の精確性が低くなる。そのため、このゼータ電位の結果のみから粒子間ポテンシャルと油滴変形・合一形態とのイオン濃度依存性とが完全に対応しているとは断言できない。ただ、かりに対象としているイオン濃度の全範囲で粒子表面電位の精確な値が得られれば、粒子間ポテンシャルが、エマルション液滴の変形・合一形態を予測するための因子となり得る。

NaCl 濃度によって、粒子間の相互作用だけではなく、分散油滴間の相互作用も変化していることが推測できる。分散油滴の表面は粒子で被覆されているので、粒子間相互作用が変化すれば油滴間の相互作用もまた変化するのではないか。このような油滴間相互作用の変化も、合一因子に影響を与えうる因子の 1 つになっている可能性がある。NaCl 濃度の上昇によって粒子間引力が優勢になると同時に、油滴間の引力ポテンシャルも上昇しうる。つまり、Fig. 5.12 (d) 内 $0.1 - 1 \text{ M}$ で α が上昇しているのは、粒子の凝集だけではなく油滴間のポテンシャル自体が変化していることも原因として考えられうる要素である。現時点では、連続相 (水) 内のイオン濃度を変えたときの油滴間ポテンシャルの変化は測定できていない。しかし、油滴合一のしやすさをより定量的に議論するためには、油滴間ポテンシャルの変化に関しても検証を進める必要があると考える。

5.4.6 エマルション作製後のイオン濃度調整が油滴合一・変形に与える影響

最後に、Fig. 5.14 の結果について考察する。Fig. 5.14 (a, b) から、 1 M NaCl 水溶液から作製したエマルションであっても純水で希釈させたあとにエマルションを乾燥させると、圧縮された油滴はハニカム状に変形する。反対に、純水から作製したエマルションを NaCl 1 M 水溶液に添加したあとサンプルを乾燥させると、油滴はいびつな形状への合一を示す (Fig. 5.14c, d)。この結果は、エマルション作製時の条件ではなく乾燥時の水中イオン濃度そのものが、界面の状態を変えるために重要な因子だということを示している。したがって、たとえエマルションを作製したあとであっても、作製後にイオン濃度を調整することで油水界面の“硬さ”を制御することが可能であるといえる。

5.5 結言

本章では、イオン濃度 0-3 M で調整した Oil in Water 型の粒子安定化エマルジョンの乾燥（連続相側の蒸発）による、分散油滴の圧縮過程に着目した。その結果、水相内のイオン濃度が圧縮油滴の変形・合一の程度に影響を与えることが明らかになった。イオン濃度が低いとき、乾燥によって油滴は密集し、ハニカム状に変形する。この場合、油水界面は固体粒子で被覆されているものの、圧縮に対して液體的な応答を示す。よって、低イオン濃度での液滴合一は界面活性剤分子で安定化させた液滴の合一と同様に扱うことができる。それに対してイオン濃度が高くなると、圧縮された油滴は変形しにくくなるが、隣接する油滴と頻繁に合一を繰り返すようになる。つまり、イオン濃度を高くすることで油滴変形に対する安定性は高くなるのに対し、合一に対する安定性は低くなる。さらに、高イオン濃度下では油滴周囲に凝集粒子が吸着することで、油水界面がより“固体的”になり、油滴どうしが粒子ネットワークで捕捉される。この捕捉によって油滴は乾燥中、ほとんど動くことができなくなる。高イオン濃度下での頻繁な合一については、圧縮によって油水界面の粒子層に亀裂などの欠陥が生じることが主な原因ではないかと推測している。また、エマルジョンを作製したあとであっても、イオン濃度を調整することで油滴変形・合一の程度を変えることができると明らかにした。この結果は、水相内のイオン濃度を換えさえすれば、油水界面の状態を変えることが可能であるということを示唆している。以上から、連続相内のイオン濃度に応じて粒子で被覆された油水界面は液體的/固体的、両方の性質を示すといえる。

第 6 章 総括

本論文では、水の蒸発に起因する圧縮下での粒子充填および界面変形に関して、第2章から第5章までそれぞれ1つずつ、合計4つのトピックに焦点を当てて議論した。第2章および第3章では、粒子分散液の乾燥による膜形成過程を扱った。これらの章で対象としたのは、分散媒の水が蒸発することで分散粒子が圧縮・充填されて粒子膜が形成するプロセスだ。また、第4章および第5章では粒子安定化エマルジョンの乾燥を対象とした。固体粒子で被覆した水滴が蒸発すると、液液界面に吸着している固体粒子の層が圧縮されて水滴の変形が起こる。また、粒子で安定化させた油滴が水中に分散している際には、連続相の水が蒸発することで分散油滴が圧縮される。第4章と第5章でそれぞれの圧縮過程についてまとめた。本論文では、まず第1章において、水の蒸発に起因する膜充填や形状変化に関する先行研究例を挙げ、乾燥中の圧縮過程を深く理解することの重要性を強調した。

第2章では、粒子分散液の乾燥過程における、気液界面積と乾燥 flux との関係性に着目した。気液界面積を操作したうえで、狭い流路内（一方向乾燥セル）での膜形成過程を直接観察することで検証を行った結果、乾燥 flux は界面積のスケールに応じて変化するということが明らかになった。この関係性は、スケール側に基づいたシンプルなモデルを組み立てることで解釈できることがわかった。さらに、乾燥 flux を操作した一連の観察から、粒子膜が形成するためには、乾燥 flux がある閾値を超える必要があることを明らかにし、その閾値 flux は粒子の物質収支に基づいたシンプルなモデルで記述できることも示した。プリントドエレクトロニクスなど、微細領域での塗布・乾燥工程を考えた場合、第2章の結果から得た“界面積のスケールによって乾燥 flux の値が変わる”という知見を活かすことができると考えている。正味の塗布面積を変えていなかったとしても、塗布膜厚みや塗布領域のグリッド細さを変えることで乾燥速度の増加に繋がらう。また、膜が形成し始めるタイミングをコントロールできれば、乾燥後の粒子膜厚などを操作できる可能性がある。

第3章では気液界面と液流れ方向との位置関係を変えたときの粒子膜厚分布の時間変化に焦点を当てた。液流れ方向に対して気液界面が角度 θ_0 だけ傾いている一方向乾燥セルで、膜形状変化を観察した。その結果、 $\theta_0 < 90^\circ$ では膜上部よりも膜下部の成長速度が大きくなるため、粒子充填面の角度が時間とともに変化することがわかった。粒子充填面が傾いている場合、乾燥中に充填面に沿って膜上部から下部に流れている粒子が存在しており、それが膜上部/下部の成長速度差に繋がっていると推測した。さらに、この結果に基づいて、粒子の物質収支を考慮に入れた数理モデルを提案した。その結果、モデルは実験結果を精度よく再現できていることがわかった。液滴乾燥を考えた場合、接触線付近で気液界面はある一定の濡れ角をもって基板と接している。このような状況は、第3章で検証しているような気液界面が傾いている系での乾燥と類似しているといえる。つまり、液滴乾燥の接触線付近でも、第3章で観察したものと同様の粒子充填面の変化が起こっている可能性がある。液滴乾燥における粒子膜形状の制御に向けて、第3章で得た知見を応用させることができるかもしれない。

第4章では粒子安定化エマルジョンの乾燥による分散水滴の収縮を扱った。具体的には、水滴収縮による固体粒子層の圧縮・変形の程度と水滴の乾燥速度との関係性を議論した。粒子安定化エマルジョンを作製してからの静置期間によって、球状収縮・シワ付き収縮・buckling, 3種類の収縮形態を示すことがわかった。静置期間によって、界面安定化粒子の水滴への濡れ性が変化するため、このような収縮形態の違いが生じる。これら3つの乾燥形態のうち、球状収縮する水滴と buckling する水滴とで、薄い油膜中での水滴乾燥速度を比較すると、球状収縮水滴よりも buckling 水滴のほうが、1.5倍ほど乾燥速度が大きくなることがわかった。水滴と大気との間に存在するであろう薄い油の薄層中での水分子拡散を考えると、それぞれの水滴の乾燥速度を数理モデルで記述できることを示した。この結果から、薄い連続相厚みでのエマルジョン乾燥では、水滴を buckling させることで乾燥速度を上げることができるといえる。

この知見を応用させる例として、例えば化粧品などにおける乾燥プロセスでは、**buckling** の有無を操作することで乾燥速度を大きくしたり小さくしたりできるはずだと推測できる。

第 5 章では、水中に油滴を分散させた粒子安定化エマルジョンの乾燥過程について議論した。この章ではとくに水相内のイオン濃度による粒子間相互作用の変化に着目した。エマルジョン内のイオン濃度を操作して粒子安定化エマルジョンを乾燥させ、分散油滴が圧縮されたときの変形・合一を観察した。イオン濃度が低いとき、乾燥によって油滴は密集しハニカム状に変形する“液体的な”応答を示す。イオン濃度が上昇すると、乾燥によって圧縮された油滴は変形しにくくなる一方、隣接する油滴と頻りに合一を繰り返すようになる。高イオン濃度下では粒子間引力が優勢になるため油滴周囲に粒子が凝集する様子を観察しており、この凝集粒子によって油水界面はより“固体的”になるといえる。つまり、イオン濃度を操作することで油水界面は液体的/固体的、両方の性質を示すことができることを示した。また、この油水界面の状態によって、油滴が圧縮されたときの、油滴の変形度・合一度が変わることも明らかにした。このような分散液滴の変形・合一の程度は、エマルジョンを利用して多孔質構造を作製する際には品質を左右する重要な因子となる。イオン濃度を操作することで構造体の形状や孔のサイズなどをコントロールできれば、プロセスの効率化に繋がるはずだ。

第 2 章および第 3 章における重要なポイントは、“バルクから流れてくる粒子流れと粒子充填との関係性”である。第 2 章では、バルクから流れてきた粒子が固体膜を形成するために必要な条件について議論した。また第 3 章では、粒子の流れが粒子充填膜の形状を支配する要素の 1 つであることを示した。Deegan らによる *coffee ring* 効果に関する先行研究では、水側の流れ、および乾燥 flux の評価が中心で、粒子膜の形成速度や膜厚分布には言及していなかった⁴⁸⁾。また、Dufresne らによる先行研究では、気液界面の乾燥と充填膜内の水の輸送および膜成長速度に着目しているものの、バルク分散液から流れてくる粒子には着目していなかった⁶⁶⁾。その一方で本論文では、バルクからの粒子流れが固体膜形成に対して果たす役割を明らかにした。この点が本論文での学術的な進歩である。

第 4 章および第 5 章では、液液界面に吸着した粒子と界面変形との関係を扱った。第 4 章では粒子の界面での濡れ性によって水滴 **buckling** の有無を操作できることを示した。水滴が **buckling** せずに球状に収縮するということは、水滴表面に吸着している粒子層が容易に脱離でき、液液界面が液体に近い状態になっているといえる。一方、水滴が **buckling** するということは、水滴に吸着している粒子層が固体性を有しているということである。つまり、第 4 章では液液界面での粒子の濡れ性が液液界面の液体性/固体性を左右する因子だと明らかになった。また第 5 章ではイオン濃度を上げて粒子を凝集させることで液液界面が固体的になることを示した。連続相中のイオン濃度を上げることで、圧縮油滴時の変形度が小さくなり、かつ油滴が圧縮によっていびつな形状に合一するという結果を得た。第 5 章では、イオン濃度が液液界面の液体性/固体性を操作している因子であることがわかった。

したがって、本論文では、水の蒸発起因の圧縮での (1) 粒子充填にバルクからの液流れが果たす役割、および (2) 液液界面の液体性/固体性と界面での粒子状態との関係性、これら 2 点を明らかにした。これらをさらにまとめると、“粒子の流れ・濡れ性・粒子間相互作用が、固体性の発現および固体形状に影響する”ということがいえる。乾燥中に粒子が流れる速度や方向が、固体粒子膜の形成や固体膜の最終的な形状に影響を与える。さらに、液液界面に吸着した粒子の濡れ性や粒子間相互作用によって、液液界面が変形したときの液体性/固体性を操作できる。これらの知見は、乾燥速度や粒子構造を制御するための基本的な情報となりうる。以上から、本研究は学術としてだけでなく、実産業で広く利用されているような乾燥プロセスをより緻密にコントロールすることにも貢献しうると考える。

Appendix A 各種パラメーターを変えたときの粒子膜形状変化

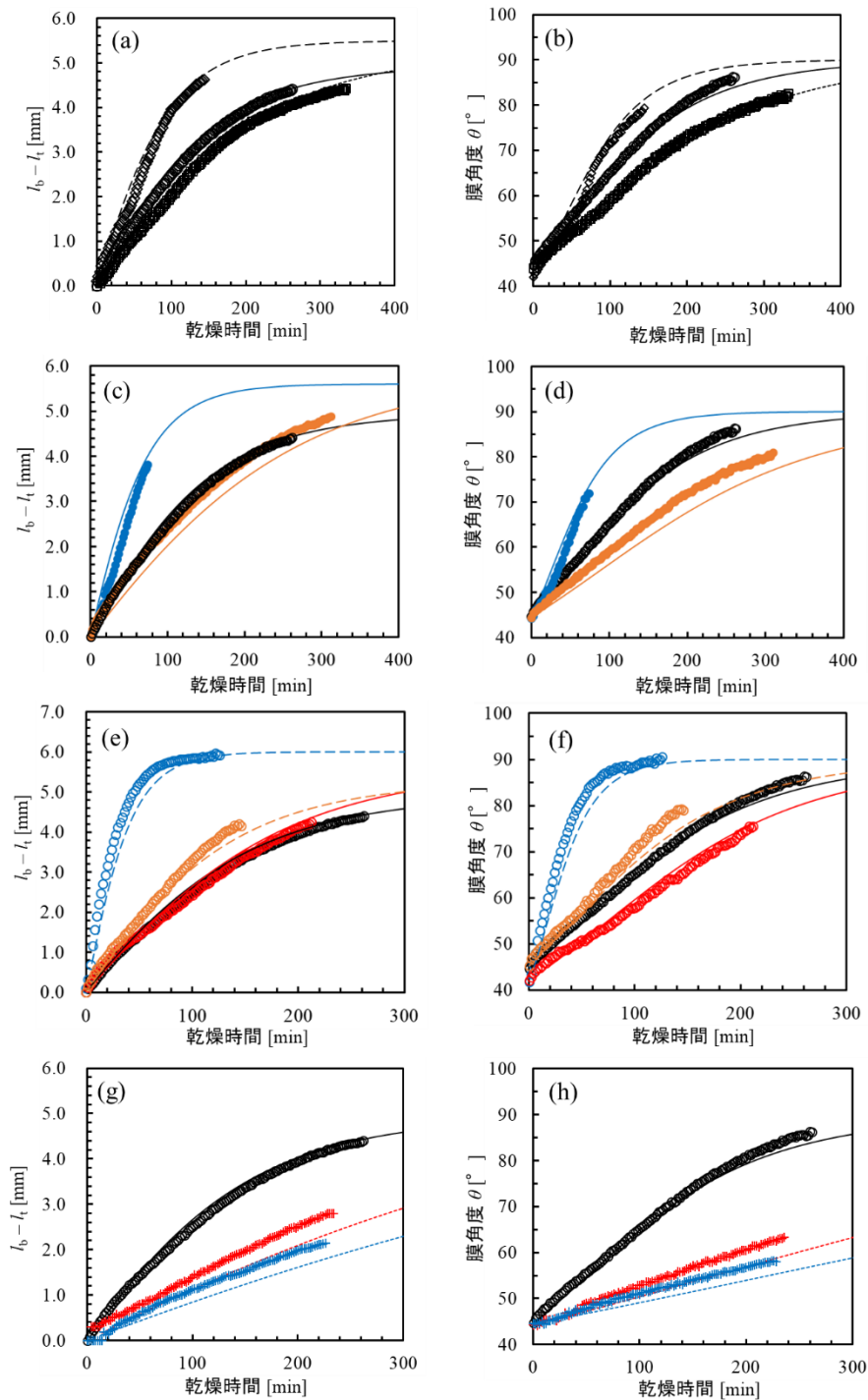


Fig. A1 各種パラメーターを変えたときの $l_b - l_t$ および θ の経時変化. (a, c, e, g) が $l_b - l_t$ の経時変化, (b, d, f, h) が θ の経時変化を示している. 各プロット図にある○(黒丸) プロットは, 標準サンプル ($\theta_0 = 45^\circ$, $W \sim 5$ mm, $H = 0.1$ mm, 乾燥温度 20°C , $D = 280$ nm, $\phi_0 = 0.1$) での結果を示している. (a, b) セル高さ H を変えたときの結果. \diamond : $H = 0.05$ mm, \square : $H = 0.2$ mm. (c, d) 乾燥温度 T を変えたときの結果. \bullet : $T = 40^\circ\text{C}$ 下での乾燥, \circ : $T = 5^\circ\text{C}$ 下での乾燥. (e, f) 粒径 D を変えたときの結果. \circ : $D = 200$ nm, $\phi_0 = 0.25$ の分散液, \circ : $D = 110$ nm, $\phi_0 = 0.09$ の分散液, \circ : $D = 45$ nm, $\phi_0 = 0.11$ の分散液. (g, h) 分散液初期濃度 ϕ_0 を変えたときの結果. $+$: $\phi_0 = 0.03$, $+$: $\phi_0 = 0.02$. 操作対象としているパラメーター以外の条件は, 標準サンプルでの条件と同一にしている. ただし, (e, f) の結果では分散液の種類自体が異なるため, 粒径だけでなく, 分散液初期濃度も異なっている. 各プロットにおける(3.17)式および(3.19)式による計算結果を, 同一色の実線または点線で示している.

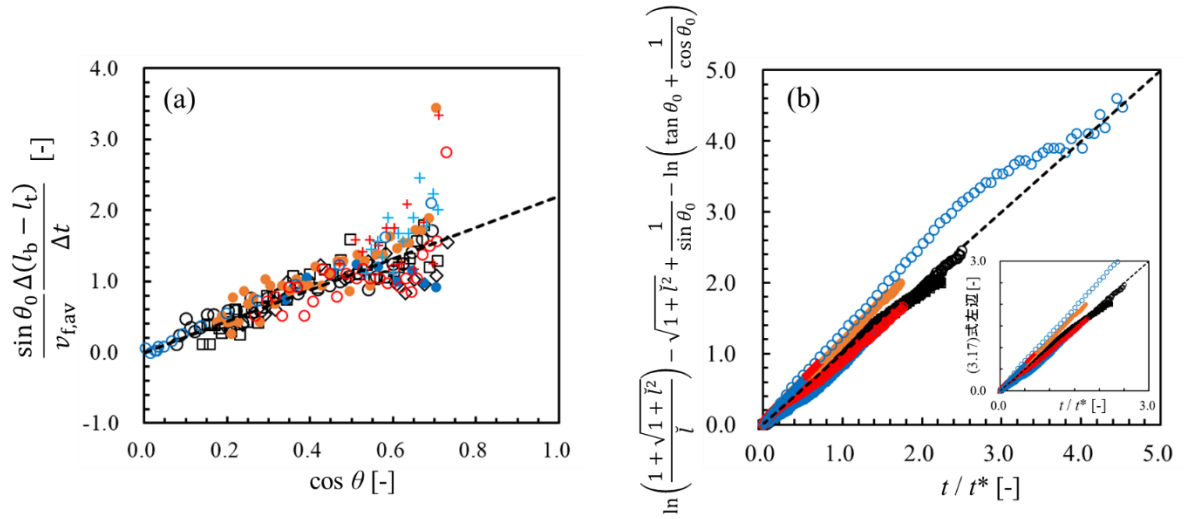


Fig. A2 (a) Fig. A1 のデータをもとに、 $(v_b - v_t) \sin \theta_0 / v_{f,av}$ を $\cos \theta$ についてプロットした図. Fig. A1 (a-f) のデータについては $\Delta t = 8 \text{ min}$ として、Fig. A1 (g, h) のデータについては $\Delta t = 16 \text{ min}$ として $\Delta(l_b - l_t) / \Delta t$ を算出している. Fig. A2 (a) 内の黒点線は (3.15)式を示している. (b) Fig. A1 (a, c, e, g) のデータを (3.17) 式に基づいて再プロットした図. 挿入図は Fig. A2 (b) 内 $0 \leq t/t^* \leq 3$ 部分の拡大図を示している. また、図中の黒点線は (3.17) 式の理論線である. (a, b) いずれにおいても、プロットの種類は Fig. A1 内のものに対応させている. また、(3.15) 式および (3.17) 式では $B' = 4.4$ としている.

Appendix B 厚い油膜中での水分子拡散モデル

ここでは、厚い油膜中での球状収縮水滴の乾燥速度を記述している(4.2)式を導出する。Fig. 4.5 右図(または Fig. 4.16 右上図)のように、半径 R の水滴が厚み L の油膜中に完全に沈んでいる系を考える。水滴から溶解した水分子が油水界面からバルク油相に向かって拡散する。水滴の中心部を原点と設定した球座標系で、定常状態近似での拡散方程式を立てると、

$$\frac{D}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC}{dr} \right) = 0 \quad (\text{B.1})$$

と書ける。ここで、 r は水滴中心からの距離 ($R < r$)、 C 、 D はそれぞれ油中に存在している水の濃度と拡散係数である。(B.1)式を $C(R) = C_s$ (水の油中飽和濃度)、 $C(\infty) = C_0$ という境界条件のもとで解析的に解くと、濃度分布 $(C - C_0)/(C - C_s) = R/r$ を得る。この濃度分布から、油相内での水分子の拡散 flux は、

$$J_{\text{dry}}(r) = \frac{DR\Delta C}{r^2} \quad (\text{B.2})$$

ここで、 $\Delta C = C_s - C_0$ である。さらに、水の拡散が主に水滴の上半球部分で起こっていると仮定すると、水滴の物質収支式は以下の式で表現できる:

$$\frac{dR}{dt} = -\frac{M_w}{2\rho_w} J_{\text{dry}}(R) \quad (\text{B.3})$$

ここで、 ρ_w と M_w はそれぞれ水の密度と物質質量である。(B.2)式を(B.3)式に代入すると、水滴サイズの時間変化を表す(B.4)式を得ることができる。

$$\frac{dR}{dt} = -\frac{M_w D \Delta C}{2\rho_w R} \quad (\text{B.4})$$

(B.4)式を初期条件 $R(0) = R_0$ という条件の下で解析的に解くと、(4.2)式

$$t = \frac{\rho_w (d_0^2 - d^2)}{4M_w D \Delta C} \quad (\text{B.5})$$

を得ることができる。なお、導出過程で $d = 2R$ の関係を使った。

Appendix C 薄い油膜中で buckling 水滴が油膜内に沈む時間 t_{im} の概算

Fig. C1 のように、乾燥開始時に半径 R_0 である水滴が厚み L の油膜から飛び出ている系を考える。このとき、基板からの距離 x における水滴の断面積 S_{cr} は、以下の式で求めることができる:

$$S_{\text{cr}} = \pi[R_0^2 - (R_0 - x)^2] \quad (\text{C.1})$$

(C.1)式を使って、 $0 < x < L$ の範囲内にある水滴の体積 V_{sh} を計算できる:

$$V_{\text{sh}} = \int_0^L S_{\text{cr}} dx = \pi \left(R_0 L^2 - \frac{L^3}{3} \right) \quad (\text{C.2})$$

(C.2)式から、油膜から飛び出している部分の水滴体積 V_{prot} は、

$$V_{\text{prot}} = \frac{4}{3} \pi R_0^3 - V_{\text{sh}} = \pi \left(\frac{4}{3} R_0^3 - R_0 L^2 + \frac{L^3}{3} \right) \quad (\text{C.3})$$

となる。乾燥中、flux J_{dry} が一定かつ乾燥界面積 $S \sim \pi R_0^2$ が一定という条件のもとで水滴が収縮すると仮定すると、水滴が油膜内に完全に沈む時間、つまり V_{prot} の部分が乾燥で消失するまでの時間 t_{im} は、

$$t_{\text{im}} = \frac{\rho_w V_{\text{prot}}}{M_w J_{\text{dry}} S_{\text{dry}}} = \frac{\rho_w}{M_w J_{\text{dry}}} \left(\frac{4}{3} R_0 - \frac{L^2}{R_0} + \frac{L^3}{3R_0^2} \right) \quad (\text{C.4})$$

と算出できる。ここで、 $d_0 = 2R_0$ という関係をもちいると、(C.4)式が(4.6)式に一致する。

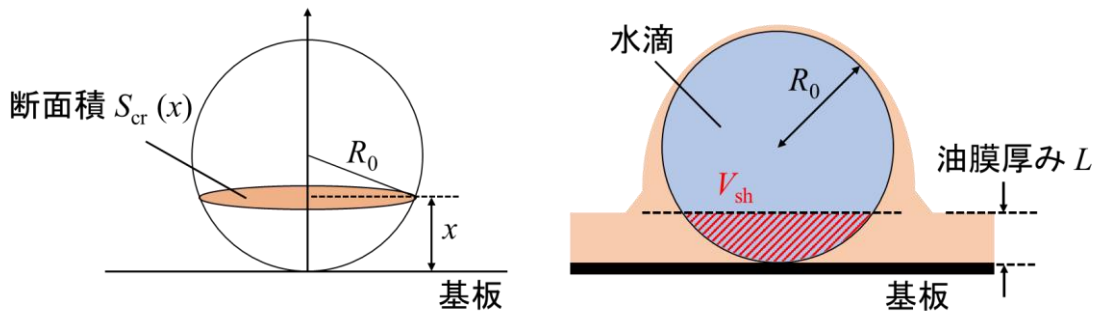


Fig. C1 薄い油膜中に飛び出ている水滴の初期状態の概略図.

Appendix D DLVO 理論に基づいた粒子間ポテンシャルの概算

DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) 理論によると、液中に分散している 2 粒子間のポテンシャルは粒子間距離 x の関数として以下の式で表せる¹⁹⁰⁾:

$$V(x) = \frac{64\pi RnkT}{\kappa^2} \gamma^2 [\exp(-\kappa x)] - \frac{AR}{12x} \quad (\text{D.1})$$

右辺の第一項は電気二重層の重なり起因する粒子間斥力を、第二項は van der Waals 力に起因する粒子間引力を示している。ここで、 R は粒子半径 [m], n は液中のイオン数密度 [m⁻³], k は Boltzmann 定数 [J K⁻¹], A は Hamaker 定数 [J] である。 κ は Debye 長の逆数 [m⁻¹] であり、分散媒中に NaCl などの対称型電解質が溶解しているとすると、

$$\kappa = \left(\frac{2nz^2e^2}{\epsilon_r\epsilon_0kT} \right)^{1/2} \quad (\text{D.2})$$

と書ける。ただし、 z はイオンの価数 [-], e は電子素量 [C], ϵ_0 は真空の誘電率 [C V⁻¹ m⁻¹], ϵ_r は分散媒 (ここでは水) の比誘電率 [-] である。また、(D.1)式中の γ は

$$\gamma = \tanh\left(\frac{ze\psi_0}{4kT}\right) \quad (\text{D.3})$$

であり、 ψ_0 が粒子表面の電位 [V] を表している。Fig. 5.7 に示した NaCl 濃度に対するゼータ電位プロットに基づいて、(D.1) 式から各 NaCl 濃度における $0 < x < 200$ nm 区間内での粒子間ポテンシャル最大値 V_{\max} を概算した。その結果を下の Fig. D1 に示す。なお、ポテンシャル V は単原子分子 1 個がもつ熱エネルギー kT ($T = 293$ K) で規格化している。計算では、粒子の表面電位 ψ_0 をゼータ電位 ζ と等しいものとしており、Hamaker 定数 $A = 1 \times 10^{-20}$ J¹⁷⁹⁾、粒子半径 R は DLS 測定から得られた値 $R = 95$ nm をもちいた。

Fig. D1 から、 C_{NaCl} が 0.1 M になる時点を境にして粒子間ポテンシャルが斥力優勢から引力優勢に変わっていることが読みとれる。これは粒子安定化エマルションの合一度・変形度に違いが生じている境目の NaCl 濃度とちょうど一致している。第 5 章の本文中でも示したとおり、塩濃度が高い場合にはイオンが電場の印加を阻害することがあるため測定の精確さに影響が出てしまうことが考えられる。そのため、Fig. D1 での概算値も参考データとして扱うが、もし精確に粒子表面のゼータ電位や Hamaker 定数、粒子半径を求めることができれば、粒子間ポテンシャルは粒子安定化エマルションの変形・合一形態を評価するための信頼できる指標になりうるものだと考えている。

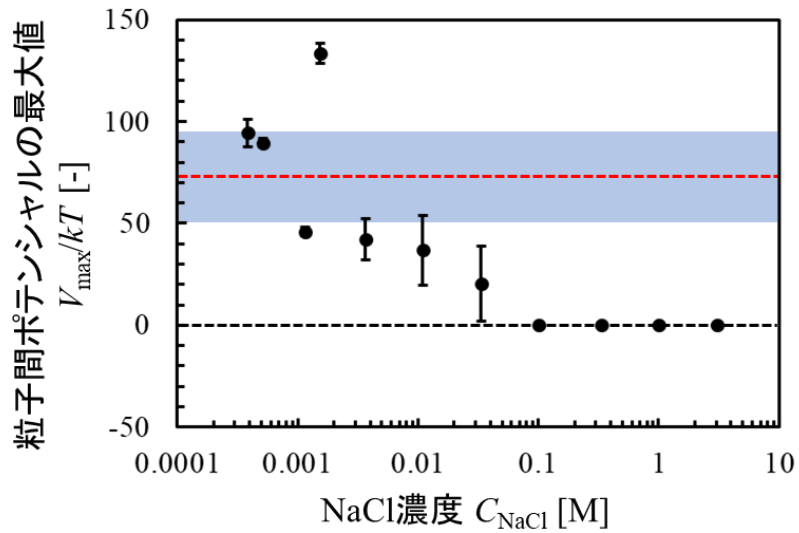


Fig. D1 第5章 Fig. 5.7 のプロットから DLVO 理論を使って概算した粒子間ポテンシャル最大値 V_{max} . 各 NaCl 濃度において、粒子間距離 $0 < x < 200 \text{ nm}$ の範囲で粒子間ポテンシャルの分布を計算し、その区間内での最大値をプロットした. プロットとエラーバーは、少なくとも 3 回分の測定値から概算した値の平均値と標準偏差とを示している. 赤点線と影を付けた部分はそれぞれ純水中 ($C_{\text{NaCl}} = 0$) に分散している粒子についての概算ポテンシャル平均値と標準偏差を表している. なお、プロット中の黒点線部分は $V_{\text{max}} = 0$ の位置を示している.

参考文献

- 1) ピーター・W. アトキンス 著, 米沢 富美子/森 弘之 訳, “エントロピーと秩序 熱力学第二法則への招待”, 日本経済新聞出版社, 1992.
- 2) 小宮山 宏 著, “速度論-Rate Processes-”, 朝倉書店, 1990.
- 3) C. Heubner, J. Seeba, T. Liebmann, A. Nickol, S. Börner, M. Fritsch, K. Nikolowski, W. Wolter, M. Schneider, A. Michaelis, *J. Power Sources*, 2018, **380**, 83-91.
- 4) R. Tian, S. -H. Park, P. J. King, G. Cunningham, J. Coelho, V. Nicolosi, J. N. Coleman, *Nat. Commun.*, 2019, **10**, 1933.
- 5) N. Kamyab, J. W. Weidner, R. E. White, *J. Electrochem. Soc.*, 2019, **166**, A334-A341.
- 6) D. J. Robinson, J. C. Earnshaw, *Phys. Rev. A*, 1992, **46**, 2045-2054.
- 7) S. Reynaert, P. Moldenaers, J. Vermant, *Langmuir*, 2006, **22**, 4936-4945.
- 8) R. P. Feynman, *Eng. Sci.*, 1960, **23**, 22-36.
- 9) H. Dai, *Acc. Chem. Res.*, 2002, **35**, 1035-1044.
- 10) Y. -G. Guo, L. -J. Wan, C. -L. Bai, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 5441-5444.
- 11) J. J. Kim, Y. Li, E. J. Lee, S. O. Cho, *Langmuir*, 2011, **27**, 2334-2339.
- 12) T. G. Edwards, M. A. Bevan, *Langmuir*, 2014, **30**, 10793-10803.
- 13) N. Vogel, M. Retsch, C. -A. Fustin, A. del Campo, U. Jonas, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 6265-6311.
- 14) M. Chen, H. Cölfen, S. Polarz, *ACS Nano*, 2015, **9**, 6944-6950.
- 15) H. Komiyama, Y. Yamaguchi, S. Noda, *Chem. Eng. Sci.*, 2004, **59**, 5085-5090.
- 16) Y. Yamaguchi, S. Noda, H. Komiyama, *Chem. Eng. Comm.*, 2009, **196**, 267-276.
- 17) Y. Komoda, K. Okabayashi, H. Nishimura, M. Hiromitsu, T. Oboshi, H. Usui, *J. Power Sources*, 2009, **193**, 488-494.
- 18) N. Kumano, K. Kudo, Y. Akimoto, M. Ishii, H. Nakamura, *Carbon*, 2020, **169**, 429-439.
- 19) Z. -K. Kao, Y. -H. Hung, Y. -C. Liao, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 18799-18803.
- 20) S. U. Pickering, *J. Chem. Soc. Trans.*, 1907, **91**, 2001-2021.
- 21) W. Ramsden, *Proc. R. Soc. London*, 1903, **72**, 156-164.
- 22) G. Chen, P. Tan, S. Chen, J. Huang, W. Wen, L. Xu, *Phys. Rev. Lett.*, 2013, **110**, 064502.
- 23) 野々村 美宗 監修, “微粒子安定化エマルションおよびフォーム ~生成メカニズム、物理・化学的特性と応用~”, 2012, 情報機構.
- 24) P. Aussillous, D. Quéré, *Nature*, 2001, **411**, 924-927.
- 25) P. Aussillous, D. Quéré, *Proc. R. Soc. A*, 2006, **462**, 973-999.
- 26) E. Bormashenko, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2011, **16**, 266-271.
- 27) J. Fujikawa, A. Yokoyama, M. Seike, N. Vogel, M. Rey, K. Oyama, T. Hirai, Y. Nakamura, S. Fujii, *Mater. Adv.*, 2021, **2**, 4604-4609.
- 28) K. Yamaguchi, S. Inasawa, Y. Yamaguchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 2897-2902.
- 29) S. C. Rönder, P. Wedin, L. Bergström, *Langmuir*, 2002, **18**, 9327-9333.
- 30) K. Piroird, V. Lazarus, G. Gauthier, A. Lesaine, D. Bonamy, C. L. Rountree, *Europhys. Lett.*, 2016, **113**, 38002.

- 31) H. Miyazaki, K. Abe, S. Inasawa, *Drying Technol.*, 2020, **38**, 385-394.
- 32) 小金澤 光司, 田頭 理, 三谷 真丈, *化学工学*, 2014, **78**, 799-801.
- 33) Y. Mino, S. Watanebe, M. T. Miyahara, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, **4**, 3184-3190.
- 34) C. –A. Fustin, G. Glassser, H. W. Spiess, U. Jonas, *Langmuir*, 2004, **20**, 9114-9123.
- 35) H. Celio, E. Barton, K. J. Stevenson, *Langmuir*, 2006, **22**, 11426-11435.
- 36) A. Merlin, J. –B. Salmon, J. Leng, *Soft Matter*, 2012, **8**, 3526-3537.
- 37) N. Vogel, C. K. Weiss, K. Landfester, *Soft Matter*, 2012, **8**, 4044-4061.
- 38) M. A. Ghanem, A. Khanolkar, S. P. Wallen, M. Helwig, M. Hiraiwa, A. A. Maznev, N. Boechler, *Nanoscale*, 2019, **11**, 5655-5664.
- 39) T. Kanai, T. Sawada, *Langmuir*, 2009, **25**, 13315-13317.
- 40) B. P. Binks, P. D. I. Fletcher, A. J. Johnson, I. Marinopoulos, J. M. Crowther, M. A. Thompson, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**, 21201-21213.
- 41) B. P. Binks, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 1824-1827.
- 42) A. Menner, V. Ikem, M. Salgueiro, M. S. P. Shaffer, A. Bismarck, *Chem. Commun.*, 2007, 4274-4276.
- 43) I. Aranberri, B. P. Binks, J. H. Clint, P. D. I. Fletcher, *J. Porous Mater.*, 2009, **16**, 429-437.
- 44) V. O. Ikem, A. Menner, T. S. Horozov, A. Bismarck, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 3588-3592.
- 45) S. Barg, B. P. Binks, H. Wang, D. Koch, G. Grathwohl, *J. Porous Mater.*, 2012, **19**, 859-867.
- 46) M. Destribats, B. Faure, M. Birot, O. Babot, V. Schmitt, R. Backov, *Adv. Func. Mater.*, 2012, **22**, 2642-2654.
- 47) D. Lee, D. A. Weitz, *Small*, 2009, **5**, 1932-1935.
- 48) R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten, *Nature*, 1997, **389**, 827-829.
- 49) P. J. Yunker, T. Still, M. A. Lohr, A. G. Yodh, *Nature*, 2011, **476**, 308-311.
- 50) S. Li, M. Dong, R. Li, L. Zhang, Y. Qiao, Y. Jiang, W. Qi, H. Wang, *Nanoscale*, 2015, **7**, 18453-18458.
- 51) T. Andac, P. Weigmann, S. K. P. Velu, E. Pinçe, G. Volpe, G. Volpe, A. Callegari, *Soft Matter*, 2019, **15**, 1488-1496.
- 52) C. M. Cardinal, Y. D. Jung, K. H. Ahn, L. F. Francis, *AIChE J.*, 2010, **56**, 2769-2780.
- 53) C. Monteux, F. Lequeux, *Langmuir*, 2011, **27**, 2917-2922.
- 54) R. Iqbal, B. Majhy, A. Q. Shen, A. K. Sen, *Soft Matter*, 2018, **14**, 9901-9909.
- 55) K. N. Al-Milaji, H. Zhao, *Langmuir*, 2019, **35**, 2209-2220.
- 56) W. Liu, J. Midya, M. Kappl, H. –J. Butt, A. Nikoubashman, *ACS Nano*, 2019, **13**, 4972-4979.
- 57) M. I. Smith, J. S. Sharp, *Langmuir*, 2011, **27**, 8009-8017.
- 58) F. Giorgutti-Dauphine, L. Pauchard, *Soft Matter*, 2015, **11**, 1397-1402.
- 59) H. M. van der Kooji, M. de Kool, J. van der Gucht, J. Sprakel, *Langmuir*, 2015, **31**, 4419-4428.
- 60) H. M. van der Kooji, G. T. van de Kerkhof, J. Sprakel, *Soft Matter*, 2016, **12**, 2858-2869.
- 61) B. Sobac, P. Colinet, L. Pauchard, *Soft Matter*, 2019, **15**, 2381-2390.
- 62) P. Bourriane, P. Lilin, G. Sintès, T. Nirca, G. H. McKinley, I. Bischofberger, *Soft Matter*, 2021, **17**, 8832-8837.
- 63) B. Yang, J. S. Sharp, M. I. Smith, *ACS Nano*, 2015, **9**, 4077-4084.
- 64) P. –C. Kiatkirakajorn, L. Goehring, *Phys. Rev. Lett.*, 2015, **115**, 088302.
- 65) L. Goehring, J. Li, P. –C. Kiatkirakajorn, *Phil. Trans. R. Soc. A*, **375**, 20160161.

- 66) E. R. Dufresne, E. I. Corwin, N. A. Greenblatt, J. Ashmore, D. Y. Wang, A. D. Dinsmore, J. X. Cheng, X. S. Xie, J. W. Hutchinson, D. A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **91**, 224501.
- 67) P. Lidon, J. –B. Salmon, *Soft Matter*, 2014, **10**, 4151-4161.
- 68) S. Inasawa, Y. Oshimi, H. Kamiya, *Soft Matter*, 2016, **12**, 6851-6857.
- 69) L. Goehring, W. J. Clegg, A. F. Routh, *Langmuir*, 2010, **26**, 9269-9275.
- 70) F. Boulogne, L. Pauchard, F. Giorgiutti-Dauphine, R. Botet, R. Schweins, M. Sztucki, J. Li, B. Cabane, L. Goehring, *Europhys. Lett.*, 2014, **105**, 38005.
- 71) I. Aranberri, K. J. Beverley, B. P. Binks, J. H. Clint, P. D. I. Fletcher, *Langmuir*, 2002, **18**, 3471-3475.
- 72) A. Q. Shen, D. Wang, P. T. Spicer, *Langmuir*, 2007, **23**, 12821-12826.
- 73) B. P. Binks, P. D. I. Fletcher, B. L. Holt, P. Beaussoubre, K. Wong, *Langmuir*, 2010, **26**, 18024-18030.
- 74) N. Nakagawa, Y. Nonomura, *Chem. Lett.*, 2011, **40**, 818-819.
- 75) H. Miyazaki, S. Inasawa, *Soft Matter*, 2017, **13**, 8990-8998.
- 76) H. Feng, J. Sprakel, D. Ershov, T. Krebs, M. A. C. Stuart, J. van der Gucht, *Soft Matter*, 2013, **9**, 2810-2815.
- 77) H. Feng, J. Sprakel, J. van der Gucht, *Phys. Rev. E*, 2015, **92**, 023011.
- 78) K. Hasegawa, S. Inasawa, *Soft Matter*, 2017, **13**, 7026-7033.
- 79) K. Hasegawa, S. Inasawa, *Soft Matter*, 2020, **16**, 8692-8701.
- 80) 山村 方人, *化学工学*, 2014, **78**, 793-795.
- 81) N. Tsapis, E. R. Dufresne, S. S. Sinha, C. S. Riera, J. W. Hutchinson, L. Mahadevan, D. A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **94**, 018302.
- 82) S. Inasawa, Y. Yamaguchi, *Langmuir*, 2009, **25**, 11197-11201.
- 83) E. R. Dufresne, D. J. Stark, N. A. Greenblatt, J. X. Cheng, J. W. Hutchinson, L. Mahadevan, D. A. Weitz, *Langmuir*, 2006, **22**, 7144-7147.
- 84) A. F. Routh, *Rep. Prog. Phys.*, 2013, **76**, 046603.
- 85) L. Goehring, L. Mahadevan, S. W. Morris, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2009, **106**, 387-392.
- 86) S. Inasawa, Y. Yamaguchi, *Soft Matter*, 2012, **8**, 2416-2422.
- 87) L. Goehring, W. J. Clegg, A. F. Routh, *Phys. Rev. Lett.*, 2013, **110**, 024301.
- 88) C. Allain, L. Limat, *Phys. Rev. Lett.*, 1995, **74**, 2981-2984.
- 89) D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, 83rd Edition, 2002.
- 90) T. R. Marrero, E. A. Mason, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1972, **1**, 1.
- 91) C. Duprat, A. D. Bick, P. B. Warren, H. A. Stone, *Langmuir*, 2013, **29**, 7857-7863.
- 92) F. Boulogne, A. Sauret, B. Soh, E. Dressaire, H. A. Stone, *Langmuir*, 2015, **31**, 3094-3100.
- 93) E. Keita, S. A. Koehler, P. Faure, D. A. Weitz, P. Coussot, *Eur. Phys. J. E*, 2016, **39**, 23
- 94) E. Keita, P. Faure, S. Rodts, P. Coussot, *Phys. Rev. E*, 2013, **87**, 062303.
- 95) R. W. Style, S. S. L. Peppin, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 2011, **467**, 174-
- 96) N. D. Petsev, L. G. Leal, M. S. Shell, *J. Chem. Phys.*, 2016, **144**, 084115.
- 97) N. D. Petsev, L. G. Leal, M. S. Shell, *J. Chem. Phys.*, 2017, **147**, 234112.
- 98) P. Bacchin, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 2017, **533**, 147-158.
- 99) P. Bacchin, *Chem. Eng. Sci.*, 2017, **158**, 208-215.
- 100) L. Goehring, W. J. Clegg, A. F. Routh, *Soft Matter*, 2011, **7**, 7984-7987.

- 101) L. Pauchard, Y. Couder, *Europhys. Lett.*, 2004, **66**, 667-673.
- 102) A. Osman, L. Goehring, H. Stitt, N. Shokri, *Soft Matter*, 2020, **16**, 8345-8351.
- 103) R. Iqbal, A. Q. Shen, A. K. Sen, *J. Colloid Interface Sci.*, 2020, **579**, 541-550.
- 104) A. Fortini, I. M. –Fabiani, J. L. D. L. Haye, P. –Y. Dugas, M. Lansalot, F. D’Agosto, E. B. –Lami, J. L. Keddie, R. P. Sear, *Phys. Rev. Lett.*, 2016, **116**, 118301.
- 105) W. P. Lee, A. F. Routh, *Langmuir*, 2004, **20**, 9885-9888.
- 106) V. Lazarus, L. Pauchard, *Soft Matter*, 2011, **7**, 2552-2559.
- 107) H. Lama, M. G. Basavaraj, D. K. Satapathy, *Soft Matter*, 2017, **13**, 5445-5452.
- 108) M. Yamamura, H. Ono, T. Uchinoyama, Y. Mawatari, H. Kage, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 2009, **342**, 65-69.
- 109) S. Koga, S. Inasawa, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 2019, **563**, 95-101.
- 110) K. Lee, S. Q. Choi, *Soft Matter*, 2020, **16**, 10326-10333.
- 111) K. Mae, H. Toyama, E. N. –Okita, D. Yamamoto, Y. –J. Chen, K. Yoshikawa, F. Toshimitsu, N. Nakashima, K. Matsuda, A. Shioi, *Sci. Rep.*, 2017, **7**, 5267.
- 112) R. Mondal, M. G. Basavaraj, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, **21**, 20045-20054.
- 113) T. Mizuguchi, S. Inasawa, *Soft Matter*, 2019, **15**, 4019-4025.
- 114) K. Inoue, S. Inasawa, *RSC Adv.*, 2020, **10**, 15763-15768.
- 115) M. G. Nikolaidis, A. R. Bausch, M. F. Hsu, A. D. Dinsmore, M. P. Brenner, C. Gay, D. A. Weitz, *Nature*, 2002, **420**, 299-301.
- 116) R. Aveyard, B. P. Binks, J. H. Clint, P. D. I. Fletcher, T. S. Horozov, B. Neumann, V. N. Paunov, J. Annesley, S. W. Botchway, D. Nees, A. W. Parker, A. D. Ward, A. N. Burgess, *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **88**, 246102.
- 117) J. C. Loudet, A. M. Alsayed, J. Zhang, A. G. Yodh, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **94**, 018301.
- 118) B. J. Park, M. Lee, B. Lee, E. M. Furst, *Soft Matter*, 2015, **11**, 8701-8706.
- 119) S. Tarimala, L. L. Dai, *Langmuir*, 2004, **20**, 3492-3494.
- 120) L. L. Dai, R. Sharma, C. –yuan Wu, *Langmuir*, 2005, **21**, 2641-2643.
- 121) S. Jiang, S. Granick, *Langmuir*, 2008, **24**, 2438-2445.
- 122) A. D. Dinsmore, M. F. Hsu, M. G. Nikolaidis, M. Marquez, A. R. Bausch, D. A. Weitz, *Science*, 2002, **298**, 1006-1009.
- 123) C. A. Prestidge, S. Simovic, *Int. J. Pharm.*, 2006, **324**, 92-100.
- 124) 株式会社資生堂 ニュースリリース “油分・水分を自在に混ぜる新乳化技術「コアコロナ乳化」を開発”, 2017/10, <https://corp.shiseido.com/jp/news/detail.html?n=0000000002300> (2021/10/24 閲覧)
- 125) 株式会社マンダム ニュースリリース “マンダム、親水性粉体の「雲母チタン」でピッカリングエマルションの形成に成功”, 2020/8/20, <https://www.mandom.co.jp/release/?y=2020> (2021/10/24 閲覧)
- 126) J. M. Frostad, M. C. Collins, L. G. Leal, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 2014, **441**, 459-465.
- 127) J. Frelichowska, M. –A. Bolzinger, J. –P. Valour, H. Mouaziz, J. Pelletier, Y. Chevalier, *Int. J. Pharm.*, 2009, **368**, 7-15.
- 128) J. Frelichowska, M. –A. Bolzinger, J. Pelletier, J. –P. Valour, Y. Chevalier, *Int. J. Pharm.*, 2009, **371**, 56-63.
- 129) F. Boulogne, F. Giorgiutti–Dauphine, L. Pauchard, *Soft Matter*, 2013, **9**, 750-757.

- 130) M. Okada, H. Maeda, S. Fujii, Y. Nakamura, T. Furuzono, *Langmuir*, 2012, **28**, 9405-9412.
- 131) S. O. Asekomhe, R. Chiang, J. H. Masliyah, J. A. W. Elliott, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44**, 1241-1249.
- 132) H. Xu, S. Melle, K. Golemanov, G. Fuller, *Langmuir*, 2005, **21**, 10016-10020.
- 133) S. S. Datta, H. C. Shum, D. A. Weitz, *Langmuir*, 2010, **26**, 18612-18616.
- 134) V. Garbin, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2019, **39**, 202-211.
- 135) S. Bordács, A. Agod, Z. Hórvölgyi, *Langmuir*, 2006, **22**, 6944-6950.
- 136) V. Garbin, J. C. Crocker, K. J. Steve, *Langmuir*, 2012, **28**, 1663-1667.
- 137) S. Razavi, K. D. Cao, B. Lin, K. Y. C. Lee, R. S. Tu, I. Kretzschmar, *Langmuir*, 2015, **31**, 7764-7775.
- 138) V. Poulichet, V. Garbin, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2015, **112**, 5932-5937.
- 139) C. Gu, L. Botto, *Soft Matter*, 2018, **14**, 711-724.
- 140) O. Pitois, M. Buisson, X. Chateau, *Eur. Phys. J. E: Soft Matter Biol. Phys.*, 2015, **38**, 48.
- 141) F. Sicard, A. Striolo, *Nanoscale*, 2017, **9**, 8567-8572.
- 142) R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*; Wiley: New York, 1979.
- 143) T. Kostakis, R. Ettelaie, B. S. Murray, *Langmuir*, 2006, **22**, 1273-1280.
- 144) D. M. Kaz, R. McGorty, M. Mani, M. P. Brenner, V. N. Manoharan, *Nat. Mater.*, 2012, **11**, 138-142.
- 145) A. Wang, J. W. Zwanikken, D. A. Kaz, R. McGorty, A. M. Goldfain, W. B. Rogers, V. N. Manoharan, *Phys. Rev. E*, 2019, **100**, 042605.
- 146) A. Wang, R. McGorty, D. M. Kaz, V. N. Manoharan, *Soft Matter*, 2016, **12**, 8958-8967.
- 147) M. Zanini, C. Marschelke, S. E. Anachkov, E. Marini, A. Synytska, L. Isa, *Nat. Commun.*, 2017, **8**, 15701.
- 148) M. Zanini, I. Lesov, E. Marini, C. -P. Hsu, C. Marchelke, A. Synytska, S. E. Anachkov, L. Isa, *Langmuir*, 2018, **34**, 4861-4873.
- 149) H. M. H. Weijgertze, W. K. Kagel, M. Zanini, *Soft Matter*, 2020, **16**, 8002-8012.
- 150) M. Zanini, A. Cingolani, C. -P. Hsu, M. A. Fernandez-Rodrigues, G. Solingo, A. Beltzung, S. Caimi, D. Mitrano, G. Storti, L. Isa, *Soft Matter*, 2019, **15**, 7888-7900.
- 151) Y. Chevalier, M. -A. Bolzinger, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 2013, **439**, 23-34.
- 152) R. Aveyard, B. P. Binks, J. H. Clint, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2003, **100-102**, 503-546.
- 153) F. L. -Calderon, V. Schmitt, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2008, **13**, 217-227.
- 154) J. Wang, F. Yang, J. Tan, G. Liu, J. Xu, D. Sun, *Langmuir*, 2010, **26**, 5397-5404.
- 155) C. P. Whitby, M. Krebsz, *Soft Matter*, 2014, **10**, 4848-4854.
- 156) N. A. Elbers, J. E. S. van der Hoeven, D. A. M. de Winter, C. T. W. M. Schneijdenberg, M. N. van der Linden, F. Fillion, A. van Blaaderen, *Soft Matter*, 2016, **12**, 7265-7272.
- 157) G. Griffith, H. Daigie, *J. Colloid Interface Sci.*, 2019, **547**, 117-126.
- 158) J. A. Juárez, C. P. Whitby, *J. Colloid Interface Sci.*, 2012, **368**, 319-325.
- 159) K. L. Thompson, E. C. Giakoumatos, S. Ata, G. B. Webber, S. P. Armes, E. J. Wanless, *Langmuir*, 2012, **28**, 16501-16511.
- 160) L. Ridel, M. -A. Bolzinger, N. Gilon-Delepine, P. -Y. Dufas, Y. Chevalier, *Soft Matter*, 2016, **12**, 7564-7576.
- 161) C. P. Whitby, E. J. Wanless, *Materials*, 2016, **9**, 626.
- 162) J. Bibette, D. C. Morse, T. A. Witten, D. A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **69**, 2439-2442.

- 163) H. –H. –Q. Dinh, E. Santanach-Carreras, V. Schmitt, F. Lequeux, *Soft Matter*, 2020, **16**, 10301-10309.
- 164) H. Feng, D. Ershov, T. Krebs, K. Schroen, M. A. C. Stuart, J. van der Gucht, J. Sprakel, *Lab. Chip*, 2015, **15**, 188-194.
- 165) T. Krebs, D. Ershov, C. G. P. H. Schroen, R. M. Boom, *Soft Matter*, 2013, **9**, 4026-4035.
- 166) R. I. Dekker, A. Deblais, K. P. Velikov, P. Veenstra, A. Colin, H. Kellay, W. K. Kegel, D. Bonn, *Langmuir*, 2020, **36**, 7795-7800.
- 167) C. P. Whitby, L. Lotte, C. Lang, *Soft Matter*, 2012, **8**, 7784-7789.
- 168) L. Maurice, R. A. Maguire, A. B. Schofield, M. E. Cates, P. S. Clegg, *Soft Matter*, 2013, **9**, 7757-7765.
- 169) S. Arditty, C. P. Whitby, B. P. Binks, V. Schmitt, F. Calderon, *Eur. Phys. J. E: Soft Matter Biol. Phys.*, 2003, **11**, 273-281.
- 170) A. R. Studart, H. C. Shum, D. A. Weitz, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 3914-3919.
- 171) A. B. Pawar, M. Caggioni, R. Ergun, R. W. Hartel, P. T. Spicer, *Soft Matter*, 2011, **7**, 7710-7716.
- 172) Z. Liu, X. Fu, B. P. Binks, H. C. Shum, *Soft Matter*, 2017, **13**, 119-124.
- 173) E. M. Nomena, K. P. Velikov, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 2019, **568**, 271-276.
- 174) N. Hijnen, P. S. Clegg, *Mater. Horiz.*, 2014, **1**, 360-364.
- 175) M. Kaganyuk, A. Mohraz, *Langmuir*, 2019, **35**, 12807-12816.
- 176) L. Zhang, A. Mikhaikovskaya, D. Constantin, G. Foffi, J. Tavecchi, J. Schmitt, F. Muller, C. Rochas, N. Wang, D. Langevin, A. Salonen, *J. Colloid Interface Sci.*, 2016, **463**, 137-144.
- 177) Y. –J. Yang, A. V. Kelker, D. S. Corti, E. I. Franses, *Langmuir*, 2016, **32**, 5111-5123.
- 178) T. S. Horozov, B. P. Binks, T. G. –Gaudig, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 6398-6404.
- 179) C. P. Whitby, F. E. Fischer, D. Fornasiero, J. Ralston, *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, **361**, 170-177.
- 180) M. Harmes, P. S. Clegg, *Soft Matter*, 2013, **9**, 7568-7575.
- 181) H. Catepalli, V. T. John, A. Tripathi, A. Bose, *J. Colloid Interface Sci.*, 2017, **485**, 11-17.
- 182) S. I. Raj, A. Jaiswal, I. Uddin, *RSC. Adv.*, 2019, **9**, 11212-11219.
- 183) T. Smith, M. Irwanto, D. J. Haines, K. P. Ghiggino, D. P. Millar, *Colloid Polym. Sci.*, 1998, **276**, 1032-1037.
- 184) K. Stradford, R. Adhikari, I. Pagonabarraga, J. –C. Desplat, M. E. Cates, *Science*, 2005, **309**, 2198-2201.
- 185) E. M. Herzig, K. A. White, A. B. Schofield, W. C. K. Poon, P. S. Clegg, *Nat. Mater.*, **6**, 966-971.
- 186) M. E. Cates, P. S. Clegg, *Soft Matter*, 2008, **4**, 2132-2138.
- 187) J. A. Witt, D. R. Mumm, A. Mohraz, *Soft Matter*, 2013, **9**, 6773-6780.
- 188) A. Mohraz, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2016, **25**, 89-97.
- 189) P. S. Clegg, J. H. J. Thijssen, *Introduction to bijels, Chapter 1, Soft Matter Series No. 10*, 2020, 1-33.
- Published by The Royal Society of Chemistry.
- 190) 日本化学会 編, “コロイド科学 I. 基礎および分散・吸着”, 東京化学同人, 1995.

業績一覧

論文

- 1) Kohei Abe and Susumu Inasawa, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, **20**, 8935 – 8942.
“A quantitative study of enhanced drying flux from a narrow liquid-air interface of colloidal suspensions during directional drying” (第 2 章の内容)
- 2) Kohei Abe and Susumu Inasawa, *Langmuir*, 2021, **37**, 219 – 229.
“Buckling and drying kinetics of particle-stabilized water droplets fully or partially immersed in an oil layer” (第 4 章の内容)
- 3) Kohei Abe and Susumu Inasawa, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, **632**, 127816.
“Deformation and coalescence of particle-stabilized oil droplets in drying aqueous NaCl solutions” (第 5 章の内容)
- 4) Hayato Miyazaki, Kohei Abe and Susumu Inasawa, *Drying Technology*, 2020, **38**, 385 – 394.
“Packing structures of colloidal silica particles formed by drying condensed suspensions”
- 5) Kohei Abe and Susumu Inasawa, *in preparation*.
“Inhomogeneity in growth rates of a packed film formed by a colloidal suspension dried in a directional cell with a tilted air-liquid interface” (第 3 章の内容)

国際学会発表

- 1) ○Kohei Abe and Susumu Inasawa, “Effects of storage period on buckling modes of particle-stabilized water droplets”, 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress, Sapporo Conveition Center, Hokkaido, Japan, September 2019. (Oral)
- 2) ○Kohei Abe and Susumu Inasawa, “Roles of water wettability of particles on drying of particle-stabilized water droplets immersed in oil”, 11th Asian Coating Workshop, Seoul National University, Seoul, Korea, May 2019. (Poster)
- 3) ○Kohei Abe and Susumu Inasawa, “Enhanced drying flux from a narrow drying interface: A quantitative study of drying flux and film formation kinetics during directional drying of colloidal suspensions”, 19th International Coating Science and Technology Symposium, Long Beach Hilton, California, USA, September 2018. (Poster)

4) ○Kohei Abe and Susumu Inasawa, “Dependence of drying fluxes on the scale of drying interface using colloidal dispersions”, 9th Asian Coating Workshop, Tokyo University of Agriculture and Technology, Tokyo, Japan, May 2017. (Poster)

科学研究費補助金

1) 特別研究員奨励費, 21JP10968, “粒子安定化エマルションの電荷濃度が乾燥起因の油滴合一に及ぼす影響のメカニズム解明”, 2021 – 2022 年度, 1,500 千円.