

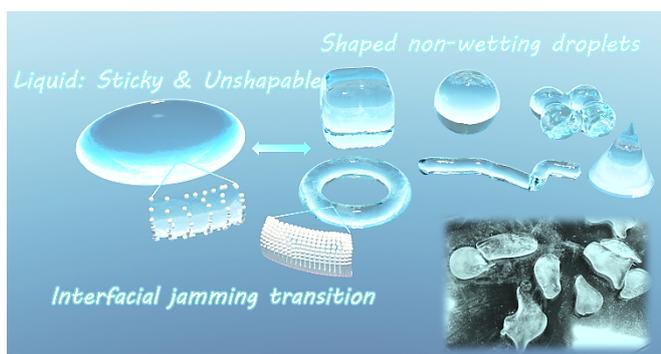
Accounts of Materials & Surface Research

Tuning shape and rheology of droplets by interfacial jamming transition towards adaptive soft materials

Mizuki Tenjimbayashi*

International Center for Materials Nanoarchitectonics (MANA), National Institute for Materials Science (NIMS); Tsukuba, Ibaraki, 305-0044, Japan * Email: TENJIMBAYASHI.Mizuki@nims.go.jp

Giving adaptivity to materials is one of the promising directions in materials science. Applying the jamming concept is effective for materials to have adaptivity. Jamming is a phase transition of granules between fluid-like plasticity or solid-like rigidity that does not rely on temperature changes, as in ordinary materials, but instead is controlled by packing fraction. Here, hydrophobic particles are capillary trapped at the liquid–air interface, and their packing fraction is controlled to induce interfacial jamming. It is found that the shape and rheology of liquid droplets are tunable with the packing behavior of the interfacially adsorbed particles. By controlling the packing density of the hydrophobic particles, the droplets instantly change their macroscopic behavior from a liquid-like wettable state to an elastic solid-state (liquid marble) with tunable shapes. Moreover, owing to the discreteness and reconfigurability of the packed particles, the solid-state droplets keep the surface fluidity different from bulk solid shells. This property may be suitable for smart materials with adaptive mechanical properties. In this paper, the soft material characters and the transition by interfacial jamming, related functions, and the potential developments are explored.



Keywords: Wetting; Jamming; Hydrophobic particles; Liquid marble; Superhydrophobic surface

Mizuki Tenjimbayashi is an independent scientist at International Center for Materials Nanoarchitectonics (WPI-MANA), National Institute for Materials Science (NIMS). He received his Ph.D. degree in 2017 from the School of Integrated Design Engineering, Keio University. He worked as a postdoctoral researcher at NIMS from 2018 to 2019. His research focuses on the design of functional surfaces and interfaces with special wettability. His current interest is the liquid-repellent coating, liquid marble, and liquid-infused surface. His goal is to explore unachieved functional materials by engineering fluidic materials.



アダプティブソフトマテリアルの実現に向けた 界面ジャミング転移による液滴の形状・レオロジー制御

天神林 瑞樹

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 (NIMS)

国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 (WPI-MANA)

1. はじめに

環境に適応して特性を変化させるようなアダプティブ材料の開発は次世代の材料科学の方向性の一つとして注目を集めている。¹⁾ これまでの応答材料は刺激に対して単純な応答性を示し、刺激を除けば元の状態に戻る。アダプティブ材料はこの部分に複雑性をもたらす。ロボットアームの例を考えよう。UFO キャッチャーのようなアーム(閉じる・開くの単純応答)を設計すると、掴む物質の形状変化に“適応”できない。Brownらは掴む物質の形状に適応するアームを開発した。²⁾ このアームは掴むときには柔軟であり、掴む物質の形状に合わせて変形する。変形後は剛直となり、物質を持ち上げることができる。この形状と力学特性の変化にはジャミング転移を利用している。ジャミング転移は粉体において充填密度がある閾値を越えると固体的な挙動、それ以下であれば流体的な挙動を示すというものである。イメージとしてわかりやすいのは袋詰された種である(Figure 1)。袋に多量の粒体を入れ、袋を閉じる。袋に十分隙間がある、つまり密度が低い場合、粒体の移動は阻害されないため、その袋は限りなく小さい応力で変形できる(流体的な挙動)。しかし、袋内を真空にすると、粒体の密度が上がりその動きは制限され、剛直な状態となる(固体的な挙動)。また、真空状態にする前に種の詰める形状を変化させれば様々な形状の剛直物質に変化させることができる。先程のアームもビーズが詰まった柔軟な袋構造を有している。近年 Wangらは、³⁾ 常温で柔軟状態から剛直状態まで細かく力学特性を調整可能な繊維を開発した。これにより、形状を任意に変化させ、その後は剛直にすることで形状を固定するようなプログラマブルな構造材料へ

の応用可能性を示した。この根本原理にもジャミング転移が使われている。温度変化を利用せずに粒体の密度で力学特性を変えられる利点から、ジャミング転移はアダプティブマテリアルの開発において有望な転移現象であると考えられる。

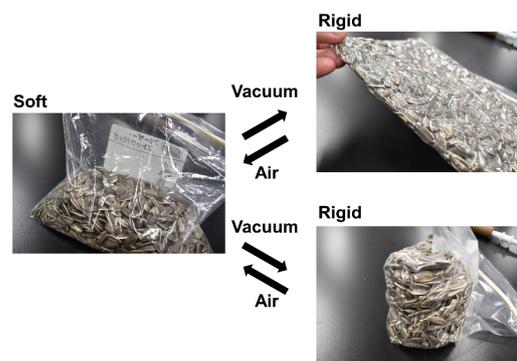


Figure 1. Jamming transition of the granules in a plastic bag.

2. 界面ジャミング転移による液滴の形状制御

液滴に撥液性粒子をまぶすと、液滴表面でナノ粒子がジャミングし、液滴は濡れなくなり、弾性体のような挙動を示す。

このような液滴をリキッドマーブルという。リキッドマーブルは2001年にDavid Quéréらにより報告された。⁴⁾ 内部液滴の種類を変更することで、液滴サイズの流体デバイスやセンサプラットフォーム、細胞培養やマイクロリアクターの容器として応用が期待されている。これらの需要を元に、

被覆する撥液粒子を外部刺激応答する物質に置き換えることで刺激応答性リキッドマールを形成する研究が行われてきた。⁵⁾

しかしながら、リキッドマールの粒子被覆密度が液滴の挙動に及ぼす影響は未解明である。これらの背景から、筆者はリキッドマールの粒子被覆密度変化により気液界面でのジャミング転移を引き起こす着想に至った。そして、液滴のアダプティブマテリアルへの展開を期待した。本報告では、リキッドマールの粒子被覆密度を変化させ、液滴の特性変化を調べた。本研究では、まず撥水粒子を敷き詰めた容器に液滴を滴下し、軽くゆすることでリキッドマールを形成した。この状態では液滴表面は粒子によって高密度で被覆されている。この状態で内部の水滴の体積を増減させることで、相対的に粒子の密度を変化させた (Figure 2)。これにより液滴表面でのジャミング転移を試みた。

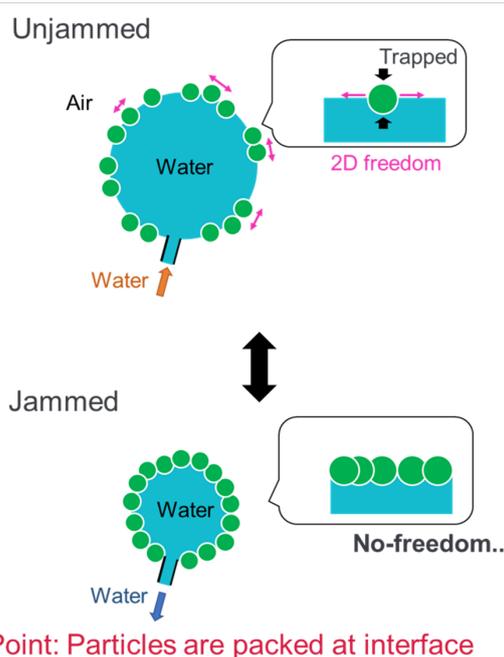


Figure 2. Jamming transition of hydrophobic particles at liquid-air interface.

Figure 3 では、撥水粒子を敷き詰めた容器上で、液滴の体積を増減させた結果、粒子をジャミングさせることで様々な形状に変化する様子が観察された。本来液滴は表面張力により表面積を

最小にするように球状に変形するはずであるが、ジャミングにより変形が制限され、いびつな形状で安定したと考えられる。近年の報告では、大阪工業大学の藤井秀司教授の研究チーム⁶⁾が撥水性の六角形プレートを用いてリキッドマールの形状を制御させることに成功した。また、Liらの研究⁷⁾では粒子のジャミングを制御することで液滴を粘土のように形状変化させることに成功した。これらの研究は界面での粒子の被覆挙動が液滴の形状に大きな役割を示すことを示している。

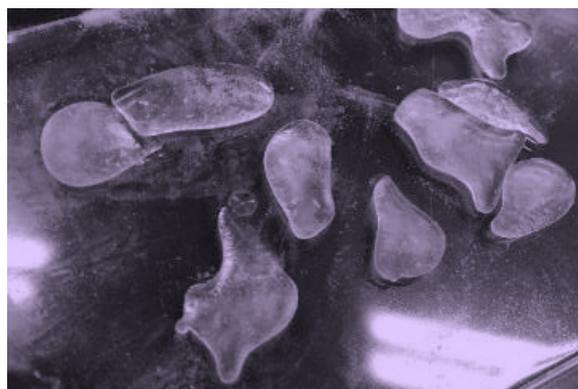


Figure 3. Shaped liquid droplets formed by decreasing the inner liquid volume of the liquid marbles.

3. 液滴の界面ジャミング転移ダイナミクス⁸⁾

粒子の被覆密度が変化すると、液滴の挙動が変化する。Figure 4 では、水滴を疎水性シリカナノ粒子で被覆後に、水滴の体積を増やしていった際の形状変化を観察している。液滴の体積の増加に伴い、粒子の被覆密度が低下する。液滴増加量が一定以上の値を示すと液滴は弾性的挙動から流動的挙動を示すようになり、接触固体基板を濡らす。通常固体状態から液体状態の転移には熱を加える必要があるが(例えば氷から水への相転移)、この界面ジャミング転移は、熱エネルギーを必要とせず粒子の被覆密度の変化により転移する。そのため、常温状態で内部液滴を増やすだけの操作で表面の力学特性を変化できる。

この転移現象を理解するために、高速度カメラ

による底面観察を行い、接触固体基板と液滴界面が、内部液量の増加によりどのように変化するかを観察した(Figure 5)。すると、粒子のクラッキングにより部分的に被覆密度が小さくなり、その隙間から水が漏れ出るような現象が観察された。ここで撥水粒子間から水が漏れ出るときの粒子間距離 D_c は以下で表せる。

$$D_c = \sqrt{(2r \sin \theta_{YWP})^2 + \frac{rk^{-1}}{4}(1 - \cos \theta) - 2r \sin \theta_{YWP}}$$

ここで r は粒子径、 k^{-1} は毛管長、 θ_{YWP} は粒子上での水接触角、 θ は接触固体基板上の水接触角である。粒子間の隙間がこの閾値以上になると、水が隙間から漏れ、液滴は流動性を示す。つまり界面ジャミングの閾値である。

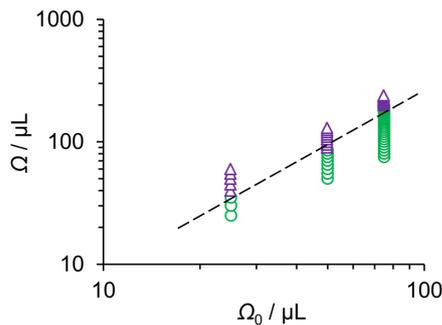
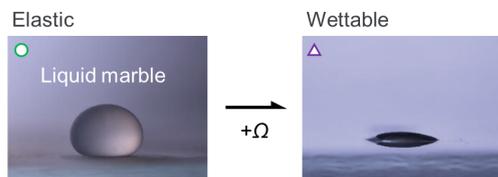


Figure 4. Liquid marble kinetic stability whether it keeps its shape (green circles) or wets the substrate (purple triangles) as a function of initial volume Ω_0 and total volume Ω . Reprinted with permission from Ref. 7. Copyright 2020, WILEY-VCH.

4. 超撥水表面上での可逆的ジャミング転移⁸⁾

水滴の粒子間からの漏れがジャミング転移の閾値であることがわかった。ここで、粉体被覆水滴の接触する固体表面が水の付着しない超撥水性⁸⁾を示す場合を検討した(Figure 6)。すると、粒子被覆密度によらず、液滴は球形状を保ち、弾性的な挙動を示した。底面観察では、液滴の体積変化に応じて比較的均一に粒子の被覆密

度に変化する様子が観察される。つまり、粒子被覆密度が下がることで水面が露出しても、超撥水表面との間で部分的に Cassie 状態を形成し、液滴の形状を維持すると考えられる。そして、液滴の体積を減らし、元の体積に戻すと、再び液滴は粉体に高密度で被覆された。つまり、界面ジャミング転移の可逆性を示した。

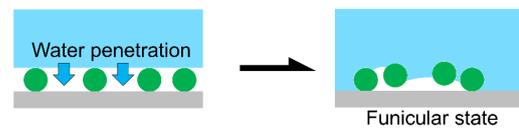
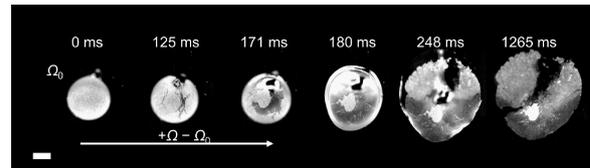


Figure 5. (Top) High-speed bottom-view images of liquid marbles with varying volumes on a glass substrate. (Bottom) Schematic of interfacial wetting transitions. Reproduced with permission from Ref. 7. Copyright 2020, WILEY-VCH.

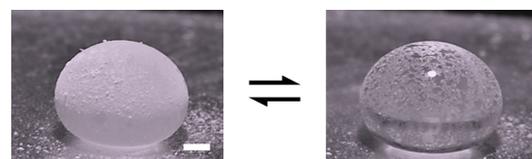
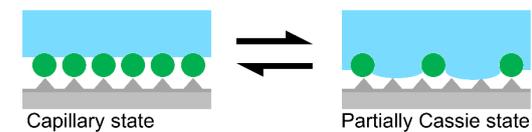
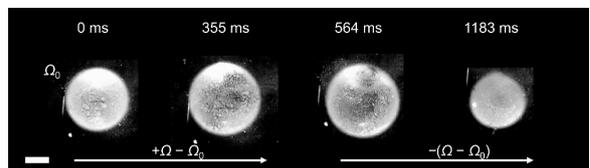


Figure 6. (Top) High-speed bottom-view images of liquid marbles with varying volumes on a superhydrophobic substrate. (Bottom) Schematic of interfacial wetting transitions. Reproduced with permission from Ref. 7. Copyright 2020, WILEY-VCH.

5. 液滴の癒合制御⁹⁾

超撥水表面上では、液滴の粒子被覆密度を自在に調整できることを示した。いずれの被覆状態でも液滴は球形状を保つが、液滴の表面の性質に関しては、界面ジャミング状態では固体的な性質、非ジャミング状態では液体的な性質を示す。この特性を液滴の癒合制御に活用できないかと考えた。Figure 7 では2つの粒子被覆液滴を用意し、ジャミング状態を変化させつつ接触させた。液滴が両方ないし片方ジャミング状態のときは液滴の癒合は観察されなかった。しかし、両方の液滴が非ジャミング状態のときは、液滴同士が癒合し、1つの液滴になることがわかった。つまり液滴の癒合活性を界面ジャミングで制御できるのだ。液滴の癒合制御は、精密合成の要素技術として役立つ可能性がある。

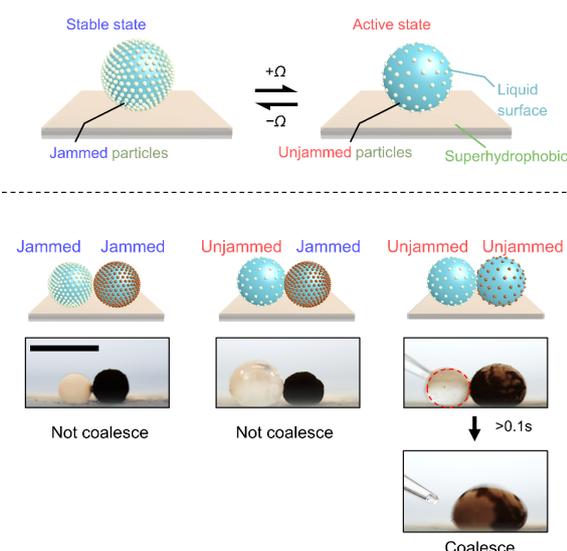


Figure 7. Switch between the stable (jammed) and active (unjammed) states of the droplets in situ by increasing/decreasing the volume of the inner liquid droplet on the superhydrophobic surface. Schematic and photographic images of two droplets with different jamming state combinations in contact with each other on superhydrophobic surfaces. We confirmed whether the two contacting droplets coalesced or not. Scale bar: 5 mm. Reprinted with permission from Ref. 8. Copyright 2021, WILEY-VCH.

6. リキッドマーブルの被覆粒子パターン形成⁹⁾

異なる機能性粒子 A,B により構成されたリキッドマーブルを衝突させて癒合させると、半分が粒子 A、もう半分が粒子 B で被覆された Janus 型のリキッドマーブルが形成される。これはリキッドマーブルを多機能化するための指針の一つである。しかし、衝突による癒合現象は、制御が難しく、リキッドマーブルの表面粒子のパターン形成には課題がある。そこで液滴の癒合制御技術を通じて被覆粒子の精密パターン技術に着手した。粒子被覆液滴の癒合制御は、液滴の初期体積と増加体積の相対量により決定される (Figure 4)。そのため、幅広い液滴サイズを選択でき、さらに癒合方向などもジャミング状態での位置調整により制御可能である。これにより、精密に癒合を繰り返し、任意の粒子パターンを水滴表面に形成することができる (Figure 8)。



Figure 8. Flexible patterning of functional particles on droplet surfaces enabled the design of multi-faced liquid marbles: the 2-faced to 6-faced patterned liquid marbles. Scale bar: 5 mm. Reprinted with permission from Ref. 8. Copyright 2021, WILEY-VCH.

6. おわりに

本研究では液滴表面に粒子を被覆させ、その被覆密度変化によるジャミング転移を引き起こすことで液滴の形状・流動性制御技術を報告した。本分野では液滴の粒子被覆による安定化技術は貴重な薬品の輸送や、化学反応・細胞培養の小型容器、触媒、ガス置換材料として利用できると期待されている¹⁰⁾。図7に示したように

液滴の癒合を制御できれば、例えば2つの液滴に反応性の試薬を入れ、必要なときに癒合させて反応させるといったシステムが可能である。基板への液滴の漏れがないため、不本意な付着損失を抑制できる。

非常にチャレンジングな展望ではあるが、液滴の力学特性や形状を精密に制御できれば、本来形状が決まっていない液体を固体物質のように自在に加工することができ、我々の周りにある固体の物質が液体に置き換わる可能性もゼロではない。近年、液体の表面機能に着目した様々な機能が報告されている。液体膜による高速自己修復性¹¹⁾や、液体自立膜による特異的なフィルター効果¹²⁾、反重力特性¹³⁾などである。本技術では液滴表面を撥水粒子で被覆しているが、粒子層の離散性(粒子間の非連続性)と再構成特性(液滴の変形後も界面での粉体の被覆状態が再生する)から液滴の表面流動性は維持しつつ液滴を濡れなくすることが可能である。そして、弾性固体状態となった液体は界面ジャミング転移により瞬時に表面流動性を発揮し、流動性に起因する固体物質にはない様々な機能を発現する。本技術が、液体をベースとした超機能材料の創出につながると期待している。

7. 謝辞

本研究を推進するにあたり(国研)物質・材料研究機構の内藤昌信グループリーダー、佐光貞樹博士、中村泰之博士には、多分なるご指導とサポートを賜りました。感謝いたします。

また、研究をアシスタントいただいた、藪根牧子氏に深く感謝申し上げます。

最後に本稿執筆の機会を設けていただいた本誌編集委員会に感謝いたします。

参考文献

- 1) A. Walther, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1905111.
- 2) E. Brown, N. Rodenberg, J. Amend, A. Mozeika, E. Steltz, M. R. Zakin, H. Lipson, H.

- M. Jaeger, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, *107*, 18809-18814.
- 3) Y. Wang, L. Li, D. Hofmann, J. E. Andrade, C. Daraio, *Nature* **2021**, *596*, 238-243.
- 4) P. Aussillous and D. Quéré, *Nature* **2001**, *411*, 924-927.
- 5) S. Fujii, S. Yusa, Y. Nakamura, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 7206-7223.
- 6) F. Geyer, Y. Asaumi, D. Vollmer, H.-J. Butt, Y. Nakamura, S. Fujii, *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1808826.
- 7) X. Li, Y. Xue, P. Lv, H. Lin, F. Du, Y. Hu, J. Shen, H. Duan, *Soft Matter* **2016**, *12*, 1655-1662.
- 8) M. Tenjimabayashi, Y. Watanabe, Y. Nakamura, M. Naito, *Adv. Mater. Interfaces* **2020**, *7*, 2000160.
- 9) M. Tenjimabayashi, S. Samitsu, Y. Watanabe, Y. Nakamura, M. Naito, *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2010957.
- 10) J. Saczek, X. Yao, V. Zivkovic, M. Mamlouk, D. Wang, S. S. Pramana, S. Wang, *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2011198.
- 11) T. -S. Wong, S. H. Kang, S. K. Y. Tang, E. J. Smythe, B. D. Hatton, A. Grinthal, J. Aizenberg, *Nature* **2011**, *477*, 443.
- 12) B. B. Stogin, L. Gockowski, H. Feldstein, H. Claire, J. Wang, T. -S. Wong, *Sci. Adv.* **2018**, *4*, aat3276.
- 13) B. Apffel, F. Novkoski, A. Eddi, E. Fort, *Nature* **2020**, *585*, 48.