

Accounts of Materials & Surface Research

Delivery and Release of Materials Based on Liquid Marble Engineering

Syuji Fujii^{1,2*}, Hiroyuki Mayama³

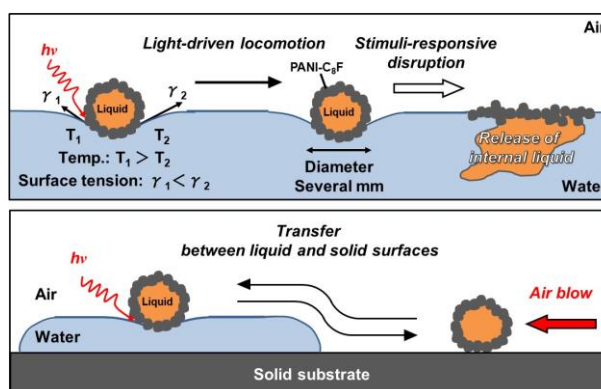
¹Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology
5-16-1 Omiya, Asahi-ku, Osaka, 535-8585, Japan.

²Nanomaterials Microdevices Research Center, Osaka Institute of Technology
5-16-1 Omiya, Asahi-ku, Osaka, 535-8585, Japan.

³Department of Chemistry, Asahikawa Medical University,
2-1-1-1 Midorigaoka-Higashi, Asahikawa 078-8510, Japan.
syuji.fujii@oit.ac.jp

Controlling and powering the locomotion of small objects is a fascinating research topic. Here, it is described how encapsulated liquids, referred to as liquid marbles, can be moved on a water surface by Marangoni flow induced by a simple near-infrared laser or sunlight. Using light as an external stimulus allows for the control of the position, area, timing, direction and velocity of delivery. The liquid marbles can also move over solid surfaces by an air stream and the movement across the interface is reversible. This approach makes it possible to not only transport the materials encapsulated within the liquid marble but also to release them at a specific place and time, as controlled by external stimuli. Furthermore, it is shown that liquid marbles can work as light-driven towing engines to push objects on water surface. Being able to remotely transport and push the small objects by light and control the release of active substances on demand should open up a wide field of conceivable applications.

Keyword: liquid marble, remote control, Marangoni flow, delivery, release



Prof. Syuji Fujii graduated from Kobe University (Ph.D. 2003). His postdoctoral studies were carried out at University of Sussex (UK) from 2003 to 2004 and at University of Sheffield (UK) from 2004 to 2006. He joined Osaka Institute of Technology as a Lecturer in 2006 and was promoted to Associate Professor in 2013 and Professor in 2017. His major research interests focus on synthetic polymer chemistry, design and characterization of polymer-based particles, biomimetics, and particle-stabilized soft dispersed systems including emulsions, foams, liquid marbles and dry liquids.



Prof. Hiroyuki Mayama graduated from Hokkaido University (Ph.D. 1999). His postdoctoral studies were carried out at Kyoto University (JP) from 1999 to 2003. He joined Hokkaido University as an Assistant Professor from 2003 to 2012 and moved to Asahikawa Medical University as an Associate Professor in 2012. His major research interest are wetting phenomena, nonlinear science, biomimetics, fractal science and soft matter physics.



リキッドマーブル工学に基づく 物質運搬・放出システムの構築

藤井秀司^{1,2*}, 眞山博幸³

1 大阪工業大学工学部応用化学科

2 大阪工業大学ナノ材料マイクロデバイス研究センター

3 旭川医科大学化学教室

1. はじめに

ミリメートルからセンチメートルサイズの小物体の運動制御は、マイクロ流路、ソフトロボット、ドラッグデリバリー等の分野で注目されているトピックである[1-4]。小物体の運動を発現させるための駆動力として、化学反応、物質の溶解による表面張力勾配、電場・磁場が利用されている。例えば、過酸化水素の触媒による分解反応、水面上における有機物質の溶解によるマランゴニ対流、電場・磁場の制御により、物体の運動制御を行う研究例が数多く報告されている。これらの研究の最終目標は、非接触で物質を目的の場所へ運搬し、希望するタイミングで小物体内の物質を放出することであるが、これまでに小物体の運搬と物質の放出を同時に制御する方法は確立されていなかった。

本稿では、我々が取り組んできた、リキッドマーブルをキャリアとする、外部刺激による物質運搬および物質放出の制御を行った研究について紹介する[5-9]。

2. リキッドマーブル(LM)

疎水的表面を有する固体粒子が気液界面に吸着することで安定化された液滴はリキッドマーブル (LM) [10-13](気中液滴型分散体) と呼ばれ (Fig. 1a)、内部にカプセル化された液体は、固体基板上に濡れ広がらずに球状の形を保ったまま安定に存在し (Fig. 1b)、基板上を転がったり、液面上に乗ることが知られている。LM は、ミリメートルからセンチメートルの大きさを有しており、重力の影響を受けてい

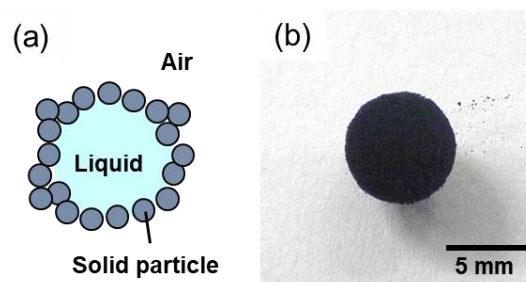


Figure 1. (a) Diagram of liquid marble (LM) and (b) digital image of a polypyrrole (PPy)-stabilized LM placed on glass substrate. Reprinted with permission from Ref. 6. Copyright 2017, Royal Society of Chemistry.

るものの、界面張力の影響を無視することができない大きさの物体である。界面に粒子が吸着していない(粒子が気中に存在する)状態と比べ、界面に粒子が吸着した状態の方が、エネルギー的に安定であるため、粒子は界面自由エネルギーを駆動力として気液界面に吸着する。このように LM は液体を内包したキャリアとして利用可能であり、作製・取り扱いも簡便であるため、近年、物理化学の分野において、LM の物性について精力的に研究されている。さらに最近、LM を微小反応容器として利用し、内部液中で細胞培養[14]、触媒反応[15]、重合反応[16,17]、血液型診断反応[18]を行う研究が報告されている。また、pH [19-21]、温度[22,23]、紫外線[24]等の外部刺激によって崩壊、色の変化[25]が起こるセンサー、粘着剤[26]としても利用可能であることが明らかにされている。

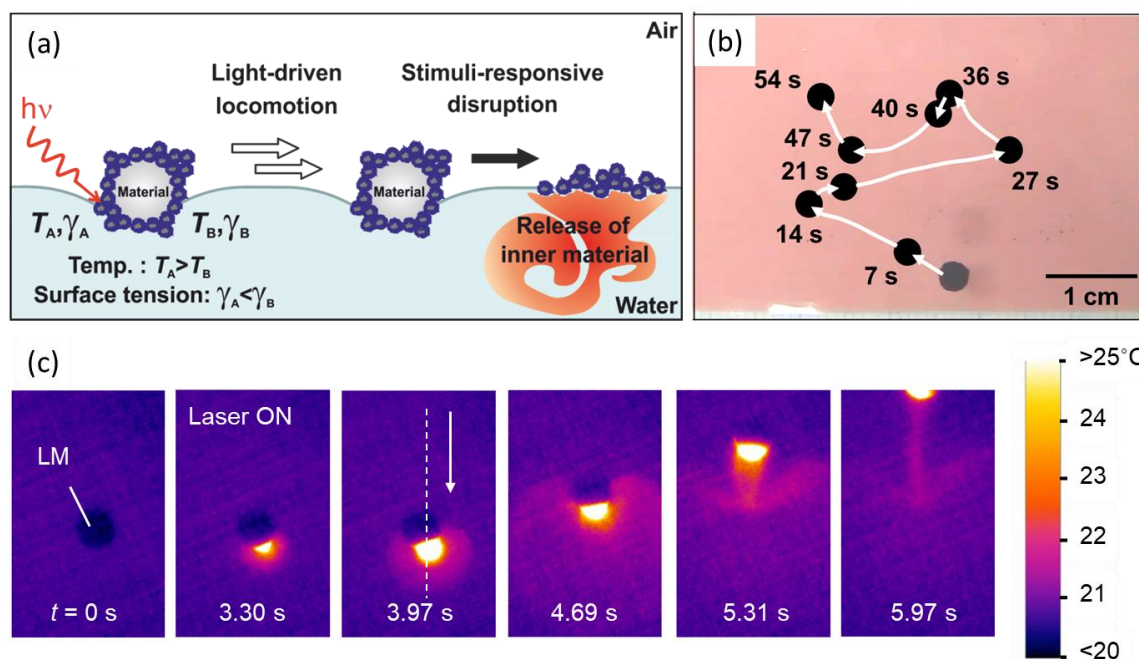


Figure 2. (a) Scheme illustrating the light-driven delivery of material using LM. The LM can be moved on the planar air-water interface and a stimuli-induced disruption of the LM releases its inner material. NIR laser irradiation of LM stabilized with PPy particles converts light into heat, generating a thermal surface tension gradient. This results in locomotion of the LM on the air-water interface. Reprinted with permission from Ref. 5. Copyright 2016, WILEY-VCH. (b) Digital image illustrating NIR laser-driven locomotion of the PPy-stabilized LM on air-water interface. (c) Snapshots of the drift motion of the PPy-stabilized LM observed by thermography. The LM is irradiated in $t=3.30$ - 4.69 s. Reprinted with permission from Ref. 6. Copyright 2017, Royal Society of Chemistry.

3. リキッドマーブルを用いた物質運搬

LM 内部液は、固体微粒子の膜で覆われており、外界から隔離されているため、コンタミネーションが起こりにくい。また、以下に紹介するように気液界面および気固界面において、LM は容易に運動することができるため、物質運搬のキャリアーとして適している。さらに、内部の液相に物質を溶解、分散させることで多様な物質の運搬が可能である。

3-1. 気液界面における運動

LM は、水面上で安定に存在することができる。これは、疎水的表面を有する固体微粒子の層が LM 表面に形成されているため、水面と LM の間に、粒子と空気からなるギャップが形成されるためである。この水面上の LM に送風すると、風に押された LM がスライド運動

を起こす[7]。

また、LM 周辺の水面に温度勾配を形成することで表面張力の勾配を生み出し、これにより作りだされるマランゴニ対流によって LM の運動を発現させることができる。著者らは、光熱変換能を有する高分子材料を LM の安定化剤として利用することで、光の局所照射による温度勾配を誘起し、LM の運動制御に成功している(Fig. 2)。具体的な実験例を以下に示す。まず、LM 表面を覆う固体微粒子(安定化剤)として、近赤外(NIR)光を良好に熱に変換することが知られているポリピロール(PPy)を用いた。この高分子にフッ素系ドーパントをドーピングし疎水化したものを安定化剤として使い、LM を作製した。また光源として NIR レーザー(808 nm, 200 mW)を用いた。固体基板上に置いた LM のレーザー照射時の表面温度変化を、サーモグラフィーを用いて観察を

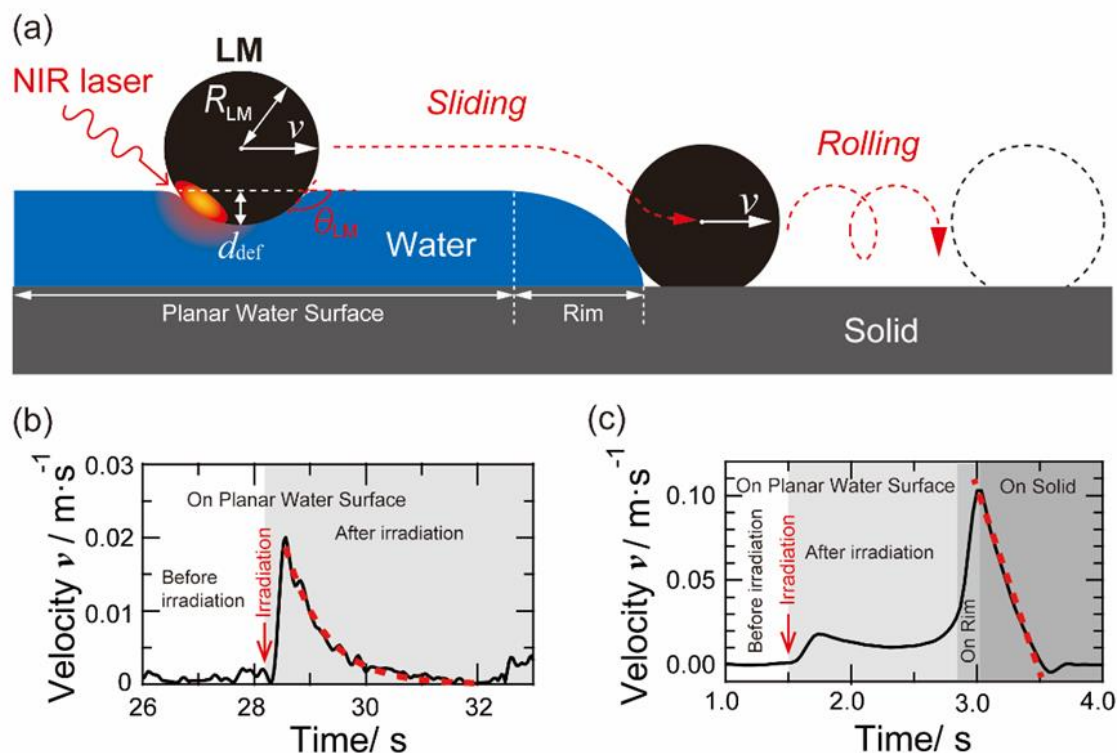


Figure 3. (a) Schematic to identify the dominant factors in the transfer process of the LM from water to solid surfaces. The radius of the LM is R_{LM} , the deflection depth of the LM on the water is d_{def} , and the velocity of the LM is v . (b) shows the time dependence of the velocity and the fitting results (the red dashed curve) for the PPy-stabilized LM on a planar water surface, and (c) shows the PPy-stabilized LM moving from water to a solid and the fitting results (the red dashed line). Reprinted with permission from Ref. 7. Copyright 2017, American Chemical Society.

行った結果、LM の表面温度が 1 秒以内に 150°C 以上まで上昇することを確認した。LM を水面にのせ、水面に対して約 45° の角度でレーザーを照射すると、LM がレーザー照射と同じ方向に滑りながら動くことを確認した(Fig. 2a,b)。LM 表面に NIR レーザーを局所的に照射すると、LM 表面に吸着した PPy の発熱に起因する水面の温度上昇が起こり、LM 周辺場に温度勾配が形成される。温度差が生まれることで水の表面張力勾配が生じ、これによって作りだされたマランゴニ対流(Fig. 2c)によって LM の運動が発現したことが明確に観測された。気液界面における LM のスライド運動の数値解析を行ったところ、以下の式(1)で運動を記述できることが明らかになった(Fig. 3) [5]。

$$m(d^2x/dt^2) = \Delta\gamma w - \zeta v \quad (1)$$

ここで、 m は LM の質量、 x は LM の重心位置、 $\Delta\gamma$ は LM の照射部近傍と反対側での水の表面張力の差、 w はレーザー照射部の幅、 ζ は抵抗係数、 v は LM の速度を表す。式(1)右辺の第一項は表面張力差により生じた駆動力、第二項は速度に比例する抵抗力である。数値解析の結果、レーザー照射に対して、LM は、 $10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ オーダーの速度、 $10^{-1} \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ オーダーの加速度で運動し、数 μN の力が発生していることが明らかになった。PPy 膜厚みを厚くすると、NIR レーザー照射により高い温度上昇が起こり、LM 周辺に形成される温度および表面張力勾配が急になるため、運動速度が高くなることも確認している。また、数値解析により、減衰時間は、 10^{-1} s オーダーと見積もられ、LM の水中に沈んでいる部分の体積が大きいと、減衰時間が短くなり、運動が止まりやすくなることが明らかになった。NIR レーザーのみ

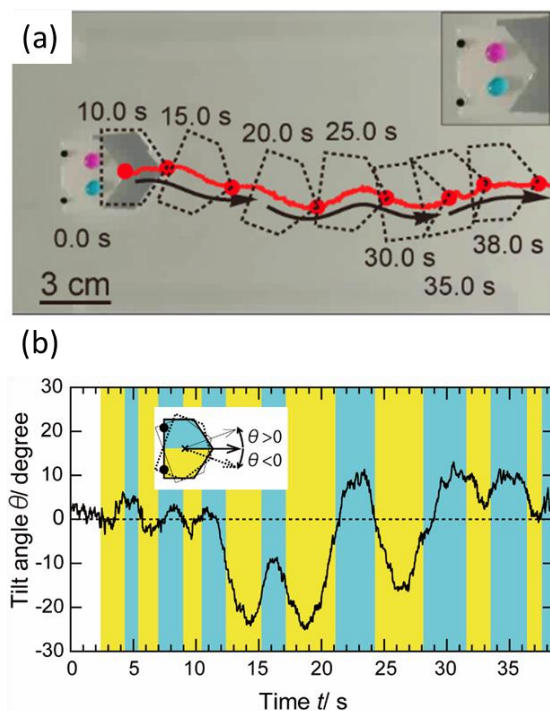


Figure 4. (a) Delivery of materials and objects by the irradiation of LMs with a sunlight. The LMs were readily bound to object (plastic boat) due to lateral capillary force. Inset: magnification of the boat carrying 2×60 μl of dyed water droplets. Using multiple LMs, a non-linear locomotion could be attained. (b) The relationship between the tilt angle of the boat based on the horizontal axis and the time depending on the application of focused sunlight on each LM. Application of sunlight on the left LM (with respect to the traveling direction) made the boat tilt to the right and vice versa. Reprinted with permission from Ref. 5. Copyright 2016, WILEY-VCH.

ならず、虫眼鏡で集光した太陽光を使用しても、LM の運動を誘起することが可能である。さらに、LM を自重の 150 倍以上の重量を有する物体にドッキングし光照射すると、LM が物体を押し動かし、物質運搬のエンジンとして機能することも明らかになっている(Fig. 4)。現行の太陽光発電では、太陽光をソーラーパネルで直流に、さらに直流をインバーターで交

流に変換し、最終的にコンセントから電気を取り出すことで動力を獲得しているが、本研究で開発した物質運搬システムでは、光をシンプルに動力に変換している。この結果は、新規な動力、運搬能力取得法を提案するものである。

3-2. 気固界面における運動

LM は球状であるため、気固界面(固体基板上)を転がして移動させることが可能である。気液界面でのスライド運動とは異なり、気固界面では LM と基板の間に摩擦力が作用するため転がり運動を示す。実際に、白色と黒色で色分けしたヤヌス型 LM に送風すると転がる様子を容易に観察することができる。気固界面における LM の移動距離は、表面凹凸が少ない LM の方が、転がり摩擦が低くなるため長くなる。また、送風の強さや方向を変えることで、運動の距離や運動方向の制御が可能である。気固界面における LM の運動の数値解析を行ったところ、以下の式(2)で LM の転がり運動を記述できることが明らかになった(Fig. 3) [7]。

$$m(d^2x/dt^2) = -2\eta a^3 v_0 / R_{LM}^3 \quad (2)$$

ここで、 η は水の粘性、 a は LM の基板との接触部分(円)の半径、 v_0 は基板に接地したときの LM の速度、 R_{LM} は基板上での LM の半径を表す。ここで、LM は粘性のある液体を内包しているため、剛体ではなく、粘弾性体として振る舞うことを考慮している。回転する際、LM の形状が変化し、その変形の際の内部抵抗(粘性抵抗)にエネルギーが使用されていることが明らかになった。

3-3. 気液界面-気固界面間における運動

気固界面上につくった水膜上に、疎水化した PPy で安定化した LM をのせ、NIR レーザー照射によりスライド運動を発現させると、気液界面から気固界面へ LM が移動することを確認した(Fig. 3,5)。この結果は、レーザー照射によりつくりだされる運動エネルギーと、水

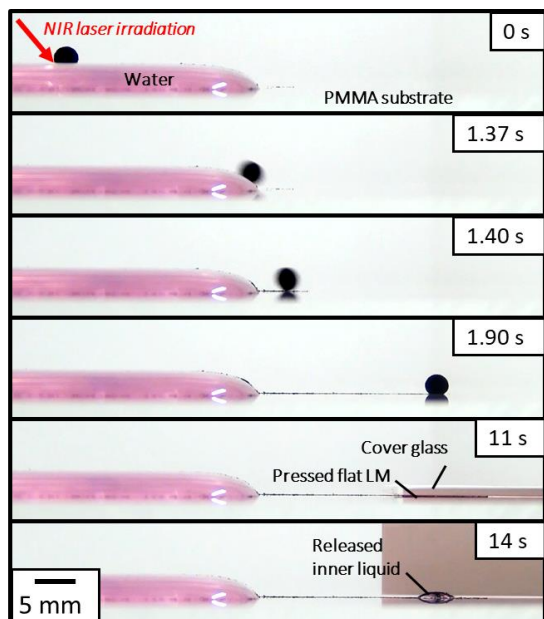


Figure 5. Side view digital photographs illustrating the transfer of the PPy-stabilized LM from the water surface to the PMMA solid surface. The LM was moved on the water on the basis of light-induced Marangoni propulsion. The LM escapes the water meniscus and is transferred to the solid surface. The application of mechanical stress to the LM by using a cover glass disrupts the LM and releases the internal liquid material. Reprinted with permission from Ref. 7. Copyright 2017, American Chemical Society.

膜の厚さ分の位置エネルギーにより LM を気液界面から気固界面に移動させることができることを意味している。さらに、気固界面上の LM に送風して水膜分の位置エネルギーを超えるエネルギーを与えることで、気固界面(固体基板)から気液界面(水面)に LM が移動する(水膜に駆け上る)ことも確認している。

4. リキッドマーブル内部液の放出

LM は、質量の 90%以上(時には 99%)の液体から形成されている。この液体を目的の場所まで LM として運搬したのち、希望するタイミングで LM を壊して内部から

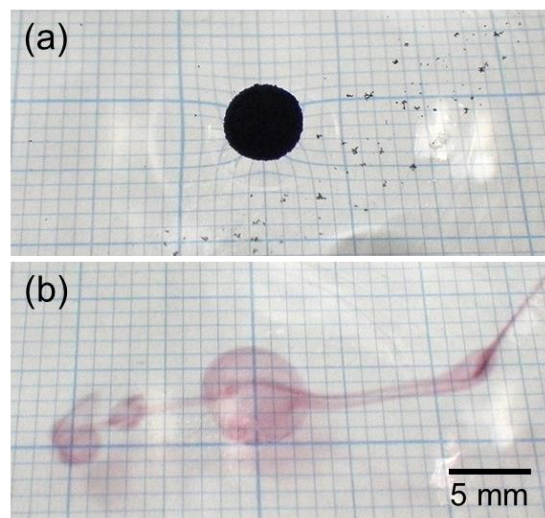


Figure 6. Digital images illustrating on demand disruption of a PPy-stabilized LM on water surface by addition of tetrahydrofuran (THF) to water pool: (a) before and (b) after addition of THF. Dyed water encapsulated in LM diffused into water pool after the disruption. Reprinted with permission from Ref. 6. Copyright 2017, Royal Society of Chemistry.

液体を取り出すことができると、物質運搬・放出技術の確立にむけた重要な 1 つの指針を示すことができる。物質運搬についてはすでに述べたが、物質の放出について我々は以下のような知見を得ている。

水面上に存在する LM 近傍にテトラヒドロフランを添加することで、LM の崩壊に基づく内部液の放出が可能であることを明らかにした (Fig. 6) [6]。テトラヒドロフランは水に比べ低い表面張力を有する液体であり、LM 表面に吸着した PPy 粒子表面を濡らすため、内部液と水面の接触が誘起され、崩壊が起こったと考えられる。また、固体基板上的 LM にアルコール蒸気を吹きかけることで、LM の崩壊に基づく内部液の取り出しが可能であることも確認している。アルコール蒸気の水への吸収および LM 表面の PPy への吸着により、PPy 粒子の水への濡れ性が向上し、LM の崩壊が起こったと考えられる。このような薬品による崩壊だけでなく、機械的に LM に圧縮応

力を加えることでも内部液の放出が可能であることも明らかにしている(Fig. 5) [7]。

5. おわりに

外部刺激による、物質の運搬・放出技術について、著者らが取り組んできた研究を概観した。本研究で開発した光による物質運搬技術は、光熱変換能を有するポリアニリン[8]、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)[9]、カーボンブラック[5]をLM安定化剤として利用することでも実現可能であることを確認しており、カーボンナノチューブ、グラフェン、フラーレン、他の共役系高分子も有効なLM安定化剤として利用できることが期待できる。また、光熱変換を起こす波長をLM安定化剤の分子構造制御によりコントロールすることが可能になると、利用可能な光源の種類が増え、さらにスマートな物質運搬が可能になると期待できる。実験と理論の相乗的な検討により、本研究で述べた新規物質運搬・放出技術の理解と利用が進むと期待している。

6. 謝辞

本研究を推進するにあたり、Max-Planck 高分子研究所 Hans-Jürgen Butt 教授、Doris Vollmer 教授、Michael Kappl 博士、Maxime Paven 博士、大阪工業大学 高分子材料化学領域 中村吉伸教授、学生の皆様に、貴重なコメントを頂き、実験でお世話になった。厚く御礼申し上げたい。本研究は、日本学術振興会 二国間交流事業 共同研究 (JSPS-DAAD)、科学研究費助成事業 基盤研究(B) (JP16H04207)、新学術領域研究 元素ブロック (JP15H00767)、生物規範工学 (JP15H01602)、欧州研究会議 (ERC) advanced grant (340391-SUPRO) の支援を受けた。

参考文献

1) J. Wang, *ACS Nano*, **2009**, 3, 4-9.
 2) T. Mirkovic, N. S. Zacharia, G. D. Scholes, G. A. Ozin, *ACS Nano*, **2010**, 4, 1782-1789

3) D. Yamamoto, A. Shioi, *KONA Powder Particle J.* **2015**, 32, 2-22.
 4) H. Wang, M. Pumera, *Chem. Rev.*, **2015**, 115, 8704-8735.
 5) M. Paven, H. Mayama, T. Sekido, H.-J. Butt, Y. Nakamura, S. Fujii, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, 26, 3199-3206.
 6) H. Kawashima, H. Mayama, Y. Nakamura, S. Fujii, *Polym. Chem.*, **2017**, 8, 2609-2618.
 7) H. Kawashima, M. Paven, H. Mayama, H.-J. Butt, Y. Nakamura, S. Fujii, *ACS Applied Mater. Interf.*, **2017**, 9, 33351-33359.
 8) H. Kawashima, R. Okatani, H. Mayama, Y. Nakamura, S. Fujii, *Polymer*, **2018**, 148, 217-227.
 9) H. Inoue, T. Hirai, H. Hanochi, K. Oyama, H. Mayama, Y. Nakamura, S. Fujii, *Macromolecules*, **2019**, DOI 10.1021/acs.macromol.8b02426
 10) P. Aussillous, D. Quéré, *Proc. R. Soc. A*, **2006**, 462, 973-999.
 11) E. Bormashenko, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2011**, 16, 266-271.
 12) G. McHale, M. I. Newton, *Soft Matter*, **2015**, 11, 2530-2546.
 13) S. Fujii, S. Yusa, Y. Nakamura, *Adv. Funct. Mater.*, **2016**, 26, 7206-7223.
 14) T. Arbatan, A. Al-Abboodi, F. Sarvi, P. P. Y. Chan, W. Shen, *Adv. Health. Mater.*, **2012**, 1, 467-469.
 15) D. Wang, L. Zhu, J.-F. Chen, L. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 10795-10799.
 16) E. Sato, M. Yuri, S. Fujii, T. Nishiyama, Y. Nakamura, H. Horibe, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 17241-17244.
 17) E. Sato, M. Yuri, S. Fujii, T. Nishiyama, Y. Nakamura, H. Horibe, *RSC Adv.*, **2016**, 6, 56475-56481.
 18) T. Arbatan, L. Li, J. Tian, W. Shen, *Adv. Health. Mater.*, **2012**, 1, 80-83.
 19) D. Dupin, S. P. Armes, S. Fujii, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 5386-5387.
 20) S. Fujii, S. Kameyama, D. Dupin, S. P. Armes, M. Suzuki, Y. Nakamura, *Soft Matter*, **2010**, 6, 635-640.
 21) M. Inoue, S. Fujii, Y. Nakamura, Y. Iwasaki, S. Yusa, *Polym. J.*, **2011**, 43, 778-784.
 22) S. Yusa, M. Morihara, K. Nakai, S. Fujii, Y.

- Nakamura, A. Maruyama, N. Shimada,
Polym. J., **2014**, *46*, 145-148.
- 23) K. Nakai, S. Fujii, Y. Nakamura, S. Yusa,
Chem. Lett., **2015**, *44*, 1077-1079.
- 24) K. Nakai, S. Fujii, Y. Nakamura, S. Yusa,
Chem. Lett., **2013**, *42*, 586-588.
- 25) J. Tian, T. Arbatan, X. Li, W. Shen, *Chem.*
Commun., **2010**, *46*, 4734-4736.
- 26) S. Fujii, S. Sawada, S. Nakayama, M.
Kappl, K. Ueno, K. Shitajima, H.-J. Butt, Y.
Nakamura, *Mater. Horiz.*, **2016**, *3*, 47-52.