

平成 22 年 6 月 2 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2006～2009

課題番号：18540403

研究課題名（和文） 大変形を伴う膜の非平衡ダイナミクス

研究課題名（英文） Nonequilibrium dynamics of thin films with large deformations

研究代表者

奥 蘭 透（OKUZONO TOHRU）

東京大学・大学院工学系研究科・特任講師

研究者番号：10314725

研究成果の概要（和文）：高分子溶液の蒸発過程において、表面に形成されるゲル状の膜に関する理論的考察により膜形成の条件を明らかにした。ゲル化に伴う弾性効果を考慮した蒸発速度に対する理論式を導出し、ゲル化により蒸発速度が低下することを説明した。接触線が固定された固体基板上の高分子液滴の乾燥過程を記述するモデルを提案し、乾燥後の膜形状を理論的に予測した。また、複数の液滴の乾燥過程に関する数値シミュレーションを行い、液滴間の干渉効果を議論した。

研究成果の概要（英文）：The condition that a skin phase appears at the free surface of polymer solution in the drying process has been clarified theoretically. A theoretical expression for the evaporation rate including the elastic effect due to gelation has been obtained. A simple model has been proposed which describes drying processes of polymer droplets on a solid substrate. This model enables a theoretical prediction concerning the shape of polymer film deposited after drying. Numerical simulations of multi-droplet systems have been performed. The results show the existence of interference effects among the droplets.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	900,000	0	900,000
2007 年度	700,000	210,000	910,000
2008 年度	700,000	210,000	910,000
2009 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
総計	2,800,000	570,000	3,370,000

研究分野：ソフトマター物理学

科研費の分科・細目：物理学、生物物理・化学物理

キーワード：膜、ソフトマター、非平衡、ダイナミクス

1. 研究開始当初の背景

膜に関する物理的研究、典型的にはベシクルの平衡形態に関する研究は既に多くの研究がなされており、より複雑な系の研究へ向

かう傾向にあった。

一方、溶液の乾燥過程における皮膜形成や乾燥後の堆積物の形態形成が注目されており、多くの実験的研究がなされていた。しか

し、理論的な研究はそれほど多くはなく、しかもコロイド分散系に限られていた。

そこで、非平衡系における膜の形成問題として、高分子溶液の乾燥過程における皮膜形成あるいは基板上の成膜過程にターゲットを絞り、理論的研究を行うことにした。

2. 研究の目的

本研究では、非平衡条件下での膜の形成および変形過程のダイナミクスを理解するために、流体中の膜の運動を記述する一般的な枠組みを構築し、それに基づいた数値モデルの確立を目指す。一般的な流体力学的保存則および構成方程式を基礎として、膜の運動方程式を導く。

具体的な非平衡過程として、応用上重要な高分子溶液の乾燥過程を取り上げ、上記の定式化に基づき、ゲル状皮膜の形成、乾燥後の膜形状に関し理論的考察、数値モデルの構成および数値シミュレーションを行う。また、それらの結果と実験的事実と比較し、現象のメカニズムを明らかにする。

3. 研究の方法

高分子溶液の系に対し、溶媒の蒸発およびゲル化を考慮して、気相、液相における流体力学的な保存則および界面における熱力学的关系式を用い、乾燥過程のダイナミクスを記述する閉じた方程式系を構成する。

上記の系に対し、理論的取り扱いが可能な問題設定をし、理論的な解析を行う。

完全な方程式系による数値シミュレーションを行い、理論解析の結果と比較する。また、可能であれば実験事実と比較する。

これらによって現象の本質およびメカニズムを明らかにする。

4. 研究成果

高分子溶液あるいはコロイド分散系の乾燥過程における溶質の堆積による形態形成の問題は、物理、化学、工学などの分野において、現在、欧米で盛んに研究されている。理論的研究は比較的少なく、我々の研究は様々な実験結果を解釈するための物理的視点を与えるものである。また、この問題はインクジェット印刷技術などの工学的応用の観点からも重要であり、産業界からの期待も大きい。したがって本研究では、応用上の観点も意識し、固体基板上の高分子溶液の溶媒蒸発に伴う膜形成過程のダイナミクスを取り上げ、以下のような研究を行った。

(1) 蒸発が速い場合のスキン層形成のダイナミクスを記述する1次元モデルを提案した。このモデルに基づいた理論解析および数値シミュレーションの結果、スキン層の形成過程は、蒸発速度、拡散係数、および系の特徴的長さによって定義された無次元数（ペクレ

数）によって特徴付けられることが示された。また、ペクレ数、ゲル化濃度、および高分子の初期濃度をパラメータとして、スキン層の形成条件を表す式が得られた。その条件を初期濃度 (ϕ_0) およびペクレ数 (Pe) を軸とする平面上に図示したものが図1である。これらの結果は、基板上の高分子液滴の乾燥過程の実験結果と定性的に一致する。

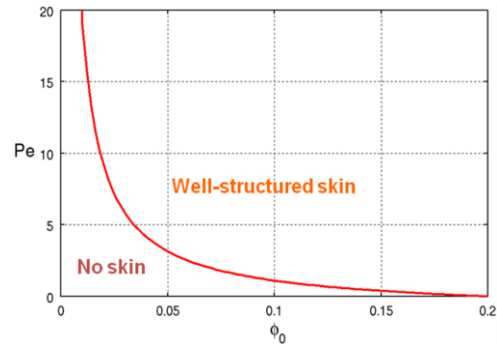


図1: スキンが形成されるための条件を示す図。実線より上の領域でスキンが形成される。

(2) 溶媒の蒸発に伴う自由表面付近のゲル化による弾性効果を考慮した膜形成過程の理論的なモデルを構築し、蒸発速度の理論的な表式を得た。それによれば、自由表面での高分子濃度がゲル化濃度をこえると、蒸発速度が急激に減少することが示される(図2)。このことは、実験的にも示唆されていることである。このモデルでは、蒸発速度と同時に、溶液中の高分子の協同拡散係数の高分子濃度依存性についても知ることができ、ゲル化濃度をこえると協同拡散係数は急激に増加することが示される。

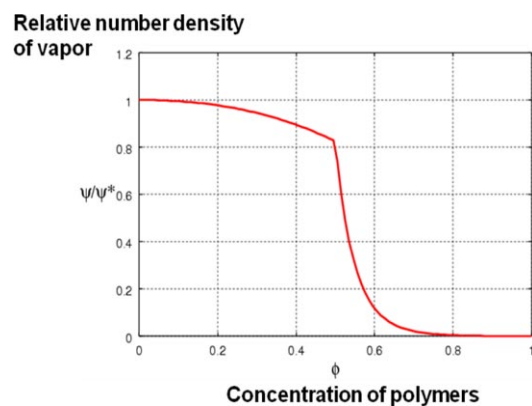


図2: 弾性効果を考慮した場合の相対蒸気濃度の高分子濃度に対する変化。蒸発速度は相対蒸気濃度の1次関数である。

(3) 溶媒の蒸発速度が溶質の拡散速度に比べて遅い場合に、接触線の固定によって誘起される流れ場およびゲル化の影響を考慮して、基板上的薄膜形成に関する研究を行った。この研究では、溶媒と溶質に関する保存則を基礎として、最も遅いモードのみを考慮する（キャピラリー数がゼロの極限に対応する）ことにより流れ場の影響を取り入れ、かつゲル化も考慮した簡単なモデルを構築し、それを理論的に解析することによっておもに以下のような結果を得た。

① 高分子液滴の中央での（自由表面の）高さは時間に線形に減少し、そこでの高分子濃度は高さの逆べきで増加する。

② 乾燥後の膜の形状を決める因子は初期の高さ（体積）および高分子の初期濃度とゲル化濃度の比である。

③ 乾燥後の膜形状は、上記の初期パラメータによっていくつかの形に分かれる（図3）。

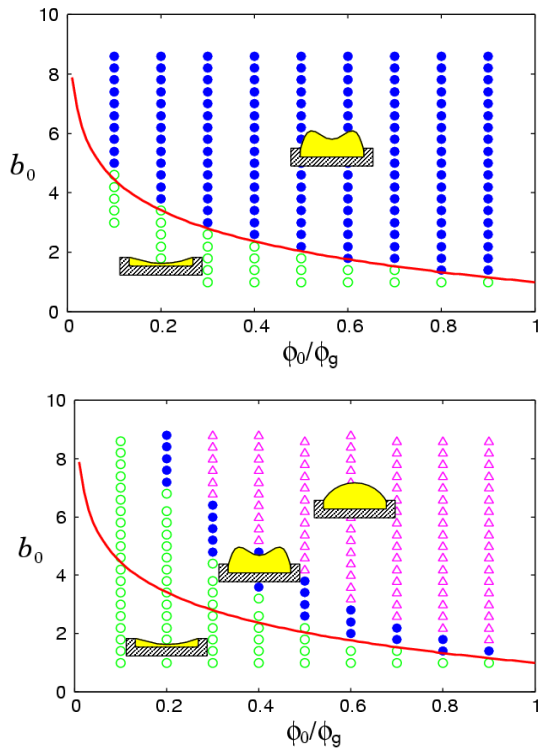


図 3：高分子液滴乾燥後形状の初期パラメータ依存性。 b_0 は液滴の初期高さ、 ϕ_0 、 ϕ_g はそれぞれ初期高分子濃度、ゲル化濃度。上図は拡散効果が無い場合、下図は有限の拡散の場合。シンボルは図中に模式的に表された液滴形状をとるパラメータ値の数値計算結果を示す。実線は拡散効果が無い場合の“谷型”と“二こぶ型”の境界を示す理論曲線である。

④ 高分子濃度の拡散効果は、乾燥後の膜形状の不均一性を抑制する（図3）。

以上の結果は実験で知られている結果と定性的に一致し、乾燥による膜形状の制御に指針を与えるものである。

(4) 固体基板上的の複数の高分子液滴の乾燥過程について、気相における溶媒蒸気の拡散場と液相のダイナミクスが結合したモデルを提案し、数値シミュレーションを行った。この数値モデルでは、気相の溶媒蒸気の拡散に関しては定常近似を行い、各時刻でラプラス方程式を満たす。一方、溶液相では、高分子濃度の移流拡散場に関して潤滑近似を用い、液滴形状と2次元的高分子濃度の時間発展方程式が系のダイナミクスを決定する。これら気相、液相のダイナミクスは気液界面での熱力学的条件によって結合される。また、高分子濃度に依存した粘性係数を用いることによりゲル化の効果を取り入れる。

以上のようなモデルにより数値シミュレーションを行い、以下のような結果を得た。

① 1個の液滴の全蒸発速度は、液滴の接触角の2次関数で良く近似できる。

② 2つの液滴の系の全蒸発速度は液滴間距離 d の増加関数で、 d の逆べきで展開できる。すなわち、2つの液滴が接近するほど乾燥に要する時間は長くなる。

③ 複数の液滴の乾燥過程では、気相でのラプラス場を介した長距離の干渉効果により、乾燥後の形状に非対称性が現れる。

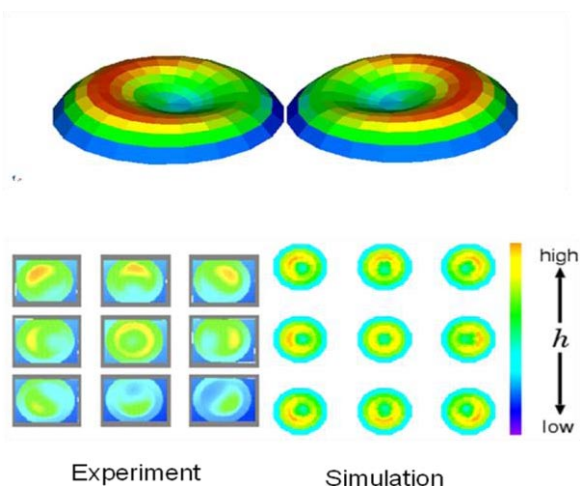


図 4：複数の液滴の乾燥後形状の非対称性。上図は2個の液滴の乾燥後形状、下図は9個の液滴の乾燥後の高さ分布に関する実験（左）とシミュレーション（右）の比較。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① Masaru Kobayashi, Masoto Makino, Tohru Okuzono, and Masao Doi, “Interference Effects in the Drying of Polymer Droplets on Substrate,” Journal of Physical Society of Japan, 79 巻, 044802-1 – 044802-6 頁, 2010 年, 査読有
- ② Tohru Okuzono, Masaru Kobayashi, and Masao Doi, “Final shape of a drying thin film,” Physical Review E, 80 巻, 021603-1 – 021603-11 頁, 2009 年, 査読有
- ③ Tohru Okuzono and Masao. Doi, “Effects of elasticity on drying processes of polymer solutions,” Physical Review E, 77 巻, 030501-1-030501-4 頁, 2008 年, 査読有
- ④ Tohru Okuzono, Kin’ya Ozawa, and Masao Doi, “Simple Model of Skin Formation Caused by Solvent Evaporation in Polymer Solutions,” Physical Review Letters, 97 巻, 136103-1-136103-4 頁, 2006 年, 査読有

[学会発表] (計 14 件)

- ① Tohru Okuzono, “Dynamics of drying polymer films: A model study,” Juelich Soft Matter Days 2009, 2009 年 11 月 11 日, Gustav-Stresemann-Institut, Bonn, Germany
- ② 奥菌透, 「高分子液滴の乾燥現象に関するモデル解析」、日本物理学会 2009 年秋季大会、2009 年 9 月 27 日、熊本大学 (熊本市)
- ③ Tohru Okuzono, “Final shape of drying polymer films,” Juelich Soft Matter Days 2008, 2008 年 11 月 12 日, Bonn, Germany
- ④ 奥菌透, 「高分子薄膜の乾燥ダイナミクス」、日本物理学会 2008 年秋季大会、2008 年 9 月 21 日、盛岡市
- ⑤ Tohru Okuzono, “Dynamics of Drying Processes in Polymer Solutions,” International Soft Matter Conference 2007, 2007 年 10 月 3 日, Aachen, Germany

[図書] (計 1 件)

奥菌透, 他、『インクジェット技術における微小液滴の吐出・衝突・乾燥』、技術情報協会、2009、302-3013

6. 研究組織

(1) 研究代表者

奥菌透 (OKUZONO TOHRU)

東京大学・大学院工学系研究科・特任講師
研究者番号：10314725

(2) 研究分担者 ()

研究者番号：

(3) 連携研究者 ()

研究者番号：