

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：13102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19H02064

研究課題名(和文)棒状分子・粒子分散系流体の塗布により配向した薄い液膜の乾燥挙動と配向状態の関係

研究課題名(英文)Orientation state in drying process of thin liquid film of rod-like molecules/particles suspension oriented by application process

研究代表者

高橋 勉 (Takahashi, Tsutomu)

長岡技術科学大学・工学研究科・教授

研究者番号：20216732

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：光学異方性膜や二次電池の電極など高機能・高性能薄膜を塗布により形成する技術の実用化に向けて、塗布膜の乾燥過程における粒子・分子配向状態の変化の定量的評価、および乾燥過程の体積分率の2次元的な分布状態の変化を可視化する方法を検討した。棒状の分子・粒子を含む溶液・懸濁液の塗布膜の乾燥過程に対しては高速偏光イメージングカメラにより配向により誘起される複屈折の2次元分布を可視化し、乾燥までの過渡的变化を明らかにした。また、ナノ粒子分散系流体の塗布膜に対して体積分率の時間的变化を画像として評価する技術を開発し、乾燥過程における亀裂の発生過程を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

二次電池や高機能光学フィルムの高性能化と高機能化を行い、かつ安価に安定して大量生産を可能とする手法として機能性を有する微粒子や分子を含む溶液を精密塗布し、分子配向膜を形成する技術が求められている。本研究ではこれまで困難であった塗布後の液膜の乾燥過程における分子の配向状態や体積分率の時間的・空間的な変化を画像(動画)により明確に定量化できる技術を提案したもので、コーティング、塗装、高機能薄膜形成など様々な産業分野に対して重要な情報を与える実験手法となる。体積分率分布の評価方法はケンブリッジ大学・ラウス教授のアドバイスを含めて共著で国際誌に掲載され、学術的にも高評価を得た。

研究成果の概要(英文)：We investigated methods for quantitative evaluation of changes in the orientation of particles and molecules during the drying process of coated films and for visualization of changes in the two-dimensional distribution of volume fractions during the drying process, with a view to practical application of technology for forming high-performance and high-performance thin films such as optically anisotropic films and electrodes for secondary batteries by coating. The two-dimensional distribution of birefringence induced by orientation was visualized by a high-speed polarized light imaging camera during the drying process of coated films of solutions and suspensions containing rod-shaped molecules and particles, and the transient changes during the drying process were clarified. For nanoparticle dispersion fluid films, we developed a technique to evaluate the temporal change in volume fraction as an image, and clarified the process of crack initiation during the drying process.

研究分野：流体力学

キーワード：塗布 乾燥 複屈折 流動配向 液晶 粒子分散系流体

1. 研究開始当初の背景

乳濁液や懸濁液などの複雑流体の塗布・乾燥は化粧品や医薬品のクリーム、印刷・コーティング、インクジェットによる印刷や3D造形などに関係し、塗布膜の機能性や付加価値を高めるために新素材の開発や塗布方法の改善が行われている。しかし、複雑流体の塗布・乾燥の力学はかなりの部分が未解明である。

複雑流体の表面物性、ぬれ性、乾燥挙動についての本格的な研究の歴史は浅く、コーヒーの液滴の乾燥で生じるリング状のシミ「コーヒーリング現象」も1997年のR.D.Deeganによる報告でようやく科学的な説明がなされた。リング状のシミは液膜と壁面および空気の三相界面近傍の毛管流による内部粒子の移動現象の結果であった。液膜の乾燥は気液界面からの1次元的な蒸発と気液固三相界面(drying-front: 乾燥線)近傍からの乾燥の2つがあり、溶液の濃度や溶媒の物性などにより支配的な乾燥過程が異なる。乾燥線の発現と粒子凝集のプロセスについては1965年にSheetzらが報告を行っているが、Deeganの報告まで理論的解明がなされず、1998年にRouthらによりR-R modelの構築を起点として2001年にはSalamancaらにより乾燥線に向かって内部粒子が移動し乾燥線近傍で最密充填を構築することが示された。2013年に同じくRouthらにより乾燥線の発生と内部粒子の移動についてまとめた報告がなされた。

上記のように、現在のコロイド系粒子分散液の乾燥に対する科学は球形の粒子の乾燥に伴う凝集を対象としている。球状粒子のみに対しても未解明な問題が多い中、本研究では棒状の分子・粒子の配向による機能性薄膜形成を目指している。棒状の粒子・分子は流動方向に長軸をそろえる性質、すなわち流動配向性がある。ネマチック液晶の流動配向に関しては多数の報告があり、分子・繊維の流動配向と粘度の変化については本申請者らのこれまでの研究報告がある。しかし、乾燥過程、特に乾燥線の移動を伴うdirectional-dryingにおける分散媒や粒子の移動において配向状態が受ける影響に関しては、液晶と粒子分散系流体のいずれにおいても全く報告例がない。塗布による粒子・分子配向膜の形成は学問上も産業上も重要な課題であり、乾燥過程における乾燥線と配向秩序度の関係は極めて興味深い研究課題である。

2. 研究の目的

本研究は複雑流体の液膜の乾燥過程における分散粒子の挙動を明らかにするために必要な計測技術の構築と配向性の粒子・分子の乾燥過程での挙動を実験的、理論的に解明することを目的とする。高い配向状態を有する機能性の薄膜を形成する技術の実現に寄与するもので、液晶ディスプレイ用の光学フィルムや2次電池の高機能化、高性能化、低価格化を可能とする。

本申請者らは塗布過程における粒子あるいは分子の配向状態の変化を光学異方性から定量的に評価する技術を開発し、塗布による配向膜形成の初期段階について多くの知見を得た。塗布においてはマルチドメインを形成するネマチック相の液晶性色素は塗布器によるせん断流動化でドメイン融合が促進され配向状態が向上し、さらに塗布器流出直後のメニスカス領域での自由表面形成に伴う平面伸張流動により配向状態がさらに向上することを見いだした。これらの解明にあたり、液膜表面の反射光による高速エリプソメトリ技術を開発し、液膜表面における配向状態の時間的変化を明らかにする技術を開発した。さらに、棒状粒子の配向秩序度と粘度の関係を定量的に明らかにし、粒子分散系流体の流動において配向秩序度を考慮に入れた流動解析のための重要な知見を示すことができた。

これらは、本申請者が構築してきた流動配向と粘度測定の関連性を測定する技術や光学異方性の高速測定技術など独自の計測技術の成果である。本申請課題においては、これらの技術に加えて液膜の乾燥状態、特にdirectional-dryingにおける乾燥線の進行を動画として撮影する技術や光学異方性の二次元的分布の時間的変化を定量化する技術、さらには分散媒の蒸発による二次元的な濃度の変化を求める技術を新規に開発する。

3. 研究の方法

(1) 塗布・乾燥過程の概略

試料の塗布はドクターブレード方式を採用し、一定速度で移動するガラス基板と固定されたアプリケーションタにより所定の膜厚の液膜を作成する。Fig. 1に薄膜形成までの工程を示す。過程①においてガラス基板上に滴下された塗布試料に対して基板の未塗布領域が進行し最初の接触が発生する。過程②において試料はアプリケーションタ塗布面の狭い間隙部に向かって流動する。この領域では平面伸張変形が支配的な流れ場となる。過程③で示されるアプリケーションタとガラス基板の間隙におけるせん断流動によって、会合体のドメイン融合とアライニングが誘起される。過程④のアプリケーションタ出口に

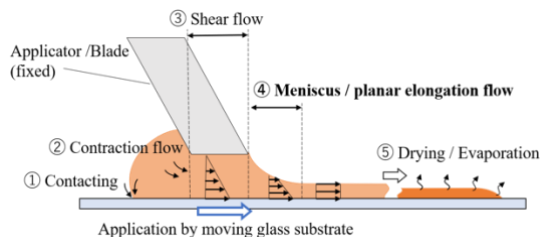


Fig.1 Pattern diagram of application process.

おける平面伸張流動によって配向が向上し、乾燥することによって液膜が固定化される。本実験で形成される塗布膜では、膜先端に薄い領域が形成される。この領域は④におけるアプリケーション後端から自由表面が形成される過程で、液膜表面近傍に強い平面伸張流動が作用することによって形成される。当領域は塗布膜の大部分とは異なる性質を示す。膜形成工程において、間隙の大きさはせん断速度や乾燥までにかかる時間に対して、塗布速度は伸張速度に対して影響を与える。そのためそれらの条件は先端部を含む膜全体に大きく影響を与える。過程⑤は塗布により塗り広げられガラス基板に対して静置した液膜が乾燥する過程である。塗布膜の乾燥は液膜の周辺部から離れた位置における気液界面からの1次元な揮発作用と周辺部における気液固三相界面の乾燥、すなわちdirectional-dryingの2つの過程がある。このため塗布膜の乾燥過程を正しく理解するためには塗布膜の局所的な変化に注目するだけでは不足であり、2次元な乾燥状態の時系列の変化を定量的に求める必要がある。

(2) 配向性試料の塗布・乾燥過程における複屈折分布の観察手法

同時刻における塗布膜先端部とそれ以外の領域の乾燥過程の変化の差異を同時に観察するための装置を Fig. 2 に示す。剛直な棒状会合体である色素溶液をネマチック液晶状態で試料として使用する。静置時にはドメイン構造を形成し平均的にはランダムな方向を持つ会合体に対し、塗布過程 (Fig. 1 における過程③) でせん断を与えることでドメインの融合を促しモノドメインに近い状態とする。さらに、流動配向を誘起して会合体が塗布方向にそろった配向膜を形成する。配向膜は複屈折性を有するため、複屈折の変化を計測することで配向状態を把握できる。従来の複屈折測定装置はレーザー光を用いた空間上の1点に対する測定を行うものであった。本研究では偏光高速度イメージング装置を用いて、膜先端部との境界を観察し、間隙の大きさと塗布速度を変化させたときの影響について評価する。

実験装置の概略を Fig. 2 に示す。ガラス基板との間に間隙 (2, 10 μ m) を有するアプリケーションを固定し、下部のガラス基板を一定速度で平行移動させることにより塗布膜を形成する。ガラス基板下方から白色光源が照射され円偏光板を通過した後、上方に設置された偏光高速度イメージング装置 (PHOTRON 製, CRYSTA PI-5WP) にて膜が撮影される。イメージング装置にはレンズ (Leica 製) を取り付けた。膜形成のための試料滴下量は 3 μ L とし、アプリケーションには塗布面に続く壁面を鋭角にしたエッジ型のものを用いた。塗布条件の変更方法として本実験では、それぞれの間隙に対して塗布速度が 2, 4, 6, 8, 10, 12mm/s の条件で実験を行った。

試料としてクロモニック液晶である Sunset Yellow FCF 36wt%水溶液を用いた。室温下でネマチック液晶相を示すように濃度を調整している。

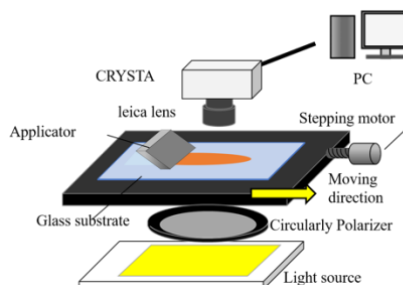


Fig.2 Experimental apparatus for high-speed birefringence distribution in drying process.

(3) 乾燥過程における塗布膜の体積分率の二次元的変化の定量観察

乾燥過程において体積分率は過渡的な変化を定量的に把握する方法として分散液に赤色色素を添加し、デジタルカメラにより撮影された画像の RGB 値の空間的・時間的変化から体積分率分布の時系列変化を測定する方法を提案する。この方法では通常のデジタルカメラ用マクロレンズによる 10mm 平方の領域以上のマクロ的な撮影と光学顕微鏡などを用いた数十 μ m 平方の高倍率撮影による測定が可能である。

本方法で計測される RGB の値は体積分率と色素濃度によって変化する。色素濃度を考慮することにより、体積分率の変化をより詳細に知ることができる。乾燥による体積分率分布の変化を測定し、クラック発生との関連性を検討する。液膜を透過する光の強度から体積分率を測定する。図 1 に示すように液膜下方から白色光源を照射し、上方にデジタルカメラ (Sony α -9) もしくは対物レンズを取り付けたマイクロスコプ (KEYENCE VW-660C) を設置し液膜を撮影する。デジタルカメラにはマクロレンズ (Sony FE50mm F2.8)、超マクロレンズ (LAOWA 2.5-5x) を取り付ける。照射した光は 3 波長マルチバンドパスフィルターを通過させる。本実験では画像の RGB 値を用いるため、当フィルターを使用することで 3 波長以外のノイズを取り除き実験の高精度化を図る。粒子径が小さいため光散乱は発生しない。体積分率・色素濃度を変化させた分散液 20 μ L を 15mm 四方の検査領域に滴下し塗り広げた後撮影する。撮影範囲は 15mm \times 15mm (マクロレンズ)、6.3mm \times 6.3mm (超マクロレンズ)、0.48mm \times 0.64mm (マイクロスコプ) である。

試料として粒子径 12nm の粒子を懸濁した液 (Ludox Silica HS-40, Sigma Aldrich) を用い

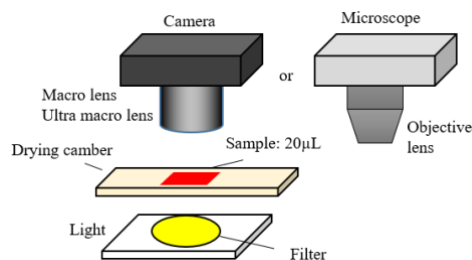


Fig.3 Experimental apparatus for volume fraction distribution of dispersion wet film in drying process.

る。懸濁液の体積分率は初期状態で 22vol%であるが、所定量の水を添加することで体積分率 ϕ を調整し、 $\phi=0, 1, 5, 10, 15, 20, 22\text{vol}\%$ の分散液を作製する。それぞれの分散媒（水）に対して、色素濃度を特定の質量分率 c で添加した。 $c=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1\text{wt}\%$ とした。

4. 研究成果

(1) 配向性試料の塗布・乾燥過程における複屈折分布の観察

Fig. 4 に間隙が $10\mu\text{m}$ で塗布速度が 12mm/s における塗布終了直後(a), その 3 秒後(b), 乾燥後(c)の位相差分布 (左図) と主軸方位分布 (右図) を示す。塗布終了直後から 3 秒後に膜先端部の広い領域で位相差が 200nm 程度の高い値を示していることが分かる。その後乾燥が進行することにより高い位相差を示した領域でも 130nm 程度の位相差になる。この現象は間隙と塗布速度を変更した際にも同様に起きる。しかし間隙を狭くした場合や、塗布速度を遅くした場合には位相差が高くなる領域の面積が小さくなる。主軸方位分布において、本実験の構成では塗布方向に完全に配向すると 145° を示すようになっている。膜内部では塗布終了直後から乾燥後まで塗布方向に配向している。一方で膜先端部では塗布終了直後に様々な方向を示すが、乾燥が進行すると塗布方向に配向するようになる。しかし乾燥が終了しても膜内部と同様の配向状態を示すわけではない。また位相差が高くなる時に塗布方向に配向しているわけではないため、位相差が高くなる現象の要因は配向状態だけではないことが分かる。

Fig. 5 に示すような膜先端との境界線から両側 0.1mm の 2 点での、塗布速度を変えた際の時間経過による位相差変化について、Fig. 5 で示す Position1 の結果を Fig. 6 に、Position2 の結果を Fig. 7 に示す。境界線は位相差画像から判断した。Position1 では間隙・塗布速度によらず位相差値が一度上昇した後、下降して一定値になる様子が見て取れる。塗布速度が上昇するとそれに伴い、ピークの位相差値も上昇する。間隙が $2\mu\text{m}$ の時には乾燥後に同程度の位相差値を示すのに対して、間隙が $10\mu\text{m}$ の時には塗布速度の変化により乾燥後の値に大きな差がみられる。一方 Position2 では一度低い値を示した後、上昇して一定値になる様子を示す。またどちらの間隙でも塗布速度による位相差値の違いはそれほど見られない。間隙が $2\mu\text{m}$ の場合は低い位相差値を示す時間が長くなり、ばらつきが少なくなる。測定位置によらず、間隙の大きさが時間経過による位相差変化に影響を与えることから、塗布膜形成にはせん断領域が大きく関連する。しかし Fig. 5 と Fig. 6 に示す結果を比較すると、同一膜において膜先端部と他領域は形成メカニズムが異なると考えられる。塗布速度が位相差変化に大きな影響を与えることから、膜先端部はそれ以外の領域に比べ、塗布工程における伸張作用の影響を大きく受けることが明らかとなった。

(2) 乾燥過程における塗布膜の体積分率の二次元的変化の定量観察

Fig. 3 の装置を用いて予備実験として体積分率・色素濃度を変化させた分散液膜を撮影し、解析ソフト ImageJ にて画像の RGB 値を定量化する。乾燥過程においては、液膜厚さが変化するため膜厚の影響を除く必要がある。ある厚さ d の膜を光が通過するとき透過光強度は Lambert-Beer の法則で表される。

$$\ln\left(\frac{I_d}{I_0}\right) = -\tau d = -\frac{4\pi\kappa}{\lambda} d \quad (1)$$

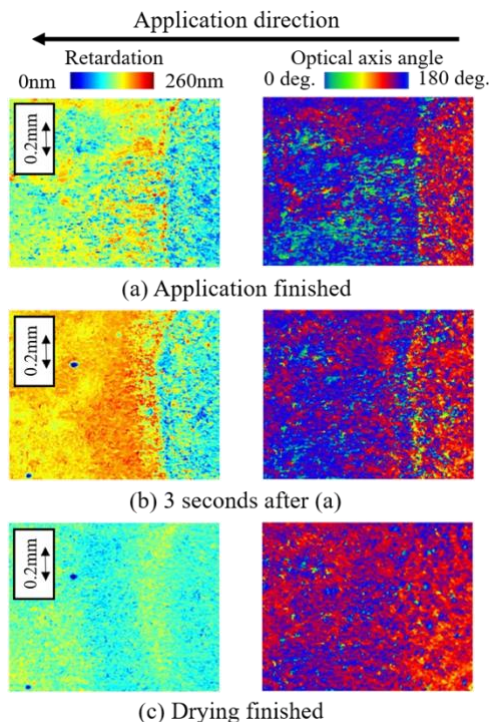


Fig.4 Distribution of retardation and optical axis angle around boundary with thin film flow-front.

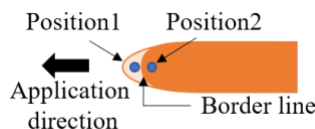


Fig.5 Schematic diagram of measurement position.

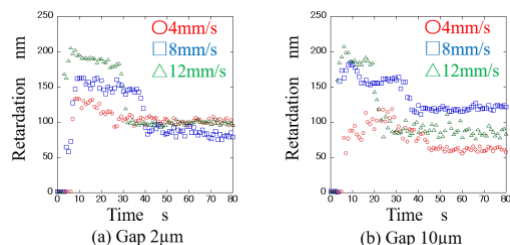


Fig.6 Time-dependent retardation at position1.

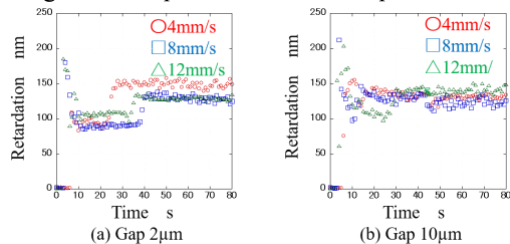


Fig.7 Time-dependent retardation at position2.

ここで I_0 は入射光強度, I_d は透過光強度, τ は光の波長 λ と膜の物性値である消衰係数 κ によって決定される値であり, 消衰係数 κ は体積分率 ϕ と色素濃度 c の関数である. I_d は液膜を通過した際の光, I_0 は液膜が存在しないときの光となる. 異なる波長 λ_1, λ_2 の 2 種類の光が膜を透過するとき式(1)は以下ようになる.

$$\ln\left(\frac{I_d|_{\lambda_1}}{I_0|_{\lambda_1}}\right) = -\tau|_{\lambda_1} d = f(\phi, c)|_{\lambda_1} d \quad (2-1)$$

$$\ln\left(\frac{I_d|_{\lambda_2}}{I_0|_{\lambda_2}}\right) = -\tau|_{\lambda_2} d = f(\phi, c)|_{\lambda_2} d \quad (2-2)$$

式(2-1)を式(2-2)で除すことによって膜厚の影響を無視できる. 異なる波長の光として本実験では白色光の RGB 値を参照することで対応する. 添加色素を赤色とすることで, R 値の透過率が常にほとんど 100%であると仮定する. ここで $I_d|_{\lambda_1}, I_0|_{\lambda_1}$ を Blue 値, $I_d|_{\lambda_2}, I_0|_{\lambda_2}$ を Green 値として式(3)のように変換する.

$$\frac{\ln\left(\frac{I_d|_{Blue}}{I_0|_{Blue}}\right)}{\ln\left(\frac{I_d|_{Green}}{I_0|_{Green}}\right)} = \frac{\tau|_{Blue}}{\tau|_{Green}} = \frac{f(\phi, c)|_{Blue}}{f(\phi, c)|_{Green}} \quad (3)$$

既知の体積分率と色素濃度の分散液に対して透過率の比を求める. 透過率の比が上昇することは, 体積分率の上昇または色素濃度の低下を表すこととなり, これらのデータを校正値として使用することで実験中の液膜のカラー画像から体積分率を評価することができる.

撮影された液膜の実画像より校正式を用いて体積分率分布を求める. 体積分率分布はグラフ作成ソフト gnuplot を使用して表示する. 試料として体積分率が 22vol%, 色素濃度が 0.2wt% のものを使用し, 液膜を形成した直後の様子を Fig. 8 に, 乾燥が進行した 360 秒後の画像を Fig. 9 に示す. 各図の (a) は撮影された実画像を, (b) は計算された体積分率分布を表し, (b) の右上のカラーバーは体積分率の指標を示す. 乾燥はすべて液膜の外周部から生じた. 液膜作成直後から分布が存在する. 乾燥が進行し drying front

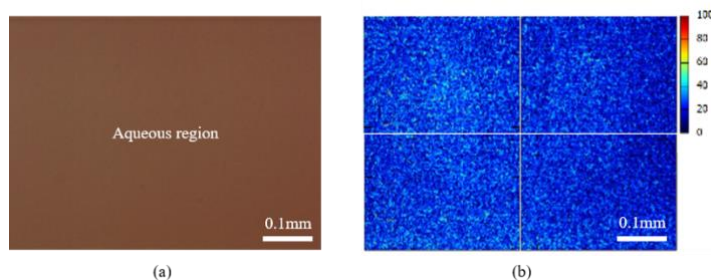


Fig.8 Real image(a) and volume fraction distribution(b) after application.

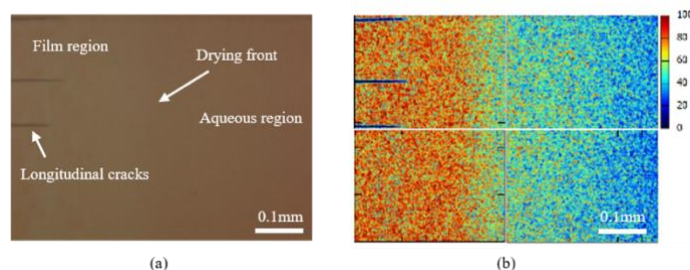


Fig.9 Real image(a) and volume fraction distribution(b) at 360 seconds after Fig.8.

が現れると drying front に向かい体積分率が上昇し境界付近で 70%程度を示す. 分散粒子は drying front に向かって移動し, 最密充填構造を示すことが明らかとなっており, 本実験で示されている体積分率の値は妥当性があるといえる. 実画像で drying front はそれほどはっきり観察できないが, 体積分率分布にすると差異が確認しやすい. 体積分率が 70%を超えた領域でクラックが発生し始める. クラックは drying front の前進 (写真に左から右方向) に伴い進展する. クラックの進展と体積分率分布の関係について明確な画像で観察することができた. これらの成果はスラリーのコーティングや塗装における乾燥過程での膜厚の均一性や均質性の工場に対して実験的に検証できる手法を提供したものと見える.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kota Hatakeyama, Kanji Tanaka, Tsutomu Takahashi, Shiro Wakaki, and Alexander F. Routh	4. 巻 648
2. 論文標題 Measurement of volume fraction distribution imaging by digital camera on colloidal dispersion film during drying	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects	6. 最初と最後の頁 126263
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.colsurfa.2022.129263	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 田中幹二, 畠山幸太, 佐藤靖徳, 高橋勉
2. 発表標題 一方向乾燥セルにおけるコロイド懸濁液の体積分率分布の測定
3. 学会等名 第70回レオロジー討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 畠山幸太, 高橋勉
2. 発表標題 コロイド液塗布膜の乾燥過程における亀裂発生の観察
3. 学会等名 日本機械学会2021年度年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kota Hatakeyama, Tsutomu Takahashi
2. 発表標題 Observation of cracks in colloidal suspension films using the volume fraction distribution measurements
3. 学会等名 The 6th International Conference on "Science of Technology Innovatio (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 遠藤浩毅, 杉原幸信, 佐藤靖徳, 高橋勉
2. 発表標題 周期的な流動反転を伴うせん断流中の繊維懸濁液の 繊維配向と粘度の関係
3. 学会等名 第69回レオロジー討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 遠藤 浩毅, 高橋 勉
2. 発表標題 繊維懸濁液のせん断流動における配向状態を考慮した構成方程式の適用
3. 学会等名 日本機械学会第98期流体工学部門講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 遠藤浩毅, 八友大知, 杉原幸信, 高橋 勉
2. 発表標題 繊維懸濁液の配向状態を考慮した構成方程式に対する実験的実証
3. 学会等名 第68回レオロジー討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 畠山幸太, 若木志郎, 高橋 勉
2. 発表標題 コロイド懸濁液膜の乾燥過程で形成される堆積中のき裂形成に及ぼす体積分率の影響
3. 学会等名 第68回レオロジー討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 畠山幸太, 高橋 勉, 伊藤雅利, 大沼隼志
2. 発表標題 液晶性色素の薄膜における配向に及ぼす塗布・乾燥条件の影響
3. 学会等名 第67回レオロジー討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 八友大知, 高橋 勉
2. 発表標題 繊維懸濁液の動的粘弾性と繊維配向の相関に関する検討
3. 学会等名 第67回レオロジー討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 畠山幸太, 高橋 勉, 若木志郎
2. 発表標題 コロイド粒子分散液膜の乾燥過程における体積分率分布の測定
3. 学会等名 日本機械学会第 97 期流体工学部門講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 八友大知, 杉原幸信, 高橋勉
2. 発表標題 繊維懸濁液における繊維配向が動的粘弾性に及ぼす影響
3. 学会等名 日本機械学会北陸信越支部 第59期総会・講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
英国	ケンブリッジ大学			