

令和 2 年 6 月 21 日現在

機関番号：13102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16H04266

研究課題名(和文) 棒状あるいは平板状粒子・分子を含む複雑流体の塗布による配向膜形成技術の開発

研究課題名(英文) Development of technique of rod-like or disk-like particles/molecules oriented thin film formed 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) 12,300,000円

研究成果の概要(和文)：色素会合体や炭素繊維・粒子など棒状や平板状の粒子・分子を液体に分散し平板上に塗布するだけで簡便にこれらが配向した膜を形成する技術の開発を目指し、そのために必要な基礎物性や塗布膜における粒子配向状態を評価する技術を開発した。塗布特性を決める平面伸張粘度を簡便に測定する技術と流動配向による粘度異方性の発現を評価する技術を開発した。さらに、塗布膜における粒子配向状態の過渡的变化を評価できる高速表面反射エリプソメトリ技術を開発した。さらに、塗布膜の乾燥過程における濃度変化の2次元分布を評価する新たな手法を開発した。これらにより塗布による配向膜形成の基礎的知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

偏光膜や色素型太陽電池、二次電池では、各種機能を有する微粒子を分散させた塗料やスラリーの塗布・乾燥により形成された機能性薄膜が利用されている。特に棒状や円板状など形状異方性を有する粒子・分子は配向することで光学異方性や誘電異方性など付加価値の高い機能を発現する。しかし、これらの粒子・分子の塗布や液膜の乾燥過程における粒子配向状態の過渡的な変化についての計測技術や知見はほとんどない。本研究ではこれら流体の塗布に係る物性評価技術や、乾燥過程の濃度の時間的変化などを定量的に求める技術を提案しており、経験に頼る製造現場において関連する製品の高機能化に大きく貢献すると期待される。

研究成果の概要(英文)：The aim of this research is the development of the technology to form the particles or molecules oriented thin film by applying a dispersion liquid on a flat plate. The techniques to evaluate the basic rheological properties and the orientation conditions of the particles are developed. The planar elongation viscosity, which is important in the applying and coating processes, and the relationship between the particle orientation and viscosity were successfully evaluated by the new methods. The high-speed surface ellipsometry technique was also developed to evaluate the transient behavior of the particle orientation during drying. The two-dimensional distribution of the density of the wet thin film during drying was also evaluated by a new method. Therefore, the fundamental knowledge of orientation thin film by application process was found.

研究分野：流体工学

キーワード：複雑流体 塗布 流動配向 薄膜

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

形状と大きさがそろった棒状の粒子や分子を一方向に並べることで誘電率や透磁率の異方性が顕著となり電磁気的や光学的異方性が発生する。熱伝導や体積充填率の向上も期待できる。平板状粒子である二酸化チタンを配向させると薄膜でも効果的に UV 光透過率を抑制できる。配向度を高めると機能性を与え、性能を高めることが可能となる。粒子や分子の配向膜が容易で安価に、そして大量に製造可能となれば様々な分野で技術革新が生じる。水やアルコールなど単純な流体の塗布や乾燥過程については 2 次元の流動解析や 1 次元の蒸発・熱解析など古典的な既知の知識で対応可能であるが、機能性薄膜を形成する際に使用する塗布材料は粒子や油滴が分散した溶液であり、その流動および乾燥過程は未だ多くが不明な状態である。コーヒーのシミがリング状になる現象、すなわちコーヒー・リングという日常的な問題に対しても 1997 年の Deegan の研究成果まで原因が理解できなかった。偏光膜をはじめとする機能性薄膜の形成には棒状や板状の形状異方性を有する粒子が懸濁された分散系流体を流動により配向させることが求められる。しかし、形状異方性を有する分散系流体では粒子の配向により粘度が大きく変化することが知られている。粒子の配向状態はせん断速度以外にも様々な要因で変化するため、これらの流体の流動特性を予測することは容易ではない。形状異方性を有する粒子を流動によりきれいに配向させ、その状態を維持して乾燥させるためには、様々な現象の理解と技術開発が求められる。困難な課題であるが、この目標が達成されれば塗布による偏光膜や高容量の二次電池など、社会に大きく貢献する製造技術を開発することができる。

2. 研究の目的

偏光膜や色素型太陽電池、電池の高性能化・低価格化に必要な技術として、色素会合体や炭素繊維・粒子など棒状や平板状の粒子・分子を液体に分散し平板上に塗布するだけで簡便にこれらが配向した膜を形成する技術を開発する。塗布におけるせん断と液膜表面形成時の伸張を制御して配向状態とし、乾燥して固定化する。この技術を広範囲に利用するため(1)配向に適した分散条件を粘度の異方性より求める手法を開発し、(2)最適な配向状態を形成する塗布条件(塗布器形状と塗布速度)を粘度異方性発現条件より予測し実験で確認し、(3)不透明な試料の配向度の時間変化を反射光異方性より評価できる技術を開発し乾燥挙動を解明する。これらを総合して高品質の配向膜を得るための影響因子やその役割を明確にし、塗布による配向膜形成技術を体系化する。

3. 研究の方法

塗布による配向技術を広く利用するためには(1)各粒子・分子に対して流動配向を誘起するために適した分散条件を求める技術、(2)配向膜を形成するための塗布条件の解明、および(3)配向状態を保ちつつ稠密な膜として固定化するための乾燥メカニズムの解明が必要である。

(1)について、カーボンナノチューブなどは凝集性が強く流動配向は難しい。当面の対象は直径がサブミクロンからミクロンの炭素繊維やウィスカ、液晶化可能な棒状分子となる。レオメータに同心二重円筒型流路を取りつけボブを軸方向に押し込みながら回転することで二方向のせん断粘度を同時に測定する。粘度の異方性の程度から配向度を推測する。マルチドメイン化する液晶に対してはせん断によりドメイン融合すると粘度の異方性が発現する。塗布による配向に適した濃度、溶液状態を実験的に求める技術を完成する。

(2)について、(1)で得られた流動・配向特性をもとに配向に最適な塗布におけるせん断速度やひずみの大きさを推測する。レオメータによる物性と形成された塗布膜の配向性能を比較し、これらの関係を明らかにして、塗布速度や塗布器形状を検討する。塗布過程の配向状態は液晶性色素に対しては光学異方性の測定、炭素繊維については顕微鏡による可視化で確認する。

(3)について、濃厚懸濁液では上面からの 1 次元蒸発よりも気液固三界面からの乾燥が支配的であり、周辺部からの乾燥線の移動に伴い膜厚が時間的に変動する。乾燥線の移動と膜厚変動について粒子・分子の種類や溶液の流動特性などの関係を明らかにする。さらに不透明で透過光では配向を観察しづらい試料に対して液膜表面の反射率の偏光特性から配向を評価する技術を確立し、反射率異方性の時間変動より乾燥による配向度の変化を明らかにする。

これらの結果より、塗布による粒子・分子配向に及ぼす諸因子の効果を整理し、明確にする。

4. 研究成果

異方性形状を有する粒子や液晶の流動配向の確認および粘度異方性の発現の確認を行い、さらに新しい塗布可視化装置の設計、製作を行った。流動配向と粘度異方性の確認については、長さが 20 から 200 マイクロメートル程度、直径が数マイクロメートルのグラスファイバーおよびカーボンファイバーを分散粒子として使用し、新たに開発した。図 1 に示す粘度異方性測定用流

路を用いて流動中の粒子の配向と同時に粘度測定を行い、粒子配向と粘度異方性発現の関係を明確にした。低濃度の分散液では粒子配向は主流と直交するせん断をわずかに印加するだけで配向が崩れ、粘度異方性が発現しないが、ある濃度以上となると主流方向に配向した粒子は直交方向のせん断に対しても配向状態が維持され、粘度の異方性も発現した。これより、塗布などのせん断により粒子配向を安定して形成するには適切な濃度が重要であることがわかった。また、を図1の装置を改善して円筒型ボブから円板型ボブに変更することで粒子の配向を促進する流れ場である平面伸張流動場に関連する重要な物性値である平面伸張粘度が精度よく評価できることを明らかにした。

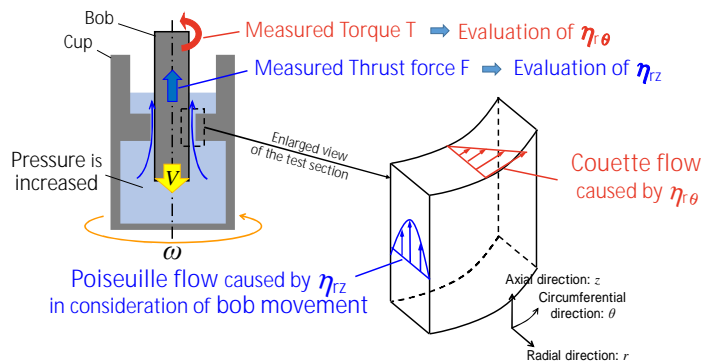


図1 粒子配向と粘度異方性を測定する流動セル概要

次に、色素会合体によるクロモニク液晶を塗布することで粒子または分子が配向した膜を形成する技術の開発を目指し、塗布過程における液晶の流動配向の確認および粘度異方性の発現の確認を行い、さらに図2に示す塗布可視化装置の設計、製作を行った。この装置により液晶性色素の水溶液においてネマチック相のドメインの状態を偏光光学顕微鏡により確認した。塗布された液膜における液晶の配向状態については図3に示す表面反射エリプソメトリを高速化し時間的変化を測定できる測定手法を開発し、塗布膜表面の分子配向の時間的変化を実測した。図4はこの手法を用いて高分子液晶であるヒドロキシプロピルセルロース 50wt%水溶液を塗布することで形成した配向した液膜において、時間とともに配向状態が消失する過程を実測した結果の一例である。

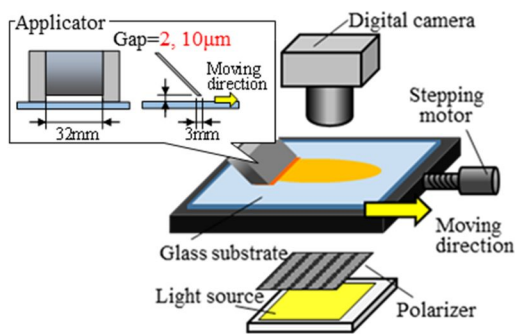


図2 塗布・観察装置概要

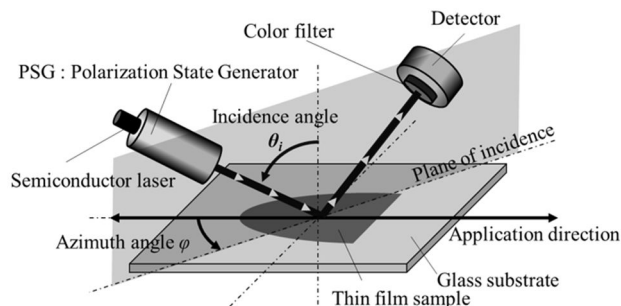


図3 高速表面反射エリプソメトリ評価装置概要

さらに、塗布膜の乾燥過程において過渡的に減少する膜厚を可視化画像から定量的に求める手法を検討した。これについてはケンブリッジ大学 Alexander F. Routh 教授との共同開発を行った。大学院生1名をケンブリッジ大学に派遣して Routh 教授のもとで装置の製作、予備実験を行った。この技術は液膜にわずかに赤色染料とナノ粒子を分散させておき、分散媒の蒸発により染料濃度が増加する様子をデジタルカメラで撮影するものである。得られた画像を解析し乾燥による膜厚の変化は緑、青の波長の光の透過率の変化から予測し、蒸発による液膜の濃度を二次元的な分布として求めることが出来る。この技術はまず最も単純な球形粒子分散系流体について試験を行い、良好な結果が得られた。液晶など棒状分子・粒子に対しては、現在、引き続き研究を実施している。

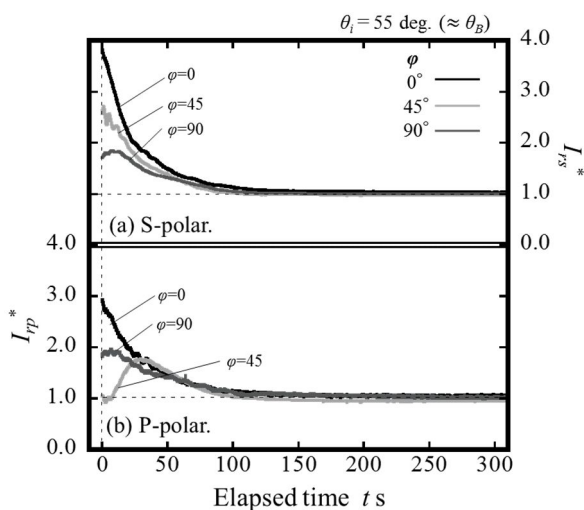


図4 乾燥過程における分子配向状態の観察例 (HPC50wt%の塗布膜に対する高速表面反射エリプソメトリ計測による)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Wakaki Shiro, Takahashi Tsutomu	4. 巻 46
2. 論文標題 Evaluation of Molecule Orientation on Liquid Surface in Transient State Using by Anisotropic Reflection	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nihon Reoroji Gakkaishi	6. 最初と最後の頁 85-91
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1678/rheology.46.85	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 -

1. 著者名 Yukinobu Sugihara, Shuichi Iwata, Tsutomu Takahashi	4. 巻 57
2. 論文標題 Evaluation of planar elongation viscosity of low-viscosity liquids using annular abrupt contraction flow around a sliding disk-shaped bob	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Rheologica Acta	6. 最初と最後の頁 97-104
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s00397-017-1065-5	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 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Shiro WAKAKI, Yoshiki YAMADA, Tsutomu TAKAHASHI
2. 発表標題 RHEO-OPTIC PROPERTIES OF CHROMONIC LIQUID CRYSTAL DYE IN TRANSIENT SHEAR
3. 学会等名 Conference on Modelling Fluid Flow CMFF ' 18 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shiro WAKAKI and Tsutomu TAKAHASHI
2. 発表標題 Evaluation of molecule orientation on liquid surface in drying process using by anisotropic reflection
3. 学会等名 The 7th Pacific Rim Conference on Rheology (PRCR2018) (国際学会)
4. 発表年 2018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流動配向が粘度に及ぼす影響の定量的評価
3. 学会等名 日本機械学会2018年度年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 若木志郎, 北島直之, 高橋勉, 伊藤雅利, 大沼隼志
2. 発表標題 偏光高速度イメージング装置を用いた塗布流動場における分子配向挙動の空間的評価
3. 学会等名 第66回レオロジー討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 北島直之, 若木志郎, 高橋勉, 伊藤雅利, 大沼隼志
2. 発表標題 液晶性色素の塗布薄膜に対して乾燥時間が分子配向におよぼす影響
3. 学会等名 第66回レオロジー討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小泉理史, 佐藤靖徳, 高橋勉
2. 発表標題 コロイドゲル中に分散された球状粒子のせん断流動場における挙動
3. 学会等名 第66回レオロジー討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山田佳輝, 北島直之, 若木志郎, 高橋勉
2. 発表標題 塗布における液晶性色素のレオロジー特性に関する研究
3. 学会等名 第65回レオロジー討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Shiro Wakaki, Yumiko Yoshitake and Tsutomu Takahashi
2. 発表標題 Effect of drying process for aggregation orientation film by application of chromonic liquid crystals
3. 学会等名 The XVIIth International Congress on Rheology (ICR2016) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Yukinobu Sugihara, Yumiko Yoshitake and Tsutomu Takahashi
2. 発表標題 A study on flow-induced anisotropic shear viscosity of fiber suspensions
3. 学会等名 The XVIIth International Congress on Rheology (ICR2016) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 若木 志郎, 吉武 裕美子, 高橋 勉
2. 発表標題 液晶性色素の塗布による会合体配向膜形成に対する乾燥過程の影響
3. 学会等名 日本機械学会2016年度年次大会
4. 発表年 2016年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究計画最終年度前年度の応募申請により本研究は平成31年度〜令和4年度 基盤研究(B)(一般)「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」に継続されている。

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
研究 分 担 者	吉武 裕美子 (Yoshitake Yumiko) (80453794)	長岡技術科学大学・工学研究科・助教 (13102)	