

機関番号：14501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760607

研究課題名(和文) サスペンションおよびエマルジョン塗布膜の乾燥挙動に関する対比的研究

研究課題名(英文) Drying behavior of thin films of suspension and emulsion

研究代表者

菰田 悦之 (KOMODA YOSHIYUKI)

神戸大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：00397796

研究成果の概要(和文)：分散粒子の物性が塗膜乾燥挙動に及ぼす影響について調査した。分散安定化された剛体粒子(サスペンション)は凝集せずに緻密な粒子層を形成し、それまで乾燥速度は一定であった。これに対して、柔軟な粒子(エマルジョン)は乾燥界面での粒子集積が見られ、粒子層が完成すると乾燥速度が低下することがわかった。さらに、分散粒子のガラス転移点が高く常温で融着できる場合は、塗布時に大きな剪断を印加すると乾燥速度が増加した。

研究成果の概要(英文)：The effect of particle type on the film drying process was studied. Dispersed rigid spheres showed constant drying rate, while accumulated deformable particles reduced drying rate. Drying rate was increased by large-strain coating.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：化学工学

科研費の分科・細目：化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：塗膜乾燥, 水性樹脂塗料, 分散・凝集, 乾燥速度, 移流集積

1. 研究開始当初の背景

薄膜の塗布乾燥技術における塗液中では、顔料や樹脂が均質に溶媒に分散している。しかしながら、薄膜の高機能化に伴い乾燥中の挙動を理解するためには均相系としての取り扱いとは十分ではなくなってきた。高機能性薄膜は、微粒子を分散させたサスペンション系や水相に樹脂粒子を分散させたエマルシ

オン系が用いられることが多い。いずれにおいても、塗液には分散媒に粒子が分散した系であり、大きく異なる点としては、サスペンション系では分散媒に含まれた高分子をバインダーとして粒子が膜を形成するのに対して、エマルジョン系では分散粒子自体の融着によって膜の基本骨格を形成する。しかしながら、粒子充填層を形成することにおいてはサスペンション・エマルジョンの違いはな

く、これらに対比的に取り扱うことで、塗膜形成過程の理解に繋がると考えられる。

2. 研究の目的

混相系塗液を用いた塗布乾燥プロセスでは、塗液中における分散状態の制御、塗布時の剪断作用による凝集構造の破壊・均一化、乾燥工程による構造変化および固定化から成り立つと考えられる。本研究では、乾燥工程における構造変化に着目して、サスペンション系とエマルション系の相違点・類似点を明らかにする

塗布膜の乾燥過程解析においては様々な手法が提案されているが、膜厚が薄い場合には一般的な重量変化による乾燥速度評価は困難である。そこで、研究代表者は、レーザー変位計による膜厚測定と非接触温度計による膜表面温度測定を組み合わせる評価方法を提案している。この方法では、温度から乾燥過程が、膜厚変動から乾燥速度変化や分散粒子の挙動も理解できる特色を有する。そして、粒子表面における高分子の吸着状態が粒子充填挙動や充填された粒子層固定化挙動に及ぼす影響を知ることができた。そこで、本手法を用いれば分散粒子物性が塗膜乾燥挙動に及ぼす影響を明らかにすることが期待される。

また、分散粒子が小さい場合には膜厚測定は全体的な挙動しか得られない可能性が高いことから、粒子挙動を理解するためには顕微鏡観察を加えることで、乾燥速度変化に応じた分散液滴の挙動把握も行えるようにする。さらに、塗膜内で粒子状態観察においては、高さ方向の情報も測定し、表面・内部それぞれにおける粒子の分散・凝集状態を理解する必要がある。

3. 研究の方法

(1) 材料

エマルション塗料には顔料や添加剤が含まれていることから、市販のエマルション原料をメーカーから提供して頂き、脱イオン水を用いて希釈して固体定積分率を調製した。使用したエマルション試料の物性は Table1 の通りである。また、全ての試料で分散粒子はアクリル系樹脂であり、その粒子径はおおよそ $0.1\mu\text{m}$ と測定された。

また、比較対象としてのサスペンション試料はシリカ粒子を用いて調製した。粒子径 $0.1\mu\text{m}$ のシリカ粒子を分散剤であるトリポリリン酸ナトリウム (0.13wt%) とともに水

中で分散させた。さらに、粒子のみでは膜を形成しないので、バインダーとしてポリビニルアルコール (0.13wt%) も添加した。

Table1 エマルション試料の物性値

Sample No.	1	2	3
固形分濃度 [wt%]	50	45	50
粘度 [Pa. s]	0.5	0.5	1.1
MFT [°C]	110	25	0
Tg [°C]	108	41	-11

MFT: 最低造膜温度, Tg: ガラス転移点

(2) 膜厚変化により乾燥過程評価

塗布直後からの乾燥挙動を把握するために Fig. 1 のような実験装置を考案した。電動ステージ上に透明ガラス基板を設置し、レーザー変位計にアプリケーションを沿わせて設置する。ステージを稼働させると、アプリケーションによって試料が変位計の直下に塗り広げられる。塗布直後からレーザー変位計により膜厚を測定・パソコンで記録し、塗布膜表面の経時変化および乾燥速度を得た。同時に塗布膜表面の温度は非接触式の赤外線放射温度計により測定・記録した。

また、乾燥条件として、乾燥雰囲気 (温度および湿度) についても制御する必要がある。本実験では、恒温恒湿空気発生装置とドラフトチャンバーを組み合わせ、乾燥雰囲気の一定化を図った。

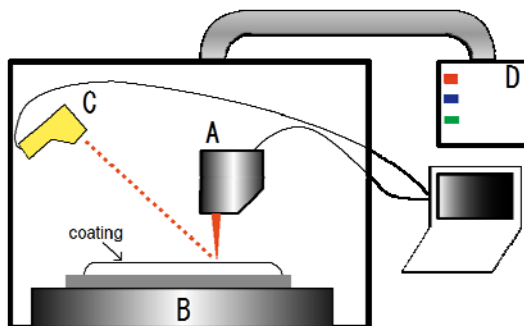


Fig. 1 乾燥挙動評価装置

A: レーザー変位計, B: 電動ステージ, C: 非接触温度計, D: 恒温恒湿吸気供給機

(3) 顕微鏡を用いた粒子凝集状態の観察

乾燥中の粒子凝集状態を光学顕微鏡により観察した。一般的に光学顕微鏡では可視光波長程度以下の粒子を観察することは困難であり、本研究で対象とする $0.1\mu\text{m}$ の粒子は一般に観察できない。しかしながら、分散粒子が凝集体を形成していたり、溶媒との屈折率が違ったりすることから、透過光であれば粒子を捉えることは可能である。しかしながら、コントラストが低く、また、奥行き方向の解像度が低いことが欠点としてあげられる (Fig. 2-a)。そこで、低コントラストの剥片観察においてしばしば用いられる位相差

観察の光源を利用して、リング状透過光照明によって観察すると分散粒子を非常にクリアに観察することができた(Fig. 2-b)

さらに、顕微鏡にレーザー変位計取り付け、焦点の変化量から塗膜内の高さ方向の情報も得られるようにした。

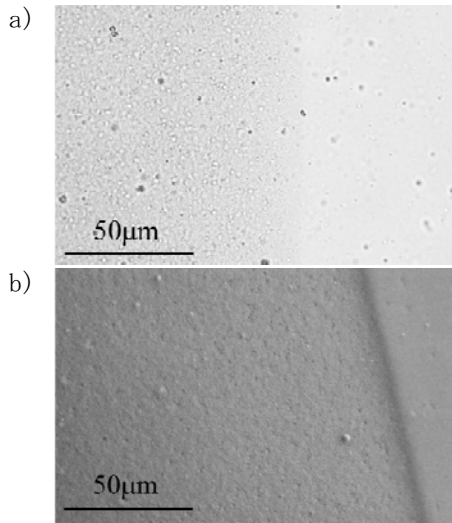


Fig. 2 エマルジョン試料の顕微鏡写真
光源：a) 透過光 b) リング状透過光

(4) 塗布速度が乾燥速度に及ぼす影響

塗布時の剪断作用によって分散粒子の凝集状態が一時的に変化し、乾燥初期条件にも大きく影響を及ぼすと考えられる。一般的には印加剪断速度が重視されるが、ここでは剪断速度を一定として剪断時間すなわち印加する剪断歪みを制御することを試みた。ドクターブレードを利用した塗布方法の場合、ギャップと塗布速度を一定にすれば剪断速度は一定となり、歪みは塗液と接する塗布方向長さとの比によって歪みが制御できる。本研究では、塗布速度 10mm/s, ギャップ 100 μm, すなわち剪断速度 100s⁻¹一定とし、塗布方向長さが 5, 10, 20mm(歪み 50, 100, 200)のドクターブレードを用いた。

4. 研究成果

(1) エマルジョンの乾燥挙動

エマルジョンの乾燥挙動を観察したところ(Fig. 3), 乾燥初期には均一に分散した粒子が緻密な充填層を形成しながら、乾燥前線が外周部から中心部に向かって進む様子が確認できた。さらに乾燥が進むと、塗膜内部では分散粒子が凝集し始め、さらに乾燥界面に集積することが判明した。しかしながら、乾燥前線が中心部に到達し、溶媒が粒子間のみに残存した状態になった時点での粒子層は均一であり、その後、粒子間隙部から水分が蒸発したとしても膜構造に大きな変化は

見られなかった。これは、乾燥温度(25 度)において粒子が柔軟であり、かつ粒子同士が融着するために、応力残存がなかったことが考えられる。

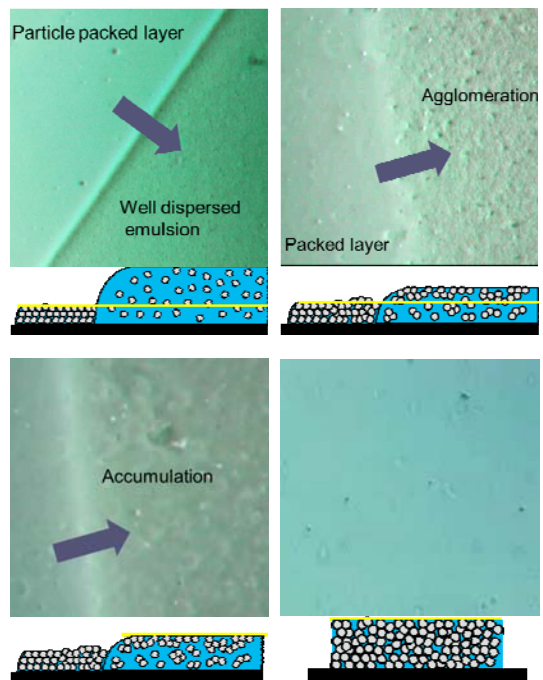


Fig. 3 エマルジョン薄膜乾燥中の粒子状態

また、膜厚変化に着目すると、乾燥初期にはほぼ一定速度で乾燥が進むが、途中から徐々に乾燥速度が低下し、最終的には一定膜厚に達した。このときの各時刻における内部状態の観察から、粒子が凝集および表面集積したとしても乾燥速度は大きく変化しないが、粒子集積層が完成して粒子間隙部からの乾燥が始まった時点で乾燥速度が低下し始めることがわかった。

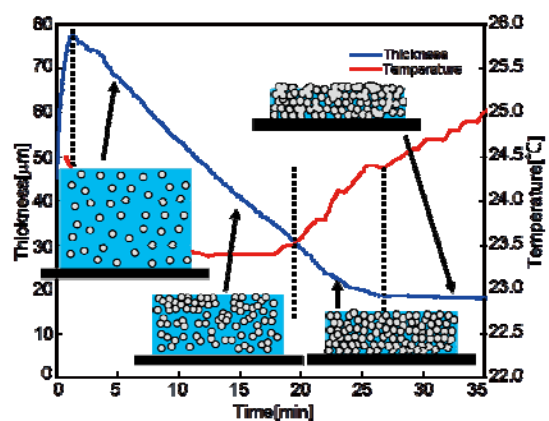


Fig. 4 エマルジョン薄膜の膜厚変化と粒子状態

(2) サスペンションの乾燥挙動

PVA・シリカ粒子サスペンションを対象として塗膜乾燥過程を顕微鏡観察したところ、

乾燥初期の挙動はエマルジョンと同様であった。乾燥が進むと、やはり粒子が凝集したが、粒子比重が大きいために集積層を形成することはなく、また乾燥界面付近にある粒子は依然として良好な分散状態にあった。乾燥がほぼ終了し、粒子間に溶媒が残存した状態に達した時点での粒子層は均一であったが、さらに乾燥が進むと各所にクラックや反りを生じた。

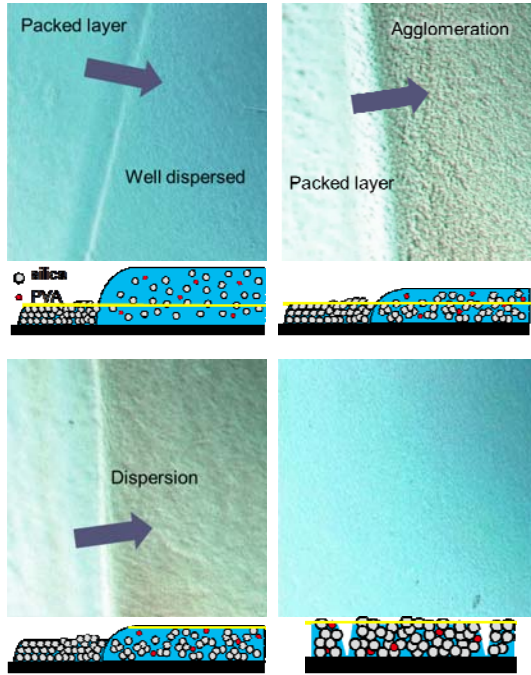


Fig. 5 サスペンション薄膜乾燥中の粒子状態

膜厚変化と表面温度を調べたところ、凝集体の形成によらず乾燥速度が一定である点はエマルジョンと一致していたが、粒子層の反り戻り（膜厚の大幅な変動）時にも膜温度が上昇していないことがわかった。すなわち、粒子間に溶媒が残存した状態で粒子層には大きな応力が残存しており、粒子間に水分がなくなり膜温度が上昇すると膜厚はほぼ一定となることがわかった。

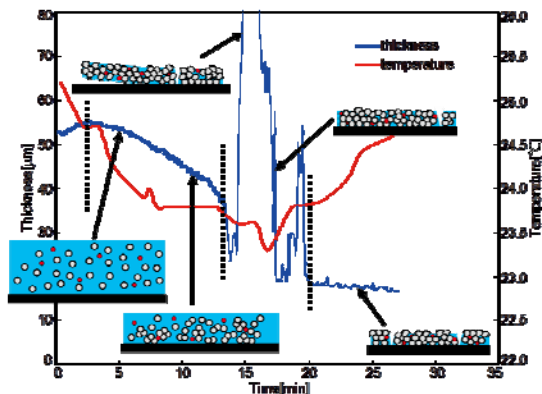


Fig. 6 サスペンション薄膜の膜厚変化と粒子状態

(3) 剪断歪みと乾燥挙動

エマルジョン塗膜を対象として、塗布時の剪断歪みが乾燥挙動に及ぼす影響を調査した。T_gが室温よりも十分に低く分散粒子が変形可能であれば、乾燥中に粒子は凝集体を形成するため、乾燥界面に集積層を作りにくいので乾燥速度は速い。さらに、塗布時に十分な剪断を印加することで、さらに乾燥速度は増大し、これは粒子の分散性向上に起因すると考えられる。一方、T_gが高く室温で分散粒子を剛体球とみなせる場合には、乾燥中の粒子凝集は見られないが、乾燥終了直前にはシリカ粒子と同様に乾燥中にクラッキングが発生した。乾燥速度は、低T_gの場合に比べて遅く、さらに、塗布時の剪断条件によって変化しなかった。従って、乾燥中に凝集しない系では塗布時の剪断印加の影響はないと言える。T_gがこれらのもので、最低成膜温度が室温付近にある場合、乾燥初期の粒子挙動や乾燥速度はT_gが高い場合と類似していたが、粒子集積層が形成されると乾燥速度が減少する挙動が見られた。これは、ゴム状にある粒子同士が接近すると変形が可能になり、緻密な集積層を形成し、間隙部からの水の蒸発が抑制されたためと考えられる。エマルジョンは最低成膜温度やガラス転移点T_gを指標として乾燥装置が設計されるが、T_gと乾燥雰囲気的气温度差が、粒子同士の集積前および集積後の凝集特性に影響を及ぼすことが明らかになった。

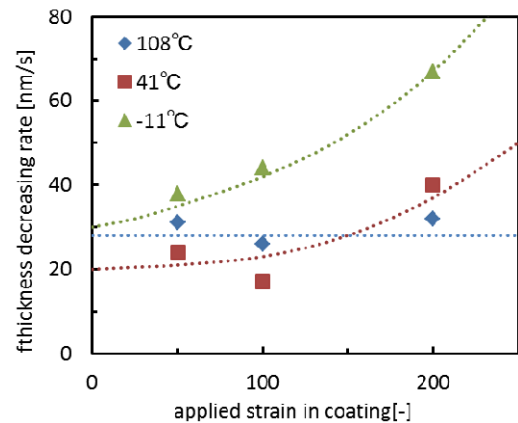


Fig. 7 分散粒子のT_gと印加歪みが乾燥速度に及ぼす影響

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1件)

- ① Y. Komoda, R. Kimura, K. Niga, H. Suzuki, Formation of Particle Layer within Coated Slurry Characterized by Thickness Variation, Drying Technology, 査読有, 2011 in press

〔学会発表〕(計5件)

- ① 仁賀宏平, 菰田悦之, 鈴木洋, エマルションおよびサスペンションの塗膜乾燥に関する対比的研究, 化学工学会秋季大会, 2010.9.6-8, 京都
- ② K. Niga, Y. Komoda, H. Suzuki, Comparative study on drying processes of emulsion and suspension coated films, 2nd Asian Coating Workshop, 2010.7.1-2, Seoul, Korea
- ③ 木村律子, 菰田悦之, 鈴木洋, スラリー塗布膜乾燥挙動に対する溶解高分子の影響, 化学工学会 第41回秋季大会, 2009.9.16-18, 広島
- ④ R. Kimura, Y. Komoda, H. Suzuki, Evaluation of drying process of slurry coated film by a laser displacement sensor, 1st Asian Coating Workshop, 2009.8.3-4, Hsinchu, Taiwan
- ⑤ R. Kimura, Y. Komoda, H. Suzuki, Characterization of the drying behavior of slurry coated film by the film thickness change, 5th Joint Japan/China Chemical Engineering Symposium, 2009.7.21-24, Xi'an, China

〔図書〕(計0件)

〔その他〕

ホームページ等 なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菰田 悦之 (KOMODA YOSHIYUKI)

神戸大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: