

令和 5 年 6 月 29 日現在

機関番号：23104

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20410

研究課題名（和文）粒子分散液の液膜乾燥過程における表面の粒子分布と毛管流およびクラック発現の関係

研究課題名（英文）Particle distribution on interface effect on capillary force and cracking during drying of colloidal dispersion film

研究代表者

若木 志郎 (WAKAKI, Shiro)

三条市立大学・工学部・助教

研究者番号：80912261

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,300,000円

研究成果の概要（和文）：粒子分散系の液面に存在する粒子に着目し、毛管力に与える表面に存在する粒子の影響の評価及び、液膜乾燥における気液固三相界面付近の粒子分布について測定を行った。結果、粒子の存在位置や配置の順序が、毛管力（ラプラス圧）に大きく影響を及ぼすことが分かった。また、クラックの成長方向と直交する方向において粒子濃度は一定ではなく疎密が生まれることが観察された。この疎密は、温度、濃度、界面張力の勾配による熱力学、流体力学的不安定性から生じていると考えられるが、この濃度の疎密を詳細に調べることで、クラックの発生に与える影響を解明できることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

薄膜製造技術を理解し開発する上で、粒子分散系の表面物性の評価とその体系化が求められており、非常に重要な研究課題である。これまで液表面に粒子が存在する系における表面張力は、連続体として観察し測定した値や単純に分散媒の表面張力を元にした議論がほとんどであるが、本研究結果から分散粒子のサイズ、体積分率、表面における粒子の存在位置（粒子間距離、基板との距離など）などの因子が複雑に絡み合う問題であることが実験的に明らかになった。粒子分散系の界面科学という学術領域だけでなく、薄膜形成技術やフィルターを含むプラスチック材の流動シミュレーションなど様々な産業分野にも応用できる知見であると考えられる。

研究成果の概要（英文）：Focusing on particles at the surface of the particle dispersion, we evaluated the effect of particles at the surface on the capillary force and measured the volume fraction of the particle near the gas-liquid-solid three-phase interface during colloidal dispersion film drying. The results showed that the position and order of the particles had a significant effect on the capillary force (Laplace pressure). The volume fraction of particles was not constant in the direction perpendicular to the crack direction, as shown the sparse and dense distribution. This sparse and dense distribution is considered to be caused by thermodynamic and hydrodynamic instabilities due to gradients in temperature, concentration, and interfacial tension. And a detailed study of this volume fraction distribution will help to clarify the crack mechanism.

研究分野：流体工学

キーワード：粒子分散液 表面張力 薄膜 乾燥 き裂欠陥 可視化

1. 研究開始当初の背景

微細な粒子・分子が分散した分散液の塗布・乾燥技術は、インクジェット印刷、3Dプリンタ、医薬品など、身近な生活から工業産業まで幅広く用いられている。しかし、薄膜形成において重要な物性である複雑流体の表面張力やぬれ性について明確化されていないなど、粒子分散系のような複雑流体の力学、塗布流動・乾燥挙動などは未解明な点が多々ある。膜の機能性や均一性、膜厚、き裂欠陥(クラック)などに対して、乾燥技術の良し悪しが直接影響を及ぼす。液膜乾燥において、1997年にコーヒーリング現象(コーヒー液滴の乾燥で生じるリング状のシミ)をDeeganら^[1]によって液膜と壁面と空気の三相界面近傍の毛管流による内部粒子の移動であることが科学的に説明された。また、Goehringら^[2](2013年)により乾燥による三相界面の進行に伴い、クラックが成長、毛管力が起因となってクラックが拡張されることが示された。このクラックは膜の縁で発現し中央へと直線的に成長する。クラックの発現には核が必要とされ、粒子分散液の場合、表面の粒子濃度の不均一性(疎密差)によって発生すると考えられているが、巨視的観察例^[3]はあるものの、気液固三相界面付近の粒子分布についての詳細な可視化報告例はない。

これらより、薄膜製造技術を理解し開発する上で、粒子分散系の表面物性の評価とその体系化が求められており、非常に重要な研究課題である。現在は、液表面に粒子が存在する系における表面張力は、連続体として観察し測定した値や単純に分散媒の表面張力を元に議論が進められている。本来、粒子分散系の表面張力は、分散粒子のサイズ、体積分率、表面における粒子の存在位置(粒子間距離、基板との距離など)などの因子が複雑に絡み合う問題であり、薄膜形成技術だけでなく粒子分散系の界面の諸現象を科学的に理解する上で、明確化が求められる課題である。

2. 研究の目的

本研究は粒子分散液膜の乾燥工程における内部分子・粒子の輸送現象の制御する技術の開発するうえで必要となる、粒子分散液における液表面の粒子の存在が流体(分散液)の表面物性に与える影響および気液固三相界面の粒子挙動とクラック核の発現について実験的、理論的に解明することとする。粒子分散系の表面物性の評価として、表面における粒子の存在位置(粒子間距離、基板との距離)などに着目した報告例はなく、独創性が高いといえる。さらに、後述する粒子分散系の表面物性を評価するために用いる実験方法も独自性がある。特に、重力の影響を排除し、ミクロな表面現象を擬似的に巨視することができるため、実用的価値も高い。気液固三相界面付近における液膜表面の粒子分布の可視化とクラック発生初期の関係について報告されている例もなく、クラック現象を考慮した乾燥工程の解析のための重要な知見となり学術的価値も高い。

3. 研究の方法

粒子分散系の液面に存在する粒子に着目し、本研究では(1)毛管力に与える表面に存在する粒子の影響の評価、(2)液膜乾燥における気液固三相界面付近の粒子分布について測定を行った。

(1)については、液界面において作為的に粒子を存在させ、粒子位置と毛管力の関係を定量的に評価した。装置概略図を図1に示す。測定部は図1(b)に示すように、ベース液面に試料を浮遊させ、二枚の板で挟みキャピラリーブリッジを作成する。この手法を用いることで、重力の影響を排除し、巨視的に毛管力(ラプラス圧)を評価することが可能である。片側の曲面に粒子を配置することで、それとつりあうように逆側の曲率が変化する。これを利用して、毛管力に及ぼす粒子位置の影響を評価した。

(2)については、コロイドシリカのナノ粒子分散液膜の乾燥過程について、粒子体積分率分布の過渡的变化を評価した。デジタルカメラにより乾燥過程の液膜を撮影し、そのRGB値より体積分率を算出する手法^[4]を用いて、過渡的な体積分率分布の変化を評価した。

4. 研究成果

(1)界面に存在する粒子と表面力の関係

実験試料としてベース液はシリコンオイル(密度 $\rho = 960 \text{ kg/m}^3$)、浮流させた試料液は蒸留水とエタノールの混合液(混合質量比 8:2、密度 $\rho = 830 \text{ kg/m}^3$)に可視化のために微量の染料を加えたもの

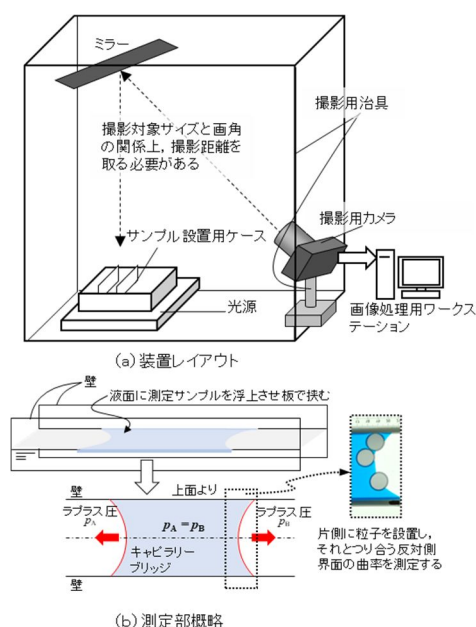


図1 キャピラリーブリッジ観察装置

を使用した。ブリッジの幅（二枚の板の間隔）は $D = 62.25 \text{ mm}$ とした。粒子サイズは、 $d = 18 \text{ nm}$ でブリッジの片側界面に作為的に配置し、逆側の界面の曲率 $1/r$ よりラプラス圧 Δp を評価した。図3は、横軸に配置した粒子個数 n を最大配置個数 n_{max} で無次元化した n/n_{max} 、縦軸に粒子を配置した際の曲率 $1/r_n$ を初期状態の曲率 $1/r_0$ で無次元化した r_0/r_n をとり、粒子の配置を中心部からは順番に配置した場合と壁面付近より配置した場合の結果をそれぞれ示す。粒子が増えることによって、曲率は変化し、ラプラス圧が変化することがわかる。さらに、粒子の存在位置によってラプラス圧が増加、減少する正反対の傾向が確認された。これらより気液界面に存在する粒子の数と位置がラプラス圧に強く影響することが示唆された。

図4にコロイド分散液液膜の乾燥の様子とそれに対応する体積分率 ϕ の分布を示す。分散粒子として、Ludox silica (HS-40, Sigma-Aldrich 社、平均粒子径 12 nm) を使用した。それを蒸留水で希釈して $\phi = 20 \text{ vol.}\%$ の分散液を生成し、染料 (Allura Red AC, Sigma-Aldrich 社) を $0.2 \text{ wt.}\%$ の濃度で溶媒に添加した。図4の画像は、下から上に向かって一方向に乾燥が進行する。drying-front の位置の変化から移動速度を算出し、その時間変化を図5に示す。これより drying-front の移動速度は、経過時間に伴い、べき関数的に低下することが分かった。また、図4からわかるように乾燥が進むにつれて、体積分率 ϕ が変化する領域と初期体積分率を維持する領域に分かれる。この領域の境界と気液固三相界面 (drying-front) の間隔は乾燥の進行に関係なくほぼ一定を保つ。すなわち乾燥による体積分率分布の変化は drying-front 付近の限られた層のみで生じていることが分かる。さらに乾燥の進行方向とは垂直方向 (drying-front と平行方向) において、粒子の体積分率は一定ではなく、疎密が生まれていることが観察された。この疎密は温度、濃度、界面張力の勾配による熱力学、流体力学的不安定性から生じていると考えられるが、この濃度の疎密を詳細に調べることで、クラックの発生に与える影響を解明できることが示唆された。

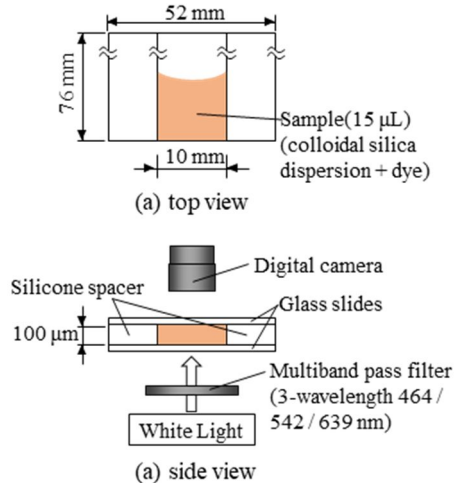


図2 液膜乾燥時の体積分率分布観察装置

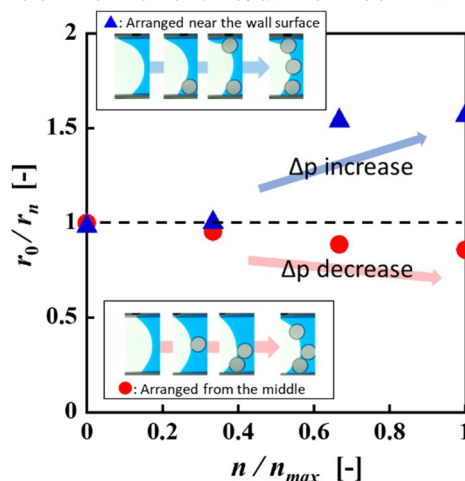


図3 界面の粒子とラプラス圧の関係

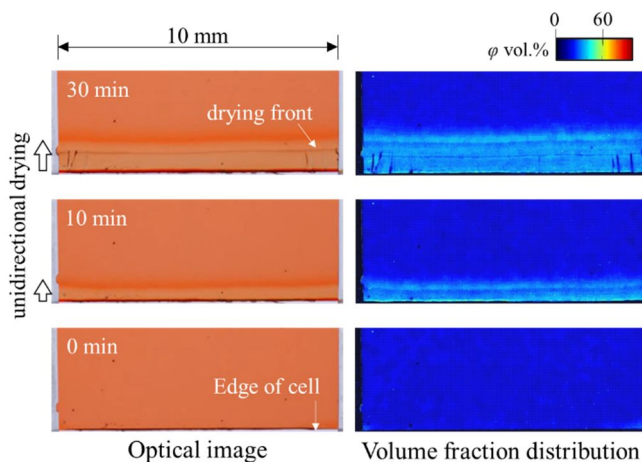


図4 コロイド分散液液膜乾燥時の体積分率分布

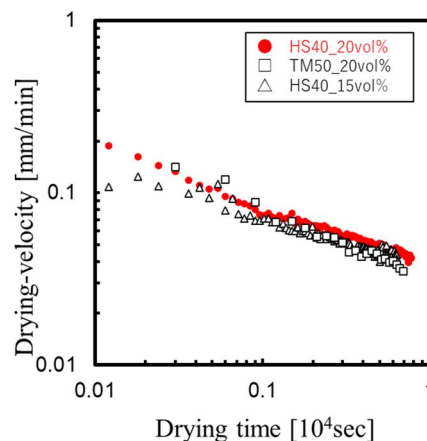


図5 drying-front の移動速度の時間変化

- [1] R.D. Deegan *et al.*, *Nature*, 389, 1997, 827-829.
- [2] L. Goehring *et al.*, *Physical Review Letters*, 110, 2013, 024301.
- [3] J. Ma *et al.*, *Physical Review E*, 86, 2012, 061406.
- [4] K. Hatakeyama *et al.*, *Colloids and Surfaces A*, 648, 2023, 129263.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 若木志郎
2. 発表標題 異方性粒子の薄膜形成における塗布・乾燥技術に関する研究
3. 学会等名 第19回希薄溶液の流動学講演会（招待講演）
4. 発表年 2022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
---------	---------