

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560912

研究課題名(和文)相界面形成による乾燥促進効果の解明とその工学的応用

研究課題名(英文)Drying enhancement in phase separating fluids and its application

研究代表者

山村 方人 (Yamamura, Masato)

九州工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90284588

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：互いに溶け合わない高分子成分を共通溶媒に溶解させた高分子ブレンド液体薄膜から溶媒を揮発させ固体フィルムを形成させる過程において、高分子成分の自発的分離によって生じた相界面が溶媒乾燥を促進または抑制させることを見出した。精密な質量・蛍光強度同時測定を駆使した実験結果より、乾燥促進は相分離速度がある臨界値よりも低い場合に生じること、促進時には相界面に溶媒集積層が形成されることを初めて明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In thin film drying process of immiscible polymer blend in a common solvent, spontaneous polymer phase separation promotes the enhancement or suppression of solvent drying in a particular range of solvent concentrations. Simultaneous mass/fluorescent intensity measurements in the course of drying revealed that the drying enhancement takes place in the case when growth rates of phase-separated domains are lower than the critical value of 20 nm/s. The fluorescent microscopy also showed the local solvent enrichment at the interface of polymer domains in drying enhancement mode. These facts imply that the self-assembly of solvent molecules at phase-separating domain interfaces results in formation of solvent diffusion path along the interface, which assists the solvent drying across the liquid film.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：塗布膜 コーティング 相分離 乾燥促進 高分子溶液 蛍光イメージング 非平衡熱力学

1. 研究開始当初の背景

高分子溶液膜の乾燥工程において溶媒乾燥速度がある臨界値を越えると、自由表面近傍で濃縮された高分子成分が膜表面に緻密な層を形成し、内部からの溶媒拡散を阻害する。skinning と呼ばれるこの現象が生じると、膜内部に未乾燥部が残りフィルム機能を損なう大きな要因の一つとなる。

これに対して筆者らは、酢酸酪酸セルロース/メチルエチルケトン溶液にシロキサン骨格を有する界面活性高分子を添加すると、乾燥後期の溶媒乾燥速度が約 20%増加することを見出した。界面活性高分子によるこの「乾燥促進効果」は膜内の拡散が律速な減率乾燥期間で見られることから、気液界面での溶媒蒸気圧変化に起因するものではなくむしろ拡散係数の増加によると推察される。この高分子溶液が乾燥時に skinning を示すことを考え合わせると、緻密な表面高分子層に界面活性高分子が導入されることによって、溶媒がより容易に拡散できるような経路(パス)が形成されたものと想定される。

一方で表面活性を有さない非相溶性高分子ブレンド溶液の乾燥過程では、相分離の進行と共に溶媒乾燥速度が低下する「乾燥抑制効果」が現れることが筆者らおよび他研究グループによって既に報告されており上述の現象とは正反対の結果を示す。界面活性系でも高分子間の相分離は進行するから、相分離による抑制効果を遥かに上回るような促進機構が新たに現れている可能性がある。

液中の界面活性物質の吸着や自己組織化には膨大な研究がある。しかしながらそれらのほとんどは熱力学的に安定な 2 成分・水溶液系での分子運動を調べたものであり、本研究で対象とする (i) 熱力学的に非平衡な (ii) 非水・多成分系における挙動はほとんど理解されていない。

2. 研究の目的

本研究では相分離による乾燥促進効果というこの未知の現象に光を当てることを目指し、以下の項目について系統的な検討を行うことを目的とした。

(1) 過去に報告されている乾燥抑制効果との物理メカニズムの相異、(2) 50%以上の乾燥促進効果を示す溶液系の探索、(3) 2次元蛍光分布測定を用いた新規評価システムの開発と、それを用いた乾燥促進メカニズムの実験的実証

3. 研究の方法

(1) 実験装置

本研究で用いた実験装置の概略図を Fig.1 に示す。ジャッキに支えられたアルミ台の上に加熱板を設置し、塗布面積 36cm² のガラス基板の底面温度が一定となるよう温度制御装置 (MP-10DMFH、北里サプライ) を用いて加熱した。次いで初期膜厚が 400 μm となるようピペットを用いて基板の上に溶液を塗布し、溶媒乾燥に伴うサンプル重量減少を精度 ± 1mg の電子天秤 (LP620s、ザルトリウス) で

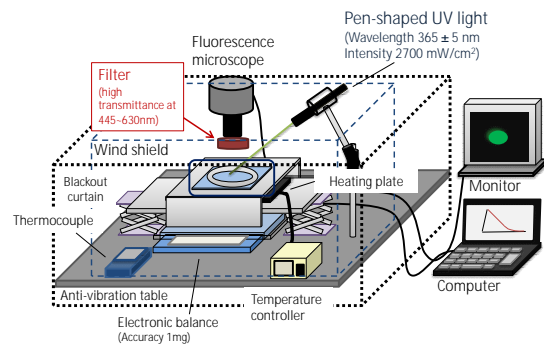


図1 重量・蛍光分布同時測定装置の概略図

0.2 秒毎にコンピュータに出力した。なお装置全体を除震台の上に置き、外部からの振動による測定重量誤差を 1mg 以下とした。

膜表面の 2 次元蛍光分布測定は、上述の重量測定と同時にを行った。ペン型 UV 光源 (UV-400, KEYENCE) で強度 2600mW/cm²、波長 365 ± 0.5nm の紫外 (UV) 光を膜中心から 10cm の位置から照射し、励起された蛍光を波長 445 ~ 630nm の光のみを透過するショートパスフィルタ (64626-L, 47290-L, Edmund) を通して蛍光顕微鏡 (VB-7000, KEYENCE) の顕微鏡で観察し、蛍光画像を 10s おきに撮影した。画像から輝度観測ソフト (VH-Analyzer、KEYENCE) を用いて蛍光輝度値を求めた。

(2) 試薬

溶媒にはメチルエチルケトン (MEK、和光純薬) または酢酸イソプロピル (IA、和光純薬) 界面活性ポリマーには末端基の異なる 4 種類のポリジメチルシロキサン h-PDMS (Mn=6000、両末端ヒドロキシ基)、mh-PDMS (Mn=4670、片側末端ヒドロキシ基)、mg-PDMS (Mg=5000、片側末端グリシジルエーテル)、a-PDMS (Mw=5000、両末端アミノプロピル基) を用いた。非界面活性ポリマーにはアセチル基 13.5wt.%、ブチリル基 38wt.% を有する酢酸酪酸セルロース (CAB) (Mn=30,000、シグマアルドリッチ)、酢酸セルロース (Mn=30,000、シグマアルドリッチ)、またはポリスチレン (PS) (Mn=115,000、林純薬工業) を用いた。

4. 研究成果

(1) 乾燥促進メカニズムの検討

溶媒として MEK を使い、分子量がほぼ等しく末端基のみが異なる PDMS のうち 1 種と CAB を混合させた溶液を調製し、乾燥後のサンプル表面を光学顕微鏡を用いて観察したところ、図 2 に示すように異なる相構造が観察された。ここで P は全溶質重量に対する PDMS の重量比を表し P=0 は CAB/MEK 溶液、P=1 は PDMS/MEK 溶液を示す。mg-PDMS を P=0.1 で添加した場合 (図 2 a1) には膜全面に均一な共連結型相構造が観察された。高速フーリエ変換像 (a1 挿入図) が点対象な円状パターンを示すことから、相構造は特定の周期を持って空間的にほぼ等方的に分布することがわかる。PDMS 添加量を増加させると相サイズは増加し、P=0.4 ではサイズ分布の広い海島型構造へと変化した。

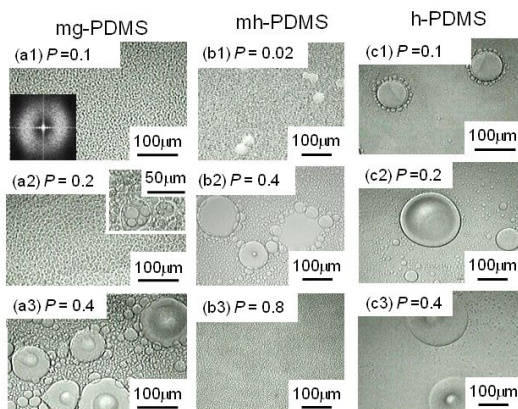


図2 末端基の異なる PDMS を添加した場合の乾燥後の表面光学顕微鏡画像

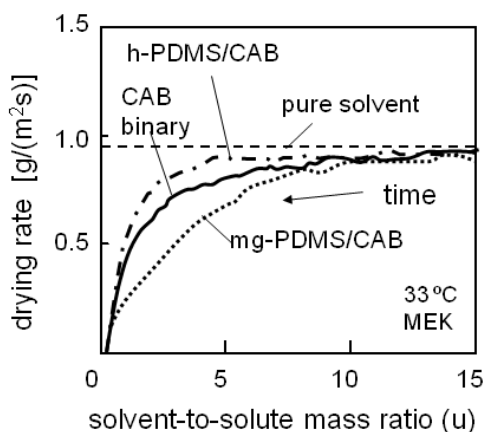


図3 乾燥速度曲線の例

最も大きな相の直径は約 $100\mu\text{m}$ であり、乾燥後の平均厚みに比べて1桁以上大きいことから、島相は球状ではなくむしろパンケーキ状の構造として分布していることがわかる(図2 a3)。これに対して h-PDMS 添加系では、PDMS 添加量に関わらず海島型の相構造を示した(図2 c1~c3)。さらに mh-PDMS 添加系では共連結型と海島型の相構造が共存した(図2 b1~b3)。

これら相構造の相違は、溶媒乾燥にどのような影響を与えるであろうか? この疑問に答えるため mg-PDMS、h-PDMS 添加系についてサンプル重量減少データから溶媒乾燥速度を算出し、比較検討を行った。図2と同じ液組成および乾燥条件における乾燥速度曲線の一例を図3に示す。図の横軸は溶媒-溶質質量比であり、以降では含溶媒率 u と呼ぶ。含溶媒率が高い乾燥初期の乾燥速度は、サンプル組成によらずほぼ一定で、純溶媒の乾燥速度にほぼ等しい。これは溶液内の拡散抵抗に比べてガス相内のそれが律速であることを示しており、一般に定率乾燥期間と呼ばれる。乾燥が進行し含溶媒率が低下すると、液内拡散抵抗の寄与が大きくなり乾燥速度は低下する。 $u < 5$ の低含溶媒率領域に注目すると、h-PDMS 添加系は PDMS を含まない CAB 溶液に比べて高い乾燥速度を示しており、

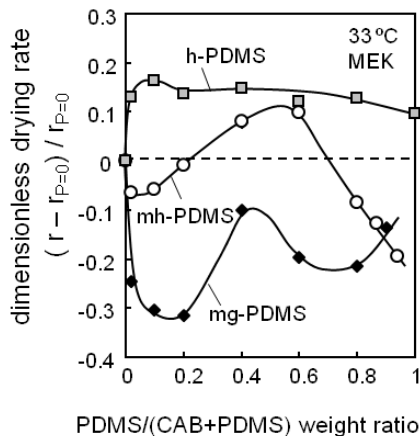


図4 含溶媒率3での MEK 乾燥速度の比較

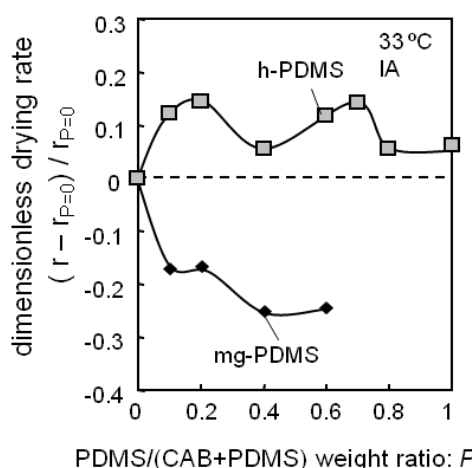


図5 含溶媒率3での IA 乾燥速度の比較

h-PDMS の添加によって溶媒乾燥が促進されていることがわかる。一方 mg-PDMS 添加系では逆に乾燥速度は低下しており、乾燥抑制効果が観測された。

そこで乾燥促進、抑制効果が顕著に現れる $u=3$ における乾燥速度を異なる PDMS 末端基および添加量に対して比較検討した(図4)。乾燥促進が見られる h-PDMS 添加系では全ての組成で CAB 溶液 ($P=0$) に比べて高い乾燥速度を示した。乾燥速度は $P=0.1$ で極大値を持ち、その値は PDMS 溶液 ($P=1$) におけるそれよりも高い。分離した CAB 相、PDMS 相の内部(バルク相)を溶媒分子が拡散すると考えると、拡散速度の速い PDMS 相の割合が増加するにつれて乾燥速度は単調に増加するはずであり、図4で見られる乾燥挙動は各分離相内の拡散のみを考慮したモデルでは説明できない。

溶媒蒸発は気液界面で起こるから、気液界面への分子吸着が溶媒乾燥速度に影響を与える可能性が考えられる。実際に h-、mh-、mg-PDMS のそれぞれを MEK に溶解させた溶液の静的表面張力を測定したところ、いずれも純 MEK の表面張力に比べて低く、PDMS 分子が

MEK 中で界面活性を有することが分かった。一方で、酢酸イソプロピル(IA)を溶媒として同様の測定を行ったところいずれの PDMS も界面活性を示さなかった。これらのことから、気液界面への分子吸着が乾燥促進の要因であるなら、IA 系では相分離による乾燥促進(抑制)効果が発現しないものと予想される。

この予想を確認するために、図4と同じ乾燥条件において $u=3$ における乾燥速度の比較を行った。図5に示すように、予想に反して h-PDMS は MEK 中と同等の乾燥促進効果を、mg-PDMS は乾燥抑制効果を有していた。従って乾燥促進の物理的起源は気液界面への分子吸着ではなく、むしろ分子した高分子相界面近傍での溶媒拡散挙動が重要であることが示唆された。上の実験事実から、本研究では新たに図6に示すような物理モデルを提案した。図中の灰色部は分離した PDMS リッチ相を、白色部は CAB リッチ相をそれぞれ表す。CAB と PDMS は非相溶性であるので乾燥過程で高分子成分間の相分離が進行する。PDMS リッチ相が孤立して存在する場合(図6a)、相分離と共に形成される PDMS-CAB 界面に溶媒分子が自己集積し、相界面に微視的な溶媒層(溶媒シェル)が生じる。溶媒シェル形成に伴うバルク相から界面への溶媒拡散流束が、蒸発面へ向かうそれよりも十分に大きければ、気液界面からの実質的な溶媒分子の蒸発量は低下し、乾燥抑制効果が表れるものと考えられる。非平衡熱力学に基づく過去の高分子/高分子/溶媒3成分数値シミュレーション結果は、溶媒が高分子界面に存在することで系の混合自由エネルギーが最小化されることを示しており、上の仮説と矛盾しない。

これに対して隣接する PDMS リッチ相が互いに連結している場合(図6b)それぞれの相界面に集積した溶媒シェル同士が重なり合い、液底部から気液界面へと向かう溶媒拡散経路を形成するものと考えられる。乾燥過程において底部の溶媒濃度は気液界面のそれよりも高いから、濃度差を駆動力とした拡散が溶媒シェルを通して行われることで、乾燥促進効果が発現するものと予想される。

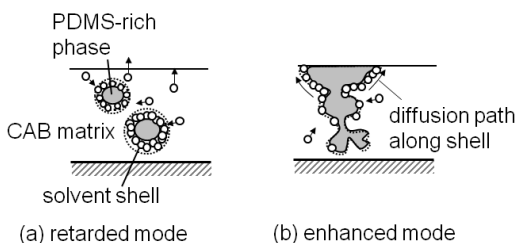


図6 相界面への溶媒集積に基づく乾燥促進・抑制モデル

(2) 50%以上の乾燥促進効果を示す溶液系の探索

上の仮説が正しいなら、相が急速に成長するほど形成された新しい界面に溶媒が集積、

temp. [°C]		Mw(Mn)	
38 (28.5)			
□ (□)	a-PDMS	5000	
○ (○)	a-PDMS	50000	
△ (△)	mg-PDMS	(5000)	
◇ (◇)	h-PDMS	49500	

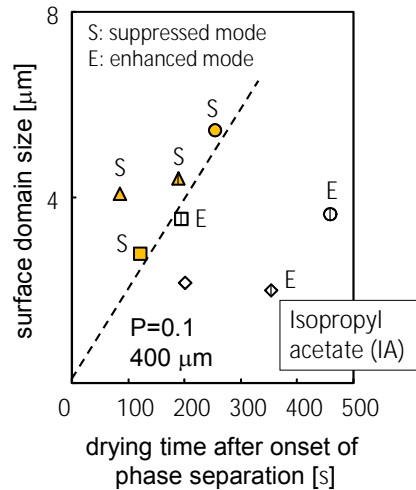


図7 乾燥抑制(促進)マップ

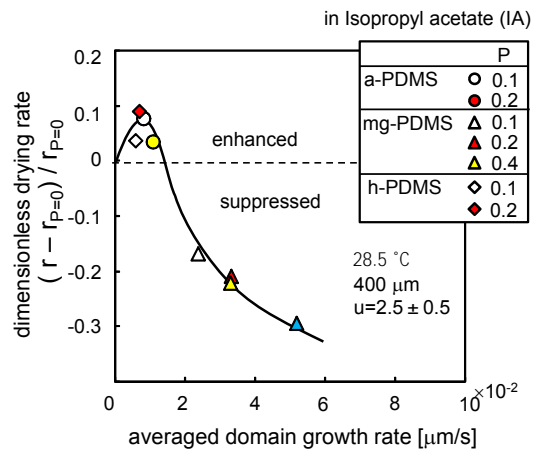


図8 乾燥促進率と相成長速度の関係

トラップされるため乾燥抑制効果が優先的に現れ、逆に相成長が遅い場合に乾燥促進効果が生じるものと考えられる。この予想を定量的に確認するため、乾燥中の溶液の平均含溶媒率が曇り点測定で決定した値に等しくなった時刻から乾燥終了時刻までの時間を横軸に、サンプル表面の光学顕微鏡画像から求めた乾燥後の平均相サイズを縦軸に取り、促進効果が見られたプロットを E、抑制効果が見られたプロットを S と表記して整理を行った。図7に示すように促進、抑制の境界はある傾きの直線で表され、この直線より上の領域すなわち相成長速度が速い場合には抑制効果が、成長速度が遅い場合には逆に促進効果が見られることがわかる。この結果は乾燥温度や PDMS 末端基には依らず成り立つ。そこで図8の各プロットと原点を結ぶ直線の傾きから平均的な相成長速度を算出し、乾燥促進(抑制)率との相関を試みた。溶媒に酢酸イソプロピルを用いた場合の結果を図9に示す。図の縦軸が正值は乾燥促進を、

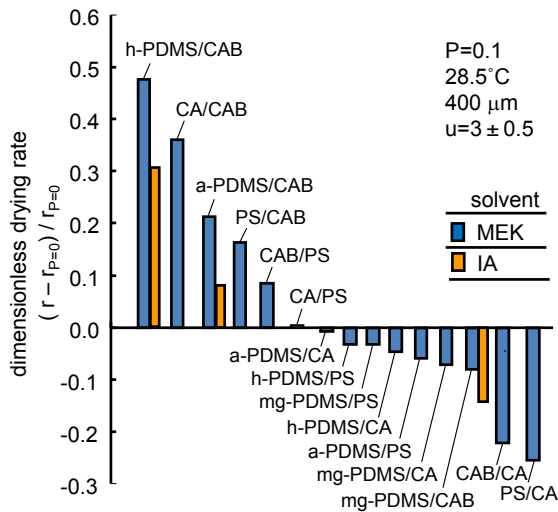


図9 様々な高分子ブレンドの乾燥促進率

負値は乾燥抑制効果をそれぞれ表している。図から PDMS 末端基の構造によらず乾燥促進率は一本の曲線で相関されている。促進率が最大値を示すのは相成長速度が約 $1 \times 10^{-2} \mu\text{m/s}$ の場合であり、乾燥促進から抑制に転ずる臨界成長速度は $\sim 2 \times 10^{-2} \mu\text{m/s}$ であることが明らかとなった。

これらの知見に基づき特に相成長速度が遅い h-PDMS 添加系に着目して、50%以上の乾燥促進効果を示す溶液系の探索を行った。その結果、溶媒として IA を用いた h-PDMS/CAB ブレンドが乾燥温度 28.5、PDMS 重量分率 $P=0.1$ の条件において 47%の乾燥促進率を示した(図9)。これは当初目標値としていた乾燥促進率 50%にほぼ等しく、本成果により相分離現象を利用した乾燥促進技術の可能性が示されたものと考えられる。

(3) 蛍光イメージング技術を用いた乾燥促進メカニズムの実験的実証

図6に示すような溶媒集積層の存在を仮定すれば、相分離による乾燥促進、抑制の両効果を矛盾なく説明できることを前節までに述べた。しかし仮説の正しさを実証するためには、溶媒集積層が乾燥中に形成されていることを直接的に示す実験的傍証が必要である。そこで溶媒に可溶性蛍光色素を溶液中に微量添加し、前述のサンプル重量測定による乾燥速度測定と、蛍光強度分布のリアルタイム測定を同時に実施可能な評価システムを新たに開発し、それを用いた乾燥促進メカニズムの実証を試みた。

蛍光色素には MEK および IA の双方に可溶性のものとして 8-アニリノ-1-ナフタレンスルホン酸(ANS)を用いた。ANS 添加量を 0.005wt%以下とすると、ANS 添加が相構造へ与える影響は無視できるほど小さい。乾燥過程における蛍光イメージングの例として $P=0.4$ における計測結果を図10に示す。各2次元蛍光強度分布画像の下に、図中の白線で示した部分の1次元蛍光強度分布を示す。

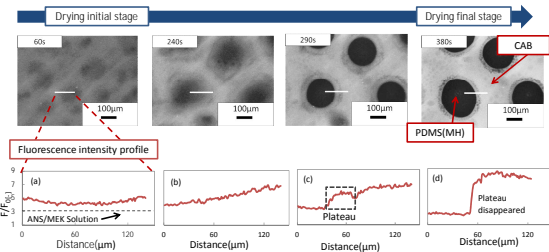


図10 乾燥過程におけるリアルタイム蛍光イメージング

乾燥初期には溶液は均一であり蛍光画像に濃淡は観察されないが、相分離が開始すると明るい CAB 相と暗い PDMS 相のコントラストが現れる。しかし更に乾燥が進行すると(図10c)両相の間にドーナツ状の発光領域が現れることがわかる。この領域における蛍光強度は両相のその中間的な値を有しており、1次元蛍光分布は領域内ではほぼ一定であった。MEK 中の ANS は CAB/MEK 溶液および PDMS/MEK 溶液中のその中間的な蛍光強度を示すことが、蛍光スペクトル測定から確認されていることから、このドーナツ状の発光領域は分離した高分子相界面に集積した溶媒層に対応するものと考えられる。なお図には示さないが、この発光領域が観測される条件では乾燥促進効果が見られることが確認されており、図6のモデルを裏付ける結果と考えられる。

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 7 件)

Yamamura, M., Yamakawa T., Nasu T., Orihashi K., Mawatari Y., Kage H., Effects of polymer end groups on the drying rates of phase separating coatings, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 査読有, 68, 2013, 55-59

Yamamura M., Koga H., Mawatari Y., Kage Y., Stress oscillations in co-solvent nanoparticle-polymer suspensions subjected to constant shear rate, Journal of Chemical Engineering of Japan, 査読有, 46(7), 2013, 1-4

Sanghyuk Lim, Kyung Hyun Ahn, Masato Yamamura, Latex Migration in Battery Slurries during Drying, Langmuir, 査読有, 29, 2013, 8233-8244

Yamamura M., Hiroki Matsumoto, Yoshihide Mawatari, Hiroyuki Kage, Drying-induced reduction in electrical resistivity of carbon black-poly amideimide nanocomposite films, Chemical Engineering and Processing, 査読有, 70, 2013, 17- 20

Yamamura M., Eikai S., Mawatari Y., Kage Y., Drying-induced hierarchical dimple patterns on partially-miscible polymeric

films under ordered convections, Drying Technology, 査読有, 31,2013, 1212-1218

Yamamura M., Yanagisawa M., Mawatari Y., Kage H., Wetting-induced entrapment of a droplet in a UV-curable volatile liquid coating, Journal of Chemical Engineering of Japan, 査読有,46(5), 2013, 367-370

Yamamura M., Yoshihara H., Mawatari Y. Kage,H., Enhanced Solvent Drying of Liquid Film Coatings by Fluorine-base Polymeric Surfactant Addition, Journal of Chemical Engineering of Japan, 査読有,45(6), 2012, 441-443

〔学会発表〕(計 14 件)

藤下彩佳、山村方人、馬渡佳秀、鹿毛浩之、溶媒集積層形成による乾燥促進効果：蛍光イメージングと乾燥速度の同時測定、第50回化学関連支部合同九州大会、2013年7月6日北九州

Ayaka Fujishita, Masato Yamamura, Yoshihide Mawatari, Hiroyuki Kage, Fluorescence Imaging of Solvent Localizations in Phase Separating Polymer Blend Films, Proceeding of the 5th Asian Coating Workshop, 22, Seoul, May 9-10 (2013)

山村方人、那須徹雄、原田翔輔、馬渡佳秀、鹿毛浩之、相分離による溶媒乾燥の促進抑制効果とその転移挙動、化学工学会第78年会(大阪)2013年3月19日

Masato Yamamura, Tetsuo Nasu, Shosuke Harada, Yoshihide Mawatari, Hiroyuki Kage, Transitions between suppressed and enhanced drying modes in phase-separating coatings, International Coating Science and Technology Symposium, Sep 10-13, Atlanta (2012)

原田翔輔、山村方人、馬渡佳秀、鹿毛浩之、塗布膜中の相分離による乾燥抑制効果：膜厚および組成の影響、2011年度第2回粉体工学会西日本談話会(北九州)2011年12月14日

那須徹雄、山村方人、馬渡佳秀、鹿毛浩之、ポリマー添加による塗布膜乾燥の促進・抑制効果、化学工学会第43回秋季大会(名古屋)2011年9月16日

Shosuke Harada, Masato Yamamura, Yoshihide Mawatari, and Hiroyuki Kage, Effects of film thickness and composition on retarded drying in phase-separating coatings, The 3rd Asian Coating Workshop, Kitakyushu, July4-5, 2011

Tetsuo Nasu, Masato Yamamura, Yoshihide Mawatari, and Hiroyuki Kage, Enhanced / suppressed drying of liquid film coatings by polymeric surfactant addition, The 3rd Asian Coating Workshop, Kitakyushu, July4-5, 2011

Masato Yamamura, Takahiro Yamakawa, Yoshihide Mawatari, Hiroyuki Kage, The effects of end groups of polymers on drying

rates of phase separating coatings, European Coating Symposium(ECS2011), Turku, Finland, June 8-10,2011

山村方人・山川貴大・馬渡佳秀・鹿毛浩之、ポリジメチルシロキサン添加による乾燥促進効果：末端基の影響、第22回プラスチック成形加工学会年次大会、2011年6月1日東京

Masato Yamamura, Tetsuo Nasu, Yoshihide Mawatari, Hiroyuki Kage, Guided solvent transport in phase-separating polymer coatings: enhanced evaporation, Proceeding of International Workshop on Process Intensification 2010, 47-48, Fukuoka, 2010年12月2日

那須徹雄・山村方人・馬渡佳秀・鹿毛浩之、カチオン性界面活性ポリマー添加による塗布膜乾燥の促進・抑制効果、第42回化学工学会秋季大会、2010年9月6日京都

原田翔輔・山村方人・馬渡佳秀・鹿毛浩之、乾燥誘起相分離を伴う塗布膜の溶媒乾燥速度に与える膜厚及び組成の影響、第42回化学工学会秋季大会、2010年9月6日京都

Shosuke Harada, Masato Yamamura, Yoshihide Mawatari, Hiroyuki Kage, Effects of film thickness and composition on drying rate of phase-separating coatings, 2nd Asian Coating Workshop, Seoul, Jul. 1-2 (2010)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

山村方人 (YAMAMURA, Masato)
九州工業大学・工学研究院・教授
研究者番号：90284588