

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420766

研究課題名(和文)異種粒子混合分散塗布膜の乾燥に伴う粒子積層現象の解明

研究課題名(英文) Particle Stratification of Drying Bimodal Suspension Films

研究代表者

山村 方人 (Yamamura, Masato)

九州工業大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：90284588

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：ナノ粒子が分散した液体塗布膜を高速乾燥させると、乾燥の進行と共に粒子が気液界面に捕捉され、膜表面に粒子濃厚層が形成されることは理論的に知られている。ところが工学的に重要な異種粒子混合系における粒子分布の動的形成過程はほとんど理解されていない。そこで本研究では、粒子径の異なるポリスチレン粒子分散系および二酸化チタン-ポリスチレン粒子分散系について、より粒径の小さな蛍光ポリスチレン粒子から発生される蛍光の強度時間変化を追跡することで、厚み方向の粒子分布を決定する新しい手法を開発した。粒子濃厚層内の小粒子充填率を時間の関数として与えると、蛍光強度の実測値と計算値はよく一致した。

研究成果の概要(英文)：When nano-particle suspension films dry at too high a speed, the particles are trapped at the air-liquid interface to form a particle consolidation layer at the top surface. However, little attention has been paid to the drying of bimodal suspensions. This study aims at developing a new, in-situ measurement technique to capture the surface segregation of smaller particles in bimodal suspension films by means of fluorescence microscopy. The predictive model was newly built to predict the local particle volume fractions as a function of drying time. The results revealed that the measured emission intensity from the fluorescent nanoparticles well agreed with the model prediction. The increase in emission intensity was observed in two steps at different drying times. The secondary rise in emission intensity was attributed to the flow-induced transport of smaller particles through pore spaces between neighboring large particles.

研究分野：chemical engineering

キーワード：drying coating suspension fluorescence

1. 研究開始当初の背景

液体塗布膜内に分散している粒子の分布状態は、粒子のブラウン運動速度、粒子の重力沈降速度、溶媒蒸発による気液界面の後退速度との間の動的バランスで決まる。膜収縮が粒子のブラウン運動に比べて速ければ乾燥の進行と共に粒子は気液界面に捕捉され、膜表面に粒子濃厚層が形成される。逆にブラウン運動が十分に速ければ、界面位置の変化に関わらず粒子は速やかに拡散し、膜内の粒子の濃度分布は均一となる。例えば Cardinal ら (AIChE Journal (2010) 56, 2769) はブラウン運動速度および粒子の重力沈降速度に対する膜収縮速度の比としてペクレ数 Pe と沈降数 Ns をそれぞれ定義し、単一粒子が溶媒のみに分散した2成分系に対して、粒子の分布状態が蒸発 (Evaporation) 支配、沈降 (Sedimentation) 支配および拡散 (Diffusion) 支配の3つに分類できることを示している。拡散支配では粒子分布は均一であるが、蒸発支配、沈降支配では膜表面と底面にそれぞれ粒子濃厚層が形成される。更に蒸発支配と沈降支配の境界では、気液界面への粒子集積と沈降とが同時に進行し、表面と底面に2つの粒子濃厚層を持つ3相構造が乾燥中に発現する。

ところが工学的に重要な異種粒子混合系における粒子分布の動的形成過程はほとんど理解されていない。粒子径の異なる2粒子混合系の乾燥中におけるリアルタイム粒子分布計測を試みた例として Nikiforow ら (Langmuir (2010), 26, 13162) による共焦点顕微鏡観察が報告されているが、励起光源の向きによって測定された粒子分布が異なるなどその測定精度には疑問が残る。また Buss ら (Journal of Colloid and Interface Science (2011) 359, 112) 及び Trueman ら (Langmuir (2012) 28, 3420) は、サイズの異なる2種類の粒子が互いに異なる支配領域にある場合について乾燥実験を行い、単一粒子系に対する上述の考えが混

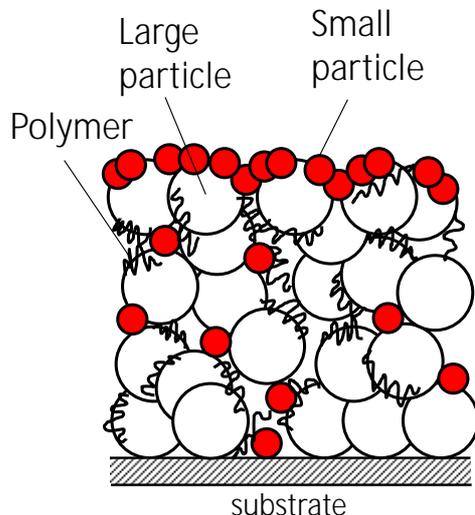


Fig. 1 粒子混合膜中の小粒子偏析

合粒子系へ直接適用できると主張しているが、そのいずれも乾燥後の塗布膜の断面/表面観察に基づく検討であり、その乾燥過程については推測の域を出ない。更に2種類の粒子混合系に対する支配領域の組み合わせは少なくとも10通り以上存在するが、それを系統的に実証した研究は皆無である。

2. 研究の目的

本研究では、2種類の異種粒子を塗布膜内で自己積層させ、一方の粒子を選択的に表面または底面へ偏在させる新規乾燥技術と、その積層過程をリアルタイム追跡可能な蛍光計測システムをそれぞれ開発することを目的とする。具体的には (A) 異種粒子の一方を蛍光粒子、他方を非蛍光性粒子とした粒子混合分散液中からの蛍光強度をリアルタイム計測可能な乾燥評価システムの開発、(B) 粒子層界面におけるシャープな濃度分布を仮定した積算蛍光強度定量予測モデルの構築と、上記 (A) による計測結果との比較を通じたモデルの妥当性検証、(C) 粒子混合系にユニークな複合積層構造の実験的検証と、界面を介した粒子間相互作用に着目したその物理的解釈を実施する。特に湾曲した界面に作用する毛管引力の効果に着目し、両者が共存することによる段階的積層について系統的に検討する。

3. 研究の方法

(1) 実験試薬

小粒子としてローダミン B を含有した蛍光ポリスチレンラテックス粒子 (S-PS、平均粒子径 100 nm、Micromod)、大粒子として非蛍光ポリスチレンラテックス粒子 (L-PS、平均粒子径 8 μm 、Micromod) または酸化チタン粒子 (TiO_2 、平均粒子径 200 nm、石原産業) をそれぞれ用いた。溶媒には蒸留水を、高分子にはカルボキシメチルセルロース (数平均分子量 $180 \times 10^3 \sim 190 \times 10^3$ 、エーテル化度 0.65 ~ 0.75 mol/C₆、第一工業製薬) またはポリビニルアルコール (数平均分子量 75×10^3 、クラレ) をそれぞれ用いた。

実験装置を Fig. 2 に示す。プラズマエッチング装置 (SEDE-GE、メイワフォーシス) を用いて表面を親水化処理したガラス基板に、マイクロピペットでサンプル溶液を滴下し、直径 56.4 mm の円状領域内に均一に

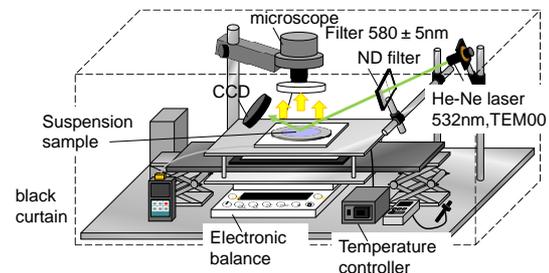


Fig. 2 実験装置模式図

なるよう塗り広げた。基板底面温度が 40 ~ 60 の間の一定値を保つよう下方から加熱しながら、電子天秤を用いて溶媒蒸発に伴う重量変化を 1.0 s 毎に測定した。波長 532nm の He-Ne レーザを励起光源に用い、ガラス基板表面に対して約 45° で基板に照射した。その際に小粒子から発生される蛍光を、蛍光顕微鏡 (VB-7000、KEYENCE) を用いて鉛直上方より観察した。撮影した画像から、輝度観測ソフト (VH-Analyzer, Keyence) を用いて赤、緑、青のそれぞれの光要素の輝度を全ピクセルについて求めた。画像範囲はレーザスポット径に対して十分に大きいので、画像端部には励起光が届かず蛍光は観察されない。そこで端部でランダムにとった 5 点の輝度を測定し、それらの平均のバックグラウンド輝度とした。得られた最大輝度値とバックグラウンド輝度値との差を平均最大輝度値とし、その時間変化を 60 s 毎に測定した。同時に、フィルム表面からの反射光を 2D CCD レーザプロファイラ (Beam On, DUMA OPTRONICS LTD) で観察した。

(2) 蛍光強度の推算

実験で得られる蛍光強度との定量的比較を行うため、粒子濃度分布から積算蛍光強度を推算可能な物理モデルを考案した。まず厚み z の範囲内で粒子体積分率が均一であり、ランベルトベールの法則が成立すると仮定すると次式が成り立つ。

$$\log_{10} \frac{I + \Delta I}{I} = \sum_{\alpha=1,2} \varepsilon_{A\alpha} \phi_{\alpha} \Delta z \quad (1)$$

ここで I は入射光強度、 ΔI は液中での光強度の変化量、添え字 $\alpha = 1$ および 2 は小粒子および大粒子をそれぞれ表す。 $\varepsilon_{A\alpha}$ は励起波長 532 nm における各粒子の吸光係数である。蛍光波長である 580 nm における蛍光強度が液中での光吸収量 ΔI に比例し、且つ比例係数である量子効率 (Φ) が定数であると仮定すれば、次式が成り立つ。

$$F = \Psi \Delta I \quad (2)$$

発せられた蛍光の一部は小粒子、大粒子の双方によって液中で吸収される。そこで液厚み方向を 2000 個のノードに分割し、 i 番目のノードで発生した光について、それが減衰しながら液表面へ到達すると考えると、表面における光強度は次式で表される。

$$\log_{10} \frac{F_i}{\Psi \Delta I_i} = - \sum_{j=1}^i \sum_{\alpha=1,2} \varepsilon_{B\alpha} \phi_{j\alpha} \Delta z \quad (3)$$

ここで I_i は i 番目のノードにおける励起光吸収量である。厚み方向の全ノードにおける発光強度の和を取れば、液表面から発せられる光強度が次式より得られる。

$$F = \sum_{i=1}^N F_i \quad (4)$$

この方法では、異なる乾燥時刻における膜厚と局所粒子体積分率を予め知ることが、

ノードを設定するために必要である。定率乾燥期間では膜収縮速度 (E) が時間によらず一定であることに留意すれば、時刻 t における膜厚は次式で表される。

$$h = h_0 - Et \quad (5)$$

ここで h_0 は初期膜厚である。粒子分布については、蒸発面近傍では粒子濃縮層が形成され、その下方には初期粒子濃度を保った分散液が存在すると仮定した。これは本研究における典型的な乾燥条件では $Pe > 10^3$ が成立し、膜収縮速度が粒子運動に比べて十分速いことを考慮すれば妥当であると考えられる。充填層 (上層) 内の粒子体積分率を ϕ_u 、下層でのそれを ϕ_0 としてこの 2 相モデルを適用し、粒子に対する物質収支をとれば、小粒子および大粒子が蒸発面近傍に形成する濃縮層の厚みは、乾燥時間の関数としてそれぞれ次式で与えられる。

$$d_1 = \frac{\phi_{10}}{(\phi_u - \phi_{10})(1 - \phi_{2u})} Et \quad (6)$$

$$d_2 = \frac{\phi_{20}}{\phi_{2u} - \phi_{20}} Et$$

ここで小粒子の粒子径が、隣接する大粒子間の間隙の大きさに比べて小さく、その間隙を小粒子が占めるものと仮定している。

ϕ_0 は調製液組成から既知であるので、 ϕ_u 、 ϕ_{2u} を仮定して式 (1) ~ (6) を組み合わせれば、任意の乾燥時刻における蛍光強度を算出することができる。

4. 研究成果

(1) 蛍光強度のモデル予測

まず上述のモデルを用いて蛍光強度の時間変化を推算したところ、Fig. 3 に示すような 3 つの異なる発光モードが存在することがわかった。図中の横軸は h_0/E を代表時間にとって無次元化された乾燥時間、縦軸は初期蛍光強度 F_0 で無次元化された蛍光強度である。Fig. 3(A) は、粒子濃縮層が形成されず、粒子分布は乾燥時刻によらず厚み方向に均一であると仮定した場合である。この場合、液表面から発せられる蛍光の強度は初期値に等しく一定となる。これは、液中の全ての蛍光粒子が光励起されるなら、乾燥中の蛍光粒子の個数が一定であるので、

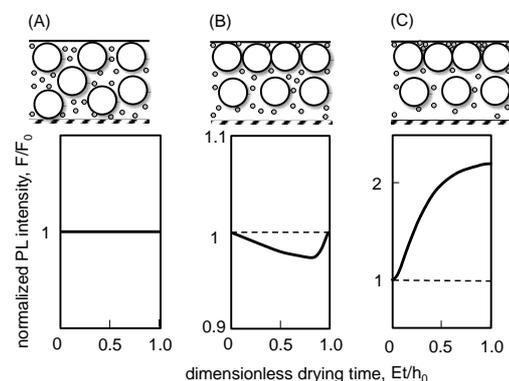


Fig. 3 モデルから推算した蛍光強度の例

発光量の時間変化がないことを示している。一方、大小粒子が共に液表面に濃縮層を形成すると仮定した場合、表面近傍で小粒子による優先的な光吸収と発光が生じる結果として、乾燥の進行と共に蛍光強度は単調に増加する (Fig. 3(C))。これに対し、大粒子のみが液表面に濃縮層を形成し、小粒子は均一分散すると仮定すると、蛍光強度は時間と共に一度低下したのち極小値をとる (Fig. 3(B))。これは大粒子による光吸収によって液底部へ到達する光強度が低下する“スクリーニング”効果が生じるためである。ただし濃縮層内の大粒子の分布は均一であるので、乾燥が進行し濃縮層下端が液底面に到達すると、液中の粒子分布は均一となり、蛍光強度は初期値に等しくなる。これらのモデル予測から、小粒子の表面偏析の有無により蛍光強度の時間変化が大きく異なることが明らかとなった。

(2) 蛍光強度の計算値と実測値の比較

そこで、蛍光強度の時間変化を実験的に追跡し、モデルによる推算値と比較することで、小粒子の表面偏析過程の定量的把握を行った。一例として、大粒子としてポリスチレンラテックス粒子を用いた場合の結果を Fig. 4 に示す。図中の Δ は蛍光強度の実測値を、実線は推算値をそれぞれ示す。乾燥開始と共に蛍光強度はゆっくり増加するが、ある乾燥時刻 t_c で不連続なジャンプを示し、それ以降はほぼ一定値を取った。粒子濃縮層内で大粒子がランダム最密充填構造 (体積分率 $\phi_{1u}=0.64$) を取ると考え、小粒子の体積分率 ϕ_{2u} を時間の関数として与え上述のモデルから蛍光強度を算出したところ、 ϕ_{2u} が乾燥進行と共に緩やかに上昇したのち、時刻 t_c で $\phi_{2u}=0.23$ に増加すると考えると、蛍光強度の実測値と推算値とはよく一致することがわかった。体積分率 $\phi_{2u}=0.23$ は、大粒子間の隙間に小粒子がランダム最密充填した場合の値に一致することから、この結果は大粒子が充填構造を取った後に小粒子の充填が始まることを示唆している。さらに両ポリスチレン粒子

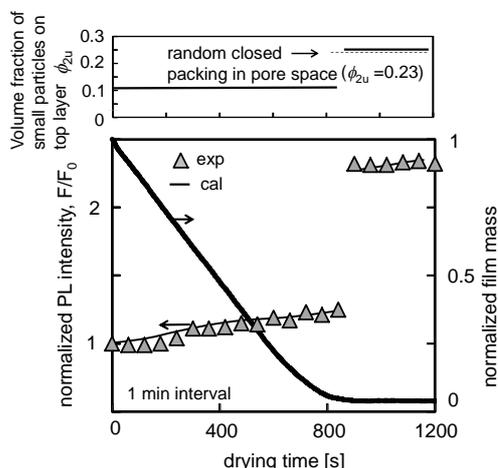


Fig. 4 蛍光強度の実測値と推算値の比較

の表面ゼータ電位は共に -40 mV であり、両粒子は静電的に強い反発系であることから、この充填構造が同種・異種粒子間の引力相互作用によるものとは考えにくい。以上のことから、Fig. 4 で示される段階的な光強度増加は、乾燥中の小粒子の表面偏析が2段階で生じていることを示していると考えられる。

2段階偏析現象の存在については、古くから定性的に予想されてきた。例えば Luo ら (Langmuir 24 (2008) 5552) は、乾燥後のフィルム表面の電子顕微鏡観察から大粒子の隙間に小粒子が充填した構造を取ることを示し、これが段階的な粒子偏析が生じたためとの仮説を提案している。しかし、小粒子が2段階で表面偏析することを実験的に明示した報告は筆者の知る限り過去に例がなく、本研究は Luo らの仮説を実証した最初の例である。

Fig. 4 の結果から推察される2段階偏析の進行を模式的に Fig. 5 に示す。乾燥初期の速い膜収縮によって、大小粒子は気液界面にトラップされ、界面近傍には粒子充填層が形成される (第一偏析過程)。ただしこの過程で隣接する大粒子間、小粒子間、および大小粒子間には静電反発力が作用するため、両粒子はランダムな配置を取る。さらに乾燥が進行し、大粒子の充填層の下端が膜底面位置に達すると、気液界面は湾曲し、大粒子間の隙間へ気液界面が侵入しはじめる。粒子表面に対する液の接触角が 90° 以下ならば、侵入する気液界面は下に凸の形状を取るため、毛管圧によって界面下方の液体圧力は大気圧よりも低くなる。その結果液中に圧力勾配が発生し、液下方から上方へ向かう圧力駆動流れによって小粒子が移流される。大粒子間の隙間の大きさが小粒子の粒子径に比べて十分に大きいならば、小粒子は隙間を通して気液界面近傍へと運ばれ、隙間を小粒子が充填した構造が形成される (第二偏析過程)。

バイモーダル粒子分散系内における粒子偏析については近年多くの研究が行われており、例えば Oh ら (AIChE J. 63 (2016) 1114) はマルチスペックル拡散分光法により、Fortini ら (Physical Review Letters 116 (2016) 118301) は浸透圧を考慮した数値解析により、それぞれ小粒子が

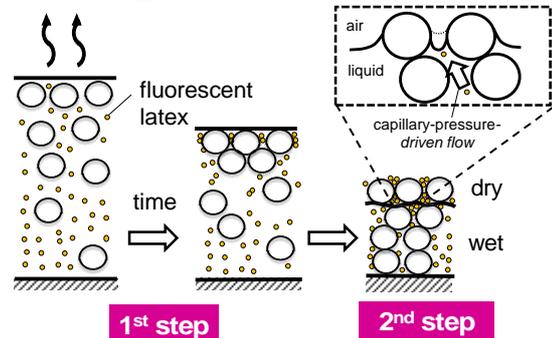


Fig. 5 小粒子の2段階表面偏析の模式図

優先的に表面へ偏析することを示している。しかしこれらの研究はいずれも上述の第一段階の偏析に焦点を当てており、第二段階の存在を無視している点に注意しなければならない。

(3) 2段階偏析の検証

もし上述の仮説が妥当ならば、小粒子の2段階偏析の発現は大小粒子の粒子径比に依存するはずである。すなわち両粒子の粒子径比が小さければ、大粒子間の間隙に小粒子が入ることができないので、小粒子の偏析は生じないものと考えられる。簡単のため大粒子の六方最密充填構造を考えると、大粒子間の間隙に小粒子を配置することができるのは、大粒子の粒子径(d_1)と小粒子の粒子径(d_2)の比が $d_1/d_2 > 6.7$ を満たす場合であることが理論的に知られている。そこで仮説をさらに検証するために、 $d_1/d_2 = 80$ および 2 の場合について蛍光強度を行うと同時に、液表面からの励起レーザー光の反射光を CCD カメラで測定し、反射スポットサイズを測定することで、気液界面の侵入時刻を決定することを試みた。

大粒子としてポリスチレンラテックス粒子を用いた場合の測定結果の一例を Fig. 6 に示す。粒子径比が $d_1/d_2 = 80$ と大きな場合には、Fig. 4 と同様の段階的蛍光強度の増加が観察された(Fig. 6(a))。これに対して $d_1/d_2 = 2$ の場合には増加量はわずかであり、小粒子の有意な表面偏析は確認されない。反射光スポット径の測定結果(Fig. 6(b))から、いずれの粒子径比においてもある乾燥時刻でスポット径が不連続に増加していることがわかる。これは湾曲した気液界面が形成され、粒子表面の一部が空気側へ露出する結果として、レーザー光の散乱が生じているためと考えられる。粒子間への気液界面の侵入がいずれの粒子径比での生じているにも関わらず、粒子径比の大きな場合にのみ小粒子の表面偏析が生じていることは、粒子径比が 6 より小さな場合には小粒子が大粒子の間隙を占めることができないと考えれば説明できる。さらに $d_1/d_2 = 80$ の場合、光散乱開始時刻と第 2 段の蛍光強度増加が生じる乾燥時刻は

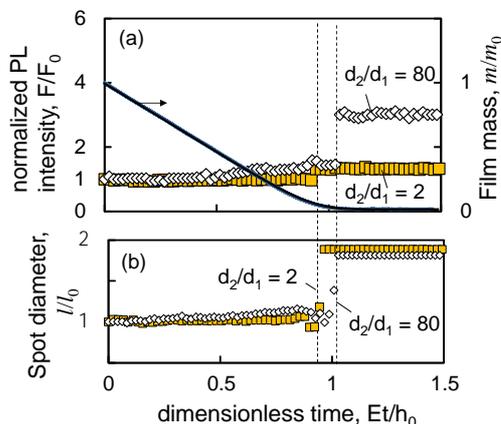


Fig. 6 異なる粒子径比での偏析挙動

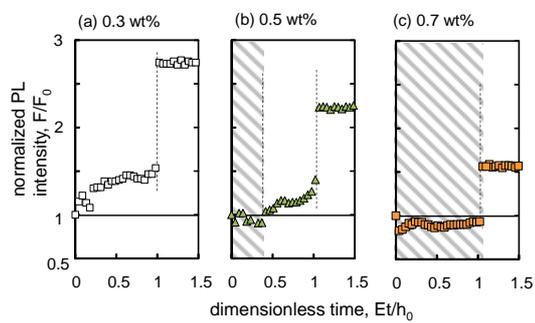


Fig. 7 異なる初期高分子濃度における蛍光強度時間変化の比較

ほぼ一致している。これは、気液界面の侵入開始と同時に、小粒子の表面偏析が生じていることを示しており、上で述べた偏析機構と矛盾しない。

(4) 偏析抑制の試み

2次電池を始めとする工業塗布製品では、厚み方向に均一な粒子分布が求められることが多い。そこで、実用的観点から小粒子偏析を抑制する条件の探索を行った。一例として、異なる3つの初期カルボキシメチルセルロース濃度において蛍光強度の時間変化を測定した結果を Fig. 7 に示す。いずれも大粒子としてポリスチレンラテックス粒子を用いた場合である。高分子濃度が低い場合、蛍光強度は水分乾燥と共に段階的な増加を示し、前述の2段階粒子偏析が進行した(Fig. 7(a))。高分子濃度が増加すると、乾燥初期に蛍光強度が初期値に等しい一定値を示す領域が現れ(図中斜線部)、続いて第一偏析、第二偏析が生じた(Fig. 7(b))。さらに高分子濃度を増加させると、第一偏析領域は消滅し、乾燥期間は蛍光強度が一定の領域と第二偏析の2つに大別できる(Fig. 7(c))。乾燥終了時の蛍光強度は高分子濃度の増加につれて単調に減少しており、ポリスチレンラテックス分散系では高分子成分の高濃度添加が小粒子の偏析抑制に有効であることがわかる。この偏析抑制は、高分子濃度の増加に伴って液粘度が上昇する結果、高い粘性抵抗によって毛管圧力を駆動力とする流れの速度が低下し、移流される小粒子数が減少したためと説明できる。一方で、乾燥初期において蛍光強度が一定の領域が現れる事実は、単なる粘度増加では説明できない。本実験条件では $Pe > 10^3$ と粒子のブラウン運動に比べて膜収縮速度が十分に速いので、粘度増加によってブラウン運動速度が低下したとしても、第一段階の偏析挙動は大きく変化しないはずである。蛍光強度が一定の領域が生じる物理的要因は現時点で明らかではなく、今後の研究課題である。

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 3 件)

Tomonori Tashima, Masato Yamamura, Two-step migration of particles in evaporating bimodal suspension films at high Peclet numbers, Journal of Coatings Technology and Research 査読有 (2017, in press)

Hidenobu Miura, Ayumi Tsuruoka, Masato Yamamura, A critical condition for overflow-to-starve transition of doctor-bladed liquids in gravure coatings, 査読有, Journal of Chemical Engineering of Japan, 50(4) (2017), 262-267

Eunhye Jang, Hiroaki Koga, Yoshihide Mawatari, Hiroyuki Kage, Masato Yamamura, Composition-dependent stress oscillations in a dilute suspension under shear, 査読有, Journal of Chemical Engineering of Japan, 49(1) (2016), 6-9

〔学会発表〕(計 9 件)

Shuhei Kubo, Yoshihide Mawatari, Masato Yamamura, Effect of polymer adsorption on particle stratification in drying slurries, Proceedings of the 29th International Symposium on Chemical Engineering, シーガイアコンベンションセンター(宮崎県宮崎市), Dec 3 (2016)

Tomonori Tashima and Masato Yamamura, Two-step particle segregation in drying latex coatings, 18th International Coating Science and Technology Symposium, Sep 18-21, Pittsburgh (アメリカ) (2016)

Tomonori Tashima and Masato Yamamura, Two-step migration of particles in drying suspension films, 20th International Drying Symposium, 長良川国際会議場(岐阜県岐阜市), Aug 7-10 (2016)

久保秀平、山村方人、馬渡佳秀、粒子表面の高分子吸着がスラリー中の偏析に与える影響、第53回化学関連支部合同九州大会、北九州国際会議場(福岡県北九州市)2016年7月2日

田島朋憲、山村方人、粒子分散液の乾燥における小粒子の優先的表面偏析、2015年度第2回粉体工学会西日本談話会、九州工業大学(福岡県北九州市)2015年12月21日

Masato Yamamura, Two-step Migration of Particles in Drying Latex Blend Suspensions (keynote), 31th International conference of the polymer processing society, 済州(韓国) June 7-11 (2015)

Masato Yamamura, Research overview

of multicomponent drying at Kyutech, 7th Asian Coating Workshop, 広州(中国), May 7-8 (2015)

田島朋憲、馬渡佳秀、鹿毛浩之、山村方人、粒子分散高分子溶液の乾燥過程における二段階偏析現象、化学工学会第46回秋季大会、九州大学(福岡県福岡市)2014年9月18日

田島朋憲、森光大樹、Sanghyuk LIM, 山村方人、異種粒子混合分散塗布膜の乾燥に伴う粒子積層現象、第65回コロイドおよび界面化学討論会、東京理科大学(東京都新宿区)2014年9月3日

〔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
www.che.kyutech.ac.jp/chem22

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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