

## 【はじめに】

高分子溶液の微小流動におけるレオロジーに関する研究は、塗装・印刷技術、電子回路作成など多くの分野でその重要性が認識されているにもかかわらず、学問的研究はほとんど未開拓の状態である。本研究では、基板上的の微少な領域における高分子溶液の流動現象に対して、現象を支配する物理を明らかにし、モデルを構築するとともに、実験による検証を行う。微少流動現象として二つの流れに焦点を当てる。ひとつは、基板上的の高分子溶液の溶媒蒸発に伴う流れであり、もう一つは高分子薄膜の接着と剥離の流れである。前者は、インクジェットプリンティング技術において重要であり、後者は、名のインプリンティングの技術において重要である。今回は溶媒蒸発に関する研究を紹介する。

## 【高分子溶液の乾燥過程】

図1に基板におかれた高分子溶液(ポリスチレン(分子量 280K), 溶媒アニソール)の液滴の乾燥過程の概略を示してある。乾燥に伴い最初液滴の底面は固定されたまま高さが減少するが、接触角が後退角 $\theta_R$ になると、接触角を一定に保ちつつ底面の半径が減少する。(a) (b) (c)。この間の液滴の形状は球である。乾燥にともない、底面の外側が動かなくなると(d)、液滴の変形が起これり(d) (e)、最終的には、図2に示すような、外側が盛り上がった形状や中央部が高くなった形状など様々な形をとる[1]。

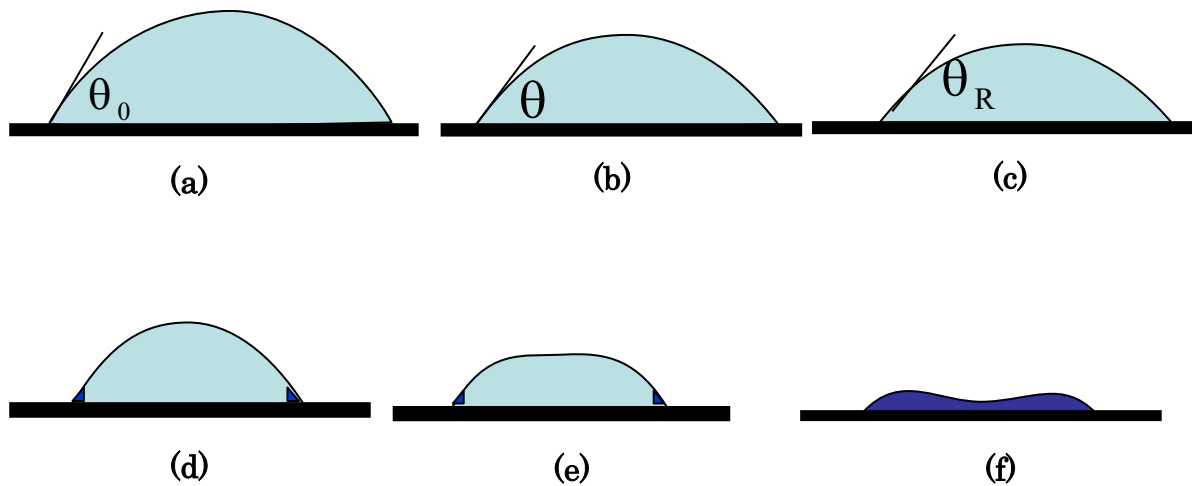


図1 高分子溶液の液滴の乾燥過程

## 【形状のモデル化】

高分子の液滴の乾燥過程をモデル化するために簡単なモデルを考えた。液滴は厚み方向に一樣な薄い膜であるとし、液滴の流動は潤滑近似を用いて記述する[2]。このモデルでは液滴の接触線は動かないものとしている。また、表面の蒸発速度は一定であると考えている。このような条件のもとでは、表面から一定量の溶媒が蒸発すると、それを補うために、内側から外側に向けて流れが生じる。これが、外側に盛り上がった形状を作る原因である。シミュレ

ーションの結果を図3に示す。高分子の初期濃度をあげると、液滴の形状が平らになることはシミュレーションにより再現されている。これは、高分子の濃度の増加に伴い、液体の粘度が増加し、外向きの流れが弱まるからである。

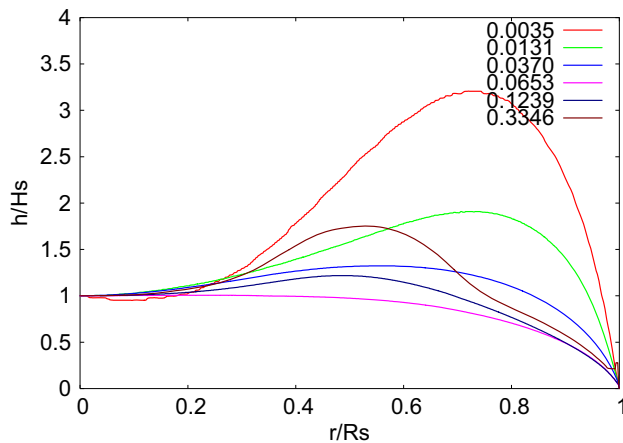


図2 実測された乾燥後の形状

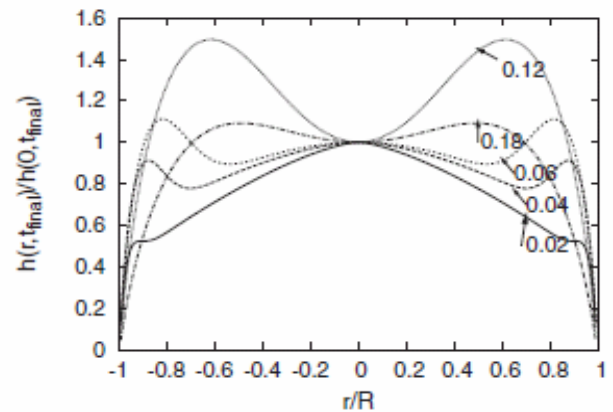


図3 シミュレーションの結果

### 【ゲル膜の生成とモデル化】

高分子の初期濃度があがると、乾燥後のフィルムの形状に凹凸が見られることがある。これは、乾燥にともない、液体の表面近傍の高分子濃度が上がり、表面にゲル上の膜ができるためである。この現象は膜の厚み方向の高分子濃度  $\phi$  についての拡散方程式を解いて解析することができる[3, 4]。

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D(\phi) \frac{\partial \phi}{\partial z} \right)$$

ゲル相ができるために  $D(\phi)$  はゲル相のなかでゾル相より大きいと仮定しなくてはならない。解析の結果、ゲル相ができるのは  $(\phi_0 / \phi_g) J h_0 / D_g > 1$  が満たされたときであることが示される。ここで  $\phi_0$  は溶液の初期濃度  $\phi_g$  はゲル相の濃度、 $J$  は蒸発速度、 $h_0$  は初期厚み、 $D_g$  はゲル相のなかの溶媒の協同拡散定数である。

### 【参考文献】

- [1] T. Kajiya, E. Nishitani, T. Yamaue and M. Doi, Phys. Rev. E 73, 011601/1-5 (2006)
- [2] K. Ozawa, E. Nishitani and M. Doi, Jpn J. Appl. Phys. 44, 4229-4234 (2005)
- [3] T. Okuzono, K. Ozawa and M. Doi, Phys. Rev. Lett. 97, 136103 (2006)
- [4] K. Ozawa, T. Okuzono and M. Doi, JJAP in press