

高分子溶液の乾燥過程のモデル化

東京大学大学院工学系研究科 奥 透、押川幹樹、土井正男

【はじめに】

溶液の乾燥は、我々が日常的に接している非平衡現象である。例えば、牛乳を温めると、水分の蒸発に伴って、表面付近に薄い膜ができる現象は、誰もが目にすることができる。一方、近年のインクジェット印刷技術や塗布、フィルム作成技術などの応用分野において、微小領域における乾燥の問題は重要であり、特に、乾燥後の残留物の形状を制御することは、これらの分野における鍵となる技術のひとつであると考えられている。

実際的な応用における乾燥過程は、非常に複雑であり、要求される結果に対してどのような因子が重要であるかを明らかにするのが困難なことが多い。したがって、比較的単純な系に対して物理的なモデルを構築し、注目する問題に対し重要な物理的要因を明らかにすることは、現実的な問題に対するひとつのアプローチとして有効であろう。

以前に我々は、固体基板上的高分子溶液の乾燥過程に対する簡単なモデルを提案した [1]。そのモデルでは、協同拡散係数と蒸発速度の式に対する仮定にあいまいな点があった。本講演では、高分子溶液あるいはゲルに対する二流体モデルを基礎にして、我々のモデルを再構築する。

【モデル】

z 軸を法線とするような平面状の固体基板の上に広がった高分子溶液の乾燥過程を考える。 xy 方向には一様であると仮定し、基板と溶液の境界は $z = 0$ 、溶液と気相の界面は、 $z = h$ である。また、簡単のため、系は等温であると仮定する。

乾燥過程においては、自由表面 ($z = h$) で溶媒のみが蒸発し、溶液相の体積は変化する。すなわち、 h は時間 t の関数となる。それと同時に、自由表面付近の高分子濃度 ϕ_h は上昇し、濃度の拡散が起こる。蒸発速度が速い場合には、自由表面付近の高分子濃度はゲル化濃度 (ϕ_g) に達し、スキン層とよばれる薄いゲル状の膜を形成すると考えられる。

二流体モデルによれば、高分子溶液あるいはゲル相のダイナミクスは、高分子と溶媒の平均速度がゼロの場合、高分子の体積分率 ϕ に対する拡散型の方程式で表現される：

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[A(\phi) \frac{\partial \phi}{\partial z} \right] \quad (1)$$

$$A(\phi) \equiv \frac{\phi^2(1-\phi)^2}{\zeta} \left[f''(\phi) + \frac{K(\phi)}{\phi^2} \right] \quad (2)$$

ここで、 ζ は摩擦係数、 $f(\phi)$ は自由エネルギー密度 (勾配項は無視する)、 $K(\phi)$ は弾性効果による浸透圧係数で、応力と拡散の動的結合を表している。 $K(\phi)$ はゲル相 ($\phi > \phi_g$) で大きな値をとると考えられ、次のようにモデル化される：

$$K(\phi) = \begin{cases} 0 & (\phi < \phi_g) \\ K_g & (\phi \geq \phi_g) \end{cases} \quad (3)$$

ここに、 K_g は正定数である。

一方、気相では、溶媒 (蒸気) の体積分率 ψ に関する拡散方程式

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \quad (4)$$

が成り立つとする (D_a は定数)。界面 ($z = h$) での式 (1) および (4) に対する境界条件および界面の移動速度 (\dot{h}) を決めるため、以下のような仮定をおく。気相では一定の厚さをもった蒸気の拡散層が形成され、界面近傍では熱力学的な局所平衡が成り立っている [2]。このとき溶媒の化学ポテンシャルが界面で連続であるという条件は、

$$\psi/\psi^* = (1 - \phi) \exp[\phi + \chi\phi^2 - \hat{K}(\phi) \ln(\phi/\phi_g)] \quad \text{at } z = h \quad (5)$$

と書ける。ここで、 $\hat{K}(\phi) \equiv (v_l/k_B T)K(\phi)$ (v_l はモノマー 1 個あたりの体積)、自由エネルギー密度として $f = (k_B T/v_l)[(1 - \phi) \ln(1 - \phi) + \chi\phi(1 - \phi)]$ を用いた。また、 ψ^* は溶媒の飽和蒸気濃度である。式 (5) と同様の式は、Leibler & Sekimoto [3] によって、高分子ガラスへの気体の吸着現象に関する議論の中で導かれている。

さらに、高分子と溶媒に関する保存則から、

$$\dot{h} = -\frac{A\partial_z\phi}{\phi} = \frac{\epsilon D_a \partial_z \psi}{1 - \epsilon\psi} \quad \text{at } z = h \quad (6)$$

を得る。ただし、 $\epsilon \equiv v_l/v_g$ (v_g は気相での溶媒分子 1 個あたりの体積) である。

界面の速度が蒸気の拡散に比べて十分遅い場合には、拡散層は定常であると考えてよい ($\partial^2\psi/\partial z^2 = 0$)。この場合、拡散層の外では ψ は一定値をとるとして、固定境界条件を課し、式 (5) によって $z = h$ での ψ が与えられたとすれば、 ψ について簡単に解くことができる。また、 $z = 0$ では式 (1) に対してノイマン境界条件が満たされるとする。以上により、高分子溶液の乾燥過程が、 ϕ 、 ψ および h に関する時間発展方程式として記述される。

【シミュレーション】

図 1 に上記 1 次元モデルの数値シミュレーションによって得られた $\phi = \phi(z, t)$ の時間・空間プロットを示す。自由表面付近にスキン層が形成されているのがわかる。

図 2 は自由表面の位置 $z = h$ (白丸)、溶液相とゲル相の境界の位置 $z = h_g$ (黒丸) および $z = h$ での ϕ の値 ϕ_h (実線) をそれぞれ時間に対してプロットしたものである。最初、 h はおよそ一定の割合で減少するが、全体がゲル相になると ($h_g = 0$)、 \dot{h} は急激に減少する。また、スキン層が形成されている間、 ϕ_h はほぼ一定値をとることがわかる。

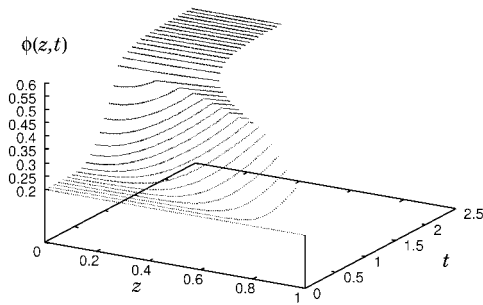


図 1

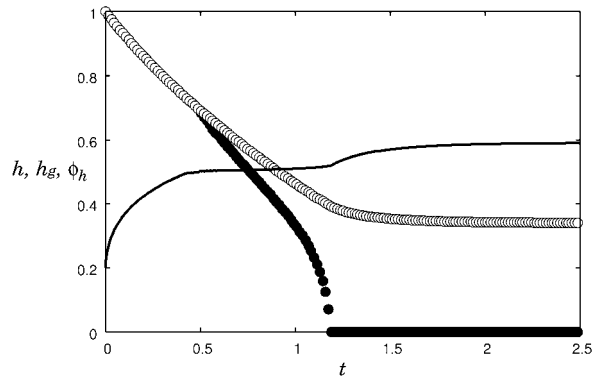


図 2

参考文献

- [1] T. Okuzono, K. Ozawa, and M. Doi, Phys. Rev. Lett. **97**, 136103 (2006).
- [2] P. G. de Gennes, Eur. Phys. J. E **7**, 31 (2002).
- [3] L. Leibler and K. Sekimoto, Macromolecules **26**, 6937 (1993).