

高分子溶液の乾燥と成膜のダイナミクス

東京大学大学院工学系研究科 土井 正男

【はじめに】

近年インクジェットプリンティングなどの技術に関連して、高分子溶液の基板上での乾燥過程が注目されている。高分子基板における乾燥過程は、界面張力による流動、基板と高分子の界面のすべり、コンタクトラインの運動とピンニング、表面における粘性の増加、ゲル化など多くの現象がからんだ複雑な現象である。我々は、これらの現象を記述するための理論的なモデル構築とその実験的検証をめざして研究を行っている。

【高分子溶液乾燥の実験】

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[1]。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 θ_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]。初期の高分子濃度が高い場合には、(e'), (f')に示したように、乾燥の途中で、液滴表面に高分子の膜が形成される場合もある。

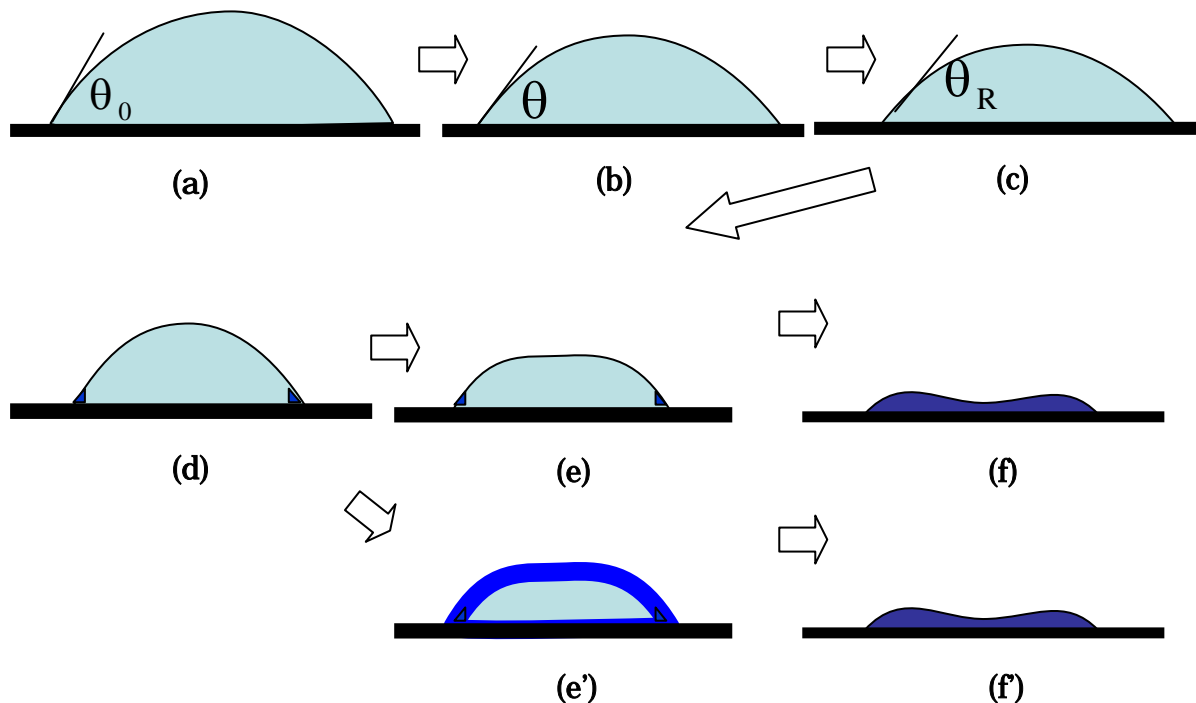


図1 高分子溶液の液滴の乾燥過程

【高分子溶液乾燥の理論】

上述の実験からわかるように、高分子溶液の乾燥の過程においては、乾燥に伴い、液滴内部に表面張力による流れ(マランゴニ流れ)がおき、その中を高分子が拡散しつつ流れていることが起こっている。内部で起こる流れを知るためには、(1)溶媒の蒸発のダイナミクス、(2)液体内部の流れおよびゲル化の条件 (3)液滴と基板のすべりおよびピンングの条件などを明らかにしなくてはならない。以下これらのことについて、これまでに分かったことを記す。

- (1) 溶媒の蒸発速度：溶媒の蒸発速度は、気体中の溶媒の拡散で決まる。気体中の溶媒の吸う密度 c は拡散方程式を満たすが、通常は定常状態にあるとして $\Delta c = 0$ を解けばよい。特にあたっては、大気湿度、液滴表面での溶媒の平衡濃度が必要になる。その結果、液滴の半径、接触角、高分子濃度の関数として、溶媒の蒸発速度を求めることが可能になっている[2]。液滴が単独で存在するばあいと、周りに存在する場合は、蒸発速度は数倍も違うことがある。
- (2) 液体内部の流れ：膜圧方向に高分子の拡散が十分に早く起こっていると仮定すれば、液体内部の流れは、潤滑近似をもちいて比較的簡単に計算できる。文献[3]では、潤滑近似による流れ場の方程式と、高分子の拡散方程式、および粘度の高分子濃度の依存性を考えるだけで、膜の最終形状を計算した。しかし、表面スキン層ができる場合[4、5]にはこの方法は使えない。新しい方法を考える必要がある。
- (3) 液滴と基板のすべり、およびピンングの条件については、分からないことが多い。低分子液体については、研究があるが、高分子溶液やコロイドを含む系のピンングの条件についての研究はこれからである。

【参考文献】

- (1) Piling to buckling transition in the drying process of polymer solution drop on substrate having large contact angle, Tadashi Kajiyama, Eisuke Nishitani, Tatsuya Yamaue and Masao Doi, Phys. Rev. E 73, 011601/1-5 (2006)
- (2) Effects of elasticity on drying processes of polymer solutions, T. Okuzono and M. Doi, in preparation
- (3) Modeling the drying process of liquid droplet to form thin film, Kin'ya Ozawa, Eisuke Nishitani and Masao Doi, Jpn J. Appl. Phys.44, 4229-4234 (2005)
- (4) A simple model of skin formation caused by solvent evaporation in polymer solutions T. Okuzono, K. Ozawa and M. Doi, Phys. Rev. Lett. 97, 136103 (2006)
- (5) Diffusion process during drying to cause the skin formation in polymer solutions, Kin'ya Ozawa, Tohru Okuzono and Masao Doi, JJAP 11 8817-8822 (2006)