

高分子溶液の微小流動におけるレオロジー

東京大学大学院工学系研究科・教授 土井 正男

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、基板上の微小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。今年度は、微小流動現象として、基板上の高分子溶液の溶媒蒸発に伴う流れに焦点をあて、高分子液滴の乾燥に伴う形状変化の実験とモデル化、および、自由表面におけるスキン(ゲル状の膜)形成過程のダイナミクスについて研究を行った。

1. 高分子液滴の乾燥に伴う形状変化の実験とモデル化

平衡接触角度が 85 度と半球に近いアニソール-ポリスチレンの液滴の乾燥過程と乾燥後のドット形状を、初期濃度が 0.01~3.0%、初期体積が 0.5~500nl と初期濃度は 2 桁、初期体積は 3 桁に渡る広いレンジの液滴について計測し、乾燥後のドット形状を決める因子の普遍性を調べた[1]。高分子液滴の乾燥過程は(1)接触線を固定したまま後退接触角度まで変形(2)球帽形のまま接触線が後退(3)再び接触線が止まり固化・変形、の3段階に分かれる。(3)は接触線近傍のゲル化に伴うセルフピンギングと考えられるが、今回、(3)と同時に希薄な場合には(3)の前に蒸発速度が急激に低下する事が観測された。これは、液滴表面へのゲル膜の生成と考えられる。図1(左)に蒸発速度の液滴半径依存性を示す。蒸発速度は半径 100 μm 以上の大きい液滴では一定であるが、微小液滴では半径の減少に反比例して増加する。これは、液滴の周りの蒸気層の厚さが 100 μm 程度である事を示す。ペクレ数は、 R を液滴半径、 l を蒸気層厚、 C_s, C_a を液滴表面と雰囲気蒸気濃度、 D_g, D_l を気相と液滴の拡散係数とすると、 $Pe = J_s R / D_l = D_g / D_l (c_s - c_a) (1 + R/l)$ と書ける。ペクレ数は微小液滴ではサイズに依存し

ないが、大きい液滴では半径に比例し増加する。乾燥後のドット形状(図1(右))は、初期濃度が大きく、大きい液滴では中央が凹んだバックリング状を示し、初期濃度が小さく、小さい液滴ではキャップ状を示す。両形状の領域は図の太線のように分かれ、微小液滴で初期濃度のみに依存し形状が決まる。これは奥菌達のスキン層生成条件のペクレ数・初期濃度依存性の1次元解析結果[2]と一致し、ドット形状がスキン層の有無で決まると考えられる。

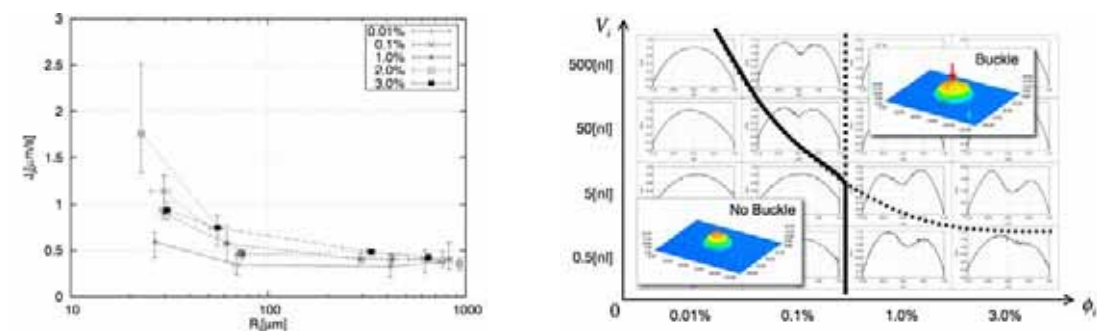


図1 蒸発速度の液滴半径依存性(左), 乾燥後のドット形状の初期体積と初期濃度依存性(右)

2. スキン形成過程のモデル化

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、液体の自由表面近傍の高分子濃度が上がり、表面にゲル状の膜ができるためである。この現象を理解するために、フィルムの厚さ方向(z)の高分子濃度 ϕ について以下のような拡散方程式を用いて解析を行った[2, 3]。

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

ここで、協同拡散係数 $D(\phi)$ は、

$$D(\phi) = \begin{cases} D_s & (\phi < \phi_g) \\ D_g & (\phi \geq \phi_g) \end{cases}$$

で与えられるとする。ただし、 D_s および D_g は、それぞれ、ゾル相およびゲル相での拡散定数であり、 ϕ_g は、ゲル化濃度である。ゲル相ができるために $D_g \gg D_s$ と仮定しなくてはならない。

上記のモデル方程式の数値計算により得られた $\phi(z, t)$ の時間・空間プロットを図2に示す。初期濃度 $\phi_0 = 0.1$ から、蒸発に伴い自由表面付近の濃度が上昇し、やがて濃度が均一なスキンが形成され成長していくようすが見られる。

この例では、明確なスキンが形成されているのがわかるが、蒸発速度が拡散速度に比べて遅い場合には、明確なスキンが形成されない。上の拡散方程式を解析すれば、スキンが形成されるためには、

$$Pe > \frac{\phi_g - \phi_0}{\phi_0(1 - \phi_0)}$$

が必要であることがわかる。ここに、 Pe は $Pe \equiv h_0 J / D_s$ によって定義された無次元量であり、蒸発速度 J と拡散速度 D_s / h_0 の比である(h_0 は初期のフィルムの厚さ)。このような知見は、応用上、有用であると思われる。

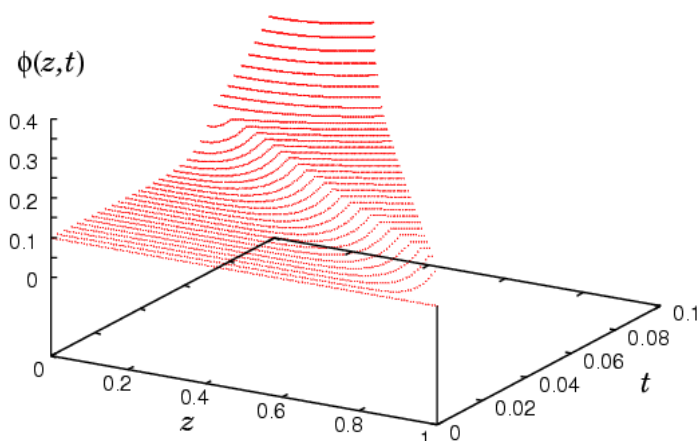


図2 濃度場の時間・空間プロット

<参考文献>

- [1] A. Yamamoto, T. Yamaue, M. Doi, in preparation.
- [2] T. Okuzono, K. Ozawa and M. Doi, Phys. Rev. Lett. **97**, 136103 (2006).
- [3] K. Ozawa, T. Okuzono and M. Doi, Jpn. J. Appl. Phys. **45**, 8817–8822 (2006).