

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

微小な液滴の乾燥過程の制御は近年注目されているインクジェット印刷技術の様々な応用において重要となる。特に、乾燥後の残留物の平坦性の確保は、現在、この分野における主要な課題のひとつである。本研究では基板上的高分子溶液の乾燥過程に関する物理的な基礎を明らかにするため、以下のような研究を行った。(i) 高分子溶液の蒸発に関して理論的な考察を行い、気液界面での溶媒の蒸発速度が、高分子溶液のゲル化に伴い、急激に減少することを示した。(ii) 隔壁をもつ基板上での乾燥実験を行い、溶液内の局所的なキャピラリー数が乾燥後の膜（残留物）の最終形状に影響を与えることを示唆する結果を得た。(iii) 高分子濃度の拡散と流体の流れ場を考慮したモデルを構築し、2次元系での数値シミュレーションを行い、上記の実験と比較し、膜の最終形状の初期値依存性について考察した。

1. 隔壁をもつ基板上的高分子溶液の乾燥ダイナミクス[1,2]

基板上的液滴の乾燥過程は、流動場、濃度場、あるいは温度場などが関与する複雑な非平衡現象である。さらに、その動的な過程において、液相と気相のつくる自由界面や、固体基板、液相、および気相のつくる接触線が移動を伴うことが、問題を困難にしている。

我々は、できるだけ単純な状況を実現するため、隔壁をもつ基板を用い、接触線が固定された高分子液滴の乾燥実験を行った。また、蒸発速度が遅い溶媒を用いることにより、自由界面付近でのスキン（薄いゲル状の層）の形成を抑制するとともに、温度場の不均一による効果を無視することができると考えられる。

上記のような状況下で、共焦点顕微鏡により乾燥過程における液滴の形状変化を観察した(図1)。その結果、乾燥後の膜厚プロファイル（高分子の空間分布）は、高分子の初期濃度あるいは液滴の初期体積によって3つの特徴的な形状をとることがわかった(図2)。溶媒の蒸発により液滴内には中心から接触線の方へ向う流れが生じ、液滴の周辺部では高分子濃度が

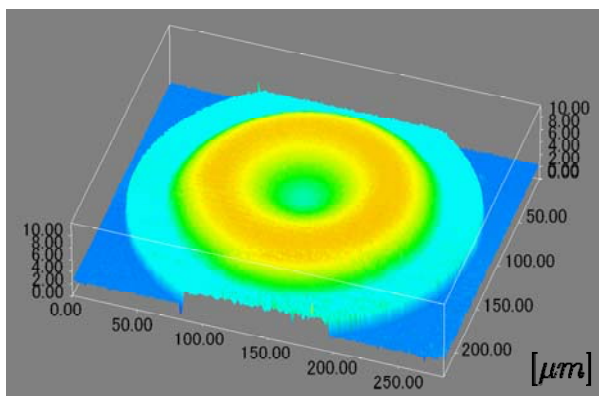


図1：円形隔壁をもつ基板上的高分子溶液の乾燥後の共焦点顕微鏡像

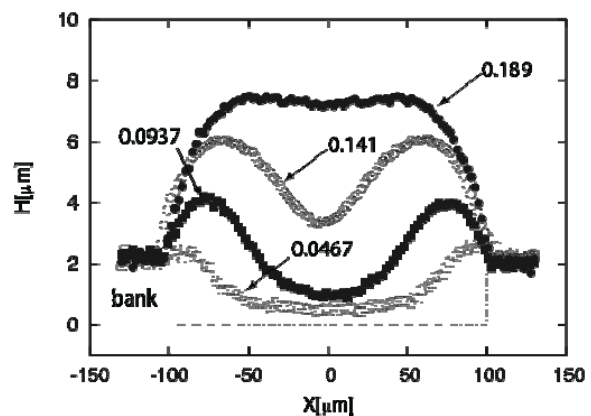


図2：膜厚プロファイルの初期濃度依存性

高くなると同時に粘度が急激に増加する。その結果、表面張力に比べ粘性力が大きくなり（局所的なキャピラリー数の増大）液滴形状の緩和が急激に遅くなり、このような形状の変化が生じると考えられる。

2. 乾燥過程の数値シミュレーション[3]

上記のような系での乾燥過程を高分子の濃度場と流体の流れ場に注目してモデル化を行った。濃度場は移流拡散方程式に従い、流れ場はストークス方程式の潤滑近似によって得られる。2次元(x, z)のモデルでは、位置 x 、時刻 t での膜厚 $h(x, t)$ の時間変化は

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \int_0^{h(x,t)} u dz - J(\phi)$$

で与えられる。ここに、 u は流速の x 成分で

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[\eta(\phi) \frac{\partial u}{\partial z} \right] = -\gamma \frac{\partial^3 h}{\partial x^3}$$

から得られる。ここで粘度 $\eta(\phi)$ は濃度場 ϕ の急激な増加関数を仮定する。表面張力 γ は定数である。蒸発速度 $J(\phi)$ は、自由界面 $z = h(x, t)$ での濃度の関数である。これは自由界面での化学ポテンシャルの連続性を仮定して得ることができ、ゲル化による弾性効果を考慮すると、ゲル化濃度をこえると急激に減少する関数となる[4]。

以上のモデルを実験の条件にあわせて数値シミュレーションを行った結果、初期濃度あるいは初期体積に依存して、図3に示すような典型的な3つの形状を得ることができた。これは実験結果と定性的に一致しており、乾燥後の膜の形状を決める因子として、粘度および蒸発速度の濃度依存性が重要であると言える。

<参考文献>

- [1] 丁英基 修士論文 (東京大学, 2008)
- [2] Y. Jung, T. Kajiyama, T. Yamaue, and M. Doi, to be submitted to Softmatter.
- [3] 押川幹樹 修士論文 (東京大学, 2008)
- [4] T. Okuzono and M. Doi, to appear in Phys. Rev. E.

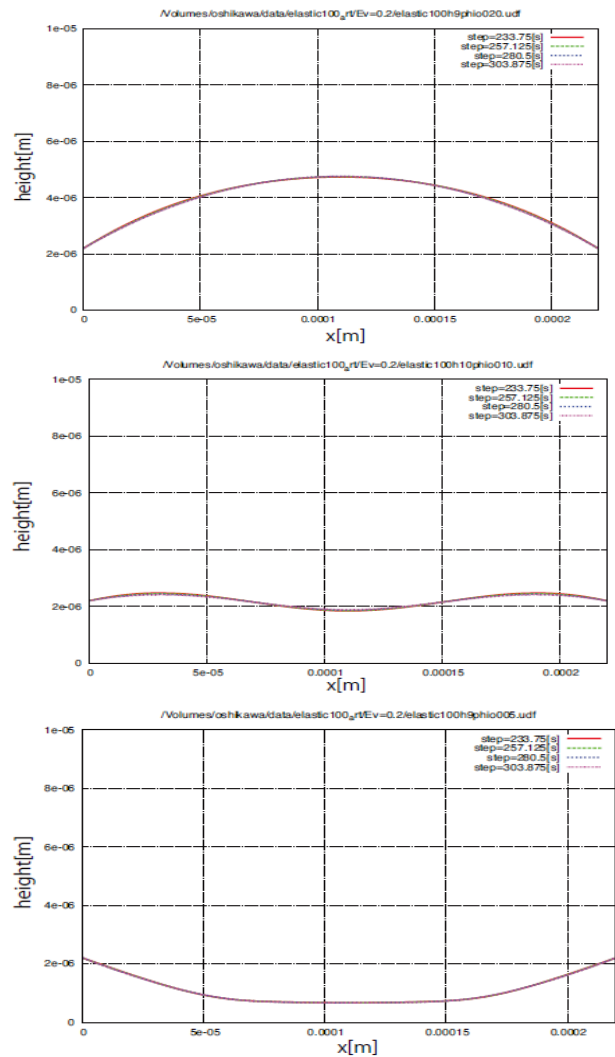


図3：数値シミュレーションによって得られた膜厚プロファイルの初期濃度依存性。上の図から下の図に向かって初期濃度は低い。