



対流熱風乾燥下における樹脂変形と充填構造の変化 を考慮したラテックス塗布膜の乾燥過程

田中，宏明

(Degree)

博士（工学）

(Date of Degree)

2024-09-25

(Date of Publication)

2025-09-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第9022号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/0100492531>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



博士論文

対流熱風乾燥下における樹脂変形と
充填構造の変化を考慮した
ラテックス塗布膜の乾燥過程

Drying Process of Latex Coating Considering Resin Deformation
and Structure Change under Convection Hot Air Drying

令和 6 年7月

神戸大学大学院工学研究科

田中宏明

目次

1 章 緒論	1
1.1 ラテックス塗布膜	1
1.2 乾燥プロセス	7
1.3 乾燥プロセスの評価	8
1.3.1 乾燥速度測定	9
1.3.2 応力測定	10
1.4 本論文の目的及び構成	12
2 章 熱風対流乾燥におけるラテックス塗布膜の乾燥速度	15
2.1 緒言	15
2.2 実験	21
2.2.1 実験試料	21
2.2.2 乾燥実験装置	21
2.2.3 温度変化法	24
2.3 結果と考察	27
2.3.1 乾燥速度測定結果	27
2.3.2 異なる乾燥温度での乾燥速度の変化	29
2.3.3 λ による樹脂充填プロセスの分類	29
2.3.4 充填構造の形成に対する樹脂変形の影響と乾燥モデル	34
2.3.4.1 capillary deformation を伴う樹脂充填	36
2.3.4.2 wet sintering による樹脂変形を伴う充填	38
2.4 結言	41
3 章 熱風対流乾燥におけるラテックス塗布膜の応力発生	44
3.1 緒言	44
3.2 実験	47
3.2.1 実験試料	47
3.2.2 実験装置	47
3.2.3 乾燥応力の測定	51
3.2.4 乾燥速度の測定	51

3.3 結果と考察.....	53
3.3.1 capillary deformation を伴う応力発生.....	53
3.3.2 wet sintering を伴う応力発生	62
3.4 結言.....	73
4 章 シリカ粒子含有ラテックス塗布膜の乾燥過程.....	76
4.1 緒言.....	76
4.2 実験.....	78
4.2.1 実験試料	78
4.2.2 実験装置	79
4.2.3 乾燥速度測定	81
4.2.4 応力測定	82
4.3 結果と考察.....	83
4.3.1 シリカ含有ラテックス塗布膜の乾燥速度.....	83
4.3.2 応力の発生に対するシリカ粒子含有の影響	97
4.4 結言	107
5 章 結論.....	109
使用記号	113
参考文献	116
List of publication	123
Proceedings	124
謝辞.....	125

1 章 緒論

1.1 ラテックス塗布膜

コロイド分散液は古代エジプトやギリシャで使用されてきた．日本でも膠はコロイド分散液の接着剤として古くからの使用が確認されている．コロイドという言葉は 19 世紀に接着剤を意味するギリシャ語の *coll* から生まれ，それ以降は科学的な研究も盛んに行われた[1]．コロイド科学において，最も重要な発見は Brown によって発見された分散液中のランダムな運動であるとされる．この現象はブラウン運動と名付けられ，コロイド分散液を特徴づける現象である．ブラウン運動の原因はアインシュタインによって，溶媒分子の熱運動により，コロイド粒子とのランダムな衝突であると説明された[2]．

ラテックス塗料は，数十～数百ナノメートルオーダーの樹脂が水に分散した水性のコロイド分散液である．一般的に，50wt%程度の樹脂粒子を含み，特定の用途に応じて，顔料，界面活性剤，レオロジー調整剤などを少量添加した混合物として使用される．分散液全体がコロイド状に安定しており，樹脂が沈殿することなく何年も分散液を維持できる[3]．また，ラテックスに含まれる樹脂はポリマーの種類によって固有のガラス転移温度をもち，それより低温では硬質な粒子，それより高温ではゴム状の変形可能な粒子としての性質が現れ，用途に応じて使い分けられる．

天然由来のラテックス樹脂として，ブラジル原産のパラゴムノキが広く知られ，20 世紀には天然ゴムの原材料としてアジア諸国で大規模なプランテーション栽培が行われてきた．第二次世界大戦期に，東南アジア諸国からの天然ゴム供給量の大幅な減少が生じたことを機に，乳化重合による工業的なラテックス生産に拍車がかかった．商業的なラテックスは，1940 年代に初めて Glidden 社が生産し，その後半世紀で合成ラテックスの工業的生産は急速に成長した．急成長の

原因の一つとして、有機溶媒を使用しない塗料としての需要が急速に広がったことが挙げられる。日本においても、1950 年頃から合成ラテックスを主成分とする、いわゆるエマルジョン塗料は、安全かつ無公害な塗料として生産が拡大した。現在では、持続可能な社会の実現に向けての取り組みとして、環境にやさしい製品の開発はますます熱を帯び、環境負荷の低いラテックス塗料はさらに注目が高まっている[4]。

ラテックス塗布膜に関する研究報告は、1950 年代に Dillon[5]や、Brown[6]による樹脂の変形、融着によるフィルム形成が始まりとされる。近年でも、その機械的特性を改善する研究が多く報告されており、例として、ラテックス樹脂が異なるガラス転移温度 T_g を持つ他のポリマーで覆われたコアシェル構造をもつラテックス塗料の設計[7, 8]、架橋ポリマーナノ粒子の使用[9, 10]といった研究が挙げられる。また、塗布層内に水分が残っている乾燥の途中段階や、変形可能な材料が塗料に含まれている場合、乾燥工程において塗布層に発生する応力を緩和することができる。したがって、樹脂自体が変形可能なラテックス塗布膜では、応力の発生に関する研究は多く、ラテックス樹脂の変形能による応力緩和が報告されている[7, 11-14]。さらに、硬質な固体粒子の分散液にラテックス樹脂を添加すると、クラックの発生が減少することが報告されている[15, 16]。

ラテックス塗布膜の乾燥プロセスについての研究は、1970 年以降に、Vanderhoff[17]や Croll[18]により概略的なプロセスが報告されたことが始まりとされる。彼らの報告によると、乾燥による塗布膜形成プロセスは3段階に分けられる。1段階目は、塗布直後から、分散した樹脂が水分の蒸発により密な構造を形成するまでの期間、2段階目は、密に充填した樹脂が変形する期間、3段階目は、樹脂が融着し均一な膜となる期間である。特に、プロセスの2段階目以降の樹脂変形に関するプロセスは非常に多くの研究が行われている。ラテックス研究の初期では Dillon は粒子と空気界面に働く界面張力による sintering が変形さ

せると述べた[5]. 一方, Brown らは粒子が密に詰まったときに空気-水表面張力から生じる毛管力が変形を支配すると報告した[6]. また, 水分蒸発中においては, ポリマー-水界面張力も変形に影響を及ぼすことも報告されている[19]. さらに, 乾燥中に塗布層表面に膜が形成され, 蒸発を阻害する (Skinning や皮張りと呼ばれる) といった報告もされた[20].

Routh らは, これらの様々な変形メカニズムについて包括的な研究を行い, 樹脂変形の特性と時間乾燥の特性時間の比である無次元数 $\bar{\lambda}$ を提案し, 変形様式を分類した[21,22]. 粘性流によって変形する半径 r_r のラテックス樹脂の変形の特性時間は, 変形の抵抗であるラテックス樹脂のゼロせん断粘度 η_0 に比例し, 変形の駆動力となる界面張力 γ_{wa} に反比例する[5]. そのため, 樹脂変形の特性時間 τ_{def} は次のように表される.

$$\tau_{\text{def}} = \frac{r_r \eta_0}{\gamma_{wa}} \quad (1-1)$$

乾燥の特性時間は, ラテックス塗布層の初期膜厚 H_0 を乾燥初期の蒸発速度 v_0 で除することで計算され, 次のように表される.

$$\tau_{\text{dry}} = \frac{H_0}{v_0} \quad (1-2)$$

よって, $\bar{\lambda}$ は次の式で定義される.

$$\bar{\lambda} = \frac{\tau_{\text{def}}}{\tau_{\text{dry}}} = \frac{r_r \eta_0 / \gamma_{wa}}{H_0 / v_0} = \frac{v_0 r_r \eta_0}{\gamma_{wa} H_0} \quad (1-3)$$

$\bar{\lambda} < 1$ の場合, 変形の特性時間が乾燥の特性時間より極めて小さく, 変形は水-ポリマー界面張力による wet sintering に支配される. 一方, $10^4 < \bar{\lambda}$ となるほどに変形の特性時間が乾燥の特性時間より極めて大きい場合は, 変形は空気-ポリマー界面張力による dry sintering に支配される. $1 < \bar{\lambda} < 10^2$ では, 毛細管力の変形を引き起こす capillary deformation に分類される. $10^2 < \bar{\lambda} < 10^4$ の範囲で

は，蒸発表面が塗布層内部に後退しつつ，capillary deformation と dry sintering に
より変形が生じるとされ，receding water front と分類される．

さらに，Routh らは，彼らの提案した無次元数 $\bar{\lambda}$ と，粒子分散液の乾燥において
粒子の垂直方向の分布を示すペクレ数 Pe を用いて，**Figure 1.1** に示した変形マ
ップを作成した．

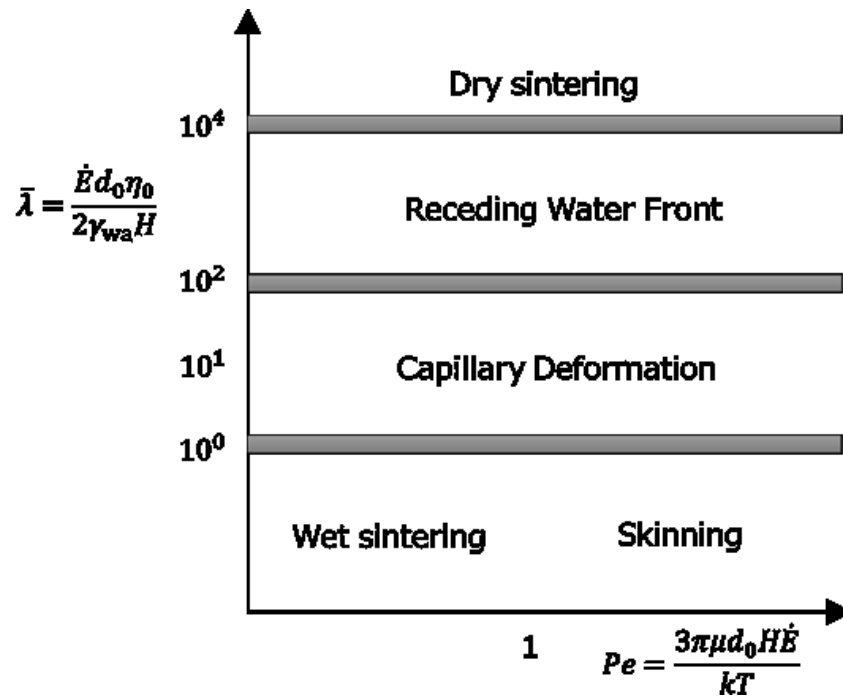


Fig.1.1: Deformation map considering the effects of vertical inhomogeneity as
predicted by the Peclet number [22]

一般的に，粒子分散液の乾燥において乾燥中に生じる粒子の垂直方向の偏析
はペクレ数 Pe を用いて評価される[23–27]．ペクレ数は，粒子の拡散速度に対す
る蒸発速度の比率として定義される．粘度 μ の液体中の粒子の拡散係数 D は，ス
トークス–アインシュタインの式で次の(1-4)式のように与えられる．

$$D = \frac{kT}{6\pi\mu r} \quad (1-4)$$

ここで、 r は粒子の直径、 k はボルツマン定数、 T は温度である．ペクレ数は拡散の特性時間と蒸発の特性時間の比であり，以下の式で定義される．

$$Pe = \frac{\tau_{\text{diff}}}{\tau_{\text{dry}}} = \frac{H_0^2/D}{H_0/v_0} = \frac{H_0 v_0 \cdot 6\pi\mu r}{kT} \quad (1-5)$$

v_0 は蒸発速度、 H_0 は初期膜厚である．蒸発速度が速く、 Pe が 1 よりもはるかに大きい場合、非沈降性粒子は塗布層の蒸発表面に蓄積される．一般的に、ラテックス塗料は樹脂径が $10\sim 10^2$ ナノメートルオーダーでありブラウン運動による拡散を生じるが、室温程度の温度条件でラテックス塗布膜を乾燥させる場合でも、蒸発による膜厚減少が支配的でペクレ数は 1 より大きくなり、表面側に樹脂の充填層が形成される．

Routh らの考案した変形メカニズムの分類をもとに、ラテックス塗布膜の変形性の違いを考慮した研究は多く報告されている．例えば、Carter や Voogt は、GARField-NMR 技術[28-30]を使用して、乾燥進行に伴う経時的な塗布層内の構造変化を観察し、この分類の妥当性を確認している．また、Martinez らはマップによる分類をもとにラテックス塗布膜の乾燥実験を行い[14]、樹脂の変形性が応力発生に影響することを示した．

一般的に塗布膜の製造現場では、生産性やエネルギー効率の観点から、短時間で乾燥工程を完了させることが求められ、高温で乾燥させることが多い．高温で乾燥させ乾燥速度が上昇すると、ブラウン運動の影響が相対的に小さくなり、分散粒子が蒸発表面に蓄積する．さらに、ラテックス塗料では、高温では樹脂のポリマー粘度が低下するため、 $\bar{\lambda}$ が低下し変形しやすくなる．そのような条件下では、Sheetz らが報告したように、乾燥中に表面側に膜を形成する Skinning が生じ、乾燥速度の低下、あるいは水分が塗布層中に残留する可能性がある．そのため、ラテックス塗布膜の乾燥プロセスを設計するためには、乾燥中の樹脂変形

を考慮する必要がある，高温での経時的な実験データや乾燥モデルが必要である．しかしラテックス塗布膜に関する報告の多くは，室温または小さい Pe の乾燥条件で実験されている[31-33]．乾燥中の *wet sintering* を観察した Carter らの研究においても [28]，ガラス転移温度が 0°C 以下のラテックスを用い，室温で 10 時間以上乾燥をおこなっている．特にプロセス設計に重要となる高温の対流熱風乾燥においては，乾燥速度測定などの経時的な乾燥実験の報告はほとんどなく，蒸発表面側に充填層を形成する大きな Pe の条件下においてラテックス樹脂がどのように変形して均質な膜を生成するかについては十分に研究されていないといえる．

1.2 乾燥プロセス

乾燥操作は、少量の溶媒を含む湿り材料に熱を加えて溶媒を取り除き、乾いた製品を得る操作である。例えば、食品を乾燥させ保存する、塗料を乾燥させ性能や美観を向上させるといったことは古代から行われており、人々の生活に密接に関わってきた。工業的には、塗膜製品、医薬品、食品など様々な生産現場においての最終工程であり、乾燥プロセスは最終的な製品機能に大きな影響を与える非常に重要なプロセスである。

材料を乾燥させるために熱エネルギーを伝える方法として、対流伝熱、伝導伝熱、輻射伝熱が挙げられる。材料に熱風を供給することで乾燥させる対流伝熱を利用した対流乾燥が、工業的に広く用いられる。例えば、ロール to ロールの連続成膜装置を考える。この加工設備は、ロール状に巻いた基材を塗工、乾燥、裁断などの加工装置を備えた搬送ラインに通し、最後にライン末端で巻き取るように構成され、従来の枚葉方式（シート to シート方式）と比較して、コスト削減や高い生産性が可能になる特徴を有する。その中でも乾燥工程は、ロールの搬送速度、乾燥炉の大きさや供給する熱風流量などによりコントロールされる。プロセスの効率は製品の生産性に多大な影響を与え、巨大な乾燥炉におけるエネルギーの消費量の削減は、生産コスト低減だけでなく、持続可能な社会の達成という観点においても、重要な課題であるといえる。

1.3 乾燥プロセスの評価

湿り材料を乾燥させたとき、乾燥速度と含水率の関係は主に 3 つの期間で表される。ここで乾燥速度とは単位表面積あたりの含水量の時間変化率であり、含水率とは湿り材料内の不揮発成分に対する水分の量と定義される。1 段階目の材料予熱期間（Ⅰ）では材料は初期温度から乾燥条件に対応した温度へと変化する。その後、定率乾燥期間（Ⅱ）に移る。材料に水分が十分に存在し、表面の水が蒸発したとき、水は内部から表面に移動する。表面は常に湿った状態に保たれ、気液平衡関係が乾燥速度を律速する。材料に供給される熱は全て表面での蒸発潜熱として費やされ、材料の温度は湿球温度一定に保たれる。さらに、乾燥が進行し水分量が少なくなると、減率乾燥期間（Ⅲ）へと移る。一般的に、蒸発速度よりも塗布層内部から乾燥表面への水の輸送が遅くなることで生じ、内部構造が乾燥に影響した状態である。供給された熱は、材料の温度を上昇させつつ内部へ伝わるため、蒸発に使われる熱量は少なくなり乾燥速度は低下する。最終的に、外気と平衡状態となりそれ以上含水率をさげることができない平衡含水率へと達し、乾燥は終了する。

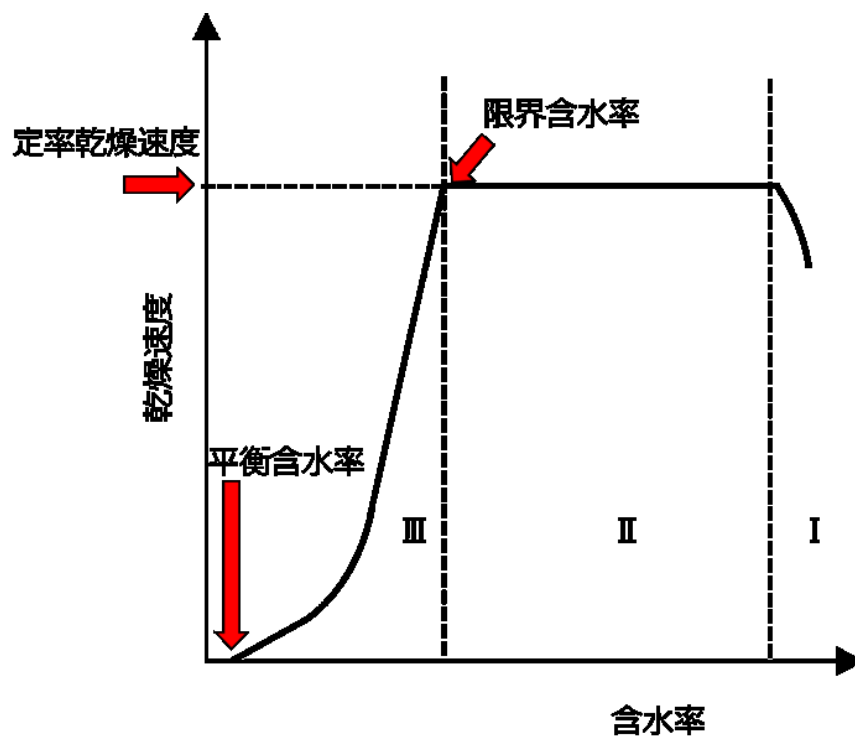


Fig.1.2 Typical drying rate curve ^[33]

1.3.1 乾燥速度測定

塗布膜の乾燥プロセスを理解するためには、周囲の温度、湿度、伝熱係数、物質移動係数など、外的な乾燥条件により支配される定率乾燥期間だけでなく、塗料の材料の性質や乾燥に伴う内部構造の変化等の、内的な要因に大きな影響を受ける減率乾燥期間においても乾燥速度の正確な測定が必要である。乾燥速度の測定としては質量変化法が最も一般的である。これは、塗料を塗布した基材の乾燥に伴う重量変化を電子天秤で測定する方法のことを指す。しかし、この測定法では、塗布面積が多くなると十分な精度で重量測定が行えないし、減率乾燥期間における僅かな質量変化を正確に評価することも難しい。加えて、実験室内の気流により天秤表示値は不安定になり、例えば、下部ヒーターを用いた伝導伝熱による乾燥は適応することができない。対流乾燥では試料に熱風をあてることになるので、この手法は特に減率乾燥期間における乾燥速度の高精度測定に

は適していない。

今駒ら是对流乾燥での乾燥速度の高精度測定法として温度変化法を提案している[34,35]。この手法は、乾燥中の試料の温度を測定し、熱エネルギー収支および物質収支が成り立つことを前提として、含水率の経時変化を算出することができ、その微分値として乾燥速度が算出することができる。試料上に熱風が流れる対流条件下であっても風の影響を受けずに乾燥速度を測定できる。また、塗布層の温度は乾燥とともに大幅に変化し、特に乾燥速度が小さくなる減率乾燥期間において膜温度は大きく変化する。そのため、質量変化を直接測定する手法に比べて高い含水率の測定精度が期待できる。

1.3.2 応力測定

塗布膜乾燥中に塗布層内部に発生する応力により、クラックや剥離などの欠陥が発生することはよく知られている。乾燥中の塗布層に生じる応力を測定するため、カンチレバー法が広く利用されている[36]。柔軟な基材へ塗料を塗布し、乾燥の進行に伴い発生した応力によって基材が反り返るようにたわみが生じる。たわみ量が測定できれば、基板と塗布層の曲率から応力は算出できる。

塗布膜乾燥時の応力は、塗布層の体積収縮、または隣接する粒子間の毛管圧に起因し、最大応力は毛管圧の大きさで決定されることが報告されている [12,13]。そのため、応力の発生は塗布層の内部構造の変化を反映するが、粒子分散液が塗料である場合、粒子充填構造の発達と応力の発生の関係を深く理解するためには、含水率変化を同時に測定することが不可欠である。過去の多くの報告においては、同条件下で同じ塗布膜を乾燥させ応力を測定し、過去に報告された水分の蒸発時間と比較・考察されてきた[37]。また、Carlos らは複数の塗布膜を用意し、同じ乾燥環境下で、同時に質量変化法とカンチレバー法を用いて乾燥速度と応力の発生を測定した[14]。最近では Fischer[38,39]らが同一の塗布膜を対象とした

乾燥速度と応力の同時測定装置を報告しており、塗布層内部の充填構造の発達と応力発生の関係については依然として活発に研究されている。

しかし、Fisher らの提案した装置を、熱風対流乾燥下での同時測定に適用することは困難と思われる。1 つ目の理由は、測定装置内での対流熱風環境を制御することの難しさであり、もう 1 は、対流乾燥下での乾燥速度および応力の測定の難しさが挙げられる。空気の流れは天秤による重量測定の精度の低下をもたらす。特に乾燥後期での水分の重量損失は天秤で測定するには小さすぎるため、速度を正確に検出できない。そのため、工業的なプロセス設計に用いる実験データの取得のためには、実験装置はさらなる改良が必要である。

1.4 本論文の目的及び構成

塗料は溶媒の種類によって有機溶剤型と水性型に分類され、様々なポリマーを溶解させることができる有機溶剤系塗料が広く使用されてきた。しかし、有機溶剤の環境負荷への観点から、水系の塗料として樹脂の水性分散液であるラテックス塗料が注目されている。ラテックス塗布膜は、ラテックス樹脂が充填層を形成し、充填した樹脂が変形して均質な非多孔質のフィルムを生成する特徴をもつため、クラックの抑制など機械的特性にもメリットがある。一方で、ラテックス塗布膜は独自の成膜過程を有するため、乾燥プロセスは溶液系とは異なるが、乾燥プロセス設計の研究は十分ではない。その原因として、高温下での対流乾燥実験が困難であることが挙げられる。特に、乾燥過程におけるラテックス樹脂の変形が乾燥にどのように影響するかを明確にする必要がある。

本研究の目的は、対流乾燥において高精度なラテックス塗布膜の乾燥実験を実施し、その乾燥メカニズムを明確にすること、さらにプロセス設計に利用可能なラテックス塗布膜の乾燥モデルを提案することである。本研究では、対流乾燥条件下においてラテックス塗布膜の乾燥速度と応力を同時測定する装置を作成し、乾燥過程を調査した。乾燥速度測定は、対流条件下でラテックス樹脂の変形による僅かな乾燥速度の変化を測定するため、温度変化法を用いて行われた。温度変化法による速度測定は試料に非接触で測定可能であるため、同時にカンチレバー法による応力測定を行い、乾燥進行とともに充填構造が形成される過程と、内部に発生する応力の関係を調査した。

2章では、まず、対流乾燥時の乾燥温度を変化させ、ラテックス塗布膜の乾燥速度を測定した結果を述べる。ラテックス塗布膜の乾燥中の変形様式の違いにより異なる乾燥プロセスが観察され、簡単な乾燥モデルを提案した。

続く3章では、対流乾燥時の乾燥温度を変化させ、ラテックス塗布膜の乾燥速度と発生する応力を同時測定した結果を述べる。乾燥時のたわみの発生量の

変化から、充填構造の形成とともに応力が発生すること、また、乾燥温度によりラテックス樹脂の変形性が異なり応力緩和が生じることを明らかにし、構造形成に伴う応力の発生をモデル化した。

4 章では 2, 3 章で明らかとなったラテックス塗布膜の乾燥プロセスを、工業的に利用される機能性粒子を含んだラテックス塗布膜の乾燥プロセスに拡張するため、シリカ粒子を含んだラテックス塗布膜を使用し、対流乾燥条件下で乾燥速度、応力を同時測定した結果を述べる。変形しない粒子がラテックス塗布膜の乾燥に与える影響を調査した。

最後に 5 章では、2～4 章で得られた知見を総括し、今後の展望を述べる。

2 章 熱風対流乾燥におけるラテックス塗布膜の乾燥速度

2.1 緒言

塗料のコーティング層を材料上で乾燥させて得られるコーティングフィルムは、建物、自動車、紙製品などで長い間広く使用されてきた[40-42]。塗料は溶媒の種類によって有機溶剤系塗料と水性塗料に分類される。

バインダーとなるポリマーと溶媒の組み合わせにより様々なポリマー溶液が製造されてきたが、水性塗料では溶解させることのできるポリマーに制限の多いことから、溶剤を選択することで様々なポリマーを溶解させることができる有機溶剤系塗料が広く使用されてきた。しかし、有機溶剤の環境負荷 [43]や使用量規制[44]の観点から、最近では有機溶媒を含まない塗料への転換が進められており[4]、樹脂を水に溶解させるのではなく水中にナノサイズの粒子として分散させたラテックス塗料が注目を集めている[3]。

ラテックス塗料は溶液系の塗料とは異なる乾燥プロセスをもち、水分蒸発に伴って塗料が濃縮されて樹脂粒子が充填層を形成し、充填された樹脂粒子が変形して空隙を埋め、ポリマー鎖が相互拡散することで粒子境界が消失し、均質な非多孔質のフィルムを生成することが知られている[17,18,45,46]。近年では、樹脂粒子が異なるガラス転移温度を持つ別種の樹脂で覆われたコアシェル構造を有するラテックス塗料[7,8]や架橋性ポリマーナノ粒子の使用[9,10]によって、塗布膜の機械的特性改善例が報告されている。樹脂同士が融着し均一な膜を形成するという特性から乾燥時に発生する応力を緩和する性質を持ち、固体粒子の分散液にラテックス塗料を添加することで塗布膜に生じるクラックの形成を抑制できる[15]。この考え方に基づいて、例えば、リチウムイオン二次電池の負極スラリーに添加された SBR（スチレンブタジエンゴム）のナノ粒子は、活物質粒子の結合剤だけでなく電極膜のクラック防止剤として機能する[16]。

乾燥に伴うラテックス塗料の膜形成プロセスを理解することは、様々な機能を有し、環境に優しいラテックス塗料を設計する上で不可欠である。ラテックス塗料は決して新しい技術ではなく、これまで半世紀以上に渡って研究が報告されており、その乾燥プロセスは 1970 年頃から Vanderhoff[17]や Croll[18]によって提案されてきた。既に述べたように、ラテックス塗布層の乾燥プロセスは、定性的に 3 つの段階で説明される。塗布直後の乾燥初期段階では、樹脂粒子が塗布層中で均一に分散しており、同じ乾燥条件で純水が蒸発する場合と同じ速度で塗布層から水が蒸発する (Stage 1)。その後、水分の蒸発が進むにつれ、樹脂粒子が塗布層の蒸発表面側から充填層を形成し始め、塗布層全体が樹脂粒子の充填層となる。(Stage 2)。その後、充填層中の樹脂粒子は互いに変形して粒子間の空隙が失われ、さらに分子鎖が互いに拡散することで境界さえも消失し、最終的には均一な塗布膜を形成する (Stage 3)。Stage1 から Stage2 に関して、Carter らは核磁気共鳴プロファイリング技術 (GARField-NMR) を使用して、乾燥中のラテックス塗布層の水分含有量の垂直方向分布を測定し、塗布層表面から充填層が形成される様子を明らかにした[28]。また、Stage2 から Stage3 に関して、David らは、乾燥中のラテックス塗布層を Cryo-SEM により観察し、樹脂粒子が最初に六角形の頂点に配置された充填構造を形成し、続いて樹脂粒子自体が六角形に変形してハニカム状の充填構造に変化した後、最終的に互いに融着して均一な塗布膜を形成することを示した[47]。

ラテックス塗布層の乾燥プロセスにおいて、乾燥表面における粒子充填層の形成やその変形様式は次の 2 つの無次元数で説明される。一般的に、粒子分散液の塗布層を乾燥させる場合、乾燥方向に形成される粒子濃度分布を説明するために無次元数であるペクレ数 Pe が使用される[23–27]。ペクレ数は、粒子の拡散速度に対する蒸発速度の比率として定義される。粘度 η の液体中の粒子の拡散係数 D は、ストークス–アインシュタインの式(2-1)で与えられる。

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta d} \quad (2-1)$$

ここで、 d は粒子の直径、 k はボルツマン定数、 T は温度である。

続いて、ペクレ数は(2-2)式で定義される。

$$Pe = \frac{HE}{D} = \frac{HE \cdot 3\pi\eta d}{kT} \quad (2-2)$$

ここで、 E は蒸発速度、 H は初期膜厚である。蒸発速度が大きく、 $Pe \gg 1$ となる場合、塗布層の蒸発表面に非沈降性粒子が蓄積され、表面側に充填層を形成する。一般的に、ラテックス塗料では樹脂粒子の粒子径はナノメートルオーダーであるため、室温以上の温度で乾燥させる場合、ペクレ数は 1 よりもはるかに大きく樹脂粒子は蒸発表面の下に集積され、充填層は表面から底面に向かって成長する。

また、Routh と Russel は Stage2 から Stage3 にかけて見られる樹脂粒子の変形を研究した[21,22]。彼らは変形メカニズムを分類するために、蒸発速度と樹脂変形速度の比である無次元パラメータ $\bar{\lambda}$ を定義した。粘性流によって変形する直径 d の樹脂粒子の特性時間は、変形の抵抗である樹脂のゼロせん断粘度 η_0 に比例し、変形の駆動力となる樹脂－水間の界面張力 γ_{wa} に反比例する[5]。乾燥の特性時間は、ラテックス塗布層の初期膜厚 H を乾燥初期の蒸発速度 E で除することで計算される。これらの特性時間の比として、 $\bar{\lambda}$ は次式で定義される。

$$\bar{\lambda} = \frac{d\eta_0/2\gamma_{wa}}{H/E} = \frac{Ed\eta_0}{2\gamma_{wa}H} \quad (2-3)$$

一般に、樹脂の粘度は周囲温度の関数になり、温度が数度上昇するだけでその粘度は数桁減少する。任意の温度における樹脂のゼロせん断粘度 η_0 を試算する方法として WLF 式[48]が提案されている。WLF 式は粘弾性の時間依存性と温

度依存性を表した経験式で、樹脂のガラス転移温度を基準温度とすると、以下の式で表される。

$$\log\left(\frac{\eta_0(T_C)}{\eta_s}\right) = \frac{-8.86(T_C - (T_g + 50))}{101.6 + T_C - (T_g + 50)} \quad (2-4)$$

ここで、基準温度はガラス転移温度 T_g 、 η_s は温度の前因子である。

さらに、Routh と Russel は、 $\bar{\lambda}$ と Pe を使用して樹脂粒子の変形様式を分類するマップを提案した。粒子の変形速度が蒸発速度に比べて大きい場合、つまり、 $\bar{\lambda}$ が1よりも小さい場合、樹脂粒子は水-ポリマー間の界面張力により変形する。この変形様式は **wet sintering** して知られ、塗布層内部に水分が十分に存在する状況であっても樹脂の変形・融着が生じる。反対に、樹脂の変形速度が蒸発速度よりもはるかに小さく、 $\bar{\lambda}$ が 10^4 以上のオーダーである場合、空気-ポリマー間の界面張力により変形する **dry sintering** が変形を支配し、樹脂の変形は塗布層内の水分蒸発後に進行する。 $\bar{\lambda}$ が 10^0 から 10^2 の範囲の場合、毛細管力が変形を引き起こす **capillary deformation** に分類される。この変形様式は、塗布層内に樹脂粒子の充填構造が形成された後に生じ、構造内の間隙水の蒸発とともに変形が進む。 $\bar{\lambda}$ が 10^2 から 10^4 の範囲では、**receding water front** と分類され、この様式では **capillary deformation** による変形は生じつつも、メニスカスが塗布層内に進行していき最終的には **dry sintering** による変形が生じ、膜となる。この分類の妥当性は、GARField-NMR[28,29]を使用したラテックス塗布層の乾燥実験によって確認され、マップによる分類は、乾燥速度が十分に小さく、非沈降性の樹脂粒子が乾燥過程全体を通して塗布層に均一に分布している場合に有効であると示された。

一方で、塗布膜の乾燥プロセスは短時間で完了することが求められることも多く、例えば工業的な製品製造の現場においては、熱風を使用した対流乾燥によって短時間で乾燥させ塗布膜を得ることが一般的である。ラテックス塗布膜の

乾燥では、樹脂の変形能が温度に強く依存するため、工業的な乾燥プロセス設計においてはラテックス塗布層の高温条件下での乾燥実験、さらに実験データをもとにした変形メカニズムの理解が求められる。このため、乾燥プロセス設計において、乾燥に伴う内部構造の経時的な変化を反映する乾燥速度データは非常に重要である。しかし、ラテックス塗布層の乾燥速度に関する報告の殆どは室温での乾燥条件に限られ[24,31,32]、樹脂の変形能の違いが乾燥プロセスにどのように影響を与え、塗布膜を生成するかについては十分に研究されていない。樹脂の変形は、樹脂充填層が局所的または塗布層全域に形成された後に発生するため、乾燥プロセスを理解するためには特に乾燥後期や乾燥速度の減少期間においても乾燥速度の正確な測定が必要である。高温下でのラテックス塗布層の乾燥速度は、赤外線乾燥による質量変化に基づく測定例が報告されている[49]。しかし、乾燥速度の高精度な測定は乾燥初期でしか行われておらず、乾燥後期の情報は十分でない。乾燥速度の測定には前述の質量変化法が最も一般的であるが、電子天秤は高温下で塗布膜乾燥におけるわずかな水分の質量変化を経時的かつ高精度に測定することには適さず、気流の乱れによっても測定値がばらつくため、対流乾燥での乾燥速度測定には適していない。

試料上に熱風が流れる乾燥過程でも乾燥速度を十分に測定できる手法として、温度変化法と呼ばれる乾燥速度測定手法が今駒らによって提案されている[34,35]。この方法では、乾燥速度は塗布膜の経時的な温度変化とエネルギー収支式から計算される。乾燥速度が減少する期間では、塗布層の温度は乾燥とともに大幅に変化する。そのため、僅かな重量変化に対して高い感度を有するため、従来の質量変化法に比べて高い測定精度をもつと考えられる。本章では、温度変化法を使用してラテックス塗布層の乾燥速度を測定し、樹脂の充填および変形プロセスに対する乾燥温度の影響を述べる。さらに、実験結果を説明できる簡単なモデルを提案し、滞留乾燥条件下でのラテックス塗料乾燥機構の解明を目的と

する.

2.2 実験

2.2.1 実験試料

塗料にはアクリルラテックス（初期樹脂濃度 50 wt%, 樹脂密度 1180 kg/m^3 , ガラス転移温度 $T_g = 288 \text{ K}$, 樹脂直径 $d = 220 \text{ nm}$, ジャパンコーティングレジ社製）を用いた．幅 1.5cm, 長さ 10cm の銅板を基材とし, 塗料をブレードコーティング法により銅基材上の先端から 7.5 cm の範囲に塗布して実験試料とした．すべての実験条件で初期膜厚はおよそ $750 \mu\text{m}$ となるようにアプリケーションの高さを調節し, 平坦なガラス板上で塗布作業を行った．実際の初期膜厚は, 蒸発した水分質量である乾燥実験前後の質量減少量を電子天秤で測定し, 初期含水率を考慮して求めた．

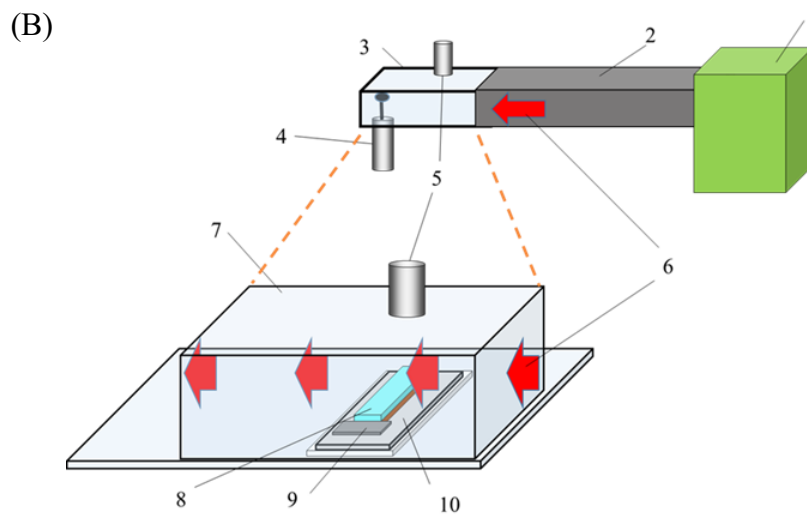
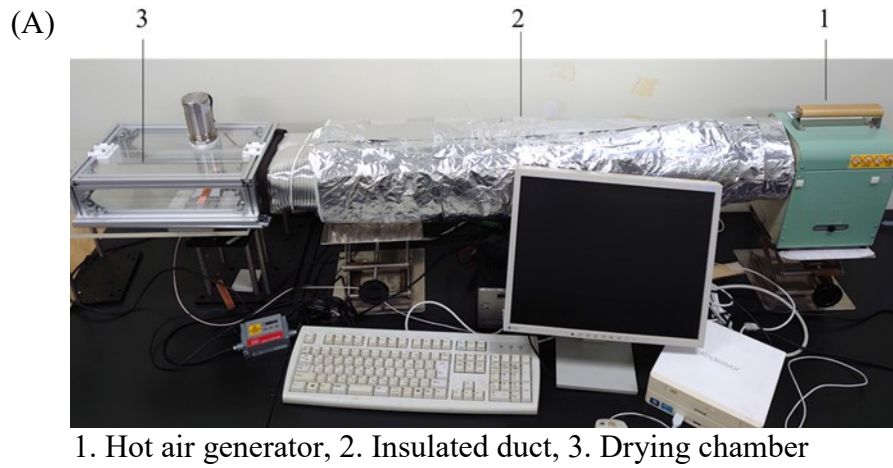
2.2.2 乾燥実験装置

電子天秤を用いた質量変化に基づく乾燥速度測定は, 気流による測定値の不安定性や高温下での温度ドリフトが無視できず, ラテックス塗料の乾燥過程で特徴的な樹脂粒子の変形や膜形成に伴う僅かな乾燥速度の変化は正しく評価できない．そこで, 本研究では今駒らが提案した試料温度変化に基づいて塗布層の乾燥速度を測定する温度変化法[34,35]を採用した．周囲からの熱の流入が水の蒸発潜熱と釣り合っている乾燥初期の定率乾燥期間では, 塗布層の温度は一定となる．乾燥が進行し, 不揮発成分の濃度が上昇すると, 形成される充填層は水の通過の抵抗となり, 水の気液平衡に比べると水の質量流束が減少し, 乾燥速度は定率乾燥期間よりも減少する．その結果, 周囲からの流入する熱量の一部は水分の蒸発ではなく, 塗布層の温度上昇に使用される．さらに乾燥が進行すると, 充填層の肥大化もしくは密充填化が進むことで塗布層内の物質移動抵抗が増加し, 乾燥速度はさらに低下する．このように, 乾燥初期から乾燥終了にかけて, 蒸発

量の変化に伴い試料の温度が変化し、乾燥速度は塗布層の温度変化と熱エネルギーの収支式から推定することができる。温度変化法に基づく乾燥速度測定の詳細については、続く 2.2.3 節で説明する。

Figure 2.1 は乾燥速度を測定するための実験装置を示している。塗料を塗布したサンプルは、上面と両側面は二重の亚克力製の断熱壁で囲まれた乾燥チャンバーに静置される。乾燥チャンバーの開放された片側は、断熱材で覆われたアルミニウムダクトを経由して熱風発生器（HAS-11、関西電熱株式会社製）に接続されており、もう一方は大気には開放されている。乾燥チャンバー内の熱風温度、相対湿度、熱風線速度は風速計（CLIMOMASTER 6501-00、日本カノマックス株式会社製）を用いて測定される。熱風発生器の設定温度を適宜変更することで、チャンバー内の熱風温度は 313～353 K の範囲で制御され、乾燥実験中は一定とした。相対湿度と熱風の線速度は、それぞれ 50%RH と 1.8 m/s であった。試料は熱風の流れを妨げないように、表面が乾燥チャンバーの底と同じ高さになるように静置した。底板の一部をくり抜いて試料を配置し、サンプル下側のスペースに断熱材を挿入し底からの熱の流入を防いだ。さらに、塗布層全体で均一な乾燥条件とするために、サンプルは気流方向に対して垂直に配置した。基板の塗布されていない端部をサンプルホルダーに固定し、塗布層の表面温度を乾燥チャンバー上部に設置した放射温度計（CTL-CF1-C3 MICRO-EPSILON 社製）で測定した。

塗布層の端部領域では垂直方向だけでなく水平方向の乾燥が生じるため、乾燥速度は塗布層全体で完全に均一ではない。本研究では、端部領域の乾燥速度測定への影響を最小限に抑えるために、Fig.2.2 (C)のように温度計の測定領域である直径 0.5 cm の円型部分がコーティング層の中央に配置されるよう、温度計を



1. Hot air generator, 2. Insulated duct, 3. Drying chamber, 4. Anemometer, 5. Radiation thermometer, 6. Hot air, 7. Insulated cover, 8. Sample, 9. Sample holder, 10. Thermal insulator,

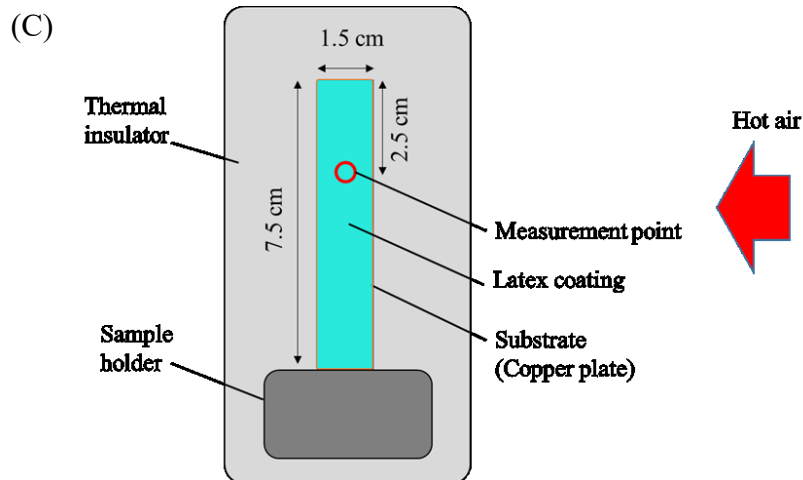


Fig.2.1: Experimental setup; (A) Entire photo, (B) Schematic of the drying chamber, (C) Schematic diagram of the fixing part of a sample

上部壁に固定した。温度計は PC に接続され、0.05 秒の時間間隔で連続的に塗布層温度を測定した。

2.2.3 温度変化法

一般的に、塗布層の乾燥プロセスは溶媒蒸発に必要な熱源の供給方法の観点から、伝導、放射、対流の 3 種類に分類される[50]。最も効率的でよく使用される乾燥方法是对流乾燥である。この方法では、加熱された空気が湿った塗布層上面を通過するため、熱伝達と物質移動の係数を同時に増加させることができるためである。熱エネルギー収支式を解くための温度変化法では、境膜伝熱係数の決定は必須であり、一定の熱風温度および熱風流速の下では一定の値が得られることになる。

基板上に塗布された薄層の乾燥工程では、溶媒を蒸発させるための熱は試料の上下両方から供給されるが、通常、溶媒は塗布層上部からしか蒸発しない。塗布された基板の底面側が断熱されている場合、伝熱面積と水の蒸発面積は等しい。有効熱伝導率の高い薄層の場合、塗布層の温度は乾燥方向に均一で、基板を含み一様な温度であると仮定できる。外部からの熱流が塗布層と基板に熱エネルギーを供給し、溶媒を蒸発させるとき、対流乾燥中の熱エネルギー収支式は次の (2-5) 式で表すことができる。

$$Ah(T_a - T_m) = (W_W C_W + W_P C_P + W_S C_S) \left(\frac{dT_m}{dt} \right) + AL_W R_W \quad (2-5)$$

ここで C_W , C_P , および C_S はそれぞれ水、樹脂、および基板の比熱容量であり、 W_W , W_P , および W_S はそれぞれの質量を表す。 h は塗布層表面における境膜伝熱係数、 t は乾燥開始からの経過時間、 A は蒸発面積、 T_a は熱風温度である。 T_m は基材を含んだ塗布層の温度であり、本研究では放射温度計によって測定され、以降、試料温度と呼ぶ。 L_W は温度 T_m における水の蒸発潜熱である。任意の温度におけ

る蒸発潜熱は基準温度，蒸気と水の定圧比熱，および温度差を使用して計算され [35]，本研究では T_m の一次関数として， $L_W[\text{J/kg}] = 3.177 \times 10^6 - 2.47 \times 10^3 \times T_m[\text{K}]$ の関係式から算出した。

乾燥中，境膜伝熱係数 h が一定であると仮定すると，微小時間 Δt 内での水の蒸発量 ΔW_W は，(2-5) 式を離散化して，(2-6) 式で与えられる． X_W は樹脂質量を基準とした塗布層中に含まれる残留水の割合（ $X_W = W_W/W_P$ ）であり，含水率と呼ばれる．初期含水量 W_W^0 ，蒸発水分量，含有樹脂量を用いて (2-7) 式から計算される．また，瞬間的な乾燥速度 R_W は，単位面積当たりの含水率の時間変化と定義され，(2-8) 式で表される．

$$-\Delta W_W = \frac{Ah(T_a - T_m)\Delta t - (W_W C_W + W_P C_P + W_S C_S)\Delta T_m}{L_W} \quad (2-6)$$

$$X_W = \frac{1}{W_P} \left(W_W^0 - \sum \Delta W_W \right) \quad (2-7)$$

$$R_W \left(\equiv -\frac{1}{A} \frac{dW_W}{dt} \right) = -\frac{W_P}{A} \frac{\Delta X_W}{\Delta t} \quad (2-8)$$

すなわち，境膜伝熱係数が既知であれば，含水率と乾燥速度の変化は，試料温度と熱風温度を測定することで計算できる．なお，乾燥過程全体にわたって (2-5) 式を積分することで (2-9) 式から境膜伝熱係数を決定できる．

$$h = \frac{(W_W C_W + W_P C_P + W_S C_S) \int_{T_m^0}^{T_m^F} dT_m - \int_{W_W^0}^{W_W^F} L_W dW_W}{A \int_0^{t^F} (T_a - T_m) dt} \quad (2-9)$$

ここで上付きの 0 と F は，それぞれ初期値と最終値を表す．この式は，蒸気が試料温度から熱風温度に上昇するために必要な顕熱が無視されている．試料に十分な熱量が供給されており，蒸気は乾燥表面から直ちに排出されるのであれば，供給される熱は顕熱よりもはるかに大きくなる．本実験では，熱風発生機か

ら乾燥チャンバー内が常に一定の温度となるよう十分な熱風を供給しており、
上記の顕熱は無視できる。

2.3 結果と考察

2.3.1 乾燥速度測定結果

本研究で用いた樹脂のガラス転移点 288K および定率乾燥期間に到達する試料温度 T_m を考慮し、様々な乾燥温度 T_a でラテック塗布層の乾燥実験を実施した。**Figure 2.2** は、実施した乾燥実験のそれぞれの乾燥温度における試料温度変化を示す。これより、試料温度は乾燥開始直後に上昇し、定率乾燥期間に対応する期間で一定値を取る。ここで、温度変化勾配がゼロもしくは最小になる温度を算出し、定率乾燥期間の温度 T_c とする。一定の試料温度に続く試料温度の増加挙動は、乾燥速度の減少、つまり減率乾燥期間への移行を意味する。**Fig.2.2** 中の青と赤の縦の点線は、最も低温の 313 K と最も高温の 353 K について、それぞれ定率乾燥が終了した時間を示している。試料温度は最終的に熱風温度に達し、乾燥が終了したこと示す。

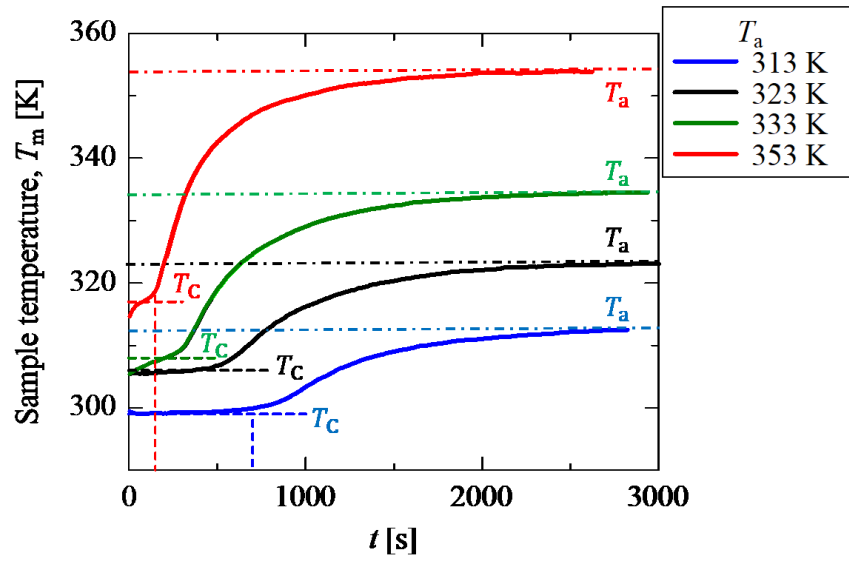


Fig.2.2 Variation of sample temperature during drying at different temperatures. The blue and red dashed lines indicate the transition of the drying regime for the lowest and highest hot air temperatures (313K and 353K), respectively.

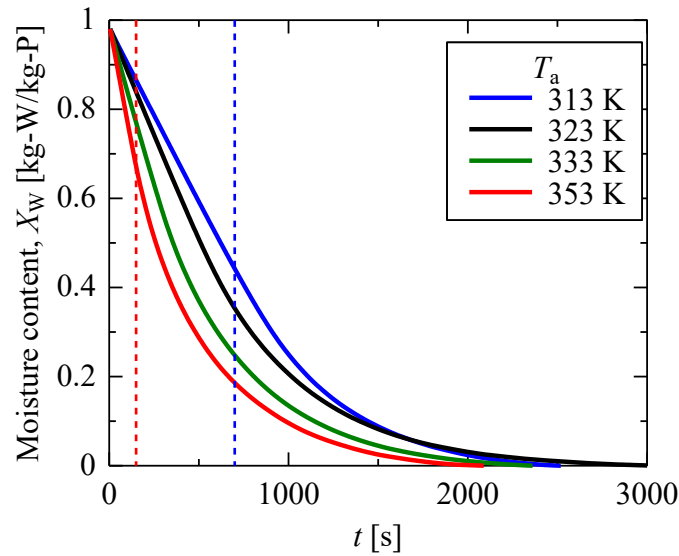


Fig.2.3 Variation of moisture content during drying at different temperatures. The blue and red dashed lines indicate the transition of the drying regime for the lowest and highest hot air temperatures (313K and 353K), respectively.

Figure 2.3 は、Fig.2.3 に示した温度測定結果を用いて、温度変化法により算出した塗布層の含水率の変化を示す。Fig.2.3 中の青と赤の縦の点線は、Fig.2.3 と

同様に、313 K と 353 K について、それぞれ定率乾燥が終了した時間を示している。塗料中に含まれる水分は 50wt% であり、樹脂は残りの 50wt% であるので、初期含水率は 1 となる。試料温度が一定の期間は、含水率の減少勾配が一定の定率乾燥期間であり、このときの減少勾配が初期蒸発速度 E_0 である。各乾燥温度における定率乾燥期間の蒸発速度を Table 2-1 に他の実験パラメータとともにまとめた。初期の層の厚さ H_0 は、初期含水率と蒸発した水の質量から計算され、すべての実験でほぼ一定である。これらの初期パラメータを用いて、無次元数 Pe および λ を計算した。試料温度は乾燥実験を通して樹脂のガラス転移温度 (288 K) よりも大幅に高く、すべての実験条件下で乾燥終了時に互いに融着して均一な薄膜を形成した。

Table 2-1 Parameters of the drying experiments of acrylic latex coatings

T_a [K]	T_c [K]	H_0 [μm]	E_0 [$\mu\text{m/s}$]	h [$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$]
313	298	691	0.306	54.5
323	305	735	0.390	53.6
333	308	748	0.591	53.0
353	316	708	0.846	55.6

境膜伝熱係数 h は、温度変化法の熱エネルギー収支式と乾燥前後での重量変化を満たすように決定した。乾燥実験は、十分に断熱された乾燥チャンバー内で、試料周囲の安定した気流の下で実施される必要があるが、境膜伝熱係数 h がほぼ一定であったことから、乾燥実験がすべての温度条件において安定した対流乾燥条件下で行われたことが裏付けられた。

2.3.2 異なる乾燥温度での乾燥速度の変化

一般的に、定率乾燥期間から減率乾燥期間への移行は、水分移動の支配プロセスが気液相平衡から塗布層内の水の物質移動に変化することによって引き起こ

される．言い換えると，乾燥速度の低下は，塗布層の内部構造変化に関連する．

Figure 2.4 に各乾燥温度での乾燥速度と含水率の関係である乾燥速度曲線を示す．含水率が臨界値より小さくなるまで乾燥速度はいずれの乾燥温度でも変化せず，その後乾燥速度は低下した．この臨界値を限界含水率と呼び， X_{wc} と表記する．なお，ラテックス塗布層中の含水率は，樹脂と水の密度および樹脂体積分率を用いて (2-10) 式で表すこともできる．

$$X_w = \left(\frac{1}{\phi} - 1 \right) \frac{\rho_w}{\rho_p} \quad (2-10)$$

単一の固体球が空間を満たす場合，固体体積分率は 55 vol%（重力をゼロとした緩いランダム充填）から 64 vol%（ランダム密充填）の範囲になる[51]．より高密度の単一粒子充填では，結晶構造において 68vol%となる面心立方格子構造や，最大最密充填として，体心立方格子構造や六方最密充填構造の 74vol%が知られている[52,53]．これらの体積分率は，空気を含まない塗布層内において，それぞれ 0.70，0.48，0.40，および 0.30 の含水率に対応する． $T_a = 313$ Kの最低乾燥温度では，限界含水率 X_{wc} はおよそ 0.4 であり，これは定率乾燥期間の終了時に樹脂粒子が最密構造を形成することを示している．仁賀らは乾燥中の塗布層厚さの変化に基づいてラテックス塗布層の乾燥過程を調査し[54]，十分に分散したラテックス塗料粒子体積分率が定率乾燥期間終了時には 70vol%に達することを報告しており，これは本実験の結果とよく一致する． $T_a = 333$ Kおよび 353 Kのより高い乾燥温度では，限界含水率は 0.5 より大きく，定率乾燥期間終了時には塗布層内に水分が多く残存し樹脂粒子がまだ最密構造を形成できていないことを示唆している．一般に，乾燥速度の低下は塗布層内の残留水が不十分になり，樹脂の充填構造による物質移動抵抗の増加によって説明される．しかし，含水率が 0.5 より大きい範囲での乾燥中の塗布層内は，充填構造形成時に比べると過剰に水分が含まれている．この現象の不一致については後述する．

次に、減率乾燥期間における乾燥速度低下と乾燥温度の関係に着目する。最も低い乾燥温度では、 $X_w < X_{wc}$ の範囲で乾燥速度は含水率に比例して減少することがわかる。ところが、より高い乾燥温度では乾燥速度減少の挙動が変化する。高温での乾燥速度の減少傾向は 2 段階にわけられ、定率乾燥終了直後の第 1 段階では乾燥速度は徐々に減少し、乾燥速度曲線は下に凸の形状になる。それに続く減率乾燥の第 2 段階では、乾燥温度が低い場合と同様に含水率に比例して乾燥速度が減少していることがわかる。

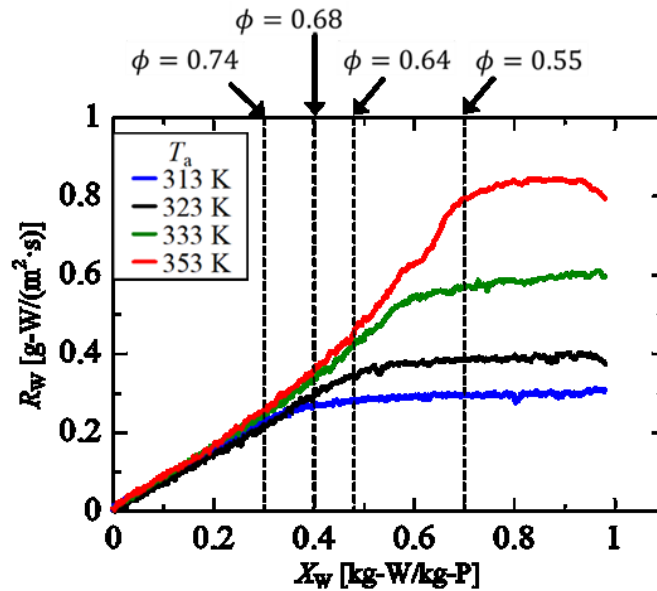


Fig.2.4 Drying rate curves of acrylic latex coatings at different drying temperatures. Dashed lines indicate the moisture contents in the various packing states of solid spheres, which is expressed by particle volume fraction, ϕ

定率乾燥期間と、乾燥速度が含水率に比例して減少する期間（低温での減率乾燥期間と高温での減率乾燥第 2 段階）について考える。定率乾燥期間では、乾燥表面に水分が十分に存在し、乾燥温度が高いほど、塗布層に与えられる熱エネルギーが大きくなり、乾燥速度も大きくなる。一方、低温での減率乾燥期間と、高温での減率乾燥期間の第 2 段階において、乾燥速度には乾燥温度による差はみられない。このことから、水分移動は乾燥表面の蒸発速度律速から、塗布層内部の水分移動が律速になり、乾燥速度は温度によらず塗布層の内部構造により決

定されると言える．高温の減率乾燥期間において第 1 段階から第 2 段階への移行が生じる含水率 X_{WT} は約 0.3 であり，樹脂粒子は最密構造を形成していることがわかる．また，乾燥速度と含水率の直線関係は，含水率の減少率がその時点の含水率に比例することを意味している．

低温条件における減率乾燥期間および高温条件における減率乾燥期間第 2 段階で見られる，直線的な乾燥速度減少挙動のモデル化について検討した． $X_{WT}=0.3$ の遷移含水率では，塗布層内で樹脂が最密充填層を形成し，樹脂粒子間隙に存在する残留水はネットワーク構造を形成すると考えられる．乾燥進行中に充填構造の再配列が生じることはなく，樹脂粒子は毛細管力によって変形するため，水は常に樹脂間の間隙を満たしている．このことから，水のネットワーク構造は，塗布層の底面から表面までの水で満たされたチューブの束に相当すると仮定した．各チューブの内半径 a と長さ l ，チューブの数 n を用いて，含水率は次式で表すことができる．

$$X_w = \frac{\pi a^2 l \cdot n \cdot \rho_w}{W_p} \quad (2-11)$$

長さ l は塗布層の厚みに相当し，数百 μm オーダーであるのに対し，チューブの内半径 a は樹脂間の距離に相当するため最大でも数百 nm オーダーである．そのため塗布層全域で充填構造が形成された後，ラテックス塗布層の乾燥プロセスの終了時まで，膜厚の変化割合はチューブ内径の変化割合と比べ無視できるほど小さく，チューブの本数は変わらずに内径が徐々に減少して最終的にゼロになる．すなわち，チューブの断面積は含水率に比例すると考えられる．粒子が変形しない場合には気液界面は粒子充填層中に侵入するが，樹脂粒子が水の蒸発に応じて変形する場合，気液界面は常に塗布層表面に存在する．このため，水の蒸発速度は有効乾燥表面積と物質移動流束の積で表される．有効乾燥表面積はチューブの断面積とチューブ本数の積で与えられるので，乾燥速度は管の断

面積に比例する．従って，乾燥速度と含水率の間の比例関係がネットワーク構造形成後の減率乾燥期間で観察されたと言える．高温条件における減率乾燥期間の第 1 段階では，乾燥速度曲線は下に凸を描くように減少しており，乾燥速度と含水率の間の比例関係は観察されていない．この乾燥期間では上記の減率乾燥期間とは異なるメカニズムが乾燥速度を支配していると考えられ，続く節で説明する．

2.3.3 $\bar{\lambda}$ による樹脂充填プロセスの分類

乾燥時におけるラテックス塗布層の内部構造変化の観点から，乾燥温度が定率乾燥期間および減率乾燥期間の第 1 段階における乾燥挙動に及ぼす影響を明らかにするために，2 つの無次元数 Pe および $\bar{\lambda}$ を算出した．ペクレ数 Pe は，粒子の拡散速度に対する塗布層の膜厚減少速度の比率である．特に $Pe \gg 1$ の場合，分散粒子は乾燥表面の下に蓄積する．一般的に，粒子径が数百 nm オーダーのラテックス塗料を室温以上で乾燥させると $Pe \gg 1$ となり，乾燥表面直下に樹脂粒子の充填層が形成される．一方で， $\bar{\lambda}$ は樹脂の変形メカニズムを分類するために用いられる．一般的にラテックス塗料に用いられる樹脂は，室温以下のガラス転移温度を持つものが多く，その変形能は乾燥温度条件によって大きく異なる．樹脂粒子の変形能を支配する乾燥中のポリマー粘度は，樹脂のガラス転移温度と乾燥時の試料温度によって推算できる．

Table2-2 に，各乾燥条件の Pe および $\bar{\lambda}$ をまとめた．無次元数算出の際，試料温度は定率乾燥期間の温度 T_c を用いた．また，(2-11) 式で表される WLF 式[22]を使用して，同温度におけるアクリルラテックスの樹脂粒子のゼロせん断粘度 η_0 を計算した．ここで，基準温度はガラス転移温度 T_g ， η_s は温度の前因子である．

$$\log\left(\frac{\eta_0(T_C)}{\eta_s}\right) = \frac{-8.86(T_C - (T_g + 50))}{101.6 + T_C - (T_g + 50)} \quad (2-11)$$

Table 2-2 Péclet number and $\bar{\lambda}$ under each experimental condition

T_a [K]	η_0 [Pa · s]	Pe [-]	$\bar{\lambda}$ [-]
313	3.15×10^{10}	1.07×10^2	2.13×10^1
323	1.62×10^9	1.41×10^2	1.31×10^0
333	2.96×10^8	2.16×10^2	3.57×10^{-1}
353	1.66×10^7	2.85×10^2	3.02×10^{-2}

すべての乾燥条件においてペクレ数は 10^2 のオーダーであり、樹脂粒子が乾燥中に乾燥表面に蓄積して充填層を形成することを示す。また、 $T_a = 313$ K の乾燥温度では $1 < \bar{\lambda} < 100$ であり、樹脂の粘性が高く、せん断変形に対して強い粘性抵抗を示すことがわかる。この条件下では、樹脂粒子の変形は最密充填樹脂間に存在する水の毛管力に支配される。この変形様式は **capillary deformation** として知られている。一方、 $T_a = 333, 353$ K ではポリマーの粘度は大幅に低下するため、 $\bar{\lambda}$ は 1 よりもはるかに小さくなる。したがって、樹脂は容易に変形でき、**wet sintering** として知られる水-ポリマー界面での界面張力によって変形が進行する。なお、323 K の乾燥温度では、 $\bar{\lambda} \sim 1$ のために上記 2 種類の変形様式の間での充填および変形プロセスが進行すると考えられる。次節では、樹脂の変形メカニズムを考慮し、定率乾燥期間から減率乾燥期間への遷移と減率乾燥期間での乾燥速度の低下挙動の違いについて述べる。

2.3.4 充填構造の形成に対する樹脂変形の影響と乾燥モデル

定率乾燥期間での乾燥速度は乾燥温度によって異なるが、乾燥速度曲線は X_{WT} (~ 0.3) 未満で一致する。各乾燥温度における乾燥速度の減少傾向の違いを強

調するため、**Figure 2.5** に示すように、乾燥速度を各温度条件における定率乾燥速度で規格化した。

313 K では限界含水率は $0.3 < X_w < 0.5$ の範囲にあり、塗布層の構造がランダム最密充填に到達した後、乾燥速度が低下することがわかる。その後、乾燥速度は含水率に比例して減少する。低温では $1 < \bar{\lambda} < 10^2$ であり、塗布層全域が充填層を形成した後、capillary deformation により樹脂が変形し乾燥速度が減少する。一方、333 K と 353 K の高温条件では、樹脂の粘性が低下するため表面からの充填層形成中に wet sintering による樹脂変形が生じる。変形した樹脂粒子の充填層が水分蒸発を阻害するため、限界含水率は低温条件より大きくなる。つまり、限界含水率から $X_w = 0.3$ までに生じる減率乾燥期間の第 1 段階は、充填した樹脂の変形能の違いを反映している。なお、323 K は $\bar{\lambda} \sim 1$ であり、中間的な変形様式に分類されるため、減率乾燥期間の第 1 段階から第 2 段階への明確な遷移は観察されなかったと考えられる。

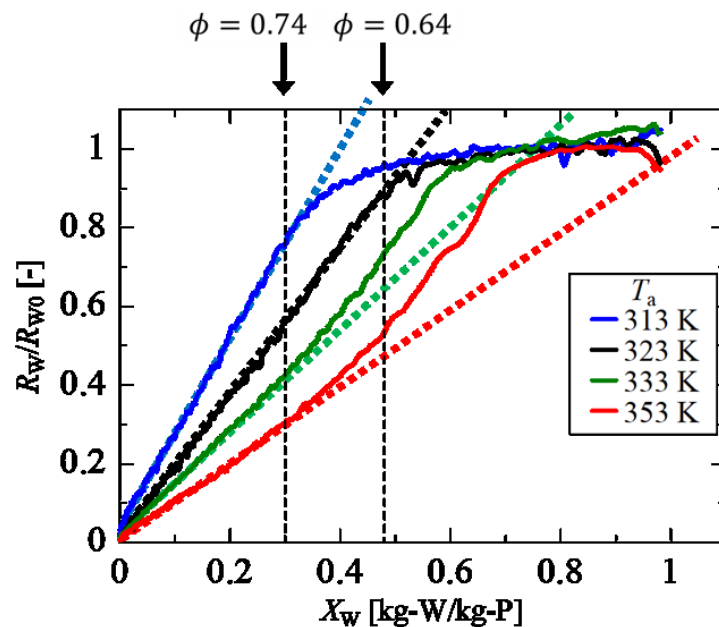


Fig.2.5 Normalized drying rate curves as functions of moisture content. The dashed lines are guides to check the linearity of the drying rate change

2.3.4.1 capillary deformation を伴う樹脂充填

Figure 2.6 は、capillary deformation が樹脂変形を支配する乾燥温度 313K での規格化した乾燥速度曲線と、乾燥中の樹脂充填構造の変化の概略図を示している。 $Pe \gg 1$ のため、乾燥の進行と同時に表面から底に向かって樹脂の充填層が発達するが、乾燥速度は一定に保たれる (Fig.2.6A)。空気-水界面の気液平衡が乾燥速度を支配し、樹脂充填層は水の移動を抑制しないといえる。

定率乾燥期間から減率乾燥期間への移行する限界含水率 X_{wc} が約 0.4 であった。これは最密充填構造の $X_w = 0.3$ より大きく、ランダム充填となる $X_w = 0.47$ より小さい。限界含水率が最密充填構造 (74vol%) となる $X_w = 0.3$ より低い場合、塗布層内に空隙が生じることになるが、変形様式が capillary deformation の場合、樹脂が変形し塗布層内の間隙が収縮するとともに、水分が蒸発するため、塗布層内に空隙は生じない。このとき、樹脂変形により蒸発面積が減少し乾燥速度が低下する。そのため、変形様式が capillary deformation の場合では、 X_{wc} の最低値は 0.3 と考えられる。より樹脂が変形しやすい場合では、気液界面にメニスカスが生じ毛管力が働くとすぐに樹脂変形が生じると考えられる。つまり、ゆるいランダム充填からランダム充填の充填率に対応する、 $X_w = 0.65$ から $X_w = 0.47$ の範囲に限界含水率があると予想される (Fig.2.6 B)。限界含水率以降の乾燥について (Fig.2.6 C)、2.3.2 では、樹脂変形を伴う残留水の蒸発速度を説明するために樹脂間に存在する水管の収縮モデルを提案した。このモデルによる減率乾燥期間の予測を緑の破線、定率乾燥期間を赤の破線で示した。破線の交点は予想される限界含水率であり、実測と予測は概ね一致した。

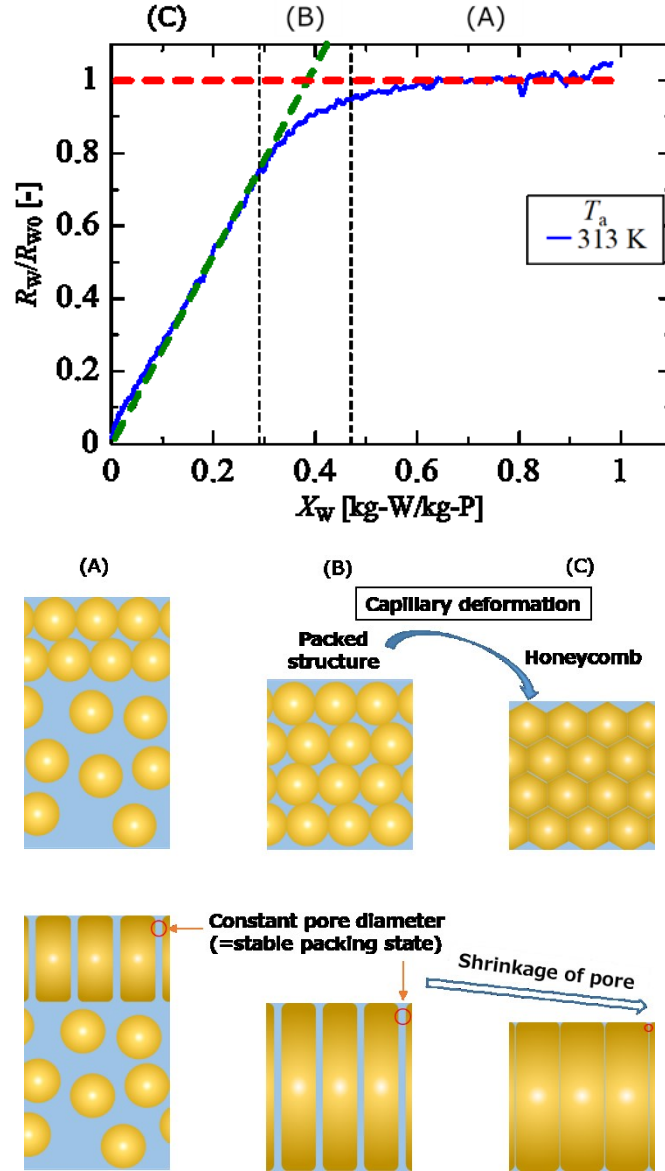


Fig.2.6 The drying rate curve fitted by the proposed models and the schematic diagram of the changes in packing structure with the progress of drying ($T_a = 313$ K). (A): Accumulation of polymer particles beneath the drying surface. (B): Formation of the close-packed layer. Partial deformation of particles due to capillary force decreases drying rate. (C): Transition to a honeycomb structure due to capillary deformation. Polymer particles eventually coalesce with each other to form a uniform film.

2.3.4.2 wet sintering による樹脂変形を伴う充填

乾燥プロセスの最終段階では、互いに接する樹脂粒子同士が変形を伴いながら塗布層が収縮し、 $\bar{\lambda}$ の値に関係なく乾燥速度と含水率の間に線形関係が見られる。 $\bar{\lambda} > 1$ の場合、樹脂粒子は変形せずに塗布層全域でランダム充填層を形成し、その後最密充填へと変化する際に減率乾燥期間へと移行することを述べた。本節では、 $\bar{\lambda} < 1$ の場合に、第 1 段階の減率乾燥期間の乾燥速度の変化を考慮して、変形可能な樹脂粒子が最密充填構造を形成する過程について述べる。

これまで説明したように、樹脂粒子は乾燥表面の下に充填層を形成する。 $T_a = 333\text{ K}$, 353 K の高温乾燥条件下では、ポリマー粘度は水と樹脂粒子間の界面張力によって変形できるほど十分に低い。しかし、樹脂粒子同士が完全に融着するのであれば、粒子充填層は細孔のない均一な膜に変化し、乾燥速度の大幅な低下もしくは乾燥が全く進行しなくなる。実際には、乾燥速度は徐々に低下し、最終的には 313 K の乾燥速度曲線と一致した。このことから、含水率 X_{wc} の時点では僅かに変形した樹脂粒子が密充填層を形成し始め、充填層は乾燥進行とも下方に成長したと考えられる。充填層の厚みが増大するにつれて物質移動抵抗も増加し、乾燥速度が明確に低下するので、これが第 1 段階の減率乾燥期間の始点に対応すると考えられる。

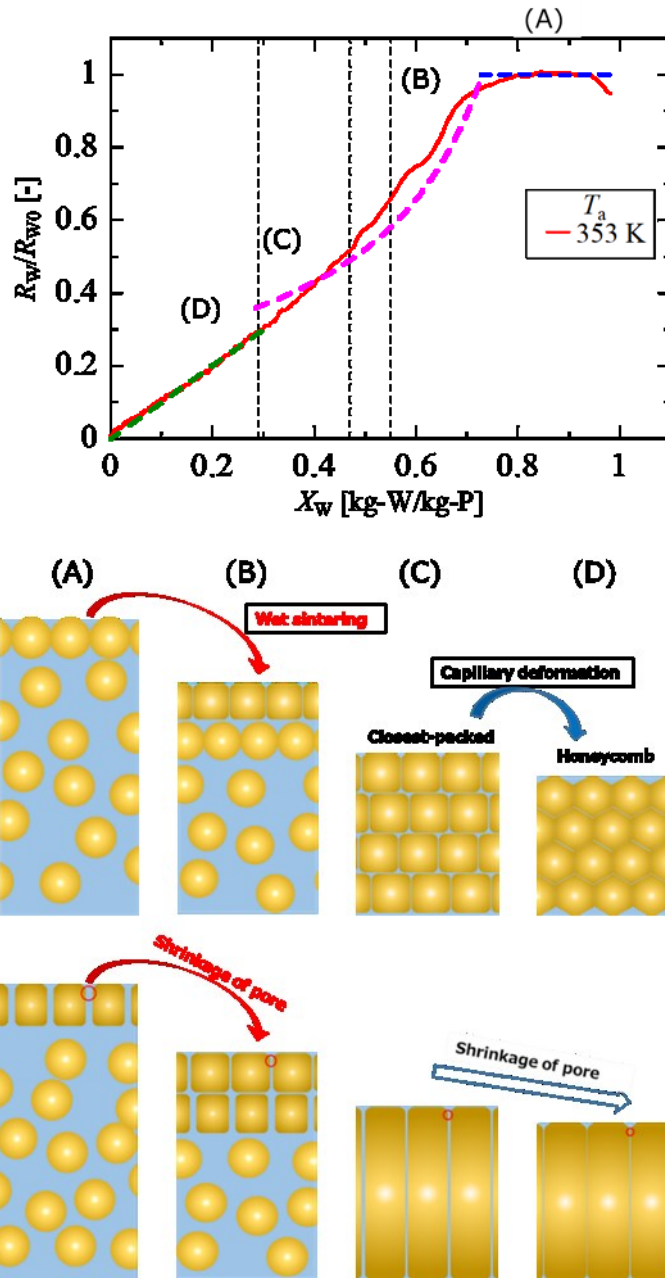


Fig.2.7 The drying rate curve fitted by the proposed models and the schematic diagram of the changes in packing structure with the progress of drying ($T_a = 353$ K). (A): Accumulation of polymer particles beneath the drying surface. (B): Deformation of polymer particles in the accumulated layer due to wet sintering. The decrease of evaporation area decreases the drying rate. (C): Formation of the closest-packed structure of deformed particles. The pores between the particles filled with water shrink. (D): Transition to a honeycomb structure due to capillary deformation. Polymer particles eventually coalesce with each other to form a uniform film.

変形した充填層が物質移動の抵抗となる場合の乾燥速度の減少モデルを考える．表面側から粒子層が n 層充填されたとすると，充填構造を通過する質量流束は単層の場合の $1/n$ に減少する．また， $Pe \gg 1$ の条件では，表面側から単一の充填層を形成する際に一定量の水が蒸発している．そのため，含水率の減少量 $X_{W0} - X_W$ は充填層の層数に比例する．したがって，第 1 段階の減率乾燥期間では，この期間での含水率の減少量 $X_{W0} - X_W$ と乾燥速度が反比例すると考えられ， $T_a = 353 \text{ K}$ について，**Figure 2.7** にピンクの破線で示した．また，減率期間の第 2 段階の乾燥速度は，前節でチューブの収縮モデルで説明され，**Fig.2.7** に緑色で示した．高温で **wet sintering** が生じる場合の減率乾燥期間は，ピンクの破線で示した含水率の減少量が乾燥速度に反比例する第 1 段階と，緑の破線で示した含水率に比例して乾燥速度が減少する第 2 段階にわけられ，実際の乾燥速度の変化を合理的に説明できる．

2.4 結言

多くの研究で、ラテックス塗料から均質なフィルムを製造するためには樹脂の変形が不可欠であると報告している。一方で、樹脂は高い乾燥温度では粘度が下がりより変形しやすくなるが、乾燥プロセスを設計するために重要な粒子の変形性と乾燥速度の関係は熱風対流乾燥などの実際の乾燥条件下では十分に研究されてこなかった。その理由の1つは、対流乾燥中、試料の周囲を空気が流れる中で、わずかな乾燥速度の変化を正確に測定することが困難であったことである。本章では、対流乾燥下でのラテックス塗布膜の乾燥実験において、温度変化法を適用し、わずかな乾燥速度の変化を高精度に測定することで、乾燥温度の違いによる樹脂充填構造と変形過程が乾燥過程に与える影響を報告した。

すべての実験条件でペクレ数は1より大きく、定率乾燥期間において乾燥表面下に樹脂粒子の充填が進行した。しかし、乾燥温度に応じて **capillary deformation** または **wet sintering** といった支配的な樹脂の変形様式が異なるために、充填挙動に違いがみられた。それらの違いは、減率乾燥期間における乾燥速度の減少傾向に強く影響した。

低い乾燥温度では、定率乾燥期間の終了時にポリマー粒子のランダム充填構造が塗布層全体に形成され、その後、乾燥速度の低下を伴いつつ毛細管力によって最密充填構造に変化し、均一な塗布膜を形成する。

一方、高い乾燥温度では変形可能な樹脂粒子が密な充填層を形成し、乾燥表面から底部に向かって発達する。充填層の蓄積が進むにつれて、水分移動の内部抵抗が増加すると乾燥速度が低下する。このとき、含水率の低下が乾燥速度に反比例するモデルを提案した。乾燥温度によらず、最密充填構造を形成した後、乾燥速度は等しく、含水率に比例して減少した。有効乾燥面積は含水率に比例するため、毛管力が乾燥面への水輸送を支配すると仮定することで、乾燥速度と含水率の間の線形関係を説明するモデルを提案した。

以上のことから、ラテックス塗料の膜形成過程は、樹脂の変形能に応じて、特に減率乾燥期間の前半で大きく異なることが明らかになった。この結果は、対流乾燥におけるラテックス塗布膜の膜形成過程をより深く理解するための洞察を与え、さまざまな乾燥速度の変化を説明するモデルを提案した。また、本実験よりさらに高い乾燥温度では、樹脂はより変形しやすく、乾燥中に融着してスキン層を形成する可能性がある。この乾燥プロセスは本研究の対象外であるが、温度変化法はこのプロセスの詳細を明らかにするための有望な手法であると考えられる。

3 章 熱風対流乾燥におけるラテックス塗布膜の応力発生

3.1 緒言

塗布膜乾燥では一般的に、乾燥が進むにつれて溶媒の蒸発により塗布層内の不揮発成分濃度が増加することで、不揮発成分の充填構造が形成され、同時に塗布層に応力が蓄積される。乾燥中の塗布層に発生する応力測定方法として、カンチレバー法が広く利用されてきた[55-58]。柔軟な基材へ塗料を塗布したとき、乾燥が進行すると発生した応力によって基材が反り返るように変形し、たわみが生じる。カンチレバー法では、このたわみの量を直接測定し、基板とコーティング層の弾性率や曲率から応力を算出する。塗布層内に水分が残っている乾燥の途中段階や、変形可能で粘性的な性質が残る材料が塗料に含まれている場合、たわみに比例して発生する弾性的な応力は粘性によって緩和される。したがって、樹脂自体が変形可能なラテックス塗布膜では応力の発生および緩和に関して古くから研究されており、ポリマー樹脂の変形能による応力緩和の実例報告は非常に多い[3,7,11-14]。また、硬質な固体粒子の分散液にラテックス樹脂を添加すると、クラックの発生が減少することも報告されている[15,16,37,59]。塗布膜乾燥時の応力は、塗布層体積の収縮、または隣接する粒子間の毛管圧に起因し、特に後者については、最大応力は毛管圧の大きさに関係すると報告されている[13,14]。言い換えれば、応力の発生挙動は塗布層の内部構造の変化を反映している。内部構造は分散媒の蒸発に伴って形成されるため、粒子充填構造の発達と応力の発生の関係を深く理解するためには、乾燥速度と応力の発生を同時に測定することが不可欠である。

通常、乾燥速度を測定するためには、塗料を塗布した基材ごと電子天秤上に平置きし、溶媒蒸発量を重量損失として測定する。一方で、応力発生を測定するカンチレバー法では、塗料を塗布した短冊状の基材の一端を固定し、もう一方は

自由端においてミクロンオーダーでたわみを計測する必要がある．基材固定具ごと質量変化測定を行うことも可能ではあるが，電子天秤の上皿は可動式であるので僅かなガタツキが基材端部のたわみ量には大きな影響を及ぼすし，何より固定具の重みがあるために高精度な電子天秤を使用することができない．このため，乾燥速度と応力の同時測定は殆ど行われてこなかった．近年，Fisher らによって，乾燥速度と応力の同時測定装置が開発された[39]．彼らの実験装置は，乾燥チャンバー内でカンチレバー固定具一式を電気天秤から吊るすセットアップを採用している．なお，一般にカンチレバー法でのたわみ測定には，基材底面でのレーザーの反射を利用した光てこの原理を利用する場合が殆どで，レーザー光源・カンチレバー・ディテクターを適切な位置に固定する必要がある．彼らは，カンチレバーのたわみを正確に測定するために，独自の治具を作成し，位置固定を迅速かつ確実にしている点は注目すべきである．

しかしながら，Fisher らが考案した実験装置を用いて熱風対流乾燥下で乾燥速度測定を行うことは依然として困難である．1 つ目の理由は，測定装置内での対流熱風環境を制御することの難しさ，もう 1 つの理由として，対流乾燥下での乾燥速度の測定の難しさが挙げられる．対流乾燥では熱風を乾燥容器内に供給するため，空気の流れは天秤による重量測定の精度の低下をもたらす．特に，乾燥後期における水分蒸発に伴う重量減少は天秤で測定するには小さすぎるため，速度を正確に検出できない．前章で述べた通り，ラテックス塗布膜の乾燥工程では，ポリマー樹脂の変形性が膜形成プロセスを支配するため，乾燥速度の低下挙動にその樹脂の特徴が表れ，様々な乾燥温度において，乾燥速度の低下傾向を高精度に測定する必要がある．加えて，Fisher らの方法では，独自の治具をもってしても光学系の調整は必要不可欠と思われ，乾燥速度が高い場合には光学系調整中に乾燥が大きく進む可能性が否定できない．

前章で述べたように，本研究では，対流乾燥条件下において乾燥速度を高精

度で測定可能な温度変化法を用いている．この手法では，異なる乾燥温度条件で乾燥温度による樹脂層の充填および収縮プロセスの違いを測定可能であった．そこで，乾燥速度を測定するための温度変化法と応力を測定するためのカンチレバー法それぞれを 2 つの非接触測定法により実行することにより，対流乾燥下において乾燥速度と応力の発生を同時に測定する装置を開発した．本章では，さまざまな乾燥温度条件において，ラテックス塗布膜の同時測定実験を実施した結果を述べる．さらに，同時測定の結果に基づき，乾燥中のラテックス塗布層における内部構造の変化と応力の発生を説明するための簡単なモデルを提案する．

3.2 実験

3.2.1 実験試料

実験試料には、2 章と同じアクリルラテックスの水性分散液（初期樹脂濃度 50 wt%，密度 1180 kg/m³，ガラス転移温度 $T_g = 288$ K，樹脂直径 $d = 220$ nm，ジャパンコーティングレジジン社製）を用いた．幅 1.5 cm，長さ 10 cm，厚さ 0.3 mm の銅板を基材とし，ブレードコーティング法により銅基材上の先端から 7.5 cm の範囲に塗布した．アプリケーションのギャップを変更することで，初期膜厚を調整した．実際の初期膜厚は試料の初期組成と乾燥前後の質量差から算出した．

3.2.2 実験装置

本研究では，対流乾燥下でラテックス塗布層に生じる応力と塗布層の乾燥速度の同時測定を行った．ここでは，応力測定に採用したカンチレバー法および測定手順について説明する．この手法では，一部に塗料を塗布し短冊状の基材を実験試料として，試料の未塗布部を固定する．乾燥が進んで塗布膜に引張応力が発生すると，基材の未固定端したカンチレバーのたわみから発生する応力を決定する．たわみの測定方法および応力への変換方法については，次節で説明する Corcoran の式[60]を使用して乾燥応力に変換される．一方，乾燥速度は 2 章で述べた温度変化法により測定した．この方法では，試料の温度変化と熱エネルギー収支式から乾燥速度を算出する．乾燥速度測定の詳細は 2 章に記載した通りである．

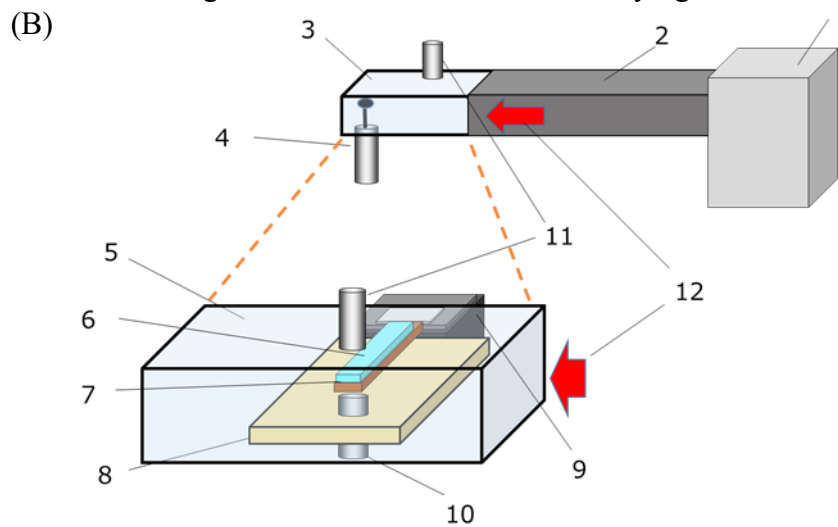
実験装置を **Figure 3.1** に示す．チャンバー内の熱風温度は 313～353 K の範囲で制御し，乾燥実験中は一定とした．相対湿度と流量は，それぞれ 50%RH と 1.8 m/s でほぼ一定であった．ラテックス塗料を塗布した銅基板は乾燥チャンバー内

のカンチレバーホルダーに固定される。乾燥チャンバーカンチレバーホルダーの上面と両側は二重の亚克力板から構成される断熱壁で囲まれており、乾燥チャンバーの開放された片側は、断熱材で覆われたアルミニウムダクトを使用して熱風発生器（HAS-11，関西電熱株式会社製）に接続した。乾燥チャンバー内の熱風温度，相対湿度，熱風流量は風速計（CLIMOMASTER 6501-00，日本カノマックス株式会社製）により測定した。チャンバー内の熱風温度は 313～353 K の範囲で制御し，乾燥実験中は一定とした。相対湿度と流量は，それぞれ 50% RH と 1.8 m/s でほぼ一定であった。

試料が熱風の流れを妨げないように，試料表面が乾燥チャンバーの底と同じ高さになるように底板の一部をくり抜いてカンチレバーホルダーを設置した。ホルダーの周囲のスペースに断熱材を挿入し，底面側からの熱の流入を防いだ。さらに，塗布層全体で均一な乾燥条件とするために，サンプルは気流方向に対して垂直に配置した。基板の塗布されていない端部をカンチレバーホルダーに固定し，塗布層の表面温度を乾燥チャンバーの上部壁に設置した放射温度計（CTL-CF1-C3 MICRO-EPSILON）で測定した。ここまでの実験装置の構成は，2 章での説明内容と全く同一である。



1. Hot air generator, 2. Insulated duct, 3. Drying chamber



1. Hot air generator, 2. Insulated duct, 3. Drying chamber, 4. Anemometer, 5. Insulated cover, 6. Latex coating, 7. Substrate (copper plate), 8. Thermal insulator, 9. Sample holder, 10. Capacitance displacement sensor, 11. Radiation thermometer, 12. Hot air

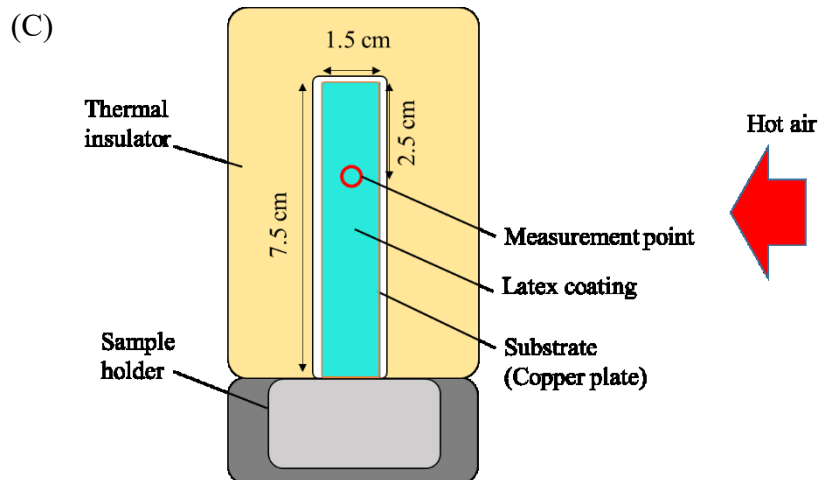


Fig.3.1: Experimental setup; (A) Entire photo, (B) Schematic of the drying chamber, (C) Schematic diagram of the fixing part of a sample

前述の通り，光てこの原理を利用したカンチレバーのたわみ測定では，光学系の微調整が必須であり，さらに乾燥チャンバー内で光学系を完結させるにはチャンバーサイズが多くなり，光源およびディテクターをチャンバー外に設置する場合は容器壁に起因する光路長の変化など複雑な要因が増える．また，高精度にたわみを直接測定する場合，例えばレーザーを利用した変位計を用いる場合では，チャンバー内の温度が計測器の使用範囲外になることが問題となる．基板とカンチレバーとの固定を容易にし，また，乾燥チャンバーのサイズを小さく抑えることするため，高温下でも高精度なたわみ測定が行えることを念頭に，試料の下に静電容量変位計（SMAV-SEN-1，翔栄システム社製 Syouei System Corp.）を設置し，カンチレバーのたわみを測定した．静電容量変位計は，センサーとセンサー上側に配置された導電性基材試料の間の空気の静電容量を測定し，これを空気の誘電率等を考慮してセンサーと基材間の距離に変換することができる．センサーヘッドは $\phi 2\text{cm} \times 3\text{ cm}$ ほどの円筒形でコンパクトかつ 100°C まで使用できる耐久性があり， 1 mm 程度の測定範囲を有するヘッドを用いると測定精度は 40 nm 程度とされており，熱風対流乾燥においてカンチレバーのマイクロメートルオーダーのたわみを高精度に測定できる．静電容量センサーのセンサーヘッドをカンチレバーの下部に設置し，チャンバー外に設置したアンブ部と接続した．端部から乾燥の進行が乾燥速度測定へ与える影響を最小限に抑えるため，Fig.3.1 (C)のように温度計の測定領域である直径 0.5 cm の円径領域型部分が塗布コーティング層の幅方向の中央，自由端から 0.5 cm に配置されるよう，上部の非接触温度計および下部のと容量変位センサーヘッドを固定した．温度計と変位計は PC に接続され，A/D 変換ボードと LabView 自作プログラムにより 0.05 秒の時間間隔で温度とたわみを継続的に測定した．

3.2.3 乾燥応力の測定

測定されたたわみ d は，Corcoran の式を使用して応力 σ に変換される．

$$\sigma = \frac{\Delta d E_s L_s^3}{3 L_c l^2 (L_s + L_c) (1 - \nu_s)} + \frac{\Delta d E_c (L_s + L_c)}{l^2 (1 - \nu_c)} \quad (3-1)$$

ここで E, L, l および ν は，ヤング率，厚さ，長さ，およびポアソン比である．添字の c と s は，それぞれ塗布層と基材を示す．塗布層の弾性率が基材の弾性率よりもはるかに小さいため，式の右辺第 2 項は無視できる．使用した銅基板の厚さは $L_s = 300 \mu\text{m}$ であり， $E_s = 118 \text{ GPa}$ ， $l = 70 \text{ mm}$ ，および $\nu_s = 0.33$ である．カンチレバー法による応力測定では，局所的な微細構造に起因する応力による塗布層全体に対する積分値の応力分布は測定されできないため，応力測定の結果は塗布層全体の平均応力と見なす必要がある．

3.2.4 乾燥速度の測定

材料温度変化法に基づく乾燥速度測定の詳細は 2 章にて述べており，ここでは，試料温度から乾燥速度を算出する手順について改めて簡単に述べる．試料の熱収支を考えると，外部から供給された熱は，塗布層と基板の温度上昇させる，または水を蒸発させるために消費される．したがって，微小時間 Δt での水の質量変化 ΔW_w は次式で表される．

$$-\Delta W_w = \frac{Ah(T_a - T_m)\Delta t - (W_w C_w + W_p C_p + W_s C_s)\Delta T_m}{L_w} \quad (3-5)$$

ここで C_w ， C_p ，および C_s はそれぞれ水，アクリル樹脂，および銅基板の比熱容量である． W_w ， W_p ，および W_s はそれぞれ水，乾燥ポリマー，および基材の質量を表す． t は乾燥時間， A は蒸発面積， T_a は熱風温度である． T_m は試料温度であり，放射温度計により測定される． h は塗布層表面での境膜伝熱係数である． L_w

は温度 T_m での水の蒸発潜熱であり，任意の温度での蒸発潜熱は基準温度，蒸気と水の定圧比熱，および温度差を使用して計算され， $L_W = 3.177 \times 10^6 - 2.47 \times 10^3 \times T_m$ [J/kg] の関係がある[34].

含水率 X_W は乾燥ポリマーに対する残存水の質量比 $X_W = W_W/W_P$ であり，初期水分量 W_W^0 と水の質量変化から（3-6）式のように計算される．

$$X_W = \frac{1}{W_P} \left(W_W^0 - \sum \Delta W_W \right) \quad (3-6)$$

W_W^0 は初期の水の質量であり，乾燥前後の質量変化から求められる．境膜伝熱係数 h は未知のパラメータであるが，（3-5）式の乾燥過程全域に対しての数値積分の結果と，得られる質量差が W_W^0 と一致するようにパラメータフィッティングにより決定した．

3.3 結果と考察

3.3.1 capillary deformation を伴う応力発生

はじめに、充填構造を形成した後にポリマー樹脂の変形が発生する乾燥温度が低く乾燥速度も遅い低温($\bar{\lambda} > 1$)の条件下において、含水率と応力発生の同時測定を行った結果を述べる。応力発生に対する樹脂充填層厚さの影響を調査するため、初期膜厚の異なる塗布層を対象とし乾燥温度を変化させて乾燥実験を行った。乾燥温度は 313 K で一定とした。算出された Pe は 1 よりもはるかに大きく、 $\bar{\lambda}$ の範囲は 1~100 であることを確認した。

Figure 3.2 は、初期膜厚が異なる塗布層についてカンチレバー法により測定したたわみ測定と温度変化法により測定した含水率の乾燥の進行に伴う変化を示している。乾燥工程の初期段階では、含水率が一定の割合で減少する定率乾燥期間がみられ、このときの減少勾配である蒸発速度は初期の膜厚によらず $E = 0.33 \mu\text{m/s}$ でほぼ一定であった。定率乾燥期間でのアクリルラテックス樹脂のゼロせん断粘度は、WLF 方程式[48]を使用して計算した。その結果、初期膜厚によらず Fig.3.2 に示す $Pe \gg 1$ と $1 < \bar{\lambda} < 100$ の範囲にあることから、すべての条件において、ポリマー樹脂は乾燥進行に伴い乾燥表面の下側に蓄積され充填層を形成し、底面側まで充填構造が到達し形成された後、capillary deformation によって変形すると予想された。

同図中の黒破線は定率乾燥速度で含水率が変化する挙動を表しており、青線がこの直線関係から逸脱する点が定率乾燥期間の終了時刻である。そして、赤い点線は、この示した定率乾燥期間の終了時刻とする時間とその時の含水率を示している。これらの結果より、定率乾燥期間の終了時のする限界含水率はどの初期膜厚であってもおよそ $X_w = 0.3$ であることがわかった。この含水率のとき、粒子体積分率は 0.74 相当であり、ポリマー樹脂が塗布層全域で最密構造を形成し

たときと、定率乾燥期間から減率乾燥期間への移行が発生したことがわかる。同時に測定されたたわみは、含水率 $X_w = 0.3$ までは、初期膜厚に関係なく時間とともに直線的に増加していることがわかる。すなわち、表面からの樹脂の充填層が底面に達し、層全域が最密充填状態になると、含水率とたわみの増加勾配は減少の傾きが変化した。乾燥終了時には、カンチレバーのたわみ量はすべての初期膜厚で変化が殆ど変化しなくなった。蓄積された応力が限界値を超えると、塗布層は破断されて、それと同時に応力は不連続な急減を示すが、この現象は見られず、乾燥後の塗布層はクラックや亀裂を生じることなく応力が蓄積したことを示唆している。

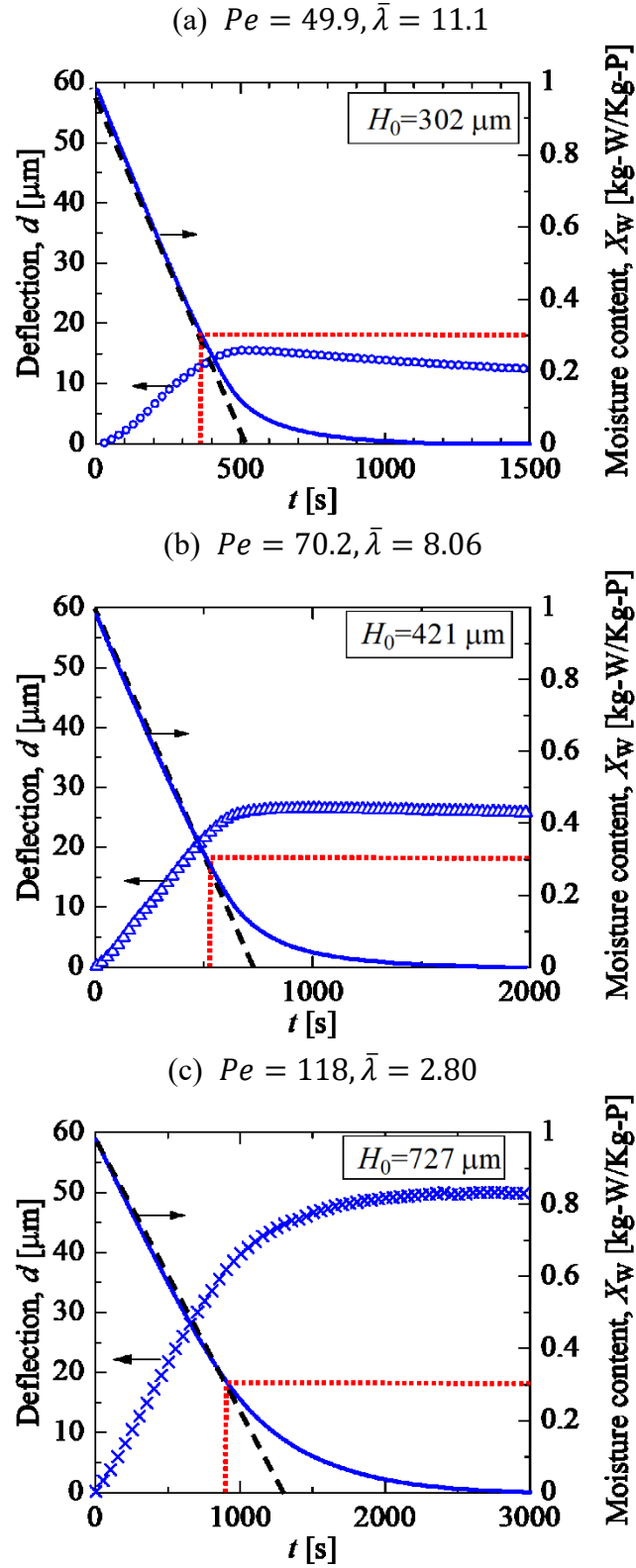


Fig.3.2: The deflection histories and moisture content of latex coating as a function of drying time for different initial film thicknesses ($T_a = 313$ K)

定率乾燥期間では、一定の乾燥速度で樹脂が変形することなく充填されるため、乾燥表面の下に形成される充填層の厚さは蒸発した水分の量に比例する。塗布層端部は基材表面板に付着するため、水分が蒸発することで塗布層は濃縮され、表層が収縮することで基板がたわむ。そのため、カンチレバーのたわみ量も蒸発により失われた水分の量に比例して増加すると予想される。

Figure 3.3 は、異なる初期膜厚のラテックス塗布層について、蒸発した水分の量とカンチレバーのたわみ量の関係をプロットしている。充填層厚みを表現するため、蒸発量は、蒸発体積を塗布面積で除した値、すなわち水分量の相当厚さの減少量 H_e として表現した。これより、初期膜厚によらず、乾燥開始時からの蒸発水分量とたわみ量の間には黒破線で表される直線関係があることがわかった。

この結果から、たわみは水分蒸発に伴う塗布層全体の濃縮率ではなく、塗布層表面での充填層厚みの増加、つまり塗布層表層の局所的な濃縮率に支配され、高濃度の層が増加したことが主にカンチレバーのたわみを生じさせる原因であることを示す。また、すべての初期膜厚の条件において厚さが約 40%減少したときカンチレバーのたわみと蒸発水分量の間の直線線形関係から逸脱した。このとき、塗布層内の含水率は 0.3 の限界含水率に相当する。言い換えると、変形しない粒子が充填層を形成する定率乾燥期間においては、初期膜厚が異なっても、応力の発生量は充填層の形成量によって決定される。**Figure 3.4** は、初期膜厚が異なる場合の充填状態とたわみの関係を示す。

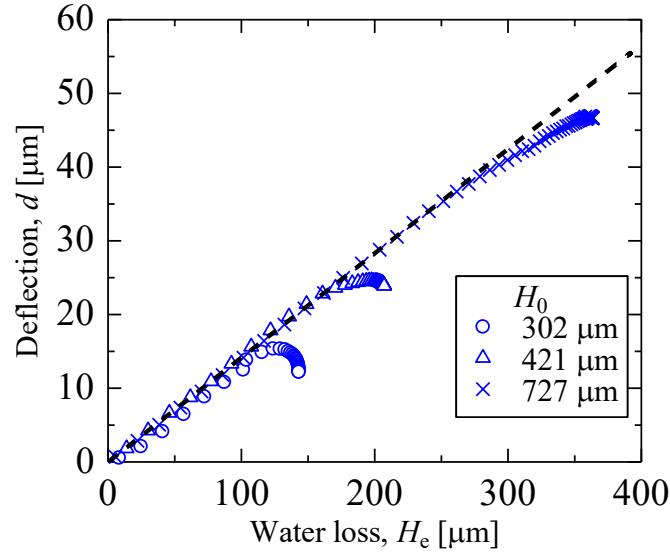
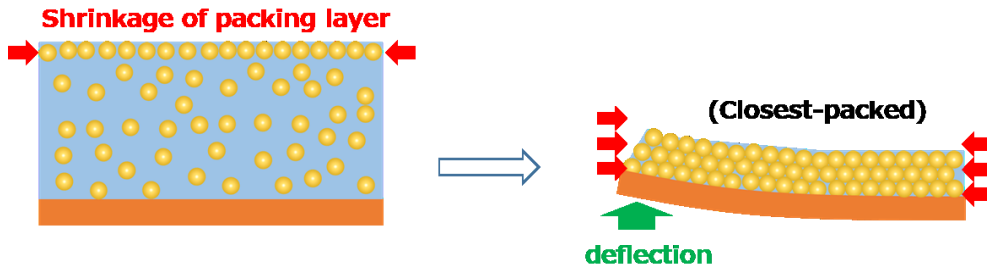


Fig.3.3: The deflection histories of latex coating as a function of water loss at a different initial film thickness

(1) thin coating layer



(2) thick coating layer

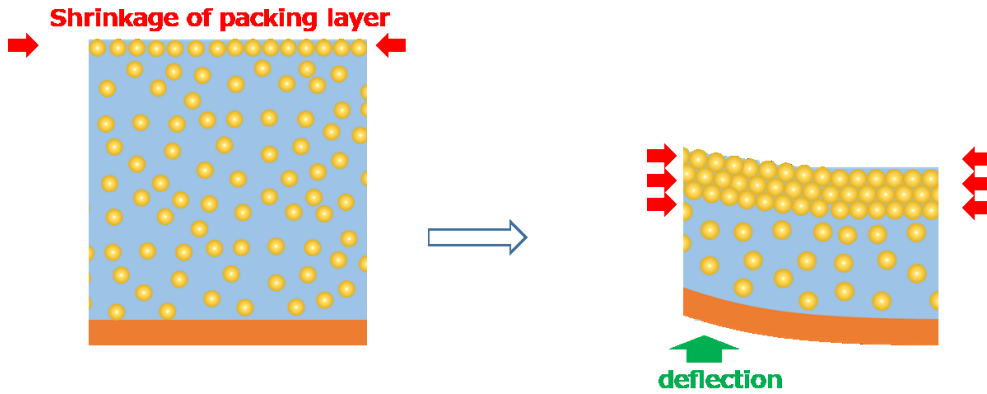


Fig.3.4: Schematic diagram of particle packing state at the beginning and in the middle of the drying process. At the beginning of drying, the edges of the coating layer stick to the substrate. The shrinkage of the coating layer with water evaporations deflects the substrate. When the thinner coating layer reaches the closest-packing state entirely, the same packing layer is produced at the drying surface of the thicker coating layer. No difference in the cantilever deflection is observed.

粒子充填がさらに進行し、塗布層全域にわたってラテックス樹脂の充填層が形成されると減率乾燥期間に移行し乾燥速度は低下し始める。減率乾燥期間では粒子の局在化は起こらず、粒子集積がたわみの原因とはなり得ない。乾燥温度 313K では、 $\bar{\lambda} > 1$ であり、樹脂粒子間隙部から蒸発した水分量を穴埋めするように充填構造は毛管力によるポリマー樹脂の変形に伴って収縮する。したがって、減率乾燥期間中のたわみの発生は、樹脂充填層の収縮が原因であると考えられる。

続いて、上記の 2 つの乾燥期間におけるカンチレバーのたわみのメカニズムに基づいて、たわみ量変化を説明するための簡単なモデルを提案する。定率乾燥期間ではポリマー樹脂は乾燥表面に蓄積する。含水率 X_w は塗布層全域の平均含水率であるため、樹脂濃度の垂直分布を表現するための適当な指標ではない。そこで、充填層の下側の分散相が初期濃度のまま濃縮されず、形成された充填層内は樹脂濃度分布がないと仮定すると、樹脂充填層の厚さは蒸発した水の量に比例する。塗布層が基材に付着している場合、濃縮の程度に応じてカンチレバーが曲がる。したがって、定率乾燥期間でのたわみ d_c は、蒸発した水分の量に比例する。

$$d_c = C_1 \times H_e \quad (3-7)$$

式中の C_1 は、充填層形成による局在的な濃縮によるたわみ発生の程度を表す比例定数で、初期粒子体積分率、たわみの測定位置や基材の種類などの実験条件に依存すると考えられる。このメカニズムに起因するよるたわみ発生は、乾燥開始から塗布層全域で最密充填構造が完全に形成され、分散相が消失する $X_w = 0.3$ まで続く。以降の乾燥では充填層の蓄積は発生しないが、カンチレバーのたわみは上昇を続ける。続く減率乾燥期間におけるのたわみの発生は、樹脂間に存在する水の表面張力によって引き起こされる毛細管圧力によるものである。

Carlos らは毛細管圧力 P_{cap} を用いて、硬質シリカ粒子、または変形可能なアクリルラテックス樹脂からなる塗布層の最大応力を予測した[61]. P_{cap} は、次のラプラス方程式[62]で与えられる.

$$P_{\text{cap}} = \frac{2\gamma}{r_p} \quad (3-8)$$

ここで、 γ は表面張力であり、 r_p は樹脂管の細孔の半径で粒子充填層内に存在する空隙の水力半径で近似される. Martin らの研究において、シリカ塗布膜の場合では、測定された最大応力は毛細管圧による予測値により説明でき、一方で、変形可能なアクリルラテックス塗布膜で測定された応力は、予測された毛細管圧力の約 1/10 であった. 本実験におけるアクリルラテックス塗布膜の毛細管圧力の予測値も、測定された最大応力 (0.07 MPa) より大きいことが確認された. $1 < \bar{\lambda} < 100$ の条件では、粒子間に働く毛管力によって樹脂粒子は変形することができ、乾燥が進み水分が減少するほどは最密構造となった充填層は収縮し、カンチレバーのたわみを増加させる. それと同時に、ポリマー樹脂の変形可能な性質により、蓄積された応力は部分的に緩和される. これが、最大応力が毛細管圧力により予測できない理由である. そこで、水分蒸発に伴う構造変化から減率乾燥期間に発生する応力の予測を試みる.

2 章において、capillary deformation による樹脂変形に伴う構造変化について、部分的に変形したポリマー樹脂間に存在する水をチューブ状の束と仮定し、樹脂変形と減率乾燥期間での乾燥速度の関係を表すモデルを提案した. (3-9) 式は、減率乾燥期間における水の蒸発量とチューブ半径の関係を示している.

$$H_e - H_{e,m} = \frac{\pi(a_m^2 - a^2)l \cdot n}{A} \quad (3-9)$$

ここで、 a と l は各チューブの内径と長さを、 n はチューブの数を表す.

$H_{e,m}$ と a_m は減率乾燥期間の開始までに蒸発した水の総量と減率乾燥期間開始時におけるそのときのチューブの内直径である．充填層のチューブの収縮がカンチレバーを偏向させる力の原因であると仮定すると，減率乾燥期間では膜厚は殆ど減少しないため，たわみ量はチューブの断面積の減少に比例し，減率乾燥期間のたわみの増加 d_f は，次の式で表すことができる．

$$d_f = C_2(H_e - H_{e,m}) \quad (3-10)$$

結果，乾燥プロセス全体のたわみの発生は以下のように表せる．

$$d = \begin{cases} C_1 H_e & X_w \geq 0.3 \\ C_1 H_{e,m} + C_2 (H_e - H_{e,m}) & X_w < 0.3 \end{cases} \quad (3-11)$$

式中の C_2 は樹脂変形に伴う塗布層収縮によって引き起こされるたわみに関連し，毛細管圧力の大きさ，ポリマーの粘度に依存する．すべての初期膜厚で得られたたわみと蒸発量の関係に対して，の条件において（3-11）式を適用し，たわみ予測を試みた．それぞれの初期膜厚について，たわみの予測値と実測値を Corcoran の式を用いて応力発生に変換した結果を応力の経時変化として， **Figure 3.5** に示す．

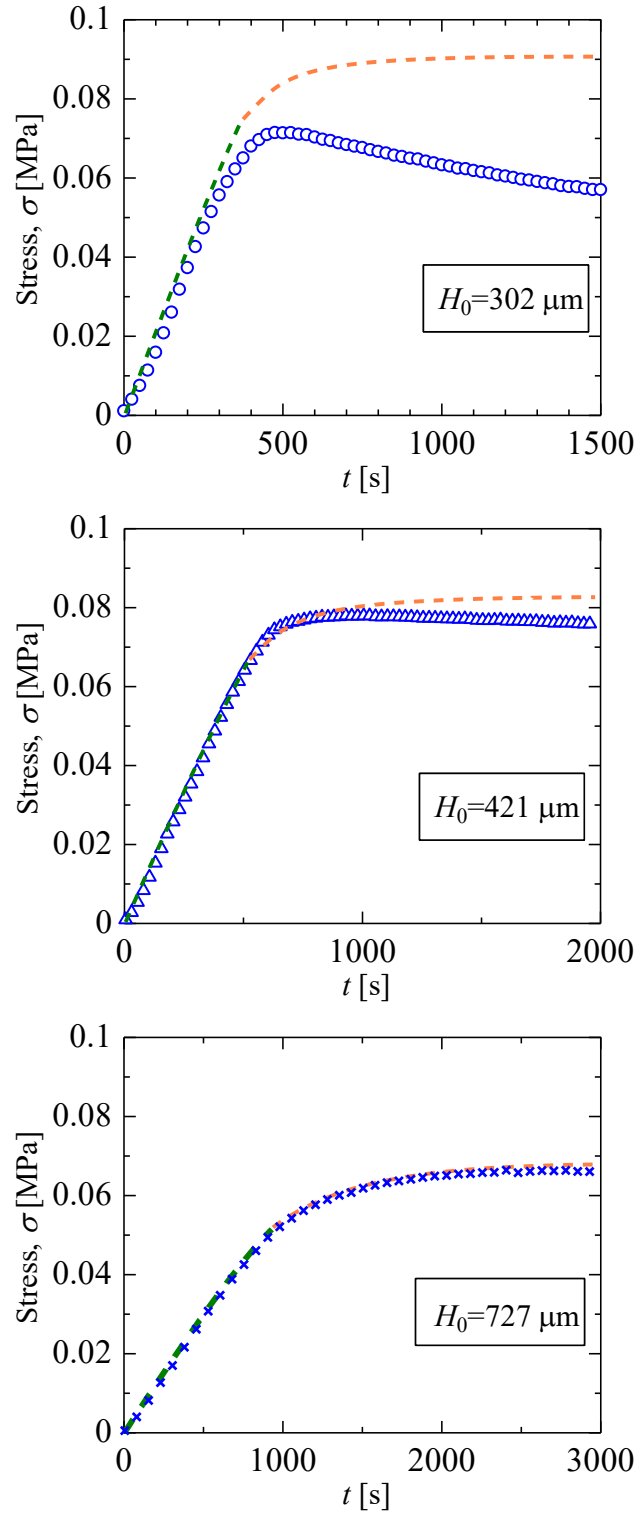


Fig.3.5: Stress development of latex coatings having different initial film thicknesses. The drying condition is $T_a = 313$ K. Green and orange dashed lines indicate the prediction for constant and falling drying rate periods expressed by Eq. (3-11).

緑とオレンジの破線は、それぞれ定率乾燥期間 ($X_w \geq 0.3$) と減率乾燥期間 ($X_w < 0.3$) の応力の予測値を表す。 C_1 , C_2 は、 $H_0 = 727 \mu\text{m}$ における各乾燥期間での水分蒸発量に対するたわみ発生傾向が最もよく一致するように決定し、すべての膜厚で同じ値を用いて計算した。乾燥開始から定率乾燥期間の間、すべての厚みで発生応力の予測値は実測値とよく一致した。最も厚い塗布層フィルムでは、減率乾燥期間においても予測値と実測値はよく一致した。一方で、より薄い塗布膜の場合、減率乾燥期間に測定された応力は予測値から逸脱し、予測よりも小さくなった。減率乾燥期間では水分の蒸発量が極めて少なく、応力の発生も緩やかになる。このとき、湾曲した基板がもとに戻ろうとする下向きの力を受け、膜厚が小さい場合には顕著な応力緩和が生じたと考えられる。今回のモデルでは発生する応力のみをモデル化しているため、膜厚が小さいほど減率乾燥期間での予測値からの逸脱が大きくなると考えられる。

3.3.2 wet sintering を伴う応力発生

より乾燥温度が高くなると、定率乾燥期間における乾燥初期の乾燥速度は増加するが、その時の塗布膜温度も高くなるので樹脂ポリマーのゼロせん断粘度は低下減少する。その結果、粒子充填と粒子変形が同時に進行することになり、ラテックス塗布膜の乾燥速度や生じる応力プロセスに違いが生じる。2章で述べたように、高い乾燥温度では樹脂が変形しやすくなり、剛体粒子以上に緻密な充填を形成するので、特に乾燥速度の減少傾向に影響を与える。 **Figure 3.6** は、異なる乾燥温度におけるさまざまな乾燥温度条件下で、含水率の変化とカンチレバーのたわみを同時測定した結果を示している。

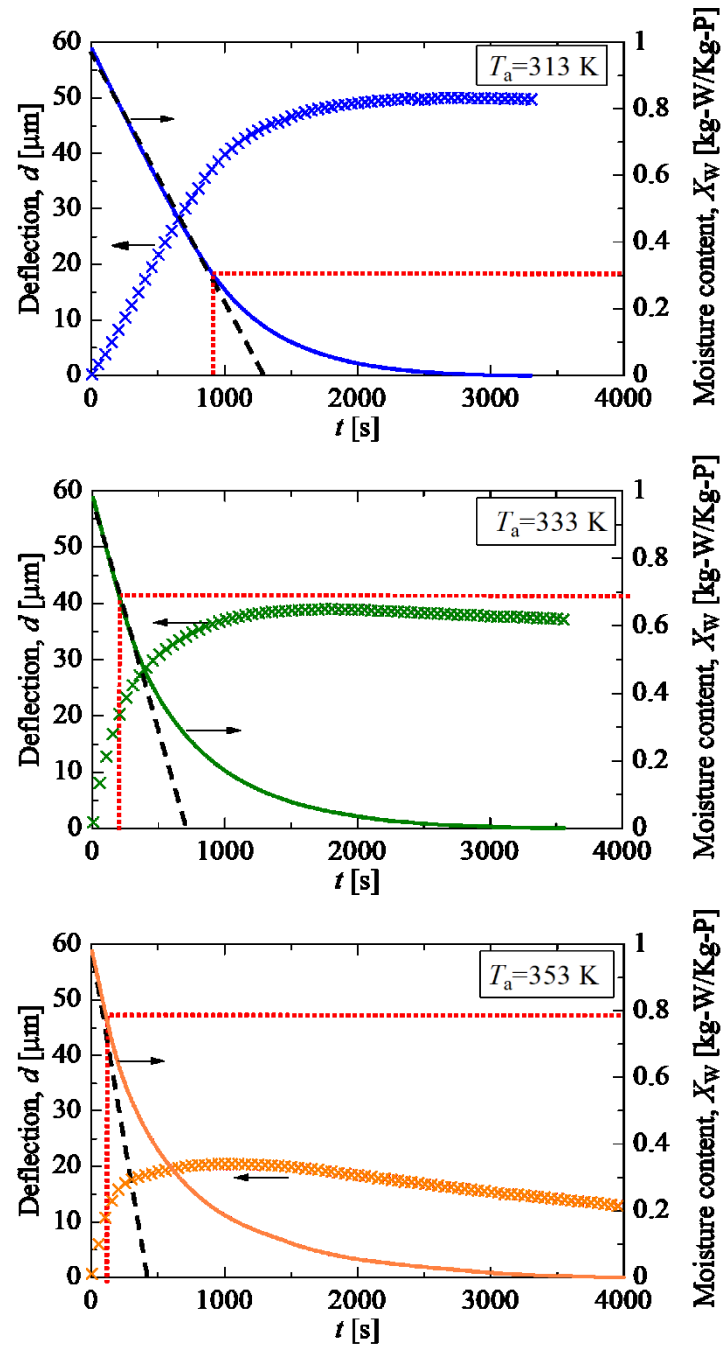


Fig.3.6: Deflection histories and moisture content of latex coating as a function of drying time at different drying temperatures

Table3.1 に各乾燥温度実験における乾燥条件と算出した無次元数をまとめた。乾燥温度を 313 K から 353 K に変化させることで、乾燥初期の定率乾燥期間での乾燥蒸発速度は、乾燥温度を 313 から 353 K に上昇させると 2 倍以上になっ

た．ペクレ数はすべての乾燥温度条件で 1 よりはるかに大きく，これまでと同様に水分の蒸発に伴い乾燥時に乾燥表面下部に側から樹脂充填構造が形成されること示す．一方，樹脂の変形能を表す $\bar{\lambda}$ は乾燥温度に応じて大きく変化した．最も低い乾燥温度 313 K での $1 < \bar{\lambda} < 100$ では，ポリマー樹脂が乾燥進行とともに表面側から変形を伴わずに充填層を生成し，塗布層全域で充填層が形成された後，capillary deformation によって樹脂が変形し，充填層は収縮することを意味する． $T_a = 333$ および 353 K のより高い乾燥温度において， $\bar{\lambda}$ が 1 よりも小さいためいことは，塗布層全域が最密充填状態に達する前に，表面側の充填層中でのポリマー樹脂粒子の変形が始まる wet sintering が生じることが示唆されている．

Table 3.1 Parameters of the drying experiments at different drying temperatures

T_a [K]	H_0 [μm]	E_0 [$\mu\text{m/s}$]	h [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$]	η_0 [$\text{Pa} \cdot \text{s}$]	Pe [-]	$\bar{\lambda}$ [-]
313	727	0.327	67.1	6.66×10^9	1.18×10^2	4.58
333	708	0.584	63.4	1.36×10^8	2.01×10^2	1.71×10^{-1}
353	764	0.778	63.8	4.82×10^6	2.79×10^2	7.51×10^{-3}

乾燥温度 313 K の場合と同様に，これらのより高い乾燥温度の場合でも，乾燥の初期には段階で水分含有量および，またはカンチレバーのたわみが，時間とともに直線的に増加変化する定率乾燥期間が観察された．また，乾燥温度が高いほど，限界含水率 X_{wc} は高くなった．最高乾燥温度である 353 K では，定率乾燥期間では含水率の減少の傾きが最大であり，乾燥速度が最も大きい，乾燥プロセスが完了するまでに長い時間がかかっている． $T_a = 313$ K では，ポリマー樹脂は乾燥開始とともに表面側に充填し，続いて capillary deformation によって変

形し、水の蒸発を抑制する。333 および 353K の高温では、変形様式は wet sintering が支配的であるため、ポリマー樹脂の変形と乾燥表面下の最密充填構造の生成が同時に進行する。その結果、充填層が塗布層全域に完全に形成されていない場合でも、樹脂の変形により樹脂間の間隙が大幅に減少し乾燥表面への水の移動の抵抗となり、含水率が高い範囲でありながら乾燥速度の低下がみられる。この挙動については前章で説明した通りである。

乾燥温度の上昇に伴い、定率乾燥期間において含水率の減少勾配である乾燥速度とカンチレバーのたわみ量の増加勾配の両方が増加した。前節で、最も低い乾燥温度 313 K では、乾燥表面での局所的な樹脂濃度上昇が応力を引き起こす場合、カンチレバーのたわみ量が水分の蒸発量と線形関係にあることを示した。この比例関係が高温乾燥時にも成立するのかを検証するため、初期膜厚が同等の塗布層に対して異なる高温で乾燥させたときの関係を **Figure 3.7** に示した。黒の破線は、前節で提案したたわみと水分蒸発量の比例関係を表しているのモデルによる予測結果である。乾燥初期段階では、いずれの乾燥温度においてもたわみ量と水分蒸発量の間には比例関係があるだけではなく、乾燥速度が異なるにも関わらず全ての乾燥温度でその勾配も一致することがわかった。すなわち、この段階におけるたわみ発生機構は低温乾燥時と同一であると考えられ、乾燥温度に関係なく、樹脂の充填層形成に伴う表面濃縮によってカンチレバーのたわみは生じており、粒子変形の影響はまだ表れていないことを示す。ただし、高い乾燥温度の場合、 $T_a = 313\text{K}$ の場合と比較して、比例関係から少ない水分蒸発量で逸脱し、たわみの増加が抑制される傾向線形関係からの偏差が早く観察された。このときの水分蒸発量から考えられる含水率は、333 K の場合、 $X_{wc} = 0.7$ 、また 353 K では $X_{wc} = 0.8$ であった。これらの限界含水率は、試料温度が上昇を始めるタイミング、すなわち各乾燥温度での定率乾燥期間から減率乾燥期間への移行が始まる含水率とおよそ一致した。これより、応力の増加抑制と乾燥

速度の低下の起源は同一であると考えられる．そして，高温で乾燥させた場合でも粒子が変形せずに充填層を形成すると見なせる期間が存在し，そのとき応力増加は蒸発水分量に比例し，乾燥速度の低下は見られないことがわかった．定率乾燥期間における応力の発生は，すべての乾燥温度条件で，乾燥表面での樹脂の充填が原因であるといえる．

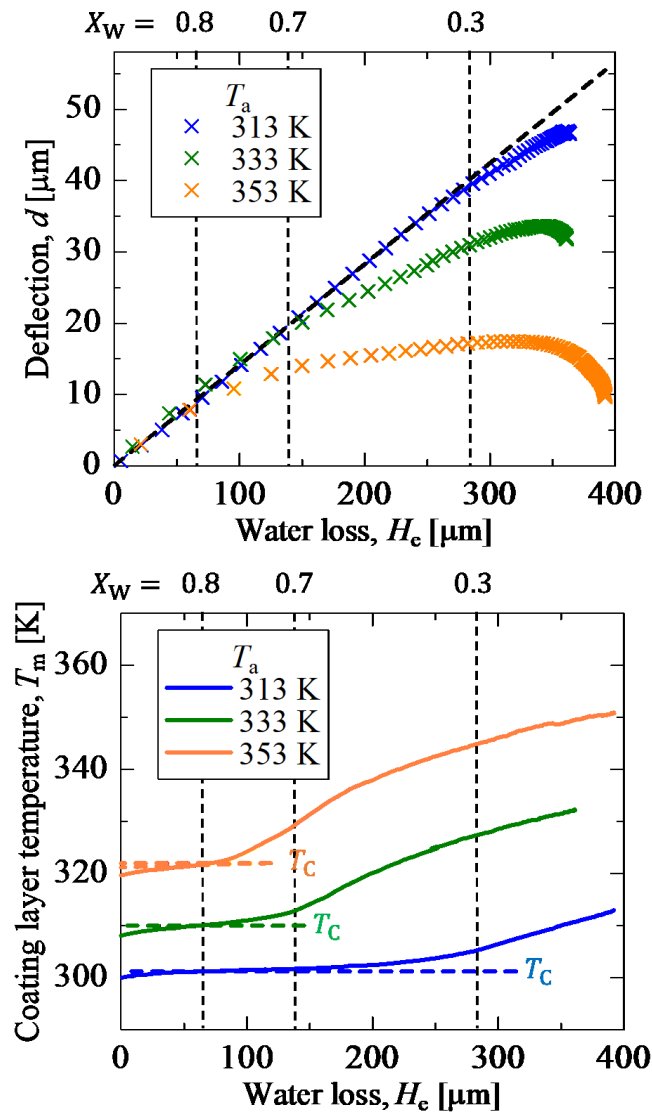


Fig.3.7 Variation of cantilever deflection and temperature of latex coating at different drying temperatures

2 章では、ラテックス塗布膜を $\bar{\lambda} < 1$ の条件下で乾燥させた場合、減率乾燥期間が 2 つの段階に分けられることができることを述べた。そして、減率乾燥の第 1 段階では wet sintering によって変形した樹脂粒子の充填層が表面から底面に向かって成長して最密構造を形成する過程し、第 2 段階では塗布層全域に形成された樹脂粒子の最密充填構造内の間隙部から形成された後、樹脂間の水の蒸発とともに樹脂が変形し塗布膜を形成する。したがって、減率乾燥期間の第 1 段階では、定率乾燥期間と同様に表面側で樹脂が充填されるため、カンチレバーのたわみを生じさせ、塗布層内の水分減少量に応じてたわみ量は増加すると予想される。しかし、乾燥温度が高温になるほど、試料温度も高温になり、また、減率乾燥期間では定率乾燥期間より試料温度は高くなる。これらの試料の温度上昇の結果、ポリマー樹脂の粘性や弾性率は低下するので、変形能が大きくなる。そのため、カンチレバーのたわみ量は変形しない粒子の充填のみを仮定した定率乾燥期間に関する予測から逸脱したと考えられる。**Figure 3.8** に、低温と高温の場合における、応力発生メカニズムの違いを模式図で示す。

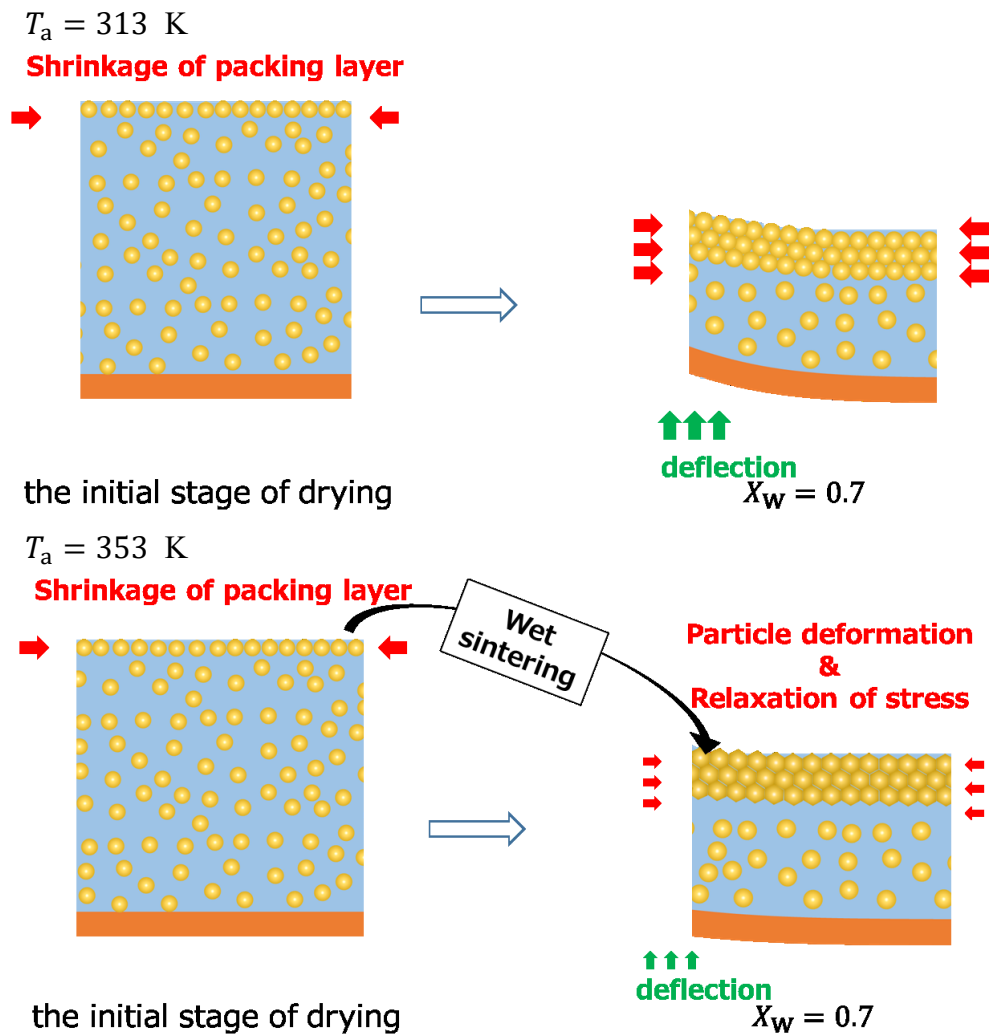


Fig.3.8: Schematic images of the stress development and relaxation of latex coating drying at different temperatures. Deflection increases linearly with water loss while forming a particle packing layer at the surface. The surface accumulation continues until $X_w = 0.3$ at $T_a = 313 \text{ K}$. In contrast, stress development and relaxation occur due to the pronounced deformability of polymer particles at $T_a = 353 \text{ K}$.

低い乾燥温度（313 K）の場合，変形しない樹脂粒子が十分な空隙を有する充填層を形成し，乾燥速度は気液平衡関係に支配される．その結果，乾燥速度は減少しないため，試料に一定の熱量が供給されている間，試料温度は一定で樹脂の変形能も変化しない．しかし，乾燥温度が高い 333 K，353 K の場合，ある程度の樹脂充填層が形成されるまでは粒子変形の影響は無視できるが，充填層の

成長とともに樹脂変形すると空隙の収縮が生じ乾燥速度を低下させる．このため、乾燥が進行するほど外部から蒸発潜熱以上の熱が供給されることになり試料温度が上昇する．その結果、ポリマー樹脂の変形能が大きくなるため、蓄積された応力は緩和できるようになり、乾燥が進行するほどカンチレバーのたわみ量は線形予測からの偏差がみられると考えられる．

そこでたわみ発生と緩和メカニズムを考慮し、変形しない剛球の充填層での応力の発生を表す (3.7) 式から、変形可能な樹脂に適用可能なモデルに修正することを考える．2 つの接触する球の変形に関する最も初期の理論は、Hertz によって提案された[41]．その研究では、接触する 2 つの球の弾性変形と局所ひずみの関係は次式で表される．

$$\epsilon_R = \left(\frac{3F}{16GR_0^2} \right)^{2/3} \quad (3-12)$$

ここで、 F は 2 つの球の接触点に作用する外力、 ϵ_R は局所ひずみ、 R_0 は球の最初の半径、 G はせん断弾性率である． 2 章に示した乾燥速度測定の結果から、高温での乾燥では、wet sintering が発生することでわずかに変形したポリマー樹脂が塗布層の表面から底部に向かって最密な充填層を形成し、次に、充填層が収縮しながら粒子間空隙が失われることがわかっている．前者の段階において、充填層の中での一対の粒子に着目すると、この段階では局所的な一定割合だけ変形した樹脂粒子が充填されると考えられる．樹脂粒子は常に一定ひずみが作用していると考えれば、限界含水率においてポリマー樹脂に作用する弾性率と力をそれぞれ G_C 、 F_C として表すと、次の式が成り立つ．

$$\frac{F}{F_C} = \frac{G}{G_C} \quad (3-13)$$

(3-13) 式は、充填層に作用する力がポリマー樹脂の弾性率に比例するこ

とを意味する．WLF 方程式が弾性率の温度依存性を表すと仮定すると，限界含水率で充填層に作用する力が決定されると，変形した粒子が充填する工程において乾燥中の任意の温度に到達したときの充填層に作用する力が予測できる．したがって，温度依存性を考慮すると，(3-7) 式は次のような式で書き表せる．

$$d = C_1 \times \left(\frac{G}{G_C} \right)^\alpha \times H_e \quad (3-14)$$

ここで，指数 α は，ポリマーの変形能に対する温度変化の寄与を示す指数である．乾燥進行中に試料温度が変化しない場合，ポリマー樹脂の変形能は変化せず，これは $\alpha=0$ に対応する．一方， $\alpha=1$ は，温度上昇に対して即座にポリマー樹脂の弾性が変化することを意味する．言い換えれば，ポリマー樹脂は乾燥中常に平衡状態にあることを表しており， α は試料温度と弾性率との変化の遅れの指標といえる．同様に，ポリマー樹脂粒子が塗布層全域で充填層を形成すると，その後の乾燥工程において応力は水のチューブ収縮によって表される塗布層の収縮によって発生する．樹脂弾性率に対する温度変化の影響を考慮すると，式 (3-11) は次の式に書き直すことができる．

$$d = \begin{cases} C_1 \times \left(\frac{G}{G_C} \right)^\alpha \times H_e & X_W \geq 0.3 \\ C_1 \times \left(\frac{G}{G_C} \right)^\alpha \times H_e + C_2 \times \left(\frac{G}{G_C} \right)^\alpha \times (H_e - H_{e,m}) & X_W < 0.3 \end{cases} \quad (3-15)$$

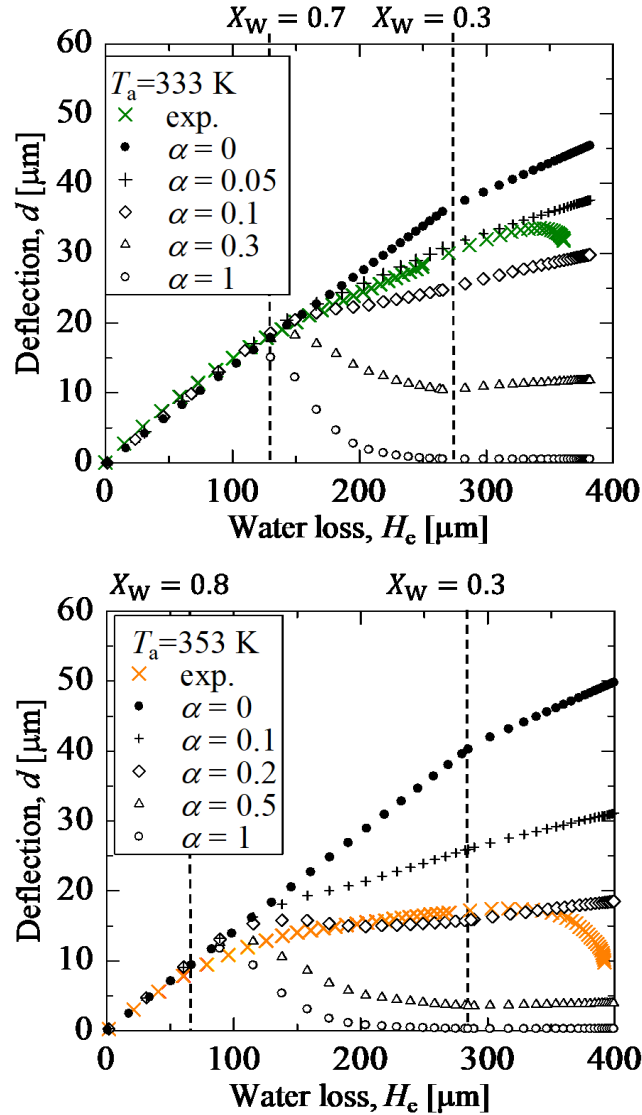


Fig.3.9: The comparison of deflection history and the model considering modulus changes of latex coatings as a function of water loss. The closed circles indicates the prediction without particle deformation, while open symbols represent the prediction with various exponents α in Eq. (15).

Figure 3.9 は、乾燥温度が高い 333 K および、353 K について場合に、測定されたカンチレバーのたわみ量と水分蒸発量の関係の変化と、様々なさまざまな指数 α に対応した α を式(3-15)から算出される使用したモデルによるたわみ量の推移の予測を示している。定率乾燥期間と、減率乾燥期間の第 1 段階に対応する $X_W = 0.3$ まで、実測されたたわみ量は、333K の場合は $\alpha=0.05$ 、また、353K

の場合は $\alpha=0.2$ を使用したモデル予測によって十分に相関できた。前述の通り α は温度変化に対する弾性率変化の鋭敏性を表しており、乾燥温度が高いほど試料温度は高くなるので、 α の値が大きくなったことは妥当な結果であり、ポリマー樹脂の変形能が温度に敏感であることを示唆している。より高い乾燥温度では、乾燥速度が低下すると試料温度が大幅に上昇するため、ポリマーの弾性率とゼロせん断粘度は平衡時の値に近くなる。したがって、ポリマー樹脂の弾性と粘度が低いほど、高い乾燥温度で見られた減率乾燥期間初期における応力増加抑制は、非平衡状態で乾燥が進行することによる弾性率低下の遅れに起因すると考えられる。

すべての分散樹脂粒子が塗布層全域底面まで最密充填層を形成する $X_w = 0.3$ に到達するとき、減率乾燥期間の第 2 段階が開始し、乾燥速度はさらに低下するので、材料温度はさらに増大する。その結果、乾燥が完了するまでに非常に長い時間がかかり、樹脂の弾性率は試料ポリマーの変形能は温度と平衡状態にあると考えられる。言い換えると、指数 α は徐々に 1 に近づき、カンチレバーのたわみは定数 α の予測から外れていく。

3.4 結言

ラテックス塗料から均質なフィルムを製造するには、ポリマー樹脂粒子の変形が不可欠である。乾燥中に水分が蒸発してフィルムを形成すると、塗布膜に応力が蓄積するが、ポリマー樹脂粒子の変形能により応力は部分的に緩和する。

しかし、乾燥中の内部構造と残留水に関するデータは十分ではなく、応力発生メカニズムは十分に研究されていなかった。本研究では、対流乾燥下で、同一試料の含水率と応力発生を同時に測定する装置を開発し、本章では、さまざまな乾燥温度でのラテックス塗布膜の応力発生に対する乾燥速度と樹脂の変形能の影響を述べた。乾燥速度は温度変化法で測定した含水率の変化から算出した。どの温度条件でもペクレ数は 1 よりもはるかに大きく、ポリマー樹脂が乾燥表面の下に蓄積することを示唆する。一方、樹脂変形のメカニズムは乾燥温度によって異なった。

313 K の最低乾燥温度では、樹脂変形のメカニズムは *capillary deformation* が支配的であると予想される。定率乾燥期間では、表面側からの樹脂の蓄積が底面に向かって進行し、最充填構造を形成する。初期の膜厚に関係なく、応力は充填層の量に比例することが示された。一方、減率乾燥期間中の応力発生の原因は、樹脂の変形による層全体の収縮であると考えられた。速度・応力同時測定の結果から、水分の蒸発量による乾燥プロセス全体の応力の発生を説明するモデルを提案した。

333 および 353 K のより高い乾燥温度では、ポリマー樹脂の粘性と弾性が低下する。したがって、乾燥表面には変形可能な樹脂層が蓄積する。十分に厚い充填層が形成される限界含水率まで、乾燥応力は一定の割合で増加した。続く減率期間の第 1 段階では、ポリマー樹脂の変形による応力緩和が、充填層の成長による応力の発生を抑制し、応力の発生は徐々に遅くなった。乾燥温度を上げると、ポリマー樹脂のより顕著な変形により、乾燥応力の増加量はさらに抑制される。

弾性率の温度依存性を導入し、応力緩和を伴う応力の発生を予測することにより、提案したモデルを修正した。モデルの予測により、ポリマー樹脂の物理的特性は乾燥中に平衡状態になく、より高い乾燥温度ではより大きく変化することが明らかになり、乾燥の進行に伴い大幅な応力緩和を示す原因である。将来的には、異なる樹脂体積分率、ガラス転移温度、物理的特性などを有するラテックス塗料について調査し、提案したモデルに改良を加える余地がある。

4 章 シリカ粒子含有ラテックス塗布膜の乾燥過程

4.1 緒言

ここまで、異なる乾燥温度条件で対流乾燥下におけるラテックス塗布膜の乾燥実験を実施し、乾燥温度による樹脂層の充填および収縮プロセスの違いを明らかにしてきた。2 章では、乾燥速度を試料温度変化に基づく温度変化法を用いて測定し、乾燥温度によって異なる充填、収縮プロセスにおける乾燥速度の変化を予測するモデルを提案した。3 章では、温度変化法による乾燥速度測定と、カンチレバー法による応力測定を同時に同一の塗布膜で測定可能な装置を作成し、乾燥進行に伴う充填層の形成と応力発生との関係を明らかにした。さらに、乾燥中の温度変化による応力緩和を考慮した応力の発生モデルを提案した。これらの実験結果やモデルはラテックス塗布膜の乾燥プロセス設計において基本的な知見を与えるといえる。

ラテックス塗料は接着剤などに単体で使用されることもあるが、乾燥させて得られるフィルムにさまざまな機能を付与するために、粒子と混合された塗料が用いられることも多く、そのような硬質粒子を含んだラテックス塗料の乾燥についても多くの報告がある[63-69]。このような粒子分散液のコーティング層は乾燥後、粒子がポリマーを介して結合した薄層を形成する。この場合、ラテックス樹脂はバインダーと呼ばれ、樹脂は粒子を結合して塗膜を形成し、クラックなどの乾燥欠陥発生を減らす役割を果たす。特に、クラックの抑制と応力発生/緩和挙動を理解するために、硬質球とラテックス分散液の混合物の乾燥について多くの研究が行われている[14,70-72]。例えば、Martinez らは、40vol% 以上のシリカ粒子を含むラテックス塗布膜は乾燥時間を短縮できるが、応力は大幅な増減を示したと報告している[14]。

しかし、硬質粒子を含むラテックス塗料の膜形成プロセスに対する乾燥温度

の影響はまだ体系的に研究されていない。これまでの研究で、ポリマー粒子の変形様式に応じて乾燥プロセスが変化することが明らかになった。乾燥温度は乾燥速度とポリマーの変形能を変化させるが、硬質粒子の混合が乾燥プロセスに及ぼす影響は明らかではない。本章では、乾燥後の連続したポリマー膜中に硬質粒子が分散しているような硬質粒子含有ラテックス塗布膜について、硬質粒子含有と乾燥温度がフィルム形成プロセスに及ぼす影響を調査した結果を述べる。

乾燥実験は前章で報告した乾燥速度と応力発生を同時に測定する実験装置を用いて行った。硬質粒子は、粒子の充填プロセスに対するサイズの影響を無視するために、ポリマー粒子と同程度の粒子径を持つ硬質シリカを選択した。この最終章の目的は、分散した硬質シリカの添加が変形能を持つラテックス樹脂の充填プロセスにどのような影響を与えるか、および硬質粒子の混合によりラテックス塗料について提案したモデルをどのように修正する必要があるかを明らかにすることである。

4.2 実験

本節では、シリカ含有ラテックス塗布膜の乾燥実験について、実験条件と測定手法について述べる。塗布膜内の硬質粒子含有率が増加すると、塗布膜に欠陥が生じやすいことはよく知られている。Martinez らによると[14], 粒子径 330 nm のアクリルラテックスと 570 nm のシリカ粒子の混合系において、シリカ含有率が 40 vol%を超えると乾燥後の塗布膜に欠陥を生じる可能性が指摘されている。本研究では、乾燥欠陥が生じず一様な塗布膜が生成する含有率範囲を調査対象とした。

4.2.1 実験試料

まず、2, 3 章の実験で使ったものと同じアクリルラテックスの水性分散液（初期樹脂濃度 50 wt%, 密度 1180 kg/m³, ガラス転移温度 $T_g = 288$ K, 樹脂直径 $r_r = 110$ nm, ジャパンコーティングレジジン社製）を水で希釈し、40vol%の樹脂粒子分散液を作製した。

ラテックス水性分散液に添加する硬質粒子として、シリカ粒子（密度 1900 kg/m³, 粒子直径 $r_s = 250$ nm, 日本触媒製）を使用し、イオン交換水に分散させ、40vol%のシリカ粒子分散液を調製した。シリカ粒子の等電点は pH = 2 付近であり、凝集を防ぐためシリカ分散液に水酸化ナトリウム水溶液を加え、pH = 9 に調整した。

これらを混合し、不揮発成分の体積分率が 40vol%で一定のシリカ含有ラテックス分散液を作成した。シリカ含有率 ξ は全不揮発成分に対するシリカ粒子の体積分率として次式で定義した。

$$\xi = \frac{V_s}{V_s + V_r} \quad (4-1)$$

$\xi = 0, 0.1, 0.25$ の試料を調製し，実験塗料とした．

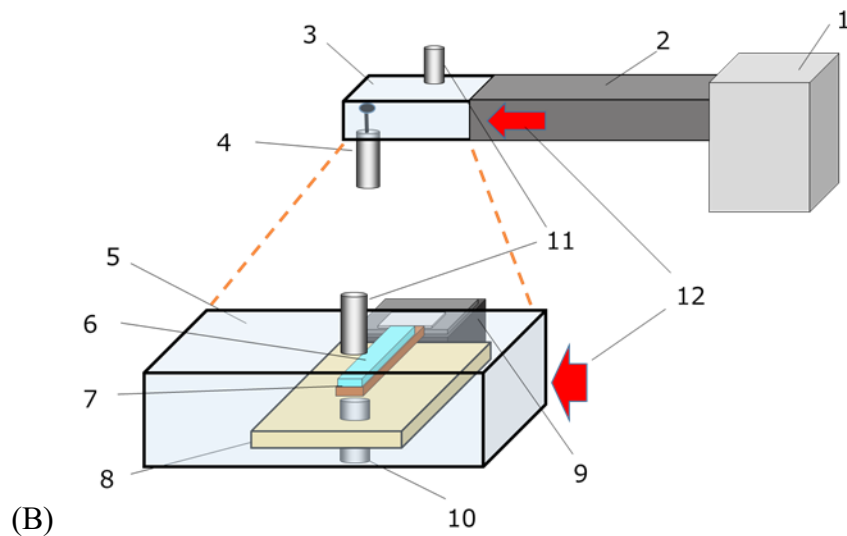
調製したシリカ含有ラテックス分散液を，幅 1.5cm，長さ 10cm，厚さ 0.3 mm の銅板を基材とし，ブレードコーティング法により銅基材上の先端から 7.5 cm の範囲に塗布した．アプリケーションのギャップを変更することで，初期膜厚を調整した．実際の初期膜厚は試料の初期組成と乾燥前後の質量差，試料密度，および塗布面積から算出した．

4.2.2 実験装置

対流乾燥条件下でシリカ含有ラテックス塗布膜の乾燥速度と応力の同時測定を行った．実験装置を **Figure 4.1** に示す．3 章で用いた乾燥速度・応力同時測定装置と同一で，詳細は 3.2.2 に記載している．乾燥速度は，実測した試料温度から温度変化法により算出し，カンチレバー法により測定したたわみ量は，Corcoran の式[38]を使用して応力に変換される．塗料を塗布した銅基板は断熱された乾燥チャンバー内のカンチレバーホルダーに固定される．乾燥チャンバー側面は開放されており，片側から断熱材で覆われたアルミニウムダクトを通して，熱風発生器（HAS-11、関西電熱株式会社製）より熱風を流入させた．乾燥チャンバー内の熱風温度，相対湿度，熱風流量は風速計（CLIMOMASTER 6501-00, 日本カノマックス株式会社製）により測定し，チャンバー内の熱風温度は 313 K または 333 K に設定し，乾燥実験中は一定となるよう制御した．なお，相対湿度と流量は，それぞれ 50%RH と 1.8 m/s でほぼ一定であった．



1. Hot air generator, 2. Insulated duct, 3. Drying chamber



1. Hot air generator, 2. Insulated duct, 3. Drying chamber, 4. Anemometer, 5. Insulated cover, 6. Coating, 7. Substrate (copper plate), 8. Thermal insulator, 9. Sample holder, 10. Capacitance displacement sensor, 11. Radiation thermometer, 12. Hot air

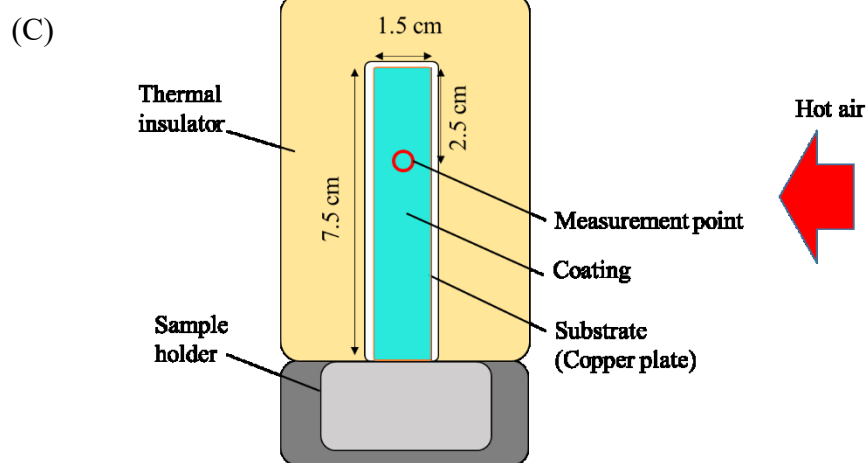


Fig.4.1: Experimental setup for simultaneous measurement of drying rate and stress.

The overall image (A), the schematic diagrams of the drying chamber (B), and the geometry of the cantilever (C).

試料表面を乾燥チャンバーの底面と同じ高さになるようカンチレバーを設置することで安定な空気の流れを実現し、さらにカンチレバー周囲に断熱材を配置することで底面からの熱流入を抑制した。塗布層の表面温度を情報から放射温度計 (CTL-CF1-C3 MICRO-EPSILON) を用いて非接触測定し、さらに、カンチレバーのたわみは下部に設置した静電容量変位計 (SMAV-SEN-1, 翔栄システム) を用いてこちらも非接触で測定した。材料温度およびカンチレバーのたわみ量は、図に示したようにカンチレバーの自由端から 2.5 cm の位置で測定し、0.05 秒毎に記録した。

4.2.3 乾燥速度測定

水-ポリマーの二成分系に対して、温度変化から乾燥速度を算出する手順の詳細は 2 章にて述べた。ここでは、水-ポリマー-コロイド粒子の三成分系に対して、同様に乾燥速度を計算する方法について述べる。試料の熱収支を考えると、外部から供給される熱は、塗布層（シリカ粒子を含む）と基板の温度上昇させる、または水を蒸発させるために消費される。したがって、微小時間 Δt での水の質量変化 ΔW_W は次式で表される。

$$-\Delta W_W = \frac{Ah(T_a - T_m)\Delta t - (W_W C_W + W_r C_r + W_s C_s + W_b C_b)\Delta T_m}{L_W} \quad (4-2)$$

ここで C_W , C_r , C_s および C_b はそれぞれ水、ポリマー（ラテックス樹脂）、コロイド粒子（シリカ粒子）、および銅基板の比熱容量を、 W_W , W_r , W_s および W_b はそれぞれの質量を表す。 t は乾燥時間、 A は蒸発面積、 T_a は熱風温度で、 T_m は放射温度計を用いて測定した試料温度である。 L_W は温度 T_m での水の蒸発潜熱である。

h は塗布層表面での境膜伝熱係数で，蒸発量の収支が取れるよう決定する．

4.2.4 応力測定

測定されたたわみ量 d は，Corcoran の式を使用して応力 σ に変換される．

$$\sigma = \frac{\Delta d E_b H_b^3}{3 H_c l^2 (H_b + H_c) (1 - \nu_b)} + \frac{\Delta d E_c (H_b + H_c)}{l^2 (1 - \nu_c)} \quad (4-3)$$

ここで E, H, l および ν は，ヤング率，厚さ，長さ，およびポアソン比で，添字 c, b は，それぞれ塗布層と基材を示す．塗布層の弾性率は十分に小さいので式 (4.1) の右辺第 2 項は無視し，シリカ添加の有無によらず，3 章で説明した手法と同じ手順で計算する．使用した銅基板の物性値は， $H_b = 300 \mu\text{m}$, $E_b = 118 \text{ GPa}$, $l = 75 \text{ mm}$, および $\nu_b = 0.33$ である．

4.3 結果と考察

2, 3 章では, ラテックス塗布膜の乾燥過程における, 樹脂の変形性と充填構造が乾燥速度や応力の発生に与える影響を説明した. 本節では, シリカ含有ラテックス塗布膜の乾燥速度・応力同時測定を行い, 硬質なシリカ粒子の添加が乾燥過程に与える影響を調査した結果を報告する. 4.3.1 では, 各乾燥温度におけるシリカ添加による乾燥速度への影響を説明する. 続いて, 4.3.2 では, シリカ添加による応力発生への影響を述べる.

4.3.1 シリカ含有ラテックス塗布膜の乾燥速度

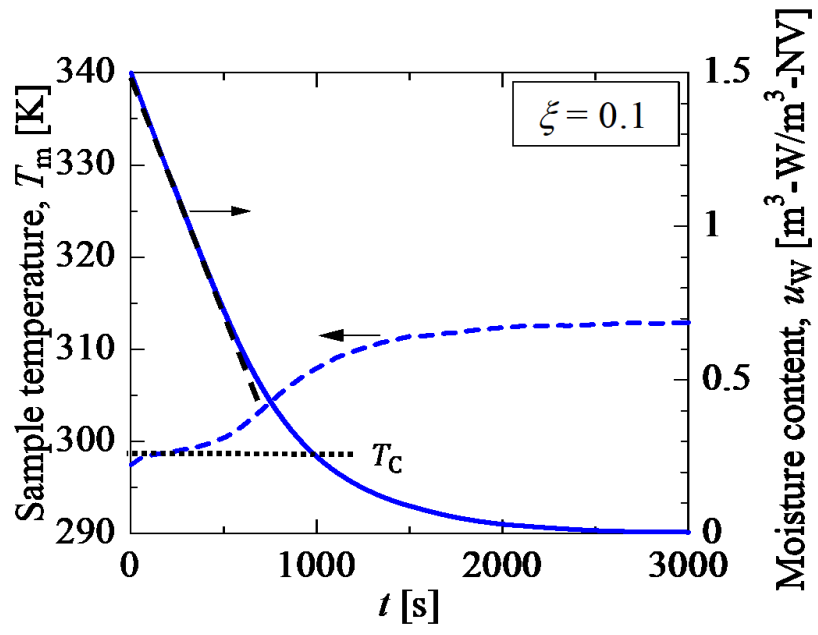
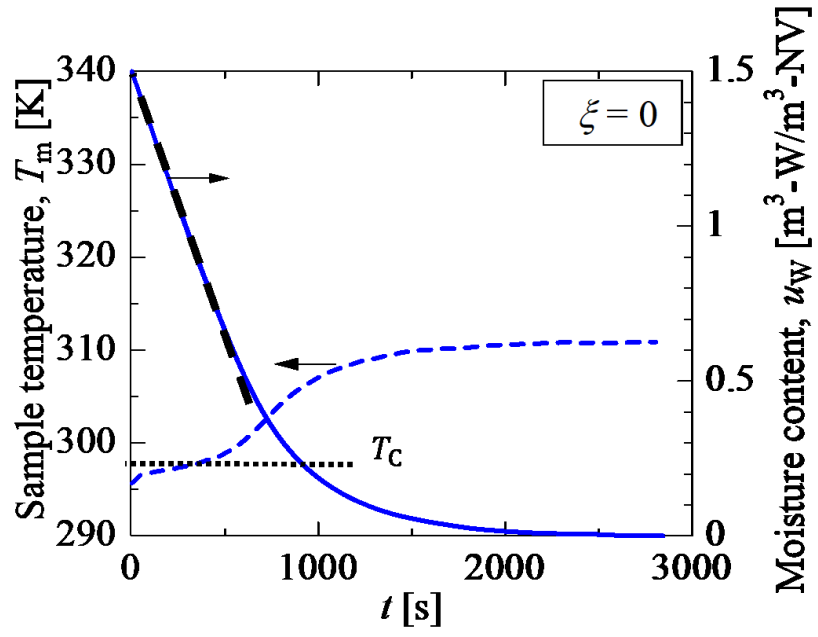
前章までに示したように, ラテックス塗布膜の乾燥過程はその膜形成メカニズムに強く影響される. 313 K での乾燥では, ラテックス樹脂の変形は **capillary deformation** により支配される. 一方, 333 K の場合, 表面側からの充填層形成中に **wet sintering** による樹脂変形が生じる. 本節では, これらの膜形成メカニズム下において, 硬質シリカ粒子の含有が乾燥速度へ与える影響を調査した結果を述べる.

Figure 4.2 は, 乾燥温度 313 K におけるシリカ含有率 $\xi = 0, 0.1, 0.25$ での試料温度 T_m の変化と, 材料温度変化法から算出した含水率 u_w の変化を示している. u_w はシリカ含有ラテックス分散液中の不揮発性成分に対する水の体積比であり, 式 (4-5) で表される.

$$u_w = \frac{V_w}{V_s + V_r} = \frac{1}{\phi_{NV}(t)} - 1 \quad (4-4)$$

ここで, V_w , V_s , V_r はそれぞれ水, シリカ粒子, ラテックス樹脂の体積である. 不揮発性成分の初期体積分率は 40vol% であるため, 初期含水率 u_{w0} はすべての実験条件で $u_{w0} = 1.5$ である.

すべてのシリカ含有率で、試料温度は乾燥開始後、すぐに一定値 T_c をとった。この温度一定の期間は、黒破線で示す含水率が直線的に減少する定率乾燥期間に対応する。初期蒸発速度 v_0 は、シリカ含有率によらず約 $0.4 \mu\text{m/s}$ であった。定率乾燥期間終了時には含水率変化が直線関係から逸脱し始め、このときの含水率 u_w は約 0.6 であった。これは不揮発成分の充填率 $\phi_{NV} = 62\text{vol}\%$ に相当する。このことから、定率乾燥期間の終了時に、シリカ粒子とラテックス粒子が塗布層全体にわたっておよそランダム充填構造($\phi = 64\%$)を形成しているといえる。次に見られる試料温度の一定値 T_c に続く温度上昇は、減率乾燥期間への移行を示す。最終的に試料温度が熱風温度に達すると乾燥が完了する。到達温度は、ラテックス樹脂のガラス転移温度 (288 K) より高いため、最終的にはラテックス樹脂同士が融着し、空隙のない均一な膜が形成される。



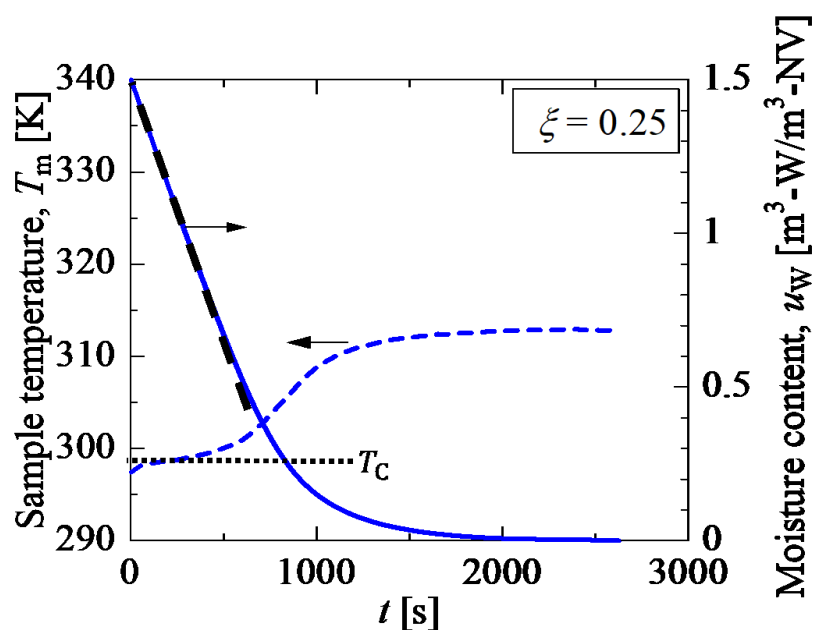


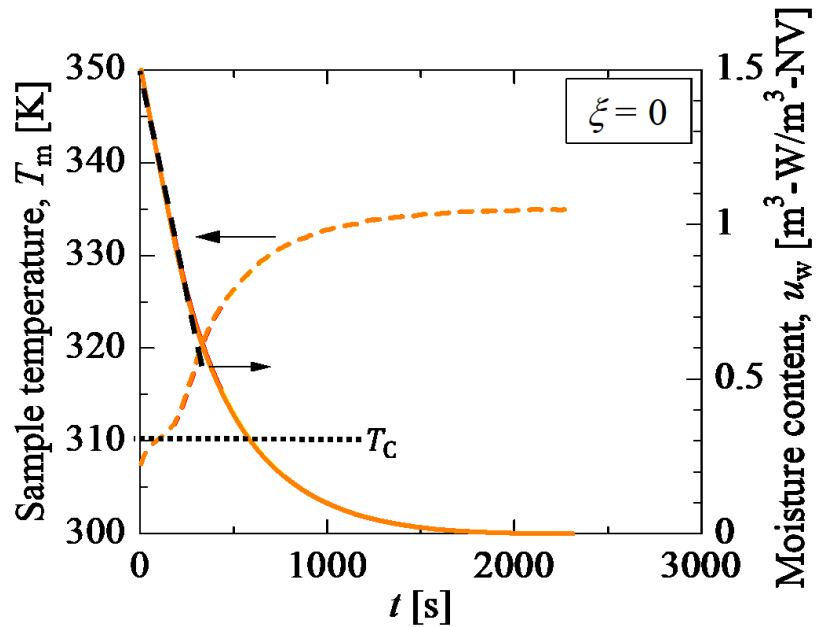
Fig.4.2: Histories of the sample temperature and moisture content of latex-silica coating as a function of drying time for different silica volume fractions ($T_a=313$ K)

Table 4-1 に実験条件とそれに対応する各無次元数を示した．初期膜厚，初期蒸発速度，粒子径から計算したシリカおよびラテックス粒子のペクレ数は，1 よりも十分に大きく，これは，乾燥中にいずれの粒子も充填構造を乾燥表面の下に形成し，分散相が充填構造の下に残ることを示す．樹脂変形の程度を表す無次元数 $\bar{\lambda}$ は 3×10^1 であり， $10^0 < \bar{\lambda} < 10^2$ の範囲にあることから，ラテックス粒子はまず充填構造を形成し，粒子間隙部に存在する水の表面張力に起因する横毛管力によって粒子が変形する（capillary deformation）と考えられる．

Table 4-1 Parameters of the drying experiments at different silica volume fractions
($T_a = 313 \text{ K}$)

ξ [-]	H_0 [μm]	v_0 [$\mu\text{m/s}$]	h [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$]	Pe_r [-]	Pe_s [-]	$\bar{\lambda}$ [-]
0	558	0.399	69.0	1.12×10^2	-	3.44×10^1
0.1	622	0.403	68.9	1.26×10^2	5.76×10^2	3.11×10^1
0.25	603	0.416	70.5	1.26×10^2	5.74×10^2	3.32×10^1

続いて、**Figure 4.3** に、乾燥温度 333 K におけるシリカ含有率 $\xi = 0, 0.1, 0.25$ での試料温度 T_m の変化と、それをもとに計算した含水率 u_w の変化を示す。



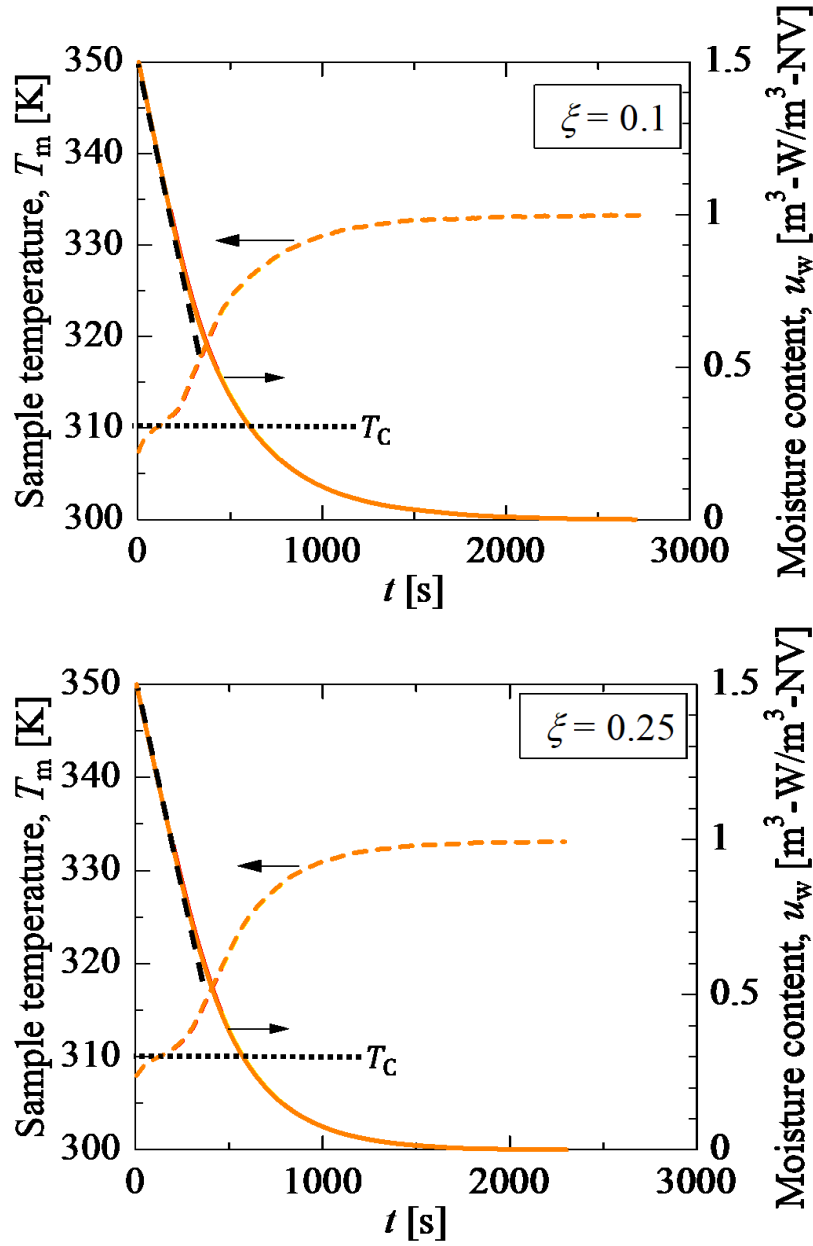


Fig.4.3: Histories of the sample temperature and moisture content of latex-silica coating as a function of drying time for different silica volume fractions ($T_a = 333$ K)

313 K の場合と同様に、すべてのシリカ含有率で、試料温度は乾燥開始後すぐに一定値 T_c をとった後、再び上昇し熱風温度に達した。初期蒸発速度 v_0 は、シリカ含有率によらず約 $0.67 \mu\text{m/s}$ であった。313 K の場合と比較すると、温度が一定となる定率乾燥期間は短くなった。また、定率乾燥終了時の含水率 u_w は 313 K の場合 ($u_w = 0.60$) より大きく、シリカ含有率 $\xi = 0, 0.1, 0.25$ では、それぞれ

れ 0.88, 0.86, 0.69 であった. このように乾燥速度の挙動が異なることは, 表面に蓄積した充填層が乾燥を妨げていること, また, その程度がシリカ含有によって異なることを示していると考えられ. このときの充填層が乾燥に与える影響については後に議論する.

Table 4-2 に 333 K での実験パラメータを示した. それぞれの粒子でペクレ数は 1 より十分に大きく, 両方の粒子が乾燥表面の下に蓄積されることを示す. また, 無次元数 $\bar{\lambda}$ は 1 未満となり, 粒子蓄積層内において **wet sintering** による樹脂変形が生じる. 前章までに説明したように, 粒子充填構造の形成中であっても, 表面側に蓄積したラテックス粒子の変形により水の蒸発が阻害される可能性がある.

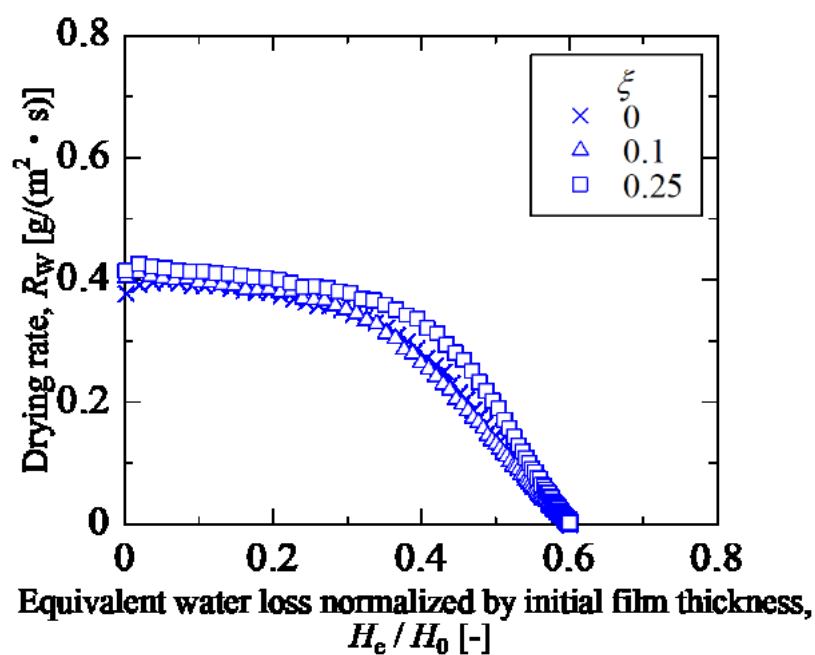
Table 4-2 Parameters of the drying experiments at different silica volume fractions ($T_a = 333$ K)

ξ [-]	H_0 [μm]	v_0 [$\mu\text{m/s}$]	h [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$]	Pe_r [-]	Pe_s [-]	$\bar{\lambda}$ [-]
0	532	0.677	66.2	1.75×10^2	-	3.87×10^{-1}
0.1	563	0.658	68.6	1.81×10^2	8.21×10^2	3.55×10^{-1}
0.25	602	0.666	67.8	1.95×10^2	8.86×10^2	3.37×10^{-1}

それぞれの乾燥温度におけるラテックスの変形様式の違いを考慮し, シリカ含有が乾燥過程に与える影響について考察する. 乾燥初期の粒子が十分に分散している間, または表面充填層が十分に薄い間, 乾燥速度は一定であり, その大

きさは主に乾燥温度に支配される。2章で述べたように、ラテックス塗布膜では、表面充填層の蓄積が進行すると、充填層の厚さと充填層中のラテックス樹脂の変形能に応じて乾燥速度が低下する。シリカ含有ラテックス塗布膜の場合、表面充填層中には硬質シリカ粒子と温度により変形能が変化するラテックス樹脂が混在しており、表面充填層の形成が乾燥に与える影響を考える際、最適な評価指標を検討する必要がある。2章ではラテックスのみの塗布膜について含水率に対する乾燥速度を評価したが、シリカを含有する場合、各含水率における充填層の厚さや充填率はシリカ含有率によって異なるため、評価に最適とはいえない。本実験条件では、各粒子のペクレ数は1より十分に大きく全てが集積層を形成するため、水分蒸発量に対する充填層生成量はどの実験条件においても等しくなるといえる。そこで、3章の応力評価の際と同様に、水分蒸発量の相当厚さ H_e を基準として乾燥速度変化の支配因子について検討を行った。Figure 4.4 に、水分蒸発量の相当厚さ H_e に対する乾燥速度をプロットした結果を示す。実験ごとの初期膜厚の不一致に依存せずに乾燥過程を評価するため、 H_e は初期膜厚 H_0 で正規化した。どちらの乾燥温度でも、10vol% の硬質シリカ粒子を含んだ場合の乾燥速度曲線は、ラテックス樹脂のみの曲線とほぼ一致した。一方で、25 vol% のシリカ粒子を含む場合では、乾燥速度曲線は一致せず、定率乾燥時の速度はほぼ同じであるが、減率乾燥期間に移行したあと、乾燥速度の減少度合いが小さく、より高い乾燥速度を維持していることがわかる。

($T_a = 313$ K)



($T_a = 333$ K)

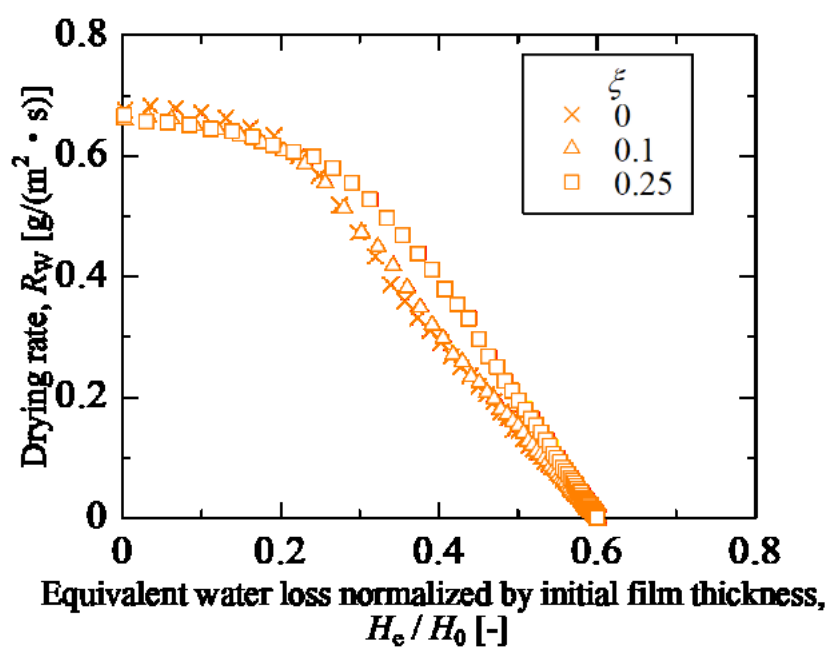


Fig.4.4: Drying rate as a function of the equivalent thickness of water loss

シリカ含有率 $\xi = 0$, 0.1 と $\xi = 0.25$ で乾燥挙動が顕著な差異が見られる原因は、パーコレーション理論[73-76]によって説明できる。二成分系のパーコレーショ

ン理論によると、副成分の比率が閾値以上に増大すると、主成分同士のネットワーク形成が阻害される．例えば、Chevalier[77]らは、軟質アクリル酸ブチルラテックス粒子と硬質ポリスチレン粒子の混合物について、ポリスチレンの粒子体積分率が 30vol%に近づくと、部分的に硬質粒子が互いに繋がったネットワーク構造が形成されるため、その弾性率は急激に増加すると報告している．本研究のシリカ含有ラテックス塗布膜中においても、 $\xi = 0.25$ の場合にシリカのネットワーク構造が形成されたとすると、その構造が膜全体の変形を抑制し、乾燥に影響を与えると考えられる．一方で、シリカ含有率 $\xi = 0.1$ では、シリカのネットワーク構造が存在しないため樹脂の変形は阻害されず、 $\xi = 0$ と同じ乾燥過程となったと言える．

シリカ含有ラテックス塗布膜では、充填層内の空隙におけるラテックス樹脂の変形が水分移動に対する抵抗となり、乾燥速度低下の原因となる可能性がある．つまり、実質的にシリカ含有ラテックス塗布膜の乾燥速度は、粒子充填層中のラテックス樹脂の体積に依存すると予想できる．そこで、充填された粒子に対する水分蒸発量の体積比が初期含水率と同じであると仮定し、充填層中のラテックス樹脂の相当厚さ H_r を次式で算出した．

$$H_r = (1 - \xi) \frac{H_e}{u_{w,0}} = (1 - \xi) H_0 \phi_{NV,0} \left(1 - \frac{\frac{1}{\phi_{NV}(t)} - 1}{\frac{1}{\phi_{NV,0}} - 1} \right) \quad (4-5)$$

Figure 4.5 では、各乾燥温度について、乾燥速度と蓄積された樹脂の相当厚さをプロットし、乾燥速度変化に対するシリカ粒子含有の影響の比較を示している．これより、乾燥温度やシリカ粒子含有によらず乾燥速度が一致する樹脂相当厚さ (140 μm) が存在し、その相当厚さを境界として、乾燥過程は明らかに 2 つの段階に分かれることがわかる．そして、乾燥の前段階において、同じ乾燥温度における乾燥速度は、シリカ粒子の添加に関係なく同様の挙動を示す．一方で、

乾燥の後段階では、乾燥速度は乾燥温度ではなくシリカ含有量に支配されることがわかる。

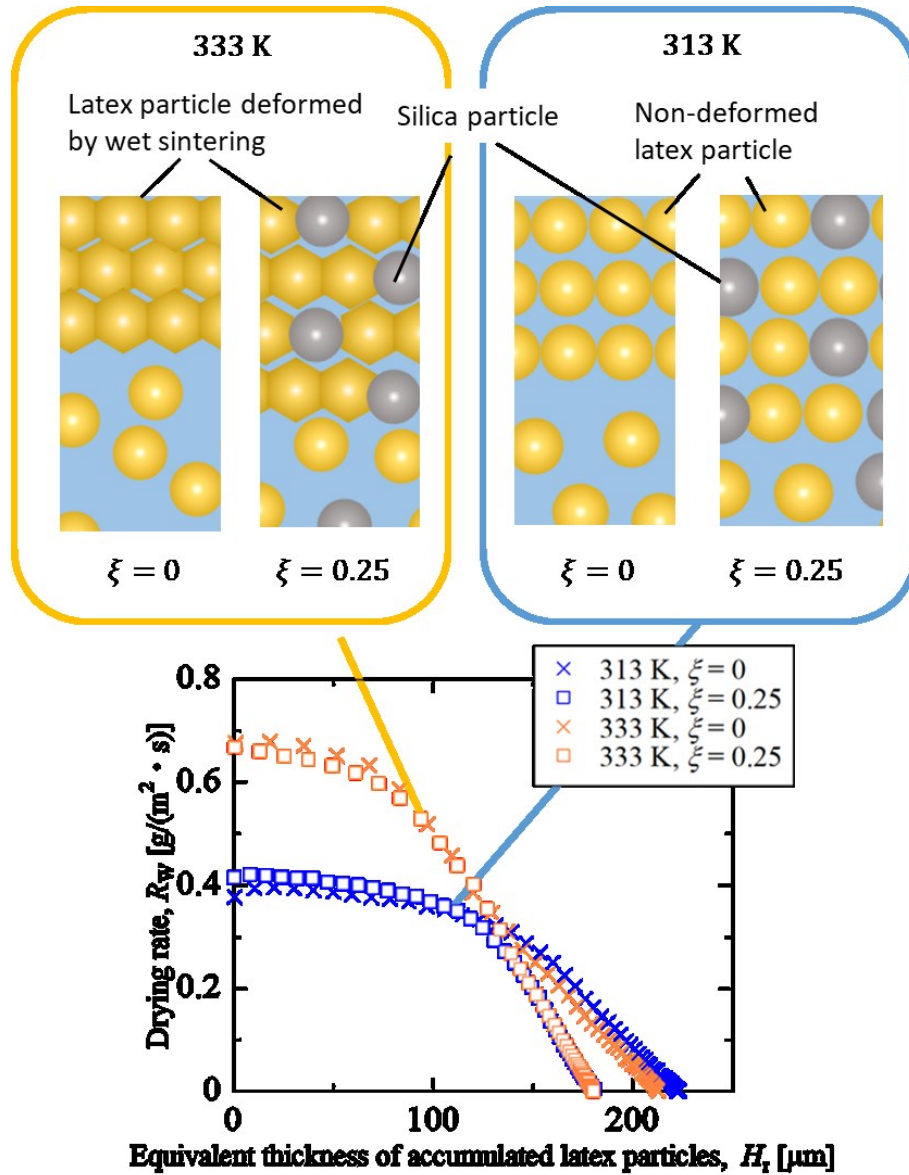


Fig.4.5: Drying rate as a function of the equivalent thickness of accumulated latex particles

$H_t = 140 \mu\text{m}$ の相当厚さまでの前段階の乾燥は、分散状態から表面側にラテックス樹脂とシリカ粒子の充填層を形成しながら進行する。乾燥初期に見られる一定の乾燥速度は、水分移動を妨げないほど、充填層を形成する粒子間に十分

に大きな間隙が存在する，あるいは充填層自体が十分に薄いことを示す．Fig.4.5 のイラストで示したように，313 K では，充填層は硬質なシリカ粒子とラテックス樹脂で形成され，乾燥速度はほぼ一定を保つ．一方で，333 K では，wet sintering により変形可能なラテックス樹脂と硬質なシリカ粒子で形成され，充填層が水分移動を妨げるほどに充填率もしくは厚さが増大したとき，乾燥速度は低下し始めると考えられる．各乾燥温度において， $H_r = 140 \text{ } \mu\text{m}$ の相当厚さまでシリカ含有率に関わらず前段の乾燥速度変化が一致していることから，乾燥の前段階では充填層中の樹脂量が乾燥速度を決定していることがわかる．

$H_r = 140 \text{ } \mu\text{m}$ の相当厚さにおいて，前段から後段への移行時の乾燥速度が一致することから，すべての条件において，充填層中の樹脂が同様の構造を形成することが示唆される．また， $H_r = 140 \text{ } \mu\text{m}$ の臨界相当厚さは，第 2 章で述べたラテックス塗布膜の乾燥プロセスにおける減率乾燥期間の第 1 段と第 2 段の移行点に対応する．乾燥開始からのある時刻 t において，シリカ粒子を除いた水とラテックス樹脂の混合物を考えた時，ラテックス樹脂の体積分率 $\phi_r(t)$ は，式(4-7)により計算できる．すなわち， $H_r = 140 \text{ } \mu\text{m}$ では， $\phi_r(t) = 0.64$ ($\xi = 0$) もしくは 0.68 ($\xi = 0.25$) と計算され，充填された樹脂は，塗布層全域でおよそランダム密充填構造を形成していると考えられる．

$$\phi_r(t) = \frac{V_r}{V_w(t) + V_r} \quad (4-6)$$

2 章では，減率第 2 段，すなわち，塗布層全域にラテックス粒子のランダム充填構造が形成された以降の乾燥過程について，ラテックス粒子の間隙に存在する水の連結構造を水管状モデルで表現し，水分残留量とラテックス粒子の比である含水率を用いて表されるチューブ断面積に比例して乾燥速度が変化すると

説明した．そこで，シリカ含有ラテックス塗布膜についても，含水率を基準として $H_r = 140 \text{ } \mu\text{m}$ の臨界点以降の乾燥プロセスと構造の関係を考察する．シリカ含有ラテックス塗布膜において，シリカ粒子はラテックス粒子間の間隙の減少には寄与しない．したがって，不揮発性分ではなくポリマー樹脂に対する残留水の比率が乾燥速度を決定すると考えられる．そこで，式(4-8)で表されるポリマー樹脂基準の含水率 $u_{w,r}$ を導入した．

$$u_{w,r} = \frac{V_w(t)}{V_r} = \frac{1 - \phi_{NV}(t)}{(1 - \xi)\phi_{NV}(t)} \quad (4-7)$$

Figure 4.6 は，乾燥温度・シリカ含有率が異なる場合の乾燥速度とラテックス基準の含水率 $u_{w,r}$ の関係を示している． $H_r = 140 \text{ } \mu\text{m}$ の臨界相当厚さは， $u_{w,r} = 0.51$ ($\xi = 0$) もしくは 0.46 ($\xi = 0.25$) に対応する．これらの含水率未満の領域では，乾燥速度はすべての実験条件で一致していることがわかる．この結果から，シリカ粒子はその間隙でのポリマー樹脂の変形や融着に影響を与えておらず，臨界点以降の乾燥速度は，充填層内に存在する水分とラテックス樹脂のみの乾燥過程によって合理的に説明できることが明らかになった．

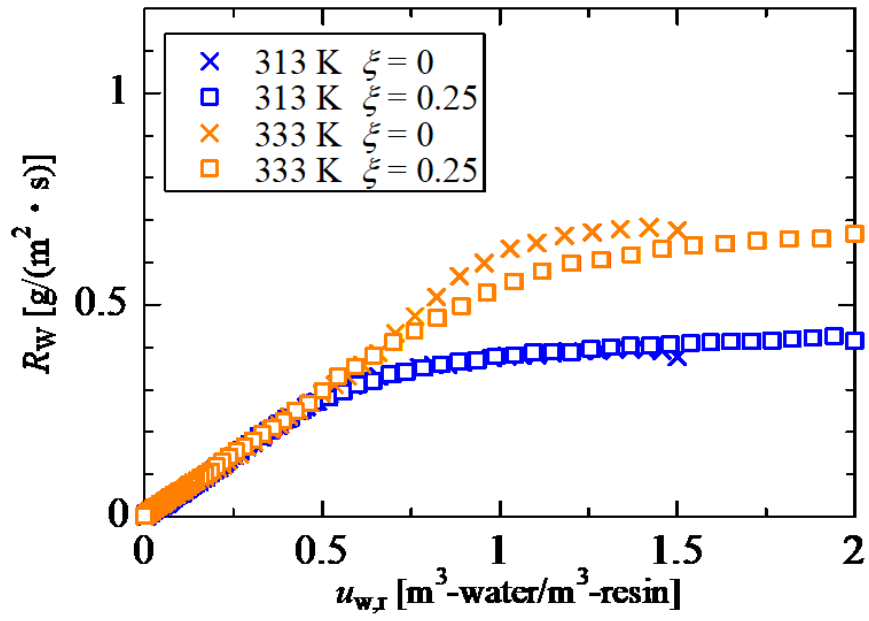
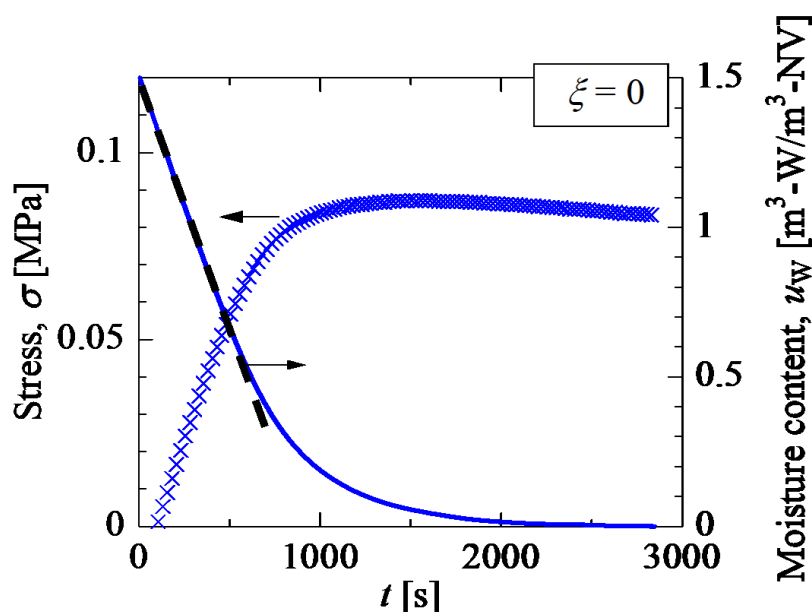


Fig.4.6: Drying rate curves as a function of latex-based moisture content

4.3.2 応力の発生に対するシリカ粒子含有の影響

本節では、シリカ含有ラテックス塗布膜の内部構造変化と応力発生の関係について述べる。前述の乾燥速度測定と同時に、乾燥に伴う基材のたわみ量の変化を計測し、Corcoran の式を用いて応力に変換した。乾燥開始時は基材設置の影響でたわみが安定しないため、応力は乾燥開始 30 秒後のたわみを基準として算出した。

乾燥温度 313 K の場合について、同時に測定した含水率と応力の経時変化を **Figure 4.7** に示す。含水率は不揮発成分の体積を基準として表した。黒破線の含水率が一定の割合で減少する定率乾燥期間では、応力は直線的に増加した。また、シリカ粒子の含有によらず、応力増加の傾きはほぼ同じであった。その後、乾燥速度が低下する減率乾燥期間では、応力増加の傾きも小さくなった。応力は一定値に近づき、塗布層に応力が蓄積されることを示す。乾燥の終了に近づくと、樹脂間のネットワークが変形し均一な膜が形成され、応力が発生しなくなる。シリカ含有率 $\xi = 0, 0.1$ の場合は応力はほぼ一定値を維持したが、 $\xi = 0.25$ の場合、減率乾燥期間において応力は徐々に減少した。



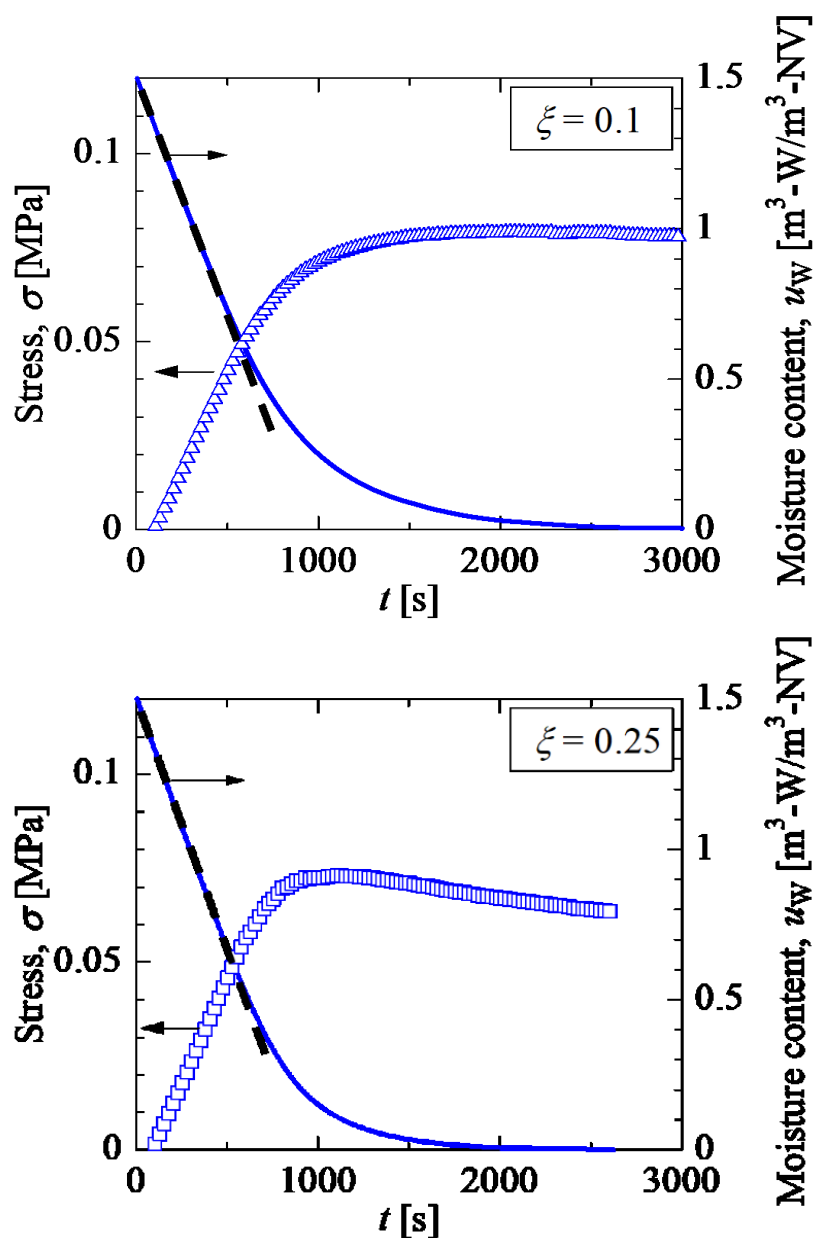
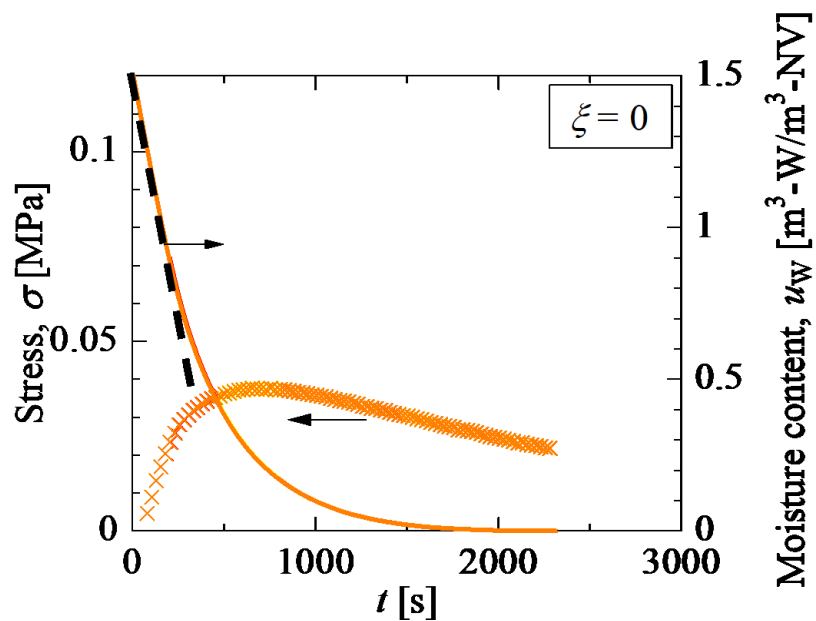


Fig.4.7: Histories of the stress and moisture content of latex-silica coating as a function of drying time for different silica volume fractions ($T_a = 313$ K)

続いて、乾燥温度 333 K において、シリカ含有率 ξ を変化させた場合の含水率と発生応力の経時変化を **Figure 4.8** に示す。313 K の場合と同様に、黒点線で示す定率乾燥期間では、応力はいずれのシリカ含有率でも直線的に上昇しており、その傾きはシリカ含有率によらずほぼ等しい。乾燥速度が低下する期間では、応

力は増加量が緩やかになった後、乾燥完了にかけて徐々に減少しており、いずれのシリカ含有率の場合でも応力の緩和が生じていることがわかる。応力の最大値に着目すると、 $\xi = 0, 0.1$ ではほぼ等しく、およそ $3.7 \times 10^{-2} \text{ MPa}$ であったが、 $\xi = 0.25$ では $5.4 \times 10^{-2} \text{ MPa}$ と約 1.5 倍であった。乾燥初期の応力増加の傾きは ξ によらずほぼ同じであることから、シリカ添加によって乾燥中の応力緩和挙動が変化したといえる。これらの乾燥進行に伴う充填構造の形成と、応力の発生・緩和の関係については次に説明する。



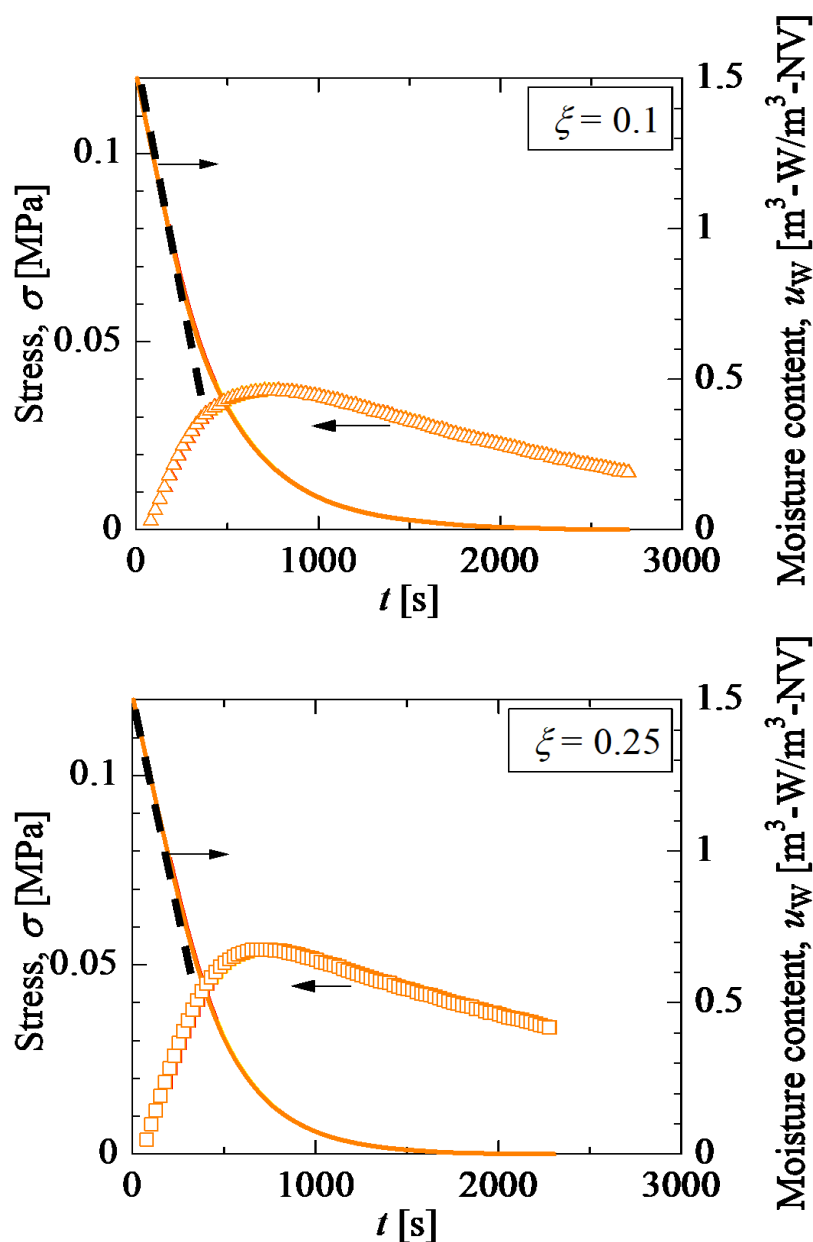


Fig.4.8: Histories of the stress and moisture content of silica-latex coating as a function of drying time for different silica volume fractions ($T_a = 333$ K)

すべての乾燥条件で、シリカ粒子とラテックス粒子のペクレ数はいずれも1より十分に大きい。すなわち、3章で述べたラテックスのみの塗布膜と同様に、応力は乾燥表面での粒子分散液が濃縮されて形成した充填層が収縮することで発生し、ラテックス粒子が変形することで緩和されると考えられる。また、本検討

で用いた塗料に含まれる不揮発成分の初期体積分率は一定であるため、いずれのシリカ含有率 ξ においても、蒸発量が等しければ同じ厚さの表面充填層が形成されると考えられる。そのため、313 K と 333 K での応力発生と緩和の異なる傾向は、表面充填層の厚さに対応する水分蒸発量の相当厚さやラテックス粒子の変形能を考慮すれば説明できる可能性がある。

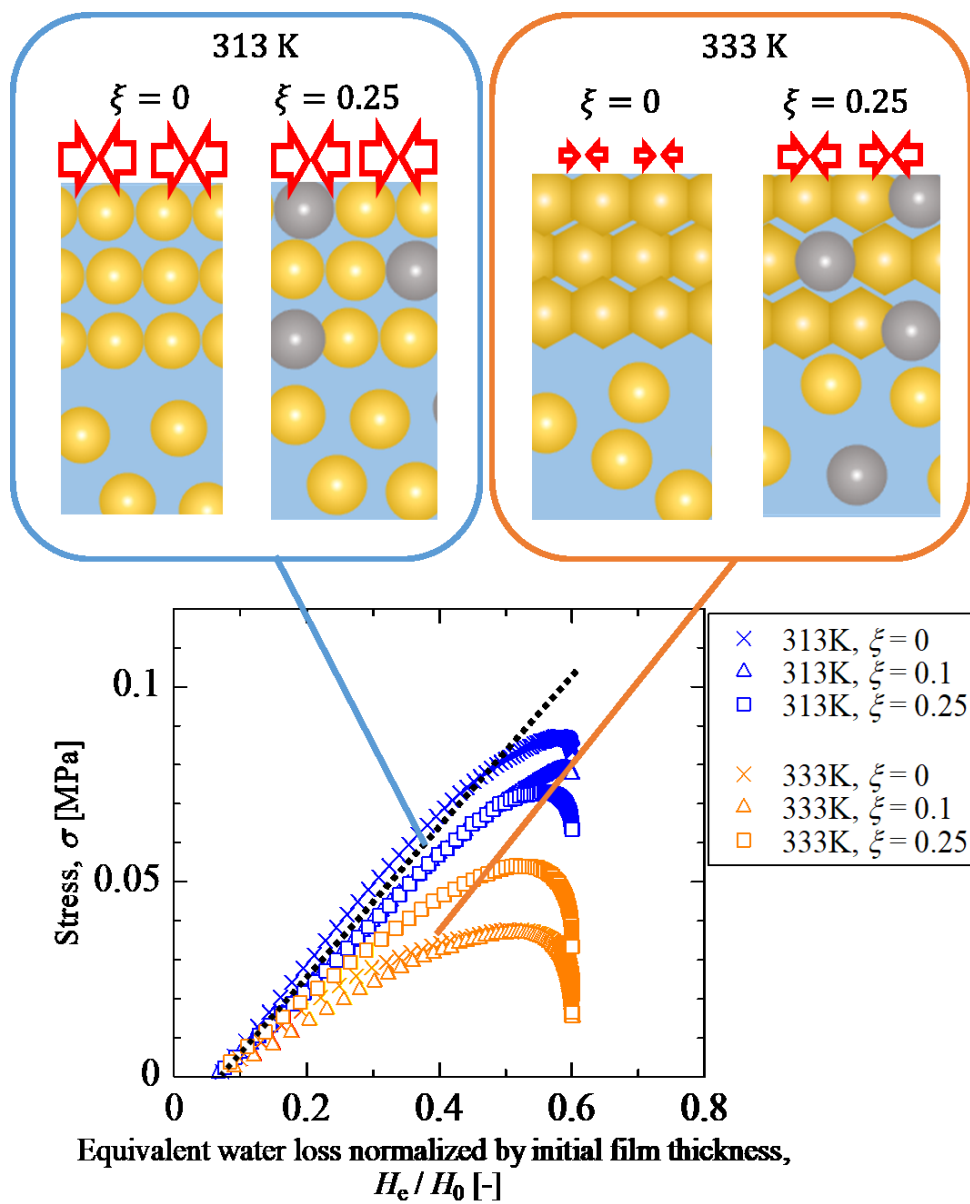


Fig.4.9: Stress histories as functions of the normalized thickness of water loss

Figure 4.9 は各乾燥条件について乾燥中に発生する応力と水分蒸発量相当厚さの関係を示す。横軸の水分蒸発量相当厚さは表面充填層の厚さに比例し、初期膜厚により正規化を行い、 H_e/H_0 として表した。図中に黒破線で示したように、いずれの乾燥温度やシリカ含有率 ξ でも乾燥初期から発生した応力と水分蒸発量の間には直線関係があり乾燥が進行すると直線関係からの逸脱が見られた。

乾燥温度 313 K の場合では、およそ $H_e/H_0 = 0.45$ 以上になるまで直線関係が続く。この時点での不揮発成分の体積分率 $\phi_{NV}(t)$ はおよそ 73 vol% であり、塗布層全域で最密充填構造を形成するまで応力が直線的に増加していることがわかる。313 K の乾燥プロセスにおいて、 $1 < \bar{\lambda} < 100$ のため、ラテックス粒子は塗布層全域で充填構造が形成された後、capillary deformation によって変形し始める。そのため、充填構造形成中にラテックス粒子はシリカ粒子と同様の硬質の粒子としてふるまい、充填層内のシリカ含有量に関係なく、分散液の濃縮の程度によって決定されると言える。 $H_e/H_0 = 0.45$ 以降は直線関係から逸脱して応力増加が抑制される。capillary deformation によって樹脂が変形し始めると、応力発生の要因は、分散状態の不揮発成分が濃縮されることによる塗布層の収縮から、樹脂変形に伴う塗布層全域の収縮へと変化する。このように応力発生のメカニズムが異なるため、乾燥初期からの応力の増加と水分蒸発量の線形関係が失れたと考えられる。乾燥の終了に近づくと、ラテックスが変形し均一な膜が形成され応力は蓄積される。シリカ含有率 $\xi = 0, 0.1$ の場合は応力はほぼ一定値を維持したが、 $\xi = 0.25$ では応力は徐々に減少している。前述の通り、 $\xi = 0.25$ では、パーコレーション理論で説明されるような硬質シリカ粒子同士のネットワーク構造が層内に形成されると考えられ、応力を蓄積する能力が低下すると考えられる。

乾燥温度 333 K の場合、乾燥初期は 313 K と同じ線形関係であるが、 $H_e/H_0 = 0.45$ より蒸発量が少ない時点から逸脱しはじめており、充填層の形成中に応力

の緩和が生じたことが確認できる．333 K の乾燥プロセスでは，いずれの粒子のペクレ数も 1 より十分に大きく，乾燥表面下では硬質シリカ粒子とラテックス粒子が同時に集積される．313K と同様に，表層における粒子分散液濃縮が応力発生の原因であり，同じ直線的な応力増加が観察された．樹脂変形能に着目すると， λ は 1 より小さく充填層中のラテックスは wet sintering により変形可能であり，樹脂変形が生じると発生した応力は緩和される．そのため 313 K の場合より，蒸発量が少ない時点での線形関係からの逸脱が確認されたと考えられる．シリカ添加の影響を考えると， $\xi = 0, 0.1$ の 2 つはほとんど同じ応力発生 of 挙動であるが，添加量の多い $\xi = 0.25$ では線形関係からの逸脱が小さいことがわかる．前述のパーコレーション理論で説明されるように， $\xi = 0.25$ では，硬質なシリカ粒子同士の連続構造が塗布層内に存在するため，樹脂の変形能に起因する応力緩和が小さくなり，結果として線形関係からの逸脱が小さくなったと考えられる．およそ $H_e/H_0 = 0.45$ 以上になると不揮発成分の体積分率 $\phi_{NV}(t)$ は 73 vol% に達し，塗布膜全域で不揮発成分が充填構造を形成する．このとき毛管力による塗布膜収縮が応力の発生を支配する．313 K に比べ，樹脂は粘度が小さく変形能が大きいいため，応力発生はより小さくなり，最終的に応力は減少した．

最後に，3 章で提案したラテックス塗布膜の応力発生モデルについて，硬質な粒子を含む場合への拡張を試みる．ラテックス粒子のみを含む分散液塗布膜の乾燥中のたわみ発生について，乾燥中に塗布層温度が増大することに伴うポリマー樹脂の弾性率変化を考慮し，たわみ変化を表すモデルを提案した．

$$\Delta d = C_1 \times \left(\frac{G(T_m)}{G_C} \right)^\alpha \times H_e \quad (4-8)$$

ここで， $G(T_m)$ と G_C はそれぞれ塗布層温度 T_m と T_C におけるポリマー樹脂の弾性率である．すなわち，定率乾燥期間では温度は一定値 T_C であり，弾性率は変化

しないので、 $G(T_m)/G_c = 1$ となり、水分蒸発量相当厚さとたわみの間の比例関係が表現できる。一方、指数 α はラテックス粒子の変形能に対する温度変化の寄与を示しており、減率乾燥期間において塗布層温度が高くなるほど乾燥が進んで応力が増加しても蓄えられた応力が緩和される様子を表現している。3章では、乾燥温度 333 K におけるラテックス粒子のみを含む塗布層のたわみ挙動が $\alpha = 0.1$ とすることで合理的に説明できることを述べた。ここでは、シリカ粒子を含むラテックス分散液塗布膜の乾燥挙動にこのモデルを適応することを試みる。

ラテックス塗布膜にシリカ粒子を含む場合、変形可能なラテックス粒子のみが応力緩和に寄与するのに対して、シリカ粒子は全く変形しない。そこで、シリカ含有量 ξ を用いて、シリカ粒子含有ラテックス塗布膜のたわみを次式で表した。すなわち、充填層の形成によって生成された応力は、ラテックス粒子の体積割合分だけ緩和され、その緩和の程度はラテックス粒子のみの場合と同じであると仮定した。

$$\Delta d = C_1 \times \left\{ \xi + (1 - \xi) \left(\frac{G(T_m)}{G_c} \right)^\alpha \right\} \times H_e \quad (4-9)$$

Figure 4.10 は、乾燥温度 333 K における水分蒸発量相当厚みと発生応力の関係について、たわみの実測値と式(4-10)に基づく計算値から、コーコランの式を用いて応力を算出し比較したものである。なお、ラテックス粒子のみの場合と同様に、 $\alpha = 0.1$ を使用した。前章と同様に、シリカを含まない $\xi = 0$ の場合、モデルによって応力の発生を合理的に説明できる。また、シリカ含有の割合を考慮することによって、 $\xi = 0.25$ も実測値と予測値はほぼ一致した。一方で、 $\xi = 0.1$ の結果は予測値と実測値は一致しない。むしろ $\xi = 0.1$ の実測値は $\xi = 0$ の予測値とよく一致しているといえる。この原因も、パーコレーション理論によって説明できると考える。式(4-10)では、弾性率の変化しないシリカ粒子と、弾性率が温度に依存するラテックス樹脂の 2 成分構造を考慮してたわみの発生を予測してい

る．そのため，シリカ同士が接する構造を有する $\xi = 0.25$ の場合はモデルで予測できたことに対して， $\xi = 0.1$ では塗布膜構造内に樹脂が十分に存在し，シリカ粒子同士の構造が形成されないため，樹脂による応力緩和が十分に働き， $\xi = 0$ の予測値と一致したと考えられる．

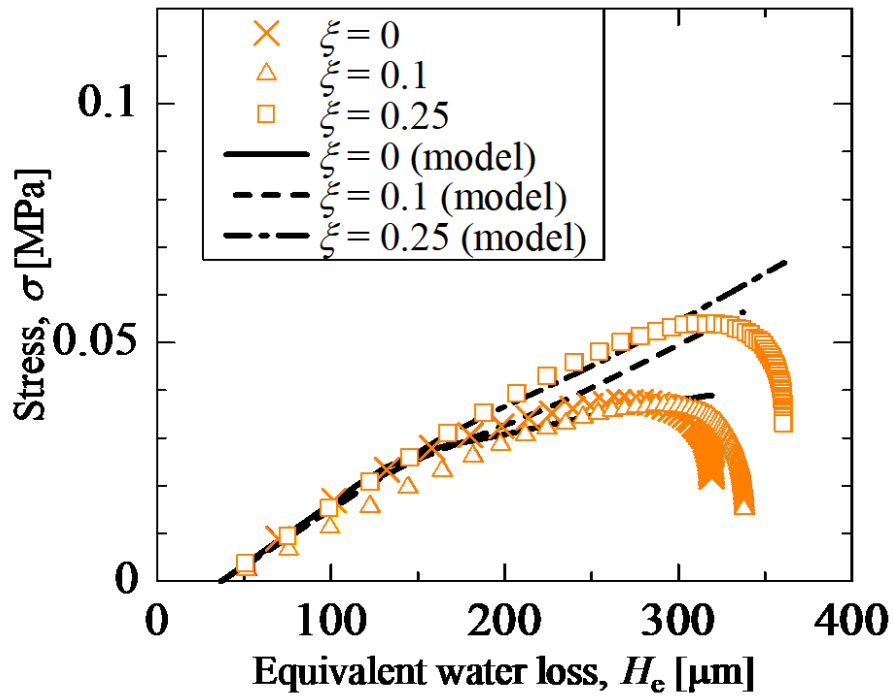


Fig.4.10: Stress development histories as functions of the equivalent thickness of water loss at 333 K

4.4 結言

工業製品に用いられる塗料は、製品の使用用途に応じてバインダーとなるポリマーと機能性微粒子を混合して様々な機能を発現させることが多い。2, 3 章までに樹脂の変形能は乾燥速度や応力に大きな影響を与えることを述べてきたが、塗布膜中に変形しない硬質粒子が含まれる場合、乾燥過程は粒子添加の影響を大きく受けると考えられる。本章ではシリカ含有ラテックス塗料の対流乾燥実験を実施し、硬質なシリカ粒子と変形可能な樹脂が形成する充填構造が乾燥に与える影響を述べた。実験は、水に対する不揮発成分の割合を 40 vol% で一定とし、不揮発成分中のシリカの含有率 ξ を変化させて行った。 ξ は樹脂の割合が十分に大きく、塗布層に欠陥が生じない範囲で変化させ、 $\xi = 0, 0.1, 0.25$ とした。乾燥速度は塗布膜温度変化から温度変化法から算出され、応力はたわみをコーコランの式を用いて算出し評価した。乾燥温度は、capillary deformation による樹脂変形が支配的であった 313 K と、wet sintering による樹脂変形が生じる 333 K で行った。すべて乾燥条件において、ラテックス樹脂、シリカ粒子ともにペクレ数は 1 より十分大きく、乾燥表面側に蓄積する条件であった、

測定の結果、 $\xi = 0, 0.1$ はほぼ同じ乾燥挙動をとり、 $\xi = 0.25$ ではシリカ含有の影響が現れた。この乾燥挙動の違いは、パーコレーション理論によって説明でき、 $\xi = 0.25$ では、シリカ同士が隣接するような構造が存在し、そのような構造が乾燥に影響を与えたと考えられる。 $\xi = 0.1$ では、シリカ粒子同士の構造が存在しないほど樹脂が多いため、ラテックスのみの $\xi = 0$ と乾燥挙動がほぼ同じであったといえる。

乾燥速度は、シリカ粒子の有無にかかわらず、変形可能な樹脂粒子の充填挙動のみを考慮することで説明できた。乾燥速度の変化は、樹脂粒子のランダム最密充填構造が塗膜全体に形成される点を臨界点として、前後の期間に分類できた。

臨界点以前の乾燥期間では、表面側に充填した樹脂粒子が変形せず、硬質な粒子とみなせる場合には乾燥速度はほぼ一定であったが、より高温で乾燥させ、*wet sintering* により樹脂粒子が変形する場合、乾燥速度は著しく低下した。これらの乾燥期間は、2章で報告したラテックスのみの塗布膜の定率乾燥期間と減率第1段に対応する。このとき、表面に蓄積する樹脂量を、水分蒸発量の相当厚さ H_e とシリカ含有率 ξ を用いて表現することで、乾燥速度は樹脂粒子の形成する充填構造に依存すると説明できた。臨界点を超えると、乾燥温度に関係なく、乾燥速度は変形した樹脂粒子間の隙間に残留する水の量によって決まり、これはラテックス塗布膜の減率第2段に対応する。いずれの乾燥期間でも、乾燥速度は水と樹脂粒子によって形成される構造によって説明できることが明らかになった。

一方で、応力の発生は樹脂とシリカ粒子が形成する構造に起因することが明らかになった。乾燥初期から表面に充填層が蓄積する間、樹脂が硬質とみなせる場合、発生する応力は、水分蒸発量の相当厚さ H_e と線形関係にあり、シリカ、樹脂に関係なく不揮発成分が濃縮され塗布膜の収縮が生じることで応力が発生することが明らかになった。蓄積する樹脂が変形可能な場合、応力緩和は樹脂粒子の割合と樹脂の弾性率の温度依存性に依存する。3章にてラテックスのみの塗布膜に対して提案したたわみ発生モデルについて、変形可能な樹脂と硬質なシリカ粒子の割合と弾性率を考慮してモデルを修正し、シリカ含有ラテックス塗布膜の応力変化を表現した。

5 結論

ラテックス塗布膜の研究は 1950 年代に始まり，その乾燥プロセスは半世紀前から提案されてきた．乾燥温度やラテックス樹脂のガラス転移温度に応じて変形の様式が異なることは明らかにされたが，それらが乾燥プロセスに与える影響は定量的に評価されてこなかった．その大きな理由は，乾燥中のラテックス樹脂の変形により生じる僅かな経時的変化の測定が困難であったことである．本研究では，温度変化法により乾燥速度を，カンチレバー法により応力の発生を同時測定する装置を開発した．対流熱風乾燥条件下でラテックス塗布膜及びシリカ粒子含有ラテックス塗布膜の乾燥速度と応力発生 の同時測定を行い，充填層の充填および収縮プロセスが乾燥プロセスに与える影響を明らかにし，乾燥モデルを提案した．ラテックス塗布膜の乾燥プロセス設計のためには，異なる体積分率，ガラス転移温度，物理的特性などを有するラテックス塗料や微粒子含有ラテックス塗料について，さらなる系統的な調査や提案したモデルを改良する必要があるが，本研究はそれらの定量的な評価の足がかりとなるものである．

以下に，本研究により得られた知見を以下にまとめる．

2 章では，対流熱風乾燥条件下において，乾燥温度を変化させ，ラテックス塗布膜の乾燥速度測定を行った．乾燥速度は温度変化法を用いて測定し，ラテックス塗布膜の乾燥プロセスを解明するために必要なわずかな乾燥速度の変化を，高精度に測定することに成功した．測定データから，乾燥温度の違いによる樹脂充填構造と変形過程が乾燥過程に与える影響を明らかにした．乾燥温度が低く，**capillary deformation** により樹脂変形が進行する場合では，定率乾燥期間の終了時にラテックス樹脂の充填構造が塗布層全体に形成され，その後，毛細管力による樹脂変形と同時に減率乾燥期間に移行し均一な膜を生成した．一方，高い乾燥温

度では、ポリマー粘度が低く変形可能なポリマー樹脂が、*wet sintering* によって密な充填層を形成し、乾燥表面から底面に向かって発達する。そのため、限界含水率は塗布層全域で充填構造が形成される含水率より高含水率側となり、減率期間は 2 段階にわけられることが明らかになった。減率乾燥期間の第 1 段階では、充填層の蓄積が進むにつれて、水分移動の内部抵抗が増加し、含水率の低下が乾燥速度に反比例するモデルを提案した。最密充填構造を形成した後、減率乾燥期間の第 2 段階となり、乾燥温度によらず乾燥速度は等しく、含水率に比例して減少した。どの温度においても、最密充填後は毛管力が乾燥面への水輸送を支配すると仮定することで乾燥速度と含水量の間の線形関係を説明するモデルを提案した。これらの乾燥モデルから、ラテックス塗布膜の乾燥速度は樹脂層の充填および収縮プロセスに強く影響を受けることが定量的に示された。

3 章では、対流熱風乾燥において乾燥速度と応力を同時測定可能な装置を開発し、乾燥温度を変化させてラテックス塗布膜の乾燥速度と応力の同時測定することで、乾燥温度の違いによる樹脂充填構造と変形過程での応力発生メカニズムを明らかにし、さらに乾燥中の試料の温度上昇が応力緩和に与える影響を示した。どの温度条件でもペクレ数は 1 よりもはるかに大きく、ポリマー樹脂が乾燥表面の下に蓄積する。313 K の最低乾燥温度において、定率乾燥期間中は、応力は充填層の量に比例した。一方、減率乾燥期間では、応力発生は樹脂の変形による層全体の収縮によると考えられた。速度・応力同時測定の結果から、水分の蒸発量による応力発生を説明するモデルを提案した。333 および 353 K のより高い乾燥温度でも、表面に充填される樹脂の変形が影響しない定率期間が存在し、その期間中には、発生する応力は水分の蒸発量に比例した。しかし、表面に変形した樹脂層が十分に形成されると、減率期間の第 1 段階に移行すると同時に応力の緩和も生じることが明らかとなった。さらに、応力の緩和を弾性率の温度依存性

を導入したモデルで表現した。モデルの予測により、樹脂の物理的特性は乾燥中に平衡状態になく、より高い乾燥温度では弾性率がより大きく変化することが明らかになった。

4章では、対流熱風乾燥条件下で、シリカ粒子含有ラテックス塗布膜の乾燥速度と応力の同時測定実験を実施し、硬質な微粒子と変形可能な樹脂が形成する充填構造の変化が乾燥に与える影響を明らかにした。不揮発成分に対するシリカ粒子の体積分率 ξ は、クラックを生じないと予想される範囲で変更し、 $\xi = 0, 0.1, 0.25$ とした。 $\xi = 0.1$ の場合にはシリカ粒子の影響はほとんどみられなかったが、 $\xi = 0.25$ の場合、ラテックスのみの塗布膜と比較して乾燥速度、応力の発生に違いがみられた。ラテックス塗布膜では、ラテックス同士が充填構造を形成し、樹脂が変形することで乾燥に影響を与えた。ラテックス樹脂とシリカ粒子が充填層を形成したとき、 $\xi = 0.1$ では樹脂同士の構造形成を阻害しない程度のシリカ粒子含有率であったが、 $\xi = 0.25$ は樹脂同士の構造の形成を阻害するほどのシリカ含有率であったと示唆された。シリカ粒子を多く含む $\xi = 0.25$ では、定率乾燥期間から減率乾燥期間に移行する限界含水率はラテックスのみの塗布膜より低含水率となり、硬質なシリカが樹脂変形による間隙の減少を妨げ、高い乾燥速度を維持した。ラテックス体積基準の含水率に対する乾燥速度は、それぞれの乾燥温度において ξ によらず一致したことから、 $\xi = 0 \sim 0.25$ の範囲ではシリカ粒子の有無や含有量にかかわらず、ラテックス樹脂の充填・収縮プロセスが乾燥速度を支配することが明らかになった。乾燥温度 313 K の定率乾燥期間において、乾燥表面側から変形しないラテックス樹脂と硬質なシリカ粒子が充填することから、応力の発生は ξ によらず一致し、たわみは生成した充填層の量に比例した。減率乾燥期間では、塗布膜の収縮による応力発生がみられたが、硬質なシリカが存在すると応力の蓄積量は小さくなると考えられ、 $\xi = 0.25$ では乾燥終了にかけてた

わみ量の減少がみられた．333 K では，減率乾燥期間の第 1 段階で wet sintering が生じ，樹脂が変形することで応力を緩和する．3 章で提案したラテックス塗布膜における弾性率の温度依存性を考慮した応力発生モデルについて，弾性率が変化する樹脂と変化しないシリカ粒子の 2 成分を考慮してモデルを修正し，応力発生を予測した．

使用記号

a	Inner diameter of water tube	[m]
A	Evaporation area	[m ²]
C_C	Specific heat capacity of colloidal particle	[J/kg·K]
C_P	Specific heat capacity of polymer particle	[J/kg·K]
C_S	Specific heat capacity of substrate	[J/kg·K]
C_W	Specific heat capacity of water	[J/kg·K]
d	Deflection	[m]
d_P	Particle diameter	[m]
D	Diffusion coefficient	[m ² /s]
E	Evaporation rate	[m/s]
E_C	Young's modulus of coating	[N/m ²]
E_S	Young's modulus of substrate	[N/m ²]
F	Force pushing particles together	[N]
G	Shear modulus	[N/m ²]
h	Heat transfer coefficient	[W/m ² ·K]
H	Film thickness	[m]
H_e	Water loss	[m]
$H_{e,m}$	Water loss during constant drying rate period	[m]
l	Dried film thickness	[m]
L_S	Substrate thickness	[m]
L_C	Coating thickness	[m]
L_W	Latent heat of the evaporation of water	[J/kg]
P_{cap}	Capillary pressure	[Pa]

R_W	Drying rate	[kg/m ² ·s]
R_{W0}	Constant drying rate	[kg/m ² ·s]
R_0	Initial particle radius	[m]
t	time	[s]
T_a	Hot air temperature	[K]
T_g	Glass transition temperature	[K]
T_m	Sample temperature	[K]
T_C	Sample temperature during constant drying rate	[K]
u	Water content ^{^^}	[m ³ -W/m ³ -NV]
u_r	Water content ^{^^}	[m ³ -W/m ³ -resin]
V_r	Polymer particle volume	[m ³]
V_s	Silica volume	[m ³]
W_C	Weight of colloidal particle	[kg]
W_P	Weight of polymer particle	[kg]
W_S	Weight of substrate	[kg]
W_W	Weight of water	[kg]
X_W	Moisture content	[kg-W/kg-resin]
X_{WC}	Critical moisture content	[kg-W/kg-P]
X_{WT}	Transition moisture content	[kg-W/kg-P]
X_{W0}	Initial moisture content	[kg-W/kg-P]
Pe	Peclet number	[-]
$\bar{\lambda}$	Time for film to compaction divided by evaporation time	[-]
γ	Surface tension	[N/m]

ϵ_R	Strain along particle centers	[-]
η	Solvent viscosity	[Pa · s]
ν_S	Poison's rate of substrate	[-]
ν_c	Poison's rate of coating	[-]
ξ	Volume fraction of silica particle	[-]
ρ_P	Polymer particle density	[kg/m ³]
ρ_W	Water density	[kg/m ³]
σ	Stress	[Pa]
τ_{def}	The characteristic time for viscous particle deformation	[s]
τ_{diff}	The characteristic time of particle diffusion	[s]
τ_{dry}	The characteristic time for drying	[s]
ϕ	Particle volume fraction	[-]

参考文献

- [1] 松浦 良平, コロイド科学はいかにして発展してきたか: その歴史的展望と最近の話題, 公益社団法人日本化学会, 31 4 247-253 (1983)
- [2] 日本物理学会, アインシュタインと 21 世紀の物理学, 日本評論社, (2005)
- [3] Keddie J., Routh A. F., *Fundamentals of Latex Film Formation: Processes and Principles*. Springer, NY, 2010
- [4] 神津治雄, 中西俊一, ラテックスの非ゴム工業分野における応用, 日本ゴム協会誌, 47 (6) 404-412 (1974)
- [5] Dillon R.E., Matheson L.A., Bradford E.B., "Sintering of synthetic latex particles," *J. Colloid Sci.*, 6 2 108-117 (1951)
- [6] Brown G.L., "Formation of films from polymer dispersions," *J. Polym. Sci.*, 22 102 423-434 (1956)
- [7] Wenjun P. K., Wood W. K., Kong S., McCormick A. V., Francis L. F., "Stress development and film formation in multiphase composite latexes," *J. Coat. Technol. Res.*, 11 6 827-839 (2014)
- [8] Cobaj A., Mehr H. S., Hu Y., Soucek M. D., "The Influence of a Non-Isocyanate Urethane Monomer in the Film Formation and Mechanical Properties of Homogeneous and Core-Shell Latexes," *Polymer*, 214 123253 (2021)
- [9] Wahdat H., Gerst M., Rückel M., Möbius S., Adams J., "Influence of delayed, ionic polymer cross-linking on film formation kinetics of waterborne adhesives," *Macromolecules*, 52 271-280. (2019)
- [10] Parsimehr H., Pazokifard S., "Ambient temperature cross-linkable acrylic latexes: effect of cross-link density, glass transition temperature and application temperature difference on mechanical properties," *Polym. Bull.* (2021).

- [11] Yow H. N., Beristain I., Goikoetxea M., Barandiaran M. J., Routh A. F., "Evolving Stresses in Latex Films as a Function of Temperature," *Langmuir*, 26 9 6335–6342 (2010)
- [12] Petersen C., Heldmann C., Johannsmann D., "Internal Stresses during Film Formation of Polymer Latices," *Langmuir*, 15 22 7745–7751 (1999)
- [13] Tirumkudulu M. S., Russel W. B., "Role of Capillary Stresses in Film Formation," *Langmuir*, 20 7 2947–2961 (2004)
- [14] Martinez C. J., Lewis J. A., "Shape Evolution and Stress Development during Latex-Silica Film Formation," *Langmuir*, 18 4689-4698 (2002)
- [15] Roberts C. C. Francis L. F., "Drying and cracking of soft latex coatings," *J. Coat. Technol. Res.*, 10(4) 441-451 (2013)
- [16] Lim S., Kim S., Ahn K. H., Lee S. J., "The effect of binders on the rheological properties and the microstructure formation of lithium-ion battery anode slurries," *J. Power Sources*, 299(20) 221-230 (2015)
- [17] Vanderhoff J. W., Bradford E. B., Carrington W. K., "The transport of water through latex films," *J. Polym. Sci., C Polym. Symp*, 41(1) 155-174 (1973)
- [18] Croll S. G., "Drying of latex paint," *J. Coat. Technol.*, 58(734) 155-174 (1986)
- [19] Dobler F., Pith T., Lambla M., Holl Y., "Coalescence mechanisms of polymer colloids: I. Coalescence under the influence of particle-water interfacial tension," *J. Colloid Interface Sci.*, 152 1 1-11 (1992)
- [20] Sheetz D. P., "Formation of films by drying of latex," *Appl. Polym.*, 9 11 3759-3773 (1965)
- [21] Routh A.F., Russel W.B., "A Process Model for Latex Film Formation: Limiting Regimes for Individual Driving Force," *Langmuir*, 15 (22) 7762-7773 (1999)
- [22] Routh A.F., Russel W.B., "Deformation Mechanisms during Latex Film Formation: Experimental Evidence," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (20) 4302-4308 (2001)

- [23] Trueman R. E., Lago Domingues E., Emmett S. N., Murray M. W., Keddie J. L., Routh A. F., "Autostratification in drying colloidal dispersions: Experimental investigations," *Langmuir* 28 3420– 3428 (2012)
- [24] Ekanayake P., McDonald P. J., Keddie J. L., "An Experimental Test of the Scaling Prediction for the Spatial Distribution of Water during the Drying of Colloidal Films," *Eur. Phys. J. Spec. Top.*, 166 21- 27 (2009)
- [25] Cardinal C. M., Jung Y. D., Ahn K. H., Francis L. F., "Drying Regime Maps for Particulate Coatings," *AIChE J.*, 56 2769-2780 (2010)
- [26] Gorce, J. P., Bovey D., McDonald P. J., Palasz P., Taylor D., Keddie J. L., "Vertical Water Distribution during the Drying of Polymer Films Cast from Aqueous Emulsions," *Eur. Phys. J. E*, 8 421-429 (2002)
- [27] Routh A. F., Zimmerman W. B., "Distribution of Particles during Solvent Evaporation from Films," *Chem. Eng. Sci.*, 59 2961-2968 (2004)
- [28] Carter F.T., Radoslaw M. Kowalczyk, Millichamp I., Chainey M., Keddie J. L., "Correlating Particle Deformation with Water Concentration Profiles during Latex Film Formation Reasons That Softer Latex Films Longer to Dry," *Langmuir*, 30 9672-9681 (2014)
- [29] Voogt B., Huinink H., Erich B., Scheerder J., Venema P., Adan O., "Water mobility during drying of hard and soft type latex: systematic GARField 1H NMR relaxometry studies," *Prog. Org. Coat.*, 123 111-119 (2018)
- [30] Voogt B., Huinink H. P., Erich S. J. F., Scheerder J., Venema, P., Keddie J. L., Adan O. C. G., " Film formation of high Tg latex using hydroplasticization: Explanations from NMR Relaxometry," *Langmuir*, 35 12418-12427 (2019)
- [31] Erkselius S., Wadso L., Karlsson O. J., "Drying rate variations of latex dispersions due to salt induced skin formation," *J. Colloid Interface Sci.*, 317 (1) 83-95 (2008)

- [32] Kiil S., "Drying of latex films and coatings: Reconsidering the fundamental mechanisms," *Prog. Org. Coat.*, 57(3) 236-250 (2006)
- [33] 今駒博信, 岡崎守男, 乾燥特性とは何か, 粉体工学会誌, 29 32-36 (1992)
- [34] Nishimura N., Takigawa T., Iyota H., Imakoma H., "Measurement of Drying Rate from Temperature Data during Drying of Slab Materials" *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 33(6), 586-592, (2007) (in Japanese.)
- [35] Yamamoto T., Aizawa E., Imakoma H., Omura N., "Measurement of Drying Rate of Glue Coating by Modified Temperature Change Method" *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 35(2), 246-251, (2009) (in Japanese.)
- [36] Payne J.A., McCormick A.V., Francis, L.F., "In Situ Stress Measurement Apparatus for Liquid Applied Coatings." *Rev. Sci. Instrum.*, 68 12 4564 (1997)
- [37] Vaessen D.M. McCormick A.V., Francis L. F., "Effects of phase separation on stress development in polymeric coatings," *Polymer*, 43 8 2267-2277 (2002)
- [38] Fischer S. B., Koos E., "Using an added liquid to suppress drying defects in hard particle coatings," *J. Colloid Interf. Sci.*, 582 15 1231-1242 (2021)
- [39] Fischer S. B., Koos E., "Apparatus for simultaneous stress and weight measurement during film drying in an environmentally controlled chamber editors-pick," *Rev. Sci. Instrum.*, 91 123904 (2020)
- [40] 武井 昇, 塗料の概要と最近の動向, 表面技術, 69 (7) 258-264 2018
- [41] 山村 方人, 精密ウェットコーティングの基礎, 表面技術, 60 (7) 420-425 2009
- [42] Alturaif H., Unertl W. N., Lepoutre P., "Effect of pigmentation on the surface chemistry and surface free energy of paper coating binders," *J Adhes. Sci. Tech.*, 9 (7) 801-811 (1995)
- [43] 柳澤 誠一, 接着技術の系統化調査, 国立科学博物館, 2012.
- [44] 大気汚染防止法 (昭和 43 年 6 月 10 日法律第 97 号)

- [45] Keddie J., "Film Formation of Latex," *Mater. Sci. Eng. R: Rep.*, 21 101–170 (1997)
- [46] Winnik M. A., "Latex Film Formation," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2 (2) 192–199 (1997)
- [47] Ma Y., David H. T., Scriven L. E., "Microstructure development in drying latex coatings," *Prog. Org. Coating*, 52 46-62 (2005)
- [48] Williams M. L., Landel R. F., Ferry J. D., "The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids," *J. Am. Chem. Soc.*, 77 3701-3707 (1955)
- [49] Gonzalez E., Paulis M., Barandiaran M. J., Keddie J. L., "Use of a Routh–Russel Deformation Map To Achieve Film Formation of a Latex with a High Glass Transition Temperature," *Langmuir*, 29 (6) 2044-2053 (2013)
- [50] Keey, R.B., Introduction to Industrial Drying Operations, Pergamon, Oxford, 1978.
- [51] Zamponi, F. Packings close and loose. *Nature* 453, 606–607 (2008).
- [52] Scott G. D., Kilgour D. M., "The density of random close packing of spheres", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2 863 (1969)
- [53] Neil J. A. Sloane, "Kepler's conjecture confirmed", *Nature*, 395 435-436 (1998)
- [54] Komoda Y., Niga K., Suzuki H., "Effect of Shear Strain Applied in Coating and Colloidal Stability on the Drying Process of Latex Dispersions", *J. Chem. Eng. Japan*, 48 1 87-93 (2015)
- [55] Wang QW., Ding., "Coating factors influencing the fold cracking of coated papers," *Nord. Pulp. Pap. Res. J.*, 35 3 419-431 (2020)
- [56] Breskvar K., Ahtik J., Mozina K., "CRACKING PHENOMENA OF COATINGS ON LABEL PAPERS," *Cell. Chem. Technol.*, 55 3 289-297 (2021)
- [57] Wang B.L., Han J.C., "Multiple surface cracking of elastic coatings subjected to dynamic load," *Mech. Mater.*, 39 5 445-457 (2007)

- [58] Gron J., Beghello L., “Cracking and roughening of coated paper surface,” *Pap. Puu-Pap Tim.*, 78 3 121-127 (1996)
- [59] Price, K.K., McCormick A.V., Francis L.F., “CryoSEM Investigation of Latex Coatings Dried in Walled Substrates,” *Langmuir*, 28 28 10329–10333 (2012)
- [60] Corcoran, EM, "Determining Stresses in Organic Coating Using Plate Beam Deflection." *J. Paint Technol.*, 41 238 635–640 (1969)
- [61] Smith D. M., Scherer G. W., Anderson J. M. J., "Shrinkage during drying of silica gel," *Non-Cryst. Solids*, 188 191–206 (1995)
- [62] Maugis D., *Contact, Adhesion and Rupture of Elastic Solids*, Springer, Berlin, 1999
- [63] Han J.J., Zhang Y., Wu C., Ma Y., “Effect of reynolds number on the dispersion of carbon black in natural rubber latex and filler–rubber interfacial interaction in high-speed jet flow field,” *Polym. Composite.*, 34 7 1071-1075 (2013)
- [64] Yang L., Zhou S., Wu L. “Film-forming behavior and mechanical properties of colloidal silica/polymer latex blends with high silica load,” *J. Appl. Polym. Sci.*, 129 3 1434-1445 (2013)
- [65] Bandera D., Meyer V.R., Prevost D., Zimmermann T., Boesel L.F., “Polylactide/Montmorillonite Hybrid Latex as a Barrier Coating for Paper Applications,” *Polymer*, 8 3 (2016)
- [66] Luo H., Scriven L.E., Francis L.F., “Cryo-SEM studies of latex/ceramic nanoparticle coating microstructure development,” *J. Colloid Interf. Sci.*, 316 2 500-509 (2007)
- [67] Francis L.F., Grunlan J.C., Sun J.K., Gerberich W.W., “Conductive coatings and composites from latex-based dispersions,” *Colloid, Surface. A*, 311 1-3 48-54 (2006)
- [68] Didier C., Helen H., Ola J.K., and Frans H. J., “Maurer Influence of the Particle Size and Particle Size Ratio on the Morphology and Viscoelastic Properties of Bimodal Hard/Soft Latex Blends,” *Macromolecules*, 37 18 6865–6873 (2004)

- [69] Regev O., ElKati P.N.B., Loos J., Koning C.E., “Preparation of Conductive Nanotube–Polymer Composites Using Latex Technology,” *Adv. Mater.*, 16 3 248-251 (2004)
- [70] Price K.K., Wu Y., McCormick A.V., Francis L.F., “Stress Development in Hard Particle Coatings in the Absence of Lateral Drying,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 98 7 2214-2222 (2015)
- [71] Kim S., Sung J.H., Lim S., Ahn K.H., “A generality in stress development of silica/poly(vinyl alcohol) mixtures during drying process,” *Prog. Org. Coat.*, 88 304-309 (2015)
- [72] Wu Y., Francis L.F., “Effect of particle size distribution on stress development and microstructure of particulate coatings,” *J. Coat. Technol. Res.*, 14 2 455-465 (2017)
- [73] Saidi Z., Mathew C., Peyrelasse J., Boned C., “Percolation and critical exponents for the viscosity of microemulsions,” *Phys. Rev. A*, 42 872 (1990)
- [74] Grunlan J.C., Gerberich W.W., Francis L.F., “Lowering the percolation threshold of conductive composites using particulate polymer microstructure,” *Appl. Polym. Symp.*, 80 4 692-705 (2001)
- [75] 中村修平, 齋藤一彦, 澤五郎, 北川恵一, Snarskii A., カーボンブラック-ポリエチレン複合体の導電率の臨界指数とパーコレーション閾値, 電気学会論文誌 A, 117 4 371-380 (1997)
- [76] 大坪泰文, パーコレーション・フラクタル理論の概要とサスペンションレオロジーへの応用, 日本ゴム協会誌, 77 2 42-47 (2004)
- [77] Chevalier Y., Hidalgo M., Cavaille J.Y., Cabane B., “Structure of Waterborne Organic Composite Coatings,” *Macromolecules*, 32 7887-7896 (1999)

List of publication

Papers

1. Tanaka H., Komoda Y., Horie T., Imakoma H., Ohmura N., "Drying rate of latex coating affected by the deformability of resin particles in convection drying," *Eur. Phys. J. E.*, 45(2) (2022)
2. Tanaka H., Komoda Y., Horie T., Ohmura N., " Stress development of latex coatings in a convection drying with the accumulation and deformation of polymer particles," *Prog. Org. Coat.*, 170 22 (2022)
3. Tanaka H., Komoda Y., Horie T., Ohmura N., "Effect of Internal Structure and Resin Deformability on Drying Rate and Stress in Convective Drying of Silica-Latex Coatings," *Eur. Phys. J. E.*, 47 (46) (2024)

Proceedings

田中宏明, 松生利恵, 今駒博信, 菰田悦之, ポリ酢酸ビニルラテックス塗膜乾燥速度の高精度測定, 化学工学会中国四国支部・関西支部合同徳島大会, 徳島, 2018

H. Tanaka, H. Imakoma, Y. Komoda, The Drying Rate of Latex Film, 11th Asian Coating Workshop, Korea, 2019

田中宏明, 菰田悦之, 鈴木航祐, 堀江孝史, 大村直人, ラテックス塗布膜の乾燥機構の違いが 乾燥応力に与える影響, 化学工学会姫路大会 2019, 姫路, 2019

田中宏明, 菰田悦之, 鈴木航祐, 堀江孝史, 大村直人, 乾燥速度・乾燥応力の同時測定による ラテックス塗布膜の乾燥応力の発生メカニズムの推定, 化学工学会 第 51 回秋季大会, オンライン, 2020

田中宏明, 菰田悦之, 鈴木航祐, 堀江孝史, 大村直人, 対流熱風乾燥におけるラテックス塗布膜の乾燥メカニズムの推定, 化学工学会 第 86 年会 オンライン, 2021

謝辞

本研究を進めるに当たり、5 年以上にもわたる博士後期課程の間、お忙しいにも関わらず熱心に有意義かつ適切なご指導・ご助言を賜りました神戸大学大学院工学研究科応用化学専攻移動現象工学研究グループ准教授菰田悦之先生に深く感謝の意を表します。

また、研究遂行にあたり様々な観点より有用なご助言、丁寧なご指導を賜りました、同大学院教授大村直人先生ならびに、大阪公立大学大学院工学研究科物質化学生命系専攻准教授堀江孝史先生に深く感謝の意を表します。

本論文の作成にあたり適切なご助言を賜りました神戸大学大学院工学研究科教授鈴木洋先生ならびに、九州工業大学大学院工学研究院物質工学研究系教授山村方人先生に深く感謝の意を表します。

本研究へのご助言や実験装置作成にあたり様々なご指導を賜りました神戸大学大学院工学研究科熊谷宜久技術専門員に深く感謝の意を表します。

常日頃から移動現象工学研究グループの学生諸子には大変お世話になりました。ここに記して感謝の意を表します。

本研究で用いたラテックスサンプルはジャパンコーティングレジジン株式会社様よりご提供いただきました。ここに感謝の意を表します。

最後に、学部生から博士前期課程の間に、ご指導いただいた今駒博信准教授をはじめとする旧乾燥プロセス工学研究グループの皆様我心から感謝いたします。

神戸大学博士論文

「対流熱風乾燥下における樹脂変形と充填構造の変化を考慮したラテックス塗布膜の乾燥過程」

全 129 頁

提出日 2024 年 8 月 16 日

本博士論文が神戸大学機関リポジトリ **Kernel** にて掲載される場合、掲載登録日（公開日）はリポジトリの 該当ページ上に掲載されます。

©田中 宏明

本論文の内容の一部あるいは全部を無断で複製・転載・翻訳することを禁じます。