粒子分散液塗布膜の乾燥に伴う粒子充填過程

Particle Packing Process in the Coated Film of Particle Dispersions during Drying

菰田　悦之
Yoshiyuki KOMODA
神戸大学工学研究科　准教授
Assoc. Professor, Graduate School of Engineering, Kobe University, JAPAN

抄　録

粒子分散液を塗布・乾燥して薄膜を得る場合，乾燥後の内部構造が膜性能に大きな影響を及ぼすことが少なくない。従って，塗布直後から溶媒が完全に蒸発するまでの乾燥過程において，粒子分散液がどのように濃縮され，それに伴って粒子がどのように充填されるのかを知ることは，膜構造制御において欠かせない。多くの粒子分散液は内部で粒子が凝集構造を形成するが，これが塗布時にどのように変化するのかを理解するにはレオロジー評価が有用である。また，乾燥中の塗布膜厚さと重量の変化を比較することで，分散液の濃縮と粒子層の充填・圧密化を分けて理解することができる。加えて，塗布膜表面でのレーザー光の散乱挙動は局所的な粒子凝集状態の変化を反映している。本稿では，これらの指標を組み合わせて，塗布時に印加されたせん断ひずみに応じて内部構造が破壊もしくは保持された粒子分散液塗布膜の乾燥過程について解説する。

ABSTRACT

The internal structure of the films, which is manufactured by coating and drying of particle dispersion, usually has significant effects on the performance. Therefore, the understandings of the concentration of dispersions and the packing of particles are strongly required for establishing sophisticated manufacturing process. The internal structure composed of aggregated particles in the dispersion is destroyed under shear deformation depending on the condition, and the deformation behavior can be understood based on rheological analysis. The combination of film shrinkage and weight loss during the evaporation of solvent is useful to characterize the concentration and packing processes of dispersed particles. Additionally, light scattering on the surface of drying film of particle dispersion can exhibit the progress of aggregation of the particles. In the present article, how three characterization techniques shown above are useful in the analysis of the drying process of the film of particle dispersion was described. How shear strain in the coating process affects the initial structure of particle dispersion and how the following drying process is changed have been discussed.

1　粒子分散液からの薄膜製造技術

粒子分散液はそれ自体が製品となることもあるが，塗布・乾燥を経て機能性薄膜を形成したり，燃料電池の触媒層やリチウムイオン二次電池の電極などのように最終製品の一構成部材として用いられた

Copyright © 2017 The Author. Published by Hosokawa Micron Corporation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (http://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

りすることもある。さらに，近年ではプロセスの効率化や収量増大を目的として超濃厚系へのシフトが進められることに加えて，環境意識の高まりから有機溶媒から水溶媒への変更も大きなトピックであり，いずれも粒子分散液の塗布・乾燥プロセスの構築において様々な課題を引き起こす。

粒子分散液中では粒子間相互作用によって粒子は凝集体を形成することが多く，濃厚系では粒子間距離が狭くなるのでその影響が飛躍的に増大し，有機溶媒系で有効であった粒子分散安定化手法が水系溶媒では適応できない場合がある。加えて，全ての系において粒子の完全分散が必ずしも求められているとは言えない。例えば，電池電極の場合，粒子凝集は電気伝導パスの形成に繋がるが，不均一な凝集構造は乾燥後の電極内に空隙を形成して，性能低下を招く。このため，粒子分散液の塗布・乾燥を経て薄膜を製造する場合には，粒子分散液内部における粒子凝集構造を把握した上で，これが塗布および乾燥工程においてどのように変化するのかを理解し，最終製品に求められる構造が得られるように適切に制御するプロセス化技術が求められる。

本稿では，粘度や粘弾性を指標として粒子分散液内部の粒子分散状態を理解する手法についてまず解説し，その手法を粒子分散および塗布乾燥操作に適応した事例を紹介する。

2 粒子分散系のレオロジー

2.1 粒子分散液の粘度特性

粒子分散液を平行平板に挟み，上板だけを平行移動させたとき，上板に作用するせん断応力 τ は平板間の速度勾配であるせん断速度 $\dot{\gamma}$ に比例し，この時の比例定数 η を粘度と呼ぶ。

$$\tau=\eta\dot{\gamma} \tag{1}$$

水などせん断速度によらずに粘度が一定の物質は Newton 流体と呼ばれる。Newton 流体に粒子を懸濁させると，粒子表面は速度ゼロなので局所的に速度勾配が増大し，系全体としてはせん断応力が増大して，結果として高い粘度を示す。このとき，分散液と分散媒の粘度比（＝相対粘度）は粒子含有量の関数となる。粒子同士の相互作用が全くなければ相対粘度は，粒子体積分率 ϕ を用いて次式で表される[1]。

$$\eta_r=\frac{\eta_{\mathrm{suspension}}}{\eta_{\mathrm{medium}}}=1+2.5\phi \tag{2}$$

但し，この式は極低粒子濃度（数 vol% 以下）でしか適応できず，粒子濃度が高い系に対しては，Krieger-Dougherty[2]，Simha[3]，Quemada[4] などが相対粘度式と体積分率の関係式を提案している。さらに，粒子が緩やかに結合した凝集体を形成すると，その内部には空隙を含むので固体体積分率は見かけ上増大するので，さらに高い粘度を示す。そして，せん断速度の増大とともに凝集構造が破壊されると，見かけ粘度は減少する（**図 1**）。

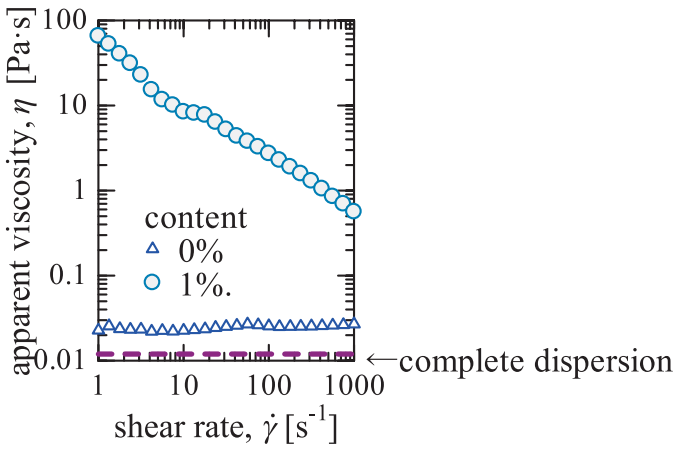

図 1 凝集剤添加による粘度変化（50 vol% シリカ粒子分散液，pH = 8）
Fig. 1 Viscosity change with the addition of flocculants (50 vol% silica suspension, pH = 8).

2.2 粒子分散液の動的粘弾性測定

粒子分散液に対して内部構造が破壊されない程度に小さな振動ひずみ γ（$=\gamma_0 \sin\omega t$）を印加したときに得られるせん断応力は，ひずみと同位相の弾性成分とせん断速度 $\dot{\gamma}$ と同位相の粘性成分からなる。それぞれの応力成分から，弾性の程度を示す貯蔵弾性率 G' および粘性の程度を示す損失弾性率 G'' が求められる。

粒子分散液の内部構造と弾性率の関係について考える。異なる凝集状態にある粘弾性測定結果の一例を**図 2** に示す。ひずみが十分小さければ振動ひずみを印加しても内部構造は破壊されず，弾性率は一定値を示す。ひずみを大きくすると内部構造は破壊され，弾性率は著しく減少する。従って，粒子が強く凝集していると，**図 2a** における○で表されるように僅かなひずみ増加に対して内部構造は容易に破壊される。そして，粒子の凝集強度が低下するにつれて弾性率は低下し，弾性率が一定値を示す最大のひずみは増大する。このような，弾性率のひずみ依存性を調べる手法はひずみ分散測定と呼ばれる。

一方，弾性率が一定値を示す微小ひずみを様々な周波数で印加して弾性率を調べることもある。粒子分散液内に粒子架橋構造が形成されていれば，**図 2b** の○で表されるように低周波数では弾性率が一定値を示し，これは第二平坦部と呼ばれる。逆に，粒子分散性が向上すると第二平坦部は失われ，低周波数から弾性率が周波数依存性を示すようになる。このような，弾性率の周波数依存性を測定する手法は周波数分散測定と呼ばれる。

3 塗布時のせん断作用が乾燥に伴う粒子充填過程に及ぼす影響

粒子分散液塗布膜の乾燥工程では，粒子の充填過程やそれに対する分散液内部構造の影響を理解することが求められる。さらに，乾燥開始初期における粒子凝集構造は，塗布時に印加されるせん断履歴に依存する。ここでは，幾つかの粒子分散液についてレオロジー測定による内部構造理解と塗布および乾燥工程における構造変化を調べた例を紹介する。

3.1 水性塗料の乾燥過程に対する塗布時せん断ひずみの影響[5)]

水性塗料とは約 100 nm のラテックス粒子の水系分散液である。乾燥中にラテックス粒子は充填され，乾燥条件が適切なら最終的には粒子同士が融着して一様皮膜を形成する。ラテックス粒子は樹脂であるので，そのガラス転移点と乾燥温度の関係に応じて粒子の性質や乾燥過程は異なる。本検討では，レオロジー測定からラテックス粒子の粒子凝集状態を調査し，塗布時のせん断条件が乾燥初期の分散状態およびその後の乾燥過程に与える影響を調べた。

図 3 に粘度と弾性率の測定結果を示す。測定温度 25°C で剛体球と見なせる $T_g = 108$°C のラテックス粒子分散液は一定粘度を示し，$T_g = 27$°C も同様の結果であった。しかしながら，変形可能な粒子（$T_g = -11$°C）の分散液は，同等の固形分濃度にも関わらずやや高い粘度を示し，せん断速度の増大に伴い粘度が低下したことから，粒子凝集構造が形成さ

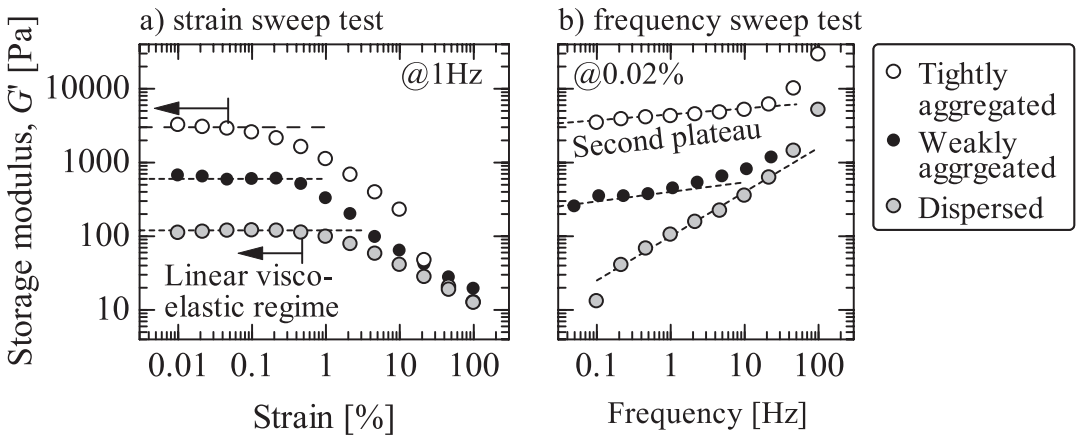

図 2 ひずみ分散および周波数分散測定結果と粒子凝集状態の関係
Fig. 2 Typical results of frequency and strain sweep test of slurries at various states of particle aggregation.

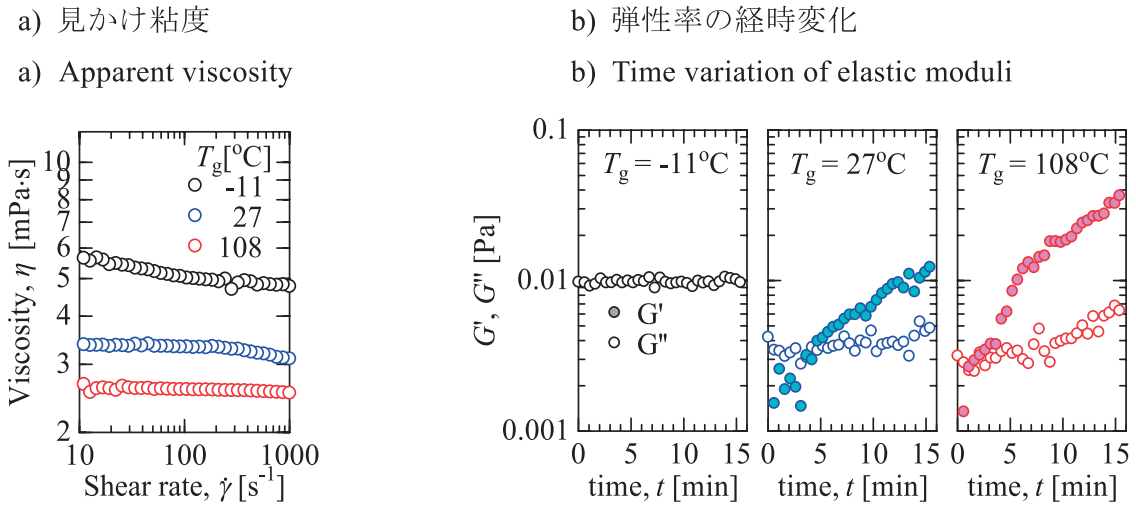

図 3　ラテックス分散液内部構造のレオロジー解析

Fig. 3　Rheological analysis of internal structure of latex dispersions.

れていることがわかった。ところが，十分大きいせん断を印加して凝集構造を破壊した各分散液に，小振幅振動ひずみ（10%, 1 rad/s）を繰り返し印加して弾性率の変化を調べたところ，**図 3b** のように粘度測定結果とは異なる特徴が明らかになった。すなわち，$T_g = -11$°C では損失弾性率が一定で，貯蔵弾性率（0.001 Pa より小さく同図にはプロットされていない）よりも遥かに大きいことから，せん断印加後の凝集状態は変化しないと判断できた。これに対して，$T_g = 27$ および 108°C では貯蔵弾性率が時間とともに大きく増大し，粒子凝集構造が著しく発達することがわかった。従って，T_g が高いラテックス粒子分散液では，僅かなせん断によって凝集構造が破壊されるため，粘度測定だけでは凝集構造の違いが十分理解できなかったと考えられる。

これらの分散液を異なるひずみを印加して塗布し，乾燥中の膜厚と表面温度を計測した[6]。**図 4** に示すように，膜厚はレベリングにより一時的に増加したが，その後は一定勾配で減少し，一定値に収束した。定率乾燥期間を外挿して初期膜厚を，膜厚減少勾配低下開始時として濃縮完了時の膜厚を推算し，濃縮および乾燥終了時の粒子体積分率 ϕ_c, ϕ_f を $\phi(t) = \phi_o\, \delta_o / \delta(t)$ の関係から算出した。

図 5 のように，剛体球分散液（$T_g = 108$°C）では，粒子充填過程に塗布時のひずみの影響は見られず，乾燥後はランダム充填されていた。これは，僅かなひずみ印加により凝集構造が破壊されたためと考えられる。一方，その他の分散液では多くの場合，乾

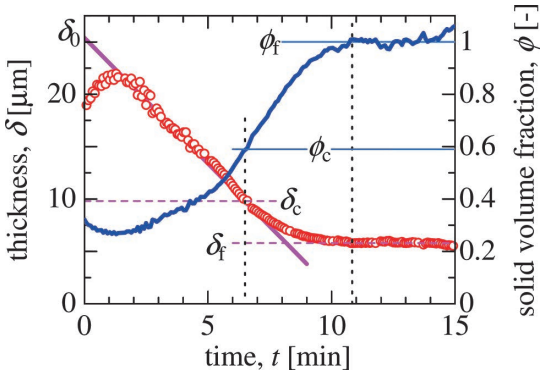

図 4　水性塗料塗膜乾燥過程における膜厚と粒子体積分率の変化

Fig. 4　Variation of film thickness and solid volume fraction of aqueous paint during drying.

燥後に空隙が殆どなく粒子同士が融着することがわかった。但し，$T_g = -11$°C では，ひずみが小さいと大きな凝集構造が残存し，乾燥後にも空隙が残存したと考えられる。また，濃縮終了時の固体体積分率は，印加ひずみが小さければ剛体球分散液と同等で，十分なひずみが印加されるとランダム充填された。加えて，$T_g = -11$°C ではひずみを増大させるほど充填率は増大したが，$T_g = 27$°C では充填率が増大する臨界ひずみが存在することがわかった。これらの結果は，分散粒子凝集構造の破壊のされやすさの違いを反映している。

3.2　ゲル化粒子分散液の塗布膜乾燥過程[7]

凝集性が高い粒子は分散液内部に凝集構造を形成

するが，十分に大きなひずみが印加されるとその構造は破壊される。従って，塗布時に印加されるひずみに応じて乾燥初期状態は異なり，これは乾燥過程や最終的な膜内部構造に影響を及ぼすと考えられる。ここで取り上げるゲル化粘土粒子分散液は，微小ひずみに対して内部構造が破壊されない特徴を有するので，内部構造残存の有無と塗布膜乾燥過程の関係について調べた。

粘土粒子分散液は粒子体積分率とゲル化剤濃度によってその強度および破壊挙動は変化し，印加ひずみを増大させながら弾性率の変化を調べることでその破壊挙動を調べることができる。しかしながら，粘弾性測定と塗布操作でのせん断印加様式は異なるので，レオメーターを用いてせん断速度を指数的かつ連続的に増加させながら，ひずみと応力の関係を調べた。**図 6** より，微小ひずみ域ではひずみと応力が比例関係にある弾性挙動が観察され，さらにひずみを増大させると内部構造破壊に相当する応力が減少する挙動（降伏挙動）が二度観察された。ひずみ 0.1 付近の応力減少は内部構造の再形成を伴う破壊であり，ひずみ 60 でゲル構造は完全に破壊されたと考えられる。そこで，ひずみ 20 および 200 に相当する条件でゲル化粘土粒子分散液を塗布し，粒子凝集構造が保持もしくは破壊された塗布膜を初期条件として，乾燥過程を調査した。

実際の膜厚変化に加えて，重量変化から算出した相当膜厚の変化を**図 7** に示す。相当膜厚とは，重量減少量相当分の膜厚を初期膜厚から差し引いた値で，塗布膜内に空隙が存在しなければ膜厚実測値と一致する。この結果から，空隙を生じるまでの乾燥過程には，初期凝集状態の影響は見られなかった。しかしながら，粒子凝集構造が破壊された場合（ひずみ 200）は，膜厚および相当膜厚はそれぞれ乾燥 40 分および 70 分以降に一定値を示し，この間に塗布膜内に空隙が形成されたと言える。これに対して，凝集構造が保持された場合（ひずみ 20）は，乾燥

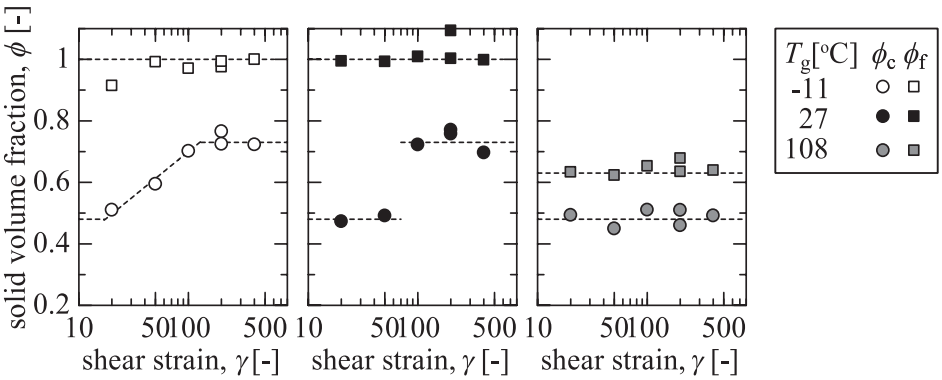

図 5　塗布時のせん断ひずみと乾燥中薄膜の粒子体積分率
Fig. 5　Effect of strain applied in the coating process on the solid volume fraction in the drying process.

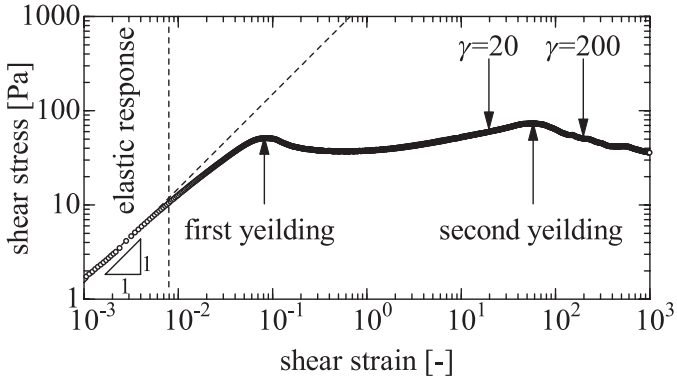

図 6　指数的ひずみ増加に対するせん断応力の変化
Fig. 6　Shear stress response against exponentially increasing shear strain.

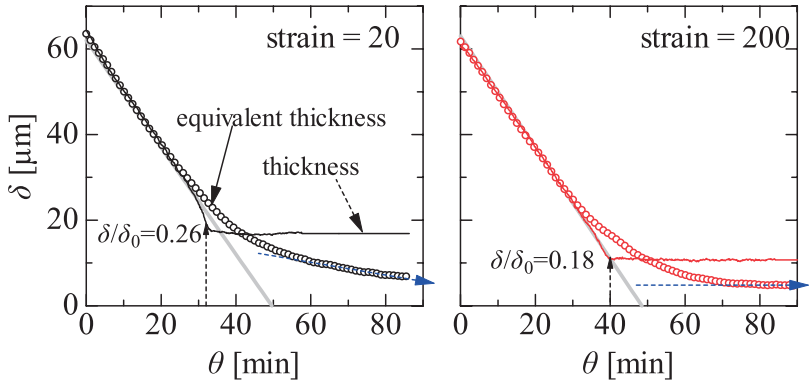

図 7　膜厚変化に対する塗布時印加ひずみの影響
Fig. 7　Effect of shear strain in the coating process on the film shrinking process.

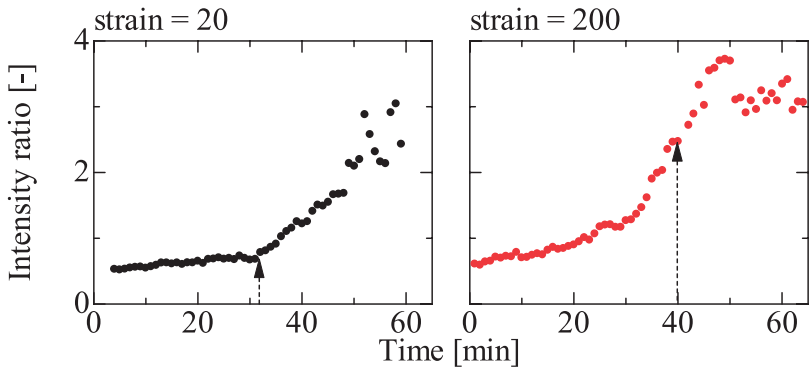

図 8　表面散乱変化に対する塗布時印加ひずみの影響
Fig. 8　Effect of shear strain in the coating process on the variation of surface scattering.

30 分で膜厚は一定になるが，80 分以降も相当膜厚が減少し続けた。このことから，粒子凝集構造が保持されていた場合には，溶媒を多く含んだ状態から空隙を生じ始め，乾燥速度は大きく低下することがわかった。

さらに，粒子充填過程の違いを表面散乱の観点から調査した。塗布膜表面にレーザーを照射し，その散乱光の反射成分と散乱成分の強度比の時間変化を調査した（**図 8**）。この値が低いほど反射成分が強く塗布膜表面は平滑であると解釈できる。したがって，粒子凝集構造が保持されている場合には，膜厚減少期間において表面構造は殆ど変化せず，60 分経過後にも表面構造が変化し続けていることがわかった。これに対して，粒子が分散された場合には，膜厚減少中に表面粗さは増大し，膜厚変化が終了した直後（乾燥 50 分）の時点で表面構造に変化はなくなることがわかった。

これらの結果から，乾燥開始時に粒子凝集構造が保持されている場合には，この構造を保持したまま乾燥は進行し，溶媒を多く含んだ状態から空隙形成と表面粗さの増大が始まり，表層で粒子凝集構造が崩壊することで乾燥を抑制したと考えられる。これに対して，乾燥開始時に粒子が分散されていれば，分散液は濃縮されながら粒子は充填されるので，膜厚減少が終わった時点で粒子はほぼ密充填されており，乾燥後期における構造変化が殆ど見られなかった。

4　おわりに

本稿では，レオロジーおよび膜厚変化を利用して，液中での粒子凝集状態や乾燥中の粒子充填過程を調べる手法について概説した。しかしながら，粒子分散液の塗布乾燥によって様々な製品が作り出されているにも関わらず，粒子分散状態やその後の乾燥工程を定量的に評価する手法は未だ確立されていない。さらに，非常に高い性能が期待される材料であっ

ても，これらのプロセスが経験的に決定されており最適化されていないことで，十分な機能を発現できていないことも少なくない。ここで紹介した評価手法は機器を購入すれば直ぐに理解できる類の方法論ではないが，分散・塗布・乾燥過程を，粒子凝集構造の形成，そのせん断印加および溶媒蒸発に伴う構造変化と捉え直すことがプロセス構築には欠かせない視点である。

References

1) Einstein A., Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen, Annalen der Physik, 324 (1906) 289–306. http://dx.doi.org/10.1002/andp.19063240204
2) Krieger I.M., Dougherty T.J., A mechanism for non—Newtonian flow in suspensions of rigid spheres, Transactions of the Society of Rheology, 3 (1959) 137–152. http://dx.doi.org/10.1122/1.548848
3) Simha R., A treatment of the viscosity of concentrated suspensions, Journal of Applied Physics, 23 (1952) 1020–1024. http://dx.doi.org/10.1063/1.1702338
4) Quemada D., Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation principle, Rheol Acta, 16 (1977) 82–94. https://doi.org/10.1007/BF01516932
5) Komoda Y., Niga K., Suzuki H., Effect of shear strain applied in coating and colloidal stability on the drying process of latex dispersions, Journal of Chemical Engineering of Japan, 48 (2015) 87–93. http://doi.org/10.1252/jcej.14we128
6) Komoda Y., Kimura R., Niga K., Suzuki H., Formation of particle layer within coated slurry characterized by thickness variation, Drying Technology, 29 (2011) 1037–1045. http://dx.doi.org/10.1080/07373937.2010.551284
7) Komoda Y., Kobayashi S., Suzuki H., Hidema R., Effect of shear strain in coating on the particle packing of gelled-clay particle dispersions during drying, Journal of Coatings Technology and Research, 12 (2015) 939–948. https://doi.org/10.1007/s11998-015-9719-7

〈著者紹介〉

菰田　悦之 Yoshiyuki KOMODA

〔経歴〕2001 年，大阪大学大学院基礎工学研究科単位取得退学。同年，博士（工学）。藤沢薬品工業を経て，2004 年に神戸大学工学部着任。2007 年より現職。

〔専門〕粒子分散系のレオロジーと塗膜乾燥。最近は，電池電極スラリーの分散・塗布・乾燥プロセスの研究に取り組んでいる。

〔連絡先〕komoda@kobe-u.ac.jp