

塗布・乾燥プロセスにおけるレオロジー

菰田 悦之

1. はじめに

塗料は、平滑な塗布膜が形成できるだけでなく、塗布・乾燥工程が滞りなくおこなえるように特性が最適化されていなければならない。例えば、粘度が低ければ塗布後に流れ出すし、高過ぎると均一に塗ることができない。高過ぎる粘度は塗布装置の機械的負荷をも増大させる。また、塗料に含まれる粒子を安定に分散させておくためにも塗料の粘度は適切に制御されなければならない。このように塗料の粘度は重要な物性値であり、塗料がどのように流動もしくは変形するかをレオロジーの観点から議論することが工程設計には必要である。

安定な塗布をおこなうために、塗料粘度は工程管理値として有用である。製造現場では図1上段に示すような簡易的な粘度計が用いられている。測定値の単位は様々で、粘度に比例するが対応するせん断速度は明らかではない。一方で、図1下段に示す粘度計では様々な回転速度において、せん断速度とせん断応力の関係が測定され、例えば、粘度のせん断速度依存性が得られる。しかし、各工程の設計や塗料の調製法や組成の検討に際して、このような測定結果が十分に役立っていないかもしれない。本稿では、せん断速度・せん断応力・せん断印加時間・粘度の関係から、塗

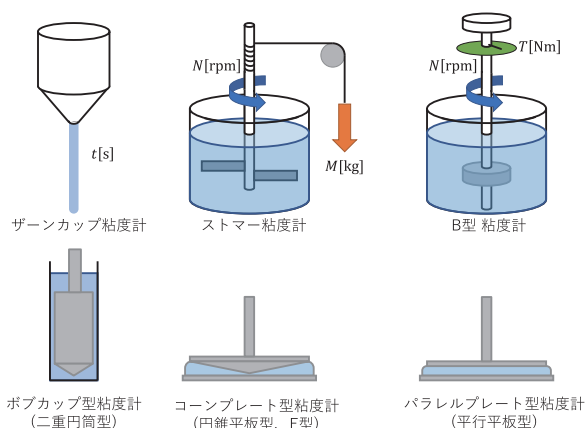


図1 工業的な粘度計と科学・学術的な粘度計



Rheology in Coating and Drying Processes
Yoshiyuki KOMODA (正会員)
2001年 大阪大学 博士(工学)
現在 神戸大学大学院工学研究科応用化学
専攻 准教授
連絡先: 〒657-8501 兵庫県神戸市灘区六甲
台町1-1
E-mail: komoda@kobe-u.ac.jp

2023年10月4日受理

布・乾燥に関係する各工程において注目すべきレオロジー特性について主に概説する。なお、レオロジーの基本的な考え方や用語については、解説記事¹⁾を参照されたい。

2. 塗布を理解する上で重要なレオロジー挙動

塗布・乾燥に関わる各工程では、それぞれに対応するせん断応力・せん断速度・せん断印加時間がある。図2は、様々な工程で印加されるせん断速度を表したものである。低せん断速度が印加される工程では高粘度が求められるが、逆に、高せん断速度が印加される塗布時には低い粘度が望ましい。すなわち、殆どの塗料はその粘度がせん断速度によって変化する非ニュートン流体である。このため、粘度は幅広いせん断速度で測定されるべきである。しかし、図1上段の粘度計で印加されるせん断速度は曖昧で制御できておらず、目的とする工程で印加されるせん断速度と合致していないことも多い。このため、工程の条件設定や塗料の設計や調製には、全工程を通して印加されるせん断速度を包括できるレオメーターの利用が望ましい。

本節では、非ニュートン流体に見られる様々な挙動の中でも、特に塗布工程に関係するレオロジー挙動について解説する。

2.1 擬塑性流動(shear-thinning)

図2に示すせん断速度の増加に伴い粘度が減少する挙動を、擬塑性流動もしくはシアニングと呼ぶ。低せん断速度では極めて粘度が高く固体のように見えたものが、せん断速度の増加と共に粘度が低下し流れ出すので、「塑性」を持つように見えるためそのように呼ばれる。擬塑性は試料内部に形成された構造に起因する。高分子溶液の場合、高分子鎖の絡まり合いに起因して高い粘度を示すが、せん断印加により絡まり合いが解れると粘度は低下する。粒子分散液中で粒子が物理的な可逆的三次元ネットワーク構造を形成する場合、同様に低せん断速度では粘度が高く、せん

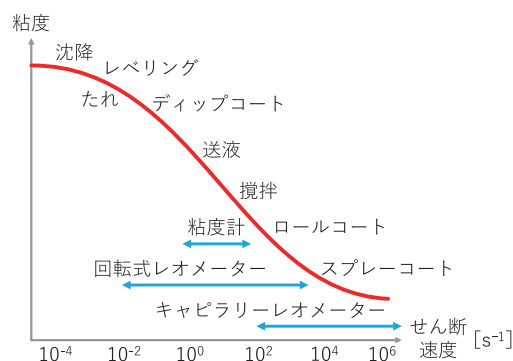


図2 各工程に対応するせん断速度と擬塑性流動

断印加によって構造が破壊されるとその程度に応じて粘度は低下する。これらが塗料で見られる擬塑性の起源である。

このような特徴を示す試料では、図3のようにせん断速度増加時と減少時で粘度が乖離することがある。ヒステリシスや履歴依存性と呼ばれる現象であり、せん断速度増加時には構造が十分に破壊されないまま、せん断速度だけが增大すると粘度は高く推移し、一方で、減少時には十分に構造が回復しないので低い粘度を示すことが多い。このようなせん断履歴依存性は高分子溶液よりも粒子分散液に多く観察される。高分子鎖は（特に低濃度で）分子運動性が高く、せん断速度に応じて速やかに絡み合い構造が変化するが、粒子は総じて運動性が低いためである。例えば、弱い流動下に晒すことでようやく再凝集が進む（せん断凝集）場合もある。

2.2 チクソトロピー (thixotropy)

次に、一定せん断速度下における構造破壊とそれに対応する粘度変化について考える。図4にせん断速度をステップ状に変化させた時の粘度変化の模式図を示す。各ステップにおいて一定せん断速度下で粘度が徐々に減少する挙動はチクソトロピーと呼ばれる。各せん断速度で到達し得る状態にまで内部構造が破壊されると粘度も定常値に到達する。従って、粘度変化から決定される構造破壊に要する時間 t_r に比べて、せん断印加時間 t_s が十分に長いStep1ではせん断速度に応じた定常粘度に達するが、Step2では定常値に至る前にStep3に移行していることが分かる。このように、せん断速度を連続的に変化させる場合や各ステップでのせん断印加時間が短い場合には、各せん断速度に対応する定常粘度が得られない可能性がある点に注意が必要である。

構造破壊に時間を要するのと同様に、構造再形成もある速度で進むと考えられる。その速度や所要時間によっては、そのせん断速度を維持する時間が不足していると粘度は定常値にまで増加しないので、図3のようなヒステリシスを生じる。言い換えれば、各ステップにおいてせん断印加時間が十分に長ければ、せん断履歴依存性が見られずに、そのせん断速度に対応する1つの粘度が得られるはずである。しかしながら、実際には、せん断印加時間を十分長くしてもせん断履歴依存性は解消できないことも多い。

2.3 降伏応力

一定せん断速度下では、せん断速度×せん断時間で与えられるせん断ひずみは直線的に増大する。このせん断ひずみと試料に生じるせん断応力の関係（ひずみ・応力曲線）の一例を図5に示す。ニュートン流体は、せん断を印加すると直ちにせん断速度に対応したせん断応力に到達する。これに対して、懸濁粒子が物理的な三次元ネットワーク構造を

形成していると、せん断印加直後はひずみに比例して応力が増大する弾性応答が見られる。ある応力に到達すると、ひずみは増加するものの応力は急激に緩やかになり（減少することもある）、最終的に一定値に到達する。この時、弾性応答から逸脱し始めた時の応力を「降伏応力」、その時のせん断ひずみを「降伏ひずみ」と呼ぶ。すなわち、降伏応力はネットワーク構造の強度に相当する。

実際の試料では、ひずみ印加直後に直線的な応力変化が見られない、2回以上の応力極大値が見られる、といったことも多い。内部構造が徐々に破壊される場合や高次凝集構造が段階的に破壊される場合などがこれに相当する。

3. 塗布関連操作と注目すべきレオロジー特性

塗料のレオロジーは、塗布後のたれ・レベリング・表面平滑性・膜厚などの膜性状のみならず、送液・塗布時の流動抵抗、塗料中における懸濁物の沈降性や分散安定性など多くの挙動と密接に関係する。ここでは、塗布に関係する様々な工程において求められる要件やレオロジーが関係する現象について概説する。

3.1 塗料の調製

塗料調製時には、分散媒の粘度制御が重要である。粘度が低ければ、粒子表面は濡れやすいが、粒子を分散するために投入されたエネルギーは乱流エネルギーとして失われる。すなわち、粒子添加時に分散媒粘度は低く、粒子分散時には増粘剤を添加することが望ましい。そして、最終的な分散媒粘度が十分に高ければ、粒子沈降が抑制され、塗料の安定性は向上する。逆に、粘度が低いままでは、粗大粒子や微小粒子の凝集物が沈降し、塗料は相分離する。一方で、増粘剤の過剰添加や粒子の過度な高濃度化により、塗料粘度が高くなり過ぎると、塗布が困難になる。

ここで、分散液粘度に与える分散媒粘度・粒子濃度の影響について考える。粒子分散液にせん断変形を与えると、粒子は流れを乱し、分散媒のみよりもせん断応力を増大させ、分散液の粘度は分散媒よりも高くなる。分散液と分散媒の粘度比は相対粘度と呼ばれ、粒子体積分率 ϕ の関数で表される。粒子間相互作用が無視できる希薄系の相対粘度 η_r はEinsteinの式で表せる²⁾。粒子濃度が高い場合には、粒子体積分率の高次項が追加された式(2)、粒子体積分率と最密充填率(体積分率 ϕ_m)の比を用いた式(3)、などが知られている³⁻⁶⁾。

$$\eta_r = \frac{\eta(\text{分散液粘度})}{\eta_s(\text{分散媒粘度})} = 1 + 2.5\phi \quad (\text{Einstein}) \quad (1)$$

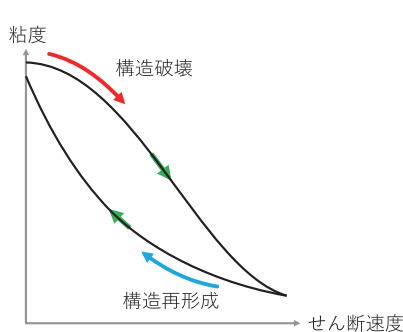


図3 フローカーブのヒステリシス

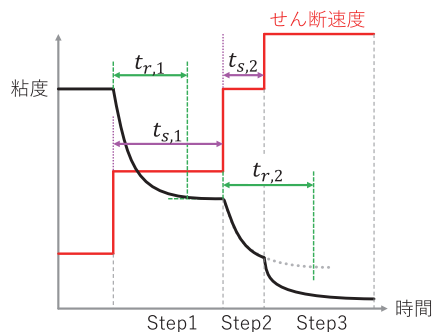


図4 ステップ状せん断速度変化と対応する粘度変化

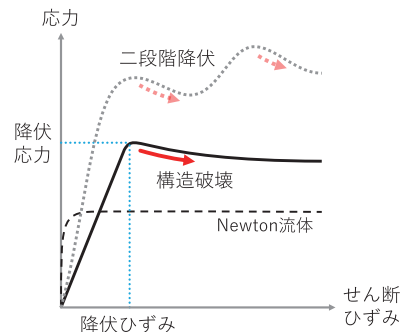


図5 様々な流体のひずみ・応力曲線

$$\eta_r = 1 + 2.5\phi + A\phi^2 + B\exp(\phi) \quad (\text{Thomas}) \quad (2)$$

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2.5\phi_m} \quad (\text{Krieger} - \text{Dougherty}) \quad (3)$$

分散媒が非ニュートン流体でも、粒子間相互作用が無視できる限り、分散液粘度は分散媒粘度×相対粘度で算出できる。更に高い粒子濃度では空間的な制約から粒子同士が連結構造を形成することがある。また、粒子間引力が強く作用すると、低濃度でも粒子が物理的なネットワーク構造を形成する。粒子がこのような疎な凝集構造を形成すると最密充填率 ϕ_m は減少し、 ϕ/ϕ_m が増大することで相対粘度は増大する。せん断を印加するとネットワーク構造が破壊され、 ϕ_m は増大し粘度は低下する。すなわち、分散媒がニュートン流体でも、分散液は擬塑性流動を示す。高せん断速度においてネットワーク構造が完全に破壊されれば、粒子間相互作用が無視できる場合と同様に分散液粘度が推算できる。

3.2 塗料の安定性

完成した塗料中では、粒子沈降（それに伴う沈殿相の形成）や粒子ネットワーク構造の過剰発達が課題となる。粘度の高い分散媒は、粒子沈降は抑制できるが、塗布性が低下する。沈降時の粒子周りに作用するせん断速度は極めて小さいのに対して、塗布時に印加されるせん断速度は非常に大きい（図2）。そこで、塗料中で可逆的な粒子の物理的ネットワーク構造を形成させ、静置時の塗料は固体的でありながら、塗布時に作用する力で直ちに構造が破壊されて低粘度化する擬塑性流動が求められる。そして、降伏応力は、粒子に作用する重力に抗いつつ、塗布装置で作用するせん断応力よりも小さくしなければならない。

粒子濃度の増大や粒子の微小化によって粒子間距離が狭くなる。すると、静置下であっても熱揺らぎによって粒子同士が衝突し、ネットワーク構造が過剰に発達する。最終的には塗料が固化することが考えられ、再分散・送液・塗布操作に支障をきたすことが考えられる。粘度測定では構造の発達過程を適切に評価することは困難であり、本稿では詳しく説明しないが粘弾性測定が望ましい。

3.3 塗料の送液

その後、塗料は配管内を通過して塗布装置まで輸送される。この配管内流動にも塗料のレオロジー特性は大きな影響を及ぼす。円管内にニュートン流体を流す場合、せん断応力は壁面で最大、中央でゼロになり、円管内の速度分布は放物線になる（図6）。非ニュートン流体でも降伏応力が

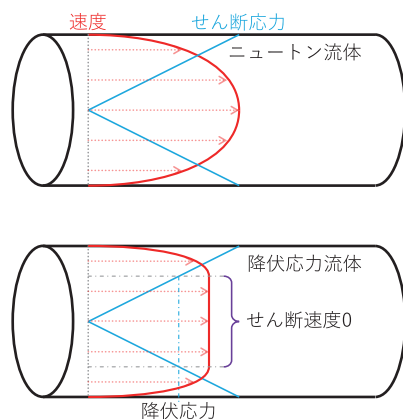


図6 配管内速度分布とレオロジー特性

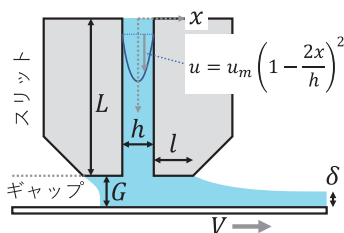


図7 スロットダイコーターの寸法

ゼロであれば放物線に近い速度分布が形成されるが、降伏応力が発現すると速度分布は大きく変化する。

円管内中央付近では流体に作用するせん断応力は小さく、降伏応力以下であればせん断速度はゼロになる。これは、半径方向に速度は変化しないことを意味し、中央部は流体が固体的な塊として流れる。一方で、壁面近傍では高いせん断応力によって構造は著しく破壊されて粘度が低下する。このように、降伏応力を有する流体はあたかも壁面付近で滑りを生じたように流れ、多くの流体が固体状のまま排出される可能性がある。

3.4 塗布装置内の流動

塗布装置として、スロットダイコーター（図7）を考える。ダイヘッドの中のスリットから流出した塗料は、ヘッド・基材間のギャップにビードと呼ばれる液膜を形成し、基材に塗り付けられる。ビード形状が安定な塗布操作には重要であり、粘性力と界面張力の比（キャピラリー数）と塗布層厚みと塗布ギャップの比（ δ/G ）で、最適な塗布条件は議論される⁷⁾。

塗料が降伏応力を持つ場合、スリット内の流動に対しては配管と同様の問題を生じることが分かる。すなわち、スリット中央部から流出する塗料にはせん断が印加されずにネットワーク構造が残存し、壁面付近の塗料は高いせん断を受けて著しく粘度が低くなる。

更に、塗布操作は、短時間しかせん断が印加されず、図4で示したステップ状せん断印加工程と言える。図7に示したダイ寸法から、塗料がニュートン流体である場合、スリットおよびギャップにおけるせん断速度およびせん断印加時間は表1で与えられる。スリット内ではせん断速度分布があるので流速による重み付け平均値を、せん断印加時間はスリット内の滞留時間を示した。

塗布層厚み δ ・スリット幅 h ：100 μm 、スリット長さ L ：10 mm、リップ長さ l ：1 mm、塗布速度 V ：100 mm/s（6 m/min）とすると、せん断速度はいずれも 10^3 s^{-1} オーダーで図2に対応するが、せん断印加時間は 10^{-2} s と極めて短い。スリットやギャップよりも、実際にはダイヘッドへの送液中のせん断による粘度低下の影響が大きいと考えられる。また、降伏応力を有する流体が固体的なままスリットに供給され、壁面せん断応力が降伏応力に満たないと、スリットを閉塞する。

3.5 たれとレベリング

塗布により基材上に形成された液膜に重力が作用すると、「たれ」が生じる（図8a）。せん断速度は、液膜表面ではゼロ、基材表面で最大になる。液膜に働くせん断応力は式(4)で表され、液膜が厚いほど傾斜角が大きいほど大きく、そのせん断応力と粘度に応じて塗料は流れる。低せん断速度で粘度が高ければ「たれ」は抑制できる。加えて、塗料がこれ以上の降伏応力を有していれば、たれは生じない。

塗布直後に形成される凹凸のある表面形状が表面積を減

表1 スロットダイコーターのせん断条件

	せん断速度	せん断印加時間
スリット	$9V\delta/4h^2$	$hL/V\delta$
ギャップ	V/G	l/V

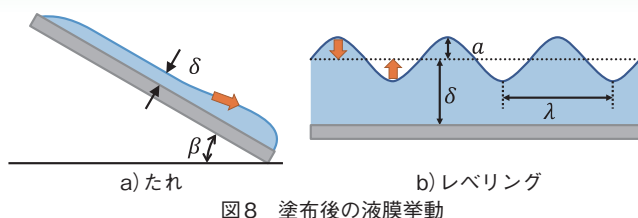


図8 塗布後の液膜挙動

らすように界面張力によって均される現象はレベリングと呼ばれる(図8b)。液膜の凹凸の深さ a の時間変化およびレベリングが生じるための応力は式(5)(6)で表される⁸⁾。これから、レベリングは時間に対して指数的に解消され、その速度は表面張力 γ に比例し、粘度 μ に反比例する。塗料の粘度が低いほど表面凹凸は解消されやすい。なお、塗料が最大応力よりも大きな降伏応力を有していればレベリングは生じない。

$$\sigma_{\max} = \rho g \delta (\sin \beta) \quad (\rho: \text{試料密度}) \quad (4)$$

$$\frac{da}{dt} = \left\{ -\frac{16\pi^4 \delta^3 \gamma t}{3\lambda^4 \mu} \right\} \quad (5)$$

$$\sigma_{\max} = 8\pi^3 \gamma a \delta / \lambda^3 \quad (6)$$

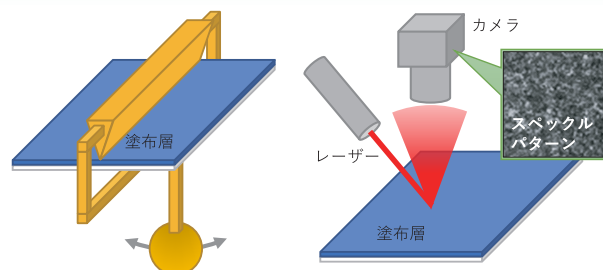
このように塗布後の液膜の挙動には、低せん断速度における粘度が影響を及ぼすが、たとえ塗料が擬塑性性を有していたとしても、内部構造が速やかに回復せず粘度が低いままではこれらの課題は解決できない。ステップ状にせん断速度を減少させた時の粘度回復挙動が有用な情報となり得る。但し、粘度測定にはせん断印加が必要であり、完全な静置下での粘度回復とは現象が異なる点に注意が必要である。

4. 乾燥操作におけるレオロジー特性の利用と計測

塗布層を乾燥させると、塗料は表面から濃縮される。乾燥速度が拡散速度より十分に遅ければ、塗料は均一に濃縮されるが、多くの場合は表面に濃縮層が形成される。乾燥速度がとて速くなると分厚く濃厚な濃縮相が溶媒蒸発を阻害する。このため、塗布層内で厚み方向のレオロジー分布が測定できれば、膜収縮や不均質化のメカニズム理解の一助となる。しかし、一般的な粘度計では応力を計測するための治具が試料に接しているため、乾燥を阻害する。

乾燥を阻害せずに濃縮に伴う塗布層のレオロジー変化を剛体振動の減衰過程から調べる方法がある(図9a)。塗布層に突き刺された楔に振り子がぶら下げられ、濃縮が進むと支点における抵抗が増大して振動が徐々に減衰する。塗布層のレオロジー変化に対応してはいるが、その結果の物理的な意味は曖昧で、もちろん深さ方向の情報を得られない。

非接触で評価する手法として、マイクロレオロジーの利用が考えられる。マイクロレオロジーとは、試料に添加したプローブ粒子の運動から、プローブ粒子周りのレオロジー特性を計測する手法である。磁場などを利用してプローブ粒子に応力を作用させる「アクティブマイクロレオロジー」⁹⁾、プローブ粒子のブラウン運動を計測する「パッシブマイクロレオロジー」に分類される。塗料は不透明で微細粒子を含むことが多いので、図9bのような装置構成でパッシブマイクロレオロジー測定が可能である¹⁰⁾。塗布



a) 剛体振り子型物性試験装置 b) スペckルを利用したマイクロレオロジー測定

図9 乾燥中の塗布層を対象としたレオロジー測定

層に対してレーザーを照射すると、塗布膜表面や懸濁粒子により反射した光同士が干渉し、多数の輝点を含むspeckle patternが観察される。塗布層の粘度が低ければ粒子は激しく運動し、speckle patternも激しく変動する。この観察像を解析することでレオロジー特性の変化が調べられている。レーザーは塗布層内部にまで進入できないので、深さ方向の情報はやはり得られない。

5. おわりに

塗布操作は、塗料の調製・貯蔵から送液・塗布そして、液膜の安定性までを含む多様な工程から構成される。本稿では、各工程におけるレオロジーが関係する課題と解決するための方策について述べた。レオロジー挙動の中でも、一定せん断速度下での粘度の経時変化(チクソトロピー)、せん断速度増加に伴う粘度低下(擬塑性流動)、そして、塗料内部における粒子の三次元ネットワーク構造の形成と破壊(降伏現象)は、各工程を理解する上で重要なレオロジー特性である。塗布層内で形成される構造は、乾燥工程の初期条件となるので、乾燥中の構造変化の理解には欠かせない情報である。但し、市販の粘度計を用いて乾燥中のレオロジー変化を計測することは困難であり、代替の方法としてマイクロレオロジー測定を紹介した。レオロジー特性の時空間分布計測には更なる技術革新が必要である。

また、本稿ではせん断速度もしくはせん断応力を与え続けることで得られるレオロジー挙動を中心に議論した。ところが、この手法でせん断印加後の構造回復を調べるには、僅かながらせん断を印加し続ける必要がある。すなわち、降伏応力が回復する様を厳密には調べられない。このような課題には、微小振動ひずみを印加し、振動する応力を計測する動的粘弾性測定が有効である。その測定原理や塗料の内部構造理解の事例紹介については、拙稿¹¹⁾を参考にしたい。

参考文献

- 1) 増淵雄一：化学工学, **83** (8), 2-5 (2019), <https://www.scej.org/docs/publication/journal/backnumber/8308-open-article.pdf>
- 2) Einstein, A.: *Ann. Phys.*, **19**, 289-306 (1906)
- 3) Thomas, D. G.: *J. Colloid Sci.*, **20** (3), 267-277, (1965)
- 4) Krieger, I. M. and T. J. Dougherty: *Trans. Soc. Rheol.*, **3** (1), 137-152 (1959)
- 5) Simha, R.: *J. Appl. Phys.*, **23** (9), 1020-1024 (1952)
- 6) Quemada, D.: *Rheol. Acta*, **16** (1), 82-94 (1977)
- 7) Ding, X. et al.: *AIChE J.*, **62** (7), 2508-2524 (2016)
- 8) Orchard, S. E.: *Appl. Sci. Res. A*, **11**, 451-464 (1962)
- 9) Komoda, Y. et al.: *Langmuir*, **30** (18), 5230-5237 (2014)
- 10) Amalvy, J. I. et al.: *Prog. Org. Coat.*, **42** (1-2), 89-99 (2001)
- 11) 孤田悦之(分担執筆)：塗布・乾燥技術の基礎とものづくり-新素材の利用と次世代デバイスへの展開-, 3章, 最近の化学工学講習会68, 化学工学会 関東支部 (2020)