

塗膜上のシワ形成のシミュレーション

理学専攻・情報科学コース 1740649 大町 麗奈

1 はじめに

生乾きの塗料に重ね塗りをすると不都合なシワが生じることがある。例として身近な塗料の一つであるマニキュアを用いて行われるネイルが挙げられる。爪にカラーを塗り終えた数時間後にトップコートを重ね塗るとシワになってしまうことがあり [1]、こうした場合は最初からやり直しになる。一般的な塗料が完全に乾ききるには1日以上必要だと言われており、例における失敗の原因の一つは最初に塗ったカラーが完全に乾ききっていない状態で重ね塗りをしてしまったことであると考えられる。この現象はネイル以外にも塗装や油絵など様々な分野で失敗の原因となっており、このシワが生じる条件やどういふシワが出来るのかを理解できたら有益だと考えた。実験で調べるには実験環境などに限界があり、本研究ではシミュレーションによって解明を目指した。

2 先行研究

生乾きのペンキに溶剤を滴下しシワを発生させた実験がある [2]。この実験は基板にペンキを塗り、恒温機に入れて数時間乾燥させ生乾き状態にし、そこに溶剤であるキシレンを滴下することで図1のようにシワを発生させている。高分子を成分に持つ塗料が乾燥する際、高分子と高分子の間に架橋と呼ばれる強い化学結合が形成される。十分乾かした後つまり最初に塗った塗料が架橋で十分に固まりきった後であれば重ね塗りをしても重ね塗った塗料は最初の塗料に干渉せずシワは生じない。しかし、乾燥が不十分つまり生乾き状態に重ね塗りをすると、重ね塗った部分が最初に塗った塗料に染み込み膨張するためシワが生じる。図1はシワ形成の時間発展をアルファベット昇順にまとめたもので、滴下した部分の直径は1cm程度である。滴下から(c)までは6分程度、(c)から(f)までは30秒程度の時間がかかっており、このシワ形成は急激に成長する現象であることが分かる。

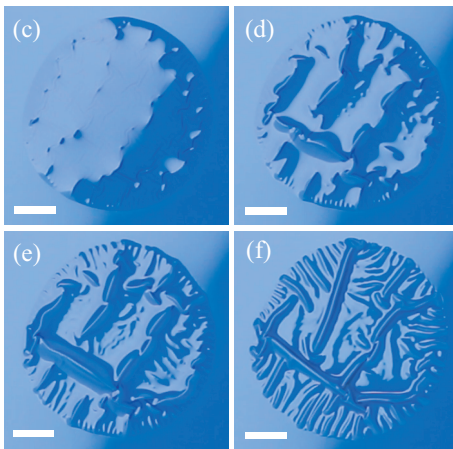


図1: シワの時間発展をまとめた図 [2]。スケールバーは3.0mm。

3 モデル

塗料を図2のように基板上に厚み h で塗られた弾性塗膜とみなしたモデルを用いる [2]。このモデルは文献 [3] を参考にしている。

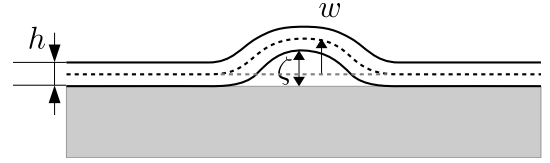


図2: 断面図

塗膜面を x_1 - x_2 平面、厚み方向を x_3 軸とする。この系のエネルギー F_{tot} は膜の弾性エネルギー f_{film} と界面の接着エネルギー f_{int} の和であらわせる。

$$F_{\text{tot}} = \iint (f_{\text{film}} + f_{\text{int}}) dx_1 dx_2 \quad (1)$$

平衡状態での形状は F_{tot} の変分が0という条件から求めることができ、塗膜の x_3 方向の変位 w は時間依存 Ginzburg-Landau 方程式を解くことで計算できる。

$$\frac{\partial w}{\partial t} = -\eta \frac{\delta F_{\text{tot}}}{\delta w}, \quad (2)$$

ここで η は特徴的な時間を表している。 f_{film} をカルマンの板理論で、 f_{int} を cohesive zone model モデルで記述し、長さは h 、時間は $h/(\mu\eta)$ 、 γ_n は $h\mu$ によって無次元化してまとめると

$$\frac{\partial w}{\partial t} = -\frac{1}{6(1-\nu)} \nabla^2 \nabla^2 w + \frac{\partial N_\beta}{\partial x_\beta} - T_n \quad (3a)$$

$$N_\beta = \frac{2}{1-\nu} [(1-\nu)e_{\alpha\beta} + \nu e_{\gamma\gamma}\delta_{\alpha\beta}] \frac{\partial w}{\partial x_\alpha} \quad (3b)$$

$$e_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial x_\alpha} \right) + \frac{1}{2} \frac{\partial w}{\partial x_\alpha} \frac{\partial w}{\partial x_\beta} - \varepsilon_0 \delta_{\alpha\beta} \quad (3c)$$

$$T_n(\zeta) = \begin{cases} \Gamma_n \zeta \exp(-\frac{\zeta}{\delta_n}) & \zeta > 0 \\ \Gamma'_n \zeta \exp(-\frac{\zeta}{\delta_n}) & \zeta \leq 0 \end{cases} \quad (3d)$$

$$\Gamma_n \equiv \frac{\gamma_n}{\delta_n^2} \quad (3e)$$

を得られる。ここで ν はポアソン比、 μ はせん断弾性係数、 u_α は膜の面内方向の変位、 ε_0 は内部応力による歪み (eigen strain) を表している。ギリシア文字の添え字は面内方向の x_1 軸、 x_2 軸に対応している。 ζ は膜と基板の距離、 T_n は表面力、 δ_n は ζ の特徴的な長さ、 γ_n は界面法線方向の toughness を表している。塗膜の厚みが一定かつ一定だと仮定すると $\zeta = w$ である。 $T_n(\zeta)$ は計算時に $\zeta \leq 0$ の領域が出来ることを防ぐため $\Gamma'_n \gg \Gamma_n$ とした場合分けしている。

4 シミュレーション結果と理論との一致

前節のモデルを元にシミュレーションを行うと図3のような結果を得られる。図4はそれぞれシワの振幅

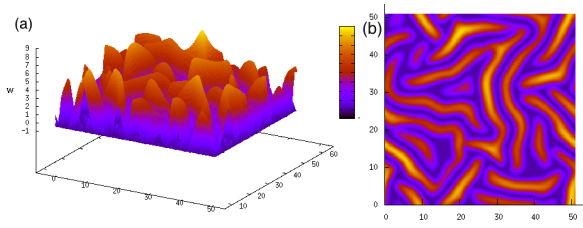


図 3: w のスナップショットの一例。(a) 斜め方向から見た図。(b) 上から見た図。

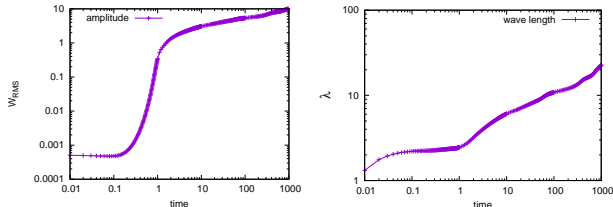


図 4: (左) 振幅の時間発展、(右) 波長の時間発展。

と波長の時間発展をプロットしたものである。

シミュレーションが理論と一致するものであることを確かめるため、横軸を Γ_n 、縦軸を ε_0 、 $\delta_n = 0.5$ (固定)、 $\nu = 0.3$ (固定) にして相図を作成した (図 5)。図 5 内の theory は線形安定性解析から求められる境界線で、theory より上ではシワが生じる、theory より下ではシワが生じないことを意味している。wrinkle と flat はどちらもシミュレーション結果で、それぞれシワが生じた時とシワが生じなかった時を表している。wrinkle と flat の境界が線形安定性解析から推測される境界とほぼ一致することを確認できた。

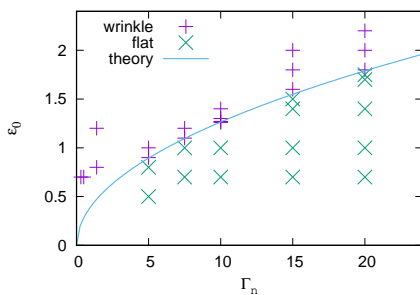


図 5: 横軸 Γ_n 、縦軸 ε_0 の相図 [2]。

5 実験との一致

シミュレーション結果が実験と一致するかを調べるため、シミュレーションと実験で横軸と縦軸がそれぞれ同じ量に対応するグラフを作成し比較した (図 6)。実験は福岡工業大学の下川倫子先生による [2]。シミュレーション結果が実験結果とほぼ一致するものであることが確認できた。

6 モデルの改良と境界条件

図 4 を見るとシミュレーションではシワが成長し続けていることが分かる。しかし、実際の現象ではシワの成長は止まるので、シミュレーションでもシワの成長を抑制したいと考えた。ここで内部応力による歪み ε_0 に注目した。シミュレーションで ε_0 は固定されてい

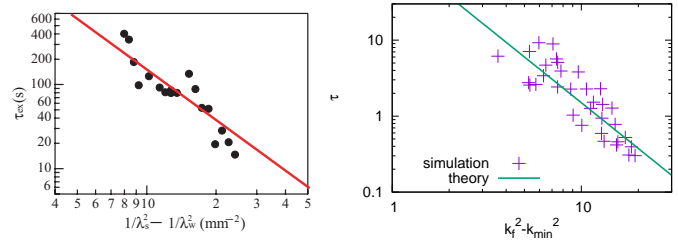


図 6: (左図) 実験、(右図) シミュレーション [2]。

るが、実験では塗料中の溶剤が揮発するのに伴い ε_0 が減少していくのではないかと考えられた。そこでプログラムを書き換えシミュレーションでも ε_0 を時間経過に伴い減少させた。その結果図 7 を得られ、図 4 に比べてシワの成長を抑えられていることを確認できた。

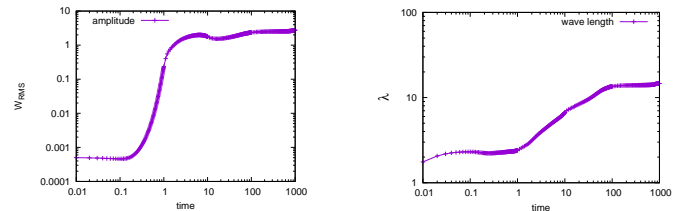


図 7: (左) 改良後の振幅、(右) 改良後の波長。

これまでのシミュレーションは周期境界条件で行ってきたが、境界条件を固定端に変更したシミュレーションも行った。図 8 は正方形と長方形でシミュレーションした結果の一例である。シミュレーションで生じるシワは長辺に沿って成長しやすいことが分かった。

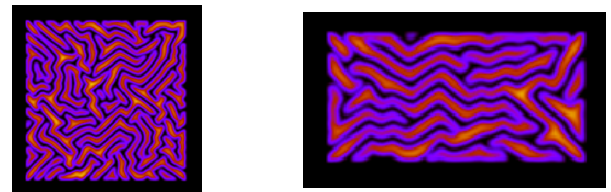


図 8: (左) 正方形、(右) 長方形。

7 まとめ

塗料を重ね塗りした時に生じるシワのシミュレーションを系全体のエネルギーを考えたモデルを用いて行った。このモデルを用いたシミュレーションは理論及び実験と一致することを確認できた。その後シワの成長を抑制できるようモデルを改良した。境界条件を変更してシミュレーションすることで、シワが生じる方向は形状によるのではないかと推測をたてられたので実際の現象と比較していくことが今後の課題である。

参考文献

- [1] 牛島麗夏, 塗料のパターン形成, お茶の水女子大学修士論文 (未公開), 2016.
- [2] M. Shimokawa, H. Yoshida, T. Komatsu, R. Omachi, K. Kudo, Gels **4**, 41, (2018).
- [3] Rui Huang, Se Hyuk Im, Phys. Rev. E **74**, 026214, (2006).