

塗料のパターン形成

理学専攻・情報科学コース 牛嶋麗夏

1 はじめに

塗料が乾燥する際には均一に塗ったつもりでも、塗料自体の性質や塗布する基板の材質によって不均一性が見られることがある。不均一性の原因を理解し塗料を塗る最適な条件を見つけることを目的に、本研究では塗料の一種であるマニキュアの乾燥過程で表面に生じた模様を注目しシミュレーションを行う。

2 実験と観察

マニキュアが乾燥する様子を観察するためプラスチック（ポリスチレン）の基板とガラスの基板を用意しそれぞれにマニキュアの液滴を落とした。そして、それぞれの基板の上のマニキュア表面の様子を塗った直後と2日間乾燥させた後に観察した。

プラスチック基板の上のマニキュア表面には乾燥後に図1aのようなシワのような模様を確認した。しかしガラス基板の上のマニキュアには塗った直後と乾燥後にそのような変化は見られなかった（図1b）。

乾燥後のマニキュア表面に基板によって違いが見られた原因は2つ考えられる。一つは気体の透過率の違いである。もう一つは液体に対する濡れやすさの違いである。一般的にプラスチックはガラスに比べて気体の透過率が非常に大きいことが知られている。気体の透過率の違いがシワに与える影響を確認するため、プラスチック（ポリスチレン）の下にガラスを貼り合わせ乾燥過程を観察する実験を行った。この場合も乾燥後のマニキュア表面にシワのような模様が見られた。このことから基板の違いによる濡れ性の違いが乾燥後の表面に違いが見られた原因であると考え、マニキュアの乾燥過程での表面の模様をシミュレーションするためのモデルを考える。

3 モデル

高分子の乾燥シミュレーションの文献 [1] を参考にして次のようなモデルを考える。

$$\frac{\partial h}{\partial t} + Ca^{-1} \nabla \cdot (hv) = -J \quad (1)$$

$$\frac{\partial(\phi h)}{\partial t} + Ca^{-1} \nabla \cdot (\phi hv) = Pe^{-1} \nabla \cdot (h \nabla \phi) \quad (2)$$

数式 (1), (2) はそれぞれ溶液の体積に関する式、高分子の体積に関する式である。ここで v は基板に平行な

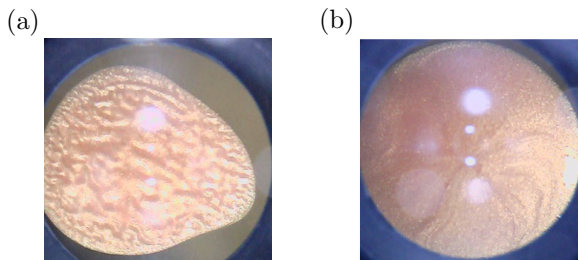


図 1: 乾燥後のマニキュア表面の様子。(a) プラスチック基板の場合 (b) ガラス基板の場合

溶液の流れの速さ, h は基板から溶液表面の高さを表している。また ϕ は高分子の体積分率, J は蒸発率, Ca , Pe はそれぞれ Capillary number, Péclet number を意味する。 v は潤滑近似 (lubrication approximation) を用いて次の様に書くことが出来る。

$$v = \frac{h^2 \gamma}{3\eta} \nabla \nabla^2 h$$

γ は表面張力で, η は ϕ に依存する溶液のシア-粘性であり,

$$\eta(\phi) = \eta_0 \left[1 - \frac{\phi}{\phi_g} \right]^{-4}$$

と書き表せる。ここで η_0 は溶媒のみのときの粘性であり, ϕ_g はゲル化したときの体積分率である。また蒸発率 J については文献 [2] を参考にして次のように定義する。

$$J = \begin{cases} 1 + \kappa p & (\phi < \phi_g) \\ 0 & (\phi \geq \phi_g) \end{cases}$$

ここで κ は比例定数, p は膜にかかる圧力を表している。マニキュアは蒸発の過程で液滴表面に膜が出来るため、その膜にかかる圧力を加味して蒸発を考える必要がある。圧力 p は近似的に

$$p = \nabla^4 h + \Gamma \nabla^2 h$$

で与える。 Γ は張力のパラメータである。

4 シミュレーション

前節の数値モデルを元に高分子溶液の液滴が蒸発する過程のシミュレーションを行った。また第2節でも述べたように実験でプラスチック基板とガラス基板の上の塗料表面に乾燥後に違いが見られたのは、基板の濡れ性による違いだと考える。濡れ性は基板と液滴の接触角により定量的に評価することが出来る。接触角は以下のヤングの法則により3つの界面張力のバランスで決まる [3]。

$$\gamma \cos \theta = \gamma_{SO} - \gamma_{SL}$$

ここで θ は液滴と基板の接触角を表す。また γ_{SO} は固体と気体の界面張力, γ_{SL} は固体と液体の表面張力をそれぞれ表している。前節でのモデルは無次元化されており、キャピラリー数は

$$Ca = \frac{\eta_0 J_0}{\gamma}$$

で与えられる。以上のことから濡れ性の違いによるシワへの影響を調べるため表面張力に關係するキャピラリー数を変更してシミュレーションを行った結果を示す。

図2のシミュレーション結果は、乾燥後の液滴表面の結果を表している。キャピラリー数を変更した結果、蒸発が終わった後も液滴表面がなめらかな場合 (図2a)

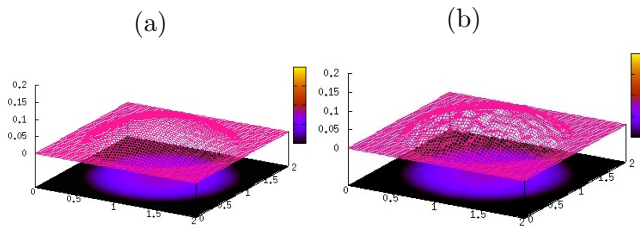


図 2: 液滴表面のシミュレーション結果。(a) $Ca=0.01$, (b) $Ca=5.0$.

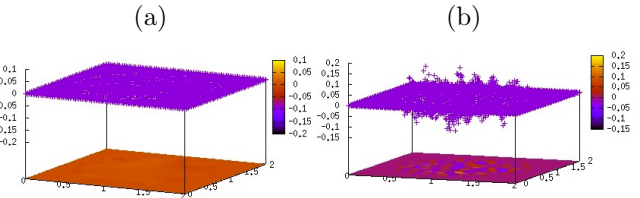


図 3: 相対差分 $s(r)$ 。(a) $Ca=0.01$, (b) $Ca=5.0$.

とシワが出来た場合 (図 2b) が観察された。図 2 からキャピラリー数が大きいときシワが出来ていることが分かる。

結果をより定量的に判断するために、 $\kappa = 0$ の場合 (このとき乾燥後の液滴表面はなめらかである) とそれぞれの場合を比較して相対差分 $s(r)$ をとった。相対差分 $s(r)$ は

$$s(r) = \frac{h(r) - h_0(r)}{h_0^{max}}$$

で定義する。ここで $h(r)$ は乾燥後の基板から液滴表面までの高さ、 $h_0(r)$ は $\kappa = 0$ の場合の基板から液滴表面までの高さを、 h_0^{max} は $h_0(r)$ の最大値をそれぞれ表している。

図 3a から分かるようにキャピラリー数が小さい ($Ca=0.01$) のときは $\kappa = 0$ の場合と比較してもほとんど差分がない。しかしキャピラリー数が大きい時 ($Ca=5.0$) は $\kappa = 0$ の場合と比べて差分が大きく出ている (図 3b)。この結果からもキャピラリー数はシワに影響を与えていると考えられる。

5 シワの波長

前節で求めたシワの情報をもとにシワを定量的に評価するためにシワの平均波長を以下のようにして求める。まず相対差分 $s(r)$ のフーリエ変換

$$\hat{s}(\mathbf{k}) = \int e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} s(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

からパワースペクトル

$$P(\mathbf{k}) = |\hat{s}(\mathbf{k})|^2$$

を求める。この $P(\mathbf{k})$ の方位角平均を $P(k)$ とすると、平均の波数は

$$k^* = \frac{\int_0^\infty dk k P(k)}{\int_0^\infty dk P(k)}$$

であり、これを用いて平均波長を以下のように定義する。

$$\lambda = \frac{2\pi}{k^*}$$

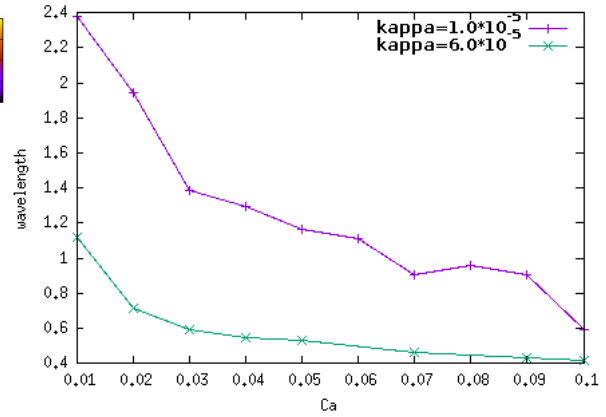


図 4: キャピラリー数と波長の関係

キャピラリー数を変更してシワの波長との関係を調べた結果が図 4 である。液滴表面上にシワが出来ていないときはシワの波長は液滴と同程度であり、反対に液滴表面上に細かいシワが出来ていればシワの波長は短くなる。このことをふまえて図 4 を見ると、 κ (膜にかかる圧力の比例定数) の大小にかかわらずキャピラリー数が小さい場合はシワの波長が長くキャピラリー数が小さくなると短くなっている。これは第 4 節で確認した結果と一致する。

6 まとめ

シミュレーション結果からキャピラリー数の大小がシワに影響を与えていることが明らかになった。モデルから分かるようにキャピラリー数が小さい時には移流の効果が大きくなる。またキャピラリー数が小さい時はシワが出来にくいことから、移流の効果が大きくなるとシワの発生が阻害されるためシワが出来にくいということが分かる。

実験の結果とヤングの法則により濡れ性と表面張力が関係していることから、表面張力がシワに影響を及ぼすと考えられる。蒸発率には膜にかかる圧力

$$p = \nabla^4 h + \Gamma \nabla^2 h$$

が含まれているが、この項には表面張力に対応するパラメータ Γ が含まれている。よってこの Γ がシワに及ぼす影響をキャピラリー数や κ と同様に確認するのが今後の課題である。

参考文献

- [1] M. Kobayashi, M. Makino, T. Okuzono, and M. Doi, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 044802 (2010)
- [2] M. J. Blount, M. J. Miksis, and S. H. Davis, Phys. Rev. E **85**, 016330 (2012)
- [3] ドウジェンヌ, プロシャルヴィアール, ケレ (2003) 『表面張力の物理学—しずく, あわ, みずたま, さざなみの世界—』奥村剛訳, 吉岡書店