

塗布乾燥シミュレータ

湊 明彦*

A Simulator for Drying Process of Coating

Akihiko Minato*

塗布乾燥解析は、製紙、印刷、製鉄、ディスプレイなどの産業分野で用いられる高分子塗布膜の高品質化と効率的な製造装置の設計において重要である。塗布乾燥過程の解析技術を紹介する。

Key word: 塗布膜、インクジェット、液滴、乾燥、VOF 法、相互拡散係数、蒸気圧

1. はじめに

高分子塗布膜はディスプレイ、製紙、印刷、製鉄の産業分野や CD/DVD ディスク、感熱紙・感光フィルム、粘着テープ製造の工程で重要である。固定した一定面積を塗布乾燥する製造プロセスや、繰出し巻取りラインを用いた長尺の連続製造プロセスがある。塗布膜の形成も、ノズルから直接塗布液を基材に付着する方法、塗布液が付着したローラを基材に圧着する方法、インクジェットにより塗布液滴を付着させる方法がある。製品は一樣塗布膜が望まれる場合と所定の塗布パターンが求められる場合がある。塗布膜のスケールは数 100 マイクロ m から数ナノ m の微細な範囲である。乾燥固化には加熱蒸発あるいは真空蒸散が用いられる。乾燥途中に重力や収縮による応力のためムラやひび割れが問題となることがある。

塗布液は高分子の溶質と揮発性の溶媒との混合流体であり、初めは溶媒の量のはるかに多い。乾燥プロセスでは加熱または減圧により、塗布膜表面の溶媒蒸気圧が雰囲気蒸気圧より高い状態に設定し、溶媒蒸気が拡散や対流により雰囲気に輸送される。塗布膜内に溶媒濃度勾配が生じるので拡散により内部の溶媒が表面に輸送され蒸発が継続し、塗布膜全体の溶媒量の減少にしたがって塗布膜厚さを減じつつゲル化し、最終的に固化した製品となる。

乾燥過程のシミュレーションは高品質な製品

を製造しかつ効率的な乾燥工程の設計に重要である。シミュレーションモデルは塗布膜表面の物質伝達、塗布膜内の溶媒と溶質の相互拡散、蒸発潜熱を考慮した熱伝導が重要となる。またせん断力や重力による塗布膜全体の流れが無視できないときは、対流効果も計算する必要がある。複数種類の溶媒を用いるときはそれぞれの蒸発と拡散を取り扱わなければならない。塗布液に機能性微粒子を混入することがあり、乾燥後の微粒子の分布も評価の対象となることがある。このときは微粒子の重力沈降やブラウン運動の計算が必要である。溶媒濃度や粒子濃度や温度により粘性などの物性が依存するため定量的な評価は困難なことが多い。

2. 塗布膜乾燥解析

塗布膜の基本的な乾燥解析は集中定数近似を用いて行うことができる。

$$\frac{dW_f}{dt} = w_s = -k_m(p_s - p_a) \quad (1)$$

ここで W_f は単位面積当たりの塗布膜質量、 w_s は塗布膜の単位面積当たり溶媒蒸発量、 t は時間、 p_s と p_a は塗布膜表面と雰囲気の溶媒蒸気圧、 k_m は物質伝達係数である。溶媒蒸気圧は溶媒濃度と塗布膜温度の関数である。膜内で蒸発消滅するのは溶媒だけであるので塗布膜質量の変化は溶媒の蒸発量に等しい。

$$W_f C_f \frac{dT_f}{dt} = h(T_a - T_f) + q - Lw_s \quad (2)$$

*アドバンスソフト株式会社 総合企画部

General Planning Division, AdvanceSoft Corporation

ここで C_f は塗布膜の熱容量、 T_f と T_a は塗布膜温度と雰囲気温度、 q は外部からの加熱、 L は蒸発潜熱である。塗布膜は薄いので塗布膜のバルク温度と表面温度は同じであると近似した。

上記の式(1)、(2)では塗布膜内は一様としたが、乾燥現象を精度よく予測するにはモデルを拡張して塗布膜内の分布を取り扱う必要がある。当社の乾燥シミュレーションは山村ら[1]の膜厚方向分布の1次元解析モデルを参考にした。

塗布膜の溶媒濃度は次の拡散方程式に従う。

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial c_s}{\partial z} \right) \quad (3)$$

ここで c_s は溶媒濃度、 D は相互拡散係数、 z は膜内の高さ方向距離である。山村らは温度計算は集中定数法を用いているが、温度についても次の熱伝導方程式を適用することができる。

$$\rho_f C_f \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (4)$$

ここで ρ_f は塗布膜の密度、 T は温度、 α は熱伝導度である。蒸発によって表面から溶媒質量と潜熱の消失があり同時に塗布膜厚さが減少するいわゆる Stefan 問題である。以下、必要な関係式について述べる。

(i) 界面の蒸気圧

Flory-Huggins 理論に従い、次式で与えられるものとする。

$$P_i = P_1^0 \phi_1 \exp[\phi_2 + \chi_{12} \phi_2^2] \quad (5)$$

ここで χ_{12} は高分子-溶媒相互作用パラメータ、 ϕ は溶媒と溶質の体積比である。

(ii) 純溶媒の蒸気圧

よく知られた Antoine 式で評価することができる。

$$\log_{10} P^0 = A - \frac{B}{T + C} \quad (6)$$

トルエンについては、圧力は mmHg、温度は℃の単位を用いるとき、定数 A, B, C に次の値が与えられている。

$$A=6.96554$$

$$B=1351.272$$

$$C=220.191$$

(iii) 相互拡散係数

Vrentus-Duda の自由体積理論から評価することができる。

$$D_m = D_1 (1 - \phi_1)^2 (1 - 2\chi_{12}\phi_1) \quad (7)$$

自己拡散係数 D_1 は次式で与えられる。

$$D_1 = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\omega_1 \hat{V}_1^* + \omega_2 \xi_{12} \hat{V}_2^*}{\hat{V}_{FH}}\right) \quad (8)$$

ここで ω は質量比、 E_a は活性化エネルギー、 $\hat{V}^*$ は質量当たりの臨界空孔自由体積である。分母の $\hat{V}_{FH}^*$ は次式で与えられる。

$$\hat{V}_{FH} = \omega_1 \left(\frac{K_{11}}{\gamma} \right) (K_{21} - T_{g1} + T) + \omega_2 \left(\frac{K_{12}}{\gamma} \right) (K_{22} - T_{g2} + T) \quad (9)$$

PVAc(ポリビニルアセトン)/トルエン系については山村らの論文[1]に与えられている。この相互拡散係数の計算値を図1に示す。これらの式における定数は溶媒と溶質の種類によって異なり、一般に正確な数値の設定は困難であるが、分子動力学による推定は可能である。

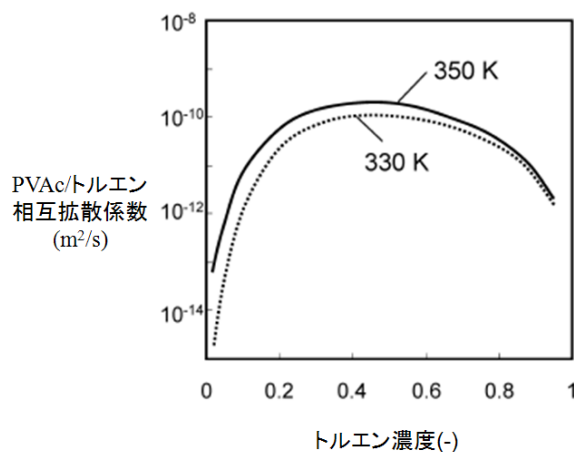


図1 相互拡散係数の計算結果[1]

山村は Alsoy-Duda と Yapel の論文を引用し、同一問題の数値解析によるクロスチェック検証を報告している。対象は図2に示す PVAc (ポリビニルアセトン)/トルエン系の厚さ $254 \mu\text{m}$ の塗布膜の乾燥である。図3に示すように解析結果は約 100s で乾燥し厚さはほぼ 1/10 になり相互に一致

した。Alsoy-Duda[4]による塗布膜温度計算結果には図4のように溶媒蒸発の潜熱による温度低下がみられる。

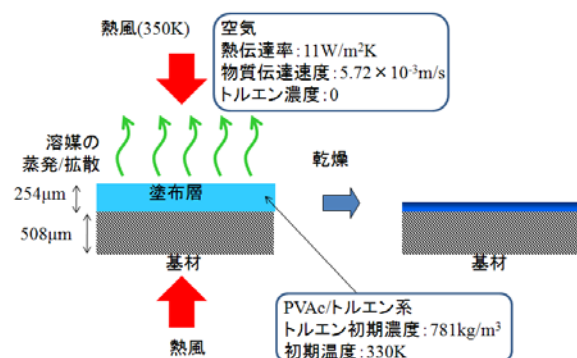


図2 塗布膜乾燥のベンチマーク問題

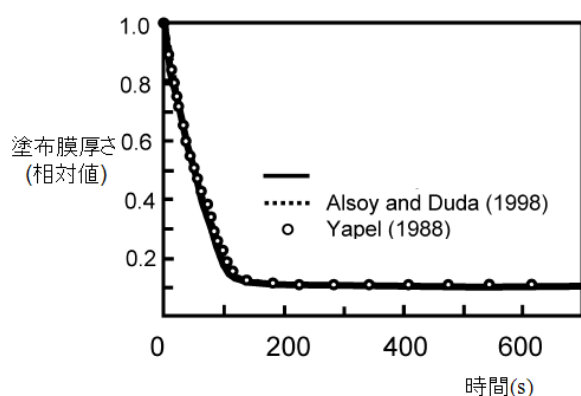


図3 塗布膜厚さ過渡変化の解析結果[1]

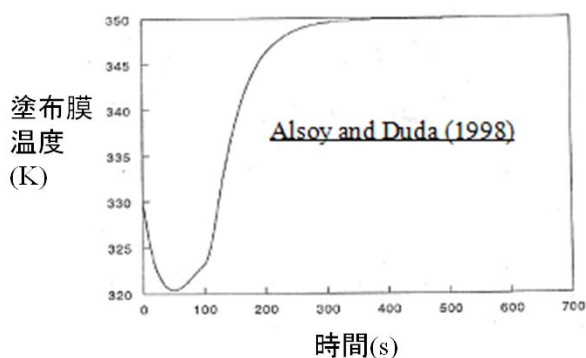


図4 塗布膜温度の解析結果[4]

3. 塗布形成解析

塗布膜形成にはノズルによる基材への直接塗布とインクジェットによる塗布液滴の連続的な着弾による方法がある。

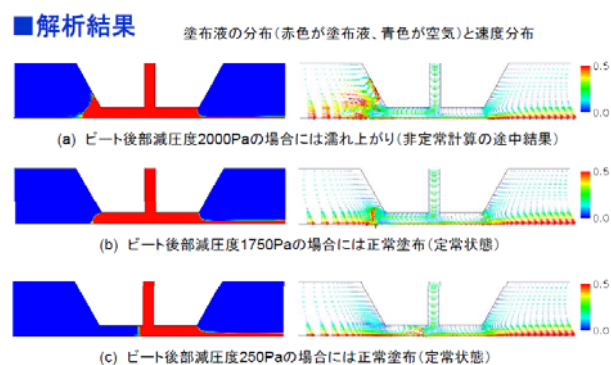


図5 ノズルによる直接塗布膜形成の解析結果

ノズルによる直接塗布の

FrontFlow/red コードを用いたVOF法による解析例を図5に示す。一定速度(0.5m/s)で移動するウェブ(基材)にノズルのスリットから塗布液を供給してノズルと基材の間の0.25mm間隙を塗布液で満たし、連続的な塗布膜をノズル後方(同図の右側)に形成する。ノズル前方の圧力の負圧が大きすぎると塗布液が前方にはみ出し、小さすぎると塗布膜が形成前にウェブに連行される。解析結果では1750Paの負圧が適切であった。

インクジェットもVOF法を用いて解析することができる。径30ミクロンmのノズルから射出する液滴の解析結果を図6に示す。同図のように表面張力により液滴とノズルの間に残った液膜がサテライトと言われる微小液滴を形成することがある。

液滴の基材への着弾の解析例を図7に示す。球形の液滴直径は20マイクロmであり速度は5m/sである。着弾後の液滴形状は基材の濡れ性に依存するので、接触角が0度、90度、180度の条件について解析を行った。



図6 インクジェットの解析結果



図7 液滴着弾の解析結果

4. 機能性粒子分布解析

塗布膜に機能性微粒子が含まれているとき、乾燥後の微粒子の偏在を予測するため乾燥過程の微粒子挙動の追跡が必要になる。微粒子運動は図8に示すように、粒子間衝突と対流と沈降と熱拡散に影響を受ける。次の微粒子濃度の輸送方程式により微粒子濃度分布 ϕ の過渡変化を計算することができる。関係式はRouthら[2]を参考にした。

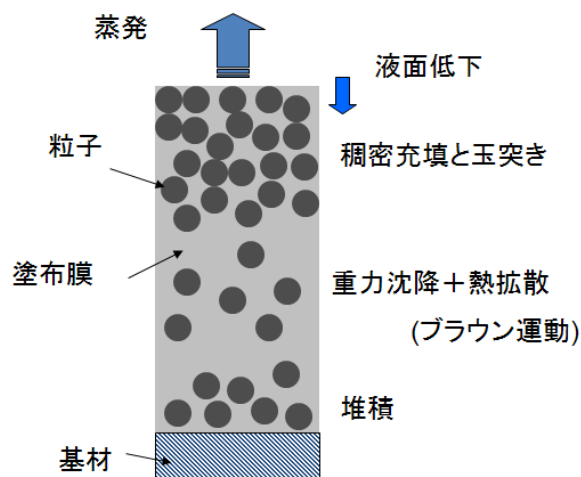


図8 塗布膜内機能性粒子の挙動モデル

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \nabla \cdot \{ \phi (\mathbf{u}_{\text{flow}} + \mathbf{u}_{\text{sed}}) \} + \nabla \cdot (D \nabla \phi) \quad (10)$$

ここで $\mathbf{u}_{\text{flow}}$ は液膜内の流れ、 $\mathbf{u}_{\text{sed}}$ は沈降速度、 D は粒子濃度の拡散係数である。沈降速度は次式で表わされる。

$$\mathbf{u}_{\text{sed}} = \mathbf{u}_0 K(\phi) \quad (11)$$

ここで $\mathbf{u}_0$ はStokesの重力沈降速度である。

$$\mathbf{u}_0 = \frac{2R^2 g \Delta \rho}{9\mu} \quad (12)$$

R は粒子半径、 g は重力加速度、 $\Delta \rho$ は塗布液と粒子の密度差、 μ は粘性係数である。 $K(\phi)$ は粒子濃度が高くなると実効粘性が大きくなり沈降速度が低下する効果を表す。経験的に次式が用いられている。

$$K(\phi) = (1 - \phi)^{6.55} \quad (13)$$

拡散係数 D は次式で計算される。

$$D = D_0 K(\phi) \frac{d}{d\phi} [\phi Z(\phi)] \quad (14)$$

ここで D_0 はEinsteinのBrown運動による拡散係数である。 $K(\phi)$ は上述した粘性増加の効果を表す。

$$D_0 = \frac{kT}{6\pi\mu R} \quad (15)$$

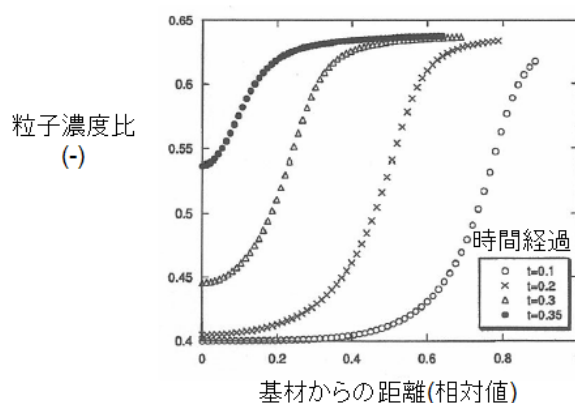


図9 粒子濃度分布の解析結果[2]

T は温度、 k はBoltzmann定数である。 $Z(\phi)$ は粒子濃度が密になった時の玉突きによる拡散増加効果である。

$$Z(\phi) = \frac{1}{\phi_{\text{max}} - \phi} \quad (16)$$

ここで ϕ_{max} は粒子が稠密に詰まった濃度限界であり、 $\phi_{\text{max}} = 0.64$ と近似されている。計算例を図

9に示す。この計算例では蒸発が早く塗布膜上部に蒸発から取り残された粒子が蓄積し、密な分布が塗布膜表面から下方に進展する。蒸発が遅いときは沈降効果が卓越し、基材近傍に粒子濃度が密な領域が形成されることがある。

5. 液滴乾燥解析

軸対称の液滴を図10のように半径方向に格子分割して乾燥計算を行う。Ozawaら[3]に従い局所的な液面高さ h の時間変化は下記の式で表わされるものとする。

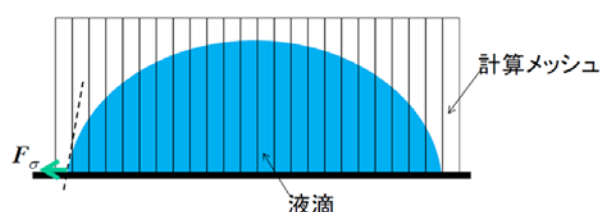


図10 液滴乾燥解析の計算格子

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial(rhv)}{\partial r} - J \quad (17)$$

ここで r は径方向距離、 v は流速、 J は蒸発速度である。流速は圧力勾配により駆動されるとし、局所的な Poiseuille 流を仮定して次式で求められる。

$$v = -\frac{h^2}{3\mu} \frac{\partial p}{\partial r} \quad (18)$$

ここで μ は粘性係数である。圧力は液面曲率 H から毛管圧として計算できる。

$$p = 2\sigma H \quad (19)$$

重力によるヘッド圧は毛管圧と比べて微小なので無視する。 σ は表面張力である。曲率は次式で近似できる。

$$H \approx \frac{1}{2r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial h}{\partial r} \right) \quad (20)$$

溶媒濃度 c_s の輸送方程式は次の通りである。

$$\frac{\partial(c_s h)}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial(r c_s h v)}{\partial r} \quad (21)$$

粘性と蒸発速度は溶媒濃度が増加しゲル化濃度 c_g に近づくにつれて次式のように変化するものとする。

$$\mu = \frac{\mu_o}{1 - \left(\frac{c}{c_g} \right)^n} \quad (22)$$

Ozawa らは $n=100$ を与えている。

$$J = J_o \left(1 - \frac{c}{c_g} \right) \quad (23)$$

蒸発速度が小さいと表面張力が粘性の効果が顕著になり、図11の右図のように中央が窪んだ解が得られる。蒸発速度が大きいと左図のように原型に近い解となることが分かる。

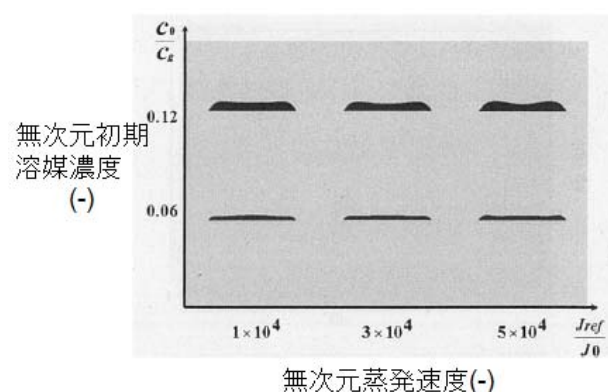


図11 液滴乾燥解析結果[3]

6. まとめ

ディスプレイ、製紙、印刷、製鉄等の産業分野において重要な塗布乾燥問題の解析について、塗布膜乾燥、ノズルとインクジェットによる塗布形成、塗布膜内機能性粒子挙動および液滴乾燥について基本的な基礎式および解析結果を紹介した。

参考文献

- [1] 山村方人、馬渡佳秀、鹿毛浩之 “部分湿潤工程を考慮した塗布膜乾燥過程の数値解析” 化学工学論文集、第35巻、第5号、pp.436-441、(2009)
- [2] Alexander F. Routh, William B. Zimmerman, “Distribution of Particles during Solvent Evaporation from Film”, Chemical Engng. Sci., Vol. 99, pp.2961-2968, (2004)
- [3] Ken'ya Ozawa, Eisuke Nishitani, Masao Doi, “Modeling of the Drying Process of Liquid

Droplet to Form Thin Film”, Japanese J. App.,
Phys., Vol. 44, No. 6A, pp.4229-4234, (2005)

- [4] Sacide Alsoy, J. L. Duda, “Drying of Solvent
Coated Polymer Films”, Drying Technol., Vol. 16,
No. 1&2, pp.15-44,(1998)

※技術情報誌アドバンスシミュレーションは、アドバンスソフト株式会社 ホームページのシミュレーション図書館から、PDF ファイルがダウンロードできます。(ダウンロードしていただくには、アドバンス/シミュレーションフォーラム会員登録が必要です。)