

# キャスト高分子膜の乾燥プロセスにおける 粘弾性およびサーモグラフ

清田佳美<sup>1\*</sup>・後藤健彦<sup>2</sup>

## Viscoelasticity and thermograph in polymer cast film during their drying process

Yoshimi SEIDA<sup>1\*</sup>, Takehiko GOTOH<sup>2</sup>

### Abstract

Dry process in polymer cast solution is one of the key processes that affect finish and performance of obtained polymer films/membranes. In the present report, the dry process of polymer cast solution was evaluated from the viewpoint of viscoelasticity and drying & temperature distributions in the cast polymer solution/film using quartz crystal microbalance (QCM) and thermography. The viscoelasticity during the dry process was monitored in-situ using a large area 5 MHz QCM that was suitable for the measurement of gels. Distributions of both surface temperature and film thickness were monitored using thermo-camera. Usefulness of both techniques in the evaluation of the dry process of polymer cast solution was evaluated.

**Keywords** : Polymer dry cast, QCM, Thermograph, Viscoelasticity

## 1. 緒言

近年、分離膜、電子デバイス、電極材料などに高分子膜が多用されている。高分子膜はキャスト法をはじめ種々の成膜手法が用いられているが、均質な高分子膜を得るうえで成膜時のダイナミクスを把握することが製品の構造制御ならびに品質制御・管理のうえで必要かつ有効である。しかしながら、例えば高分子を良溶媒で溶解した溶液をキャスト・乾燥して成膜を得る手法（キャスト法）などは高分子膜作製の主要な手法であるが、良質な

<sup>1</sup> 東洋大学自然科学研究室：〒122-8606 東京都文京区白山5-28-20

Natural Science Laboratory, Toyo Univ., 5-28-20 Hakusan, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8606

<sup>2</sup> 広島大学大学院工学研究科：東広島市鏡山1丁目3-2

膜を得る制御方法はいまだ経験的な点も多い。高分子溶液の乾燥過程は溶媒の蒸発とこれに伴う粘性の増加、ゲル化、界面張力による流動などの初期段階から比較的マクロスケールで観測される現象と膜の変形、粘弾性変化など長期的な時間スケールで起こる現象が同時進行する複雑なプロセスであり、さらに基板となる面との相互作用も含めこれらの制御が成膜の構造や特性に大きく影響する(土井 2008)。そこで、本報告では、高分子溶液のキャスト乾燥膜の生成過程における粘弾性変化およびキャスト試料表面の温度/厚み分布を指標として成膜のダイナミクスを探る手法を検討した。高分子のキャスト溶液の乾燥過程における粘弾性変化は水晶振動子マイクロバランス(QCM)を用いて観測することを試みた。QCMの電極上にポリスチレンのトルエン溶液を展開し、乾燥過程をQCMの発振応答変化を指標にして観測を行った。さらに、乾燥過程の表面温度・厚み分布変化についてサーモカメラを用いたサーモグラフィによって追跡することを試みた。両者の情報をもとに乾燥過程のダイナミクスを調査し、高分子溶液のキャスト成膜における各手法の有効性を評価した。

## 2. 試料ならびに実験方法

### 2.1 試料

キャスト膜を作製するポリマーとしてポリスチレン、溶媒にはトルエンを用いた。いずれも和光純薬工業社製の試薬をそのまま用いた。はじめに、トルエンにスチレンを所定濃度(0.03g/3 mL)に溶解したキャスト用の溶液を調整した。所定量(10~50 $\mu$ L)の溶液を分取し、QCM上に展開してキャスト膜の乾燥ダイナミクスの評価を行った。

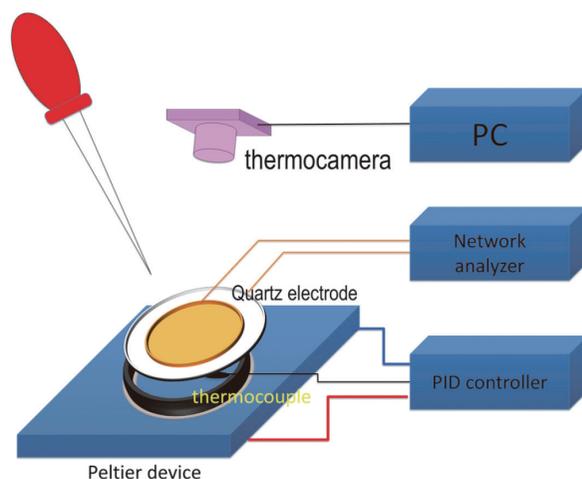


Fig.1 Schematic diagram of the experimental configuration

## 2.2 QCM測定及び解析

Fig.1に実験装置の概要を示す。用いたQCMは水晶の直径15mmφ、金を蒸着した電極部分の直径が13mmφの基本振動数5 MHzの水晶振動子（三田電波製）である。所定量のポリスチレン溶液をピペッタで採取し、水晶振動子マイクロバランス（QCM）表面の電極部分に滴下して、素早く満遍なく電極上に広げ展開した。これと同時にQCM応答の経時変化を測定開始した。ネットワークアナライザ(アドバンテスト製オンボードネットワークアナライザr3755)を用い、QCMの発振制御および共振周波数 $f_s$ と共振抵抗 $R$ の測定（アドミッタンス解析）を通じて乾燥過程の粘弾性評価を行った。アドミッタンス解析の詳細は既報（Muramatsu 1988, 清田 2008）に委ねるとし、ここでは概要を説明する。Fig.2にQCMの応答評価の原理（アドミッタンス解析）を示す。Fig.2(a)の左図はQCMの力学的モデル、右図は強制振動するLCR電気回路モデルを示している。負荷のかかったQCMの共振現象は、フォークトモデルによって解析し、負荷の粘弾性を評価する。一方、LCR回路の強制振動現象は数理的にフォークトモデルと等価（数式的に同一の式の意）な理論式

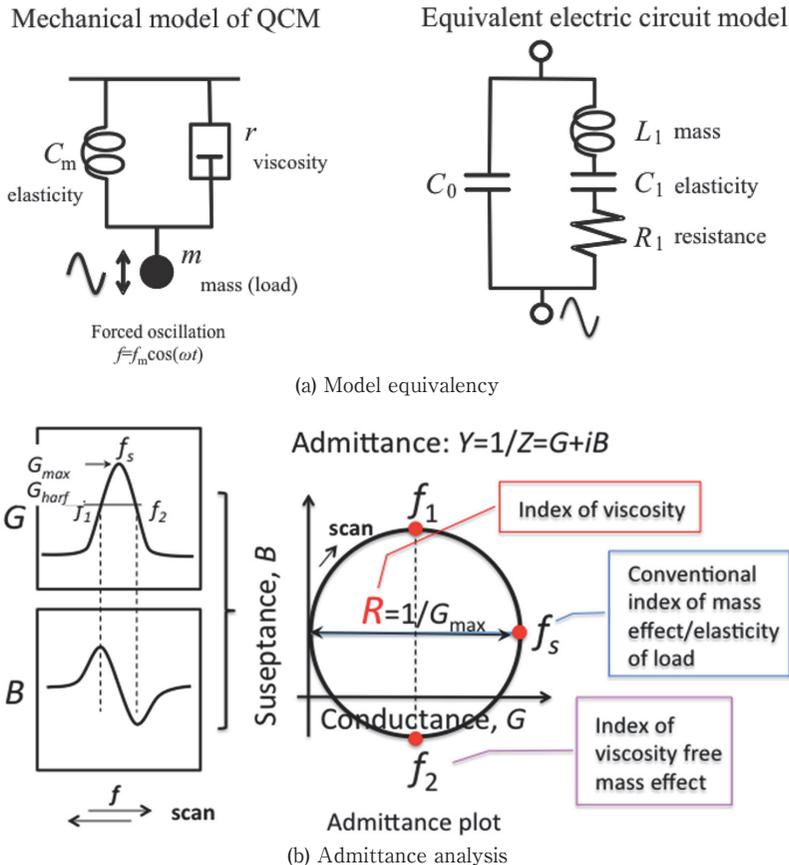


Fig.2 (a) Model equivalency between the QCM oscillation and the LCR circuit under forced oscillation and (b) principle of admittance analysis

によって記述される。このことは、QCMの共振現象をその発振における電氣的測定（電流電圧測定）によって評価可能であることを意味する。実際、QCMの振動におけるアドミッタンスの観測によって厳密にはLCR回路パラメータを決定することが可能である（Muramatsu 1988）。簡易的には、QCMの直列共振周波数 $f_s$ （回路のアドミッタンス $Y$ の実数成分であるコンダクタンス $G$ プロファイルのピークにおける周波数）によってQCM上の負荷の弾性もしくは実質的な負荷の重さを評価し、かつ、コンダクタンス $G$ の逆数によって求まる共振抵抗 $R(=1/G)$ の値によって負荷の粘性を評価可能である。Fig.2(b)はこの概念図を示している。本研究では、上述のように簡易的に $f_s$ および $R$ 値を測定して評価することとした。 $f_s$ はキャスト膜の弾性や密度を反映し、一般に密度が増し弾性が増加すると減少（低周波数にシフト）する。 $R$ は粘性指標であり、粘性が高いほど $R$ が大きくなる。共振周波数 $f_s$ と共振抵抗 $R$ の測定にはセイコーEG&G社製のQCM922を用いた。

### 2.3 サーモグラフ観測

サーモグラフィは物体表面の温度に依存して放射される赤外線を観測し視覚化する装置もしくは画像のことである。FRLO社製のサーモカメラFLRO ONE（8～14 $\mu$ m長波長赤外線感知、80×60配列V0aボロメータ(FRA)、解像度1280ピクセル、解像温度0.1 $^{\circ}$ C）を用いた。サーモカメラをQCM表面から10cmの位置に設置し、ポリマー溶液のキャスト後から直ちに一定の時間間隔でサーモグラフを取得した。赤外線による温度評価の場合には、膜の厚みの影響を考慮する必要がある。サーモカメラが観測する赤外線量はステファンボルツマンの法則に従うが（フリーアージャパン）、膜の厚みの影響を受ける。乾燥過程のキャストポリマー試料においては、溶媒が揮発した領域では試料厚みは減少し、また、乾燥の仕方に依存して膜厚分布を生じる。観測する赤外線量は膜厚の影響を受けると考えられ、実際に観測する膜の表面温度分布はこれらの影響を反映していることを考慮する必要があるが、今回は単純に室温におけるキャスト膜の乾燥過程のサーモグラフ測定を行っている。Fig.3にサーモグラフィの概略図を示す。

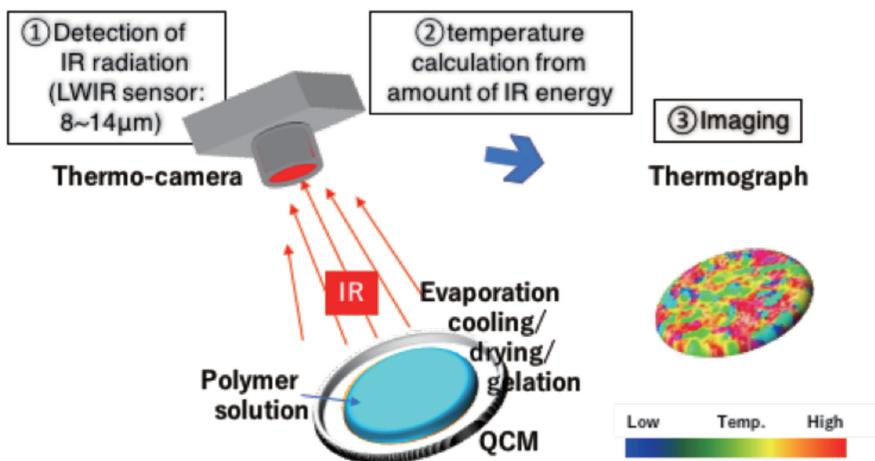


Fig.3 Thermography of the polymer cast solution on the QCM

### 3. 結果と考察

#### 3.1 乾燥過程のQCM応答

Fig.4にキャスト溶液乾燥過程におけるQCM応答を示す (Seida2015). キャスト直後に $f_s$ は高周波数側にシフトし, 一方,  $R$ は高粘性側にシフトする. その後, 乾燥が進行するに従って $f_s$ は低周波数側にシフトし,  $R$ は高粘性側にシフトする. すなわち, 粘度が増加し, 弾性 (高分子密度) の高い高分子膜が生成することを反映している. さらに乾燥が進むと, 粘度の著しい増加が認められ ( $R$ 値の急激な上昇), ゲル化を反映すると考えられる粘弾性を示す. このクリティカルな $f_s$ ,  $R$ 値を経たのち,  $f_s$ および $R$ 値は再びそれぞれ上昇, 低下し始め, ゲル膜の乾燥の進行に伴う質量減少, 粘性低下が観測されている. この段階では, 溶媒であるトルエンの残留物が徐々に蒸発する状況であり, ゲル膜は溶媒の蒸発とともに粘性を失いつつ軽量化してゆくことが $f_s$ ,  $R$ 値の挙動から示されている.

#### 3.2 乾燥過程のサーモグラフ

Fig.5にサーモグラフの時間変化を示す. 図中の赤い領域部分は温度が高く, 厚みが大きい領域であることを示している. Fig.5(a)に見られるように, スラリー滴下直後は全面

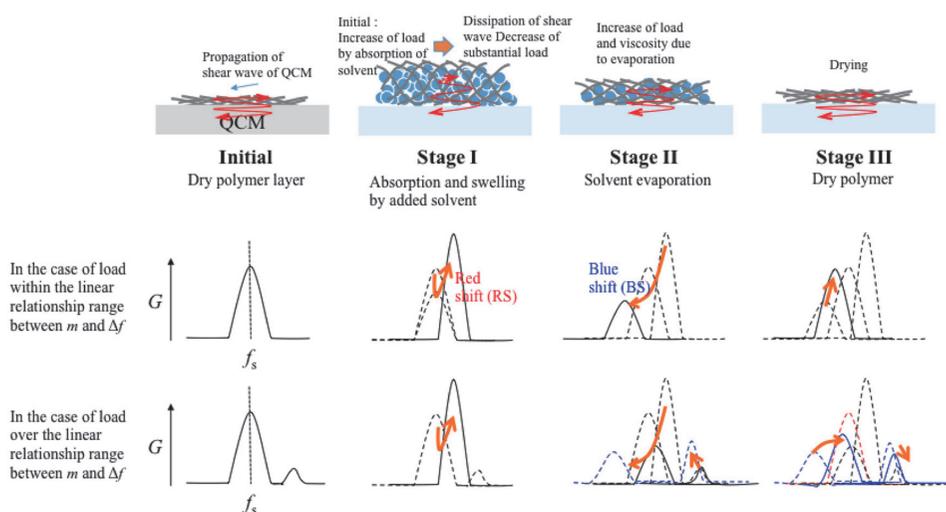


Fig.4 Phenomenological behavior of the polymer cast solution on the QCM and corresponding QCM behavior ( $G$  profile) (Seida 2015)

が均一に青黒く, 均一に温度が低いことを示している. 溶媒の蒸発潜熱による温度低下の影響も考えられる. その後, 時間の経過とともにキャストエッジ付近から青色に変化し, 乾燥によって厚みが減少し, 電極面の温度と同じ温度に漸近する様子が赤色のサーモグラフを帯びてくることによって確認できる. 時間とともにその赤色の領域が広がり満遍なく赤色を帯びて主要な乾燥の終了を示している.

### 3.3 キャスト乾燥過程の現象論的解釈

粘弾性の変化を見ると、乾燥過程は大きく二段階に分けることが可能である。溶媒が大量に蒸発する初期の過程では、溶媒蒸発とともに高分子濃度（密度）が急激に増加するため、キャスト試料の粘弾性は相応に増加する。ゲル化点と思われる、すなわち、高分子の拡散係数が急激に増加するクリティカルな状態があって、この段階では粘性は急激に大きくなっている。ゲル化によって高分子の運動は著しく抑えられ粘性が徐々に低下し、相対的に弾性効果が顕在化する。この状態ではゲル化した膜から残留溶媒が引き続き少量蒸発し続けるため、膜質量の減少とともに粘性も低下し、一層の弾性的な性質が顕在化してゆく。乾燥が進行し、粘性が著しく増加する場合には見かけ上、負荷が小さくなったのと同じ挙動（ $f_g$ の高周波数シフト）を示すことがある。著者は、粘性が極端に大きくなる系ではこのような現象が起こることを報告している。（Seida 2017）

## 4. 結論

高分子溶液のキャスト成膜について、水晶振動子マイクロバランスを用いた*in-situ*粘弾性観測及びサーモグラフィーによって乾燥・成膜過程のダイナミクスを調べた。乾燥過程

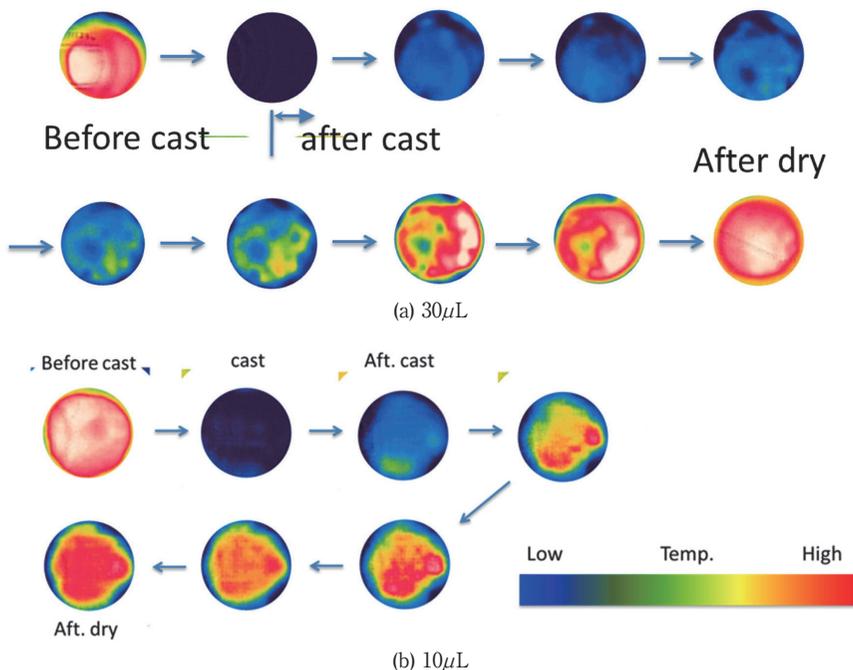


Fig.5 Thermograph of the polymer cast during its drying

(a) 30 $\mu$ L and (b) 10 $\mu$ L, the Temperature of the samples are indicated by color.

の溶媒蒸発, 粘性増加, ゲル化のプロセスを反映したQCMの粘弾性応答およびサーモグラフを得ることが可能であり, 膜の調整モニタリングツールとして有用性を見いだすことができた. 巨視的には溶媒の大半が蒸発する過程でゲル化によって膜形成がなされるが, ゲル化後も長時間をかけて溶媒蒸発に伴う膜の粘弾性変化をQCMにより観測することが可能である. 今後, 各過程のミクロな高分子の構造形成に及ぼす影響をより詳細に調べる必要がある. サーモグラフの結果から, 溶媒の揮発によって膜の乾燥はエッジ部分から徐々に進展し, 膜中心付近へと乾燥界面が移動する様子が観察された. 均質な膜を得る上で, 高分子溶液の乾燥法の制御指針となる有用な情報を得ることが可能と考えられる.

## 謝辞

本研究の一部は科研費補助金基盤研究(C)(15K00586) によってなされた.

## 参考文献

- 土井正男, 高分子溶液の乾燥と成膜のダイナミクス, ソフトマターの物理, [http://softmatter.jp/document/080107/pdf\\_sympo02/04\\_mdoi.pdf](http://softmatter.jp/document/080107/pdf_sympo02/04_mdoi.pdf)
- フリアーシステムジャパン, 研究開発者向け赤外線サーモグラフィガイドブック, フリアーシステムジャパン, [http://www.flirmedia.com/MMC/THG/Brochures/T559243/T559243\\_JP.pdf](http://www.flirmedia.com/MMC/THG/Brochures/T559243/T559243_JP.pdf)
- Muramatsu, M., Tamiya, E., Karube, I., Computation of equivalent circuit parameters of quartz crystals in contact with liquids and study of liquid properties, *Anal. Chem.*, **60**(19), pp.2142-2146(1988)
- 清田佳美, ゲルテクノロジーハンドブック～機能設計・評価・シミュレーションから製造プロセス・製品化まで～, 第2編 ゲルの解析・評価, 第2章, NTS Inc., pp.292-297(2014) 東京
- 清田佳美, 佐藤至, 中野由理, 中野義夫, 高分子マイクロハイドロゲルの吸着に伴う動的粘弾性変化, 化学工学シンポジウムシリーズNo. 80 「機能性微粒子の高機能化・新展開・用途開発」, p. 154-162(2008)
- Seida, Y., Behavior of QCM in response to heavy loading of polystyrene under ambient condition, *J. Toyo Univ., Nat. Sci.*, **59**, 47-56(2015)
- Seida, Y., Demonstration of QCM measurement of water during its freezing-thawing process, *J. Chem. Eng. Japan*, in print 2017