

粘着剤塗布の数値シミュレーション

2020年3月

埼玉大学大学院

理工学研究科理工学専攻（博士後期課程）

物質科学コース（指導教員：本間俊司）

中島 遼太

粘着剤塗布は、粘着ラベルの製造工程で用いられている。粘着ラベルは、宅配伝票など様々な用途に用いられているが、通信販売などの物流の著しい拡大により、粘着ラベルの需要が増大し続けているとともに、ラベルユーザーの激しい競争から、粘着ラベルのコストダウンが求められている。コストダウンを達成するために、粘着剤塗布量の削減、製造工程の高速化が挙げられる。特に、製造工程の高速化には、カーテンコーティングの導入による、粘着剤の高速塗布が検討されている。カーテンコーティングは塗布手法の1つであり、塗布液をカーテン状の薄膜として流下するのが特徴であり、粘着剤塗布で使用されている他の手法と比べ、より高速での塗布が可能となる。

粘着剤の高速塗布では、はじきの発生が課題である。はじきとは、粘着膜上に生じる穴のことであり、粘着ラベルの印刷不良の原因となる。粘着剤塗布量を削減し高速での塗工を行うと、はじきが発生しやすくなる。はじきの発生を抑制するためには、粘着剤の改良が必要であるため、粘着剤メーカーでは、新規の粘着剤開発が行われている。

粘着剤の開発は、経験に基づき試行錯誤的に行われている。さらに開発した粘着剤を、各企業の塗布装置に対応させる必要があり、塗布性能の試験もラベルメーカーの実機を使用して行うため、粘着剤の開発には多大な費用および時間を必要としている。高速塗布に対応した粘着剤の開発においても、カーテンコーティングに関する知見が必要であるが、粘着剤塗布にカーテンコーティングを利用しているラベルメーカーが非常に少なく、対応する粘着剤の開発が困難になっているのが現状である。

本研究では、粘着剤開発に数値計算を導入することを目的とする。具体的には粘着剤塗布の数値シミュレーションを行い、カーテンコーティングによる高速塗布、およびはじきの発生に関する知見を得ることで、カーテンコーティングに対応した粘着剤の開発を可能にし、必要な費用および期間の削減を達成することが狙いである。粘着剤をshare-thinningを示す純粘性流体と仮定し、はじきの発生現象を、以下の過程に分割し、数値計算を実施することで、はじきの生じにくい条件の提供を可能とする。

- ・粘着剤の塗布工程において、塗膜内に気泡が混入する。
- ・気泡を核として、塗膜上に微小なピンホールを生じ、成長してはじきとなる。

数値計算ツールには、オープンソースのOpenFOAMを使用する。はじきの発生現象の再現性を確認するため、これら2つの過程について、数値計算モデルを構築し、数値計算を行った。

本研究では、以下の内容で構成される。第2章では、OpenFOAM付属のVOF法による三相接触線の移動を伴う現象の再現性を確認するため、塗膜上に生じた微小なピンホールが成長し、はじきとなる様子を数値計算により再現した。はじめに、粘着剤塗膜上におけるピンホール成長の実験を実施し、計算結果と比較することで数値計算モデルの妥当性を検証した。この結果を用いて、物性値を変更し数値実験を行うことで、ピンホールの成長に与える影響を調査し、先行研究として報告されている、ニュートン流体におけるピンホールの成長速度式が、粘着剤に適用可能か評価した。その結果、接触線が後退しピンホールが成長する様子が得られた。塗布実験と比較を行った結果、接触角について動的接触角モデルを導入し、後退角を使用することでピンホールの成長が再現出来ることがわかった。この数値計算を用いて、ピンホールの成長速度と粘着剤の物性値との関係を調査したところ、成長速度は粘着剤の表面張力に比例し、粘性に反比例することがわかった。また、後退角を変更した結果、成長速度は後退角の値に応じて3乗で比例することがわかった。これは、先行研究として報告されている成長速度の関係と一致していることから、粘着剤では後退角を用いることで、報告されている成長速度式が利用可能であることがわかった。

第3章では、塗膜内への気泡の混入について数値計算を実施した。高速塗布で使用されているカーテンコーティングの2次元数値計算モデルを作成し、カーテンの形状を表すcoating windowの再現を行い、VOF法により気泡混入の原因となる空気同伴 (air entrainment) が観測可能か調査した。そして、定常状態における三相接触線について、先行研究と比較をし、VOF法によるカーテンコーティングの再現性を検討した。その結果、液体の粘度、塗布量および塗布速度を変更することで、heel formationやair entrainmentなどのカーテン形状が再現できた。これらの結果を用いてcoating windowを再現した結果、先行研究のものと概ね一致した。また、定常状態となった結果について三相接触線の位置を調査したところ、既存の研究で報告されている関係と概ね一致した。これらより、VOF法を用いてカーテンコーティングの再現が可能であることがわかった。

第4章では、カーテンコーティングの3次元数値計算を実施し、気泡混入の再現が可能か調査した。初めに、2次元計算モデルを拡張して3次元計算モデルを作成し、coating windowにおけるair entrainmentの観測が可能か検討した。また、カーテンガイドを導入した3次元計算モデルを作成し、同様にair entrainmentが観測可能か調査した。その結果、air entrainmentを含む4つのカーテン形状が得られた。これらの結果を用いてcoating windowを再現したところ、2次元計算で得られた分布と概ね一致した。また、カーテンガイドを導入したモデルにおいても、air entrainmentが観測された。これより、本研究で作成した3次元計算モデルを用いて、塗膜への気泡混入を再現できる可能性が示唆された。

本研究により、塗膜表面に生じたピンホールの成長を、粘着剤粘度、表面張力、濡れ性から予測することが可能となった。また、今回作成した数値計算モデルを用いて、空気同伴の数値実験が可能となった。これらの成果は、カーテンコーティングに対応した粘着剤の開発を可能にし、開発に必要なコストおよび期間の削減に貢献することが期待される。

Adhesive coating is used in the process of manufacturing self-adhesive label. Self-adhesive labels are used for various purposes such as product labels and delivery slips. Due to the remarkable expansion of logistics such as mail-order sales, the demand for self-adhesive labels continues to increase, and fierce competition among label users requires cost reduction of self-adhesive labels. In order to achieve cost reduction of the self-adhesive label, reduction in the amount of adhesives applied and speeding up of the manufacturing process can be mentioned. For speeding up the manufacturing process, high-speed application of an adhesive by introducing curtain coating is being studied. Curtain coating is one of the coating methods, characterized by flowing the coating liquid as a curtain-like thin film, which enables higher-speed coating than other methods used in adhesives coating.

In high-speed application of an adhesive, generation of pinholes in a coating film is a problem. This coating defect causes printing failure of the self-adhesive label. When coating is performed at a high speed with a reduced amount of the adhesive applied, the pinhole is likely to occur. In order to suppress the occurrence of the pinhole, it is necessary to improve the adhesives. Therefore, a adhesives maker is developing a new adhesives for the label.

Development of the adhesive requires a lot of cost and time. The development has been performed by trial and error based on experience. Furthermore, it is necessary to apply the developed adhesive to the coating equipment of each company, and the coating test is performed using the actual machine of the label manufacturer.

The purpose of this study is to introduce numerical simulation into adhesive development. By performing numerical simulations of adhesive application and obtaining information on high-speed application by curtain coating and the occurrence of the pinhole, it is possible to develop adhesives for curtain coating, reducing the required cost and period. Assuming that the adhesives is a non-Newtonian fluid exhibiting shear-thinning, the phenomena occurring of a pinhole are divided into the following processes, and numerical calculations are performed:

- Air bubbles are mixed in the coating film in the step of applying the adhesive.
- With the bubbles as nuclei, fine pinholes are formed on the coating film and grow.

To evaluate reproducibility of the simulations, we calculated these processes with OpenFOAM, which is the simulation library including the solver for multiphase flow.

This research consists of the following contents. In Chapter 2, we simulated the growth of a pinhole on the coating film in order to confirm the reproducibility of the phenomenon involving the movement of the three-phase contact line by the VOF method attached to OpenFOAM. As a result, we obtained a state in which the contact line receded and the pinhole grew. Comparing the results with coating experiment, it was found that a pinhole growth can be reproduced by introducing a dynamic contact angle model of the contact angle using the receding angle. Using the numerical simulation, the relationship between the growth rate of pinholes and the physical properties of the adhesive was investigated, and it was found that the growth rate was proportional to the surface tension of the adhesive and inversely proportional to the viscosity. Furthermore, it was found that the growth rate was proportional to the third power of the receding angle when the angle was smaller than 30 degree. This is consistent with the relationship between the growth rates reported in the previous studies, indicating that the reported growth rate equation can be used by using the receding angle for the adhesive.

In Chapter 3, we simulated curtain coating for two-dimensions to investigate the incorporation of air bubbles into the coating film. The coated window representing the shape of the curtain was reproduced, and it was investigated whether air entrainment causing air bubbles could be observed by the VOF method. And the steady-state three-phase contact line we obtained was compared with previous studies to examine the reproducibility of curtain coating by the VOF method. As a result, curtain shapes such as heel formation and air entrainment could be reproduced by changing the viscosity, application amount, and application speed of the liquid. And the steady-state three-phase contact line we obtained was compared with previous studies to examine the reproducibility of curtain coating by the VOF method. As a result, we obtained curtain shapes such as heel formation and air entrainment by changing the viscosity, application amount, and application speed of the liquid. As a result of reproducing the coating window using these results, the results almost agreed with those of the previous studies. The location of the three-phase contact line in the steady state results generally agreed with the relationships reported in existing studies. These results indicate that curtain coating can be reproduced using the VOF method.

In Chapter 4, we attempted a three-dimensional numerical simulation of curtain coating to investigate if air entrainment could be reproduced. First, we create a three-

dimensional calculation model by extending the two-dimensional calculation model, and it was examined whether air entrainment in the coating window could be observed. Next, we make a three-dimensional calculation model with a curtain guide was created, and it was similarly investigated whether air entrainment could be observed. As a result, four curtain shapes including the air entrainment were obtained. When the coating window was reproduced using these results, the distribution substantially agreed with the distribution obtained by the two-dimensional calculation. Air entrainment was also observed in the model with the curtain guide. From this, it was suggested that it is possible to reproduce air bubbles in the coating film using the three-dimensional calculation model created in this study.

This study made it possible to predict the growth of pinholes on the coating film surface from the viscosity of the adhesive, surface tension, and wettability. Also, using the numerical simulation model created this time, a numerical experiment of air entrainment became possible. These achievements enable the development of adhesives using numerical experiments, and are expected to contribute to reducing the cost and period required for development.

第1章 序論

1.1 粘着ラベルの製造工程	1
1.1.1 粘着ラベルの構成	1
1.1.2 粘着ラベルの製造工程	1
1.1.3 コーティング技術	1
1.1.4 塗布欠陥	6
1.2 研究背景	7
1.2.1 粘着ラベル市場の現状	7
1.2.2 粘着剤メーカーの現状	7
1.2.3 新規粘着剤の課題	7
1.2.4 はじきの原因および先行研究	8
1.3 研究目的	10
1.3.1 研究意義および方針	10
1.3.2 研究目標	11
1.3.3 論文の構成	12
1.4 まとめ	12
文献	13

第2章 ピンホールの成長の数値計算

2.1 概要	15
2.2 解析手法	15
2.2.1 数値計算モデルおよび支配方程式	15
2.2.2 塗布実験	17
2.2.3 ピンホールの成長速度	18
2.3 結果および考察	20
2.3.1 塗布実験との比較	20
2.3.2 粘着剤物性値とピンホールの成長速度の関係	24
2.3.3 接触角の影響	27
2.4 まとめ	28
文献	29

第3章	カーテンコーティングの2次元数値計算	
3.1	概要	31
3.2	解析手法	31
3.2.1	2次元数値計算モデル	31
3.2.2	支配方程式	32
3.2.3	Coating window	32
3.3	結果および考察	33
3.3.1	数値計算によるカーテン形状の再現	33
3.3.2	Coating windowの再現	38
3.3.3	定常状態におけるカーテンの流れ場と接触線位置	39
3.4	まとめ	41
	文献	42
第4章	カーテンコーティングの3次元数値計算	
4.1	概要	43
4.2	解析手法	43
4.2.1	3次元数値計算モデル	43
4.2.2	カーテンガイド付き数値計算モデル	45
4.2.3	支配方程式	45
4.3	結果および考察	46
4.3.1	カーテンガイドが無いモデルによるカーテン形状の再現	46
4.3.2	カーテンガイド付きの3次元数値計算	48
4.4	まとめ	55
	文献	56
第5章	結論	
5.1	本研究の結論	57
5.2	本研究の成果および展望	58

文献.....59

第1章 序論

1.1 粘着ラベルの製造工程

粘着ラベルは、一般的なシールや商品表示用ラベルの他、宅配用の伝票、工程管理のためのバーコードラベルなど、様々な用途に用いられる。本章では、粘着ラベルとその製造工程、市場の現況およびメーカーの課題、研究の意義について記述する。

1.1.1 粘着ラベルの構成

粘着ラベルは、基本的に表面基材、粘着膜、離型紙あるいは剥離紙から構成される。表面基材は、情報を印刷し表示する面で、紙あるいはプラスチックのフィルム、布や金属の材質が使用される。粘着剤は固体の膜で、主にアクリル系の化合物を有機溶媒中に分散させたエマルジョンが使用されており、用途によって粘着性能が調整されている。離型紙は、ラベルの粘着膜を保護し、ラベルを貼り付ける際に剥がす基材である。容易に粘着面から剥がすことができるように、表面をシリコン樹脂によってコーティングされている。

1.1.2 粘着ラベルの製造工程

Figure 1.1 に粘着ラベルの製造工程を示す。製造工程は、液体の粘着剤を塗布する塗布工程、塗布した粘着剤を乾燥させ、固体の粘着膜とする乾燥工程、乾燥した粘着膜に表面基材を貼り合わせるラミネート工程、完成した粘着ラベルを巻き取り、ロールを形成する巻き取り工程に大別される。これらの工程は連続しており、毎分 300m 程度で処理されている。製造工程の中で律速となるのは粘着剤の塗布工程であり、後述する塗布欠陥によって塗工速度が制限される。

1.1.3 コーティング技術

塗布とよばれるコーティングとは、基材上の空気を液体で置換する技術であり、工業上重要なプロセスの1つである。コーティングは、粘着剤の塗布の他に、印刷や塗装、光学フィルムの製造でも利用されており、近年ではリチウムイオン2次電池や新しい蓄電池の電極の製造プロセスとしても注目されている。塗布により求められる膜

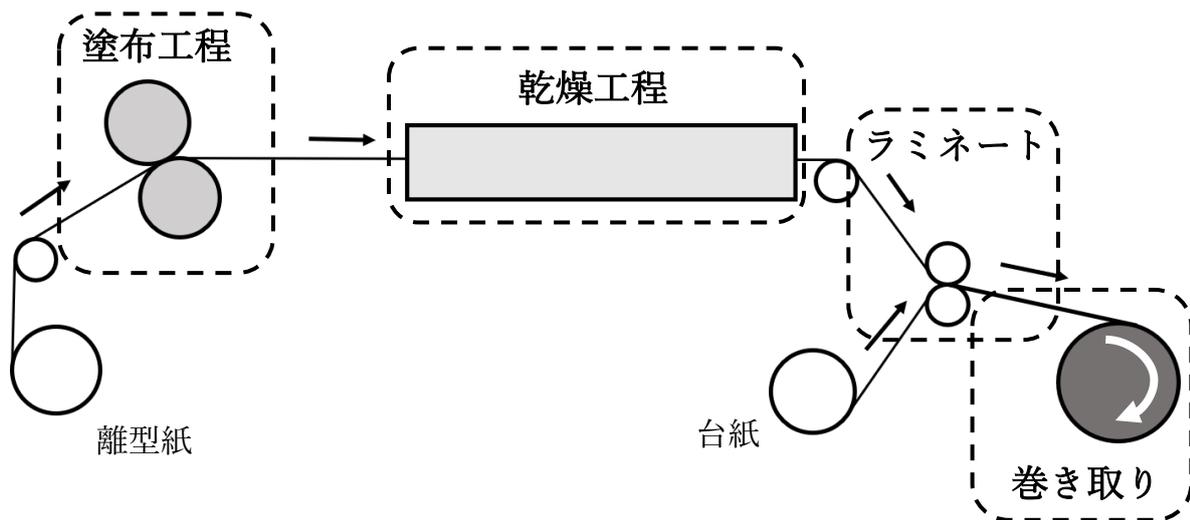


Fig. 1.1 Schematic of the process for self-adhesive label.

厚は目的によって 10 nm ~ 1 mm 程度となるが、粘着剤塗布においては 30 μm ~ 40 μm である。また、高速での塗布が求められている分野もあり、製紙業界では毎分 1500 m で行われている事例¹⁾もある。

コーティングの特徴は、①気固液の三相境界を持つこと、②自由表面流れがあること、③安定した層流が要求されることである²⁾。三相境界があるため、接触角および界面張力が重要であり、自由表面が存在するため、粘性や慣性だけでなく、界面形状に応じた表面張力も同様に考慮しなければならない。また、コーティングにおける液体の流れが乱流である場合、流れが不均一になることから塗布欠陥の原因となる。

コーティングを行う装置は様々であるが、2 種類に大別できる。液体を予め計量し全量塗布する前計量方式と、塗布後に余剰量を除去する後計量方式である。粘着剤塗布で利用されてきたのはロールコーター、スロットダイコーター、チャンバグラビアコーターであるが、スロットダイコーターは前計量方式であり、ロールコーターおよびチャンバグラビアコーターは後計量方式である。

Figure 1.2 にこれら 3 つの塗布形式を示す¹⁾。ロールコーティングは 2 個以上の回転するロールを用いた塗布方式である。液体がロール同士の隙間を通過し、基材表面に塗布される。そして、ナイフなどを用いて余剰な液体を除去し、目的の塗工量を持つ塗膜に調整する。この方式で塗布を行うロールコーターは低粘度 (1-50 mPa·s) の液体の塗布に利用され、膜厚は 25-60 μm 、塗布速度は毎分 3-60 m 程度である³⁾。スロットダイコーティングは塗布液を吐出するダイを用いたコーティングのうち、基材と

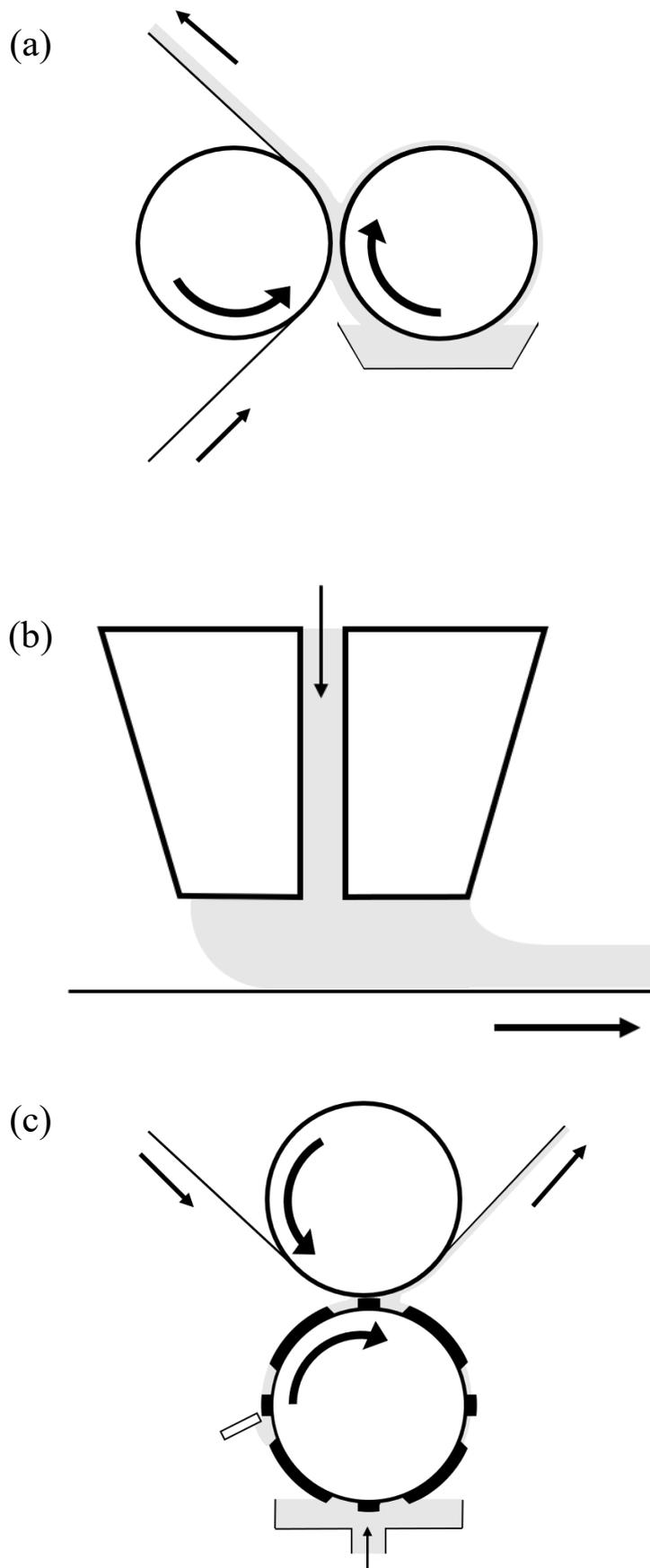


Fig. 1.2 Schematic of the coating methods¹⁾. (a) Roll coating, (b) Slot die coating, (c) Chamber gravure coating.

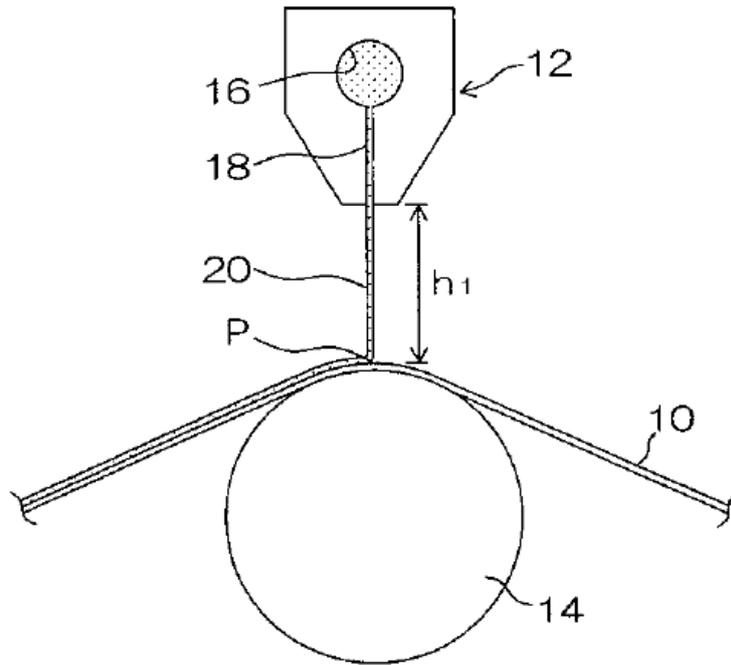


Fig. 1.3 Schematic of curtain coater⁴⁾.

吐出口とのクリアランスが液体で満たされ、コーティングビートと呼ばれる液だまりを形成しつつ塗布を行う形式である。塗布方向に対して上流側では、減圧操作を行うことで後述する塗布欠陥を防ぐ。スロットダイコーティングは低速領域での塗布が得意であるが、粘着剤塗布においては毎分 200 m 程度で実施されている。チャンバグラビアコーターは、ロールコーターに類似した装置であるが、塗布を行うロール表面に溝が設置されているのが特徴である。この窪みに液体を充填し、塗布時に空気圧などを用いて基材に塗布する。チャンバグラビアコーターは、先述したロールコーティングやスロットダイコーティングと比較して高速での塗布が可能であり、毎分 300 m 以上の塗布が実施されている。

チャンバグラビアコーターの他に高速での塗布を行う装置として、カーテンコーターが存在する。これは、前計量方式に分類され、液体の薄膜（カーテン）を自由落下させて塗布することが特徴である。**Figure 1.3** にカーテンコーターの模式図を示す⁴⁾。基材の上部に設置したコーターヘッドより液体を吐出する。コーターヘッドは、スロットダイのほかオリフィスやスライドダイを用いる。吐出された液体は、カーテンと呼ばれる薄膜を形成しつつ自由落下する。このとき、カーテンが破れないようにカーテンの両端にはエッジと呼ばれる支持体が設置される。自由落下したカーテンは

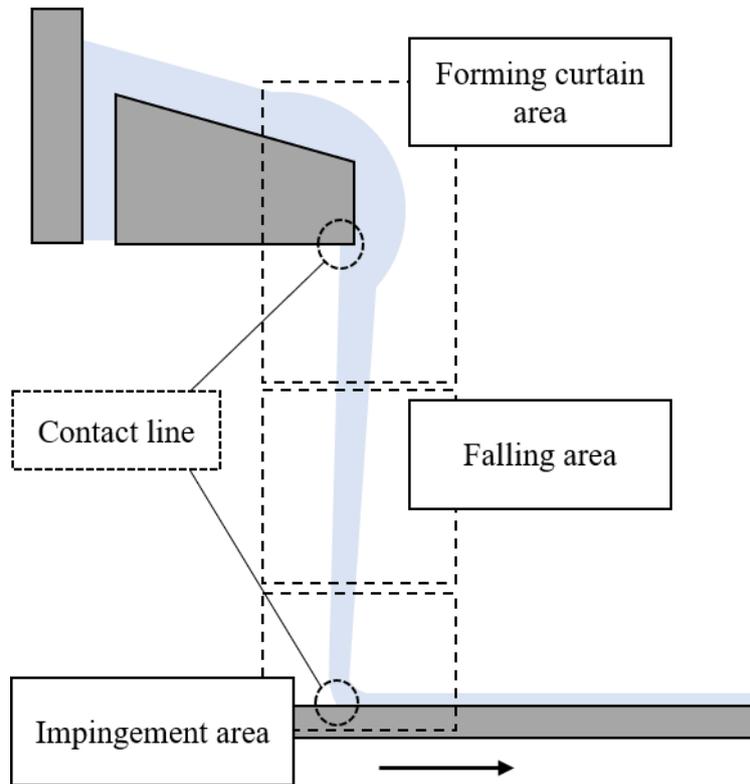


Fig. 1.4 Schematic of slide fed coater and three areas of flow: forming curtain area, falling area and impingement area.

基材に衝突し、塗膜を形成する。カーテンコーターは、高速塗布が可能なことのほか、表面に不規則な凹凸をもつ基材にも薄膜の塗布が可能でること、多層の液体の同時塗布が可能であること、などのメリットを持つ。

カーテンコーティングでは、流れを3つの領域に分類し、研究が行われている。

Figure 1.4 に、スライドダイを用いた slide fed coater と、3つの領域を示す。Slide fed coater は、コーターヘッド内の斜面および垂直な壁面を伝って流下するのが特徴である。3つの流れの領域はそれぞれ、カーテンを形成する領域、カーテンが自由落下する領域、カーテンが基材に衝突し塗膜を形成する領域である。まず、カーテンを形成する領域では、コーターヘッドより液体が流下するため、コーターヘッドの壁面、液体および空気の境界を示す接触線が存在する。Figure 1.3 のような、スロットダイを用いたカーテンコーティングでは、接触線は2つとなり、Figure 1.4 の slide fed coater では、接触線が1つである。特に、slide fed coater では、物性値などの条件によってカーテンが基材に対して垂直に流下せず、塗布方向、あるいは反対側に湾曲する場合がある。この現象は teapot 効果⁵⁾として研究されている。続いて、カーテンが自由落下する領域では、重力によりカーテンが加速するため、落下距離が長いほど膜厚が薄くな

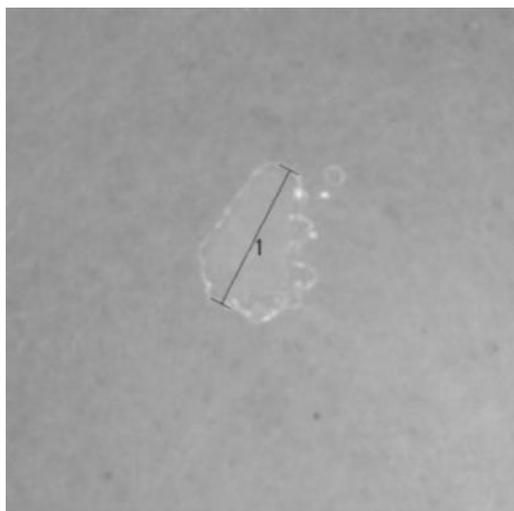


Fig. 1.5 Picture of the hole on adhesive film.

る。膜厚が薄いと表面張力の影響が強くなり、カーテンの断裂、自由落下するカーテンが円柱状に収縮する原因となる。特に、カーテンが柱状に変形することを防止するため、Figure 1.3 および 1.4 の紙面奥および手前にカーテンガイドを設置しカーテンを保持している。しかしながら、ガイド近傍では、流れの速度が減少する。落下するカーテン内の速度は一様であることから、ガイド近傍とそれ以外で速度差が生じ、カーテンおよび塗膜の膜厚が不均一になる場合がある。このため、ガイド近傍のみ異なる液体を塗布するなど、均一の塗膜を得る手法が開発されている⁶⁾。最後にカーテンが基材に衝突し塗膜を形成する領域では、移動する基材上にて接触線が形成されることから、動的な接触線について考慮する必要がある。さらに、カーテンコーティングでは、接触線近傍の流れが接触線に影響すると報告されている⁷⁾ことから、接触線と同時にカーテンおよび塗膜内の流れも把握することが必要となる。

1.1.4 塗布欠陥

塗布を行う際に生じる欠陥は、不良品を抑制するために解決すべき問題である。粘着剤の塗布において、特に問題となるのがはじきである。はじきとは、粘着膜上に穴が生じる欠陥である。**Figure 1.5** に粘着膜上に生じたはじきの一例を示す。大きさは 1 mm-数 cm 程度である。塗膜上にはじきが生じると、乾燥後の固体の粘着膜が存在しない箇所が生じ、表面基材上に凹凸が生じる。これより、ラベル表面への印刷不良を引き起こす。いずれの塗布装置においても塗工速度が増加するとはじきが発生しやすくなることから、粘着剤の製造プロセスの高速化にははじきの抑制が不可欠である。

1.2 研究背景

1.2.1 粘着ラベル市場の現状

近年、通信販売の発達を筆頭に物流の著しい増大、あるいは商品情報の記載量の増加により、粘着ラベルの需要が増大している。更に、ユーザー側の激しい市場競争により、粘着ラベルのコストダウンが強く求められている。これを受けて、海外ラベルメーカーが、東南アジアや中国で安価な粘着ラベルを製造し、日本へ輸出する動きを強めている。国内のラベルメーカーでは、これまでラベルの再剥離性などの機能性を重視して開発を行っていたが、機能性を保持しつつより安価で生産性の高い製品の開発を開始している。これに伴い、ラベル用の粘着剤を製造しているメーカーでもラベルメーカーと連携して新しい粘着剤の開発が行われている。

1.2.2 粘着剤メーカーの現状

粘着ラベルのコストを削減するためには、粘着剤の使用量削減、高速塗工による生産性の向上が考えられる。これを達成するため、粘着剤メーカーでは塗工量を削減しても粘着性能が従来と変わらず、かつ高速塗布に対応した粘着剤の開発が要求されている。従来使用されていた粘着剤は有機溶剤を使用したエマルジョン型粘着剤であり、粘着性能が維持できる塗工量の限界が 18 g/m^2 、はじきが発生しない塗工速度の限界がおよそ毎分 300 m であった。

従来のエマルジョン型粘着剤に代わるものとして、水性のエマルジョン型粘着剤が開発された⁸⁾。この粘着剤は、従来よりも低塗工量の 16 g/m^2 で同等の粘着性能を示すだけでなく、従来の粘着剤製造設備が使用できる、有機溶剤の除去が不要になることから、より低コストでの粘着ラベル製造に貢献すると期待されている。現在、水性エマルジョン型粘着剤の改良を行い、チャンバークラビアコーターを使用して毎分 300 m での塗布が可能となっている。

1.2.3 新規粘着剤の課題

新規の粘着剤の開発は、これまでの経験をもとにした試行錯誤的な手法であった。また、川下のラベルメーカーごとに塗工の仕様が異なっており、各メーカーに対応した粘着剤を開発するため、川下企業の実機を利用しての試作品のテストが実施されていた。これらのことから、粘着剤の開発には多大の費用と期間を要しており、コスト

ダウンの障害となっている。

現在、ラベルメーカーでは製造工程の高速化を達成するため、高速カーテンコーターの導入を検討している。具体的には、毎分 600 m 程度でのラベル製造を目標としていることから、水性エマルジョン型粘着剤の更なる改良が必要である。しかしながら、粘着ラベルの製造においてカーテンコーターを導入している企業が、現在 1 社のみであることから、カーテンコーターによる塗工性の評価がほぼ不可能であり、同装置を用いる新規の粘着剤を開発するための知見が不足しているのが現状である。水性エマルジョン型粘着剤の設計には、重合時間、増粘剤や消泡剤の添加物など、多数の設計項目があり、粘着性能・はじきの発生およびメーカーの塗布装置を考慮しながら設計を行っていく必要がある。そのため、高速塗工に対応し、低コスト化を実現した新規粘着剤を開発するためには、カーテンコーターにおけるはじきの発生を詳細に把握する必要がある。

1.2.4 はじきの原因および先行研究

はじきは、粘着剤の塗布工程および塗膜の乾燥工程で生じ、その発生過程は以下の 3 過程に分類できる。まず、塗布工程において粘着剤を塗布時に塗膜内に気泡が混入する。そして、この気泡をもとに塗膜上に微小なピンホールが生じる。その後、このピンホールが成長しはじきとなる。

塗膜内に混入する気泡は、空気同伴と呼ばれる塗布欠陥により発生すると考えられる。空気同伴は、塗膜と基材の間に空気の層が侵入することで塗布が不完全となる現象である。特に、塗布速度が高くなるほど空気同伴が生じやすくなることから、塗工工程の高速化のために必ず考慮しなければならない問題であり、これまでも多くの研究がなされている。Vandre *et al.* や Cohu and Benkreira は、液体プールにテープなどの平板やワイヤーなどの基材を挿入し、表面を塗布する dip coating を用いた実験を行った⁹⁾⁻¹⁰⁾。Figure 1.6 に dip coating における空気同伴を示す。基材を液体プールに挿入すると、メニスカスが基材の挿入速度にしたがって形成される。液体の物性値や基材の挿入速度がある条件になると、動的接触線が不安定化しのかぎり状に分断される。そして、接触線先端より気泡が分離し、塗膜内に混入する。この空気同伴の発生する条件に関して多くの報告があり¹¹⁾⁻¹²⁾、空気同伴が発生する臨界塗布速度は、塗布する

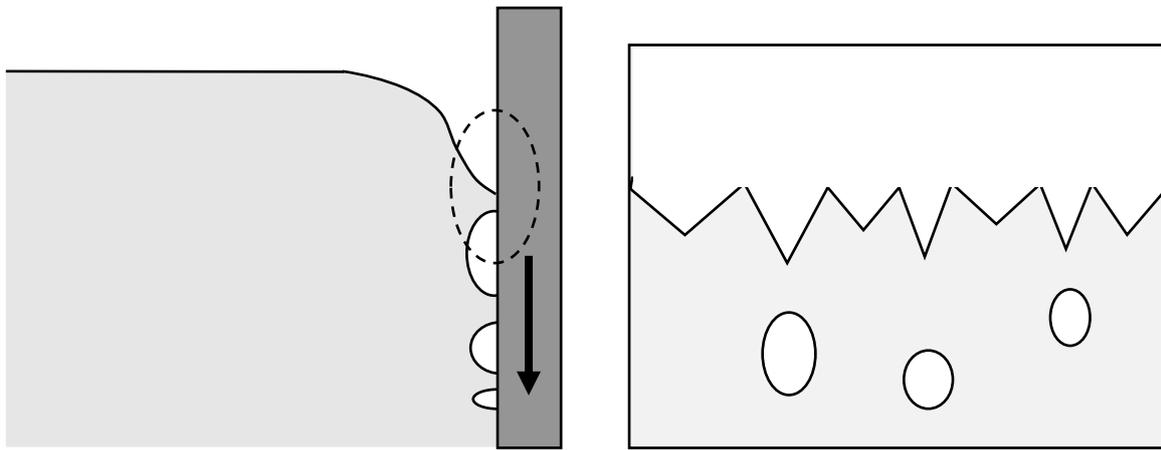


Fig. 1.6 Experiment of air entrainment on dip coating. The left scheme shows the schematics of the experiment. The substrate moves into liquid pool dragging the interface. The right scheme shows the contact line breaks on the coated face in the area surrounding by dash line.

液体の、粘度のべき乗で変化することが報告されている。

Blake *et al.*は、カーテンコーティングにおける空気同伴について実験を行った⁷⁾。これによれば、基材および接触線近傍だけでなく、塗布液の流量、カーテンが基材に衝突する速度および角度も空気同伴の発生に影響すると報告されている。これに加え、Blake *et al.*は、基材上に生じる動的接触線に注目し実験を行い、接触角もまた塗布液流量の影響を受けることを報告した¹³⁾。これらより、カーテンコーティングでは接触線や表面張力などの表面化学だけでなく、カーテンや基材上の流れといった流体力学も重要である。流れを解析する上では、数値計算は有効な手段であり、これまでも数値計算を用いたカーテンコーティングの研究も行われている¹⁴⁾⁻¹⁵⁾。有限要素法を用いて液相部分のみの計算を行ったものが多いが、気相を考慮し数値計算を行っているものも存在する¹⁵⁾。

はじきの初期状態であるピンホールが生じる現象についても、いくつか研究例がある。Ruckenstein and Ralesh は、ピンホールの発生に類似した薄膜の断裂について、Navier-Stokes 式を拡張し、理論的に調査した¹⁶⁾。これによると、薄膜の自由界面上に生じる摂動が成長すると、薄膜が断裂するとし、この摂動が成長するときの波長および断裂にかかる時間を評価した。また、Zhang and Lister は、van der waals 力と界面張力の均衡下における固体上の粘性薄膜の断裂について解析を行い、各時刻における液膜の最小膜厚は経過時間のべき乗で減少することを報告した¹⁷⁾。Garg *et al.* は、非ニュートン流体による液膜の自己相似断裂について1次元および2次元数値シミュレ

ーションを行い、ニュートン流体の膜断裂では慣性は無視できることに対し、非ニュートン流体の膜断裂では、慣性が重要になる場合があることを示した。この非ニュートン流体の液膜が断裂するために膜厚が薄くなるとき、界面張力、van der waals 力、粘性力が支配的なバランスから、界面張力、van der waals 力、慣性力が支配的になるバランスへの遷移を引き起こすことを明らかにした¹⁸⁾。

生じたピンホールが成長する様子については Redon *et al.*が、シリコンオイルおよびアルカン油とシリコンウェハを用いた実験を行った¹⁹⁾。ウェハ上に薄く塗布した液膜の物性値を変化させ、液膜に設置したピンホール状のドライスポットの成長を観察し、van der waals 力が無視できるような膜厚では、スポット径は一定速度で成長すること、液体粘性および界面張力、接触角によって成長速度が制御されること、接触角が小さい場合、ピンホールの成長速度 v は以下の式によって表される。

$$v = f \frac{\sigma}{\mu} \theta_E^3 \quad (1.1)$$

ここで、 μ は液体の粘性、 σ は表面張力、 θ_E は静的接触角、 f は比例定数を示す。このピンホールの成長速度について、粘性および表面張力の釣り合いから理論的に解析した研究²⁰⁾⁻²²⁾があり、成長速度は(1.1)式と同じ次元で表されることを示した。これ以外には、非ニュートン流体の塗膜における研究²³⁾や、粘弾性流体を対象とした研究²⁴⁾⁻²⁵⁾があり、これらの研究はナノスケールの膜厚を持つ塗膜におけるピンホールの成長を対象としている。

1.3 研究目的

1.3.1 研究意義および方針

カーテンコーティングにおけるはじきの発生を調査し、低コストで粘着剤の開発を行うためには、数値シミュレーションを用いることが有効である。数値計算によってはじきの発生を再現し、はじきの生じにくい条件をあらかじめ予測することで、粘着剤の試作回数を削減し、開発に必要な費用および期間を削減することが可能である。本研究では、カーテンコーティングに対応する新規粘着剤の開発に、数値計算を導入することを目的とする。

カーテンコーティングにおけるはじきの発生過程のうち、数値計算によって再現する範囲は、塗布時の気泡混入および塗膜上のピンホールの成長とする。カーテンコー

ティングによる気泡混入は、Liu が指摘したように¹⁵⁾、気相の影響も考慮する必要があるが、多くの数値計算において気相の影響が考慮されていないためである。また、ピンホールの成長では、塗膜のスケールが 10 μm と類似している Redon の実験は、接触角が小さく濡れやすい領域での結果である。粘着剤の塗布では疎水性であるシリコーンによりコーティングされた離型紙上に塗布することから、水性エマルジョン型粘着剤では Redon の実験よりも接触角が大きく濡れにくい条件となる。これらより、粘着剤に近い条件においても、更なる調査が必要と考えられる。

数値計算には OpenFOAM に付属している VOF 法を使用する。OpenFOAM とは、流体解析ソルバーを含む数値解析ライブラリであり、近年では OpenFOAM を使用した研究報告も増加しつつある。OpenFOAM の特徴としては、オープンソースであることから、導入が比較的容易である。また、必要に応じて計算モデルの追加等、ライブラリのカスタマイズを行うことが可能である。その一方、収束性や再現性は基本的に無保証であることから、検討する問題ごとにソルバーの検討が必要である。特に、カーテンコーティングにおけるはじきの発生は、気固液三相境界を持つ問題であり、また粘着剤は非ニュートン流体であることから、使用する粘性のモデルおよび濡れ性モデルの検討が必要である。

1.3.2 研究目標

本研究では、高速カーテンコーター用の粘着剤開発に数値計算を導入するため、カーテンコーティングによる空気同伴と、塗膜に生じたピンホールの成長現象について数値計算を行った。研究目標はそれぞれ以下のとおりである。

- ①ピンホールの成長を数値計算により再現し、OpenFOAM による界面現象の再現性を検討する。塗膜上に生じたピンホールの成長の実験結果と比較することで、数値計算および計算モデルの妥当性を評価する。また、これまで経験的に知られていたピンホールの成長について解析を行う。物性値を変更して数値計算を行い、(1.1)式のような粘着剤におけるピンホールの成長速度のモデルを提案する。
- ②気相および液相の計算が可能な混相流シミュレーション法を用いて、空気同伴および気泡巻き込みが観測可能な数値計算モデルを作成する。今後導入が検討されているカーテンコーターの形式を再現し、3次元での数値計算を可能とする。

1.3.3 論文の構成

第1章では、研究対象である粘着ラベルの製造工程、製造時の欠陥であるはじきとその発生過程、各過程に関する既存の研究について述べた。第2章は、3つの過程のうち、ピンホールの成長について述べる。ピンホールの成長を再現し、撮影した粘着剤の塗布実験と比較を行うことで、数値実験の妥当性を評価した。続いて、ピンホールが成長する速度と物性値の関係を調査し、ピンホールの成長速度と物性値との関係を調査した。第3章では、粘着剤の塗布工程に相当するカーテンコーティングの2次元数値計算について述べる。VOF法によるカーテンコーティングの再現性を評価するため、2次元数値計算モデルを作成し、計算を行った。そして、液体の物性値を変更することで、カーテンの形状を示す coating window²⁶⁾⁻²⁷⁾の再現を行った。また、接触線に関する先行研究^{26),28)}と比較し、VOF法によるカーテンコーティングの再現性を評価した。第4章では、2次元計算モデルを拡張して3次元数値計算を行い、気泡混入の原因となる空気同伴が観測可能か調査した。第5章にて本研究の結論、および今後の展望について述べる。

1.4 まとめ

粘着ラベルの製造工程を高速化するためには、粘着剤の塗布プロセスが重要となる。塗工速度が高速になるほど、粘着膜に生じる穴であるはじきが発生しやすくなる。現在、粘着ラベルメーカーでは粘着ラベルのコストダウンのため、粘着剤の使用量の削減および製造プロセスの高速化を検討している。粘着剤の塗布工程が全体の律速となることから、より高速での塗工が可能なカーテンコーターの導入を検討している。これを受けて粘着剤メーカーは、従来よりも安価で粘着性能が高い水性エマルジョン型粘着剤を高速塗工に対応させるための開発を行っている。しかしながら、粘着剤の塗布にカーテンコーターを導入しているメーカーが現状ほぼないことから、粘着剤の設計のための知見が不足しており、開発には膨大な時間および費用を要している。

本研究は、粘着剤設計のための知見を数値計算により提供することを目的とする。はじきが生じるプロセスのうち、知見が不足しているカーテンコーティングにおける空気同伴および塗膜上のピンホールの成長について数値シミュレーションを行った。第2章ではピンホールの成長について、第3章ではカーテンコーティングの2次元数値シミュレーション、第4章ではカーテンコーティングの3次元数値シミュレーショ

ンについて述べる。

文献

- [1]山村方人; “精密ウェットコーティングの基礎”, 表面化学, vol. 60, 420-425 (2009)
- [2]宮本公明; “ダイ塗布の流動理論と塗布欠陥メカニズムへの応用および対策”, サイエンス & テクノロジー株式会社 (2015)
- [3] Coyle, D. J.; “Knife and Roll Coating;” Liquid Film Coating, Chapman&hall, London, 539-571 (1997)
- [4]斎藤光弘, 大賀邦彦, 鬼頭宏和; “カーテン塗布方法”, 特許, 2006-158993 (2006)
- [5] Kistler, S. F., Scriven, L. E.; “The teapot effect: sheet-forming flows with deflection, wetting and hysteresis,” J. Flu. Mech., vol. 263, 19-62 (1994)
- [6] Ridley, K. A.; “Curtain Coating Method,” US Patent, 4019906 (1979)
- [7] Blake, T. D., Mracke, M. and Shikhmuzaev, Y. D.; “Hydrodynamic Assist of Dynamic Wetting,” AIChE J., Vol 40, 229-242 (1994)
- [8] 宮澤健太郎; “水性粘着剤組成物および粘着シート” 特許, 6484880 (2019)
- [9] Vandre, E., Carvalho, M. S. and Kumar, S.; “Characteristics of Air Entrainment during Dynamic Wetting Failure along a Planar Substrate,” J. Fluid. Mech., Vol. 747, 119-140 (2014)
- [10] Cohu, O. and Benkreira, H.; “Air Entrainment in Angled Dip Coating,” Chem. Eng. Sci., vol. 53, 533-540 (1997)
- [11] Perry, R. T.; “Fluid Mechanics of Entrainment through Liquid-Liquid and Liquid-Solid Junctions,” PhD Thesis, University of Minnesota, Minneapolis (1967)
- [12] Blake, T. D.; “Dynamic Contact Angles and Wetting Kinetics,” Wettability (surfactant science) , Vol. 49, 251-310, CRC-press, Florida (1993)
- [13] Blake, T. D., Bracke, M. and Shikhmurzaev, Y. D.; “Experimental Evidence of Nonlocal Hydrodynamic Influence on the Dynamic Contact Angles,” Phys. Fluids, vol 11, 1995-2007 (1999)
- [14] Wilson, M. C. T., Summers, J. L., Gaskell, P. H., Shikhmurzaev, Y. D., Blake, T. D. and Clarke, A.; “Numerical Simulations of Curtain Coating with a Moving Contact Line”, Comp. Flu. Dynamics,” ICCFD2000, 299-304 (2000)

- [15] Liu, C. Y., Vandre, E., Carvalho, M. S. and Kumar, S.; “Dynamic Wetting Failure and Hydrodynamic Assist in Curtain Coating,” *J. Fluid Mech.*, Vol. 808, 290-315 (2016)
- [16] Ruckenstein, E. and Rakesh, K. J.; “Spontaneous Rupture of Thin Liquid Films”, *J. chem. Soc.*, vol. 70, 132-147 (1974)
- [17] Zhang, W. W. and Lister, J. R.; “Similarity Solutions for van der Waals Rupture of a Thin Film on a Solid Substrate,” *Phys. Fluids*, vol. 11, 2454-2462 (1999)
- [18] Garg, V., Kamat, P. M., Anthony, C. R., Thete, S. S. and Basaran, O. A.; “Self-similar Rupture of Thin Films of Power-law Fluids on a Substrate,” *J. Fluid Mech.*, vol. 826, 455-483 (2017)
- [19] Redon, C. and Brochard-Wyant, F.; “Dynamics of Dewetting,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 66, 715-719 (1991)
- [20] P.-G. de Gennes; “Transformation Process for a Horizontal Soap Film,” *C. R. Acad. Sci (Paris)*, vol. 303 II, 1275-1277 (1986)
- [21] F. Brochard-Wyart, J. M. di Meglio and D. Quéré; “Dewetting. Growth of dry regions from a film covering a flat solid or a fiber,” *C. R. Acad. Sci (Paris)*, vol. 304 II, 553-558 (1987)
- [22] F. Brochard-Wyart and P.-G. de Gennes; “Dynamics of partial wetting,” *Adv. in Coll. And Interf. Sci* , vol. 39, 1-11 (1992)
- [23] Saulnier, F., Raphael, E. and P.-G. de Genne; “Dewetting of Thin-film Polymers,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 66, 061607 (2002)
- [24] Rauscher, M., Münch, A., Wagner, B. and Blossey, R.; “A Thin-Film Equation for Viscoelastic Liquids of Jeffreys Type,” *Eur. Phys. J. E*, vol 17, 373-379 (2005)
- [25] Vilmin, T. and Raphaël, E.; “Dewetting of Thin Viscoelastic Polymer Films on Slippery Substrates,” *Europhys. Lett.*, vol. 72, 781-787 (2005)
- [26] Miyamoto, K. and Katagiri, Y.; “Curtain Coating,” *Liquid Film Coating*, Chapman&hall, London, 463-494 (1997)
- [27] 宮本公明, “ダイ塗布の流動理論と塗布欠陥メカニズムへの応用および対策” サイエンス&テクノロジー株式会社 (2015)
- [28] Kistler, S. F.; “The fluid mechanics of curtain coating and related viscous free surface flows with contact lines,” PhD thesis, University of Minnesota, Minneapolis. Ann Arbor, MI: University Microfilms International (1983)

第2章 ピンホールの成長の数値計算

2.1 概要

本章の目的は、塗膜上に生じたピンホールが成長する様子を数値計算により再現し、OpenFOAM による界面現象の再現性を評価すること、粘着剤におけるピンホールの成長速度と物性値との関係を明らかにし、先行研究として報告されているピンホールの成長速度式が使用可能か調査することである。初めに、数値計算で得られた結果と、高速度カメラで撮影したピンホールの成長を比較し、数値計算の妥当性の検討を行った。続いて、粘着剤の粘性、表面張力、接触角を変更し、数値実験を行うことで、ピンホールの成長速度に与える影響を調査し、既存の成長速度式が適用可能か検討した。

2.2 解析手法

2.2.1 数値計算モデルおよび支配方程式

Figure 2.1 に計算領域の概略図を示す。幅及び奥行 $L=7.2$ mm、高さ $H=0.30$ mm の領域内に、密度 ρ_l 、粘度 μ の液体粘着剤の塗膜を厚さ $h_0=0.03$ mm で配置した。そして塗膜上に、直径 $d_0=2.0$ mm の初期細孔を設置し、これが成長する様子を計算した。数値計算を行う上でこの計算領域を、 x および z 方向に 200 セル、 y 方向に 50 セルで分割した。

数値計算には、流体解析ツールである OpenFOAM¹⁾を使用した。OpenFOAM に収録されている混相流解析ソルバーは、VOF 法を用いたものであり、以下の Navier-Stokes

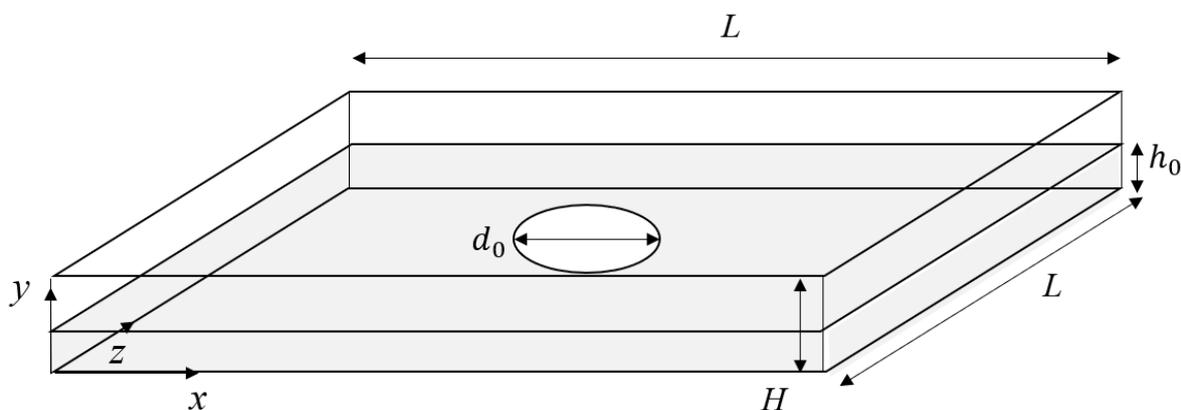


Fig. 2.1 Schematic of calculation model for growth of a pinhole.

式、連続の式、VOF 関数移流方程式を解いている。

$$\frac{\partial \rho \mathbf{u}}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{u} \mathbf{u} = -\nabla p + \rho \mathbf{g} + \nabla \cdot \mu (\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T) + \sigma \kappa \mathbf{n} \delta_{int} \quad (2.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \alpha = 0 \quad (2.3)$$

ここで、 \mathbf{u} は速度ベクトル、 μ は粘度、 \mathbf{g} は重力加速度、 p は圧力、 ρ は密度、 σ は表面張力、 \mathbf{n} は界面の法ベクトル、 δ_{int} は界面、 κ は界面の曲率である。 α は VOF 法における体積分率である。また、計算モデルのメッシュ構築には OpenFOAM 付属の blockMesh を使用した。粘着剤は、非ニュートン流体とし、粘性モデルは Carreau-Yasuda model²⁾⁻³⁾を使用した。

$$\mu = \mu_{inf} + (\mu_0 - \mu_{inf}) \{1 + (k\dot{\gamma})^a\}^{\frac{n-1}{a}} \quad (2.4)$$

ここで、 $\dot{\gamma}$ はせん断速度、 μ_0 はゼロせん断粘度、 μ_{inf} は無限せん断粘度、 k は特性時間、 n はべき乗数、 a は Yasuda 係数である。このうち k 、 n 、 a は実験に用いた粘着剤の粘度特性を測定し、パラメータフィッティングを行った。

表面張力の計算は、CSV モデル⁴⁾を利用した。これは、体積分率より表面張力を計算する。界面の法ベクトル \mathbf{n} は、体積分率 α を用いて(2.5)式で表され、曲率 κ は(2.6)式を用いて計算される。

$$\mathbf{n} = \nabla \frac{\alpha}{|\alpha|} \quad (2.5)$$

$$\kappa = \nabla \cdot \mathbf{n} \quad (2.6)$$

ピンホールの成長は、三相接触線を扱う問題であることから、濡れ性を考慮する必要がある。この濡れ性は、**Figure 2.2** で示す接触角として計算に組み込まれている。壁面近傍の法ベクトルは、(2.7)式を用いて計算される。

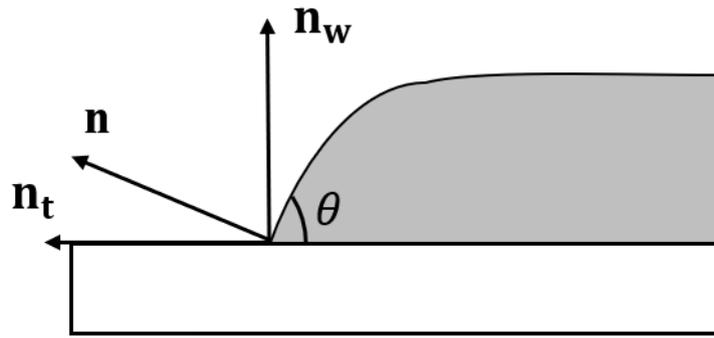


Fig. 2.2 Schematic of the calculation for normal vectors with contact angle.

$$\mathbf{n} = n_x \sin\theta + n_y \cos\theta \quad (2.7)$$

ここで、 n_x, n_y はそれぞれ x 方向、 y 方向の成分のみ持つ単位ベクトル、 θ は接触角を表す。

2.2.2 塗布実験

数値計算モデルの妥当性を評価するため、粘着剤の塗布実験を行った。**Figure 2.3** に塗布実験の概略図を示す。離型紙上にエマルジョン型粘着剤を滴下し、直径 6.35 mm のステンレスの棒を用いて薄く塗布した。このとき、棒と離型紙との間隙は約 $36 \mu\text{m}$ であり、棒の移動速度である塗布速度は 6.5 m/min だった。薄膜を形成後、塗膜上に

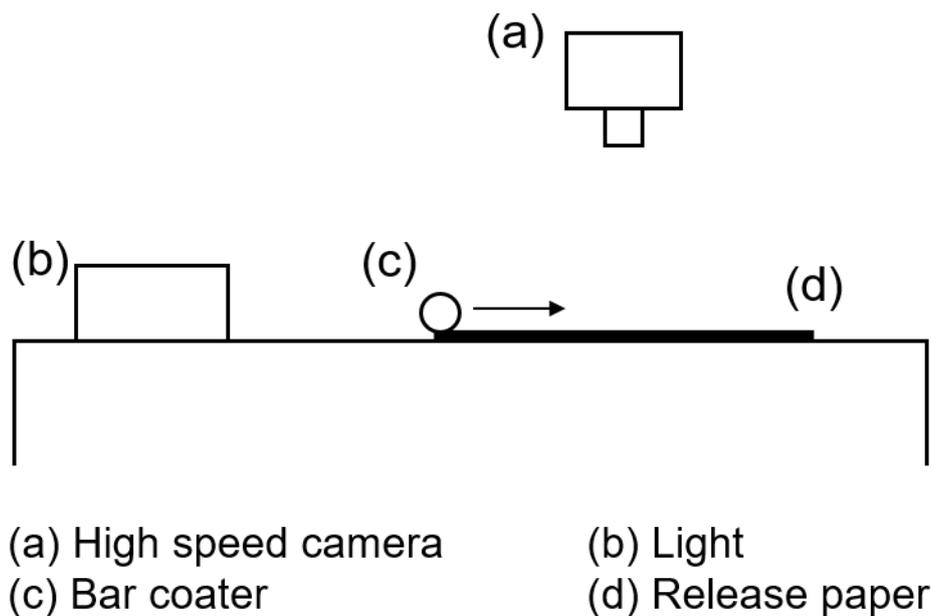


Fig. 2.3 Schematic of the experiment for coating adhesives on a released paper.

非常に小さいピンホールが生じ、時間の経過とともにピンホールの乾燥領域が拡大し、数 mm 程度のはじきとなった。この様子を、離型紙より高さ 46.3 cm から高速度カメラを用いて撮影した。カメラは nac 社の HX-7s、レンズは焦点距離 25.8 mm、60 倍率のものを使用し、解像度は 250 fps で撮影した。

2.2.3 ピンホールの成長速度式

ピンホールの成長速度式は、既存の研究で幾つか報告されている。Redon *et al.* では、シリコンウェハ上にシリコンオイルおよびアルカン油を塗布し、その塗膜に生じたピンホールの成長を観測することで、成長速度が(2.8)式で表せることを報告した⁵⁾。

$$v = k \frac{\sigma}{\mu} \theta_E^3 \quad (2.8)$$

ここで、 v はピンホールの成長速度、 θ_E は静的接触角、 k は比例定数を表す。静的接触角は、界面が静止している状態における接触角である。また、これ以外にも、ピンホールの成長速度について、粘性および表面張力の釣り合いから理論的に解析した研究⁶⁾⁹⁾がある。

Figure 2.4 に、ピンホール近傍における塗膜の断面図を示す。ピンホール周辺の隆起部は円形と仮定し、液膜および固体面との角度を接触角 θ_D とし、界面が静止している場合における接触角を静的接触角 θ_E とする。ピンホールの成長速度は一定であり、成長する駆動力としての表面張力が作用し、成長の抵抗力として粘性散逸が作用していると仮定し、 θ_D および θ_E が非常に小さい場合、ピンホールの成長速度は(2.9)式として求められる⁹⁾。

$$v = \frac{1}{6 \ln} * \frac{\sigma}{\mu} \theta_E^3 \quad (2.9)$$

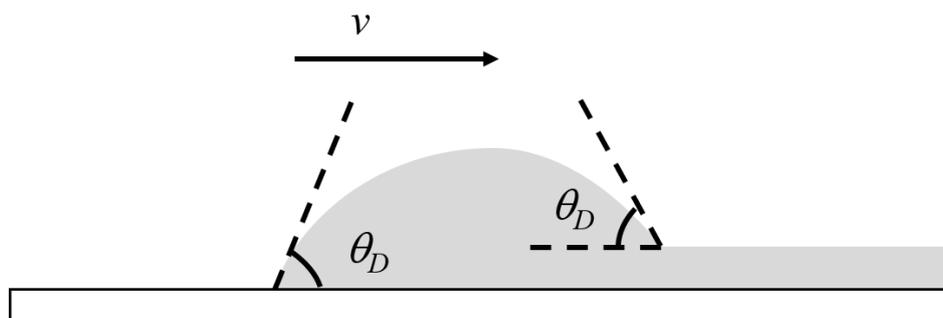


Fig. 2.4 Schematic of schematic of the rim area around a pinhole

Table 2.1 Physical Properties.

Simulation

ρ_g [kg/m ³]	$\mu_g \times 10^3$ [Pa•s]	ρ_l [kg/m ³]	σ [N/m]
1.0	0.01822	1050	0.0344

$\mu_0 \times 10^3$ [Pa•s]	$\mu_{inf} \times 10^3$ [Pa•s]	k [1/s]	n	a
570.0	24.0	78.1866	0.7863	2

Experiment

ρ_l [kg/m ³]	σ [N/m]	θ_E [deg]	Shear rate $\dot{\gamma}$ [1/s]	Viscosity μ [Pa•s]
1050	0.0344	70.9	1.0×10^{-3}	0.570
			1.0×10^{-1}	0.367
			1.0×10^1	0.175
			1.0×10^3	0.060
			1.0×10^5	0.024

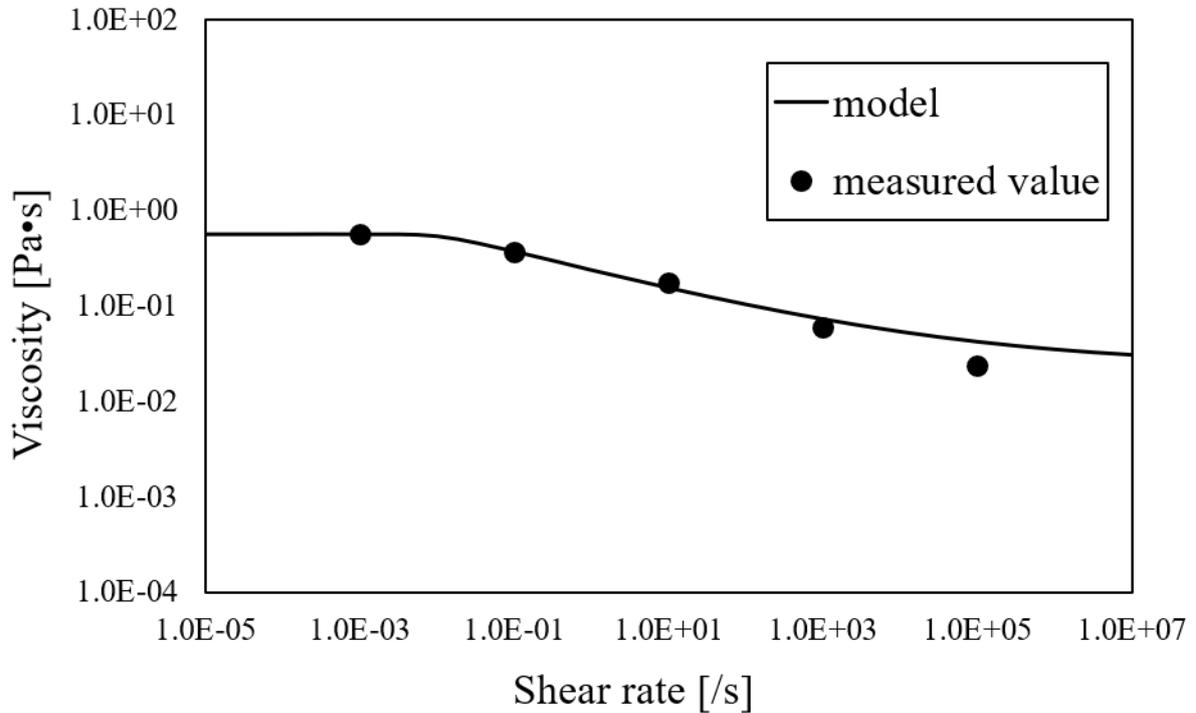


Fig. 2.5 Rheological Characteristic and its fitting results of Carreau-Yasuda model.

ここで、 \ln は粘性散逸の発散に関するパラメータである。

2.3 結果および考察

2.3.1 塗布実験との比較

Table 2.1 に計算で使用した条件および実験で用いた粘着剤の物性値を示す。数値シミュレーションにおける液体の密度 ρ_l は使用した粘着剤、気体の密度 ρ_g および粘度 μ_g は空気を想定し、設定した。実験で用いた粘着剤について、表面張力は最大泡圧法を用いて測定し、粘着剤のレオロジー特性はレオメータ (Anton Paar, MCR301) を用いて測定した。また、数値計算で使用するレオロジーパラメータは、測定された粘着剤の物性値を用いてフィッティングを行い、決定した。**Figure 2.5** に測定した粘着剤のレオロジー特性と Carreau-Yasuda model とのフィッティング結果を示す。

Figure 2.6 に、撮影した塗膜の様子を示す。計測開始直後は塗膜の2ヵ所に明確なピンホールが確認された。特に、図の右端に生じたピンホールは塗布直後に発生した。時間が経過すると、ピンホールが大きく成長していく様子が得られた。また、塗膜の複数の場所からピンホールが発生し、成長する様子が見られた。

Figure 2.7 にピンホールが成長する様子の一例と数値計算で得られたピンホールが成長する様子を示す。数値計算における接触角は、静的接触角 θ_E とし、粘着剤の静的接触角として測定された値である 70.9 度と設定した。数値計算の結果における赤色領域は液相を表し、白色領域は乾いた基材表面を表す。塗布実験でのピンホールの成長と比較をすると、ピンホールの形状では大きな差は見られなかった。

Figure 2.8 に数値計算で得られたピンホールの中心を含む xy 平面上の塗膜の断面の様子を示す。画像左端がピンホールの中心である。また、画像の色は液膜の粘度分布を示し、白色領域は気相を示す。ピンホール近傍では塗膜が厚くなっている領域が見られた。時間の経過とともに、この領域がピンホール中心から遠ざかる方向、すなわちピンホールが成長する方向に移動した。また、液相の粘度分布についてみると、接触線に近く液膜が厚くなっている領域では粘度が低く、接触線から遠い塗膜では粘度が高くなっていた。

これらの結果を用いて、ピンホールの成長速度を算出した。数値シミュレーションの結果では、ピンホールを初期膜厚と同じ高さの円柱と仮定して、ピンホールに相当する円柱の体積を計算結果より求め、円柱底面の直径を算出し、ピンホールの径とし

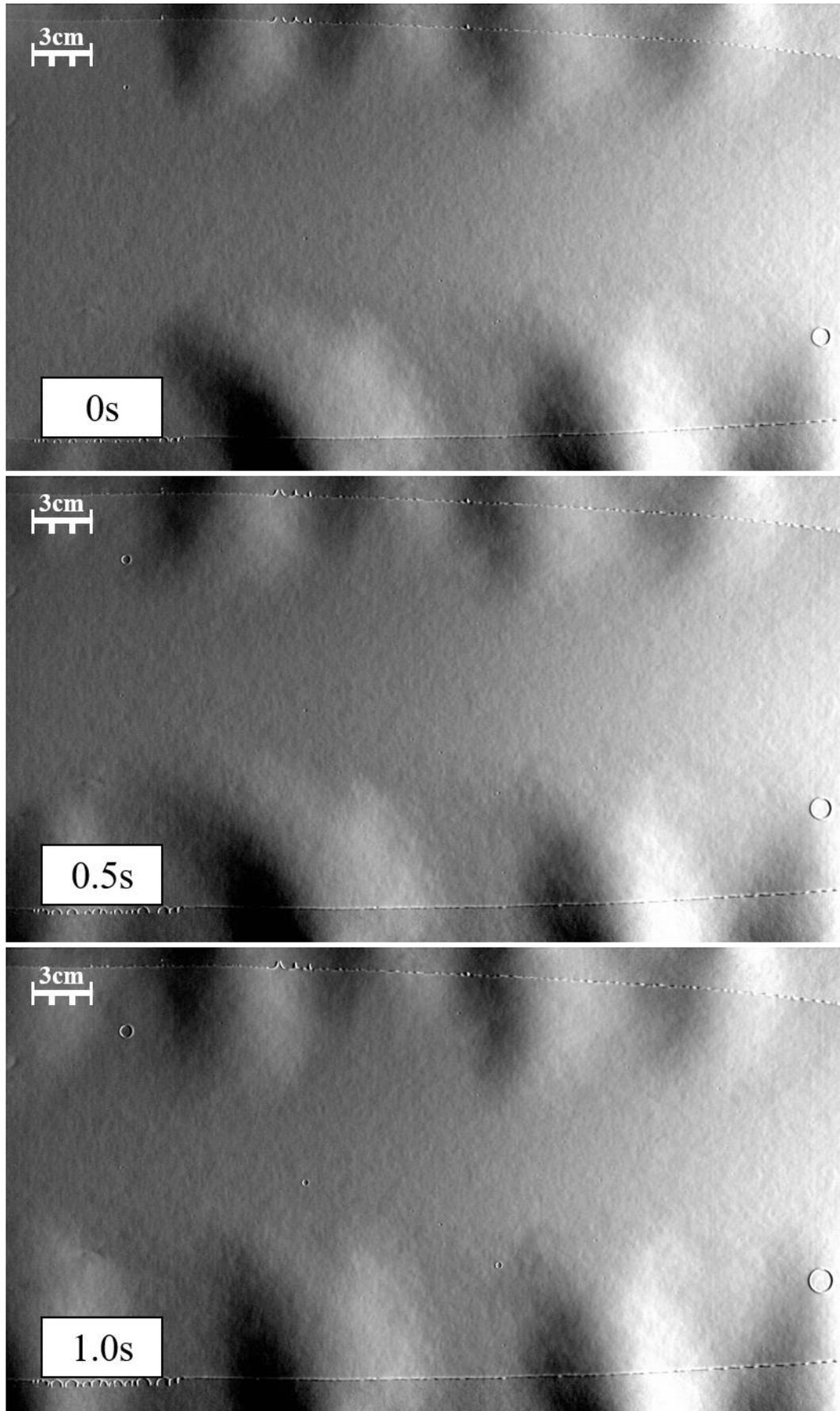


Fig. 2.6 Pinholes growth on a coated film by coating experiment.

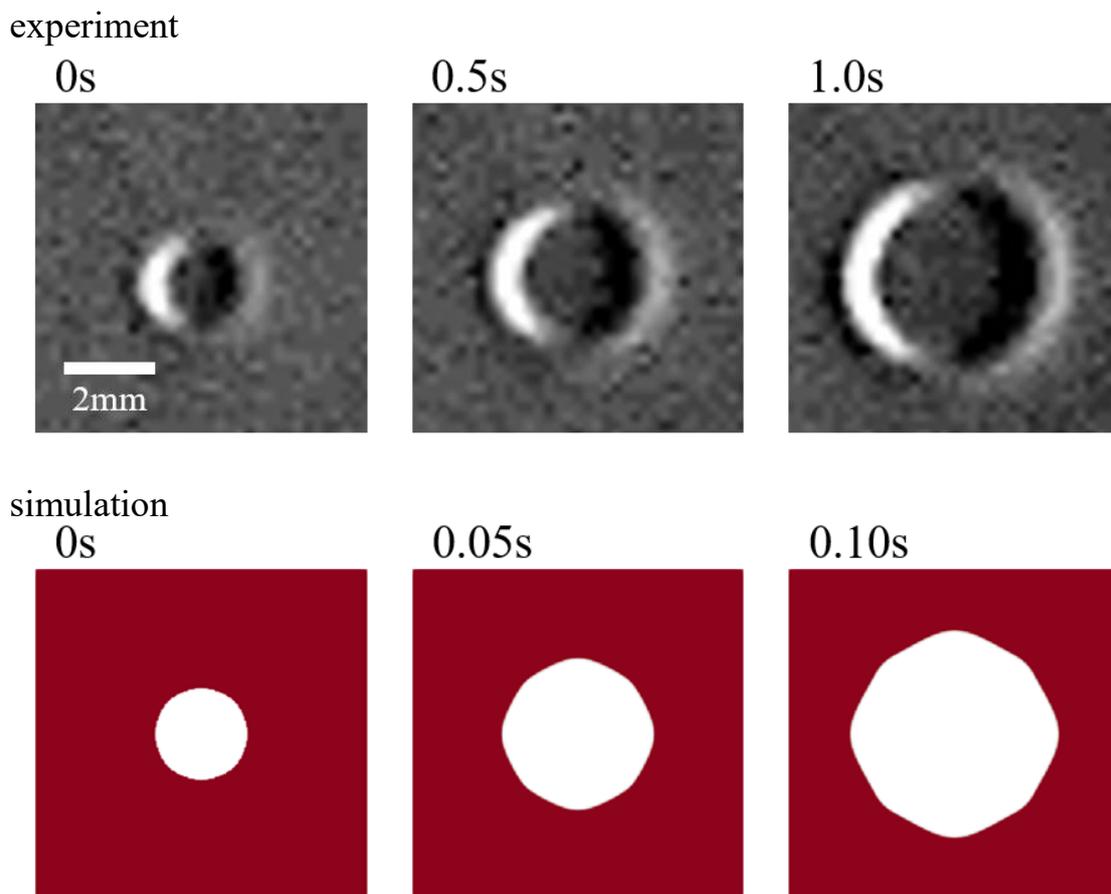


Fig. 2.7 Growth of the pinholes on the coated film of adhesives.

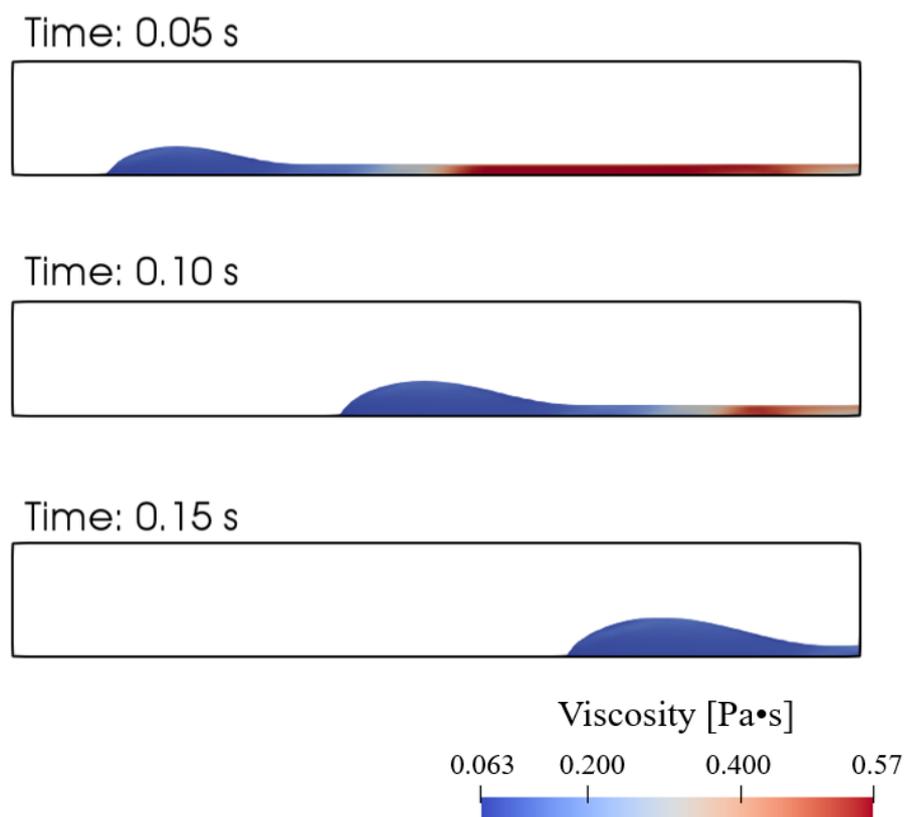


Fig. 2.8 Time dependent change of pinhole shape and the viscosity distribution.

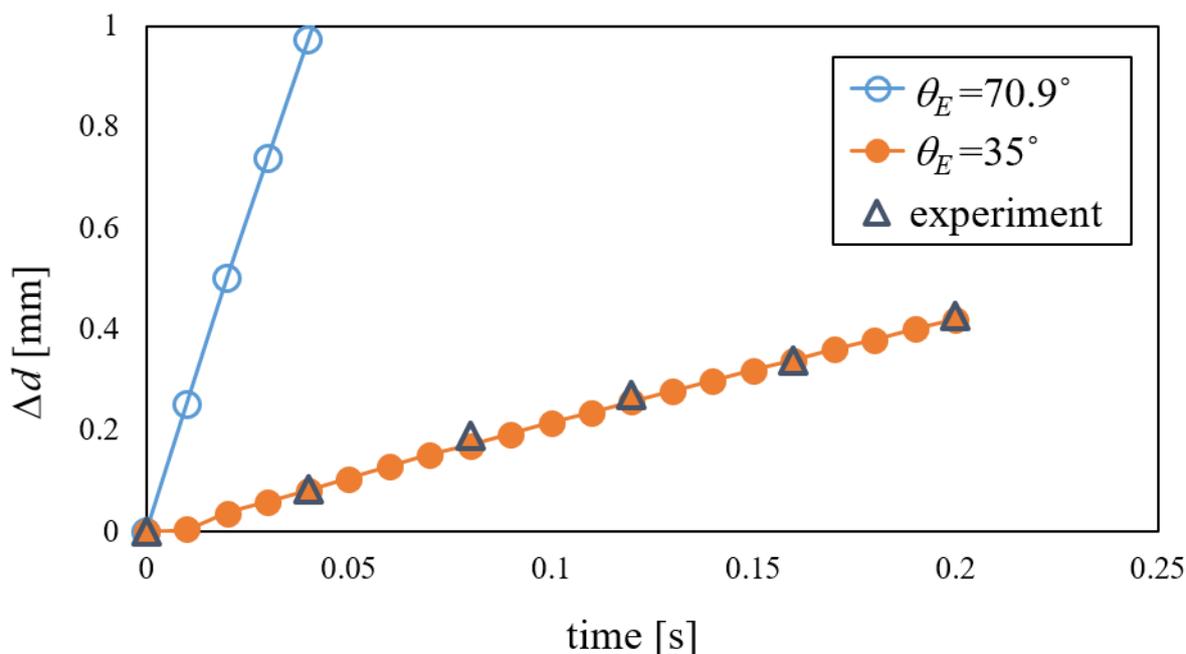


Fig. 2.9 Temporal variation of pinhole diameter.

た。一方、塗布実験の結果では、塗布直後に生じたピンホールを除外して、画像解析ソフトを用いてピンホール径を求めた。

Figure 2.9 に数値計算で得られた結果のピンホールの成長の様子を示す。グラフの横軸は経過時間を表し、縦軸は計測開始時のピンホール径からの増分 Δd を表す。また、グラフの白抜き丸のプロットは、 $\theta_E=70.9^\circ$ として設定した数値計算の結果であり、三角のプロットが実験結果である。実験結果は、各々のピンホールが2 mmになった時刻を0 sとし、各時刻におけるピンホール径の増分の平均値を採用した。どちらの結果においても、ピンホールが一定の速度で成長している様子が得られた。また、数値計算と塗布実験を比較すると、数値計算で再現したピンホールは塗布実験での結果よりも速く成長した。これは、ピンホールが成長するとき、静的接触角ではなく動的接触角が影響するためと考えられる。

動的接触角は、接触線が移動している状態における接触角である。**Figure 2.10** に動的接触角の概略図を示す。図中の(a)は、界面が図中の左方向、すなわち表面基材が濡れる方向に移動している場合である。このとき、動的接触角は前進角と呼ばれ、静的接触角と比較して大きくなる。一方、(b)は、界面が表面基材の乾く方向に移動している場合である。この場合、接触角は後退角と呼ばれ、(a)とは反対に静的接触角より減少する。ピンホールの成長では、接触線が後退し基材表面が乾いていくことから後退角となる。そこで、数値計算で使用した静的接触角を変更し、 $\theta_E=35^\circ$ として再計算し

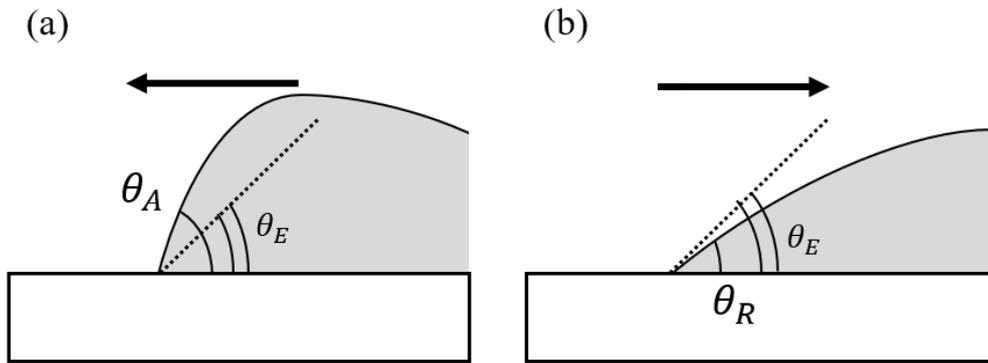


Fig. 2.10 Schematics of dynamic contact angle;(a)Advancing contact angle. (b)Receding contact angle.

た。その結果が Figure 2.8 の橙色の丸のプロットである。図より $\theta_E=35^\circ$ とした場合の数値計算の結果と実験の結果が一致した。これより、ピンホールの成長を再現するためには接触角として、後退角を使用する必要があることがわかった。

この結果を受けて、数値計算の接触角 θ に動的接触角モデルを導入した。動的接触角モデルは幾つか提案されている¹⁰⁾⁻¹²⁾が、以下の式を使用した。

$$\theta_d = (\theta_R - 206Ca)^{\frac{1}{3}} \quad (2.10)$$

ここで、 θ_d は動的接触角、 θ_R は後退角、 Ca は Capillary 数 ($Ca = \mu U / \sigma$) である。 Ca の計算では、界面近傍の液体の粘度および速度を利用した。このモデルを組み込んで計算した結果を **Figure 2.11** に示す。ここで、後退角 $\theta_R=35^\circ$ としている。この結果においても、数値計算は塗布実験で観察されたピンホールの成長と一致したことから、静的接触角を実測値よりも小さく設定する、あるいは動的接触角モデルを導入し後退角を設定することで、OpenFOAM を用いてピンホールの成長を再現できることがわかった。

2.3.2 粘着剤物性値とピンホールの成長速度の関係

粘着剤の物性値のうち粘性および表面張力を変更してピンホールの成長への影響を調査した。基本的な計算条件は Table 2.1 の値を使用し、表面張力および Carreau-Yasuda モデルのパラメータである k 、 n 、 μ_0 、 μ_{inf} を変化させた。**Table 2.2** に変化させたパラメータの範囲を示す。また、接触角は動的接触角として、(2.8)式を使用し、 $\theta_R=35^\circ$ とした。ピンホールの成長速度は、ピンホールが一定で成長しているとみなし、その

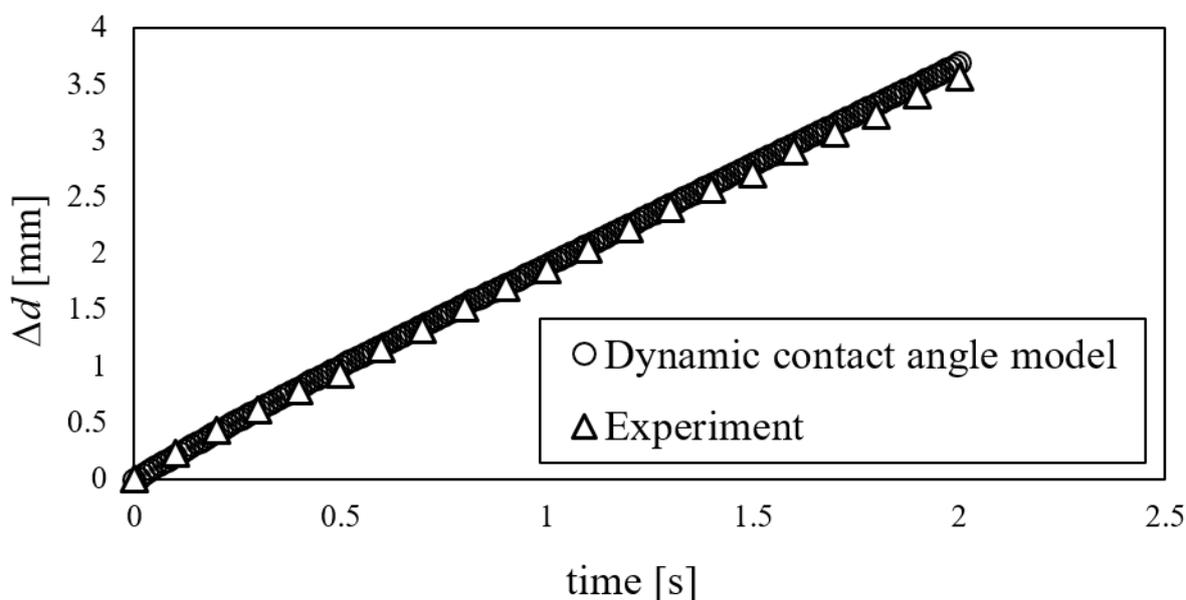


Fig. 2.11 Comparison of temporal variation of the pinhole diameter between experiment and the simulation with dynamic contact angle model.

Table 2.2 The ranges of surface tension and rheological parameters.

$\sigma \times 10^3$ [N/m]	$\mu_0 \times 10^3$ [Pa·s]	$\mu_{inf} \times 10^3$ [Pa·s]	k [s]	n
10 ~ 60	11.97 ~ 570.15	2.41 ~ 28.46	50 ~ 300	0.2 ~ 0.8

平均速度として求めた。 **Figure 2.12** にピンホールの成長速度と、表面張力および液体粘性との関係を示す。グラフの縦軸はピンホールの成長速度を表し、横軸は表面張力および液体の代表粘度 μ_{rep} を表す。(a)は、成長速度と表面張力との関係である。レオロジー特性は、table 2.1 の値を使用した。成長速度は表面張力に比例して増加することがわかった。(b)はピンホールの成長速度と液体の粘度との関係である。表面張力は、0.0344 N/m とした。また、代表粘度 μ_{rep} は、接触線近傍の液体粘度の平均値とした。(b)のグラフより、液体の粘度が増加すると、ピンホールの成長速度が低下していることがわかる。これは、次のように考えられる。ピンホールの成長において膜厚が薄く重力が無視できる場合、表面張力が乾燥領域の広がる方向に作用する。一方接触線が移動し始めると、塗膜内に流動が生じるため、粘性が作用する。このとき、粘性散逸によって液膜の運動エネルギーが失われることから、粘性はピンホールの成長を減速させると考えられる。

これらの結果を、粘性力、表面張力および慣性力の指標である Ohnesorge 数を用い

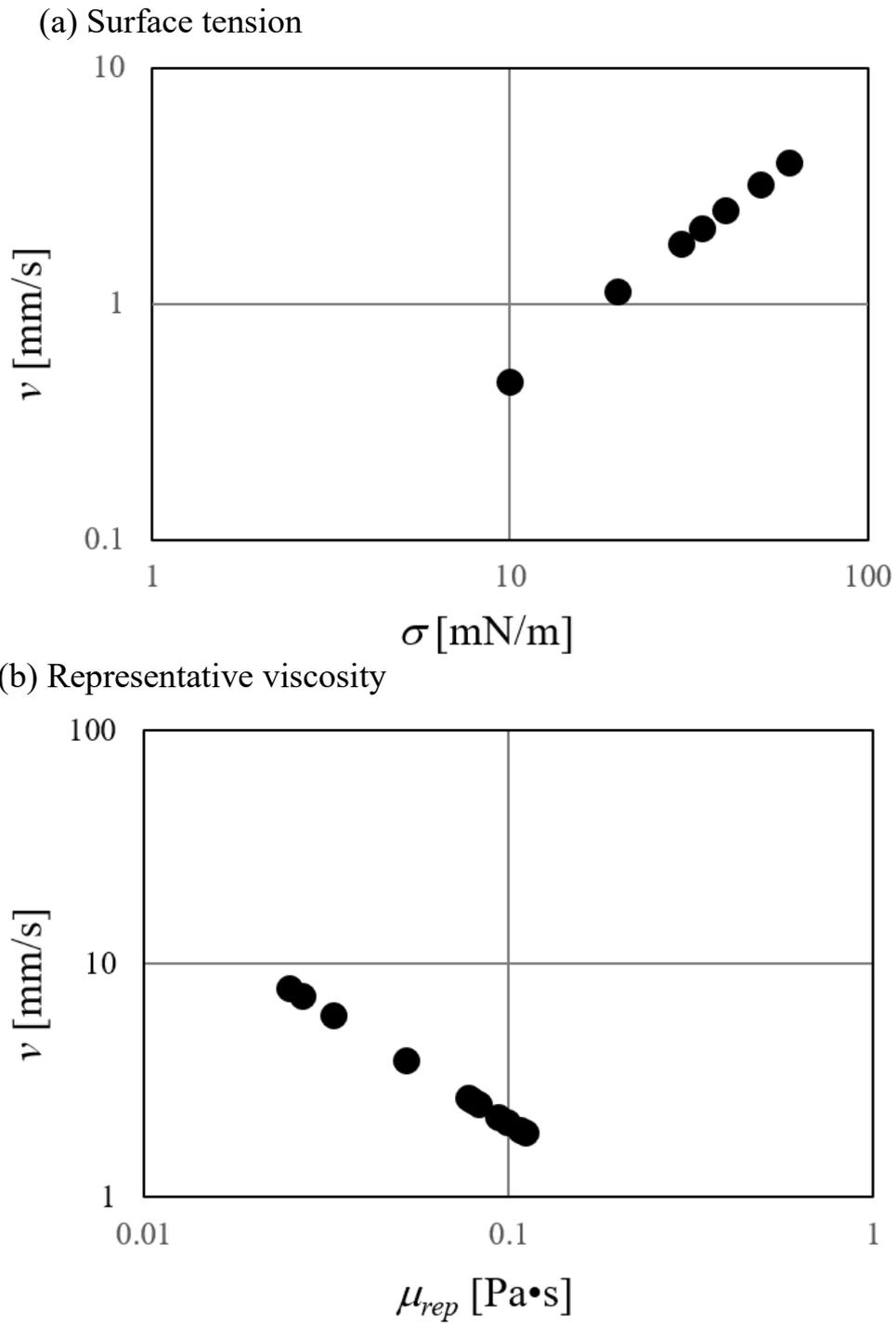


Fig. 2.12 Relationship between growth rate of a pinhole and adhesive properties. (a): surface tension (b): representative viscosity.

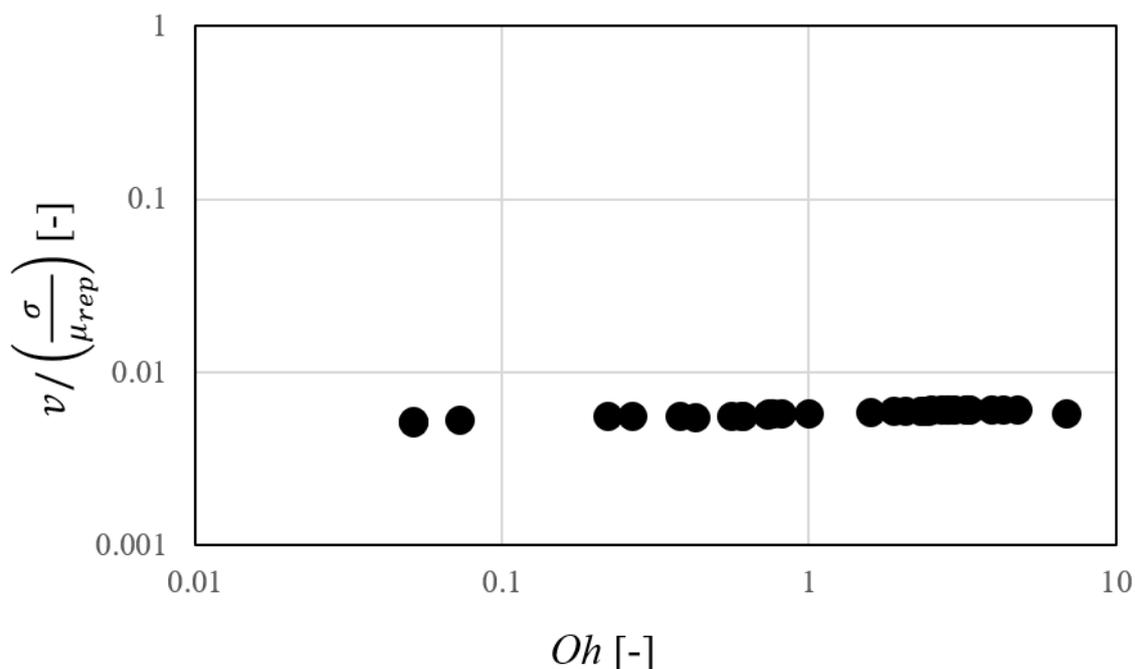


Fig. 2.13 Relationship between growth rate of a pinhole and Ohnesorge number (Oh).

て整理した。**Figure 2.13** にはじきの成長速度と Ohnesorge 数との関係を示す。グラフの横軸は Ohnesorge 数 (Oh) であり、次の式で表される。

$$Oh = \frac{\mu_{rep}}{\sqrt{\rho_{liq} \sigma h_0}} \quad (2.11)$$

Ohnesorge 数が低い条件では、表面張力の寄与が大きく、Ohnesorge 数が高い条件では、粘性力の寄与が大きい。また、グラフの縦軸は代表粘度および表面張力で無次元化した代表速度を表す。このグラフより、代表速度は Ohnesorge 数によらずほぼ一定であることがわかった。これらより、接触角の特性が同じである場合、ピンホールの成長速度は比例定数 f を用いて次のように表すことができる。

$$v = f \left(\frac{\sigma}{\mu} \right) \quad (2.12)$$

この式は、先行研究で報告されている(2.8)式および(2.9)式と矛盾しない。

2.3.3 接触角の影響

続いて、成長速度への接触角の影響を調査した。計算条件は Table 2.1 の値を使用した。また接触角は、(2.8)式中の後退角 θ_R をパラメータとして数値実験を行った。

Figure 2.14 に成長速度と接触角の関係を示す。グラフの縦軸は無次元化した成長

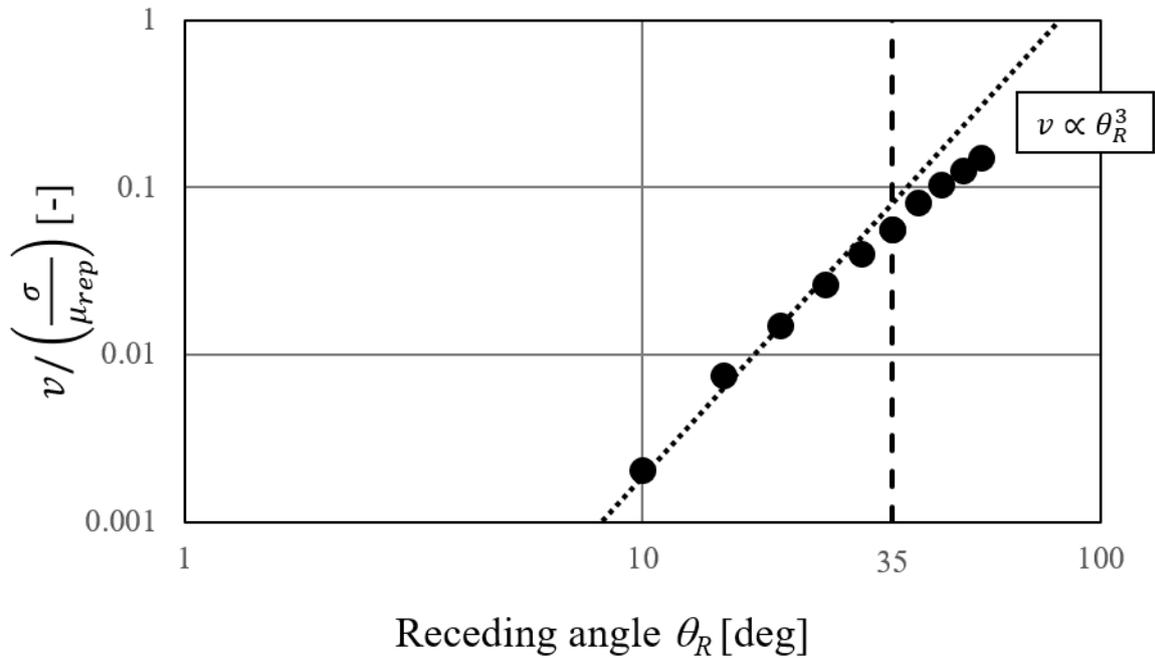


Fig. 2.14 Relationship between growth rate of a pinhole and receding angle θ_R .

速度、横軸は後退角を表す。図中の点線は、速度が後退角の3乗に比例する場合を示し、実線は後退角の2乗に比例する場合を示す。後退角が小さい領域では、成長速度は後退角の3乗に比例して増加した。Redonの実験では、35度以下の領域では、(2.8)式のように成長速度は静的接触角の3乗に比例すると報告されていることから、非ニュートン流体における成長速度は、(2.7)式を後退角で置換して、

$$v = f' \left(\frac{\sigma}{\mu} \right) \theta_R^3 \quad (2.13)$$

と表されることがわかった。ここで、 f' は f と同様な比例係数である。一方、後退角が35度を超える領域においては接触角の3乗で増加しないことがわかった。これらより、後退角が35度以下では(2.11)式を用いることで、粘着剤の表面張力、レオロジー特性および後退角を測定することで、ピンホールの成長速度が予測できることが示唆された。一方、35度以上の場合、本数値計算を使用することでピンホールの成長速度が可能であるため、粘着剤におけるピンホールの成長は概算可能となった。

2.4 まとめ

本章では、ピンホールの成長を数値計算で再現した。数値計算の結果を評価するため、粘着剤を離型紙に塗布する実験を行い、観測されたピンホールの成長と比較を行

った。その結果、静的接触角を実測値よりも小さく設定する、あるいは動的接触角モデルを導入し、後退角を使用することで、ピンホールの成長が OpenFOAM により再現できることがわかった。この数値計算を用いて、ピンホールの成長速度と粘着剤の物性値との関係を調査したところ、成長速度は粘着剤の表面張力に比例し、液体の代表粘度に反比例することがわかった。また、後退角を変更し数値計算を行うことで、成長速度と後退角との関係が得られた。後退角が 35 度以下の場合、成長速度は(2.8)式および(2.9)式と同様に、後退角の 3 乗に比例すること、後退角が 35 度よりも大きい場合、成長速度は後退角の 3 乗では比例しなくなることがわかった。これより、後退角が 35 度以下では、静的接触角を後退角に置換した(2.13)式が適応可能であることがわかった。一方、後退角が 35 度以上の場合、(2.13)式は適用不可能であることが明らかとなった。この条件では、本数値計算を用いることでピンホールの成長速度が予測可能であると考えられる。

文献

- [1]春日 悠, 今野 雅; “OpenFOAM による熱移動と流れの数値解析” 森北出版 (2016)
- [2] Yasuda, K., Armstrong, R. C. and Cohen, R. E.; “Shear Flow Properties of Concentrated Solutions of Linear and Star Branched Polystyrenes”, *Rheol. Acta*, vol. 20, 163-178 (1981)
- [3] Yasuda, K.; “A Multi-Mode Viscosity Model and Its Applicability to Non-Newtonian Fluids”, *J. Tex. Eng.*, vol. 52, 171-173 (2006)
- [4] Tuković, Z. and Jasak, H.; “A Moving Mesh Finite Volume Interface Tracking Method for Surface Tension Dominated Interfacial Fluid Flow,” *Comput. Fluids*, vol. 55, 70-84 (2012)
- [5] Redon, C. and Brochard-Wyart, F.; “Dynamics of Dewetting,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 66, 715-719 (1991)
- [6] P.-G. de Gennes; “Transformation Process for a Horizontal Soap Film,” *C. R. Acad. Sci (Paris)*, vol. 303 II, 1275-1277 (1986)
- [7] F. Brochard-Wyart, J. M. di Meglio and D. Quéré; “Dewetting. Growth of dry regions from a film covering a flat solid or a fiber,” *C. R. Acad. Sci (Paris)*, vol. 304 II, 553-558 (1987)
- [8] F. Brochard-Wyart and P.-G. de Gennes; “Dynamics of partial wetting,” *Adv. in Coll. And Interf. Sci* , vol. 39, 1-11 (1992)

- [9] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart and D. Quéré, 奥村 剛訳, “表面張力の物理学”, 吉岡書店, 149-189 (2003)
- [10] Tanner, L.H.; “The spreading of silicone oil drops on horizontal surfaces,” J. Phys. D; Appl. Phys., vol. 12, 1473-1484 (1979)
- [11] Nichita, B. A., Zun, I. and Thome, J. R.; “A VOF method coupled with a dynamic contact angle model for simulation of two phase flows with partial wetting,” ICMF 2010 (2010)
- [12] Chen, J. D. and Wada, N.; “Edge Profiles and Dynamic Contact Angles of A Spreading Drop,” J. Col. Int., vol. 148, 207-222 (1992)

第3章 カーテンコーティングの2次元数値計算

3.1 概要

第3章および第4章では、カーテンコーターによる塗布を、数値計算により再現することを目的とする。本章では2次元数値計算モデルを構築し、カーテンの形状を示す coating window¹⁾²⁾の再現を行い、気泡混入の原因となる空気同伴の観測が可能か検討した。続いて、定常状態の計算結果を使用し、接触線位置に関する先行研究^{1),3)}と比較することで、VOF法によるカーテンコーティングの再現性を評価した。

3.2 解析手法

3.2.1 2次元数値計算モデル

Figure 3.1 に、計算領域の概略図を示す。コーターヘッドは、slide fed coater⁴⁾を模擬した。領域左上の幅 L_{in} の流入部より、粘着剤を想定した密度 ρ_l 、粘度 μ_l の液体が2次元流量 Q で流入する。流入した液体はコーターヘッドの一部分である高低差 H_s 、水平方向の長さ L_s の斜面および長さ H_w の垂直の壁面を伝って流れる。そして、ヘッドの下端より高さ h のカーテンを形成して流下し、離型紙を想定した塗工速度 U で移動する基材に衝突する。カーテンの衝突により、塗膜は基材が移動する方向に形成さ

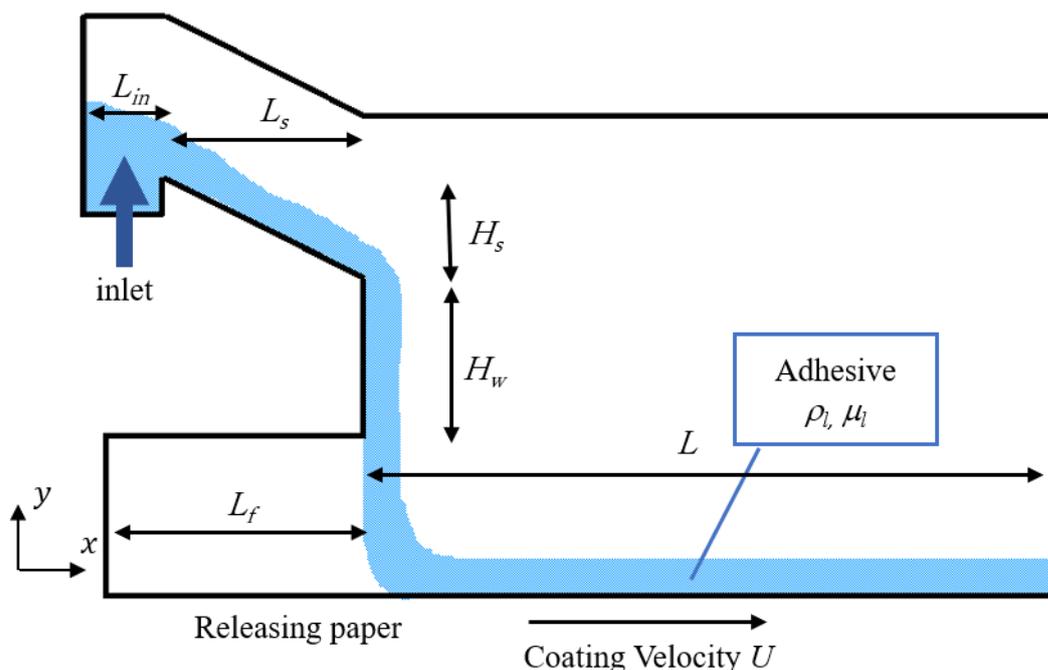


Fig. 3.1 Schematic of calculation model for curtain coating in two dimensions.

れる。カーテンを基準に塗膜が形成される方向を下流、反対側を上流とすると、形成された塗膜は、コーターヘッドの下端より下流側は L まで、また上流側の気相は L_f までの範囲で計算を行う。コーターヘッドの壁面および基材表面は、滑り無しの壁面と設定した。

3.2.2 支配方程式

数値計算ソルバーは、2章と同様に OpenFOAM を使用した。支配方程式は Navier Stokes 式、連続の式、VOF 関数の移流方程式である。

$$\frac{\partial \rho \mathbf{u}}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{u} \mathbf{u} = -\nabla p + \rho \mathbf{g} + \nabla \cdot \mu (\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T) + \sigma \kappa \mathbf{n} \delta_{int} \quad (3.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \alpha = 0 \quad (3.3)$$

ここで、 \mathbf{u} は速度ベクトル、 μ は粘度、 \mathbf{g} は重力加速度、 p は圧力、 ρ は密度、 σ は表面張力、 \mathbf{n} は界面の法ベクトル、 δ_{int} は界面、 κ は界面の曲率、 α は VOF 法における体積分率である。VOF 法による、カーテンコーティングの再現性を評価するため、粘着剤の粘性は、ニュートン流体とし、基材との接触角は静的接触角として 90 度とした。また、計算モデルのメッシュ構築には付属の blockMesh を使用した。カーテンが基材に衝突する領域が最も細かいメッシュになるように分割を行い、最小セル幅を 15.6 μm とした。尚、非ニュートン粘性および接触角モデルを組み込んだ数値計算については、今後の検討課題とする。

3.2.3 Coating window

Coating window とは、塗布の操作条件と定常状態におけるカーテンの状態の関係を表すグラフである。Figure 3.2 に coating window¹⁾²⁾を示す。グラフの縦軸は、カーテンの Reynolds 数 ($Re = \rho U Q / \mu$)、横軸は塗布速度 U と衝突時のカーテンの落下速度 V の比 U/V である。グラフの中央の領域は coatable と呼ばれる正常な塗布が可能な条件である。グラフの左上は塗布の上流側に液溜まりを生じる heel formation の領域である。

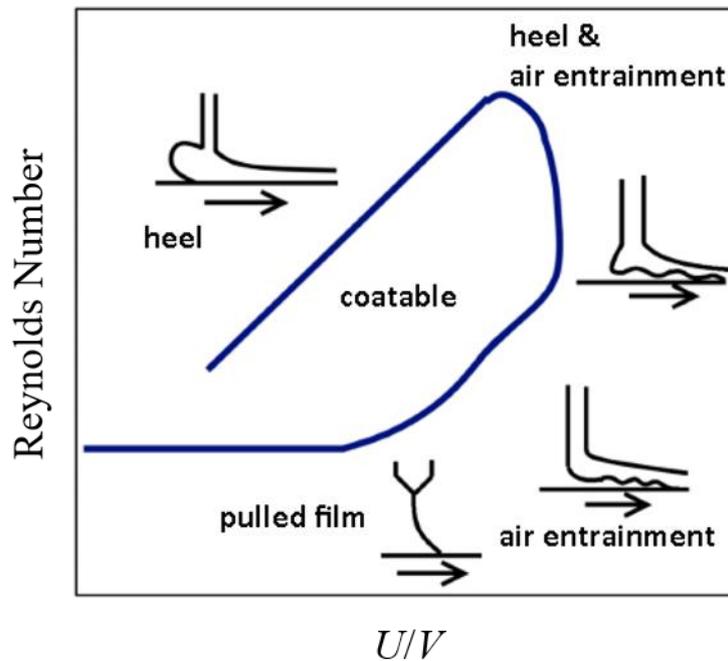


Fig. 3.2 Coating window schematically shows the relation between coating conditions and curtain formations.

Heel formation となる条件では、coatable と比較して液膜が厚くなり、またエマルジョン型粘着剤の塗布では、粘着剤が液溜まり内に滞留することで粘着剤が劣化する可能性がある。一方、coatable の下側および右下では、カーテンが塗布方向に大きく引っ張られる pulled film や、塗膜と基材との間に空気の層が混入する air entrainment となる条件である。粘着剤の塗布では粘性が高いことから Reynolds 数が小さくなり、また塗布速度が高速であることから air entrainment が発生しやすい。グラフが Coatable の右上の領域では、heel formation および air entrainment が同時に発生する領域である。本研究では、数値計算の評価を行うため、初めに coating window の再現を行った。

3.3 結果および考察

3.3.1 数値計算によるカーテン形状の再現

Table 3.1 に計算条件を示す。カーテンの高さは Liu⁵⁾の実験を参考とした。その他の長さについては、カーテン高さを基準とし、計算負荷を考慮して設定した。また、物性値は先行研究で使用されている 71%グリセリン水溶液⁶⁾を参考とした。液体の粘度、流入量および塗布速度はパラメータとした。**Table 3.2** にパラメータの一例を示す。

Figure 3.3 に Case 1 の条件における計算結果を示す。計算を開始すると、液体が斜面および垂直の壁面を伝って、カーテンを形成する様子が得られた。カーテンが基材

Table 3.1 Calculation conditions for two dimensional simulations.

ρ_g [kg/m ³]	μ_g [Pa•s]	ρ_l [kg/m ³]	σ [N/m]	μ_l [Pa•s]	$Q \times 10^4$ [m ² /s]	U [m/s]
1.0	1.822×10^{-5}	1050	0.0344	0.01 ~ 0.2	1.25 ~ 7.5	0.5 ~ 6.0
L [mm]	L_f [mm]	L_{in} [mm]	L_s [mm]	H [mm]	H_w [mm]	H_s [mm]
31.0	12.5	2.5	10.0	5.0	5.0	5.0

Table 3.2 Examples of variable parameters.

Case	1	2	3	4	5
μ_{liq} [Pa•s]	0.025	0.025	0.025	0.10	0.025
U [m/s]	1.0	1.0	1.0	1.0	6.0
Q [m ² /s]	2.5×10^{-4}	3.75×10^{-4}	5.0×10^{-4}	2.5×10^{-4}	2.5×10^{-4}

に衝突すると、塗布方向だけでなく反対側にも液体が濡れ広がり、液溜まりを形成した。塗布方向に広がった液体は薄く引き延ばされて塗膜を形成し、反対側に生じた液溜まりは解消され、定常状態となった。この状態は、coating window では coatable に分類される結果である。

Figure 3.4 に定常状態となった Case 2 および Case 3 の結果を示す。(a)は Case 2 の結果である。Case 1 では解消されたカーテンの上流側のかかと状の液溜まりが、定常状態においても完全には解消されなかった。(b)は Case 3 の結果である。Case 2 と比較して、より大きい液溜まりが見られた。これらの結果は、heel formation に分類される。また、カーテンから下流側に離れた位置で膜厚の平均値を算出したところ、Case 1 では 254 μm であったのに対し、Case 2 では 381 μm 、Case 3 では 510 μm であった。Heel formation が形成される場合、膜厚は coatable よりも厚くなるのが、数値計算でも確認できた。

Figure 3.5 に Case 4 の結果を示す。Case 4 では周期的な現象が見られた。まず、カーテンが基材に衝突すると、Case 1 のように正常なカーテンが形成される (1.0 s)。続いて、カーテンの上流側より、空気が塗膜と基材の間に侵入しすると同時に、塗膜の膜厚が薄くなった (1.4 s)。そして、カーテンが下流側に引っ張られ、垂直の壁面より離れた位置で塗膜を形成した (1.5 s)。その後、カーテンの位置が徐々に上流側に移動し、正常な塗布ができている状態に戻った (1.7 s)。この結果は、塗膜内に空気の層が

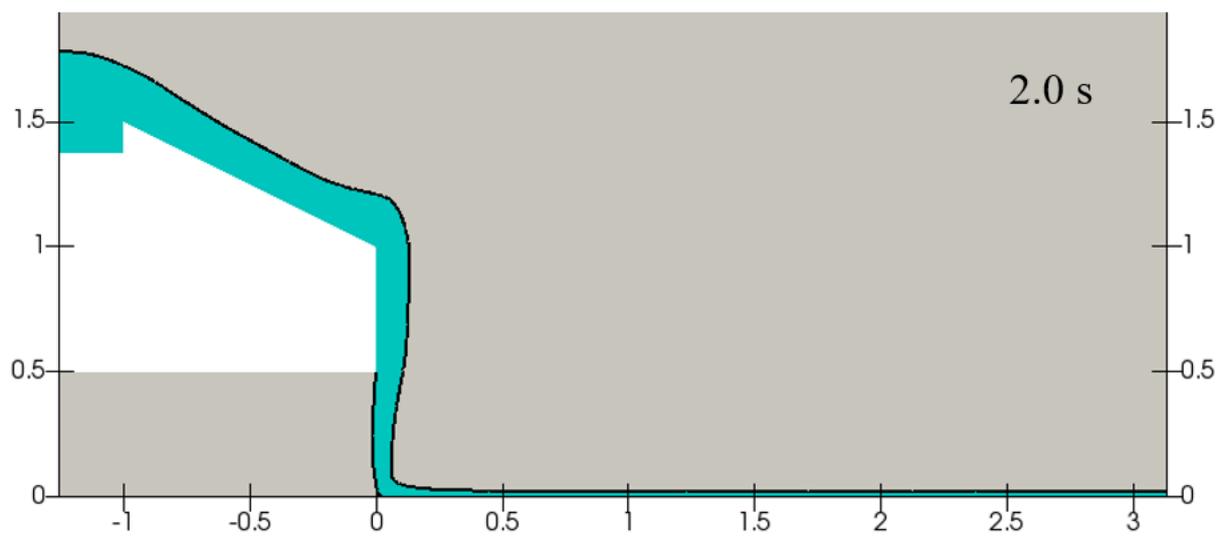
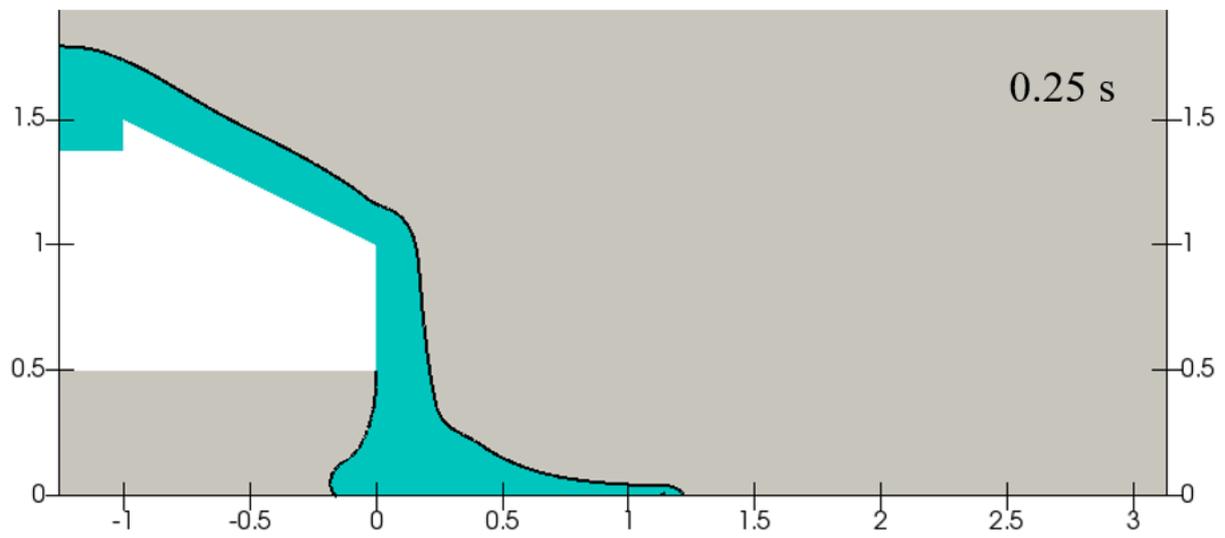
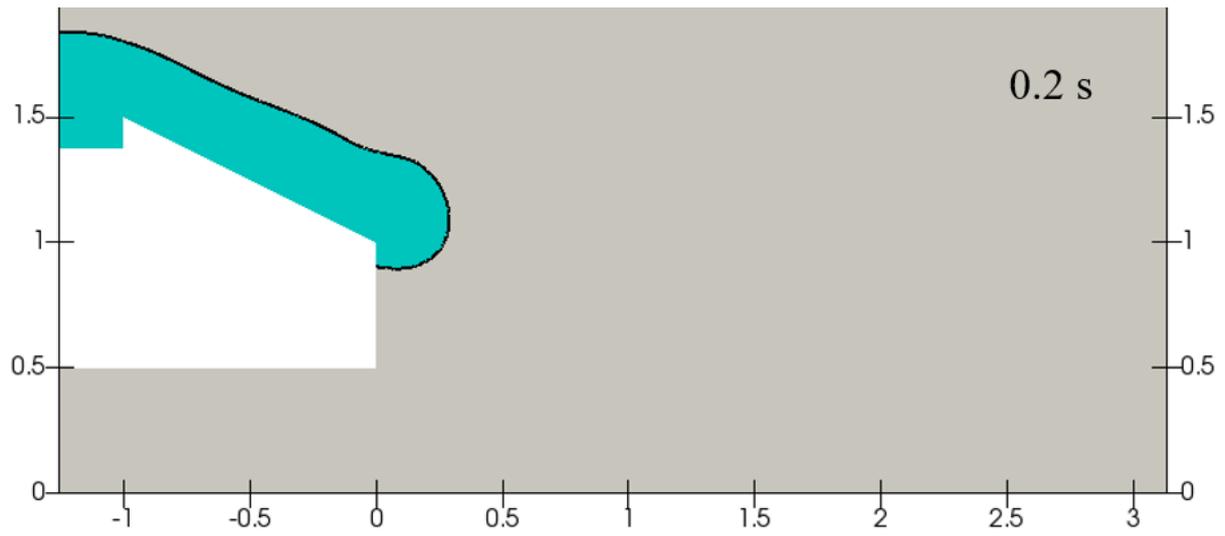


Fig. 3.3 Forming curtain and film on the condition Case 1.

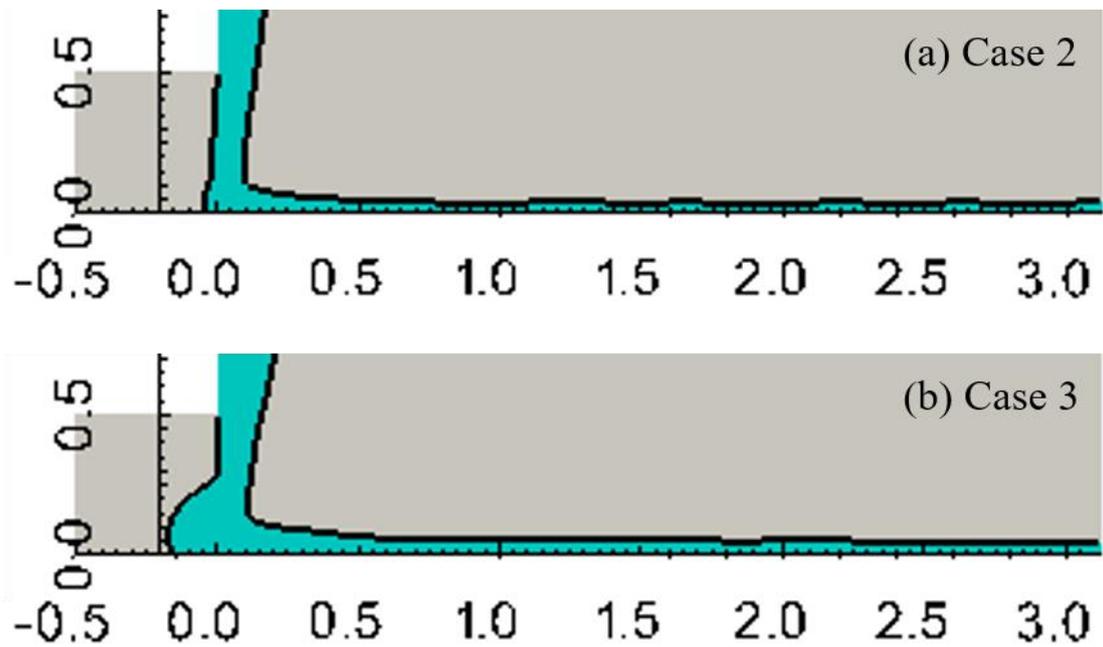


Fig. 3.4 Heel formation on the condition Case 2(a) and Case 3(b).

侵入する air entrainment と、カーテンが塗布方向に引っ張られる pulled film に相当し、気泡巻き込みを引き起こすと考えられる。

Figure 3.6 に Case 5 における、カーテンが基材に衝突する様子を示す。図の左側はカーテン全体の様子であり、右側は基材近傍を拡大したものである。時刻 0.23 s は、カーテンが基材に衝突した直後の時刻である。カーテンが基材に衝突すると、非常に薄い塗膜が形成されると同時に、上流側より基材と液体の間に空気がクサビ状に侵入する様子が見られた。この空気の層が下流側に移動しつつ、上流の方向に向かって液溜まりが形成された。この液溜まりは、侵入した空気層の上部に生じ、基材と接触していないことから、heel formation の結果とは異なる。また、塗膜の膜厚は非常に薄く、時刻 1.4 s のように塗膜が形成されていない時間もあった。このように、液溜まりを生じる heel formation と、空気の層が侵入する air entrainment が同時に発生する結果は、coating window 上では heel & air entrainment に分類される。Heel & air entrainment においても、air entrainment と同様に、塗膜内に気相が侵入していることから、気泡が混入する条件である。

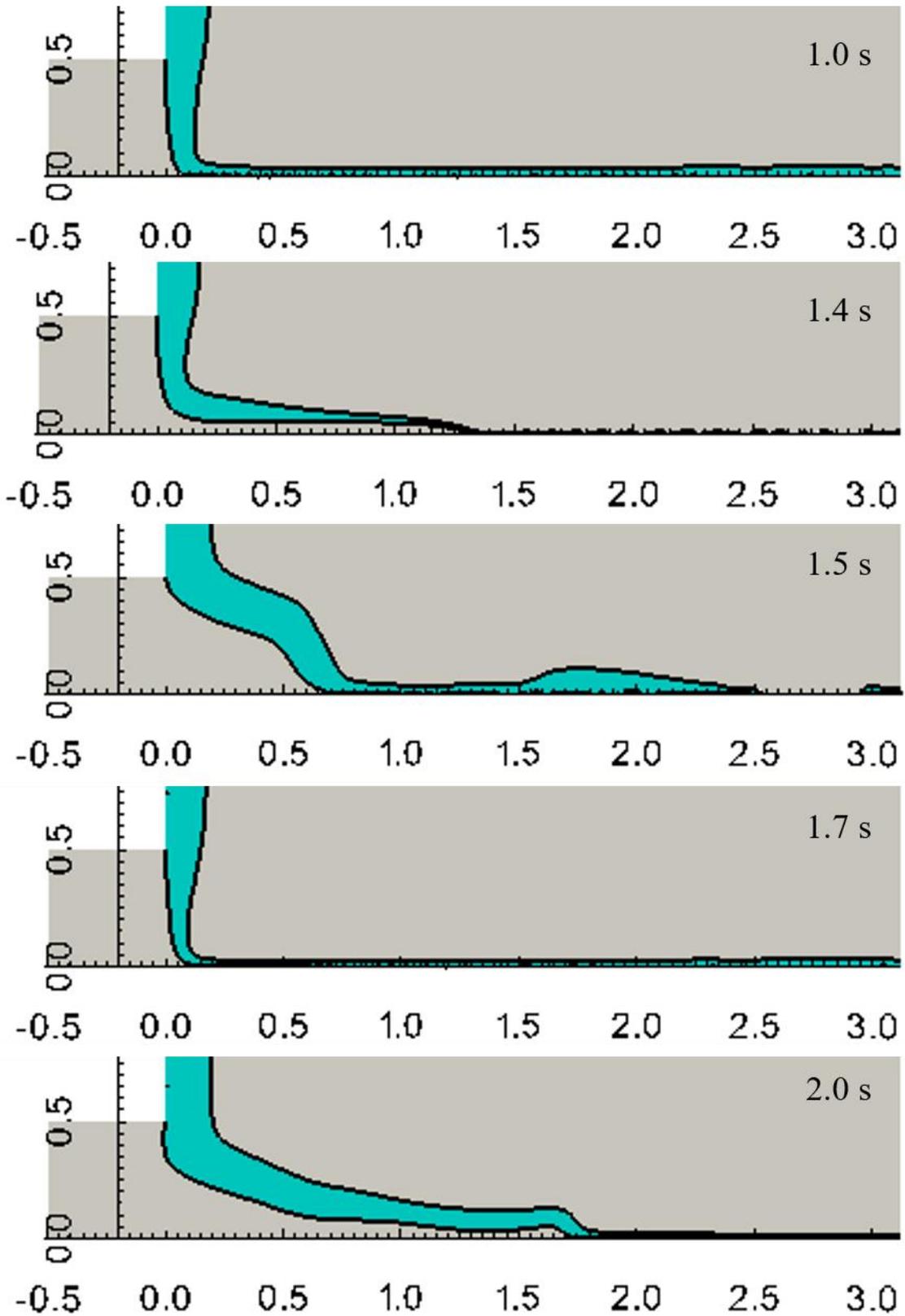


Fig. 3.5 Air entrainment on the condition Case 4.

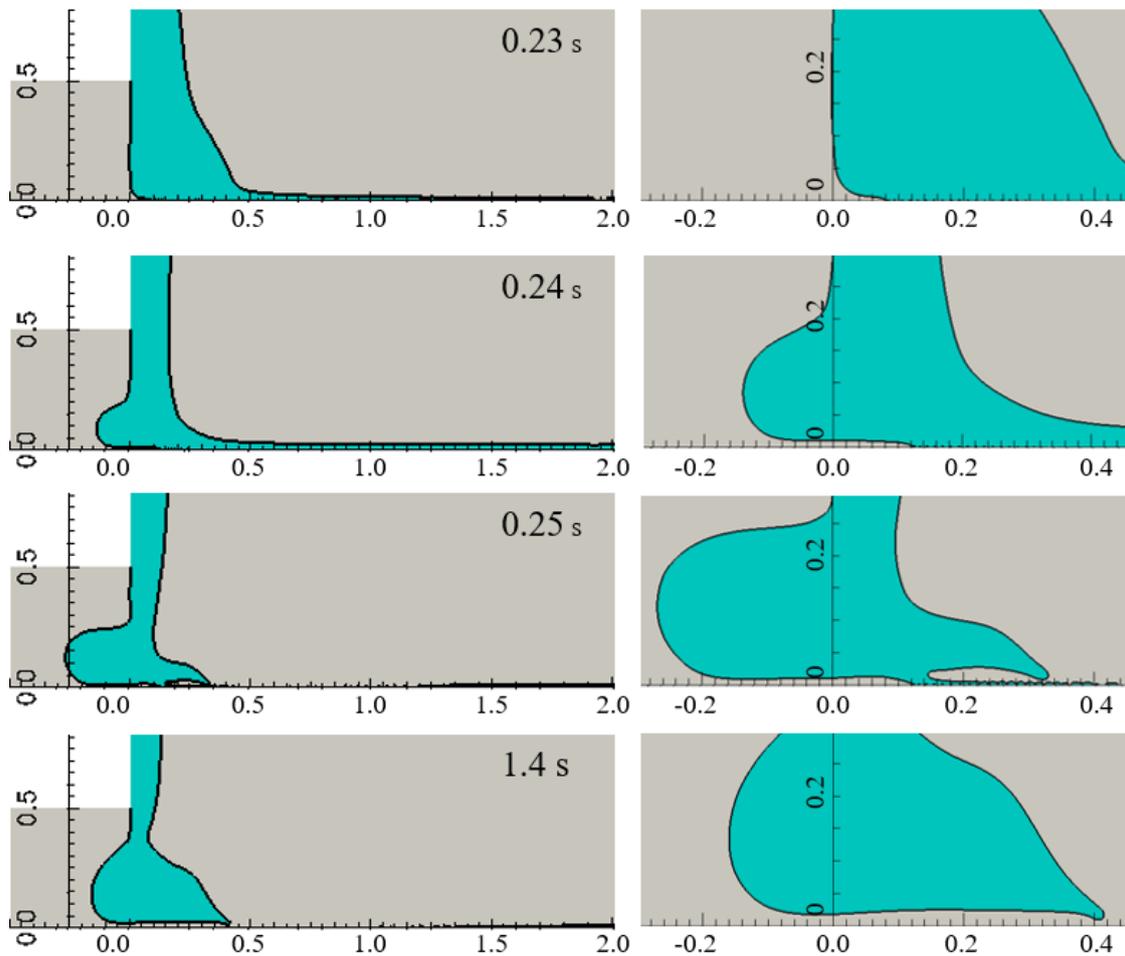


Fig. 3.6 Curtain impingement on the condition Case 5.

3.3.2 Coating window の再現

Figure 3.7 に、数値計算の結果より再現した coating window を示す。カーテンの落下速度 V は、基材より高さ 5 mm の位置におけるカーテンの下方向の速度の平均値とした。Case 4 のように、カーテンが下流側に大きく引っ張られる場合、正常なカーテンが形成されている時刻における平均速度を使用した。また、pulled film は、**Figure 3.5** のように air entrainment と同時に観測されたため、air entrainment に分類した。中央の coatable 領域に対し、領域左上に heel formation、下および右下に air entrainment、右上に heel & air entrainment となった。Figure 3.2 と比較すると、同様な分布を示していることから、VOF 法によりカーテンコーティングの再現ができる可能性が示唆された。

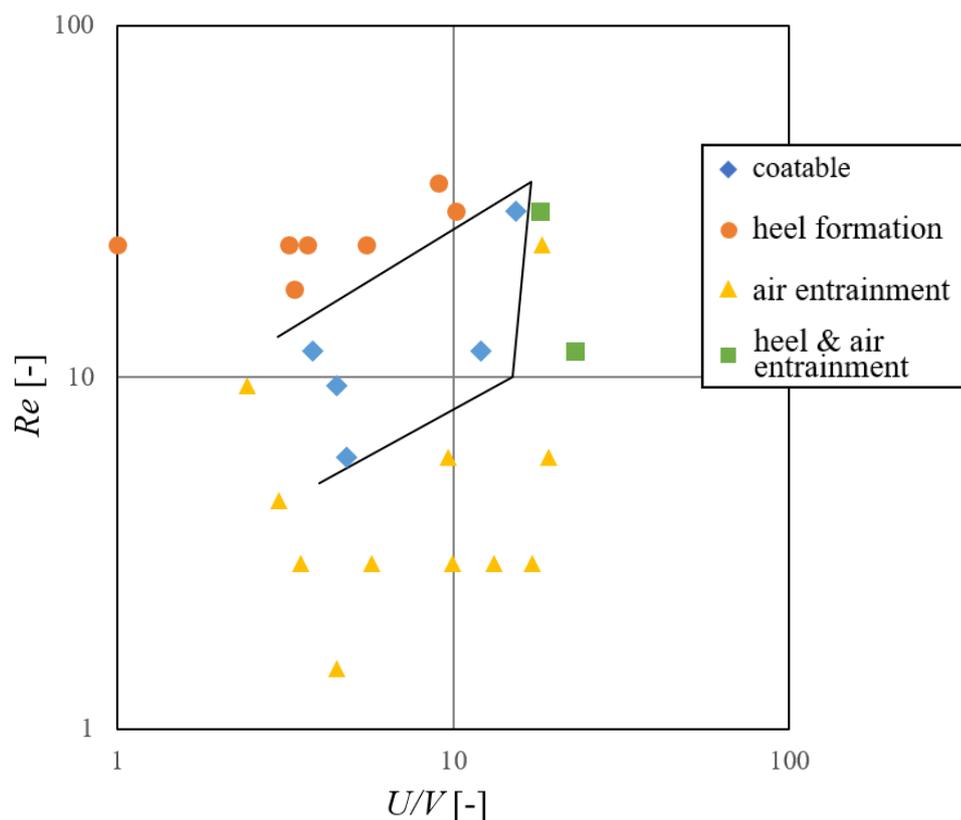


Fig. 3.7 Coating window by two-dimensional calculation.

3.3.3 定常状態におけるカーテンの流れ場と接触線位置

Figure 3.8 に定常状態において coatable および heel formation となった結果の気相および液相の流れを示す。Coatable となった Case 1 では、カーテンにおいて下方向に流れ、基材付近で急激に速度が塗布方向に変化している様子が見られた。気相についてみると、基材近傍では高速の流れが観測された。この流れは、カーテンに向かって流れているが、カーテン近傍では上方向に向きが変化した。基材近傍では、気相の速さは塗布速度と同程度であることから、カーテンより上流側の気相の流れは基材の移動によって引き起こされていると考えられる。一方、カーテンの下流側および塗膜の界面近傍においては、液体の流れに沿って気相に流れが生じており、更に界面近傍より若干離れた場所では、速さがほぼ 0 m/s であった。これらより、下流側では液体の流れによって気相の流れが生じたと考えられる。

続いて、heel formation となった Case 2 (b) および Case 3 (c) の流れを見ると、カーテンより上流側の気相近傍では、Case 1 と同様に塗布方向とほぼ同様な速度で気相が流動していた。一方、カーテン内における下向きの流れは、液溜まり内に広がり、その後基材近傍で急激に流れの方向が塗布方向に変化していた。また液溜まりの流れ

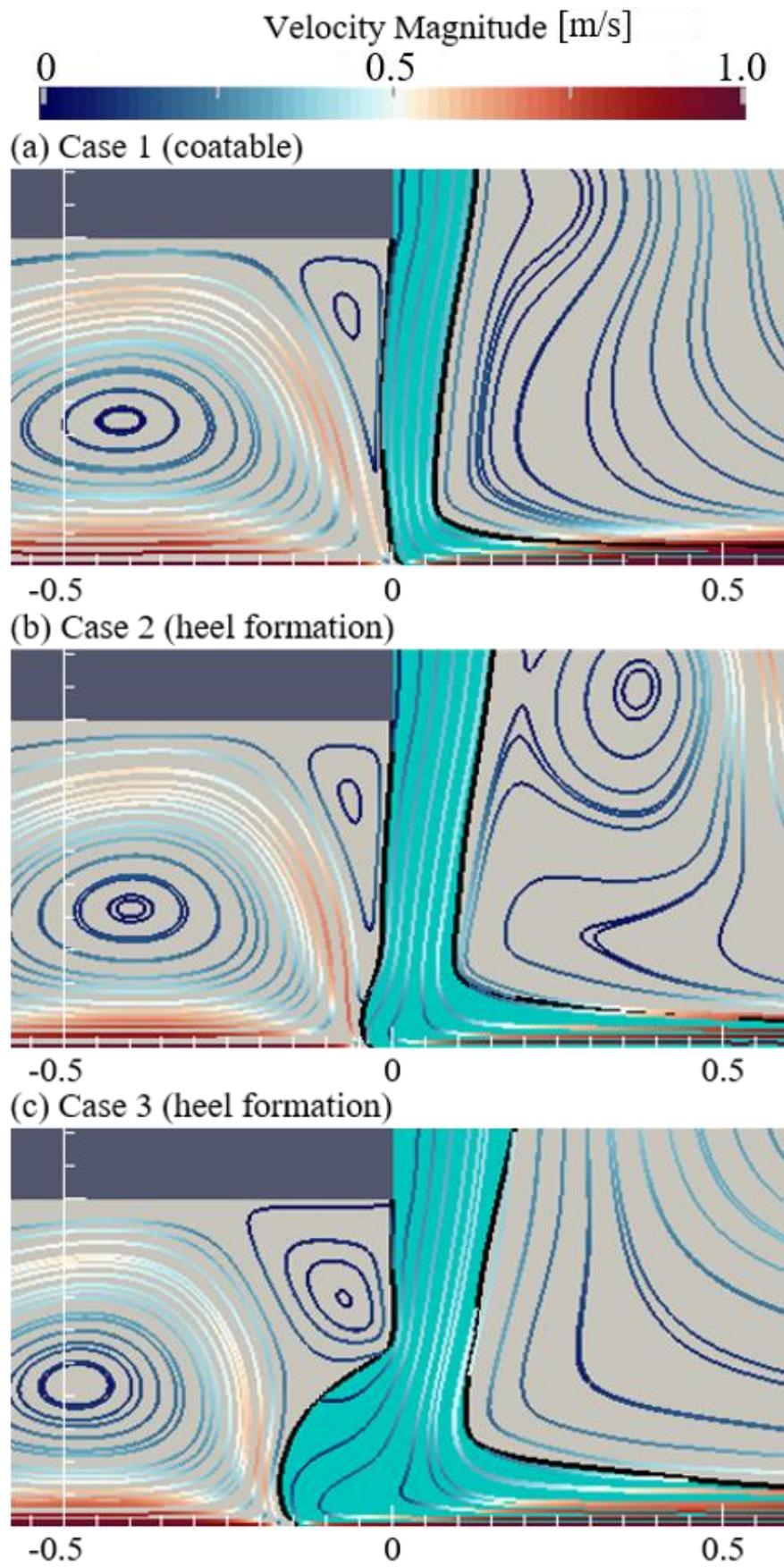


Fig. 3.8 Flow fields for coatable and heel formation.

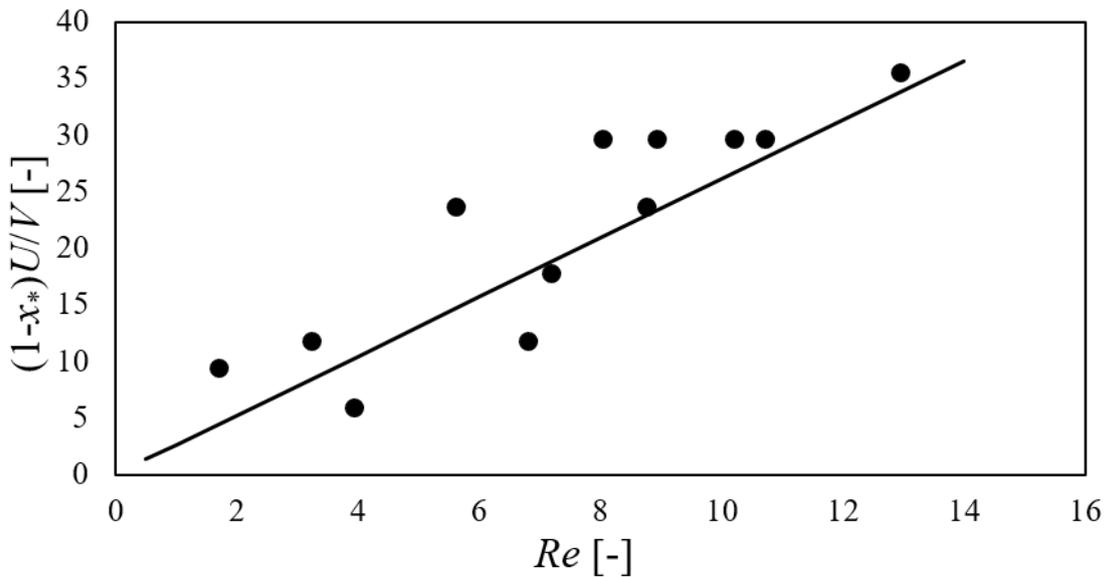


Fig. 3.9 Effect of Re and U/V for the position of contact line x^* .

は、カーテンや塗膜と比較して遅いことから、液体が滞留すると考えられる。また、気相の流れについて、Case 2 の結果のみ、カーテンの下流側に渦上の流れが生じていた。しかしながら、渦中の速さは 0 に近い値であることから、カーテンおよび塗膜の形成にほぼ影響しないと考えられる。それ以外の気相については、Case 2 および Case 3 どちらについても、Case 1 と同様な速度分布となっていた。

続いて、Coatable および heel formation の結果について、カーテン上流側の気液界面および基材表面との三相接触線について、先行研究との比較を行った。接触線について、Sakiadis の境界層理論⁷⁾⁻⁸⁾に基づき接触線の位置と Re および U/V の関係が報告されており、以下の式で表される^{1),3)}。

$$(1 - x^*)U/V = 0.383 Re \quad (3.4)$$

ここで、 x^* はカーテンの膜厚により無次元化された接触線の位置である。数値計算で得られた値を用いて、(3.5)式が再現できるか検証した図が **Figure 3.9** である。グラフ中の実線が(3.5)式である。図より、本数値計算の結果は(3.5)式を概ね満たしていることから、VOF 法によるカーテンコーティングが再現できる可能性が示唆された。

3.4. まとめ

本章では、VOF 法を用いてカーテンコーティングを試みた。その結果、2次元数値

計算より、coatable、heel formation、air entrainment、heel & air entrainment に分類されるカーテン形状が得られ、気泡混入の原因となる air entrainment および heel & air entrainment が得られたことから、VOF 法により気泡混入が再現できる可能性が確認できた。そして、coating window を再現した結果、先行研究で報告されている coating window と同様な分布を示した。また、定常状態における接触線位置を調査した結果、報告されている等式と概ね一致した。このことから、VOF 法によりカーテンコーティングの再現できる可能性が示唆された。

文献

- [1]Miyamoto, K. and Katagiri, Y.; “Curtain Coating,” Liquid Film Coating, Chapman&hall, London, 463-494 (1997)
- [2]宮本公明, “ダイ塗布の流動理論と塗布欠陥メカニズムへの応用および対策” サイエンス&テクノロジー株式会社 (2015)
- [3] Kistler, S. F.; “The fluid mechanics of curtain coating and related viscous free surface flows with contact lines,” PhD thesis, University of Minnesota, Minneapolis. Ann Arbor, MI: University Microfilms International (1983)
- [4] Hughes, D. J.; “Method for Simultaneously Applying a Plurality of Coated Layers by Forming a Stable Multilayer Free-Falling Vertical Curtain,” U.S.Pat. 3508947 (1970)
- [5] Liu, Y., Itoh, M. and Kyoto, H., Flow of a Falling Liquid Curtain onto a Moving Substrate, Fluid Dyn. Res., Vol. 49(5), 055501 (2017).
- [6] Blake, T. D., Bracke, M. and Shikhmurzaev, Y. D., “Experimental Evidence of Nonlocal Hydrodynamic Influence on the Dynamic Contact Angles,” Physics of Fluids, Vol. 11(8), 1995-2007 (1999).
- [7] Sakiadis, B., C.; “Boundary-Layer Behavior on Continuous Solid Surface: Boundary-Layer Equations for Equations for Two-Dimensional and Axisymmetric Flow,” AIChE, vol. 7, 26-28 (1961)
- [8] Sakiadis, B., C.; “Boundary-Layer Behavior on Continuous Solid Surface: The Boundary Layer on a Continuous Flat Surface,” AIChE, vol. 7, 221-225 (1961)

第4章 カーテンコーティングの3次元数値計算

4.1 概要

本章では、3次元計算モデルによるカーテンコーティングの数値シミュレーションについて述べる。気泡混入の原因となる空気同伴は三相接触線上で発生する3次元現象である¹⁾。さらに、カーテンコーターには、コーターヘッドの両端にカーテンガイドが設置されていることから、2次元だけでなく3次元における数値計算が必要である。

まず、3章で述べた2次元モデルを拡張し、カーテンガイドを持たない3次元計算モデルを作成し、数値シミュレーションを行った。そして、気泡混入の原因となる空気同伴の観測が可能であるか調査した。次に、2次元計算で得られた coating window²⁾⁻³⁾と比較を行った。最後に、カーテンガイドを設置した3次元計算モデルによりカーテンコーティングの数値シミュレーションを行い、同様に空気同伴が観測可能か調査した。

4.2 解析手法

4.2.1 3次元数値計算モデル

3次元計算では、初めにカーテンガイドを設置しないモデルを作成し、計算を行った。このモデルの概略図を **figure 4.1** に示す。2次元数値計算のように、slide fed coater 全体を3次元計算で再現する場合、計算領域が巨大となり、解像度および計算時間の著しい増加が予想される。計算コストを抑制するため、**figure 4.1** 右上の2次元の計算モデルのうち、カーテンが衝突する領域のみを計算領域とした。液体の流入部は、計算領域上部のスリットより基材に向けて吐出するようにした。上部のスリットより下方向に体積流量 Q_{3d} で液体が流入し、コーターヘッドの一部である壁面を伝って流下する。そして、カーテンを形成し、底面の基材に衝突することで塗膜が形成される。 z 軸方向の境界は滑りありの壁面とし、図中の黒色の境界および底面の基材は滑り無しの壁面とした。

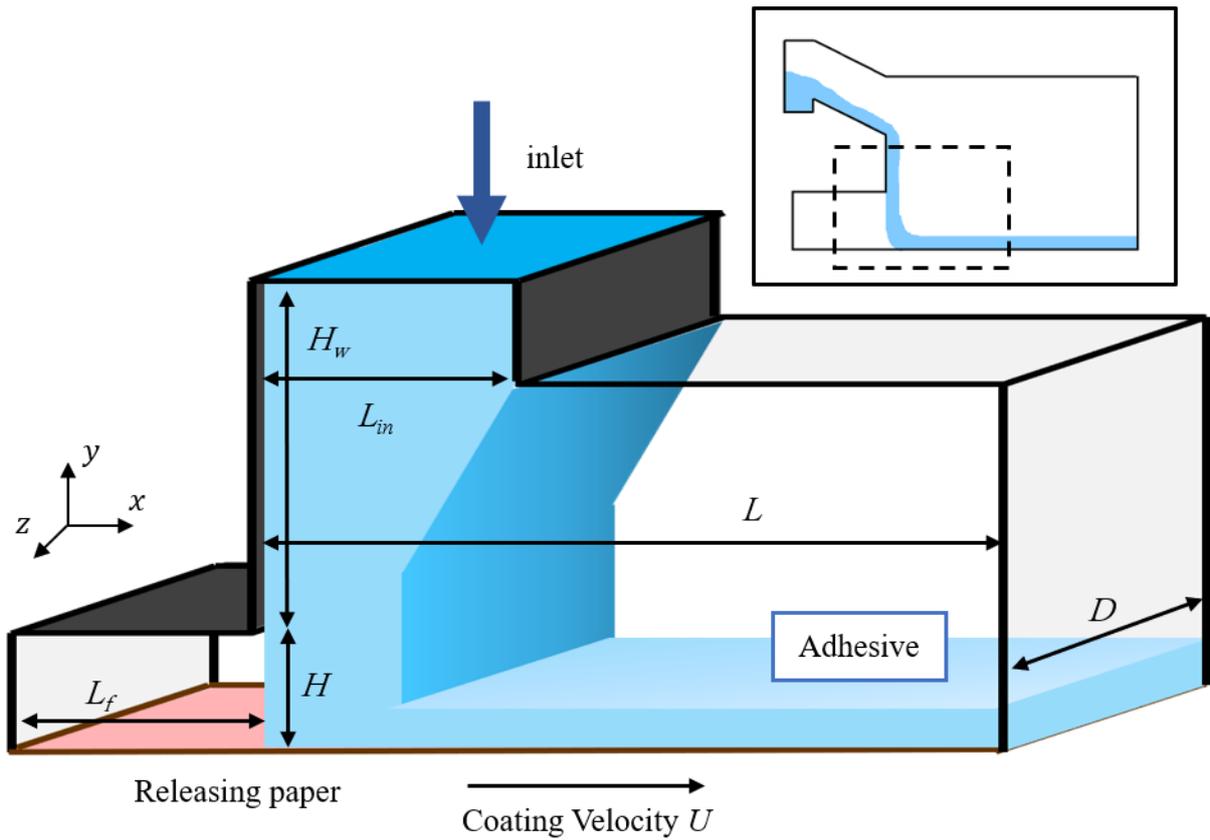


Fig. 4.1 Schematic of calculation model for curtain coating in three dimensions.

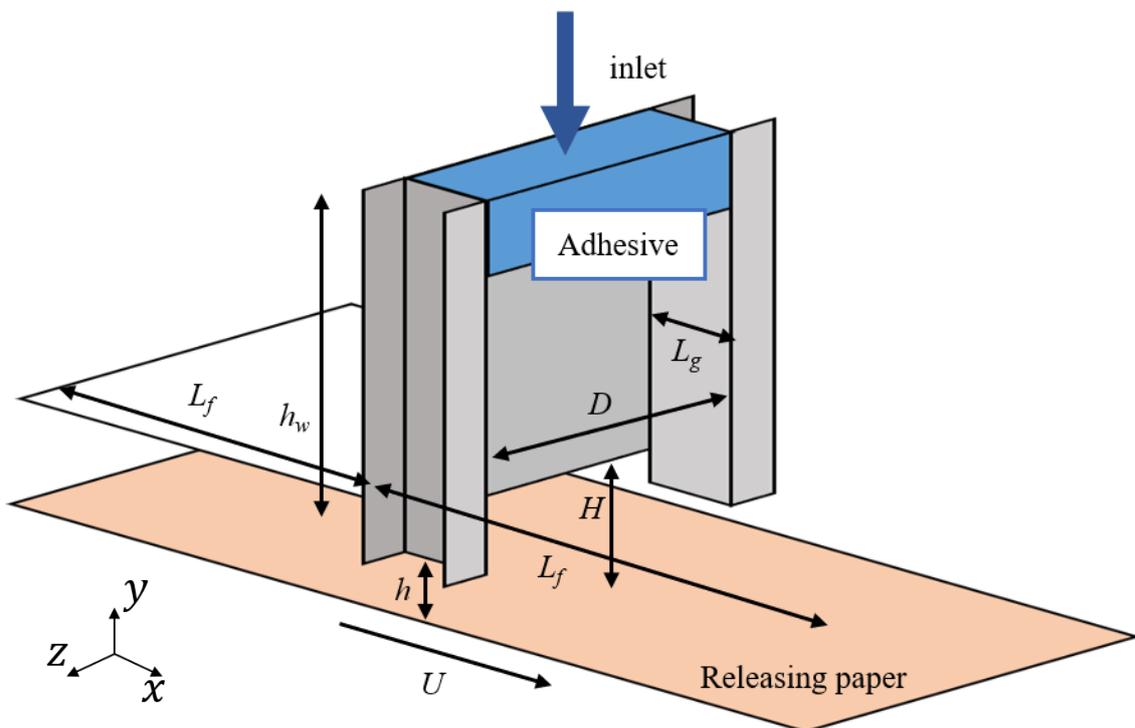


Fig. 4.2 Schematic of calculation model for curtain coating with curtain guide.

4.2.2 カーテンガイド付き数値計算モデル

3次元数値計算モデルを改良し、カーテンガイドを設置した。**Figure 4.2** にカーテンガイドを持つ計算モデルの概略図を示す。底面より高さ h の位置より上部の位置にカーテンガイドを設置した。ガイド表面は滑り無しの壁面とし、そのほかの z 軸方向の境界は開放条件とした。

4.2.3 支配方程式

数値計算ソルバーは、2章と同様に OpenFOAM を使用した。支配方程式は Navier Stokes 式、連続の式、VOF 関数の移流方程式である。

$$\frac{\partial \rho \mathbf{u}}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{u} \mathbf{u} = -\nabla p + \rho \mathbf{g} + \nabla \cdot \mu (\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T) + \sigma \kappa \mathbf{n} \delta_{int} \quad (4.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (4.2)$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \alpha = 0 \quad (4.3)$$

ここで、 \mathbf{u} は速度ベクトル、 μ は粘度、 \mathbf{g} は重力加速度、 p は圧力、 ρ は密度、 σ は表面張力、 \mathbf{n} は界面の法ベクトル、 δ_{int} は界面、 κ は界面の曲率、 α は VOF 法における体積分率である。粘着剤の粘性は、ニュートン流体とし、基材との接触角は静的接触角として 90 度とした。また、計算モデルのメッシュ構築には付属の blockMesh を使用し、カーテンが基材に衝突する領域が最も細かいメッシュになるよう分割を行い、 x 方向および y 方向の最小セル幅を 15.6 μm とした。また z 方向には、1 cm あたり 16 セルで分割を行い、セル総数は 230 万程度であった。

Table 4.1 Calculation conditions for three-dimensional simulations.

ρ_g [kg/m ³]	μ_g [Pa·s]	ρ_l [kg/m ³]	σ [N/m]	μ_l [Pa·s]	$Q_{3d} \times 10^6$ [m ³ /s]	U [m/s]
1.0	1.822×10^{-5}	1182	0.050	0.01 ~ 0.2	2.0 ~ 16	1.0 ~ 8.0
L [mm]	L_f [mm]	L_{in} [mm]	H [mm]	H_w [mm]	D [mm]	
52.5	50.0	1.0	5.0	60.0	10.0	

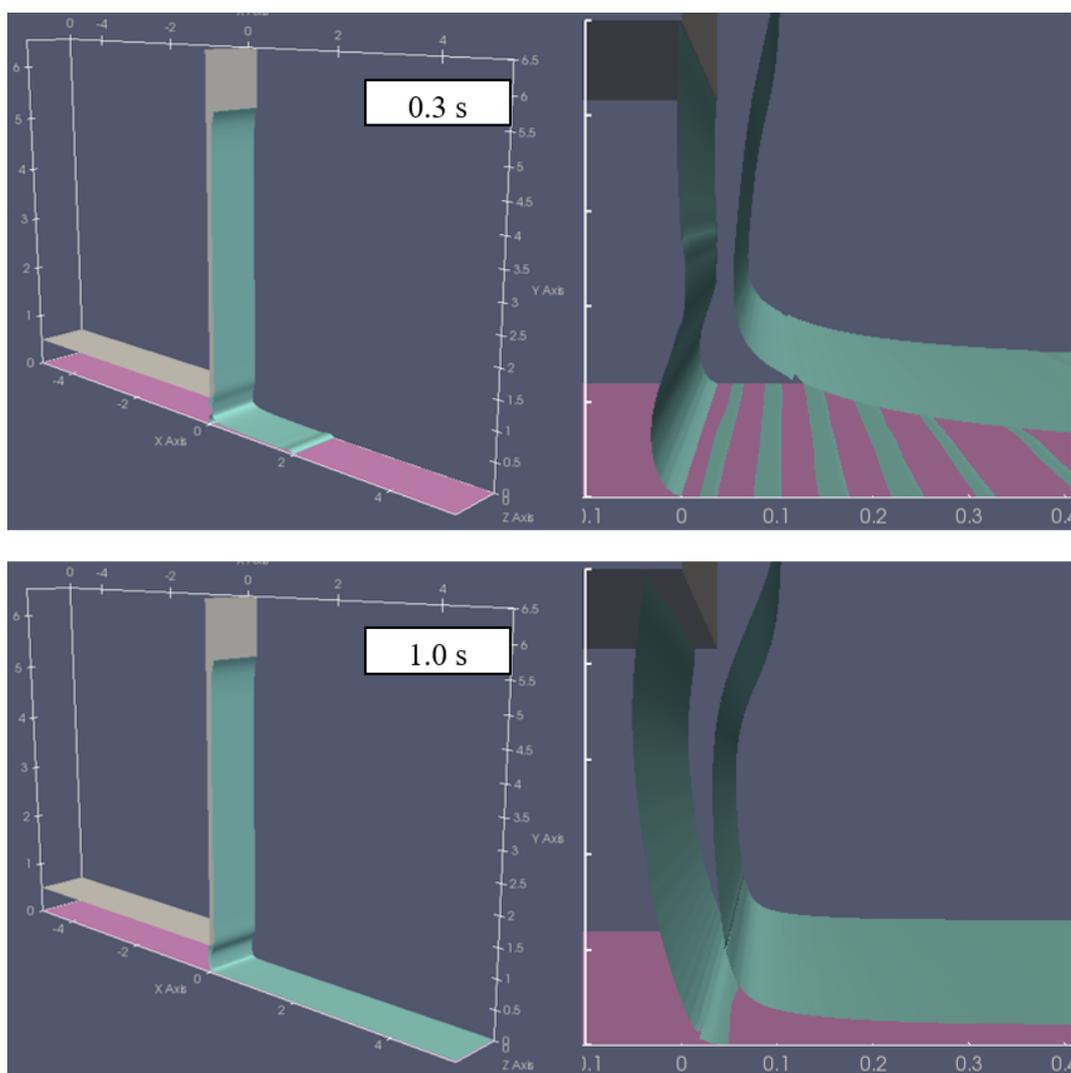


Fig. 4.3 Three-dimensional simulation result of liquid-air interface for coatable condition.

4.3 結果および考察

4.3.1 カーテンガイドが無いモデルによるカーテン形状の再現

初めに、ガイドを設置しないモデルを用いて、3次元計算を行った。**Table 4.1** に3次元計算における計算条件を示す。物性値は、71%グリセリン水溶液⁴⁾を参考とし液体の粘度、流入量および塗布速度はパラメータとした。

Figure 4.3 に、3次元計算によって得られた塗膜が形成されときの気液界面の様子を示す。パラメータは、 $Q_{3d}=2.0\times 10^{-6}\text{ m}^3/\text{s}$ 、 $\mu_l=0.025\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、 $U=1.0\text{ m/s}$ である。図の左側が計算領域全体であり、右側はカーテンの衝突する領域について、2次元の計算結果と同様に、 xy 平面に垂直な方向から表示した結果である。塗布直後の 0.3 s では、上流側に小さな液溜まりを生じ、また塗膜と基材の間に気相が侵入する様子が見られ

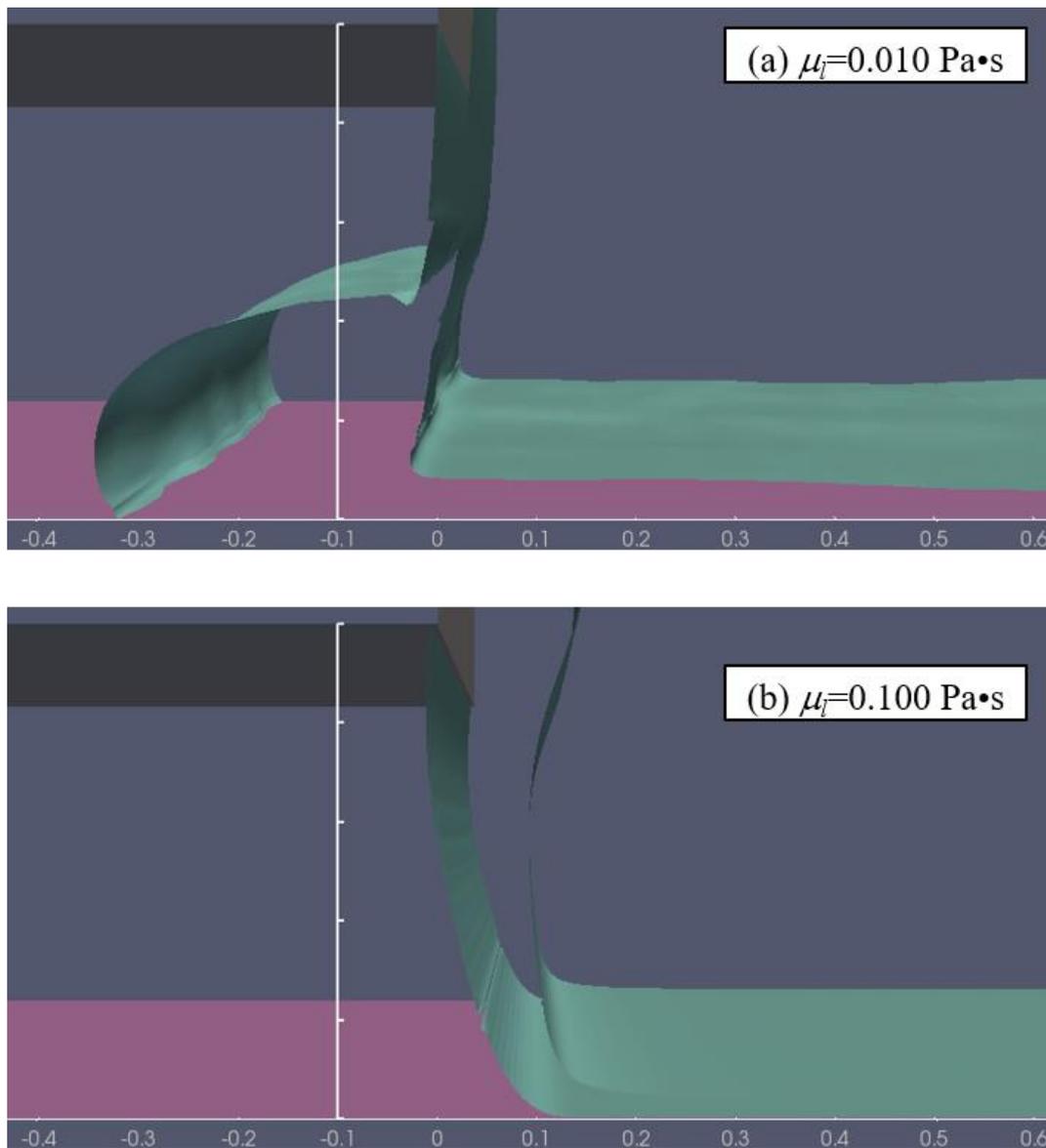


Fig. 4.4 Three-dimensional simulation results of liquid-air interface for the condition of heel formation(a) and air entrainment(b).

た。その後、1.0 s では、底面に見られた気相の侵入および液溜まりは解消された。この結果は、coatable である。

Figure 4.4 に、figure 4.3 で示した coatable の条件より、液体の粘性を変更した場合の気液界面の様子を示す。いずれの結果も定常状態に達している。(a)は、 $\mu_l = 0.100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ の結果である。カーテンの上流側に、heel formation の条件で見られた液溜まりを生じている様子が得られた。液体粘度を減少させることで、カーテンの Reynolds 数が増加し、heel formation となる条件になったと考えられる。また、三相接触線を見ると、 z 方向に擾乱が生じている様子が見られた。これは、3次元計算でのみ観測可能であり、

この擾乱が成長し接触線が不安定化すると、気泡混入が発生する。一方、(b)は coatable の条件よりも粘度が高い $\mu_l=0.1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ の結果である。カーテンが僅かに下流側に湾曲している様子が得られた。また、塗膜が形成されている部分について、coatable や heel formation の結果と比較して基材表面が見えなくなっていた。これは、基材と塗膜の間に、層状の気相が侵入しているためであり、この結果は air entrainment に分類される。

Figure 4.5 に $\mu_l=0.2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ とした結果を示す。この条件では、2次元数値計算で見られたような周期的に変動するカーテンが得られた。カーテンがほぼ真下に流下している状態から、下流方向に引っ張られると同時に気相の侵入が見られ、塗膜が断裂した。その後、再び塗膜が形成され、カーテンが元の位置に戻った。また、1.0 s のように、カーテンが垂直に流下している状態においても、塗膜が形成されている領域で基材表面が確認できず、塗膜と基材の間には気相が侵入していたことから、air entrainment に分類される。

これらの結果を、coating window 上にプロットした結果を、**Figure 4.6** に示す。カーテンの Reynolds 数は、以下の式で求めた。

$$Re = \frac{\rho_l Q_{3d}}{\mu D} \quad (4.4)$$

グラフ上の実線は、2次元数値計算で得られた、各領域の境界を示す。3次元計算の結果は、2次元での coating window とほぼ同様な分布を示した。VOF 法による3次元数値シミュレーションでカーテンコーティングを再現し、気泡混入を観測できる可能性が示唆された。

4.3.2 カーテンガイド付きの3次元数値計算

Figure 4.2 に示したカーテンガイドを設置した計算モデルを用いて数値計算を行った。計算条件は、**Table 4.1** の他、ガイドの幅 $L_g=1.0 \text{ mm}$ 、カーテンガイドの下端の高さ $h=2.0 \text{ mm}$ とした。また、液体粘度 μ_l 、流入量 Q_{3d} 、塗布速度 U は、**Table 4.2** に示される範囲のパラメータとした。

Figure 4.7 に計算結果の一例を示す。(a)は $Q_{3d}=1.5\times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ 、 $\mu_l=0.200 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、 $U=3.0 \text{ m/s}$ における結果である。計算を開始すると、液体はコーターヘッドおよびカーテンガイドに沿って流下し、カーテンを形成しつつ基材に衝突する様子が得られた。この結果について、側面から観測したものが(b)である。カーテンが上流方向に湾曲し

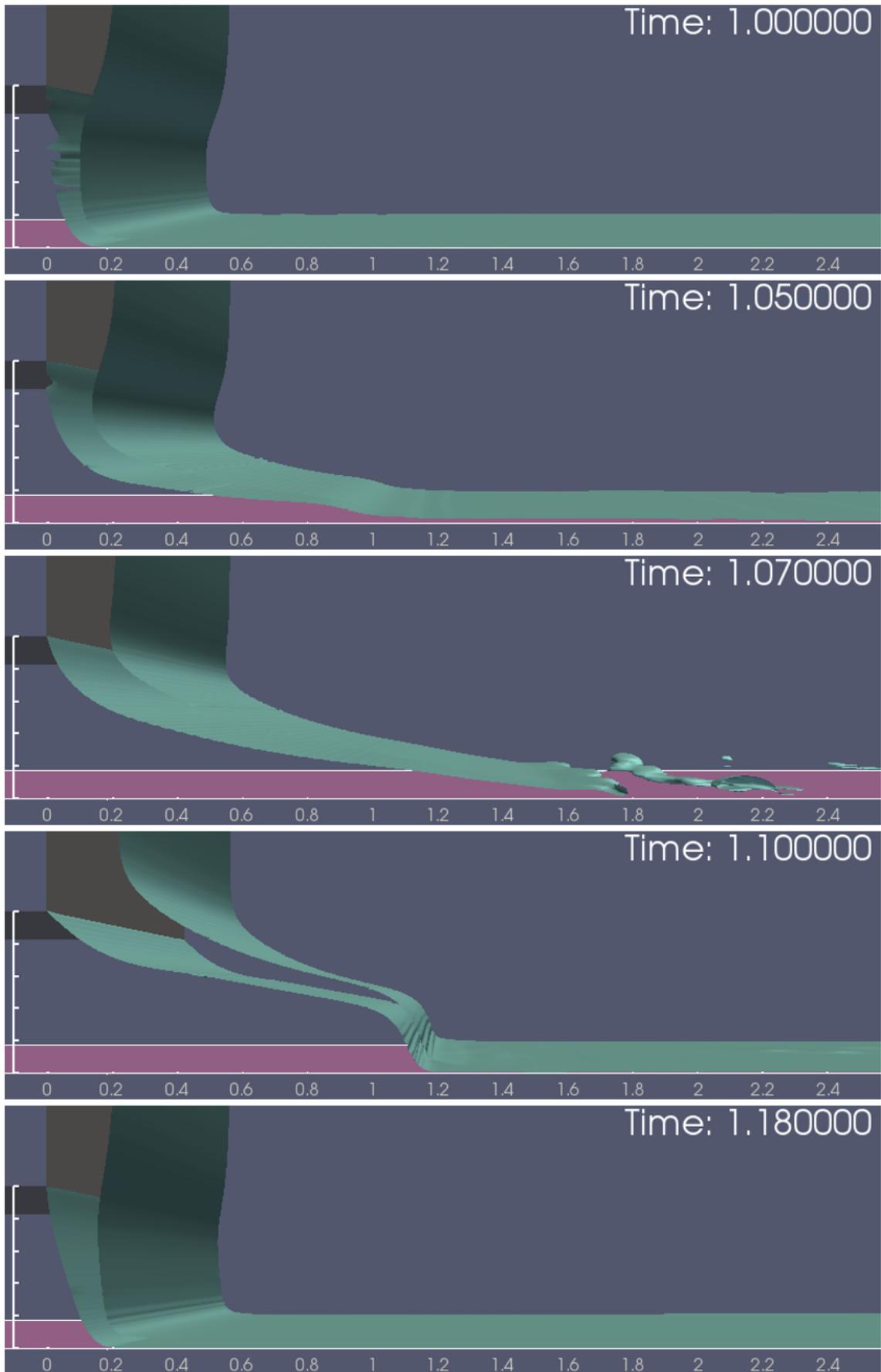


Fig. 4.5 The motion of liquid-air interface. ($\mu_l=0.200$ Pa·s)

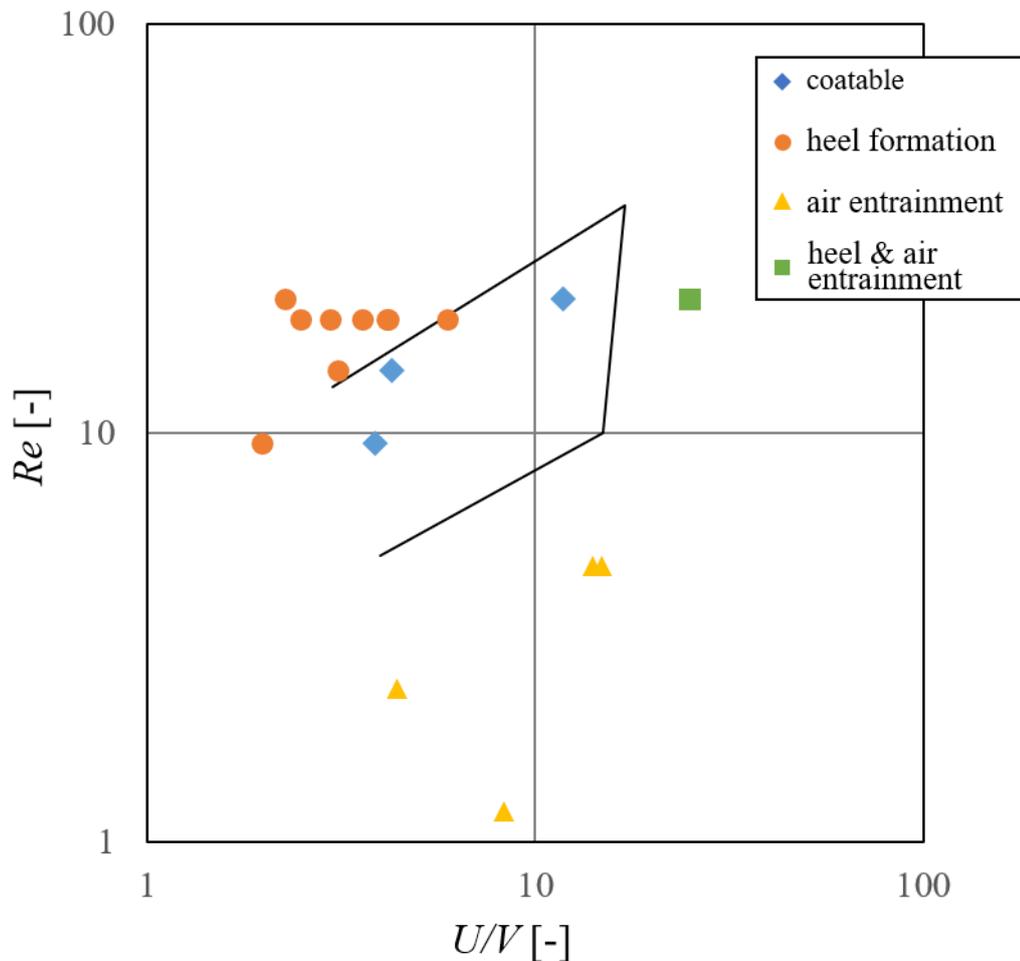


Fig. 4.6 Coating window based on three-dimensional simulations.

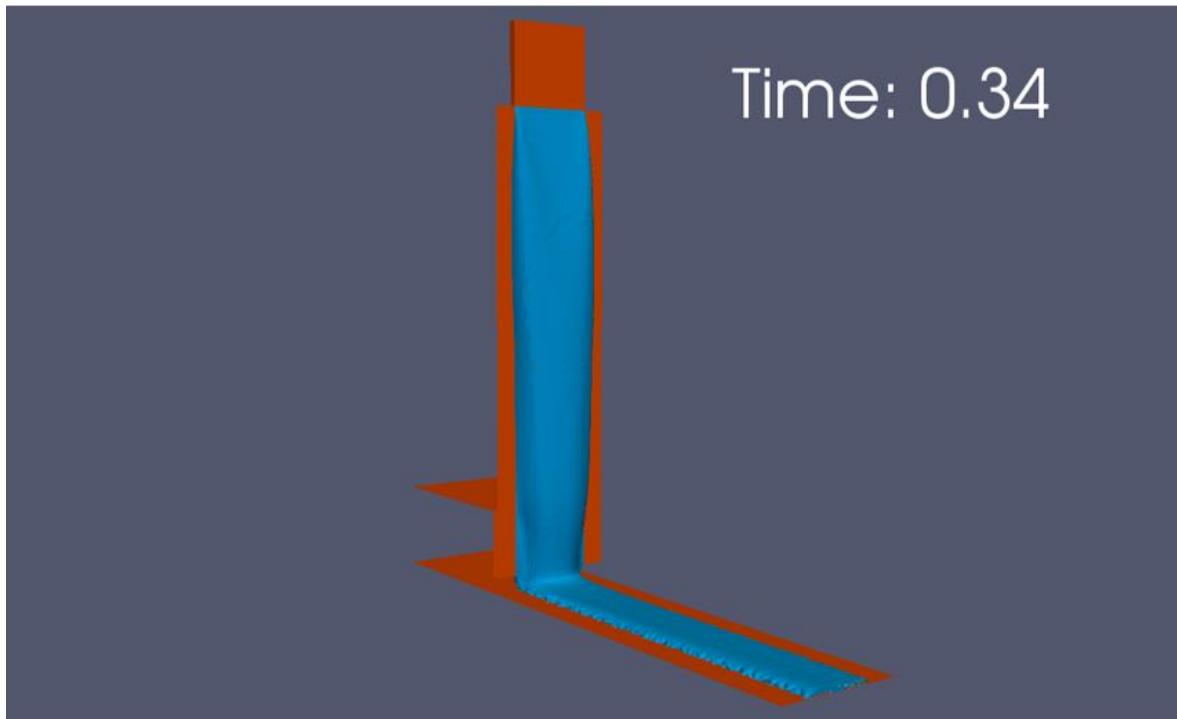
ているが、液溜まりは見られなかったことから、この条件は **coatable** となった。続いて、上流側より観察した図が(c)である。カーテンガイド下端よりカーテンが自由落下すると、カーテン幅が若干減少している様子が見られた。これは、流下する液膜内の速度差が原因である。**Figure 4.8** に、カーテンガイドの下端における、カーテン内の下方向の速さ u_y の分布を示す。断面の色は、落下速度 V に対する下方向の速さを表す。カーテンガイド近傍では速度が低下しているのがわかる。

続いて、**figure 4.9** に液体の粘度を変更した結果を示す。計算条件は、 $Q_{3d}= 1.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ 、 $\mu=0.080 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、 $U=3.0 \text{ m/s}$ である。**Figure 3.16 (b)**と比較すると、液溜まりが生じているのがわかる。これらの計算結果を、2次元計算で得られた **coating window** にプロットした結果が **figure 4.10** である。図中の白抜きのプロットは、カーテンガイドが無いモデルによる計算結果である。カーテンの落下速度 V はコーターヘッド下端におけるカーテン内の下方向の速度の平均値とした。グラフより、**coatable** 領域の条件で **heel formation** となった。また、**air entrainment** 領域の条件で、**coatable** の結果となった。

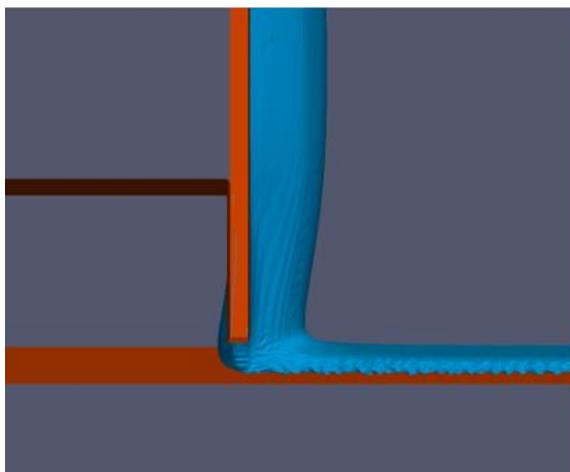
Table 4.2 Range of parameters for three-dimensional simulations with curtain guide.

μ_l [Pa·s]	$Q_{3d} \times 10^6$ [m ³ /s]	U [m/s]
0.08 ~ 0.2	6.0 ~ 15	1.0 ~ 10.0

(a) Over all view



(b) Side view



(c) Upstream

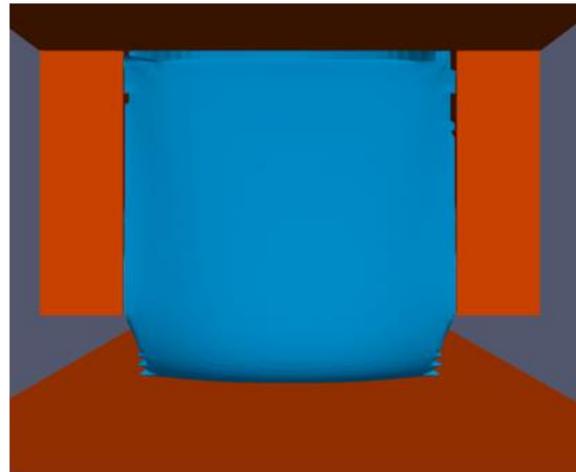


Fig. 4.7 Falling curtain through the curtain guides, and the formed film.

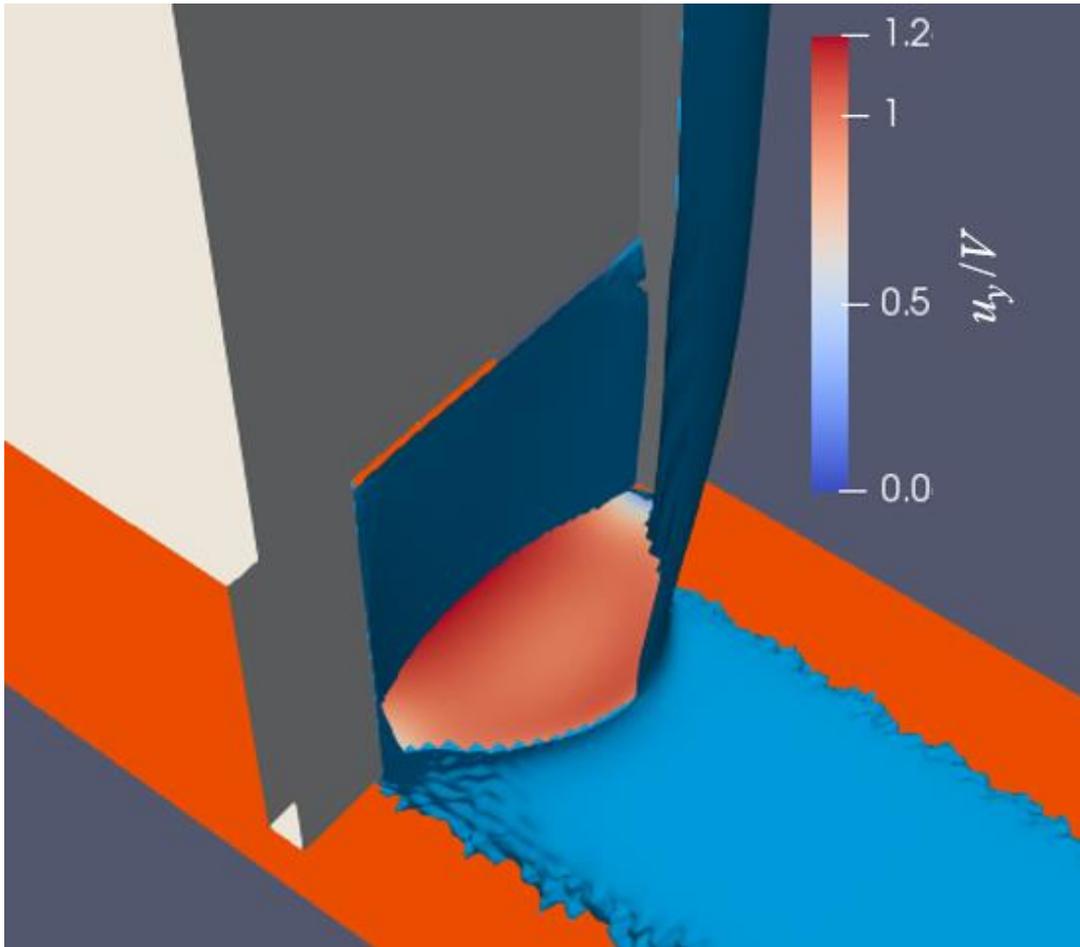


Fig. 4.8 Velocity distribution of falling curtain.

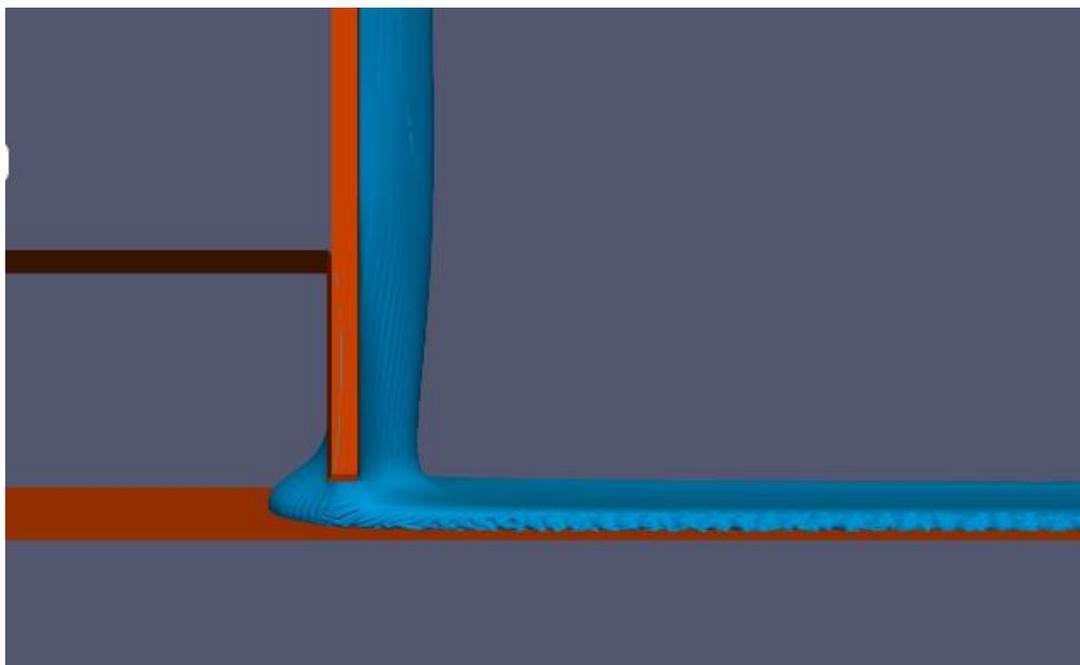


Fig. 4.9 Forming film for the condition of heel formation.

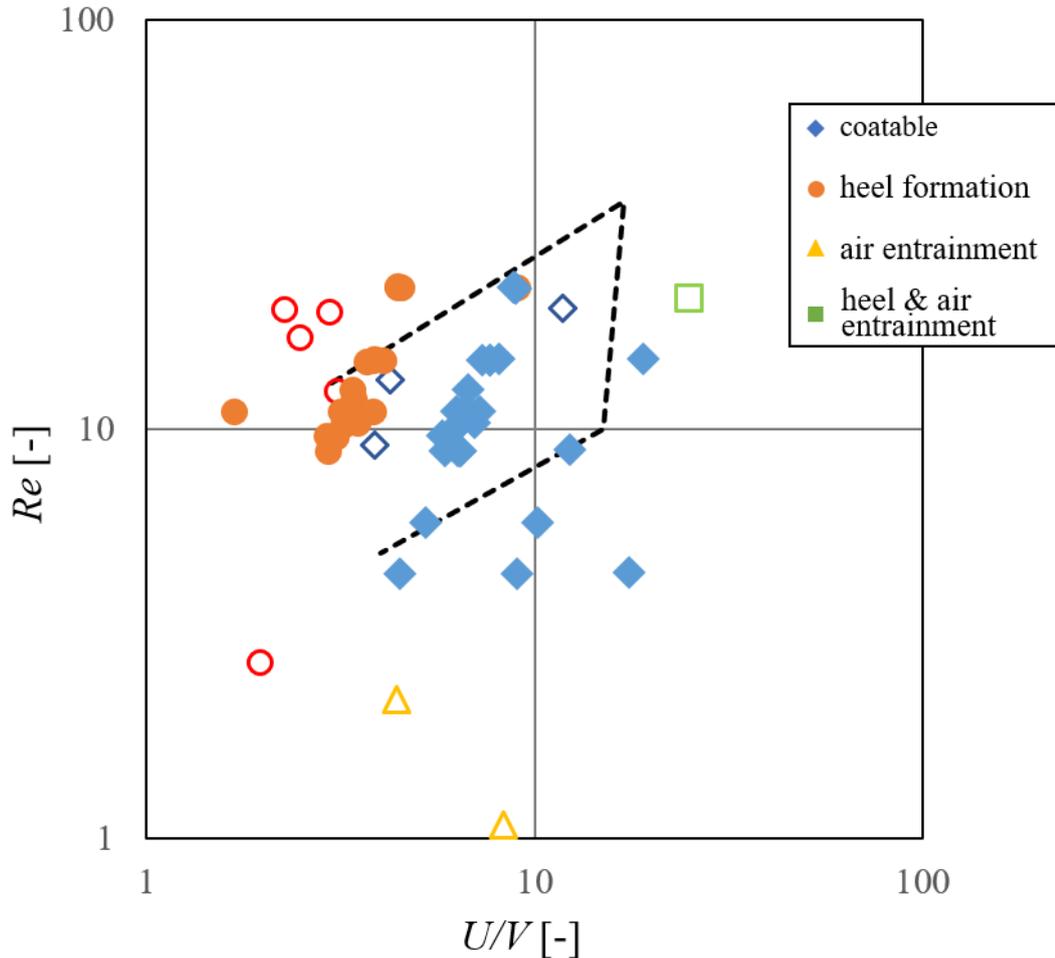


Fig. 4.10 Coating window by three-dimensional calculation with curtain guide.

これは、カーテンガイドが途中で途切れることで、 z 軸方向のカーテン幅が減少していることが原因と考えられる。

この結果を受け、カーテン幅の減少の影響を軽減するため、カーテン幅 D を拡張して数値シミュレーションを行った。改良した計算モデルにおける計算条件を **table 4.3** に示し、計算結果の一例を **figure 4.11** に示す。計算条件は、 $Q_{3d}=1.64 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ 、 $\mu=0.600 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、 $U=3.33 \text{ m/s}$ である。図中の青色は粘着剤に相当する液相を示す。形成された塗膜に穴が開き、底面基材が確認された。この結果について、基材底面側から見た塗膜の様子が **figure 4.12** である。(a)は液相を表示した図であり、(b)は底面近傍における気液界面の断面図である。(a)における白の領域は、塗膜が形成されていない部分であり、図中の矢印は塗布方向を示す。両者を比較すると、塗膜が形成されている領域でも気

Table 4.3 Range of parameters for three-dimensional simulations with widely curtain width.

D [mm]	μ_l [Pa·s]	$Q_{3d} \times 10^6$ [m ³ /s]	U [m/s]
150.0	0.3 ~ 0.6	43.0 ~ 430	1.67 ~ 3.33

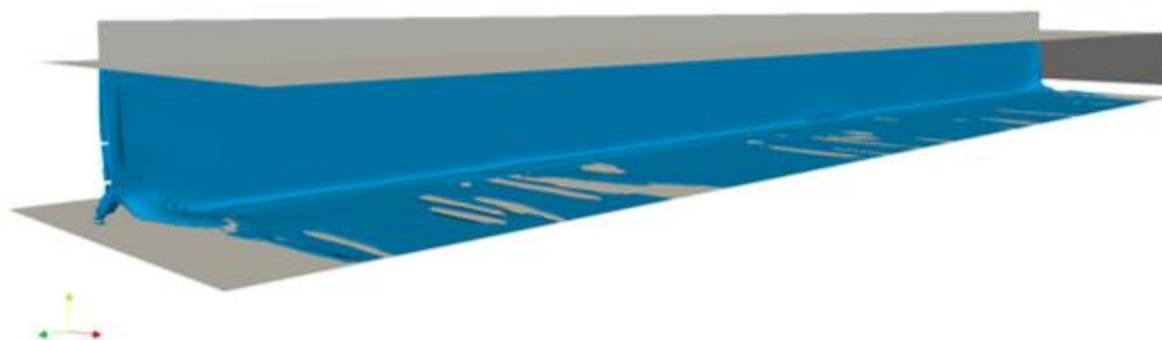


Fig. 4.11 Air entrainment with widely curtain model.

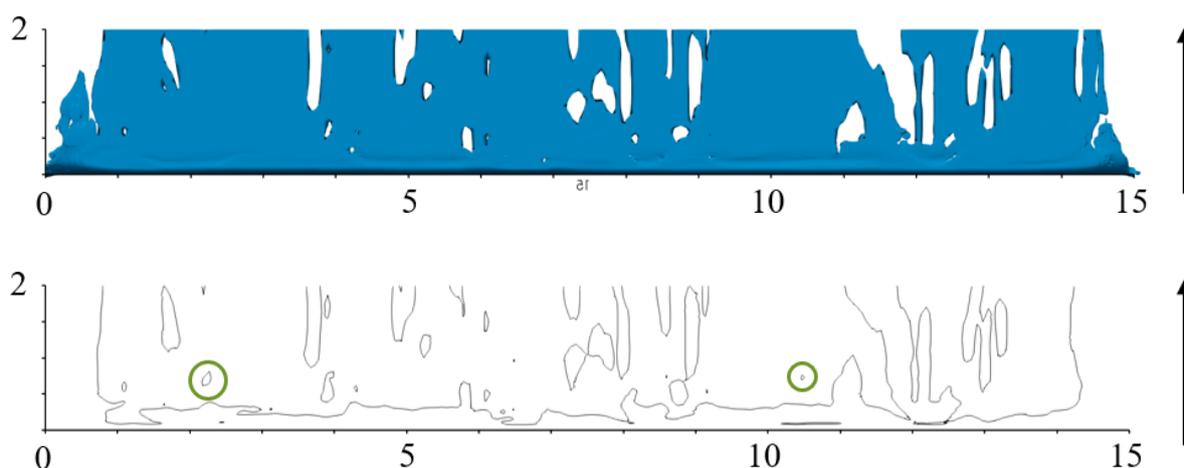


Fig. 4.12 Coated film seen from bottom. (a)Liquid phase, (b)The interface near the substrate.

液界面が存在している様子が見られた。これは、空気同伴により気泡混入が生じ、塗膜内に気泡が存在していることを示している。

Figure 4.13 にこの数値計算モデルを使用して再現した coating window を示す。Coatable 領域の左上に heel、右下に air entrainment となった。カーテンガイドがないモデルによる結果である Figure 4.6 と比較して、coatable および air entrainment が Reynolds 数の小さい方向に推移したものの、先行研究による coating window と矛盾しないことから、カーテンガイドを導入した本数値計算モデルで、空気同伴および気泡混入の観

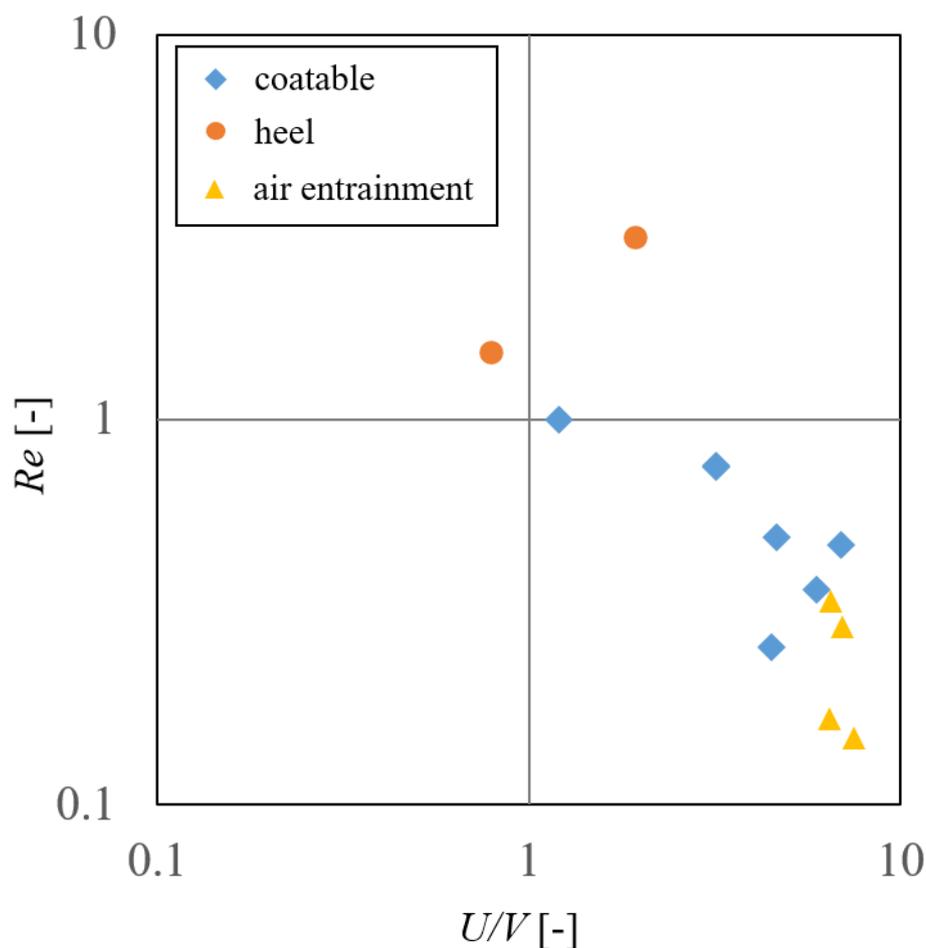


Fig. 4.13 Coating window by three-dimensional calculation with widely curtain model.

測が可能であることがわかった。

4.4 まとめ

本章では、3次元計算モデルを作成し、カーテンコーティングの数値計算を行った。その結果、2次元数値計算と同様に、coatable、heel formation、air entrainment、heel & air entrainmentなどのカーテン形状が得られた。そして、coating windowを再現した結果、既存の図と同様な分布を示した。これより、3次元計算においても、気泡混入が観測できる可能性が示唆された。

続いてカーテンガイドを設置した数値計算では、coatableおよびheel formationが得られた。また、カーテン幅を拡張することでair entrainmentが得られ、Coating windowを再現した結果、各形状の分布は先行研究と矛盾しないことがわかった。これらより本数値計算モデルを用いることで、カーテンガイドを考慮した気泡混入の観測が可能

となった。

文献

- [1] Vandre, E., Carvalho, M. S. and Kumar, S.; “Characteristics of Air Entrainment during Dynamic Wetting Failure along a Planar Substrate,” *J. Fluid. Mech.*, Vol. 747, 119-140 (2014)
- [2] Miyamoto, K. and Katagiri, Y.; “Curtain Coating,” *Liquid Film Coating*, Chapman&hall, London, 463-494 (1997)
- [3] 宮本公明, “ダイ塗布の流動理論と塗布欠陥メカニズムへの応用および対策” サイエンス & テクノロジー株式会社 (2015)
- [4] Blake, T. D., Bracke, M. and Shikhmurzaev, Y. D., “Experimental Evidence of Nonlocal Hydrodynamic Influence on the Dynamic Contact Angles,” *Physics of Fluids*, Vol. 11(8), 1995-2007 (1999).

第5章 結論

5.1 本研究の結論

本研究は、粘着剤開発に数値計算を導入することを目的とし、はじきの発生過程を塗布時の気泡混入と塗膜上のピンホールの成長に分割し、それぞれ数値計算を行った。その結果、以下の結果を得た。

- ピンホールの成長の数値計算

第2章では、OpenFOAMによる界面現象の再現性を評価するため、塗膜上のピンホールの成長を数値シミュレーションによって再現した。そして、粘着剤を塗布する実験を行い、観測されたピンホールの成長と比較を行った。その結果、粘着剤の静的接触角を実測値よりも小さくする、あるいは動的接触角モデルを使用し、接触角に後退角を使用することで、OpenFOAMによりピンホールの成長が再現できることがわかった。

この数値計算を用いて、ピンホールの成長速度と粘着剤の物性値との関係を調査したところ、成長速度は粘着剤の表面張力に比例し、粘性に反比例することがわかった。また、後退角を変更し数値計算を行うことで、成長速度と後退角との関係が得られた。特に後退角が35度以下の場合では、成長速度は後退角の3乗に比例し、報告されている成長速度式について、静的接触角を後退角に置き換えた(2.10)式により、粘着剤におけるピンホールの成長速度が予測可能であることがわかった。一方、後退角が35度よりも大きい場合、成長速度は後退角の3乗に比例しないことが明らかになった。

これらの結果より、OpenFOAMにより界面現象の再現が可能であること、粘着剤におけるピンホールの成長速度は、(2.10)式あるいは本数値計算を用いることで予測が可能であることがわかった。

- カーテンコーティングの数値シミュレーション

第3章では、塗膜内への気泡の混入について数値計算を実施した。高速塗布で使用されているカーテンコーティングの2次元数値計算モデルを作成し、カーテンの形状を表す coating window の再現を行った。その結果、液体の粘度、塗布量および塗布速度を変更することで、カーテン形状が変化し、再現した coating window は先行研究の

ものと概ね一致した。また、定常状態となった結果について接触線の位置を調査したところ、既存の研究で報告されている関係と概ね一致した。これらより、VOF法を用いて、カーテンコーティングを再現できる可能性が示唆された。

第4章では、カーテンコーティングの3次元数値計算を実施し、塗膜内への気泡の混入が観測可能か調査した。初めに、2次元計算モデルを拡張して、カーテンガイドが無いモデルを作成し、3次元計算を行った。その結果、気泡混入の原因である air entrainment を含む4つのカーテン形状が得られた。coating window を再現したところ、2次元計算で得られた分布と概ね一致した。また、カーテンガイドを導入した計算モデルにおける数値シミュレーションを作成し、数値シミュレーションを行ったところ、coatable や heel の他、air entrainment および気泡混入の観測ができた。

これらの結果より、VOF法によりカーテンコーティングが再現できることを確認し、気泡混入を調査するための3次元カーテンコーティングの数値計算を実施する環境の構築を可能とした。

5.2 本研究の成果および展望

本研究により、次のことが期待される。まず、ピンホールの成長について、本研究により提案された成長速度式を用いることで、あるいは数値計算を用いることで、粘着剤の表面張力、液体の粘性および後退角から、ピンホールの成長速度の予測が可能となった。これより、各ラベルメーカーの塗工プロセスより、粘着剤の物性値を限定することが可能となった。

続いて、カーテンコーティングの数値計算では、本研究で開発した数値計算モデルを用いることで、気相の影響を含めたカーテンコーティングの3次元数値計算が可能となった。数値実験を行うことで、カーテンコーティングにおける気泡混入の知見を入手し、気泡混入が発生しない条件を予測できると期待される。今回作成したカーテンコーティングの数値計算モデルは、接触角の取り扱いについては議論の余地がある。コーティングにおいては、基材が移動していることから、動的接触角を使用する必要がある。接触角のモデルは様々なモデルが提案されている¹⁾³⁾ため、数値計算モデルの評価には、カーテンコーティングにおける気泡混入の実験と比較して決定する必要がある。これらを行うことで、より精度の高いカーテンコーティングの数値計算が可能となる。

これらの成果より、はじきの発生しない条件を予測し、その条件の範囲で粘着剤の試作を行うことで、試作回数および試験塗布の試行回数を削減することが可能となる。この結果、粘着剤開発の低コスト化および期間短縮が期待される。

文献

- [1] Tanner, L.H.; “The spreading of silicone oil drops on horizontal surfaces,” J. Phys. D; Appl. Phys., vol. 12, 1473-1484 (1979)
- [2] Nichita, B. A., Zun, I. and Thome, J. R.; “A VOF method coupled with a dynamic contact angle model for simulation of two phase flows with partial wetting,” ICMF 2010 (2010)
- [3] Chen, J. D. and Wada, N.; “Edge Profiles and Dynamic Contact Angles of A Spreading Drop,” J. Col. Int., vol. 148, 207-222 (1992)

謝辞

本研究は、平成29年度さいたま市研究開発人材高度化タスクフォース事業、および平成30年度戦略的基盤技術高度化支援事業である。

本論文を作成するにあたり、終始親身のご教授を賜りました埼玉大学大学院理工学研究科化学系専攻准教授 本間俊司先生に心より厚く御礼申し上げます。論文審査委員をお引き受けいただき、貴重なご助言を賜りました埼玉大学大学院理工学研究科化学系専攻教授 山口祥一先生、埼玉大学大学院理工学研究科機械科学系専攻教授 平原裕行先生、埼玉大学大学院理工学研究科機械科学系専攻教授 小原哲郎先生、埼玉大学大学院理工学研究科機械科学系専攻准教授 姜東赫先生に心より厚く御礼申し上げます。

また、学位論文の提出および関連する研究論文の発表に格別のご高配を賜り、粘着剤や装置の寸法といったデータ提供、実験実施のための準備およびご助言を賜りましたサイデン化学株式会社 小田純久様、梅宮弘和様、大久保洋佑様、山田岳様、藤野泰壽様に心より厚く御礼申し上げます。研究を進めるうえで、計算機のセッティング等の支援を賜りました技術職員の戸島元基様、数値計算の実施や実験準備等、研究の協力をくださりました後輩の千葉匠さん、千葉康太郎さん、佐藤園香さん、村上健太さん、宮本晴輝さんに心より御礼申し上げます。

最後に、三年間陰ながら応援し、支えてくれた両親および姉に感謝の意を表します。