

塗膜乾燥における相関モデルの応用

今駒博信

神戸大学大学院工学研究科応用化学専攻, 657-8501 兵庫県神戸市灘区六甲台町1-1

キーワード: 塗膜乾燥, 相関モデル, 材料温度変化法, バインダー乾燥偏析推定法, 集中定数系モデル

塗膜乾燥における複雑現象に対する研究成果を、生産へ迅速にフィードバックする目的で相関モデルを提案した。ここでの相関とは、物質とエネルギー収支式に基づいた現象内変数の相互関係を意味している。移動メカニズムと移動物性値の全容が明確でなければ利用できない予測モデルに対して、相関モデルでは、収支を行う領域を適切に変えることで、移動物性値の一部(a)または全部(b)が、極端な場合は移動メカニズム(c)が不要となるため、研究成果の生産への迅速なフィードバックが可能となる。

本研究では、(c)の例として湿り材料温度変化を用いて乾燥速度を推定する「材料温度変化法」、(a)と(b)の例として乾燥速度を用いて乾き材料内のバインダー偏析を推定する「バインダー乾燥偏析推定法」を紹介した。両方法ともに集中定数系モデルに基づいている。両方法を組み合わせることで材料温度変化データを用いたバインダー乾燥偏析の推定が期待できる。

本研究は、筆者らが最近約10年間に、主として化学工学論文集で公表してきたバインダー乾燥偏析、材料温度変化法による乾燥速度推定、乾燥特性モデルに関する諸研究を、塗膜乾燥のモデル化に対する視点から「相関モデル」をキーワードとして統合したものである。

緒言

工学的意味での複雑現象とは、最近の工業製品の生産において見られるものであり、例えば塗膜乾燥分野においては、微粒子顔料がバインダー溶液中に分散したスラリー溶液の乾燥メカニズムは複雑でありその詳細は未知である。またその際のバインダーの乾燥偏析は、乾燥速度のみの推定を大きな目標としてきた乾燥工学から見れば、乾燥と固化が同時に生じる複雑現象として分類できる。

複雑現象は定性的理解に基づいて初期モデル化され、その後、各種の定量的実験結果を反映することで、モデルは、移動メカニズムと移動・平衡物性値の全容が明確な予測モデルへと進化する。しかし最新の工業製品の移り変わりは激しく、予測モデルが確立する以前に、研究対象とする複雑現象も変化してしまうことがしばしばである。また、予測モデルは、任意の条件下での乾燥過程を、乾燥実験を行わずに予測できる長所を持つ反面、その利用に必要な移動・平衡物性値の取得には、煩雑な作業を伴うことが多く、実質的に決定が困難な場合もしばしばである短所を持つ。したがって、変化しやすい工学的複雑現象に対して予測モデルを追求することは、学術的に大きな意味を持つものの、完成までに長期間を要する場合には、研究成果を生産に応用するための大きな障害となり、最悪の場合、研究目標の喪失までが懸念される。そこで、複雑現象の実験データの一部を利用してでも短期間で開発可能な別のモデルが望まれる。

最近の測定技術の発展で、比較的容易に測定可能なデータが増

えつつある。そこで、塗膜乾燥現象において容易に得られるデータ（例えば材料温度）に基づいて、同現象における他の測定の難しいデータ（例えば乾燥速度やバインダー偏析）の推定を可能にする相関モデルの応用が期待できる。ここでの相関とは、経験的・統計的・次元解析処理には基づかない、物質とエネルギー収支式に基づいた現象内変数の相互関係を意味している。

相関モデルの計算では、収支を行う領域を適切に変えることで、予測モデルで必要とした移動・平衡物性値の一部(a)または全部(b)が、極端な場合は移動メカニズム(c)が不要となるため、研究成果の迅速なフィードバックが期待できる長所をもつ反面、生産条件下での乾燥実験が不可欠である短所を持つことも事実である。

本研究では、(c)の例 (Imakoma *et al.*, 2007; 2008; Yamamoto *et al.*, 2009a; 2009b) として湿り材料の温度変化を用いて乾燥速度を推定する「材料温度変化法」を、(a)の例 (Imakoma *et al.*, 2011a; 2011b; 2011c) と(b)の例 (Imakoma *et al.*, 2010) として乾燥速度を用いて乾き材料内のバインダー偏析を推定する「バインダー乾燥偏析推定法」を紹介する。「材料温度変化法」は、物質収支とエネルギー収支式を用いて、湿り材料全体を集中定数系モデルとすることで、湿り材料の温度変化データから乾燥速度を推定する方法である。

「バインダー乾燥偏析推定法」は、湿り材料を乾き圏と湿り圏に分割し、物質収支式を用いて分割部分の一部を集中定数系モデルとすることで、乾燥速度データから乾き材料内のバインダー偏析を推定する方法である。したがって、両方法を組み合わせることで材料温度変化データによるバインダー乾燥偏析の推定が期待できる。

1.材料温度変化法

塗膜は平面基材上に形成させた厚みサブミリメートル以下の湿り塗布層と基材の複合体であり、乾燥中の質量変化が微量で、高速高温熱風により短時間で乾燥終了してしまう。材料温度変化法 (Nishimura *et al.*, 2007) とは、質量変化法では難しい高温熱風下での微量な質量の時間変化を、湿り材料の温度変化を実測することでその物質とエネルギー収支式から連続的に推定する相関法の一つであり、Imakoma *et al.* (2007) はこの方法を揮発単成分系塗膜に対して利用して、その有効性を実験的に示した。しかし、彼らの材料温度変化法では、境膜伝熱係数を決定する目的で、揮発成分の蒸発総質量を実測する必要があったため、その利用には限界があった。そこで、Imakoma *et al.* (2008) は、水性塗料膜に対して材料温度変化法と質量変化法を同時に適用して前者の妥当性を実験的に示すとともに、回分式熱風乾燥実験と同条件下で基材のみの加熱昇温実験を行って得られた境膜伝熱係数が、揮発成分の蒸発総質量から得られた境膜伝熱係数とほぼ一致することを実験的に示した。この結果を受けてYamamoto *et al.* (2009a)は、乾燥実験とは別に加熱昇温実験を実施して境膜伝熱係数を求める改良材料温度変化法を提案した。また、質量変化法を併用することで、材料温度変化法を揮発2成分系塗膜へ拡張した報告もある (Imakoma *et al.*, 2010a)。

材料温度変化法を利用した揮発単成分系塗膜の乾燥速度測定例として、エマルション系塗膜 (Imakoma *et al.*, 2007; Imakoma *et al.*, 2008)、水溶液系塗膜 (Yamamoto *et al.*, 2009a)、乾きバインダー体積に比べて顔料体積の小さなスラリー系塗膜 (無孔乾き膜) (Yamamoto *et al.*, 2009b) などが挙げられる。本章では、揮発単成分系塗膜を対象として改良材料温度変化法を利用した結果を中心に紹介したい。

1.1 理論

材料温度変化法の原理を Figure 1 に示す。基材上に塗液を塗布した塗膜試料を断熱板上に静置し、塗布面へ熱風を送りながら、塗布層の表面温度変化を放射温度計などの非接触式温度計にて乾燥過程を通して測定し、材料温度の経時変化データを得る。

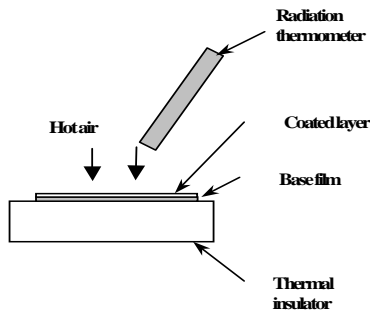


Fig.1 Principle of the temperature change method

基材を含めて湿り材料全体を均温と仮定する。全体の物質収支とエネルギー収支より Eq.(1)を得る。湿り材料の乾燥実験による材料温度変化より、この式を用いて乾燥速度が得られる。

$$R_w = \frac{h(T_a - T_m) - \{(w_w c_w + w_d c_d + w_b c_b) / A\} (dT_m / dt)}{\Delta h_{0w} - c_w (T_m - T_{m0}) + c_{Gw} \{(T_a + T_m) / 2 - T_{m0}\}} \quad (1)$$

基材 (金属板が望ましい) 全体を均温と仮定すれば、全体のエネ

ルギー収支より Eq.(2)を得る。基材の昇温実験による温度変化より、この式を用いて境膜伝熱係数 h が得られる。

$$h = \frac{-w_b c_b \ln\left(\frac{T_a - T_m}{T_a - T_{m0}}\right)}{At} \quad (2)$$

Eq.(1)は、バインダーなどの揮発性分以外の不揮発性分が含まれていたとしても、揮発単成分系ならば乾燥メカニズムに関わらず成立する式であり、もちろん湿り材料内の移動物性値は含んでいない。しかし、乾燥終期で乾燥速度が著しく低下する場合には温度変化も小さくなるので、本方法の精度も低下することを忘れてはならない。

1.2 エマルション系塗膜

「材料温度変化法」を適用した結果の一例 (Imakoma *et al.*, 2008) を以下に示す。市販の水性アクリルエマルジョン塗料を、塗装処理 (厚み約 30 μ m) された鉄板基材 (70mm \times 35mm、厚み約 0.85mm) 片面の全面上にブレードコート法で塗布し、これを実験試料とした。この塗料にはアクリルエマルジョン以外に顔料と防カビ剤が含まれている。試料と平行に極低風速の熱風 (温度 307-308K、風速約 0.3m/s) を供給した。塗布面温度を放射温度計で測定し、このとき、放射率=0.97 は乾き試料の温度を熱電対にて実測することで定め、乾燥実験を通して一定と仮定した。

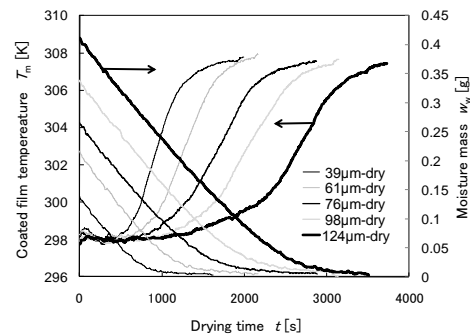


Fig.2 Temperature and moisture mass histories of coated film (acrylic emulsion (green paint)+iron plate(1mm))

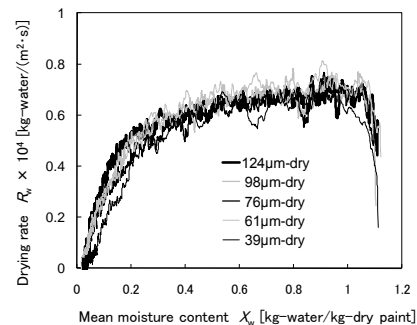


Fig.3 Drying rate curves by the temperature change method (acrylic emulsion (green paint)+iron plate(1mm))

材料温度の経時変化を Figure 2 に示す。塗布厚み $L_0 = 92 - 290\mu$ m、乾き厚み $L = 39 - 124\mu$ m の結果である。材料予熱期間はほぼ現れず材料温度が一定の期間が続き、その後乾燥の進行とともに表面温度は上昇した。湿り厚みが大いほど、一定温度期間

は長く、温度上昇速度は小さくなった。材料温度変化法により推定した含水量の経時変化を Figure 2 に示す。含水量変化速度がほぼ一定の期間の後、次第に速度が低下した。湿り厚みが大きいほど、一定速度期間が長くなった。このときステンレス板の加熱昇温実験における温度履歴から得られた $h = 16 - 17 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ であった。

含水量の経時変化曲線から描いた乾燥速度曲線を Figure 3 に示す。異なる乾き厚みに対する乾燥速度曲線は、厚みに依らずほぼ同程度となった。既往の研究によれば、精度は良いが厚膜であるポリビニルアルコール (PVA) 水溶液に対する Okazaki *et al.* (1974) の研究 (塗布厚み約 440–1220 μm , 乾き厚み約 90–250 μm) では、厚みが大きいほど減率乾燥速度は低下した。同じく精度は良いが厚膜であるゼラチンゲルに対する Gehrman and Kast (1978) の研究 (塗布厚み約 1100–1200 μm , 乾き厚み約 70–130 μm) では、厚みに依らず減率乾燥速度は不変であった。また、Sullivan (1975) はアクリルエマルジョンのみを用いて薄–厚膜 (塗布厚み約 40–400 μm , 乾き厚み約 20–210 μm) に対する乾燥実験を行った。彼の実験精度は低く乾燥速度曲線を求めるまでには至らなかったものの、(乾燥所要時間/乾き厚み) が不変であるという傾向を得た。この傾向は、減率乾燥期間が支配的である場合で、厚みに依らず減率乾燥速度が不変であるときに得られるものである。本研究の対象は顔料微粒子が混合したアクリルエマルジョンであるが、PVA 水溶液よりもアクリルエマルジョンのみやゼラチンゲルに近い結果を得たことから、筆者がゼラチンゲルに対して提案した乾燥応力による物質移動を考慮した乾燥特性モデルを用いることで、本研究の結果を相関できる可能性が示唆された (1.3 参照)。乾燥特性モデルとは、筆者らが提案している集中定数系モデルの直列接続による湿り材料のモデル化手法であり、その概要については 2. を参照のこと。

1.3 水溶液系塗膜

ポリビニルアルコール (PVA) 水溶液に対する結果の一例 (Yamamoto *et al.*, 2009a) を以下に示す。実験装置の概略を Figure 4 に示す。市販の合成のりをポリエステルシート (厚み 100 μm) 基材上にブレードコーティング法を用いて塗布し実験試料とした。塗膜試料を水平に保った断熱材 (発泡スチロール, 厚み 10 cm) 上に静置し、上面のみに熱風を試料側面から流す片面熱風乾燥実験を行った。試料の表面温度変化を連続的に放射温度計で 1 s ごとに自動測定した。熱風速度は試料上面付近で約 $2.0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ とし、熱風温度は約 327K とした。放射率 = 0.92–0.93 は、乾き試料の温度を熱電対にて実測することで実験ごとに定め、乾燥実験を通して一定と仮定した。

材料温度の経時変化を Figure 5 に示す。乾き塗布層厚み $L = 16\text{--}86 \mu\text{m}$ であった。すべての試料において短時間の材料予熱期間の後、材料温度が一定の期間が続き、その後乾燥進行とともに表面温度は上昇した。 $L = 16\text{--}57 \mu\text{m}$ では L が大きくなるとともに、一定温度期間は長くなり温度上昇速度は小さくなった。しかし、 $L = 86 \mu\text{m}$ では 57 μm と同程度の一定温度期間とそれに続く温度上昇期間の後、温度上昇速度が一旦低下し再度増加するという他とは異なる傾向を示した。これは、減率乾燥速度が他の厚みに比べて複雑に変化し、Fick 型の拡散移動モデルでは説明できない可能性を示唆している。改良材料温度変化法に Figure 5 の温度履歴を適用して得た含水量の経時変化を Figure 5 に示す。このときステンレス板の加熱昇温実験における温度履歴を用いて得られた $h = 53 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ であった。得られた含水量は、乾燥初期では直線的に減少し、その後乾

燥進行とともに緩やかに減少した。含水量の経時変化から得られた乾燥速度曲線を Figure 6 に示す。 L が増加するとともに限界平均含水率も増加するという結果が得られた。また、減率乾燥期間では低含水率域を除いて、 L の増加とともに減率乾燥速度は低下するという結果が得られた。

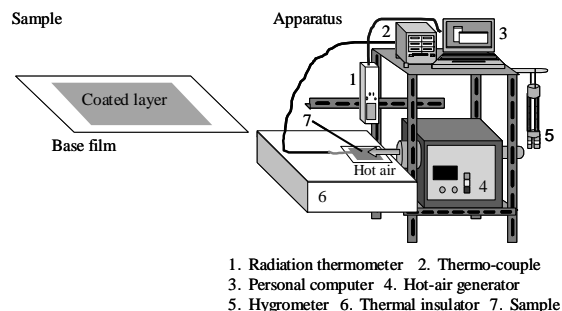


Fig. 4 Experimental apparatus of the temperature change method

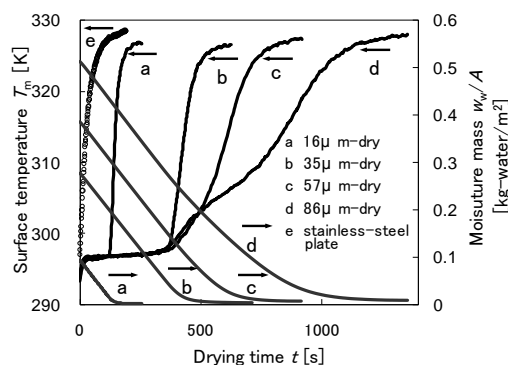


Fig. 5 Surface temperature and moisture mass histories (PVA(glue)+water+poly-ester sheet(100 μm))

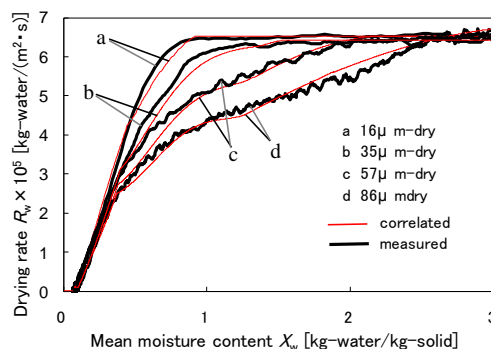


Fig. 6 Comparison of drying rate curves between measured by the temperature change method and correlated by the drying characteristic model by Imakoma (2008) (PVA(glue)+water+poly-ester sheet(100 μm))

また、含水率 0.5 kg-water/kg-solid 以下の減率乾燥速度は、すべての L において 1 本に重なっている。これは Okazaki *et al.* (1974) の PVA 水溶液膜に対する低含水率域での結果と同様であり、その挙動は Fick 型の拡散移動モデルでは説明できない。Imakoma (2008) は、Fick 型拡散移動モデルが適用できない例として PVA 水溶液膜とゼラチンゲル膜を取り上げ、Fick 型拡散移動に加えて塗膜内の固化部分に対してのみ乾燥応力に起因する物質移動促進効果を考慮した乾燥特性モデル (2. を参照のこと) を提案することで実験結果の相関を試み、成功した。そこで合成のりであるこの乾燥速度

曲線に対してもImakoma (2008) のモデルを適用したところ、相関結果と実験結果の一致は良好だった。結果をFigure 6に細実線で示す。

1.4スラリー系塗膜（無孔乾き膜）

ポリメタクリル酸メチル（PMMA）微粒子をPVA水溶液中に分散させたスラリーを平面基材上に塗布した塗膜の乾燥速度を改良材料温度変化法により実測した例（Yamamoto *et al.*, 2009b）を以下に示す。この際、乾き層中に空隙が形成され難いと想定される微粒子体積/ポリマー体積 $\alpha \approx 0.25-1$ の範囲（無孔乾き膜）を対象とし、粒径の影響も検討した。実験装置と操作はYamamoto *et al.* (2009a)と同様である。PMMA球状粒子（平均粒子直径 $2\mu\text{m}$ または $13\mu\text{m}$ ）をPVA水溶液中に分散させたスラリーを、ポリエステルシート（厚み $100\mu\text{m}$ ）基材上にブレードコーティング法を用いて塗布し実験試料とした。熱風速度は試料上面付近で約 $2.0\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ とし、熱風温度は約 328K とした。放射率 ≈ 0.92 は、乾き試料の温度を熱電対にて実測することで実験ごとに定め、乾燥実験を通して一定と仮定した。また、得られた乾き膜の空隙率は 0.13 以下だった。

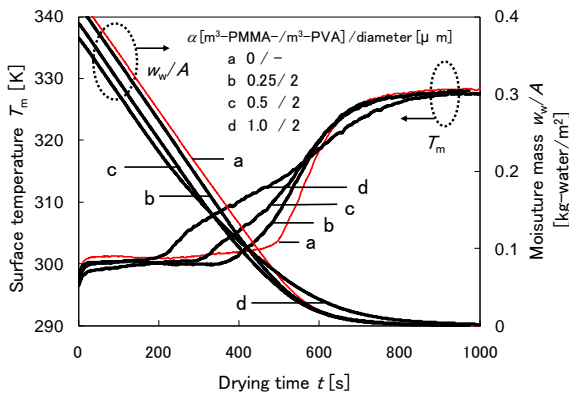


Fig. 7 Surface temperature and moisture mass histories (PMMA particle($2\mu\text{m}$)+PVA(glue)+water+poly-ester sheet($100\mu\text{m}$))

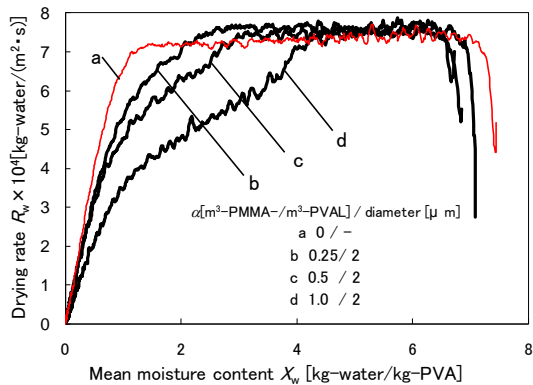


Fig. 8 Surface temperature and moisture mass histories (PMMA particle($2\mu\text{m}$)+PVA(glue)+water+poly-ester sheet($100\mu\text{m}$))

平均直径 $2\mu\text{m}$ の球状粒子を用いた場合の表面温度の経時変化をFigure 7に示す。初期塗布層厚み $L_0 = 450-490\mu\text{m}$ を同程度とし、乾き塗布層中に空隙が形成され難いと想定される粒子濃度（=粒子体積/乾きポリマー体積）を $\alpha = 0, 0.25, 0.5, 1.0\text{m}^3\text{-PMMA}\cdot\text{m}^{-3}\text{-PVA}$ と変化させて実験を行った。初期平均含水率は、PVA質量基準で $6.7-7.4\text{kg}\cdot\text{water}\cdot\text{kg}^{-1}\text{-PVA}$ であった。すべての試料に対して材料予熱期間はほぼ表れず、表面温度が一定の期間が続き、その後乾

燥の進行とともに表面温度は上昇した。同粒径の試料では、 α が大きくなるにつれ、一定温度期間は短くなり、温度上昇速度は小さくなった。同粒子濃度では、 $13\mu\text{m}$ よりも $2\mu\text{m}$ の方で一定温度期間は短く、温度上昇速度は小さかった。改良材料温度変化法にFigure 7の温度履歴を適用して得た含水量の経時変化をFigure 7に示す。このときステンレス板の加熱昇温実験における温度履歴を用いて得られた $h = 48\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ であった。含水量は、乾燥初期では直線的に減少し、その後、乾燥進行とともに緩やかに減少した。含水量 $0.33\text{kg}\cdot\text{water}\cdot\text{m}^{-2}$ から $0.0003\text{kg}\cdot\text{water}\cdot\text{m}^{-2}$ に至るまでの乾燥所要時間は $\alpha = 0$ で 760s と最小をとり、 $\alpha = 0.25-0.5$ では $800-850\text{s}$ 、 $\alpha = 1.0$ では $920-1020\text{s}$ と少し長くなる傾向が得られた。粒子を加えることで、乾燥所要時間は長くなるが、粒子濃度・粒径の大きな違いほどには乾燥所要時間に差は見られなかった。とくに、 $\alpha = 0.25-0.5$ ではその差は非常に小さかった。

Figure 8にPVA質量基準平均含水率に対する乾燥速度曲線を示す。PVA塗膜(a)で最も限界含水率が小さく、減率乾燥速度は大きく、粒子濃度 $\alpha = 0.25$ 、粒径 $13\mu\text{m}$ の試料も同程度の乾燥速度を示した。 α が増加するとともに限界平均含水率も増加し、減率乾燥速度は低下するという結果が得られた。これは α の増加により、水分移動が阻害されたためだと考えられる。また同じ α では、粒径 $13\mu\text{m}$ で $2\mu\text{m}$ の場合よりも限界含水率は小さく、減率乾燥速度は大きかった。

1.5まとめ

乾燥装置メーカーにとって乾燥速度曲線は、乾燥装置設計・操作の指針として不可欠のデータである。さらにこの曲線は、程度の大小はあるものの乾燥過程で生じる現象の多くを反映していることから、乾燥工学に携わる研究者にとって、乾燥メカニズムの解明およびそれと乾き塗膜性能の関係を理解するために不可欠のデータであり、塗料メーカーにとっても塗料設計の指針として重要な役割が期待できる。結局、塗膜乾燥に携わる者はすべて乾燥装置メーカー、研究者、塗料メーカーを問わず、乾燥速度曲線を、乾燥とそれに伴う現象を理解しそれを制御するための基本データとして位置付けることが望まれる。

本章では、揮発単成分系塗膜を対象として改良材料温度変化法を利用したエマルジョン系塗膜、水溶液系塗膜、スラリー系塗膜（無孔乾き膜）に対する乾燥速度曲線の推定結果を紹介した。ここで紹介した改良材料温度変化法ではすべて、湿り塗膜表面の放射率を乾き塗膜表面の放射率で代用し、これを乾燥過程を通して一定と近似していた。しかし、実際には表面の放射率が乾燥進行とともに多少変化するだろう。そこで、あらかじめ基材底面を黒体処理し、併せて断熱板に小孔を貫通しておけば、基材の底面温度変化測定でき、この温度は塗布層の表面温度とほぼ等しいだろう。この方法を適用した例の報告が待たれる。

一方、一般的スラリー系塗膜では有孔乾き膜と成る場合もしばしばであることを考慮すれば、スラリー系塗膜（有孔乾き膜）に対する報告が待たれる。さらに、生産ラインでは、対流乾燥に加えて基材からの伝導伝熱や赤外線などを併用する場合も多いことを考慮すれば、これらの場合に適用可能な材料温度変化法の拡張が急がれる。

さらに、任意の条件下での乾燥過程を、乾燥実験を行わずに予測できる予測モデルに対して、相関モデルでは生産条件下での乾燥実験データが不可欠であることから、今後は温和であることが多い研究室での卓上実験を生産条件で実施する工夫、あるいは生産機械において綿密なデータを取得する工夫が望まれる。

2. バインダー乾燥偏析推定法

湿り材料内の乾燥過程を再現する1次元モデルは、分布定数系モデルと集中定数系モデルに大別できる。分布定数系モデルとは、含水率や温度などの変化を時間と位置を独立変数とした偏微分方程式で表す精密モデルであり、集中定数系モデルとは、含水率や温度などの平均値の変化を時間のみを独立変数とした常微分方程式で表す簡易モデルである。これらのモデルは、これまで主として移動の支配機構が一樣で不変の材料に対して発展してきた。

しかし、湿り材料内が移動の支配機構の異なる複数の圏で分割されている場合は、圏間の境界面が時間とともに移動する移動境界問題となるため、分布定数系による精密モデル化には困難が予想される。このような材料を対象とする場合には、湿り材料内の複数の圏を別個の集中定数系モデルで表現し、湿り材料全体をそれらの直列接続で表現する簡易モデル化が有利だと考えられる。

Imakoma (2006)は、この直列集中定数系モデルを乾燥特性モデルと名付け、非親水性多孔平板、親水性多孔平板、オスモティック材料平板、ポリマー水溶液膜の対流乾燥過程に対してモデル化を試みた。その結果、前3材料に対しては成功を収めたものの水溶液膜では、Fick型拡散移動のみを仮定したため部分的に失敗した。そこでImakoma (2008)は、Fick型拡散移動に加えて膜内の固化部分に対してのみ乾燥応力に起因する物質移動促進効果を考慮することで水溶液膜に対する成功を収めた(1.3を参照のこと)。

本章で対象としているバインダーの乾燥偏析でも、湿り材料内が複数の圏で分割されており、これまで、分布定数系・集中定数系モデルを通して予測モデルに対する報告例はない。集中定数系モデルを用いた相関モデルに対する例が、以下で紹介する「バインダー乾燥偏析推定法」である(Imakoma *et al.*, 2010; 2011a; 2011b; 2011c)。この方法は、湿り材料内の複数圏の一部分のみを集中定数系モデルとすることで、乾燥速度データから乾き材料内のバインダー偏析を推定する方法である。

Kubo *et al.* (2003)とImakoma *et al.* (2010b)は、多孔体の対流乾燥過程におけるバインダー偏析モデルを提案した。このモデルは、湿り材料内が乾き圏と湿り圏に分割され、その境界面が乾燥の進行とともに材料内部に後退すると仮定した集中定数系モデルを用いた相関モデルだった。このモデルに基づいた応用例がImakoma *et al.* (2011a)とImakoma *et al.* (2011b)による報告である。前者は、多孔平板の伝導乾燥過程におけるバインダー偏析モデルを提案し、乾燥速度曲線の実験結果を利用してバインダー偏析を推定した。後者は、多孔体の対流乾燥過程におけるバインダー偏析モデルを、溶液中拡散を考慮して提案し、乾燥速度曲線の実験結果を利用してバインダー偏析を推定した。このとき彼らは、溶液拡散パラメータ $D(\mu\text{L}^2)$ を提案し、平板ではその値が $<1.1 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ の範囲内で毛管力に起因する溶液流れが支配的となり、溶液中拡散を無視できると報告した。ここで D は溶液拡散係数、 μ は多孔平板の屈曲係数、 L は平板厚みである。

さらにImakoma *et al.* (2011c)は乾燥収縮を伴うスラリー平板に対して、Imakoma *et al.* (2010b)が多孔体に対して提案したモデルを拡張することで、集中定数系相関モデルを提案した。この際、Zhang *et al.* (1992)の実験的知見、とくに乾燥条件による表面緻密層の形成の有無と吸着バインダーの影響を反映させた。

非収縮の多孔体内では、毛管力による溶液粘性流れと溶液中拡散が生じている(Imakoma *et al.*, 2010)。一方、スラリーの乾燥固化では、材料全域での収縮の後、表面側での非収縮領域と内部で

の収縮領域が共存し、その後材料全域が非収縮領域となるだろう。しかし、共存領域の存在しない場合も考えられる。このときの湿り材料内でのバインダー移動メカニズムは、収縮領域と非収縮領域とで異なるだろう。非収縮領域では多孔体と同様に毛管力による溶液粘性流れと溶液中拡散が生じている。一方、収縮領域におけるスラリーのバインダー移動メカニズムに対する定説は未だ確立されていないが、スラリーと同じく微粒子が表面の静電力で分散する、粘土に代表されるオスモティック材料と同様のオスモティック力による溶液粘性流れ(SPTJ, 2009)が候補として考えられ、さらに溶液中拡散が生じているだろう。以上の関係をTable 1に示す。塗膜は平板に分類できるが、他の基本形状として球と円柱が挙げられる。一方、乾燥方式として対流と伝導が挙げられるが、対流がすべての基本形状に対して適用可能な方式であるのに対して、伝導は平板に特有の乾燥方式である。また上述のすべての偏析モデルにおいて、バインダーの偏析は、湿り材料内で水分蒸発が起きている場所でのみ生じると考えている。

Table1 Binder migration mechanism

material	binder migration mechanism	shape	drying mode
rigid porous material	pore flow and solution diffusion	slab	convection with convection
		sphere and cylinder	convection
slurry or paste	pore flow and solution diffusion (rigid period) subsequent to osmotic flow and solution diffusion (shrink period)	slab	convection with convection
		sphere and cylinder	convection

Table2 Considered effect in the models

considered effect	diffusion	conduction	shrink
Basic model	no	no	no
Diffusion model	yes	no	no
Conduction model	no	yes	no
Shrink model	no	no	yes
Application model	yes	yes	yes

基材上のスラリー塗膜は、一般に塗膜表面側からの熱風と基材底面側からの熱風または伝導伝熱を用いて乾燥されており、この場合は、溶液流れに加えて溶液中拡散、対流乾燥に加えて基材からの伝導伝熱、さらに乾燥収縮の影響を同時に考慮しなければならない。この場合に対するモデルが「実用モデル」である(Table 2参照)、本研究では、溶液流れと対流乾燥の影響のみを考慮した場合を「基本モデル」(Imakoma *et al.*, 2010)として位置づけ、このモデルにそれ以外の影響を個別に考慮したモデルをそれぞれ「拡散モデル」(Imakoma *et al.*, 2011b)「伝導モデル」(Imakoma *et al.*, 2011a)「収縮モデル」(Imakoma *et al.*, 2011c)とし、これらを順に紹介することでスラリー塗膜の「実用モデル」の今後の確立へ向けての参考としたい。ただし「収縮モデル」に関しては、1.4で紹介した無孔乾き膜ではなく有孔乾き膜を研究対象としたい。

2.1 基本モデル

2.1.1 理論

溶液中拡散を考慮しない場合のバインダー溶液で湿った多孔平板の対流乾燥過程に対する集中定数系相関モデルである (Imakoma *et al.*, 2010). PVA 水溶液で湿った多孔平板の対流乾燥速度は乾燥初期から減率を示す特徴をもつ (Imakoma *et al.*, 2002a). このとき乾燥の全期間を通した蒸発面後退現象と平均含水率の低下にもかかわらず高水分濃度を保持する現象が観察されるとともに、水で湿った場合と同様に索状水溶液と懸垂水溶液の存在が指摘されている (Imakoma *et al.*, 2002b). これらの実験的知見を反映させたモデルを構築するに際しての仮定を以下に示す.

- (1)材料内部は乾き圏と湿り圏に2分割でき、水分蒸発とバインダーの固化は両圏の境界面でしか生じない. また境界面の材料内部への後退は乾燥開始直後から始まる.
- (2)バインダーと水分の移動は、毛管力を推進力とする溶液の粘性流れにより生じ、溶液中拡散を考慮しない.
- (3)湿り圏内でのバインダー溶液の粘性流れ係数は大きく溶液飽和度 ϕ_{sol} は一樣である.
- (4)バインダー濃度は材料内で初期値 v_{p0} を保つ.
- (5)バインダー溶液が液状で移動可能な局所限界溶液飽和度 ϕ_{solcr} 以上では、溶液飽和度が減少するとともに、湿り圏も縮小する.
- (6)湿り圏の溶液飽和度が ϕ_{solcr} に達した後は、その値を保ちながら湿り圏が縮小する.

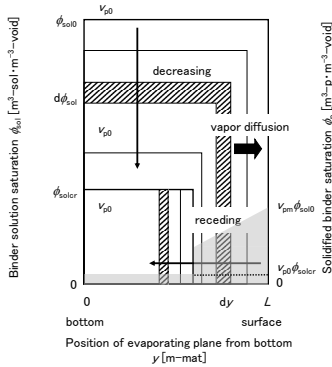


Fig.9 Simplified model for change of saturation profile of binder solution and solidified binder in wet porous body with time (Basic model)

以上の仮定に基づいた、溶液飽和度分布の経時変化モデルを **Figure 9** に示す. 表面は L 、底面は 0 であり、境界面の位置が y である. 図の左縦軸は溶液飽和度であり、図中の矩形が溶液飽和度分布の経時変化を示している. 矢印は変化の方向である. また、右縦軸はバインダー飽和度であり、図下方の暗色部が溶液飽和度の変化とともに生じたバインダー飽和度の分布を示している.

湿り圏の溶液飽和度が ϕ_{solcr} 以上のときを考える. 厚み L で面積 A の平板に対して、底面から y の位置の境界面でのバインダー収支式として Eq.(3)を得る.

$$v_{p0}\varepsilon A \left(y \frac{d\phi_{sol}}{dt} + \phi_{sol} \frac{dy}{dt} \right) = \phi_p \varepsilon A \frac{dy}{dt} \quad (3)$$

この式の左辺は、毛管吸引力を推進力とした粘性流れで湿り圏から境界面へ移動したバインダー溶液中と、境界面のバインダー溶

液中のバインダー体積の和であり、右辺は境界面で偏析した乾きバインダー体積である. ここで、 v_{p0} はバインダー溶液中のバインダーの初期体積分率である. ϕ_p は境界面で偏析した乾きバインダーの飽和度であり ϕ_{sol} に比例すると考えられる. このとき境界面において、バインダーの体積分率は初期の v_{p0} から、溶剤蒸発による粘度増加で液状での溶液移動が停止する v_{pc} まで低下することから、そこでのバインダーの体積分率 v_{pm} を、初期と溶液移動が停止する際のバインダー体積分率の平均であると考え Eq.(4)で与えた.

$$\phi_p = v_{pm}\phi_{sol} = (v_{p0} + v_{pc})\phi_{sol}/2 \quad (4)$$

結局 Eqs.(3)と(4)より ϕ_p は、 y を独立変数とした常微分方程式として与えられるので、他の場所でのバインダー収支式や水分収支式やエネルギー収支式を一切利用せずにバインダー偏析を知ることが可能となる. この式を積分することで、乾き平板内でのバインダー分布を与える Eqs.(5)と(6)を得る.

$$\phi_p(y) = v_{pm}\phi_{sol0} \left(\frac{y}{L} \right)^{(v_{pm}-v_{p0})/v_{p0}} \quad (y_{cr} < y \leq L) \quad (5)$$

$$\phi_p(y) = v_{p0}\phi_{solcr} \quad (0 \leq y \leq y_{cr}) \quad (6)$$

ここで y_{cr} は $\phi_{sol}=\phi_{solcr}$ に達したときの y の値であり Eq.(7)で与えられる.

$$y_{cr} = L \left(\frac{\phi_{solcr}}{\phi_{sol0}} \right)^{(v_{pm}-v_{p0})/v_{p0}} \quad (7)$$

$y_{cr} < y \leq L$ では境界面のバインダーに加えて湿り圏内部のバインダーが湿り圏と乾き圏の境界面で固化するが、 $0 \leq y \leq y_{cr}$ では境界面のバインダーしか固化しないので、バインダー飽和度分布がこの点で不連続に変化することになる.

この結果は、バインダー偏析が熱風温度などの外部乾燥条件に影響を受けないことを示唆しており、特筆すべき結果である. 推定に必要なデータは、溶液飽和度 ϕ_{sol} 、溶液バインダー分率 v_p として、初期 ϕ_{sol0} 、初期 v_{p0} 、局所限界 ϕ_{solcr} 、ゲル化 v_{pc} 、と多孔平板の空隙率 ε であり、乾燥速度曲線は不要である. 本研究では、これらを基本データと呼ぶ.

Table 3 Experimental condition

Sample	T_a [K]	ϕ_{sol0} [$m^3 \cdot m^{-3}$]	v_{p0} [$m^3 \cdot m^{-3}$]	ε [-]
P1	303	0.65	0.129	0.41
P2	333	0.67	0.131	0.40
$\phi_{solcr}=0.25 \cdot m^3 \cdot m^{-3}$, $v_{pc}=0.67 \cdot m^3 \cdot m^{-3}$, $L=0.00505m$, $d_w=1000kg \cdot m^{-3}$, $d_p=980 \cdot kg \cdot m^{-3}$, $d_s=2460 \cdot kg \cdot m^{-3}$				

2.1.2 結果と考察

Kubo *et al.*(2003)が報告した乾き平板内の含バインダー率分布の実験結果を太実線で **Figure 10(a)(b)**に示す. 実験の概略については 2.2.2 で後述する. ガラス微粒子およびバインダー溶液として スチレンブタジエンエマルジョンを使用した場合の結果である.

彼らの実験条件を **Table 3** に示す. (a), (b)はそれぞれ $T_a = 303, 333 \text{ K}$ で $\phi_{\text{sol}0} = 0.65 - 0.67 \text{ m}^3\text{-sol}\cdot\text{m}^3\text{-void}$ の結果である. 熱風温度が変化しても分布に変化は見られなかった. 相関パラメータとして $\phi_{\text{solcr}} = 0.25 \text{ m}^3\text{-solution}\cdot\text{m}^3\text{-void}$, $v_{\text{pc}} = 0.67 \text{ m}^3\text{-binder}\cdot\text{m}^3\text{-solution}$ を与えたときの Eqs.(5)–(7)を用いた相関結果を細実線で示す. 実測結果を階段分布で示したので, 曲線で与えられる相関結果も同様の形式で示した. 両結果の一致はきわめて良好である.

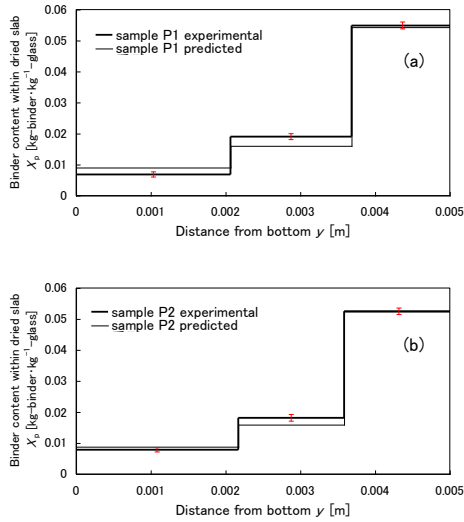


Fig.10 Binder content profiles in dried porous slab of the samples P1(a) and P2(b)

2.1.3 結論

ここで紹介した「基本モデル」は, Kubo *et al.* (2003) が提案したバインダー溶液の初期溶剤濃度を固定した条件下での乾き平板に対する推定モデルを, 初期溶剤濃度の変化を考慮したモデルへと拡張したものである. モデルによる推定値と実測値との一致は良好だった. 同時に Imakoma *et al.* (2010b) は球と円柱に対する推定モデルも提案した. 彼らは, スチレンブタジエン系ゴムラテックスで湿ったガラス微粒子焼結球を用いて対流乾燥実験を行うことで, 乾き材料内のバインダー飽和度分布の実測値を多孔球に対して求め, 平板と同じ相関パラメータ値を用いて球に対する推定値を求めた結果, 両値が良好に一致したと報告している.

相関モデルを指向した本研究では, 湿り圏と乾き圏の境界面でのバインダー収支式のみからバインダー偏析の推定を行っている. しかし, 予測モデルによりバインダー偏析を乾燥速度とともに推定するのであれば, 厳密には, 境膜, 乾き圏, 湿り圏の3圏と圏間の2境界面に対してそれぞれ水, 水蒸気, 空気, バインダーおよびエンタルピーの収支を行い, その結果得られた合計25の式を連立して解くことになる. しかも式中には熱と物質の移動物性値が含まれている. 本研究ではバインダー偏析のみに着目し, 主として既往の実験結果と乾燥モデルから得られた知見に基づいた仮定や近似を活用して式数を1つにまで絞り込むことに成功している. その結果, 得られた式中には乾燥温度などの外部乾燥条件のみならず, それを反映した乾燥速度までもが含まれていない.

2.2 拡散モデル

2.2.1 理論

溶液中拡散を考慮した場合のバインダー溶液で湿った多孔平板の対流乾燥過程に対する集中定数系相関モデルである (Imakoma *et al.*, 2011b). このモデルを構築するに際しての仮定を以下に示す.

「基本モデル」の仮定(1)と(3)はここでも成立しているため省き, 仮定(2)と(4)–(6)を変更した(2A)と(4A)–(6A)を記した.

(2A)バインダーと水分の移動は, 毛管力を推進力とする溶液の粘性流れと溶液中拡散により生じる.

(4A)湿り圏内全体でバインダー濃度分布が生じており, その拡散流束は線形推進力近似で与えられる. また, そのときのバインダー濃度の平均値は v_p である.

(5A)バインダー溶液が液状で移動可能な局所限界溶液飽和度 ϕ_{solcr} 以上では, 溶液飽和度が減少するとともに, 湿り圏も縮小する. このときバインダー濃度の平均値は増加する.

(6A)湿り圏の溶液飽和度が ϕ_{solcr} に達した後は, その値を保ちながら湿り圏が縮小する. このときバインダー濃度の平均値も v_{pcr} を保つ.

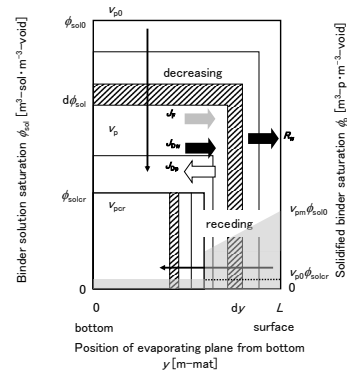


Fig.11 Simplified model for change of saturation profile of binder solution and solidified binder in wet porous body with time (Diffusion model)

上述の仮定に基づいた, 溶液飽和度分布の経時変化モデルを **Figure 11** に示す. ただし $v_p < v_{\text{pc}}$ とする. 表面は L , 底面は 0 であり, 境界面の位置が y である. 図の左縦軸は溶液飽和度であり, 図中の矩形が溶液飽和度分布の経時変化を示している. 矢印は変化の方向である. また, 右縦軸はバインダー飽和度であり, 図下方の暗色部が溶液飽和度の変化とともに生じたバインダー飽和度の分布を示している.

$\phi_{\text{sol}} > \phi_{\text{solcr}}$ のとき, 上記モデルより得られる, 境界面と湿り圏でのバインダー収支と水分収支の合計4式から, 乾き平板内でのバインダー分布を与える Eqs.(8)から(10)を得る.

$$\frac{dv_p}{dt} = \frac{(\pi/2)^2(D_e/L^2)(v_{\text{pc}} - v_p)}{2(y/L)^2} \quad (8)$$

$$\frac{d(y/L)}{dt} = \frac{-1}{(1-v_p)\phi_p} \left[\frac{v_p(R_w/L)}{\varepsilon d_w} + \frac{\phi_{\text{sol}}(\pi/2)^2(D_e/L^2)}{2(y/L)}(v_p - v_{\text{pc}}) \right] \quad (9)$$

$$\frac{d\phi_{\text{sol}}}{dt} = \frac{-1}{\varepsilon(y/L)} \left[\frac{(R_w/L)}{d_w} + \varepsilon(\phi_{\text{sol}} - \phi_p) \frac{d(y/L)}{dt} \right] \quad (10)$$

ここで $\phi_p = (v_p + v_{\text{pc}})\phi_{\text{sol}}/2$ であり, $D_e = \{D(\phi_{\text{sol}} - \phi_{\text{solcr}})\} / \{\mu(1 - \phi_{\text{solcr}})\}$ である. ただし D はバインダー-水系の相互拡散係数, μ は多孔体空隙の屈曲係数である. Equations(8)から(10)は, すべて $y_{\text{cr}} < y \leq L$ で成立しており, y_{cr} は数値積分時に ϕ_{sol} が局所限界溶液飽和度 ϕ_{solcr} に達したときの y の値である. 一方, ϕ_{sol} が ϕ_{solcr} に達した後は

Eq.(11)を得る.

$$\phi_p = v_{pcr} \phi_{solcr} \quad (0 \leq y \leq y_{cr}) \quad (11)$$

ここで v_{pcr} は数値積分時に ϕ_{sol} が ϕ_{solcr} に達したときの v_p の値である。 $y_{cr} < y \leq L$ では境界面のバインダーに加えて湿り圏内部のバインダーが湿り圏と乾き圏の境界面で固化するが、 $0 \leq y \leq y_{cr}$ では境界面のバインダーしか固化しないので、バインダー飽和度分布がこの点で不連続に変化することになるのは「基本モデル」と同様である。なお、乾燥速度を R_w/L で与えれば、 ϕ_p は y/L と $D/(\mu L^2)$ の関数として与えられるので、結局、異なる D と L に対しても $D/(\mu L^2)$ の値が同じならば得られる分布も同じとなる。本研究では $D/(\mu L^2)$ を溶液拡散パラメータと呼ぶことにする。

以上の結果は、バインダー偏析が、基本データに加えて乾燥速度の経時変化曲線と溶液拡散係数から数値積分を経て推定できることを示している。

2.2.2 結果と考察

拡散モデルによる計算値を、実験値を良好に再現できた Imakoma *et al.*(2010b)によるモデル計算値と比較検討することで、拡散モデルの妥当性を検証する。乾燥速度の経時変化の実験値を **Figure 12** に示す。P1 は平板試料(Kubo *et al.*, 2003), S1 と S3 は球試料 (Imakoma *et al.*, 2010b) に対する結果である。試料番号は Imakoma *et al.*(2010b)によるものである。すべての試料で乾燥初期から減率乾燥速度を示した。溶液中拡散を考慮しない基本モデルの計算ではこの図は不要だが、拡散モデルの計算ではこの図が不可欠である。

湿り物質としては、スチレン-ブタジエン系ゴムラテックス(ガラス転移温度= 216 K, 重量平均粒子径 100 nm) に水を加えて適当な初期水分濃度とした。平板試料では、ガラス粒子(粒子直径 60–120 μm) を断熱容器内に約 5mm 厚みで充填した。空隙率は約 0.4 であり、試料に垂直上方より T_a の熱風を風速 2.0 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ で送って対流乾燥実験を実施した(Kubo *et al.*, 2003)。球試料では、ガラス粒子を焼結して直径約 30 mm の焼結ガラス球を作製した。空隙率は約 0.3, 細孔直径は約 30 μm だった。試料を垂直風洞内の中心に吊るし、下方より T_a の熱風を風速 2.0 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ で送った (Imakoma *et al.*, 2010b)。実験条件を **Table 4** に示す。試料の質量を所定の時刻に測定することで乾燥速度曲線を求めた。また、乾燥実験終了後の乾き試料を分割し、内部のバインダーのみを燃焼除去することで分割片の含バインダー率を求めた。

Table 4 Experimental condition

Sample	Shape	$v_{p0}[\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}]$	$\phi_{sol0}[\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}]$	ε	L [mm]	$D/(\mu L^2)$ [s^{-1}]	T_a [K]
P1	Slab	0.136	0.65	0.41	5.1	1.1×10^{-7}	303
S1	Sphere	0.332	0.92	0.32	15	1.3×10^{-8}	333
S3	Sphere	0.134	0.91	0.34	15	1.3×10^{-8}	333

$\phi_{solcr}=0.25 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$, $v_{pcr}=0.67 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$, $d_w=1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $d_p=980 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$,
 $d_s=2460 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

平板試料 P1 (厚み $L=5.1\text{mm}$) に対する計算結果を **Figure 13** に示す。 y/L , v_p/v_{p0} , ϕ_{sol} , ϕ_p の変化を乾燥時間に対して描いた。ここで $D/\mu=4 \times 10^{-12}/1.4=2.9 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ とした。計算には溶液拡散

パラメータ $D/(\mu L^2)=1.1 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ における乾燥速度の実験値と、Imakoma *et al.*(2010b)と同じ $\phi_{solcr}=0.25 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$, $v_{pcr}=0.67 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ を使用し、Eqs.(6)–(8)を用いて数値積分した。このとき計算は $\phi_{sol} \geq \phi_{solcr}$ の範囲で行った。 $D/(\mu L^2)=1.1 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ に対する結果を太実線で示す。 v_p が一定となり、溶液拡散の影響は見られなかった。 $D/(\mu L^2)=2.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ に対する結果を細実線で示す。溶液拡散の影響で前結果に比べて v_p が大きく増加し、 y もわずかに増加した。しかし ϕ_{sol} と ϕ_p の変化はきわめて小さかった。

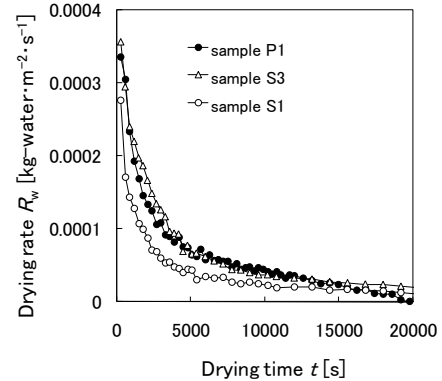


Fig.12 Drying rate histories

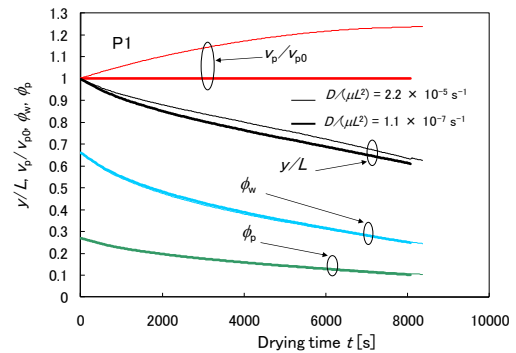


Fig.13 Calculated result of porous slab of the sample P1 during drying

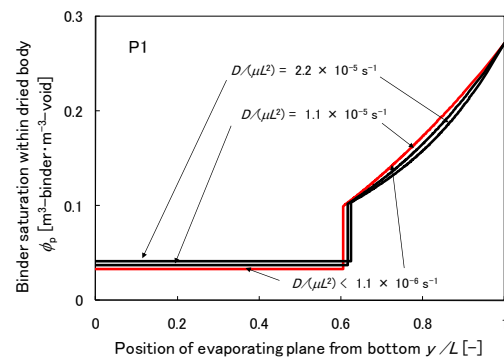


Fig.14 Predicted binder saturation profiles in dried porous slab of the sample P1

平板試料 P1 に対するバインダー偏析の計算結果を **Figure 14** に示す。 **Figure 13** の ϕ_p を同時刻の y/L に対して描いた。曲線が途中で階段状に変化しているが、この点が $y = y_{cr}$ である。まず、拡散を考慮しない溶液拡散パラメータ $D/(\mu L^2) = 0 \text{ s}^{-1}$ のときの結果は図中の $D/(\mu L^2) < 1.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ の結果と一致し、しかも Imakoma *et al.*(2010b)による解析解および彼らの実験結果とも良好に一致し

た。次に、実験結果に対応した $D/(\mu L^2)=1.1 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$ の計算結果も図中の $D/(\mu L^2) < 1.1 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ の結果と一致した。したがって、Kubo *et al.* (2003) と Imakoma *et al.* (2010b) が彼らのモデルで導入した溶液中拡散現象を無視するという仮定は、彼らがモデルの検証に用いた多孔平板に対して十分妥当だったことが定量的に示された。

さらに、拡散係数を 10 倍とした $D/(\mu L^2)=1.1 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ の計算結果も図中の $D/(\mu L^2) < 1.1 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ の結果とほぼ一致した。一方、拡散係数を 100 倍または 200 倍した計算結果 ($D/(\mu L^2)=1.1 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ または $2.2 \times 10^{-5} \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) は $D/(\mu L^2) < 1.1 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ の結果からやや外れるが、その程度は小さかった。バインダーであるゴムラテックスの拡散係数として、本研究では $D=4 \times 10^{-12} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ を用いたが、PVA の拡散係数はその約 10 倍の $3 \times 10^{-11} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ である (Okazaki *et al.*, 1974)。したがって、PVA の場合でも $L=5 \times 10^{-3} \text{m}$ のときには拡散の影響がほぼ無く、 $L=1 \times 10^{-3} \text{m}$ 程度までは影響が小さいと予想できる。

P1 とほぼ同じ v_{p0} のバインダー溶液で湿った球試料 S3 (半径 $L=15 \text{mm}$) に対する計算結果は Figure 14 と定性的に同様となった。しかし、バインダー偏析に及ぼす拡散の影響は平板の場合よりも小さかった。濃厚なバインダー溶液で湿った球試料 S1 (半径 $L=15 \text{mm}$) に対する計算結果を Figure 15 に示す。このとき実験結果に対応した $D/(\mu L^2)=1.3 \times 10^{-8} \text{s}^{-1}$ である。定性的結果は Figure 14 と同様だが、バインダー偏析に及ぼす拡散の影響は大きい。これは S1 の乾燥速度が S3 に比べて小さく、その結果乾燥所要時間 (= 拡散時間) も大きくなったことから、拡散の影響が大きくなったのだろう。

結局、Figures 13–15 の結果より、Kubo *et al.* (2003) と Imakoma *et al.* (2010b) が導入した仮定は、彼らがモデルの検証に用いたすべての系に対して十分妥当だったことが定量的に示された。また、溶液中拡散はバインダー偏析を緩和した。さらに、拡散モデルによるバインダー偏析の推定は、乾燥速度曲線が既知の場合にのみ有効であり、未知の場合には、溶液拡散パラメータを用いることで、拡散現象が無視可能な範囲が特定できることが判明した。

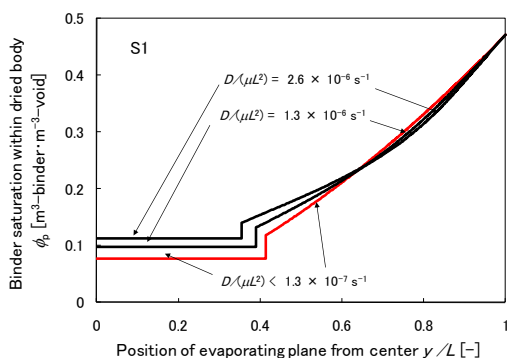


Fig.15 Predicted binder saturation profiles in dried porous sphere of the sample S1

2.2.3 結論

本節では、「基本モデル」に溶液中拡散の影響を考慮した「拡散モデル」を提案した。モデル中には乾燥温度などの外部乾燥条件は含まれていないが、それを反映した乾燥速度および溶液中拡散係数が含まれている。このモデルによる計算の結果、既往の基本モデルで導入された溶液中拡散現象を無視するという仮定は、そのモデルの検証に用いられた系に対して十分妥当だったことが定量的に示された。また、溶液中拡散はバインダー偏析を緩和した。さらに、拡散モデルによるバインダー偏析の推定は、乾燥速度曲

線が既知のときのみ有効であり、未知の場合には、本研究で提案した溶液拡散パラメータを用いることで、拡散現象が無視可能な範囲を特定できることが判明した。平板に対しては $D/(\mu L^2) < 2.2 \times 10^{-5} \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ がその範囲である。

2.3 伝導モデル

2.3.1 理論

溶液中拡散を考慮しない場合のバインダー溶液で湿った多孔平板の伝導乾燥過程に対する集中定数系相関モデルである (Imakoma *et al.*, 2011a)。このモデルを構築するに際しての仮定を以下に示す。「基本モデル」の仮定(2)–(6)はここでも成立しているため省き、仮定(1)を変更した(1B)のみを記した。

(1B)材料内部は表面側乾き圏と内部の湿り圏と底面側の乾き圏に 3 分割でき、水分蒸発とバインダーの固化は乾き圏と湿り圏の両境界面でしか生じない。また両境界面の材料内部への後退は乾燥開始直後から始まる。

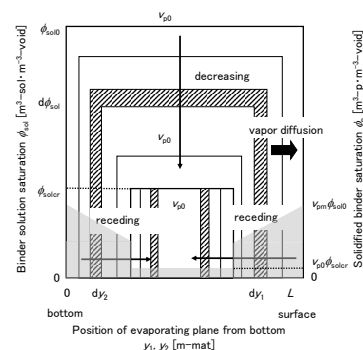


Fig.16 Simplified model for change of saturation profile of binder solution and solidified binder in wet porous body with time (Conduction model)

上述の仮定に基づいた、溶液飽和度分布の経時変化モデルを Figure 16 に示す。表面は L 、底面は 0 であり、表面側と底面側の境界面の位置がそれぞれ y_1 と y_2 である。図の左縦軸は溶液飽和度であり、図中の矩形が溶液飽和度分布の経時変化を示している。矢印は変化の方向である。また、右縦軸はバインダー飽和度であり、図下方の暗色部が溶液飽和度の変化とともに生じたバインダー飽和度の分布を示している。

$\phi_{sol} > \phi_{solcr}$ のとき、上記モデルより得られる、両境界面を含む湿り圏でのバインダー収支と水分収支、および擬定常状態を仮定した表面側乾き圏での水分収支の合計 3 式から、乾き平板内でのバインダー分布を与える Eqs.(12)–(14)を得る。

$$\frac{d\phi_p}{dt} = \frac{(v_{pm} - v_{p0})R_w}{\alpha d_w (1 - v_{p0})(y_2 - y_1)} \quad (12).$$

$$\frac{dy_2}{dt} = \frac{v_{p0}R_w}{\alpha d_w (1 - v_{p0})\phi_p} + \frac{dy_1}{dt} \quad (13).$$

$$\frac{dy_1}{dt} = \frac{L - y_1}{R_w^2 \{1/R_w - 1/R_w(0)\}} \frac{dR_w}{dt} \quad (14).$$

ここで、 $v_{pm}=(v_{p0}+v_{pc})/2$ であり、 $\phi_{sol}=\phi_p/v_{pm}$ である。Equations (12)–(14)は、 $y_{1cr} < y \leq L$ かつ $0 < y \leq y_{2cr}$ で成立しており、 y_{1cr} と y_{2cr} は、それぞれ数値積分時に ϕ_{sol} が ϕ_{solcr} に達したときの y_1 と y_2 の値であ

る。一方、 ϕ_{sol} が局所限界溶液飽和度 ϕ_{solcr} に達した後は Eq.(15) を得る。

$$\phi_p = v_{p0} \phi_{solcr} \quad (y_{2cr} \leq y \leq y_{1cr}) \quad (15).$$

$y_{1cr} < y \leq L$ かつ $0 < y \leq y_{2cr}$ では境界面のバインダーに加えて湿り圏内部のバインダーが湿り圏と乾き圏の境界面で固化するが、 $y_{2cr} \leq y \leq y_{1cr}$ では境界面のバインダーしか固化しないので、バインダー飽和度分布がこの点で不連続に変化することになるのは「基本モデル」と同様である。

この結果は、バインダー偏析が、基本データに加えて乾燥速度の経時変化曲線から数値積分を経て推定できることを示している。

2.3.2 結果と考察

Imakoma *et al.*(2002c)は、底部をアルミ板(厚み 1mm)とした容器に粒径約 60–120 μm のガラス微粒子とポリビニルアルコール(PVA)水溶液 ($v_{p0} = 0.093 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$) の混合物を十分混合して容器端まで充てんし(充てん高さ $L = 17\text{mm}$)湿り試料とした。彼らは、 $T_{a1} = 303, 323, 343\text{K}$ の熱風を試料の垂直上方から試料表面(乾燥面)に、 $T_{a2} = 343\text{K}$ の熱風を試料の垂直下方から試料底面(伝導面)に風速約 $2.0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ で送り、試料の質量を所定の時刻に測定することで乾燥速度曲線を求めた。また、乾燥実験終了後の乾き試料を分割し、内部のバインダーのみを燃焼除去することで分割片の含バインダー率を求めた。実験条件を **Table 5** に示す。

Table 5 Experimental condition and result

$*T_{a1}$ [K]	$*T_{a2}$ [K]	$*\varepsilon$ [-]	$*\phi_{sol0}$ [$\text{m}^3 \cdot \text{sol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{void}$]	t_{cr} [s]
343	343	0.57	0.42	35000
323	343	0.58	0.41	37000
303	343	0.53	0.50	81000

$v_{p0} = 0.093 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$, $L = 0.017 \text{ m}$, $\phi_{solcr} = 0.22 \text{ m}^3 \cdot \text{sol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{void}$,
 $d_s = 2460 \text{ kg} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}$, $d_w = 1000 \text{ kg} \cdot \text{w} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{w}$,
 $d_p = 1270 \text{ kg} \cdot \text{p} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{p}$, $v_{pc} = 0.39 \text{ m}^3 \cdot \text{p} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{sol}$

* Imakoma *et al.*(2002c)

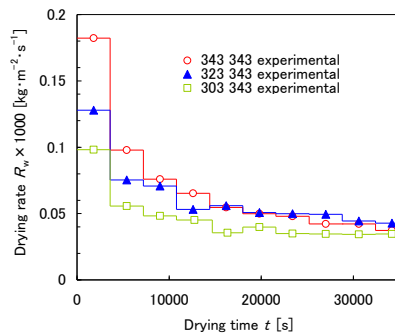


Fig.17 Drying rate histories

Imakoma *et al.*(2002c)の乾燥速度曲線の実験結果を **Figure 17** に記号で示す。定率乾燥期間は得られなかった。この実験結果を

Eqs.(12)から(15)に代入して、伝導モデルによる含バインダー率分布の計算を実施した。しかし Eq.(14)は、乾き圏での水蒸気有効拡散係数と境界面温度を一定と近似して導出された式であるため、乾燥開始直後から最初の測定時刻である 3600s までは、近似が成立するまでの過渡期間であると考えられるうえに、この期間では乾燥速度の微分を含む同式の使用も困難である。そこで、この期間では表面側境界面のみが後退する ($dy/dt = 0$) と近似して計算した。

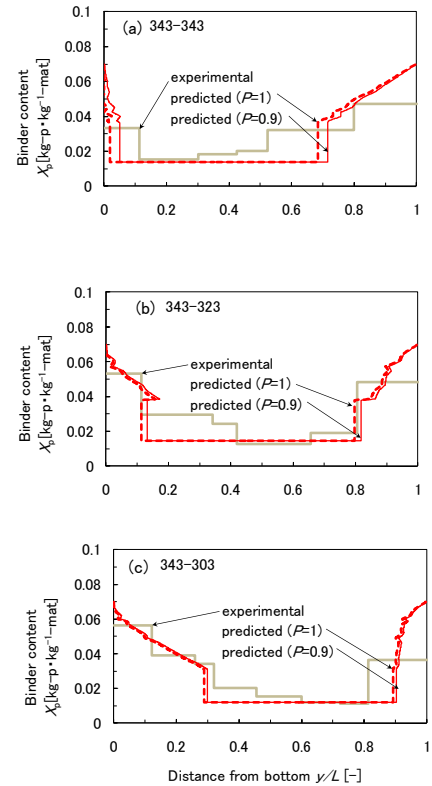


Fig.18 Predicted binder content profiles in dried porous slab at (a)343-343, (b)323-343, (c)303-343

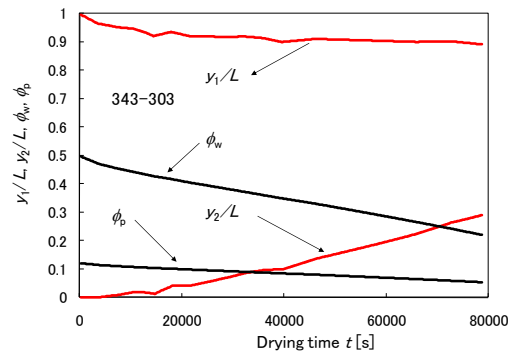


Fig.19 Calculated result of the sample 343-303 during drying

Imakoma *et al.* (2002c)の含バインダー率分布の実験結果を **Figure 18** に階段プロット(淡色線)で示す。各試料片の含バインダー率を、その試料片厚みの中心位置の底面からの距離に対して描いている。 $y/L = 0$ が T_{a2} 、 $y/L = 1$ が T_{a1} 側に対応している。Figure 18(a)は $(T_{a2}, T_{a1}) = (343\text{K}, 343\text{K})$ 、Figure 18(b)は $(T_{a2}, T_{a1}) = (343\text{K}, 323\text{K})$ 、Figure 18(c)は $(T_{a2}, T_{a1}) = (343\text{K}, 303\text{K})$ に対する結果である。 $T_{a1} = 343\text{K}$ では表面側で顕著だったバインダー

偏析が、 T_{a1} の値の低下とともに底面側に移動した。伝導モデルを用いて求めた含バインダー率分布を Figure 18 に濃色破線 ($P=1$) で示す。計算で $\phi_{sol} = \phi_{solcr}$ に至ったときの乾燥時間 t_{cr} を Table 5 に示す。モデル計算には $t \leq t_{cr}$ の乾燥速度曲線の実験結果のみを使用した。実験結果を直接使用したため、計算結果は滑らかな曲線ではないが、(343K, 343K) の底面側偏析を除いて、実験結果とモデルによる推定結果の一致は良好である。(343K, 303K) に対する $y_1/L, y_2/L, \phi_{sol}, \phi_p$ の経時変化の計算結果を Figure 19 に示す。図中の ϕ_p を y_1/L または y_2/L に対して描いた結果が Figure 18(c) である。

さらに、乾燥開始直後から最初の測定時刻である 3600s までの期間における表面側境界面の後退速度が、表面側境界面のみが後退すると近似したときの $P=0.9$ 倍と仮定して計算した結果を、参考までに Figure 18 に濃色実線 ($P=0.9$) で示す。実験結果とモデルによる推定結果の一致は、さらに良好となった。

Imakoma *et al.* (2002c) には、 $\phi_{sol0} < \phi_{solcr}$ の実験結果も報告されており、これらのバインダー分布はすべて平坦だった。本研究で提案したモデルでは Eq.(15) より、 $\phi_{sol0} < \phi_{solcr}$ ではやはり平坦な含バインダー率分布を与えることから、この場合に対してもモデルの妥当性が示唆された。

2.3.3 結論

本節では、「基本モデル」に底面からの伝導伝熱の影響を考慮した「伝導モデル」を提案した。モデル中には乾燥温度などの外部乾燥条件は含まれていないが、それを反映した乾燥速度が含まれている。モデルに実測乾燥速度曲線を代入して得た計算結果を、PVA 水溶液をバインダー溶液として用いた筆者らによる既往の実験結果と比較検討したところ、両結果の一致は概ね良好だった。

2.4 収縮モデル (有孔乾き膜)

2.4.1 理論

溶液中拡散を考慮しない場合のスラリー平板の対流乾燥過程に対する集中定数系相関モデルである (Imakoma *et al.*, 2011c)。ただし、微粒子体積/ポリマー体積 > 1 の場合 (有孔乾き膜) を想定している。微粒子体積/ポリマー体積 < 1 の場合 (無孔乾き膜) は乾き材料内に生じる空隙は僅かであり (1.4 参照)、空隙内でのバインダー偏析ではなく、バインダー中の微粒子偏析に着目すべきである。

有孔乾き膜を形成するスラリー平板の対流乾燥過程に関して、乾燥速度とバインダー偏析の定量的関係を報告した実験的研究として Zhang *et al.* (1992), (1993) が挙げられる。彼らは、吸着バインダーの存在を示唆するとともに、乾燥条件と表面近傍のバインダー緻密層の形成に対する半定量的関係を報告した。すなわち、乾燥収縮終了以前に減率乾燥に移移する場合のみ緻密層が形成され、終了以後に減率乾燥に移移する場合には形成されないと報告した。これらの実験的知見を反映させたモデルを構築するに際しての仮定を以下に示す。

収縮過程では、乾燥水分体積と同量の体積収縮を生じるとすれば、湿り材料内に空隙は形成されない。そのときの仮定が(C1)–(C6)である。湿り材料全体の収縮が停止した後は、材料内に空隙が形成され非収縮過程となる。このとき「基本モデル」の仮定(2)(3)(5)(6)はここでも成立しているため省き、仮定(1)と(4)を変更した(1C)と(4C)を記した。

(C1) 乾き平板の空隙率は、表面の緻密層を含めて一様かつ一定である。

(C2) 微粒子間の懸垂溶液は考慮しない。微粒子表面の吸着バインダーを考慮する。吸着バインダーは含水せず、その飽和度 ϕ_{q0} [$m^3 \cdot p \cdot m^{-3} \cdot \text{void}$] は乾燥過程を通じて一定であり、スラリー調製時の平衡関係で与えられる。

(C3) 乾き平板の空隙体積基準溶液飽和度 ϕ_{sol} [$m^3 \cdot \text{sol} \cdot m^{-3} \cdot \text{void}$] $= 1 - \phi_{q0}$ で乾燥収縮は停止する。

(C4) ϕ_{sol} が平均限界溶液飽和度 ϕ_{solid} を超える範囲では定率乾燥期間となる。材料全体が湿り圏であり、バインダー析出は生じない。溶液中バインダーの体積分率 v_p [$m^3 \cdot p \cdot m^{-3} \cdot \text{sol}$] は一様のまま増加する。これは溶液中の拡散混合が十分大きいことに対応している。

(C5) ϕ_{sol} が ϕ_{solid} 以下の範囲では減率乾燥期間となる。材料は表面側の乾き圏と内部の湿り圏に分割されており、水分蒸発とバインダー析出は両圏の境界面でのみ生じる。湿り圏での v_p は一定値 v_{pd} を保つ。これは溶液中の拡散混合が十分小さいことに対応している。

(C6) $\phi_{sol} > \phi_{solid} \geq 1 - \phi_{q0}$ では、空隙内が乾きバインダーで飽和した乾き圏が乾燥表面側から形成する。

(1C) 材料内部は乾き圏と湿り圏に 2 分割でき、水分蒸発とバインダーの固化は両圏の境界面でしか生じない。

(4C) バインダー濃度は材料内で平均限界値 v_{pd} を保つ。

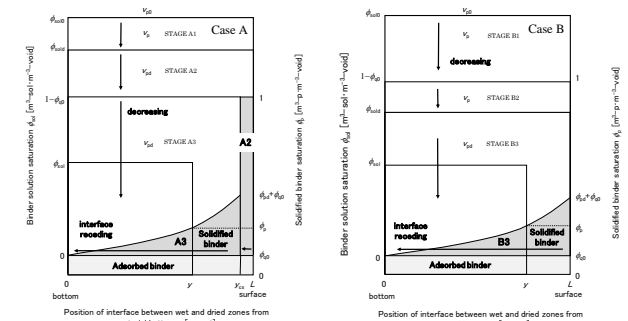


Fig.20 Simplified model for change of saturation profile of binder solution and solidified binder in slurry slab with time (Shrink model)

乾燥収縮終了以前に減率乾燥に移移 ($\phi_{solid} \geq 1 - \phi_{q0}$) する Case A と終了以後に減率乾燥に移移 ($\phi_{solid} < 1 - \phi_{q0}$) する Case B に分類し、それぞれの場合を 3 つの Stage, すなわち CaseA に対する収縮定率期間 (A1), 収縮減率期間 (A2), 非収縮減率期間 (A3) および CaseB に対する収縮定率期間 (B1), 非収縮定率期間 (B2), 非収縮減率期間 (B3) に分割する。上述の仮定に基づいた、溶液飽和度分布の経時変化モデルを Figure 20 に示す。ただし $v_p < v_{pc}$ とする。表面は L , 底面は 0 であり、境界面の位置が y である。図の左縦軸は溶液飽和度であり、図中の矩形が溶液飽和度分布の経時変化を示している。矢印は変化の方向である。また、右縦軸はバインダー飽和度であり、図下方の暗色部が溶液飽和度の変化とともに生じたバインダー飽和度の分布を示している。

定率期間 ($\phi_{sol} \geq \phi_{solid}$) では、水溶液中のバインダー体積収支により Case A の(A1) および Case B の(B1)と(B2)を通して Eq.(16) が得られる。

$$v_{pd} = (v_{p0} \phi_{sol0} - \phi_{q0}) / \phi_{solid} \quad (16)$$

Case A の(A2) ($\phi_{old} \cong \phi_{sol} \cong 1 - \phi_0$) では、溶液中のバインダーがすべて表面近傍で析出して表面緻密層を形成するとして Eq.(17)が得られる。

$$\phi_p(y) = 1 \quad (y_{cs} < y \leq L) \quad (17)$$

ここで y_{cs} は緻密層の底面位置であり Eq.(18)で与えられる。

$$\frac{y_{cs}}{L} = \frac{1 - v_{pd} \phi_{solid} / (1 - \phi_0)}{1 - v_{pd}} \quad (18)$$

Case A の(A3) ($1 - \phi_0 > \phi_{sol}$) では、境界面でのバインダー収支から、乾き平板内でのバインダー分布を与える Eq.(19)が得られる。

$$\phi_p(y) = v_{pm} (1 - \phi_0) (y / y_{cs})^{(v_{pm} - v_{pd}) / v_{pd}} + \phi_0 \quad (y \leq y_{cs}) \quad (19)$$

ここで、 $v_{pm} = (v_{pd} + v_{pc}) / 2$ である。Case B の(B3) ($\phi_{old} > \phi_{sol}$) では表面緻密層は形成されず、境界面でのバインダー収支から Eq.(20)が得られる。

$$\phi_p(y) = v_{pm} \phi_{solid} (y / L)^{(v_{pm} - v_{pd}) / v_{pd}} + \phi_0 \quad (y \leq L) \quad (20)$$

「基本モデル」とは異なり、本節での「収縮モデル」では懸垂溶液を考慮していないので局所限界溶液飽和度 $\phi_{solcr} = 0$ となるため、CaseA の表面緻密層を除いてバインダー飽和度分布が連続に変化することはない。

この結果は、初期 ϕ_{sol0} 、初期 v_{p0} 、ゲル化 v_{pc} 、と多孔平板の空隙率に加えて、「基本モデル」での局所限界 ϕ_{solcr} に変えてバインダー吸着量 ϕ_0 と平均限界 ϕ_{solid} からバインダー偏析が解析的に推定できること示しており、乾燥速度の経時変化曲線は不要である。

2.4.2 結果と考察

バインダー吸着量 ϕ_0 の値が既知で、バインダー初期濃度の異なる $[c_{p0}, T_a] = [3.85, 90]$ $[2.24, 90]$ $[1.60, 90^{(a)}]$ (Zhang *et al.*, 1993) と加熱温度の異なる $[1.60, 40]$ $[1.60, 80]$ $[1.60, 60]$ $[1.60, 90^{(b)}]$ (Zhang *et al.*, 1992) の 2 組に対して、本研究で提案したモデルによる計算を実施した。平坦な分布を与えた内部の含バインダー率の実験値を各実験における $\phi_0 [m^3 \cdot m^{-3}]$ と見なした。

溶液中のバインダー初期濃度の異なる組に対するバインダー飽和度分布の計算結果を Figure 21 に示す。 $c_{p0} = 0.0385, 0.0224, 0.0160(a) \text{ kg} \cdot \text{p} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{sol}$ の結果である。すべての条件で Case A だった。 c_{p0} の増加とともに内部のバインダー吸着量はわずかに増加するが、ほとんどのバインダー偏析は表面付近でのみ生じ、その程度は c_{p0} の増加とともに強くなった。とくに表面近傍ではごく狭い $\phi = 1$ の緻密層が現れた。表面近傍の様子を Figure 22 に示す。 $\phi = 1$ の緻密層厚みは約 20–80 μm であり、 c_{p0} の増加とともに緻密層厚みは増加した。 Table 6 に示した緻密層厚み $L - y_{cs}$ の計算値は、同じく実験値 (約 50–70 μm) と定性的かつオーダー的に一致しており、実験値が SEM による局所的な観察結果であることを考慮すれば妥当な範囲にあるといえる。これは本研究で提案したモデルの妥当性を示唆している。

加熱温度の異なる組に対するバインダー飽和度分布の計算結果を Figure 23 に示す。 $T_a = 40, 60, 80, 90 \text{ } ^\circ\text{C}$ の結果である。 $T_a = 40^\circ\text{C}$ でのみ Case B が現れ、残りの条件では Case A だった。 T_a の変化が分布に及ぼす影響は Figure 21 に比べて低下した。 T_a の低下とともに内部のバインダー吸着量はわずかに増加し、増加した量だけ表面付近でのバインダーの偏析量が減少した。表面近傍では $T_a = 40^\circ\text{C}$ のときを除いてごく狭い $\phi = 1$ の緻密層が現れた。

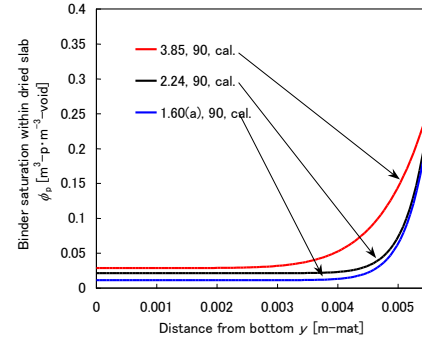


Fig.21 Effect of initial binder concentration of binder solution on calculated binder saturation profile in dried slab by the shrink model

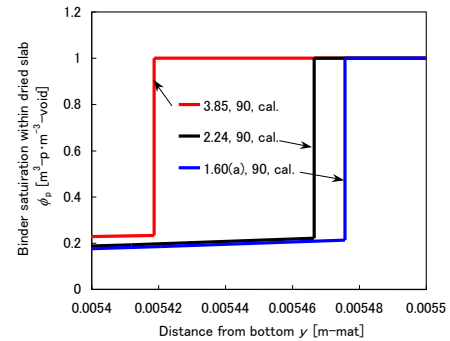


Fig.22 Effect of initial binder concentration of binder solution on calculated binder saturation profile near dried slab surface by the shrink model

Table 6 Calculated results at each stage

$[c_{p0}, T_a]$	[3.85,90]	[2.24,90]	[1.60,90 ^(a)]	[1.60,40]	[1.60,80]
* $\phi_{sol0} [m^3 \cdot m^{-3}]$	2.16	2.18	2.19	2.18	2.18
* $v_{p0} [m^3 \cdot m^{-3}]$	0.0182	0.0084	0.0078	0.0016	0.0037
* $\phi_0 [m^3 \cdot m^{-3}]$	0.0287	0.0213	0.0112	0.0247	0.0201
* $\phi_{solid} [m^3 \cdot m^{-3}]$	1.51	1.44	1.32	0.82	1.27
$v_{pd} [m^3 \cdot m^{-3}]$	0.0261	0.0126	0.0128	0.0043	0.0064
$L - y_{cs} [\mu\text{m}]$	81	33	24	0	11
* $L - y_{cs} [\mu\text{m}]$	70	60	50	0	unknown
Case	A	A	A	B	A

$$L = 5.5 \text{ mm}, \quad d_s = 3920 \text{ kg} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}, \quad d_w = 1000 \text{ kg} \cdot \text{w} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{w},$$

$$d_p = 1250 \text{ kg} \cdot \text{p} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{p}, \quad \varepsilon = 0.54, \quad v_{pc} = 0.39 \text{ m}^3 \cdot \text{p} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{sol}$$

*experimental value in Zhang *et al.* (1992) and Zhang *et al.* (1993)

表面近傍の様子を Figure 24 に示す。 $T_a = 40^\circ\text{C}$ のときを除いて、 $\phi = 1$ の緻密層厚みは約 10 μm であり、 T_a の上昇とともにわずかに領域は拡大した。しかしその厚みは Figure 22 よりも小さかった。

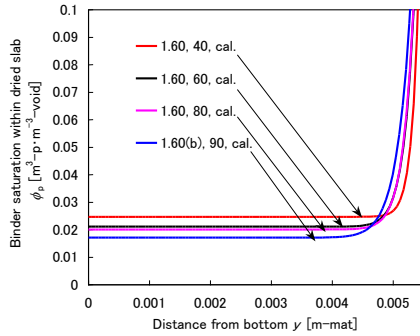


Fig.23 Effect of drying temperature on calculated binder saturation profile in dried slab by the shrink model

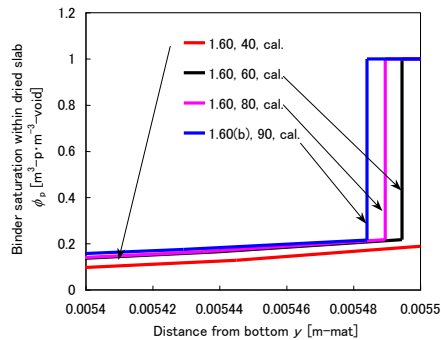


Fig.24 Effect of drying temperature on calculated binder saturation profile near dried slab surface by the shrink model

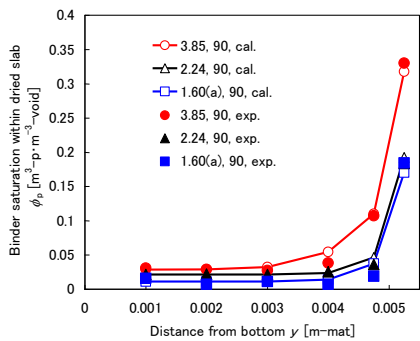


Fig.25 Effect of initial binder concentration of binder solution on calculated and experimental binder saturation profiles in dried slab

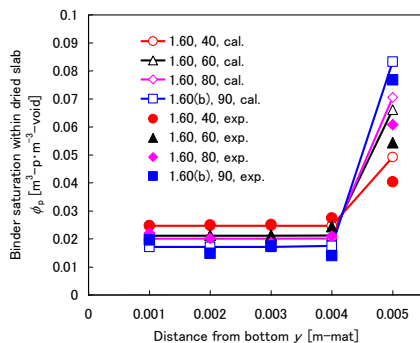


Fig.26 Effect of drying temperature on calculated and experimental binder saturation profiles in dried slab

計算結果を積分平均し、実測結果と同様の形式で描いた結果を Figure 25 に記号 (○, △, □) で示す。ここで計算結果は、実験結果との判別が容易なように実線で結んだ。報告された実験結果と計算結果の一致は良好である。

加熱温度の異なる組に対する Figure 23 の計算結果を積分平均し、実測結果と同様の形式で描いた結果を Figure 26 に記号 (○, △, ◇, □) で示す。この結果も前図と同様にして描いた。表面付近での計算結果が報告された実験結果よりも大きくなったが、本図の縦軸のスケールが Figure 25 の 4 倍に拡大されていることを考慮すれば両結果の一致は良好だと考えられる。

2.4.3 結論

本節では、「基本モデル」に乾燥収縮の影響を考慮した「収縮モデル」を提案した。この際、既往の実験的知見、とくに乾燥条件による表面緻密層の形成の有無と吸着バインダーの影響を反映させた。このモデルを利用するためには、乾燥速度曲線の形状は不要だが平均限界 ϕ_{old} を必要とし、乾き平板の空隙率も必要である。さらに吸着バインダー量 ϕ_{a} も必要であるが、本節においてこの量をバインダー偏析データに基づいて決定した点は、本節の不十分な点のひとつである。しかし、この量は別途測定可能な吸着実験による吸着量と一致している可能性も高いので、両吸着量に対する今後の比較検討が望まれる。

このモデルによる計算結果を既往の実験結果と比較検討することで、モデルの妥当性を検証した。限定された条件下ながら実験結果を再現できるモデルの提案に成功したことから、より汎用的で精度の高い「収縮モデル」の構築に関して、今後の展開に対する可能性が示唆された。

2.5 まとめ

近年の製品の品質化に伴い、乾燥速度曲線に加えて製品品質に関するデータが、乾燥装置設計のためには必要となりつつある。前章で紹介したように最近の測定技術や方法の発展で、塗膜乾燥速度は比較的容易に測定可能なデータとなりつつある反面、品質に関するデータの測定はしばしば難しく煩雑である。そこで本章では、乾き材料品質の一例として乾き平板内のバインダー偏析を取り上げ、乾燥速度曲線を利用したこの品質の推定法に関して検討した。

本章では、溶液流れと対流乾燥の影響のみを考慮した場合を「基本モデル」とし、これに溶液中拡散または伝導伝熱または乾燥収縮の影響を考慮した「拡散モデル」「伝導モデル」「収縮モデル」を紹介した。しかしそこでは、モデルの妥当性を検証するために用いた実験結果が、厚み mm オーダーのものに限られていたので、今後は厚み数 10 から数 100 μm の実験結果との比較検討が望まれる。しかしながら、乾燥速度と偏析のデータを一対とするその実験結果は、筆者の知る限り未だ報告されていない。

また、スラリー系塗膜は、上記の影響を同時に考慮しなければならない場合に対応していることから、「実用モデル」の完成へ向けて、さらなるモデルの進化が急がれる。

さらに、溶液ゲルは溶液流れを生じず、ゲル化は溶液温度で制御可能である。そこで、加熱温度を制御することで、バインダー偏析の制御が期待できることから、この点に関する実験的理論的研究の今後の進展が望まれる。

結言

溶液中のバインダー初期濃度の異なる組に対する Figure 21 の

塗膜乾燥における複雑現象に対する研究成果を、生産へ迅速にフィードバックする目的で相関モデルを提案した。ここでの相関とは、物質とエネルギー収支式に基づいた現象内変数の相互関係を意味している。

移動メカニズムと移動物性値の全容が明確でなければ利用できない予測モデルに対して、相関モデルでは、収支を行う領域を適切に変えることで、移動物性値の一部(a)または全部(b)が、極端な場合には移動メカニズム(c)が不要となるため、研究成果の生産への迅速なフィードバックが可能となる。本研究では、(c)の例として湿り材料温度変化を用いて乾燥速度を推定する「材料温度変化法」、(a)と(b)の例として乾燥速度を用いて乾き材料内のバインダー偏析を推定する「バインダー乾燥偏析推定法」を紹介した。

「材料温度変化法」は、物質収支とエネルギー収支式を用いて、湿り材料全体を集中定数系モデルとすることで、湿り材料の温度変化データから乾燥速度を推定する方法である。「バインダー乾燥偏析推定法」は、湿り材料を乾き圏+境界面+湿り圏に分割し、物質収支式を用いて分割部分の一部を集中定数系モデルとすることで、乾燥速度データ（不要の場合もある）から乾き材料内のバインダー偏析を推定する方法である。したがって、両方法を組み合わせることで今後は、温度変化データによるバインダー乾燥偏析の推定が期待できる。

本研究は、筆者らが最近約 10 年間に、主として化学工学論文集で公表してきた以下の諸研究を、塗膜乾燥のモデル化に対する視点から「相関モデル」をキーワードとして統合したものである。諸研究とは、バインダー乾燥偏析に関する実験的理論的研究 (Imakoma *et al.*, 2002a: 2002b: 2002c: 2010b: 2011a: 2011b: 2011c: Kubo *et al.*, 2003), 材料温度変化法による乾燥速度推定に関する実験的理論的研究 (Imakoma *et al.*, 2007: 2008: Yamamoto *et al.*, 2009a: 2009b), 本研究において集中定数系予測モデルに分類された乾燥特性モデルに関する理論的研究 (Imakoma, 2006: 2008)である。開始当初から個別の目的に沿って独自に進化してきた諸研究だったが、現在に至って「相関モデル」を軸にこれらを見直した結果、本研究で紹介したように、これらが一つの枠組みの中で相互に連携していたことが判明した。それが本研究を公表するに至る動機となった。今後はこの枠組みに沿った諸研究の更なる進化が期待できよう。

Nomenclature

A	= surface area of wet material	$[m^2\text{-mat}]$
c_p	= binder concentration of binder solution	$[kg\text{-p}\cdot kg^{-1}\text{-sol}]$
c_b	= specific heat capacity of base plate	$[J/(kg\cdot K)]$
c_d	= specific heat capacity of total dry solid	$[J/(kg\cdot K)]$
c_{Gw}	= specific heat capacity of water vapor	$[J/(kg\cdot K)]$
c_w	= specific heat capacity of water	$[J/(kg\text{-vapor}\cdot K)]$
D	= diffusion coefficient of binder solution	$[m^2\text{-sol}\cdot s^{-1}]$
D_e	= effective diffusion coefficient of binder solution	$[m^2\text{-mat}\cdot s^{-1}]$
d_{sol}	= density of binder solution	$[kg\text{-sol}\cdot m^{-3}\text{-sol}]$
d_s	= density of particle solid	$[kg\text{-s}\cdot m^{-3}\text{-s}]$
d_p	= density of binder	$[kg\text{-p}\cdot m^{-3}\text{-p}]$
d_w	= density of water	$[kg\text{-w}\cdot m^{-3}\text{-w}]$
h	= heat transfer coefficient of surface gas layer	$[W\cdot m^{-2}\cdot s^{-1}]$
J_F	= volumetric flux by viscous flow	$[m^3\text{-sol}\cdot m^{-2}\text{-mat}\cdot s^{-1}]$
J_{Dp}	= volumetric binder flux by diffusion	$[m^3\text{-p}\cdot m^{-2}\text{-mat}\cdot s^{-1}]$
J_{Dw}	= volumetric moisture flux by diffusion	$[m^3\text{-w}\cdot m^{-2}\text{-mat}\cdot s^{-1}]$

L	= thickness of dried material	$[m\text{-mat}]$
L_0	= initial thickness of coated layer	$[m\text{-mat}]$
P	= proportional constant in Eqs.(*) and (*)	$[-]$
R_w	= drying rate	$[kg\text{-w}\cdot m^{-2}\text{-mat}\cdot s^{-1}]$
T_a	= hot air temperature	$[K]$
T_m	= mean temperature of coating layer including base plate	$[K]$
t	= drying time	$[s]$
v_p	= volume fraction of binder in binder solution	$[m^3\text{-p}\cdot m^{-3}\text{-sol}]$
v_{pc}	= minimum volume fraction of binder in immovable binder solution	$[m^3\text{-p}\cdot m^{-3}\text{-sol}]$
v_{pm}	= volume fraction of binder in binder solution at segregation plane	$[m^3\text{-p}\cdot m^{-3}\text{-sol}]$
w_b	= mass of base plate	$[kg]$
w_d	= total mass of dry solid	$[kg]$
w_w	= mass of water within coating layer	$[kg\text{-w}]$
X_m	= moisture content	$[kg\text{-w}\cdot kg\text{-mat}]$
X_p	= binder content	$[kg\text{-p}\cdot kg\text{-mat}]$
y	= position of segregation plane from dried material bottom	$[m\text{-mat}]$
y_{cs}	= position of segregation plane from dried material bottom at shrinking ceased	$[m\text{-mat}]$
α	= PMMA concentration	$[m^3\text{-PMMA}\cdot m^{-3}\text{-PVA}]$
Δh_{0w}	= evaporation heat of water at T_{m0}	$[J\cdot kg^{-1}\text{-w}]$
ε	= porosity of dried material	$[m^3\text{-void}\cdot m^{-3}\text{-mat}]$
μ	= tortuosity factor	$[m^2\text{-sol}\cdot m^{-2}\text{-mat}]$
ϕ_p	= segregated binder saturation	$[m^3\text{-p}\cdot m^{-3}\text{-void}]$
ϕ_{sol}	= binder solution saturation	$[m^3\text{-sol}\cdot m^{-3}\text{-void}]$
ϕ_{q0}	= adsorbed binder saturation	$[m^3\text{-p}\cdot m^{-3}\text{-void}]$
<subscript>		
0	= initial	
1	= surface-side at conductive drying	
2	= bottom-side at conductive drying	
cr	= local critical	
d	= mean critical	

Literature cited

- Gehrmann, D. and W. Kast; "Drying of Gels," Proc. 1st Intl. Symp. on Drying, A.S. Mujumdar ed., pp. 239-246, Science Press, Princeton, USA (1978)
- Imakoma, H.; "General Convective Drying Model for Multi-Material Based on Approximations of Receding Critical Moisture Plane and Linear Driving Force," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **32**, 122-137 (2006)
- Imakoma, H.; "Drying Characteristic Model for Water-Based Polymer Coated Film Considering Mass Transfer Acceleration by Drying Stress," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **34**, 266-276 (2008)
- Imakoma, H., T. Maeda, K. Kubota and M. Yoshida; "Polymer Content Profile of Dried Porous Material Wetted with Aqueous Polymer Solution," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **28**, 218-220 (2002a)
- Imakoma, H., Y. Hashimoto, K. Kubota and M. Yoshida; "Profiles of Moisture and Polymer Content in Porous Material Wetted with Aqueous Polymer Solution upon Convective Drying," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **28**, 478-480 (2002b)
- Imakoma, H., T. Nakazawa, K. Kubota and M. Yoshida; "Control of Polymer Content Profile within Dried Porous Material Wetted with Aqueous Polymer Solution," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*,

- 28, 488–489 (2002c)
- Imakoma, H., S. Nagaoka and T. Takigawa; “Measurement of Drying Rate of Water-Based Coat by Temperature Change Method,” *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **33**, 586-592 (2007)
- Imakoma, H., S. Nagaoka, E. Aizawa, T. Yamamoto and N. Ohmura; “Measurement of Drying Rate of an Acrylic Emulsion Paint by the Temperature Change Method and an Examination of the Method,” *Toso Kogaku*, **43**, 410–416 (2008)
- Imakoma, H., S. Nagaoka, T. Horie and M. Yoshida; “Measurement of Drying Rate of Water-based Coat with Two Volatile Components by the Temperature-change Method,” *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **36**, 64-69 (2010a)
- Imakoma, H., K. Tsubota, T. Horie and K. Kubo; “Prediction of Binder Saturation Profile in Convectively Dried Porous Material Wetted with Binder Solution,” *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **36**, 449-456 (2010b)
- Imakoma, H., K. Tsubota and T. Horie; “Estimation of Binder Segregation in Porous Slab Using by Conductive Drying Rate Curve,” *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **37**, to be published (2011a)
- Imakoma, H., K. Tsubota and T. Horie; “Effect of Solution Diffusion on Binder Segregation Model during Convective Drying of Porous Solid,” *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **37**, to be published (2011b)
- Imakoma, H., K. Tsubota and T. Horie; “Application of Binder Segregation Model during Convective Drying of Porous Solid to Slurry Slab,” *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **37**, submitted (2011c)
- Kubo, K., H. Imakoma, N. Ohmura and A. Toritani; “Prediction of Polymer Content Profile in Convective Dried Porous Slab Wetted with Polymer Solution,” *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **29**, 819-822 (2003)
- Nishimura, N., T. Takigawa, H. Iyota and H. Imakoma; “Measurement of Drying Rate by Temperature Data during Drying of Slab Materials,” *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **33**, 101–106 (2007)
- Okazaki, M., K. Shioda, K. Masuda and R. Toei; “Drying Mechanism of Coated Film of Polymer Solution,” *J. Chem. Eng. Japan*, **7**, 99–105 (1974)
- SPTJ (The Society of Powder Technology, Japan) ed.; “Funtai Kogaku Sosho, vol.6, Funtai no Seikei” (in Japanese) [Library of Powder Technology, vol.6, Mold of Powder], pp. 182–186, Nikkan Kogyo Shinbun, Tokyo, Japan (2009)
- Sullivan, D. A.; “Water and Solvent Evaporation from Latex and Latex Paint Films,” *J. Paint Technol.*, **47** (610), pp. 60–67 (1975)
- Yamamoto, T., E. Aizawa, H. Imakoma and N. Ohmura; “Measurement of Drying Rate of Glue Coating by Modified Temperature Change Method,” *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **35**, 246-251 (2009a)
- Yamamoto, T., E. Aizawa, H. Imakoma, Y. Komoda and N. Ohmura; “Drying Rate and Surface Optical Characteristic of Slurry Coating,” *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **35**, 297-303 (2009b)
- Zhang, Y., M. Kawasaki, K. Ando, Z.Kato, N. Uchida and K. Uematsu; “Surface Segregation of PVA during Drying of a PVA-Water- Al_2O_3 Slurry,” *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 1070-1073 (1992)
- Zhang, Y., X. Tang, N. Uchida and K. Uematsu; “Mathematical Simulation for Segregation of PVA during Drying,” *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101**, 180–183 (1993)