

ポリマー溶液の液膜振動解析

片井 幸祐*, 辻本 忠宏*, 石川 豊*

Experimental Study on the Behavior of Short Curtain

Yukihiro KATAI*, Tadahiro TSUJIMOTO*, and Yutaka ISHIKAWA*

Abstract

Barring waves are produced on cast films when the bead is disturbed. These waves create uneven thickness of film, which is undesirable for the final products. In this paper, the casting bead of a polymer solution was observed by means of high-speed video camera in order to analyze the mode of oscillation and the frequency response of the bead. It is shown that the oscillation of the bead directly determines the uneven thickness pattern of the cast film and the bead has a characteristic frequency of oscillation. A simple model can explain the effect of the operational parameters on the frequency of the casting bead.

1. はじめに

写真用支持体や偏光板保護膜, 視野角補償膜などの光学用途フィルムに用いられるセルロースアセテートフィルムは, 溶液製膜法により製造される。溶液製膜法では, セルロースアセテート溶液を押し出しダイスリットから液膜状に吐出し, 支持体上に均一な膜を形成し, 一定時間乾燥後に剥ぎ取り, フィルム製品を得る。通常, 得られたフィルム製品は均一な厚みであり, 光学的な歪みなどの欠陥も見られないが, 実際の製品製造プロセスにおいては, しばしばフィルムの長手方向に周期的な厚み変動が生じ, 製品品質上問題となる場合がある。

厚み変動の原因は液膜への外乱が考えられる¹⁾。外乱が特定の周波数成分を持つ変動であれば, これに相当する厚み変動が発生する。たとえば, 液の供給量変動, 動力機械による振動, 乾燥風による液膜周囲の静圧変動などが厚み変動の原因となる場合がある。実際の製品製造プロセスにおいても, このようなケースが多く, 周波数が一致する外乱を見つけ出し, 対策をすることで解決可能である。しかし, 厚み変動に相当する特定の周波数成分が外乱の中に存在しない場合もある。このような現象に関して, これまで, 液膜の周波数応答の解析としていくつかの研究がなされてきた。Kanekoら²⁾はカーテン塗布の周波数応答および安定性に関し, 線形近似式による過渡状態解析により調べている。Kanekoらは, 線形近似式により液膜の外乱応答の予測が可能であり,

液膜はカーテン部の外乱, および支持体との動的接触角変動に対し最も敏感に応答し, 特定の周波数に対して大きなゲインが発生することを明らかにした。一方, Katagiriら³⁾は, 有限要素法によりカーテン塗布における液膜の安定性解析を行った。その結果, 液膜は静圧変動などカーテン部を揺らす外乱に対して, 液膜の短いスライド塗布よりも影響を受けやすく, また, 支持体との動的接触線近傍の外乱に対しては, 影響を受けにくいことを示している。Finnicumら⁴⁾は重力落下する液膜の形状解析を行い, 液膜に作用する静圧の影響を明らかにした。

本研究においては, 押し出しダイから吐出される高粘度ポリマー溶液の液膜振動を, 高速ビデオカメラを用いて可視化することにより, 液膜の振動がフィルムの厚み変動周波数および振幅を決める主要因であることと, 液膜には固有振動周波数が存在することを明らかにできた。また, 固有周波数をほぼ予測できる, 簡単なモデルを提案することができたので報告する。

2. 液膜形状のモデル化

高粘度ポリマー溶液は, 押し出しダイに供給されダイ先端スリットから走行する支持体上に吐出される (Fig. 1)。

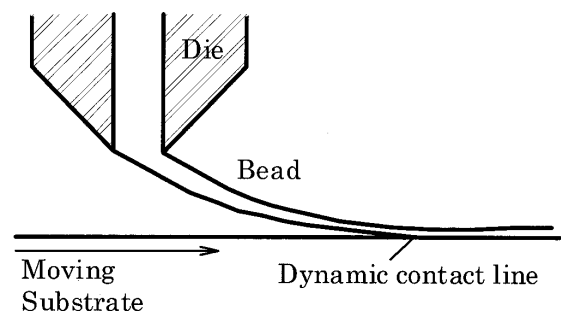


Fig. 1 Schematic of the solvent casting process.

本誌投稿論文 (受理 2000 年 9 月 29 日)

* 富士写真フィルム (株) 足柄工場 生産技術部
〒 250-0193 神奈川県南足柄市中沼 210

* Production & Engineering Div., Ashigara Factory
Fuji Photo Film Co., Ltd.

Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

通常、支持体の走行速度はダイスリットからの液の吐出速度よりも速く設定されており、液膜は、走行する支持体により延伸された状態になっている。また、必要に応じて液膜に静圧を加え、液膜の安定状態を保つ場合もある。液膜への外乱となりうる要因の例は、溶液流量の変動、支持体移動速度の変動、ダイ先端と支持体の間隔の変動、および液膜前後の静圧差の変動である。いずれの場合にも、液膜は外乱を受け、結果的に膜厚みの変動を生じさせる (Fig. 2)。支持体から剥離したフィルムの厚み変動は、透過光による投影像や、連続厚み測定により知ることができる (Fig. 3)。透過光による投影像においては、厚み変動は濃淡として可視化される。すなわち、薄い部分は厚みが厚くなっている部分であり、濃い部分は厚みが薄い部分に対応する。投影像の濃淡ピッチあるいは、厚み測定チャートのピークのピッチを測定すると、厚み変動の周波数が得られる。また、厚み測定値を FFT (Fast Fourier Transfer) 解析により周波数分析すれば、厚み変動周波数とその変位量平均値が得られる (Fig. 3)。

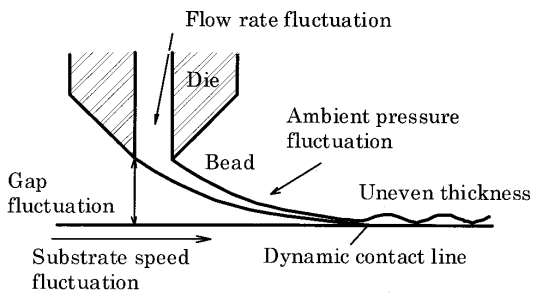


Fig. 2 External disturbances on the bead.

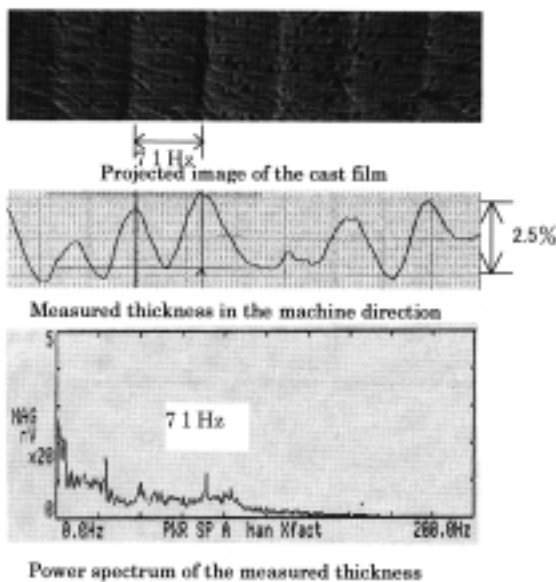


Fig. 3 Uneven thickness pattern of a cast layer.

定常状態の液膜形状は、液膜に作用する力の釣合いにより表される。ビード形状は、直線により近似されたとした (Fig. 4)。ダイスリットから支持体上に吐出された

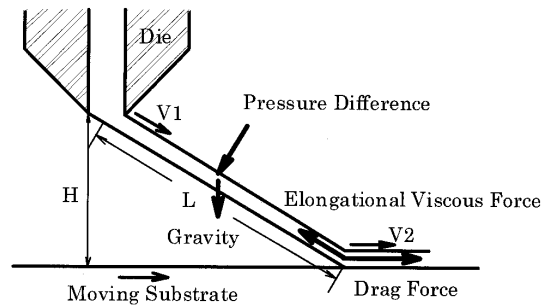


Fig. 4 Overall balance of force on the bead.

液膜は、支持体のずり応力による引張応力により延伸される。液膜にはたらく伸張粘度による伸張応力、重力および液膜前後の静圧差が支持体の引張り応力と釣合っているとした (式 (1))。この際、表面張力、慣性力、液膜の粘性による剪断応力、および液膜の厚み変化は無視できるとした。

$$\frac{\eta_e S \Delta \tilde{v}}{L} + \rho L S \tilde{g} + \tilde{n} L \Delta P + \tilde{F} = 0 \quad \dots (1)$$

ただし、

- η_e ; 伸張粘度 (PaS)
- S ; 液膜の断面積 (m^2)
- V ; $(V_2 - V_1)$ (m/s)
- V_1 ; ダイからの液の吐出速度 (m/s)
- V_2 ; 支持体の移動速度 (m/s)
- L ; 液膜の長さ (m)
- ρ ; 液の比重 (kg/m^3)
- g ; 重力加速度 (m/s^2)
- P ; 液膜に作用する静圧差 (Pa)
- F ; 支持体のずり応力 (N)

式 (1) より、液膜長さ L に関する式 (2) が導かれる。

$$\frac{\eta_e \Delta V S H}{L^2} = \rho L S g + L \Delta P \sqrt{1 - \left(\frac{H}{L}\right)^2} \quad \dots (2)$$

ただし、 H ; ダイと支持体との間隔 (m)

また、周波数応答においてゲインの極大値として表される、液膜の固有振動周波数は、次のような簡単なモデルで近似できると仮定した。すなわち、どのような外乱が生じて、ダイ先端部での液膜の変動が動的接触線に到達するまでは、液膜中の液の平均滞留時間分だけ遅れが生じるはずである。したがって、外乱の変動周期が平均滞留時間と一致すると、外乱の変動が最大となり、液膜長さの大きな変動が発生する。この液膜長さの大きな変動が発生する周波数が固有振動周波数であり、平均滞留時間の逆数で表すことができる (式 (3))。

$$f = \frac{1}{\tau} = \frac{(V1+V2)}{2L} \quad \dots (3)$$

ただし,

f ; ビードの固有振動周波数 (Hz)
 ; 液膜内を通過する液の平均滞留時間 (s)

3. 実験

セルローストリアセートをメチレンクロライドとメタノールの混合溶剤に溶解し,セルローストリアセート溶液を作った。溶液を,押出ダイから鏡面に仕上げた金属支持体上に連続的に吐出し,ダイ先端と支持体の間に液膜を形成させた。液膜を境として,支持体の進行方向に対して上流側と下流側には静圧差を与え,上流側の静圧が下流側より小さくなるようにした。実験の諸条件は Table 1 に示した通りである。1秒間に数十~数百回の液膜振動現象を目視で観察するのは不可能であり,高速ビデオカメラシステム(高速ビデオカメラ;Rabbit,長距離顕微鏡;QM-1いずれも Photron 社製)による可視化を行った。また,高速ビデオカメラ映像を画像処理し,液膜の長さ(L),振幅(L)を求め,さらにFFT(Fast Fourier Transfer)による周波数解析を行った (Fig. 5, Fig. 6)。

Table 1 Overview of the Parameters.

The performances of the casting apparatus;		
Wet film thickness	200 ~ 600	μ m
Web speed	0.1 ~ 1.0	m/sec
Gap(Die and Substrate)	1.0 ~ 10	mm
Pressure difference (upstream - down stream)	0 ~ 500	Pa
Properties of Casting Fluid ;		
Fluid density	1300	kg/m ³
Shear viscosity	20 ~ 40	Pa · sec

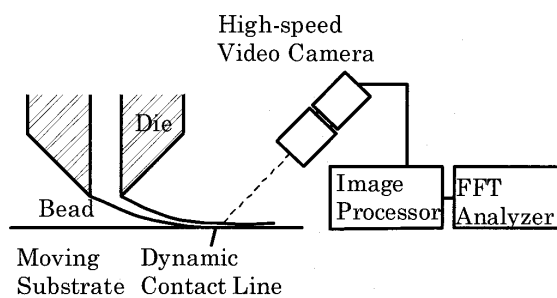


Fig. 5 Experimental setup for visualization of dynamic contact line.

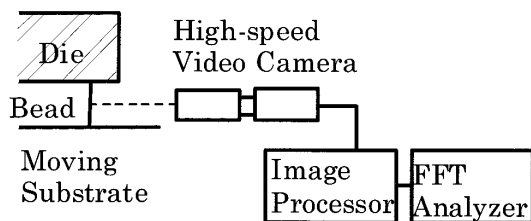


Fig. 6 Experimental setup for side view visualization.

液膜の周波数応答は,液膜近傍に強制的に一定周波数の静圧変動を生じさせ,その時の液膜長さの変動量を測定した。静圧変動は,周波数発生器と増幅器にて加振用スピーカーを通して一定周波数の外乱を与えることにより生じさせた (Fig. 7)。液膜長さの変動量は液膜の幅方向端部を側面から観察してもわかるが,液膜の端部は通常幅方向内側よりも外乱を受け易く不安定なため,液膜長さの変動量が正確に測定できない場合がある。そこで,本実験では幅方向内側の動的接触線を観察し,液膜長さの変動量を測定した。

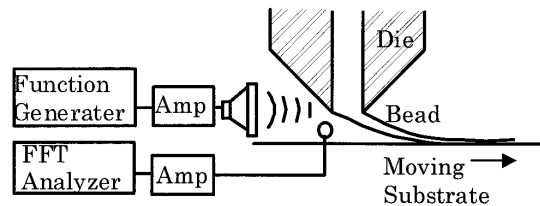


Fig. 7 Experimental setup for frequency response measurement.

4. 結果

高速ビデオカメラにより,液膜の振動現象を可視化することができた。液膜の幅方向端部を側面から観察すると,液膜が周期的に伸縮運動している様子がとらえられた (Photo 1)。液膜の幅方向内側においても,高速ビデオカメラにて動的接触線が変動している様子を可視化できた (Photo 2)。画像処理により,液膜と支持体との動的接触線の変位量を測定し,時間との関係をとると,変位量が正弦波状に変化していることが確認できた。

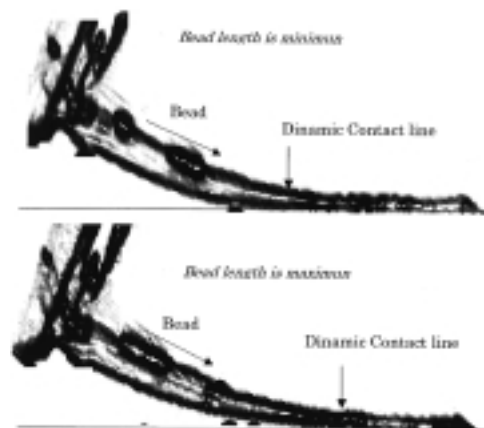


Photo 1 Side view of the bead.

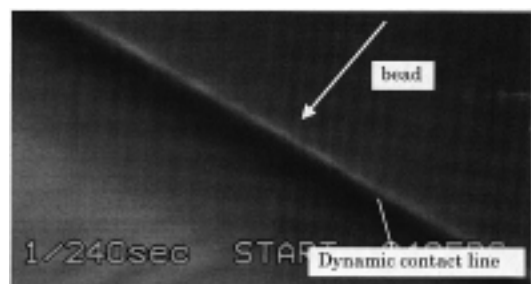


Photo 2 Front view of the dynamic contact line.

すなわち、単一周波数成分の振動の発生が見られた (Fig. 8)。

液膜振動の周波数とフィルムの厚み変動周波数との対応をとると、良く一致しており (Fig. 9)、また、動的接触線の変位量 (振幅率) とフィルムの厚み変動値 (変動率) との対応をとると、やはり良く一致していることがわかる (Fig. 10)。すなわち、液膜の伸縮振動現象により、フィルムの厚み変動が支配されていることがわかった。

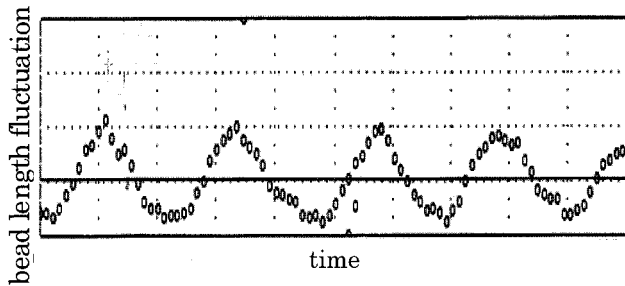


Fig. 8 Periodical fluctuation of bead length.

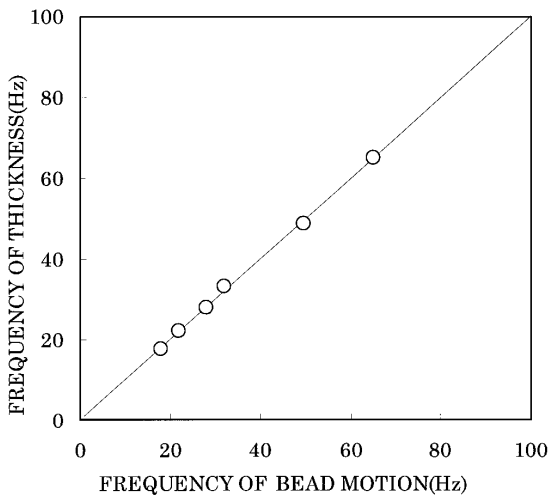


Fig. 9 Comparison between the frequency of the bead motion and the thickness.

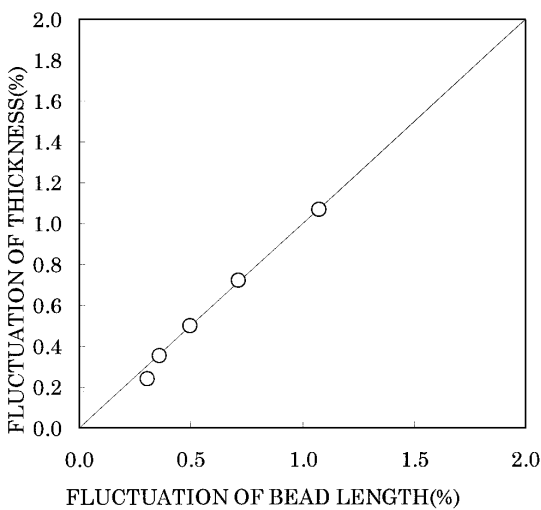


Fig.10 Comparison between the fluctuation of bead length and thickness.

次に、液膜の周波数応答実験により、特定の外乱周波数に対して、液膜振動のゲインが特異的に大きくなることがわかった。すなわち、液膜振動には、固有振動周波数が存在することが確認できた。例として、 $L/H_0 = 7.1$ 、 $V1/V0 = 0.32$ 、 $V2/V0 = 1.0$ においては、19Hz に大きなゲインが見られ、固有振動周波数は19Hzであることがわかった (Fig. 11)。固有振動周波数は、一般的には対象物の物性で決定される値である。本研究対象の液膜の固有振動周波数を決定している要因を調べるため、液膜長さ L とダイからの液の吐出速度 $V1$ 、支持体の移動速度 $V2$ を変えて、その時の固有振動周波数を調べた (Table 2)。

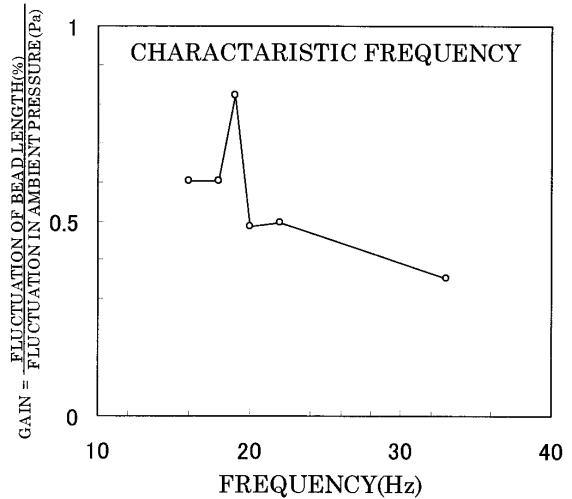


Fig. 11 Frequency response of the bead.

Table 2 Experimental Parameters.

L/H_0	2.8 ~ 5.7
$V1/V_0$	0.16 ~ 0.31
$V2/V_0$	0.67 ~ 1.29

その結果、各データの L 、 $V1$ 、 $V2$ がそれぞれ異なっているにもかかわらず、各周波数は液膜内の液平均滞留時間の逆数 $1/\tau$ (式(4)) にて整理でき、式(3)で示したモデルでの計算により実験データを予測できることがわかった (Fig. 12)。

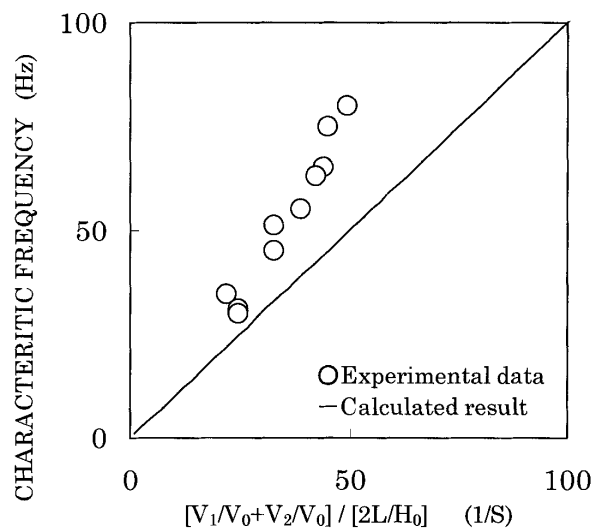


Fig. 12 Correlation of characteristic frequency with mean residence time.

また、以上より $V1/V0$, $V2/V0$ が一定であれば、液膜の固有振動周波数は液膜長さにほぼ反比例する。

$$\frac{1}{\tau^*} = \frac{\frac{V1}{V0} + \frac{V2}{V0}}{\frac{2L}{H0}} \quad \dots (4)$$

さらに、液膜長さについては、2章で述べたように、式(2)で表すことができる。液膜長さ L/H_0 と、静圧差 P/P_0 、液膜中の液の速度差 V/V_0 およびダイと支持体との間隔 H/H_0 との関係において、それぞれ実測値と計算値との比較を行った。その結果、モデル計算値と実測値とはほぼ一致した (Fig. 13, Fig. 14, Fig. 15)。また、計算値のみであるが、伸張粘度 η/η_0 との関係を図. 16 に示す。図に示した横軸の範囲では、液膜長さ L/H_0 は静圧差 P/P_0 による影響が最も大きく、次に、ダイと支持体との間隔 H/H_0 、伸張粘度 η/η_0 の影響が大きいことがわかった。

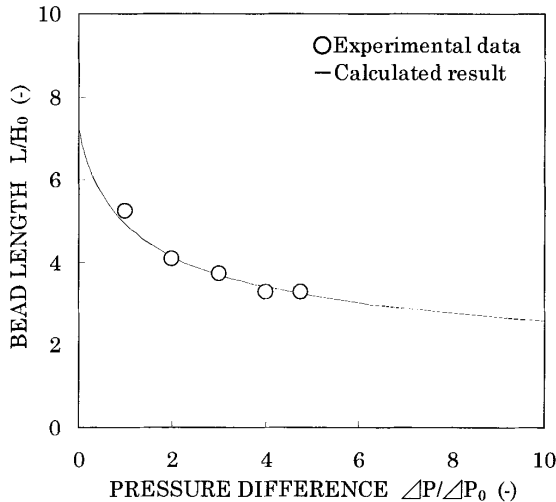


Fig. 13 Effect of pressure difference on bead length.

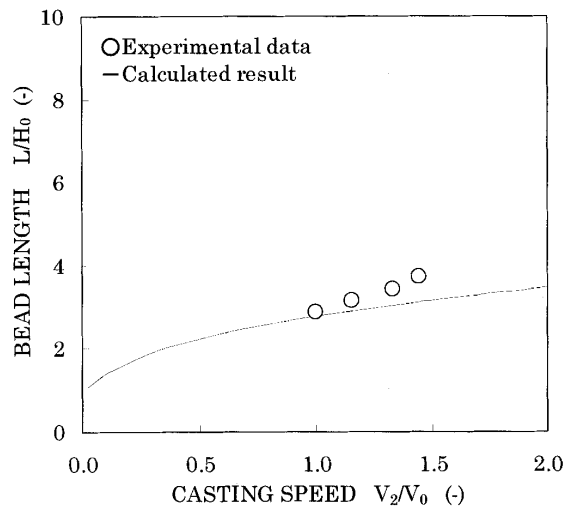


Fig. 14 Effect of casting speed on bead length.

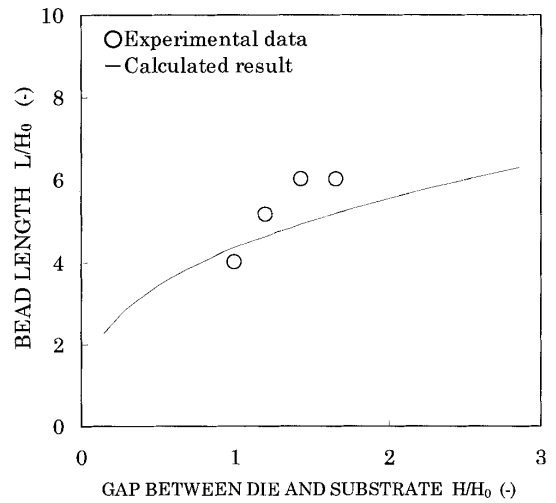


Fig. 15 Bead length vs. the gap between the die and the substrate.

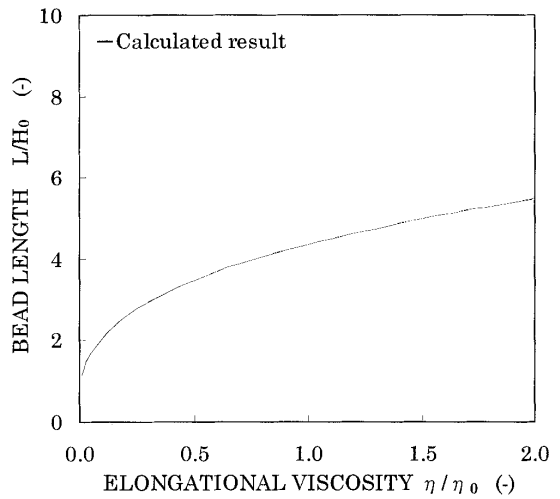


Fig. 16 Bead length vs. elongational viscosity.

以上より、液膜の固有振動周波数は、式(2)と式(3)を用いれば、ダイと支持体との間隔 H などの装置的条件と、静圧差 P などの操作条件によりほぼ予測できることがわかった。

5. まとめ

押し出しダイから吐出される高粘度ポリマー溶液の液膜振動現象を、高速ビデオカメラを用いて可視化し、液膜の周波数応答を解析した。その結果、下記の結論が得られた。

- (1) 液膜の伸縮振動は、支持体上で成型されたフィルムの厚み変動周波数、変動幅を決める主要因である。
- (2) 液膜は、固有振動周波数を持つ。
- (3) 液膜の固有振動周波数は、主に液膜長さにより決まり、液膜内の液の平均滞留時間と相関がある。
- (4) 液膜の固有振動周波数は、装置および操作上の諸条件から、簡単なモデルによりほぼ予測できることがわかった。

参考文献

- 1) Joos, F. M. A simple model of frequency response for slot coaters. Proceeding of European Coating Symposium (1999)
- 2) Kaneko, N. ; Scriven L. E. Transient analysis of curtain coating flow. paper 4B, A. I. Ch. E. National Meeting (1988)
- 3) Katagiri, Y. ; Scriven L. E. Comparative Study of Unsteady Behavior in Slide and Curtain Coating. A. I. Ch. E. National Meeting (1990)
- 4) Finnicum, D. S. ; Weinstein, S. J. ; K. Rushak The Effect of applied pressure on the shape of a two-dimensional liquid falling under the influence of gravity. A. I. Ch. E. National Meeting, New Orleans (1992)