

(第13回) 2017年度・研究助成報告

研究題名	特異な流動特性を示す固液液三相分散液の構造形成過程の解明
研究期間	2017年4月1日～2019年3月31日
研究機関・所属 研究者名	広島大学大学院工学研究科 石神 徹

1. 2017(2018)年度研究成果の概要

濃厚サスペンションに連続相と混和しない流体を添加すると、流動性が低下しゲル状に固まることがある。これは添加した流体が粒子間を液架橋し、強固な毛管力でネットワーク構造を形成するためだと考えられている。これをキャピラリーサスペンションと呼ぶ。しかしながら、レオロジー特性の定量的予測技術および内部のネットワーク構造の詳細な理解には至っていない。

本研究では、キャピラリーサスペンションのレオロジー特性を予測可能な2種類の理論解析モデルを開発し、実験結果と比較した。その結果、本モデルの予測値は、実験結果と良好に一致すること、粒子物性の依存性についても記述できること、さらには従来の論文で示された傾向を表現可能であることを示した。また、直接数値計算法により内部構造の可視化ならびに粒子物性の依存性の評価も行った。その結果、粒子物性により形成する構造が変化の様子を可視化することができた。

2. 助成期間内での研究成果の概要

1. はじめに

サスペンションは固体微粒子が液体中に分散したものであり、食品や化粧品、塗料などの製品に使われている。これらの製品に求められる物性のひとつとして、レオロジー特性が挙げられる。例えば、喉越しや食感、垂れ性、ペイント性などの性能を向上するためにレオロジー特性の制御が重要である。従来のサスペンションレオロジーの研究では、粒子表面特性や調製条件が粒子群の分散凝集について系統的に検討されてきた。

一方近年、サスペンションの連続相と混和しない流体を微量添加すると、サスペンションの流動性が消失し、ゲル状態に転移することにより、レオロジー特性が劇的に変化することが報告された。これは現在のところ、粒子間に液架橋が形成され、毛管力に伴う強固なネットワーク構造が形成されるためだと考えられている。このようなサスペンションをキャピラリーサスペンションという。キャピラリーサスペンション形成の概念図を Fig. 1 に示す。

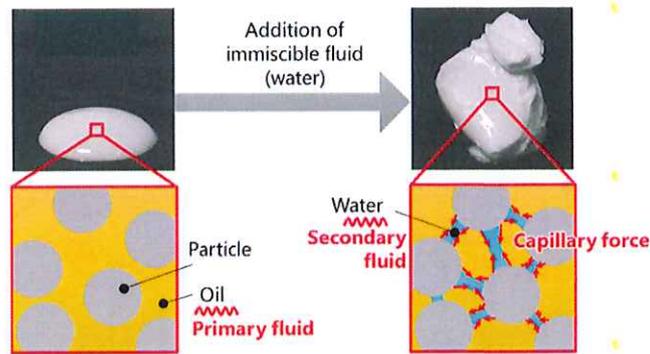


Fig. 1 Schematic illustration of formation of capillary suspension

近年、このキャピラリーサスペンションのレオロジー特性に対する種々のパラメータの影響について実験的に検討が行われている。例えば、粒子・流体およびその界面物性、調製条件によりキャピラリーサスペンションの降伏応力、粘度、動的粘弾性がどのように変化するか検討されている。また、食品やセラミック、分離膜等への応用が報告されている。このようにキャピラリーサスペンションの特異的なレオロジーおよびその制御技術を活かして、応用の可能性を広げつつあるが、その一方レオロジー特性の定量的予測技術は確立されていない。また、サスペンションのレオロジー特性はその粒子系構造によって決定されると考えられるが、そもそもキャピラリーサスペンションの場合どのような粒子系構造をとるのか、明らかにされていない。そこで、本研究では、キャピラリーサスペンションのレオロジー特性の定量的予測技術の開発および粒子系構造の可視化を目的とした。具体的には、キャピラリーサスペンション形成のために最小限必要な第二流体添加量および降伏応力を予測可能な理論解析モデルを開発し、実験値と比較検証を行った。また、直接数値シミュレーションの手法により、液架橋形成に伴う粒子系構造の可視化および粒子系構造に対する諸条件の影響評価を行った。

2. 方法

2.1. 降伏応力および飽和第二流体体積分率の理論解析モデルの開発

まず、キャピラリーサスペンションを調製し、レオロジー特性の測定を行った。材料として、固体粒子は粒子径 0.3, 1.0, 1.5, 2.5 μm の親水性のシリカ粒子 (KE シリーズ, 株式会社日本触媒) を使用した。第一流体はオレイン酸 (和光純薬工業株式会社), 第二流体はイオン交換水を使用した。粒子体積分率が 0.46 になるよう、攪拌機を用いて、500 rpm, 10 min で十分に攪拌混合し、一様なサスペンションを調製した。その後、第二流体を所定量添加し、500 rpm, 10 min で攪拌することでキャピラリーサスペンションを調製した。調製したキャピラリーサスペンションのレオロジー特性は、直径 8 mm の溝付き平行プレートを設置したひずみ制御型レオメーター (MCR302, Anton Paar 社) を用いた。gap 1.0 mm, 25 $^{\circ}\text{C}$ の条件にて測定した。降伏応力の算出には得られたせん断応力とせん断速度の関係から、Casson plot を用いた。Casson Plot は横軸を

せん断速度の平方根、縦軸をせん断応力の平方根としてプロットし、次式を用いてフィッティングを行う。降伏応力は得られたせん断応力とせん断速度の関係から、Casson plot を用いて算出した。

キャピラリーサスペンションの降伏応力の理論解析をするために、2種類のモデルの構築を行った。

キャピラリーサスペンション中の第二流体体積分率が増加すると、液架橋が形成されていくと考えられる。そして、粒子間の液架橋がすべての配位点で形成されると、第二流体体積分率を増やしても液架橋の形成数は増加しないと考えられる。そこで本研究では第二流体体積分率粒子間の液架橋がすべての配位点で形成されるために必要最低限の第二流体体積分率を飽和第二流体体積分率と定義した。

Lian の経験式によると、2粒子間の液架橋破断時における粒子間距離 H 、接触角 θ 、2個の粒子間に形成される液架橋体積 V_{LB} の関係は以下の式で表される。

$$H = (1 + 0.5\theta)V_{LB}^{-\frac{1}{3}} \quad (1)$$

Kuwabara のセルモデルより粒子間距離 H [m] は以下の式で表される。

$$H = d_p \left\{ \left(\frac{V_p}{V_p + V_{L1} + V_{L2}} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right\} \quad (2)$$

また無次元第二流体体積は以下の式で定義される。

$$\varphi = \frac{V_{LB}}{2\frac{\pi}{6}d_p^3} \quad (3)$$

飽和度は空間率と無次元第二流体体積より以下の式で与えられる。

$$S = \pi \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^2} \varphi \quad (4)$$

一方飽和度の定義より

$$S = \frac{V_{L2}}{V_{L1} + V_{L2}} \quad (5)$$

式(1)~(5)を連立して解くことにより、飽和第二流体体積分率を算出した。

次に、降伏応力は Rumpf の式により求められると仮定した。Rumpf の式によると、粉体層の強度 τ_y は理論的に以下の式で表される。

$$\tau_y = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{F_{LB} + F_V}{d_p^2} \quad (6)$$

本条件では粒子間に液架橋力 F_{LB} [N] と van der Waals 力 F_V [N] が作用しているとする。

Ravinovich のモデルでは、液架橋力は

$$F_{LB} = \frac{\pi d_p \sigma \cos \theta}{1 + \frac{H}{2d}} \quad (7)$$

と求められる。また van der Waals 力は、以下の式で求められる。

$$F_V = \frac{Ar_p}{12H^2} \quad (8)$$

式(1)~(8)を連立して解くことにより、降伏応力を求めることができる。

2.2 直接数値シミュレーションによる粒子系構造の可視化

次に、キャピラリーサスペンションの構造形成に関する直接数値シミュレーションモデルの構築を行った。キャピラリーサスペンションは、固体粒子、水相、油相からなる3相混相流体である。流体運動、粒子運動および自由界面運動を連成したシミュレーションモデルを開発した。流体運動は連続の式およびNavier-Stokes方程式を解き、求めた。粒子運動は離散要素法により、自由界面運動はPhase-Field法により求めた。初期条件として、196個の粒子を計算領域内にランダムに配置した。第二流体の体積分率は15, 25, 45%の3段階に、粒子表面の接触角は45, 90, 135°の3段階に変化させて、自発的な構造形成過程をシミュレートした。

3. 結果

3.1. 理論解析によるキャピラリーサスペンションの降伏応力の定量的予測

キャピラリーサスペンションの第二流体体積分率を変化させたときの各粒子径の降伏応力をFig. 2に示す。降伏応力は第二流体体積分率が増加するほど顕著に大きくなり、いずれの粒子径においても第二流体体積分率がおおよそ0.02を境にして、上昇が緩やかになる傾向を示した。ここで、理論解析モデルにより得られた飽和第二流体体積分率も0.02となり、降伏応力の上昇が緩やかになる第二流体体積分率と概ね一致した。また、本理論解析モデルにより、飽和第二流体体積分率は粒子径に依存しないことが理論的に分かった。以上の結果ならびに飽和第二流体体積分率の概念を鑑みると、第二流体体積分率が飽和第二流体体積分率以下の場合、液架橋の形成数が増加することで降伏応力は顕著に増大するが、飽和第二流体体積分率以上になると液架橋の数は増えず、液架橋体積が増加することで降伏応力は緩やかに増大すると示唆された。

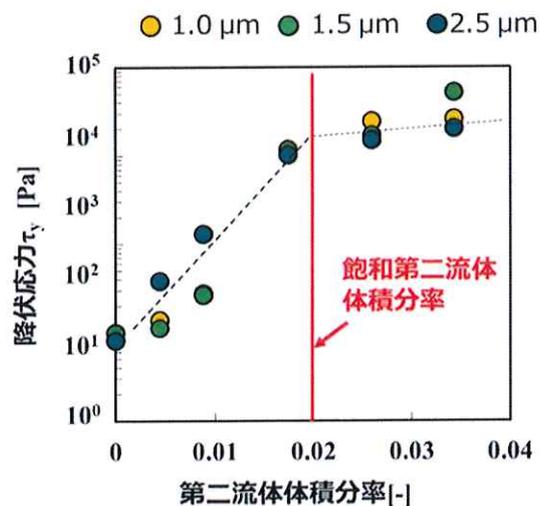


Fig. 2 降伏応力に対する第二流体体積分率の影響

Fig. 3 に、第二流体体積分率 0.026, 0.035 のキャピラリーサスペンションの実験値と理論解析モデルから算出した理論値の各粒子径での降伏応力を比較して示す。理論解析モデルで得られた降伏応力は、いずれの粒子径においても飽和第二流体体積分率以上の領域で実験値と 1 オーダー以内で一致しており、本モデルの妥当性が得られた。また、降伏応力は粒子径が大きくなるほど低下する傾向を示した。

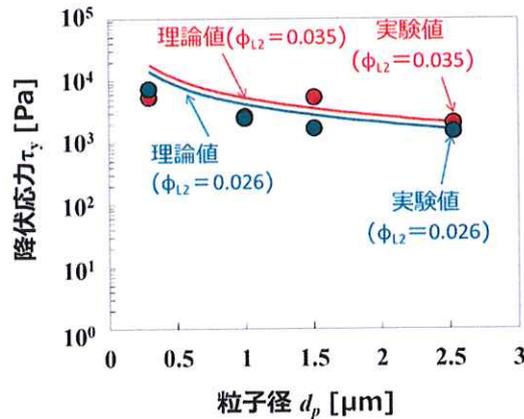


Fig. 3 降伏応力に対する粒子径の影響

この降伏応力の粒子径依存性の原因について、本理論解析モデルを用いて考察を行った。理論解析モデルで用いた Rumpf の式は単位面積当たりの粒子の個数、配位数、粒子相互作用力で表される。配位数は体積分率により変化するが、今回の実験では体積分率は変化させていないため、粒子の個数、粒子相互作用力の要素の粒子径の影響を考える。Fig. 4(a) に単位体積当たりの粒子の個数の粒子径依存性を、Fig. 4(b)に粒子間相互作用力の粒子径依存性を示す。図より、粒子径が増大に伴い単位面積当たりの粒子の個数は減少することがわかる。一方、粒子径増大に伴い粒子間相互作用力は上昇することがわかる。これにより、先ほど見られた粒子径の増大に伴う降伏応力の低下は、単位体積当たりの粒子の個数の減少が主な要因であることがわかった。

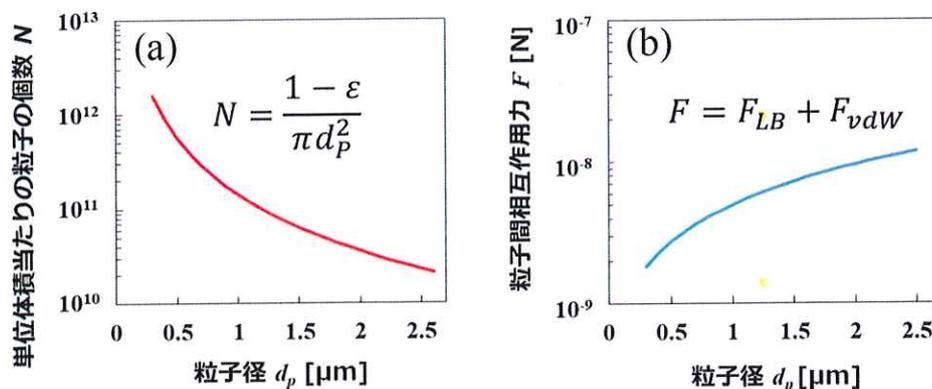


Fig. 4 粒子径に対する(a)単位面積当たりの粒子の個数, (b)粒子径に対する粒子間相互作用力の影響

Koos et al.は既にキャピラリーサスペンションの降伏応力の粒子径依存性について、実験的に測定し、報告している。我々の結果と同様に粒子径の増大とともに降伏応力が低下することを示している。Koos et al.の報告によると興味深いことに、この降伏応力の低下は、粒子径の増大に対し、対数で1次に相関することを報告している。しかしながら、その要因については明らかにできていなかった。そこで、本研究で開発した理論解析モデルを用いて、本実験条件にて粒子径依存性を記述した。Fig. ??に、降伏応力の粒子径依存性を対数グラフにて示す。図より、いずれの条件においても、Koos et al.の報告と同様に、理論的に対数軸で1次で相関しており、改めて本モデルの妥当性が示された。また、降伏応力の粒子径依存性は理論的に対数で1次で相関することがわかった。

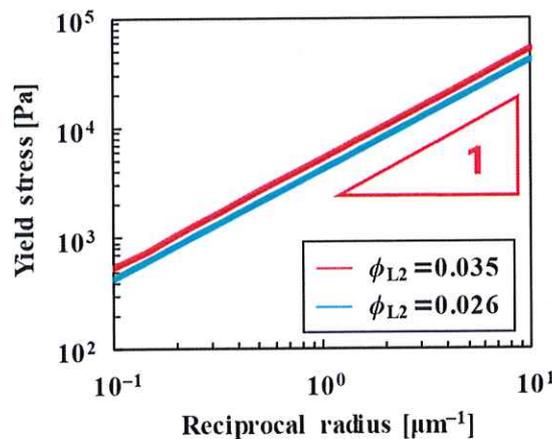


Fig. 5 降伏応力と粒子径の逆数の関係

3.2. 直接数値シミュレーションによる粒子系構造の可視化

Fig. 6 に水相体積分率を変化させて計算を行った結果を示す。スナップショットはすべて平衡状態である。水相体積分率15%の場合、粒子間に第二流体が付着しており、液架橋により数個の粒子がつながったクラスターが形成されている様子がわかる。一方、25%の場合は、計算領域全域に液架橋がつながっており、ネットワーク構造が形成されている様子がわかる。これはキャピラリーサスペンションの形成を表しているものと考えられる。第二流体体積分率45%の場合は、15, 25%の場合と連続相と分散相の流体が反転しているが、第一流体の液架橋によるネットワークが計算領域全域に形成されている様子がわかる。第二流体体積分率がある程度増加すると、キャピラリーサスペンションが形成されることは先述した実験でも同様の傾向が見られている。一方で定量的にその第二流体体積分率は一致しているとは言えない。これはキャピラリーサスペンションは非平衡状態であり、調製段階の攪拌が粒子系構造に影響を与える。そのため、当シミュレーションにも攪拌を表現する境界条件を導入することにより、より実際に近い状態の粒子系構造を再現できると考えられる。

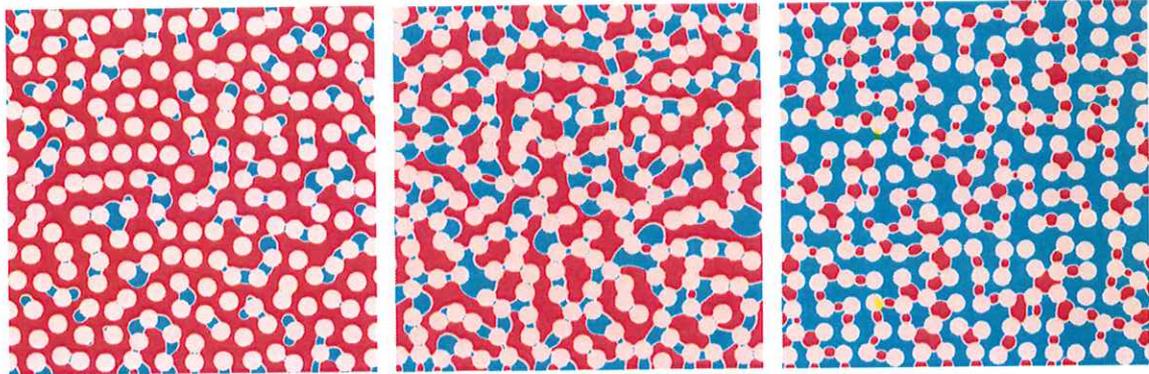


Fig. 6 粒子系構造に対する水相体積分率の影響。左から水相体積分率 15, 25, 45 vol%

次に Fig. 7 に接触角の影響を示す。第二流体体積分率は 25% である。いずれの場合においても、液架橋によるネットワーク構造が計算領域全域に形成されている。接触角の違いについて比較すると、接触角が小さいほど、初期状態の粒子配置から大きく変化していることがわかる。

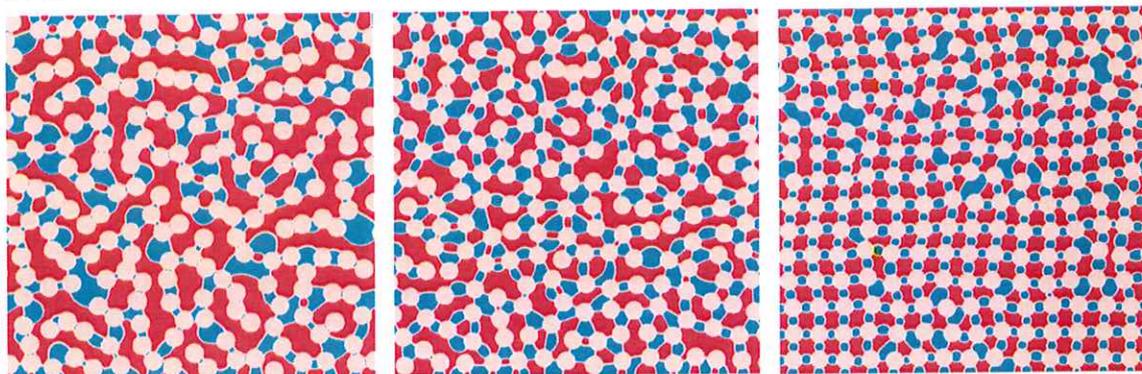


Fig. 7 粒子系構造に対する接触角の影響。左から接触角 45, 90, 135 vol%

定量的に粒子系構造を評価するために、平均粒子間距離を求めた。Fig. 8 に平均粒子間距離に対する接触角の影響を示す。図より接触角が小さいほど、粒子間距離は顕著に小さくなっていることがわかる。これは粒子間距離が小さいほど、液架橋力が大きくなることが原因だと思われる。また、粒子間距離が小さいほど標準偏差も大きくなっていることから、粒子間距離にはばらつきが大きくなっていることがわかる。従って、接触角が小さい場合、強い液架橋力が作用し、粒子同士をひきつけ、それらが複数の方向から作用することで、粒子系構造の均衡が崩れ、無秩序化すると考えられる。また、本シミュレーションでは外力を付与していないが、接触角が小さい場合には、攪拌（せん断）がなくても、自発的に構造を形成しうると示唆された。

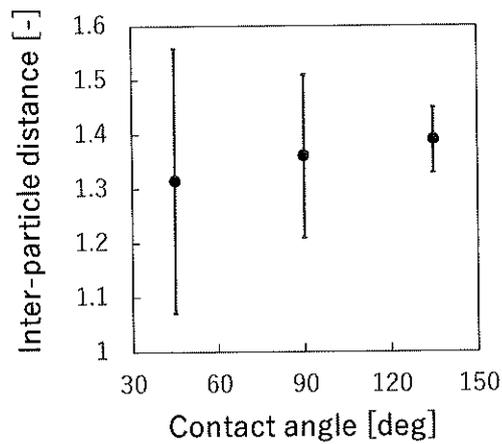


Fig. 8 平均粒子間距離に対する接触角の影響

4. まとめと今後の展望

本研究では、キャピラリーサスペンションのレオロジー特性の定量的予測技術の構築および粒子系構造の可視化を目指し、降伏応力および飽和第二流体体積分率を予測可能な理論解析モデルの開発および直接数値シミュレーション法による固液液三相分散系の自発的構造形成のシミュレーションを行った。本研究で開発した理論解析モデルは、実験および既往の文献で報告された降伏応力および飽和第二流体体積分率を良好に再現するとともに、粒子径依存性のメカニズムを解明した。直接数値シミュレーションによる粒子系構造形成の計算では、定性的に第二流体体積分率の影響を表現することができた。

今後は、理論解析モデルの適用を拡張するために、粒子物性や界面物性の異なる系での検証を行うとともに、シミュレーションでは実験結果との定量的な一致を目指し、計算条件等の見直しについて検討を行う予定である。

最後に、本研究助成に対しまして、粉体工学情報センターの関係各位に、心より感謝申し上げます。

3. 研究発表

論文

T. Ishigami, C. Tokishige, T. Fukasawa, K. Fukui, S. Kihara, Analysis of gelation characteristics of concentrated suspensions by capillary force, Under Review.

学会発表

1. T. Ishigami, K. Nakamura, Rheological Characterization of Capillary Suspension Involved with Particle Wettability, 3rd International Symposium on Multiscale Multiphase Process Engineering (MMPE2017) (May 2017, Toyama)
2. 石神徹, 毛管力により誘起される濃厚サスペンションのゲル化のレオロジー, 化学工学会 第49回秋季大会 (2017年10月, 名古屋)
3. 時重千里, 石神徹, 深澤智典, 福井国博, 木原伸一, キャピラリーサスペンションのレオロジー特性に対する粒子物性の影響評価, 第20回化学工学会学生発表会 (2018年3月, 東広島)
4. 安西一馬, 石神徹, 深澤智典, 福井国博, 固液液三相粒子分散系の構造形成に関する直接数値シミュレーション, 第20回化学工学会学生発表会 (2018年3月, 東広島)
5. 石神徹, 時重千里, 安西一馬, 深澤智典, 福井国博, 木原伸一, 固液液三相粒子分散系のレオロジー特性の解析, 化学工学会 第83年会 (2018年3月, 吹田)
6. 石神徹, 毛管力による粒子分散液のゲル化, 第5回複雑熱流体工学シンポジウム (2018年5月, 神戸)
7. T. Ishigami, K. Anzai, C. Tokishige, T. Fukasawa, K. Fukui, S. Kihara, Analysis of gelation characteristics of concentrated suspension by capillary force, The 6th International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials (ICCCI2018) (July 2018, Kurashiki)
8. 石神徹, 時重千里, 深澤智典, 福井国博, 木原伸一, 固液液三相粒子分散系の降伏応力に関する理論解析, 混相流シンポジウム 2018 (2018年8月, 仙台)
9. 安西一馬, 石神徹, 深澤智典, 福井国博, 固液液三相粒子分散系の構造形成プロセスの直接数値シミュレーション, 粉体工学会 第53回技術討論会 (2018年9月, 東京)
10. 石神徹, 毛管力によりゲル化した粒子分散系の解析, 粉体の機械的単位操作に関する参加型講演会 (2018年10月, 富津)
11. 安西一馬, 石神徹, 深澤智典, 福井国博, 三野泰志, 直接数値シミュレーションによる固液液三相粒子分散系の構造形成プロセスの解明に関する検討, 粉体工学会 2018年度秋期研究発表会 (2018年11月, 東京)