

(第15回) 2019年度・研究助成報告

研究題名	界面活性粒子を含んだ二相系粘弾性流体の 直接シミュレーション手法の開発
研究期間	2019年4月1日～2021年3月31日
研究機関・所属 研究者名	福岡大学・工学部 化学システム工学科 新戸 浩幸

1. 2019年度研究成果の概要

界面活性粒子を含んだ二相系粘弾性流体の直接シミュレーション手法の開発を試みた。液液二相流および固体粒子を表現するため、それぞれ Model H および Fluid Particle Dynamics (FPD)法を用いた。非ニュートン性を示す粘弾性流体を表現するため、Upper-convected Oldroyd-B モデルを用いた。開発された直接シミュレーション手法を用いて、界面活性粒子が界面に付着した粘弾性エマルション滴のシア流中における挙動などをシミュレーションした。

2. 助成期間内での研究成果の概要

1. はじめに

界面活性粒子は、液/液界面に吸着し、その界面張力を低下させ、エマルション滴を安定化する。組成比を変化させると、界面活性粒子は、逆相エマルション、二重連続構造、ネットワーク状凝集体などさまざまな構造の自己集合体を形成することが実験的に観察されている。このような界面活性粒子/液/液分散系は、複合材料、複合粒子、化粧品、食品、医薬品などの製造プロセスにおいて頻繁に見られ、この分散系の動力的安定性と内部構造が最終製品の機能と品質を決定するといっても過言ではない。このため、流れ場における界面活性粒子/液/液分散系の非平衡的な挙動を理解することが重要となる。

申請者らが、統計力学と流体力学が連結した新しい方法を開発・駆使して、界面活性粒子が界面に付着したエマルション滴のシア流中における挙動などをシミュレーションした結果、付着粒子の個数が同じでも、それらの初期位置がわずかに異なるだけで、エマルション滴の変形挙動が大きく異なることを見出した。従来の方法では、分散媒に対する固体粒子の濡れ性のモデル化が不完全であるため、界面活性性を有する粒子は取り扱えないという致命的な弱点があることを強調しておく。現在、このような界面活性粒子/液/液分散系の非平衡現象をより詳細に理解するために、申請者らの方法に基づく3次元系の大規模シミュレーションを遂行している。しかし、分散媒である二成分混合液体は、ニュートン流体(=粘性流体)に限定されている。

そこで本研究では、分散媒として非ニュートン流体の一種である二相系の粘弾性流体(非相溶性高分子ブレンドなど)および二相系の粘弾性・粘性流体が取り扱えるように、上記のシミュレーション手法を拡張する。

2. シミュレーション方法

2.1 液液二相流および固体粒子の拡散界面モデル

等密度 ρ_f で互いに混ざり合わない非圧縮性液液二相流を表現するため、Model H を用いた。各相は組成秩序変数 ψ によって区別される(相 I: ψ_I 、相 II: ψ_{II})。流体と固体粒子の運動の連成問題を扱うために、埋め込み境界法(immersed boundary method, IBM)を用い、流体および固体粒子の運動をオイラー座標 \mathbf{x} およびラグランジュ座標 \mathbf{X} でそれぞれ表現した。非圧縮性二相流体中に存在する N 個の球形固体粒子(半径 a_p)を考える。粒子 i ($i=1, 2, \dots, N$) の中心位置を \mathbf{X}_i とすれば、全粒子の濃度場は

$$\Phi(\mathbf{x}, t) \equiv \sum_{i=1}^N \Phi_i(\mathbf{x}, t) \quad (1)$$

$$\Phi_i(\mathbf{x}, t) = g(r_i), \quad r_i = |\mathbf{r}_i(t)|, \quad \mathbf{r}_i(t) = \mathbf{x} - \mathbf{X}_i(t) \quad (2)$$

と表される。各粒子は厚さ ξ_p (= 空間格子サイズ Δx の 1~2 倍程度)の拡散界面をもつ smoothed profile 関数によって表現される(Nakayama & Yamamoto, 2005) :

$$g(r_i) = \frac{h[(a_p + \xi_p/2) - r_i]}{h[(a_p + \xi_p/2) - r_i] + h[r_i - (a_p - \xi_p/2)]} \quad (3)$$

$$h(s) = \begin{cases} \exp[-(\Delta x)^2 / s^2], & s > 0 \\ 0, & s \leq 0 \end{cases} \quad (4)$$

$\Phi(\mathbf{x}, t)$ の値によって、流体($\Phi = 0$)と粒子($\Phi = 1$)の領域が区別される。その中間値($0 < \Phi < 1$)をもつ領域は、流体/粒子界面と見なされる。

粒子の濡れ性を表現するため、粒子内部の組成秩序変数 ψ が一定値 ψ_P ($-1 \leq \psi_P \leq 1$) となるような系の自由エネルギー

$$F[\psi, \Phi] = \frac{k_B T}{v_0} \int_{\mathbf{x} \in \Omega^{\text{all}}} f(\psi, \Phi) d\mathbf{x} \quad (5)$$

$$f(\psi, \Phi) = f_0(\psi) + \frac{K_f}{2} |\nabla \psi|^2 + \frac{K_p}{2} (\psi - \psi_P)^2 \Phi \quad (6)$$

$$f_0(\psi) = -\frac{A}{2} \psi^2 + \frac{B}{4} \psi^4 = (\psi - \psi_I)^2 (\psi - \psi_{II})^2 \quad (7)$$

$$\psi_I = -\sqrt{\frac{A}{B}}, \quad \psi_{II} = \sqrt{\frac{A}{B}} \quad (8)$$

を設定した。ここで、 K_p は粒子内部の組成秩序変数を設定値 ψ_P に束縛する強さを決める定数 (> 0) である。実際の各粒子内部の組成秩序変数は

$$\psi_{P,i}(t) \equiv \int d\mathbf{x} [\Phi_i(\mathbf{x}, t) \psi(\mathbf{x}, t)] \quad (9)$$

で定義される。

2.2 支配方程式

IBM の 1 つである流体粒子 (fluid particle dynamics, FPD; Tanaka & Araki, 2000) 法を用いた。粒子内部 ($\Phi = 1$) の人工流体の粘度 η_p を粒子外部 ($\Phi = 0$) の流体の粘度 η_f よりも十分に高く設定すること (例えば $\eta_p = 50\eta_f$) によって、擬似的に固体粒子が表現される。このような界面活性粒子/液/液混相流の支配方程式は

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (10)$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0, \quad \mathbf{J} = \psi \mathbf{v} - \Gamma_f (\mathbf{I} - \mathbf{nn}) \nabla \mu \quad (11)$$

$$\rho_f \left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{vv}) \right] = -\nabla p + \nabla \cdot \mathbf{T} - \phi \nabla \mu + \mathbf{f}_p \quad (12)$$

で与えられる。ここで、 Γ_f は易動度定数、 \mathbf{I} は単位テンソル、 p は圧力、 \mathbf{T} は応力テンソル、 \mathbf{f}_p は「粒子に働く外場と粒子間力が流動場に影響する力」をそれぞれ表す。粒子表面の法線ベクトル \mathbf{n} および化学ポテンシャル μ は、それぞれ

$$\mathbf{n} = \begin{cases} -\frac{\nabla \Phi}{|\nabla \Phi|}, & |\nabla \Phi| \neq 0 \\ \mathbf{0}, & |\nabla \Phi| = 0 \end{cases} \quad (13)$$

$$\mu = \frac{\delta F}{\delta \psi} = \frac{k_B T}{v_0} \left[f'_0(\psi) - K_f \nabla^2 \psi + K_p (\psi - \psi_P) \Phi \right] \quad (14)$$

で与えられる。

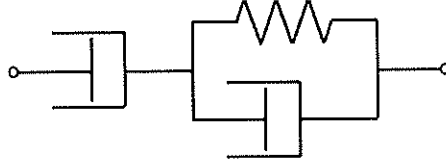


Fig. 1 Schematic illustration of a viscoelastic fluid represented by the Oldroyd-B model.

シア流に対して非ニュートン性を示すように開発された Upper-convected Oldroyd-B モデルを用いた(Fig. 1)。Oldroyd-B モデルにおいて、粘弾性応力 \mathbf{T} は粘性応力 $2\eta_{\beta,\text{slv}}\mathbf{D}$ と弾性応力 $\boldsymbol{\tau}$ の単純和で表わされ、相 $\beta(= \text{I, II})$ の粘度 η_{β} も溶媒の寄与 $\eta_{\beta,\text{slv}}$ と高分子の寄与 $\eta_{\beta,\text{ply}}$ の単純和で表わされる：

$$\mathbf{T} = 2\eta_{\beta,\text{slv}}\mathbf{D} + \boldsymbol{\tau}, \quad \mathbf{D} = \frac{1}{2}\{\nabla\mathbf{v} + (\nabla\mathbf{v})^{\text{T}}\} \quad (15)$$

$$\eta_{\beta} = \eta_{\beta,\text{slv}} + \eta_{\beta,\text{ply}} \quad (16)$$

$$\eta_{\beta,\text{slv}} = \alpha\eta_{\beta}, \quad \eta_{\beta,\text{ply}} = (1-\alpha)\eta_{\beta}, \quad \alpha \equiv \frac{\lambda_{\beta,2}}{\lambda_{\beta,1}} = \frac{\eta_{\beta,\text{slv}}}{\eta_{\beta,\text{t}}} \quad (17)$$

ここで、 $\lambda_{\beta,1}$ は相 β の緩和時間を、 $\lambda_{\beta,2}$ は遅延時間を表わす。 α は 0 から 1 の間の値をとり、 $\alpha = 1$ であれば完全な粘性流体であり、 $\alpha = 0$ に近づくほど弾性的な性質が増す。粘弾性応力 \mathbf{T} の時間発展方程式は

$$\boldsymbol{\tau} + \lambda_{\beta,1} \left[\frac{\partial\boldsymbol{\tau}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla)\boldsymbol{\tau} - (\nabla\mathbf{v})^{\text{T}} \cdot \boldsymbol{\tau} - \boldsymbol{\tau} \cdot (\nabla\mathbf{v}) \right] = 2\eta_{\beta,\text{ply}}\mathbf{D} \quad (18)$$

で与えられる。

FPD 法では、 $d(=2,3)$ 次元における粒子の重心と回転に関する運動方程式は

$$\frac{d\mathbf{X}_i}{dt} = \mathbf{V}_i = \frac{1}{v_{p,i}} \int d\mathbf{x} [\Phi_i(\mathbf{x},t)\mathbf{v}(\mathbf{x},t)] \quad (19)$$

$$\frac{d\boldsymbol{\Theta}_i}{dt} = \boldsymbol{\Omega}_i = \frac{\rho_p}{I_{p,i}} \int d\mathbf{x} [(\mathbf{x} - \mathbf{X}_i) \times \Phi_i(\mathbf{x},t)\{\mathbf{v}(\mathbf{x},t) - \mathbf{V}_i\}] \quad \text{for } d=2 \quad (20)$$

と表される。ここで、各粒子の体積 $v_{p,i}$ 、慣性モーメント $I_{p,i}$ 、および質量 $M_{p,i}$ は

$$v_{p,i} \equiv \int d\mathbf{x} [\Phi_i(\mathbf{x},t)] \approx v_p, \quad v_p = \frac{2d-2}{d} \pi a_p^d \quad (21)$$

$$I_{p,i} \equiv \rho_p \int d\mathbf{x} [\Phi_i(\mathbf{x},t)|\mathbf{x} - \mathbf{X}_i|^2] \approx I_p, \quad I_p = \frac{d-1}{3d-4} M_p a_p^2 \quad (22)$$

$$M_{P,i} \equiv \rho_P v_{P,i} \approx M_P, \quad M_P = \rho_P v_P \quad (23)$$

と表される。

3. 結果

$\Delta x = 1, A = B = K_P = 2, K_f = 0.5, \Gamma_f = 2, \rho_f = \rho_I = \rho_{II} = \rho_P = 1, \eta_f = \eta_I = \eta_{II} = 1, \eta_P = 50, a_P = 6, \zeta_P = 2, \psi_P = (\psi_I + \psi_{II})/2, \Delta t = 0.05$ 、と設定し、シミュレーションを行った。以下では、結果の一例を示す。

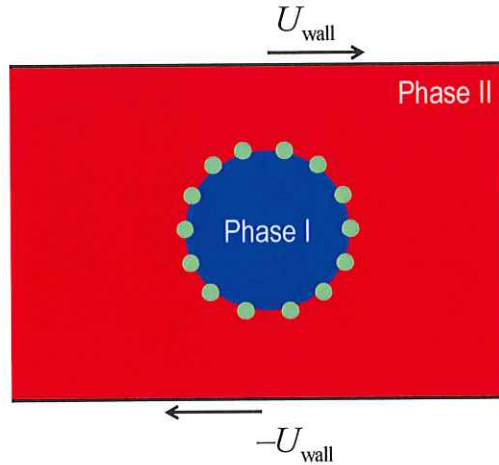


Fig. 2 Schematic illustration of a system containing a viscoelastic drop (phase I) covered with surface-active particles in a Newtonian fluid (phase II) under shear flow.

界面活性粒子を含む液/液混相流の 2 次元系のシミュレーションを行った(Fig. 2)。 $L_x \times L_y = 300 \times 200$ の計算領域の中心に 1 個の円形(半径 $a_{\text{drop}} = 50$)の液滴(相 I: $\psi_I = -1$)を置き、それ以外を粘性流体(相 II: $\psi_{II} = 1, \eta_{II} = \eta_{II,\text{slv}} = 1.0, \eta_{II,\text{ply}} = 0$)で満たした。比較のため、液滴として粘性流体($\eta_I = \eta_{I,\text{slv}} = 1.0, \eta_{I,\text{ply}} = 0$)または粘弾性流体($\eta_{I,\text{slv}} = 0.2, \eta_{I,\text{ply}} = 0.8$)を設定した。この液滴表面に、 $N = 0, 6, 14$ 個の界面活性粒子($\psi_P = 0$, 半径 $a_P = 6$)を等間隔に配置した。上下方向に速度 $\pm U_{\text{wall}}$ をもつ壁面を設置し、左右方向に周期境界条件を課した。時刻 $t = 0$ における壁面以外の流体領域の速度 \mathbf{v} をゼロ、弾性応力 $\boldsymbol{\tau}$ は全成分ゼロと設定した。無次元数として、液滴レイノルズ数 $\text{Re} = 5.0$ 、デボラ数 $\text{De} = 0.4$ 、キャピラリー数 $\text{Ca} = 0.1$ を設定した：

$$\text{Re} = \frac{\rho_{\text{bulk}} \dot{\gamma} a_{\text{drop}}^2}{\eta_{\text{bulk}}}, \quad \text{De} = \dot{\gamma} \lambda_{\text{drop},1}, \quad \text{Ca} = \frac{\rho_{\text{bulk}} \dot{\gamma} a_{\text{drop}}}{\sigma}, \quad \dot{\gamma} = \frac{2U_{\text{wall}}}{L_y} \quad (24)$$

ここで、 σ は液液二相間の界面張力を表す。

液滴(相 I: $\psi_I = -1$)の変形を定量的に評価するために、変形度 D を

$$D \equiv \frac{\sqrt{I_{x'x'}} - \sqrt{I_{y'y'}}}{\sqrt{I_{x'x'}} + \sqrt{I_{y'y'}}}, \quad I_{x'x'} \geq I_{y'y'} \quad (25)$$

のように定義した。ここで、 $I_{x'x'}$ および $I_{y'y'}$ は主慣性モーメントとよばれ、次の行列 \mathbf{I}_{drop} を対角化したときに得られる行列の対角成分である：

$$\mathbf{I}_{\text{drop}} = \begin{bmatrix} I_{xx} & I_{xy} \\ I_{xy} & I_{yy} \end{bmatrix} \quad (26)$$

$$\begin{cases} I_{xx} = \rho_1 \int d\mathbf{x} \left[\Phi_{\text{drop}}(\mathbf{x}, t) |x - X_{\text{drop}}(t)|^2 \right] \\ I_{yy} = \rho_1 \int d\mathbf{x} \left[\Phi_{\text{drop}}(\mathbf{x}, t) |y - Y_{\text{drop}}(t)|^2 \right] \\ I_{xy} = \rho_1 \int d\mathbf{x} \left[\Phi_{\text{drop}}(\mathbf{x}, t) \{x - X_{\text{drop}}(t)\} \{y - Y_{\text{drop}}(t)\} \right] \end{cases} \quad (27)$$

$$\Phi_{\text{drop}}(\mathbf{x}, t) = \frac{\psi_{\text{II}} - \psi(\mathbf{x}, t)}{\psi_{\text{II}} - \psi_{\text{I}}} [1 - \Phi(\mathbf{x}, t)] \quad (28)$$

$$\mathbf{X}_{\text{drop}}(t) = \frac{1}{v_{\text{drop}}} \int d\mathbf{x} [\mathbf{x} \cdot \Phi_{\text{drop}}(\mathbf{x}, t)], \quad v_{\text{drop}} = \int d\mathbf{x} [\Phi_{\text{drop}}(\mathbf{x}, t)] \approx \pi a_{\text{drop}}^2 \quad (29)$$

このように求められた液滴の変形度 D は0または1に近づくほど、液滴は円形または細長い楕円(棒状)にそれぞれ近い形状をとる。

Fig. 3 に、シミュレーションの結果を示す。

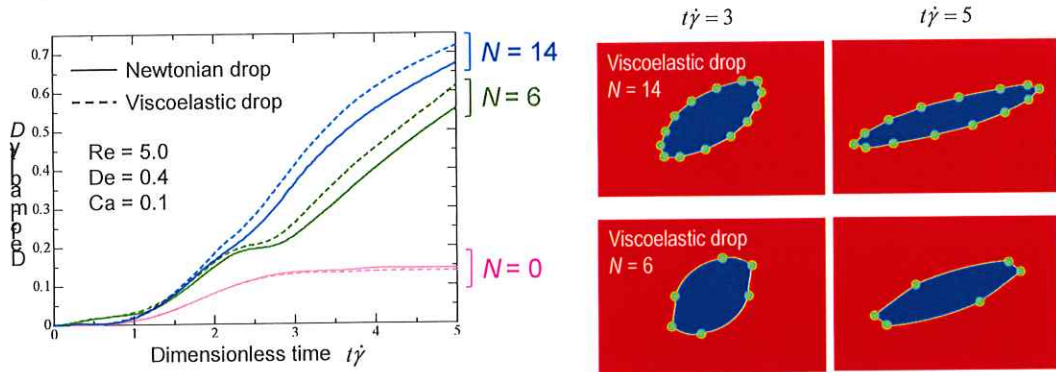


Fig. 3 Deformation of a viscoelastic drop (phase I) covered with surface-active particles in a Newtonian fluid (phase II) under shear flow.

界面活性粒子がない場合、粘性液滴と粘弾性液滴はほぼ同じ変形挙動を示し、無次元化時間 = 3 でほぼ一定の変形度を取り、定常状態に達した。界面活性粒子がある場合、その個数の増加にともなって変形度が大きくなり、シミュレーション時間内では定常状態に達することなく変形し続けた。これは、界面活性粒子が存在することにより、液滴の表面張力が低下し、変形が容易になったためではないかと考えられる。さらに、界面活性粒子がない場合とは異なり、粘弾性液滴の方が粘性液滴よりも大きい変形度を示した。この原因の考察については、本シミュレーション手法の妥当性の検証も含めて、現在進行中である。

4. おわりに

界面活性粒子を含んだ二相系粘弾性流体の直接シミュレーション手法の開発を試みた。シミュレーション手法の妥当性を検証するためには、基礎的な系の解析解およびベンチマークテスト結果との比較・検討が必要である。しかし、本研究で対象としている系が極めて複雑であるため、解析解の得られている系がほとんど存在しないこと、ベンチマークテスト結果もほとんど報告されていないことから、本シミュレーション手法の妥当性を検証することは困難であった。固/液/液混相流の直接シミュレーション手法は、二相流の表現方法、固体粒子の表現方法、およびそれらの支配方程式を解くためのアルゴリズムなどが選択され巧みに組み合わせられたものである。このため、ベストミックスと考えられる直接シミュレーション手法を1個だけでなく2個以上開発して、それらを慎重に比較・検討することが、今後の課題となる。

最後に、研究助成を頂きました粉体工学情報センターに感謝の意を表します。

学会発表

- [1] 新戸浩幸, 非球形ヤヌス粒子を含んだ混相流の直接シミュレーション手法の開発, 粉体工学会 2021 年度春期研究発表会, オンライン, 2021 年 6 月 2~3 日.

学術誌発表

- [2] Y. Mino, H. Shinto, Lattice Boltzmann method for simulation of wettable particles at a fluid-fluid interface under gravity, *Phys. Rev. E*, 101 (2020) 033304.