

令和元年6月7日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14852

研究課題名(和文) 特異なレオロジー特性を有する固液液三相分散系の内部構造形成挙動の解明

研究課題名(英文) Clarification of internal structure formation of solid-liquid-liquid dispersion having unique rheological properties

研究代表者

石神 徹 (Ishigami, Toru)

広島大学・工学研究科・准教授

研究者番号：70595850

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではキャピラリーサスペンションと呼ばれる固液液三相分散系が有する特異なレオロジー特性の機構解明および予測技術の確立について検討を行った。まず、キャピラリーサスペンションの形成に必要な流体体積分率ならびに降伏応力を予測する理論解析モデルを開発した。実験結果および既往の論文の結果と良好に一致することを確認し、その有用性を実証した。また、直接数値シミュレーションの手法を用いて、液架橋による粒子系構造の形成過程の可視化を行い、接触角や流体体積分率の影響について検討を行った。従来推測されていた粒子系構造形成と見かけ粘度の関係をシミュレーションで可視化するとともに、定量的にも明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は微粒子と水と油のような2種類の混和しない分散系が発言する特異的なレオロジー特性の機構解明を行った。定量的なレオロジー予測法を構築するとともに、計算機科学を用いることで、従来明らかにされていなかった構造形成過程の解明に初めて成功した。本研究の成果は、新しく、極めて簡単な粒子分散液のレオロジー特性制御法を提案するとともに、その定量的な予測に貢献するものである。新しいテクスチャーや流動性を有する食品や化粧品の開発や、この特異的なレオロジーを利用して、この分散系を前駆体にしたセラミックス作成手法などへの応用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we investigated the mechanism and prediction of rheological properties of particle-liquid-liquid three-phase dispersion, i.e. capillary suspension. We first developed a theoretical model to estimate the yield stress and critical volume fraction that indicates the minimum volume fraction required to form capillary suspension. This model qualitatively described the experimental data and reference data, indicating the usefulness. Furthermore, the particulate structure formation was observed by direct numerical simulation method. The effects of contact angle and volume fraction on the structure formation were examined. The relationship between the structure formation and apparent viscosity presumed in previous papers was successfully visualized and quantitatively clarified.

研究分野：化学工学

キーワード：キャピラリーサスペンション レオロジー 直接数値シミュレーション

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

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、化粧品、塗料など産業的に広く用いられている。これらの製品に要求される重要な物性のひとつとして、粘度などのレオロジー特性が挙げられる。例えば、食品では食感や喉越し、塗料や化粧品の場合では塗りやすさや液垂れなどが関係する。液体と固体からなる微粒子分散液のレオロジー特性については、古くから数多くの研究例が報告されている。一方、近年、微粒子分散液の連続相と混和しない液体を添加すると、劇的にレオロジー特性が変化することが報告されており、新たなレオロジー特性の制御技術として期待されている。このような固(粉体)液(水相)液(油相)三相からなるサスペンションのことをキャピラリーサスペンションと呼ぶ。図1にキャピラリーサスペンションの概念図を示す。濃厚なサスペンション中に第二流体と呼ばれる、連続相の流体と混和しない流体を微量添加すると毛管力により粒子間を架橋し、サスペンションをゲル状に固めることができる。これまでに申請者は種々の粒子や流体を用いてキャピラリーサスペンションの調製に成功しており、粒子表面の接触角、界面張力、組成などにより、レオロジー特性が劇的に変化することを既に明らかにしている。第二流体の添加量に対し、レオロジー特性が鋭敏に変化することに加え、連続相が水相でも油相でも調製できるため、製品設計の自由度が非常に高い。キャピラリーサスペンションのレオロジー特性の制御が可能になれば、消費者のニーズに応じた機能性流体を調製可能になり、食品や化粧品を始め様々な分野で大きなインパクトを与えると思われる。

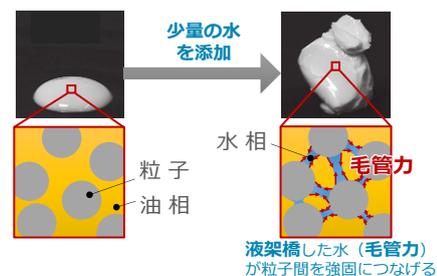


図1 キャピラリーサスペンションの概念図

図1にキャピラリーサスペンションの概念図を示す。濃厚なサスペンション中に第二流体と呼ばれる、連続相の流体と混和しない流体を微量添加すると毛管力により粒子間を架橋し、サスペンションをゲル状に固めることができる。これまでに申請者は種々の粒子や流体を用いてキャピラリーサスペンションの調製に成功しており、粒子表面の接触角、界面張力、組成などにより、レオロジー特性が劇的に変化することを既に明らかにしている。第二流体の添加量に対し、レオロジー特性が鋭敏に変化することに加え、連続相が水相でも油相でも調製できるため、製品設計の自由度が非常に高い。キャピラリーサスペンションのレオロジー特性の制御が可能になれば、消費者のニーズに応じた機能性流体を調製可能になり、食品や化粧品を始め様々な分野で大きなインパクトを与えると思われる。

### 2. 研究の目的

近年キャピラリーサスペンションに関する研究は盛んに報告されているものの、未だレオロジー特性に関する知見は十分ではない。まず、レオロジー特性を定量的に予測するための手法が未だ開発されていない。また、レオロジー特性には、粒子群の構造形成が直接寄与すると考えられるが、内部の微粒子や架橋流体を実験で観察することが難しい。申請者はこれまでにサスペンションやエマルション挙動を予測可能な種々の分散系の計算機シミュレーションモデルを独自に開発してきた。これらのシミュレーションでは、ひとつひとつの粒子や液滴挙動を捉えることができる。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を予測可能な理論解析モデルを構築した。その際、得られた実験結果と理論解析により、レオロジー特性の粒子径依存性について、考察を行った。次に、固(粒子)液(水相)液(油相)の三相から成る分散系に適用可能な計算機シミュレーション技術の構築を行った。

### 3. 研究の方法

#### 3.1. 理論解析

キャピラリーサスペンションの降伏応力の理論解析モデルを構築した。降伏応力は Rumpf の式に基づくと仮定した。1 接点に作用する粒子間相互作用として、Rabinovich らにより提案された液架橋力 (Y.I. Rabinovich et al., Langmuir (2005)) と van der Waals 力を考慮した。粒子間相互作用を算出するために必要な粒子間距離は、Kuwabara のセルモデル (S. Kuwabara, J. Phys. Soc. (1959)) により記述した。また、2 粒子間の液架橋体積、空間率、飽和度の関係式を解析的に導出し、上記の式と連立して、降伏応力を求めた。

第二流体添加量とキャピラリーサスペンションの構造形成の関係について考えると、第二流体体積分率が低い場合には、粒子間に形成される液架橋によるネットワークが全体的に形成されておらず、部分的にクラスタ構造が形成されていると思われる。すべての配位点で液架橋が形成されるためには、ある程度以上の第二流体の量が必要だと考えられる。そこで、すべての配位点において液架橋を形成するために必要な第二流体体積分率を臨界第二流体体積分率と定義し、この値を予測可能か検討を行った。上記で提案したモデルをベースとして、臨界時においては、Lian らにより提案された二粒子間の液架橋形成における臨界液架橋体積の関係式 (G. Lian et al., J. Colloid Interface Sci. (1993)) に基づくとした。

上記で開発したモデルの妥当性検証のため、実験を行った。シリカ粒子をオレイン酸に添加し、500 rpm、10 min で攪拌することで粒子体積分率 0.46 の一様なサスペンションを調製した。イオン交換水を所定量添加し、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の調製を試みた。粒子径は、0.3、1.0、1.5、2.5  $\mu\text{m}$  の4段階に変化させた。調製したサスペンションのレオロジー特性は、歪み制御型レオメーターにて測定した。得られたせん断応力とせん断速度の関係から、Casson plot により降伏応力を求めた。

#### 3.2. 数値解析

キャピラリーサスペンションの構造形成過程を解析するために、粒子-流体-自由界面運動を連成した直接数値シミュレーションモデルを構築した。流体運動は連続の式と Navier-Stokes 方程式を解き求めた。粒子運動は離散要素法 (DEM)、自由界面運動は Phase Field Model により計算した。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。直径 50  $\mu\text{m}$  の固体

粒子を 196 個、計算領域内にランダムに配置した。上下、左右面に周期境界条件、速度 0、一様圧力の初期条件を設定した。本研究では、接触角ならびにキャピラリーサスペンションにおける第二流体となる水相の体積分率を変化させて計算を行った。

#### 4. 研究成果

##### 4.1. 理論解析結果

図 2 に降伏応力に対する第二流体体積分率の影響を示す。いずれの粒子径においても降伏応力は第二流体体積分率とともに顕著に増加する。しかしながら、第二流体体積分率が約 0.02 を超えると、第二流体体積分率の依存性が変化し、降伏応力の傾きは小さくなる傾向を示した。一方、本研究で構築した理論解析モデルを用いて算出した飽和第二流体体積分率は 0.02 となり、この降伏応力挙動の転移点と良好な一致を示した。従って、第二流体体積分率が 0.02 より小さな領域では、第二流体体積分率の増加とともに液架橋の形成点が増えており、それより大きな領域では液架橋がすべての配位点で形成されているため、粒子間で形成される液架橋の体積が増大すると考えられた。また、これらの 2 種類の領域で、降伏応力の第二流体体積分率依存性は顕著に異なることがわかった。

図 3 に降伏応力の粒子径依存性を実験値と理論値を比較して示す。図より、本研究で開発したモデルにより計算された理論値は、実験値と 1 オーダー以内で一致しており、おおむね良好な予測精度を有していると考えられる。また、実験値、理論値とともに粒子径とともに減少する傾向を示した。この原因について、Rumpf の式に基づいて考察を行った。

Rumpf の式では、応力は単位面積当たりの粒子数、配位数、1 配位点当たりの粒子間相互作用力の積で表される。配位数は粒子径に依存しないので、単位面積当たりの粒子数と 1 配位点当たりの粒子間相互作用力の粒子径依存性を調べた (図 4)。その結果、単位面積当たりの粒子数は降伏応力と同様に粒子径とともに減少するのに対し、粒子間相互作用力は増加する傾向を示した。以上より、降伏応力が粒子径とともに低下するのは、粒子径が大きくなると、単位面積当たりの粒子数が少なくなり、相互作用する点が減少するためだと示唆された。

##### 4.2. 数値解析結果

図 5 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。

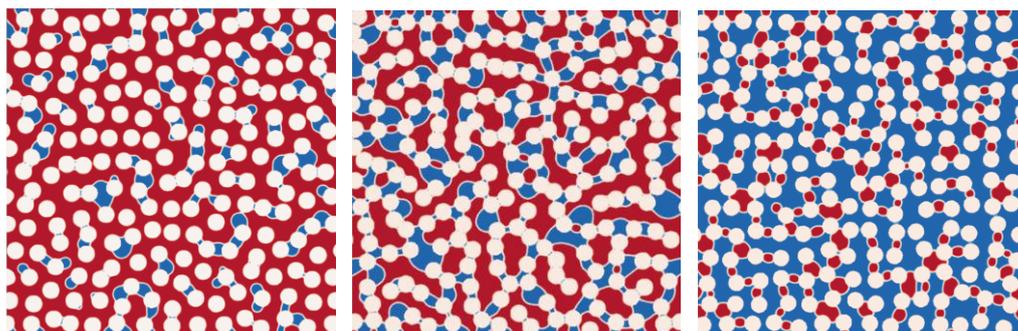


図 5 粒子系構造に対する水相体積分率の影響。左から水相体積分率 15, 25, 45 vol%

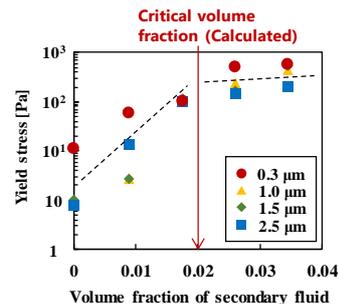


図 2 降伏応力に対する第二流体体積分率の影響

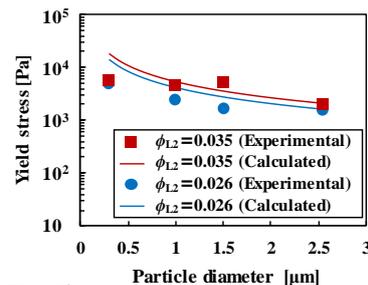


図 3 降伏応力に対する粒子径の影響

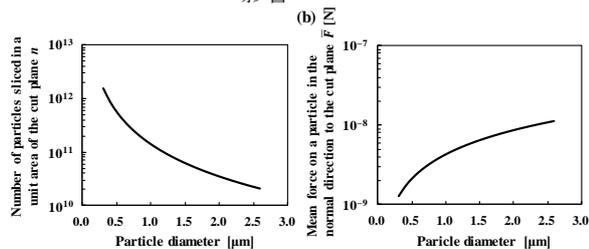


図 4 粒子径に対する (a) 単位面積当たりの粒子の個数、(b) 粒子径に対する粒子間相互作用力の影響

次に図6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。

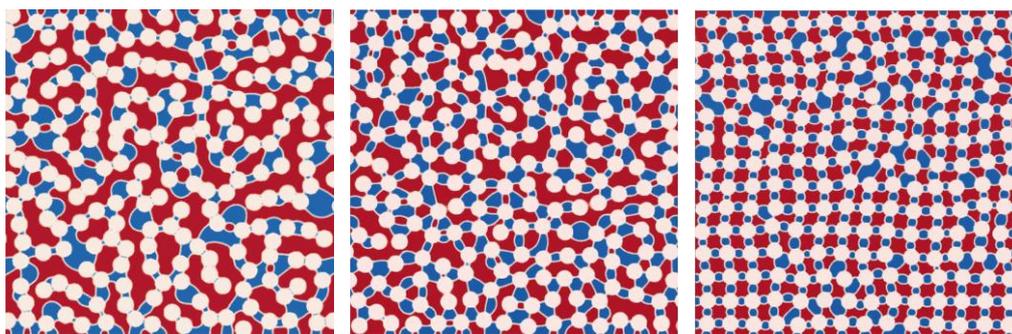


図6 粒子系構造に対する接触角の影響。左から接触角 45, 90, 135 deg

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。図7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ようと示唆された。

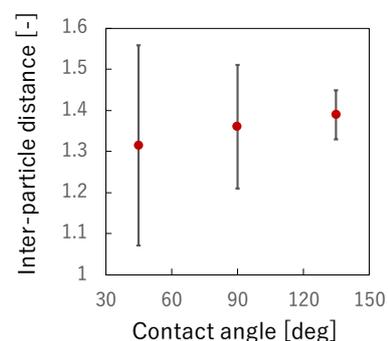


図7 平均粒子間距離に対する接触角の影響

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 0 件)

〔学会発表〕 (計 11 件)

- 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)

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/powder/index.html>

## 6. 研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

なし

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。