

令和 6 年 6 月 18 日現在

機関番号：15501

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2023

課題番号：20K15076

研究課題名（和文）流体の糸曳きとそれを用いた粒子沈降防止技術に関する研究

研究課題名（英文）Study on the spinnability of fluids and its application for prevention of particle sedimentation

研究代表者

貝出 絢 (Kaide, Aya)

山口大学・大学院創成科学研究科・准教授

研究者番号：50773074

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 1,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、分散系における粒子の沈降防止技術に関して、低分子オイル増粘・ゲル化剤：PMDA-Rを用いて検討したものである。液の流動性をレオロジー的に評価し、それらが示す曳糸応力のパターンを実験的に明らかにした。一般に、添加剤の濃度を高くすると、その種類にかかわらず類似した動的粘弾性を示すことが多くなるが、本研究では特に、低濃度における流動性に関するデータを加味することで、糸曳きのパターンに関する有用な知見が得られることがわかった。加えて、添加剤が液内部で形成する自己組織構造はその化合物の相溶性を反映したものであることも明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

化学工業において、粒子分散系を取り扱う場面は多く、それらが長期にわたり沈降せずに高い安定性を示すことは、ユーザーに対し、性状を担保するという側面だけでなく、例えばデバイス内でのトラブルを防ぐことにも寄与すると考えられる。本研究は油系であり、かつ高濃度の粒子分散系を対象として、長期安定性を維持するために必要な条件を探すと同時に、糸曳きに着目したものである。単に糸を曳くという現象を感覚的に整理するのではなく、それを評価できる装置を自作することで、糸曳きのパターンが複数あることを見出し、さらにどのような糸が発現すれば粒子の沈降を抑制することに寄与できるかを示そうとしたことに価値があると考えている。

研究成果の概要（英文）：This study investigated the use of a low-molecular-mass organogelator, pyromellitimides (PMDA-R, R is an alkyl group), in a technology to prevent particle settling in a dispersion system. The fluidity of the liquid was evaluated rheological, and the spinnability stress patterns exhibited by the liquid were experimentally clarified. In general, when the concentration of an additive is increased, it tends to exhibit similar dynamic viscoelasticity regardless of the type of additive. However, this study found that useful knowledge regarding the stringing patterns could be obtained by adding data on the fluidity at low concentrations in particular. In addition, it was revealed that the self-assembled structure formed by the additive within the liquid reflects the compatibility of the compound.

研究分野：化学工学

キーワード：糸曳き 粒子分散系 沈降防止 レオロジー 内部構造 オイルゲル化剤

1. 研究開始当初の背景

流体として、一般に扱いにくいとされる高粘性流体や、やや固体的にもふるまうような粘弾性を発現する流体は、しばしば糸を曳くことがある(図1)。この糸曳きも、その条件や程度によって、好ましいと思われたり、敬遠されたりする。例えば、食品では、糸曳きは嗜好の一部として評価されるが、化粧品ではその質感が気持ち悪いというように使用感にマイナスに影響を及ぼす。また、工業プロセスにおいて、紡糸では糸を曳く方が望ましいし、コーティング工程では糸曳きの発生は塗膜の不均一性を招く要因とされる。その他、封止剤や接着剤、潤滑剤など、糸を曳くものは色々あるが、使いやすさ、仕上がりの均一性や強度などにより、糸曳きが必要な場合とそうでない場合に分かれる。ここで、固体が分散している(分散系)液状食品を想像した場合、片栗粉などでとろみをつけると、液体中の固体は一時的に沈降しにくくなるが、長時間経つと最終的には沈むことが多い。これに対し、糸曳きの性質を持つ卵白を加えると、沈降が著しく抑制されることがある。報告者は、納豆やオクラについても同様の効果があることを確認している。また、本テーマを申請した頃、報告者が **A-STEP** のテーマとして取り組んでいた磁気粘性流体：**MR** 流体(鉍物油に磁性粒子を加えた磁気粘性流体)の調製において、糸を曳く安定化剤を使うと、粒子沈降が著しく抑えられる事例にしばしば出会うことがあった。このような体験から、報告者は流体が糸を曳く条件と分散系の沈降安定性には、何かしらの関係があり、さらに、糸曳きの有無で安定性の評価ができるのではないかと考えている。従来から、曳糸性(流体が糸を曳く性質)の発現に関しては、食品を対象とした研究が多く見られ、流体の粘度や粘弾性との関係が注目されてきた(文献検索でも **48** 件のヒットがある)。しかし、最終的にどのようなときに糸を曳くかについての結論は出ていない。



図1 糸曳きのようす

2. 研究の目的

第一の問は、流体がどのようなときに糸を曳くかについて、関連する物性を特定し、それらの関係を式で表記、または図によってマッピングすることができないか、ということである。第二の問は、糸を曳くことと沈降安定性の相関性を明確にし、沈降安定性の向上や評価手法に応用できないか、ということである。本研究は、上記二つの問を明らかにすることを目的とし、これまで報告者が行ってきたオイル増粘・ゲル化剤の研究をベースに、流体のカレオロジー特性(粘度、粘弾性、粘度の時間依存性(チキソトロピー性))の測定や新たに作製した曳糸性試験機による曳糸性の評価を行い、両者の関係を表記、もしくは図示する。また、実際に試料に粒子を添加して曳糸性と沈降安定性を測定し、その結果から両者の相関性を明らかにする。これらの知見をもとに、分散系の沈降安定性の向上や曳糸性に着目した安定性の評価手法に応用することを目的とする。

曳糸性は対象となる液水面に棒を接触させ、棒をゆっくり引き上げ、糸が切れるまでの長さ L で評価する。ただし、現状では広く認知された評価方法や装置があるわけではなく、曳糸性の測定データ自体も不足している。これまで、液の粘度や粘弾性(貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' 、緩和時間 τ)と L の相関を議論した研究がある一方、報告者は曳糸性が低い高粘度の液に、わずかに粘弾性を持たせたり、同様に曳糸性の低い粘弾性流体に、増粘剤を添加することで、曳糸性が顕著に増加することを実験的に確認している。すなわち、曳糸性は液体の個々の力学的特性ではなく、その割合、もしくは、複数の物性によるマッピングで整理できると考えている。本研究では、ピロメリット酸テトラアミド(**PMDA-R**)と呼ばれるオイル増粘・ゲル化剤(図2)を使用し、これを油類に添加して調製したサンプルを対象とする。**PMDA-R** は企業との共同研究で開発したもので(報告者が特許を出願している)、4つのアミド基や基本骨格を自在に変えて合成でき、分子構造と増粘・ゲル化機能を関係づけて議論できる物質であるとともに、糸を曳くサンプルも相当量含まれる。従来の研究と異なり、本研究は、曳糸性に注目した系統的な実験ができる物質を対象としていることに特徴がある。

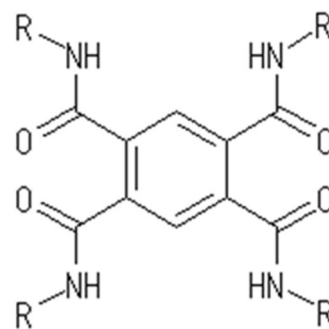


図2 **PMDA-R** の分子構造

3. 研究の方法 本研究の問いを解決するためのアプローチ(AP)を以下に示す。

AP-1. 曳糸性を示す液を系統的に調製し、それを用いた実験データを蓄積していく。**AP-2.** 曳糸性に関連する物理量を探す。**AP-3.** 曳糸性の大小を操作する技術へ発展させる。**AP-4.** 曳糸性の発現、および曳糸性が増すと沈降安定性が増すことに対するメカニズムを探る。**AP-5.** 曳糸性の評価方法と結果を指標で表す方法を提案し、その標準化を図る。このうち、本申請では **AP-1~4** を実施する。

調製した試料のレオロジー測定を中心とした液の力学的特性評価を行うとともに、糸が切れ

るまでの長さ L で表す曳糸性について、試験機を用いて測定し、十分な実験データを蓄積する。次に、これらのサンプルに粒子（鉄粉、酸化チタン等）を添加し、沈降特性を測定し、曳糸性と沈降安定性の相関を議論するために十分な実験データを蓄積する。ここで、市販されている引張試験機は、伸長ひずみゲージのレンジが大きく、液の糸曳きの際に加わる微小な力を測定することができない。よって、ひずみゲージの部分だけ高感度のゲージを取り付けた自作装置を組み上げる（図3）。

曳糸性の発現、および曳糸性が増すと沈降安定性が増すことに対するメカニズムを **PMDA-R** が油類中で形成する自己組織構造を観察することで解明する。このモルフォロジー解析は、走査型プローブ顕微鏡（SPM、装置は現有）および透過電子顕微鏡（TEM、日本電子㈱にて実施、図4はイソドデカン中の **PMDA-2C₈/oleyl** の構造を日本電子㈱にて観察したものである。ここで、**PMDA-2C₈/oleyl** は4つのアルキル基：**R**のうち、2つを2エチルヘキシル基、残りの2つを **oleyl** 基としたものである。）によって行う。報告者は沈降安定性が向上するメカニズムとして、1) 安定化剤の自己組織構造が粒子表面に吸着し（図5は安定化剤としてヒュームドシリカを添加したときのイメージ図と TEM 画像）、さらにネットワーク構造を形成することで、バルク全体の安定性を高める、2) 単に油類の増粘によって、沈降速度を著しく低下させる、などのモデルを提案しており[5,6]、本研究で得られる添加剤の構造と粒子の関係（サイズ、数、形状など）からメカニズムを推測することができると考えている。

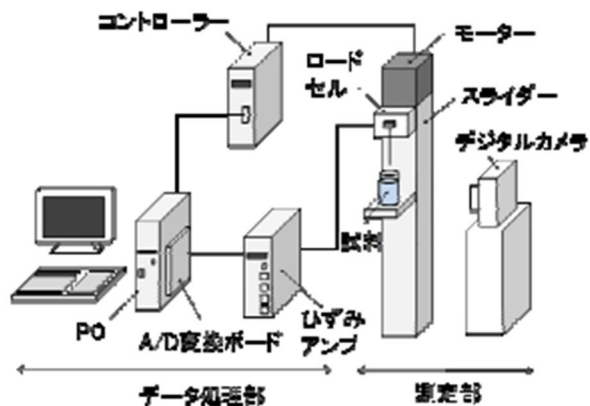


図3 曳糸性測定装置

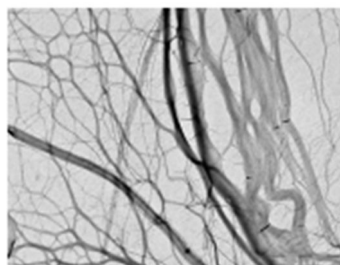


図4 TEM画像

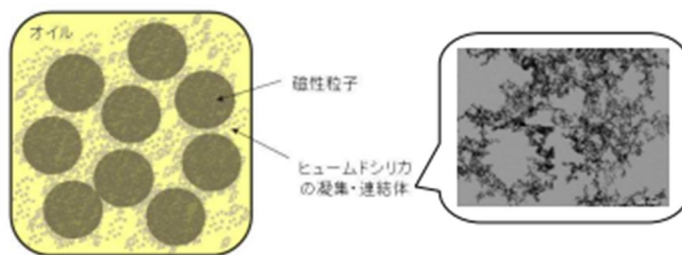


図5 ヒュームドシリカの存在形態のイメージ

4. 研究成果

オイル増粘・ゲル化剤は、油に溶解させることで、油の流動特性（レオロジー特性）を変えるものであるが、これらは、油の内部に繊維状の自己組織構造体を形成し、少なからず弾性を発現するため、調製できるものは、大まかに分類すると、弱い弾性、適度な弾性、強い弾性を有する流体、またはゲル（固体）の4種類になる。そこで、純粋に粘性成分（レオメータで G' のみ観察され、その挙動が ω に比例する）のみを示す試料として、グリセリン、水あめを使用した。グリセリンでも自作の曳糸性評価装置で試したが、その装置で糸を感知するには、粘度が低く、困難であったため、純粘性流体の代表例として、水あめを使用したデータを用いることとした。そのほかの流体の調製には、基油として、イソドデカン、ドデカン（パラフィン油）、イソノナン酸2エチルヘキシル、オクタン酸セチル、イソステアリン酸イソステアリル（エステル油）を使用した。

PMDA-R の側鎖のアルキル基：**R** の一方を **oleyl** 基または2エチルヘキシル基（**2C₈**基）とし、他方の炭素数を変えた試料に対して、動的粘弾性の結果をまとめたものを図6に示す（Anton Paar, MCR 302を使用）。図中の青色および赤色破線はそれぞれ高角速度領域における **PMDA-2C₈/oleyl** および **PMDA-2C₈/C₈** の G' の平坦部を示したものである。上段は左から、**PMDA-C₆/oleyl**、**PMDA-C₁₂/oleyl**、**PMDA-C₁₄/oleyl** であり、右に行くほど炭素数が増加している。いずれの試料も低角速度領域において、 G' と G'' がそれぞれ ω の2乗、1乗に比例しており、角速度の増加とともに両者は増加し、その位置関係が入れ替わり、 $G' > G''$ となったことから、粘弾性流体であることがわかる。 G' と G'' の交点における角速度の逆数とその試料の緩和時間を示しており、交点が左に行くほど緩和時間が長くなる、すなわち、より固体的になることを意味している。上段の結果を比較すると、炭素数が大きくなるほど、 G' と G'' 交点の位置が左に移動していることから、より固体的になっていることが指摘できる。

下段は左から、**PMDA-2C₈/C₈**、**PMDA-2C₈/C₁₂**、**PMDA-2C₈/oleyl** であり、右に行くほど炭素数が増加している。炭素数が増えるほど、低角速度領域において、 G' と G'' が接近し、また、 G' の値がやや小さくなっているものの、いずれの試料も、高角速度領域においては $G' > G''$ となっている。これより、この3つの試料はゲルから強い粘弾性流体の間に分類できるものである。よ

って、下段の結果を比較すると、炭素数が大きくなるほど、ゲルから強い粘弾性流体に移行しており、その強度もやや低下していることが指摘できる。

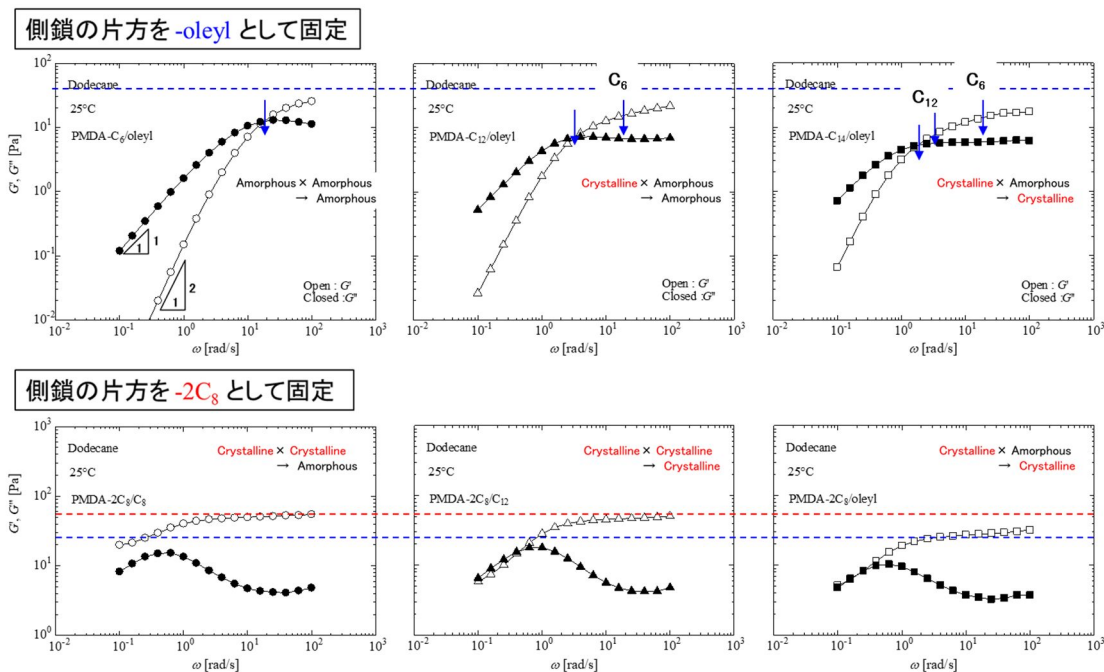


図 6 PMDA-R の R の一方を oleyl 基または 2C₈ 基とした場合の動的粘弾性

図 7 に同試料に対する糸曳きの結果を示す。PMDA-C₆/oleyl および PMDA-C₁₄/oleyl では、本試験で感知できる応力が発生しなかったため、データはない。PMDA-C₁₂/oleyl の場合、PMDA-2C₈/C₁₂ がと類似した外形を示した。これに対し、PMDA-2C₈/C₈ および PMDA-2C₈/oleyl が同様の外形を示した。図 6 より、PMDA-C₁₂/oleyl も PMDA-2C₈/C₁₂ も、ともに粘弾性流体ではあるが、G' と G'' の交点の位置も後者の方が左に位置しており、G' の値もやや大きい。これがおそらく、曳糸応力の大きさや曳糸長さの違いとして表れたものと考えられる。一方、PMDA-2C₈/C₈ および PMDA-2C₈/oleyl も図 7 においては類似した外形を示していたが、低角速度領域における G' と G'' の位置関係やその大きさ、また G' の大きさには差が見られることから、これらが曳糸応力の大きさに影響を及ぼしたものと考えられるのが妥当である。本図中には、曳糸応力の初期に見られる勾配を青線または赤線で追記しているが、その勾配の大きさと図 6 で観察された最終的に高角速度領域において示すと考えられる G' の平坦部の大きさが関連するものと考えられる。

ここで、本研究で用いたグリセリンの粘度はせん断速度によらず、36.2 Pa·s で一定のニュートン流体あり、動的粘弾性試験より、G' が ω の 1 乗に比例することを確認している。この試料の糸曳きの結果を図 8 に示す。引き上げ棒が液面から上昇すると、直ちに棒と同じサイズの円柱状の液が持ち上げられ、このとき、最大応力を示した。その後、棒がさらに上昇すると、棒と液面との間でダンベル状の糸を生成し、それが次第に細くなる様子が観察された。糸(ダンベル

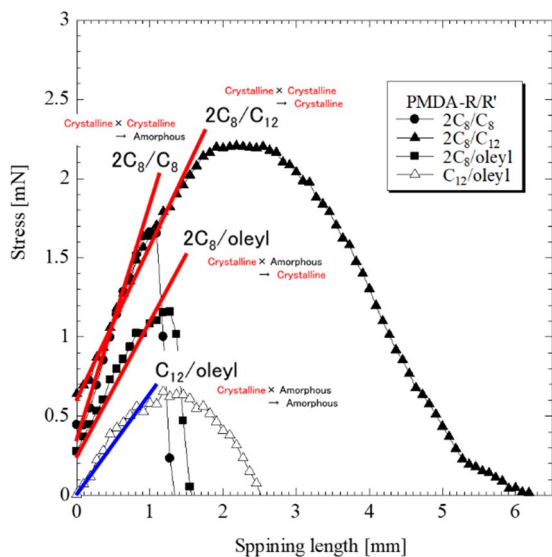


図 7 曳糸性試験の結果

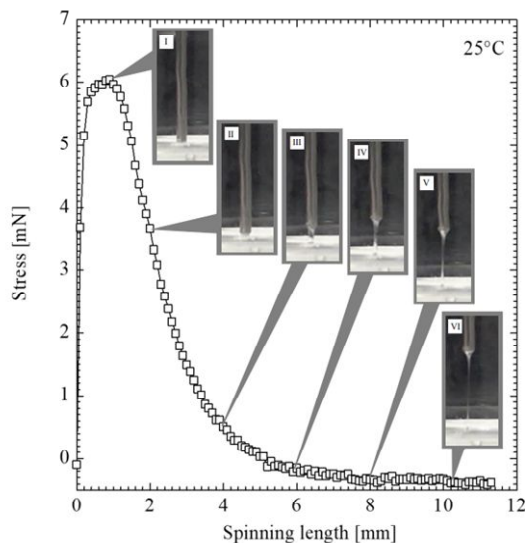


図 8 グリセリンの曳糸性

状)の中央部分で亀裂が入り、最終的には **12 mm** 程度で破断した。糸の発生過程までに最大応力を要するところは、**PMDA-R** とも共通していたものの、初期に見られる曳糸応力が大きく、その曳糸長も大きいことが指摘できる。

図7中の試料のTEM画像を図9に示す。画像の上部に **Amorphous**(非晶質)または **Crystalline**(結晶性)とあるのは、示差走査熱量測定(DSC)によって、各試料の結晶性を判断した結果を示したものである。図の下にあるものは、例えば左端の **PMDA-2C₈/C₈** であれば、その2つのアルキル基の起源である2つのホモ型化合物 **PMDA-2C₈**、**PMDA-C₈** がともに結晶性であることを示している。図中の黒い部分が **PMDA-R** が形成する自己組織構造であり、左側2つは層状に見えるのに対し、右側2つはネットワーク構造のように見える。このうち、明瞭な糸が観察された試料は左から2番目と右端であり、糸の発現の程度と自己組織構造との間には、現時点では関連がないことがわかった。TEM画像はあくまで、**PMDA-R** のアルキル基が油内といたかに親和した状態か否かを判断するものであって、その性質とその構造が示す動的な性質とは結びつくものではないと考えられる。

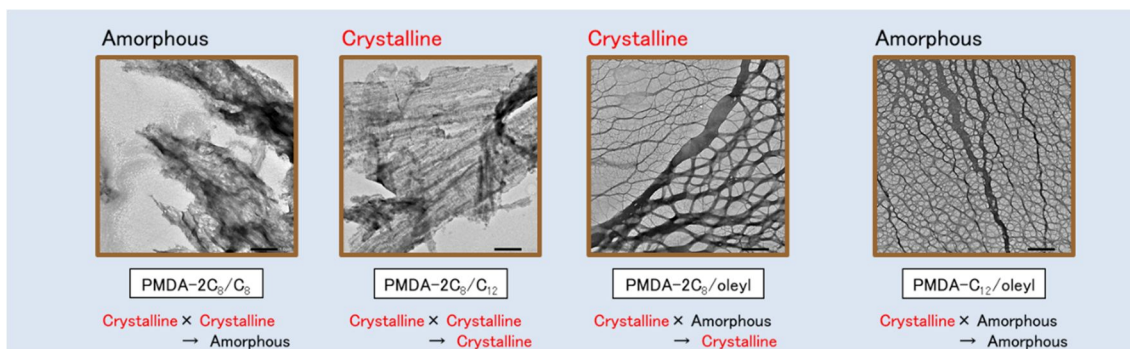


図9 TEM画像

以上の結果をもとに、試料の動的粘弾性の程度、すなわち、粘性流体、粘弾性流体、ゲルの状態に合わせて、それらがどのような曳糸応力のパターンを示すかを図10にまとめた。純粘性流体は、測定初期に比較的大きな曳糸応力(最大曳糸応力)が観察され、顕著な(10mm以上の)曳糸長が観察される。このような試料に対し、粘弾性流体では、曳糸応力のピークは右側に移動する。強い弾性が発現するほど、右に移動するものと考えられ、弾性の発現によって、このような形状もたらされる。さらに、粘弾性流体であっても G' や G'' の位置関係や交点の位置の違い(低濃度で顕著)が糸のもろさに表れる。そして、ゲルになると、瞬時に崩落が起こる(すぐ切れる)。PMDA-R など(他の添加剤でもよい)の添加剤の濃度を高くすると、いずれの場合においても類似した動的粘弾性を示すことが多くなり、曳糸性試験をするまで、曳糸応力のパターン(波形)を予測するのは困難である。ただし、低濃度を添加したときに、どのような流動特性を示したか(粘性が優位、粘弾性流体、弾性が優位など)の情報を加味すると、本図に示したパターンがある程度予測できるようになると考えており、本研究では、粒子の沈降抑制には、IV型が有効であると判断した。

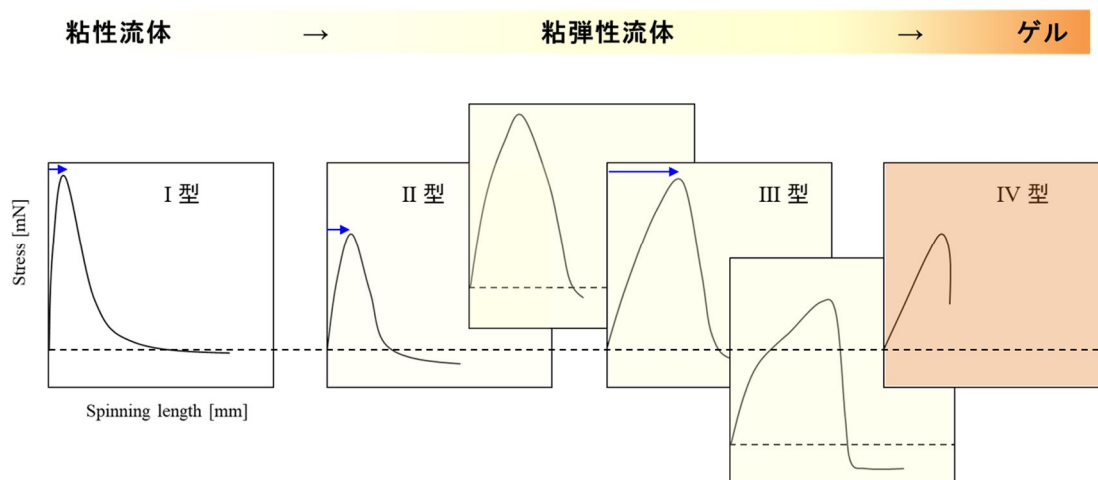


図10 曳糸応力のパターンの整理

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 佐伯 隆、貝出 絢	4. 巻 22
2. 論文標題 疎水性流体を増粘・ゲル化させる添加剤の開発	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 オレオサイエンス	6. 最初と最後の頁 563-568
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Aya KAIDE, Takashi SAEKI	4. 巻 49
2. 論文標題 Synthesis of Organogelators: Pyromellitimides (PMDA-R) and Their Rheological Properties during Commercial Scale-Up	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nihon Reoroji Gakkaishi	6. 最初と最後の頁 319-328
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1678/rheology.49.319	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Aya Kaide, Takashi Saeki
2. 発表標題 Study on spinning behavior of organogelator: PMDA-R
3. 学会等名 4th International Symposium on Multiscale Multiphase Process Engineering（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 貝出 絢, 石田 智彦, 佐伯 隆
2. 発表標題 オイル増粘・ゲル化剤:PMDA-Rの糸曳き挙動
3. 学会等名 化学工学会 第87年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 貝出 絢、佐伯 隆、石田 智彦
2. 発表標題 低分子オイル増粘・ゲル化剤：PMDA-Rのレオロジー特性に及ぼす側鎖とその配合割合の影響
3. 学会等名 第68回レオロジー討論会、日本レオロジー学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 貝出 絢、佐伯 隆、石田 智彦
2. 発表標題 オイル増粘・ゲル化剤:PMDA-R/R'のレオロジー特性に及ぼす側鎖の影響
3. 学会等名 化学工学第86年会、化学工学会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関