



微粒子凝集体分散分布を考慮したチキソトロピーモデルに関する研究

長谷川, 絵美

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2009-03-25

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲4594

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1004594>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



氏 名	長谷川 絵美
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学 位 記 番 号	博い第 4594 号
学位授与の 要 件	学位規則第 5 条第 1 項該当
学位授与の 日 付	平成 21 年 3 月 25 日

【 学位論文題目 】

微粒子凝集体分散分布を考慮したチキソトロピーモデルに関する研究

審 査 委 員

主 査	教 授	薄井	洋基
	教 授	西野	孝
	教 授	大村	直人
	准教授	鈴木	洋

機能微粒子を媒体中に高濃度で分散し、複合化することで、材料単体では達成できない機能を付加できることから、近年、微粒子分散技術は、多様な特性を必要とする工業材料開発において、重要な要素技術となっている。サスペンション中の微粒子は凝集状態で存在することが多く、微粒子を高濃度で均一に分散させることは容易ではない。また、ミルや押出し機などの分散装置を用いて分散媒に剪断を加えることで、微粒子を分散させる操作は広く行われているが、必要な剪断強さは経験的に決められているのが現状である。

本研究では、微粒子の分散プロセスにおける粒子分散制御に関する基礎研究として、薄井のチキソトロピーモデルを基に、非定常の微粒子凝集体の分散挙動を予測するモデルを開発することを研究目的とした。さらに、ニュートン流体に単分散球形粒子を分散させた系について、クラスターサイズの分布、およびレオロジー特性に関する実験検討を行い、得られた評価結果とモデル解析結果を対比することで、モデルの妥当性を検証することも研究目的とした。

第1章においては、本研究の背景、技術開発の現状を述べると共に、本研究の目的を述べた。

第2章においては、微粒子分散挙動を調査するために実施した、本研究の実験方法について述べた。溶融状態にあるエチレンメチルメタクリレート共重合体(EMMA)と、球形及び単峰性粒子としてシリカ粒子を実験試料として用い、モデル解析との対比を目的として行う、粒子分散実験における予備剪断条件、剪断試験方法、および試料の観察、評価方法について述べた。

第3章では、微粒子凝集体分散分布を考慮したチキソトロピーモデルに関する研究として、薄井の剪断破壊項を有する時間依存性チキソトロピーモデルを基に、微粒子凝集体の分布特性を予測する以下のようなモデルを提案し、剪断流れ場における微粒子分散挙動の解析を検討した。

$$\begin{aligned} \frac{dn_k}{dt} = & \frac{1}{2} \alpha_b \sum_{i=1}^{i=j-1} \frac{2k_b T}{3\eta_0} \left(r_i + r_j \right) \left(\frac{1}{r_i} + \frac{1}{r_j} \right) n_i n_j - \alpha_b \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2k_b T}{3\eta_0} \left(r_i + r_j \right) \left(\frac{1}{r_i} + \frac{1}{r_j} \right) n_i n_k \\ & + \frac{1}{2} \alpha_s \sum_{i=1}^{i=j-1} \frac{4\dot{\gamma}}{3} \left(r_i + r_j \right)^3 n_i n_j - \alpha_s \sum_{i=1}^{\infty} \frac{4\dot{\gamma}}{3} \left(r_i + r_j \right)^3 n_i n_k \\ & - \frac{3\pi \cdot \dot{\gamma}^2 \cdot \eta \cdot d_0^3}{4 F_0 N_b} \left(\frac{k}{k-1} - 1 \right) n_k + \frac{3\pi \cdot \dot{\gamma}^2 \cdot \eta \cdot d_0^3}{2 F_0 N_b} \left(\frac{2k}{2k-1} - 1 \right) n_{2k} \\ & + \frac{3\pi \cdot \dot{\gamma}^2 \cdot \eta \cdot d_0^3}{4 F_0 N_b} \left(\frac{2k-1}{2k-2} - 1 \right) n_{2k-1} + \frac{3\pi \cdot \dot{\gamma}^2 \cdot \eta \cdot d_0^3}{4 F_0 N_b} \left(\frac{2k+1}{2k} - 1 \right) n_{2k+1} \end{aligned}$$

ここで n_k は k 個の微粒子からなるクラスターの濃度であり、以下 r_i : クラスター半径[m]、 α_b : ブラウン凝集速度定数($=0.58$)[-]、 α_s : 剪断凝集速度定数($=0.6$)[-]、

k_b : ボルツマン定数($=1.38 \times 10^{-23}$)[J/K]、 T : 絶対温度[K]、 N_0 : 最小粒子径粒子(一次粒子)数[1/m³]、 ϕ : 固体体積分率[-]、 ε : クラスター内ポイド率[-]、 d_0 : 最小粒子(一次粒子)の粒子径[m]、 F_0 : 微粒子の吸着エネルギー[J]、 N_b : 破壊時に切断されるチェーン数[-]、 η : スラリー粘度[Pa·s]、 η_0 : 溶媒の粘度[Pa·s]、 $\dot{\gamma}$: セン断速度[s⁻¹]である。

本研究で提案したモデルは、 k 個の微粒子が凝集したクラスター濃度 n_k に対するブラウン凝集、剪断凝集および剪断破壊を考慮したモデルであり、最小粒子間に働く結合エネルギーが既知の場合、1組以上のスラリーの見かけ粘度と剪断速度のデータと、スラリーの初期の凝集数分布データから、凝集数分布変化を経時的に把握することができる。

第4章では、第2章に示したシリカ粒子-EMMA 混合物を用いた分散挙動に関する実験結果について考察を行なった。即ち、混合物組成および剪断試験条件が粒子凝集体の分散挙動に及ぼす影響について検討した。この結果から、剪断速度と粒子の体積分率によって決まる定常分散状態以上には分散されないことが明らかになった。また、定常分散状態に至るまでは、剪断印加時間が長く、加えた剪断速度が大きいほど分散が進むことが確認され、その凝集状態は剪断試験時の剪断速度と剪断時間の積である歪みにより相関できた。また、剪断速度を一定(1s⁻¹)としたとき、粒子体積分率の影響を確認し、剪断印加時間が長いほど分散が進行し、粒子体積分率が低いほど完全分散粒子が増加することがわかった。

第5章では、第3章で提案した、微粒子凝集分布特性予測モデルにより、シリカ粒子-EMMA 混合物における粒子凝集体の分散挙動について解析した。本解析においては、クラスター内一次粒子数、スラリー粘度の非定常解析、定常状態における平均凝集粒子数とスラリー粘度について、粒子体積分率および剪断試験条件が及ぼす影響を考察した。また、本モデルを使用するにあたって、第4章で得られた定常状態の定常状態のスラリーの見かけ粘度と剪断速度のデータから、最小粒子数間の結合エネルギーを評価し、凝集粒子数が小さくなる領域では、結合エネルギーが高く算出されることが確認された。さらに、本モデルを用いた分散挙動解析結果と、第4章に示した実験評価結果との対比を行い、本モデルによる解析で、剪断を印加したときにみられる、微粒子凝集体の破壊とスラリー粘度の低下挙動を表現できることを確認した。また、粒子固体体積分率 $\phi=0.1$ 、 0.15 の混合物において、 1.0s^{-1} 付近の剪断条件の解析結果は妥当であると判断された。しかしながら、剪断速度 1.0s^{-1} 以上の、凝集粒子数が小さくなる領域で、分散が実験結果よりも進行していることが確認され、小さいクラスターの破壊過程について解析方法の改良が必要であることを明らかにした。

第6章では、5章で述べた解析結果と実験評価結果の乖離点を改善することを検討した。改良方法として、最小粒子間の結合エネルギーに注目し、クラスター内一次粒子数の関数として扱う解析方法を提案し、第4章で得られた、高分子中の微粒子分散挙動の実験的評価結果、および第5章で得られた解析評価結果と対比することで、解析方法の改良について、妥当性を確認した。

氏名	長谷川 絵美		
論文 題目	微粒子凝集体分散分布を考慮したチキソトロピーモデルに関する研究		
審査 委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	教 授	薄井 洋基
	副 査	教 授	※ 西野 孝
	副 査	教 授	大村 直人
	副 査	准教授	鈴木 洋
	副 査		
要 旨			
概要 機能微粒子を媒体中に高濃度で分散し、複合化することで、材料単体では達成できない機能を付加できることから、近年、微粒子分散技術は、多様な特性を必要とする工業材料開発において、重要な要素技術となっている。サスペンション中の微粒子は凝集状態で存在することが多く、微粒子を高濃度で均一に分散させることは容易ではない。また、ミルや押出し機などの分散装置を用いて分散媒に剪断を加えることで、微粒子を分散させる操作は広く行われているが、必要な剪断強さは経験的に決められているのが現状である。 本研究では、微粒子の分散プロセスにおける粒子分散制御に関する基礎研究として、薄井のチキソトロピーモデルを基に、非定常の微粒子凝集体の分散挙動を予測するモデルを開発することを研究目的とした。さらに、ニュートン流体に単分散球形粒子を分散させた系について、クラスターサイズの分布、およびレオロジー特性に関する実験検討を行い、得られた評価結果とモデル解析結果を対比することで、モデルの妥当性を検証することも研究目的とした。 第1章においては、本研究の背景、技術開発の現状を述べると共に、本研究の目的を述べた。 第2章においては、微粒子分散挙動を調査するために実施した、本研究の実験方法について述べた。溶融状態にあるエチレンメチルメタクリレート共重合体(EMMA)と、球形で単峰性粒子径分布を持つシリカ粒子を実験試料として用い、モデル解析との対比を目的として行うこととした。粒子分散実験における予備剪断条件、剪断試験方法、および試料の観察、評価方法について述べた。 第3章では、微粒子凝集体分散分布を考慮したチキソトロピーモデルに関する研究として、薄井の剪断破壊項を有する時間依存性チキソトロピーモデルを基に、微粒子凝集体の分布特性を予測するモデルを提案し、剪断流れ場における微粒子分散挙動の解析手法を検討した。本研究で提案したモデルは、k 個の微粒子が凝集したクラスター濃度 n_k に対して、ブラウン凝集・剪断凝集および剪断破壊を考慮したモデルである。本モデルにより、最小粒子間に働く結合エネルギーが既知の場合、1 組以上のスラリーの見かけ粘度と剪断速度のデータと、スラリーの初期の凝集数分布データから、凝集数分布変化を経時的に把握することができる。 第4章では、第2章に示したシリカ粒子-EMMA 混合物を用いた分散挙動に関する実験結果について考察を行なった。即ち、混合物組成および剪断試験条件が粒子凝集体の分散挙動に及ぼす影響について検討した。この結果から、剪断速度と粒子の体積分率によって決まる定常分散状態以上には分散されないことが明らかになった。また、定常分散状態に至るまでは、剪断印加時間が長く、加えた剪断速度が大きいほど分散が進むことが確認され、その凝集状態は剪断試験時の剪断速度と剪断時間の積である歪みにより相関できた。また、剪断速度を一定 ($=1 \text{ s}^{-1}$) とした時、粒子体積分率の影響を確認し、剪断印加時間が長いほど分散が進行し、粒子体積分率が低いほど完全分散粒子が増加することがわかった。 第5章では、第3章で提案した、微粒子凝集分布特性予測モデルにより、シリカ粒子-EMMA 混合物における粒子凝集体の分散挙動について解析した。本解析においては、クラスター内一次粒子数、スラリー粘度の非定常解析、定常状態における平均凝集粒子数とスラリー粘度について、粒子体積分率および剪断試験条件が及ぼす影響を考察した。また、本モデルを使用するにあたって、第4章で得ら			

氏名	長谷川 絵美
----	--------

れた定常状態におけるスラリーの見かけ粘度と剪断速度のデータから、最小粒子間の結合エネルギーを評価し、凝集粒子数が小さい領域では、結合エネルギーが高く算出されることが確認された。さらに、本モデルを用いた分散挙動解析結果と、第4章に示した実験評価結果との対比を行い、本モデルによる解析で、剪断を印加したときにみられる、微粒子凝集体の破壊とスラリー粘度の低下挙動を表現できることを確認した。また、粒子固体体積分率 $\phi=0.1$ 、 0.15 の混合物において、 1.0s^{-1} 付近の剪断条件の解析結果は妥当であると判断された。しかしながら、剪断速度 1.0s^{-1} 以上の、凝集粒子数が小さくなる領域で、分散が実験結果よりも進行していることが確認され、小さいクラスターの破壊過程について解析方法の改良が必要であることを明らかにした。

第6章では、5章で述べた解析結果と実験評価結果の乖離点を改善することを検討した。改良方法として、最小粒子間の結合エネルギーに注目し、クラスター内一次粒子数の関数として扱う解析方法を提案し、第4章で得られた、高分子分散媒中の微粒子分散挙動の実験的評価結果、および第5章で得られた解析評価結果と対比することで、解析方法の改良について、妥当性を確認した。

第7章においては本研究の結論と今後の展望を述べた。

本研究においては上述のように、微粒子の分散プロセスにおける粒子分散制御に関する基礎研究として、非定常の微粒子凝集体の分散挙動を予測するチキソトロピーモデルを提案し、実測値との比較によりモデルの有効性、今後の検討の方向性を明らかにした。この研究成果は工学上、工業上重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。よって、学位申請者の 長谷川 絵美 は、博士（工学）の学位を得る資格があると認める。