



# 非一様せん断場におかれたサスペンション内の微粒子凝集・分散挙動に関する研究

増田, 興司

---

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2013-09-25

(Date of Publication)

2014-09-25

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第5934号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1005934>

※ 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。



## 論文内容の要旨

氏 名 \_\_\_\_\_ 増田 興司 \_\_\_\_\_

専 攻 \_\_\_\_\_ 工学研究科 \_\_\_\_\_

論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

### 非一様せん断場におかれたサスペンション内の 微粒子凝集・分散挙動に関する研究

指導教員 \_\_\_\_\_ 鈴木 洋 \_\_\_\_\_

ポリマーコンポジットやナノコンポジットなどの複合材料が注目を集めて久しいが、このような複合材料では溶融ポリマー内に無機微粒子を分散させることで、導電性・寸法安定性などの機能が付与されている。この種の複合材料を製造する際には、材料中の粒子の含有量・粒子の分散状態などが製品の品質、性能に大きく影響を及ぼす事がよく知られている。しかしながら、微細化された粒子は比表面積が上昇し反応活性があがることによって、他粒子と容易に凝集して凝集体を形成してしまう。こういった凝集体が製品中に存在すると、製品性能に影響を与えるだけでなく、微粒子が偏在する事による製品の歩留まりの悪化などの点でも大きな課題となっている。こういった凝集体の生成をふせぐ、あるいは生成された凝集体を破壊するために、一般的には溶融高分子と分散粒子を混練し微粒子分散スラリーにせん断が印加される。しかし、装置の運転条件や混練翼と微粒子凝集体の分散挙動との関係は明確ではなく、過去の経験に頼っている部分も多く見られる。以上のことより、せん断場における凝集体の詳細な分散挙動を明らかにすることは工学的に非常に重要であると考えられる。

高濃度サスペンションにおけるせん断と微粒子の凝集挙動との関係としては、薄井(薄井, 1999)によって一定せん断速度場におけるクラスターサイズを予測する研究がなされた。この研究では、一定せん断速度場においてはクラスターサイズの平均値はある一定の値に収束するとの仮定のもとに、ブラウン凝集項、せん断凝集項およびせん断破壊項をバランスさせることで微粒子の凝集速度式を導いた。このモデルは、その後実験による検証およびモデルの修正がくわえられ(Usui *et al.*, 2001, Mustafa *et al.*, 2004)、様々な系に適用可能であることが示された。薄井のモデルはその後Hasegawaら(Hasegawa *et al.*, 2009)によって改良され、クラスターサイズに分布を持つような凝集体の特性を予測できるようになった。しかしながら、これらのモデルは一様せん断場での分散特性を検討した物であり、系内でのせん断速度が局所的に変化するような分散系について論じた物ではない。しかしながら、複合材料の製造において広く用いられているミルや押し出し混練機等の様々な分散装置は複雑な流動場を持ち、系内の流体の流速やせん断速度は局所的に大きく変化する。このことから実際の製造工程における微粒子の凝集・破壊挙動を予測するためにはせん断速度が局所的に変化するような流動場での流れ解析と凝集挙動解析を同時に行う必要があると考えられる。そこで本研究では、これまで行われてきたせん断場での微粒子凝集モデルを非一様せん断流動場に適用することで実際の製造工程でみられるようなせん断流動場での凝集体の生成・破壊機構をモデル化することを試みた。

第1章では、本研究の背景や製造プロセスでの現状を述べるとともに、本研究の目的を記述した。

第2章では、本研究で扱った非一様せん断流動場での凝集体の生成・破壊モデルを記述するとともに、流れ場への適用方法についてもあわせて述べた。ナビエ・ストークスの

(氏名： 増田興司 NO. 2 )

式を用いて流体計算を行い、得られた局所的な流体変形挙動から微粒子凝集体が受ける力を算出することで微粒子の分散・凝集挙動を計算した。また、得られた微粒子の凝集特性から局所的な粘度を算出し流体計算に適用することで、微粒子が流体に与える影響を流動場に組み込んだ。このように流体の計算と分散・凝集挙動の計算を交互に行うことで、流れ場と局所凝集挙動を連立させた計算を行った。

第3章では、第2章で開発した数理モデルの検証をおこなった。検証手法としては、バックワードステップ流れを対象とした数値計算と、マイクロ流路を用いた流動実験を行いそれぞれの結果を比較検討することでおこなった。その結果、流動実験の結果と数値計算の結果は類似した流動特性および凝集・分散特性が得られた。また、再付着点近傍においては実験結果と数値計算結果に関して、マイクロ流路の三次元的な流動に起因すると考えられる差異が確認されるなど、いくつかの課題点も確認した。

第4章では二次元の平行平板間流れを対象とした数値計算をおこない、流動条件やスラリー条件によって凝集特性がどのように変化するか検討を行った。計算条件としては、溶媒粘度、固体体積分率、レイノルズ数などの流動条件を変動させることによる影響の検討を行った。その結果、高せん断が印加される壁面近傍では凝集体が破壊され、凝集体の大きさが小さくなって行く様子が確認された。さらに、溶媒粘度やレイノルズ数や固体体積分率などが高い場合には、壁面近傍の凝集体は全て破壊されて完全分散状態に達していることが確認された。このことから壁面近傍では、平均凝集粒子数は壁面せん断応力による影響が支配的であることがわかった。また、流路中央部では、凝集体は初期条件から大きく破壊されること無く、その大きさを維持していた。このことは、放物線上の速度分布を示す平行平板流れでは、流路中央部においてはせん断速度が小さくなることに起因する。また、断面方向の平均凝集粒子数分布は平均流速と良好な相関をしめす事がわかった。バルク速度は容易に計測できるので、実プロセスにおける分散・凝集特性の予測の際には予測パラメータとしてはバルク速度を用いるのが適切であると考えられることが示された。

3・4章でおこなった数値解析では定常状態に達した時の微粒子の分散・凝集挙動を予測するものであったが、第5章では非定常過程における微粒子凝集体の破壊挙動に関する数値計算をおこなった。流れ場としては、同軸回転円筒の内部円筒が回転するスタートアップ挙動の解析を行ない、凝集体の破壊特性の経時変化の考察を行った。その結果、凝集体の破壊は内部円筒近傍から順に進んでいくことが確認され、円筒の内側と外側では異なる破壊挙動を示すことが確認された。また凝集体の破壊挙動の時間変化は、印加されたせん断の履歴によって整理できることが明らかになり、製造プロセスの設計に対して有用な知見を与えるツールとなりうる可能性をしめた。

氏名	増田興司		
論文題目	非一様せん断場におかれたサスペンション内の微粒子凝集・分散挙動に関する研究		
審査委員	区分	職名	氏名
	主査	教授	鈴木 洋
	副査	教授	大村 直人
	副査	教授	富山 明男
	副査	准教授	菰田 悦之

印

要旨

近年高分子樹脂中に微粒子を混入することで、樹脂を多機能化する試みがなされている。ポリマーコンポジットと呼ばれるこの新素材では、微粒子の凝集・分散の制御が重要である。また近年のミクロンオーダーの印刷技術の開発には、ナノ微粒子のペースト内での分散・凝集特性の把握が必須である。これらの微粒子分散プロセスは、ある流動場においてなされるが、その流動場特性に分散・凝集状態で定まる流動性(粘度)が影響するため、複雑である。例えばせん断速度が大きい場では、粒子凝集体は破壊され、粘度が低下する。一方でせん断速度が小さい場では、せん断凝集が生じ、凝集体が成長し、粘度が増加する。ポリマーコンポジットの生成に用いられている2軸押し出し混練機内では、せん断場が局所に非定常に変化する複雑な流れ場であり、このような流動場における微粒子分散・凝集状態を予測するモデルがこれまで検討されていない。

本研究では非一様せん断場における非定常な微粒子分散挙動を、局所位置の凝集体分布を含めて予測するモデルを確立している。モデルは実験値によって検証され、いくつかの非一様せん断場に適用されてその有効性を示すとともに、これまで実験的にも詳細が知られていなかった定量的な微粒子分散凝集挙動の予測を行っている。

第1章では、本研究の背景やポリマーコンポジット作成時の問題点について指摘している。ポリマーコンポジット作成において用いられる2軸押し出し混練機内では、せん断場が局所に異なり、また非定常に変化するため、従来用いられていた一様せん断場を仮定したモデルでは、混練機内の微粒子凝集・分散挙動を把握できないこと、DEMなどの微粒子を直接取り扱う計算では計算負荷が大きく、実用的ではないことを指摘し、本モデルの必要性を示している。

第2章では、非一様せん断場におけるモデル構築のコンセプトおよびモデルを提示している。モデルにおいては、流れ場の計算で得られた局所のせん断場から微粒子凝集・分散挙動の計算方法を示し、これにより局所の粘度を予測する方法を提案している。これを再度流れ場の計算に反映させ、微粒子凝集状態を流れ場に正確に反映させる新規の2Way法を提示している。

第3章では、第2章で開発された計算モデルを用い、急拡大ステップ流れに適応した結果を示している。同時にマイクロ流路に同様の流れ場を作成し、動画画像から局所の微粒子凝集・分散特性を、PIV(Particle Image Velocimetry)の手法によって、局所の速度場を測定し、比較している。その結果から、本計算方法で得られた結果がほぼ実験結果と対応しており、十分な妥当性を有することを明らかにしている。

氏名 増田 興司

第4章では、2次元平行平板間の非一様せん断場に本モデルを適応し、分散媒粘度、固体体積分率、レイノルズ数を変化させた場合の、微粒子凝集・分散挙動について数值的に検討している。その結果、壁面近傍では凝集体の破壊がなされ、流路中央では凝集体が破壊されない傾向が生ずるが、具体的な分散媒粘度、固体体積分率およびレイノルズ数によって、定量的にどの場所で局所的に凝集体の破壊がなされるかを明らかにしている。また、凝集体の破壊を生じさせる第一義的なパラメータは壁面せん断応力であることを示すとともに、実プロセスへの応用を考慮し、バルク速度でおおよそその破壊挙動を知る方法を提示している。

第5章では、本モデルを非定常挙動に適応させて検討している。対象としているのは同軸回転円筒内のせん断場であり、急始動させた内筒の動きに伴って発達していく流動場の特性について検討している。特に、その流れ場の非定常な微粒子凝集・破壊挙動を支配する因子が、粒子間エネルギーの関数である特性時間であることを示し、またさらに局所の時間変化の相違がひずみ履歴によることを示している。

本研究においては上述のように、非一様場における微粒子凝集・分散挙動を局所的に非定常に把握可能となり、計算負荷が非常に少ないモデルが初めて提示された。このモデルを用いることで、複雑な流動場である2軸押し出し混練機などの微粒子凝集・分散を取り扱う装置内あるいは塗布乾燥時の微粒子挙動を凝集体のサイズ分布を含めて予測することが可能となり、極めて有用なツールとして今後の微粒子を流動場で取り扱う産業界に大いに寄与するものである。したがって、本研究は工学上のみならず、工業上においても、有意義な業績であると判断される。よって学位申請者の増田興司は、博士（工学）の学位を得る資格があると認める。