

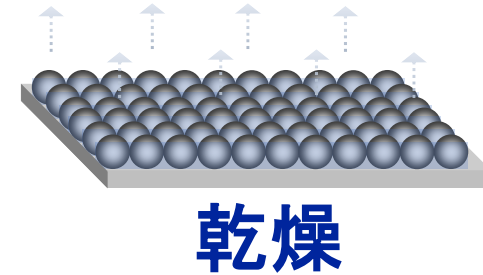
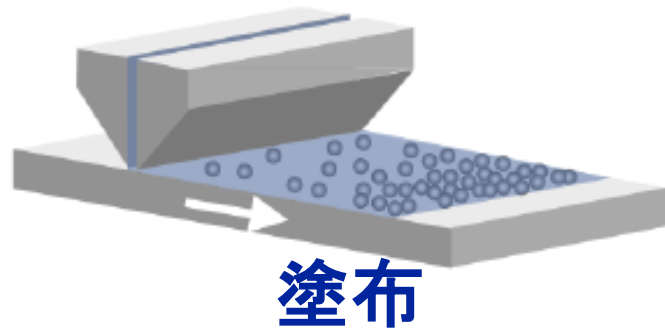
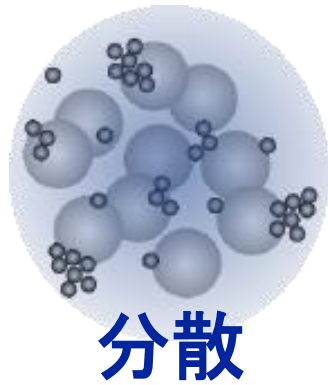
凝集形態を表現する粒子間接触相互作用

○ 辰巳 怜¹, 小池 修¹, 吉江 建一¹, 辻 佳子²

¹(一社)プロダクト・イノベーション協会

²東京大学 環境安全研究センター/大学院工学系研究科

コロイド系を用いたものづくり

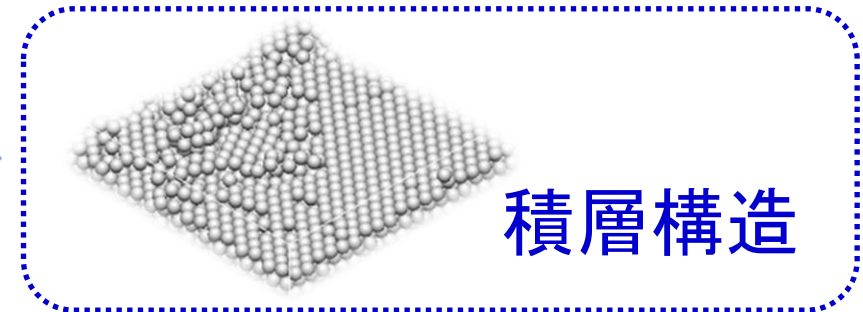
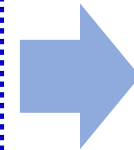
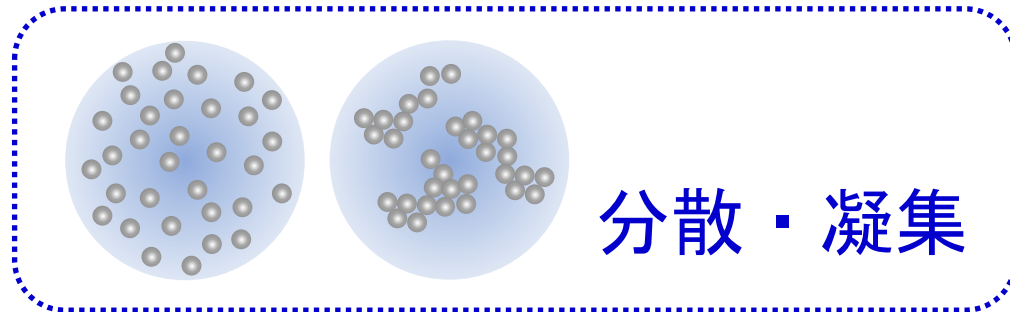


コロイド系

機能材料

食品 化粧品 塗料

電池電極 セラミックス

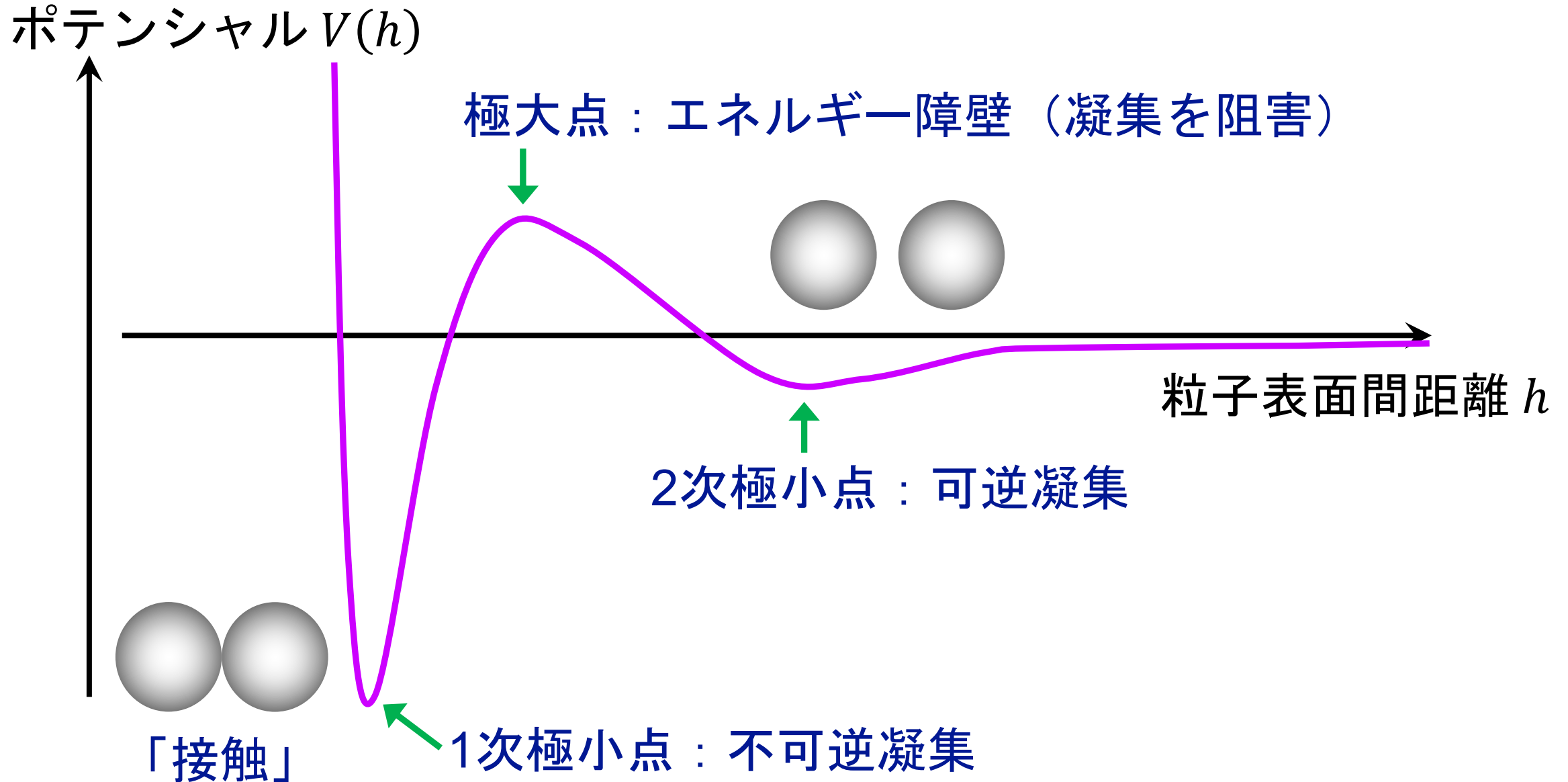


レオロジー特性

熱/電気伝導性, 透水性,
光学特性, 強度, ...

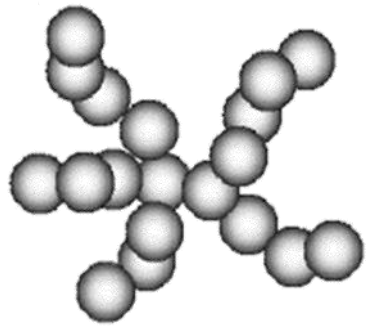
製品利用には凝集形態の制御が鍵となる

粒子間相互作用と凝集

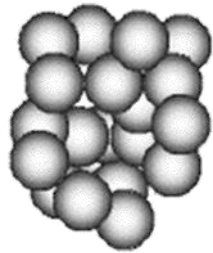


目的

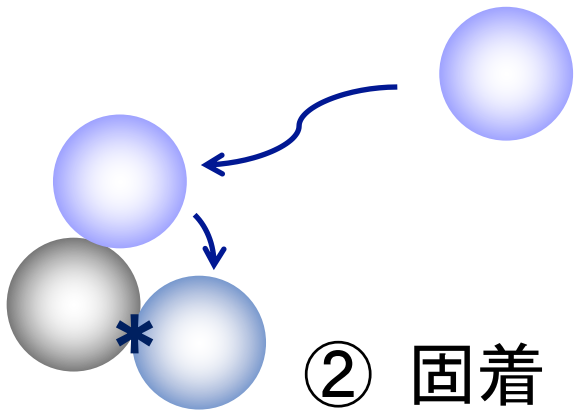
凝集形態を表現する粒子間相互作用の検討



拡散律速凝集
DLA



反応律速凝集
RLA

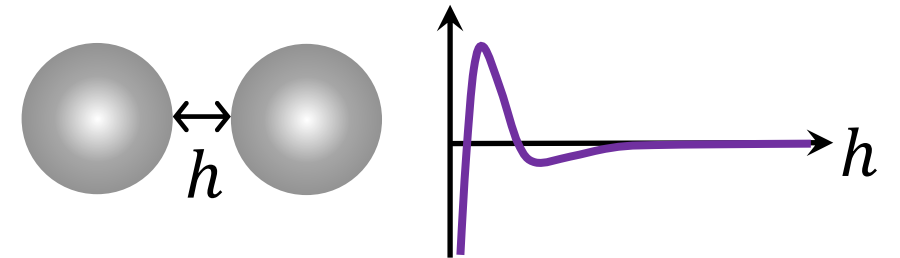


① 拡散

② 固着（反応）

① 拡散：粒子同士の衝突

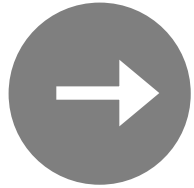
Brown運動，粒子間ポテンシャル



② 固着：接触点の固定化

- ・ 数値モデル化
 - ・ 接触相互作用
 - ・ 粒子間相対運動の拘束
- ・ 凝集形態/速度への影響の評価

粒子の運動方程式



並進

$$m_i \dot{\boldsymbol{v}}_i =$$

$$-\zeta_i \boldsymbol{v}_i +$$

$$\boldsymbol{F}_i^R +$$

$$\boldsymbol{F}_i^{\text{cnt}} +$$

$$\boldsymbol{F}_i^{\text{DLVO}}$$



回転

$$I_i \dot{\boldsymbol{\omega}}_i =$$

$$-\zeta_i \boldsymbol{\omega}_i +$$

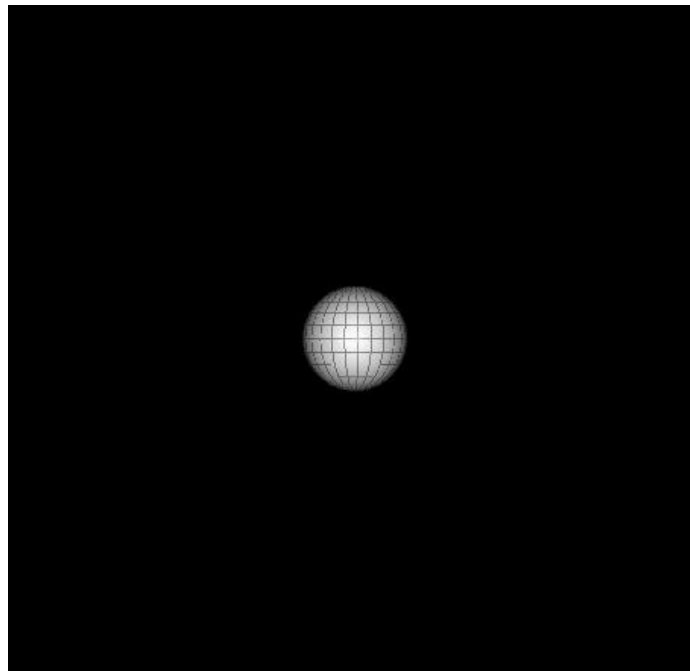
$$\boldsymbol{N}_i^R +$$

$$\boldsymbol{N}_i^{\text{cnt}}$$

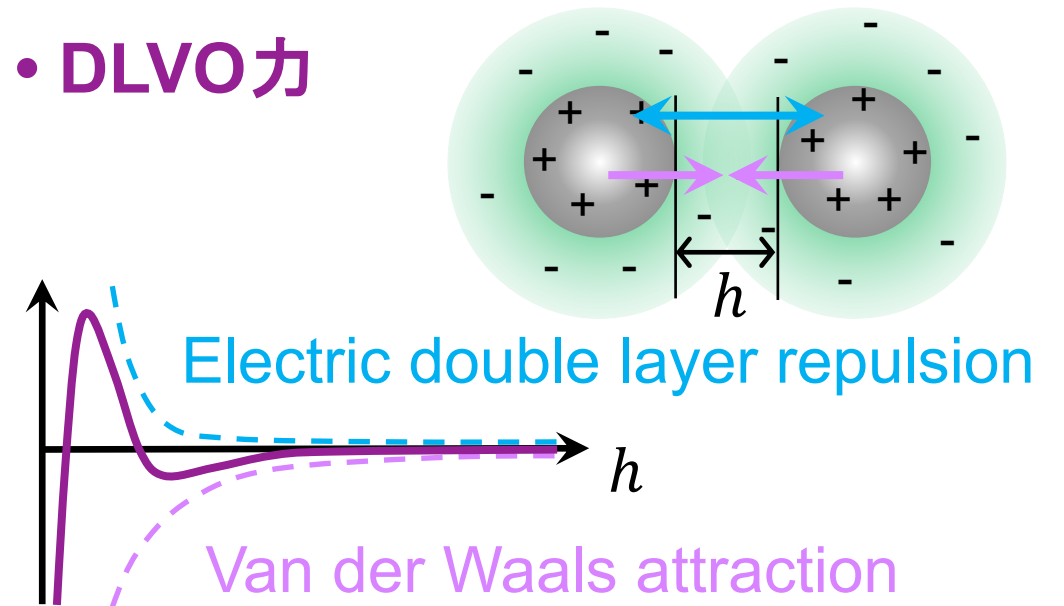
• 流体力/トルク

粘性抵抗 + 熱揺動

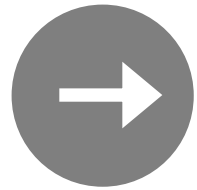
→ Brown運動
(Langevin方程式)



• DLVO力



粒子の運動方程式



並進

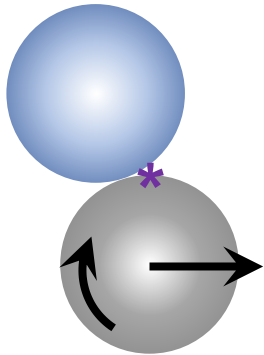
$$m_i \dot{\boldsymbol{v}}_i = -\zeta_i \boldsymbol{v}_i + \boldsymbol{F}_i^R + \boldsymbol{F}_i^{\text{cnt}} + \boldsymbol{F}_i^{\text{DLVO}}$$



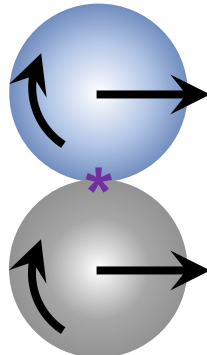
回転

$$I_i \dot{\boldsymbol{\omega}}_i = -\xi_i \boldsymbol{\omega}_i + \boldsymbol{N}_i^R + \boldsymbol{N}_i^{\text{cnt}}$$

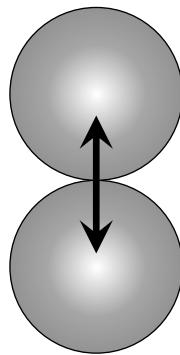
- 接触力/トルク：接触点まわりの変位/変角に対する復元作用



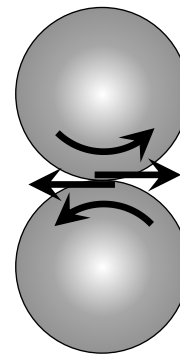
滑り
Slip



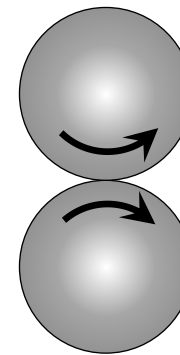
固着
Stick



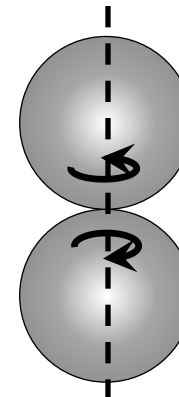
伸長/圧縮



剪断



曲げ



捩り

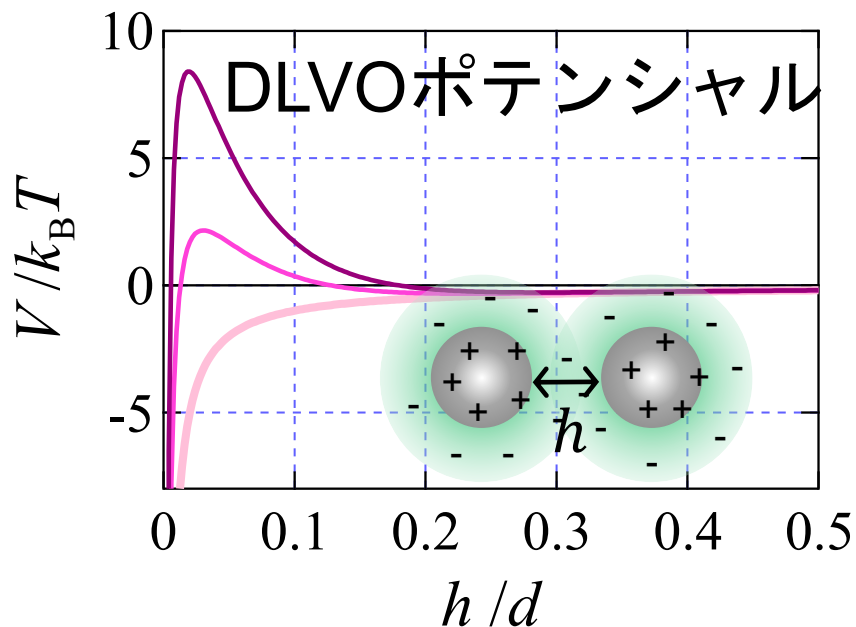
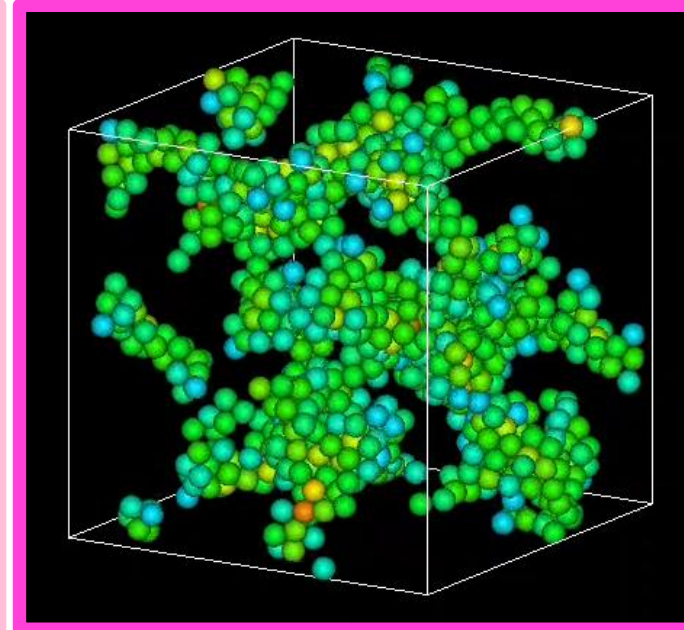
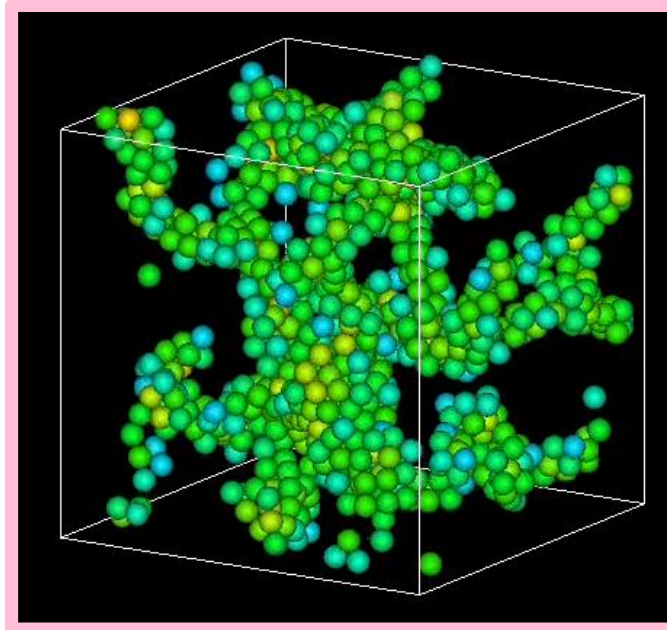
相対運動の拘束

粒子

- ・ 直径 $d = 100$ nm
- ・ 濃度 10 vol%
- ・ Hamaker定数 1×10^{-20} J
- ・ ゼータ電位 0, -14, -20 mV

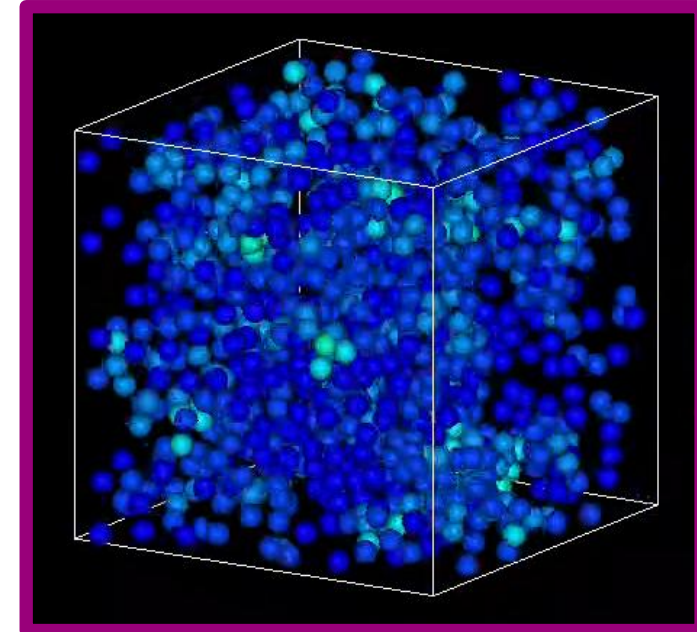
媒質：水

- ・ イオン濃度 3.8 mM



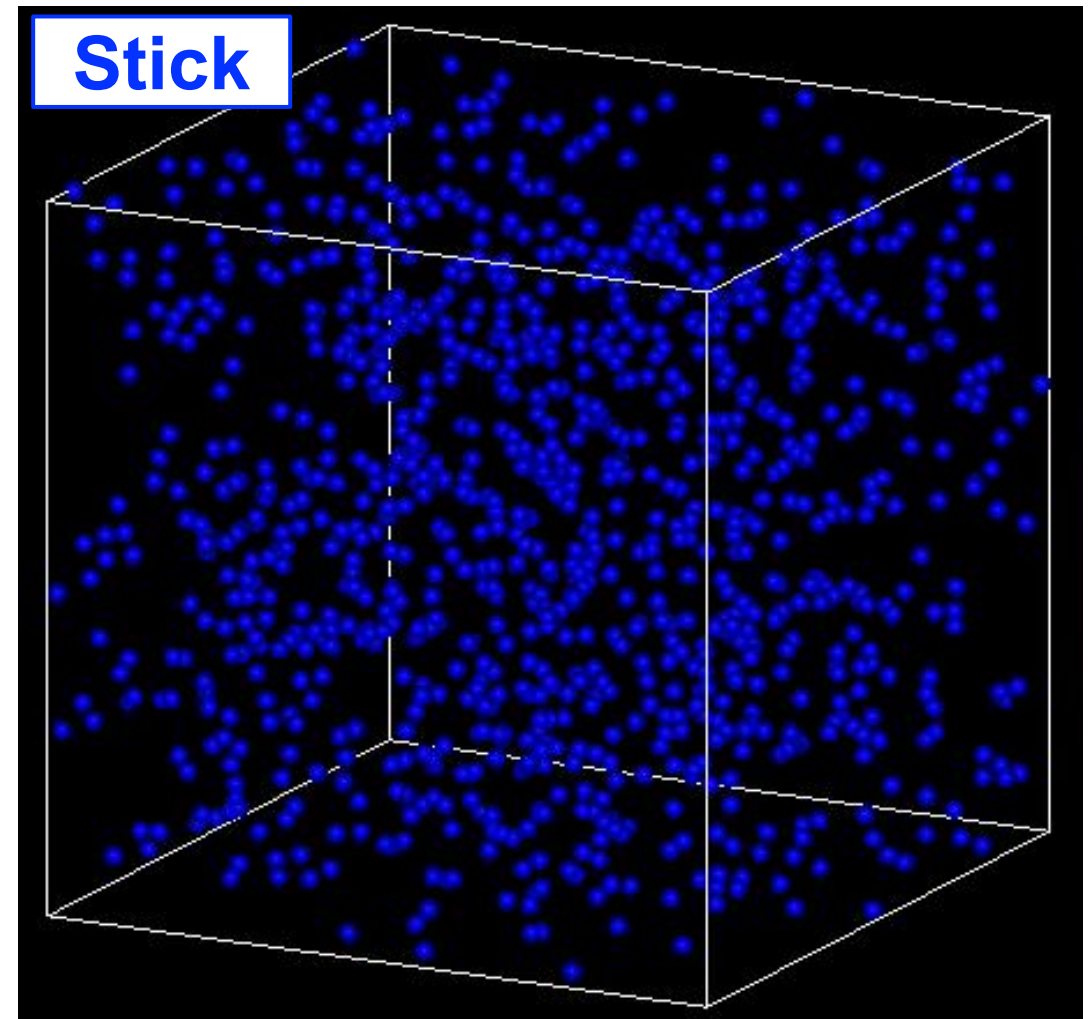
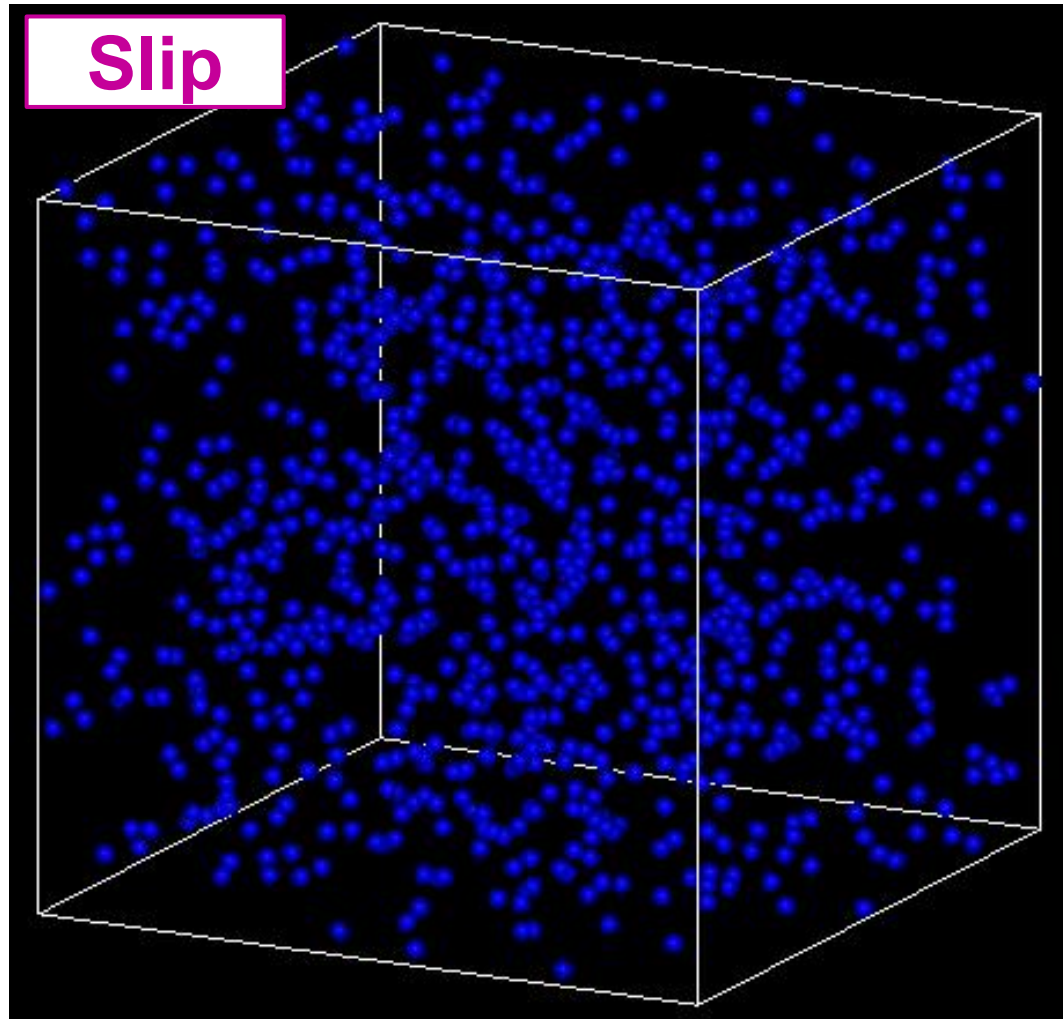
0 12
接触数

熱運動エネルギー $\sim k_B T$



凝集形態：固着性の影響

粒子直径 $d = 100 \text{ nm}$, 粒子濃度 1 vol%, ゼータ電位 0 mV

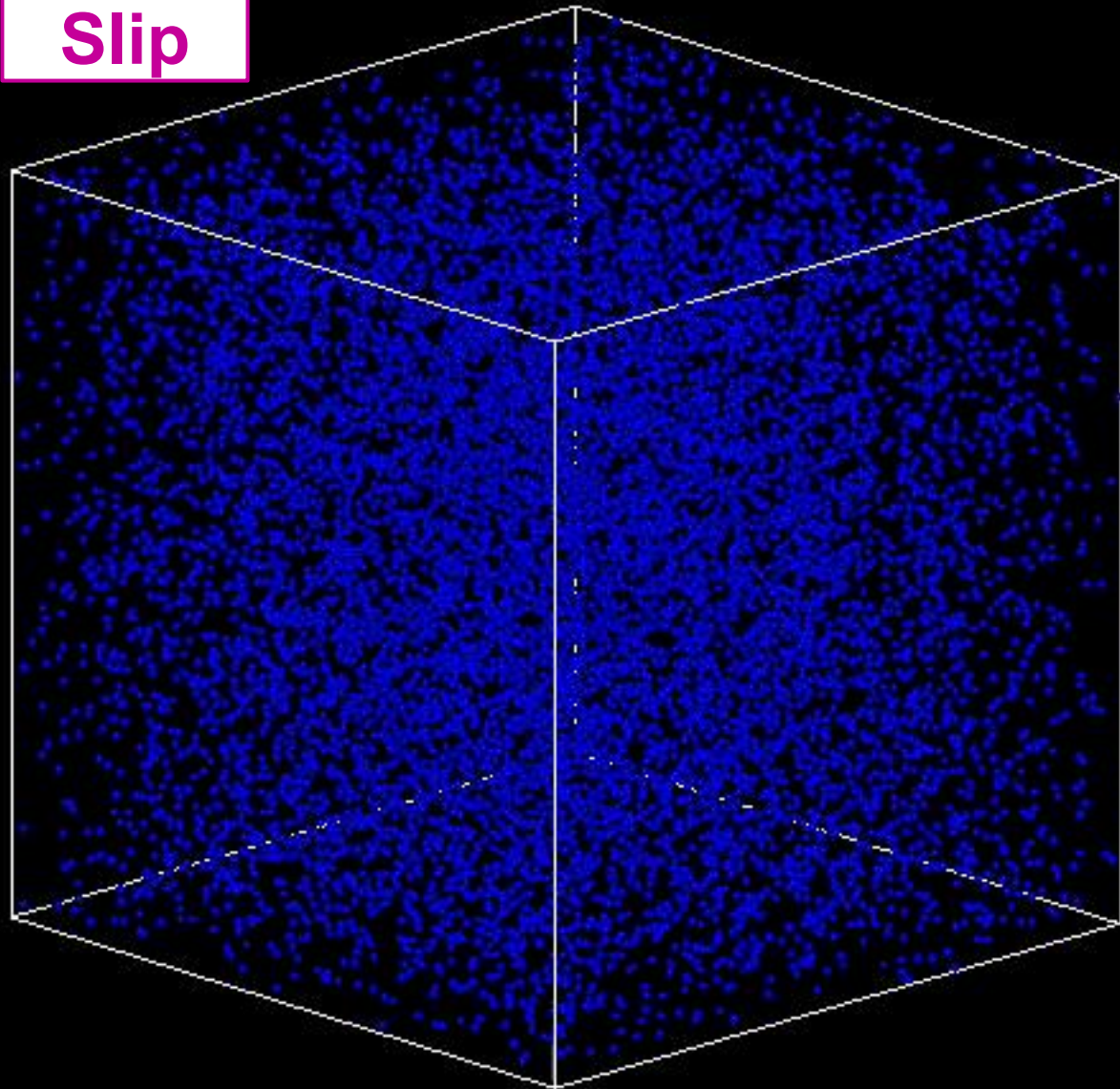


凝集体サイズ 1  20

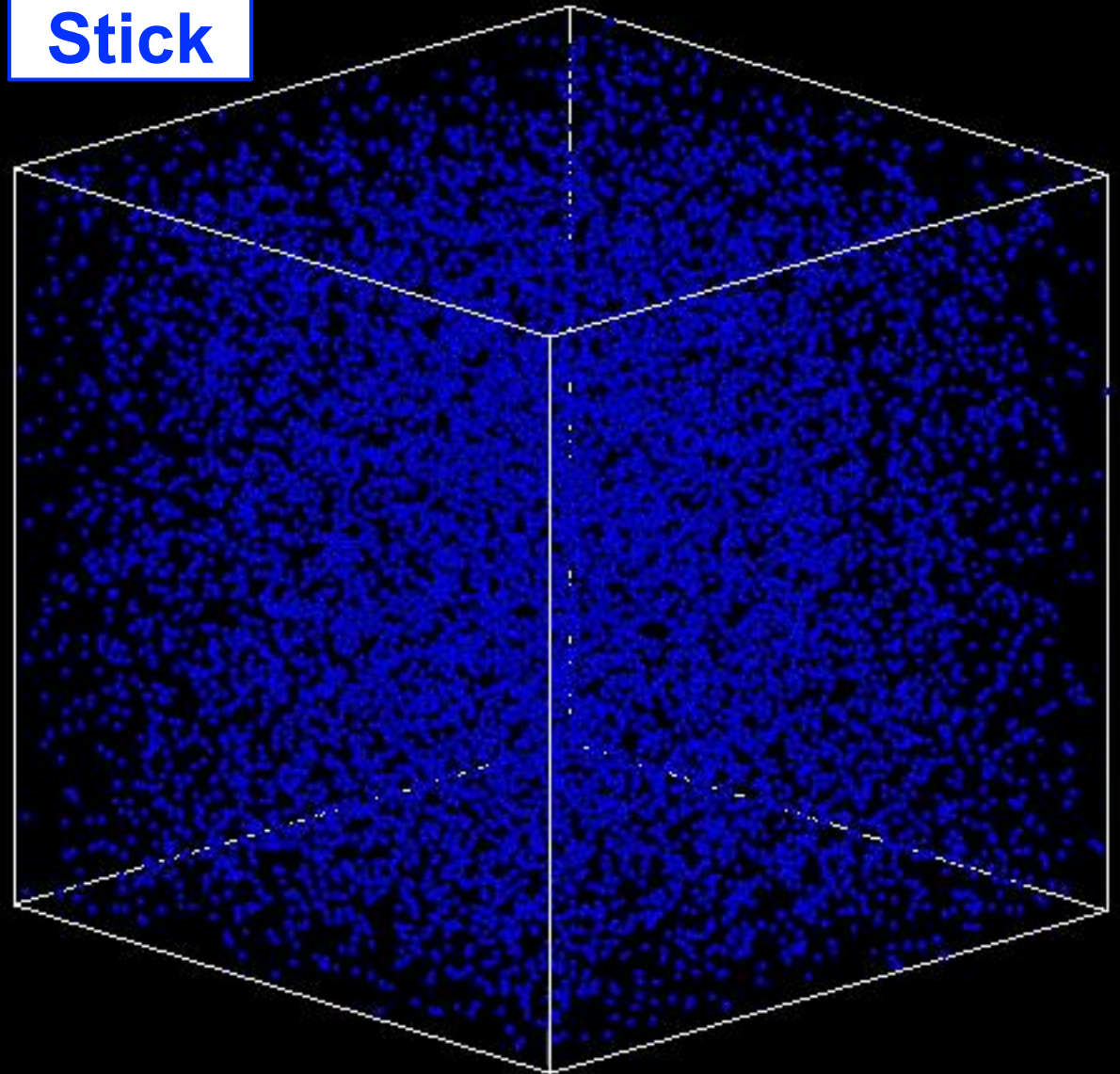
粒子数を増やす

凝集形態：固着性の影響

Slip



Stick



凝集体サイズ 1  25

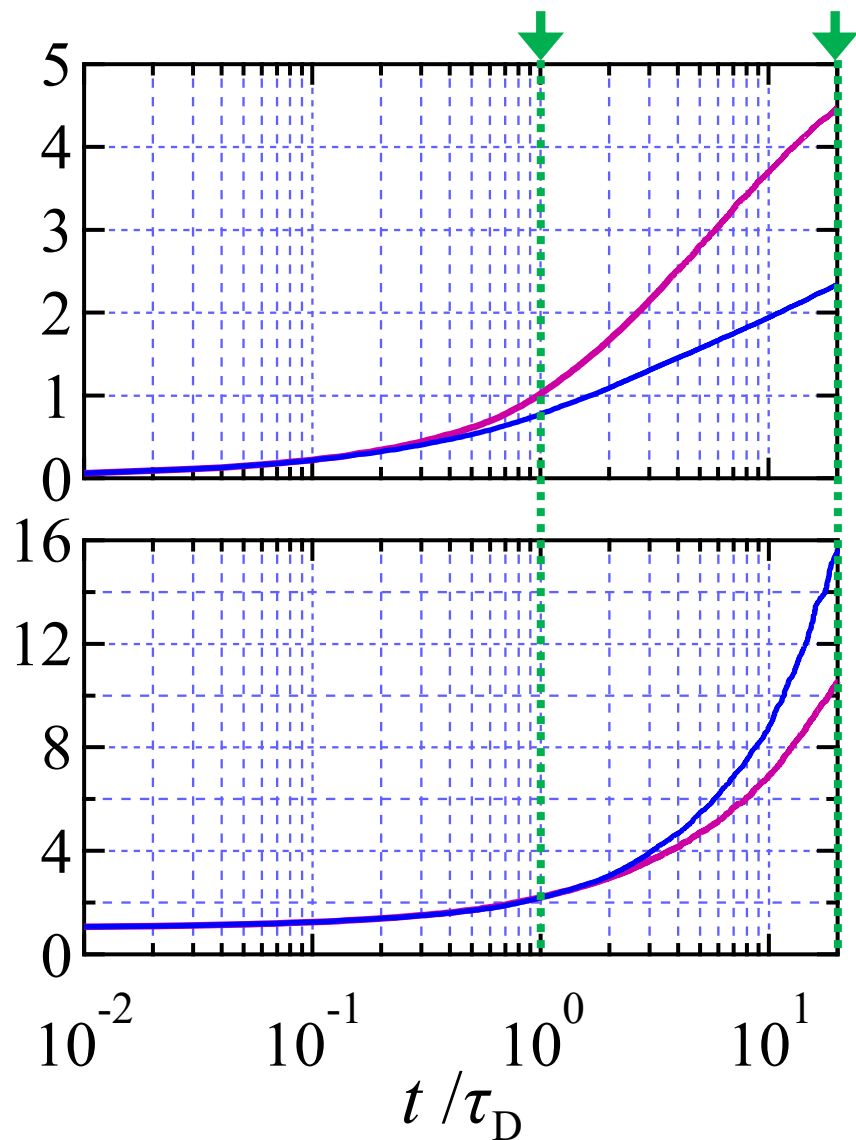
拡散時定数

$$\tau_D = \frac{d^2}{D} \quad D = \frac{k_B T}{3\pi\eta d}$$

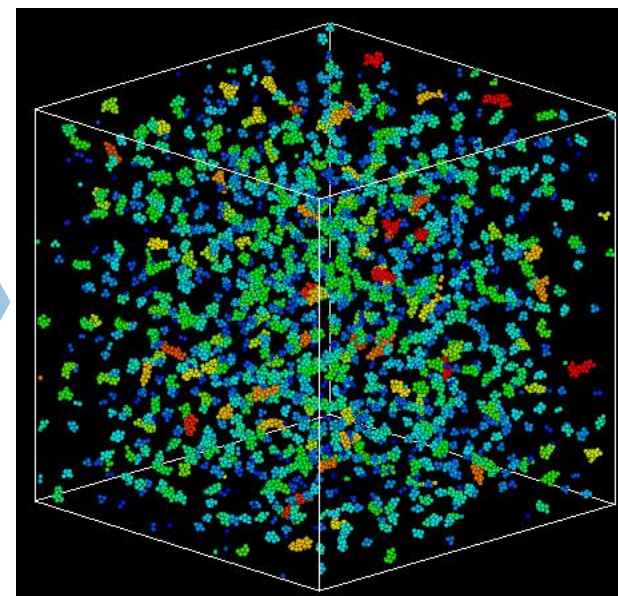
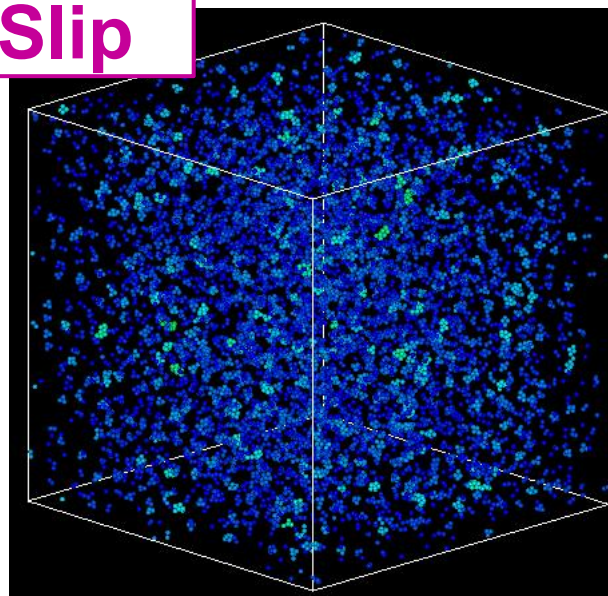
凝集形態の評価

平均接触数

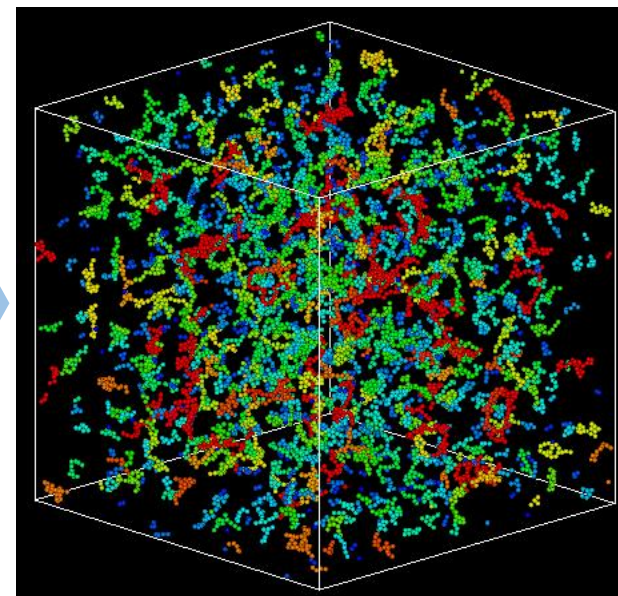
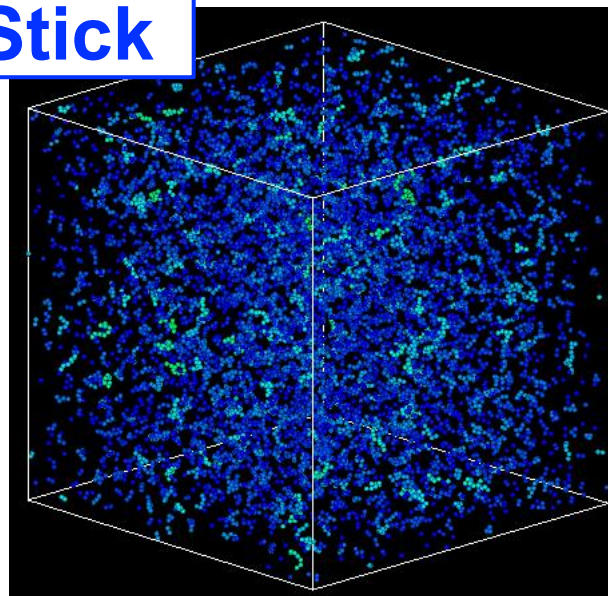
平均凝集体サイズ



Slip



Stick



凝集形態の評価

- 回転半径 (Radius of gyration)

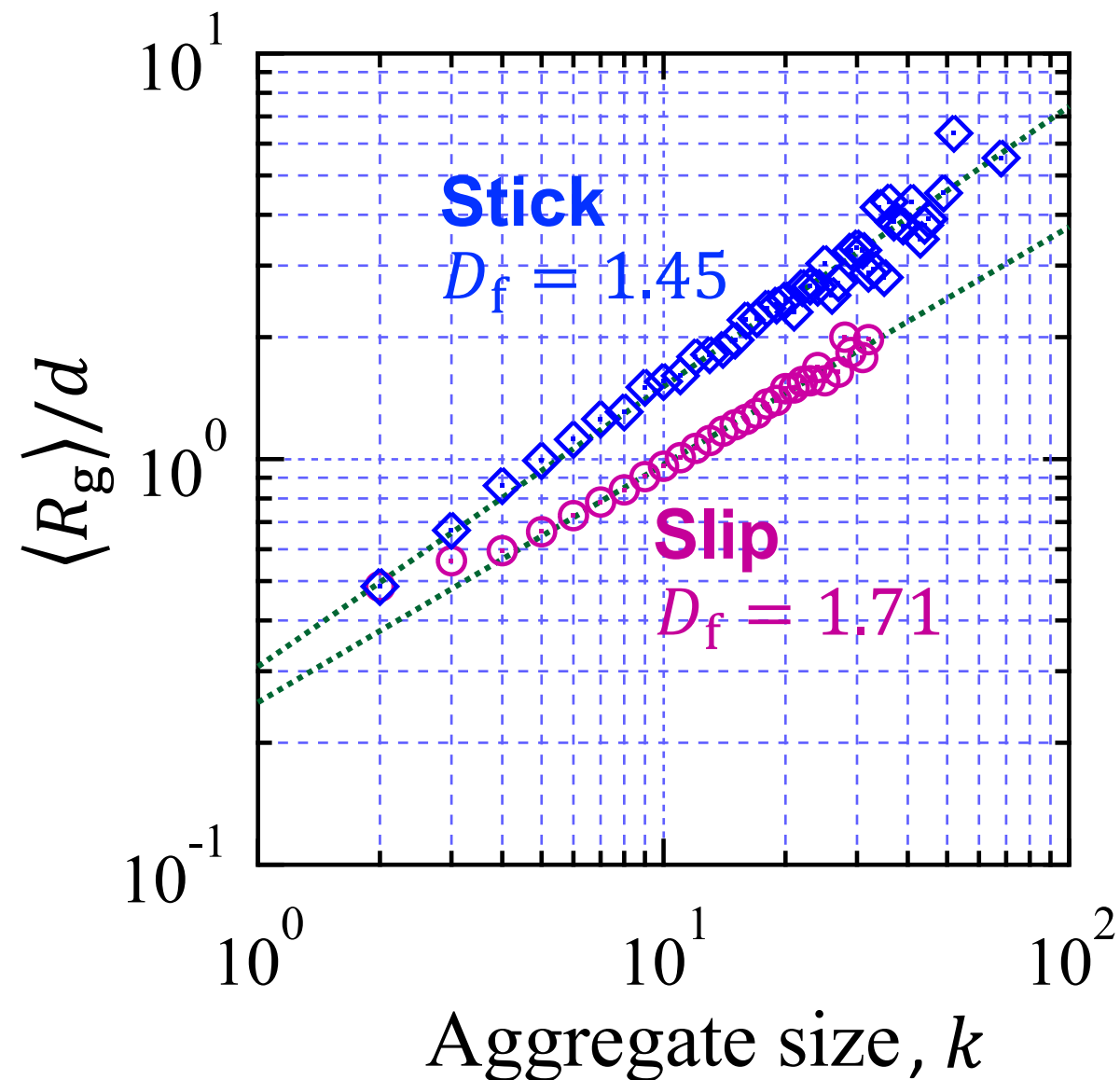
$$R_g^2 = \frac{1}{k} \sum_{j=1}^k |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{\text{CM}}|^2$$

$$\mathbf{r}_{\text{CM}} = \frac{1}{k} \sum_{j=1}^k \mathbf{r}_j \quad (\text{凝集体の重心位置})$$

サイズ毎に回転半径の平均を評価

- 凝集体のフラクタル次元 D_f

$$\frac{R_g}{d} \propto k^{1/D_f}$$



凝集過程

Smoluchowski方程式

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i+j=k)}}^{k-1} \beta(i,j)n_i n_j - \sum_{i=1}^{\infty} \beta(k,i)n_k n_i$$

k 次クラスターの生成 k 次クラスターの消滅

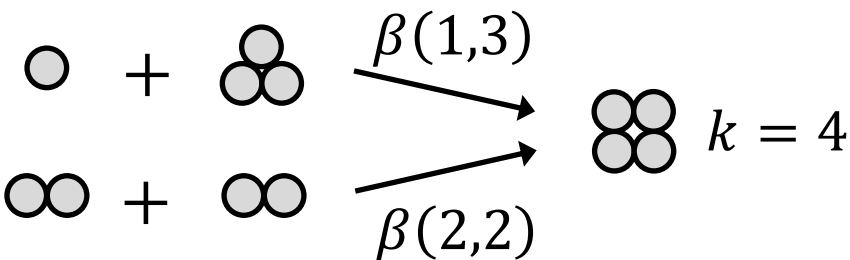
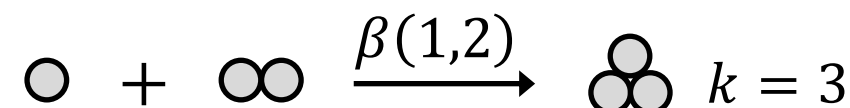
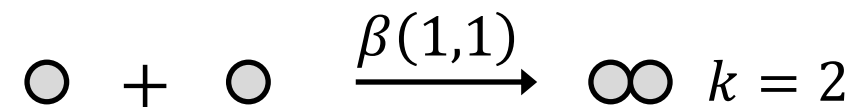
衝突頻度因子（拡散流束から評価）

* 凝集体サイズに依存しないと仮定

$$\beta(i,j) = \alpha \frac{8k_B T}{3\eta} \left[1 + \left(\frac{\tau_D}{2\pi t} \right)^{1/2} \right]$$

$$\alpha = \left[\int_0^{\infty} \frac{d}{(h+d)^2} \exp\left(\frac{V(h)}{k_B T} \right) dh \right]^{-1}$$

（粒子間相互作用の効果）

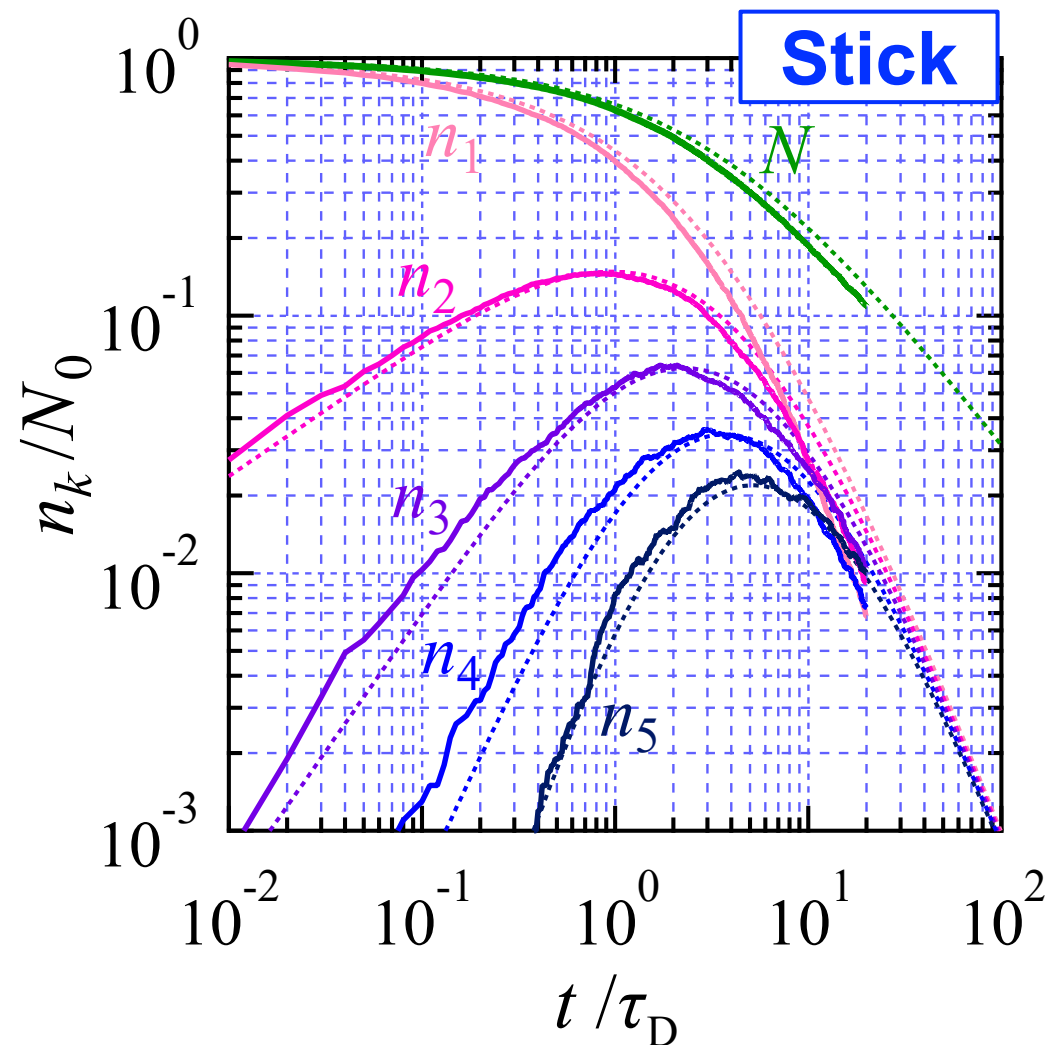
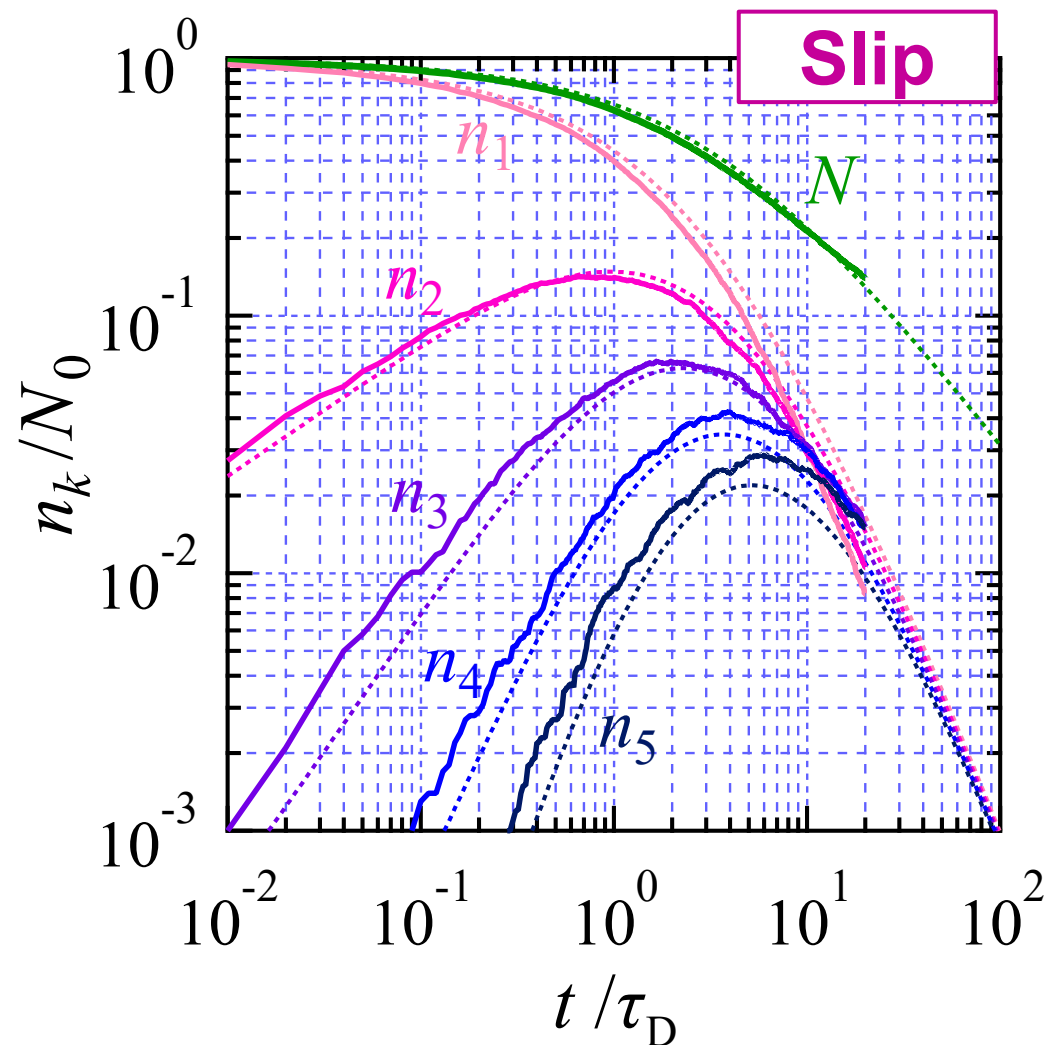


⋮

⋮

→ 解析解： 凝集体の総数濃度 N , k 次クラスターの数濃度 n_k

凝集過程



基本はSmoluchowski理論とおよそ合致する挙動

時間経過とともに凝集速度に差異：Slip < Stick

まとめ

粒子間接触相互作用による固着性の導入：

- 接触点まわりの復元作用による粒子相対運動の拘束

固着性の効果：

- 凝集形態の変化：塊状 → 鎖状（稠密性の低下）
- 凝集速度の増加（凝集形態を反映か）

