

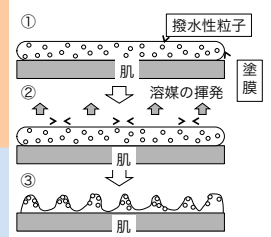
薄液膜の乾燥過程に関する数理モデル

池田研究室4年

概要

流体の乾燥過程を表す数理モデル

溶液の乾燥過程に関する数理モデルに関してはいくつか先行研究が行われているが、先行研究の一つである『微粒子懸濁液滴の乾燥挙動シミュレーションによる顆粒形態形成機構の解明』で用いられている数理モデルは、単一粒子の動きまで表現しているため、複雑な方程式から成り立っている。そこで、近似式を導出することで、溶液の性質が乾燥過程に及ぼす影響について簡易的に理解することを目的とした。今回は、不揮発性粒子と揮発性溶媒からなる溶液の乾燥過程について数理モデルを考え、薄膜近似と呼ばれる近似法を用いて発展方程式を導く。そして溶液の様々な性質がこの現象に及ぼしている影響について、近似モデルから数値解析を通して考察する。



目標

近似モデルの構築

流体の性質が乾燥過程に及ぼす影響を調べる

不揮発性粒子と揮発性溶媒からなる溶液の乾燥過程について数理モデルを考え、薄膜近似と呼ばれる近似法を用いて発展方程式を導く。そして溶液の様々な性質がこの現象に及ぼしている影響について、近似モデルから数値解析を通して考察する。

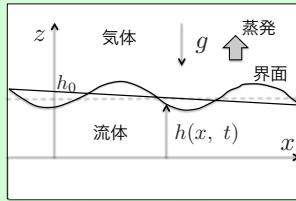
図(1) サンスクリーン剤における周期的凹凸構造の推定形成メカニズム

数理モデルの構築

不揮発性粒子と揮発性溶媒からなる溶液の乾燥過程に関する数理モデル

基礎方程式

水平方向を x 、鉛直方向を z とした二次元平面 (x, z) で考え、流体の領域を $\Omega = \{(x, z); 0 \leq x \leq L, 0 \leq z \leq h(x, t)\}$ であるとする。 $h(x, t)$ は気液相界面の高さを表す。この流体は、変形することの無い水平平面上に薄い膜のように広がっているものとし、温度変化は考えないものとする。また、流体に働く外力は、重力の他、粒子-液体間相互作用のみを考えるものとし、密度、粘性率ともに変数として考える。 $(u_1, u_2) = (u, w)$, $(x_1, x_2) = (x, z)$, $(n_x, n_z) = \nabla\phi / |\nabla\phi|$ とすると、次のように方程式を表すことができる。



図(2): 水平平面上に広がった流体のイメージ

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho w)}{\partial z} = 0 \quad (1)$$

$$\rho \left\{ \frac{\partial u_i}{\partial t} + \sum_k u_k \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \right\} = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\chi \sum_k \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right) + \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - 2 \sum_k \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \right) \right] + \rho K_i \quad (2)$$

$$\mathbf{K} = \left(-\frac{\sigma}{\rho} \frac{\partial \phi}{\partial x}, -g \right) \quad (3)$$

$$\mu = \mu(1 - \phi) + \mu_g \quad (4)$$

$$\rho = \rho_l(1 - \phi) + \rho_g \quad (5)$$

$$z = 0 \text{ のとき} \\ u = w = 0 \quad (6)$$

$$z = h \text{ のとき}$$

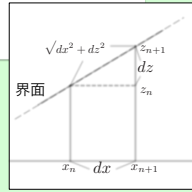
$$P_a - p = \gamma \frac{\partial h}{\partial x} \sqrt{1 + \left| \frac{\partial h}{\partial x} \right|^2} \quad (7)$$

$$\mu \frac{\partial u}{\partial z} = 0 \quad (8)$$

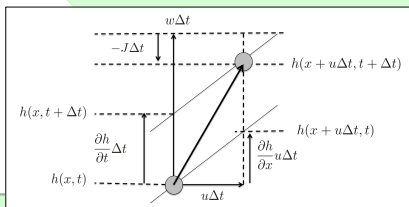
$$J = \alpha(1 - \phi) \sqrt{1 + \left| \frac{\partial h}{\partial x} \right|^2} \quad (9)$$

$$\frac{\partial h}{\partial t} + u \frac{\partial h}{\partial x} = w - J \quad (10)$$

式(3)の体積力で表している粒子-液体間相互作用については、[2]を参考にした。流体内における粒子の体積率 ϕ を用いて粘性率、密度を式(4)、(5)のように表す。



図(3): xz平面上で表した界面の区間 $[x_n, x_{n+1}]$ での挙動と界面の表面積



図(4): 微小区間 Δx での界面の挙動

薄膜近似

薄膜では、厚さのスケールに対し液体の広がっている面積のスケールの方が遙かに大きい。この条件を方程式に組み込み、微小な項を0で近似する方法を薄膜近似と呼ぶ。

薄く広がった流体は薄膜であるため、薄膜近似を行う。界面が薄い状態を考えているため、体積率 ϕ は z 方向に依存しないものとする。近似した式から ϕ と H の時間微分に関する発展方程式(13)を得る。ここで、式(13)のみでは数値計算できないため、[4]より ϕ と H の時間微分に関する式(12)が成り立つこととし、式(14)を得る。

発展方程式

$$\frac{\partial(\rho H)}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial X} \left[\rho \left\{ 5GH^4 \frac{\partial \rho}{\partial X} - \frac{1}{3}H^3 \left(\frac{\partial}{\partial X} (\rho GH - \Gamma \frac{\partial^2 H}{\partial X^2}) + \sum \frac{\partial \phi}{\partial X} \frac{\partial n_X}{\partial X} \right) \right\} \right] = -\rho \alpha' (1 - \phi) \quad (13)$$

$$\frac{\partial(\phi H)}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial X} \left[\phi \left\{ 5GH^4 \frac{\partial \rho}{\partial X} - \frac{1}{3}H^3 \left(\frac{\partial}{\partial X} (\rho GH - \Gamma \frac{\partial^2 H}{\partial X^2}) + \sum \frac{\partial \phi}{\partial X} \frac{\partial n_X}{\partial X} \right) \right\} \right] = D \frac{\partial}{\partial X} \left(H \frac{\partial \phi}{\partial X} \right) \quad (14)$$

τ : 時間 ρ : 密度 G : 重量加速度 H : 界面の高さ Γ : 表面張力係数
 ϕ : 体積率 μ : 粘性率 D : 拡散係数 α' : 蒸発係数 $n_X = \frac{\partial \phi}{\partial x} / \left| \frac{\partial \phi}{\partial x} \right|$

参考文献

- [1]石井 宏明, 山田 健一 (2011) 『自己組織化を利用した高機能生産スクリーン剤』, 表面技術 Vol. 62, No. 2, 109-114.
- [2]宮崎 重人, 西浦 泰介, 下坂 厚子, 白川 善幸, 日高 重助 (2008) 『微粒子懸濁液滴の乾燥挙動シミュレーションによる顆粒形態形成機構の解明』, J. Soc. Powder Technol. Japan, 45, 632-641.

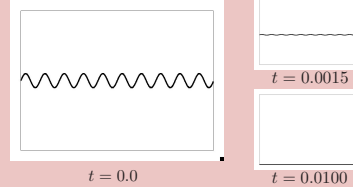
数値計算

揮発性溶液の乾燥モデル

密度、粘性率が共に一定であり、体積率が0である状態を考えると以下のような式となる。 $H = 1 + \zeta$ とおき、 $x \in [0, 1]$ として数値計算を行なう。初期条件は $\zeta(x, 0) = \sin(20\pi x)$ とする。

$$\frac{\partial \zeta}{\partial \tau} - \frac{1}{3\mu} \nabla \cdot \{ (1 + \zeta)^3 (\nabla \cdot (\rho G \zeta - \Gamma \nabla^2 \zeta)) \} = -\alpha'(1 - \phi)$$

以上の方程式を用いて、揮発性溶液の乾燥過程における界面の挙動を数値計算する。粘性率と密度を変え、それぞれのパラメータが乾燥過程に与える影響を調べる。その結果、**いずれも界面が平坦になったが、平坦になるまでの時間に差が生じる**ことが分かった。



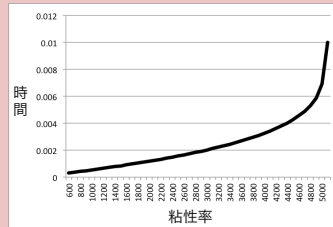
図(5): 表(1)をパラメータとした乾燥過程における界面挙動

表(1): 各パラメータの数値

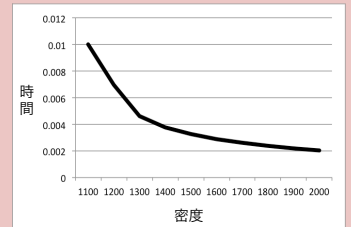
時刻幅	1.0×10^{-8}
空間幅	1.0×10^{-3}
重力加速度 G	9.8
蒸発係数 α'	100
表面張力 Γ	0.021
粘性率 μ	6000 [kg/m·s]
密度 ρ	1000 [kg/m ³]

粘性率、密度との関係

粘性率と密度を変化させ界面の挙動を調べた結果より、平坦になるまでの時間に差が生じるということが分かった。そこで、界面の振幅が0.0001以下の状態を界面が平坦になったと仮定し、界面が平坦になるまでの時間を調べる。粘性率を600~5100、密度を1100~2000の間でそれぞれ変化させ、そのときの界面の挙動の違いをグラフで表した。その結果、**密度が高いほど界面は平坦になりやすいが、粘性率が高いと界面は平坦になりにくい**ということが分かった。



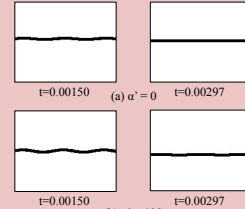
図(6): 粘性率と平坦になるまでの時間との関係



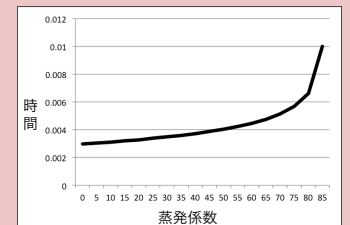
図(7): 粘性率と平坦になるまでの時間との関係

蒸発係数との関係

蒸発係数を変化させ、そのときの界面の挙動の違いを調べる。図(8)では、各時刻における、X軸方向の区間 $[0, 0.25]$ での界面の形状を取り出したものである。その結果、**いずれにおいても界面が平坦になる様子が見られ、蒸発係数が高いほど平坦になりやすい**ことも分かった。



図(8): 蒸発係数と界面の挙動の変化



図(9): 蒸発係数と平坦になるまでの時間との関係

結論

薄膜近似より近似方程式を導出した

粘性率、密度、蒸発係数が及ぼす影響について調べた

揮発性溶液の乾燥過程において、粘性率、密度、蒸発係数が及ぼす影響を調べることができた。この結果より、液体に粒子が存在していない場合には界面に凹凸構造が現れることはないということが確認できた。また、粒子を含んだ溶液を扱った場合でも、粘性率、密度、蒸発係数が与える界面への影響は、今回と同様の結果が得られることが予測できた。

今後は、体積率を含んだ発展方程式に対して数値計算を成功させ、凹凸構造を表すことを目標とする。

- [3]吉永 隆夫(2002) 『液膜の非線形波動現象』, 数理解析研究所講義録, 1271巻, 135-144.
- [4]Akihiro Kuroda, Hikari Takeshige and Kouichi Asakura (2006) 『Control of Spatial Periodicities of Dewetting Structures of Oleo-Liquid Films』, J. Oleo Sci., Vol 55, No.6, 277-282.
- [5]Masaru Kobayashi, Masato Makino, Tohru Okuzono, and Masao Doi (2010) 『Interference Effects in the Drying of Polymer Droplets on Substrate』, J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 79, No. 4, 044802.