

(様式5)

指導教員 承認印	主	副	副
		印	印

令和2年9月13日

Year Month Day

学位（博士）論文要旨  
(Doctoral thesis abstract)

論文提出者 Ph. D. Candidate	生物システム応用科学府 <u>生物機能システム科学</u> 専攻 博士後期課程 <u>物質機能応用</u> 専修グループ(Department Course) 平成 <u>28</u> 年度入学(Your Entrance Fiscal Year) 氏名 <u>長谷川 克行</u>  (Your Name(Family, First) and Seal)				
主指導教員 氏名 Chief Advisor's Name	稲澤 晋 准教授	副指導教員 氏名 Vice Advisor's Name	錢 衛華 教授	副指導教員 氏名 Vice Advisor's Name	
論文題目 Title	サスペンションおよびエマルションの乾燥速度論 Drying Kinetics of Suspensions and emulsions				
論文要旨（和文要旨(2000字程度)または英文要旨(500words)） <p>固体粒子を液中に分散したスラリーおよび液滴を互いに溶解しない液体中に分散したエマルションは化粧品において汎用される技術であり、前者はサンスクリーンやメーキャップ製品、後者はスキンケア乳液製剤の機能および使用感触を向上させるうえで重要な技術である。また、これらの製剤の多くには水や揮発油などの揮発性液体が配合されているために、製品使用時には必ず乾燥現象を伴う。乾燥は製剤組成の変化を意味しており、化粧塗膜の物理特性を変化させるため、これらの製品の機能に影響すると考えられているが、乾燥過程がどのように進んでいるのかについては不明な点が多い。そのため、製品の設計は経験則に頼る部分が多く、より効率的に開発をすすめるために分散体乾燥過程についての正確な理解が求められている。そこで、スラリー系については乾燥中の粒子状態の直接観測と粒子シミュレーションによって最終的な塗膜中の粒子配置に影響を与える特性値の特定を試みた。また、エマルション系については乾燥の速度論的解析から乾燥機構の解明を試みた。</p> <p>スラリーの乾燥についてはインクジェットやプリンテッドエレクトロニクスへの関心の高さから研究が進んでおり、溶媒の乾燥機構や粒子の集積について数多くの知見がある。一方で、乾燥過程の粒子状態については、直接観測することが困難であるためシミュレーションによる推測が主な研究手段となっている。本研究では全焦点顕微鏡システムを用いて膜厚が変化していく中でもスラリー塗膜内粒子のリアルタイムでの直接観察が可能であることを確認し、粒子凝集体が乾燥の終盤に崩れて基板上に拵がっていくことを見出した。粒子乾燥シミュレーションでも同様の結果が得られ、粒子凝集体が毛管力によって基板上に押しつけられることで凝集構造が崩れることが推測された。さらに乾燥後に粒子が高秩序化された塗布膜を得るためには、粒子間のファンデルワールス力と溶媒の乾燥速度が重要であることが実験とシミュレーションの両方から確認された。</p> <p>エマルションの乾燥については、揮発成分の存在する相によって①連続相のみ蒸発する、②連続相と分散相の両方から蒸発する、③分散相からのみ蒸発するという3つの状態が考えられることから、それぞれの乾燥過程について検討を行った。エマルションの乾燥速度論的研究は行われてはいるが、乾燥による量的変化と乳化粒子の状態を同時に評価した例はこれまでになかった。これは、マクロなスケールで評価される乾燥速度と乳化粒子形状の変化というミクロスケールでの評価を比較的短い時間スケールの中で同時に行うの</p>					

が困難であったからである。これに対してエマルジョンを2枚のガラス板で挟み、ガラス板上部から共焦点顕微鏡にて観察することでエマルジョン全体量と乳化粒子形状の両方を同時に評価する方法を開発した。この方法を用いて、まず、①の連続相のみ蒸発する場合として油が揮発油である水中油型エマルジョンの乾燥について検討を行った。その結果、乾燥初期は水蒸気拡散が律速である定率乾燥であり、その後、減率乾燥へと移行することが明らかとなった。乾燥速度の減少は分散油滴の変形によって水の流路が狭小化することが原因であることが実験結果と数値モデルから結論付けられた。

次に連続相と分散相の両方から蒸発する場合について検討を行い、①の場合と同様に乾燥過程は定率乾燥期と減率乾燥期に分けられることが確認された。さらに定率乾燥期において水の無次元乾燥速度は分散油滴の揮発性および湿度条件に依存しておらず、いずれの場合も水の乾燥速度は水蒸気拡散であると推測された。油滴はエマルジョン乾燥初期ではほとんど蒸発しないが、大部分の水が蒸発すると油の乾燥速度は急激に上昇することを確認した。これは連続相が十分に維持されている既往研究事例では見られていない現象であり、その乾燥機構についても水中の油拡散ではなく、油滴の外気への直接接触によることが観察結果から示された。

最後に③の分散液滴からのみ蒸発する場合については、油中水型エマルジョンの水滴に第3成分として保湿剤が添加された場合の影響について2層分離系にて検討した。ポリエチレンオキサイドは水の乾燥に寄与しなかったが、両親媒性物質であるエチレンオキサイド/プロピレンオキサイドジメチルエーテルランダム共重合体 (EPDME) は水の乾燥を遅らせることを確認した。モデル計算の結果、これは油中に溶解したEPDMEが水の拡散移動を抑制するためと推測された。

以上の結果により、スラリー乾燥過程における粒子挙動に対する支配的要因を見出し、エマルジョン乾燥においては連続相の乾燥による乳化粒子形状の変化とその乾燥速度への影響を明らかとするなどエマルジョン乾燥機構についての多くの新知見を得た。これらは、分散体塗布時の特性値変化の要因となりうるものであり、今後、製品組成と塗布物の物性変化をつなげるために有用である。

(英訳) ※和文要旨の場合(300 words)

For the cosmetics products, slurry in which solid particles are dispersed in a liquid and emulsion in which liquid droplets are dispersed in immiscible liquid are important technologies to control the function and feeling of use. There is volatile material like water in most of such products, so drying phenomenon is always involved when the product is used. However, it is not clear how the both of drying process in slurry and emulsion proceed.

In slurry system, particles behavior during drying is not yet clear because it is difficult to observe that in short time scale. As a result of observation of slurry drying process by real-time all-focus microscope system and particle simulation based on discrete element method, it was confirmed that the dominant factors on particle arrangement after drying were van der Waals force of particle and drying rate of solvent.

In emulsion system, the new evaluation method for emulsion drying process using confocal microscope was developed. Drying process of oil-in-water emulsion was divided to the constant drying rate period and following decreasing drying rate period. The results of drying experiments and mathematical model simulation showed that rate-limiting steps are water vapor diffusion and transportation of water from center of emulsion to surface in constant rate and decreasing rate period, respectively. Furthermore, it was confirmed that the deformation of oil droplets made water path narrow and induced the reduction of drying rate. The constant drying rate of continuous water did not depend on oil volatility. The drying rate of oil drastically increased when oil drop was exposed to air directly. The evaporation of water via oil layer was also studied. It was shown that some humectants retarded the water drying rate.

Many new findings for drying mechanism in dispersion systems were gotten by this study.