

平成 30 年 6 月 10 日現在

機関番号：16101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13872

研究課題名(和文) アルカリ溶解性会合高分子溶液中の気泡に発現する特異なマイクロ構造の解明

研究課題名(英文) The study of microscopic structures that emerge from the gas-liquid interface of single rising bubbles in a hydrophobically modified alkali-soluble emulsion polymer solution

研究代表者

太田 光浩(Ohta, Mitsuhiro)

徳島大学・大学院社会産業理工学研究部(理工学域)・教授

研究者番号：00281866

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：アルカリ溶解会合性高分子(HASE)溶液中を上昇する気泡の気液界面に発現する特徴的なマイクロスケール構造が研究される。マイクロスケール構造が発現するのはHASEとしてPrimal-TT935水溶液を用いた場合であることが示される。マイクロスケール構造の発現は、レオロジー特性と気泡径に依存し、また、レオロジー特性に応じて発現するマイクロスケール構造の形態が異なることが示される。アルカリ物質の影響を調べた結果、Primal-TT935に添加するアルカリ物質はNa原子を含んでいると、溶液が透明となり、特徴的な弾性効果が発現すると予想される。

研究成果の概要(英文)：Microscopic structures that emerge from the gas-liquid interface of single rising bubbles a hydrophobically modified alkali-soluble emulsion polymer (HASE) solution are experimentally examined. It is shown that microscopic structures can be emerged when primal-TT935 solutions are used. The state of microscopic structures that emerge from the gas-liquid interface depends on rheological properties and bubble size. From consideration of the effect of alkaline substances, it can be expected that primal-TT935 solutions become transparent and have the characteristic elastic effect when alkaline substances have the sodium atom.

研究分野：流体工学

キーワード：弾性特性 気泡形状 マイクロ構造 HASE溶液 気液界面

1. 研究開始当初の背景

アルカリ溶解会合性高分子(HASE)溶液中を上昇する気泡の運動は、水溶性高分子中における気泡運動とは異なり非常にユニークな弾性効果が発現することが Soto ら (Phys. Fluids, Vol.18, 121510, 2006) と Ohta らにより (J. Rheol., Vol.59, 303, 2015) 報告された。HASE 溶液の弾性効果の影響で、気泡は特異な形状を形成するが、その形成メカニズムは未だ不明である。さらに、この特異な形状部の気液界面にはマイクロスケールの複雑な界面構造が出現することが分かってきた。このマイクロスケールの構造は、連続流体の範疇からは外れており、HASE を構成する分子が界面にて気相分子に直接作用することで発現すると思われ、しか考えられない現象で、流体物理として極めて興味深い現象である。本研究の対象は、連続体としての流体と不連続体としての流体(自由分子流)の相反する二つの場が共存した、これまでに観察されていない極めて珍しい流体・界面現象である。

2. 研究の目的

本研究は、気液界面で形成される特異なマイクロスケール構造に焦点をあて、マイクロスケール構造の発現のメカニズムを考察する。マイクロスケール構造は常に発現するとは限らず、マイクロスケール構造が出現する非ニュートン流動条件を特定する。その後、マイクロスケール構造の発現要因を HASE 溶液の分子組成および分子構造と関連づけて検討を行い、特異な界面現象のメカニズムを議論する。

3. 研究の方法

実験装置は、正方断面形状(0.15 m × 0.15 m)の亚克力塔(高さ 1.1 m)である(図 1)。HASE として Primal TT-935 および Primal TT-615(Dow Chemical Co.)を用いた。HASE の原液はエマルジョン状態で、アルカリ物質を添加すると増粘した親水性の高分子水溶液に変わる。本研究では、アルカリ物質として NaOH 水溶液を添加し、pH の影響を調べるために pH ≈ 7~11 に調整した。実験では装置内を HASE 水溶液で満たし、所定体積の気泡(空気)を半球状のカップに貯めた後に単一気泡を放出した。気泡運動を高速度ビデオカメラ(500 ~ 1000 fps)で撮影し上昇速度と形状を観察した。また、流体の物性は全て実測した。

4. 研究成果

(1) Primal TT-935 水溶液での実験結果

実験で使用した Primal TT-935 水溶液は、(1) 1.15wt%水溶液(pH = 9)、(2) 1.68wt%水溶液(pH = 9)、(3) 1.80wt% 水溶液(pH = 7)であり、これらの溶液のレオロジー特性を図 2 に示す。図において η_L [Pa·s] は水溶液の見掛けの粘度、 N_1 [Pa] は第一法線応力差、 $\dot{\gamma}$ [1/s] は剪断速度である。実線は Carreau-Yasuda モデル(Rheol. Acta., Vol.20, 163, 1981)を用いたデータフィッ

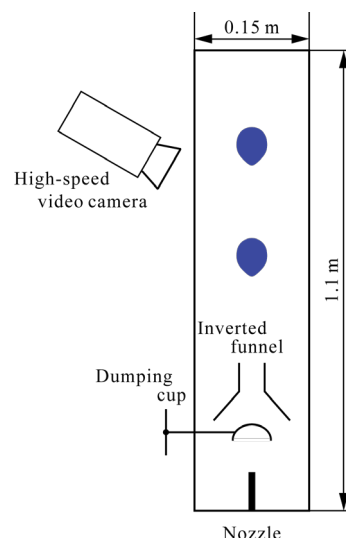


図 1 実験システム

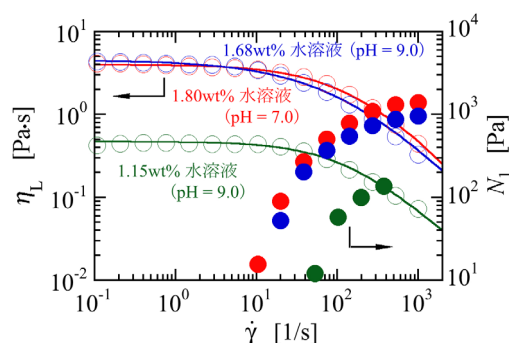
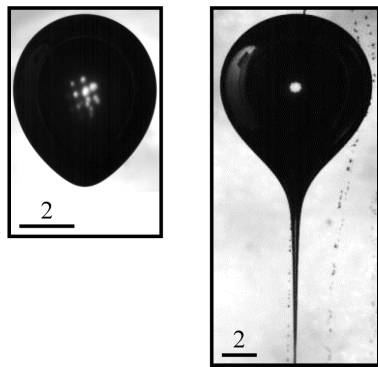


図 2 レオロジー特性
(Primal TT-935 水溶液)

ティングである。図から明らかなように、1.68wt% HASE 水溶液(pH = 9)と 1.80wt% HASE 水溶液(pH = 7)のレオロジー特性は、ほぼ同じであることが分かる。しかし、pH = 7 の水溶液の方が濃度が高いことから、pH = 9 の水溶液の方が非ニュートン性が強いと言える。なお、それぞれの水溶液の緩和時間 λ は (1) $\lambda = 4.5 \times 10^{-2}$ s, (2) $\lambda = 4.4 \times 10^{-2}$ s, (3) $\lambda = 1.0 \times 10^{-2}$ s であり、粘度減少も緩やかであることからレオロジー特性からは非ニュートン性は弱いと判断できる。

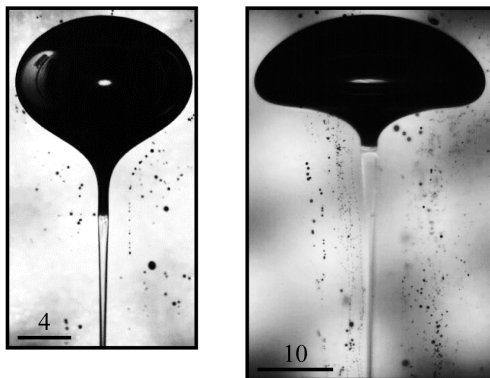
図 3 に 1.15wt%水溶液(pH = 9)中を上昇運動する気泡形状を示す。これは、先に発表した気泡形状(J. Rheol., Vol.59, 303, 2015)とほぼ同じ形状変化である。気泡径が大きくなると一本の糸状型状が気泡下部に形成される。また、気泡径が大きくなるにつれて、糸状型状が大きくなるが、薄い平板型になるために写真では透けて撮影される。

図 4 に 1.15wt%水溶液(pH = 9)中を上昇運動する d (気泡径) = 19.7 mm の気泡形状下部の糸状部の拡大図を示す。糸状部の付け根付



$d = 4.2 \text{ mm}$

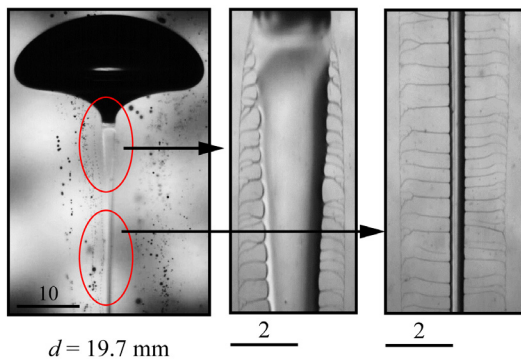
$d = 9.1 \text{ mm}$



$d = 12.4 \text{ mm}$

$d = 19.7 \text{ mm}$

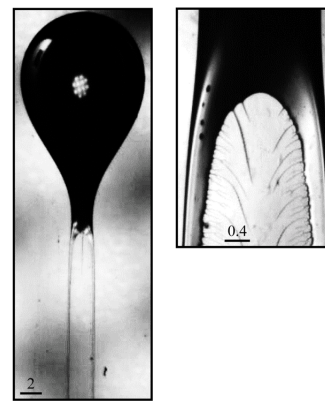
図3 気泡形状 (1.15wt%水溶液)



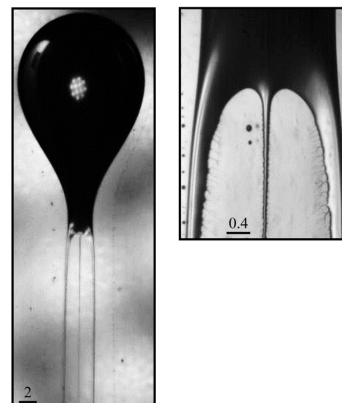
$d = 19.7 \text{ mm}$

図4 気泡形状拡大図 (1.15wt%水溶液)

近および先端部で特徴的なマイクロスケール構造が発現していることが分かる. このマイクロスケール構造は肉眼では見えず, ズームレンズを用いた拡大撮影で記録された. マイクロスケール構造では, 連続体としての界面形成がなく, 本現象では連続体としての流体と不連続体としての流体(自由分子流)の相反する二つの場が共存した, 極めて珍しい流体・界面現象であると言える. 気相が糸状に伸張する形状は, Primal TT-935 水溶液の持つ弾性効果により形成されると考えられるが, マイクロスケール構造は Primal TT-935 水溶液の分子が気液界面において空気分子に直接作用し,

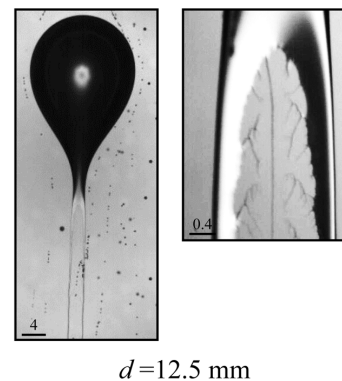


$d = 12.5 \text{ mm}$

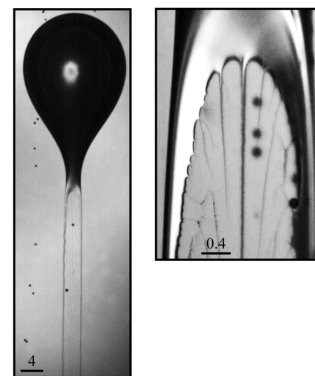


$d = 13.2 \text{ mm}$

図5 気泡形状 (1.68wt%水溶液)



$d = 12.5 \text{ mm}$



$d = 13.2 \text{ mm}$

図6 気泡形状 (1.80wt%水溶液)

形成されると考えられる。なお、これは、 $d = 12.4 \text{ mm}$ 以下では観察されず、マイクロ構造には発現条件があると言える。

図 5 に 1.68wt% 水溶液 ($\text{pH} = 9$) 中を上昇する気泡の形状と糸状部、また図 6 に 1.80wt% 水溶液 ($\text{pH} = 7$) 中を上昇する気泡の形状と糸状部の拡大図を示す。両図の条件は、気泡径が同じで、またレオロジー特性もほぼ同じであるために、両図の比較から pH の影響を明白にできる。気泡形状は、枝分かかれた糸状部を持った形になっている。枝分かかれ部の拡大から分かるように樹枝状をしたマイクロスケール構造が形成されているのが分かる。これは、他の幅広い気泡径(小~大)条件でも観察された。マイクロスケール構造を良く観察すると 1.15wt% 水溶液 ($\text{pH} = 9$) で観察されたマイクロ構造(図 4)とは異なっている。また、1.68wt% 水溶液 ($\text{pH} = 9$) と 1.80wt% 水溶液 ($\text{pH} = 7$) で観察されるマイクロ構造は異なっているが、顕著な相違があるほどではないことが分かる。これは、 $\text{pH} = 11$ に調整した実験結果においても同じ傾向であった。

また、Primal TT-935 に添加するアルカリ物質を NaOH 水溶液以外に KOH 水溶液を用いて実験を行った。KOH 水溶液を添加すると、Primal TT-935 水溶液は透明にならずに白濁したため鮮明な気泡運動の鮮明な観察ができず、マイクロ構造の観察ができなかった。糸状型の発現は、辛うじて観察でき、添加するアルカリ物質は溶液の性状に非常に大きな影響を与えることが分かった。

(2) Primal TT-615 水溶液での実験結果

アルカリ溶解会合性高分子に分類される高分子は非常に多数あり、Primal TT-935 水溶液で観察された特徴的な気泡が他の HASE 水溶液でも観察されるかを調べた。図 7 に $\text{pH} = 7$ に調整した 0.55wt% Primal TT-615 水溶液のレオロジー特性を示す。Primal TT-935 水溶液のレオロジー特性とは大きく異なっているのが分かる。 η_L は低剪断域から粘度が大きく下がっており、強い Shear-thinning 流体であることが分かる。一方で N_1 の値は、測定限界以下となっており測定されなかった。したがって、Primal TT-615 溶液は見掛け上は純粘性 Shear-thinning 流体と言える。

図 8 に 0.55wt% Primal TT-615 水溶液中を上昇運動する気泡形状を示す。Primal TT-615 水溶液では、先に示した Primal TT-935 水溶液で観察された特徴的な糸型状を有する気泡は観察されなかった。 $d = 8 \text{ mm}$ で 1 本の細長い糸状の形状が形成されたが、気泡径が大きくなると形成されなくなった。また、マイクロ構造の発現もなかった。Primal TT-615 水溶液中の気泡は、従来から非常に報告が多い水溶性会合高分子における気泡に近いと言える。しかし、Primal TT-615 水溶液は見掛け上では純粘性 Shear-thinning 流体と分類できるにも関わらず、気泡に形状変化が出現することは非常に興味深い。すなわち、非常に弱い弾性特

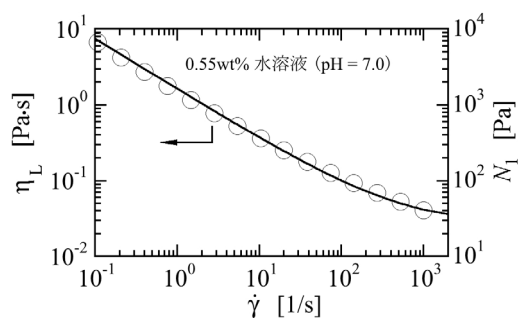
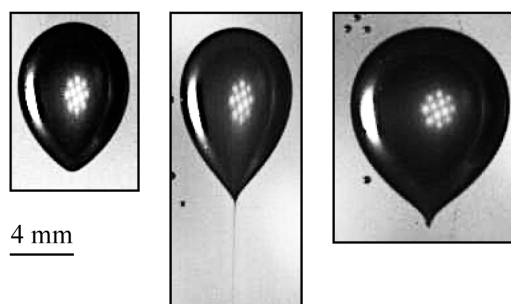


図 7 レオロジー特性
(Primal TT-615 水溶液)



$d = 7.8 \text{ mm}$ $d = 8.0 \text{ mm}$ $d = 9.0 \text{ mm}$

図 8 気泡形状
(0.55wt% Primal TT-615 水溶液)

性であっても弾性効果が発現する特殊な系であると言える。

(3) まとめ

本研究より、気液界面で形成される特徴的なマイクロスケール構造は、HASE 高分子に分類される高分子に共通した現象ではなく、少なくとも Primal TT-935 には特有である。特徴的な弾性効果を持つためには、ナトリウムを含むアルカリ物質を添加する必要がある可能性が高い。したがって、Primal TT-935 にナトリウムが付いた高分子が特徴的な弾性効果を気液界面にて発現させると予測できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 10 件)

- ① Shohei Yamamoto, Shugo Fujimoto, Mitsuhiro Ohta, Shuichi Iwata, A Novel Study of Bubbles Rising in A Hydrophobically Modified Alkali-Soluble Emulsion Polymer Solution, The 9th JSME-KSME Thermal and Fluids Engineering Conference (TFEC9), Okinawa, Japan, Octo 2017.
- ② Shohei Yamamoto, Mitsuhiro Ohta, Shuichi Iwata, The Effect of Solution pH on the Bubble Rise Motion in a Hydrophobically Modified

Alkali-Soluble Emulsion Polymer Solution, The 3rd International Symposium on Multiscale Multiphase Process Engineering (MMPE), Toyama, Japan, May 8~11, 2017.

- ③ 小川真央, 太田光浩, 岩田修一, アルカリ溶解性会合高分子中における気泡上昇速度の不連続変化, 日本機械学会第 94 期流体力学部門講演会, 2016 年, 2016 年 11 月 12 日~13 日, 山口大学(山口県宇部市).
- ④ 藤本修吾, 太田光浩, 岩田修一, アルカリ溶解会合性高分子溶液中を上昇する気泡の運動への溶液 pH の影響, 化学工学会第 48 回秋季大会, 2016 年 9 月 6 日~8 日, 徳島大学(徳島県徳島市).
- ⑤ 藤本修吾, 太田光浩, 岩田修一, アルカリ溶解会合性高分子溶液中を上昇する特異なマイクロ構造を有する気泡の運動, 混相流シンポジウム 2016, 2016 年 8 月 8 日~10 日, 同志社大学(京都府京都市).
- ⑥ Mitsuhiro Ohta, Mao Ogawa, Shuichi Iwata, Dynamic Behavior of a Bubble Rising in a Hydrophobically Modified Alkali-Soluble Emulsion Polymer (HASE) Solution; dependence on the HASE type, The 9th International Conference on Multiphase Flow (ICMF2016), Firenze, Italy, May 22~27, 2016.
- ⑦ 小川真央, 太田光浩, 岩田修一, 強い Shear-thinning 性を有するアルカリ溶解性会合高分子溶液中における気泡上昇運動, 日本機械学会 中国四国支部第 54 期総会・講演会, 2016 年 3 月 6 日, 愛媛大学(愛媛県松山市).
- ⑧ 太田光浩, 徳井紀彦, 藤本修吾, 岩田修一, 高粘性アルカリ溶解会合性高分子溶液中における気泡上昇運動の詳細観察, 日本機械学会第 93 期流体力学部門講演会, 2015 年 11 月 7 日~8 日, 東京理科大学(東京都葛飾区).
- ⑨ 藤本修吾, 太田光浩, 岩田修一, アルカリ溶解会合性高分子溶液中を上昇する気泡に発現するマイクロスケール構造, 化学工学会第 47 回秋季大会, 2015 年 9 月 9 日~11 日, 北海道大学(北海道札幌市).
- ⑩ 太田光浩, 徳井紀彦, 藤本修吾, 岩田修一, アルカリ溶解会合性高分子溶液中を上昇する気泡の速度ジャンプ, 混相流シンポジウム 2015, 2015 年 8 月 4 日~6 日, 高知工科大学(高知県香美市).

[その他]

ホームページ等

http://www.me.tokushima-u.ac.jp/~m-ohta/fluid_eng_1/Home.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

太田 光浩 (Ohta, Mitsuhiro)

徳島大学・大学院社会産業理工学研究部(理工学域)・教授

研究者番号 : 00281866

(2) 研究分担者

岩田 修一 (Iwata, Shuichi)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号 : 00293738