

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：12605

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2010～2013

課題番号：22686020

研究課題名(和文) レオロジー測定、数値流体力学、化学分子計測の統合解析による高分子液体反応流の研究

研究課題名(英文) Study on reacting polymeric liquid flows by combined analysis of rheological measurement, computational fluid dynamics, and chemical molecular measurement

研究代表者

長津 雄一郎 (Nagatsu, Yuichiro)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60372538

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,200,000円、(間接経費) 6,060,000円

研究成果の概要(和文)：反応系流体力学の体系化を目指し、気体は有しない液体特有な性質に着目した液相反応流の基礎研究を行った。具体的には、流動実験、レオロジー測定、数値流体力学、化学分子計測を統合して、高分子液体反応流と沈殿反応流の研究を行った。化学反応による粘度変化により引き起こされる対流不安定現象、沈殿反応により引き起こされる対流不安定現象、化学反応により生成されるゲルの粘弾性特性によりゲルが流動に及ぼす影響は大きく異なること、などを初めて見出した。

研究成果の概要(英文)：To develop fluid dynamics in reactive systems, we performed fundamental study on reacting liquid flows focusing on liquid specific property. Especially, we studied reacting polymeric liquid flows and a reacting flow with a precipitation by combined analysis of flow experiment, rheological measurement, computational fluid dynamics, and chemical molecular measurement. We have found, for the first time, unstable convection induced by viscosity change due to chemical reaction, unstable convection induced by precipitation reaction, and that influences of the gel produced by chemical reactions on flows significantly depend on the rheological property of the gel.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・流体工学

キーワード：反応流 高分子液体 レオロジー 数値流体力学 化学分子計測 Viscous fingering ゲル 沈殿

1. 研究開始当初の背景

流体間の化学反応を反応過程のみで考えるだけでなく、流体の流れ、混合、物質輸送などとともに取り扱う分野は反応流または反応系流体力学と呼ばれている。単一の相の流体力学を考える場合、その相が気相であるか液相であるかは通常、重要ではない。しかしながら、反応流という観点からは気体と液体ではいくつかの性質の違いがあり、反応流は気相反応流と液相反応流の二つに大別することができる。気相反応流は燃焼と関連して、一つの学問体系を成している。一方、液相反応流は、工業、環境、生体内などの様々な分野で見られるが、その体系化を目指した基礎研究は気相の場合と比較すると著しく少ないものとなっている。しかし、申請者は、反応流という観点からは、後述するように、気体は有しない液体特有の性質があり、液相反応流では気相反応流の知見では説明できない現象が存在する可能性があり、液体特有な性質に着目した反応流研究の体系化に資する基礎研究が必要と考えている。

2. 研究の目的

本研究では、液体に特有な性質の一つである高分子性に着目し、高分子液体反応流の基礎研究を立ち上げた。また、同じく液体に特有な性質である沈殿反応が反応流に及ぼす影響についても検討する。具体的には、以下に記す研究項目(A)~(D)に取り組んだ。

(A)高分子液体を用いた、反応による粘度変化を伴う液相反応流の更なる系統的实验および数値流体力学(CFD)によるその反応性高分子流体力学の解明、

(B)実験によるゲル生成反応を伴う高分子液体反応流における、ゲルの性質とそれが反応流場に及ぼす影響の解明、

(C)化学分子計測による高分子液体反応流における非定常現象の解明、

(D)沈殿反応が液相流体力学に及ぼす影響の解明。

3. 研究の方法

(1) 研究(A)

研究(A)では、放射状ヘレ・ショウセル(現有)を用いて、現時点では、明らかになっていない適度な反応速度で低粘性液体側の粘度が増加および減少する、溶液・反応系を確立し、それが反流場に及ぼす影響を明らかにする。その際、随時、高分子溶液のレオロジー測定、反応速度測定実験を行う。また CFD による検討を行う。申請者と De Wit 教授がこれまで行ってきた CFD は直線状ヘレ・ショウセルに関するものであり、実験と幾何形状が異なるため、ここでは実験と CFD の結果の定性的な検証を行う。

(2) 研究(B)

研究(B)では、その本質となる現象の一端はとらえているが、まだまだ系統的实验が必要

であり、放射状ヘレ・ショウセルを用いた反応流実験を行う。この研究の最大のポイントは、複数の、異なるであろうゲルの性質をレオロジー測定により定量的に評価できるかである。ピーカー等、別容器で生成したゲルを取り出し、レオロジー測定することを考えているが、これがうまくいかなければ、レオメータ上でゲルを生成させながらレオロジー測定をする、いわゆるその場計測を考えている。

(3) 研究(C)

研究(C)に関しても、その本質となる現象の一端はとらえているがまだまだ系統的实验が必要であり、攪拌円筒槽内を用いた反応流実験を行う。この研究での非定常現象は、分子構造を解明しなければ流体现象を説明できない、おそらく世界で最初の反応流の事例であり、分子計測により申請者が予測している分子構造の変化を実証できるかが最大のポイントである。化学分野での高分子の分子構造の把握のために用いられる測定には、電位差測定、紫外・可視分光法、光散乱法などが知られており、化学系研究者の協力の下、それらの測定を行う。

(4) 研究(D)

研究(D)では、図 1 での反応流実験を行う。また CFD も行う。

4. 研究成果

(1) 研究(A)

研究(A)では、水飴水溶液、高濃度の水酸化ナトリウム水溶液間の化学反応により、溶液粘度が適度な速度で増加することを見出し、前者を高粘性液体、後者を低粘性液体に用い、VF 実験を行い、反応を伴わない場合と比較することにより、この反応により VF は疎なパターンになることを明らかにした(図 1)。これらの結果は Physics of Fluids に掲載された。

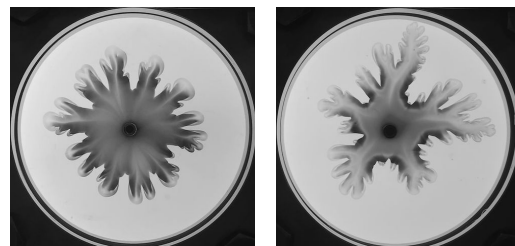


図 1 適度な反応速度により粘度増加する VF (左: 反応無、右: 反応有)

また、以前、申請者らが実験的に明らかにした、瞬間反応により粘度の増加もしくは減少する VF を数値計算により検討し、実験結果と同様な結果が得られた。また実験研究で提案した、瞬間反応による粘度変化が VF パターンに及ぼす影響を説明する物理モデルの妥当性を、数値計算により示した。これ

らの結果は Physics of Fluids に掲載された(図 2)。

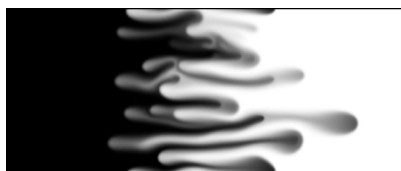


図 2 化学反応を伴う VF の数値計算

また化学反応による粘度変化により引き起こされる VF の実験研究を成功させ、この結果は Physical Review E に掲載された(図 3)。

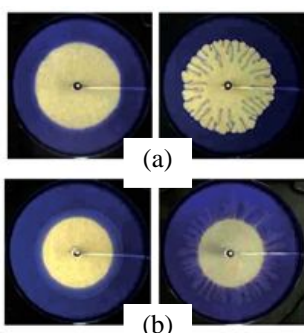


図 3 化学反応により引き起こされる VF (a)粘度増加により引き起こされる VF (左：反応無、右反応有) (b)粘度減少により引き起こされる VF (左：反応無、右反応有)

(2) 研究(B)

研究(B)では、界面で生成されるゲルの粘弾性測定のためにダブルウォールリング界面レオロジーシステムを導入した。ゲル生成反応を伴う高分子液体反応流の研究では、ポリアクリル酸ナトリウム水溶液を高粘性液体とし、それと反応する二つの金属イオン(Al^{3+} 、 Fe^{3+})水溶液を低粘性液体とし、ヘレ・シヨウセル内での置換実験を行った。ある流動条件下で、両方の場合でゲルが生成されるにもかかわらず、置換効率は非反応の場合に比べ、 Al^{3+} の場合は減少し、一方、 Al^{3+} の場合は増加した。この結果は、ゲル生成が置換効率に及ぼす影響は、ゲルの種類によることを示している。この理由を明らかにするために、ダブルウォールリングセンサーを用いた、液液反応界面レオロジー測定を行った。その結果、ゲル生成 (G' (貯蔵弾性率) G'' (損失弾性率)の急激な増加)後、 Al^{3+} の場合、 G'' が時間と共に減少し、一方、 Fe^{3+} の場合、 G' が時間と共に増加することが明らかとなった。このレオロジー測定結果を下に、両ゲルが置換流れ場に及ぼす影響の差異を説明する物理モデルを提案した。

キサンタンガム水溶液を高粘性液体とし、

それと反応する二つの金属イオン (Al^{3+} 、 Fe^{3+}) 水溶液を低粘性液体とし、ヘレ・シヨウセル内での置換実験を行った場合、二つの金属イオン水溶液に対して、置換パターンに大きな差異はなかった。ダブルウォールリングセンサーを用いた、液液反応界面レオロジー測定においても、両者に大きな差異はなかった。ポリアクリル酸ナトリウム水溶液の結果と比較すると、それらの結果は、液液反応界面レオロジー特性とゲル生成反応を伴う高分子液体反応流が強く関連していることを示している。

(3) 研究(C)

研究(C)に関しても、その本質となる現象の一端はとらえているがまだまだ系統的な実験が必要であり、反応流実験を行った。この研究での非定常現象は、分子構造を解明しなければ流体现象を説明できない、おそらく世界で最初の反応流の事例であり、分子計測により申請者が予測している分子構造の変化を実証できるかが最大のポイントであり、化学分子計測として、以下のものに取り組んだ。光散乱法を用い、分子量の時間的変化の測定の試測定に成功した。マイクロカロリーメータを用い、分子構造の時間的変化の測定の試測定を行ったが、良好な結果は得られなかった。FTIR (フーリエ変換赤外分光光度計)を用いた測定を行った結果、反応前後での pH による差異は見いだせなかった。紫外可視分光光度計測では反応前の溶液は変化が見いだせないが、反応後は pH の差によって吸収の違いがあった。400 nm 前後では pH の違いによって吸収特性の差異が見られた。これにより 400 nm 吸収帯を有する Fe をふくむ分子種が本現象に重要な役割を担っているということが示唆された。

(4) 研究(D)

沈殿が生成することによって確かに流体力学的不安定性が発現していることを明らかにした。鉄が置換している側の溶液の場合と置換されているときの場合で観察されるパターンが異なっており、流体力学的な条件である注入流量変化実験、セルのギャップ幅変化実験を通して、反応物の拡散係数の差がパターンの違いを生んでいるのではないかと推測した。沈殿生成系に対して数値解析プログラムを作成し、解析を行った。数値解析の結果、各化学種の拡散係数を変化させることで実験結果と定性的に一致する結果が得られた。よって数値解析によって沈殿生成反応における鉄が置換溶液側にいるときの場合と、鉄が置換される側にいるときの場合のパターンの違いは反応物の拡散係数によるということが明らかにした。最後にモビリティ分布図の再構築から、沈殿反応による流体力学的不安定性の発現の起源を示した。これらの結果は Physical Review Letters に掲載受理された(図 4)。

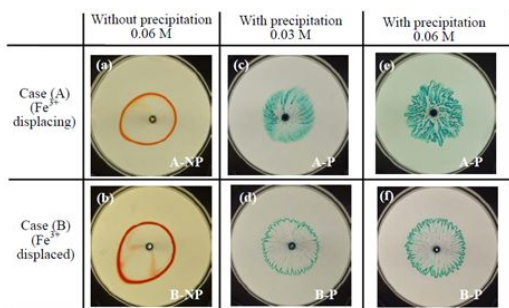


図4 沈殿反応を伴う液相反応流

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)

〔雑誌論文〕(計 4 件)

Y. Nagatsu, Y. Ishii, Y. Tada, and A. De Wit
Hydrodynamic fingering instability induced
by a precipitation reaction Phys. Rev. Lett. 査
読有(in press)(2014)

L. A. Riolfo, Y. Nagatsu, S. Iwata, R. Maes,
P. M. J. Trevelyan, and A. De Wit
Experimental evidence of reaction-driven
miscible viscous fingering Physical Review
E 査読有 85015304(R)-1 ~ 4(2012) DOI:
10.1103/PhysRevE.85.015304

Y. Nagatsu, A. De Wit Viscous fingering of a
miscible reactive A+B → C interface for an
infinitely fast chemical reaction : Nonlinear
simulations Physics of Fluids 査読有 23
043103-1 ~ 13(2011) DOI:
10.1063/1.3567176

Y. Nagatsu, Y. Kondo, Y. Kato, and Y. Tada
Miscible viscous fingering involving
viscosity increase by a chemical reaction
with moderate Damköhler number Physics
of Fluids 査読有 23 014109 (8pages)(2011)
DOI: 10.1063/1.3549844

〔学会発表〕(計 35 件)

Yuichiro Nagatsu, Reactive viscous fingering
involving viscosity change Solvay
International Workshop on Patterns and
hydrodynamic instabilities in reactive
systems, Solvay Institutes, ULB, Brussels,
15-17 May 2013 (2013) (招待講演)

長津雄一郎、Viscous fingering 流体力学的
パターン形成に及ぼす化学反応の影響、
第1回自己組織化プロセスサロン(化学
工学会材料界面部会自己組織化プロセス
分科会) 平成22年8月26-27日、関西
大学飛鳥文化研究所(依頼講演)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.tuat.ac.jp/~nagatsu/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

長津雄一郎 (NAGATSU Yuichiro)

東京農工大学大学院工学研究院・准教授

研究者番号：60372538