Kobe University Repository : Kernel

PDF issue: 2025-12-05

低濃度複雑流体のレオロジー特性の解明と利用

日出間，るり
鈴木，洋

(Citation)
神戸大学大学院工学研究科・システム情報学研究科紀要,9:48-51

(Issue Date)
2017

(Resource Type)
departmental bulletin paper

(Version)
Version of Record

(URL)
https://hdl.handle.net/20.500.14094/81010209

神戸大学大学院工学研究科・システム情報学研究科紀要　第 9 号　48～51 頁　2017 年
doi:10.5047/gseku.j.2017.008

【研究紹介】

低濃度複雑流体のレオロジー特性の解明と利用

日出間　るり [1*]・鈴木　洋 [1]

[1] 工学研究科応用化学専攻

（受付：February 28, 2018　受理：March 27, 2018　公開：March 31, 2018）

キーワード：　複雑流体，レオロジー，乱流抑制，伸長粘度

１．緒　　言

高分子や紐状ミセルを形成する界面活性剤を含む流体は，低濃度であっても粘弾性流体となり，複雑な流動挙動を示すため複雑流体と呼ばれる．例えば分子量が数百万オーダーの高分子0.001wt%水溶液や，紐状ミセルを形成する界面活性剤0.1wt%水溶液は乱流を抑制し，流体の流動抵抗を低減するため，流体輸送の省エネに貢献する．この現象は抵抗低減，または，乱流抑制[1]と呼ばれている．

一方，μmスケールの流路幅を持つマイクロ流路に，乱流抑制を生じさせる溶液を流すと，レイノルズ数Re[-]が低くとも不安定な流動が生じる，弾性不安定という現象が見られる．これは，マイクロ流路中では細い流路により剪断速度$\dot{\gamma}$[1/s]が非常に大きくなるため，溶液の緩和時間λ[s]と剪断速度の積から得られるワイゼンベルグ数Wi[-]が大きくなり，小さなReと，大きなWiの比で表される弾性数El，$El=Wi/Re$，が大きくなることに起因する[2]．

数値計算による研究から，乱流抑制や弾性不安定には，流体に与えられる伸長流動と，伸長流動に伴い変化する溶液の緩和時間や伸長粘度η_{ex}[Pa･s]などのレオロジー特性が関係していると示唆された[3,4]．実際，乱流抑制や弾性不安定を起こす溶液の剪断粘度を測定すると，値は水とほぼ同じである．一方，伸長流動下で測定された緩和時間やη_{ex}は水よりずっと大きな値を示し得る．しかし低濃度な複雑流体の流動挙動を実験的に解明するのは非常に難しい．その理由は溶液の物性が，静的には水とほぼ変わらないこと，観察するスケールにより支配的な因子が変わり，流体の挙動が変わることだと考えられる．

著者らはこれまで，高分子や界面活性剤を低濃度で含む溶液の各スケールにおける流動挙動を伸長レオロジー特性に着目して解明しようと研究を行ってきた[5-8]．本報では，マクロスケールの流動場における，低濃度複雑流体の流動特性に関する，著者らの近年の成果をまとめる．

２．二次元流動場可視化による高分子溶液の伸長流動特性が乱流抑制に与える影響の解明

流体に添加した微量の高分子が乱流を抑制する乱流抑制には，乱流中の伸長流動に起因するη_{ex}や緩和時間などレオロジー特性が影響しているとされる．しかし管流れなど壁面を持つ流動場では，伸長応力だけでなく剪断応力も流体にかかるため，伸長流動に起因したレオロジー特性の影響のみを抽出することが難しい．

このような場合に二次元(2D)流動場として知られる流動石鹸膜が有用である[9-12]．流動石鹸膜は，壁面を持たず剪断応力の影響が小いため，溶液の伸長流動特性が乱流抑制に与える影響を抽出して調べられる．Fig.1に示すように，床に垂直に自立するナイロン糸で作成した枠組みの中に，界面活性剤(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム，SDBS)を2wt%含む水溶液を流すと平均流速約1.4m/sの流動石鹸膜ができる．石鹸膜は，水層が界面活性剤で挟まれた系であるが，界面活性剤の大きさが水層の厚さに対して非常に小さいため，水層自体の2D流動場とみなせる．光を照射すると，水層の厚さに対応した干渉縞をつくり，水層の挙動を可視化できる．さらにガラスの円柱が並んだ格子を差すと格子の下から渦が発生する．この渦は下流で相互に干渉し2D乱流をつくる．格子では，

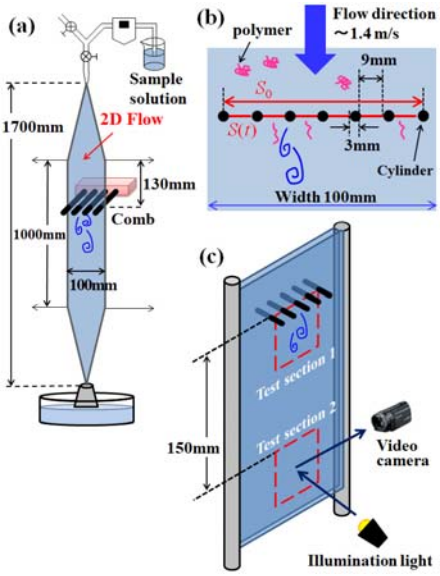

Fig.1 An apparatus to realize 2D turbulent flow.

格子直前の水層の断面積S_0[m^2]，格子通過時の断面積$S(t)$[m^2]，変形にかかる時間t[s]より，$S(t)= S_0\exp(-\dot{\varepsilon}\, t)$で求まる伸長速度$\dot{\varepsilon}$ [1/s]がかかる[12]．この系では，格子で発生する渦が2D乱流に発展することから，格子付近で溶液にかかる$\dot{\varepsilon}$と，それに由来する溶液の伸長レオロジーが2D乱流に与える影響を調べられる．

$\dot{\varepsilon}$=250s^{-1} (流速約1.4m/s，水層厚さは約4μmに対応)の流動条件で，格子直下(Test section1)と格子から150mm下流の位置(Test section2)で観察を行い，渦生成と発達した2D乱流を可視化した．Test section2で観察した2D乱流をFig.2(a)-(c)に示した．高分子添加無しのFig.2(a)では乱流中の渦が大きく成長している．2D乱流ではエネルギーが小さな長さスケールから大きな長さスケールへと輸送される逆エネルギーカスケードと呼ばれるエネルギー輸送がある．格子で生成した渦が，下流に流されるにつれ次第に大きくなるのは，逆エネルギーカスケードの表れである．一方，屈曲性の高分子であるポリエチレンオキシド(PEO，分子量~3.5×10^6)を1.5×10^{-3}wt%添加したFig.2(b)では渦が細長くなっている．また比較的剛直な高分子であるヒドロキシプロピルセルロース(HPC，分子量~1.0×10^6)を0.08wt%添加したFig.2(c)では，乱流中の渦は変形しているが，PEO添加の場合とは様子が異なる．これは，2D乱流でのエネルギー輸送が高分子の添加により変化したことを示唆する．PEOとHPCは，その屈曲性の違いから水溶液の伸長レオロジー特性が異なる．一般に，屈曲性高分子溶液のη_{ex}は剛直性高分子溶液より高くなる．

2D乱流でのエネルギー輸送の変化を定量化するためにFig.2(a)-(c)に示した画像を解析した．これらの画像は，水層の厚さの情報を含んでいる．2D乱流で，水相の厚さはパッシブスカラーである．従って，画像のフーリエ変換を行い，パワースペクトルを求めると(Fig.2(d))，2D乱流のスカラースペクトルを求めたことになる[12]．スペクトルのスケーリング指数は，2D乱流のエネルギー輸送を反映する．2D乱流で逆エネルギーカスケードが支配的な場合，指数は-5/3となり，逆エネルギーカスケードが起こらない場合は-1となる．本研究では，平均流と平行なStreamwise方向，垂直なNormal方向のそれぞれについて，パワースペクトルを求めた．Fig.2(d)には，高分子添加無しの2D乱流についてのスペクトル例を示した．PEO溶液では，Streamwise方向とNormal方向，どちらの場合についてもPEO濃度が0.5×10^{-3}wt%～1.5×10^{-3}wt%と変化するに従い，指数が-5/3から-1へと変化した．　Normal方向の指数変化はStreamwise方向よりも顕著で，どちらの方向でも濃度が0.75×10^{-3}wt%の時，指数変化が急に大きくなった．一方，HPC溶液で濃度を0.01wt%～0.08wt%と変化させると，Normal方向で指数変化が見られたが，Streamwise方向では指数は極めて小さな変化だった．Normal方向での変化も，PEO溶液に比べて小さかった．

これらの解析から2D乱流でのエネルギー輸送について，以下のようなメカニズムが提案できる．格子で$\dot{\varepsilon}$=250s^{-1}の伸長応力がかかると，屈曲性のPEOは伸長し流れと平行に配向する．一方，剛直なHPCはもとよりPEOよりも伸長したような構造をとっているため，$\dot{\varepsilon}$=250s^{-1}の伸長応力がかかると，ただ配向する．流れと平行に高分子が配向すると，Normal方向への運動量の伝搬(エネルギーの輸送)が起こりにくくなる．従ってNormal方向にはPEO溶液，HPC溶液の双方で，指数の変化が見られた．一方，Streamwise方向は，高分子伸長の方向に対応し，伸長方向に顕著に表れる高分子の伸長レオロジーが影響すると考えられる．このためη_{ex}が高いと考えられるPEO溶液の方が，Streamwise方向へのエネルギー輸送を抑制し，指数の変化も大きくなった．指数の変化は，管流れで測定した流動抵抗の低減にも対応しており[11]，溶液の乱流抑制と，高分子の伸長レオロジーの効果を結びつけられる．

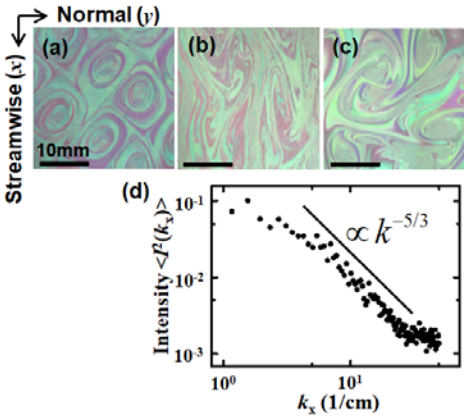

Fig.2 Interference images of (a)polymer free, (b) PEO1.5×10^{-3}wt% and (c) HPC0.08wt% solutions.

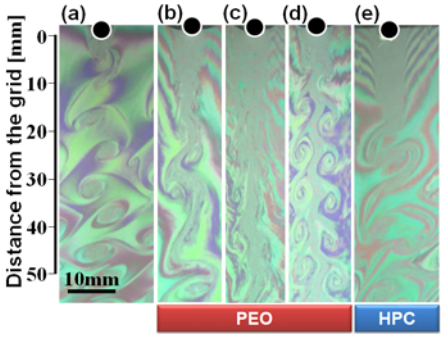

Fig.3 Vortex shedding from a cylinder. (a) polymer free, (b) PEO0.5×10^{-3}wt%, (c) PEO0.75×10^{-3}wt%, (d) PEO1.5×10^{-3}wt% and (e) HPC0.08wt% solutions.

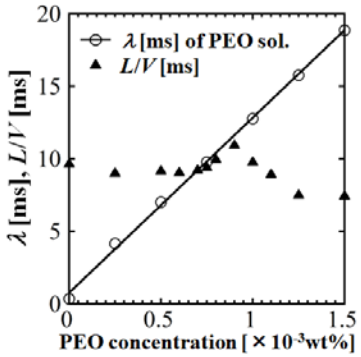

Fig.4 Relaxation time and vortex shedding time.

Test section2で観察された乱流は，格子で生成された渦が下流までの間で拡大し干渉した結果である．また乱流抑制が起こる際，壁面で生成される渦が変形するという報告があるため[13]，格子からの渦生成を観察した(Fig.3)．高分子添加無しの場合は，格子直下で渦が生成され，下流ほど拡大した(Fig.3(a))．PEO溶液では，濃度が上昇するにしたがい円柱背後の静水域が下流側に延び，その後に渦が生成された(Fig.3(b))．0.75×10^{-3}wt%では，円柱付近でほとんど渦が消えた(Fig.3(c))．この濃度は2D乱流画像のパワースペクトルの指数が大きく変化した濃度である．さらに濃度を上げると，再び渦が現れたが(Fig.3(d))，この渦は高分子添加無しの溶液の渦とは様子が違った．HPC溶液の場合も，濃度上昇とともに静水域が下流に延びたが(Fig.3(e))，格子付近で渦が消えることはなかった．渦を3つのタイプに分類し，Type1の渦(Fig.3(a,b,e))，Type2の渦(Fig.3(c))，Type3の渦(Fig.3(d))とし，渦の放出周期と，一軸伸長流動下で測定した溶液の緩和時間λ[s]を比較した．PEO溶液に関する結果をFig.4に示した．ここで渦の放出周期L/V[s]は，同じ回転方向の二つの渦の距離L[m]を平均流速V[m/s]で割って求めた．するとλ[s]<L/V[s]となるPEO濃度領域ではType1，λ[s]~L/V[s]の領域ではType2，λ[s]>L/V[s]ではType3の渦が観測された．HPC溶液の場合は，どの濃度でも常にλ[s]<L/V[s]となり，Type1のみが観測された．この結果から，溶液の伸長流動特性が乱流中の渦生成を変化させ，乱流抑制に影響を与えていることが実験的に証明できた[14]．

３．高分子と界面活性剤の相互作用を利用した高温系潜熱輸送スラリーの実用化

相変化微粒子を含むスラリーによる潜熱輸送は，効率的な熱輸送を可能にする技術として有用で，様々な分野での実用化や実用化への検討が行われている[15, 16]．当然ながら，目的の温度に応じて潜熱輸送物質を使い分ける．15℃以下の低温系潜熱輸送には氷スラリーや有機ハイドレートスラリーが[17, 18]，35℃程度以上の高温系潜熱輸送には無機ハイドレートスラリーが用いられる[19, 20]．低温系潜熱輸送は多数研究が行われているが，高温系潜熱輸送は，システム停止時に室温で相変化物質が凝固，沈殿，凝集し，配管を詰まらせるという問題があり，利用が難しく，低温系に比べ研究例は極めて少ない．しかし，工場で再利用できなくなる熱(廃熱)の温度帯は50℃付近であり，さらに50℃付近の熱は家庭の暖房・給湯用途に有用である．このような背景から著者らは，2硫酸アンモニウムアルミニウム12水和物(アンモニウムミョウバン水和物，$AlNH4(SO_4)_2\cdot12H_2O$)を用いた高温系潜熱輸送システム構築を目指した研究を行っている[21]．

アンモニウムミョウバン水和物の潜熱は251kJ/kgであり，濃度により相変化温度を調整でき，35wt%水溶液の相変化温度は51℃である．しかし密度が1630kg/m^{3}と大きく，沈降・凝集が懸念され，さらにスラリーの流動低下が問題になる．そこで，紐状ミセルを形成する界面活性剤であるベヘニルトリメチルアンモニウムクロライドを，アンモニウムミョウバン水和物の潜熱輸送スラリーに

Table.1 Concentration of each sample solution.

Sample number	A	B	C	D	E	F
Ammonium alum [wt%]	35	35	35	35	35	35
Surfactant [wt%]	0	0	0.2	0.2	0.2	0.2
Polyvinyl alcohol [wt%]	0	0.2	0	0.02	0.05	0.2

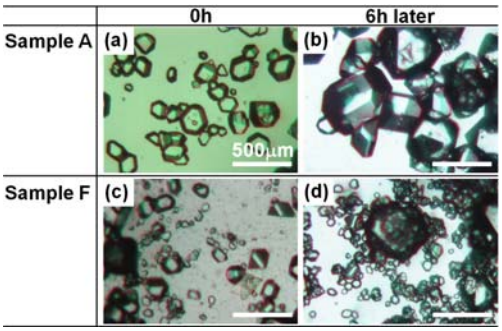

Fig.5 Ammonium alum hydrate crystals in each solution.

添加し，抵抗低減効果を調べた．さらに，氷の結晶成長を阻害することで知られるポリビニルアルコール(PVA)も添加し，アンモニウムミョウバン水和物スラリーの結晶成長，それにともなう沈降に有効かを調べた．

用いた試料はTable1に示した．各試料は60℃で溶液に，50℃でアンモニウムミョウバン水和物が凝固しスラリーとなる．各試料の粘度測定の結果から，溶液中での紐状ミセルの形成，紐状ミセルはPVAを添加しても破壊されないことがわかった．この傾向は，スラリー中でも同様である．界面活性剤とPVAを同時に含む溶液は，アンモニウムミョウバン水和物の結晶成長を抑制し(Fig.5)，結晶粒子の沈降を抑制する相乗効果もわかっている．沈降抑制効果はPVA濃度が0.05wt%(SampleE)以上の時により顕著である．さらに，界面活性剤を含む試料では，溶液，スラリーともに，管内流れの流動抵抗低減が見られた．一般に，流動抵抗低減が観測される溶液では，伝熱特性が低下するが，流動にかかる動力と，伝熱特性の両方を考慮すると，界面活性剤の添加により伝熱効率がむしろ上昇していることもわかっている[22]．

以上の結果から，アンモニウムミョウバン水和物を用いた高温系潜熱輸送は，界面活性剤とPVAの添加により，実用化に十分対応できるシステムだと考えられる．

４．低濃度粘弾性流体の伸長粘度測定

先の項に記したように，低濃度複雑流体の伸長流動特性は流体の挙動に影響を与える．しかし，伸長流動特性の指標となるη_{ex}は，低濃度溶液の場合，溶液に均一な伸長応力を与えることが難しく，高分子溶融体など堅い物質のη_{ex}に比べほとんど測定されてこなかった．近年ようやく溶液の一軸伸長粘度計(Capillary Breakup Extensional Rheometer, CaBER)が開発された[23]．しかしCaBERでもη_{ex}の計算には応力を仮定する必要がある．また均一な溶液のみ測定可能で，食品や化粧品，そのほか工業用途で用いられる溶液など，不均一な溶液の測定はほとんどできていない．そこで著者らは，シリンジ型の急縮小流れの

圧力損失からη_{ex}を測定する手法を開発してきた[24]．この方法では，シリンジに溶液を入れ押し出すため，不均一な試料でも測定でき得る．この装置を用い，伸長粘度特性の異なる高分子溶液を測定し，測定されるη_{ex}と溶液の特性が対応づけられるか検討した．

Fig.6に示したシリンジ型の急縮小流路で溶液を押し出すと，急縮小部分で平均流速が上昇するため，伸長流動が生じる．この際生じる伸長速度は，シリンジポンプでコントロールされる流量と，シリンジの径の比である縮小比β[-]=D_1/D_2によって決まる．溶液を押し出し，シリンジに取り付けた2カ所のタップ間で流路で生じる圧力損失ΔP[Pa]を計測した．式(1)に示したように，ΔPから，シリンジ型流路の太い管で生じる圧力損失ΔP_1[Pa]，細管で生じる圧力損失ΔP_1[Pa]，急縮小部分で働く圧力損失ΔP_3[Pa]，流路内の動圧に起因する圧力損失ΔP_D[Pa]を引くと，溶液の伸長に起因する圧力損失P_{ex}[Pa]を求めることができる．ここで，ΔP_1からΔP_3は計算によって求めた．さらに，流路内を可視化し，急縮小部分の速度変化を調べ，速度変化から急縮小部で生じる伸長速度$\dot{\varepsilon}$ [1/s]を求めた．η_{ex}は，P_{ex}と$\dot{\varepsilon}$から式(2)により求められる．

$$\Delta P - \Delta P_1 - \Delta P_2 - \Delta P_3 - \Delta P_D = P_{ex} \quad (1)$$

$$P_{ex} = \eta_{ex}\dot{\varepsilon} \quad (2)$$

Fig.7にはPEO(分子量5×10^6) 0.12wt%，0.25wt%，0.38wt%水溶液のη_{ex}を縮小比βの異なる流路で測定した結果を示した．異なる流路を用いた測定でも$\dot{\varepsilon}$が同じ時，η_{ex}は近しい値となり，測定は確からしい．またPEO溶液では$\dot{\varepsilon}$の上昇とともにη_{ex}が上昇傾向にあった．一般に，高分子溶液の一軸伸長流動下で測定した緩和時間λ[s]が$\dot{\varepsilon}$と，$\dot{\varepsilon} \geq 1/\lambda$の関係にある場合，溶液内の高分子は伸長し$\eta_{ex}$は上昇する．本研究の測定結果は，その傾向と一致し，このことからも提案した伸長粘度測定方法が，溶液の特性を反映する確からしい測定方法だと考えられる．

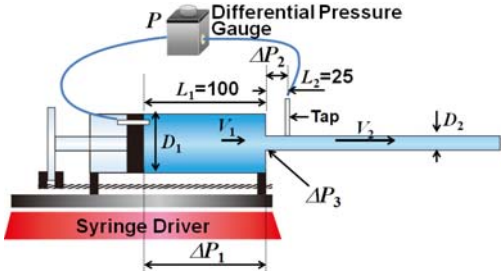

Fig.6 A syringe type channel and pressure drops.

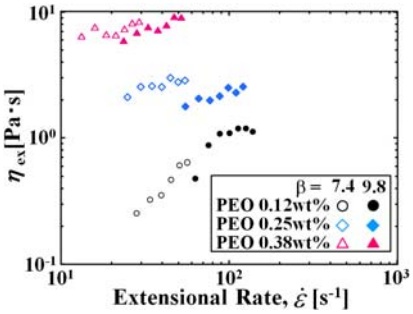

Fig.7 η_{ex} of PEO solutions measured in different channels.

５．結　　言

本邦では筆者らが行っている複雑流体のレオロジーに関するマクロスケールの研究について，その一部をまとめた．詳細は，割愛したため，参考文献を参照して頂ければ幸いである．また，紙面の都合上割愛したが，同じ複雑流体でも，マイクロスケールでの挙動はマクロスケールとは異なることは，緒言に述べた通りである．複雑流体は，ナノ・マイクロスケールの高分子や紐状ミセルの挙動が，より上位のスケールに現れる興味深い現象である．したがって，各階層の溶液のレオロジー特性と，それぞれの階層の相互作用，階層間の相互作用に着目して研究を進めることが重要だと考えられる．

References

1) Virk, P.S. *et al.*, J. Fluid Mech., 30, 305-328 (1967)
2) Rodd, L.E. *et al.*, J. Non-Newtonian Fluid Mech., 129, 1-22 (2005)
3) Min, T. *et al.*, J. Fluid Mech., 486, 213-238 (2003)
4) Wagner, C. *et al.*, Europhys. Lett., 64, 823-829 (2003)
5)日出間るり，化学工学会2014年度研究奨励賞(玉置明善記念賞)，化学工学会 (2015)
6)日出間るり，神戸大学平成27年度優秀若手研究賞（理事賞），神戸大学 (2016)
7)日出間るり，日本レオロジー学会奨励賞，日本レオロジー学会 (2017)
8)日出間るり，第10回資生堂女性研究者サイエンスグラント，株式会社資生堂 (2017)
9) Hidema, R., *et al.*, Experiments in Fluids, 49, 725-732 (2010)
10) Hidema, R., Suzuki, H., *et al.*, Rheol. Acta, 52, 949-961 (2013)
11) Hidema, R., Suzuki, H., *et al.*, AIChE J., 60, 1854-1862 (2014)
12) Hidema, R., Suzuki, H., *et al.*, Flow Turbulence Combust., 96, 227-244 (2016)
13) Motozawa, M., *et al.*, Int. J. Heat. Fluid Flow, 50, 51-62 (2014)
14) Hidema, R., Murao, I., Komoda, Y. and Suzuki, H., J. Non-Newtonian Fluid Mech., 254, 1–11 (2018)
15) Hidema, R., Toyoda, T., Suzuki, H., Komoda, Y. and Shibata, Y., Int. J. Heat. Mass. Trans., 92, 603–609 (2016)
16) Tamaru, M., Suzuki, H., Hidema, R., *et al.*, Int. J. Refrig., 82, 97-105 (2017)
17) Suzuki, H., *et al.*, J. Chem. Eng. Japan, 43, 482-486 (2010)
18) Suzuki, H., *et al.*, J. Chem. Eng. Japan, 42, 447-451 (2009)
19) Suzuki H., *et al.*, Int. J. Refrig., 36, 81-87 (2013)
20) Suzuki H., *et al.*, J. Chem. Eng. Japan, 43, 34-39 (2010)
21) Hidema, R., Tano, T., Suzuki, Hiroshi., *et al.*, J. Chem. Eng. Japan, 47, 169-174 (2014)
22) Hidema, R., *et al.*, Submitted to Int. J. Heat. Mass. Trans.
23) Rodd LE., *et al.*, Appl. Rheol., 15, 12-27 (2005)
24) Hidema, R., Shiraki, T., Tanino, Y., Komoda, Y., Suzuki, H., Nihon Reoroji Gakkaishi, 46, 13-22 (2018)