高粘性な粘弾性流体中を上昇する気泡の気液界面から 発現する糸状形状に関する考察*

A Consideration about Threadlike Shapes that Emerge from the Gas-Liquid Interface of Single Rising Bubbles in a Highly Viscous Viscoelastic Liquid

太田 光浩**
OHTA Mitsuhiro

徳井 紀彦***
TOKUI Norihiko

藤本 修吾***
FUJIMOTO Shugo

岩田 修一†
IWATA Shuichi

Abstract The motion of single bubbles rising in a highly viscous hydrophobically modified alkali-soluble emulsion (HASE) polymer solution is experimentally examined. In the experiment, a 1.6 wt% HASE polymer solution, which is adjusted to $\text{pH} \approx 7.0$ by adding a sodium hydroxide solution, is used. In this study, we focus on the long threadlike shapes formed at the bottom of a bubble. Our observations are recorded using two high-speed video cameras. The morphology of trailing edges with threadlike branches is sensitive to the bubble size. For increasing bubble size, the number of threadlike branches observed also increases; more than 10 threadlike-branches are observed for large sized bubbles. Besides reporting on bubble morphology for single bubbles rising in a highly viscous HASE material, we also report on a discontinuity change in the relation of bubble rise velocity vs bubble volume.

Keywords: HASE solution, Viscoelastic fluid, Bubble rise motion, Bubble shape, Elastic effect

1. 緒言

疎水変性アルカリ可溶エマルション高分子 (HASE) は、近年、粘度調整剤として工業的に用いられている高分子である。HASE の原液は強酸性のエマルション状態であるが、アルカリ物質を添加すると増粘した水溶性の液体となる。HASE は多数の種類があり、液体物性として非ニュートン性を示すが、レオロジー特性は HASE の種類によって異なる。従来から粘度調整剤として用いられてきた高分子は一般的に水溶性の粉末固体であり、溶液中に均一に溶かすのは容易ではない。例えば、粉末がうまく混ざらずに粉末が小さな塊として残存したり、均一に溶けるまでに時間を要する等の難点がある。一方、HASE はアルカリ物

質の添加により、直ちに増粘した液体となるため、非常に扱い易い利点がある。Soto et al. [1] は Primal TT-935 (Dow Chemical Co.) という HASE 溶液中を上昇する気泡は非常に特徴的な形状となることを報告した。Soto et al. [1] が観察した気泡は、従来から観察されてきた粘弾性流体中をカスプ形状 (気泡底部が尖った形状) で上昇する気泡 [2-7] とは全く異なるものであった。著者ら [8] は、Soto et al. [1] の実験条件より広範囲の物性・物理条件下で HASE 溶液中での気泡上昇運動を調べ、Soto et al. [1] が観察した気泡とは異なる特徴的な形状を持った様々な気泡運動を報告した。Soto et al. [1] は、アルカリ物質として 2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールを用いて $\text{pH} = 9$ に溶液の

* Received: 10 August 2017 / Accepted: 7 January 2018 / Published online: 18 May 2018

** 徳島大学大学院 社会産業理工学研究部 機械科学系 〒770-8506 徳島市南常三島町 2-1
TEL: (088)656-7366 FAX: (088)656-7366 E-mail: m-ohta@tokushima-u.ac.jp

*** 徳島大学大学院 先端技術科学教育部 知的力学システム工学専攻

† 名古屋工業大学大学院 工学研究科生命・応用化学専攻

調製を行って実験を行ったのに対し、著者ら[8]は水酸化ナトリウム水溶液を用いて $\text{pH} = 7$ に溶液の調製を行って実験を行った。Soto et al.[1]と著者ら[8]の実験において実験条件が近い場合、気泡の全体像は類似した観察結果もあるが、細部では異なっている部分が多くあった。

HASE 溶液中を上昇する気泡運動の考察を難しくする点は、HASE 溶液の弾性は弱いと判断できるにも関わらず、気液界面から特徴的な形状が発現することである。HASE 溶液中で形成される特徴的な気液界面形状は HASE 溶液が有する弾性(高分子作用)により発現すると考えられるが、その詳細なメカニズムはまだ不明である。HASE 溶液中の気泡は、HASE 溶液の粘度に大きく依存して、多様な特徴的な形状となるが、本研究では、高粘性な HASE 溶液中を上昇する気泡の運動に焦点をあてる。高粘性な HASE 溶液中を上昇する気泡には、気泡下部に特徴的な糸状形状が発現する。著者らの先の研究[8]では、糸状形状の拡大部の映像が鮮明でなく、細部の考察を行う上で解像度が不十分であった。本研究では撮影方法を改善し、気泡下部に形成される糸状形状を鮮明に拡大撮影することで詳細観察を行い、その特徴につ

いて考察した。

2. 実験

2.1 実験装置

Fig.1 に本研究での実験系を示す。実験装置本体は正方断面形状 ($0.25 \text{ m} \times 0.25 \text{ m}$) のアクリル塔(高さ 1.1 m) である。HASE として Primal TT-935 (Dow Chemical Co.) を用いた。本研究では水酸化ナトリウム水溶液を添加し、 $\text{pH} \approx 7$ に調整した $1.6 \text{ wt\%}$ の濃度の HASE 溶液で実験を行った。実験では、まず装置内を HASE 溶液(溶液温度: 293 K) で満たし、半球状のカップ内に所定体積の空気をノズルから導入した。その後、半球状のカップを回転させることで気泡を放出させた。気泡上昇運動は、2 台の高速度ビデオカメラで撮影した。1 台(HAS-D3、(株)ディテクト)は気泡形状を記録するために用い、 $500 \sim 2000 \text{ fps}$ のフレームレートで撮影を行った。その際、気泡形状の拡大撮影を行う場合は、マイクロズームレンズを取り付けて撮影を行った。また、もう 1 台(HAS-220、(株)ディテクト)は、気泡上昇速度を算出するために用い、 500 fps のフレームレートで撮影を行った。

2.2 物性値

HASE 溶液の流体物性は実測した。HASE 溶液の密度(ρ_L)は密度計(DA-110、京都電子工業(株))により測定した。また、表面張力(σ)は、Lee et al. [9] の補正係数を適用した滴重法(Lee-Chan-Pogaku 係数法)により測定した。Du Noüy リング法などで粘弾性流体の表面張力を測定すると、リングから粘弾性流体の液膜が切れる際に弾性の影響が発現し、測定値にその影響が及ぶおそれがあったためである。密度および界面張力の測定値は、 $\rho_L = 1005 \text{ kg/m}^3$ 、 $\sigma = 4.0 \times 10^{-2} \text{ N/m}$ であった。レオロジー特性である見掛け粘度(η_L)および第 1 法線応力差(N_1)は、レオメータ(RS-600、Thermo Fisher Scientific K.K.)により測定した。Fig.2 に実測した HASE 溶液の η_L および N_1 の剪断速度($\dot{\gamma}$)依存性を示す。白丸シンボルが η_L 特性、黒丸シンボルが N_1 特性である。図中の実線は、次式で表される Carreau-Yasuda モデル[10]によるフィッティングラインである。

$$\eta_L = \eta_0 \left[1 + (\beta \cdot \dot{\gamma})^\alpha \right]^{(n-1)/\alpha} \quad (1)$$

上式中の各パラメータは、 η_0 (ゼロ剪断速度粘度)

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

Fig. 2 Rheological properties.

$= 1.9 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, α (Yasuda 係数) $= 1.0$, β (特性時間) $= 9.5 \times 10^{-3} \text{ s}$, n (べき乗則指数) $= 0.23$ であった。これらの Carreau-Yasuda モデルパラメータの値から 1.6wt% HASE 溶液の粘度特性を考察すると、粘度減少の傾きは比較的大きいが高剪断速度域で粘度減少を開始するために、気泡上昇運動時には大きな粘度減少は生じないと予想できる。また、弾性の指標である緩和時間(λ)は、Leider and Birdの方法[11]により算出した。実測したレオロジー特性より求めた見掛けの剪断速度スケール $\Gamma(=U/(d/2) \approx 10 \sim 20 \text{ s}^{-1})$; U : 気泡上昇速度、 d : 気泡の球体積相当径)に対する緩和時間は $\lambda = 1.6 \times 10^{-1} \text{ s}$ であった。この λ の値から高分子溶液の緩和時間としては 1.6wt%HASE 溶液の弾性は小さいと判断できる。

3. 結果と考察

3.1 気泡形状

Fig. 3 に気泡上昇運動時に観察された気泡形状のスナップショットを示す。図から明らかなように気泡下部には細く伸びた糸状形状が形成される。径が小さい気泡($d = 5.8, 9.1 \text{ mm}$)では糸状形状は 1 本であるが、気泡径が大きくなると枝分かれし、その本数が増える。 $d = 14.2 \text{ mm}$, 17.9 mm , 22.5 mm , 24.8 mm に対するスナップショットは画像下部が暗くて見難いが、図中のスナップショット枠内では枝分かれした糸状形状は切れていない。これらの枝分かれした糸状形状は 2 次元平面状となっており、横から観察すると 1 本の糸状形状として見える。 $d = 24.8 \text{ mm}$ に対する気泡形状は、糸状に枝分かれした平面状構造を実際に横

Fig. 3 Overall views of the bubble shape.

から観察したスナップショットである。横からの映像は見掛け上は 1 本の糸状形状に見えるが、観察角度を変えると無数に枝分かれした平面状の構造を観察できる。なお、糸状に枝分かれした平面状構造が形成される方向は気泡生成の様式に依存する。本実験では、空気を溜めた半球状のカップを回転させて気泡を生成しているが、右回転で気泡生成した場合と左回転で気泡生成をした場合では、糸状に枝分かれした平面状構造の形成方向が変化する。したがって、カップの回転方向を固定すれば、平面状構造の形成方向も固定され

Fig. 4 Close-up views of the bottom shape of the bubble.

るために、正面あるいは側面の撮影は容易となる。気泡生成過程において半球状のカップを回転させると、気泡は変形した状態でカップから放出される。気泡が上昇を開始すると、気泡を横切る高分子流れにより弾性が作用するが、変形した状態の気泡底部に作用する弾性は不均一となる。その後、気泡上昇速度は加速するが、不均一な弾性作用の影響を受けた状態から糸状に枝分かれした平面状構造が発達し、その形成方向も決まる。ただし、右回転と左回転では、形成方向が異なるだけで、同じ糸状に枝分かれした平面状構造が観察される。

従来から観察されてきたカスプ形状をした気泡[2-7]に比べ、高粘性な HASE 溶液中で見られた気泡下部から非常に長く伸張した気相が形成される界面現象は、非常に特徴的であると言える。

3.2 気泡下部の糸状形状

気泡下部で形成される特徴的な形状をより詳細に観察するために、ズームレンズを用い、気泡下部に焦点を当てて拡大撮影を行ったスナップショットを Fig. 4 に示す。Fig. 4 は気泡径に応じた気泡下部の拡大映像である。 $d = 9.1 \text{ mm}$ では、Fig. 3 で示したように気泡下部に 1 本の細長い糸状形状が形成されている。気泡径が大きくなると枝分かれの本数が増えるが、まず、 $d = 12.4 \text{ mm}$ の気泡では付け根の部分が 2 つに分かれ始めているのが分かる。ただし、この条件では完全に 2 つの糸状に分かれておらず、写真下方では 1 本の糸状形状となっている。すなわち、 $d = 12.4 \text{ mm}$ の条件は 2 本の枝分かれが生じ始める過渡条件であると言える。 $d = 13.5 \text{ mm}$ の気泡では 3 本に枝分かれした糸状形状となり、その後、順次、 $d = 14.2 \text{ mm}$ の気泡で 4 本、 $d = 15.1 \text{ mm}$ の気泡で 5

本、 $d = 16.6 \text{ mm}$ の気泡で 6 本、 $d = 17.3 \text{ mm}$ の気泡で 7 本、 $d = 17.9 \text{ mm}$ の気泡で 8 本、 $d = 19.7 \text{ mm}$ の気泡で 11 本と増える。これらの観察結果から枝分かれする本数は 1 本ずつ増えると判断できる。また、気泡径が僅かに大きくなるだけで枝分かれ本数が増え、気泡下部で発現する糸状形状は気泡径に非常に敏感であると言える。Fig. 5 に枝分かれの本数と気泡径の関係を示す。Fig. 5 から 2 本に枝分かれした後は、ほぼ直線的に枝分かれの数が増えているのが分かる。非常に小さい気泡では糸状形状が発現しないことが予想でき、一旦、枝分かれが発生する条件に達すると容易に枝の数が増えると言える。なお、 $d \approx 30 \text{ mm}$ よりも大きな気泡では枝分かれの本数が非常に多くなり、本数の正確なカウントができないため、グラフに載せていない。 $d \approx 30 \text{ mm}$ の気泡で大凡 25 本程度の枝分かれとなっている。古くから研究報告がある水溶性会合高分子溶液中の気泡上昇運動では、気泡は縦伸びした偏長形状や気泡下部が尖ったカスプ形状となることが観察されている[2-7]。カスプ形状が形成されるのは、気泡下部に弾性応力が強く作用することに起因することが、粘弾性流体にダンベル・モデルの一種である Oldroyd-B モデル[12]や FENE-CR モデル[13]を用いた数値解析結果[14-17]から明らかにされている。Fig. 4 で示した枝分かれした糸状形状の発現も、気泡下部に HASE 高分子の弾性効果が強く作用したことに起因すると考えられる。気泡に沿って上流から流れてきた高分子は気泡下部先端で合流(集中)することになり、気泡下部は弾性が強く作用する領域になる。また、非ニュートン性は剪断速度の増大とともに強くなるが、気泡上昇運動では気泡径の増大とともに気泡上昇速度が増大し、これに伴い剪断速度も大きくなる。したがって、気泡径が大きくなるにつれて、気泡底部に作用する HASE 溶液の弾性効果も局所的に強くなる。弾性応力が強くなると下方に引っ張られる領域(体積)も大きくなるが、気泡底部全体を均等に下方に引き下げ続けることができずに枝分かれ状態となる。枝分かれした糸状形状は細長く伸長するため、枝分かれ部分が安定的となる形態として平面状構造が形成されると考えられる。ただし、枝分かれした平面状構造が形成される物理的メカニズムや気相が非常に細く長く伸張する物理的メカニズムの解明には、先に述べた気泡生成方法

Fig. 5 Relation between the number of branch and the bubble diameter.

の影響、HASE 高分子の構造に起因する弾性効果、動的界面張力、気液界面での分子スケールでの相互作用などの観点からの検討・考察が必要である。また、HASE 溶液中での気泡上昇運動の従来研究とは異なったその他の特徴として、見掛けの緩和時間が $\lambda = 1.6 \times 10^{-1} \text{ s}$ と小さいにも関わらず、弾性効果が気液界面に大きく作用し、特徴的な形状が発現することが挙げられる。

3.3 気泡上昇速度

Fig. 6 に気泡上昇速度 U と気泡体積 V との関係を示す。 U は気泡の終端速度であり、振動することなく一定であった。これまで水溶性会合高分子溶液中の気泡上昇運動では、気泡上昇速度が気泡体積に対して連続的に変化をしない現象、いわゆる速度ジャンプが観察されてきた。これは、ある臨界気泡体積になると上昇速度が突然大きくなり、速度が体積に対して不連続に変化する現象である。速度ジャンプ発生後は、連続的な変化を示す。速度ジャンプのメカニズムに関しては幾つかの説があるが、まだ確固たるメカニズムの解明には至っていない。速度ジャンプ現象は、常に観察されるのではなく、その点がより考察を難しくしてきた。なお、速度ジャンプ現象のこれまでの研究は、Amirmia et al.[18]の論文に要約されており参照されたい。

Fig. 6 Bubble rise velocity as a function of the bubble volume.

一方、HASE 溶液中を上昇する気泡の場合、Soto et al. [1]は、気泡底部で糸状形状が発現すると共に速度ジャンプが発生することを報告した。Fig. 6 から明らかな様に本研究の実験範囲では、我々の先の研究結果[8]と同じく、気泡上昇速度は気泡体積に対して連続的に変化していることが分かる。本実験での最小気泡体積は $V = 100 \text{ mm}^3$ であり、これは気泡径に換算すると $d = 5.8 \text{ mm}$ になる。Fig. 3 に示したように $d = 5.8 \text{ mm}$ の条件では気泡下部で 1 本の細長い糸状形状が発現している。したがって、Soto et al. [1]の報告を基に速度ジャンプ発生の詳細を調べるためには、より小さい気泡から上昇速度を緻密に調べる必要がある。ただ、別の観点から見ると、気泡底部で発現する糸状形状の形態が変化しても気泡上昇速度は気泡体積に対して連続的に変化することを確認できる。

4. 結 言

本研究では粘性の高い疎水変性アルカリ可溶エマルジョン高分子 (HASE) 溶液中を上昇する気泡から発現する糸状形状の詳細な観察を行った。観察結果より、気泡径の増大とともに枝分かれの本数は 1 本ずつ増加することが分かった。これは、気泡径が大きくなることで気泡上昇速度が増大し、その結果として気泡底部に作用する HASE 溶

液の弾性効果が強くなったことに起因すると考えられる。弾性が強くなり、気泡底部全体を下方に引き下げる力が作用するが、大きな体積を均等に引き下げる続けることができずに、枝分かれ状態となると思われる。また、枝分かれした糸状形状は細長く伸長するため、安定的な形態として平面状構造が形成されると考えられる。ただし、平面状構造が形成される物理的メカニズムや気相が非常に細く長く伸張する物理的メカニズムの解明には、気泡生成方法の影響、HASE 高分子の構造に起因する弾性効果、動的界面張力、気液界面における分子スケールでの相互作用などの点から検討する余地がある。HASE 溶液中を上昇する気泡に発現する特徴的な形状については、これまでに観察されていない新しい界面現象として、従来とは異なる幅広い視点から検討・考察することが必要である。

謝 辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 JP24560180 の支援を得た。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- [1] Soto, E., Goujon, C., Zenit, R. and Manero O., A Study of Velocity Discontinuity for Single Air Bubbles Rising in an Associative Polymer, *Phys. Fluids*, Vol. 18(12), 121510 (2006).
- [2] Astarita, G. and Apuzzo, G., Motion of Gas Bubbles in Non-Newtonian liquids, *AIChE J.*, Vol.11(5), 815–820 (1965).
- [3] Acharya, A., Mashelkar, R. A. and Ulbrecht, J., Mechanics of Bubble Motion and Deformation in Non-Newtonian Media, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 32(8), 863–872 (1977).
- [4] De Kee, D. and Chhabra, R. P., A Photographic Study of Shapes of Bubbles and Coalescence in Non-Newtonian Polymer Solutions, *Rheol. Acta*, Vol. 27(6), 656–660 (1988).
- [5] Rodrigue, D. and De Kee, D., Bubble Velocity Jump Discontinuity in Polyacrylamide Solutions: a Photographic Study, *Rheol. Acta*, Vol. 38(2), 177–182 (1999).
- [6] Pilz, C. and Brenn, G., On the Critical Bubble Volume at the Rise Velocity Jump Discontinuity in Viscoelastic Liquids, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, Vol. 145(2-3), 124–138 (2007).
- [7] Ohta, M., Hieda, Y., Tokui, N. and Iwata, S., The Motion of a Bubble Rising through Viscoelastic Polymeric Liquids, *Transactions of the JSME*, Vol. 81(823), 14-00612 (2015).
- [8] Ohta, M., Kobayashi, N., Shigekane, Y., Yoshida, Y. and Iwata, S., The Dynamic Motion

- of Single Bubbles with Unique Shapes Rising Freely in Hydrophobically Modified Alkali-Soluble Emulsion Polymer Solutions, *J. Rheol.*, Vol. 59(2), 303–316 (2015).
- [9] Lee, B.-B., Ravindra, P. and Chan, E.-S., Surface and Interfacial Tension Measurement by the Drop Weight Method, *Chem. Eng. Comm.*, Vol. 195(8), 889–924 (2008).
- [10] Yasuda, K., Armstrong, R. C. and Cohen, R. E., Shear Flow Properties of Concentrated Solutions of Linear and Star Branched Polystyrenes, *Rheol. Acta*, Vol. 20(2), 163–178 (1981).
- [11] Leider, P. J. and Bird, R. B., Squeezing Flow Between Parallel Disks. I. Theoretical Analysis, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 13(4), 336–341 (1974).
- [12] Oldroyd, J. G., On the Formulation of Rheological Equations of State, *Proc. R. Soc. Lond. A*, Vol. 200, 523–541 (1950).
- [13] Chilcott, M. D. and Rallison, J. M., Creeping Flow of Dilute Polymer Solutions Past Cylinders and Spheres, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, Vol. 29, 381–432 (1988).
- [14] Noh, D. S., Kang, I. S. and Leal, L. G., Numerical Solutions for the Deformation of a Bubble Rising in Dilute Polymeric Fluids, *Phys. Fluids*, Vol. A5(6), 1315–1332 (1993).
- [15] Málaga, C. and Rallison, J. M., A Rising Bubble in a Polymer Solution, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, Vol. 141(1), 59–78 (2007).
- [16] Pillapakkam, S. B., Singh, P., Blackmore, D. and Aubry, N., Transient and Steady State of a Rising Bubble in a Viscoelastic Fluid, *J. Fluid Mech.*, Vol. 589, 215–252 (2007).
- [17] Ohta, M., Onodera, K., Yoshida, Y. and Sussman, M., Three-dimensional Numerical Simulations of a Rising Bubble in a Viscoelastic FENE-CR Model Fluid, *AIP Conf. Proceed.*, Vol. 1027, 896–898 (2008).
- [18] Amirnia, S., de Bruyn, J. R., Bergougrou, M. A. and Margaritis, A., Continuous Rise Velocity of Air Bubbles in Non-Newtonian Biopolymer Solutions, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 94, 60–68 (2013).
-