Article

Flow-Induced Structure Change and Flow-Instability of CTAB/NaSal Aqueous Solution in a Two-Dimensional Abrupt Contraction Channel

Mayumi OUCHI*, Tsutomu TAKAHASHI**, and Masataka SHIRAKASHI**

* Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Nagaoka University of Technology
1608-1 Kamotomioka Nagaoka, Niigata 940-2188, Japan** Department of Mechanical Engineering, Nagaoka University of Technology
1608-1 Kamotomioka Nagaoka, Niigata 940-2188, Japan

It is known that the CTAB/NaSal aqueous solution forms wormlike micelles when the concentration is higher than a certain value and shows the flow-induced structure change when both the shear rate and shear strain exceed respective critical values. In the present work, the start-up behavior of this surfactant solution in a two-dimensional abrupt contraction channel driven by a constant pressure was investigated. At a low driving pressure, the flow rate increases gradually and reaches an equilibrium state. When the driving pressure is higher than a certain value, the flow rate rises at a certain elapsed time. The elapsed time showing increase in flow rate shortens with increasing driving pressure. In the entry area of the narrow channel, a pair of wedge shape opaque regions appears. From the comparison with the observation in Couette flow of the same solution, it is found the opaque regions are caused by shear induced structure and the viscosity of the regions is higher than the other region. The regions grow up and make the other region with low viscosity narrower. The opaque regions suddenly break and disappear when the flow rate changes. Flow instability is induced by a sudden change of flow states. These phenomena are characteristic of the fluid showing the flow-induced structure change, whereas ordinary polymer solution do not exhibit such behavior.

Key Words: Flow-induced structure / Flow-instability / Two-dimensional abrupt contraction channel / Surfactant solution二次元急縮小流路において発生する CTAB/NaSal 水溶液の
流動誘起構造変化と流動不安定性

大内 真由美*, 高橋 勉**, 白樺 正高**

(原稿受理: 2006年4月7日)

1. 緒 言

紐状ミセルを形成する界面活性剤水溶液は鎖状高分子溶液と同様に顕著な粘弾性特性を示すことが知られている。^{1,2)} また、ある種の界面活性剤水溶液では流動によりミセルの構造変化が生じ、流動特性が大きく変化する。これを流動誘起構造変化という。³⁻⁵⁾ 紐状ミセルを形成する界面活性剤水溶液はセメントの増粘剤としてすでに実用化が進んでいるが、希薄水溶液として乱流抗力低減効果を生じさせるための添加剤などにも使用することが期待されている。

紐状ミセルを形成する界面活性剤水溶液を作動流体として工業的に利用するためには流動特性を明らかにする必要がある。しかし、ミセルが絡み合い構造を示す濃厚な界面活性剤水溶液に関しては現在のところ極めて単純な流れ場の

代表であるクエット流れにおける構造変化に関する研究が行われている段階であり、構造変化の化学的・物理的説明はまだ得られていない。クエット流れにより誘起される構造変化に関しては以下のような報告がなされている。四方ら⁶⁾はCTAB(0.03M)/NaSal(0.23M)水溶液の同心二重円筒型流路内のステップ状に立ち上がるクエット流れを観察し、ずり速度が 3 s^{-1} 以上になるとせん断流動誘起構造変化 (Shear-Induced Structure: SIS) が生じること、および流動複屈折やずり応力に微小な振動が現れる流動不安定性が発生することを報告した。また、SISおよび流動不安定性の発生にはそれぞれ臨界のひずみ量が存在し、与えるずり速度が異なる場合でも臨界ひずみは変化しないことを報告した。さらに、Fischer⁷⁾らはCPyCl/NaSal水溶液を用いて同心二重円筒流路内の定常流動状態における流れ場を可視化し、SISにより生じる粘度増加と同時に試料が白濁することを示した。これに対して、著者ら⁸⁾は光学ガラス製の同心二重円筒流路を製作し、CTAB/NaSal水溶液のスタートアップ流れにおけるSISと流動不安定性の発生を流れの可視化により観察し、ひずみとずり速度に対する

* 長岡技術科学大学大学院工学研究科
〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1
E-mail: oouchi@stn.nagaokaut.ac.jp, Tel: +81 258-47-1611(ex 7343), Fax: +81 258-47-9770

** 長岡技術科学大学工学部
〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1

試料の状態変化を詳細に調べた。その結果、ずり速度とひずみにより(1)SISが発生せず線形な状態、(2)白濁が発生するが安定流動する状態、(3)白濁が薄まるが流動複雑折がひずみに対して線形的に変化し安定流動する状態、(4)流れ場に微小な速度変動が発生する状態、(5)はねもどり現象を伴う強い流動不安定性を示す状態、の五つの状態に分類できることを示した。一方、Wheeler^{9,10)}やFischer¹¹⁾はCPyCl/NaSal水溶液を用いて応力制御による実験を行い、平行円板型流路においてSISを形成するリング状の白濁領域を観察した。そして、流動に伴い白濁リングは周期的に発生と消滅を繰り返し、この周期と同期した変動がせん断応力および第一法線応力差に発生することを報告している。また、高橋¹²⁾はひずみ制御にて同様の実験を行い、白濁リングの発生を報告している。この白濁リングの発生および消滅の周期はずり速度の増加に伴い線形的に増加し、そのとき発生する白濁リングの内径位置におけるずり速度は円板の角速度によらず一定となることを報告した。すなわち平行円板型流路において発生するリング状の白濁領域は流路の半径に比例して増加するずり速度が、ある臨界値を超える領域で発生し、発生・消滅の周期性についてもずり速度分布に起因するものであると報告している。

以上のようにSISの詳細な解明はまだなされていないが、CTAB/NaSal水溶液に関してはクエット流れにより発生する現象、SISや流動不安定性の発生状態が定量的に報告されている。そこで本研究では、界面活性剤水溶液の作動流体としての工業的利用を目指した第一歩として、より複雑な流れ場においてSISや流動不安定性が流れに対して及ぼす影響を調べることを目的とする。流れ場としては流路内においてずり速度分布の生じる二次元ポアズイユ流れを用いる。従来の研究からスタートアップ流れなどの過渡的な状況において構造変化や不安定性の影響が強く現れることから、時間的な過渡的効果として停止状態から突然ある一定の駆動圧力で流動を開始するスタートアップ流れを適用し、空間的な過渡的効果として二次元急縮小部を有する流路を使用した。このような流れ場において急縮小部近傍における白濁の発生を、高速カメラを用いて詳細に観察する。また、流量の時間的な変化を測定し、SISの発生と流動抵抗の関係を検討する。

2. 試料および実験装置

2.1 試料

本実験ではカチオン系界面活性剤であるcetyltrimethylammonium bromide (CTAB ; 東京化成工業) に塩としてsodium salicylate (NaSal ; SIGMA社) を添加した水溶液を使用した。CTABの濃度を0.03 M, NaSalの濃度を0.23 Mとしてイオン交換水に溶解した。この濃度は四方⁶⁾をはじめとして多くの研究者が研究に使用しているものと同じであり、既知の結果との比較の容易さを考慮して決定した。流動状態を可視化するために直径63~83 μm のナイロン粒子を $6.25 \times 10^{-3} \text{ wt\%}$ の割合で混入させた。すべての実験は室温25~27 $^{\circ}\text{C}$ において行なわれた。Fig.1に今回使用したCTAB/NaSal水溶液の定常粘弾性試験の結果を示す。これはひずみ制御型レオメータ (ARES ; Rheometric Scientific.Ltd) を用い、直径50 mmの円錐円板型流路を用いて測定した。

また、比較のために構造変化を生じない高分子溶液を用い

た。試料はn-Tetradecane (東京化成工業) にポリイソブチレン (PIB ; Exxon Chemicals) を5 wt%で溶解したものである。

2.2 実験装置

Fig.2に二次元急縮小流路の詳細を示す。縮小比は4:1である。二次元性を確保するために流路幅と高さの比を上流部において10:1、下流部で40:1とした。Fig.3に実験装置全体の概略を示す。テストセクションである二次元急縮小流路は同じ幅で作られた上流リザーバと下流リザーバに直結されている。上流および下流リザーバにおける液面が二次元急縮小流路よりも十分に高い位置となるよう十分な量の試料が装置内に満たされている。上流および下流リザーバの双方にコンプレッサで調整された等しい圧力を加えておき、下流リザーバに設置されているスタートアップバルブを瞬時に開放することにより所定の圧力差をステップ状に発生させる。下流リザーバの上部にはレーザ変位計が設置されており、液面に浮かべてあるターゲットの移動量から流量の時間変化を算出する。上流・下流リザーバおよび二次元急縮小流路は透明

Fig. 1. Viscosity(η), shear stress(τ) and first normal stress difference($N1$) as a function of shear rate.

Fig. 2. Dimension of two-dimensional contraction channel.

なアクリル樹脂で製作されている．二次元急縮小流路の側壁面は流れの可視化のために光学ガラス製とした．

流れ場の様子は高速度カメラにより撮影した．撮影時のフレームレートは250 1/s, シャッタースピードは1/2000 sとした．

3. 結果および考察

流量測定： Fig.4に所定の圧力差をステップ状に与えたスタートアップ流れにおける流量の立ち上がり挙動を示す．圧力差が最も低い0.98 kPaでは流量は時間経過とともに徐々に増加し定常に達する．一方、これよりも高い駆動圧力1.96 kPaで流動させた場合、流動開始直後からある時間までは0.98 kPaの場合と同様にゆっくりと流量が増加していくが、ある時間 (Fig.4 矢印) に流量の増加速度が急激に速くなる．その後さらに時間が経過すると流量は定常値に達し、変化しなくなる．n-テトラデカンにポリイソブチレンを5 wt%の割合で溶解した高分子溶液を用いて同様の実験を行ったところ、Fig.5に

Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus.

Fig. 4. Start-up behavior of flow rate with constant driving pressure.

示すように駆動圧力に関係なく流動開始直後から流量は徐々に増加しオーバーシュートを経た後定常値に達した．これはずり流動化を示す一般的な粘弾性流体のスタートアップ挙動と見なせる結果である．したがってFig.4に示すような流量の増加曲線に現れる不連続的な変化は界面活性剤水溶液に特有の特異な挙動であると考えられる．

各設定圧力において流動開始から流量の増加速度が急激に早くなるまでの時間を臨界時間 t_c とする．Fig.6に t_c と駆動圧力の関係を示す．Fig.6より t_c は駆動圧力の増加とともに急激に小さくなり、8 kPa近傍で一定値に達する．

可視化実験： 流量の急激な変化と流れ場の関係を明らかにするために、二次元急縮小部近傍の流れの可視化を行った．Fig.7に流量の急激な変化が生じなかった駆動圧力0.98 kPaの流れ場の様子を示す．それぞれの写真が撮影された瞬間を流量-時間曲線上に示した．Fig.7の各写真において左から右に向かって試料は流動する．左側の広い部分が上流部で右側の狭

Fig. 5. Start-up behavior of flow rate for 5 wt% solution of polyisobutylene in tetradecane.

Fig. 6. Critical time t_c of flow rate increasing as a function of driving pressure.

い隙間が下流部である。カメラと反対側の流路側面に黒いスクリーンを背景として設置して撮影を行ったため、流路内が黒く見える場合は試料が透明な状態であることを意味する。また、試料中の白い点は流動状態を可視化するために試料に混入したトレーサ粒子である。Fig.7(a)に示すように流動開始直前の静止状態では流路内が全体にわたり黒く、試料はほぼ透明であることを意味する。流量増加の不連続性が発生しない駆動圧力0.98 kPaの場合では時間経過によらず平板間全体で透明な状態が維持された。

Fig.8に駆動圧力を9.80 kPaに設定した場合の流れ場の様子を示す。Fig.8(a)は流動開始前の状態で、試料は透明である。流動開始直後から臨界時間 t_c に達するまではFig.8(b)~(f)に示すように急縮小部近傍から下流に向かって壁面に沿ってくさび形の白濁領域が形成される。時間経過に伴い、白濁領域は下流側へ成長し、白濁の度合いも強くなっている様子がわかる。この白濁は壁面近傍のせん断流動により誘起された構造、すなわちSISが発生したことを意味する。この試料の場合ずり速度が 4 s^{-1} 以上でかつひずみ量が4を超えたときにSISが発生する。この臨界ひずみ量4という値はずり速度の値にあまり影響を受けない。急縮小部近傍の助走区間では壁面によるせん断の影響が徐々に中心部に向かって発達していくことから、せん断ひずみがあるしきい値を超えるまでに要する距離は壁面から流路中心に向かうほど長くなる。この結果としてSISの発生領域がくさび形になると考えられる。

さらに時間が経過し、 t_c を超えた直後の流れ場の様子をFig.8(g)に示す。Fig.8(g)の下部壁面右側に見られるように壁面近傍に形成されていた白濁領域は壁面近傍よりも中心近くにより白い層状の構造をとり、それが壁面からはがれるように崩壊する。これは壁面近傍での強いせん断とひずみの蓄積が壁面近傍の薄い層で不安定流動を誘起し、応力を緩和させ試料を透明に戻したものと考えられる。この時間の後、Fig.8(h)に示すように平板間全体の白濁が一瞬緩和し、平板間全体にわたって白濁の発生と再透明化が各所で不規則に観察される不安定な流れ場へと遷移する。

くさび形の白濁領域の崩壊から、不安定流動の発生と同時にFig.8(i), (j)に示すように急縮小部上流の流入領域で強い白濁が形成され、流入直後は上下平板の隙間全体にわたり強く白濁した状態となる。流路高さ全体にわたって均一に発生することからこの白濁は上流部での伸張流動により誘起された構造であると考えられる。Fig.8(j)から下流部の白濁が徐々に薄くなることが観察されるが、これは伸張流動場からせん断流動場への移行の過程と考えられる。界面活性剤水溶液の平面伸張流動により誘起される構造変化についてはまだほとんど報告がなされておらず興味深い現象である。しかし、二次元急縮小部の流れは複雑であり、不安定になりやすい。このため平面伸張流動による流動誘起構造変化の発生を定量的に議論するにはこの流れ場は適さないと考えられる。平面伸張流動誘起構造変化についてはより適切な流れ場を用いた詳細な観察を行うべきであり、本報告ではこれ以上の言及は行わない。

次に白濁化の発生を定量的に評価するため、流路内の急縮小部から20 mmで、下部壁面から0.1 mmの位置における輝度を映像から読みとった。輝度は画面の白さを表し、背景である黒いスクリーンとの比較から白濁化の度合いを評価できる。

流動中の各時刻における輝度 B を流動開始直前の輝度 B_0 で除して正規化した値 B/B_0 の時間的変化をFig.9に示す。Fig.9において B/B_0 が1のときは白濁化が生じておらず、1より大きい場合は白濁したことを示す。駆動圧力が最も低い0.98 kPaの場合には B/B_0 はほぼ1のまま変化しない。したがって白濁は生じていないことがわかる。一方、駆動圧力が3.92 kPaを越えると、 B/B_0 が最も大きくなるピークが現れる。ピーク発生時刻は駆動圧力の増加に伴い早くなり、 B/B_0 の値は駆動圧力の増加に伴い大きくなる。また、ピークを示した後 B/B_0 は、急激に減少する。 B/B_0 がピークとなる時刻は流量の増加速度が急激に早くなる臨界時間 t_c と一致する。すなわち、流量が急に増加する現象は流入部に形成されるくさび形領域の崩壊に起因すると考えられる。

SISの発生と粘度の変化の関係を知るために本実験で使用した試料のスタートアップ流れにおけるせん断粘度の過渡

Fig. 7. Start-up behavior of flow rate with driving pressure 0.98 kPa and photographs of flow field near entrance.

的挙動を測定した。同心二重円筒型流路を光学ガラスにより作成し、上記の二次元流路に対する測定と同じ方法で SIS による輝度の変化をせん断粘度と同時に測定した。⁸⁾ その結果を Fig.10 に示す。正規化された輝度 B/B_0 とせん断粘度はひずみの増加とともに急激に増加し、これらの変化は一致している。粘度が最大値を示すひずみと B/B_0 がピークを示すひずみも同

時である。この結果より白濁化の発生は粘度の増加に対応することがわかる。Fig.8(e), (f) および (g) の写真を見ると、くさび形の白濁領域は他の部分とは明確に区別できるほどコントラストが高い。すなわちこの領域はまわりの領域に対して不連続的といえるほど高粘度になっていると思われる。

この結果より、Fig.4 で示した流量増加速度の急激な増加は

Fig. 8. Start-up behavior of flow rate with driving pressure 9.80 kPa and photographs of flow field near entrance.

Fig. 9. Normalized brightness B/B_0 at the each driving pressure vs. passage time.

以下のように定性的に説明される。すなわち、 $0 < t < t_c$ の範囲では流動開始とともに高粘度のくさび形領域は次第に流路中心面に向かって拡大し、主流である構造変化していない流体が流動する領域が減少していく。これにより流動抵抗が増加し流量の立ち上がりが阻害される。SISにより形成された白濁領域はFig.10でわかるように最大値を迎えた後に突然消滅し、粘度が低下する。二次元急縮小流れの場合は $t = t_c$ でくさび形領域が最大となった後、突然その領域が消失する。これにより流量が急増すると考えられる。また、 t_c はFig.6に示すように駆動圧力を増加すると小さくなる。これはSIS発生に必要なひずみの蓄積に要する時間が短くなることに起因すると考えられる。以上のようにSISを発生する界面活性剤水溶液の急縮小流れでは流入部において構造変化に伴う流動抵抗の時間的変動が発生し流れ場全体に対して影響を及ぼすため、構造変化を生じない一般の流体とは異なる取り扱いが必要である。

4. 結 論

本研究では二次元急縮小流路における界面活性剤水溶液の駆動圧力一定のスタートアップ流れの観察を行い、流動誘起構造変化の発生と流量の過渡的挙動について以下の結論を得た。

- 1) 流量は流動開始から緩やかに立ち上がるが、駆動圧力が大きいとき、ある時間を境にして増加速度が急激に速くなる。これは高分子溶液においては発生しないSISを生じる界面活性剤水溶液特有の現象である。
- 2) 上記の流量増加の急激な変化が見られる場合、流動開始からある時間経過すると、流入部壁面近傍にくさび形の白濁領域が形成され時間とともに成長する。さらにある時間を経過するとその領域内で不安定流動が発生しこの領域が

Fig. 10. Normalized brightness B/B_0 and shear viscosity on Couette flow using concentric cylinder flow cell.

消滅する。上記の流量増加量の急激な変化はこれに対応している。

- 3) 流動開始から流量の増加量が急激に変化するまでの時間は駆動圧力の増加に伴い急激に短くなり、ある圧力以上でほぼ一定値となる。

REFERENCES

- 1) Shikata T, Hirata H, Kotaka T, *Langmuir*, **3**, 1081 (1987).
- 2) Shikata T, Hirata H, Kotaka T, *Langmuir*, **4**, 354 (1988).
- 3) Kadoma IA, Ylitalo C, van Egmond JW, *Rheologica Acta*, **36**, 1 (1997).
- 4) Rehage H, Wunderlich I, Hoffmann H, *Progress in Colloid & Polym Sci*, **72**, 51 (1986).
- 5) Wunderlich I, Hoffmann H, Rehage H, *Rheologica Acta*, **26**, 532 (1987).
- 6) Shikata T, Dahman SJ, Pearson DS, *Langmuir*, **10**, 3470 (1994).
- 7) Fischer P, Wheeler EK, Fuller GG, *Rheol Acta*, **41**, 35 (2002).
- 8) Ouchi M, Takahashi T, Shirakashi M, *J Rheol*, **50**, 341 (2006).
- 9) Wheeler EK, Izu P, Fuller GG, *Rheologica Acta*, **35**, 139 (1996).
- 10) Wheeler EK, Fischer P, Fuller GG, *J Non-Newtonian Fluid Mech*, **75**, 193 (1998).
- 11) Fischer P, *Rheologica Acta*, **39**, 234 (2000).
- 12) Takahashi T, Yako N, Shirakashi M, *Nihon Reorogi Gakkaishi*, **29**, 27 (2001).