

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：12605

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25630049

研究課題名(和文) 液液反応界面に生成されるゲルの粘弾性測定手法の確立とゲル生成を伴う反応流の研究

研究課題名(英文) Development of rheological measurement of gel produced at reactive liquid-liquid interface and study on reacting flow involving production of gel

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) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：高粘性液体と低粘性液体の液液界面で化学反応により生成するゲルが流動場に及ぼす影響を実験的に検討した。またその液液界面で生成されるゲル粘弾性測定を提案、実行した。ゲル生成が流動場に及ぼす影響はゲルの種類により大きく異なることを示した。またゲルの種類によりその粘弾性特性が異なることを示した。その粘弾性測定結果を基にゲルが流動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。

研究成果の概要(英文)：We experimentally investigate influences of gels produced by chemical reactions taking place at the interface between more- and less-viscous liquids on a flow dynamics. Also, we propose and conduct a novel rheological measurement of the gels produced at the reactive interface. We show that the influence of the production of the gel on the flow dynamics significantly depend on the kinds of the gels. The rheological properties of the gel also depend on the kinds of gel. Based on the results of the rheological measurements, we propose a physical model which can explain the difference in influence of the gels on the flow dynamics.

研究分野：液相反応流

キーワード：反応流 高分子液体 界面レオロジー Viscous fingering

### 1. 研究開始当初の背景

研究代表者は 1998 年の大学院修士課程 1 年次、反応流という観点からは液体と気体ではいくつかの重要な性質の相違があり、気体の場合と液体の場合でその取り扱いが大きく異なる可能性があり、液相反応流の体系化を目指した基礎研究が必要であると考え、気体は有しない液体に特有な性質に着目した液相反応流の基礎研究を開始した。その中で 2003 年から、物質の高分子性に着目した高分子液体反応流の体系化に資する基礎研究を立ち上げた。これまでに特に、Viscous fingering (VF) (研究の方法の図 1 参照) を流動場の対象とし、高分子液体が有する粘度の化学種濃度への敏感な依存性を利用した、化学反応により溶液粘度の変化する反応流の実験研究に関して成果を挙げている。また現在までに、その一端は捉えているが高分子液体反応流の体系化に資するためには更なる検討が必要な研究代表者の研究に以下のものがある。高粘性液体にポリアクリル酸ナトリウム(SPA)水溶液、低粘性液体に  $Fe^{3+}$  水溶液を用いて図 1 の VF 実験を行うと VF パターンが形成されず、スパイラルパターンを形成することを明らかにした。この二液体は反応界面にゲルを生成するため、それがスパイラルを形成する要因と考えたが、最近、高粘性液体をキサントガム(XG)水溶液、低粘性液体を  $Fe^{3+}$  水溶液とした場合、この二液体も反応界面にゲルを生成するが、スパイラルは形成されず、直線状のパターンを形成することを明らかにした。我々はこの差異はゲルの性質の違いに起因すると考えている(実際、両ゲルを手にとるとその差を実感することができる)。これを実証できれば、「ゲルの種類によりゲル生成が反応流場に及ぼす影響が定性的に異なる」という新しい学理を示すことができる。そしてこの実証には、液液反応界面に生成されるゲルの粘弾性測定が必要不可欠である。

### 2. 研究の目的

レオメータ(粘弾性測定装置)を用いた液液反応界面に生成されるゲルの粘弾性測定手法の確立を試みる。そして、得られた測定結果からゲルの粘弾性特性とそのゲルが反応流場に及ぼす影響の相関を検討する。さらに、ゲル生成を伴う反応流という観点からはどのような粘弾性特性が重要なのかということに関する言及も試みる。

### 3. 研究の方法

#### (1) 溶液

高粘性溶液はポリアクリル酸ナトリウム(SPA)水溶液(分子量 220~600 万)、低粘性溶液は  $Al^{3+}$ aq、 $Fe^{3+}$ aq 水溶液を用いた。

#### (2) VF 実験

VF 実験は Hele-Shaw セルを用い(図 1)、高粘性溶液のポリマー濃度を SPA は 0.75 wt% で一定とし、低粘性側の金属イオン濃度  $C =$

0.01~0.1 mol/l、低粘性溶液の流量  $q_0 = 9.30 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{s}$  とし  $q_0 \sim 10q_0$  の範囲で行い、Hele-Shaw セルの幅  $b$  も変えて実験を行った。高粘性溶液は 0.1 wt% インジゴカルミンで青色に着色した。

#### (3) 微小振動測定

二液体界面で生成されるゲルの粘弾性測定は界面レオロジー測定機能を有するレオメータ(AR-G2 TA instruments)を用いて行った(図 2)。

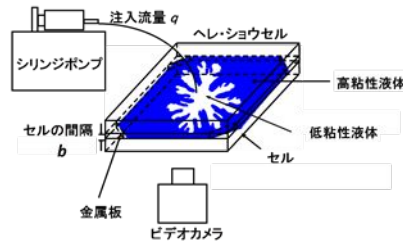


図 1 Viscous fingering 実験装置

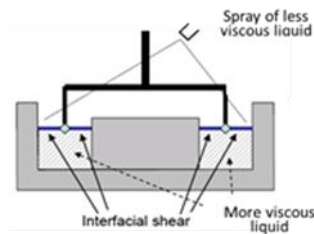


図 2 反応界面レオロジー測定装置

### 4. 研究成果

まず、図 3 に VF 実験結果を示す。 $C = 0.1 \text{ mol/l}$ 、 $q = 10q_0$ 、 $b = 0.5 \text{ mm}$  の時の VF パターンを示す。右下は最も長いフィンガーがある一定距離まで到達する時間  $t_b$  である。この時間の大きさは置換効率を示すパラメータである。 $Al^{3+}$  の場合、セルの深さ方向における完全な置換ができず、非反応の場合に比べ  $t_b$  は非常に小さくなった。一方、 $Fe^{3+}$  の場合は、非反応の場合に比べると、注入口近傍でパターン面積が大きくなり、結果として  $t_b$  は大きくなった。この違いは生成されるゲルの特性の違いに起因していると考えられる。これらの結果はゲル生成が VF に及ぼす影響はゲルの特性によって逆の影響を及ぼすことを示唆している。

図 4 にこの濃度条件下での反応界面で生成されるゲルの粘弾性結果を示す。この測定は微小振動測定であり、 $t = 180 \text{ s}$  で金属イオン水溶液と SPA 溶液の反応を開始する。 $Fe^{3+}$  の場合、振動測定の弾性応答を示す  $G'$  (貯蔵弾性率) が粘性応答を示す  $G''$  (損失粘性率) は反応開始とともに急激に上昇し、 $G'$  だけそのあとも緩やかに上昇した。一方、 $Al^{3+}$  の場合、 $G'$  の挙動は急激に上昇した後、その値を一定に保ち続けたが、 $G''$  は反応開始の急上昇の後、緩やかに減少した。この  $G'$  と

G''の挙動の差異がVFパターン形成の違いに影響していると考えられる。

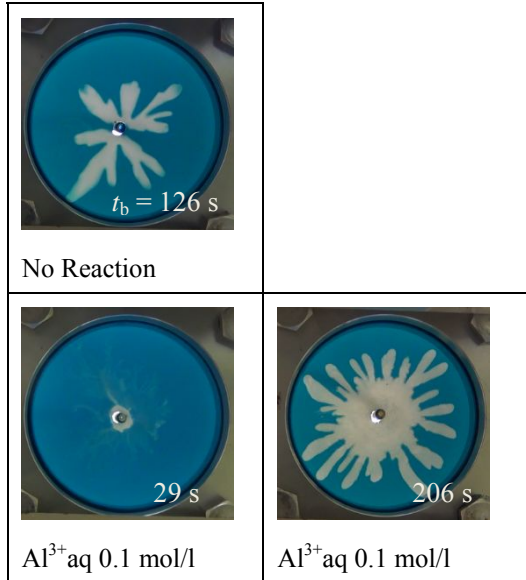


図3 VF実験結果

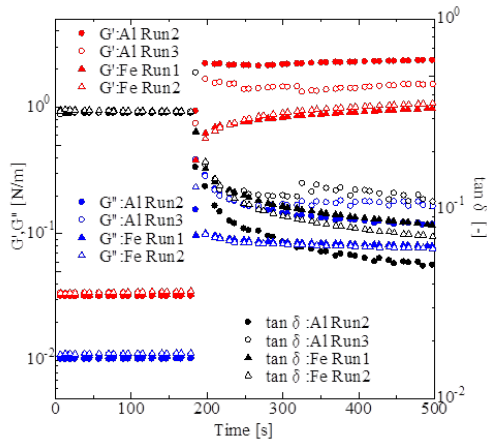


図4 時間スイープ実験結果

反応界面レオロジー測定結果を受けて、ゲル生成を伴うVF反応流場物理モデルを考察した。どちらも界面で反応し、ゲルが生成す

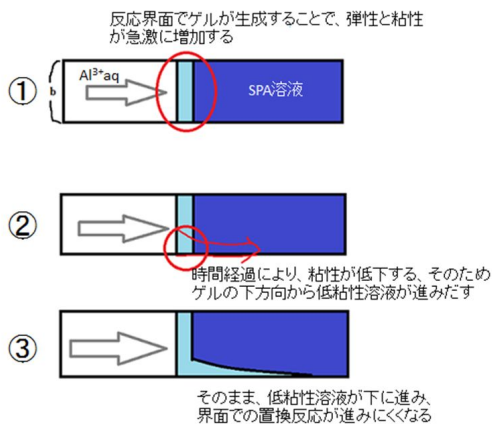


図5 VF反応流場物理モデル(Al<sup>3+</sup>の場合)



Al<sup>3+</sup>aqのゲルより弾性が低いため、界面で生成したゲルを押し進めることができる

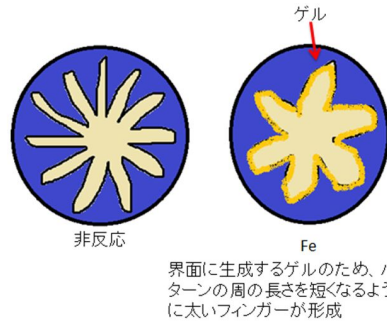


図6 VF反応流場物理モデル(Fe<sup>3+</sup>の場合)

るところまでは同じである。Al<sup>3+</sup>の場合(図5)ゲル生成直後、ゲルの粘性が減少するためゲルの下側からAl<sup>3+</sup>溶液が流れだすため、セルの深さ方向に完全な置換が進まなかったと考えられる。Fe<sup>3+</sup>の場合(図6)ゲル生成直後、ゲルの弾性が増加するため、そのままセルの深さ方向に完全に高粘性液体を押し進めることができる。またセルの平面方向からの考察では、界面にゲルが生成されているため、できるだけ、パターンの周りの長さを短くするように太いFingerが形成されたと考えられる。

### 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)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 7 件)

Yuichiro Nagatsu and Kenichi Hoshino, Miscible viscous fingering involving production of gel by chemical reactions, The 68<sup>th</sup> Annual Meeting of the American Physical Society's (APS) Division of Fluid Dynamics (DFD), Boston, USA, 22-24 November (2015)

神原利造、長津雄一郎、反応粘弾性界面を用いた Viscous fingering の抑制に関する実験研究、第 63 回 日本レオロジー討論会、平成 27 年 9 月 23-25 日、神戸大学 (兵庫県神戸市)

星野健一、長津雄一郎、化学反応によるゲル生成が Viscous fingering に及ぼす影響、第 61 回 日本レオロジー討論会、平成 25 年 9 月 25-27 日、山形大学 (山形県米沢市)

Kenichi Hoshino and Yuichiro Nagatsu,  
Reactive viscous fingering involving  
production of gel, Solvay International  
Workshop on Patterns and hydrodynamic  
instabilities in reactive systems, Solvay  
Institutes, ULB, Brussels, 15-17 May (2013)  
他 3 件

〔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