

# 高膨潤性ゲル粒子からなる粉体ベッド中への液体注入時のパターン遷移

乙黒康次郎<sup>1</sup>, 吉井究<sup>2</sup>, 住野豊<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> 東京理科大学 理学研究科 応用物理学専攻

<sup>2</sup> 大阪大学 基礎工学研究科 機能創成専攻

<sup>3</sup> 東京理科大学 総合研究院 ウォーターフロンティア研究センター/コロイド界面部門

## 概要

膨潤率の大きいゲル粒子を乾燥させ充填させた粉体ベッドを擬2次元セル内に封入した。この中に、塩濃度を調整した塩化ナトリウム水溶液を異なる注入速度で注入した。高注入速度では等方的な浸透様相が観察されたのに対して、低注入速度では粒子の膨潤に伴い非等方な指型構造が観察された。これらのパターンの遷移は粒子の膨潤速度と注入速度により決まる特徴的な時間スケールの比によって理解されることが分かった。

## Pattern transition of injected fluid into a granular bed of highly-swelling gel particles

Kojiro Otoguro<sup>1</sup>, Kiwamu Yoshii<sup>2</sup>, Yutaka Sumino<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Department of Applied Physics, Faculty of Science Division I, Tokyo University of Science,

<sup>2</sup>Department of Mechanical Science and Bioengineering, Graduate School of Engineering Science,  
Osaka University

<sup>3</sup>WaTUS and DCIS, Tokyo University of Science

## Abstract

Saline water of sodium chloride was injected with controlled injection rates into a granular bed in a quasi-two dimensional cell. The granular bed was made of dried highly-swelling gel particles whose swelling rate was controlled by the salinity of the injected fluid. For high injection rate, injected fluid percolated between gel particles isotropic manner. For low injection rate, the anistropic finger-like structures of injected fluid front was observed. The transition of the injection pattern can be understood by the ratio of characteristic timescale of swelling and injection.

## 1 はじめに

ヘレショウセルと呼ばれる空隙の小さな擬2次元セル中に満たした高粘性流体を低粘性流体で置換すると、界面が指状に波打つことが知られている[1]。このような界面変形は粘性突起と呼ばれ、Saffman-Taylor不安定性に起因して発生する。また、粉体ベッドへ流体を注入した際に流体が粉体を押しのけて形成される指状パターン形成現象も散逸構造の代表例

として盛んに研究されている[2]。これらの注入パターンは主に注入速度を大きくすると高波数の不安定化が生じることが知られている。また、こうしたダルシー則に支配されるような多孔質中の流体の移動プロセスは地盤中で盛んに発生している[3]。岩石は脆性的な振る舞いだけでなく、ひずみ速度によっては粘性的な振る舞いもするため、粘弾性体への流体注入も重要な研究対象である[4]。流体移動のダイナミクスを知ることは岩盤中の流体圧の時空構造を

ること、引いては注入誘起地震に見られる様な地震現象の予測にも有用であることも提唱されている[5]。特に、地盤中で流体が移動する際は岩石の間隙水に融解したシリカが析出することがあり、この化学反応に伴う透水性の変化が重要な役割と果たすことが知られている[6]。以上の状況を考えると、単純な粉体ベッドへの液体注入に止まらず、化学反応などにより透水率が変化するモデル実験系の構築との観察が必須な状況にある。

そこで本研究では、透水性の変化率が大きい荷電ゲル粒子から成る粉体ベッドに着目した。荷電性ゲルは溶媒中の塩濃度により膨潤速度を制御できる。そこで、乾燥したゲル粒子を擬2次元セル内に充填し粉体ベッドを構成した。このセル中に注入する溶液の塩濃度および注入速度をパラメータとして注入実験を行った。その結果、それぞれの塩濃度に対して注入速度が大きい場合は注入溶液の先端が等方に進展する様子が観察された。一方、注入速度が小さい場合は、注入先端が非等方になり指型構造の注入先端が観察された。本研究ではゲル粒子の膨潤速度を測定し、注入速度と定量的に比較することで、これらの注入パターンの遷移が、ゲル粒子の膨潤速度と注入速度の比によって決まるこことを示した。

## 2 実験設定

本研究で用いた実験系を図1(a)に示す。セルは厚さ5 mmの2枚のアクリル板を用い、1 mmの空隙をスペーサにより確保したものを用いた。セルの一端に注入口(ルアーフィッティング VPRF206、アイシス)を設け、内径2.5 mm、外径4 mm、長さ570 mmのナイロンチューブ(日本ピスコ)を接続し、もう一端をシリジポンプ(CXF1010、株式会社アイシス)に接続することで溶液を注入した。

試料としては、ポリアクリル酸ナトリウムからなる50%粒子径350  $\mu\text{m}$ で真球凝集状のゲル粒子(アクアキープ SA60S、住友精化)を用いた。塩化ナトリウムは富士フィルム和光純薬より購入した。注入溶液には塩化ナトリウム水溶液を25 °Cで質量ペーセント濃度 $C$ とし、パラメータとして制御した。

本研究で用いたゲル粒子はポリアクリル酸ナトリウムからなり荷電基を持つ。そのため、高分子鎖上の荷電基間の静電反発により高い膨潤能力を示す[7]。この膨潤能力は、添加する水溶液のイオン濃度によって変化し、高イオン濃度では静電反発が抑制される影響で低下する。本研究では塩化ナトリウム水溶液を用いることで、ゲル粒子の膨潤率および膨潤速度を変化させた。ゲル粒子は乾燥時には真球凝集状で

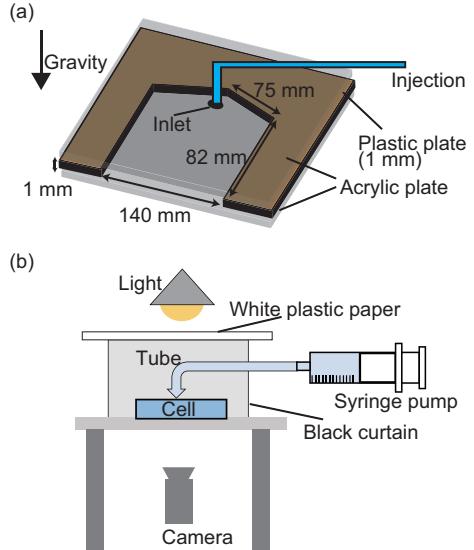


図1: 実験系の模式図。(a) 実験を行ったアクリル製のセル。1 mm の空隙をもつセル中にゲル粒子を上方の開口部より導入した。その後。もう一方の閉口された一端より溶液を注入した。(b) 観察時の実験設定。注入口からナイロンチューブでつなぎシリジポンプによって定速で液体を注入した。この際上方より光を当て、ゲル粒子と液体の振る舞いを下方より CMOS カメラで撮影した。

あるが、塩化ナトリウム水溶液により膨潤すると柔らかくなり系の空隙をみたすように変形する。

本実験では粉体ベッドをセル中に作成した。セルを開口部が上部になるように垂直に立て開口部よりゲル粒子を導入した。この際、ゲル粒子は摩擦や静電気により壁面に吸着するため、壁面の静電気除去を行った後、10回程度タッピングすることでゲル粒子を落下させ下部に充填した。以上のプロセスをセル中にゲル粒子が満たされるまで繰り返し粉体ベッドを作成した。注入口の内径は2.5 mmであり、この小さな流路の付近でゲル粒子が膨潤し流路閉塞が生じると溶液の注入に必要な圧力が著しく大きくなり、注入が困難になる。このため、液体注入を実現するために注入口付近には0.4 mmのガラスピーブズを0.15 g程度ゲル粒子の代わりに設置している。ゲル粒子は11 g程度セルに導入した。

以上の手順でゲル粒子を封入したセルを水平に設置し、図1(b)に示す実験設定で注入溶液をシリジポンプにて等速で注入した。注入速度 $I$ はパラメータとし制御した。注入時のゲル粒子及び流体の振る舞いをCMOSカメラにより撮影した。

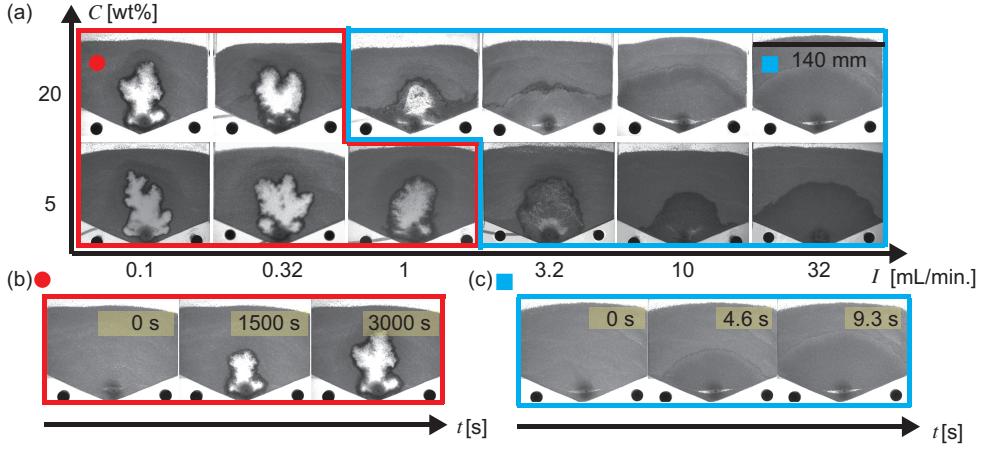


図 2: (a) 界面様相の注入速度  $I$  及び、濃度  $C$  依存性 (注入溶液が 5 mL 注入された時点の様子). スケールバー : 140 mm . (b)  $I = 0.1 \text{ mL}/\text{min}.$ ,  $C = 20 \text{ wt}\%$  (c)  $I = 32 \text{ mL}/\text{min}.$ ,  $C = 20 \text{ wt}\%$  の界面進展の様相を示す. 高速度の注入では等方的に流体が流れ、低速度注入では等方性が破れた. 注入速度  $I$  が大きい場合、注入溶液が等方的に広がる様子が観察された. 一方、注入速度  $I$  が小さい場合、注入先端で指型構造が観察された.

### 3 結果および考察

典型的な実験結果を図 2 に示す. この図は 5 mL の注入溶液がセル中に導入された際の様子を示している. 注入溶液の到達していない領域では明るい影の領域として観察される. 注入速度  $I$  が大きい場合粒子の膨潤が顕著に見られず、注入溶液が到達し暗い影になった領域が等方的に広がる様子が観察された. 一方、注入速度  $I$  が小さい領域では注入先端部分は注入溶液の進行に伴い暗い影の領域として観察され、より内側の部分では光を透過する透明な領域が観察された. また、この透明な領域が観察される際には、等方的な注入先端の進展は阻害され、非等方的な指型構造が観察された.

以上の注入様相の詳細を明らかにするため、注入実験時に溶液進展領域の一部を拡大して観察した. この観察結果を、図 3 に示す. 図 3(a,b) はそれぞれ指型構造、等方進展が観察された際の溶液注入先端の様子に相当している. 図 3(a-1,b-1) に示すように、注入溶液が画像内の領域に侵入し始めた直後の画像で、未膨潤のゲル粒子の中から 6 つのゲル粒子を選択し (1 ~ 6) 追跡した. 注入溶液が撮影箇所を通過した画像が図 3(a-2,b-2) であり、各々溶液侵入直後の画像から 44 秒、10 秒後の様子を示している.

図 3(a) は、指型構造が観察される注入速度での透明な領域と暗い影の領域の境界に相当する. 透明な領域内にはゲル粒子が流される様子も観察され、この領域内のゲル粒子は概ね十分に膨潤しきった状態であると考えられる. 暗い影として観察された部分

は膨潤によりゲル粒子が流路を閉塞しているように見られる. このことから、指型構造の先端では、流路を閉塞している膨潤したゲル粒子を、流体および流体に分散した完全に膨潤したゲル粒子が押しのけて進展していると考えられる.

等方的な注入溶液の進展が観察された様子を拡大観察したものは図 3(b) となる. 全体の観察時 (図 2(c)) とは異なり、溶液通過により粒子近傍が明るくなる様子が観察された. また粉体の隙間を注入液体が浸透していく際、粒子はほとんど移動していなかった. これにより、等方的な溶液先端の進展が見られるには、注入液体が粒子の膨潤による流路閉塞に邪魔されることなく粒子の隙間を浸透することが必要であることが分かる.

以上の議論よりこれらの注入パターンの遷移を理解する上では、粒子の膨潤速度と注入速度の比が重要となることが示唆される. この議論を定量的に行うため、塩化ナトリウム水溶液によるゲル粒子の膨潤速度を光学顕微鏡による直接観察により測定した. この測定結果を図 4 に示す.  $l/l_0 = 2.5$  程度までの領域についてはいずれの濃度でも線形で膨潤することが観察され、この領域で線形近似を行った. この結果から、粉体の膨潤時間スケールとして粉体がセルの空隙程度 (1 mm) まで膨らむのに必要な時間  $t_s$  をそれぞれ 13 s ( $C = 0 \text{ wt}\%$ ), 96 s ( $C = 5 \text{ wt}\%$ ), 236 s ( $C = 20 \text{ wt}\%$ ) と得た.

こうして得られたゲル粒子の膨潤速度により決まる特徴的時間  $t_s$  に対して、流動の特徴的時間スケー

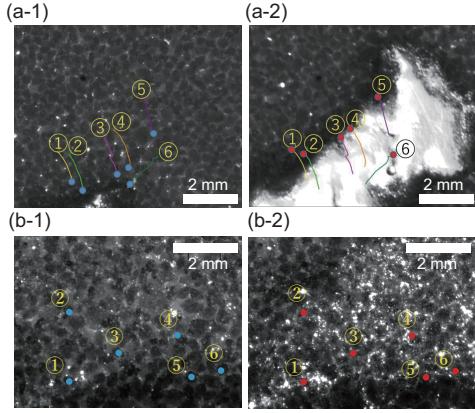


図3: 溶液進展様相の拡大図. (a)  $I = 0.1 \text{ mL/min.}$ ,  $C = 0 \text{ wt\%}$  (b)  $I = 3.2 \text{ mL/min.}$ ,  $C = 20 \text{ wt\%}$ に  
対応する. スケールバー: 2 mm. (a-1,b-1) は注入溶液が画像内の領域に侵入し始めた直後に相当する.  
青点で示した位置にある粒子を1から6と付番した.  
(a-2,b-2) は注入溶液通過後に相当する. それぞれ侵  
入直後の画像から, 44秒, 10秒後である. 赤点で  
示した位置にある粒子1から6は(a-1,b-1)で示  
した同じ番号の粒子と対応し, 線は各粒子の軌跡である.

ル  $t_i$  は, 実験終了までの注入量  $Q_t = 5 \text{ mL}$  と注入速  
度  $I$  を用いて,  $t_i = Q_t/I$  と表すことが出来る. 膨  
潤速度と流動速度の特徴的時間スケールの比による  
無次元量  $\alpha = t_s/t_i$  を導入すると, パターン遷移様  
相との強い相関が見られ,  $\alpha$  が1程度でパターンの  
遷移が見られることが分かった.  $\alpha$  が大きい場合は,  
等方的な界面進展が発生する一方で,  $\alpha$  が小さい場  
合は指型の非等方的な界面の進展が見られた. これ  
は, 粒子が膨潤することで流路の閉塞が起こった事  
が要因であると考えられる.

## 4 まとめ

本研究では, 透水性の時間・空間変化に伴う注入様  
相の変化を観察する擬2次元セルからなる実験系を  
構築した. 特に高膨潤性ゲル粒子かならる粉体ベッ  
ドに着目し, 注入溶液の塩濃度を変化させることで  
注入速度に加えて膨潤速度をパラメータとして注入  
実験を行った. 通常, こうした擬2次元セル中のパ  
ターンは, 高流量の際に不安定化が生じるが[1, 2],  
本系では注入速度が小さいと等方的な注入先端が不  
安定化した. この不安定化は, 膨潤性ゲル粒子の膨  
潤速度が起因となって生じていると考えられ, 注入  
速度と膨潤速度で定まる時間スケールの比  $\alpha$  により  
支配されると示された.

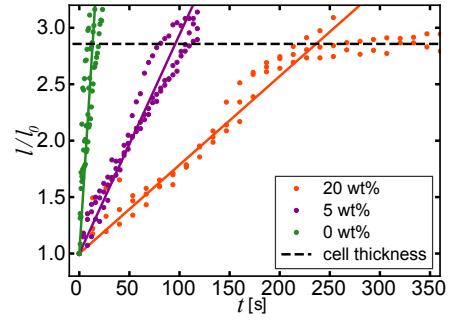


図4: ゲル粒子の直径  $l$  の  $t$  依存性. 膨潤前の直径  $l_0$   
を基準として,  $l/l_0$  の時間依存性を  $C = 0, 5, 20 \text{ wt\%}$   
に対して示した. それぞれの濃度に対して異なる  
3つの粒子に対して測定を行った. これらの結果に  
対して  $l/l_0 = 2.5$  となる領域で線形近似を用い, 無  
次元化したセルの空隙長  $l/l_0 \sim 2.9$  に膨潤するまで  
の時間  $t_s$  をそれぞれ 13 s ( $C = 0 \text{ wt\%}$ ), 96 s ( $C = 5 \text{ wt\%}$ ), 236 s ( $C = 20 \text{ wt\%}$ ) として得た.

## 謝辞

本研究は JSPS 科研費 16H06478, 21H01004,  
21H00409, 21J13720, 及びホソカワ粉体工学振興  
財団の支援を受けた.

## 参考文献

- [1] J. Nittmann, G. Daccord, H. E. Stanley *Nature*, **314**, 141-144 (1985).
- [2] Ø. Johnsen, R. Toussaint, K. J. Måløy, and E. G. Flekkøy, *Phys. Rev. E*, **74**, 011301 (2006).
- [3] D. M. Saffer, and H. J. Tobin, *Annu. Rev. Earth Planet Sci.*, **39**, 157-186 (2011).
- [4] T. Hirata, *Phys. Rev. E*, **57**, 1772-1779 (1998).
- [5] W. Ellsworth, *Science*, **341**, 1225942 (2013).
- [6] P. Audet, and R. Bürgmann, *Nature*, **510**, 389-392 (2005).
- [7] T. Tanaka, D. Fillmore, S.-T. Sun, I. Nishio,  
G. Swislow, and A. Shah, *Phys. Rev. E*, **45**,  
1636-1639 (1990).