高分子溶液のヴィスコスフィンガリング†

川口正美^{††}・牧野恭子・加藤忠哉

三重大学工学部 分子素材工学科, 514-8507 津市上浜町 1515

ヒドロキシプロピルメチルセルロース (HPMC) 水溶液のヴィスコスフィンガリングを放射状ヘレ・ショウセルを使い、温度を変えて検討した。絡み合い効果により、強いシア・シニングを示す高分子量の HPMC を用いた。得られたヴィスコスフィンガリングのパターン形態は、測定温度に関係なく、空気の注入圧力と共にサイド分岐、先端分岐、そして串刺しパターンへと変化した。パターン成長を特徴付けるフィンガーの成長速度およびフィンガーの幅を求めた。フィンガーの成長速度は、非ニュートン流体に提案されている修正ダルシー則の粘度の代わりに、フィンガーの成長速度から計算されるずり速度における有効粘度を使うと、良い一致が得られた。フィンガーの幅は先端分岐パターンで最大値となった。

緒 言

高粘性流体をヘレ・ショウセルと呼ばれる疑似二次元空間に入れ、そこに低粘性流体を注入して流体の界面が指状になってパターン成長する現象は、ヴィスコスフィンガリングと呼ばれる。成長するパターンは散逸構造の一つで化学、物理学、生物学、地学、そして応用数学など多方面から注目を浴びている。特に、高粘性流体にニュートン（単純）流体の用いたヴィスコスフィンガリングの研究については、実験と理論の両面からの研究がなされ、かなりの解釈がなされた (McCloud and Maher, 1995)。しかしながら、高粘性流体に高分子溶液（複雑流体）を用いた研究は緒に就いたばかりである。高分子の絡み合い効果による非ニュートン性は、ヴィスコスフィンガリングの成長パターンに大きく影響し、単純液体とは異なるパターン形態がいくつか観測されている (Zhao and Maher, 1993; Makino *et al.*, 1995; Kawaguchi *et al.*, 1997)。Zhao と Maher はポリエチレンオキシド (PEO) と分子末端に疎水基を持つ PEO (HD-PEO) の水溶液に水の注入量を変えて、成長するヴィスコスフィンガリングパターンを検討した。PEO 水溶液にはニュートン流体で観測される先端分岐パターンが、HD-PEO 水溶液には水の注入量と共に先端分岐パターンから、ガラスなどの弾性体が破壊する場合に見られる破壊パターンへと変化することが、それぞれ観察された。HD-PEO 水溶液のパターン形態の変化は、HD-PEO 分子が溶液中で会合して網目構造を形成するためである。このように、高分子溶液のヴィスコスフィンガリングパターン形態の変化は、そのレオロジーに強く依存することが分かる。しかし、パターン形態の変化と高粘性流体のレオロジーの関係はほとんど分かっていない。

一方、ヴィスコスフィンガリングを理解するためにそれを二次元流れと見なし、フィンガーの成長速度を測定することも重要である。ニュートン流体ではダルシー則が成立する。しかし、高分子溶液のヴィスコスフィンガリングは、ダルシー則を満足しない (Kawaguchi *et al.*, 1997)。また、高分子溶液のヴィスコスフィンガリングを加圧したときの高分子の流れと考えれば、得られる知見あるいは可視化されたパターンは、プラスチック製品の成形加工の基礎技術にもなるはずである。

本研究では、パターン形態の変化とレオロジーとの関係、パターンの成長速度を満足する実験式の導出の試みを行った。高分子にセルロースの誘導体であるヒドロキシプロピルメチルセルロース (HPMC) を用いた。HPMC は水溶性高分子であり、その水溶液は置換された疎水基の会合によって低濃度において粘性が増加し、非ニュートン性を示す。また、HPMC 水溶液は温度と共にゲル化することが知られている。高分子の絡み合いを容易にするために、比較的高分子量の HPMC を用いた。

1. 実 験

1.1 試 料

HPMC は水に溶解後、アセトン中に滴下して沈殿精製し、凍結乾燥した。分子量は 0.1 N NaCl 水溶液に溶かし、25°C の粘度測定より、 741×10^3 と決定した。溶液濃度は、0.5 g/100 mL である。

1.2 ヴィスコスフィンガリング装置

ヴィスコスフィンガリングの実験に用いた装置は、Fig. 1 に示す既報 (Makino *et al.*, 1995) と同じものを使用した。ヘレ・ショウセルは $50 \times 37 \times 0.8$ cm³ のフロートガラス 2 枚の間に直径 3 cm、厚さ 0.5 mm のシリコンウエハーをガラスの隅に均等に 8 枚はさみ、クランプでとめたものである。セルの上板には、高粘性流体あるいは低粘性流体を注入するための注入口（直径 2 mm）が空けてある。また、成長するパターンの実寸が分かるように、セルの上に半径 1, 2, 3, 4, 5, 7, および 9 cm の同心円を描いたシートを置いた。HPMC 水溶液は半径 10 cm の円になるように入れ、30 分間放置後、空気を注入して、放射線状に広がるヴィスコスフィンガリングを観察した。本研究に用いたヘレ・ショウセルは放射状セルと呼ぶ。

低粘性流体の空気圧の調整は長い円筒状の水槽を利用して作成し、槽内の水の高さを変えることによって空気圧を操作した。この空気圧調整器とヘレ・ショウセルとの間は圧力ゲージを介して、チューブで結んだ。

空気の注入によって成長するパターンは、CCD カメラで追跡し、その画像はビデオデッキで録画すると共に、モニターに映し出す。録画した画像はビデオプリンターでプリントしたり、画像処理ボードひまわり 60 を備えたコンピュータで画像解析を行った。尚、ヴィスコスフィンガリングの実験は、室温を調整して 20, 25, および 30°C で行った。温度の誤差は $\pm 0.2^\circ\text{C}$ になるよう

† 1998 年 12 月 22 日受理

†† kawaguti@chem.mie-u.ac.jp

Fig. 1 Schematic presentation of the viscous fingering experimental apparatus

Fig. 2 Steady-state shear viscosities of HPMC solutions as a function of shear rate for the HPMC solutions at 20 (Δ), 25 ($\circ$), and 30°C ($\square$)

Fig. 3 Typical fingering patterns for the HPMC solutions at 20 (a), 25 (b), and 30°C (c). The concentric circles in the respective patterns have the radii of 1, 2, 3, 5, 7 and 9 cm, respectively

にした。また、空気の注入圧力は0.5から5 kPaで行った。

1.3 レオロジー測定

HPMC水溶液の定常流粘性率測定は、アレス粘弾性システムを使用した。測定治具にはコーン・プレート（コーン角：0.04 rad, コーン径：50 mm）を用い、測定温度は20, 25, および30°Cである。

2. 結果と考察

Fig. 2にHPMC水溶液の定常流粘性率測定の結果を示す。温度に依らず、粘性率はせん断速度と共に減少し、高分子溶液に特有なシア・シニングを示した。低せん断速度を除き、粘度は温度と共に減少する。20と25°Cでの粘度は低せん断速度においてはほぼ一定となり、いわゆるゼロずり粘度 η_0 はそれぞれ0.105と0.096 Pasと得られた。

一方、30°Cにおける粘度は他の温度に比べ、疎水性相互作用が

強いいため、測定範囲内においてゼロずり粘度を決定できなかった。これは、温度の増加によってHPMC水溶液がゲル化することに深く関係している。

せん断速度に対するせん断応力の両対数プロットの傾きから得られるシア・シニング指数、 m は0.65と求められた。

多くのフィンガーの成長先端が、注入口からほぼ9 cmに達した場合のパターンを、Fig. 3に示す。各温度で得られたパターンは注入圧力と共に変化する。注入圧力が1.0 kPaの場合、20および25°Cにおけるパターンはサイド分岐が密なもので、30°Cのパターンは密なサイド分岐と先端分岐が共存している。更に注入圧力が増加すると次のように変化する。まず、1) サイド分岐の抑制されフィンガーの成長は先端分岐へと変わり、成長する先端は角張っている、次に2) フィンガーの幅は広くなり、その先端は丸くなる、最後に3) フィンガーの成長様式は先端分岐タイプとは全く異なり、フィンガーの先端部のほぼ真ん中から新たなフィンガーが

Fig. 4 Finger tip velocity as a function of the $(p/\eta)^{1.54}$ for the HPMC solutions. Symbols are the same as in Fig. 2

振動しながら成長する、串刺しに似たパターン（串刺しパターンと呼ぶ）が得られた。パターン形態の変化は系統的であり、サイド分岐から先端分岐へ、あるいは先端分岐から串刺しへのシャープな、あるいは不連続的な形態変化は無いことを示唆している。この連続的なパターン形態の変化は、注入圧力と共にフィンガーの成長速度が速くなり、その結果としてせん断速度が増加し、HPMC 同士の絡み合いが徐々に解かれていくからである。しかしながら、ゼロずり粘度が 0.14 Pas の低分子量 (250×10^3) HPMC 水溶液の場合、注入圧力変化によるパターン形態の変化は見られなかった (Kawaguchi *et al.*, 1997)。つまり、ここで観察されたパターン形態の変化は、HPMC 同士の絡み合い効果、すなわち弾性的効果によるものである。また、パターン形態はレオロジー特性に比べて、ずり変形に対して敏感であることが分かる。

温度もまたパターン形態に影響していることが分かる。温度が低いほど先端が丸みのある先端分岐パターンの観察される注入圧力は高くなる。同様な注入圧力の増加に伴うパターン形態の変化が、HPMC 濃度を高くした場合にも観察された (Kawaguchi *et al.*, 1997)。従って、粘度の高いほど成長する先端が角張ったものから丸みのあるものへの変化は、高い注入圧力で起こることを示唆している。

フィンガーの成長速度は、成長の止まらないフィンガーに着目して、注入口からのフィンガーの成長距離とその成長距離を進むのに要する時間とのプロットの勾配から求めた。こうしたプロットは、半径 8 cm くらいまではほぼ直線的に増加することが分かった。また、同じパターンでのフィンガーの違い、あるいはくり返し実験による誤差は 5% 以内であることが分かった。

ニュートン流体のフィンガーの成長速度 v は次式のダルシー則に従う。

$$v = (b^2/12\eta)\nabla p \quad (1)$$

ここで、 b はセルのギャップ、 η は高粘性流体の粘度、 ∇p は圧力勾配である。放射状セルを用いた場合、圧力勾配は注入圧力と試料の半径との比で表わされる。本研究においては、フィンガーの成長する間に試料の半径はほとんど変化しないので、10 cm をその半径とした。

既に、HPMC 溶液はシア・シニングを示すことは述べた。ダルシー則は、シア・シニング流体に対してシア・シニング指数 m を使い、次式のように修正できることが示された (Daccord *et al.*, 1986)。

$$v \propto (\nabla p/\eta)^{1/m} \quad (2)$$

本実験の試料半径はすべて 10 cm に保っているため、フィンガーの成長速度が 2 式に従うならば、 $(p/\eta)^{1/m}$ に比例することにな

Fig. 5 Finger tip velocity as a function of the $(1/\eta_{\text{eff}})p^{1.54}$ for the HPMC solutions. Symbols are the same as in Fig. 2. The dashed straight line passes through the origin

Fig. 6 Measured finger width as a function of the finger tip velocity for the HPMC solutions. Symbols are the same as in Fig. 2

る。Fig. 4 に $m=0.65$ を代入して、フィンガーの成長速度と $(p/\eta)^{1.54}$ とのプロットを示す。但し、 η には 20 と 25°C のゼロずり粘度と 30°C のずり速度 1.01/s における 0.115 Pas をそれぞれ用いた。プロットは直線関係を満足しないばかりか、一本のマスターカーブでも表わされないことが分かる。

フィンガーが成長すれば、その成長速度に応じたせん断速度が高粘性流体に働くはずである。そこで、Eq. (2) の $\eta^{1/m}$ の代わりにせん断速度に対応した有効粘度 η_{eff} を用いたほうが良いと考え、Eq. (2) の代わりに次式を提案した。

$$v \propto (\nabla p)^{1/m}/\eta_{\text{eff}} \quad (3)$$

成長速度に対応するせん断速度は、成長速度の 2 倍に対するセルのギャップの比で与えられる (Van Damme *et al.*, 1988)。また、 η_{eff} の値は HPMC 水溶液の定常流粘性率とずり速度とのプロットから内挿して求めることができる。

Fig. 5 にフィンガーの成長速度と $(1/\eta_{\text{eff}})p^{1.54}$ とのプロットを示す。プロットの直線性は Fig. 4 に比べてかなり良く、フィンガーのパターン形態に関係なく原点を通る直線で表わされることが分かる。

ヴィスコスフィンガリングにおけるパターンの特徴的なもう一つのパラメーターとして、フィンガーの幅がある。フィンガーが一方方向に成長する矩形セルを用いた場合 (Bonn *et al.*, 1995; Kawaguchi *et al.*, 1998) に比べて、放射状セルにおけるフィンガーの幅の定義は少し曖昧となる。ここでは、フィンガーの幅として、フィンガーが成長し 5 から 7 cm 辺りでのいくつかのフィンガーの幅を平均したものを用いた。そのフィンガーの幅を成長速度に対してプロットすると Fig. 6 のようになる。データはばらついてはいるけれども、フィンガーの幅は温度に依らず幅広い最大値を示し、その辺りで先端分岐のパターンが観察されている。ま

た、串刺しパターンのフィンガーの幅は温度に関係なくほぼ同じとなる。Bonn らは、高分子鎖同士が絡み合う濃度の分子量 4×10^6 の PEO 水溶液における矩形セルによる実験で、フィンガーの幅とその成長速度とのプロットに最大値が表われることを報告している (Bonn *et al.*, 1995)。ただし、フィンガーに分岐などは観察されていない。

ニュートン流体の流れがダルシー則で記述できないという知見は、非ニュートン流体に対する流体力学的方程式を確立するのに重要であろう。従って、非ニュートン流体の二次元流れの式が表わされ、ヴィスコスフィンギングのパターン形態、すなわち散逸構造が予測できる。また、Eq.(3) はプラスチックのブロー成形加工などにおける高分子溶融体の流れや、加圧する低粘性流体を制御するための基礎技術になるものと期待される。

結 言

高分子量の HPMC 水溶液の温度を変化させヴィスコスフィンギングを検討したところ、以下のことが分かった。1) 成長するパターンの形態は、注入する空気圧力と共にサイド分岐パターン、先端分岐パターン、そして串刺しパターンへと連続的に変化した。2) パターンの成長速度は、パターンの形態に関わらず修正ダルシー式に良く一致することがわかった。3) 温度の低下、すなわち粘度が高くなると、先端分岐パターンが広い注入圧力範囲で観察された。また、ここで得られた知見は、高分子溶液などに代表され

る非ニュートン流体における流れの法則の確立する際に重要となるばかりか、高分子工業におけるプラスチックの成形加工の基礎技術としても役立つものと期待できる。

Literature cited

- Bonn, D., H. Kellay, M. Ben Amar and J. Meunier; "Viscous Finger Widening with Surfactants and Polymers," *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 2132-2135 (1995)
- Daccord, G., J. Nittmann and H. E. Stanley; "Radial Viscous Fingers and Diffusion-Limited Aggregation: Fractal Dimension and Growth Sites," *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 336-339 (1986)
- Van Damme, H., E. Alsac, C. Laroche and L. Gatineau; "On the Respective Roles of Low Surface Tension and non-Newtonian Rheological Properties in Fractal Fingering," *Europhys. Lett.*, **5**, 25-30 (1988)
- Kawaguchi, M., K. Makino and T. Kato; "Viscous Fingering Patterns in Polymer Solutions," *Phys. D.*, **109**, 325-332 (1997)
- Kawaguchi, M., A. Shibata, K. Shimamoto and T. Kato; "Effect of Geometry and Anisotropy of a Hele-Shaw Cell on Viscous Fingering of Polymer Solutions," *Phys. Rev. E.*, **58**, 785-788 (1998)
- Makino, K., M. Kawaguchi, K. Aoyama and T. Kato; "Transition of Viscous Fingering Patterns in Polymer Solutions," *Phys. Fluids*, **7**, 455-457 (1995)
- McCloud, K. V. and J. V. Maher; "Experimental Perturbations to Saffman-Taylor Flow," *Phys. Rept.*, **260**, 139-185 (1995)
- Zhao, H. and J. V. Maher; "Associating-polymer Effects in a Hele-Shaw Experiment," *Phys. Rev. E.*, **47**, 4278-4283 (1993)

Viscous Fingering in Polymer Solutions

MASAMI KAWAGUCHI, KYOKO MAKINO and TADAYA KATO

Department of Chemistry for Materials, Mie University, Tsu 514-8507

Key words: viscous fingering, Hele-Shaw cell, hydroxypropyl methyl cellulose (HPMC), modified Darcy's law, shear thinning, non-Newtonian fluids.

Characteristics of viscous fingering are investigated by pushing air in a radial Hele-Shaw cell, where hydroxypropyl methyl cellulose (HPMC) solutions are placed, as a function of temperature. High molecular weight HPMC sample was used since its solution leads to a strong shear thinning due to chain entanglements. The resulting patterns show a systematic change from side branching to skewering patterns through the tip-splitting patterns with an increase in the injection pressure, irrespective of temperature. The characteristic quantities of the pattern growth, such as finger velocity and finger width, are evaluated. Darcy's law modified by taking into account the effective viscosity at a shear rate imposed to HPMC solutions is compared with the measured finger velocity, and good agreement is obtained. The finger width shows a broad maximum where the tip-splitting patterns are observed.