Bagley 末端補正法の妥当性*

完 戸 俊 助** 伊 藤 良 夫**

The Experimental Examination of Capillary End Correction (Bagley's Method)

by

Shunsuke SHISHIDO and Yoshio ITO

(Faculty of Science, Niigata University, Niigata)

It is the aim of this paper to examine experimentally the fitness of Bagley's method for the end correction of capillaries. The experiments were performed with the silicone fluid of 6×10^3 degree of polymerization as materials by using capillaries and reservoirs of various dimensions.

Even in case the linearity of $P \sim l/r$ relation of a given capillary, at constant shear rate, (P as applied pressure, l as capillary length, and r as capillary radius) is perfect, should capillary radius be varied, the end corrections will cease to agree between them.

The above disagreement is well illustrated by introducing the effect of pressure loss resulting from flow through the reservoir into the total pressure loss.

(Received Dec. 16, 1967)

1 緒 言

高分子融液あるいは濃厚高分子溶液のような非ニュートン流動を示す液体の流動性を求めようとするとき、押出型細管粘度計は広範囲にわたるせん断速度 D へせん断応力 τ 関係を求めることができることから他の粘度計に比べて特に有利である。しかし高いせん断速度領域の測定をするときは比較的短い細管の粘度計を用いねばならず、正しい流動曲線を得るには末端補正が必要であり、一般に Bagley により提案された方法により行なわれている。この方法は Fig. 1 に示すようにゲージ圧 P と細管の長さ l と半径 r との比 l/r の間に直線関係が成立することが前提とされている。われわれは粘度計液溜の半径 R が細管半径 r に比べて充分大きく ($R/r = 500 \sim 10$)、気体により加圧するとき $l/r = 0 \sim 450$ にわたって、半径 r によらず比 l/r だけで $P \sim l/r$ 関係を求めてよいことを示した²⁾。しかし R/r が比較的小さく、特に高いせん断速度のもとで異なった r の細管を用いたときは、 $P \sim l/r$ 関係が直線からずれる傾向がみられる。このことは正しい流動曲線を求めるという観点から、また、Philippoff³⁾ らにより提案された $P_{loss} = (2e)^2 G$ (P_{loss} ; 圧力損失, e ; 末端補正值, G ; 弾性係数) の実験的検討およびこの式の利用により弾性係数を求めるためにも検討を要する問題である。

Fig. 1. Applied pressure P vs. l/r at constant shear rate. P was calculated from τ_N at constant shear rate in Fig. 3.

Fig. 2. Schematic diagram of reservoir, inner cylinder and nozzle.

* 原稿受理 昭和42年12月16日

** 新潟大学理学部 新潟市西大田

市販の押出型粘度計は液溜径が比較的小さく (たとえばメルトインデクサーでは $R/r=4.5$), また, 加圧がピストンで行なわれる場合はシリンダ内におけるピストンの位置により末端補正值が異なり, 液溜内部が定常流であるとは言えないので, これらの効果が複雑に重なり合って非直線的な $P \sim l/r$ 関係になると考えられる。この研究は気体加圧による細管粘度計を用いて, 液溜の径, および細管の径が $P \sim l/r$ の直線性に及ぼす影響を検討することを目的とする。

2 実 験

2.1 装 置

Fig. 2 は使用した押出型粘度計の細管部分と液溜部分の概略を示す。図中の斜線部分は液溜中にそう入された内筒で, 適宜これを交換することにより液溜の大きさを変えうることを示す。Table I および II はそれぞれ使用した内筒の半径 R と長さ L および細管の半径 r と長さ l の関係を示す。液溜から細管への流入口は 180° である。

Table I. Dimensions of inner cylinders.

Inner cylinder	Radius R (cm)	Length L (cm)
A	0.50	8.00
B	0.50	6.00
C	0.50	4.00
D	0.50	2.00
E	0.25	8.00
F	0.90	8.00
G (Reservoir only)	2.00	19.00

Table II. Dimensions of nozzles.

Nozzle	Radius r (cm)	Length l (cm)	l/r
a	0.0262	0.0515	1.96
b	0.0262	0.0818	3.11
c	0.0262	0.150	5.71
d	0.0262	0.200	7.61
e	0.0262	0.293	11.14
f	0.0262	0.537	20.47
g	0.0262	0.813	30.97
h	0.0262	1.961	51.48
i	0.0682	0.114	1.68

2.2 結 果

試料は信越化学シリコンオイル KF96H(1 000 000)を用いた。この試料の重合度は Fox らの式により熔融粘度から求めたところ 6.02×10^3 であった。この試料は $3 \times 10^3 \text{ sec}^{-1}$ のせん断速度, $3 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$ のせん断応力以上では流出液がら旋状となるので, おもに低いせん断速度領域における末端効果の検討に用いた。実

験は 30°C で行なった。内筒 G, 細管 a~e に対する流動曲線 $\tau_N = rP/2l$ と $D_N = 4Q/\pi r^3$ (Q ; 流出速度) との関係が Fig. 3 に示されている。ここには真の流動曲線 $\tau = P/2(l/r + c + e)$ (この式で c, e は Fig. 1 に示されている Couette 補正と末端補正の弾性部分) と $D = D_N(3 + d \log D_N / d \log \tau)/4$ との関係もともに記載されている。流動曲線の途中における $\sim$ 印は流出液がら旋状になる臨界せん断速度を示す。これ以下のせん断速度領域では, せん断速度が 5 sec^{-1} になると流れが非ニュートン的になり, それとともに Barus 効果が観察されるよ

○, □, △ and ● show the results obtained with cylinder G and some nozzles of Table II.

Fig. 3. Flow curves for silicone KF96H (1 000 000) at 30°C .

Figs. 4, 5. Applied pressure vs. l/r at constant shear rate. P was calculated from τ_N at constant shear rate in Fig. 3.

うになる。Barus効果および非ニュートン性はせん断速度の増加とともにしだいに著しくなり、ら旋状流出の臨界せん断速度になると流出液体の半径 r_0 と細管半径 r との比 r_0/r はおおよそ3となる。Fig. 1, 4, 5はFig. 3から一定せん断速度に対する $P \sim l/r$ 関係を求めたもので、 $P \sim l/r$ の直線関係は流出液がBarus効果を示すか、あるいはら旋状であるかにかかわらず成立することがわかる。流出液がら旋状になる場合の流動の機構についてまだ充分な解明がなされていないので、ここでは臨界せん断速度以上の $P \sim l/r$ 関係については考察の対象から除くことにする。

Bagleyの補正を行なうにあたり $P \sim l/r$ の直線性が前提とされている。この直線性の成立は、細管内を定常的に流動しているポリマーと同程度にすでに変形されたポリマーが細管に流入するような場合に保証されることが考えられるので、われわれはこの検討を次のように行なった。Fig. 6の t は試料が細管の末端補正部分を通過するに要する時間であり、 T はPhilippoffの関係式 $P_{loss} = (2\eta)^{2/3} G^{1/3}$ と粘性値から算出した緩和時間である。 t/T の値は実験のせん断速度範囲に対して6~2である。これはこの実験の範囲内ではポリマーが液溜中で細管内流動に対応する程度の弾性的変形を受けた後に細管に流入することを示すものである。

Fig. 3の実験は内筒Gと細管a~hの組合せに対す

Fig. 6. Shear rate dependence of the ratio of the time interval t spent in total end correction $r(c+e)$ to relaxation time T .

Fig. 8

Fig. 9

Fig. 10

● shows the results obtained from Fig. 3. ○, ⊕ and ⊙ show the results obtained from Fig. 7. By taking the pressure loss resulted from the flow in the cylinder into account, the corrected pressure of ○ and ⊕ in Figs. 8, 9 and 10 are agreeable with that of ⊙.

Figs. 8, 9, 10. Pressure vs. l/r at constant shear rate.

るものであるが、内筒A~Fと細管a~hの組合せでシリコンオイルの流動曲線を求めると、内筒の違いにかかわらず、細管a~eについてはFig. 3と完全に重ね合わせることができる。したがって、内筒A~Fを用いたときの細管a~hに対する $P \sim l/r$ 関係および $t/T \sim D_N$ 関係は、内筒Gに対する、Fig. 1, 4, 5および6とまったく同じになり、Table Iに記載されたすべての内筒に対し、Table IIの細管a~h(半径0.0262 cm)の組合せのときは $P \sim l/r$ の直線性は完全であると言ってよい。

これに対して、Fig. 7は細管iと内筒A, E, Fの組合せのもとで求めた流動曲線(破線)を示す。図中の細実線は比較のためにFig. 3の流動曲線を示したものである。この場合の $P \sim l/r$ 関係がFig. 8~10に示してある。内筒Fと細管iの組合せのときはこれまでのものと同じ $P \sim l/r$ 直線関係を満足するが、内筒E, Aではせん断速度の増大とともに直線性からはずれが増大する。これは内筒E, Aと細管との組合せでは新しい補

○, ⊕ and ○ show the results obtained with nozzle i and some cylinders of Table I. Solid curves indicate the curves in Fig. 3.

Fig. 7. Flow curves for silicone KF96H(1 000 000) at 30°C.

正を考えねばならないことを示す。われわれはこの場合に対して次の補正を試みた。

2種の異なる径および長さ (R, L および r, l) の細管を直列に接続し非ニュートン性液体を流すとき、全圧力損失 (ゲージ圧力) はせん断速度が小さく流れがニュートンのであって、 L, l が十分に長く、 R (内筒) / r (細管) $\gg 1$ のときは Couette 補正および接続部で生ずると考えられる圧力損失は近似的に無視できるであろうから、

$$P = \frac{8Q}{\pi} \left(\frac{\eta \text{ 内筒 } L}{R^4} + \frac{\eta \text{ 細管 } l}{r^4} \right) \div \frac{8Q\eta}{\pi} \left(\frac{L}{R^4} + \frac{l}{r^4} \right) \quad (1)$$

しかし L, l が比較的小さく Couette の末端補正を無視できず、液の流れの方向が、液溜→内筒→細管のときは

$$P = \frac{8Q}{\pi} \left\{ \frac{\eta \text{ 内筒 } (L - rc + RC)}{R^4} + \frac{\eta \text{ 細管 } (l + rc)}{r^4} \right\} \quad (2)$$

で与えられる。ここで c は内筒から細管への流入、 C は液溜から内筒への流入に際しての Couette 補正である。せん断速度が大きくなると、 η 内筒と η 細管はそれぞれ内筒内部および細管内流動のせん断速度に対応した粘度値をとり η 内筒 $>$ η 細管となる。また末端補正項として Couette 補正だけでなく、新たに補正項 (e および E) を加えなければならない。

$$P = \frac{8Q}{\pi} \left[\frac{\eta \text{ 内筒 } \{L - r(c+e) + R(G+E)\}}{R^4} + \frac{\eta \text{ 細管 } \{l + r(c+e)\}}{r^4} \right] \quad (3)$$

この新しい補正項は $R/r \gg 1$ のときは Philippoff³⁾ が指摘しているように大部分が弾性項と考えてよいであろう。しかし、 R/r が 1 に近い値をもつときは弾性項のほかに接続部の形および液の性質による解析困難な項が加わると考えられる。われわれの実験的検討によると、この補正項 ($c+e$) はせん断速度とともに増加するが、この増加の傾向は R/r の増加とともに増し、 R/r がきわめて大きくなると ($c+e$) は一定値に収れんする。^{*1} またこの e は試料によって異なる $e \sim D_N$ 関係をもつので、一般的に論ずることは困難であるが、 $L \gg r$ ($c+e$) のときは次のように簡単になる。

$$P = \frac{8Q}{\pi} \left[\frac{\eta \text{ 内筒 } \{L + R(G+E)\}}{R^4} + \frac{\eta \text{ 細管 } \{l + r(c+e)\}}{r^4} \right] \quad (4)$$

Fig. 7~10における内筒 E, A, F と細管 i との組合せのときは $r(c+e)/L$ は D_N $10^2, 10^3, 3 \times 10^3 \text{sec}^{-1}$ に対してそれぞれ 0.0682/8.00, 0.240/8.00, 0.307/8.00 となり全圧力損失 P は(4)式に従うものと予想される。Fig. 3 から求めた $D_N \sim$ (末端補正) 関係および $D_N \sim \eta$ 関係から求めた値を用いると、Fig. 8~10 の各せん断速度における内筒 E, A, F に対する

$$P \sim \frac{8Q\eta \text{ 内筒 } \{L + R(G+E)\}}{\pi R^4}$$

の値は Fig. 8~10 における ● 印の $P \sim l/r$ 関係すなわち (4) 式において第 1 項が無視できる半径 0.0262 cm の細管、内筒 G を使用した場合と完全に一致する。これは内筒による圧力損失の補正法を示すものであると同時に、 $R/r = 3.5$ ぐらいの比較的細い内筒の場合でも接続部の圧力損失は無視できるほど小さいことを示すものである。

L に比べて $r(c+e)$ が無視できないとき、補正は簡単でない。特に上と下のニュートン流を示すような高分子液では高いせん断速度になると η 内筒 $\geq \eta$ 細管からふたたび η 内筒 $= \eta$ 細管となる。また $L - r(c+e)$ の推定がきわめて困難となる。一般にこのような高分子液を試料として、 R/r の値が小さい粘度計を異なる r, R の組合せの下で用いると、Fig. 8~10 のように $P \sim l/r$ 関係の直線性は成立しなくなる。われわれはさきに 53% ポリスチレン-DEP 系は上と下にニュートン流となる流動特性を示すことを報告した。²⁾ この試料について $P \sim l/r$ 関係を種々の R, r, L, l の組合せの下で検討すると、 R, L, r を一定にするならば $P \sim l/r$ 直線関係は常に成立する。この末端補正法により求めた流動曲線 ($\tau \sim D_N$) は大きな液溜を用いたときの真の流動曲線にほぼ一致する。したがって、 R/r が比較的小さい市販のマルチンデクサやレオメータを用いるときも半径が一定の細管について $P \sim l/r$ を求め、ピストンの移動範囲をできるかぎり小さくとれば、真の流動曲線に近い流動特性を得ることができると考えられる。もちろんこのような R/r が比較的小さいレオメータ、あるいは流入口に近いところに壁があるような^{4,9)} レオメータの場合は、すでに指摘されているように求めた末端補正 e を Philippoff の式 $P_{\text{loss}} = (2e)^2 G$ にただちに入れることはできないことは当然であり、この式の使用に際しては充分大きな液溜から細管に流入する場合の $P \sim l/r$ 関係を用いるべきで、単に $P \sim l/r$ 関係が直線的であるという理由だけで無批判な使用は避けるべきである。

(昭和42年8月29日 第16回レオロジー討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) Bagley, E.B., J. Appl. Phys., **28**, 624 (1957).
- 2) 完戸俊助, 伊藤良夫, 日化, **84**, 889 (1963).
- 3) Philippoff, W., and F.H. Gaskins, Trans. Soc. Rheology, **2**, 263 (1958).
- 4) 黒岩城雄, 中村亦夫, 高化, **24**, 529 (1967).
- 5) Fox, T.G., S. Gratch, and S. Loschack, "Rheology, Theory and Application", Chap. 12 (1956) Academic Press Inc., New York.
- 6) Ito, Y., Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 1368 (1966).
- 7) 完戸俊助, 伊藤良夫, 日化, **85**, 13 (1964).
- 8) Spencer, R.S., and R.E. Dillon, J. Coll. Sci., **4**, 241 (1949).
- 9) 上出健二, 稲本義彦, 大野邦夫, 高化, **22**, 410 (1965).

*1 完戸俊助, 伊藤良夫, 未発表