高分子溶液中における液滴の変形*

荒 川 美 恵 子**

Observations on Deformation of Drops in Polymer Solutions

by

Mieko ARAKAWA

(Institute of Physics, Keio University, Yokohama)

Observations have been performed of liquid drops suspended in several chain polymer solutions with respect to their small deformation individually.

Two flow systems have been set up in which the drops or bubbles are subject to streaming with pure shear and to uniform streaming at low constant speed. In the first case, the theoretical formula derived by Taylor is compared with the experimental results, which show that though the deformation is always linear with the applied shear, both larger and smaller deformations than those expected theoretically take place. It has become evident that there are other important factors than the shear rate, interfacial tension and viscosity, *i.e.* concentration of the solution, C , and the degree of polymerization of the solution, n for the same kind of liquid system. The diagrams of the dimensionless deformation *vs.* shear rate indicate that they contribute to the drop deformation in the form Cn .

For the second case of uniform streaming, gas bubbles deform into various shapes. Qualitative interpretation of the shape is also possible in terms of Cn .

(Received Feb. 1, 1971)

1 緒 言

粘性液体の中を1個の気ほうや液滴もしくは変形する固体粒子が定常運動するときこれらの粒子は球形からずれて変形を起こすのが普通である。レイノルズ数¹⁾がかなり小さければこの変形に関するおもな因子として流れの速度、ずり速度、圧力こう配²⁾などのほかに粘性率と界面張力が重要である。Taylorは Stokes 方程式を解いて純粹ずりの流れの中の液滴が球からわずかに変形しているときの界面の形をこれらの量であらわしている。また Matunobu³⁾は任意の速度分布をもつ流れの中に懸濁している液滴の変形を求めている。理論的に予想されることは液滴の変形を決定するのは液滴よりもその媒質液体の性質である。

ここでは媒質液体として低いずり速度でニュートン性を示す鎖状高分子の溶液を用い、レイノルズ数の小さい流れの中でそれが液滴の変形におよぼす影響を実験的にくわしく調べるのが目的である。

これまでに純粹ずりの流れの中の液滴^{3,4)}については、Taylor および Rumscheidt と Mason⁵⁾によるもの、また一様流については Fararoui と Kintner⁶⁾ および Arakawa と Matunobu⁶⁾による実験がある。

2 実験の方法

純粹ずりの流れを得るために Taylor の用いた装置をいくぶん変更して用いた (Fig.1)。鉛直においた円柱を直流モーターにつないで矢印で示した方向に回転

Fig. 1. Sketch of the main apparatus.

* 原稿受理 昭和46年2月1日

** 慶応義塾大学物理学教室 横浜市港北区日吉町

させる。この4個の回転している円柱を媒質液体の中におくと双曲線状の流線が生じその中心付近は近似的に純粋ずりの流れとみられる。

円柱は直径 2 cm 高さ 5 cm のペークライト製のもので中心を一边が 5.5 cm の正方形の頂点におき、これを 14×14×8 cm の媒質液体をみたしたガラス容器の中にいれた。液滴をいつも流れの場の中心に正確に固定するのが難しいので容器の底面を通して直径 0.3 cm のガラスパイプを容器内に導きその端がつねに流れの中心になるようにして液滴をこの先に固定する。流れの場はつぎのようにあらわされる。

$$u = Ax, v = -Ay$$

ずり速度の大きさをあらわす A は円柱の回転数によって変化する。モーターの電圧を調整して回転数を変化させ、およそ $0.2 \sim 10 \text{ sec}^{-1}$ の範囲について実験をした。用いた媒質液体はポリエチレングリコール (PEG: 平均分子量 400, 1500, 4000, 6000) とシリコンオイル (DMPS: 平均分子量 6.60×10^3 , 7.99×10^4 , 9.44×10^4) である。PEG は蒸留水を DMPS はパークロルエチレンを溶剤として 10~12 段階の濃度の異なる媒質液体を作った。回転粘度計の回転数を連続的に変化して測定した結果、実験を行なったずり速度の範囲ではいずれの場合もニュートン性を示している。分散液体 (液滴) は流動パラフィン、パークロルエチレン、グリセリン、エチルアルコール、水などのうち 2 種の液体を混合して媒質液体と同じ比重になるようにして重力の影響を除いた。液滴はずり速度の増すにつれて球から扁平に変形する。円柱の回転状態が定常になったときに液滴をカメラで接写して大きさと形を読みとった。

3 実験結果および考察

(1) 純粋ずりのある流れの中の液滴

液滴はずり速度が増すにつれて球形から扁平になっていき、やがてちぎれて分散するという過程をたどる。Taylor の理論によれば変形をあらわすパラメータとして液滴の縦横の径 L , B をもとにした比 $G (= (L-B)/(L+B))$ は変形が小さいときつぎの式であらわされる。

$$G = \frac{2A\mu_c a}{T} \frac{19\lambda + 16}{16(\lambda + 1)} \quad (1)$$

ここで A はずり速度、 a は液滴と同体積の球の半径、 T は界面張力、 μ_c は媒質液体 μ_d は液滴の粘性率、 λ はその比 ($\lambda = \mu_d/\mu_c$) をあらわす。Taylor はまた λ が 0.0003~20 の液体の組合わせについて実験を行ない、ずり速度の小さいうちは上式であらわした理論値とよく一致することを報告している。液滴の変形には液滴内部の循環流が影響をもつと考えられる。液滴の境界面での循環流の速度は $2Aa/(\lambda+1)$ であらわされる。

したがって液滴境界面での速度を含む無次元量として

$$F = \frac{2A\mu_c a}{T(\lambda+1)} \quad (2)$$

を選ぶことにしよう。(1)式より

$$F = \frac{2A\mu_c a}{T(\lambda+1)} = G \frac{16}{19\lambda+16} \quad (3)$$

いま、無次元の変形量

$$D = G \frac{16}{19\lambda+16} = \frac{L-B}{L+B} \frac{16}{19\lambda+16} \quad (4)$$

をとり、 F と D の関係を調べよう。Taylor の (1) 式は $D=F$ となる。

それぞれの液体系に対する $D-F$ の関係を Fig. 2 と Fig. 3 に示す。 F が増すのにつれて D は直線的に増加しているがその増加率は液体の濃度によって異なり、同じ種類の液体ではうすい溶液ほど F を増すと急速に扁平になっていくことを示している。図中の実線は Taylor の理論³⁾ および実験結果をあらわし、破線は Mason の実験のうち $\lambda=1$ の結果を示している。Taylor および Mason の実験結果に比べてわれわれの実験結果はかなり広いばらつきを示している。

Fig. 2. Deformation vs. shear rate in hyperbolic flow for PEG.

Fig. 3. Deformation vs. shear rate in hyperbolic flow for DMPS.

媒質液体の粘性率が変形におよぼす影響をしらべてみる (Fig. 4 と Fig. 5)。それぞれの μ_c に対して $D-F$ 直線のこう配をプロットした。 μ_c が高くなるにつれてこう配 D/F が直線的に減少しているがその様子は液体の種類によって違っている。どちらの場合も

Fig. 4. Effect of viscosity of the continuous phase on the drop deformation for PEG.

Fig. 5. Effect of viscosity of the continuous phase on the drop deformation for DMPS.

Fig. 6. Effect of the degree of polymerization n and the concentration C on the drop deformation for PEG.

分子量の小さいものほど同じ μ_c でもこう配 D/F は大きい. 同じ μ_c に対して分子量の小さいものの方が同じずり速度についておきる変形の割合は大きいとい

Fig. 7. Effect of the degree of polymerization n and the concentration C on the drop deformation for DMPS.

う傾向を示していることがわかる.

この D/F の値を媒質液体の濃度 $C(=g/l)$ と重合度 n の積 Cn を横軸として整理してみよう (Fig. 6 と Fig. 7). それぞれについてみると溶液の濃度による違いは消えてほぼ 1 本の線にのるものとみてよい. Cn の小さいものほど D/F の値は大きく, Cn の増加につれて急速に減少していくことがわかる. したがって D/F の Cn に対する依存性は同じ種類の液体系についてはほぼ 1 本の線で代表されることがみられる.

(2) 一様流の中の気ほう

重力場で運動する液滴や気ほうは体積が増加するにつれ移動速度を増して変形するがそれはおよそつぎの 2 つのタイプに分類される.

- (a) 球形から扁平な形へと変形していくもの
- (b) 球形から運動方向に縦に長く変形しその後端がとがってくるもの. (これはさらに体積を増すと扁平になり平凸レンズ状へと移行する)

分子量が普通大の媒質液体では(a)のタイプが生ずるが分子量の大きい場合は(b)の異常変形がおきるものとみられる. Fararoui と Kintner⁵⁾ は(b)のタイプの変形は媒質液体の非ニュートン性が原因であると指摘している. しかしこれまでの観察ではたとえば Plexol (ポリソブチレンの 1 種) の中を上昇する気ほうの場合のように上昇速度が小さくほとんどニュートン性とみられる場合でもとがった変形がみられることがある. タイプ(b)の変形は分子量の大きい溶質を含む溶液に特有の現象であることと考え合わせて, この場合にも上に得た純粹ずりの流れに対する結論がなりたつかどう

かを調べてみよう。

ポリビニルアルコール (PVA) の水溶液中を自由上昇する気ほうの観測結果を Cn の値を用いて気ほうの体積が増すにつれてどのような変形の過程をたどるかをしらべてみる。PVA は重合度が 500 と 1500 の 2 種類でそれぞれ 3 段階の濃度のものである。これら溶液の密度と界面張力の値はほとんど同じであり、溶液中を一定速度で上昇する気ほうを写真撮影して形を読みとった。結果は Fig. 8 のようになる。

Fig. 8. Classification of the deformation based upon Cn for gas bubbles moving through PVA solution at constant speeds.

縦軸に溶液についての Cn を横軸に気ほうの体積をとり、体積の増えるのに従って変形していく様子を 4 種類に分類してあらわした。変形の状態は同じ体積の気ほうについていえば、 Cn の大きいものでは後端にとがりがある縦に長い、 Cn が小さくなるととがりがある長さだんだん短くなり、そして扁平になる。

もっと Cn が小さいととがりがなくなって球状もしくは扁平球状となり、ついには平凸レンズ状となる。この傾向は重合度の違う液体も含めてなりたち、この結果から後端にとがりのあらわれる領域の境界線 (図の破線) を推定することができる。このように自由上昇する気ほうの変形についても変形の性格はパラメータ Cn に左右されることがわかる。

以上の結果から推察すると用いた鎖状高分子の溶液中の液滴や気ほうのふるまいについては媒質液体の粘性率、密度、界面張力などのほかに、溶質の重合度と溶液の濃度の寄与が無視できないこと、および両者の積の形で寄与することがわかる。

終わりに本研究にあたってご指導をいただいた慶応義塾大学松信八十男教授に厚く感謝の意を表明する。

(昭和45年10月8日 第18回レオロジー討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) Taylor, G. I., Proc. Roy. Soc., **A 146**, 501 (1934).
- 2) Matunobu, Y., J. Phys. Soc. Japan, **29**, 508 (1970).
- 3) Rumscheidt, F. D., and S. G. Mason, J. Colloid Sci., **16**, 238 (1961).
- 4) Rumscheidt, F. D., and S. G. Mason, J. Colloid Sci., **16**, 210 (1961).
- 5) Fararoui, A., and R. C., Kintner, Trans. Soc. Rheol., **5**, 369 (1961).
- 6) Arakawa, M., and Y. Matunobu, J. Phys. Soc. Japan, **25**, 1495 (1968).
- 7) 松信八十男, 荒川美恵子, 慶応義塾大学法学研究教養論叢, **23**, 121 (1968).

(629頁より)

163. Critical concentrations of polymers in solutions according to measurements of the viscosity and specific surface area of aerogels resulting after sublimation of the solvent, G. V. Vinogradov, L. V. Titkova, 655.

Band 240

164. Energieelastizität von Polystyrol bei der Warmver Streckung II., J. Stolting, F. H. Muller, 792.
165. Mechanical denaturation of high polymers in solution XX, K. Yamaura, S. Matsuzawa, Y. Go, 820.

Band 241

166. Zur Deutung des Deformationsverhaltens von fadenförmigen partiellkristallinen ver Streckten Hochpolymeren, J. Juilfs, 897.
167. Einfluss der Quellung auf die mechanische Relaxation von Polyäthylenterephthalat, H. G. Zachmann, W. Schermann, 916.
168. Untersuchung der mechanischen Relaxation von Polyäthylenterephthalat in Abhängigkeit von den Kristallisationsbedingungen, W. Schermann, H. G. Zachmann, 921.
169. Molekülbewegung in Polymeren III teil: Mikrostruktur und mechanische Eigenschaften, W. Pehhold, S. Blasenbreg, 955.
170. Dielektrischer Verlust von Polymeren bei 75 GHz, E. Amerhein, H. W. Schulze, 1034. (637頁へ)