不凍液の粘性率に及ぼす濃度変化の影響*

章 永 男^{*1}, 長 島 昭^{*2}Effect of Concentration Change on the Viscosity
of Antifreeze Solutions

Young-Nam CHANG and Akira NAGASHIMA

Working fluids and heat transfer fluids used in energy systems such as refrigerating plants and heat pumps cannot avoid concentration changes due to contamination with lubricating oils, water or other impurities. In the case of aqueous solutions of glycols, which are used as antifreeze heat-transfer media, the change in concentration means a large change in viscosity, since the viscosity of glycol is significantly higher than that of water. In the present study, the dependencies of viscosity on concentration and on temperature were experimentally investigated for aqueous solutions of ethyleneglycol and of propyleneglycol. Ubbelohde viscometers were used in the range of concentration from 40 to 100 wt% and of temperature from 253 to 313 K.

Key Words: Antifreeze, Aqueous Solutions, Ethyleneglycol, Propyleneglycol, Thermophysical Property, Viscosity.

1. は じ め に

冷凍機, ヒートポンプなどのエネルギーシステムでは, 冷媒やラインなどの作動媒体あるいは伝熱媒体の使用中に, かなりの量の潤滑油の混入が避けられず, また混合媒体では初期の組成からの変動が生じることがある。この種の混合液体の特徴は, それぞれの純粋成分の粘性率の間に大差があることで, もしも使用中に組成の変動があると混合液体の粘性率が大きく変化する。粘性率の変化が生じると, 流動抵抗が変化するのみならず, 無次元数(たとえばレイノルズ数)の無次元化パラメータが変わるので伝熱計算に変化が生じる。冷凍機の例でも, 粘性率の変化があるとシステムの熱伝達特性とサイクル性能に重要な影響を与えることが報告されている⁽¹⁾。それにもかかわらず, この種の液体の粘性率変化を系統的に研究した例は過去には少ない。

本研究では, 冷凍機システムの二次ラインや内燃機関の不凍液として使うエチレングリコール

($\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$)とプロピレングリコール($\text{CH}_3\cdot\text{CH}\cdot(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$)の水溶液について, 粘性率の組成依存性を調べることを目的とした。表1にこれらの物質の一般的性質などを示す。これらの混合系では, 水の粘性率が $1.7895\text{ mPa}\cdot\text{s}$ {273.15 K}であるのに対して, エチレングリコールが $56.3\text{ mPa}\cdot\text{s}$ {273.15 K}, プロピレングリコールが $244.6\text{ mPa}\cdot\text{s}$ {273.15 K}であり, 非常に大きな差があるため, 水の混入による組成変化が, 粘性率に大きく影響することが予想される。工業的に安全でかつ容易に長期間使用できるグリコールラインは, 今後ますます需要が広がるものと思われるが, 信頼性の確認できるデータはきわめて少ない状態である⁽²⁾⁽³⁾。特に過去の研究報告は結果を図で示しており, 数値データの少ないことは問題だと思われる。

今回は測定方法として毛細管法によることとし, ウベローデ粘度計を用いた。測定範囲は, 濃度範囲40~100 wt%, 温度範囲253~313 Kである。この結果, 組成変化がこれらの混合系の粘性率に及ぼす影響を系統的に明らかにすることができた。得られた測定値をもとに, 粘性率を温度と濃度の関数として表現する式を作成した。

* 原稿受付 平成4年7月29日。

^{*1} 正員, 慶應義塾大学大学院。^{*2} 正員, 慶應義塾大学理工学部(☎223 横浜市港北区日吉3-14-1)。

表 1 エチレングリコール、プロピレングリコールおよび水の一般的性質

	Ethylenglycol	Propyleneglycol	Water
Chemical formula	$\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2$	H_2O
Molecular weight	62.10	76.10	34.00
Freezing temp.(K)	260.15	213.15	273.15
Boiling temp.(K)	471.15	460.15	373.15
Density(kg/m ³) (273.15K, 1atm)	1129	1054	1000.30
Viscosity(mPa·s) (273.15K, 1atm)	56.31	244.5	1.789

2. 記号および単位

C: 毛細管定数 m⁴

T: 絶対温度 K

t: 流下時間 s

x: 重量分率 wt%

 η : 粘性率 Pa·s ν : 動粘性率 m²/s ρ : 密度 kg/m³

3. 粘性率の測定

液体の粘性率の測定法として最も一般的に用いられるのは、各種の毛細管式の粘度計であり、精度的にも信頼度が高い。本研究では、エチレングリコールの水溶液とプロピレングリコールの水溶液の粘性率の測定に、ウベローデ粘度計を用いた。組成および温度により粘性率が大幅に変化するので、その全域をカバーするために6本のウベローデ粘度計を用いて測定した。全体の配置を図1に示す。主としてウベローデ粘度計本体2、および、恒温槽1を含む温度制御系、読取り顕微鏡3などによって構成されている。温度制御は冷凍機7から、エチレングリコールブラインを循環させ、恒温槽および試料を設定温度で一定にした。そのときの温度は水晶温度計で測定し、温度制御幅は ± 0.1 Kである。粘性率の測定は試料の流下時間 t を読取り顕微鏡3とストップウォッチを用いて測定した。図1に示した実験装置の恒温槽1では、263 K 以下の温度では循環経路の断熱の関係で温度分布の不均一が大きくなりやすい。そこで、その範囲は別の恒温槽を用いて空気浴中で同様に実験を行った。

粘性率は下記の式(1)により計算した⁽⁴⁾。

$$\eta = C_1 t + C_2/t \cdots \cdots (1)$$

ここで C_1 および C_2 は装置固有の定数であり、あらかじめ蒸留水および粘性率標準液(計量研究所の規格に基づく市販品)によって値を定めておく。式(1)の

1. Thermostatic bath
2. Ubbelohde viscometer
3. Travelling microscope
4. Quartz thermometer
5. Temperature controller
6. Circulating pipes
7. Refrigerator
8. Heat exchanger pipes
9. Stirrer
10. Circulator

図 1 実験装置

第2項は運動エネルギーに関する補正項であり、今回の測定では、ほとんどの場合、第1項のみで十分である。流下時間 t はストップウォッチによって測定した。

試料としては市販の特級試薬を用い、エチレングリコールの純度は99.8 wt%，プロピレングリコールは99.5 wt% である。水溶液の作り方は、これらの試料を蒸発しないよう恒温槽であらかじめ冷却しておいて、天びんでひょう(秤)量して二次蒸留水と混合した。なお、実験中あるいは準備中の蒸発による誤差の発生を防ぐため、試料の混合は毎回新しく行い、同じ組成についての測定も、時間をおいて複数回測定して比較した。

4. エチレングリコール水溶液およびプロピレングリコール水溶液の密度の測定

毛細管法では直接測定されるのは動粘性率 $\nu = \eta/\rho$

であるから、粘性率 η を計算する場合には密度 ρ の値が必要である。本研究では各混合液の密度を全組成範囲にわたって測定し、粘性率の算出には実際に測定した密度値を用いることとした。本研究では、密度の測定方法は浮標式比重計を用いて測定を行った。浮標式比重計の測定精度は $\pm 0.2\%$ であるが、前述の重量法による組成決定の精度が $\pm 0.1\%$ であるので、混合液の密度値の精度は $\pm 0.3\%$ と推定した。測定結果に基づいて、次のような密度式を作成した。

エチレングリコール水溶液の密度

$$\rho = \sum_{i=0}^2 A_i x^i + \left(\sum_{i=0}^2 B_i x^i \right) T \quad \cdots \cdots (2)$$

プロピレングリコール水溶液の密度

$$\rho = \sum_{i=0}^2 A_i x^i + \left(\sum_{i=0}^2 B_i x^i \right) T \quad \cdots \cdots (3)$$

ここで、 ρ は密度 (kg/m^3)、 x は重量分率 (wt%)、 T は温度 (K) であり、添字 $m, 1, 2$ はそれぞれ混合物、ならびに成分 1 (蒸留水) と成分 2 (グリコール) を指す。式 (2) および式 (3) の係数を表 2 に示す。実験値のこの式からの偏差は、エチレングリコール水溶液で平均 0.4% 、最大 0.7% 、プロピレングリコール水溶液で平均 0.3% 、最大 0.5% であった。エチレングリコール水溶液の密度の温度依存性は図 2 のようになり、またプロピレングリコール水溶液では、図 3 のようになる。エチレングリコール水溶液ではたとえば大気圧だとほとんど線形とみなせるが、プロピレングリコール水溶液の場合は低温域で $70 \sim 80 \text{ wt}\%$ の付近で極大値が見られる。

5. 粘性率の測定結果とその検討

エチレングリコールおよびプロピレングリコールの

表 2 水溶液密度の表示式の係数
(a) エチレングリコール水溶液 [式 (2)]

A0	9.298911×10^2	B0	9.146698×10^{-1}
A1	6.408452	B1	-4.979168×10^{-2}
A2	-2.721738×10^{-2}	B2	5.91179×10^{-4}
		B3	-2.487756×10^{-6}

(b) プロピレングリコール水溶液 [式 (3)]

A0	9.522469×10^2	B0	6.916505×10^{-1}
A1	7.329571	B1	-4.657628×10^{-2}
A2	-4.552366×10^{-2}	B2	5.222467×10^{-4}
		B3	-1.918160×10^{-6}

動粘性率の測定を、それぞれ 7 種類の濃度の水溶液について、温度 253 K から 310 K まで行った。なお今回の測定に含まれる各測定要素について、その誤差を検討すると次のようになる。式 (1) における毛細管定数 C_1 の誤差は標準流体である蒸留水の粘性率の精度から決まるとすると $\pm 0.1\%$ 、密度の誤差は $\pm 0.3\%$ 、流下時間の目視による誤差は $\pm 1.0\%$ である。さらに粘性率の温度依存性が大きいので、温度設定の誤差が粘性

図 2 エチルグリコール水溶液の密度

図 3 プロピレングリコール水溶液の密度

率に及ぼす影響を $\pm 0.5\%$ とすれば、仮に混合比(組成)に誤差がないとした場合には粘性率の測定精度は $\pm 1.9\%$ と見積もられる。しかしながら今回の混合液体試料では、両成分の粘性率に非常に大差があるために、どうしても混合比(組成)の決定の誤差の影響を避けることができない。天びんを用いた組成の決定誤差を $\pm 0.1\%$ とすると、これはエチレングリコール水溶液の粘性率で $\pm 0.2\%$ ないし 0.7% (高濃度側が誤差大)、そしてプロピレングリコール水溶液の粘性率で $\pm 0.4\%$ ないし 1.1% に相当する。したがって、組成決定の誤差を含めた最終的な粘性率測定結果の誤差は最大で $\pm 2.1\%$ ないし 2.6% (エチレングリコール水溶液)、 $\pm 2.3\%$ ないし 3.0% (プロピレングリコール水溶液)と推定される。

得られた動粘性率(粘性率)の温度依存性の一例としてエチレングリコールの場合を図4に示す。また、動粘性率の組成依存性の例を、プロピレングリコール水溶液について図5に示す。また、測定結果の数値を表3と表4に示す。この結果を見ると、粘性率の温度依存性は指数関数的で、通常の液体と同様である。誤差の検討でも触れたように、組成の変化に対する粘性率の変化は大きく、たとえばプロピレングリコール水溶液の場合、組成が1%変化すると粘性率は最大で約10%以上も変化することがわかる。このように変化率が大きいと、もしも冷凍機の運転中に組成が10%も変動すると循環動力や伝熱特性などにかなり影響が出ると予測される。

測定したエチレングリコールおよびプロピレングリコール水溶液の粘性率にもとづいて、おのおのの濃度に対して実用上計算しやすい形の式(4)と式(5)を作成した。

エチレングリコール水溶液の粘性率

$$\ln \eta = \sum_{i=0}^3 A_i X^i + \left(\sum_{i=0}^3 B_i X^i \right) / T_a + \left(\sum_{i=0}^3 C_i X^i \right) T_a + \left(\sum_{i=0}^3 D_i X^i \right) T_a^2 \dots\dots\dots (4)$$

プロピレングリコール水溶液の粘性率

$$\ln \eta = \sum_{i=0}^3 A_i x^i + \left(\sum_{i=0}^4 B_i x^i \right) / T_a + \left(\sum_{i=0}^2 C_i x^i \right) T_a + \left(\sum_{i=0}^2 D_i x^i \right) T_a^2 \dots\dots\dots (5)$$

ここで $T_a = T/100$ であり、また $X = x/100$ で、 x はグリコールの濃度をwt%であるとしたものである。この式の成立範囲は温度253~313 K、グリコール濃度45~100 wt%である。式(4)と式(5)中の係数は表5に示す。なお、粘性率測定値の式(4)または式(5)からの偏差は、エチレングリコール水溶液では、平均2.

4%, 最大-9.5%, プロピレングリコール水溶液では、平均1.9%, 最大3.2%であった。

図4 エチレングリコール水溶液の動粘性率(温度依存性)

図5 プロピレングリコール水溶液の動粘性率(濃度依存性)

表 3 エチレングリコール水溶液の粘性率の測定結果

X wt%	T K	ρ_{sol} kg/m ³	ν m ² /s	η mPa·s
40.08	263.20	1066	8.4760×10^{-6}	9.0380
40.08	273.17	1063	5.4289×10^{-6}	5.7731
40.12	283.13	1061	3.6971×10^{-6}	3.9208
40.12	293.16	1058	2.6596×10^{-6}	2.8127
40.12	303.14	1055	2.0015×10^{-6}	2.1109
40.04	313.14	1052	1.6042×10^{-6}	1.6872
49.75	253.20	1079	21.0750×10^{-6}	22.7326
49.75	263.19	1075	12.2859×10^{-6}	13.2024
49.99	273.19	1071	7.6120×10^{-6}	8.1510
49.99	283.18	1067	5.0452×10^{-6}	5.3819
49.99	293.18	1063	3.4733×10^{-6}	3.6909
49.75	303.20	1059	2.5333×10^{-6}	2.6812
50.12	313.29	1055	1.9419×10^{-6}	2.0478
60.19	253.14	1095	29.4270×10^{-6}	32.2149
59.78	263.16	1089	16.7690×10^{-6}	18.2653
59.78	273.18	1084	10.2432×10^{-6}	11.1078
59.78	283.18	1080	6.5989×10^{-6}	7.1242
59.90	293.18	1075	4.5062×10^{-6}	4.8440
60.00	303.15	1070	3.2680×10^{-6}	3.4978
59.90	313.18	1065	2.4940×10^{-6}	2.6569
70.02	253.14	1112	38.9718×10^{-6}	43.3241
70.02	263.13	1106	22.5347×10^{-6}	24.9326
69.99	273.29	1101	13.9070×10^{-6}	15.3117
69.99	283.20	1095	8.9581×10^{-6}	9.8161
69.99	293.14	1091	6.1225×10^{-6}	6.6768
70.02	303.16	1085	4.4381×10^{-6}	4.8167
70.05	313.15	1080	3.3425×10^{-6}	3.6102
79.53	253.14	1127	69.7853×10^{-6}	78.5985
80.01	263.26	1121	35.6832×10^{-6}	40.0104
79.53	273.10	1115	20.5027×10^{-6}	22.8639
80.31	283.17	1110	12.4199×10^{-6}	13.7923
79.53	293.17	1104	8.1212×10^{-6}	8.9656
79.53	303.15	1099	5.7824×10^{-6}	6.3515
79.53	313.08	1093	4.4353×10^{-6}	4.8472
90.18	253.19	1137	113.7362×10^{-6}	129.2609
90.18	263.12	1131	58.7462×10^{-6}	66.4194
90.25	273.11	1125	32.2718×10^{-6}	36.2971
90.08	283.18	1119	19.2412×10^{-6}	21.5250
90.08	293.19	1113	12.1587×10^{-6}	13.5298
90.63	303.17	1107	8.2922×10^{-6}	9.1797
90.63	313.16	1101	6.0327×10^{-6}	6.6426
100.00	253.09	1136	191.5180×10^{-6}	217.6540
100.00	263.19	1130	93.1600×10^{-6}	105.2707
100.00	273.16	1124	50.1180×10^{-6}	56.3133
100.00	283.17	1117	28.3975×10^{-6}	31.7258
100.00	293.18	1111	17.4935×10^{-6}	19.4316
100.00	303.15	1104	11.6470×10^{-6}	12.8630
100.00	313.16	1098	8.1485×10^{-6}	8.9470

表 4 プロピレングリコール水溶液の粘性率の測定結果

X wt%	T K	ρ_{sol} kg/m ³	ν m ² /s	η mPa·s
39.46	253.19	1056	43.5215×10^{-6}	45.9768
39.46	263.17	1052	21.3850×10^{-6}	22.4952
40.08	273.15	1047	11.5573×10^{-6}	12.1042
40.34	283.17	1043	6.7214×10^{-6}	7.0080
40.11	293.19	1038	4.2322×10^{-6}	4.3934
40.11	303.15	1034	2.8899×10^{-6}	2.9868
40.11	313.17	1029	2.1385×10^{-6}	2.2003
50.04	253.20	1061	74.5512×10^{-6}	79.0453
50.04	263.16	1055	34.1235×10^{-6}	35.9862
50.19	273.15	1049	17.2407×10^{-6}	18.0844
50.19	283.17	1043	9.5354×10^{-6}	9.9473
50.19	293.16	1037	5.9200×10^{-6}	6.1418
49.91	303.18	1032	4.0120×10^{-6}	4.1391
49.91	313.15	1026	2.9767×10^{-6}	3.0541

表 4 (続き)

X wt%	T K	ρ_{sol} kg/m ³	ν m ² /s	η mPa·s
60.37	253.16	1067	128.1104×10^{-6}	136.7053
60.37	263.13	1061	57.0068×10^{-6}	60.4683
60.18	273.15	1055	27.9376×10^{-6}	29.4520
60.18	283.17	1048	15.0084×10^{-6}	15.7259
60.18	293.17	1041	8.8010×10^{-6}	9.1657
60.18	303.18	1035	5.5874×10^{-6}	5.7832
60.13	313.17	1029	3.8876×10^{-6}	3.9990
70.03	253.13	1073	212.1204×10^{-6}	227.6630
70.03	263.13	1067	91.0020×10^{-6}	97.0624
70.03	273.13	1060	42.5824×10^{-6}	45.1340
70.01	283.16	1053	21.8845×10^{-6}	23.0491
70.13	293.15	1047	12.3567×10^{-6}	12.9325
70.13	303.24	1040	7.6130×10^{-6}	7.9165
70.13	313.17	1033	5.2071×10^{-6}	5.3801
80.14	253.11	1077	367.1121×10^{-6}	395.2450
80.14	263.16	1070	146.6974×10^{-6}	156.9458
80.14	273.14	1063	66.1358×10^{-6}	70.3109
79.80	283.17	1056	32.6741×10^{-6}	34.5150
79.80	293.16	1050	18.1254×10^{-6}	19.0245
79.92	303.16	1043	11.1587×10^{-6}	11.6371
79.92	313.16	1036	7.6600×10^{-6}	7.9368
90.24	253.14	1074	735.8456×10^{-6}	790.1633
90.24	263.17	1067	285.9871×10^{-6}	305.1812
89.91	273.15	1061	123.2876×10^{-6}	130.7667
89.91	283.17	1054	58.6120×10^{-6}	61.7750
89.91	293.18	1047	30.8426×10^{-6}	32.3007
89.91	303.16	1041	18.0889×10^{-6}	18.8234
89.91	313.15	1034	11.7093×10^{-6}	12.1065
100.00	253.13	1063	1600.1202×10^{-6}	1700.0979
100.00	263.15	1056	576.0062×10^{-6}	608.1758
100.00	273.18	1049	233.1882×10^{-6}	244.6635
100.00	283.14	1043	106.1662×10^{-6}	110.6911
100.00	293.21	1036	53.0291×10^{-6}	54.9361
100.00	303.15	1029	29.3846×10^{-6}	30.2479
100.00	313.17	1023	18.0587×10^{-6}	18.4696

図 6 エチレングリコール水溶液の粘性率 (温度依存性)

図6および図7には、エチレングリコール水溶液およびプロピレングリコール水溶液の粘性率測定値の温度依存性と、式(4)あるいは式(5)による計算値(実線)と共に示す。

ここで、エチレングリコールの温度 250 K および

図7 プロピレングリコール水溶液の粘性率の温度依存性

図8 エチレングリコール-水系およびプロピレングリコール-水系の固液相境界⁽²⁾

260 K では、いくつかの点で式(4)からやや大きい偏差を示す。40%、250 K の点は凝固点以下で固相である。70% の 250 K と 260 K、80% の 250 K と 260 K は測定値が式(4)から最大約 10% もはずれてしまい、

表5 水溶液の粘性率の式の係数

(a) エチレングリコール水溶液〔式(4)〕

	A	B	C	D
1	-151.0661	172.5609	45.2557	4.7091
2	78.5892	-73.9447	-23.6357	2.1612
3	637.5204	-589.5817	-231.6609	28.1877
4	-566.5840	537.5332	201.4267	-24.0242

(b) プロピレングリコール水溶液〔式(5)〕

	A	B	C	D
1	-122.0468	143.2245	35.7087	-3.6645
2	467.0833	-374.1509	-179.2934	22.1159
3	-302.5188	236.0881	118.6022	-14.6732
4	-8.3118	21.4514	0	0
5	0	4.4016	0	0

図9 エチレングリコール水溶液の粘性率の組成依存性

明らかにそれ以外の領域とは少し異なる特性を示すことがわかった。いま、図8の固相と液相の境界⁽²⁾を見

図10 プロピレングリコール水溶液の粘性率の組成依存性

ると、他の測定点が相境界に近いのに比べて、この領域は凝固温度が低く、測定が相境界から遠いところになされていることがわかる。どちらの傾向が正常かは別として、異なる傾向が出ることはあり得る。高温融体などでも、融点のごく近くでは、分子(原子)の結合が残存して、粘性率は高めになる。相対的に融点から遠いほうが若干低めになると考えることができる。なお、今回の実験では、予想される相変化温度より少し下の温度でも液相が保たれ、測定が可能な場合があった。これは過冷却状態と考えられる。

次に、両水溶液の粘性率の組成依存性を図9と図10に示す。組成依存性は非常に大きい。測定結果には図8から考えると明らかに固相と思われる点が含まれているが、これらは過冷却液体である。

純粋なエチレングリコールとエチレングリコール水溶液の粘性率について、過去の測定例はあまり多くないが、Bohneら⁽⁵⁾は大気圧下におけるエチレングリコールの水溶液の粘性率について、組成依存性を報告している。Bohneらの測定は、ウベローデ粘度計と落体粘度計を用いており、温度範囲263~313 K、組成範囲40~100 wt%での粘性率を測定している。彼らは測定精度を±2.0%と見積もっている。プロピレングリコールの水溶液の粘性率については、Carbide-Dow⁽⁶⁾

図11 エチレングリコール水溶液の粘性率測定例の比較

図12 プロピレングリコール水溶液の粘性率測定例の比較

の測定範囲は今回の著者らの測定範囲と重なっている。これらの測定例と本研究の結果を代表的な点で比べてみると、それぞれ、図 11 と図 12 のようになる。本研究の結果とはかなりよく合うことがわかる。

6. 結 論

エチレングリコール水溶液およびプロピレングリコールの水溶液の粘性率を、それぞれ 7 種類の組成に対して温度 253 K から 310 K までの範囲で測定した。動粘性率から粘性率を計算するのに必要な密度は、今回浮標式の比重計で測定した。今回の実験結果から見ても、冷凍機などのエネルギーシステムに用いられる不凍液において、その組成が変化すると粘性率が大きく変化することをわかる。この変化により、エネルギー

システムの循環動力や伝熱特性は少なからぬ影響を受けるものと予測される。

本研究の遂行にあたり、実験に協力していただいた徳田貴史君（当時本学学生）に感謝申し上げる。

文 献

- (1) Albright, L. F. and Mandelbaum, A. S., *Refrig. Eng.*, **64** (1956), 37.
- (2) *ASHRAE Handbook*, Fundamentals, Sect. 3(1985), chapt. 18. 1, ASHRAE.
- (3) Jerome, F. S., ほか 2 名, *J. Chem. Eng. Data*, **13**-4(1968), 496.
- (4) 吉田・ほか 2 名, 計量研究所報告, **17**-1(1968), 20.
- (5) Bohne, D., ほか 2 名, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **88** (1984), 739.
- (6) Curme, G. O., ed., *Glycols*, (1953), 237, Reinhold.