高分子溶液多層流における液膜表面形状に対する 粘弾性特性の影響

中 村 直 貴^{*1}・山 崎 英 数^{*1}・横 山 敦 士^{*2}

Influence of Viscoelasticity Behavior on Liquid Film Surface Appearance in Multilayered Polymer Solution

Nakamura, Naoki^{*1}/Yamazaki, Hidekazu^{*1}/Yokoyama, Atsushi^{*2}

In this study, through using three-layer channels and polymer solution, it is aimed to evaluate the influence that the flow condition (flow rate, shape of channel and solution property) in the channel exerts on the liquid film surface appearance immediately after the discharge, and to clarify the rule factor in which it influences the liquid film surface appearance. Experiments were conducted by taking pictures of the bead surface appearance immediately after the discharge with a high-speed camera by using three-layer channels where the change in the merging point shape was possible. As a result of the examination, the following results were obtained.

- (1) As a result of the observation of surface, it is understood a peculiar surface ruggedness (thickness irregularity) is generated when the viscoelastic fluid is used in the direction of the liquid film discharge different from Melt fracture and Sharkskin. It is thought that this irregular thickness is a peculiar phenomenon to the viscoelastic fluid, because when Newtonian fluid is injected, this irregular thickness is not generated, and it is suppressed because of increased residence time in channel.
- (2) The factor separation between layers is done at an irregular thickness to specify the rule factor, therefore it has been understood that the correlation is strong in the first normal stress difference generated in the sub-fluid when merging for the incidence of this irregular thickness. Concretely, it is understood that the thickness irregular incidence increases as the first normal stress difference generated in the sub-fluid when merging grows. Moreover, the influence of the main-fluid on the incidence of an irregular thickness in this system is understood to be negligible.

Key words : Multilayer flow/Viscoelastic fluid/Polymer solution/First normal stress difference

1. 緒 言

プラスチックフィルム、シート等の成形加工製品においては従来、層数が単数となっているものが一般的であったが、近年、①単層から多層への転換、②従来の多層化製品の更なる層数の増加、が図られる傾向にある¹⁾。その背景

としては、プラスチック製品への高付加価値化、高品質化の要求が厳しくなっているという現状がある。高機能性製品を製造するための技術としては複合化技術が最も重要な位置付けとなっている。これは、一つの素材では達成できない機能・物性を他の素材と組み合わせることにより目的の特性を得るための技術である²⁾。また、高品質化のためにはダイ入口～ダイランドで起こるとされるメルトフラクチャーおよび、ダイ出口で発生するとされるシャークスキン等の表面欠陥をできるだけ抑制しなければならず、その目的においても複合化技術は重要な位置付けとなる。本論文では、「複合化」の方法として最も代表的且つ、重要な技術である多層化技術に着目し、特に、成形機内の多層流動挙動と吐出直後の液膜表面形状の関係について検討した。多層流に特有な流れの現象の中で代表的なものは、①流動中における、流動特性の異なる複数の樹脂相互における

^{*1} 富士フイルム(株) R&D 総括本部生産技術センター
南足柄市中沼 210 (〒250-0193)

Fuji Film Co., Ltd. Production Engineering & Development
Center Research & Development Management Headquarters
210 Nakanuma, Minamiashigara-shi, Kanagawa, 250-0193,
Japan

^{*2} 京都工芸繊維大学大学院 先端ファイブ科学専攻
Kyoto Institute of Technology, Division of Advanced Fibro-
Science
2007.12.14 受理

包み込み現象、②各層の層間における界面不安定現象、が挙げられる。包み込み現象に関して、Maclean らは円管内の流動過程で流動が進行する間に低粘度の樹脂が高粘度の樹脂を覆うように樹脂界面形状が変化することを見出した³⁾。それに対し上地らは、包み込み現象は粘度差によって界面形状が変わるのではなく、弾性差によって支配されることを報告している⁴⁾。また、包み込み現象の実験的検討例としては、ダイ形状を各種変化させたテスト成形機を用いて作成した、3層シートフィルムの厚みを評価して包み込みを評価した検討⁵⁾、角型ダイを用いて、流動中の界面位置変化を観察した検討⁶⁾がある。

層間における界面不安定現象に関する既往の研究としては、Han らは2種類の樹脂粘度比が界面不安定現象の大きな要因であることを報告している⁷⁾。しかし、同粘度の同種の樹脂を用いても界面不安定現象が生じることが判明し、Han の説明では不十分であることが判った。それに対し Perdikoulis らは、各々の層の合流前の平均速度と合流後の総流体の平均速度比が層間における界面不安定現象に重要であることを報告している⁸⁾。更に、Zatloukal らは、流体合流部において相対的に厚みの薄い層（マイナーレイヤー）が大きな変形を起こすことに起因するマイナーレイヤーの粘弾性的性質と、それに接する層の粘弾性的性質によって界面不安定現象が発生することを報告している⁹⁾。しかし、流路内の合流から吐出に至る流動挙動と、吐出後の液膜表面形状の関係に関しては、従来の実験および数値解析検討においても相関があるとされながら、これまで系統的な検討は行われていなかった。

本論文では、粘度等レオロジー特性の異なる数種類の高分子溶液を用い、実際の成形プロセス中の吐出圧力（0.5～数 MPa）を得ることのできる3層モデル流路を用いて、流路内の流動条件（流量、流路形状、流体物性）が吐出直後の液膜表面形状に及ぼす影響に関して評価した。また、液膜表面形状に影響を及ぼす支配要因を明確にするための検討を試みた。以下にその概要を報告する。

2. 実 験

図1に実験装置の概略を示す。実験に用いたのは流路①、②、③からなる3分岐流路である。流量および流路②、③のクリアランスを変化させた際の吐出直後の液膜表面形状は、高速ビデオカメラ（PHOTRON 社製、FASTCAM-PCIR 2）にて撮影することで観察した。液膜幅方向中央10 mm、吐出方向10 mm（液膜の観察範囲は7 mm）を観察範囲とし、シャッタースピード1/70000 sにて目視観察を行った。ハーフミラーを用い、照明をカメラと同軸に入れる、図1に示すような光学系を用いることで、液膜表面の凹凸を明暗として可視化することができる。表面凹凸の程度は、単位時間毎に液膜に発生する表面凹凸の個数をカウントすることで評価した。使用流体としてはセルロースアセート系ポリマーを有機溶媒（ハロゲン化炭化水素類およびアルコール類等からなる混合溶媒）に溶解させて作成した、レオロジー的に3種類の高分子溶液（流体A、流体B、流体C）を用いた。ポリマーの配合比率を変化させることで同種の材料で簡易に粘度およびレオロジー特性を変化させた溶液を作成することができる為、本ポリマーを用いた。ポ

Fig. 1 Experimental setup

Fig. 2 Shear viscosity data of each fluid used in this study

リマーの配合比率としては、流体A、B、Cそれぞれ23 wt%，20 wt%，18 wt%である。図2に、レオメーター（Physica 社製、粘弾性測定装置、MCR 300）にて測定した各流体のせん断粘度特性を、図3に貯蔵弾性率の周波数依存性を示す。

3. 結果および考察

3.1 液膜挙動の可視化観察

まず、流体A、流体Bを用いて、任意の流量条件で液膜表面状態の可視化を試みた。流体Aを流路①（以下、流路①に注入する流体を主流とする）に、流体Bを流路②、③（以下、流体②、③に注入する流体を副流とする）に注入した。その結果を表1に示す。同表より、主流、副流の合流条件によって、吐出方向に特異的な表面凹凸（以降、表中に○印で記載）が発生することが判った。本表面凹凸は、成形プロセスで発生する代表的な表面欠陥である、メルトフラクチャーやシャークスキンとは明らかに

Fig. 3 Storage elastic modulus data of each fluid used in this study

Fig. 4 Shear viscosity data of Newtonian fluid A and B

Table 1 Liquid film surface appearance under each experimental condition

Main-fluid	Fluid A	Fluid A
Sub-fluid	Fluid B	Fluid B
Flow rate(Main-fluid) [m³/s]	1.8×10^{-5}	1.8×10^{-5}
Flow rate(Sub-fluid) [m³/s]	6.7×10^{-7}	6.7×10^{-7}
d [m]	5×10^{-4}	8×10^{-4}
Liquid film surface appearance

形状が異なり、①幅方向サイズ数 mm、②発生時間間隔、発生位置に規則性なし、といった特徴をもつ。

3.2 液膜挙動に及ぼす流体粘弾性効果の影響

比較のため、ニュートン流体（水飴水溶液）を用いて同様に液膜表面の可視化観察を行った。水飴水溶液の粘度は流体 A、B の零せん断粘度と等しくなるように調整し、高粘度液（Newtonian fluid A）を主流に、低粘度液（Newtonian fluid B）を副流とした。実験で用いた水飴水溶液のせん断粘度特性を図 4 に示す。同図より水飴水溶液のせん断粘度は一定であることから、本流体はニュートン流体であることが確認できる。本ニュートン流体を用いて液膜表面形状の観察を行った結果、高分子溶液を用いた際に観察されたような表面凹凸は全く確認できなかった。

また、主流に流体 A、副流に流体 B を使用し、主流、副流合流後の流路長を変化させることで流路内の滞留時間を変化させ同様の観察を行った。結果を表 2 に示す。同表より、主流・副流の流量を一定とした条件で比較した場合、流路内の滞留時間の増加により、表面凹凸の発生頻度が減少することが確認された（22 個/s⇒10 個/s）。本結果を粘弾性の緩和の指標となるデボラ数（De 数）で整理すると、合流後の流路長を長くすることにより De 数は 1.18 から 0.25 に低下する。De 数は、(1)式により算出した流路内の滞留時間 t と、レオメーターにより測定した流体の緩和時間 λ より (2)式にて算出した。(1)式中の F は流路面積、

Table 2 Liquid film surface appearance under each experimental condition

Main-fluid	Fluid A	Fluid A
Sub-fluid	Fluid B	Fluid B
Flow rate(Main-fluid) [m³/s]	1.3×10^{-5}	1.3×10^{-5}
Flow rate(Sub-fluid) [m³/s]	10×10^{-7}	10×10^{-7}
d [m]	8×10^{-4}	8×10^{-4}
L [m]	2.5×10^{-2}	12×10^{-2}
Liquid film surface appearance

L は流路長、 ρ は流体密度、 Q は流量である。

$$t = \frac{F \times L \times \rho}{Q} \quad (1)$$

$$De = \frac{\lambda}{t} \quad (2)$$

以上の結果より、高分子溶液において確認された特異的な表面凹凸の発生原因に関しては、流体の粘弾性的性質が深く関与しているものと考えられる。具体的な理由として下記 2 点を挙げる。

- ①粘弾性流体である高分子溶液を用いた際には表面凹凸が発生する。それに対して、ニュートン流体（水飴水溶液）を用いた際には表面凹凸は発生しない。
- ②流路内における流体粘弾性の緩和促進（De 数低下）により表面凹凸の発生頻度が減少する。

従って次節以降では、主流・副流の合流条件による流体の粘弾性挙動の変化と、表面凹凸の発生頻度に関して詳細に検討を行った。

3.3 流体粘弾性効果の評価指標

本研究においては、流体に発生する第一法線応力差に着

目し、合流条件ごとの流体粘弾性の程度を議論する際の指標として採用した。第一法線応力差は粘弾性流体特有に発生する応力差であり、粘弾性特性により生じるワイゼンベルグ効果、バラス効果等の多くの現象はこの第一法線応力差の効果として説明可能である。第一法線応力差は、応力テンソルの法線応力成分 σ_{ij} の差に関する(3)式と2次流体理論から導かれる(4)式を用いることで、(5)式のようにせん断速度と貯蔵弾性率を用いた関係式として導出される。また、温度-時間換算則を用いて、各流体の低～高周波数領域に亘る貯蔵弾性率を見積もった。その結果と(5)式により第一法線応力差のせん断速度依存性を定量化し、合流部において主流、副流各流体に発生する第一法線応力差を見積もった。 $\dot{\gamma}$ はせん断速度、 G' は貯蔵弾性率、 ω は周波数を示す。図5に、主流、副流各流体に発生する第一法線応力差のせん断速度依存性を示す。合流部におけるせん断速度は流量 Q と合流部形状（合流部における流路クリアランス h 、合流幅 W ）より(6)式により算出した。

$$\sigma_{11} - \sigma_{22} = N_1(\dot{\gamma}) = \Psi_1(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma}^2 \quad (3)$$

Fig.5 Shear rate dependency on the first normal stress difference

$$\Psi_1(0) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{2 G'(\omega)}{\omega^2} \quad (4)$$

$$N_1(\dot{\gamma}) = 2 \times G'(\omega) \big|_{\omega = \dot{\gamma}} \quad (5)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{6 \cdot Q}{W \cdot h^2} \quad (6)$$

3.4 合流条件と液膜挙動の関係

主流を流体 A、副流を流体 B として、主流・副流の合流条件による表面凹凸の発生頻度に関して検討した。合流部で主流、副流各流体に発生する第一法線応力差の値と併せて結果の一例を表3に示す。観察の結果、下記傾向を得た。

- ①主流の流量は一定で、副流の流量を増加させるに従い、表面凹凸の発生頻度は増加する（表3）。
- ②副流の流量は一定で、主流の流量を変化させても表面凹凸の発生頻度に変化はない。
- ③主流、副流の流量は一定で、副流の流路クリアランスを狭小化することで表面凹凸の発生頻度は増加する。

次に本傾向が流体の粘弾性的性質を変化させた際にも確認できるか検討を試みた。具体的には、せん断速度同一条件で比較した際に、流体 B に比べて発生する第一法線応力差が小さい流体 C を副流として実験を行った。主流には先程と同様に流体 A を用いた。結果の一例を表4に示す。同表中①、②の比較結果より、第一法線応力差の小さい流体 C を用いた方が、第一法線応力差の大きい流体 B を用いた際と比較して、表面凹凸の発生が抑制される傾向であることを確認した。また、同表中②、③、④の比較結果より、本系においても、表面凹凸と主流に発生する第一法線応力差に相関関係は確認できなかった。

以上2検討に基づき、図6には表面凹凸の発生頻度を合流部において副流に発生する第一法線応力差で整理した結果を、図7には表面凹凸の発生頻度を合流部において主流に発生する第一法線応力差で整理した結果を示す。その結果、表面凹凸の発生頻度は合流部において副流に発生する第一法線応力差と相関があることが判った。つまり、副流に発生する第一法線応力差が大きくなるに従って表面凹凸の発生頻度が増加し、主流に発生する第一法線応力差を変化させても表面凹凸の発生頻度に大きな差は確認できない

Table 3 Liquid film surface appearance under each experimental condition

Main-fluid	Fluid A	Fluid A	Fluid A
Sub-fluid	Fluid B	Fluid B	Fluid B
Flow rate(Main-fluid) [m³/s]	1.3×10^{-5}	1.3×10^{-5}	1.3×10^{-5}
Flow rate(Sub-fluid) [m³/s]	4.3×10^{-7}	6.7×10^{-7}	10×10^{-7}
d [m]	5×10^{-4}	5×10^{-4}	5×10^{-4}
First normal stress difference(Main-fluid) [kPa]	6.9	6.9	6.9
First normal stress difference(Sub-fluid) [kPa]	4.8	6.9	8.4
Liquid film surface appearance

Table 4 Liquid film surface appearance under each experimental condition

	①	②	③	④
Main-fluid	Fluid A	Fluid A	Fluid A	Fluid A
Sub-fluid	Fluid B	Fluid C	Fluid C	Fluid C
Flow rate(Main-fluid) [m ³ /s]	1.3×10^{-5}	1.3×10^{-5}	1.8×10^{-5}	2.2×10^{-5}
Flow rate(Sub-fluid) [m ³ /s]	6.7×10^{-7}	6.7×10^{-7}	6.7×10^{-7}	6.7×10^{-7}
d [m]	5×10^{-4}	5×10^{-4}	5×10^{-4}	5×10^{-4}
First normal stress difference(Main-fluid) [kPa]	6.9	6.9	8.9	10.2
First normal stress difference(Sub-fluid) [kPa]	6.9	3.5	3.5	3.5
Liquid film surface appearance

ことが判った。以上の結果より、表面凹凸の発生頻度に対して副流の第一法線応力差が支配要因である可能性が強いと推定された。

3.5 液膜挙動に対する複合流動の粘弾性効果の影響

前節までで、表面凹凸に対する支配要因として副流の第一法線応力差が支配的である可能性に関し議論してきた。本節では、表面凹凸に対する複合流動層間の要因分離を試みることで表面凹凸に対する支配因子をより明確にするための検討を行った。

3.5.1 液膜挙動に対する複合流動層間の要因分離

表面凹凸の発生しないニュートン流体（水飴水溶液）を主流に、流体 B を副流として観察を行った。その結果、表 5 に示すように、主流をニュートン流体（Newtonian fluid A）としても、表面凹凸は発生することが判った。更に、図 8 に示すように、前述した主流：流体 A、副流：流体 B（もしくは流体 C）とした際の傾向と同様、合流部で副流に発生する第一法線応力差が大きくなるに従い、表面凹凸の発生頻度は増加傾向となることが判った。本結果は、表面凹凸の発生原因が副流要因であるとの推定を強く支持する結果である。

次に、流体 A を主流、ニュートン流体（Newtonian fluid B）を副流とし、同様の観察を行った。その結果を表 6 に

※Main-fluid: Fluid A

Fig.6 Relationship between the first normal stress difference in generated sub-fluid and surface ruggedness

Fig.7 Relationship between the first normal stress difference in generated main-fluid and surface ruggedness

Table 5 Liquid film surface appearance under each experimental condition

Main-fluid	Newtonian fluid A	Newtonian fluid A	Newtonian fluid A
Sub-fluid	Fluid B	Fluid B	Fluid B
Flow rate(Main-fluid) [m ³ /s]	1.3×10^{-5}	1.3×10^{-5}	1.3×10^{-5}
Flow rate(Sub-fluid) [m ³ /s]	6.7×10^{-7}	10×10^{-7}	6.7×10^{-7}
d [m]	5×10^{-4}	5×10^{-4}	3×10^{-4}
First normal stress difference(Main-fluid) [kPa]	–	–	–
First normal stress difference(Sub-fluid) [kPa]	6.9	8.4	12.8
Liquid film surface appearance

Table 6 Liquid film surface appearance under each experimental condition

Flow rate(Main-fluid) [m ³ /s]	1.8×10^{-5}	1.8×10^{-5}
Flow rate(Sub-fluid) [m ³ /s]	6.7×10^{-7}	6.7×10^{-7}
d [m]	5×10^{-4}	8×10^{-4}
Main-fluid: Fluid A Sub-fluid: Fluid B
Main-fluid: Fluid A Sub-fluid: Newtonian fluid(70Pas)

示す。液膜表面を観察した結果、これまでと明らかに傾向の異なる表面形状を示し、本研究で対象としている表面凹凸の発生有無に関しては判断が困難であった。本表面形状に至った原因としては、流体 A が疎水性であるため、水分リッチである水飴水溶液との相互作用が弱く、合流の際に乱れた流体界面が緩和されないまま吐出に至ったためと考えられる。

3.5.2 液膜挙動に対する主流の影響

表面凹凸に対する主流の影響を明らかにすることを目的として、副流に用いる流体、流量は一定とし、主流に用いる流体、流量を変化させることで主流に発生する第一法線応力差を変化させ、表面凹凸の発生頻度が変化するかどうか検討を試みた。具体的には、流体 A および B を主流、流体 C を副流として観察を行った。結果の一例を表 7 に、合流部で主流に発生する第一法線応力差と表面凹凸の発生頻度の相関を図 9 に示す。その結果、合流部で主流に発生する第一法線応力差を変化させても、表面凹凸の発生頻度に大きな差は確認できなかった。

前節および本節の結果より、本高分子溶液においては、副流の第一法線応力差が表面凹凸に対する支配要因であり、表面凹凸に対する主流の影響はほぼ無視できると言える。

4. 結 言

3 分岐流路に、レオロジー的性質の異なる数種類の高分子溶液およびニュートン流体を注入し、吐出後の液膜表面

Fig.8 Relationship between the first normal stress difference in generated sub-fluid and surface ruggedness

形状の可視化観察を行った結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 主流、副流の合流条件を変化させて液膜表面形状の観察を行った結果、粘弾性流体を用いた際に、メルトフラクチャーやシャークスキンとは異なる、液膜吐出方向に特異的な表面凹凸が発生することが判った。

Table 7 Influence of main-fluid on the surface appearance of liquid film

Main-fluid	Fluid A	Fluid A	Fluid A	Fluid B	Fluid B	Fluid B
Sub-fluid	Fluid C	Fluid C	Fluid C	Fluid C	Fluid C	Fluid C
Flow rate(Main-fluid) [m ³ /s]	1.1×10^{-5}	1.3×10^{-5}	1.7×10^{-5}	1.1×10^{-5}	1.3×10^{-5}	1.7×10^{-5}
Flow rate(Sub-fluid) [m ³ /s]	32×10^{-7}	32×10^{-7}	32×10^{-7}	32×10^{-7}	32×10^{-7}	32×10^{-7}
First normal stress difference(Main-fluid) [kPa]	4.4	5.0	6.1	1.7	2.0	2.5
First normal stress difference(Sub-fluid) [kPa]	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
Liquid film surface appearance

Fig.9 Relationship between the first normal stress difference in generated main-fluid and surface ruggedness

ニュートン流体を注入した際に本表面凹凸が発生しないこと、流路内の滞留時間増加により表面凹凸の発生が抑えられることから、本表面凹凸は粘弾性流体特有の現象であると考えられる。

- (2) 表面凹凸に対する支配因子の特定を目的に層間の要因分離を行った結果、本表面凹凸の発生頻度に対しては、合流時に副流に発生する第一法線応力差に相関が強いことが判った。具体的には、合流時に副流に発生する第一法線応力差が大きくなるに従って表面凹凸の発生頻度が増加することが判った。また本系においては、表面凹凸の発生頻度に対する主流の影響はほぼ無視できることが判った。

プラスチック成形分野において、多層成形による高付加価値化への要求は今後益々増加することが予想される。本研究では成形機内部の多層流動制御の観点から、最終製品品質に影響を及ぼす支配要因を明確にした。具体的には、流体合流部において最外層に発生する粘弾性的性質（第一法線応力差）を低下させることで最終製品品質を向上し得る可能性を示唆している。それを達成する為の手段としては、大きく分けて、①流体の合流～吐出間で流体にできるだけ応力を付与させない成形機流路の設計（流路構造からのアプローチ）、②分子構造の最適設計による流体粘弾性の低下（流体処方面からのアプローチ）、が考えられる。本研究成果は、将来の成形機流路設計、流体処方設計に対し新たな方向性を提示するものである。

参考文献

- 1) 村上健吉：プラスチック・エージ，**47**(Aug.)，93 (2001)
- 2) 辰巳昌典：成形加工，**17**(2)，90(2005)
- 3) Maclean, D. L. : *Trans. Soc. Rheology*, **17**, 385(1973)
- 4) 上地哲男，第11回成形加工学会年次大会予稿集，265 (2000)
- 5) Powers, J., Dooley, J. and Reinhardt, C. : *SPE ANTEC Technical Papers*, **51**(2000)
- 6) Dooley, J. and Hughes, K. : *SPE ANTEC Technical Papers*, **36**(2000)
- 7) Han, C. D. : *Polymer Eng. Reviews*, **4**(3), 177(1984)
- 8) Perdikoulas, J. and Tzoganakis, C. : *SPE ANTEC Technical Papers*, **351**(1997)
- 9) Zatloukal, M., Vlcek, J. Tzoganakis, C. and Saha, P. : *Polymer Eng. Science*, **42**, 1520(2002)