高分子溶液及び微粒子含有高分子溶液の伸長粘度の測定

奈良工業高等専門学校 森 教 安* (会員)
 京都工芸繊維大学繊維学部 西 村 太 良** (")
 大阪大学工学部 中 村 喜 代 次*** (")

Measurement of the Extensional Viscosity for Polymer Solutions and of Fine Particle Containing Polymer Solutions

Noriyasu Mori*, Taro Nisimura** and Kiyoji Nakamura***

*Nara National College of Technology, Yamatokoriyama, Nara.

**Department of Polymer Engineering, Kyoto Institute of
Technology, Sakyo-ku, Kyoto.

***Department of Mechanical Engineering, Osaka University,
Suita, Osaka.

Abstract

We use the spin line method, which is developed by Jones et al., to measure the extensional viscosity of polymer solutions and suspensions of fine particles in polymer solutions. From the velocity profiles obtained it is found that a uniaxial extensional flow is nearly attained in this experiment. We show that all the solutions of PAA are tension-thickening and the extensional viscosity in the suspensions is affected by the concentrations of both polymer and suspended particle. (Received April 3, 1990)

摘 要

目的 高分子溶液及び微粒子含有高分子溶液の伸長粘度をスピINLINEレオメーターの原理を用い測定し、高分子溶液の濃度と伸長粘度の関係及び伸長粘度に及ぼす微粒子の影響について調べる。

成果 PAA 水溶液及び微粒子含有 PAA 水溶液では、広い区間で一軸伸長流れに近い速度分布が得られた。伸長粘度については、本実験のすべての濃度において tension-thickening 性が見られ、さらに、微粒子の含有率が大きくなると大きな影響を受けることが明らかになった。(平成2年4月3日受理)

1. 緒 言

高分子溶液や融液などの物性を調べるとき、ずり流れにおける粘度と法線応力差、あるいは、動的粘度と動的弾性率などの測定を行うことが多い。そして、従来はこれらの物性をもとに流れの解析を行ってきた。しかし、紡糸工程における流れは、明らかに一軸伸長流れであり、又、急激な流路における流

れも伸長流れの要素を強く含んでいると考えられる。最近、Debbaut ら¹⁾は、急絞り流路での流れの数値計算で、一般化ニュートン流体モデルとマックスウェルモデルの粘度関数に伸長速度の影響を取り入れ、ずり流れにおいて第一法線応力差が零である場合でも大きな渦の発生が得られることを示した。このように、急絞り流路での流れなどのように伸長流れを含んでいるときには、高分子流体の構成式の選

扱において、構成式の持っている伸長粘度特性を考慮することが重要であると思われる。

高分子融液の伸長粘度は、円筒状の試料の両端を保持し引っ張ることにより一軸伸長流れを発生させる方法で測定されている^{2,3)}。高分子溶液の場合には、融液のような方法では測定できず、オープン・サイフォン法⁴⁾、スピンライン法⁵⁾、対向ジェット法⁶⁾や急絞り流路を用いる方法⁷⁾などが提案されている。しかし、いまのところの方法においても、流れをうまくコントロールすることができないことなど多くの問題点を抱えており、さらに、多くの研究が待たれている。

本研究では、種々の流体に対して測定が可能と思われるスピンラインレオメーターの原理を用い、高分子溶液の伸長粘度の測定を行った。さらに、粒子や繊維の懸濁液に対しての今後の適用を考え、アルミナの微粒子を含有した高分子溶液についても測定を行った。

2. スピンラインレオメーターの原理と実験装置

2.1 伸長粘度の測定原理

高分子溶液の伸長粘度の測定においては、一定の伸長速度を持つ流れ場を実現させることは困難である。そこで、図1に示す伸長流れに対して、Jones⁵⁾は、次式により平均伸長率を与えた。

$$\dot{\epsilon} = \frac{4Q}{\pi L} \left(\frac{1}{D_L^2} - \frac{1}{D_0^2} \right) \tag{1}$$

Fig. 1 Extensional flow in a spin line rheometer.

ここで、 Q ：体積流量、 L ：測定区間距離、 D_L ： $z=L$ での溶液径、 D_0 ：溶液最大径である（図1参照）。又、Jones⁵⁾らと同様に溶液に働く表面力を無視すると、平均伸長応力は、次式で与えられる。

$$T = \frac{4}{\pi D_{AV}^2} (F_N + F_I - F_G) \tag{2}$$

ここで、 D_{AV} ：溶液平均径、 F_N ：ノズル出口での外力、 F_I ：溶液の慣性力、 F_G ：溶液に働く重力で、

$$D_{AV} = (D_L + D_0)/2 \tag{3}$$

$$F_G = \int_0^L \rho g A \, dz \tag{4}$$

$$F_I = G(V_L - V_0) \tag{5}$$

である。ただし、 ρ ：溶液密度、 g ：重力加速度、 A ：溶液断面積、 G ：質量流量、 V_L ： $z=L$ での流速、 V_0 ： $z=0$ での流速とする。これらの式から、平均伸長率と平均伸長応力が得られると、伸長粘度 η_E は次式で与えられる。

$$\eta_E = T/\dot{\epsilon} \tag{6}$$

2.2 伸長粘度測定装置

図2に伸長粘度測定装置の概略を示す。溶液タンク①の供試溶液は空気圧によりステンレスパイプ③内に送られ、内径1.93 mmのノズル⑤より空气中に流出する。流出した溶液は、真空ポンプにより負圧となっている吸引タンクの吸引口に吸い込まれ、ノズルとの間に伸長流れを発生する。なお、吸引タンクの吸引口は、ノズルの鉛直下方に位置できるように微動装置⑦に取り付けられている。ステンレスパイプはノズル側を自由端とした片持梁となっており、ノズル出口における伸長力 F_N を測定するために、ノズル側より約45 mm離れた位置で、電子天秤④と接続されている。そこで、電子天秤の

Fig. 2 Schematic diagram of the spin line rheometer.
① Reservoir, ② Valve, ③ Delivery pipe, ④ Electrobalance, ⑤ Nozzle, ⑥ Suction tank, ⑦ Movable platform, ⑧ Camera.

読みからノズル出口での伸長力を求めるために、あらかじめ実験前に補正を行った。又、溶液の伸長流れの輪郭は、カメラにより写真撮影し、デジタイザーとパーソナルコンピュータによりデータ処理を行った。なお、本実験はすべて、液温が20～22℃の範囲で行われている。

2.3 供試溶液の粘度

本実験では、ニュートン流体としてグリセリンを、そして、高分子溶液としてポリアクリルアミド (SEPARAN AP-30-E, DOW CHEMICAL COMPANY, 以後 PAA と略す) 水溶液を用いた。又、PAA 水溶液に含有させる微粒子として平均粒径が約15μmのアルミナ粉末 (第1メテコ[®]製溶射用粉末 101 NS) を使用した。

まず、供試溶液の粘度を求めるために、細管 (半径 $R=0.83$ mm, 長さ 500 mm) を用い、圧力損失の測定を行った。図3に各種溶液の測定結果を示す。ただし、図中の ϕ はアルミナ粉末の含有率を体積分率により表したもので、本実験では20%と30%の2種類とした。圧力損失 ΔP と流量 Q の関係は、すべて、両対数グラフ上で直線関係となっている。そこで、溶液の粘度に次式のべき乗則モデルを採用した。

$$\eta = K \dot{\gamma}^{n-1} \quad (7)$$

ただし、 η は粘度、 $\dot{\gamma}$ はずり速度、 K , n は定数である。粘度がべき乗則モデルで与えられる流体の円管内における圧力損失と流量の関係は、

$$\log \left(\frac{R \Delta P}{2L} \right) = n \cdot \log \left(\frac{4Q}{\pi R^3} \right) + \log \left[K \left\{ \frac{(3n+1)}{4n} \right\}^n \right] \quad (8)$$

で表される。ただし、 R は円管半径、 ΔP は距離 L 間

Fig. 3 Variations of wall shear stress with $4Q/\pi R^3$ obtained from capillary measurements.

Table 1 The power-law constants, K and n , for test fluids.

Solution	K Pa · s ⁿ	n
PAA 0.2%	0.157	0.593
PAA 0.2% ($\phi=20$ vol%)	0.200	0.681
PAA 0.2% ($\phi=30$ vol%)	0.323	0.728
PAA 0.5%	0.709	0.510
PAA 0.5% ($\phi=20$ vol%)	2.44	0.417
PAA 0.5% ($\phi=30$ vol%)	2.11	0.543

の圧力損失である。ここでは、(8)式を測定値に適用し、各溶液に対する K と n を求めた。

その結果を表1に示す。PAA 水溶液では、濃度が高くなるほど n の値が小さくなり、shear-thinning 性が強くなることが分かる。又、アルミナの微粒子を PAA 水溶液に含有させた場合には、PAA 0.2% 水溶液では、含有率が大きいほど n の値は大きくなるが、PAA 0.5% 水溶液では、20% の含有率で、水溶液そのものより n の値が小さくなるという結果を得た。従来、行われたガラスビーズを含有させた高分子融液⁹⁾や濃厚溶液に対する粘度測定⁹⁾では、含有率が大きくなるほど、 n の値は小さくなるという結果を得ており、本実験の結果と異なる。本実験では、PAA 0.2%、0.5% と比較的低濃度で低粘度の溶液であるので、それが、両者の結果の違いとなったものと考えられる。

3. 伸長粘度の測定結果

3.1 溶液の速度分布

本実験の流れ場は、流れ方向に速度勾配が一定である一軸伸長流れとなっていることが理想的である。しかし、高分子溶液などの流動性の強い流体では、伸長流れにおいて流れ場をコントロールすることは困難である。そこで、伸長粘度の測定に当たり、まず溶液の z 方向流速 V の z 方向の分布について検討した。

図4にグリセリンの流速 V の変化を、図5に PAA 0.5% 水溶液と微粒子含有高分子溶液の流速 V の変化を示す。ただし、流速 V は実験により得られた溶液フィラメントの直径 D の測定値を用い、

$$V = 4Q/(\pi D^2) \quad (9)$$

より計算した。グリセリンでは、伸長力が小さいために溶液のフィラメントを長くすることができなかった。そのために、ノズル出口 ($z=0$) の直後を除

Fig. 4 Velocity profiles along the fluid spin line for glycerin. Flow rate and measured force at nozzle exit for the experiments are: I $G = 0.56 \times 10^{-4}$ kg/s, $F_N = 2.16 \times 10^{-4}$ N, and II $G = 0.40 \times 10^{-4}$ kg/s, $F_N = 2.07 \times 10^{-4}$ N.

Fig. 5 Velocity profiles along the fluid spin line for a 0.5% solution of PAA and suspensions of aluminum oxide particles in it. The experimental conditions are: I $\phi = 0\%$, $G = 0.107 \times 10^{-3}$ kg/s, $F_N = 6.23 \times 10^{-4}$ N, II $\phi = 20\%$, $G = 0.095 \times 10^{-3}$ kg/s, $F_N = 7.06 \times 10^{-4}$ N and III $\phi = 30\%$, $G = 0.111 \times 10^{-3}$ kg/s, $F_N = 1.34 \times 10^{-4}$ N.

いて流速は直線的に変化しておらず、正確には一軸伸長流れとなっていない。それに対して PAA 0.5% 水溶液の場合には、ノズル出口の直後を除いて、かなり長い区間にわたり流速は直線的に変化しており、一軸伸長流れに近い速度分布となっている。

3.2 伸長粘度

グリセリンのようなニュートン流体では、一軸伸長流れにおいて、伸長粘度 η_e がずり粘度 η の 3 倍になることが、Trouton¹⁰⁾ により示されている。図 6 にグリセリンに対する測定結果を示す。ただし、前述のように、グリセリンの速度分布は、ノズル出口付近しか直線的に変化していないので、伸長粘度の算出に当たってはこの区間を使った。伸長粘度は、ばらつきはあるものの一定値を示し、その値もずり粘度の約 3 倍であり、Trouton の結果と一致した。

高分子溶液については、Jones ら⁵⁾ が、スピンドルレオメーターにより PAA (E 10, Allied Colloids Ltd.) 水溶液の伸長粘度を測定したが、その濃度は、2%, 2.5% 及び 3% と高濃度である。彼らの測定値は、かなりばらつきが大きい、どの濃度の場合でも、伸長速度が増加すると伸長粘度が増加する、いわゆる tension-thickening 性を示した。本実験でも同じように PAA 水溶液を使用した、その濃度は 1%, 0.5% 及び 0.2% であり、Jones らと比べて低濃度で低粘度の溶液である。図 7 に PAA 1%, 0.5% 及び 0.2% 水溶液の伸長粘度を示す。濃度が高くなるほど、同じ伸長速度に対して伸長粘度は大きくなっているが、どの濃度でも顕著な tension-thickening 性を示している。

次に、微粒子含有高分子溶液の伸長粘度を測定し、伸長粘度に対する微粒子の影響を検討した。図 8, 図 9 に測定結果を示す。微粒子含有 PAA 0.5%

Fig. 6 Extensional viscosity data for glycerin.

Fig. 7 Dependence of extensional viscosity on polymer concentration of PAA.

Fig. 8 Dependence of extensional viscosity on solids concentration for the 0.5% solution of PAA.

水溶液の場合には、 $\phi = 20\%$ の溶液の方が、微粒子の入っていない溶液よりも伸長粘度が大きくなっている。しかし、 $\phi = 30\%$ の溶液では逆にすこし小さくなっている。このことは、PAA 0.5% 水溶液とその微粒子含有高分子溶液のずり粘度における指数 n の、微粒子含有率に対する変化に対応しているように思われる。即ち、 $\phi = 20\%$ の溶液ではずり粘度に

Fig. 9 Dependence of extensional viscosity on solids concentration for the 0.2% solution of PAA.

おいて shear-thinning 性が強くなるとともに伸長粘度の増加が見られ、そして $\phi = 30\%$ の溶液では shear-thinning 性が弱くなるとともに伸長粘度の減少が見られる。一方、微粒子含有 PAA 0.2% 水溶液の場合には、 $\phi = 20\%$ の溶液において伸長速度の小さいところで伸長粘度が PAA 0.2% 水溶液より大きくなっているが、データのばらつきもあり全体的にはあまり違いがないように思われる。しかし、 $\phi = 30\%$ の溶液では伸長粘度は減少し、さらに、tension-thickening 性も見られない。このように、微粒子の含有率が大きくなると高分子溶液の伸長粘度に大きく影響することが分かる。又、高分子溶液の濃度によって影響の現れかたに違いがあるように思われる。しかし、本実験では、微粒子の形状や含有率の影響についての系統的な実験を行っていないので、伸長粘度に対する微粒子の影響については今後詳細に解明していく必要がある。

ところで、伸長粘度とずり粘度との関連を調べるため、次式で示されるように伸長粘度とずり粘度の比 (Trouton-ratio T_R) をとり、その値により伸長粘度を議論することがある。

$$T_R = \frac{\eta_E(\dot{\epsilon})}{\eta(\sqrt{3}\dot{\epsilon})} \quad (10)$$

ニュートン流体の場合には、前述のように $T_R = 3$ であることが知られている。図10に Trouton-ratio と平均伸長率の関係を示す。PAA 水溶液では、Trouton-ratio は、濃度の高いものほど大きくなっ

Fig. 10 Trouton ratios for the test fluids.

ている。又、微粒子含有 PAA 水溶液の場合には、伸長粘度のときと異なり、 $\phi = 20\%$, 30% いずれの場合においても PAA 水溶液よりも Trouton-ratio は小さくなっている。特に、PAA 0.2% ($\phi = 30\%$) 水溶液の場合には、著しい減少がみられ、微粒子により高分子の特性が抑制されているように思われる。

4. 結 言

スピンラインレオメーターの原理を用いて、PAA 水溶液及び微粒子含有 PAA 水溶液の伸長粘度の測定を行った。その結果、次のようなことが明らかとなった。

1) PAA 水溶液及び微粒子含有 PAA 水溶液では、

ノズル出口付近を除いてかなり広い区間で速度分布は一軸伸長流れに近い分布となっている。

2) PAA 水溶液の伸長粘度は、顕著な tension-thickening 性を示す。

3) 本実験の含有率では、伸長粘度に及ぼす微粒子の影響は大きい。又、Trouton-ratio については、微粒子含有率の大きい方が小さくなった。

終わりに、本研究を遂行するに当たり、奈良工業高等専門学校の卒研究生であった木曾智、枝ふづきの両氏及び大阪大学の学部学生であった大原 一氏に多大の援助を賜ったことを記し、感謝の意を表します。

参考文献

- 1) D. Debbaut and M. J. Crochet; J. Non-Newtonian Fluid Mech., 30, 169 (1988)
- 2) J. Meissner; Rheol. Acta, 10, 230 (1971)
- 3) H. Munstedt; J. Rheol., 23, 421 (1979)
- 4) M. Moan and A. Magueur; J. Non-Newtonian Fluid Mech., 30, 343 (1988)
- 5) D. M. Jones, K. Walters, and P. R. Williams; Rheol. Acta, 26, 20 (1987)
- 6) G. G. Fuller, C. A. Cathey, B. Hubbard, and B. E. Zebrowski; J. Rheol., 31, 235 (1987)
- 7) D. M. Binding and K. Walters; J. Non-Newtonian Fluid Mech., 30, 233 (1988)
- 8) D. L. Faulkner and L. R. Schmidt; Polym. Eng. Sci., 17, 657 (1977)
- 9) L. Nicodemo, L. Nicolais, and R. F. Landel; Chem. Eng. Sci., 29, 729 (1974)
- 10) F. T. Trouton; Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A77, 426 (1906)