

希薄高分子溶液の小孔流入時にみられる 伸張流的特性に関する一提案*

長谷川 富市^{*1}, 鳴海 敬倫^{*1}

A Proposal on the Elongational Flow Characteristic of Dilute Polymer Solutions Flowing into Small Apertures

Tomiichi HASEGAWA and Takatsune NARUMI

At first the elongational stress is derived to be ρv^2 , where ρ is the fluid density and v is the local flow velocity. Then macromolecular chains elongated in the solution are assumed to be thin rods and to associate with each other due to mutual interactions, and Batchelor's theory of suspension of thin rods is utilized to obtain the elongational stress for dilute polymer solutions in the elongational flow. Finally, the velocity distribution along the flow direction is derived over the upstream region of converging flow. The results obtained are confirmed to agree with the experimental ones.

Key Words: Non-Newtonian Fluid, Viscoelastic Fluid, Constitutive Equation, Elongational Flow, Inlet Flow, Converging Flow, Dilute Polymer Solution, Polymer Association

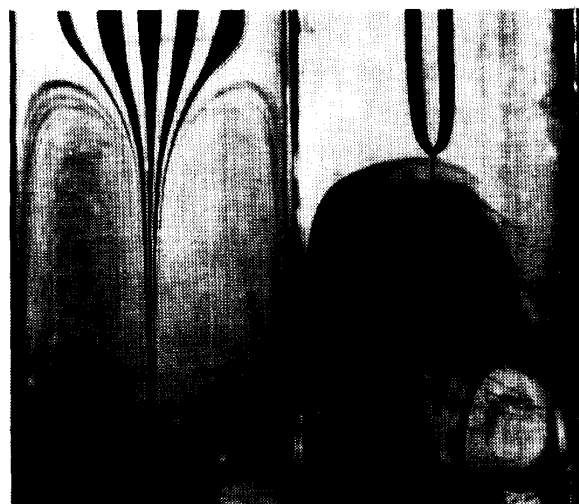
1. 緒 言

高分子溶液や高分子融液が小孔に流入する際流入前の領域にうずが生ずることは広く知られている。このうずは流出液柱の形状の不安定の一原因と考えられているため、従来から多くの研究が行われてきたが、うずの生成条件や大きさ・形状について実験と理論との間にいまだ大きな隔りがある⁽¹⁾。ここでは、取扱う液体を比較的希薄な高分子溶液としうずが生じた場合の小孔上流中心域の速度分布を高分子鎖の挙動をもとに考察する。

2. うず領域の解析

解析に先立ち図1にうず流脈写真の典型的な例をSeparanとPEO水溶液について示す。この写真では、下方に設けられた小オリフィス(直径 D)からSeparanおよびPEOの200 ppm水溶液が流出しており、ともに上流域に大きな渦が生じている。ここで両者の違いをみると、Separanはうず領域の開始部と内部(コア部、図2)で比較的緩やかな縮流を生じているけ

れども、PEOは縮流開始部で急激なくびれを生じるが、うず領域の内部(コア部)ではコア部液柱の径変化は小さくSeparanほど大きな縮小率を示してはいない。このようなうずを生じた場合の流れはかなり複雑



(a) Separan 200 ppm.
 $D=0.515$ mm,
 $v_m=88.3$ cm/s

(b) PEO 200 ppm.
 $D=0.41$ mm,
 $v_m=129$ cm/s

図1 うず流脈写真(v_m はオリフィス部における平均流速)

* 平成2年4月1日 第67期通常総会講演会において講演、原稿受付 平成2年5月7日。

*¹ 正員、新潟大学工学部(〒950-21 新潟市五十嵐2の町8050)。

で流量, 小孔径, 溶液種類によって異なるのが通例であり, 現時点では理論解析結果は実験結果を定性的に説明するにすぎない⁽¹⁾. ここでは流れを図2に示すようにモデル化し一次元的にとらえる. いま流れの各部分に0から3の番号を付す. 番号を付した各位置を $x_i (i=0\sim3)$ とし, そこの速度を v_i , 液柱断面積を A_i , x 方向の法線応力(伸張応力)を τ_{xi} とする. ここで0-3間の等方性圧力(以下圧力という)について述べる. オリフィス上流側の流路側壁で測定した圧力の値には0-3の間で認められるほどの差はなかったことが報告されている⁽²⁾. これに対し, 図2中の r 方向の圧力, とくにコア部と循環流部の圧力の違いについては不明である. いま考えられる最も簡単な場合は r 方向についても圧力を一定とすることである(これを場合Aとする). これに対し, 考えられるもう一つの場合は, ベルヌーイの式に従って圧力が変化する, つまり動圧分だけ圧力が変化するという考えであろう(これを場合Bとする), ここではA, Bあるいはその他の場合のいずれが妥当であるか不明であるが, 簡単のためにAを採用ことにする. 仮にBを採用したとしても以下に述べる式(5)の右辺に係数0.5がかかるだけでそれ以後の論旨に本質的変化はない. また, 以下の解析ではコア部と循環流部との摩擦を無視することにする. このとき, 0-1間における運動量の法則から次式が成り立つ.

$$\rho A_1 v_1^2 - \rho A_0 v_0^2 = A_1 \tau_{x1} - A_0 \tau_{x0} \dots \dots \dots (1)$$

ただし, ρ は流体密度である. 上式で0-1間の縮流の度合から $v_0 \ll v_1$ としてよく, また0の位置では流体要素の変形はほとんどないと考えてよいので $\tau_{x0} \ll \tau_{x1}$ とおける. したがって式(1)から次式を得る.

$$\tau_{x1} = \rho v_1^2 \dots \dots \dots (2)$$

次に, 1-2間に運動量の法則を適用して

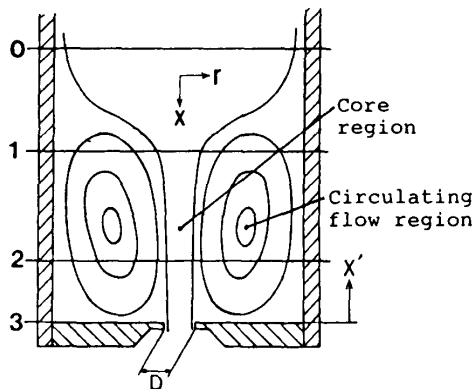


図2 流れのモデル図

$$\rho A_2 v_2^2 - \rho A_1 v_1^2 = A_2 \tau_{x2} - A_1 \tau_{x1} \dots \dots \dots (3)$$

が成り立ち, 式(2)を式(3)に代入すると

$$\tau_{x2} = \rho v_2^2 \dots \dots \dots (4)$$

となることがわかる. x_2 は x_1 と x_3 間の任意位置であるので, $x_1 \sim x_3$ 間では一般に

$$\tau_x = \rho v^2 \dots \dots \dots (5)$$

とおけることがわかる. ただし, τ_x と v はおのおの $x_1 \sim x_3$ 間におけるコア部の伸張応力と流速である. 式(5)がある流量範囲にわたって成立することはオリフィス出口における伸張応力の測定結果から確かめられている⁽³⁾.

これまでの結果は流体の性質すなわち構成方程式によらないことは注意すべきである. 換言すれば, 図2で示される流れでは, 上述の仮定を認めると, 流体種類や x 方向の速度変化のいかにかわからず, 式(5)が成り立つことになる.

ここで伸張流に限定して構成方程式を導入する. 高分子添加による伸張応力の増加分 τ_x はしばしば次のように書かれる⁽⁴⁾.

$$\tau_x = \zeta_1 3 \eta_s \frac{dv}{dx} \dots \dots \dots (6)$$

ここで η_s は溶媒粘度, dv/dx は伸張速度である. また ζ_1 は高分子鎖の変形と種類に依存するスカラー量である. Batchelor は細長い棒(長さ l_1 , 半径 r_0) が互いに並列に置かれて相対運動する場合(図3)に流体力学的相互作用によって及ぼされる応力を計算し

$$\zeta_1 = \frac{\pi}{9} \frac{n_1 l_1^3}{\log(\pi/c)} \dots \dots \dots (7)$$

を導いた⁽⁴⁾. ここに n_1 は粒子の数密度[次元は(長さ)⁻³]である. 上式は

$$c = \pi r_0^2 l_1 n_1 \dots \dots \dots (8)$$

の関係を使うと次のようにも表せる. ただし c は棒状粒子全体が溶液全体に占める体積割合である.

$$\zeta_1 = \frac{c}{9} \frac{l_1^3 / r_0^2}{\log(\pi/c)} \dots \dots \dots (9)$$

一方, Ryskin は上述の Batchelor の結果を伸張流における高分子鎖の伸びに適用して応力を求めた⁽⁵⁾. 彼の考えた高分子鎖のモデルは二つの球が1本のひもで結ばれそのひもは球間に作用する力に応じて球の中に巻きとられたりほぐれたりしそのため高分子の長さ l

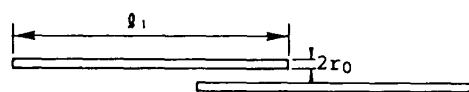


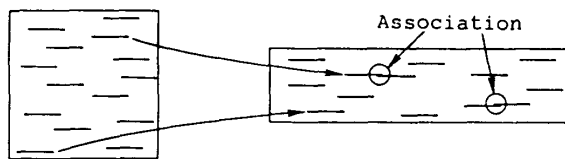
図3 Batchelorの細い棒によるモデル

は伸張流とともに伸縮できるものである。これはちょうど玩具のヨウヨウに似ていることからyo-yoモデルと呼ばれている。彼によれば ζ_1 は次式で与えられる。

$$\zeta_1 = \frac{4}{15} \cdot \frac{\beta^3 \alpha [\eta]}{\log\{5\pi/(2\alpha[\eta])\}} \frac{l^3}{l_{cs}^3} \dots\dots\dots (10)$$

ただし、 α は濃度、 $[\eta]$ は極限粘度(無次元)、 $\beta = l_{cs}/d_0$ で l_{cs} は直径 d_0 の高分子球が伸張流のために変形し、yo-yoモデルに移り変わるときの長さ、つまりひもがほどけはじめるときの回転円体の長さである。実際には $\beta \approx 2$ とされる。式(10)によれば ζ_1 は l^3 に比例することになる。

本論文では、うず領域のはじまり(図2の位置1)で高分子鎖は十分に伸びておりこれらは位置1のコア部では細い棒で近似できるものとする。いま、この細い棒が伸張流中の流体要素内に図4(a)に示すように分布していると(伸張方向に棒が並ぶことは知られている⁽⁶⁾)、この要素が伸張をさらに受けると図4(b)に示すような細長い要素に変形する。このとき棒の配列状態をみると図4(a)の要素内の外側部分にあった棒が図4(b)状態の配列になるためには要素中心線近くに移動しなければならない。つまり、伸張方向と直角方向に移動することになる。このとき棒にはある有限の長さがあるために互いに接近しおつかることも考えられる。ここで高分子鎖が単なる棒と異なるところはおつかったりごく近くまで接近するとentanglementやassociationの効果が出てきて高分子鎖同士がくっつき合うということである⁽⁷⁾⁻⁽¹⁰⁾[図4(b)中にその例を示す]。この現象には現時点で種々の考え方があるがここでは一括して会合ということにする。従来の高分子鎖のモデルでは糸まり状の高分子が伸びるとき中心部分が先に伸び端部分はほぐれずに残る場合が多いと考えられている⁽⁶⁾。したがってここでは会合は鎖の端で生じ、会合した高分子鎖は長さが2倍になり棒の半径 r_0 は同じとする。いま、ある程度会合が進んだ場合の棒の長さの平均を l とすると次のことが言える。



(a) 図2における $x=x_1$ の状態 (b) 図2における $x=x_2$ の状態

図4 伸張流中における細い棒の挙動

例えば、 $n_1=100$ 本の棒があって、そのうち50本が会合すると新たな棒の数 n は $50+50/2=75$ 本、そのときの長さは50本が l_1 、25本が $2l_1$ となり平均の長さ l は

$$l = (50l_1 + 25 \times 2l_1) / 75 = 100l_1 / 75$$

であって

$n_1 l_1 = n l$ となる。この場合Batchelorによる式(9)は形の上では同じであるが $x=x_1$ において細い棒によって近似された高分子鎖の長さ l_1 は会合の割合によって異なる長さ l を示すことになる。このときの式(6)における ζ_1 を改めて ζ と書くと次式となる。

$$\zeta = \frac{c}{9} \frac{l^2 / r_0^2}{\log(\pi/c)} \dots\dots\dots (11)$$

また(5)、(6)から次の式を得る。

$$\rho v^2 = 3\eta_s \zeta \frac{dv}{dx} \dots\dots\dots (12)$$

次に伸張流における流体要素(高分子鎖ではない)の変形について考える。図5に微小円柱要素の変形を模式的に示す。すなわち、液柱全体の半径 R_1 の位置における微小円柱(直径 δ_1 、長さ λ_1)が液柱半径 R における微小円柱(直径 δ 、長さ λ)に変形したとする。ここに R_1 と R における速度をそれぞれ v_1, v とする。このとき、連続の式から

$$v_1 R_1^2 = v R^2 \dots\dots\dots (13)$$

となる。ここで流体要素は液柱直径に比例して変形すると考えられるので

$$\delta_1 / R_1 = \delta / R \dots\dots\dots (14)$$

とする。このとき式(13)、(14)から次式を得る。

$$(\delta_1 / \delta)^2 = v / v_1 \dots\dots\dots (15)$$

次に、細い棒で近似した高分子鎖の会合の割合すなわち l/l_1 の増加率と流体要素の変形割合との関係を考察する。高分子の会合については現在不明の点が多いのでここでは物理的考察に基づいた簡単な関係式を仮定する。まず、流体要素の伸張変形が大きければ、高

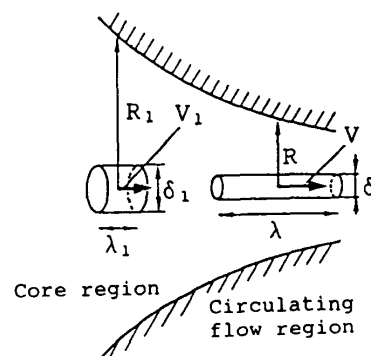


図5 流体要素の変形

子鎖の会合度も大きいことが予想されるから図5で示した円柱形流体要素の直径比 δ_1/δ と高分子の長さの増加率 l/l_1 とが等しいと仮定する。

$$l/l_1 = \delta_1/\delta \quad \dots\dots\dots(16)$$

このとき式(15)から

$$(l/l_1)^2 = v/v_1 \quad \dots\dots\dots(17)$$

となる。上式を式(11), (12)に代入すると

$$\frac{dv}{dx} = \frac{\rho v_1}{3\zeta_1 \eta_s} v \quad \dots\dots\dots(18)$$

$$\zeta_1 = \frac{c}{9} \cdot \frac{1}{\log(\pi/c)} \cdot \frac{l_1^2}{r_0^2} \quad \dots\dots\dots(19)$$

を得る。式(18)を $x=0$ [ここでは $x=x_1$ を原点 ($x=0$) にとっている] で $v=v_1$ の条件で解くと次式となる。ただし v_m は平均流速である。

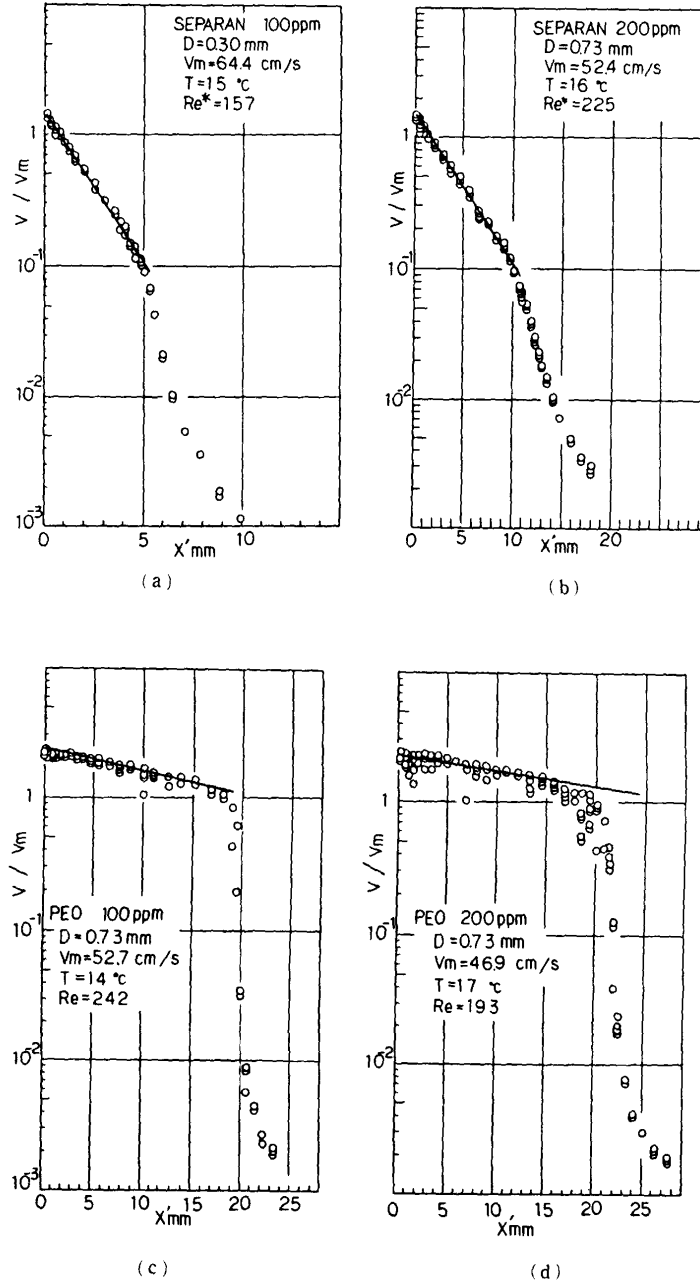


図6 小孔上流の中心線に沿う速度分布
 [$x' = |x_3| - |x|$, x' はオリフィス面を原点に採り
 上流方向を正に採っている (図2 参照)]

$$\frac{v}{v_m} = \frac{v_1}{v_m} \exp\left(\frac{\rho v_1}{3\zeta_1 \eta_s} x\right) \dots\dots\dots (20)$$

また $(\rho v_1)/(3\zeta_1 \eta_s)x$ が微小であれば、展開して

$$v = v_1 \left(1 + \frac{\rho v_1}{3\zeta_1 \eta_s} x\right) \dots\dots\dots (21)$$

を得る⁽¹¹⁾。ここでは省略するが、式(21)は l/l_1 が円柱長さの比 λ_1/λ に比例するとしても導くことができる。式(20)によれば縦軸に $\log(v/v_m)$ 、横軸に x をとった片対数グラフの傾き K が $(\rho v_1)/(3\zeta_1 \eta_s)$ となる。すなわち

$$K = (\rho v_1)/(3\zeta_1 \eta_s) \dots\dots\dots (22)$$

となる。

3. 解析結果と実験値の比較ならびに考察

図6(a)~(d)に Separan と PEO の水溶液についてレーザ流速計で測定されたコア部の流速分布の例を示す⁽¹¹⁾。ともに片対数グラフで直線を示し式(20)が成立することがわかる。しかし、両者を比較すると、PEO ではグラフの傾き K が小さく Separan では大きくなっている。このことは、図1の両者の写真の傾向(すなわち図2に示す区間1-3において縮小率がPEOでは小さく Separan では大きいこと)とも一致している。また式(22)に式(9)を代入すれば次式を得る。

$$K = \frac{\rho v_1}{3\eta_s} \cdot \frac{9 \log(\pi/c)}{c} \cdot \frac{r_0^2}{l_1^2} \dots\dots\dots (23)$$

上式で高分子鎖が伸びきっているとすると l_1/r_0 は一定となり、また v_1 もオリフィス径、濃度によらず一定とする(実際、図6でみるように PEO で $v_1 \approx v_m$ 、Separan で $v_1 \approx 0.1v_m$ である)と次式となる。

$$K \propto \frac{\log(\pi/c)}{c} \dots\dots\dots (24)$$

ここで c が数百 ppm の範囲で変化するとき $\log c$ の変化は c の変化に比較して無視できる(例えば、 c が 100 ppm から 200 ppm まで変化するとき、 $\log c$ の変化は -9.21 から -8.52 に変化するにすぎないので

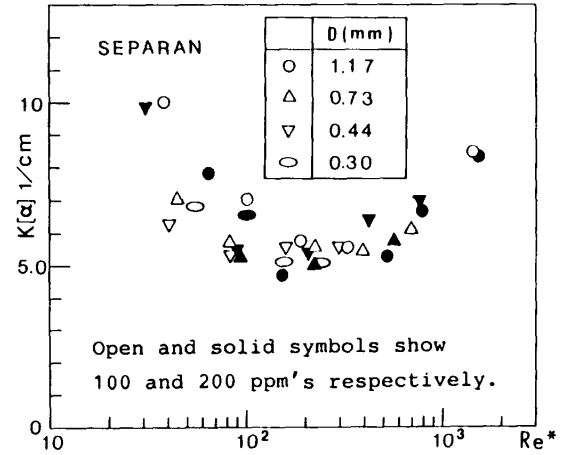
$$K \propto 1/c \dots\dots\dots (25)$$

となり、さらに c は濃度 α に比例すると考えられるので結局次の関係を得る。

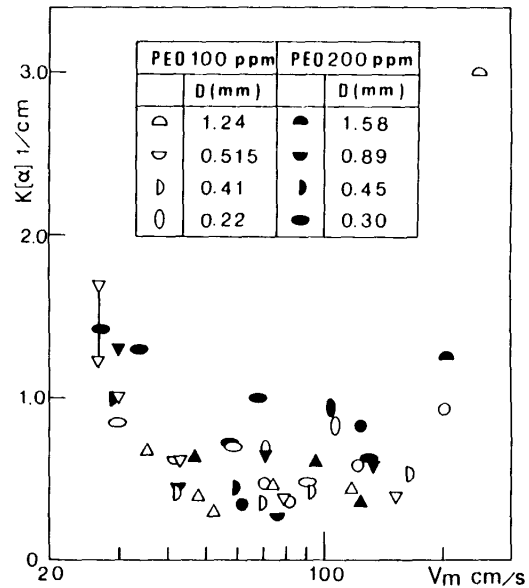
$$K\alpha = \text{一定} \dots\dots\dots (26)$$

ただし上記の定数は溶液種類によって異なる。図7(a)、(b)に PEO と Separan について得られた $K\alpha$ の値を示す。ただし、 α については 100 ppm の場合を基準としているので、 $K[\alpha]$ を縦軸にとっている。つまり、100 ppm では $[\alpha]=1$ 、200 ppm では $[\alpha]=2$ としてある。図7によれば、 $K[\alpha]$ は PEO については平均流速 v_m で Separan については一般化されたレイノル

ズ数 Re でほぼ整理されることがわかる。しかし、両者が異なる数 (v_m と Re) で整理される理由は現時点で不明である。いずれにしても、PEO, Separan ともに濃度の影響は概略なくなっている。このことは、 ζ_1 が α に比例することを示しており、式(6)によって



(a) $K[\alpha]$ 対 Re^* , Separan 水溶液



(b) $K[\alpha]$ 対 v_m [cm/s], PEO 水溶液

ただし K : $\log v_m$ を縦軸、 x を横軸にとったグラフの傾き
 $[\alpha]$: [100 ppm]=1, [200 ppm]=2
 $Re^* = \rho l^2 v_m^2 / [\eta \{(3n+1)/4n\}]$
 : 一般化レイノルズ数
 η, n はくき乗則流体における常数でその値については文献(3)を参照のこと
 v_m : オリフィス平均流速
 白ぬきと黒ぬりの記号については図(a)中の説明を参照のこと

図7 $K[\alpha]$ の値

伸張粘度 $3\zeta\eta_s$ は α に比例することになる。さらに図 7 からわかるように $K[\alpha]$ が $Re^*(Separan)$ または $v_m(PEO)$ によらずほぼ一定値をとる領域がある。この値は概略

$$PEO : K[\alpha]=0.5$$

$$Separan : K[\alpha]=5.5$$

である。この領域以外の流速が低いところと高いところでは $K[\alpha]$ は上記の値より大きくなる。これについては l_1/r_0 や v_1 の値が関係すると思われるが今後検討したいと考えている。一方、式(22)と K の値を使い渦領域の始まりにおける伸張粘度を同一濃度の PEO と Separan について比較すると

$$(3\zeta\eta_s)_{PEO}/(3\zeta\eta_s)_{Sep}=110 \dots\dots\dots(27)$$

を得る。ただし PEO では $v_1=v_m$, Separan では $v_1=0.1v_m$ としてある。これによれば、PEO の伸張粘度は Separan のそれより約 100 倍大きい。また c, η_s を等しいとして式(23)により l_1/r_0 の比較を行うと

$$\left(\frac{l_1}{r_0}\right)_{PEO}/\left(\frac{l_1}{r_0}\right)_{Sep}=10.5 \dots\dots\dots(28)$$

となり、このことから PEO のほうが Separan より鎖が約 10 倍長く伸びていることになる。伸張粘度と高分子鎖についての上記の知見は、PEO のほうが Separan より大きなえい糸性を示すという経験的事実と符合しているように思われる。

4. 結 論

小孔に流入する希薄高分子溶液は多くの場合流入前にうずを生ずることが知られている。本論文ではうずにより囲まれた中心領域が伸張流になっていることに着目し、この領域で伸張した高分子は細い棒で近似でき、かつ、それらは互いに会合する、との考えに基づいて解析を行い以下の結論を得た。

(1) 流体の摩擦を無視すれば、うず領域の中心部で伸張応力 τ_x は $\tau_x=\rho v^2$ と表せる。ここに ρ は流体密度、 v は流速である。

(2) 会合の度合いが伸張する流体要素の直径比に等しいと考えると v は小孔までの距離 x の指数形として求まり、これは Separan 水溶液と PEO 水溶液について得られた実験結果と一致する。

(3) 本研究で取扱った溶液濃度 200 ppm 程度まではうず領域のはじまりにおける伸張粘度は溶液濃度に比例する。

(4) 本研究で取扱った 100~200 ppm の濃度で、うず領域のはじまりにおける PEO の伸張粘度は Separan のそれより約 100 倍大きい。これは PEO 溶液の無次元高分子長さが Separan のそれより約 10 倍大きいことを意味する。

文 献

- (1) Crochet, M. J., *Proc. 10th Int. Congr., Rheology* Sydney 1(1988), 19-24.
- (2) 鳴海, 新潟大学大学院工学研究科昭和 54 年度修士論文, (1979), 77.
- (3) Hasegawa, T. and Iwaida, T., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 15(1984), 257-277.
- (4) Batchelor, G. K., *J. Fluid Mech.*, 46, part 4(1971), 813-829.
- (5) Ryskin, G., *J. Fluid Mech.*, 178(1987), 423-440.
- (6) Bahar, I. and Erman, B., *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 24 (1986), 1361-1371.
- (7) Ferguson, J., Hudson, N. E., Warren, B. C. and Tomatarian, A., *Nature*, 325-15(1987), 234-236.
- (8) Ferguson, J. and Hudson, N. E., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 23(1987), 49-72.
- (9) Hudson, N. E., Ferguson, J. and Warren, B. C. H., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 30(1988), 251-266.
- (10) Muller, A. J. Odell, J. A. and Keller, A., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 30(1988), 99-118.
- (11) Hasegawa, T. and Iwaida, T., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 15(1984), 279-307.