

希薄高分子溶液の逆スクイズ流れに関する実験的研究*

(第2報, Separan水溶液の場合)

鳴海 敬倫^{*1}, 細川 喜弘^{*2}
長谷川 富市^{*1}, 近野 正昭^{*3}

Experiments on the Reverse Squeezing Flow of Dilute Polymer Solutions (2nd Report, Water-Separan Solutions)

Takatsune NARUMI, Yoshihiro HOSOKAWA,
Tomiichi HASEGAWA, and Masaaki KONNO

Experiments have been conducted with dilute water-Separan solutions on the reverse squeezing flow between a flat plate and a spherical surface of a large radius of curvature. The separating motion is started from a stationary and contacting state by applying constant forces. The separating rate in the polymer solutions is compared with that predicted by power law fluids. At the beginning of the motion, the separating rates in the Separan solutions are smaller than those in the inelastic liquids, as was shown in the 1st report for PEO solutions. These results cannot be explained by ordinary continuum mechanics because of the very small clearance between two surfaces in the center region where the molecular size is close to the clearance size. When the separation is increased in magnitude, a considerable difference is shown between the results of Separan and PEO solutions despite similar viscoelastic properties in steady flows. Namely, the separating rates in the PEO solutions are close to those in the inelastic liquid, while smaller rates are maintained in the case of Separan solutions. It is considered that these results are due to the difference between the unsteady viscoelastic properties, stress overshoot, for example, of two different polymer solutions.

Key Words: Viscoelastic Fluid, Non-Newtonian Fluid, Unsteady Flow, Dilute Polymer Solution, Reverse Squeezing Flow, Squeezing Flow

1. 緒言

粘弾性流体中で平行平板を一定荷重で押し付けるスクイズ流れでは運動開始直後に弾性の影響が顕著に現れる。⁽¹⁾⁽²⁾ Tannerは文献[3]の中でスクイズ流れに対する弾性の効果に関して、ストレスオーバーシュートの考慮が必要であることを示唆している。実際、Grimmの実験⁽⁴⁾や文献[5]の図10.4-2を検討すると、運動初期の弾性の影響は時間と共に少なくなり、二面の変位は純粘性流体に対する式 (Scottの式) に漸近している。この点からも現象の解明にはストレスオーバーシュートなどの非定常粘弾性の検討が必要と考えられる。

一方、一定荷重下で二面を引き離す逆スクイズ流れを考えた場合、運動開始時の非定常性の存在はスクイズ流れの場合と同じであるが、その後、二面の引き離し速度は時間と共に急速に加速される。すなわち、運動の非定常性は増していくことになる。もし、スクイ

ズ流れにおいて非定常粘弾性の影響が重要なファクターであるとすれば、逆スクイズ流れの運動後半にも純粘性流体と異なった現象がみられるはずである。しかし、前報⁽⁶⁾で示したPEO水溶液の実験結果では顕著な違いはみられなかった。本報では高分子溶液としてSeparan水溶液を用いて同様の実験を行った結果、上記の点に関してPEO水溶液とは異なる結果が得られたので報告する。また、本実験において運動初期にみられた高分子溶液と純粘性流体の挙動の違いを、球面-平面が接触した状態から引き離されている点を考慮に入れ新たな観点から考察を加える。

2. 実験装置および使用流体

2.1 実験装置

実験装置および実験方法の詳細は前報と同じであるので、ここではその大要を説明するにとどめる。曲率半径の十分大きいレンズとガラス平板を利用した球面平面を接触し静止した状態からレンズに所定の引き離し荷重を加える。この荷重によりレンズが垂直運動を開始し、図1の様な状態になる。ガラス平板側には水槽が取り付けられており、二面間を十分満たす量の溶液が入れられている。実験ではレ

* 平成元年9月22日 北陸信越支部信越地方講演会において講演, 原稿受付 平成元年3月22日。

^{*1} 正員, 新潟大学工学部 (〒950-21 新潟市五十嵐2の町8050)。

^{*2} 准員, キヤノン(株) (〒302 取手市白山7-5-1)。

^{*3} 新潟大学工学部。

レンズの変位を光学干渉縞を利用する方法と変位計を用いる方法の二通りの手段で測定し、また溶液を介して平板に伝達される荷重をロードセルを用いて測定した。

レンズおよびガラス平板は直径40mmの円形をしており、今回の実験にはレンズの曲率半径(R)が1.00mと2.00mのものを用いた。引き離し荷重は0.3~1.2Nの間で3~4通りに設定した。また、運動開始前にはレンズと平板を接触させるため、1.5Nの下向き荷重を加えておいた。(この値は前報では0.5NであったがSeparan水溶液の場合に十分な接触状態を得るため変更した。PEO水溶液などではこの値が異なっても現象に影響がないことを実験的に確認した。)

2.2 使用流体 実験にはポリアクリルアミド系高分子Separan AP-30(ダウ・ケミカル社製)の100ppm, 200ppm水溶液(重量濃度)の2種類を用いた。いずれの場合も21±1°Cの範囲で実験を行った。この溶液の細管法による粘度測定結果を図2に示す。横軸は見かけのひずみ速度、縦軸はせん断応力であり、いずれも壁面における値である。図中の実線等は実験値に粘性のべき乗則を適用し、各々ひずみ速度範囲により二通りの場合を直線近似したものである。これらにより得られる擬塑性粘度mと構造粘度指数nの値を図中に示す。

3. 実験結果

3.1 べき乗則流体に関する解析 まず、実験値との比較を行うため弾性を考慮に入れない場合の解析を行う。座標系、諸量は前報同様図1に示したものをを用いる。また、潤滑近似、十分狭い隙間内の軸対称流れ、準定常流れなどの仮定も同じく成立するものとする。べき乗則流体の構成方程式は次式で与えられる。(7)

$$\sigma_{ij}^1 = -p\delta_{ij} + 2m\{4|\dot{\epsilon}_{ij}|\}^{\frac{n-1}{2}} \cdot e_{ij}^1 \quad \dots (1)$$

σ_{ij}^1 等の記号は前報と同じである。上式を運動方程式に代入し、前報同様オーダー比較を行い、さらに連続

の式を用いると次式が得られる。

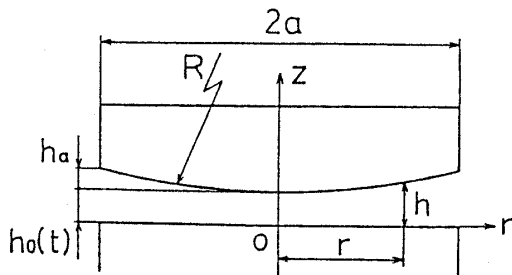
$$\frac{dp}{dr} = 2m\left(\frac{2n+1}{n}\right)^n \cdot \left(\frac{1}{h}\right)^{2n+1} r^n \dot{h}_0^n \quad \dots (2)$$

偏差応力成分の影響は十分小さいので球面および平面に伝わる流体力Fは圧力に関する積分で与えられ、部分積分を用いると、式(2)から次式が得られる。

$$F = 2m\pi\left(\frac{2n+1}{n}\right)^n \dot{h}_0^n \int_0^a r^{n+2} \left(\frac{1}{h}\right)^{2n+1} dr \quad \dots (3)$$

なお、圧力に関する境界条件は前報と同じである。球面上昇速度 \dot{h}_0 は、与えられたFについて、上式を変形し数値積分することにより求められる。

3.2 実験結果 前報同様、球面の変位と上昇速度の関係を求めてみた。図3(a), (b)に変位のデータから算出した上昇速度 \dot{h}_0 を縦軸にとり、変位 h_0 を横軸にとって整理した代表例を示す。なお、前報で行ったような無次元化はなされていない。図中白ぬきの記号は変位計により、黒ぬきの記号は光学干渉縞を用いて測定した結果である。図中の番号は図2に対応したn, mを用い、式(3)から計算した結果である。実験値と計算値を比較した場合、特にR=1mのデータはどちらの場合も①~④の計算値とは一致せず下回る結果となっている。AおよびBの一点鎖線はnを①または③と同じとし、mを1.5倍して計算したものである。すなわち見かけの粘度が50%以上増加しなければ実験値と計算値は一致せず、n, mのわずかな修正では現象を説明できないことがわかる。PEO水溶液では変位が微少な運動初期の範囲で両者の差は大きく、変位が増加すると徐々にその差は少なくなったのに対し、Separan水溶液では運動後半でも弾性の影響が現れることになる。しかし、Separan水溶液のR=2mの結果はPEO水溶液の結果に近く、Rによっても運動後半の現象に違いが生じてくるのがわかる。なお、本実験における壁面でのひずみ速度を見積った場合、



$$h_a = \frac{a^2}{2R}, \quad h = h_0(t) + \frac{r^2}{2R}, \quad \dot{h}_0 = \frac{dh_0}{dt}$$

図1 球面平面部の概略図

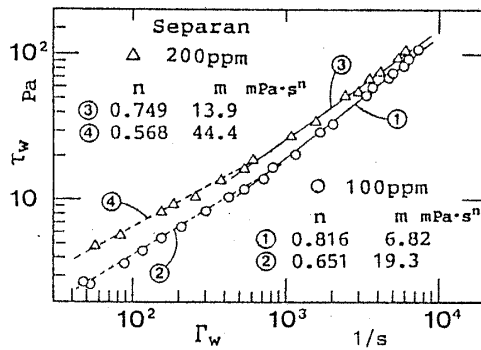


図2 粘度測定結果

運動後半では r のほとんどの領域で 10^3 以上とみなせる。また、運動初期でも F の算出に対し重要な範囲では同様であるので、今後粘性による計算値としては①と③の場合を用いて比較を行う。

つぎに実験値と粘性による計算値の間の関係を詳細に把握するために、両者の比をとって検討してみる。図4(a)~(c)に上昇速度の実験値($h_0 \text{ exp}$)を計算値($h_0 \text{ vis}$)で割った値(以後速度比と呼ぶ)を縦軸にとり、変位を無次元化した値 h_0^* ($= h_0/h_a$)を横軸にとって R によって整理した結果を示す。記号の白黒による区別は前図の場合と同じである。なお、図4(c)は前報で扱ったPEO水溶液のデータを同様に整理した例である。図中の実線については次章で述べる。

PEO水溶液では速度比が運動開始直後に最も低い値を示しその後単調に増加しているのに対し、Separan水溶液ではデータのばらつきが大きい運動開始直後は同様の变化を示しある位置から減少しその後一定になるのがわかる。また、運動後半の速度比の変化には R 、 F の影響が現れてきており、 R が1 mの方がまた F が大きくなるに従い速度比は小さくなっているのがわかる。PEO水溶液に対する F の影響は前報ではわずかであるとしたが、特に $R=1$ mの場合については無視できない程度存在することがわかる。しかし、運動後半の速度比の1からのずれはPEO水溶液では最高でも30%程度であるのに対し、Separan水溶液では60%にもおよぶ場合もあり溶液による大きな違いがみられる。

これらの点から、以下この現象をどちらの溶液も速

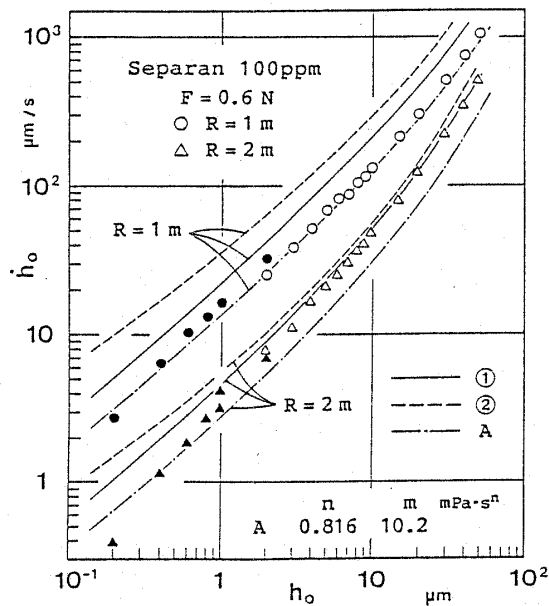
度比が徐々に増加している運動初期の領域と、溶液によってその傾向に顕著な差がみられる運動後半の領域に分けて考察を加えることにする。

4. 考 察

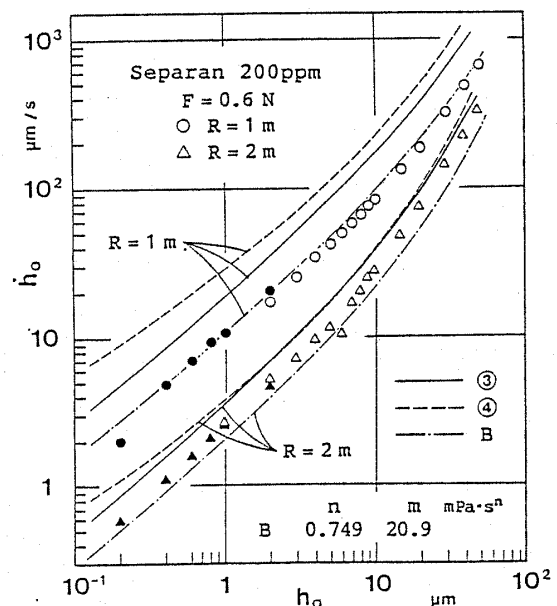
4.1 運動初期の高分子溶液の流動 PEO水溶液に対する前報の構成方程式を用いた考察から潤滑近似下における弾性項の寄与(法線応力効果)ではこの実験結果を説明できないことを示した。Separan水溶液は非ニュートン粘性を示すが弾性項の寄与については同様と考えられる。

この領域では運動開始直後に高分子溶液と純粘性流体の間に大きな差が現れ、時間と共にその差が減少していく。実験では運動開始時に短時間(0.1秒以内)で荷重が所定の値まで増加するため大きな加速度が加わることになる。しかし、その後の運動は十分緩慢になる。この領域で運動方程式の加速度項を考えた場合、慣性力と粘性力の比は $R_0 \cdot h_a / a$ ($\because R_0 \equiv V \cdot h_a / \nu$; V の定義は前報と同じ)となり、本実験の条件下では R_0 のオーダーが高々1程度であるので慣性力の影響は十分小さいと考えられる。ゆえに加速度項の効果では運動開始後数秒におよぶ差は説明できない。

また、短時間で荷重が増加することによりストレスオーバーシュートが発生する可能性もある。しかし、後の図7(ひずみ速度が 10^3 以下でせん断流の場合に限定されるが)に示すように高濃度のPEO水溶液でもストレスオーバーシュートは発生せず、本実験のよう



(a) Separan 100ppm



(b) Separan 200ppm

図3 変位と速度の関係

に流動条件が異なってもより希薄な PEO水溶液でストレスオーバーシュートが生ずる可能性は少ない。

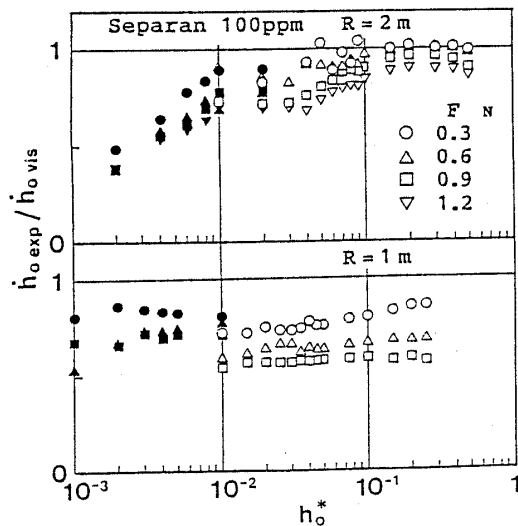
さらに伸張流的な速度場を仮定したとしても、 r または z 方向の伸張速度はいずれも高々10 1/s程度にしかならず現象の説明にはいたらないと考えられる。

このように溶液を連続体とみなしその粘弾性により運動初期における現象を説明しようとしても困難と考えられる。そこで、運動開始時に球面と平面が接触している点に注目して流動条件の特異性を PEOを例にとり高分子の分子スケールから検討する。製鉄化学工業(株)の資料によれば実験に用いた PEOは分子量が430万~480万の直鎖状高分子であり、結晶状態では螺旋構造をしている。水溶液中でも螺旋構造をしていると仮定

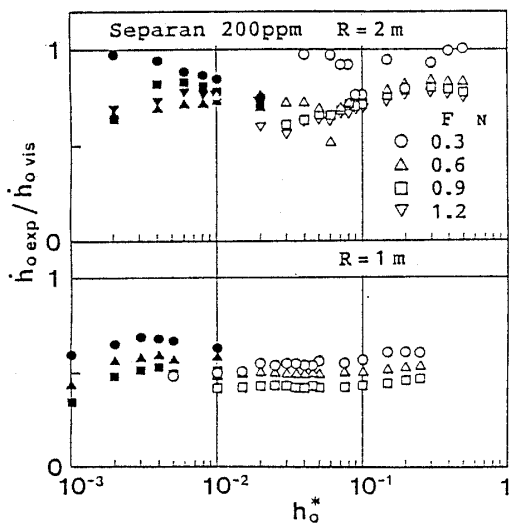
すると一つの分子は長さ30 μm 、直径3 \AA 程度の糸状をなしていると考えられる。この高分子がかなり折れ曲がった状態であるとしても数 μm 程度のスケールを有する状態にあることは十分考えられる。また、濃度が100, 200ppmの場合 $0.08 \sim 0.04 \mu\text{m}^3$ に一つの分子が存在していることになり、完全な網状にならなくとも絡み合いは存在する状態とみなせる。そして絡み合った高分子はさらに大きなスケールを有すると考えられる。Separan水溶液でも分子構造は異なるが似た状況が予想される。

一方、球面平面が接触した状態では中心から数 μm の範囲ですきまが $10 \mu\text{m}$ 以下の領域が存在し、運動開始と共に中心に向かった流れが発生することになる。このような状況下では高分子のスケールとすきまのスケールが同程度となるため、高分子の運動は壁による影響を受けることになる。すなわち、糸状の高分子は狭いすきまに拘束された状態で移動しなければならず、付加的な流動抵抗が生ずることが予想される。これはもはや一様な連続体としては扱えない領域が存在していることになる。この他に接触点近傍での高分子の壁面への付着などの影響も考えられるが、高分子の状態に関する資料は少なくこれ以上の検討は困難である。

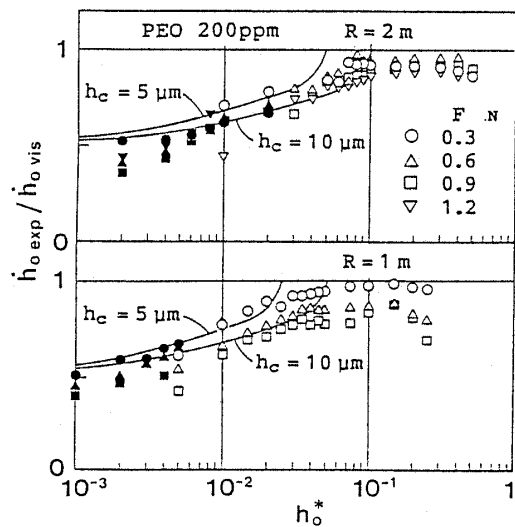
そこで、この中心での流動の影響が実際の上昇速度にどの程度影響するかを粘性によりモデル化して考察する。中心のすきまが h_c 以下になった領域で付加的な流動抵抗が生じ、粘性が上昇したと同じ効果があったと仮定する。具体的には簡略化して粘度 η_0 のニュートン粘性を示す流体が、すきまが h_c 以下では粘度が直線的に上昇しすきま0で粘度が $\alpha\eta_0$ になるとし



(a) Separan 100ppm



(b) Separan 200ppm



(c) PEO 200ppm

図4 粘性による計算値と実験値の比

で h_0 を求めた。(図5参照)。 $\alpha = 2$ で $h_c = 5$ および $10 \mu\text{m}$ の場合の結果が図4(c)に実線で示してある。この図から中心近傍の狭い領域で粘性が数割上昇した効果があっただけで上昇速度には大きな影響を与え実験値に似た傾向を示すことがわかる。この点からも中心部の流動の影響が大きいことがわかり、今後そのメカニズムを詳細に検討する必要があると思われる。

4.2 運動後半の粘弾性の影響 中心部のすきまの影響がほぼなくなった運動後半では、流体は一般的な連続体と見なせ、せん断流が支配的であると考えられる。このような状況においては4.1の場合と同様 Separan水溶液と純粘性流体の大きな差は法線応力効果では説明できない。緒言でも述べたがこの領域では上昇速度は徐々に加速される。しかし、運動方程式における慣性力を見積った場合、その値は前節の場合と同程度であり十分小さい。実際、前報⁽⁸⁾に示したグリセリン水溶液や粘度が高分子溶液より低い水の実験結果には加速度の影響は現れておらず、運動方程式における加速度項では高分子溶液と純粘性流体の違いの説明は得られないと考えられる。つぎに前報で用いた粘弾性流体の構成方程式(セカンドオーダータイプ)中には時間依存項(非定常項)が含まれるので、この点で両者に違いを生ずるか否か検討してみる。前報において準定常近似のもとに事前に削除された対流微分の中の時間偏微分項を残し、明らかにオーダーの小さい項は消去し F を求めると次のようになる。なお、速度分布はべき乗則流体の場合と等しいと仮定した。

$$F = F_{\text{power law}} - 2\pi\lambda m \left(\frac{2n+1}{n} \right)^{s-1} \frac{s-2}{h_0} \times \int_0^a \frac{r^{s+1}}{h^{2s-1}} \left[\ddot{h}_0 - \left(\frac{2n+1}{n} \right) \frac{\dot{h}_0^2}{h} \right] dr \quad \dots (4)$$

ここで $F_{\text{power law}}$ は式(3)の値であり、 \dot{h}_0 は上昇加速度である。ここではこの式から h_0 を算出することは行わず、実験時の h_0 、 \dot{h}_0 から F を計算し実験値と比較する。まず、 $h_0^* = 0.1$ の時の実験値から \dot{h}_0 を算出した結果を図6に示す。この値を用い Separan水溶液

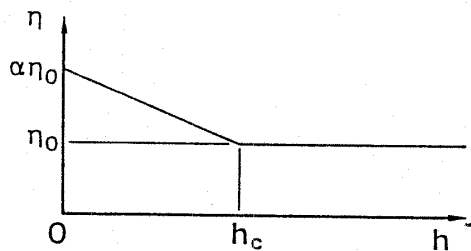


図5 すきまによる粘性の変化のモデル

について式(4)を計算し、整理した例を表1に示す。表では実験値、式(4)の値および参考のため式(4)のA部(実線)、B部(破線)の計算値を $F_{\text{power law}}$ で無次元化して示してある。式(4)の結果は実験値と逆の傾向を示し、かつ $F_{\text{power law}}$ との違いは数%しかみられない。これは式(4)の積分内の各項の寄与(AまたはB部)は各々 $F_{\text{power law}}$ の10%程度になるものの、符号が反転しているため相殺した結果になったものである。このセカンドオーダータイプの構成方程式の時間依存項では現象の説明は得られなかったが、これはこの式が遅い流れを仮定した近似式であり、このような現象の解析には適さないためと考えられる。応力の非線形性などを考慮に入れるなど、適切な構成方程式を用いて検討すれば良好な結果が得られる可能性がある。

高分子溶液の純粘性流体との違いが運動の非定常性(例えば上昇加速度)に起因するものと考えた場合、図6で $R \rightarrow$ 小、 $F \rightarrow$ 大で上昇加速度が大きくなってい

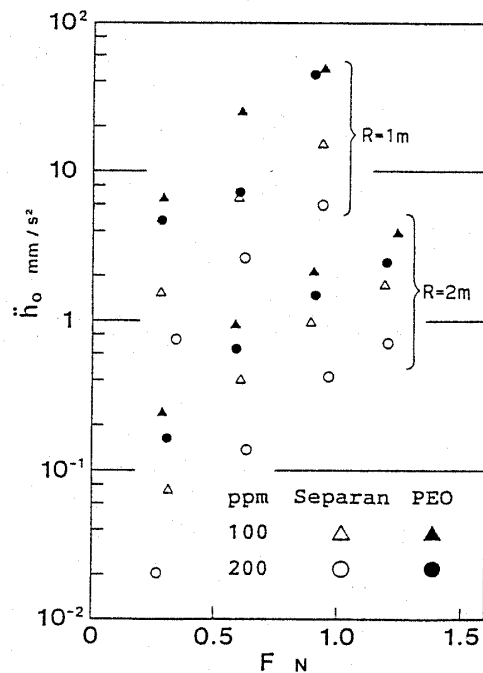


図6 R, Fによる上昇加速度への影響

表1 時間偏微分項を考慮したときのFへの影響 (Separan水溶液: R = 1 m)

ppm	$h_0 \mu\text{m/s}$	$F/F_{\text{power law}}$		$(A \text{ or } B)/F_{\text{power law}}$	
		exp.	eq. 4	eq. 4-A	eq. 4-B
100	145	1.203	0.971	-0.078	0.049
	305	1.405	0.959	-0.108	0.067
	467	1.554	0.959	-0.122	0.081
200	95.9	1.526	0.982	-0.061	0.043
	189	1.673	0.978	-0.104	0.082
	281	1.864	0.964	-0.154	0.118

表 2 定常せん断流による物性値

$\dot{\gamma}_w$	1/s	η_a mPa·s		N_1 Pa
		10^3	10^4	10^3
PEO	200ppm	1.4	1.4	30~50
Separan	200ppm	2.6	1.6	30~60
PEO	1000ppm	3.2	-	40~80
Separan	1000ppm	7.0	-	30~90

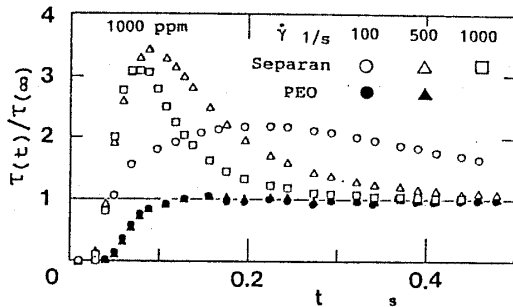


図 7 せん断流におけるストレスオーバーシュート

る点は図4に示した同じR→小, F→大のとき速度比がより小さくなる結果と対応しており矛盾は生じない。しかし, 高分子溶液の種類による違いの説明はここまでの議論では得られていない。そこでこの点をPEOとSeparanの物性値から検討する。表2にどちらも200ppmに対する定常せん断流で測定したひずみ速度 10^3 と 10^4 における見かけの粘度 η_a と第一法線応力差 N_1 の値を示す。(9) どちらも近い値を示しており, 溶液による顕著な違いはみられない。つぎに非定常粘弾性特性について検討するためせん断流のスタートアップの実験を行ってみた。実験にはレオメトリックス社のRFS-8500を利用した。200ppm程度の濃度では実験自体が困難であるので, 1000ppmについて行った結果(図7)から考察する。同じく表2で両溶液は1000ppmでも第一法線応力差は近い値を示している。しかし, 図7ではSeparan水溶液でストレスオーバーシュートがみられるのに対し, PEO水溶液ではみられない。なお, ひずみ速度 $\dot{\gamma} = 1000$ 1/sの条件ではPEO水溶液の定常値 $\tau(\infty)$ に問題があったため図には示していないが, 少なくともストレスオーバーシュートはみられなかった。このように定常粘弾性特性は同程度でも非定常流動では異なった挙動を示す場合があり, 本実験においても溶液による非定常粘弾性特性の違いが現象に現れたものと考えられる。なお, 構成方程式の選択においてもこの点の注意が必要と思われる。

4.3 潤滑特性に関して 運動の初期ならびに後半の実験結果はいずれの場合も高分子溶液は同じ粘度の純粘性流体よりも上昇速度が遅くなることになり,

潤滑特性が悪くなることを示している。この点のみを考えれば一般に言われている押し付け時のプラスの影響を相殺することになる。しかし, 実際の潤滑では静止した状態から引き離されるケースばかりでなく, 押し付け運動に連続した逆スクイズ流れも発生する。その場合押し付け時の流動の履歴が引き離し時にも影響すると考えられ, 本実験とは異なった結果が得られる可能性もある。高分子溶液の潤滑特性を結論付けるにはこのような実際に近い運動の検討も必要であろう。

5. 結 言

球面と平面が接触した状態からの逆スクイズ流れの場合にSeparan水溶液を用いて実験を行い, 前報の結果も含めて検討した結果, つぎの点が明らかになった。

1. 運動開始直後にはSeparan水溶液でもPEO水溶液同様, 純粘性流体より球面の上昇速度が遅くなる現象がみられた。この現象は一般的な粘弾性理論では解析が困難であり, 中心付近に高分子のスケールとすきまのスケールが同程度となる領域, すなわち様な連続体としては扱えない領域が存在しているためであると考えられる。

2. 1の領域がなくなつたと考えられる運動後半でPEO水溶液では上昇速度が純粘性流体とほぼ同じになったが, Separan水溶液では純粘性流体に比べ遅くなる現象がみられた。これは非定常粘弾性の影響が現れたものと考えられる。これに関連して, 定常粘弾性特性が同程度でもせん断流開始時におけるストレスオーバーシュートがSeparan水溶液ではみられ, PEO水溶液ではみられないことを実験的に見出した。

終わりに, ストレスオーバーシュートの実験において装置の利用, 測定などにご便宜下さったレオメトリックスファーマーイースト(株)の加藤 修氏, 松原みゆきさんに感謝の意を表します。また, 卒業研究として本実験に御助力いただいた宮田 清氏, 八木敏之氏(当時, 新潟大学学生)に対し深く感謝いたします。

文 献

- (1) Leider, P.J. and Bird, R.B., Ind. Eng. Chem., Fundam., 13-4 (1974), 336.
- (2) Leider, P.J., Ind. Eng. Chem., Fundam., 13-4 (1974), 342.
- (3) Tanner, R.I., Eng. Rheol., (1985) 259, Oxford.
- (4) Grimm, R.J., AIChE J., 24(3) (1978), 427.
- (5) Bird, R.B., Armstrong, R.C. and Hassager, O. Dyn. Poly. Liq., 2nd Edn. 1 (1987) 546, Wiley
- (6) 鳴海・細川・長谷川, 機論, 55-512, B (平1)1039.
- (7) 宮田, レオロジー, (昭50), 167, コロナ社.
- (8) 細川, 修論, (昭62), 新潟大学.
- (9) 加藤, 修論, (昭61), 新潟大学.