



高分子溶液の伸長流動特性測定法

日出間, るり

(Citation)

成形加工, 31(7):268-271

(Issue Date)

2019-06-20

(Resource Type)

journal article

(Version)

Version of Record

(Rights)

© 2019 一般社団法人 プラスチック成形加工学会

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/90008448>



高分子溶液の伸長流動特性測定法

日出 間 り *

1. はじめに

高分子溶液の伸長流動特性は、溶液の射出性に大きく影響を与えるため、紡糸やプラスチック成形加工などの製品精度向上のためには制御が欠かせない。しかし、実際の製造現場では、今までのノウハウに頼って製品を製造することも多いようである。伸長流動時の溶液中の高分子の挙動や絡み合いが、溶液の伸長流動特性に与える影響といった根本的な現象の解明は完成しておらず、様々な基礎研究が実験と理論の双方で行われているところである^{1)~3)}。

一方、高分子溶液と比較するとせん断粘度が極めて小さい高分子溶液でも、分子量が大きい高分子の場合には、伸長流動下で特異な現象が起こる。例えば、マクロスケールの流動場で見られる乱流抑制、マイクロスケールの流路内でレイノルズ数 (Re, 流体の乱れやすさの指標となる) が極めて小さい場合に生じる流動不安定現象 (弾性不安定)、溶液の伸長流動下での緩和時間の急激な増加などである。このような現象は、高分子溶液を用いた湿式紡糸、インクジェットプリンタや噴霧塗装の際の溶液の射出、マイクロリアクター内の溶液の攪拌や界面制御に関連するため、解明が求められる。しかしながら、せん断粘度が小さい高分子溶液の伸長流動特性については、溶液に一定の伸長速度を与えることが難しいため、測定自体が難しく、解明は道半ばである。このような背景により、近年、高分子溶液の伸長流動特性の様々な測定法が提案され、測定可能な物理量や、その確からしさについて、また新しい測定法の応用可能性について議論が活発に行われている。溶液の流動の物理や、高分子の基礎研究を背景とした測定法は、非常に知的で、興味深い。本稿では、高分子溶液の伸長流動特性測定法について概観し、筆者が特に興味を持った最近の研究を紹介・解説する。

2. 高分子溶液の伸長流動特性測定法の概観

これまでに提案された高分子希薄・準希薄溶液の伸長流動下での緩和時間や伸長粘度測定法の概観が Sharma et

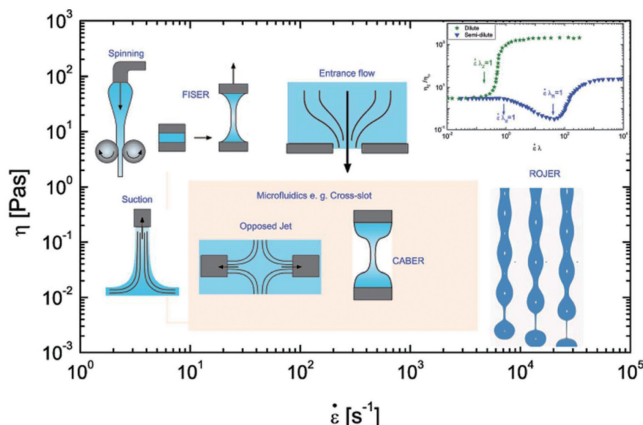


図1 高分子溶液の伸長粘度測定法の概観⁴⁾

al.⁴⁾にまとめられている。測定可能な溶液のせん断粘度の範囲と、達成可能な伸長速度により装置を分類すると、図1のようになる。伸長流動特性は、まず、比較的せん断粘度が高い溶液を、比較的小さな伸長速度で測定する装置の提案から始まった。その代表的なものは、溶液をローラーで伸長させながら伸長にかかる力を測定する方法 (Spinning)、板の間に高分子溶液を挟み、板を引っ張り上げて発生する力を測定する方法 (Filament Stretching Extensional Rheometry, FiSER) などがある。一方、比較的せん断粘度が低い溶液では、二つの向かい合ったノズルから溶液を吸い込み、ノズルの間で発生する伸長速度と吸い込みにかかった力を測定する方法 (Opposed Jet)、溶液を挟んだ二枚の円盤を瞬時に引き離して一定の位置に保った際に、液柱が次第に細くなっていく様子を調べる方法 (Capillary Break-up Extensional Rheometer, CaBER) などがある。CaBER はすでに製品として販売されており、非ニュートン流体のレオロジーの研究室ではよく用いられている。さらに近年では、CaBER の測定範囲 (~100 mPa·s 以上) よりもせん断粘度が低い溶液の伸長流動特性を測定しようと、CaBER から派生した Rayleigh Ohnesorge Jetting Extensional Rheometer (ROJER) や Optically-Detected Elastocapillary Self-thinning Dripping-onto-Substrate extensional rheometry (ODES-DOS) といった方法が提案されている。この他にも、マイクロ流路を利用した伸長流動特性の測定法が提案されている。

高分子溶液の伸長粘度は、特に希薄溶液で Extensional-thickening の現象が見られ、ゼロせん断粘度の 10^2 から 10^4 倍にもなることがあり、この値は高分子の分子量と

Measurements of Extensional Flow Characteristics of Polymer Solution

* Hidema, Ruri

神戸大学 大学院工学研究科 応用化学専攻

神戸市灘区六甲台町 1-1 (〒657-8501)

hidema@port.kobe-u.ac.jp

2019.4.1 受理

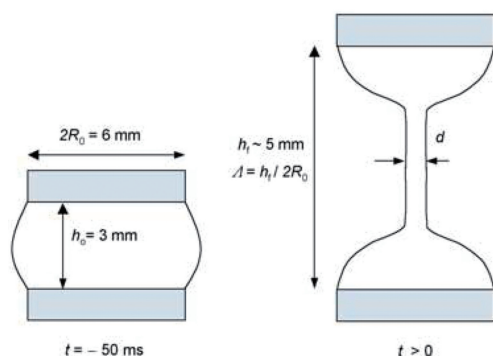


図2 CaBERによる液柱直径の減少測定⁵⁾

ともに増加する。一方、準希薄溶液の場合は、高分子の絡み合いの割合によって、Extensional-thinningの後にExtensional-thickeningが生じる場合や、その逆もある(図1右上挿入図)。以降の項では特に、CaBERとCaBERから派生した測定法、マイクロ流路を用いた測定法について紹介する。

3. CaBER方式の測定法

図2にCaBER測定の様式図を示した。CaBERでは、円盤状の二枚の試験板の間に溶液を挟み、測定の際はこの試験板を瞬時に引き離す。試験開始前の試験板間の距離(h_0 [m])、試験開始後の距離(h_1 [m])、その距離に到達するまでの時間は予め設定されており、この距離と時間により溶液にかかる伸長速度 $\dot{\epsilon}$ [1/s]が決まる。また、試験板が設定された位置に到達した時点を選定開始時間($t = 0$)とする。図2の例では、 $h_0 = 3$ mm, $h_1 = 6$ mm, 伸長にかけた時間は50 msとなっている。実験開始とともに試験板間の液柱はしだいに細くなっていく(Neck-thinning dynamicsと呼ばれている)。CaBERでは、 h_1 の距離の中央付近に現れる液柱のくびれ部分の直径の時間変化(R)をレーザーで測定し、解析に用いる。CaBERで用いる解析について説明する前に、CaBERから派生したODES-DOSを紹介する。なぜならCaBERとODES-DOSの理論的背景はほぼ同じであるからである。CaBERでは、試験板の間の液柱が自然に細くなっていく様子を測定するため、試験板を h_1 まで伸長させている間に液切れしてしまうような極めてせん断粘度 η [Pa·s]が低く($\eta < 20$ mPa·s)、伸長流動下の緩和時間 λ [s]が短い溶液($\lambda < 1$ ms)を測定することができない。

そこでODES-DOSでは、溶液をシリンジで基板の上に滴下し、その際に生じるシリンジノズルと基板の間の液柱のNeck-thinning dynamicsを高速撮影する(図3)。撮影した画像の時間変化は図4上段のようになり、くびれ部分の直径 R [m]をシリンジノズルの直径 R_0 [m]で規格化した R/R_0 の時間変化をプロットし解析する(図4下段)。

ODES-DOSで測定した R/R_0 の時間変化を見ると、Neck-thinning dynamicsは二つの領域に分類されることがわかる。初期のNeck-thinning dynamicsは、慣性力とキャピラリー力に支配されたInertio-capillary (IC) スケーリング領域となる。

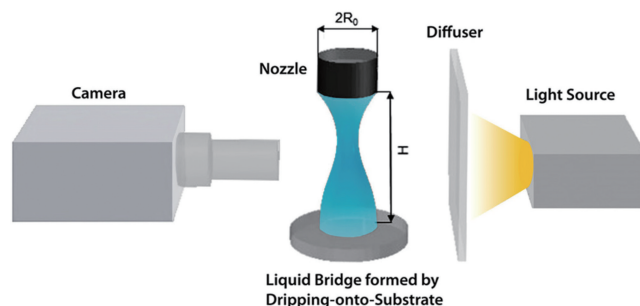


図3 Optically-Detected Elastocapillary Self-thinning Dripping-onto-Substrate extensional rheometry (ODES-DOS)の様式図⁶⁾

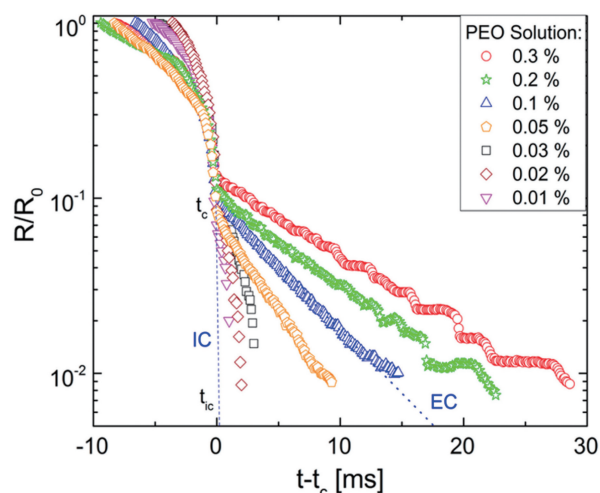
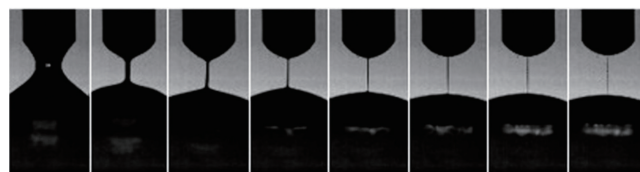


図4 上段: ODES-DOS測定によって得られたポリエチレンオキシド (Polyethyleneoxide, PEO, $M_w > 10^6$ g/mol) 0.2 wt%水溶液の液柱挙動。下段: 各濃度のPEO水溶液の規格化した液柱直径 R/R_0 の時間変化⁶⁾

$$\frac{R(t)}{R_0} = 0.8 \left(\frac{t_{ic} - t}{t_R} \right)^{\frac{2}{3}}$$

ここで t_{ic} [s]はPinch-off time (慣性力と表面張力だけにNeck-thinning dynamicsが支配されている場合に、Neckが切れるまでの時間)、 $R(t)$ [m]は時間 t における液柱のNeckの直径、 t_R はRayleigh timeと呼ばれ $t_R = (\rho R_0^3 / \sigma)^{\frac{1}{2}}$ で表される。 ρ [kg/m³]は溶液の密度、 σ [N/m]は表面張力で、Rayleigh timeは慣性力とキャピラリー力によって決まる時間スケールである。Inertio-capillary領域以後は、溶液の種類によってVisco-capillary スケーリング領域を示した後に、Elasto-capillary (EC) スケーリング領域に移行する場合と、Elasto-capillary領域に直接移行する場合がある。ある溶液のNeck-thinning dynamicsが、Visco-capillary領域に支配されるか否かは、名前のとおり、粘性の影響の大小で決まる。これは、Ohnesorge number (Oh) という粘性、慣性力、表面張力によって決まる値

の大小で決まる。Oh \ll 1の場合は、慣性力が粘性力を上回り、Visco-capillary領域はInertio-capillary領域に隠れて見えなくなる。一方、Oh>1の場合は、Inertio-capillaryに続いてVisco-capillary領域が現れる。図4下段に示したPEO水溶液の場合は、Inertio-capillaryの後、すぐに高分子の弾性に起因するElasto-capillary領域に移行している。

Elasto-capillary領域でのNeck-thinning dynamicsは、以下の式によって表される⁷⁾。

$$\frac{R(t)}{R_0} = \sum_i \left(\frac{g_i R_0}{2\sigma} \right)^{\frac{1}{3}} \exp \left[-\frac{t}{3\lambda_i} \right]$$

$$\approx \left(\frac{GR_0}{2\sigma} \right)^{\frac{1}{3}} \exp \left[-\frac{t}{3\lambda_E} \right]$$

ここで g_i と λ_i は i 番目の緩和モードに対応する弾性係数と緩和時間である。高分子溶液の場合には、個々の緩和モードが1つの代表的な弾性係数 G [Pa]と緩和時間 λ_E [s]で表され、この緩和時間は高分子の最長緩和時間に対応している。

さらに、溶液のくびれ部分に働くキャピラリー力 σ/R と、くびれ部分で生じる伸長応力（伸長速度 $\dot{\epsilon}$ と伸長粘度 η_E [Pa \cdot s]の積、すなわち $\eta_E \dot{\epsilon}$ ）の力の釣り合いから、溶液の伸長粘度 η_E [Pa \cdot s]を求めることができる。

$$\dot{\epsilon} = -2 \frac{d \ln R(t)}{dt}$$

$$\eta_E = \frac{\sigma}{\dot{\epsilon} R} = \frac{\sigma}{-2dR(t)/dt}$$

以上がCaBERやODES-DOSにより溶液の緩和時間や伸長粘度を求める理論的背景である。

高分子溶液の場合は、伸長流動下で高分子の伸長、配向、形態変化などが生じ得るため、ニュートン流体の伸長応力よりも大きな力が生じ η_E は非常に大きくなる。また、緩和時間や η_E の時間変化から、溶液内の構造を予測することもできるため、高分子溶液のみならず、食品やペンキなどの定量化にも用いられている^{8)~10)}。

ROJERもCaBERから派生した方法で、低せん断粘度の溶液を高伸長速度で測定しようというものである。ROJERによる測定では、ノズルから一定の周波数で溶液を滴下し、溶液の伸長を高速ビデオカメラで撮影する¹¹⁾。溶液滴下の周波数は大きく、滴下する溶液はビーズとストリングがつながったような形状を示す（図1）。このストリング部分の直径の時間変化を調べると、上述のCaBERやODES-DOSと同じ方法で溶液の緩和時間や伸長粘度を求めることができる（図5）。

また、ROJERの測定においては、ビーズとストリングが安定して生成することが必要で、安定な周波数の条件が検討されている。溶液射出の流動安定性については、Oh、弾性キャピラリー数（Ec）、デボラ数（De）、ウェーバー数（We）キャピラリー数（Ca）、ワイゼンベルグ数（Wi）で整理した文献がわかりやすい¹²⁾（図6）。

4. マイクロ流路を用いた測定法

十字型マイクロ流路中の伸長流動場を用いて、溶液の伸

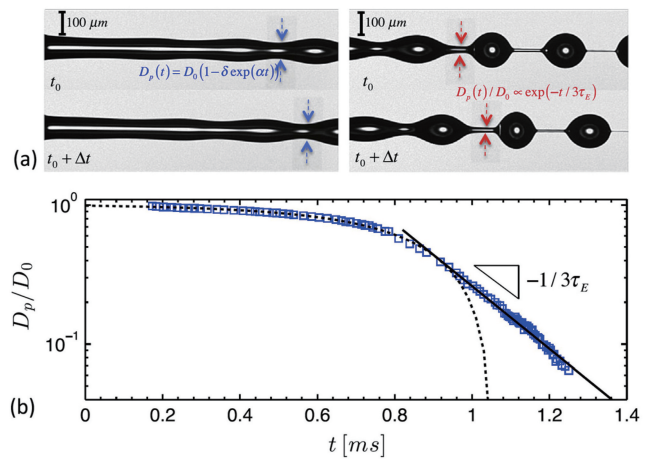


図5 ROJERの測定例。上段：ビーズとストリングの経時変化とストリング部分の直径 D_p [m]。下段：規格化された直径 D_p/D_0 の時間変化と緩和時間の導出¹¹⁾

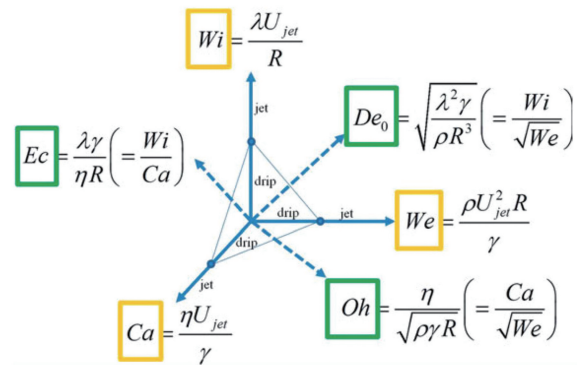


図6 流動特性に影響を与える因子¹²⁾

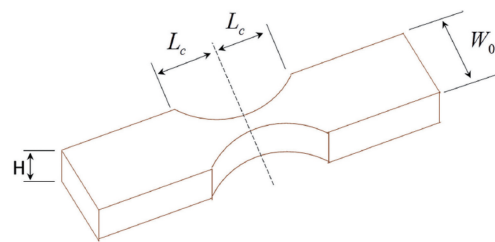


図7 縮小部分を有するDPERの流路の模式図¹³⁾

長粘度 η_E を測定できることが知られている⁴⁾。また、最近、一定の伸長速度 $\dot{\epsilon}$ が実現可能な、マイクロ流路を用いた η_E 測定法が提案された（図7）。この方法は、解析的な確認を背景としており、Differential Pressure Extensional Rheometer（DPER）と名付けられている¹³⁾。DPERでは、溶液が伸長することに起因する圧力損失を測定するため、指数関数的な曲線で縮小する部分を有する流路と、同じ溶液を流した場合に圧力損失が等しくなる直線の流路を比較する。

DPERで求まる縮小部分に起因する圧力損失 ΔP_v [Pa]は、解析的には以下の式で表される。

$$\Delta P_v = \frac{2(2L_c)\tau_w}{R^*_{H}}$$

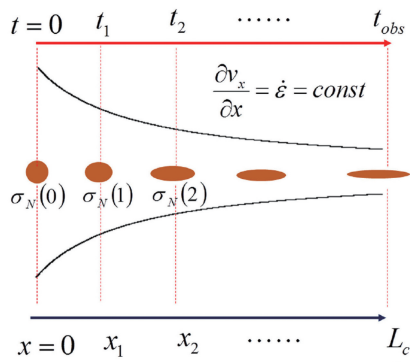


図8 DPFRの伸長速度¹³⁾

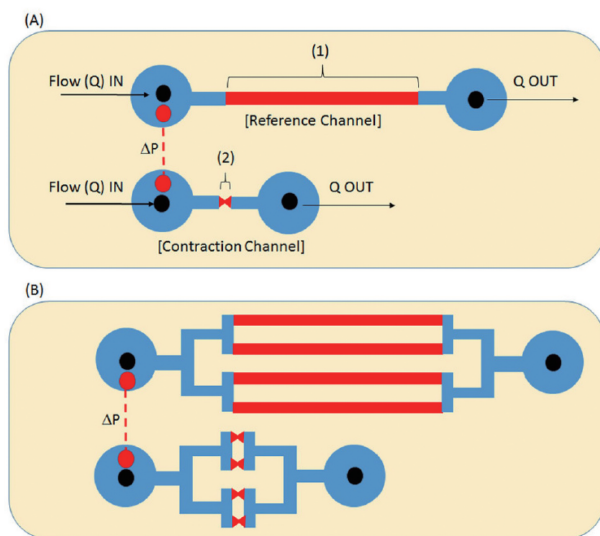


図9 DPFRの模式図¹³⁾

τ_w [Pa]は壁面せん断応力で以下の式で表される。

$$\tau_w = \eta \dot{\gamma}_w$$

$$\dot{\gamma}_w = \left(\frac{Q}{\pi r_H^3(x)} \right) \left(\frac{3 + \ln Q}{\ln \delta P} \right)$$

$\dot{\gamma}_w$ [1/s]は壁面せん断速度, Q [m³/s]は流量, r_H [m]は水力相当直径である。さらに, R^*_H [m]は微小区間の圧力損失に関連する $H_{sl}(x)$ の値を用いて, 以下のように表される。

$$\delta P = H_{sl}(x) \delta x$$

$$H_{sl}(x) = \frac{2\pi\tau_w}{r_H(x)}$$

$$R^*_H \equiv g_{cr} \frac{\int_0^{L_c} r_H(x) H_{sl}(x) dx}{\int_0^{L_c} H_{sl}(x) dx}$$

$\dot{\epsilon}$ は図8に示すように一定であるため, η_E が求まる。実際の実験装置は, 図9のように直線の流路と縮小部分を有する流路の圧力損失が比較できる設計となっている。縮小部分に由来する圧力損失が小さく測定誤差に埋没する場合

は, 流路をいくつも並列させて合計の圧力損失を測定する(図9下段)。解析的に設計された DPFR を用いた実験も, すでに行われており値の確からしさが検証されている¹⁴⁾。

5. おわりに

本稿では, 低濃度な高分子溶液の伸長流動特性測定法について紹介, 解説した。筆者が研究の対象としている低濃度で低せん断粘度な非ニュートン流体のレオロジーの分野では, 低濃度な溶液の非ニュートン性をどのように特徴づけるか, ということが近年の主なテーマとなっている。その一つが, 溶液の複雑性が出やすい伸長流動特性である。本稿で取り上げた伸長流動特性測定のための装置は, 高分子溶融体を扱っている研究者には低濃度すぎると思うが, 役立つ知見はあろうかと思う。そのようになれば, 幸いである。

参考文献

- 1) Sato, T. and Taniguchi, T. : *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **241**, 34 (2017)
- 2) Watanabe, H. and Matsumiya, Y. : *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **45**, 185 (2017)
- 3) Matsumiya, Y., Watanabe, H., Masubuchi, Y., Huan, Q. and Hassager, O. : *Macromolecules*, **51**, 9710 (2018)
- 4) Sharma, V., Haward, S. J., Serdy, J., Keshavarz, B., Soderlund, A., Threlfall-Holmes, P. and McKinley, G. H. : *Soft Matter*, **11**, 3251 (2015)
- 5) Rodd, L. E., Scott, T. P., Cooper-White, J. J. and McKinley, G. H. : *Applied Rheology*, **15**, 12 (2005)
- 6) Dinic, J., Zhang, Y., Jimenez, L. N. and Sharma, V. : *ACS Macro Letter*, **4**, 804 (2015)
- 7) Entov, V. M. and Hinch, E. J. : *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **72**, 31 (1997)
- 8) Dinic, J., Jimenez, L. N. and Sharma, V. : *Lab on a Chip*, **17**, 460 (2017)
- 9) Morozova, S., Schmidt, P. W., Metaxas, A., Bates, F. S., Lodge, T. P. and Dutcher, C. S. : *ACS Macro Letter*, **7**, 347 (2018)
- 10) Rosello, M., Sur, S., Barbet, B. and Rothstein, J. P. : *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **266**, 160 (2019)
- 11) Keshavarz, B., Sharma, V., Houze, E. C., Koerner, M. R., Moore, J. R., Cotts, P. M., Threlfall-Holmes, P. and McKinley, G. H. : *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **222**, 171 (2015)
- 12) Clasen, C., Phillips, P. M., Palangetic, L. and Vermant, J. : *AIChE Journal*, **58**, 3242 (2012)
- 13) Lee, H. S. and Muller, S. J. : *Journal of Rheology*, **61**, 1049 (2017)
- 14) Kim, S. G., Ok, C. M. and Lee, H. S. : *Journal of Rheology*, **62**, 1261 (2018)