

ポリエチレンオキシド水溶液の毛細管における流動特性

錦 織 禎 徳*

Sadanori NISHIKORI

Flow Properties of Polyethylene Oxide Solution in Capillary

Abstract: The viscosity of aqueous solution of polyethylene oxide (M. W. 3.54×10^6) was determined within the shear stress range of 0.2~20 dyn/cm² at the capillary wall at several temperatures (15~50°C). Measurements were carried out with a Maron-Belner type low shear capillary viscometer with various capillary radii (0.017~0.050 cm).

The viscosity of the solution shows a capillary bore size dependence and a non-Newtonian flow behavior. The viscosity decreased with increasing the capillary bore size in shear stresses below 10 dyn/cm², while the opposite relation appeared in higher shear stresses at 50°C. The bore size dependence of viscosity showed to be promoted with an increase in temperature.

The results were discussed by Ree-Eyring's flow formula for a solution system of high polymers. It was found that the change in viscosity of the polymer solution with capillary bore sizes attributed to viscoelastic behavior of polyethylene oxide which adsorbed and/or orientated at the capillary wall.

1. 緒 言

既報¹⁾²⁾³⁾においてポリエチレンオキシド、ポリアクリル酸ナトリウムおよびトロロアオイ粘液の希薄水溶液のビニロンおよびガラス繊維層における透過特性を調べた。ポリエチレンオキシド(PEO)およびトロロアオイ粘液の透過速度は、その溶液粘度から予想されるよりもはるかに低い値を示す。さらにPEOの透過特性はDarcyの法則から大きく背馳し、圧力差の高い領域で透過率は減少し、流動曲線に折れ曲りを生じる。

トロロアオイ粘液の透過特性はトロロアオイの繊維への吸着による流路径の減少で説明できた。PEOの場合は繊維に吸着したPEO分子の流線下での粘弾性的挙動を含めた異常粘性効果によって説明できると推論した³⁾。そこで本報告では、PEOのこのような透過特性が繊維層のような流路径のきわめて小さい毛細管での特有な現象であるかどうかを検討した。すなわち、種々の管径をもつ毛細管粘度計を用いてPEO水溶液の粘度を測定し、粘度におよぼす管径およびずり速度の影響を調べた。

2. 実 験

2.1 試 料

PEOは製鉄化学工業⁴⁾製の市販品を既報²⁾にしたが

って含水アセトンで精製したものである。その分子量は 3.54×10^6 であった。

2.2 粘度測定

粘度はMaron-Belner型毛細管粘度計⁴⁾⁵⁾を用いて、ずり応力0.1~25dyn/cm²の範囲で測定した。粘度計は文献4の第1図と同じ型のものであった。その毛細管径および毛細管部の長さ⁶⁾は表1に示した。また粘度の計算是Krieger⁶⁾の方法に準じて行なった。

表1 粘度計の寸法

No.	毛細管半径 $\times 10^2$ (cm)	毛細管長さ (cm)	マンメータ 半径 $\times 10$ (cm)	溶液溜半 径 (cm)
1	1.73	25.3	1.44	1.183
2	2.14	25.0	1.44	1.195
3	2.56	25.2	1.44	1.198
4	3.99	25.0	1.44	1.220
5	4.95	24.8	1.45	1.223

3. 結果および考察

図1はPEO水溶液の還元粘度($\ln \eta_r/c$)—ずり応力曲線におよぼす毛細管径の影響を温度15°Cおよび50°Cで調べた結果である。15°Cでは粘度は毛細管径の増加とともに減少しているが、50°Cにおいてはこの関係はずり応力の大きい領域でわずかながら逆になり、管径の増加とともに粘度は増加している。さらに構造粘性は管

* 島根大学教育学部家政研究室

径の増加とともに低下している。そして50°Cでの粘度の管径依存性は15°Cより大きいといえる。図2は35°Cでの測定結果であるが、15°Cと50°Cの場合の中間の傾向が認められる。次に温度を一定(35°C)としてPEO濃度を变化させた場合の粘度の管径依存性は図2~図4に示す。これらの図から明らかなように濃度の増加とともに粘度に対する管径の影響は減少している。

T. Ree と H. Eyring は高分子溶液の非ニュートン流れについて、彼等の粘性流動に関する一般式から、一つのニュートン流れと n ケの非ニュートン流れの単位を含む粘性流動を仮定して、次の式をみちびいている。

$$\frac{\ln \eta_r c}{c} = \frac{1}{c} \ln \left(x_0 + \frac{x_1 \beta_1}{\alpha_1 \eta_0} + \sum_{n=2}^n \frac{\alpha_n \beta_n}{\alpha_n \eta_0} \cdot \frac{\sinh^{-1} \beta_n G}{\beta_n G} \right) \quad (1)$$

ここで $\alpha_n = (\lambda \lambda_2 \lambda_3)_n / (2kT)$, $\lambda, \lambda_2, \lambda_3$: Eyringの粘度式における分子パラメーター, k はボルツマン常数, T は絶対温度, x_n はずり面における n 番目の流動単位の占める比率, β_n は n 番目の流動単位のもつ緩和時間, G はずり速度, η_r は相対粘度である。そして溶媒分子の流動単位は 0 番目で $\eta_0 = \beta_0 / \alpha_0$ と置き、ニュートン粘性をあらわす。

図1~図4の結果から、一つのニュートン流れと二つ

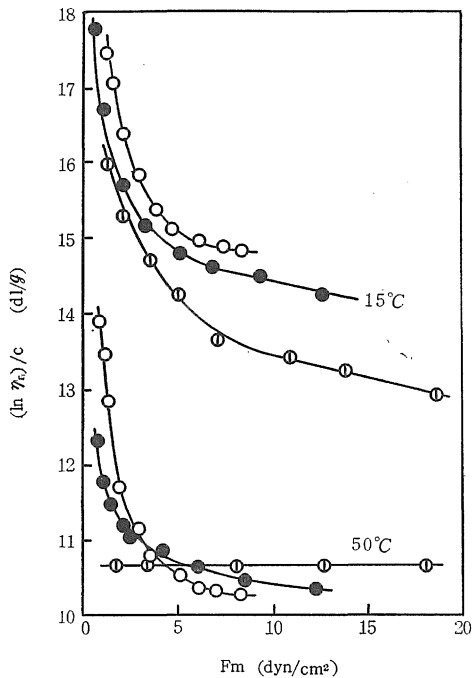


図1 PEO 溶液の還元粘度—ずり応力曲線の毛細管径依存性 ○ $R = 1.73 \times 10^{-2} \text{ cm}$
● $R = 2.56 \times 10^{-2} \text{ cm}$ ⊙ $R = 4.95 \times 10^{-2} \text{ cm}$
PEO 濃度 0.3772 g/l, 温度 15°C および 50°C

の非ニュートン流れを仮定して Ree-Eyring の試行錯誤法⁷⁾で(1)式のパラメーターを決定した。計算は富士通⁷⁾ Facom 270-20型電子計算機で行なった。計算の結果は表2および表3にあげる。図1~図4の実線はこれらの表2および表3のパラメーターを用いて(1)式から逆算したものである。いずれの図においても実験値

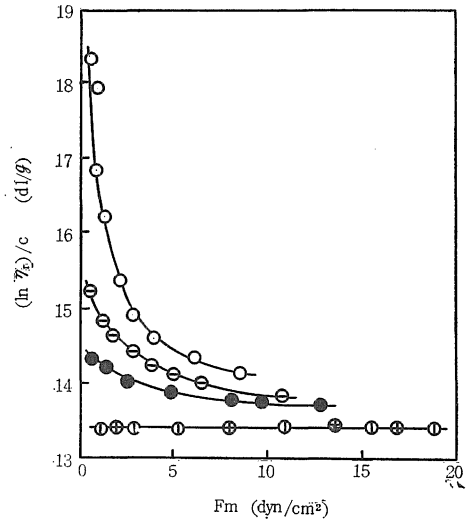


図2 PEO 溶液の還元粘度—ずり応力曲線の毛細管径依存性 ○ $R = 1.73 \times 10^{-2} \text{ cm}$ ⊙ $R = 2.14 \times 10^{-2} \text{ cm}$
● $R = 2.56 \times 10^{-2} \text{ cm}$ ⊕ $R = 3.99 \times 10^{-2} \text{ cm}$
PEO 濃度 0.3026 g/l, 温度 35°C

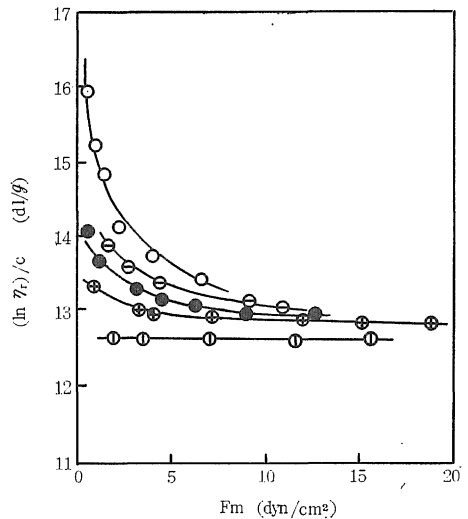


図3 PEO 溶液の還元粘度—ずり応力曲線の毛細管径依存性 ○ $R = 1.73 \times 10^{-2} \text{ cm}$ ⊙ $R = 2.14 \times 10^{-2} \text{ cm}$
● $R = 2.56 \times 10^{-2} \text{ cm}$ ⊕ $R = 3.99 \times 10^{-2} \text{ cm}$
PEO 濃度 0.6296 g/l, 温度 35°C

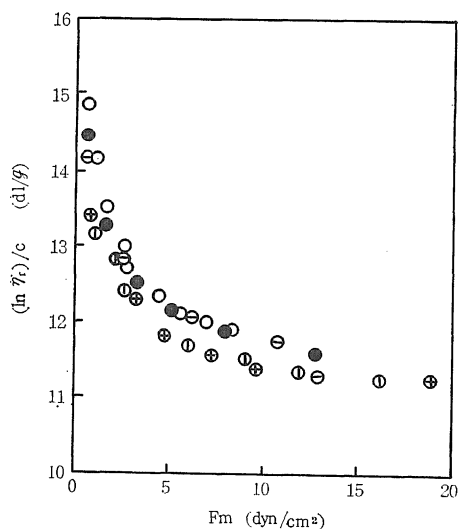


図4 PEO 溶液の還元粘度一ずり応力曲線の毛細管径依存性 ○ $R = 1.73 \times 10^{-2} \text{ cm}$ ⊖ $R = 2.14 \times 10^{-2} \text{ cm}$ ● $R = 2.56 \times 10^{-2} \text{ cm}$ ⊕ $R = 3.99 \times 10^{-2} \text{ cm}$ ⊙ $R = 4.95 \times 10^{-2} \text{ cm}$
PEO 濃度 1.0708 g/l, 温度 35°C

と計算値はよく一致している。

表2に示したように、15°Cでは $x_0 + (x_1\beta_1) / (\alpha_1\eta_0)$ は管径の増加とともに減少している。 x_0, η_0 および β_1 は濃度および温度が一定であれば変化しないと考えられるから、管径の増加とともに、 x_1/α_1 は減少することになる。また、15°Cでは x_2/α_2 および x_3/α_3 は管径の変化に無関係に一定である。一方、50°Cでは $x_0 + (x_1\beta_1) / (\alpha_1\eta_0)$ は管径の増加とともに増加し、 x_2/α_2 および x_3/α_3 は急速に減少している。表3は35°Cでの結果であるが、この表の濃度 0.3026 g/l の場合 (15°Cおよび50°Cの場合と濃度がほぼ同じである) には $x_0 + (x_1\beta_1) / (\alpha_1\eta_0)$, x_2/α_2 および x_3/α_3 は管径の増加とともに減少している。Ree および Eyring は α_n は温度および溶媒が変化しても一定であると考えているから、粘度の管径依存性は x_n の管径依存性によると考えられる。したがって、15°Cでは x_1 が、また 35°Cでは x_1, x_2 および x_3 が管径の増加とともに減少することになる。一方、50°Cでは x_1 は管径の増加とともに増加し、 x_2 および x_3 は減少している。

ところで、Ree および Eyring は $n = 1$ の流動単位は隣接分子との結合がゆるく、 $n = 2, 3$ の順に隣接分子と強く結合するとしている。そして $n = 1$ の流動単位は (1) 式から明らかなようにニュートン流動をする流動単位である。管径の増加は容積に対する壁面の比率の減少を意味するから、高分子が管壁と吸引の相互作用をもつ場合は、 x_n は管径の増加とともに減少すると考えられる。したがって、上記の結果は、50°Cでの x_1

表2 Ree-Eyring の粘度式のパラメーターの管径依存性、濃度 0.3772 g/l

毛細管半径 (cm)	$x_0 + \frac{x_1\beta_1}{\alpha_1\eta_0}$	β_2 (sec)	β_3 (sec)	$\frac{x_2}{\alpha_2}$ (dyn/cm ²)	$\frac{x_3}{\alpha_3}$ (dyn/cm ²)
15°C					
0.0173	1.699	0.065	0.394	0.018	0.030
0.0256	1.691	0.065	0.394	0.018	0.026
0.0495	1.616	0.065	0.392	0.018	0.029
50°C					
0.0173	1.435	0.037	0.394	0.015	0.025
0.0256	1.472	0.040	0.394	0.013	0.007
0.0495	1.496	—	—	—	—

の変化を除けば、PEO が管壁と吸着あるいはそれに近い相互作用をもつことを示していると考えられる。一方、50°Cで x_1 が管径の増加とともに増加する理由は次のように説明できる。PEO は温度の上昇とともに水に対する溶解性を減ずる。また加藤らは温度の上昇にもなって PEO 水溶液の流動における法線応力は大きくなると報告している。これらの事実は温度の上昇によって PEO 分子が流線下で配向しやすくなり、流路壁面付近での高次構造の形成あるいは吸着を促進することを推論させる。さらに Mineshita らは流れの場において配向したポリビニルピロリドン分子の回転拡散に対する管壁の幾何学的障害により溶媒分子の流動が促進されるため、管径の減少は粘度の減少を起こすと報告している。同じ理由から、50°Cでは管径の増加は PEO の回転拡散を容易にするため x_1 は増加する。この増加率が管径の増加による吸着等にもとづく x_1 の減少率よりも大きいので全体として管径の増加とともに x_1 は増加すると考えられる。このような PEO 分子の配向は50°Cで x_2 および x_3 が管径依存性を増すことから示唆される。

PEO のこのような温度特性を検討するために、粘度計の毛細管径を一定にして、粘度一ずり応力曲線の温度変化を調べた。その結果は図5にあげる。またこの図からこれまでと同じ方法で Ree-Eyring の粘度式のパラメーターを計算した結果が表4である。 $x_0 + (x_1\beta_1) / (\alpha_1\eta_0)$ および x_2/α_2 は温度の上昇とともに減少しているが、 x_3/α_3 は50°Cで増加している。Ree-Eyring によると、 x_n/α_n は貧溶媒中で温度の増加とともに増加するから、 x_2/α_2 の変化は異常である。これは PEO と溶媒分子の相互作用が通常の貧溶媒の場合と異なることを示すものであり、PEO が温度の上昇とともに水に対する溶解性を減ずることを裏づけるものである。また、50°Cでの x_3/α_3 の急激な増加は溶解性の減少によると

表3 Ree-Eyring の粘度式のパラメーターの管径依存性
温度 35°C

毛細管半径 (<i>cm</i>)	$x_0 + \frac{x_1\beta_1}{\alpha_1\eta_0}$	β_2 (<i>sec</i>)	β_3 (<i>sec</i>)	$\frac{x_2}{\alpha_2}$ ($\frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$)	$\frac{x_3}{\alpha_3}$ ($\frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$)	$\frac{1}{c} \left(x_0 + \frac{x_1\beta_1}{\alpha_1\eta_0} - 1 \right)$ ($\frac{\text{cm}^3}{g}$)	$\frac{1}{c} \left(\frac{x_2}{\alpha_2} \right)$ ($\frac{\text{dyn} \cdot \text{cm}}{g}$)	$\frac{1}{c} \left(\frac{x_3}{\alpha_3} \right)$ ($\frac{\text{dyn} \cdot \text{cm}}{g}$)
濃度 0.3026 <i>g/l</i>								
0.0173	1.515	0.043	0.394	0.017	0.012	1702	55.5	38.8
0.0214	1.516	0.041	0.394	0.014	0.002	1705	46.3	4.9
0.0256	1.514	0.041		0.008		1699	26.8	
0.0399	1.502					1659		
0.0495	1.502					1659		
濃度 0.6296 <i>g/l</i>								
0.0173	2.244	0.041	0.394	0.056	0.012	1975	88.2	18.8
0.0214	2.231	0.041	0.394	0.042	0.006	1955	66.9	9.1
0.0256	2.230	0.041	0.394	0.033	0.002	1954	52.6	3.6
0.0399	2.239	0.041	0.394	0.016	0.000	1968	25.9	0.0
0.0495	2.229	0.041		0.001		1952	0.7	
濃度 1.0708 <i>g/l</i>								
0.0173	3.318	0.041	0.394	0.145	0.041	2164	135.5	37.9
0.0214	3.289	0.041	0.394	0.141	0.038	2138	132.1	35.2
0.0256	3.276	0.041	0.394	0.139	0.035	2126	130.1	32.9
0.0399	3.213	0.041	0.394	0.125	0.031	2067	116.7	28.8
0.0495	3.214	0.041	0.394	0.124	0.030	2068	115.3	28.2

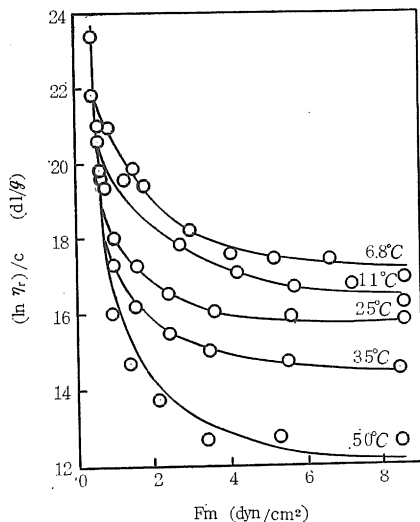


図5 PEO 溶液の還元粘度一ずり応力曲線の温度依存性
PEO 濃度 0.3171 *g/l*, $R = 1.73 \times 10^{-2}$ *cm*

ころも大きいと考えられる。

次に表3から温度一定 (35°C) で濃度を変化させたときの各パラメーターの管径依存性を検討すると、 $x_0 + (x_1\beta_1)/(\alpha_1\eta_0)$ 、 x_2/α_2 および x_3/α_3 の管径依存性は濃度の増加とともに減少している。このことも PEO 分子が管壁と吸着などの相互作用をもち、それが粘度の管径依存性と関係することを示していると考えられる。すなわち、溶液中の PEO 濃度の増加とともに管壁付近の PEO 濃度と溶液の濃度差が減少するから、粘度の管径依存性は減少すると考えられる。また $1/c \{x_0 + (x_1\beta_1)/(\alpha_1\eta_0) - 1\}$ および $1/c \cdot x_2/\alpha_2$ は濃度の増加とともに増加しているから、 x_1 および x_2 は濃度の増加に比例せず、それ以上に増加することがわかる。これも PEO の吸着によって管壁付近の PEO 濃度がわずかに増加しても x_1 および x_2 の増加はいちじるしく、そのために粘度の管径依存性があらわれることの根拠を与える。

以上のことから、PEO 水溶液の粘度の毛細管径依存性は管壁に吸着した PEO 分子あるいは管壁付近に配向した PEO 分子の粘弾性挙動によるものと考えられる。

表4 Ree-Eyring の粘度式のパラメーターの温度依存性, 濃度 0.3171 g/l 毛細管半径 1.73×10^{-2} cm

温度 (°C)	$x_0 + \frac{x_1 \beta_1}{\alpha_1 \eta_0}$	β_2 (sec)	β_3 (sec)	$\frac{x_2}{\alpha_2}$ (dyn/cm ²)	$\frac{x_3}{\alpha_3}$ (dyn/cm ²)
6.8	1.683	0.081	0.379	0.021	0.019
11	1.649	0.072	0.394	0.019	0.020
25	1.610	0.051	0.394	0.018	0.017
35	1.539	0.041	0.394	0.018	0.019
50	1.442	0.037	0.394	0.014	0.020

終りに, 電子計算機のプログラム製作について, 御指導およびご援助を賜った本学福岡彰助教授に深謝します。

文 献

- 1) 錦織禎徳, 工化, 74, 2355 (1971)
- 2) 錦織禎徳, 工化, 74, 2359 (1971)
- 3) 錦織禎徳, 日化, 1974, 2170
- 4) S. H. Maron and R. J. Belner, J. Appl. Phys., 26, 1457 (1955).
- 5) T. Mineshita, T. Watanabe and S. Ono, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 2217 (1967).
- 6) I. M. Krieger and S. H. Maron, J. Appl. Phys., 23, 147 (1952); *ibid*, 25, 72 (1954).
- 7) T. Ree and H. Eyring, J. Appl. Phys., 26, 793 (1955); *ibid*, 26, 800 (1955).
- 8) F. E. Bailey, Jr, R. W. Callard, J. Appl. Polymer Sci., 1, 56 (1959).
- 9) 加藤宏, 及川健治郎, 立花規良, 日本機械学会講演論文集, 216, 21 (1969)
- 10) M. Joly, J. Polymer Sci., B3, 513 (1965).