

## 高分子溶液の往復スクイズ流れに関する研究\*

(第1報, 伝達荷重についての実験)

鳴海敬倫\*<sup>1</sup>, 八木敏之\*<sup>2</sup>  
長谷川富市\*<sup>1</sup>, 山根隆一郎\*<sup>3</sup>Squeezing Flow Successively Generated in the Normal and Reverse  
Directions in Polymer Solutions

(1st Report, Experiment on Transmitting Forces)

Takatsune NARUMI, Toshiyuki YAGI,  
Tomiichi HASEGAWA and Ryuichiro YAMANE

In a pool of solution, an upper spherical surface is first approached (or separated) and subsequently made to separate (or approach) relative to a lower flat plate at a constant speed. The transmitted forces are measured, and the following are observed. In the cases of Separan solutions, the measured force overshoots the force estimated by viscous stress at the inception of the subsequent squeezing when a pause time taken in transit between the two squeezing is sufficiently long. However, when the pause time is short, the overshoot in the subsequent squeezing decreases because of an unrelaxed part of the stress produced in the preceding squeezing and the stress generated in the slow squeezing due to the springback of the load cells utilized. If more than 20% of the opposite force evaluated by viscous stress is unrelaxed and left at the inception of the subsequent squeezing, then no overshoot is developed. In the case of PEO solution, whose properties are similar to those of the Separan solution in steady flow, the force measured can be predicted by the viscous stress alone. It is considered that there is a difference between these two solutions in the molecular size of the polymer in water.

**Key Words:** Viscoelastic Fluid, Non-Newtonian Fluid, Unsteady Flow, Polymer Solution, Squeezing Flow, Stress Overshoot

## 1. 緒 言

2面が垂直に接近または離反する際生じる流れ, すなわちスクイズ流れは潤滑などによくみられる現象である。粘弾性流体のこの種の流動場における挙動は従来より多くの研究者に関心が持たれ, 主として「流体の持つ粘弾性特性により潤滑性能が改善されるか否か」という観点から検討が進められてきた [例えば文献(1)~(3)]. これに関する従来の研究結果では, 2面が接近する際生じる流れ(正スクイズ流れ)で潤滑剤の弾性的特性が面の接近を阻止する方向に働く, すなわち潤滑性能を向上させることが実験的に明らかにされている<sup>(4)(5)</sup>. 一方, 2面が離される場合(逆スクイズ流れ)では粘弾性特性が面の離反を妨げる方向に作用する, すなわち, 正スクイズの場合とは逆に潤滑性能を悪くすることが報告されている<sup>(6)</sup>. このように粘弾性流体の正スクイズと逆スクイズ流れにおける潤滑特性に関しては反対の結論が得られてい

る。これに対し, 実際の潤滑では正スクイズと逆スクイズ両方を含む現象が多く, 粘弾性流体の潤滑性能の評価が困難となる。このため粘弾性流体が潤滑剤として実際上有効か否かを明らかにするためには, さらに複雑な流れを検討する必要がある。しかし, そのような研究は著者らの知る限り報告されていない。

著者らは既報<sup>(7)(8)</sup>において曲率半径の大きい球面が平面に対し静止状態から一定速度の接近または離反運動を開始する場合の高分子溶液の流れを取り上げ, 上記の現象が伝達荷重のオーバーシュート現象, すなわち, ストレスオーバーシュートに起因するものであることを明らかにした。また, スクイズ運動を停止させた後の伝達荷重の変化から, 停止前の流動の履歴がその後の荷重減少にも影響することを示した。このようにスクイズ流れの場では非定常粘弾性特性の効果が顕著に現れており, 例えば流れが途中で変化する場合には特殊な効果が現れる可能性が高い。

本研究は粘弾性流体の非定常流動である往復スクイズ流れを実験的理論的に明らかにすることを目的とし, 本報告では実験結果を, 次報以下で理論解析結果を述べる。本報告の実験では, 既報<sup>(7)(8)</sup>と同じ球面と平面を用い, 一定速度の正または逆スクイズ運動を行わせた後に運動を反転させ, 反対方向のスクイズ

\* 平成2年10月11日 2nd KSME-JSME Fluids Engineering Conferenceにおいて講演, 原稿受付 平成3年6月24日。

\*<sup>1</sup> 正員, 新潟大学工学部 (☎950-21 新潟市五十嵐2の町8050)。

\*<sup>2</sup> 准員, 積水化学工業(株) (☎349-01 蓮田市黒浜3535)。

\*<sup>3</sup> 正員, 東京工業大学工学部 (☎152 東京都目黒区大岡山2-12-1)。

流れを生じさせ、これに応じて変化する荷重を測定する。実験条件として、前半の運動から後半の運動に直ちに移行する場合とその間に停止時間を設けた場合の2通りを選び、また、高分子の違いが荷重に及ぼす影響に関する実験も行う。このような実験は高分子溶液のスクイーズ流れにおける荷重挙動を明らかにするばかりでなく、過渡流動における高分子溶液の挙動を理論的に解析するための基礎データを提供するものと考えられる。

## 2. 実験装置および使用流体

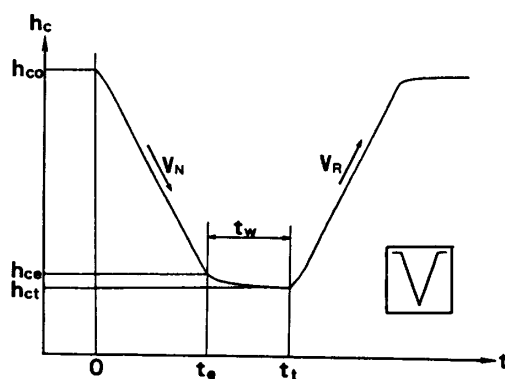
実験装置はこれまでの研究で用いたものと同じであるので、その詳細は既報<sup>(7)</sup>を参照されたい。ここでは装置の概要と実験方法について述べる。実験には直径40 mmの光学ガラス平板と同じ直径で曲率半径2.00 mの凸レンズを用いた。実験手順として、まず、両者を溶液中で中心すきまが所定の値 $h_{co}$  (添字oは運動開始時の値を示す)になるように調節し静止させる(図1)。続いて圧電アクチュエータを利用した駆動系により凸レンズを一定速度で下降(または上昇)させた後いったん停止させ、所定の時間が経過した後ほぼ同じ速度で上昇(下降)させる。そのときにガラス平板に伝わる荷重の時間変化を平板の組み込まれている液槽の下に設置したロードセルにより測定する。また、同時に2面の中心すきまを変位計により測定する。なお、測定される伝達荷重はロードセルなどの分解能の影響から約 $\pm 0.01$  Nの誤差を、また、変位に関しても同様に約 $\pm 0.5$   $\mu$ mの誤差を含む。

図2に凸レンズの運動を制御することにより得られた2面の中心すきまの時間変化を表した例を示す。横軸が時間の経過を表し、図2(a)は正から逆スクイーズ運動に移行する場合の例であり、図2(b)はその逆の例である。なお、図2中に示した記号のように諸量を定める。速度 $V$ に関する添字 $N$ は正スクイーズ運

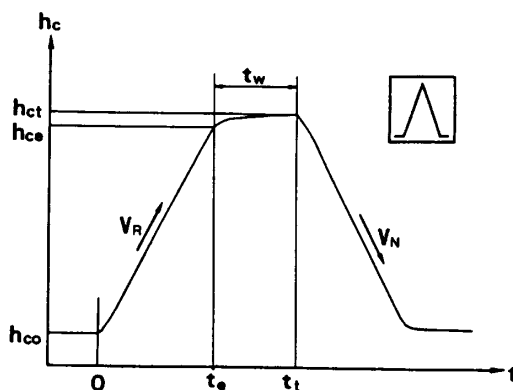
動を表し、 $R$ は逆スクイーズ運動を表す。今後、この図2(a)のように押付け運動から引離し運動に移行する場合をグラフの形からV形スクイーズ運動と呼び、逆に引離し運動から押付け運動に移行する場合[図2(b)]を $\Delta$ 形スクイーズ運動と呼ぶことにする。本報中の図では図2に示した $\nabla$ と $\Delta$ の記号を用いて区別を表す。

ここでV形スクイーズ運動の実験においては $h_{co} = 70 \sim 170$   $\mu$ mであり、 $\Delta$ 形スクイーズ運動の場合は $h_{co} = 20 \sim 120$   $\mu$ mである。V形、 $\Delta$ 形どちらも前半と後半のスクイーズ運動のストロークは約50  $\mu$ mであり、スクイーズ速度については $\pm 20 \sim \pm 70$   $\mu$ m/sの間で4通りの場合を選択した。なお、速度は正スクイーズの場合を正と定めたため、 $V_N > 0$ 、 $V_R < 0$ となる。また、いずれの場合も停止時間 $t_w$ を0~7 sの範囲で変化させ、測定を行った。

実験にはニュートン流体としてグリセリン60%水溶液、粘弾性流体としてSeparan 500 ppm、1000 ppm水溶液を用いた。使用した粘弾性流体については静止状態からのスクイーズ流れで伝達荷重のオーバーシュート現象が確認された<sup>(7)</sup>。また、このほかに高分子



(a) V形スクイーズ運動



(b)  $\Delta$ 形スクイーズ運動

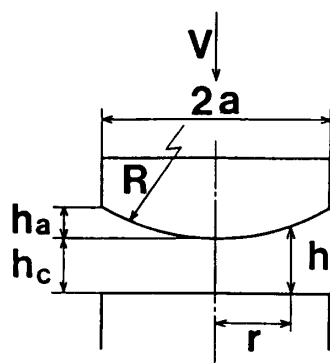


図1 球面平面部の概略

図2 2面の中心すきまの変化

の違いによる影響を検討するため PEO 2000 ppm 水溶液と Separan 500 ppm に NaCl を 1000 ppm 添加した溶液に関しても実験を行った。

### 3. 実験結果および考察

**3.1 流れの履歴によるオーバーシュートの相殺効果**  
本実験で得られた伝達荷重の時間変化の代表例を図3～5に示す。これらはグリセリン水溶液(図3)、PEO 2000 ppm(図4)と Separan 1000 ppm 水溶液(図5)のV形スクイーズ運動における実験結果である。横軸は運動開始からの時間、左の縦軸はロードセルにより測定された伝達荷重(○印)であり、右の縦軸は球面の変位(破線)を示している。また、実線は以下の式(1)を数値積分して求められる粘性のみを考慮した場合の伝達荷重[以下これを簡単に式(1)という]である<sup>(6)</sup>。

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

ここで  $V$  は定速運動時の球面の速度を示し、 $n$ ,  $m$  は流体の粘性をべき乗で表した場合の物質定数である。これらの図の球面の変位(破線)からいずれの場

合も運動開始直後と停止付近および運動反転直後のわずかな速度変化を除いて一定速度のスクイーズ運動が実現されているのがわかる。なお、図5(b)のように停止時間がある場合には球面の運動がいったん停止した後も平板の下に設置したロードセルの変形回復(零点復帰)のため2面のすきまは2～3 $\mu\text{m}$ 程度ゆっくり減少する<sup>(7)</sup>。図2の $h_{ce}$ から $h_{ct}$ までの変化がそれに対応する。

まず、図3に示したグリセリン水溶液で停止時間が0sの結果では実験値が正およびその後の逆スクイーズ運動いずれの場合も式(1)と一致しているのがわかる。また、PEO 2000 ppm 水溶液でも濃度を上げたにもかかわらずオーバーシュート現象は確認されずこの場合も式(1)と一致する結果となった(図4)。ここには示していないが、これらの二つの溶液では速度、停止時間を変化させても前後半の定速運動中の伝達荷重の変化は式(1)の値とよく一致した。つぎに、Separan水溶液について検討する。図5(a)は接近運動終了後ただちに運動を反転させた場合、図5(b)は接近運動終了後約5s停止させてから引離し運動を行った場合である。いずれも前半の正スクイーズ運動では伝達荷重がいったん式(1)の値をオーバーシュートしており、

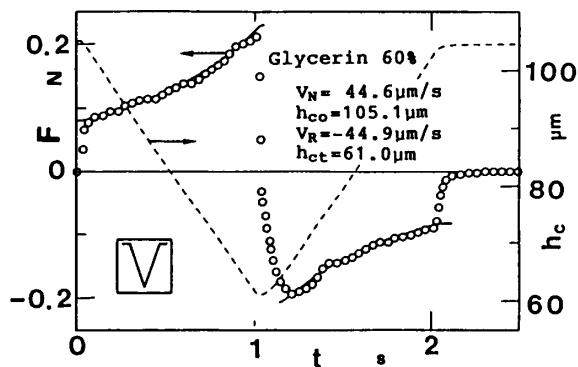
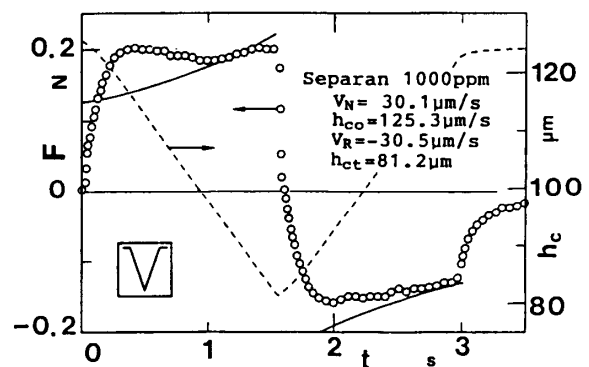


図3 伝達荷重の変化(グリセリン60%水溶液;  $t_w=0$ s)



(a)  $t_w=0$ s

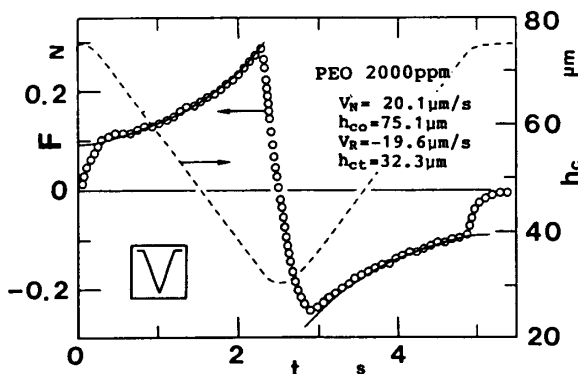
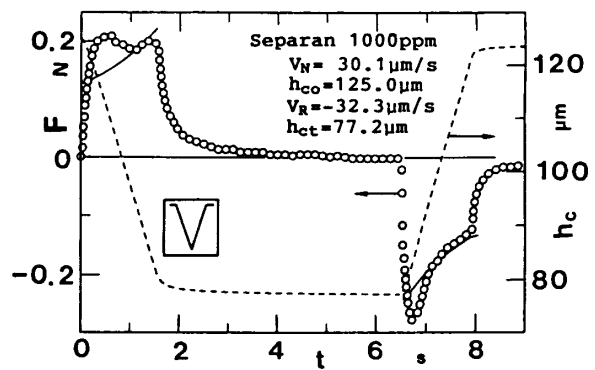


図4 伝達荷重の変化(PEO 2000 ppm 水溶液;  $t_w=0$ s)



(b)  $t_w=4.97$ s

図5 伝達荷重の変化(Separan 1000 ppm 水溶液)

これは既報<sup>(7)(8)</sup>と同じ結果である。しかし、それぞれの後半の運動では明らかに異なった結果となっている。すなわち、停止時間が長い図5(b)では静止状態からの逆スクイーズ流れと同様に荷重のオーバーシュートが認められるが、図5(a)の停止時間が無い場合にはむしろ式(1)を下回る程度に荷重が小さくなっていることがわかる。この結果はA形スクイーズ運動における結果でも同様であった。この点を規格化して比較するために、既報と同様に荷重の測定値を式(1)の絶対値で割った無次元化荷重 $\bar{F}$ を定義する。Separan水溶液に関してこの $\bar{F}$ を時間に対して表した例を図6に示す。この図6はV形スクイーズ運動に関するものであり、 $\bar{F}=\pm 1$ が式(1)に相当する。図6(a)が停止時間なしの場合( $t_w=0$ s)であり、図6(b)は停止時間がある場合である。 $t_w=0$ sの場合は後半の運動で $\bar{F}$ が-1を超えず、オーバーシュートが生じていないのがよくわかる。この点から、Separan水溶液の場合、後半の逆スクイーズ流れにおける荷重変化はその前の流れの履歴に影響されることがわかる。

この現象に似た例としてTakahashiら<sup>(9)</sup>は高濃度高分子溶液に対し、単純せん断流のせん断速度を $\dot{\gamma}_1$

から $\dot{\gamma}_2$ にステップ状に上昇させる実験を行い、そのときの2段めに生じるストレスオーバーシュートの量がやはり $\dot{\gamma}_1$ に依存することを示している。その場合も $\dot{\gamma}_1$ が零でないほうが静止状態( $\dot{\gamma}_1=0$ )から $\dot{\gamma}_2$ になる場合よりオーバーシュート量が小さくなる結果となっている。本実験結果のように流れが逆向きに反転する場合、特にオーバーシュートが流れの履歴により相殺されまったく現れなくなる現象は著者らの知る限り報告されていないものである。なお、PEO 2000 ppm水溶液でオーバーシュートが現れない点に関してはSeparan 500 ppm+NaCl 1000 ppm水溶液の実験結果と合せて後の節で簡単な考察を加える。

**3.2 停止時間がある場合の伝達荷重のオーバーシュート量** つぎにSeparan水溶液の停止時間がある場合の結果を検討するために後半の運動におけるオーバーシュート量として図6(b)に示した $\bar{F}_p$ を定める。この $\bar{F}_p$ の絶対値を停止時間 $t_w$ に対して整理した結果を図7(a)、(b)に例示する。なお、この図7はいずれもV形スクイーズ運動の場合で、前半の運動終了時(図2で $t=t_e$ )における伝達荷重 $F_e$ を約0.25 Nとしたときの結果である。いずれの速度でも $t_w$ が短くな

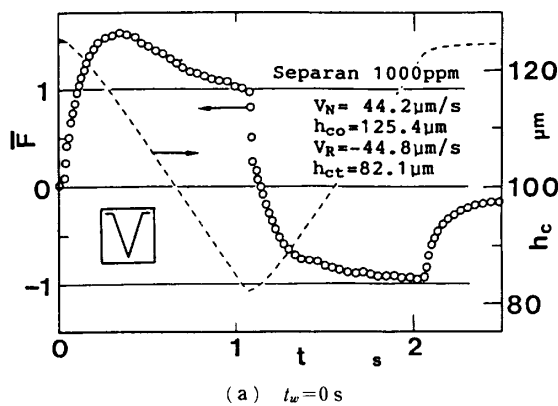
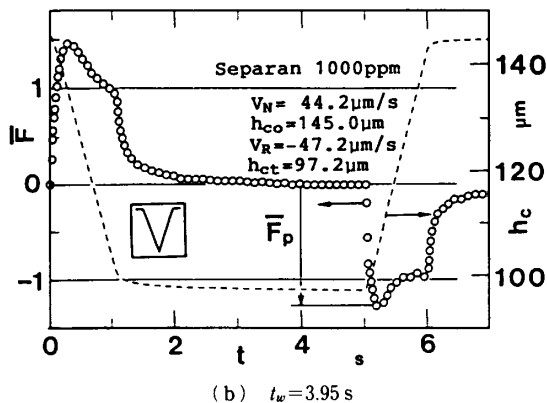
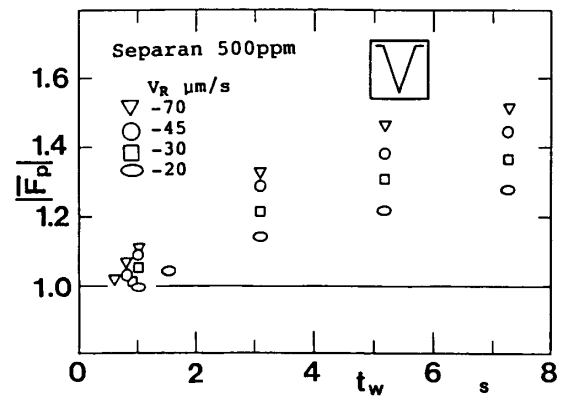
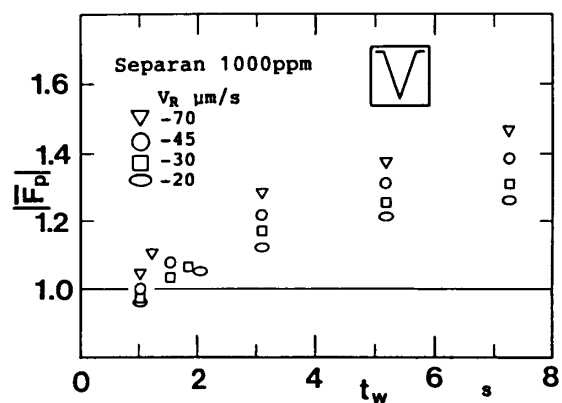
(a)  $t_w=0$ s(b)  $t_w=3.95$ s

図6 粘性による荷重で無次元化した伝達荷重 (Separan 1000 ppm水溶液)



(a) Separan 500 ppm水溶液



(b) Separan 1000 ppm水溶液

図7 停止時間によるオーバーシュート量の変化

るにつれてオーバーシュート量が小さくなり、 $t_w$  が十分短い場合にはオーバーシュートが生じなくなることがわかる。

このように  $t_w$  による整理は、オーバーシュートが生じるか否かを判断する際直感的でわかりやすいが、これを一般化することは適切でない。なぜなら、本実験の場合、 $t_w$  間の荷重には応力緩和に起因する荷重ばかりでなくロードセルの変形回復による微小流動 (図2の  $t_w$  間) で生じる荷重も含まれる<sup>(7)</sup>。すなわち、図7

の停止時間による  $\bar{F}_p$  の変化には流体の物性のほかにロードセルの特性 (ばね定数) も影響を及ぼす。このため停止時間の臨界値 (すなわち、それ以下ではオーバーシュートが生じなくなる限界の  $t_w$ ) を求めてもそれは流体の緩和時間などの物性値と直接関係付けられないことになる。そこで視点を変え、後半の運動でオーバーシュートが生じないためには、後半の運動開始時にどれほどの荷重  $F_i$  (図8) が残っていればよいか、を検討する。

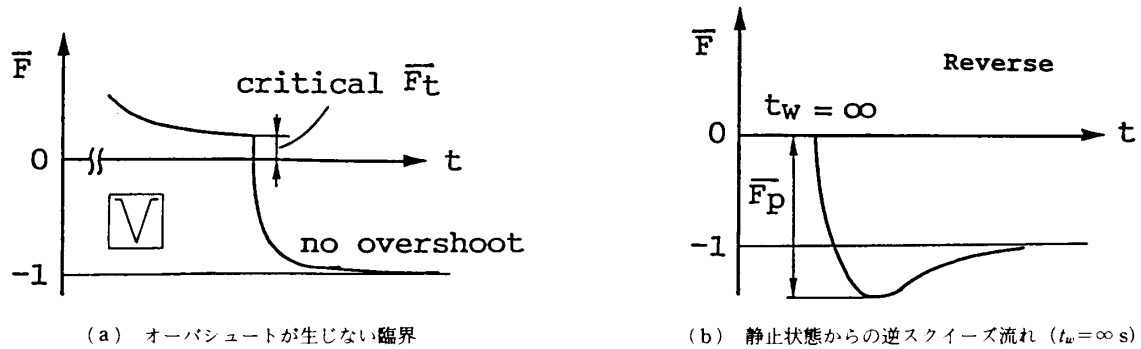


図8 反転時の無次元化伝達荷重の変化 (V形スクイズ運動)

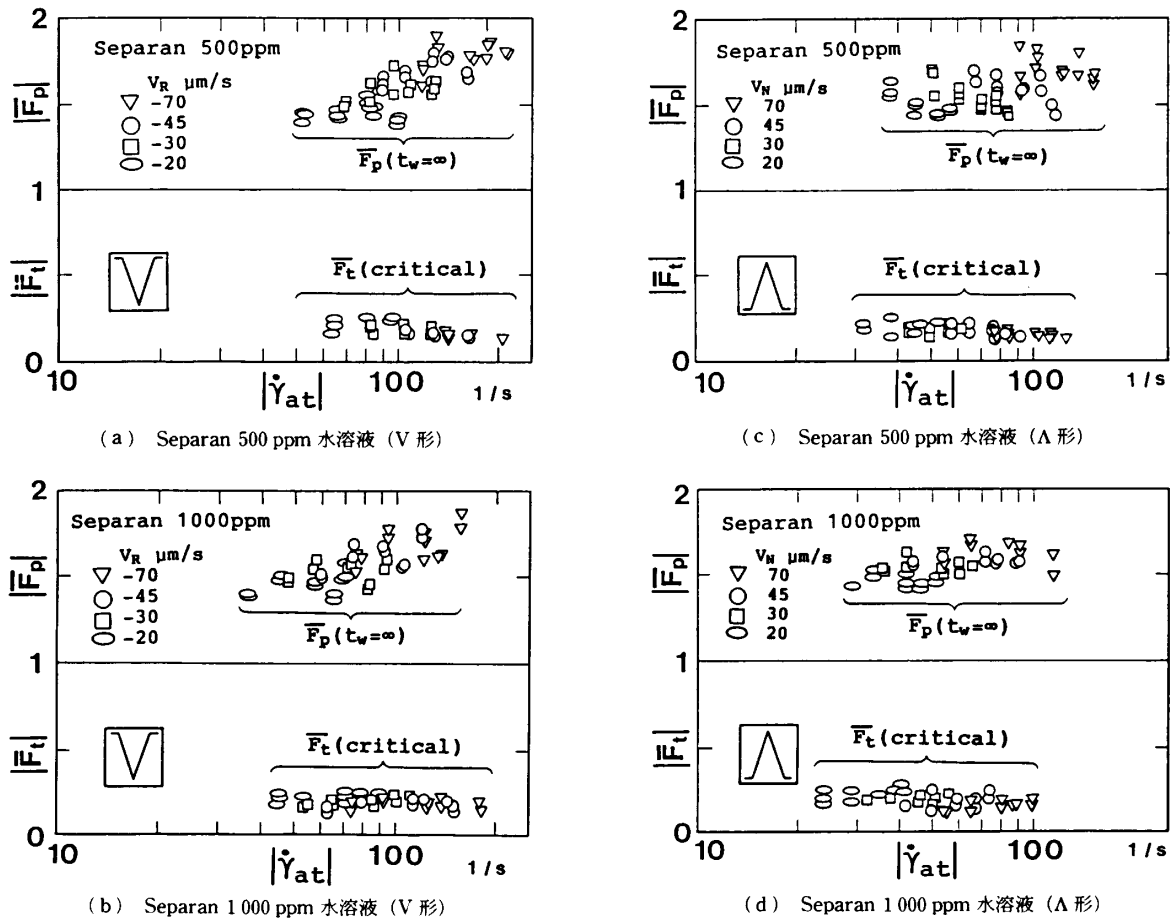


図9 静止状態からの運動におけるオーバーシュート量  $\bar{F}_p$  (上部) とそのオーバーシュートを相殺するのに必要な  $\bar{F}_i$  (下部)

### 3.3 オーバシュートを生じさせないための条件

そこでオーバシュートが生じなくなる臨界の停止時間 (図7で  $t_w \approx 1.0$  s) における反転直前の無次元化荷重 [図8(a)の  $\bar{F}_i$ : 反転直前の荷重  $F_i$  を反転後の速度で見積もられる式(1)の絶対値で割った値] を求めた。その値を図9(a)~(d)の各図下部に示す。図9中の上部には参考のため、静止状態からの逆スクイーズ流れ (すなわち  $t_w = \infty$ ) におけるオーバシュート量  $\bar{F}_p$  [図8(b)] を示してある。なお、 $\bar{F}_p$  が2章で示した測定精度以上にばらついているのは、運動開始時の速度変化の制御が本装置では困難なためである。横軸  $|\dot{\gamma}_{ai}|$  はべき乗則流体を仮定したときの運動反転時の  $r=a$  における壁面ひずみ速度である [文献(7)参照]。これによれば濃度やV形、 $\Delta$ 形の違いまた諸条件によらず、いずれの結果も  $\bar{F}_i$  は0.2前後の値となっている。すなわち、後半の運動開始時に式(1)の値の約20%以上の荷重が残っていれば、オーバシュートを生じないで逆向きの流れに移行できることになる。静止状態から生じる流れでのオーバシュート量  $\bar{F}_p$  の1を超える量が0.4~0.8であるのに対し、オーバシュートを生じさせないために必要な  $\bar{F}_i$  がその半分以下である点は興味深い。これはつぎのように考えられよう。ストレスオーバシュートは流れがステップ状に開始されたとき溶媒中の高分子が流れの開始とともに変形 (分子間の相互作用も含む) しその主軸が流れ方向に対しある角度を向く (配向する) 過程の中で生じる過渡現象であると解釈できる<sup>(10)</sup>。これを本実験結果に適用すると長い静止状態の後スクイーズ流れを開始し測定される  $\bar{F}_p$  は、溶媒中の高分子が形態や向きが無秩序な状態から変形し配向していく過程で生じる値である。これに対し、 $\bar{F}_i$  は高分子が前半の流れで十分な変形と配向を受けた後、停止時間中にもとの無秩序な状態にある程度戻ったとしても、まだ一部配向 (今後、変形も含めた意味で配向ということにする) が残

っている状態で生じる値であると考えられる。いい方をかえれば  $\bar{F}_i$  は高分子配向の残存度を反映する量であるといえる。したがって、上述の実験結果は  $\bar{F}_i \approx 0.2$  に対応する高分子配向が残っていれば逆転後の流動への移行が容易になりオーバシュートが生じなくなると解釈できる。なお、精確な理解を得るためには今後分子論的取扱が必要になるものと思われる。

さて、潤滑特性を考えた場合、面の接触を避けるという意味では2面が接近する際には流体中に発生する荷重がより大きいほうが、逆に離反する際には伝達荷重がより小さいほうが潤滑性能の改良となると考えられる。この見地から実験結果を検討すると、高分子溶液ではV形スクイーズ運動で後半の逆スクイーズ流れにおけるオーバシュートまたは荷重の成長が抑制されることは潤滑性能の改良につながると考えられる。一方、 $\Delta$ 形スクイーズ運動の場合後半の正スクイーズ流れにおける荷重保持力の減少は潤滑特性の改良とはならないことになる。すなわち、V形スクイーズ流れの場合は残留荷重が多い状態で (停止時間はできるだけ短く)、 $\Delta$ 形スクイーズ流れの場合は残留荷重が少ない状態で (停止時間はできるだけ長く) 反転させたほうがスクイーズ膜潤滑では良好な状態が得られることになる。

**3.4 高分子の違いによるオーバシュート現象への影響** 3.1節においてPEO水溶液では濃度を2000 ppmまで上げてもオーバシュートは発生しないことを示した。ここではその原因について考察する。まず、両者の粘度をPEO 2000 ppmとSeparan 500 ppmを例に比較してみる。図10に示した粘度測定結果からせん断速度  $100 \text{ s}^{-1}$  付近では両者の粘度はほぼ同じであるが、零せん断速度に近い範囲では大きな差があることがわかる。この違いをなくし粘度変化を比較的等しくするためにSeparan 500 ppmにNaClを1000

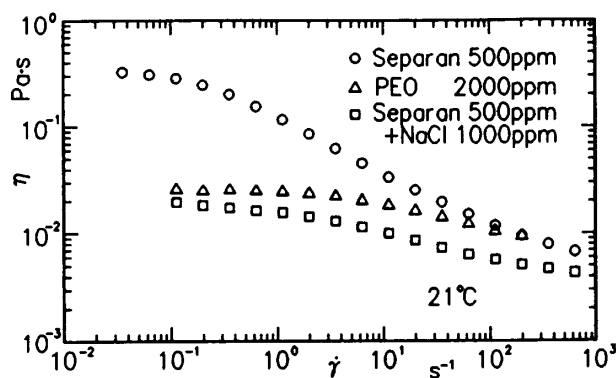


図10 粘度測定結果

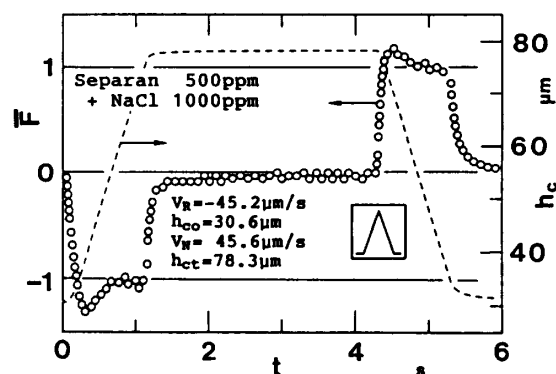


図11 粘性による荷重で無次元化した伝達荷重 (Separan 500 ppm + NaCl 1000 ppm 水溶液)

ppm 添加した水溶液を用いて実験した。図 10 で NaCl を添加した溶液はほぼ PEO 2000 ppm 水溶液に近い粘度変化になっていることがわかる。なお、NaCl を加えた効果に関しては後に述べる。この Separan 500 ppm + NaCl 1000 ppm 水溶液に対する V 形スクイーズ流れの実験結果の一例を図 11 に、また、図 9 と同様な整理を行った例を図 12 に示す。図 12 中のハッチングは Separan 500 ppm の結果を表している。同じ条件の PEO 2000 ppm 水溶液の実験ではオーバシュートはみられなかったのに対し、この溶液では NaCl の入らない溶液よりオーバシュート量自体は小さくなっているものの明らかにオーバシュートが生じている。また、オーバシュートを生じさせないための  $\bar{F}_t$  に関しても似た傾向を示している。このように二つの溶液で粘性すなわせん断応力の定常値の比較では違いがみられなくとも本実験のような非常常現象には違いが生じることがわかる。これに関連し既報<sup>(11)</sup>において第1法線応力差が同程度でも PEO と Separan 水溶液ではストレスオーバシュート発生に違いがあることを示した。そこでこの違いが本研究で取扱っている流れの過渡性に起因していると考え、まず、運動開始時(すなわち静止流体中)の高分子の状態を以下に検討する。

最初に分子量については PEO が  $4 \times 10^6$  に対し Separan が  $5 \times 10^6 \sim 10^7$  であり、Separan のほうが若干大きい。また、高分子の溶液中の特性は PEO が非電解質であるのに対し Separan は分子中に -O-Na 結合を含み水溶液中では  $\text{Na}^+$  が電離し電解質となる点に違いがある。一般に分子量が同程度ならば溶液中での分子の広がりや電気的発散が加わるにより電解質高分子のほうが大きくなることが知られている<sup>(12)</sup>。これらの点から Separan のほうが PEO より水溶液中での

分子の広がりや大きいことが推測される。一方、この Separan 水溶液に NaCl などの添加塩を加えると水溶液中の  $\text{Na}^+$  などのイオン濃度が上がり電気的遮へい効果が生じ、分子の広がりや小さくなる点も知られている<sup>(13)(14)</sup>。

そこで PEO と添加塩がある場合の Separan の水溶液中での高分子の広がりやを希薄水溶液における慣性半径  $\langle r^2 \rangle^{1/2}$  から検討する。高分子の慣性半径を算定する方法は数通り考えられるが、ここでは固有粘度  $[\eta_0]$  から静止した希薄溶液中の高分子の慣性半径を概算する。この二つの量に Flory-Fox の式<sup>(15)</sup>を用いれば、

$$[\eta_0] = \Phi \frac{\langle r^2 \rangle^{3/2}}{M} \dots \dots \dots (2)$$

という関係が成り立つ。ここで  $\Phi (= 2.5 \times 10^{23})$  は定数であり、 $M$  は分子量である。また、固有粘度は

$$[\eta_0] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_s}{c \eta_s} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \dots \dots \dots (3)$$

で定義され、これは高分子の濃度  $c$  と溶液の粘度  $\eta$  の関係から換算粘度  $\eta_{sp}/c$  を算出し外挿することによって求められる。なお、 $\eta_s$  は溶媒の粘度であり、 $\eta_{sp}$  は比粘度である。PEO 水溶液の固有粘度は中村<sup>(16)</sup>が求めており、その結果を引用すると、 $[\eta_0] = 2.5 \text{ m}^3/\text{kg}$  となる。NaCl を 1000 ppm 加えた Separan 水溶液に関してレオメトリックス社の RFS-II により零せん断粘度を測定し、 $\eta_{sp}/c$  を求めた結果を表 1 に示す。表 1 から Separan の NaCl 1000 ppm 水溶液に対する固有粘度を  $11 \text{ m}^3/\text{kg}$  とし、Separan の分子量を便宜的に  $7.5 \times 10^6$  とすると、式(2)から慣性半径は NaCl 水溶液中の Separan で約  $0.7 \mu\text{m}$ 、PEO でおよそ  $0.35 \mu\text{m}$  となる。さらに、この値から高分子が溶媒中で糸まり状の球形を呈しているとしたときの分子 1 個あたりの占める体積を求め比較すると、Separan 分子の占める体積は PEO のそれに比べ NaCl 1000 ppm 水溶液中で 8 倍程度大きいことになる。

一方、濃度(本報で示した濃度はすべて重量濃度である)を考慮すると、単位体積中に含まれる分子数は PEO 2000 ppm のほうが Separan 500 ppm + NaCl 1000 ppm よりも約 8 倍多いことになる。その結果、慣性半径をそのまま使って見積もられる見掛け上の高

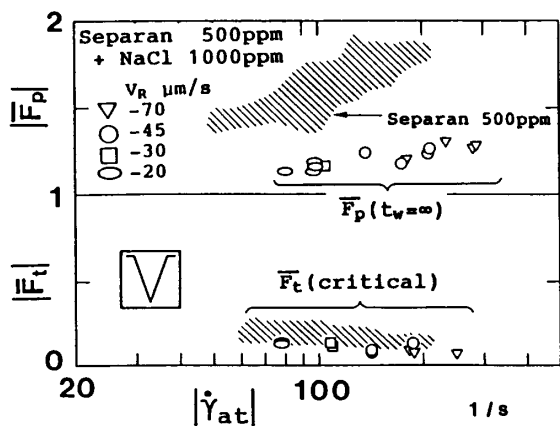


図 12 逆スクイーズ流れにおけるオーバシュート量  $\bar{F}_p$  とそのオーバシュートを相殺するのに必要な  $\bar{F}_t$  (Separan 500 ppm + NaCl 1000 ppm 水溶液; V 形)

表 1 Separan 水溶液の換算粘度

Solutions	$\eta_{sp}/c$ ( $\text{m}^3/\text{kg}$ )
Separan 10ppm + NaCl 1000ppm	12
Separan 50ppm + NaCl 1000ppm	13
Separan 100ppm + NaCl 1000ppm	15

分子が占有する体積 (= [単位体積あたりの分子数] × [1個あたりの高分子の占有体積]) は二つの溶液で同程度となるが、その値は溶媒の体積の50倍程度となる。すなわち、この濃度では高分子は他の分子との相互作用なしで単独に存在することはできず、実際にはどちらの溶液でも絡み合いなどが生じていると考えられる。そのような状況下の分子の流れにより生じた運動では分子スケールの大きい Separan のほうが絡み合いの程度が大きくなり、また Separan 分子が持つ電気的反発力も分子相互の運動に大きく影響すると考えられる。このような分子の広がりや電気的性質の差のため PEO 2000 ppm 水溶液でオーバシュートが発生せず Separan 500 ppm + NaCl 1000 ppm 水溶液でオーバシュートが発生するという違いが生じたものと考えられる。なお、添加塩のない Separan 水溶液でオーバシュート現象が顕著に現れているのは添加塩のある場合より分子の広がりや電気的反発が大きいためと考えられる。

#### 4. 結 論

曲率半径の大きい球面と平面を用いた一定速度の V 形および  $\Delta$  形スクイズ流れの場に高分子溶液を用いて流体により生じる伝達荷重の変化を実験的に検討した結果、つぎの点が明らかになった。

(1) 本実験で用いた PEO 水溶液では伝達荷重のオーバシュートはみられず、また後半のスクイズ流れで流動の履歴による荷重変化への影響もみられない。

(2) Separan 水溶液では、停止時間が十分に短い場合には前半の流動の履歴の影響により後半の運動ではオーバシュートが相殺され、むしろ粘性のみによる値を下回る程度に荷重が減少する。

(3) 運動反転時に停止時間をとった場合、本実験の範囲内では反転後に見積もられる粘性のみによる値の約 20% 以上の逆向きの荷重が反転直前に残ってい

れば、後半の運動でオーバシュートが生じない。

さらに、PEO 水溶液で濃度を上げてても伝達荷重のオーバシュートが生じない点に関連し、PEO と Separan で水溶液中における高分子の広がりを固有粘度から算定し、PEO 高分子の広がり Separan のそれより小さいことを示した。

終わりに本研究の一部は平成元年度科学研究費によることを付記し併せて謝意を表す。また、固有粘度の測定において便宜を計ってくださったレオメトリックスファーマーイースト(株) 平山泰生氏ならびに本研究にご助力いただいた長谷川守氏、鹿兒島和宏氏、岩野美之氏(当時、新潟大学学生)らに深く感謝申し上げます。

#### 文 献

- (1) Oliver, D. R. and Shahidullah, M., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **13**(1983), 93.
- (2) Phan-Thien, N., Dudek, J., Boger, D. V. and Tirtaatmadja, V., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **18**(1985), 227.
- (3) McClelland, M. A. and Finlayson, B. A., *J. Rheol.*, **32**(1988), 101.
- (4) Leider, P. J., *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, **13-4** (1974), 342.
- (5) Grimm, R. J., *AIChE J.*, **24** (1978), 427.
- (6) Avila, F. and Binding, D. M., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **11**(1982), 111.
- (7) 鳴海・関野・長谷川, 機論, **56-529**, B(1990), 2551.
- (8) 鳴海・関野・長谷川, 機論, **57-535**, B(1991), 958.
- (9) Takahashi Y., Isono, Y., Noda, I. and Nagasawa, M., *Macromolecules*, **19**(1986), 1217.
- (10) Tanner, R. I., *Engineering Rheology*, (1985), 196, Oxford University Press.
- (11) 鳴海・細川・長谷川・近野, 機論, **55-520**, B(1989), 3691.
- (12) 中島, 細野, 高分子の分子物性, (1969), 541, 化学同人.
- (13) Muller, G., Laine, J. P. and Fenyó, C., *J. Polym. Sci.*, **17**(1979), 659.
- (14) James, D. F., McLean, B. D. and Saringer, J. H., *J. Rheol.*, **31**(1987), 453.
- (15) Bird, R. B., Curtiss, C. F., Armstrong, R. C. and Hassager, O., *Dyn. Polym. Liqs.*, 2nd Ed., **2**(1987), 178, Wiley.
- (16) 中村, 修士論文, (1989), 161, 新潟大学.