

せん断流と伸張流における非常に希薄な
高分子溶液の弾性の測定*長谷川 富市*¹, 斎藤 秀俊*², 石塚 一男*³
中村 仁志*⁴, 鳴海 敬倫*¹Measurement of elasticities of very dilute polymer solutions
in shear and elongational flowsTomiichi HASEGAWA, Hidetoshi SAITOH, Kazuo, ISHIZUKA,
Hitoshi NAKAMURA, and Takatsune NARUMI

Elasticities were measured under the conditions of shear and elongational flows of PEO and Separan solutions below the concentration level of several tens of ppm. The first normal stress difference in a shear flow was measured by utilizing reactions exerted by a jet issuing from a capillary, and the elongational stresses were also obtained separately with reactions or pressure drops produced in the flow through small orifices. The following points were clarified: the first normal stress difference $\tau_{11} - \tau_{22}$ had a relationship of the power law type with the shear rate $\dot{\gamma}$, that is, $\tau_{11} - \tau_{22} \propto \dot{\gamma}^s$. For the PEO 5 ppm solution, the power law index s was 2.0, as predicted with the Maxwell model, and in this case, the relaxation time was determined as 0.0016 second. For the other solutions used, we had $1.2 < s < 2.0$ and the measured first normal stress differences could be expressed with a modified Maxwell model. The elongational stresses measured with the two methods of jet reaction and pressure drop generally agree with each other. The elongational stress can be expressed, albeit approximately, with the Maxwell model or the modified Maxwell model depending on the concentration of the solution used. In some cases, the elongational stresses of PEO solutions, at least qualitatively, agree with predicted values of the yo-yo model proposed by Ryskin.

Key Words: Shear Flow, Viscoelastic Fluid, Non-Newtonian Fluid, Elongational Flow, Elongational Viscosity, First Normal Stress Difference, Dilute Polymer Solution, Maxwell Model

1. 緒 言

濃度数 10 ppm の希薄高分子溶液は、乱流抵抗減少を示すため近年特に注目されすでにウォータージェットによる物体の切断などへの応用もある。しかしながら、その弾性に関する物性値の測定はかなり困難で現在まで測定例は非常に少ない。著者の一人は細管から流出する数 ppm から数百 ppm 程度の高分子溶液の噴流の反力を測定することにより、せん断流における第 1 法線応力差を測定した⁽¹⁾。また、James らはテーパ管内を流れる PEO 20 ppm 水溶液の圧力差を測定しこの値が水の圧力差より小さくなることを見だし、この実験値を説明するには高分子単体ではなく多くの高分子がからまり合いつながつた高分子塊とでも言うべきものがあることを示唆した⁽²⁾。Ryskin は高分子のからみ合いが伸張流によって玩具のヨーヨーのようにほどけてゆくモデル (yo-yo モデル) を考え、そのモデルの検討を James らの実験により行っ

ている⁽³⁾。著者の一人は、小オリフィスから流出する希薄溶液のジェット反力を測定することにより伸張応力を算定する方法 (これを以後、ジェット反力法とよぶ) を提案し、100 ppm と 50 ppm の PEO 溶液について伸張応力を求めた⁽⁴⁾。また、小オリフィスから流出する希薄高分子溶液の圧力損失を利用して伸張応力の算定が可能であることを示し (以後、これを圧力損失法とよぶ)、PEO 50 ppm と 100 ppm 溶液について伸張応力を求めた⁽⁵⁾。しかしながら、以上の実験で用いられた溶液は、乱流抵抗減少のために通常用いられる溶液濃度 (数 ppm ~ 数十 ppm) より高いものであり、現在までこの濃度の高分子溶液の伸張応力の測定は皆無と言ってよい。本論文では、1 ppm から 20 ppm の PEO 水溶液と Separan 水溶液について上述のジェット反力法あるいは圧力損失法により、せん断流における第 1 法線応力差と小オリフィスを通る流れにおける伸張応力を測定した結果について述べる。また、これらの実験結果をもとに構成方程式の検討を行う。

2. 流れの場

流体のレオロジー特性を測定するために、まず流れの場を規定しなくてはならない。ここでは、前報⁽¹⁾と同じく、オリフィス上流側の流れを単純化し円すい頂

* 平成元年 10 月 28 日、山梨地方講演会において講演。原稿受付 平成元年 3 月 23 日。

¹ 著者、新潟大学工学部、〒950 21 新潟市五十嵐 2 の町 8050。
² 著者、オリフィス工学工業、〒103 東京都新宿区西新宿 1 22 2。³ 著者、理研、〒102 東京都千代田区九段北 1 13 5。
⁴ 著者、新潟大学大学院。

点に向かう半径流であらわす。すなわち、図1に示すように、円すい頂点を原点とする球座標系 (r, θ, ϕ) を採る。流れは半径流であるので r 方向速度 V_r のみが零でなく、 θ, ϕ 方向速度は零となる。流量を Q とすると、連続の式から

$$V_r = \frac{-Q}{2\pi r^2(1 - \cos \theta)} \quad \dots\dots\dots(1)$$

となる。このとき、ひずみ速度テンソル (e^{ij}) の物理成分 $(e^{ij})_p$ は次のようにあらわせる。

$$(e^{ij})_p = \begin{bmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & -\varepsilon/2 & 0 \\ 0 & 0 & -\varepsilon/2 \end{bmatrix} \quad \dots\dots\dots(2)$$

ただし、

$$\varepsilon = \frac{Q}{\pi r^3(1 - \cos \theta)} \quad \dots\dots\dots(3)$$

である。 θ_0 については中心線上速度の測定から、 $\theta_0 = 70^\circ$ とされる⁽⁴⁾。

3. 測定の方法および装置

測定の方法および装置は前報⁽⁴⁾⁽⁵⁾に述べたものと大要は同じであるので略記するにとどめる。

3.1 ジェット反力法

上述した流れの場合 (図1) について、測定された反力から伸張応力を求める式は次のようになる⁽⁴⁾。

$$(\tau_{rr} - \tau_{\theta\theta})_{r_0} = \frac{1}{\pi(r_0 \sin \theta_0)^2} \times \left[\frac{1}{4} \left(\frac{C_0}{r_0} \right)^2 \left(\frac{\sin \theta_0}{1 - \cos \theta_0} \right)^2 \rho Q V - T_M \right] \quad \dots\dots(4)$$

ここに、 $(\tau_{rr} - \tau_{\theta\theta})_{r_0}$ は r_0 の位置における半径流の伸張応力、 r_0 は半径流が成立する限界値とみなせる半径の大きさ、 C_0 はオリフィス半径、 θ_0 は流入半角、 ρ は密度、 Q は流出流量、 $V (= Q/\pi C_0^2)$ は平均流速である。 θ_0 は前述のように 70° とし、 r_0 は水の反力値から決定される。表1に使用したオリフィス寸法を示す。

3.2 圧力損失法

図1に示した流れの場合について、オリフィス前後の圧力差から伸張応力 $(\tau_{rr} - \tau_{\theta\theta})_{r_0}$ を求める式は次式により与えられる⁽⁵⁾。

$$(\tau_{rr} - \tau_{\theta\theta})_{r_0} = \frac{3\beta}{3\beta - 2} \{(\Delta P_w) - (\Delta p_p)\} \quad \dots\dots\dots(5)$$

ここに、 (Δp_w) と (Δp_p) はそれぞれ水と高分子溶液に関するオリフィス前後の圧力差、 β は $\tau_{rr} - \tau_{\theta\theta} = \alpha \varepsilon^\beta$ と仮定したときのべき指数で、 $\{(\Delta p_w) - (\Delta p_p)\}$ を縦軸に、 ε を横軸にとり両対数グラフにプロットしその傾きから求める。 r_0 の値はこの場合、水の圧力差の実験値から求める⁽⁵⁾。表1に使用したオリフィスの寸法を示す。

4. 実験結果

4.1 せん断流におけるレオロジー特性

細管内流れを利用して溶液のせん断応力と法線応力を求めた。せん断応力は流れの方向の圧力こう配を静圧孔とマノメータにより測定しその値から算定した。せん断応力からべき指数流体のべき指数が求まるが、本実験で用いた希薄溶液では、べき指数がすべて1.0を示し、ニュートン粘性であることがわかった。一方、法線応力は細管から同一溶液中に噴出するジェットの流れの反力を測定して求めた。測定の詳細は文献(1)を参照されたい。図2(a)~(e)にその測定結果をひずみ速度を横軸にとって両対数グラフで示す。PEO 5 ppm では実験値の傾きがほぼ2.0でありマクスウェルモデルやセカンドオーダー流体モデルの予測するところと一致している。しかしながら、他の濃度については傾きは2.0より小さい。図2中の直線は実験値に合うように引いたマクスウェルモデル、あるいは修正マクスウェルモデル(後述)の直線を示し、そこから決定される各モデル中の物質定数の値が図2中に示されている。

4.2 伸張応力

(1) ジェット反力法 図3(a)に水の反力測定値を無次元化して示す。この図3(a)からわかるように無次元反力はオリフィス径により異なり、またレイノルズ数によっても変化しその変化の割合はレイノルズ数の低い範囲で大きい。図3(b)に希薄高分子溶液の反力測定値の例を示す。水の値と比較すると低い値

表1 オリフィス寸法

D mm	L/D	D mm	L/D
4.424	0.0122	4.434	0.1137
2.012	0.0268	1.827	0.1138
1.204	0.0449	0.925	0.1135
0.503	0.1054	0.505	0.1129
0.309	0.1748	0.308	0.1136
		2.026	0.0291
		1.201	0.0483
		0.574	0.0993
		0.306	0.1863

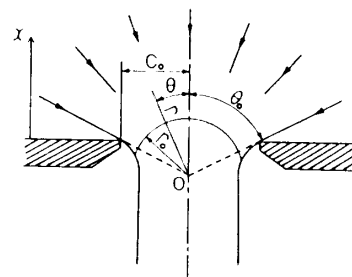
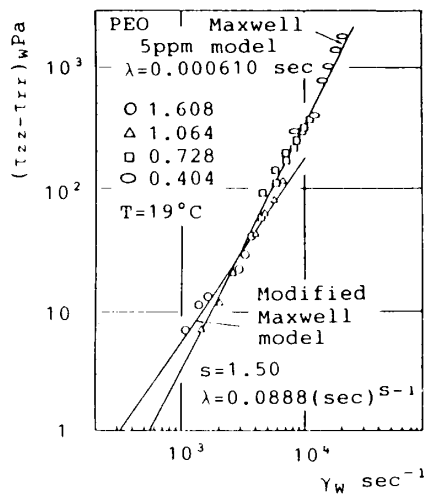


図1 流動場

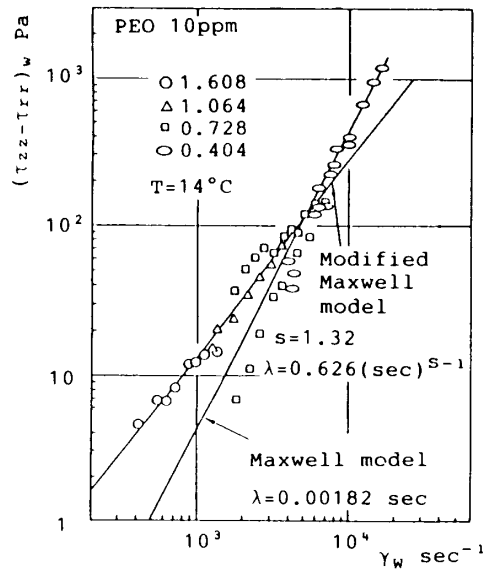
になっていることがわかる。前報⁽⁴⁾では τ_0 の値を水の Re の高い領域における値で代表させ、一定値として伸張応力を算定した。この場合には、使用した 50 ppm, 100 ppm 溶液の反力が水の値よりかなり小さく τ_0 を一定として計算しても伸張応力の値に大きな変化はなかった。例えば図 4 は前報で求めた 50 ppm と 100 ppm の伸張応力のデータと同一のデータを τ_0 がレイノルズ数の関数であるとして求め伸張応力を計算した結果を示す。前報の結果と比べると伸張速度の 10^3 s^{-1} に近い範囲で多少の差があるが全体的にほとんど同じである。しかしながら、本報で取扱う 1~20 ppm 水溶液では、水との反力差が小さいので τ_0 を Re の関数として表すことにする。図 5 に無次元化し

た τ_0 の値を横軸に Re をとって示す。 Re に対応した τ_0 が図 5 から求まり、測定反力 T_M から式(4)によって伸張応力が決定される。このようにして求めた各溶液の伸張応力の値を図 6 (a) から図 6 (g) に白抜き記号で示す。

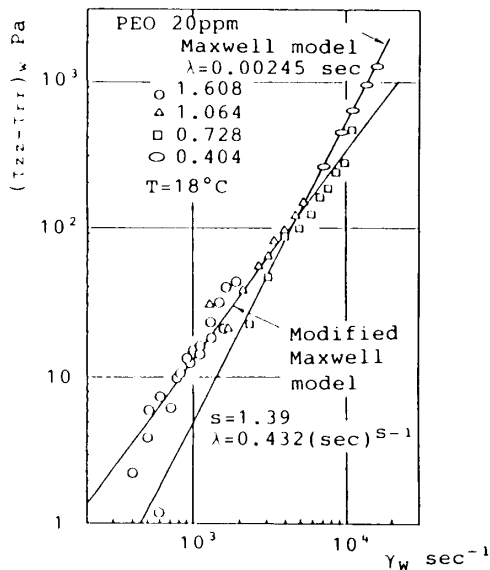
(2) 圧力損失法 図 7 (a) に水のオリフィス前後の圧力差を動圧で無次元化して示す。これによれば、無次元圧力損失は Re によらずほぼ一定値をとり、また、オリフィス径の違いにもそれほど影響されないことがわかる。この値から前述の τ_0 を決定した。表 2 にその値を示す。 τ_0 の値がジェット反力法のそれと異なるのは、実際の流れが図 1 で仮定したような単純なも



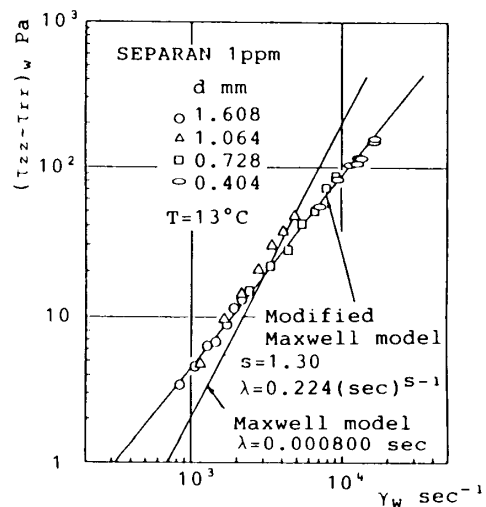
(a) 第1法線応力差対ずり速度, PEO 5 ppm 水溶液



(b) 第1法線応力差対ずり速度, PEO 10 ppm 水溶液



(c) 第1法線応力差対ずり速度, PEO 20 ppm 水溶液

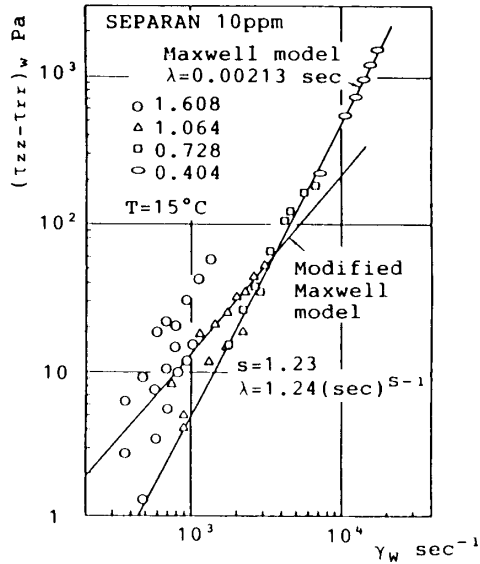


(d) 第1法線応力差対ずり速度 Separan 1 ppm 水溶液

図 2 (その1)

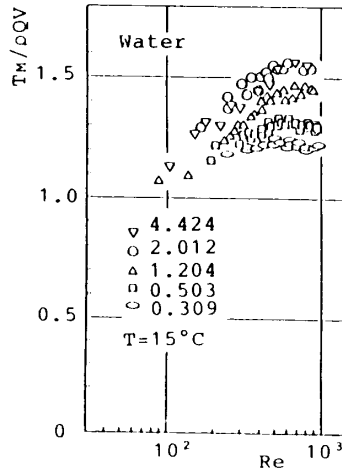
のではないことによるものと思われる。図7(b)に希薄高分子溶液の圧力差の例を示す。水の値より低くなっていることがわかる。図6に本方法により求めた伸張応力を黒ぬりの記号により示す。これらは、概略、ジェット反力法により求めた値と一致し、両方法の妥当性を示しているように思われる。ただ詳細に見ると異

なっている点がある。例えば、PEO 20 ppm の $D=0.3$ mm に対する実験値がジェット反力法では大きく圧力損失法では小さい。この原因は明らかではないけれども、同一濃度の、別に作製された溶液を用いて伸張応力を測定するとジェット反力法でもより低い値を示すことがあり、今の場合の違いは両方法の本質の違いというよりは、溶液の作製条件、溶媒(水道水)の不純物などの違いにより生じた溶液の性質の違いのためと推察される。

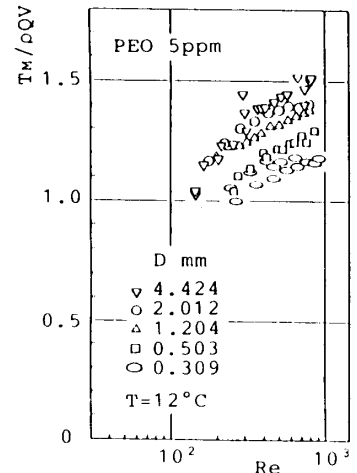


(e) 第1法線応力差対すり速度
Separan 10 ppm 水溶液

図2 (その2)

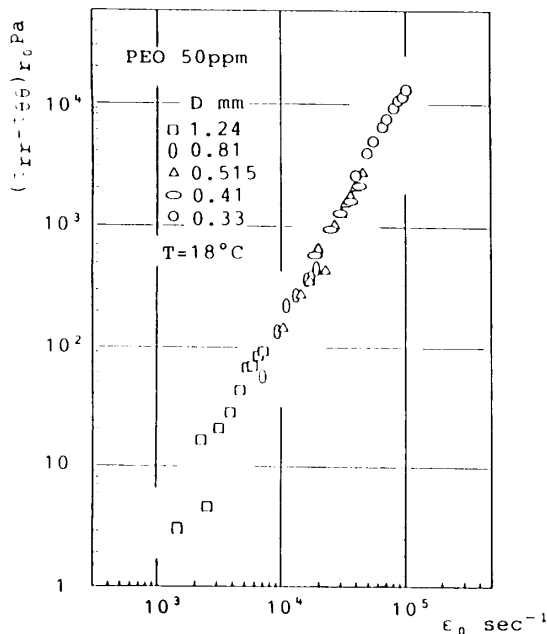


(a) 水の無次元反力

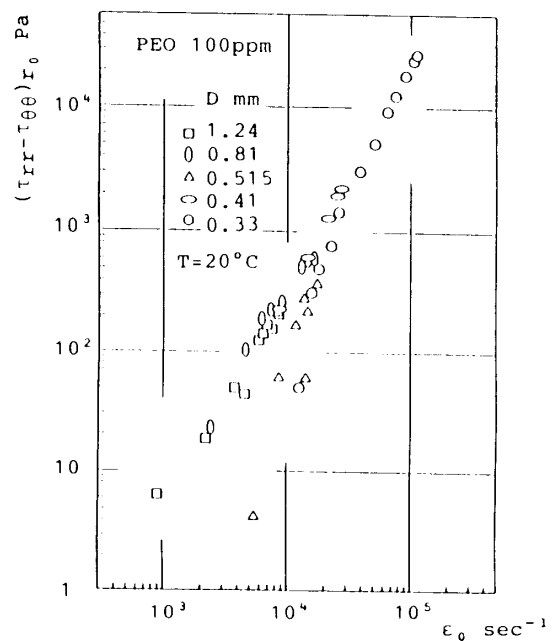


(b) PEO 5 ppm の無次元反力

図3



(a) 伸張応力 $(\tau_{rr} - \tau_{\theta\theta})_{r_0}$ 対伸張速度 ϵ_0 PEO 50 ppm 水溶液



(b) 伸張応力 $(\tau_{rr} - \tau_{\theta\theta})_{r_0}$ 対伸張速度 ϵ_0 PEO 100 ppm 水溶液

図4

5. 構成方程式の検討および実験結果の考察

4章までに得られた実験結果を用いて今日まで提案されている構成方程式（またはモデル）のうちいくつかを検討してみる。今日まで、広く用いられているモデルの一つに、次の上対流マクスウェル（upper convected Maxwell Model, 以下MMと略記する）がある。

$$\tau^{ij} + \lambda \frac{\delta \tau^{ij}}{\delta t} = 2\eta e^{ij} \dots \dots \dots (6)$$

ここに、 τ^{ij} は応力テンソルの反変成分、 λ は緩和時間、

$\delta/\delta t$ は対流微分（オールドロイド微分）、 η は粘度、 e^{ij} はひずみ速度テンソルの反変成分を示す。上式は溶液が希薄な場合分子論的な裏付けもあり、また、応力緩和現象も示すなど秀れた点を有する。しかしながら、この式は粘性係数 η と第1法線応力差関数 $\Psi=(\tau_{11}-\tau_{22})/\gamma^2$ が一定値をとるという結果を与え実験値を必ずしも説明しない。そのため実験値に合うように λ と η を補正する方法がとられる。White-Metznerは λ と η をひずみ速度の第2不変量の関数と考え⁽⁶⁾、Dennは実際にその関数形を与え次のようなモデルを提案した⁽⁷⁾。これを修正マクスウェル（以下MMMと略記する）という。

$$\tau^{ij} + \lambda\{4|IIe|\}^{(s-n)/2} \frac{\delta \tau^{ij}}{\delta t} = 2\eta\{4|IIe|\}^{(n-1)/2} e^{ij} \dots \dots \dots (7)$$

ただし、本論で取扱う流体は $n=1.0$ であるので、上式は

$$\tau^{ij} + \lambda\{4|IIe|\}^{(s-2)/2} \frac{\delta \tau^{ij}}{\delta t} = 2\eta e^{ij} \dots \dots \dots (8)$$

となる。ここで、 $|IIe|$ は、ひずみ速度テンソルの第2不変量の絶対値、 λ 、 η 、 s は物質定数である。 s の次元は零であるけれども、 λ 、 η 、については

$$[\lambda] = [T]^s, [\eta] = [ML^{-1}T^{-1}]$$

となり、 η は通常の粘度と一致するが λ は $s=2$ の場合以外は時間の次元を有さない。式(8)は単純せん断

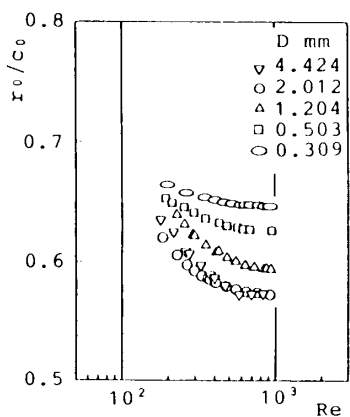
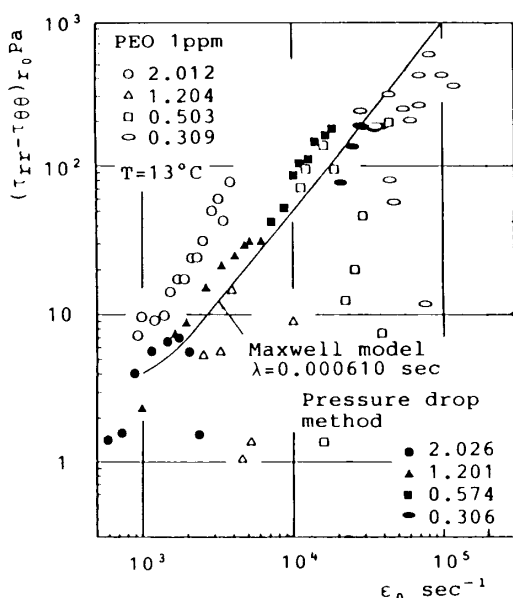
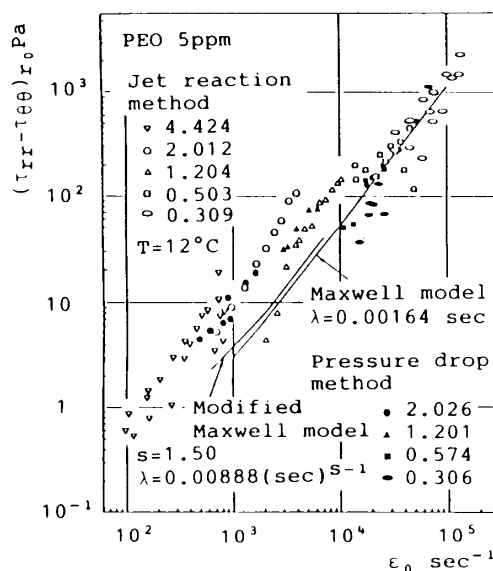


図5 無次元化したジェット反力法の m 対レイノルズ数(Re)



(a) 伸張応力 $(\tau_{rr}-\tau_{\theta\theta})_{r_0}$ 対伸張速度 ϵ_0 PEO 1 ppm 水溶液 (白ぬき記号: ジェット反力法, 黒ぬき記号: 圧力損失法)



(b) 伸張応力 $(\tau_{rr}-\tau_{\theta\theta})_{r_0}$ 対伸張速度 ϵ_0 PEO 5 ppm 水溶液 (白ぬき記号: ジェット反力法, 黒ぬき記号: 圧力損失法)

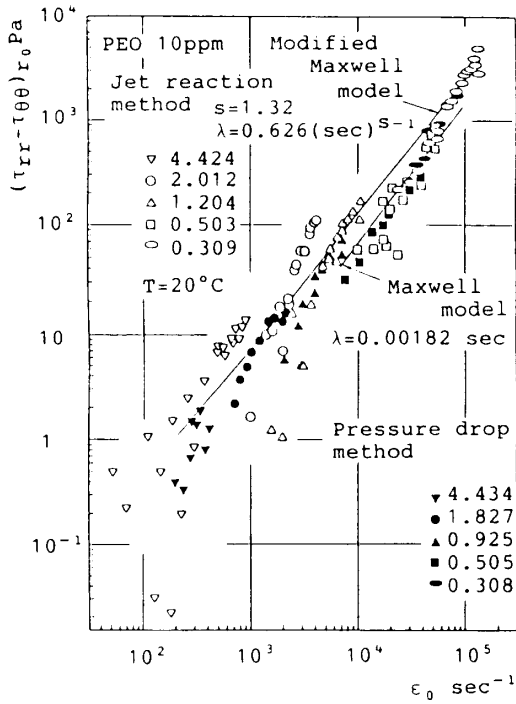
図6 (その1)

流では

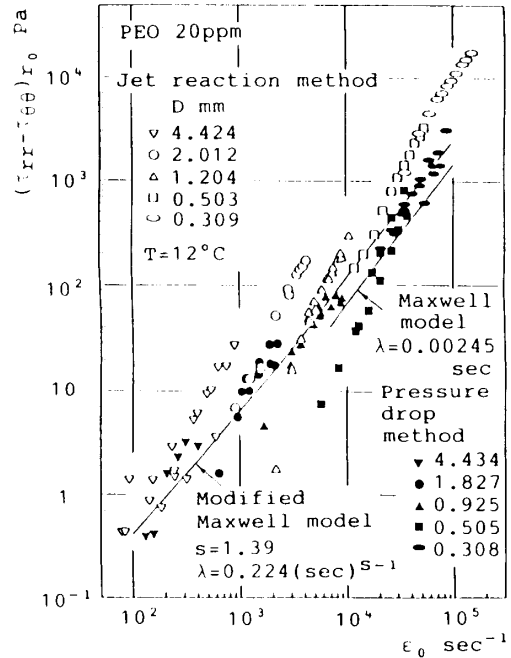
$$\tau_{11} - \tau_{22} = 2\lambda\dot{\gamma}^s \quad \tau_{22} - \tau_{33} = 0 \quad \tau_{12} = \eta\dot{\gamma} \dots \dots (9)$$

となる。ただし、添字1は流れ方向、2は1に直角でせん断速度の変化する方向、3は1-2面に直角方向である。 $\dot{\gamma}$ はひずみ速度である。図2に示した実験値を直線

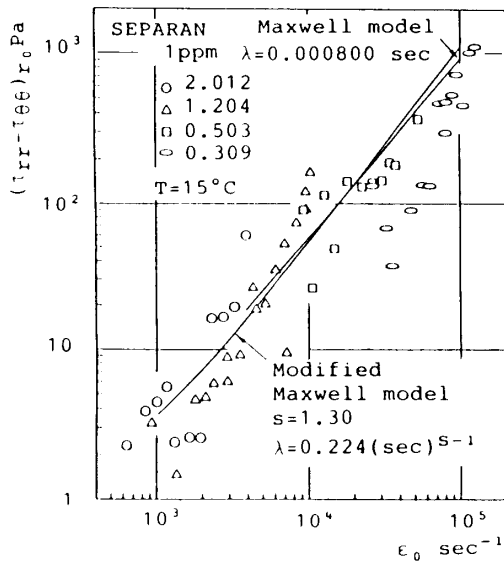
で近似することにより s, λ の値が決定され、その値は図中に記してある。PEO 20 ppm では $s=2.0$ がほぼ成立し、MMの示すとおりとなっている。ほかの溶液については $s < 2.0$ である。しかし、溶液によってはひ



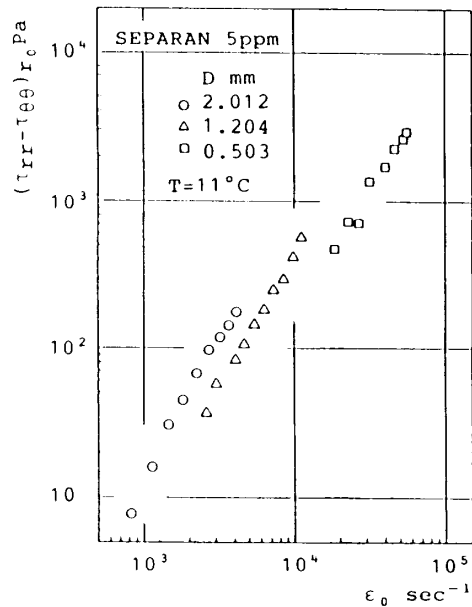
(c) 伸張応力 $(\tau_{11} - \tau_{22})_{00}$ と伸張速度 ϵ_0 PEO 10 ppm 水溶液 (白ぬき記号：ジェット反力法、黒ぬり記号：圧力損失法)



(d) 伸張応力 $(\tau_{11} - \tau_{22})_{00}$ と伸張速度 ϵ_0 PEO 20 ppm 水溶液 (白ぬき記号：ジェット反力法、黒ぬり記号：圧力損失法)



(e) 伸張応力 $(\tau_{11} - \tau_{22})_{00}$ と伸張速度 ϵ_0 Separan 1 ppm 水溶液 (白ぬき記号：ジェット反力法)



(f) 伸張応力 $(\tau_{11} - \tau_{22})_{00}$ と伸張速度 ϵ_0 Separan 5 ppm 水溶液 (白ぬき記号：ジェット反力法)

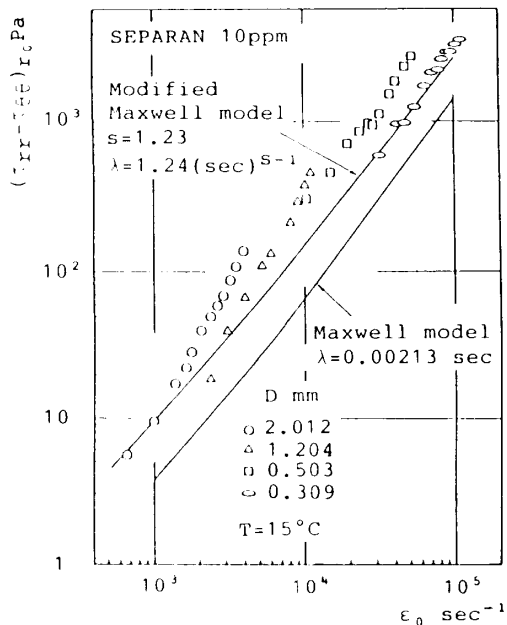
図 6 (その2)

ずみ速度の高い範囲 ($\dot{\gamma} > 10^4 \text{ s}^{-1}$) で $s=2.0$ とみなせる範囲が存在する [図 2 (b), (c), (e)]. 一方, 円すい頂点に向かう半径流について, MMM を用いて理論的に伸張応力 $(\tau_{rr} - \tau_{\theta\theta})_{r_0}$ が求められた⁽⁴⁾. この伸張応力を上述の η, s, λ の値を用いて計算した曲線が実験値とともに, 図 6 (a)~(g) に描いてある. これらの図 6 中には, せん断流における第 1 法線応力差 [図 2 (a)~(e)] を MM と MMM で近似した各場合に対応して, 2 とおりの曲線 (MM と MMM) が記されている. 実験値はかなりばらついているため正確なことは言えないが, MM または MMM は伸張応力を概略表していると言えよう. 特に PEO 5 ppm については, 前述したように $s=2.0$ で MM と一致し, かつ伸張応力についても MM による理論値が実験値と $\dot{\gamma} > 10^4 \text{ s}^{-1}$ の領域でほぼ一致している. また, PEO 1 ppm についてはせん断流における第 1 法線応力差を測定していないけれども前報(1)で求めた結果から λ の値を推定し MM により伸張応力の理論計算を行っている. このように, MM または MMM は伸張応力を概略表すと考えられるが, 詳細に見ると実験値とモデルによる

値は異なっている. その一つは, PEO 10~20 ppm 溶液において $\dot{\epsilon}_0 = 10^4 \text{ s}^{-1}$ 付近で伸張応力の値がいったん急に減少しその後 $\dot{\epsilon}_0$ の増加とともに傾きがほぼ 2.0 で増加する点である. この $(\tau_{rr} - \tau_{\theta\theta})_{r_0} \propto \dot{\epsilon}_0^2$ の傾向は PEO 50 ppm, 100 ppm 水溶液の測定結果 [図 4 (a), (b)] とよく似ている. もう一つは, $\log(\tau_{rr} - \tau_{\theta\theta})_{r_0}$ の $\log \dot{\epsilon}_0$ に対する傾きがかなり大きく, 3.0 に近い場合があることである. 例えば, PEO 10 ppm, 20 ppm でオリフィス径 1.204, 2.012 mm (ジェット反力法), 0.925, 1.827 mm (圧力損失法) の実験値を取り出して図 8 に示す. 図 8 中には傾き 3.0 の直線も示すが, 実験値はこの直線にほぼ沿っていることがわかる. Ryskin の yo-yo モデルによれば, 高分子鎖が伸張流の中でほどけていく過程で $\tau_{11} - \tau_{22} \propto \dot{\epsilon}^3$ となることが示され⁽³⁾, 図 8 はこのことを裏付けているようにも思える. しかしこの傾向は 5 ppm 水溶液ではあまり明確に表れないことから, ある程度濃度が高い場合で高分子が複数個からまり合った状態⁽²⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾ になっているものがほどけていく過程で, 単体の高分子鎖について考えられた yo-yo モデルのように振舞うことも考

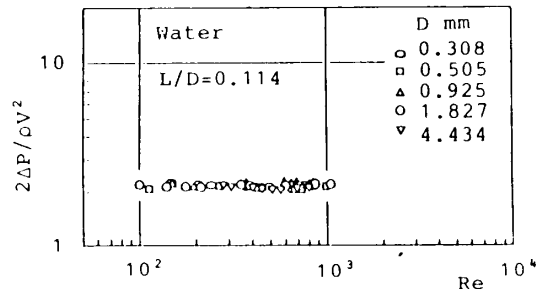
表 2 r_0 の値 (圧力損失法)

D (=2c ₀) mm	r ₀ /c ₀	D (=2c ₀) mm	r ₀ /c ₀
4.434	0.724	2.026	0.699
1.827	0.718	1.201	0.714
0.925	0.710	0.574	0.716
0.505	0.723	0.306	0.736
0.308	0.720		

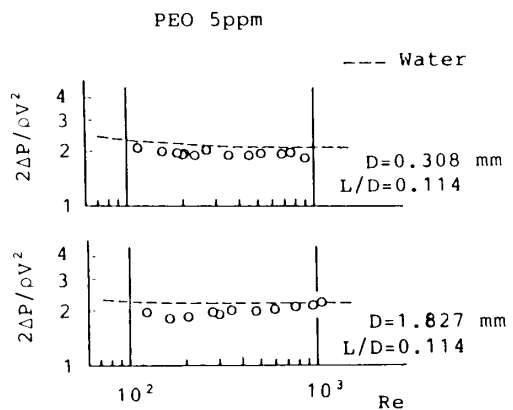


(a) 伸張応力 $(\tau_{rr} - \tau_{\theta\theta})_{r_0}$ と伸張速度 $\dot{\epsilon}_0$ Separan 10 ppm 水溶液 (自置き記号: ジェット反力法)

図 6 (その 3)

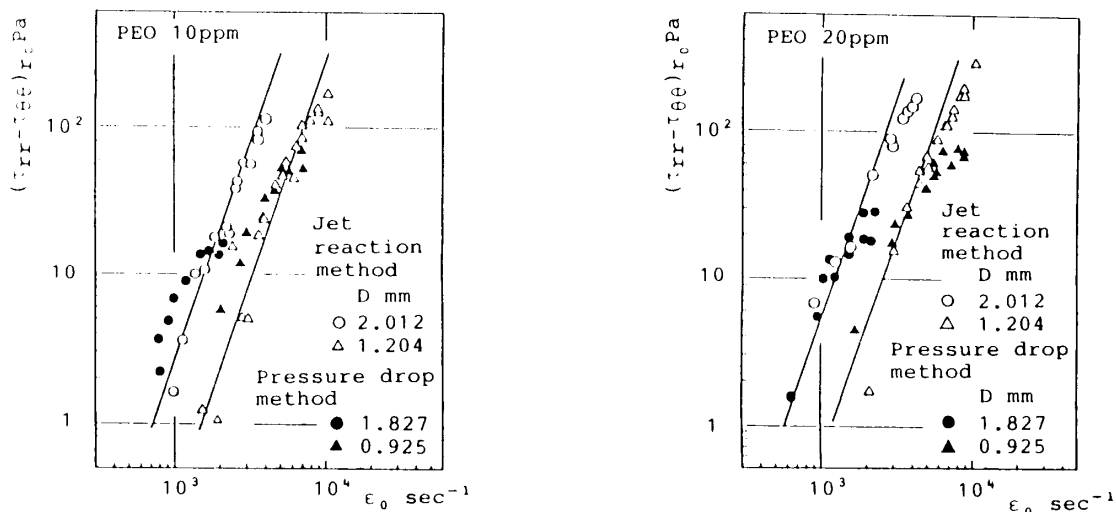


(a) 水のオリフィス前後の無次元圧力差 $2\Delta P/\rho V^2$ 対レイノルズ数 Re の例



(b) PEO 5 ppm 水溶液のオリフィス前後の無次元圧力差 $2\Delta P/\rho V^2$ 対レイノルズ数 Re の例

図 7



(a) 伸張応力値とyo-yoモデルの比較(実線はyo-yoモデルによる傾き3.0の直線を示す, PEO 10 ppm 水溶液)

(b) PEO 20 ppm 水溶液

図 8

えられる。今後の検討課題と思われる。

6. 結 論

PEO, Separan 1~20 ppm 水溶液の弾性力をせん断流と伸張流においてそれぞれ測定した。すなわち、せん断流については、細管から流出するジェット反力を利用して第1法線応力差を求め、伸張流については、小オリフィスに流入流出する流れの反力と圧力差を利用して伸張応力を求めた。その結果以下のことが明らかになった。

(1) せん断流における第1法線応力差 $\tau_{11} - \tau_{22}$ は細管の違いによらずひずみ速度 $\dot{\gamma}$ でほぼ整理され、本実験範囲では $\tau_{11} - \tau_{22} \propto \dot{\gamma}^s$ と表せる。PEO 5 ppm 溶液では $s=2.0$ であり、これはマクスウェルモデルの予測と一致し、緩和時間は 0.0016 s となる。他の溶液については $1.2 < s < 2.0$ であり、この場合は修正マクスウェルモデルによって表すことができる。

(2) ジェット反力法と圧力損失法のことおりの方法で求めた小オリフィスに流入流出する流れの伸張応力は、概略一致した。

(3) PEO 溶液の上記伸張応力は、伸張速度 10^4 s^{-1} 付近で不連続を示す。

(4) 上記伸張応力は、マクスウェルモデル(溶液によっては修正マクスウェルモデル)により概略説明される。

(5) PEO 溶液の伸張応力については、Ryskin の yo-yo モデルの予測値と少なくとも定性的に一致する場合がある。

本研究の一部は新潟大学工学部機械工学科の卒業研究として行ったものである。当時学生であった川島雄二氏、武本昌之氏、水口一二三氏に深く感謝の意を表します。

文 献

- (1) 長谷川, 機論, **44** 381 (1978), 1606.
- (2) James, D. F. and Saringer, J. H., *J. Fluid Mech.*, **97** (1980), 655.
- (3) Ryskin, G., *J. Fluid Mech.*, **178** (1987), 423.
- (4) 長谷川・福富・明海, 機論, **53** 492, B (1987), 2295.
- (5) 福富・長谷川, 機論, **54** 503, B (1988), 1611.
- (6) White, J. L. and Metzner, A. B., *J. Appl. Poly. Sci.*, **7** (1963), 1863.
- (7) Denn, M. M., *Chem. Eng. Sci.*, **22** (1967), 395.
- (8) Ouibrahim, A., *Phys. Fluids*, **21** 1 (1978), 4.
- (9) Stenberg, L., Lagenstedt, T. and Lindgen, E. R., *Phys. Fluids*, **20** (1977), S27.

討 論

〔質問〕 島 章〔東北大学流体科学研究所〕

(1) 図2に第1法線応力差の測定結果を示しているが、ずり速度 $\dot{\gamma}_w$ の値が概略 $10^3 \sim 10^4$ に限られており、せまくはないのか、 $\dot{\gamma}_w$ の値がもっと小さい領域も測定すべきであると思うがどうか。

(2) 結論の(3)で、「PEO溶液の伸張応力は、伸張速度 10^4 s^{-1} 付近で不連続を示す」と述べておられるが、この不連続が生ずる理由についてお考えがあればお聞かせ願いたい。

〔回答〕 (1) ご指摘のごとく第1法線応力差の測定範囲はずり速度 $10^3 \sim 10^4 \text{ s}^{-1}$ の範囲で狭い。しかしずり速度がこれより低い範囲における希薄高分子溶液の第1法線応力差の値は非常に小さく、本装置、レ

オゴニオメータ、流動複屈折法のいずれを用いても測定することはできないと思う。したがって現段階では技術的にこの程度の測定範囲で満足せざるを得ないと思われる。

(2) 本現象の原因は今後解明すべきであると考えられるが、一応現時点で次のように考えている。 $\epsilon_0 = 10^4 \text{ l/s}$ 以下でなんらかの理由で複数個からみ合っていた高分子が 10^4 l/s を超えるとばらばらになり個々の高分子として振舞うようになりその結果 $\epsilon_0 = 10^4 \text{ l/s}$ 付近で伸張応力に不連続性が生ずる。いずれにしても、 $\epsilon_0 = 10^4 \text{ l/s}$ 付近で高分子鎖の構造に変化が生じている可能性が高いと思われる。