

凍結昇華法によるせん断流を加えた 高分子溶液の微視的構造の観察

Key words : Polymer solution, Shear flow, Freeze-Dry method, Microscopic structure, Entropy analysis method

1. 緒言

高分子溶液⁽¹⁾とは、分子量が 1 万以上の高分子を溶媒で溶かしたものをいう。高分子溶液はトムズ効果などの特異流れを起こすことで知られている。例えば管内の液体を循環または輸送させるシステムにおいて高分子溶液を使用することによって管内の摩擦抵抗を低減させポンプ動力などを大幅に削減することができる。しかし、それを実用化するにあたり問題となるのが高分子溶液の劣化⁽²⁾である。高分子溶液が劣化するとトムズ効果が小さくなり本来持っていた特性を生かせなくなる。

そのため本研究では、機械的劣化に関して、せん断流を加えた高分子溶液の微視的構造を観察することによって系統的な変化のデータを得ることを目的としている。また、微視的構造の変化をエントロピー法およびフラクタル次元により検討し、定量的に評価することを目的とする。尚、微視的構造の観察は凍結昇華後の試料をデジタルマイクロスコープによって観察する。その観察された写真を画像処理し、評価した。

2. 実験

2.1 使用する高分子溶液

使用する高分子剤はポリアクリルアミド(分子量 1500 万, 以下 PAA1500), ポリエチレンオキサイド(分子量 450 万, 220 万, 以下 PEO18, 8) を用いる。高分子溶液の作成は、水 500[ml]に対し 0.5[g]の高分子剤(重量パーセント濃度 0.1%)を投入し 20 時間攪拌機によって攪拌させる。

2.2 実験方法

実験装置は Fig.1 のものを用い次の順序に従い実験を行う。

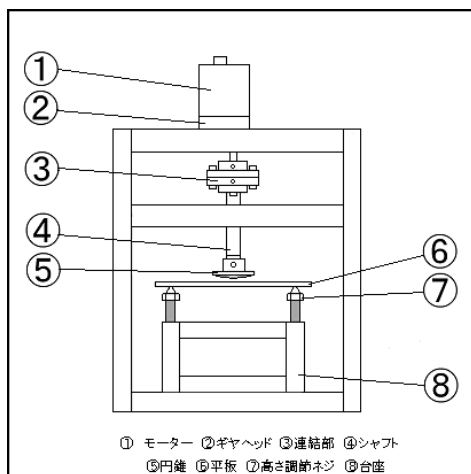


Fig.1 実験装置

まず、平板の水平をとりながら円錐(平板とのなす角 $\theta = 3^\circ$) の頂点に平板を接触させる。このとき、平板と

円錐との隙間に高分子溶液約 2ml を平板上に注ぎ込み円錐を回転させる。回転数を 100rpm と一定にした場合は、せん断時間を 25, 30 時間と変化させた。

また、せん断時間を 3 時間と一定にした場合は、回転数を 50, 100, 150, 200, 300, 400, 500rpm と変化させた。

3. 凍結昇華法

凍結昇華法とは水を三重点以下(水の場合は 608Pa, 273.15K)まで冷却をし次に減圧をし、三重点以下まで圧力を下げたら、冷却を終了し、その圧力下における沸点以上に温めて水分のみを飛ばすことを言う(Fig.2 参照)。凍結昇華法を採用したのは、内部組織の変形が少ないということと、常温保存に適しているためである。

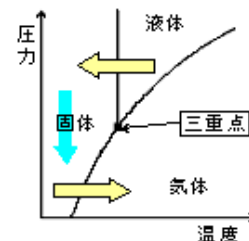


Fig.2 凍結昇華法

4. エントロピー法⁽³⁾

本研究では、拡散の度合いを表すものとしてエントロピー値を用いる。拡散が進むにつれてエントロピー値は増加し、均一に拡散された状態のときエントロピー値は最大になる。そこで、統計力学的なエントロピーの概念を画像の不均一性解析に用いることにした。エントロピー法に用いる式は以下のものである。

$$S^* = \frac{S}{S_1} = \frac{I_t \cdot \ln(I_t) - \sum_i^M \{I_i \cdot \ln(I_i)\}}{I_t \cdot \ln(M)} \quad (1)$$

このとき、 $I(t)$ は画像全体の輝度の積分値、 M は空間分割数(メッシュ数)、 $I(i)$ は M 個に分割した各メッシュ内の粒子数に対応した輝度値である。式(1)の分母は完全均一に分散されたときのエントロピー値である。

5. フラクタル次元⁽⁴⁾

フラクタルとは、自己相似性を持つ図形、現象、構造の総称を指し、本研究ではフラクタルの定量的な表現であるフラクタル次元をボックスカウント法により求めた。Fig.3 のように対象物を一辺 δ の正方形のメッシュで覆い、対象物が少しでも含まれているメッシュの数を $N(\delta)$ として数えていく。 δ の値を変えて同様の作業を繰り返し $\log(\delta)$ を横軸に、 $\log N(\delta)$ を縦軸にした Fig.4 に示す両対数グラフを作る。このときのグラフの傾きがフラクタル次元となる。式で表すと式(2)になる。

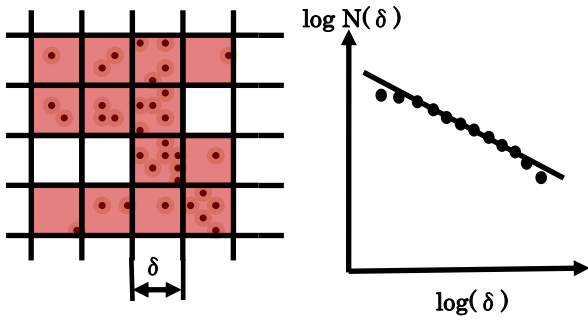


Fig.3 ボックス
カウント法

Fig.4 両対数グラフ

$$D = -\lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\log N(\delta)}{\log(\delta)} \quad (2)$$

6. 解析結果

撮影した高分子溶液の画像の例を Fig.5 に示す。Fig.5 を見ると高分子繊維がせん断流により切断され劣化した様子が確認出来る。また、(a)では高分子繊維が複雑に絡みあっていたものが、回転数が多くなるにつれて高分子繊維が千切れて単純な画像になっていることが分かる。これは高分子溶液が劣化して高分子繊維が切断されたためと考えられる。

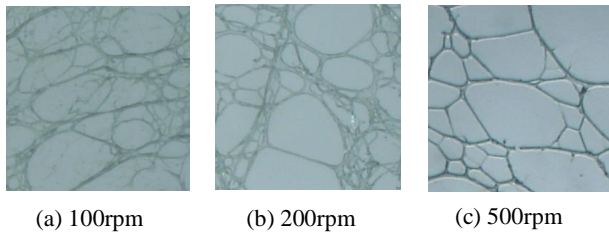
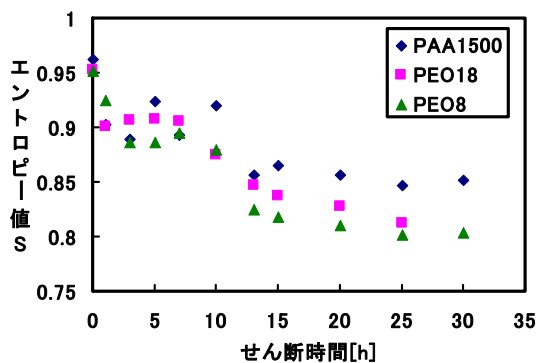
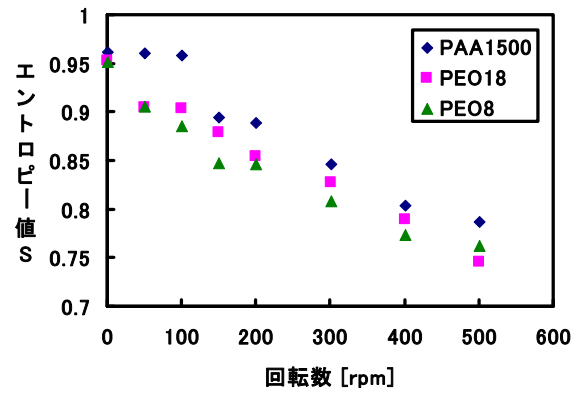


Fig.5 実験結果

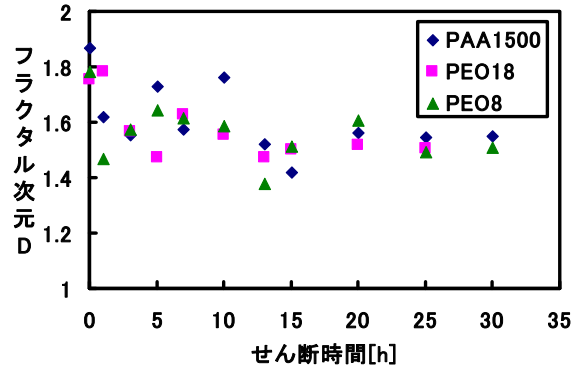
Fig.6 に解析結果を示す。Fig.6 を見るとせん断 0 時間や回転数 0rpm の時にエントロピー値やフラクタル次元が最も大きく、せん断時間や回転数が増えるに従ってエントロピー値やフラクタル次元が減少していることが分かる。これは、高分子溶液の劣化が進行することにより絡み合っていた高分子繊維が切断されて単純な画像に近づいたためである。また、エントロピー法ではせん断時間や回転数が増えるに従ってエントロピー値に分子量の違いが表れた。例えばせん断 25 時間の場合、エントロピー値は PAA1500 が 0.85 付近と最も大きく、次いで PEO18 が 0.81 付近、PEO8 が 0.8 付近と分子量が大きいほどエントロピー値が大きくなることが確認できた。一方、フラクタル次元は分子量に関係なく、一定の値に近づいているように見える。



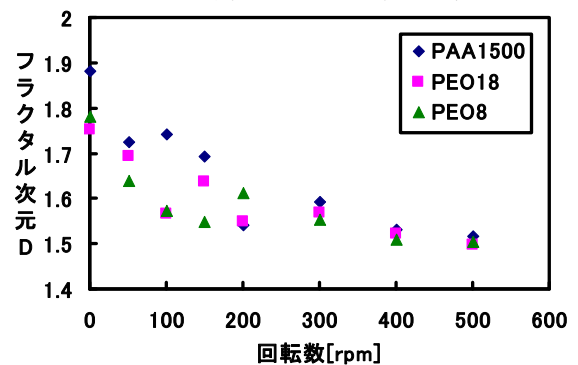
(a) せん断時間とエントロピーの関係



(b) 回転数とエントロピー値の関係



(c) せん断時間とフラクタル次元の関係



(d) 回転数とフラクタル次元の関係

Fig.6 解析結果

7. 結言

- ・せん断時間や回転数を増やしていくと高分子繊維が切断されて単純な画像に近づく。
- ・せん断時間や回転数を増やすとエントロピー値やフラクタル次元は減少する。

参考文献

- (1) 宮本, 「せん断流におかれた高分子溶液中のポリマ鎖の可視化に関する実験」, 日本機械学会論文集(B編), 55-519, (1989), pp. 3391-3396
- (2) 宮本・安藤, 「高分子溶液の劣化現象について」, 日本機械学会論文集 (B編), 55-519, (1989), pp. 3391-3396
- (3) 近久・湯山・菱沼, 「拡散混合過程における不均一性の定量解析法」, 日本機械学会論文集(B編), 67-658, (2001), pp.1563
- (4) 山口, 「フラクタルイメージ」, 三美印刷株式会社, (1990), pp. 19-26