The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	光学的流体計測に関する基礎的研究
Author(s)	中谷, 登
Citation	大阪大学, 1970, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/24591
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

光学的流体計測に関する
基礎的研究

昭和44年12月

中谷　登

目　　次

緒　　論 …… 1

第1編　流動複屈折法による流体計測 …… 5

第1章　緒　　言 …… 5

第2章　試　　料 …… 9

2－1　水溶性試料 …… 9

2－2　試料の調製 …… 14

第3章　水溶性試料の粘度の測定 …… 16

3－1　粘度測定原理および方法 …… 16

3－2　粘度計の設計 …… 20

3－3　粘度測定装置 …… 22

3－3－1　粘　度　計 …… 22

3－3－2　加圧装置およびマノメータ …… 23

3－3－3　恒　温　槽 …… 24

3－4　粘度測定結果および考察 …… 24

3－4－1　粘度と速度勾配の関係 …… 24

3－4－2　粘度と溶液濃度との関係 …… 27

3－4－3　粘度と温度の関係 …… 28

3－4－4　粘度に対する添加物の影響 …… 29

3－4－5　粘度と重合度およびケン化度の関係 …… 30

3－4－6　粘度測定の運動エネルギー
補正項のための密度測定 …… 31

3－4－7　流体計測のモデル材料としてみた粘度 …… 31

第４章　流動複屈折の測定 …… 33
４－１　流動複屈折の理論 …… 34
４－２　流動複屈折の測定法 …… 38
４－３　流動複屈折実験装置 …… 40
４－３－１　速度勾配の与え方 …… 40
４－３－２　流動複屈折光学系 …… 43
４－３－３　恒　温　装　置 …… 44
４－４　各種高分子水溶液の流動複屈折の測定 …… 44
４－４－１　各種高分子水溶液の速度勾配に
対する流動複屈折および消光角の測定 …… 45
４－４－２　各種高分子水溶液の応力光係数 …… 49
４－４－３　ＰＶＡの重合度，ケン化度に対する
流動複屈折および消光角と速度勾配の関係 …… 53
４－５　分光的方法によるモデル材料の開発 …… 61
４－５－１　コンゴーレッド（ＣＲ）添加効果 …… 63
４－５－２　ミリングイエロー（ＭＹ）添加効果 …… 65
４－５－３　ＰＶＡ濃度変化に対するＰＶＡ－ＣＲ水溶液の
流動複屈折および消光角の変化 …… 66
４－５－４　ＰＶＡ重合度変化に対するＰＶＡ－ＣＲ水溶液の
流動複屈折および消光角の変化 …… 68
４－５－５　コンゴーレッド添加量変化に対するＰＶＡ－
ＣＲ水溶液の流動複屈折および消光角の変化 …… 69
４－５－６　ＰＶＡ－ＣＲ水溶液の流動複屈折の波長分散 …… 70
４－５－７　ＰＶＡ－ＣＲ水溶液の温度変化に対する
流動複屈折，消光角の変化 …… 72

4－5－8　PVA－CR水溶液の時間経過に対する
流動複屈折および消光角の変化 …… 73
4－6　Poiseulle flowにおける負の消光角 …… 75
4－7　ポーラーダイヤグラム …… 78
4－7－1　ポーラーダイヤグラムの物理的意味 …… 78
4－7－2　ポーラーダイヤグラム表示結果 …… 80
第5章　流動複屈折緩和時間の測定 …… 83
5－1　流動複屈折緩和時間測定装置 …… 83
5－2　流動複屈折緩和時間の測定結果および考察 …… 87
第6章　流体計測への応用 …… 91
6－1　2次元流速分布測定法 …… 92
6－2　流動複屈折および消光角の光電測光法 …… 93
6－3　2次元流速分布測定例 …… 95
6－4　流れの可視化例 …… 100
第7章　総　　括 …… 102

第2編　流動2色性法による流体計測 …… 107
第1章　緒　　言 …… 107
第2章　流動2色性の理論 …… 109
2－1　2色性の理論 …… 109
2－1－1　流動2色性の原理 …… 111
2－1－2　流動2色性による流体計測 …… 113
2－2　流動2色性の測定方法 …… 114
2－2－1　従来の流動2色性測定装置 …… 115

2－2－2　本研究における流動２色性測定方法 …… 115
第３章　実験装置および実験方法 …… 118
3－1　流動２色性測定装置 …… 118
3－1－1　流動２色性測定装置の光学系 …… 121
3－1－2　流動セルおよび加圧装置 …… 123
3－1－3　流動セル送り装置 …… 126
第４章　試　　料 …… 131
4－1　ポリビニルアルコール（PVA） …… 131
4－2　コンゴーレッド（CR） …… 132
4－3　溶液の調製 …… 133
4－4　溶液の粘性 …… 133
4－5　溶液の光に対する透過率および２色性スペクトル …… 135
第５章　実験結果および考察 …… 136
5－1　流動２色性測定方法についての吟味 …… 136
5－2　流動２色性に対するCR濃度，PVA濃度，
PVA重合度による影響と考察 …… 139
5－2－1　流動２色性に対するCR濃度の影響 …… 139
5－2－2　流動２色性に対するPVA濃度の影響 …… 142
5－2－3　流動２色性に対する重合度の影響 …… 145
5－3　流動２色性測定感度 …… 146
5－4　２次元流速分布の測定 …… 148
第６章　総　　括 …… 153

第３編　再回折シュリーレン法による流体計測 …… 156

第1章　緒　　言 …… 156
第2章　再回折シュリーレン法の理論 …… 159
2－1　再回折シュリーレン法の測定原理 …… 160
2－2　各種の空間周波数フィルタによる測定原理 …… 167
2－2－1　sharp cut off amplitude filter …… 167
2－2－2　sharp cut off amplitude filter scanning …… 171
2－2－3　grid sharp cut off amplitude filter …… 174
2－2－5　sine amplitude filter …… 181
2－3　各種空間周波数フィルタの特性結果 …… 184
2－4　測定限界および考察 …… 186
第3章　空気式純流体素子の流体計測への応用 …… 193
3－1　純流体素子について …… 193
3－1－1　付着噴流解析 …… 194
3－1－2　側壁付着形素子の設計 …… 198
3－2　実　験　装　置 …… 199
3－2－1　再回折シュリーレン実験装置 …… 199
3－2－2　空気供給装置 …… 201
3－2－3　純流体素子の製作 …… 201
3－3　再回折シュリーレン法による付着噴流の静圧分布の定量 …… 203
3－3－1　sharp cut off amplitude filter scanning 法 …… 203

3－3－2　linear amplitude filter …… 210
3－4　流れの可視化 …… 212
3－4－1　付着噴流解析 …… 212
3－4－2　側壁付着形素子の設計例 …… 213
第4章　高分子溶液の流体計測 …… 216
4－1　流動高分子水溶液の主屈折率
および消光角の測定法 …… 216
4－2　実験結果および考察 …… 218
第5章　鋭敏色シュリーレン法 …… 222
5－1　鋭敏色シュリーレン法 …… 222
5－2　純流体素子の流れ模様の観察 …… 225
第6章　総　　括 …… 227
結　　言 …… 229
謝　　辞 …… 230
参　考　文　献 …… 231
論　文　目　録 …… 238

緒　　論

光学的流体計測の基礎的研究として流動複屈折法,流動２色性法,および再回折シュリーレン法に関する研究である。

流体の圧力分布および流速分布等の定量的値が測定ができると同時に，流体の流れをなんらかの方法で可視化することができると，流体の運動現象を理解するために大いに役立つであろう。このような測定法は現在その発展途上にある純流体素子の研究において，素子内の流れの状態の可視化または定量的測定において，またレオロジーの分野で分子構造と流動変形状態を明らかにすることなど応用用途は大きい。

従来行われている光学的流体計測としては，液体における複屈折現象を利用する流動複屈折法，流体の密度変化を利用するシャドウグラフ法，シュリーレン法，干渉法，レーザー光を用いてドップラー効果を利用する方法[(1),(2)]等があるが，多くの問題点が残されている。

著者はこのような問題点を解決し，流れの可視化および定量的測定ができる方法として，第１編で流動複屈折法，第２編で流動２色性法，第３編で再回折シュリーレン法について研究を行なった。

観測目的によって適切な方法を選ばなければならないが，以上の各々の特色は次のようになる。

複屈折と２色性は光学的異方性について，前者は屈折率の異方性，後者は吸収の異方性に関するものである。複屈折は吸収帯を少しはずれた所から広領域に存在すると考えられ，光学的厚みの変化に対する干渉縞の強度変化は sine の２乗で変化し，モデル実験を行う場合光学的厚みを大きくとり実験を行うことができる。

2色性は吸収帯において測定が容易で，これをはずれると一般には存在しない。測定に際しては1/4波長板，検光子はいらず偏光板1枚だけ必要で，簡便である。試料の光学的厚み変化に対して，2色性変化による透過強度は，Lanbert-Beer Law にしたがって指数関数的に変化し，特に狭い管内の流体計測には有利である。　流動複屈折法，流動2色性法は液体を対象とする方法であるが，再回折シュリーレンについては圧縮性の気体ばかりでなく，流動複屈折を示す液体では非圧縮性流体であるにかゝわらず，光学的位相変化が生じるので適用できる。また干渉法に比し，光学的位相変化の凹凸を簡便に判別できる利点がある。次に各編の概要を示す。

第1編　流動複屈折については，類似の現象として固体を対象とする光弾性法とちがって，液体ではマクロブラウン運動のため適当な流動複屈折感度の高い材料がなく，実験は困難であった。その複屈折が何に対応しているかについて十分な吟味がなされていないため，定性的で定量的段階にいたっていなかった。

このような問題点を解決するため，高分子溶液の分子構造に対する流動変形状態と流動複屈折の関係を明らかにし，分子設計の立場から水溶性でニュートニアンである高感度流動複屈折材料の開発を行なった。

途中ポリビニルアルコールについて高ケン化度で，重合度500程度において高配向性を示し，負の消光角という新しい現象を発見したので，これについて分子レオロジー的考察を加えた。

高配向性物質に異方性の大きい材料を結合させ高感度の材料を得る方法についてのべる。この場合異方性の大きい材料として可視域で顕著な2色性を示す吸収帯があると，屈折率に異常分散を示し，吸収域をはずれた所で大きな複屈折

を示すという予測のもとに高感度流体材料の開発を行なった。また速度勾配に対する粘度変化の測定によってニュートン性について吟味し，速度勾配変化に対する流動複屈折の応答性をみるための緩和時間の測定をおこなった。以上のようにして得られた高感度材料を使って，2次元流速分布を定量的に精度よく測定でき，流れの可視化を簡便に行うことができることを示した。

第2編　流動2色性を用いて新しい流体計測を行なう方法とその装置および流動2色性材料の研究である。吸収率楕円の主軸の大きさと方向を求め流体計測に応用する原理，これに基づいて試作した scanning 形流動2色性装置についてのべる。流動2色性材料については第1編と関連して分光的に顕著な吸収帯のある所で大きな吸収の異方性を示す染料を高配向性物質に結合させ，高感度の材料を得た結果についてのべる。あわせてその材料について分子構造的に流動変形状態を考察する。以上のようにして得た材料を用いて2次元流速分布の測定をおこなった。

第3編　シュリーレン法についてはその歴史が古く実用用途が広いにかかわらず，その空間周波数フィルタの方法の検討が十分なされていないため，定性的段階にとまっていた。またその精度，測定領域については十分な吟味がなされていなかった。

本研究では再回折光学系において Fraunhofer diffraction plane 上に各種の空間周波数フィルターを試み，光学的位相変化を精密に広領域に測定する方法について，その特色をまとめ定量誤差，測定限界，感度について考察を加えた。また考案した色収差を利用した鋭敏色シュリーレン法についてのべ，微少な位相変化を鋭敏に検知できることを示す。応用として空気式純流体素子等の流れの静圧分布を定量的に測定でき，流れの可視化を簡便に行え，また素子の設計，付着噴流の定量的解析ができることを示す。非圧縮性流体であって

も，流動複屈折を示す液体についてはこの方法を適用できることを示す。

第1編　流動複屈折法による流体計測

第1章　緒　　言

本研究では主として複屈折を観測手段として高分子の流動変形状態の基礎的研究をおこない，これを元にして流動複屈折を流体計測へ応用するため，新しい材料開発の一分野である分子設計の立場にたって高感度の流動複屈折モデル材料を開発することを目的とする。

高分子の分子構造と流動における変形との関係を基礎的に明らかにするとは，分子レオロジー的研究に役立つばかりでなく高分子の成形加工における分子の配向性に指針を与え，また高感度のモデル材料が得られることは，純流体素子等で問題になっている狭い管内の流れを簡便に可視化または定量的な精密な測定を可能にする。

光弾性の理論と実験は Frocht[3] 等により行われた。液体においても類似の現象があることは，物理化学の分野で早く知られており，J. C. Maxwell[4] により1873年報告され，streaming birefringence，stream double refraction または flow double refraction と呼ばれた。flow double refraction の研究は主として分子の大きさや形を測定することを目的として現在もなお盛んに行われている。分子の光学的性質と溶液の光学的性質との間の関係の理論は完成されたように思われていたが[5]，最近実験的な面から疑いが持たれはじめ[6]～[8]，この疑問は解決されていない。結局流動複屈折で溶液の複屈折量を調べて，それから溶質分子の光学的性質を推論することは，今のところ定量的になされていないし，分子レオロジーの立場から高分子の構造と流動変形との関係について未だ十分研究がなされていない。

速度勾配と複屈折との強さには一定の関係があり，複屈折性を測定することにより流れの解析を行うことができる。このかうな流れの解析法は1923年，Humphry[9] により示され，2次元流の解析について理論的には1952年 Rosenberg[10]，実験的には1954年F. N. Peeble[11〜13] 等によって試みられた。F. N. Peeble 等の用いた試料 Milling Yellow の過飽和水溶液は不安定で凝集しやすく，非ニュートン性という問題がある。他方2重円筒の間隙に流体を満たし，内筒または外筒のみを回転させる装置を用いて乱流発生点の測定を Jerrard[14] が行ない，また乱流発生後の解析の試みを Wayland[15] が行なっている。

これ等の結果より層流域での流速分布の測定には流動複屈折法は有力な手段であり，また乱流域でも物質の選択によっては平均流速の推定が可能であることが示唆されている。このような有用性にかゝわらず，光弾性応力解析法にくらべて，その技術的普及が遅れているのは，流動複屈折材料として取り扱い易い，ニュートニアンで水溶性の高感度の材料に関する系統的な研究が十分行われていなかったので，実験が困難であるためと考えられる。このような研究によって正確な流体計測が可能となる。

本研究では高感度の流動複屈折材料を開発する場合には，水溶性高分子自身について，複屈折性の大きな材料の開発，また高配向性物質と顕著な異方性を有する物質を結合させることによって流動複屈折感度を増加させることができるという予測のもとに材料の開発を行なった。そのため分子構造的な立場から水溶性高分子の主鎖の種類，長さ，側鎖に対する流体力学的な性質と光学的な異方性との関連性について分子レオロジー的に検討を行なった。その結果流体材料として使用できるものを吟味した。[16] また顕著な異方性物質としては，分光的立場から可視域で顕著な2色性を示す吸収帯がある物質では屈折率に異常分散を示し，吸収域を少しはずれた部分では大きな複屈折を示すという

考えにたって選択し，適当な高感度の波長を選定するため流動複屈折の波長分散の測定[17]を行なった。

流動複屈折材料に要求される条件は，過度的現象に追随するため，速度勾配に光学現象が十分追随することである。緩和時間の測定については，その重要性にかゝわらず，実験技術の困難さから十分な測定は行われていなかった[18],[19]。こゝではパルス形の緩和時間測定装置を試作し，2, 3の高分子溶液について測定した。

次に各章の概要を示す。

第2章では使用した分子構造の異なる，すなわち主鎖，側鎖，重合度の異なる水溶性試料，また分光的方法によるモデル材料作製に用いた添加剤等についてとその水溶液の調製についてのべる。

第3章では流体のモデル実験を行う際にレイノルズ数の吟味に必要で，また流動変形状態を推定するために必要な速度勾配に対する粘度を測定する装置，各試料についての測定結果を示しニュートン性の吟味を行う。粘度の分子構造との関連性，粘度と濃度の関係，粘度と温度の関係，粘度に対する添加物の影響，等について測定し考察する。

第4章では流動複屈折の理論について流動複屈折の意味についてのべ，使用した Couette 形流動複屈折装置とその測定法についてのべる。各種高分子溶液の流動複屈折測定結果を分子レオロジー的に考察する。特に途中発見されたポリビニルアルコール（高ケン化度，低重合度）水溶液の負[43]の消光角と分子配向性について考察する。各種高分子水溶液の流動複屈折感度として一義的意味をもつ応力光係数を定義し，それぞれ比較して流体材料としての適用を考える。

分光的な高感度モデル材料を得る方法についてのべ，得られた材料について測定結果を示す。負の消光角は Couette flow ばかりでなく Poiseulle

flowにおいても起り装置的問題ではないことを示す。ポーラーダイヤグラムを使用して分子レオロジー的考察を行い，得られた高感度流体材料の流動複屈折は速度勾配に対応し流体材料として適していることを示す。

第5章では本研究で試作した流動複屈折緩和時間測定装置とその測定結果についてのべる。

第6章　流動複屈折法による2次元流速分布を測定する方法についてのべ，開発した高感度流体材料を用いて精度よく定量でき，流れの可視化を簡便に行えることを示す。

第2章　試　　料

2－1　水溶性試料

本研究においては次のような条件を満足する試料の開発を主たる目的としている。

(1)取扱いが容易である。(2)流動複屈折感度が高い。(3)ニュートニアンである。等

(1)の条件で最も重要なことは試料が水溶性であることで，これは試料の調製にあたっても，また実験後の装置の洗滌にも非常に便利である。腐蝕対策，パッキングが容易に行なえる。

(2)の条件を満たすためには，試料そのものが単独で分極率の異方性が高く，流動複屈折感度が高いか，単独では分極率の異方性は小さいが，高配向性物質で，これに分極率の異方性の高い物質を結合させることにより，流動複屈折感度の高いものが得られる。

(3)モデル実験としてレイノルズ数を吟味する場合粘性係数が一定であることが必要である。現在のところ分子構造と流動変形状態の関係についての分子レオロジー的な研究がなく，ニュートン性であるかどうかについては実験によって吟味するしか方法がない。

本研究では水溶性試料のうち(1), (2), (3)の条件を満たす試料の選択を系統的に行うため，分子レオロジー的に分子構造と流動変形状態の関係を明らかにする。このため主鎖の異なるビニル系およびセルロース系の水溶性試料について主鎖の長さ，　側鎖の種類を変えたものを用いた。使用した水溶性試料について次に示す。

(a)　ポリビニルアルコール（PVA）

ポリ酢酸ビニルをケン化することにより作製した。ポリ酢酸ビニルを5％

メタノール溶液とし，これと NaOHの 25 % 水溶液とをポリ酢酸ビニル 1 mol に対し，NaOH 0.2 mol の割合で混合し，ガラス棒で混合する。この反応は常温で進行しポリビニルアルコールの白色沈澱が得られる。次に得られたポリビニルアルコールをメタノールで 4 回洗滌し，その後 100 ℃ の炉の中で 4時間乾燥する。なおケン化度の調整は反応温度，時間によって行った。ケン化度，重合度の測定法は JISK6726 に規定された方法にもとづいておこなった。分子構造について主鎖の長さ，側鎖を変えるため，各種の重合度，ケン化度をもった試料をそろえた。その試料を Table 2－1 に示す。

Table 2－1　ポリビニルアルコールの重合度およびケン化度

試料番号	103	105	108	117	124	205	217	224
重合度	300	540	800	1725	2400	550	1700	2400
ケン化度	98.8%	98.8%	98.8%	98.8%	98.8%	88.8%	88.8%	88.8%

ここで示した重合度は粘度平均重合度である。ケン化度は Fig 2－2 に示すポリビニルアルコール，ポリ酢酸ビニル（PVA，PVAc と以後略す）の構造式における OH基の $OCOCH_3$ 基に対する百分率を示す。表中試料番号の100の位はケン化度の指標であり，試料番号 10 の位，1 の位は重合度の指標である。

PVA の性質として，その水溶液を放置しておくとゲル化が進行する。この現象は 20 ℃ 以下になると顕著になる。[16]～[18] ゲル化の進行速度は溶解条件によって異なり一般に溶解時間が長ければ長い程，また溶解温度が高い程その速度が遅くなるといわれている。[22] このゲル化の機構は分子間水素結合によるものと考えられている。

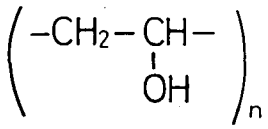


Fig. 2－1　ポリビニアルコール（PVA）の分子構造式

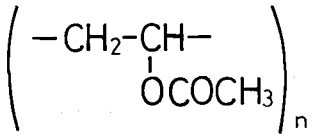


Fig. 2－2　ポリビニルアセテート（PVAC）の分子構造式

(b)　ポリビニルピロリドン（PVP）

分子構造式はFig. 2－3に示すもので，使用した試料は高分子化学㈱製でTable 2–2に示すものを用いた。

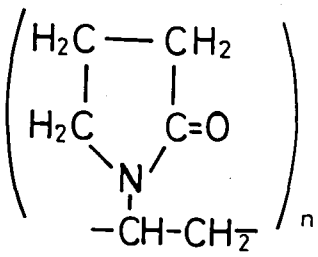


Fig. 2－3　ポリビニルピロリドン（PVP）の分子構造式

Table 2－2　ポリビニルピロリドンの重合度

試料番号	K15	K30	K90
重合度	100	360	3300

重合度は粘度平均重合度を示す。

(c)　ナトリウムカルボキシメチルセルロース（Na－CMC）

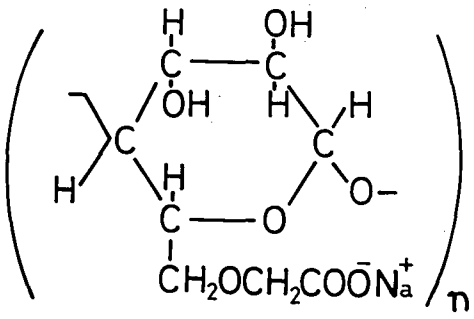


Fig. 2－4　ナトリウムカルボキシメチルセルロース（Na－CMC）の分子構造式

ナトリウムカルボキシメチルセルロースはFig. 2－4に示された構造を持ち，カルボキシメチル基がセルロースとエーテル結合をし，Na塩となっている。Na－CMCは化学構造上水溶液中では－COO⁻基による電気的な作用に加えて水酸基OHによる水素結

合によっても分子間相互作用は大きいとされている。[23],[24] 本研究では，Table 2－3 に示す第1工業製薬㈱製の試料を用いた。重合度は粘度平均重合度を示す。エーテル化度は無水グルコース単位当り存在するカルボキシルメチル基の個数を示す。

Table 2－3 ナトリウムカルボキシ・メチルセルロースの重合度およびエーテル化度

試料番号	APH	APMH	APM	8	1	2
重合度	1100	810	510	320	320	330
エーテル化度	0.608	0.610	0.608	1.37	0.8	0.6

(d) ハイドロキシエチルセルロース（HEC）

これは Na－CMC と同じようにセルロースの誘導体であるが，Na－CMC が電解質であるのに対して，これは非電解質高分子である。分子構造式を Fig. 2－4 に示す富士化学㈱製の試料を用いた。重合度は粘度平均重合度を示す。

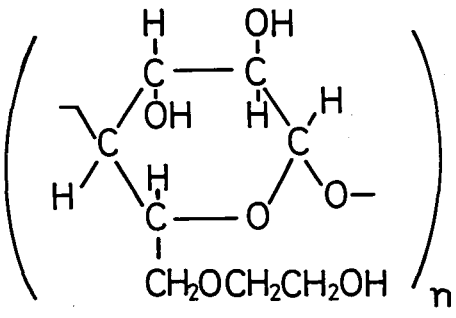


Fig. 2－5 ハイドロキシエチルセルロース（HEC）の分子構造式

Table 2－4 ハイドロキシエチルセルロースの重合度およびエーテル化度

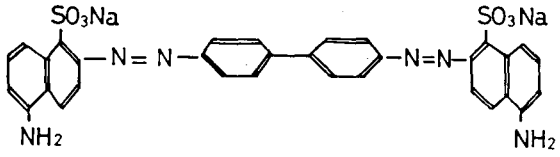
試料番号	AL－15	BG－15	BG－20
重合度	170	450	280
エーテル化度	1.5	1.5	2.0

エーテル化度は無水グルコース単位当りに存在するハイドロキシエチル基の数を示す。

(e) オスモスN

オスモスNは精製ベントナイトのことで粘土の中に50～80％程含まれている鉱物質である。分子式は $(OH)_4\ Si_3\ (Al_{3.34}\ Mg_{66})O_{20}Na_{66}$ で表わされPVA，CMCなどのように屈曲性をもっておらず，剛体粒子と呼ばれる種類に属する。この様な鉱物質では溶解にある程度限界がある。用いた試料は白石工業㈱製である。

(f) コンゴーレッド（CR）



$C_{32}H_{22}N_6O_6S_2Na_2 = 696.68$

Fig. 2－6 コンゴーレッド（CR）の分子構造式および分子式

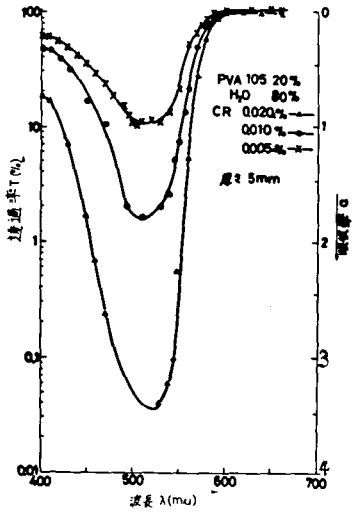


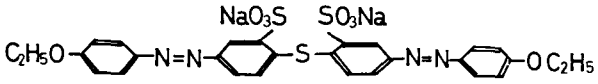
Fig. 2－7 コンゴーレッドの透過率および吸収率，測定温度25℃

コンゴーレッド（CR）の分子構造式および分子式をFig. 2－6 に示す。アゾ基（－N＝N）が発色団でアミノ基（$-NH_2$）が染着性を与える助色団である。用いた試料はキシダ化学㈱製でFig. 2－7 の透過率，吸収率を示す。546 mμ 付近の可視域において顕著な吸収帯を有し，また第2編4－2のFig. 4－3に示すように顕著な2色性を示すので，Cauchyの分散の考えからも複屈折の分散も大き(25)

く吸収域を少しはずれた所で大きな複屈折性を示すと考えられる。

このような大きな複屈折性が予想される物質と，高配向性物質と結合させることによって流動複屈折感度の高いモデル材料が得られるのではないかという予想のもとに添加剤として採用した。

(g) ミリングイエロー（MY）



$C_{28}H_{24}N_4O_8S_3Na_2=674.47$

Fig. 2－8 ミリングイエロー（MY）の分子構造式および分子式

ミリングイエロー（MY）もCRと同じく高配向性物質と結合させることによって流動複屈折感度を増大させる目的で添加剤として採用した。ミリングイエローの分子構造式，および分子式をFig. 2－8に示し，透過率および吸収率をFig. 2－9に示す。

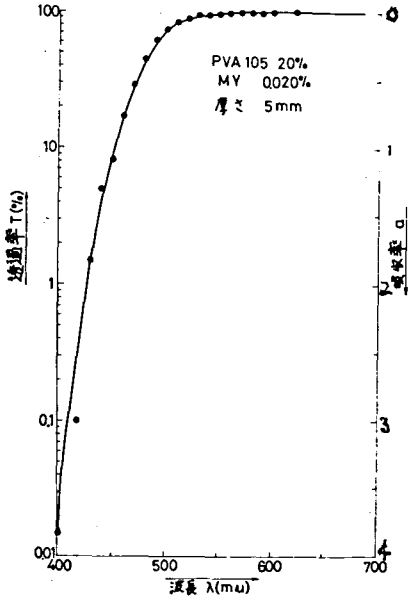


Fig. 2－9 ミリングイエローの透過率および吸収率，測定温度 25 ℃

2－2 試料の調製

本研究では溶解条件の相違による物性の変化をできるだけさけるために，条件を次のように一定にした。

先ずPVA 水溶液の調製についてのべる。試料容器にメスシリンダーで測定

した蒸留水を入れ，その後天秤で測定した一定量のPVAを入れて60分間95℃の熱湯の中で10分間の1回に割合で攪拌しながら溶解させる。その後30℃の恒温槽で1晩保温して翌日測定するようにした。またCR，MYなどの添加物を入れる時はPVAと水をまぜる前にまず添加物を水によく溶かし，添加物がポリビニルアルコールに一様に結合するようにした。

PVP，Na－CMC，HEC，オスモスNについては溶解条件を一定にした。25℃の蒸留水をモーターで攪拌しながら材料を少しずつ入れ，30分間攪拌しつづけた。その後30℃で1晩保温してから実験を行った。

第3章　水溶性試料の粘度の測定

本研究では粘度測定は流動複屈折測定と共に，高分子溶液の流動状態を研究する際の1つの手段として重要である。また流体計測という立場からも，モデル材料の相似性を吟味するためにレイノルズ数に関連して必要である。特にそのニュートン性，非ニュートン性をみるために速度勾配に対する粘度変化の測定は重要である。そして得られた結果に対して，分子構造と粘度の関係について考察する。

3－1　粘度の測定原理および方法

粘度の採用にあたっては以下のようなことを考慮した。

(1)　構造と操作が簡単であること

(2)　測定できる粘度範囲が広いこと

(3)　試料が少量ですむこと

(4)　測定温度をできるだけ広い範囲で変えられること

(5)　剪断力あるいは剪断速度を広い範囲で変えられること

今測定しようとする高分子溶液，コロイド分散液のような場合には非ニュートン流体である場合が多いので，(5)の条件が重要になる。非ニュートン流体の粘度測定法[26),(27)]としては細管粘度計や回転粘度計などがある。一般に細管粘度計は 10^{-2} ～10^{8} poise，回転粘度計では 10^{-2}～10^{12} poise の範囲で測定が可能である。しかし精度は細管粘度計がよく本研究においては細管粘度計を使用した。

使用した粘度の定義についてのべる。

粘度は粘性に関するニュートンの法則から

$$\eta = F / AG \qquad (3-1)$$

で定義される。たゞしFは粘性による力，Aは流速の異なる2つの層の接する面積，Gは速度勾配を表わしている。

次に溶液の粘度をη，溶媒のそれをη_0とするとき

$$\eta_{rel} = \eta / \eta_0 \qquad (3-2)$$

なる式で相対粘度を定義し，使用することがある。また溶液の粘度に溶媒の粘度に対する増加率を考え

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{rel} - 1 \qquad (3-3)$$

比粘度を定義する。最後に濃度による粘度の増加を考慮しないでもよいように

$$\eta_{red} = \eta_{sp} / C \qquad (3-4)$$

なる還元粘度を用いる。

次に細管粘度計の原理についてのべる。Fig.3−1のような系において任意の場所における流速vはHagen−Poiseulleの法則によって次式で与えられる。

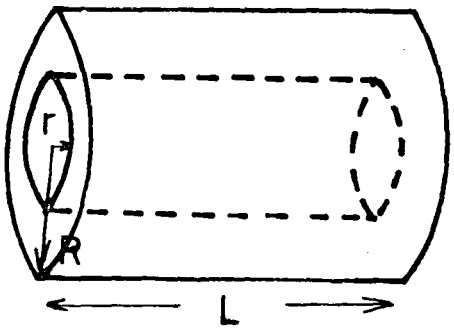


Fig.3−1

$$v = \frac{P_1 - P_2}{4\eta L}(R_2 - r_2) \qquad (3-5)$$

ただしP_1，P_2は管端における圧力，ηは流体の粘度，Lは細管の長さ，Rは管の半径，rは中心からの距離を表わしている。式（3－5）より管内の単位時間当りの流量は次式で与えられる。

$$q = \int_0^R v 2\pi r dr = \frac{\pi(P_1 - P_2)R^4}{8\eta L} \qquad (3-6)$$

Fig.3－2にGeist－Cannonの粘度計の略図を表わした。Fig.3–2においてQは測定球の容積，Lは細管の長さ，hは液中の平均高さのことである。今液の流下時間をtとすると次式が成立する。

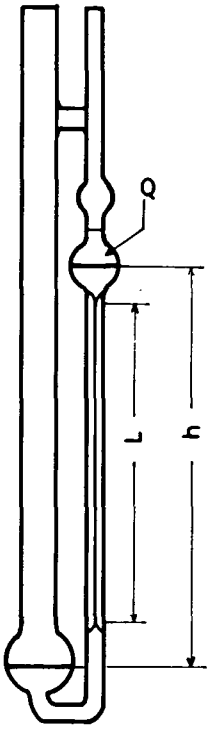


Fig.3－2 Geist－Cannonの粘度計の略図

$$\frac{Q}{t} = \frac{\pi(P_1 - P_2)R^4}{8\eta L} \qquad (3-7)$$

上式からL，Q，$P_1 - P_2$，Rがわかっているときtを測定することによりηが求まる。

次に非ニュートン粘性流体の粘度測定法についてのべる。

$$\varphi_a = 1/\eta_a \qquad (3-8)$$

（φ_a；みかけの流動度，η_a；みかけの粘度）とすると一般に非ニュートン流体の流動函数は次のような形にかける。

$$G/S = \varphi_a(1 + \triangle\tau) \qquad (3-9)$$

$\triangle\tau$は装置および試料によって決まる非ニュートン補正で，この値が実測され

ればよい。細管中の層流において中心から半径rの所のずれの応力τは，長さLの細管の両端に加えられた圧力をPとすれば

$$\tau = rP/2L \qquad (3-10)$$

で与えられる。他方速度勾配Gをτの関数として，一般に次のようにかく。

$$-dv/dr = G(\tau) \qquad (3-11)$$

単位時間の流量$Q = v/t$ は

$$Q = 2\pi\int_0^R vrdr \qquad (3-12)$$

$r = R$のとき，$v = 0$として式(3−10)，(3−11)を用いると

$$Q = \frac{8\pi L^3}{P^3}\int_0^{\tau_R} \tau^2 G(\tau)d\tau \qquad (3-13)$$

ただし　$\tau_R = \dfrac{PR}{2L}$　(3−14)

他方みかけの流動度φ_aは

$$\varphi_a = 8LQ/\pi PR^4 \qquad (3-15)$$

で与えられる。この式に(3−13)を代入すると

$$\varphi_a = \frac{4}{\tau_R}\int_0^{\tau_R} \tau^2 G(\tau)d\tau \qquad (3-16)$$

τ_Rで微分して整理すると

$$\frac{G(\tau)}{\tau_R} = \varphi_a + \frac{1}{4}\frac{d\varphi_a}{d\ln\tau_R} \qquad (3-17)$$

$$= \varphi_a \left(1 + \frac{1}{4} \frac{d \log \varphi_a}{d \log \tau_R} \right) \qquad (3-17)'$$

式(3−9)と比較して$\triangle\tau$はつぎのようになる。

$$\triangle\tau = \frac{1}{4} \frac{d \log \varphi_a}{d \log \tau_R} \qquad (3-18)$$

すなわちφ_a，τ_Rを求め$\log \varphi_a - \log \tau_R$の勾配を求めることにより，補正項$\triangle\tau$が求められる。以上の方法で非ニュートン流体の場合も粘度が正確に求められる。

3－2　粘度計の設計

本研究ではGeist－Cannon形細管粘度計を数種類用意して加圧により速度勾配を変えられるようにした。粘度計の設計にあたり注意すべき点は，流下時間がだいたい都合のよい長さをもち，運動エネルギーの補正ができるだけ小さく，かつ取扱いやすい寸法でなければならない。また測定誤差に影響をおよぼすものとしては，流量粘度計の傾き，温度，流下時間の長さ，表面張力，付着液の影響があり十分注意する必要がある。

さて粘度計の設計にあたっては，次の点にめやすをおいた。

粘　　度　η：10 cP ～ 1000 cP

速度勾配　G：0 ～ 2000 sec^{-1}

圧　　力　：0 ～ 1 Kg／cm^2

いま測定に必要な粘度計の細管半径を求めるのに，次のような概算を試みた。

$\eta = 100$ cP，P = 1 Kg／cm^2，流下時間 t = 60 sec，細管長さ L = 15 cm，測定球の容積Q = 5 ccであるとき，細管半径はHagen－Poiseulleの法則よ

り，式（3－7）から

$$R^4 = \frac{8LQ\eta}{\pi P t} = \frac{8 \times 15 \times 5 \times 1}{3.14 \times 1000 \times 980 \times 60} = 3.18 \times 10^{-8}$$

$$R = 0.042\ cm$$

この時速度勾配Gは，次式で与えられる。

$$G = \frac{RP}{2L\eta} \qquad (3-19)$$

$$= \frac{0.042 \times 1000 \times 980}{2 \times 15 \times 1} = 1400$$

またこの時のレイノルズ数Re は次式で求められる。

$$Re = \frac{2\rho Q}{\pi \eta R t} \qquad (3-20)$$

$$= \frac{2 \times 1 \times 5}{3.14 \times 1 \times 0.042 \times 60} = 1.26 < 100\ (\rho \simeq 1 \text{と仮定した})$$

通常 Re が約 2400 以下であれば流れは層流であるが，実際の粘度計では運動エネルギーの補正を小さくする意味で Re＜100 にする。

運動エネルギー補正項について次にのべる。細管を通して流体を流すとき，流出する流体が相当な速度を持つ。したがって運動エネルギーを有する場合には圧力差Pのなす仕事は，その全部が粘性抵抗のために費やされるのではなくて，その1部は運動エネルギーに変換される。このような場合には，式（3－7）のPと実際に観測される P_a との間には，次式の関係がある。

$$P = P_a - m\rho v_{av}^2 = P_a - \frac{m\rho q^2}{\pi^2 R^4} \qquad (3-21)$$

こゝに v_{av} は 細管中を流れる流体の平均流速，m は運動エネルギー補正係数である。この関係を式（3－7）に代入して整理すると，

$$\eta = \frac{\pi R^4 P_{at}}{8QL} - \frac{m\rho Q}{8\pi L_t} \qquad (3-22)$$

こゝで第2項が運動エネルギーの補正項といわれるものである。今の場合$\rho \simeq 1$, m＝1として補正項を用いた。

3－3　粘度測定装置

3－3－1　粘　　度　　計

採用した粘度計の寸法を Table 3－1に示す。

Table 3－1 粘度計の寸法

NO	1	2	3	4
R (mm)	0.762	0.509	0.378	0.328
L (cm)	14.8	14.9	14.8	15.0
h (cm)	18.0	18.5	18.3	18.0
K・E・C *	0.0135/t	0.0133/t	0.0135/t	0.0132/t

K・E・C ；運動エネルギー補正項

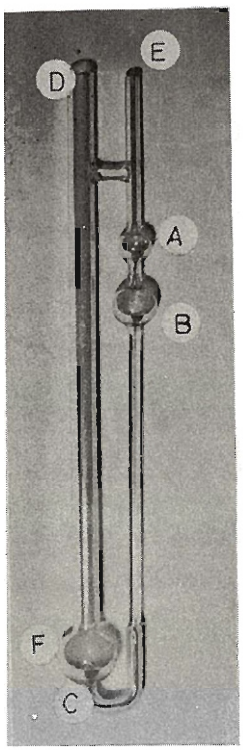


Fig. 3－3　Geist－Cannonの粘度計

Fig. 3－3に示す粘度計に試料液体の適量を容器から直接下球Fに入れる。これをサーモスタットによって温度平衡に達した恒温槽の中でD側から加圧して液面を標線Aより少し上まで上げる。つぎにE側から加圧装置を用いて液を押し下げ液面から標線Aから標線Bに下がるまでの時間tを測定する。この時の圧力P

とtを式(3−14),(3−15)に代入して τ_R, φ_a を求め3−2節で述べた方法により粘度が求まる。

3−3−2　加圧装置およびマノメーター

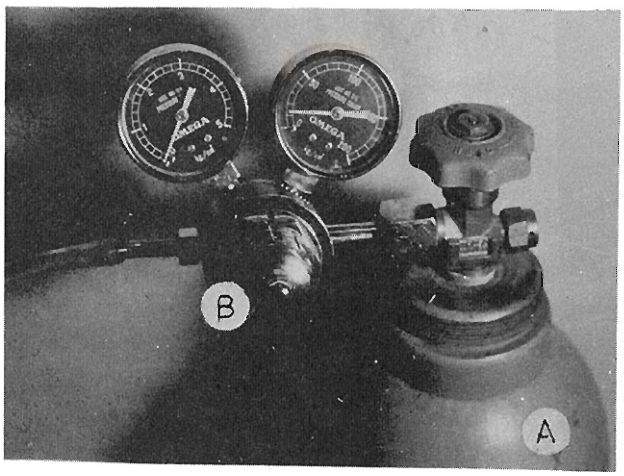


Fig. 3−4　窒素ボンベ

加圧は0から1×10^5 dyne/cm²までは水で行い，圧力の測定には水柱マノメーターを使用した。また1×10^5 dyne/cm²以上の加圧には窒素ボンベAを利用し，圧力測定は水銀マノメーターを使用した。圧力の微少な調整は，レギュレーターBで行なった。

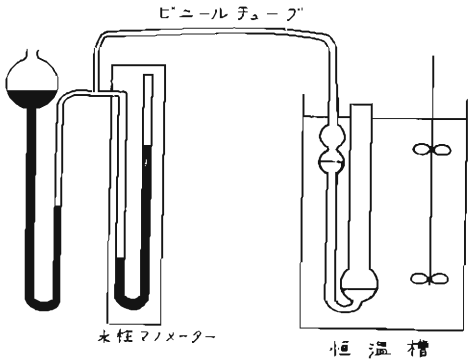


Fig. 3−5　水柱による加圧

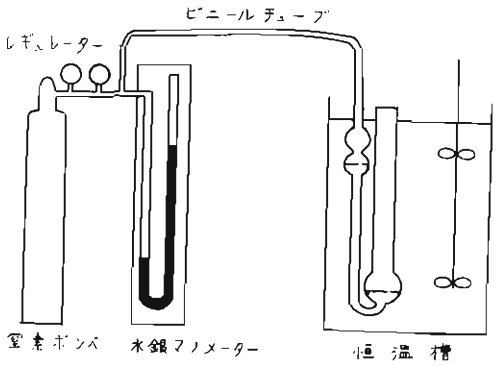


Fig. 3−6　窒素ガスによる加圧

3－3－3　恒　温　槽

Fig. 3－7に使用した恒温槽の全景を示した。　ヤマト科学㈱サーモレギュレーターAによって設定温度との差を知り，オンオフの信号をリレーに送る。この信号を受けてヒーターの電源Bがオン，オフするようになっている。

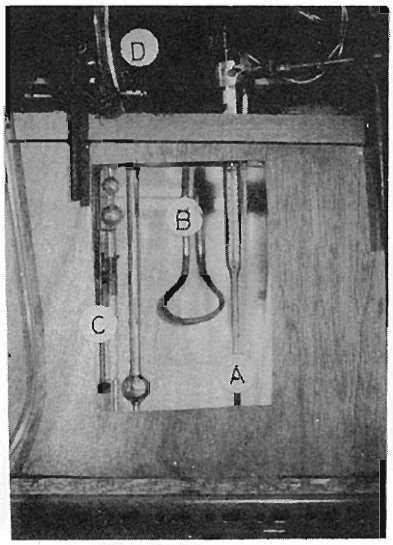


Fig. 3－7　恒　温　槽

なお，粘度計の背後にある撹拌機はモーターDによって動かされ，恒温槽中の温度むらが生じないようになっている。この装置によって±0.1℃内で温度調節をおこなうことができる。

3－4　粘度測定結果および考察

3－4－1　粘度と速度勾配の関係

通常の低分子溶液では，ずれ応力τと速度勾配Gとの間にはNewtonの法則が成立するが，多くのコロイド分散系や高分子溶液では，粘度ηはGの関数になり，Gが増加するにつれηは減少し，非ニュートン流動を示す。この現象が生じる原因は希薄溶液の場合，溶液中の高分子が流れの方向に引き伸ばされたりあるいは配向するために，流れに対する抵抗が減少するためである。濃厚溶液の場合は，たとえば鎖のからみ合いのような2次的構造がつくられていて，

速度勾配が大きくなるとその刺激のためにその構造が壊されてゆき，粘性抵抗が減少するためと考えられている。

各種高分子溶液の粘度を速度勾配に対して測定した結果をFig. 3－8～ Fig. 3－11に示す。

a. ポリビニルアルコール（PVA）

Fig. 3－8にみられるように，重合度が低いほど粘度の減少率は小さく，ほゞニュートニアンである。

b. ポリビニルピロリドン（PVP）

Fig. 3－9のように，PVP は顕著な非ニュートン流動を示す。PVP は PVA と同じビニルポリマーの一種であるがFig. 2－3 に示したように側鎖に rigid なものがついており，これが立体障害を与えているため，flexibility が小さくなり構造粘性が大きく現われるようになったものと思われる。

c. ナトリウムカルボキシメチルセルロース（Na－CMC）

Fig.3－10 のように，Na－CMCは非常に顕著な非ニュートン流動を示し，粘度もPVA, PVP, HEC に比べて非常に高く，高分子電解質の特徴がはっきり現われている。特に同じセルロースの誘導体であるHEC と比べてみるとき，側鎖が $CH_2OCH_2COO^-Na^+$になるか，$CH_2OCH_2CH_2OH$ になるかの違いでこのように性質が非常に異なってくるのは興味深い。またNa－CMC は化学構造上，水溶液では$-COO^-$基による電気的な作用に加えて，水酸基 OH による水素結合によっても，分子相互に作用し合っているといわれている。

d. ハイドロキシエチルセルロース（HEC）

Fig. 3－11に示したように，HECは低重合では1％濃度でニュートン

流動することがわかるが，高重合度のものでは速度勾配の小さなところでは非ニュートン流動を示すようである。

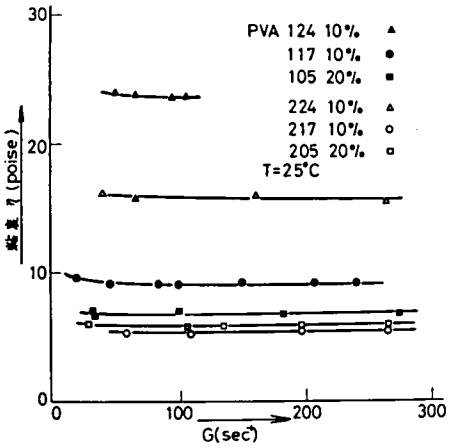


Fig. 3－8　ポリビニアルコール水溶液の速度勾配と粘度の関係

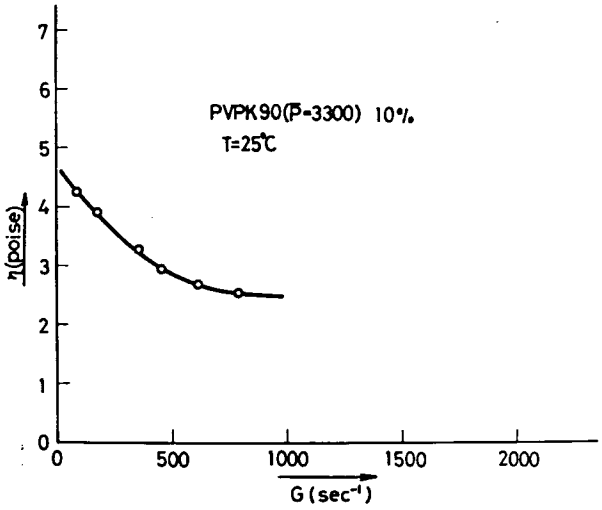


Fig. 3－9　ポリビニルピロリドン水溶液の速度勾配と粘度の関係

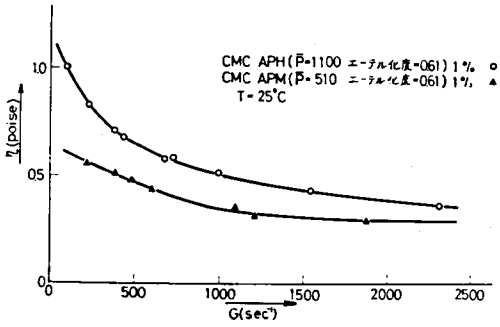


Fig.3－10　ナトリウムカルボキシメチルセルロース水溶液の速度勾配と粘度の関係

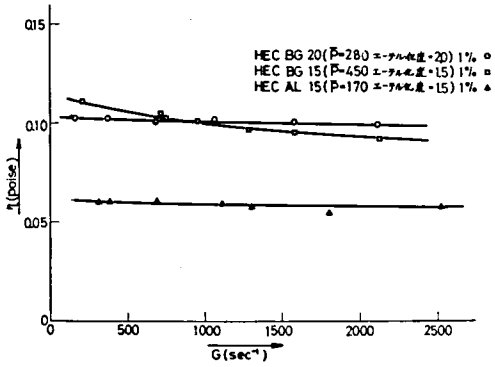


Fig.3－11　ハイドロキシエチルセルロース水溶液の速度勾配と粘度の関係

3－4－2　粘度と溶液濃度の関係

後節3－4－4のFig.3－17に示すように重合度540，ケン化度98.8％のPVA 105水溶液のPVA濃度を変えて，速度勾配と粘度の関係をみると濃度が高くなると少し構造粘性が現われてくるようである。

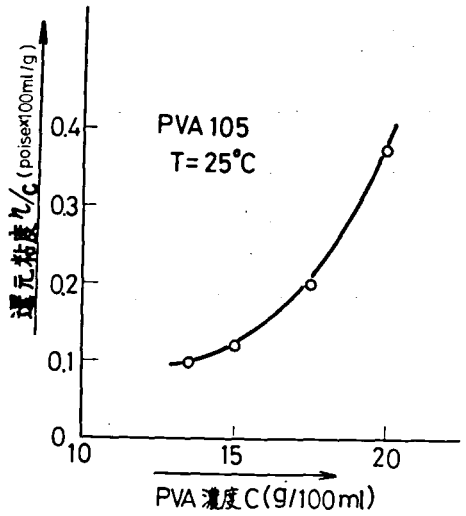


Fig. 3－12　PVA濃度と還元粘度の関係

3－1で定義した還元粘度と濃度Cの関係をFig. 3－12に示す。還元粘度は単位濃度あたりの粘度の増加率をあらわすものであるからηがCの一次関数であれば，Fig. 3－12は横軸に平行な直線になるはずである。したがってFig. 3－12から濃度が増加するにつれて溶質分子の分子間相互作用が著しく増加していることがわかった。

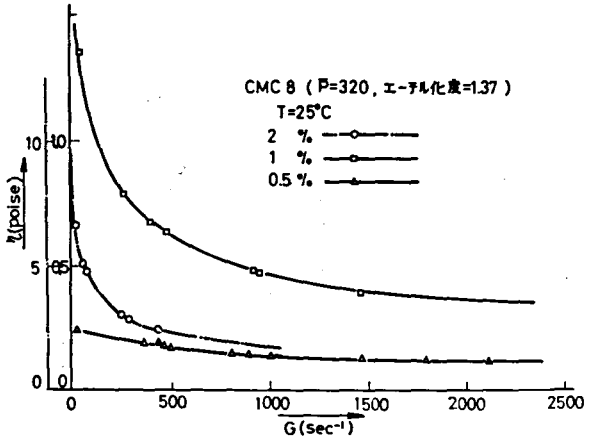


Fig. 3－13　Na－CMC水溶液のNa－CMCの濃度変化に対する速度勾配と粘度の関係

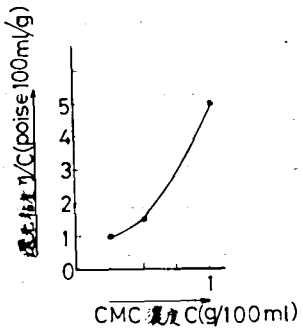


Fig.3－14 Na－CMC濃度と還元粘度の関係

Na－CMCについて，平均重合度320，エーテル化度1.37のCMC 8の濃度変化に対する速度勾配と粘度の関係をFig. 3－13に示す。PVAに比べ濃度が高くなるほど構造粘性がより強く現われている。Fig. 3－14の濃度と還元粘度の関係においてわかるように，分子間相互作用が1～2％水溶液ではやくも現われている。このことはNa－CMCが電解質溶液であり，OH基の分子間力よりも電気的クーロン力が強く働いているからである。このことはFig. 3－10とFig. 3－10とFig. 3－13を比較するとき，$\bar{P}=320$の方がCMC APM（$\bar{P}=510$）よりも重合度が低いので粘度が低いはずであるのにそうなっていないことからもわかる。つまり前者の方がエーテル化度が大きい，すなわち解離度が大きい[23]のでクーロン力が強く働き，分子間相互作用が大きくなるから粘度が高くなるわけである。

HECについてもFig. 3－11においてもNa－CMCと同様に重合度が低くてもエーテル化度が大きいと解離度が大きくなり粘度が高くなる。

3－4－3　粘度と温度の関係

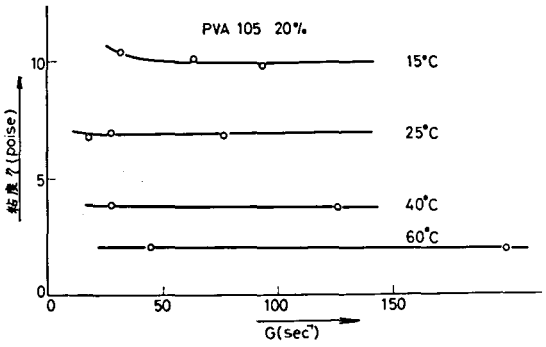


Fig. 3－15 PVA105 20％水溶液の温度変化に対する速度勾配と粘度の関係

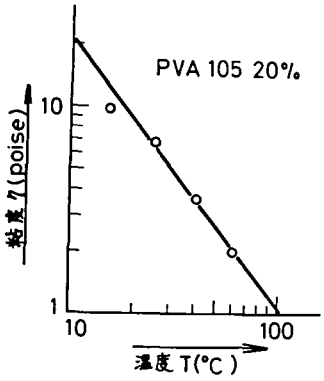


Fig. 3－16 PVA105 20％水溶液の粘度と温度の関係

流体の粘度は温度によって大きく変化する。気体の場合は温度が上るにしたがって粘度は上昇するが，液体の場合には粘度は降下する。液体における粘度の関係は Andrade の式（3－23）で表わされる。

$$\eta = A e^{\frac{B}{KT}} \qquad (3-23)$$

こゝでA，B，K は定数である。

Fig. 3－15 において温度が高くなると構造粘性があらわれないのは，マクロ運動がさかんになり，分子間力が弱まるためと考えられる。Fig.3－16 において粘度と温度の関係は式（3－23）と一致している。温度上昇にともなう粘度の低下は定性的には粒子のマクロブラウン運動がさかんになり，剪断力に対する抵抗力が弱まるためである。

3－4－4　粘度に対する添加物の影響

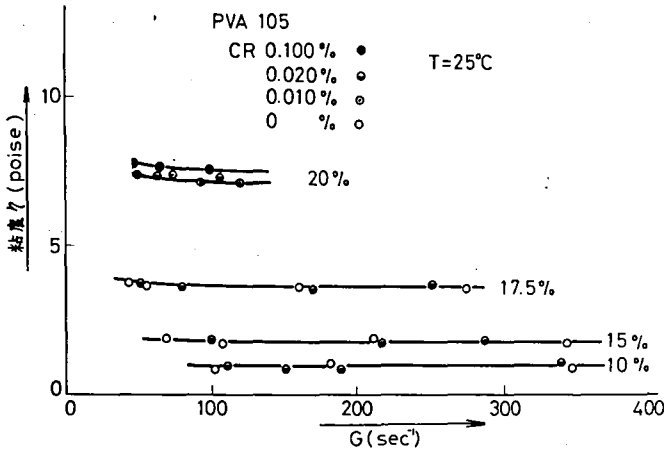


Fig. 3－17　PVA 105　水溶液の粘度とCR添加量の関係

各濃度のPVA 105 水溶液のコンゴーレッド（CR）を加えたときの粘度の変化を測定した結果をFig.3－17 に示す。CRを加えると 0.020 %までは粘度は殆んど変化なく 0.100 %になると少し増加するのはCR の NH_2 基がPVAのOH 基に van der Waals結合のような弱い結合をしており，

CR分子は比較的長いため流れに対する抵抗を増加させるためと考えられる。

3－4－5　粘度と重合度およびケン化度の関係

高分子溶液においては，粘度と重量平均分子量M_Wとの間には，次式で示される関係がある。[28]

$$\log \eta = S \log M_W + K(T) \qquad (3-24)$$

S；低分子量では1～1.8，臨界分子量以上では3.4

K(T)；温度による定数

高分子溶液においては分子鎖のからみ合いのため著しく粘度が上昇し，分子量が低いときは，ηはM_Wの1～1.8に比例して増大するにすぎないが，分子量がある臨界値（臨界分子量）をこえるとηはM_Wの3.4乗に比例して増大する。この臨界分子量M_Cがからみあいによる連続的な構造がつくられる分子量とみなされている。

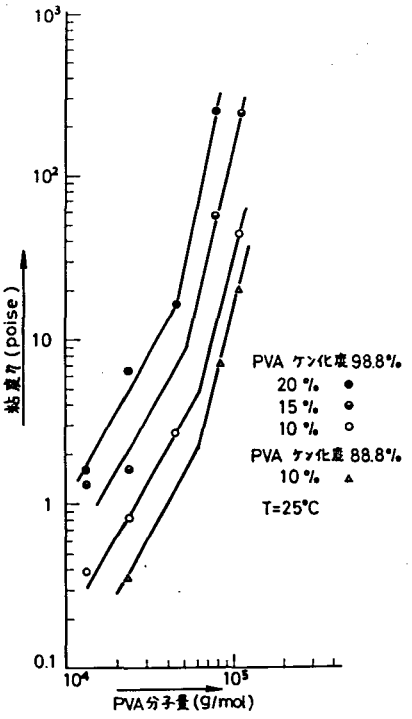


Fig. 3－18　PVAの粘度と分子量及びケン化度の関係

PVAについて分子量と粘度の関係をFig. 3－18に示す。

分子量1300以下においては1.8乗則，それ以上では3.4乗則が成立している。

Fig. 3－18においてケン化度が低いと粘度が小さい。これは次のように考えられる。よく知られているように，PVAには分子間および分子内結合があるが，

酢酸基のような異種結合を導入すると，これらの水素結合を切断する働きがあ
(29)
ると考えられている。そのため鎖の剛直部分が少なくなり，flexibilityが増加して流れに対する抵抗が少なくなるためである。

3－4－6　粘度測定の運動エネルギー補正項のための密度測定

粘度を求めるには式（3－14），（3－15）にL，P，Q，なる値を代入し，φ_a，τ_R の関係を使うのであるが，こゝで使うPは式（3－21）のように加えた圧力だけではなく，運動エネルギー補正項を含まなければならない。そこでPVA濃度に対する密度の関係を比重びんを使って求めた結果をFig. 3－19に示す。ここで使ったPVAは103, 105, 108, 117, 124, 205, 217, 224であるが，その密度は重合度，ケン化度による有意差は小数点2桁以上では認められなかった。

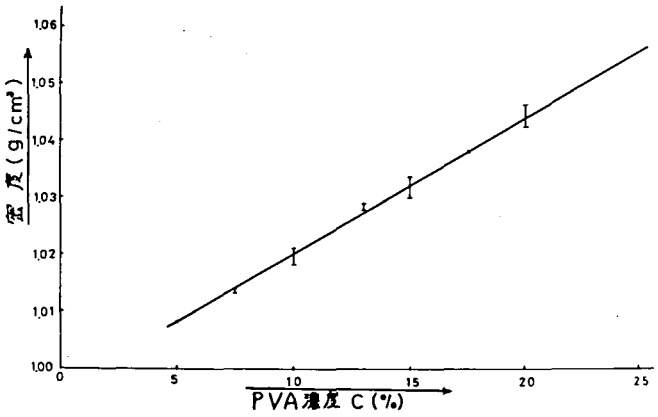


Fig. 3－19　PVA濃度と密度の関係（測定温度25℃）

3－4－7　流体計測のモデル材料としてみた粘度

流体の相似則において問題となるレイノルズ数は，

$$R_e = \frac{\rho u d}{\eta} \qquad (3-25)$$

ρ；流体の密度　u；流体の速度　d；管の幅　η；粘度

であらわされる。流体の相似性においてそのηが速度勾配に対して変化する非ニュートン流体では取り扱いが難しくなるので，モデル材料としてニュートン性の材料が要請される。また流量すなわち ud が一定の場合，Re を広く変えられるためにはηを広く変えられる必要がある。高分子水溶液では濃度変化に対してρはほゞ一定である。したがって次章でのべる流動複屈折の感度が，ηの範囲を決めるわけである。この章の結果では，低速度勾配から高速度勾配まで比較的ニュートン性を示す材料としてPVA，HECがある。またNa－CMCは低速度勾配では非ニュートン性を示すが，高速度勾配でニュートン性を示す。

第4章　流動複屈折の測定

各種の水溶性高分子について流動複屈折を測定し，分子構造による流動複屈折および流動変形の変化について明らかにし，高感度の流体モデル材料について検討を加える。従来存在する水溶性高分子については感度に限界があるので，高感度にするためには高分子の分子構造をどのようにしたらよいかという分子設計の立場にたって，上に明らかにされた結果を元にして高感度の流体材料を分光的手法を利用して関発する。

また流体材料を得るためばかりでなく，ミクロな流れの可視化という立場から，分子構造的に流動変形状態を明らかにする分子レオロジーに関する研究を行う。

4－1において流動複屈折，消光角の表わす意味について述べ，従来の各種モデルについてふりかえり，分子レオロジー的な研究の必要性についてのべる。4－2では Couette flow における流動複屈折測定法，4－3では Couette 形の流動複屈折実験装置，4－4　各種のビニル系，セルロース系の水溶性高分子溶液の流動複屈折測定結果とその考察についてのべる。4－5　分子設計の立場から高配向性物質に顕著な異方性を有する物質を結合させることにより，高感度の流体材料が得られることを示す。顕著な異方性を有する物質として分光的に Cauchy 分散の考えを元にして，アニリン系染料コンゴーレッドを用いた。4－6　研究途中発見された負の消光角は Poiseulle flow においても存在することを示す。4－7　ポーラーダイヤグラムを用いて各種高分子溶液について，その流動変形状態を分子レオロジー的に検討する。開発された高感度流体材料においてはPVAとCRの複屈折のベクトル合成を観察することになり，粒子の幾可学的主軸と光学的主軸は一致することを示す。

4－1　流動複屈折の理論

いま高分子溶液に速度勾配を与えたとすると，溶質粒子は一方では外から加えられた速度勾配の場によって配向しょうとする作用と，他方ブラウン運動によって配向に逆らう作用との平衡状態に達し，この粒子の配列によって溶液全体は光学的異方性つまり複屈折を示す。また粒子が球形で速度勾配のない場合には光学的に等方性であっても，ずれの力で変形するようなものであれば，やはり複屈折は起りうる。このような流体力学的な場によってひき起こされる複屈折の測定から，容質粒子の幾可学的な性質，光学的な性質および屈曲性などを知る。

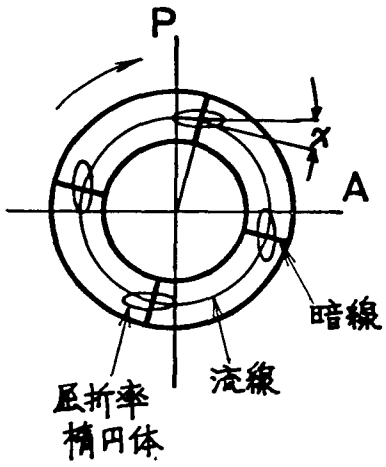


Fig. 4－1　消　光　角

いま同じ円筒間の間隙に粒子の溶液を入れ，これをクロスニコルの間に置き，一方の円筒（例えば外筒）を回転したとする。この全体をながめてみると視野の中に十字の形に黒い線が現われるが，それ以外の所は明るく光る。Fig. 4－1ではP－P，A－Aをそれぞれ偏光子，検光子の振動方向とすると，この黒い十字線がP－PあるいはA－Aとなす角（ふつうはこのうち小さい方をとる）をχと名付け消光角と呼ぶ。すなわち黒い十字線の所ではその点における試料の屈折率楕円の主軸方向がP－P，A－Aに対して平行または垂直になっていることがわかる。従ってχは流線方向と屈折率楕円体の主軸のなす角である。一般に粒子の幾可学的主軸方向と流線のなす角であるといえる。今光の進む方向をY方向とすれば我々の観測できる面はXZ平面である。複屈折を起している溶液はXZ平面内で互に直角方向に屈折率の極値を示

す方向が存在し，その極値をそれぞれn_x，n_zとすると，これらの差，すなわち$\triangle n = n_z - n_x$を複屈折として観測することになる。$\triangle n$はn_x，n_zの値により正になることも負になることもあり得る。このように定義された消光角χ，複屈折度$\triangle n$を速度勾配Gをいろいろ変化させて測定する。

流動複屈折と粒子の配向変形についての理論について次のようなものがある。

剛体の粒子について，Peterin，Stuart[5]は粒子が均質で，連続的な溶媒の中に溶けていて，粒子の幾可学的主軸方向と光学的主軸方向が一致し，かつ溶液は十分薄くて溶質粒子間の相互作用は無視できるという仮定のもとに理論をたてた。この理論を元にしてSheraga，Edsall[30]等は1951年電子計算機により，α＝速度勾配／回転拡散係数に対する流動複屈折，消光角，配向関数を楕円体の形状に対して計算している。

また鎖状分子に対しては，溶媒の粒子に対して十分大きな大きさをもっている剛体粒子の場合よりは，はるかに問題は困難である。単に配向するだけでなく変形する粒子について上のような理論はなりたゝない。これ等の困難をさけるため，簡単な理想化されたモデルがいろいろ考えられた。鎖状分子に対する理論の試みは亜鈴モデルを用いたHermans[31]，Kuhn[32]のものがあり，Wisller，Signer等の実験結果と比較された。さらに真珠ひものモデルによるKramer[32]の理論がある。一方Cerfは小さな速度勾配に対して弾性球モデルに対する理論をたてた。このようにモデル化してつくられた理論はいろいろあるが，その適用範囲を決定するための実験的なよりどころがないのが現状である。実際には分子構造による流動複屈折，消光角，流動変形状態のちがいを明らかにする分子レオロジー的な研究が必要である。

次に速度勾配および剪断応力に対する流動複屈折$\triangle n$，消光角χの関係については，今迄の行われた結果次のように大別される。

1）複屈折を表わす屈折率楕円体の光学主軸は principal strain rate の方向と 45°$-\chi$ の角をなし，principal strain rate axis は stream line と 45° の角度を有す。$\triangle n$ は stream line 方向での速度勾配に対応する。これは主として粒子の配向によるもので，特に剛体粒子についての，Sheraga, Edsall[30] 等の計算がこれに属する。

2）屈折率楕円体の主軸が応力楕円体の主軸と一致し，複屈折 $\triangle n$ は主応力差に比例する。応力楕円体の主軸の方向は streamline と χ の方向をなす。これは主として粒子の変形によるもので，固体のゴム弾性理論と同じで Lodge[29] の考え方である。

1)，2) については stream line を基準にして議論されているが，これは，Couette flow の場合にのみ成立することで一般には最大剪断面を基準に取る必要があると著者は考える。

研究途中負の消光角を取るものが発見されたが，光学的主軸と幾可学的主軸が一致する場合には消光角は 45°～0° の間を取ることについてのべる。

いま時点 t = 0 で物体中の近接した 2 点 A，B を考えその距離を $\triangle\vec{r}_0$ とする。また物体の変形のためこれらの物質点は時点 t までに A′，B′ に移動したものとし，その距離を $\triangle\vec{r}_0$ としょう。Fig. 4－2 にその様子を示す。$\triangle\vec{r}_0$，$\triangle\vec{r}$ はともに空間に固定するものとする。このとき物体の変形によって定まるテンソル γ によって

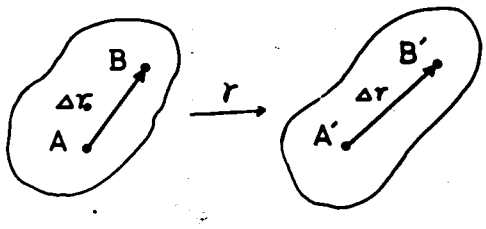


Fig. 4－2 物体の変形

$$\triangle\vec{r} = \gamma\triangle\vec{r}_0 \qquad (4-1)$$

とかける。この γ を変位テンソルと呼ぶ。変位テンソルはもちろん一般的に非対称

（$\gamma_{ij} \neq \gamma_{ij}$，$i \neq j$）である。しかし適当な直交テンソルRと対称テンソルγ_s，γ_s'があって

$$\gamma = \gamma_s \cdot R = R \cdot \gamma_s' \qquad (4-2)$$

とかける。ところで直交テンソルは物体の単なる回転を表わし，また対称テンソルはその主軸方向への伸縮性を表わす。したがって（4－2）は一般の変形が物体の回転と伸縮に分離できることを表している。

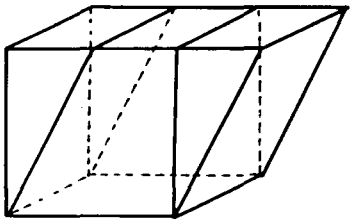


Fig. 4－3　単純すべり変形

こゝで単純すべり変形を考える。単純すべり変形はたとえば物体の各部分をX方向にそのY座標に比例した距離だけ移動したときに実現される。この時の変位テンソルは典形的な非対称テンソルでいま移動距離をkyとすると各テンソルは次のようになる。

$$\gamma = \begin{bmatrix} 0 & k & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad (4-3)$$

$$\gamma_s = \begin{bmatrix} \cos\theta + 2\dfrac{\sin^2\theta}{\cos\theta} & \sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad (4-4)$$

$$\gamma_s' = \begin{bmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta + 2\dfrac{\sin^2\theta}{\cos\theta} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad (4-5)$$

$$R = \begin{bmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad (4-6)$$

たゞし　$\tan\theta = \dfrac{k}{2}$　　(4－7)

いまγ_s, γ_s'楕円体の主長軸が，それぞれX－，Z－軸となす角をχとすると（この角は消光角である），$2\chi+\theta=\dfrac{\pi}{2}$で

$$k = 2\cot 2\chi \qquad (4-8)$$

である。式（4－8）からkが0から無限に大きくなっていくとχは45°から0°に近づくことがわかる。

4－2　流動複屈折測定法

試料の位相差の測定はSénarmontのcompensator法で行なった。Sénarmontのcompensator法を用いて流動複屈折の測定を行なう上での理論的裏づけはHollingthworth[35)～(37)]等によってなされている。通常この方法は単色光を用いるが，白色光を用いて鋭敏色を利用する方法（color change method）も可能であり，単色光を用いるminimum intensity methodと比較して精度も同程度期待できるといわれている。こゝではminimum intensity methodを用いたのでこれについて説明する。

偏光子を出た直線偏光は試料を通り楕円偏光になるが，これをSénarmontのcompensatorと呼ばれる4分の1波長板で再び直線偏光にさせ，これを検光子で振動方向が検光子の軸と直角の光をおさえ，透過光の強度が最小になる

角度θを求めることにより複屈折度を求める。

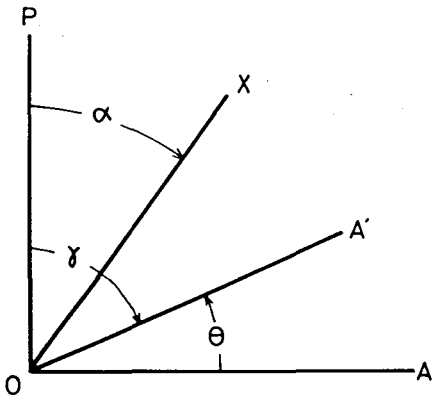


Fig. 4－4 流動複屈折光学系

OP　　偏光子の振動方向
OA, OA′検光子の振動方向
OX′　　試料の光学主軸

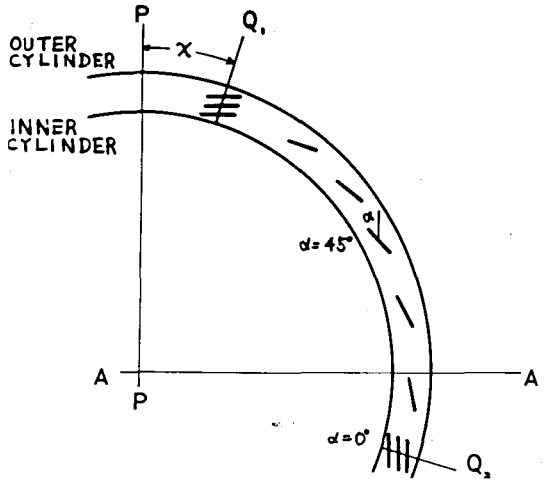


Fig. 4－5 Couette flow における粒子の配向

こゝでFig. 4－4のような光学系を考え試料の位相遅れをδとすると，検光子を通ってくる光の比強度は次式で表わすことができる。

$$I = \sin^2\theta + \sin^2 2\alpha\cos 2\theta\sin^2\frac{\delta}{2} - \frac{\sin 2\alpha\sin 2\theta\sin\delta}{2} \qquad (4-9)$$

$$\left(\frac{\partial I}{\partial\theta}\right)_{\alpha,\,\delta} = 0$$

なる条件を式(4－9)について考えてみると，

$$\tan 2\theta = \sin 2\alpha\sin\delta / (\cos^2 2\alpha + \sin^2 2\alpha\cos\delta) \qquad (4-10)$$

$\alpha = 45°$の位置で2本の暗線が重なるとすると

$$\theta = \frac{\delta}{2} \qquad (4-11)$$

したがって検光子の回転角度によって位相遅れを測定できる。よって

$$\triangle n = \frac{\lambda \delta}{\pi t} \qquad (4-12)$$

なる式によって複屈折度が$\triangle n$が求まる。たゞしtは試料の厚みを示す。

実際に実験を行う場合についてのべると検光子の回転角度が0のときは，消光角の位置に直交した4本の暗線がみえる。つぎに検光子を回転させると4本の暗線は2本ずつ重なるような運動，すなわち，はさみ運動をし検光子をさらに回転させ4本の暗線が完全に2本にかつその強度が最小となる時の検光子の角度がθである。このθを式(4－11)に代入して得られたδを式(4－12)に代入すると複屈折度$\triangle n$が求まる。

4－3　実　験　装　置

Fig. 4－6に流動複屈折装置の全景を示した。上の方から恒温槽C，循環ポンプB，検光子A，4分の1波長板Q，偏光子P，モーターM，フィルターF，光源Sが並んでいる。以下速度勾配の与え方，光学系，恒温槽について詳しく説明する。

4－3－1　速度勾配の与え方

溶液に速度勾配をあたえる方法としては毛管を用いる方法と Couette 形，すなわち2つの同心円筒の一方を固定し，他方を回転させ，その間隙の部分に溶液を入れる方法があるが，Couette 形では試料に一様な速度勾配を与えることができる利点がある。本研究においては Couette 形の速度勾配のかけ方をした。いまR_1，R_2の内外半径を有する2つの同じ円筒の間に試料溶液をみ

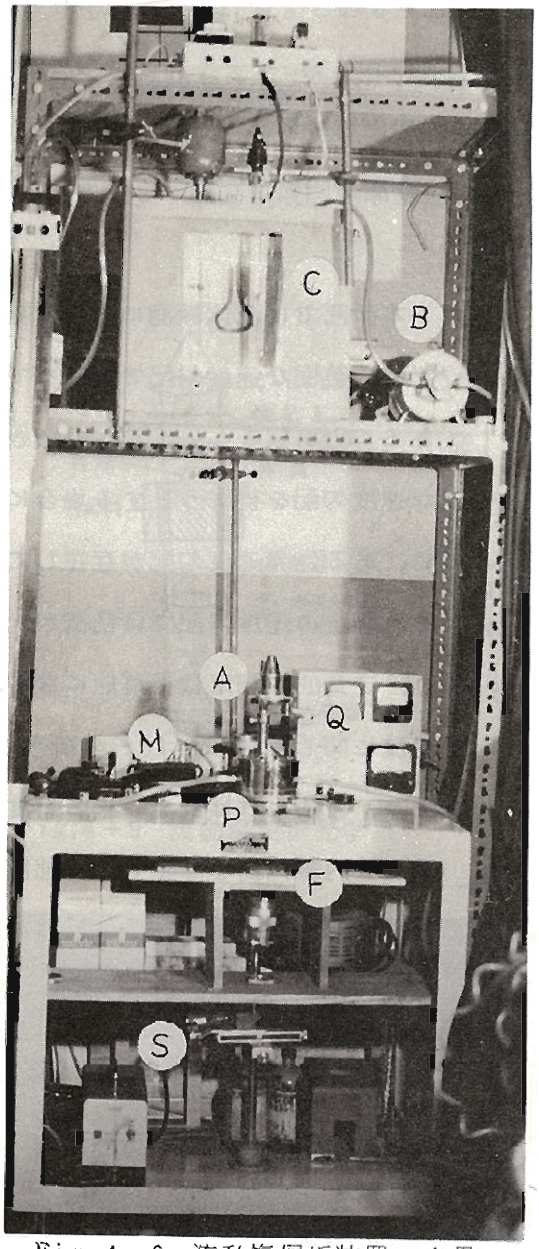


Fig. 4－6　流動複屈折装置の全景

たし一方の円筒を固定し他方を回転したとする。円筒の半径が幅dに比し十分大きいとすれば，速度勾配Gはその間隙の中ではほゞ一定とみなすことができる。Fig. 4－7 に内筒と外筒の主要寸法を示した。

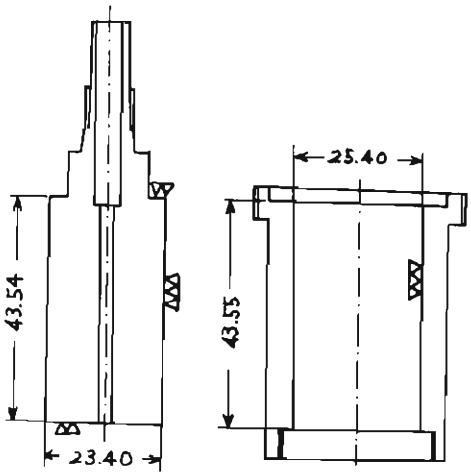


Fig. 4－7　内筒，外筒の主要寸法，単位は㎜

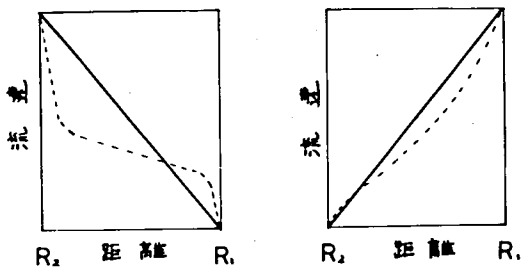
こゝで d = 1.0㎜, $\bar{R}$ = 24.4 ㎜であるから間隙の中では速度勾配は一定とみなすことができ，その大きさは次式で与えられる。

$$G = \frac{\bar{R}\omega}{d} = \frac{2\pi\bar{R}n}{d\cdot 60} \qquad (4-13)$$

たゞし　$\bar{R} = \dfrac{R_1 + R_2}{2}$

ω；回転子の角速度　　R_1；外部円筒の半径

R_2；内部円筒の半径　　n；1分間の回転数



(a)　　(b)

Fig. 4－8 間隙中の速度分布の1例

(a) 内筒を回転した場合
(b) 外筒を回転した場合
—— 層流の場合，----- 乱流の場合
R_1；外筒の半径
R_2；外筒の半径

本研究では流体計測に応用するため広範囲な速度勾配で実験をできることが望ましい。こゝで大きな速度勾配を得ようとする場合には，ある臨界速度勾配が存在してそれ以上の速度勾配では乱流が起り，定量的な測定は不可能になる。乱流に関してはTaylorの研究があり，彼によれば乱流の起る速度勾配は内部円筒を固定し，外部円筒を固定したときと，その反対に外部円筒を回転し，内部円筒を回転した時とではかなり異なる。間隙中の速度分布の1例をFig. 4－8に示した。Fig. 4－8からもわかるように同じ速度勾配を与えた時に外部円筒を回転させた方が乱流はおこりにくい。その意味で本研究では外部円筒回転形の装置を使用した。

つぎに回転はモーターの回転をウォームギャーで1/10に落した方と1/200に落した方を適宜に使って試料に速度勾配を与えた。また回転数を連続的に変化させるためにスライダックを利用した。一方この回転数から式(4－13)を使

って速度勾配を計算するのでその誤差が問題になるので 40 rpm 以下ではネオン管を利用してストロボを作り正確かつ迅速な測定を可能にした。

4－3－2　流動複屈折光学系

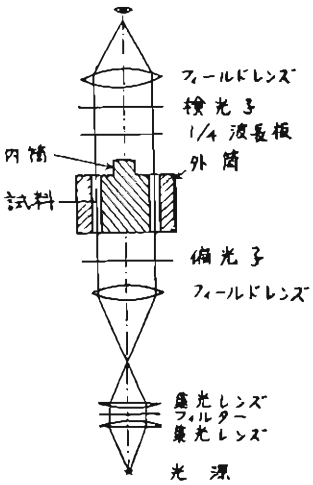


Fig. 4－9　流動複屈折光学系

流動複屈折測定に使用した光学系の略図を Fig. 4－9に示す。光学系は垂直に配列されており偏光子を通った直線偏光は下のガラス窓，溶液の順に通過する。光源はジルコンランプでほとんど理想的な点光源である。フィルターは複屈折度の波長分散を測定するために 4360 Å, 5460 Å, 5815 Å, 6045 Å, 6260 Å, 6690 Å, の 6 種類を用意した。また 1／4 波長板は各種波長で使用するため 5460 Å を基準にして補正用の位相差板を使用した。

実際に使用した装置の主要部を分解して，Fig. 4－10 に示す。

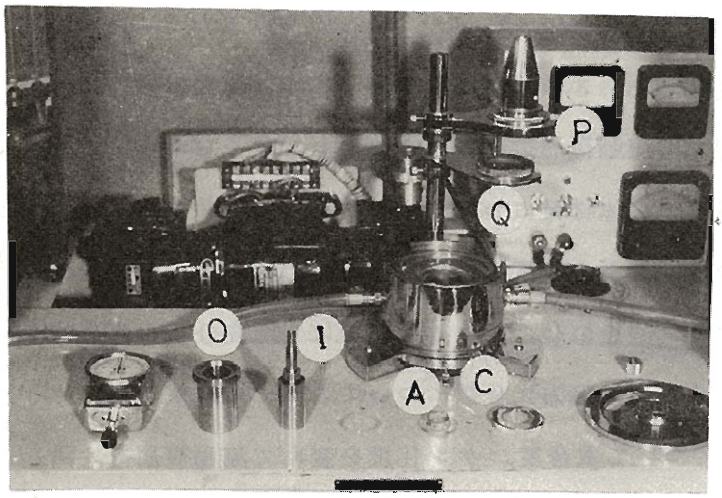


Fig. 4－10　流動複屈折装置の主要部

Aは検光子，Qは4分の1波長板，Cは十字線把手，Pは偏光子，Iは内部円筒，Oは外部円筒を意味している。たゞしこの写真は各装置がわかりやすいように分解したものでA，Qも光軸上にな

いことに注意する必要がある。

4－3－3　恒　温　装　置

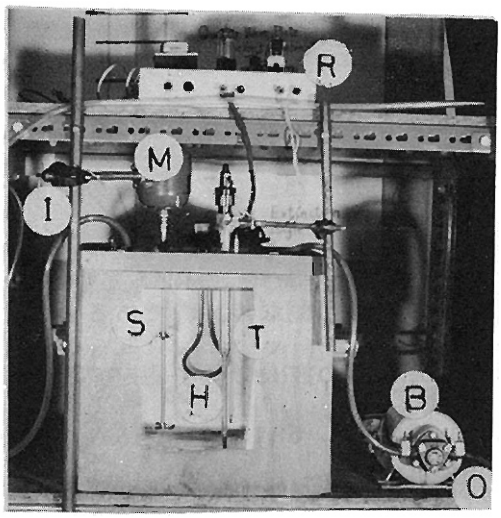


Fig. 4－11 恒 温 装 置

Fig. 4－11に恒温装置を示した。Rはリレー，Mは撹拌棒，Tは温度計，Hはヒーターである。こゝまでは3－3－3の恒温槽と同じ役割をしている。こゝでは循環ポンプBで一定温度の水を流動複屈折装置のジャケットに送って温度が一定になるようにした。なお写真のO，Iは流出側，流入側を示している。

4－4　各種高分子水溶液の流動複屈折の測定

主鎖の異なるビニル系，セルロース系の水溶性高分子について側鎖の種類，主鎖の長さ（重合度）を変えて流動複屈折の変化を測定し，分子レオロジー的立場から考察を加え，高感度の流体材料について検討する。

4－4－1では各種高分子水溶液の速度勾配に対する流動複屈折，消光角の測定結果およびこれに対する考察をのべ，4－4－2では各種高分子水溶液の流動複屈折の感度を比較するため，応力光係数についてのべその結果をまとめた。4－4－3ではPVAについて重合度，ケン化度を変えて流動複屈折，消光角を速度勾配に対して測定して，高配向性について分子論的考察を加える。

特に，発見された負の消光角についてのべる。4－4－4ではPVAの流動複屈折，消光角の温度に対する変化を測定して考察する。4－4－5では試料のゲル化に関連して時間経過に対するPVAの流動複屈折の変化についてのべる。

4－4－1　各種高分子水溶液の速度勾配に対する流動複屈折および消光角の測定

PVA，PVP，CMC，HEC　の各試料について速度勾配Gに対する流動複屈折Δnおよび消光角χを測定した結果をFig. 4－12～Fig. 4－17に示す。

これ等の結果からFig.4－13の高ケン化度のPVAを除いて，ケン化度またはエーテル化度が等しければ，重合度の高いものほどχの変化は大きく，Δnの変化も大きい。Fig. 4－13の98.8％ケン化度のPVAについては重合度の高いものほどχの変化は小さい。これについては4－4－3節において考察する。

χは溶質分子の主軸方向と流線のなす角であるから，χの変化が大きいということは配向，変形しやすいということを意味する。またΔnは配向，変形した程度を表すから，Δnが大きいということは，より多くの分子が配向または変形したことを意味する。

一般に重合度が高くなるほど粘度は高くなるから速度勾配が同じであれば，ずれ応力τが大きくなる。従って重合度が高くなるほど変形しやすくなる。

濃度を変化させてCMC 8（$\bar{P}=350$）Gとχ，Δnの関係をFig.4－17に示す。濃度が高いとχの変化が大きくなっているのは，濃度が高くなると粘度が高くなり，上述と同じような結果になるためである。

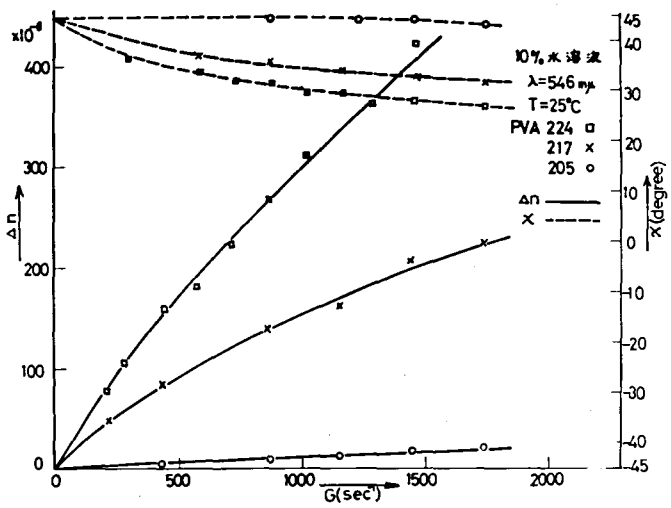


Fig.4－12

PVA（ケン化度88.8％）水溶液の速度勾配に対する流動複屈折，消光角の関係

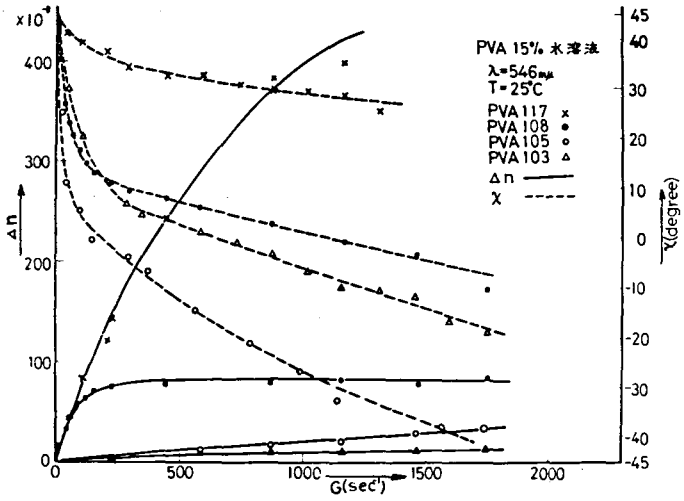


Fig.4－13

PVA（ケン化度98.8％）水溶液の速度勾配に対する流動複屈折，消光角の関係

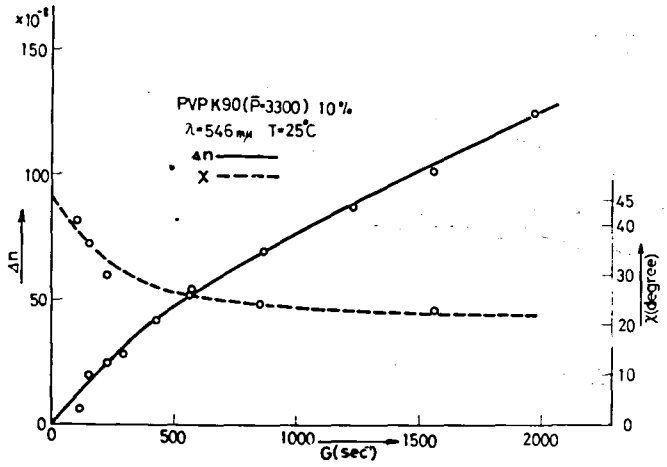


Fig.4−14

PVP 水溶液の速度勾配に対する流動複屈折，消光角の関係

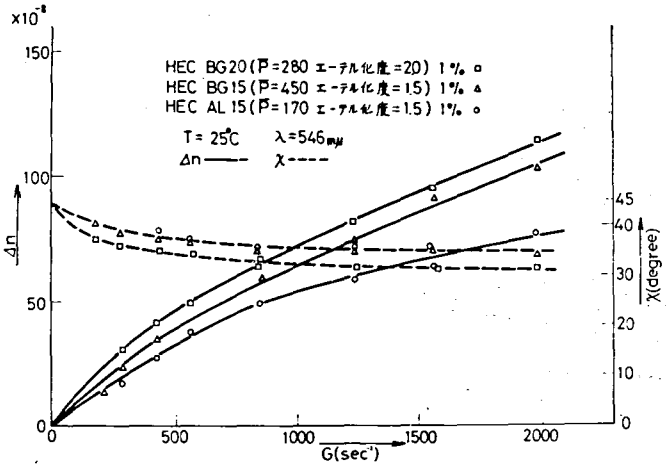


Fig.4−15

HEC 水溶液の速度勾配に対する流動複屈折，消光角の関係

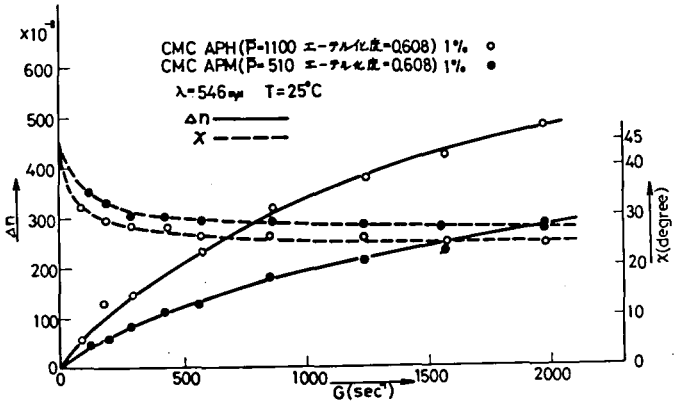


Fig. 4－16

CMC 水溶液の速度勾配に対する流動複屈折，消光角の関係

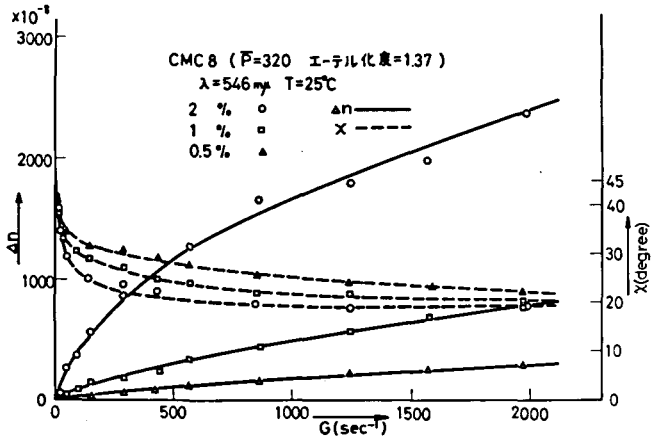


Fig.4－17

CMC 水溶液の CMC 濃度に対する流動複屈の変化

4－4－2　各種高分子水溶液の応力光係数

流動複屈折の感度を表わすのに，複屈折が何に対応しているかによってその定義の仕方が問題となる。

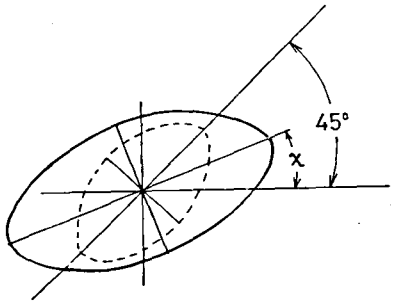


Fig.4－18　屈折率楕円体と strain rate 楕円体の軸関係

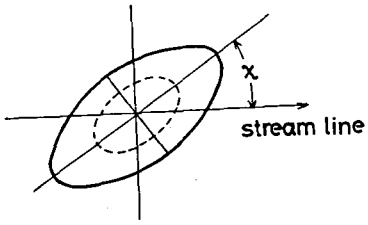


Fig.4－19　屈折率楕円体と応力楕円体の軸関係

(1)　複屈折が速度勾配に対応する場合について

ηがませば粒子のブラウン運動は小さくなり粒子は配向しやすくなる。G に対してよりも，粒子の回転拡散を考慮して$\alpha = G/\theta$ に対する複屈折の変化量を定義すべきである。温度が一定の場合には$\alpha = a\eta G = a\tau$（a；定数）となり，τに対して定義すればよい。

$$\text{応力光係数}\qquad C = \frac{\Delta n}{2(\eta-\eta_0)G} = \frac{\Delta n}{2\tau} \qquad (4-1)$$

(2)　複屈折が応力に対応する場合

Lodge[33] は屈折率楕円体の主軸と応力楕円体の主軸が一致するという仮定をおき，主応力差$\sigma_1 - \sigma_2 = \Delta P$ を次式で表わすことにより応力光係数を次のように定義した。

$$\Delta P = 2\tau \operatorname{cosec} 2\chi \qquad (4-2)$$

$$C = \frac{\Delta n}{\Delta P} = \frac{\Delta n \sin 2\chi}{2\tau} \qquad (4-3)$$

法線応力は次式で与えられる。

$$\sigma_y - \sigma_x = 2\tau \cot 2\chi \qquad (4-4)$$

Phillippof[38] はワイゼンベルグゴニオメーターを用いて法線応力$\sigma_x - \sigma_y$を力学的測定から求め式（4－4）よりχを計算して得た値と同じ試料で流動複屈折から，光学的に求めたχがまったく一致することを見いだし，Lodge[33] の考えを裏づけた。

(1), (2)における応力光係数を一義的に定義するため，G→0にする。この時$\chi \to 45°$になるので

$$C = \lim_{G \to 0} \frac{\Delta n \sin 2\chi}{2\tau} = \lim_{G \to 0} \frac{\Delta n}{2\tau} \qquad (4-5)$$

が成立し，これを応力光係数と新たに定義する。

流動複屈折を用いて流速分布を定量的に求めようとする場合，モデル材料の複屈折は速度の微分値である速度勾配に対応していなければならない。(2)の応力に対応する場合には$\Delta n \sin 2\chi / \eta$ がG maxに対応する。

以上のことを元にして4－4－1で得られた結果を次に整理する。PVA, HEC, CMCの各データを$\Delta n \sin 2\chi$ とτの関係にかきなおすと，Fig. 4－26 ～Fig. 4－29になる。

これ等のFig.からわかるようにτと$\Delta n \sin 2\chi$ が2本の直線で表わされるようである。この原因としては鎖状高分子においては，剪断応力が働いたとき単に配向するだけでなく変形を伴うから，τが小さいところでは主として配向に

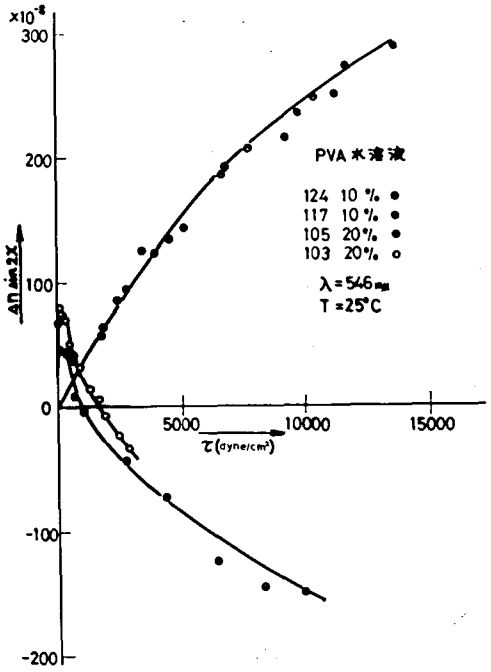


Fig.4－20 PVA(ケン化度98.8%)水溶液のτと$\Delta n \sin 2\chi$の関係

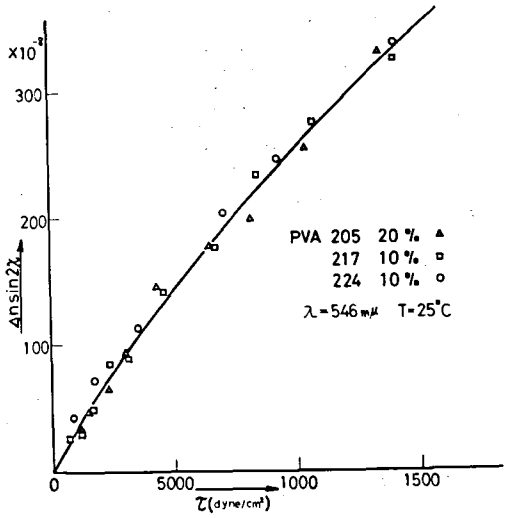


Fig.4－21 PVA(ケン化度88.8%)水溶液のτと，$\Delta n \sin 2\chi$の関係

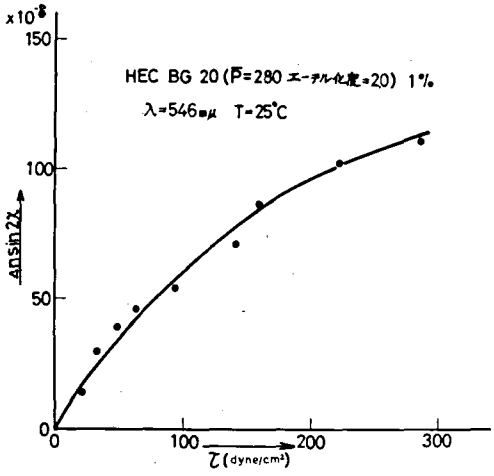


Fig.4－22 HEC水溶液のτと$\Delta n \sin 2\chi$の関係

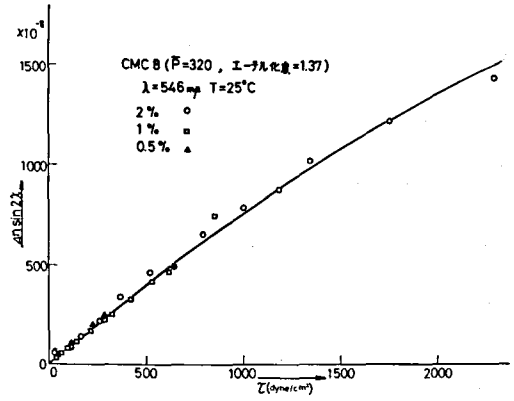


Fig.4－23 CMC水溶液のτと$\Delta n \sin 2\chi$の関係

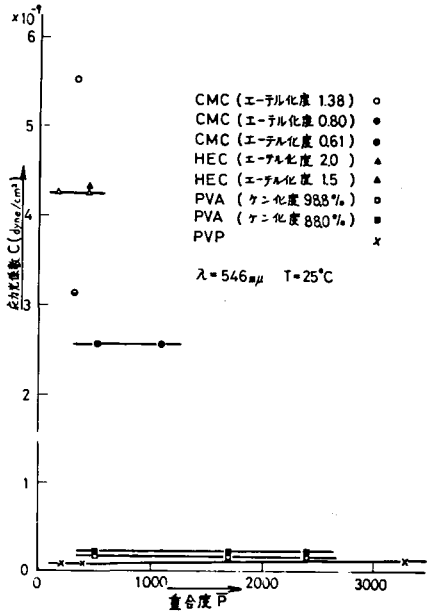


Fig. 4－24　各種高分子水溶液の重合度に対する応力光係数

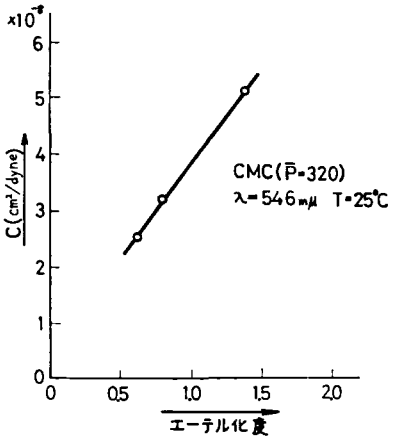


Fig. 4－25　CMC ($\overline{P}$ = 320) 水溶液のエーテル化度に対する応力光係数

より $\triangle n$ が現われて，τ が大きいところでは Lodge が示したように主応力差 $\triangle P$ に比例して $\triangle n$ がますためと考えられる。またこのことは前節4－4－1のFig. 4－12，4－15，4－16，4－17 からもうらずけられる。これらの図では x の変化はある速度勾配になるとほとんど変化していない。この速度勾配までは主として配向により $\triangle n$ は増加していると考えられる。x がほとんど変化しなくなった後の $\triangle n$ の増加は粒子の変形すなわち原子価角のひずみによって生ずるものと考えられる。

式（4－5）の定義により，各種高合子水溶液について重合度，エーテル化度，ケン化度を変えて応力光係数を求めた結果をFig. 4－24 に示す。

この図よりわかることは，応力光係数は一般に重合度により変化しないもの

と考えられる。主鎖がビニル系のPVA, PVPよりもセルロース系のCMC, HECの方が応力光係数が高い。これは主鎖の分極率の異方性のちがいによる。CMCとHECの応力光係数のちがいはその側鎖の種類が異なるためと考えられる。

また応力光係数と濃度の関係についてはFig. 4−23からわかるように一定である。このように応力光係数が重合度や濃度に関係しないことは，V. N. Tsvetkovらの結果[39),(40)]とも一致する。

Fig. 4−25はCMCのエーテル化度すなわち側鎖のちがいに対する応力光係数の変化を示したものである。エーテル化度の増大によって応力光係数は増大する。これはエーテル化度のちがいによって解離度が異なるためと考えられる。

以上測定した試料のうち，流体計測のモデル材料に使用するのに適しているものを次に検討する。

流動複屈折の感度から考えると，主鎖はセルロース系のものがよく，側鎖は高いエーテル化度を有するものがよい。CMC 8はHECBG20よりも感度は高いがそのニュートン性についてはFig. 3−13（前節3−5−1, 3−5−2に示した）からHECBG20の方がすぐれている。しかしCMC 8についても速度勾配の高いところを問題にする場合には，ほゞニュートニアンとみなせ流体計測に利用できる。

PVAについては高ケン化度で低分子量のものは，そのニュートン性と高配向性を利用して高感度の流体材料を作ることができる可能性がある。これについては4−5にのべる。

4−4−3　PVAの重合度，ケン化度に対する流動複屈折および消光角と速度勾配の関係

前節4−4−2では重合度，ケン化度に対する応力光係数についてのべたが，

PVAの分子構造とその水溶液のレオロジー的な関係を調べるためPVAの重合度，ケン化度，濃度をかえて速度勾配に対する流動複屈折および消光角を測定した。Fig. 4－32～Fig. 4－36はケン化度98.8％PVAに対して重合度の異なるものを，Fig. 4－37～Fig. 4－39まではケン化度88.8％PVAに対して重合度の異なるものについて，濃度をパラメータにしてΔn, χとGの関係を示した。

これらの異なる現象に対する分子構造的な要因は，次のものが考えられる。

(1) 側鎖にOH，$OCOCH_3$の含まれる割合のちがいによって，次のものが異なってくる。

(a) hindrance potential 分子内回転に対する立体障害に基づく内部回転エネルギーである。1つの要素の内部回転に影響を与えるのは3つないし，4つの隣接要素の範囲で近距離相互作用である。

(b) 排除体積効果

① 分子内排除体積効果（1本の鎖の分子間の要素間に働らく）

② 分子間排除体積効果（異なった高分子の要素間に働らく）

がある。3つ或は4つ以上の要素間に働らき，長距離相互作用である。

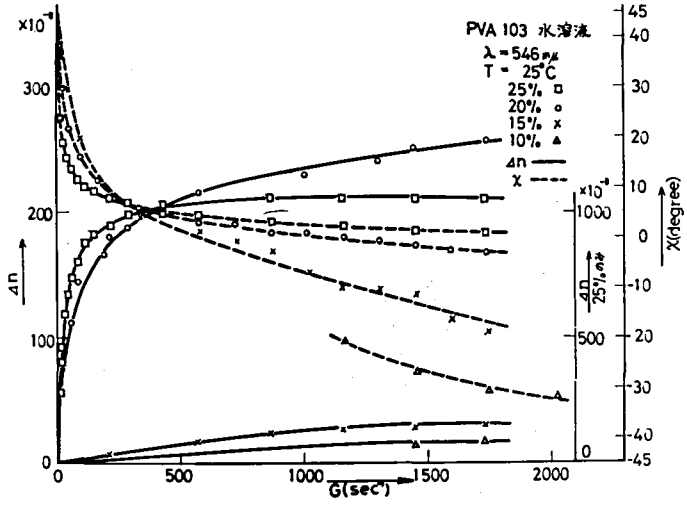


Fig.4－26

PVA 103水溶液の速度勾配に対する流動複屈折，消光角の関係

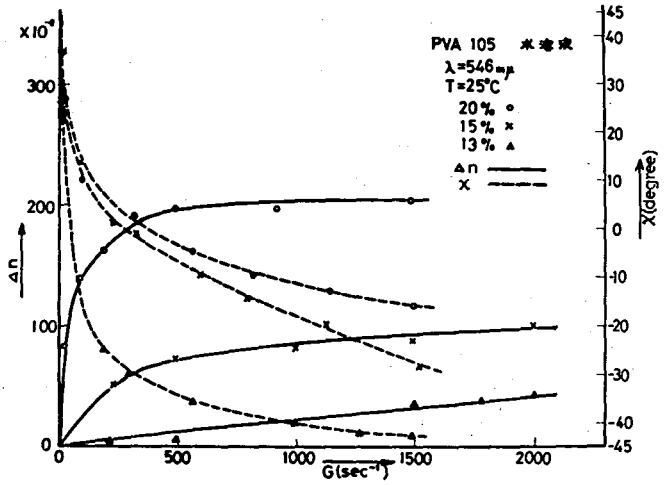


Fig. 4－27　PVA 105 水溶液の速度勾配に対する流動複屈折，消光角の関係

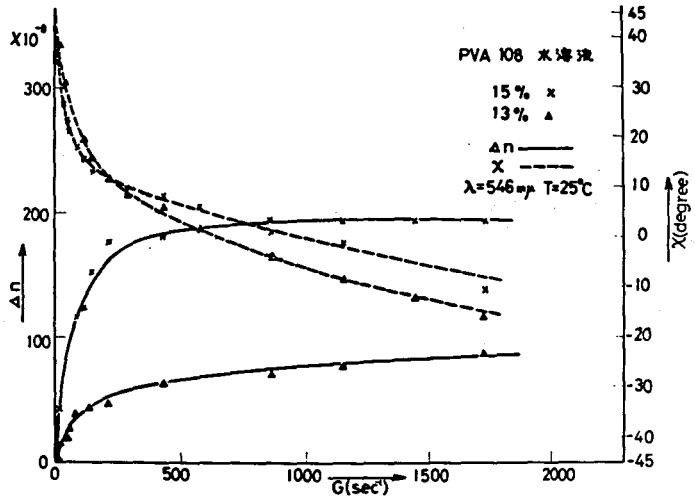


Fig. 4－28　PVA 108 水溶液の速度勾配に対する流動複屈折，消光角の関係

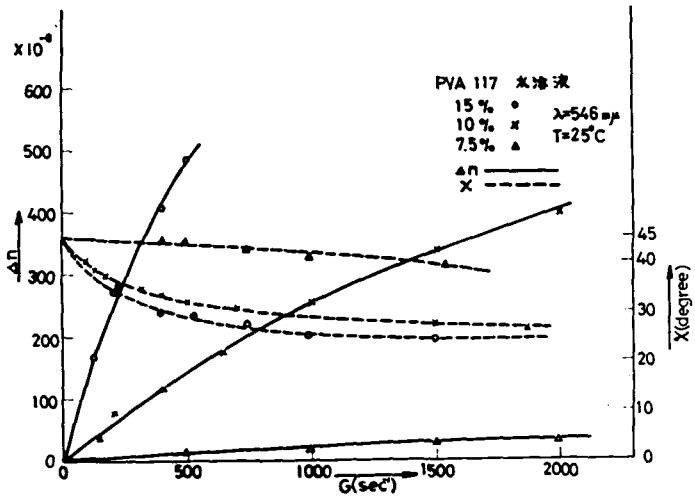


Fig. 4－29 PVA 117 水溶液の速度勾配に対する流動複屈折，消光角の関係

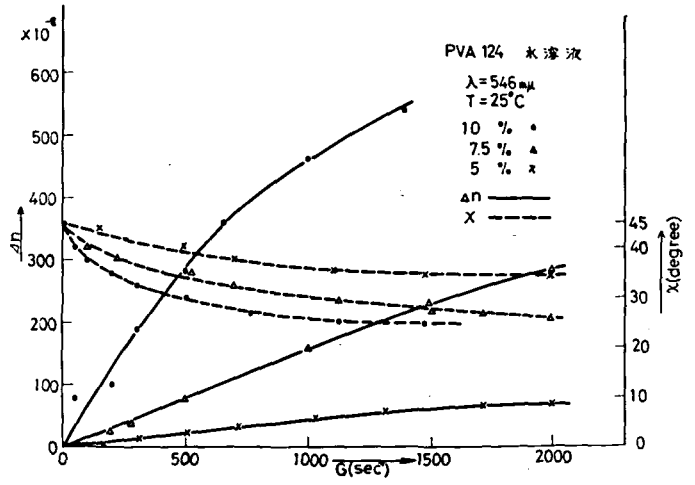


Fig. 4－30 PVA 124 水溶液の速度勾配に対する流動複屈折，消光角の関係

(c) entanglement force

① 分子鎖の位相幾可学的もつれ

② 分子内，分子間に存在する分子間力のからみあい。たとえば水素結合のようなもの

(2) 重合度のちがいによって次のものが異なってくる。

(a) entanglement force

① 位相幾可学的もつれ

② 分子間力のからみあい

これ等の要因をもとにして各々の試料のレオロジー的な性質を次に説明する。

前節4－4－1のFig. 4－12, 4－13 でも示したようにケン化度が同じ時には，重合度が大きい程同一濃度においてGに対するΔnの変化が大きい。これは重合度の増加によって，位相幾可学的もつれ，分子内，分子間に存在する分子間力のからみ合い等の entanglement force が増大し，その結果粘度の上昇が起り剪断応力が増加するためと考えられる。

またケン化度が大きいとGに対するΔnの変化が大きくなる。これはケン化度が低く酢酸基の量が増えるとPVAの分子間，分子内の水素結合がへり分子間力のからみあいが減少し，粘度の低下をともなって剪断力の減少がおこるためと考えられる。

濃度変化に対するxの変化に注目すると，103, 105, 108 の試料だけが，濃度増加に対してxの変化は小さくなってくる。これは分子間のからみあいの作用の仕方が他の試料と異なるためと考えられる。103, 105, 108 の高分子水溶液においては，分子内の hindrance potential, 位相幾可学的もつれは小さく，濃度上昇にともなう分子間に存在する分子間排除体積効果の増加はそれ等分子の配向を妨げるためと推定される。他の試料においては分子内の hindrance potential または位相幾可学的もつれは大きく，濃度の増加による分子間力のからみあいの増加により粘度の上昇が起り，剪断力が増加し，配向をましているためと考えられる。

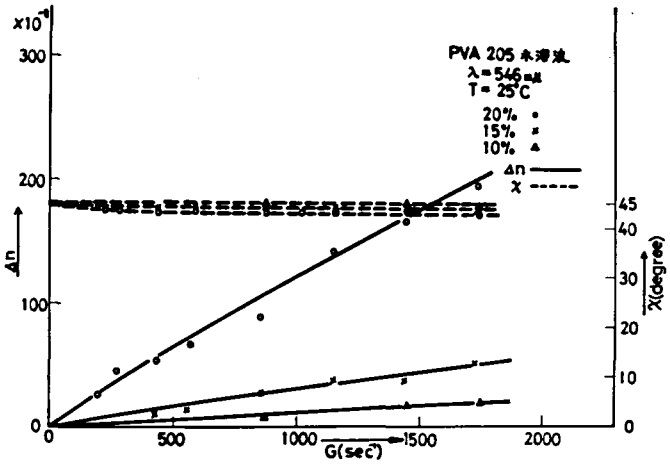


Fig. 4－31 PVA 205 水溶液の速度勾配に対する流動複屈折，消光角の関係

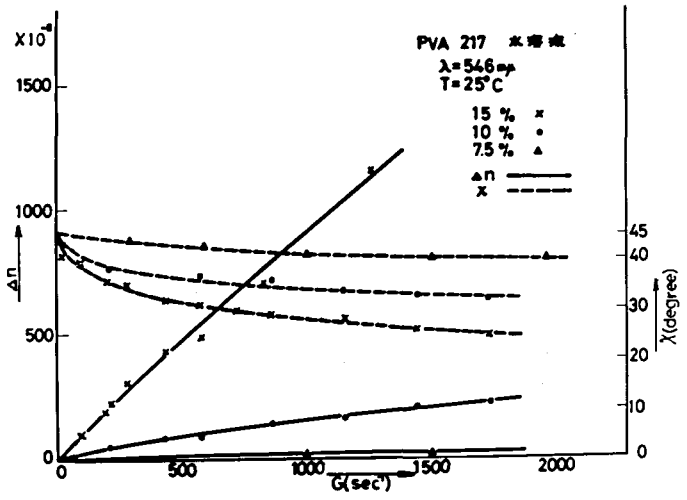


Fig. 4－32 PVA 217 水溶液の速度勾配に対する流動複屈折，消光角の関係

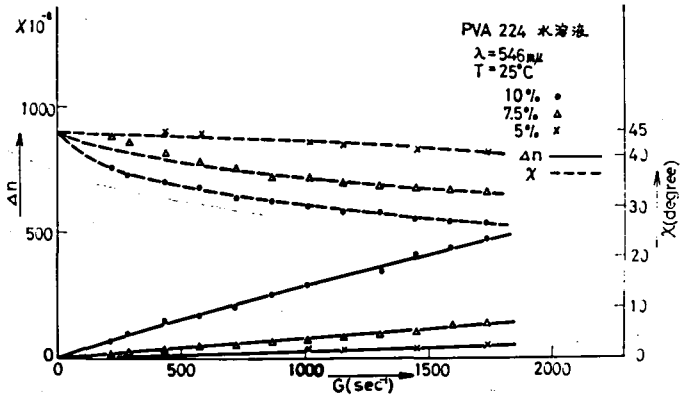


Fig. 4－33 PVA 224 水溶液の速度勾配に対する流動複屈折，消光角の関係

PVA117, 124とPVA217, 224とではχの変化は前者が大きい。これは後者においてはOH基よりもOCOCH$_3$基の分子間のからみあいが小さいため濃度増加による粘度の増加が小さいためと考えられる。

PVA103, 105, 108において負の消光角が観測された。4－1に示されたように消光角[43]は45°から0°の間を取るとされていた。機械的に考えるとGが高くなるとχが0°を越えて負の値をとることは，溶質分子が流線に沿うて完全配向し，その流線をこえることを意味している。このようなことは考えられない。この理由として幾可学的な主軸と光学的な主軸が一致しないことがあげられる。PVA103, 105, 108などのような重合度が低く，ケン化度の高いものでは，低重合度のため，その分子内のentanglement forceは小さい上，OH基はOCOCH$_3$基よりもhindrance potentialは小さいので比較的小さい速度勾配で分子鎖は配向し引きのばされて直線に近い形をとるのではないかと推定される。

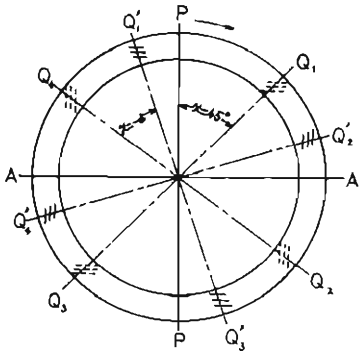
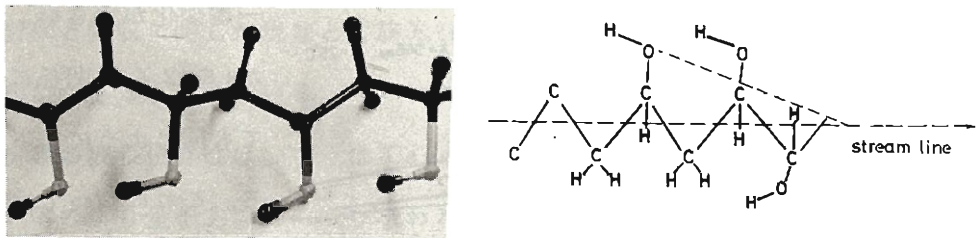
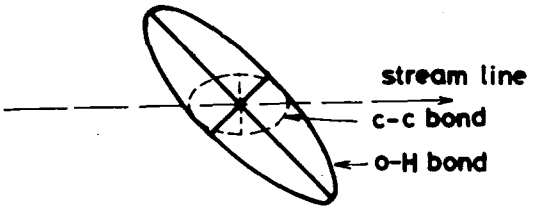


Fig. 4－34　負の消光角



(a)　　(b)

Fig. 4－35　完全に引き伸ばされたPVA
(a) 模　形　　(b) 略　図



(b)
Fig. 4－36　完全に引き伸ばされたPVAの屈折率楕円体

この場合，直線に分子が配向するとFig. 4－35 のように主鎖である－C－C－bondがstream line にそって対称にならび，その光学的主軸は stream line と一致する。他方側鎖であるOH基は stream line に一致せずにならぶ。このときOH基が非対称についており，主鎖の光学的異方性よりも，側鎖の光学的異方性の方が大きいので，[44],[45] Fig. 4－36 のように側鎖の stream line に対する光学的非対称性のための負の消光角を取ると考えられる。なお使用したPVA105 の立体規則性は syndiotactic 36％，atactic 42％，isotactic 22％で22％の isotactic が光学的な非対称性に寄与していると考えられる。なおOH基の主鎖に対する非対称なつきかたに対する力学的な非対称性の効果はOH基の hindrance potential が，小さいため表われず，－C－C bond は stream line の方向に対称にならぶと考えてよい。

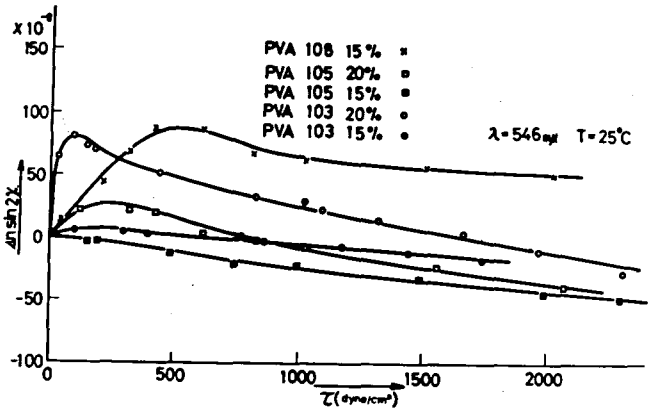


Fig. 4－37 PVA103，105，108 水溶液の τ，$\Delta n \sin 2\chi$ の関係

PVA103，105，108 をくらべると χ は105が一番変化が大きい。τ－$\Delta n \sin 2\chi$ の関係についても同じようになっている。これについて次に考察する。分子のマクロブラウン運動を拘束する分

子間のからみあいと分子内の entanglement force が関係しておりPVA 103においては両者が小さく，PVA 105 では前者と後者がうまく均合った状態にあり配向が大きくなる。PVA 108 では後者が大きくきいてくるため配向は小さくなると考えられる。

PVA 117, 124 においては分子内の entanglement force が大きくほとんど分子が引き伸ばされていないと考えられる。

PVA 205 においては同一重合度であるPVA 105 にくらべてほとんど配向が起らないのは，OH基よりも $OCOCH_3$ 基の hindrance potential が大きいためである。

なお粘度の測定結果3－4－5節のFig. 3－18 において重合度1300 を境として，低重合度では1.8乗則高重合度では3.4乗則が成立する。これは分子の entanglement に関係するとのべた。分子量1300 以下では，Gが2000 sec^{-1} 以下で消光角 χ は負になるが，分子量1300 以上では負にならない。分子の entanglement のちがいにより配向性が異なると説明した上述の複屈折の測定結果と粘度測定結果の要因が一致する。

4－5　分光的方法によるモデル材料の開発

屈折率と吸収に関した現象と，旋光性と円2色性との現象との間にきわめて強い類似があるとされている。

屈折率の波長依存性は，古くは Cauchy の分散の式，最近では Drude,Moffit 等により量子力学的に取り扱われている。たとえば物質の屈折率は一般に短波長ほど大となり吸収帯の両側において異常を示す（Fig. 4－38）。この吸収域における旋光度の異常性と円2色性は同時に現われ発見者の名をとっ

てコットン効果[40]として知られている。同様な効果は複屈折と平面2色性についても起っていると考えられる。このような観点から第1編の本節において分光的方法によるモデル材料の開発をとりあげ，これと関連して第2編において流動2色性についてのべる。

顕著な異方性をもつ物質でも配向性が少ないと，流動複屈折感度は大きくならない。そこで高配向性物質に顕著な異方性の大きな物質をつけると，高配向性物質の配向と共にランダムに分布していた顕著な異方性物質が配向し，大きな複屈折を示す高感度の流体モデル材料が得られる。また分光的立場から可視域で顕著な2色性を示す吸収帯のある物質は吸収域を少しはずれた所で顕著な屈折率の異方性が存在すると予測し，顕著な異方性物質を選択し，流動複屈折の波長分散を測定すれば，高感度の波長を選択することができる。

また他方では顕著な屈折率異方性物質を高分子に結合させることにより，分子配向，変形等のレオロジー的挙動を推定することができる。

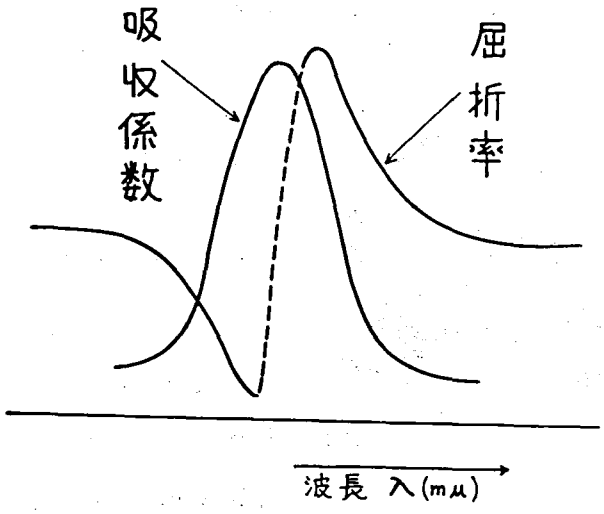


Fig. 4－38　Cauchy の分散

4－5－1　コンゴーレッド添加効果

4－4－3に示したようにχが負になる高ケン化度，低重合度のPVA は高配向性を示すと考えられ，これを高配向性物質として用いた。

Congo Red（CR）は第2章で示したように532mμを中心として可視域に顕著な吸収帯があり，第2編の流動2色性のFig.4－3において示すようにこの吸収帯において顕著な2色性を示すことが知られている。[47] 吸収帯を少しはずれた所600mμ付近で顕著な異方性を示すと考えられる。

PVAに対するCRの結合はCRの助色団であるNH_2基がPVAのOH基と弱い van der Waals 引力で結合していると考えられる。

なおCR自身を水にとかしたものの流動複屈折は小さく，回転拡散係数をへらす意味で粘度をますため球形粒子であるグリセリンとCRをまぜたものについても流動複屈折は小さい。これ等はCRの配向のためには高配性物質をつける必要があることを示している。

4－4－3に示した異なった変形をすると推定される3種のPVAについて，Gに対するΔn，χを測定した結果をFig.4－39，Fig.4－40に示す。

3種のPVA 105，205，117（または124）のうち105のみΔnが著しく増大し，顕著な異方性があらわれる。他の試料は分子配向性が小さいために，Δnはほとんど変化しないと考えられる。4－4－3に検討したように分子配向が大きくなるためには適当な分子の長さとケン化度が必要であることをのべたが，このことを上の結果は証明している。PVA 117においてχが負になるのは分子配向においてCRが丁度光学的異方性が負になるようにならんだためと考えられる。この点PVA 205において配向がないことを示し$OCOCH_3$の hindrance potential の大きいことを示している。PVA 105において，CRの濃度変化に対してχの変化が小さくなる。CR 0.005％においては負の

消光角を示すのはPVA自身の光学的異方性が約半分程度寄与しているためと考えられる。

CR 0.010％，0.020％では負の消光角を示さずχの変化は，両者では殆んど同じになる。PVAの光学的異方性よりもCRの光学的異方性が寄与しているためと考えられる。CR 0.100％ではCR0.020％よりχの変化がわずか小さくなるのはCR添加によって分子配向が，すこし妨げられるためと考えられる。

したがってCR添加によってχが負にならないのは，PVAとCRの結合の仕方は，CRがPVAの分子鎖と平行にならぶと推定され，CR0.100％程度迄の添加は分子配向をあまり妨げないと考えてよい。

CMCにおいてχの変化が大きく，比較的高配向性を有するとみなされるCMC 8にCRを添加した結果をFig. 4－41に示す。添加によって殆んど変化がないのはCMCのカルボキシル基とCRが結合しないためと考えられる。

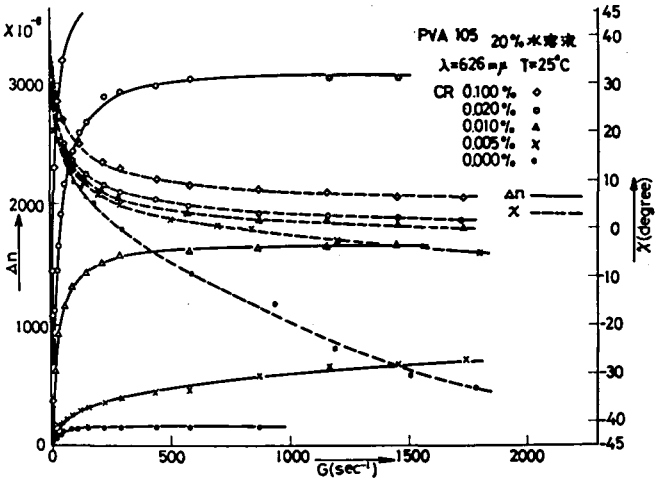


Fig.4－39　PVA 105 水溶液のCR添加による流動複屈折，消光角の変化

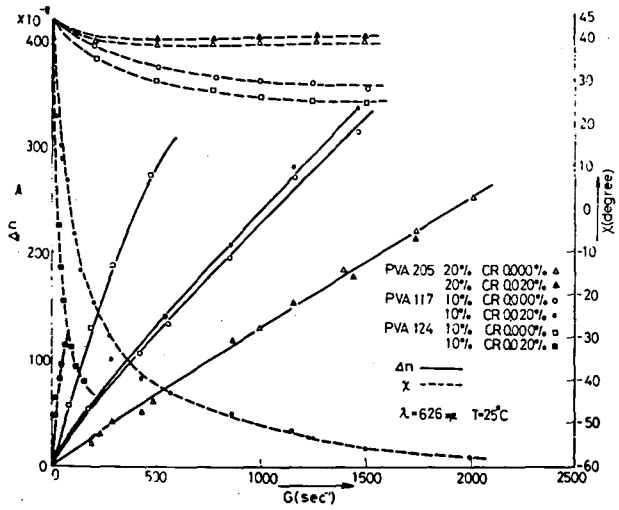


Fig. 4－40 PVA 205, 117, 124 水溶液の CR 添加による流動複屈折，消光角の変化

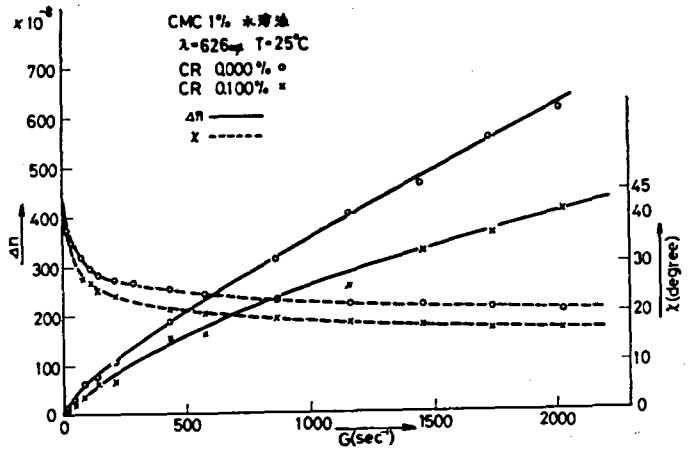


Fig. 4－41 CMC 8 水溶液の CR 添加による流動複屈折，消光角の変化

4－5－2　ミリングイエロー添加効果

ミリングイエロー（MY）は Fig. 2－9 に示したように可視域に広い吸収帯を持ち，F. N. Peeble[(11)～(13)] 等の実験において比較的感度のよいことが示されたが，その試料の不安定性が問題である。すなわち過飽和水溶液であるため凝集によ

り粒子となり光に対して散乱し，複屈折の測定は難しい。

このＭＹをＣＲと同様に高配向性物質であるＰＶＡ105にまぜてＧに対する流動複屈折および消光角を測定した結果をFig.4－42に示す。

ＣＲと同量のＭＹを添加した場合，その感度はＣＲの感度より少し下がる傾向が見られる。感度が下ることについては解らない。感度が上らないのは，ＭＹの分子式から比較してコンゴーレッドのようなNH_2基がないためＯＨ基との結合が弱いためＭＹ分子が配向しにくいためである。以上の結果からＣＲに比してＭＹの添加によって感度上昇はあまり望めないことがわかり，以下添加剤としてＣＲを用いる。

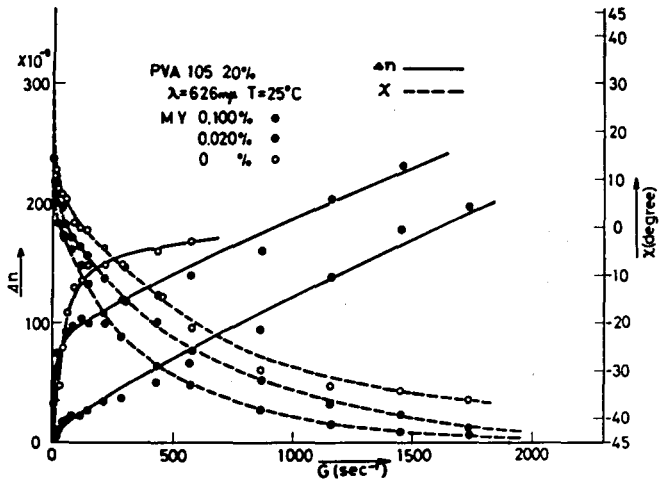


Fig.4－42　ＰＶＡ 105 水溶液のＭＹ添加による流動複屈折，消光角の関係

4－5－3　ＰＶＡ濃度変化に対するＰＶＡ－ＣＲの流動複屈折および消光角の変化

ＰＶＡ－ＣＲの水溶液においてＣＲ0.100％に対して速度勾配Ｇに対する流動複屈折，消光角の関係を検討した結果をFig.4－43に示す。

Fig.4－43においてＰＶＡ濃度が低い場合χの変化が小さいのは，ＣＲ０％の時の結果Fig.4－27と逆になっている。これはＰＶＡの濃度が低いため，ＣＲ

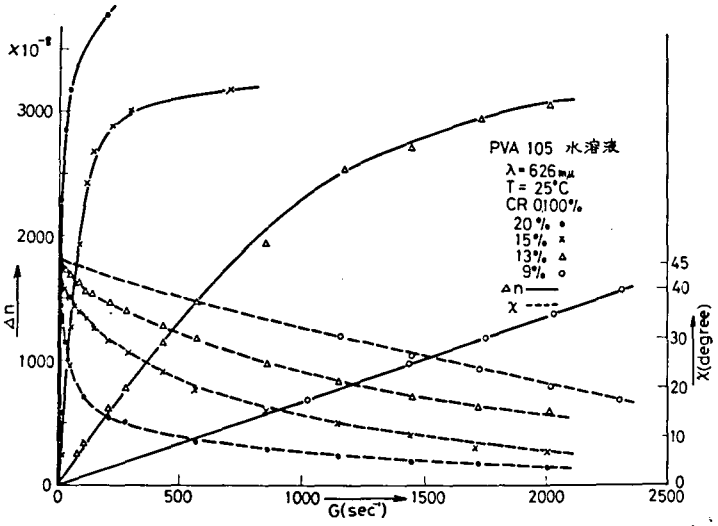


Fig. 4－43　PVA 濃度変化に対するPVA－CR水溶液の流動複屈折および消光角の変化

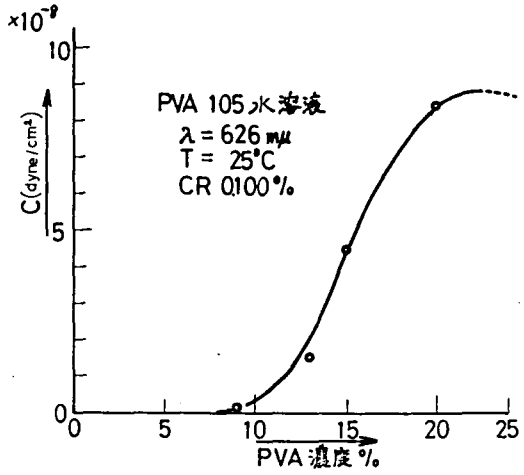


Fig. 4－44　PVA濃度変化に対するPVA－CR水溶液の応力光係数の変化

のNH_2基とPVAのOH基の結合力が弱まりCRの配向性が小さいためと考えられる。

流動複屈折感度と4－4－2節の式（4－5）を用いてPVA濃度に対する応力光係数を求めた結果を，Fig. 4－44に示す。

PVA濃度の低下によって応力光係数が下がっているのはFig. 4－43の説明と一致している。またPVA濃度があまりますと分子間のからみあいによってPVAの分子鎖が配向しなくなるので感度

は低下することが考えられる。Fig. 4－44の点線はこれを示している。

3－5－4のFig. 3－17に示したPVA－CR水溶液の粘度ηはほゞニュートニアンであり，PVA 9％，粘度10CP以上では十分な感度が得られ，比較的広い範囲にわたるレイノルズ数について実験が可能である。

4－5－4　PVA 重合度変化に対するPVA－CR水溶液の流動複屈折および消光角の変化

PVA－CRの水溶液において，CR 0.020％とし，PVAの重合度変化に対する流動複屈折および消光角の変化をFig. 4－45に示す応力光係数の変化をFig. 4－46に示す。

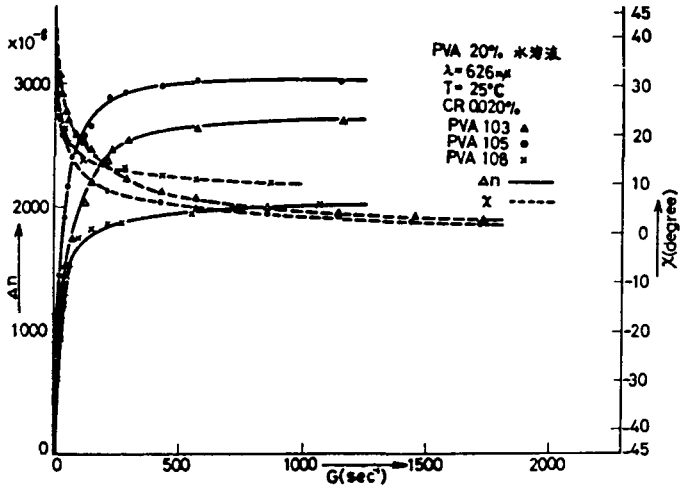


Fig. 4－45　PVA重合度変化に対するPVA－CR水溶液の流動複屈折および消光角の変化

PVA105において流動複屈折Δnの変化および応力光係数が最大になっている。これは分子のマクロブラウン運動に抵抗する分子間のからみあいと配向を妨げている分子内の entanglement が均合い，分子配向が最高になると考えられる。

高配向性物質としてPVA105を用いると応力光係数が最大になり広範囲に粘度を変えることができ，すなわちレイノルズ数を広範囲に変える実験が可能

である。

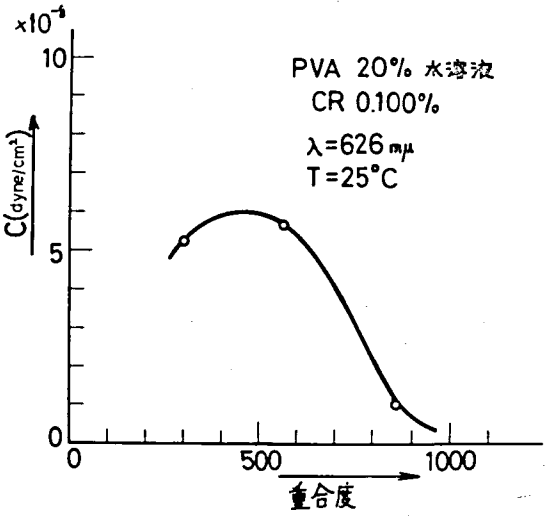


Fig. 4－46 PVA重合度変化に対する応力光係数の変化

4－5－5 コンゴーレッド添加量変化に対するPVA－CR水溶液の流動複屈折および消光角の変化

PVA－CR水溶液において流動複屈折感度をますためCR添加量を変えて流動複屈折，消光角および応力光係数を測定した。その結果をFig.4－47，Fig.4－48に示す。

PVAの unit length は2.52 ÅでCR分子の unit length は27 Åで PVAの11 units に相当する。CRがPVAに100％結合するとすればPVA

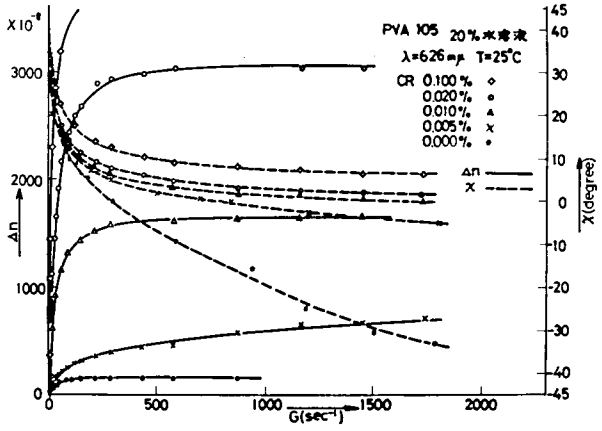


Fig. 4－47 CR添加量に対するPVA－CR水溶液の流動複屈折および消光角の変化

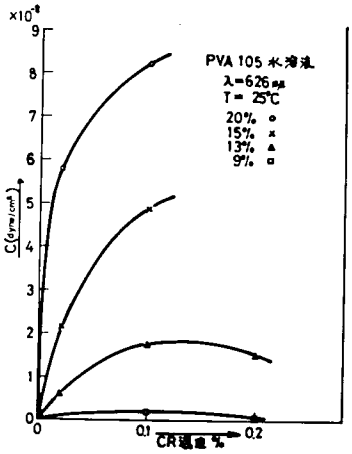


Fig. 4－48 CR添加量に対するPVA－CR水溶液の応力光係数の変化

に対するＣＲ重量比は 44 ： 100 であるので，多数ＣＲを添加できる。[47] しかし Fig. 2－7 に示したようにＣＲには弱い吸収があるため 0.1 %～0.2 % の添加量が△ n の測定限度である。

Fig. 4－45 においてＰＶＡ13 %以下では応力光係数ＣはＣＲ 0.1 %において飽和し，ＣＲ 0.1 %以上では減少してくる。これは結合したＣＲが側鎖の役割をし，分子内の hindrance potential をますためと考えられる。Fig. 4－47 において消光角 χ がＣＲ 0.010 %，0.020 %で同様な変化をし，CR 0.100 %になると χ の変化が少なくなっていることからもわかる。３－５－４節 Fig. 3－17 の粘度測定結果においてはＣＲ 0.020 %迄はＣＲ ０%粘度とほゞ同じでＣＲ 0.100 %になると少し粘度は大きくなったが，これは上の測定結果と一致している。

以上の結果から最高の流動複屈折感度をうるためにはＣＲ添加量としては，0.1 % 程度がよい。

４－５－６　ＰＶＡ－CR水溶液の流動複屈折の波長分散

ＰＶＡ－CR水溶液の波長分散を測定した結果を Fig. 4－49，4－50，4－51 に示す。応力光係数Ｃの波長分散を Fig. 4－52 に示す。波長に対して短波長側で複屈折は増大し，吸収帯（ Fig. 2－7 に示した）を少しはずれた所で複屈折は大きい。４－５－１でのべた Cauchy の分散が成立している。流動複屈折モデル材料に使用する場合，吸収の影響が入ると不都合であるのでＣＲの吸収曲線 Fig. 2－7 を参考にして使用波長として 605 mμ ～ 625 mμ 程度がよい。ＰＶＡ濃度が低くなると応力光係数Ｃの波長分散が減少しているのは ４－５－３節の結果と同様にＰＶＡとCRの結合がＰＶＡが低濃度になると低くなるためである。

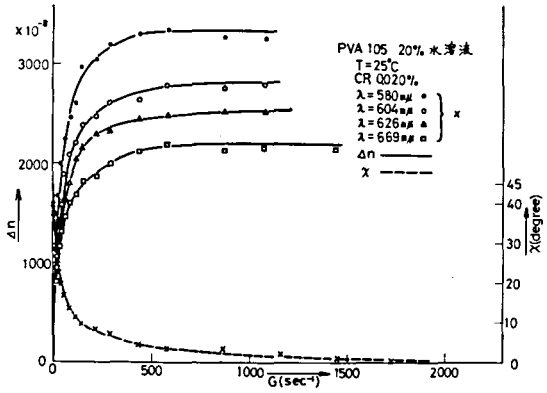


Fig. 4－49 PVA－CR水溶液（CR 0.020％）の流動複屈折の波長分散

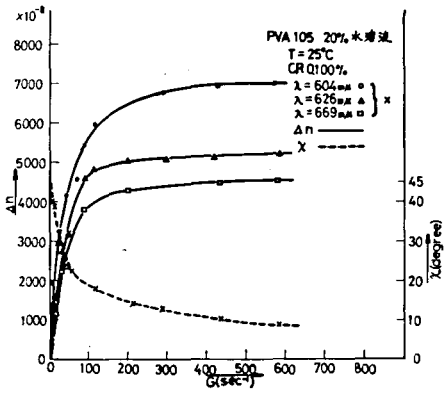


Fig. 4－50 PVA－CR水溶液（CR 0.100％）の流動複屈折の波長分散

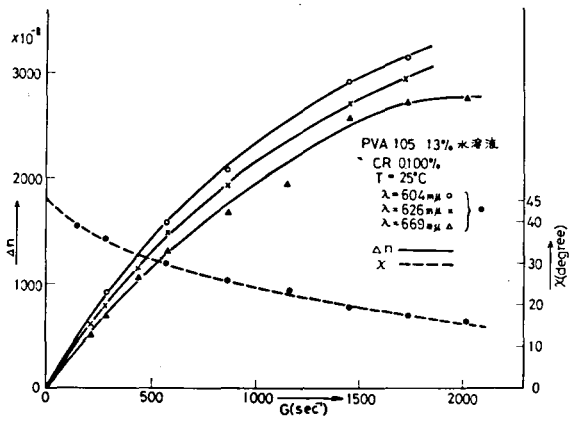


Fig. 4－51 PVA－CR水溶液（CR 0.100％）の流動複屈折の波長分散

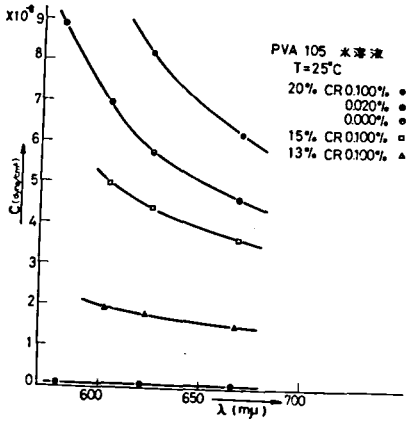


Fig. 4－52 PVA－CR水溶液の応力光係数の波長分散

4－5－7　PVA－CR水溶液の温度変化に対する流動複屈折，消光角の変化

流動複屈折の温度依存性について実験した結果をFig.4－53，4－54，4－55，に示す。PVAおよびPVA－CR水溶液においてはすべて温度の上昇によって△n，χ の変化は減少する。これはマクロブラウン運動が温度に関係するためで，Perrin の式（4－6）と一致する。

$$\left(\frac{d\chi}{dG}\right)_{G=0} = 定数 \times \frac{\eta}{T} \qquad (4-6)$$

低温では△n，χ の変化は大きいが，PVAは25℃以下ではゲル化が激しいので複屈折の感度からみて25℃～30℃で用いるのが望ましい。

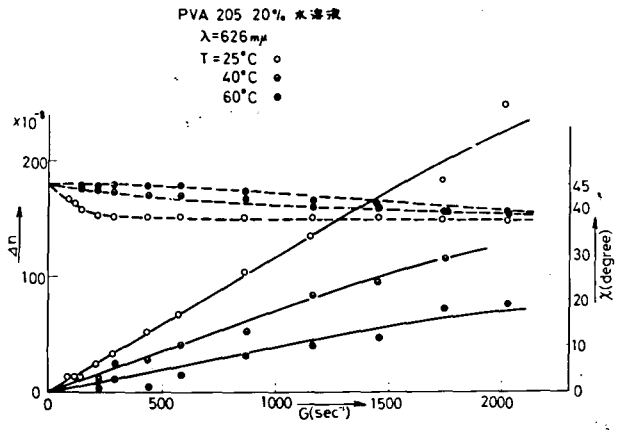


Fig.4－53 PVA 205 水溶液の流動複屈折，消光角の温度依存性

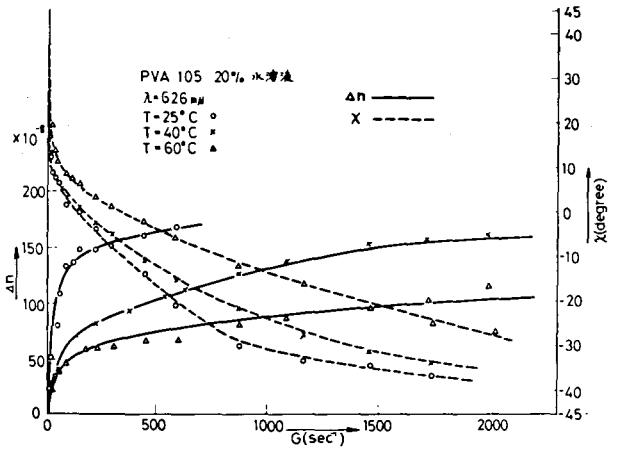


Fig.4－54 PVA105 水溶液の流動複屈折，消光角の温度依存性

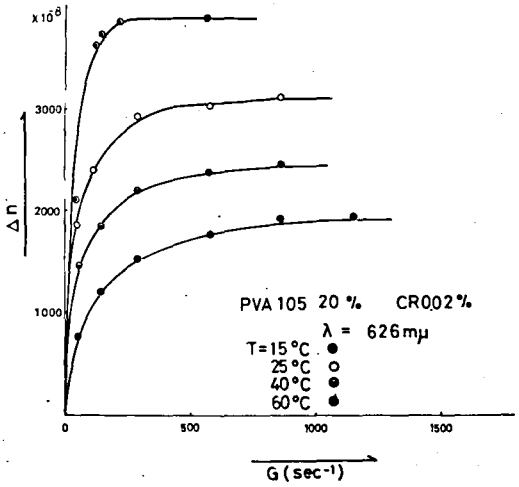


Fig. 4－55 PVA－CR 水溶液の流動複屈折，消光角の温度依存性

4－5－8　PVA－CR水溶液の時間経過に対する流動複屈折および消光角の変化

PVA，PVA－CR水溶液の時間経過に対する流動複屈折および消光角の変化を測定した結果をFig. 4－56，Fig. 4－57，Fig. 4－58 に示す。

2－2で説明したようにPVAは試料作成後の時間経過においてゲル化が進行する。すなわち分子間，分子内の水素結合が起り，そのため粘度が上昇し同じGに対してτの値が増加する。Fig. 4－57 に示すようにケン化度が低い場合には，時間経過に対するΔn の変化が小さいのは分子内，分子間の結合が OH 基にくらべ $OCOCH_3$ 基において弱いためである。Fig. 4－58 に示すようにFig. 4－59 に比べCR添加によって時間に対する Δn の変化は小さくなり，ゲル化は小さくなり安定性がます。このことは流体計測のモデル材料として使用する場合好都合である。

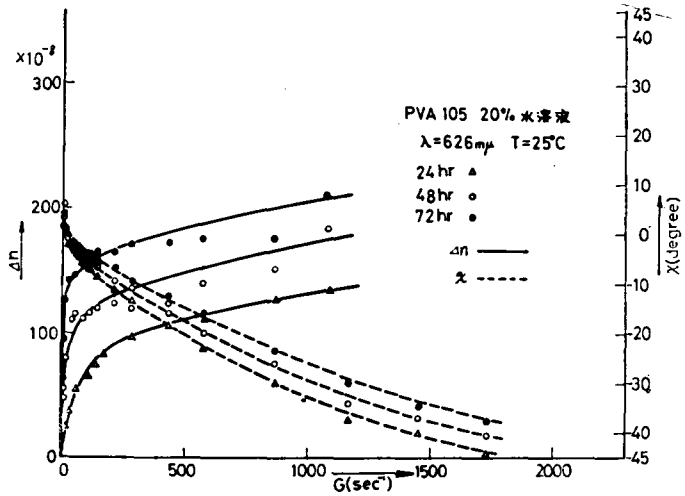


Fig. 4－56 PVA105 水溶液の時間経過に対する流動複屈折，消光角の変化

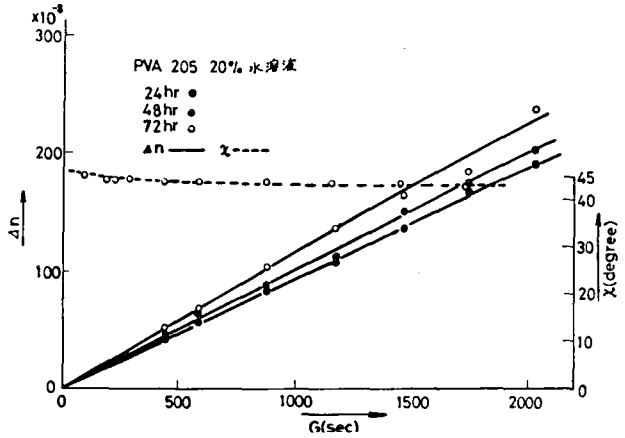


Fig. 4－57 PVA 205 水溶液の時間経過に対する流動複屈折，消光角の変化

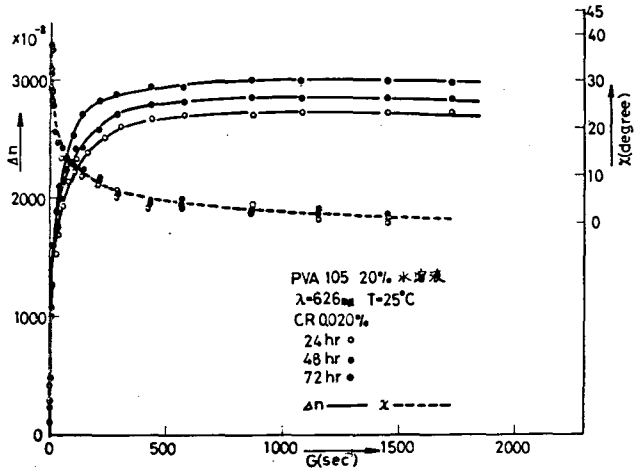


Fig. 4－58 PVA－CR水溶液の時間経過に対する流動複屈折，消光角の変化

4－6　Poiseulle flow における負の消光角

Couette flow において観察された負の消光角は Couette flow の場合にだけおこって Poiseulle flow の場合にあらわれないとすれば Couette flow において観測された負の消光角は装置的問題となり、一般性がなくなる。そこで今簡単のため平行な２平面間を流れる１次元 Poiseulle flow について負の消光角の観測を Fig. 4－59 の流動複屈折光学系および光電測光装置を用いて行なった。（なお光電測光装置の詳細については第２編の３－１において示す。）flow 中の各光学軸の関係を Fig. 4－60 に示す。こゝで偏光子 P と検光子 A とを直交させ検光子と管路のなす角を θ，溶質粒子の主軸と偏光子のなす角を φ，溶液の位相差 δ，入射光の強度を I_0 とすると検光子を通過後

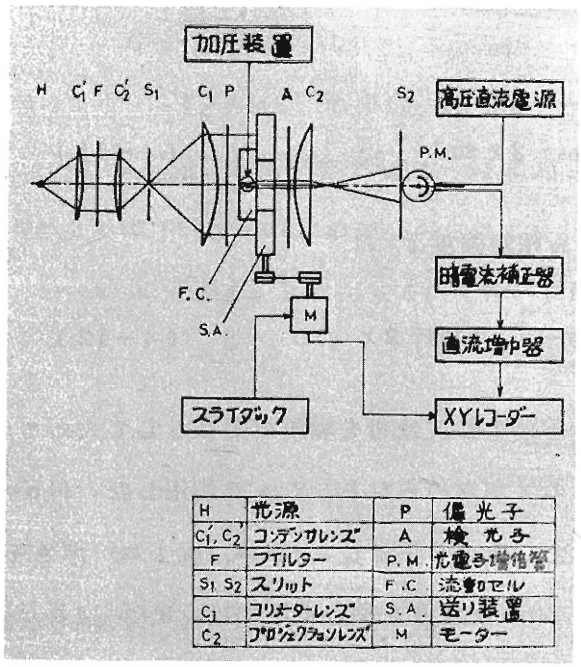


Fig. 4－59　流動複屈折光学系および光電測光装置

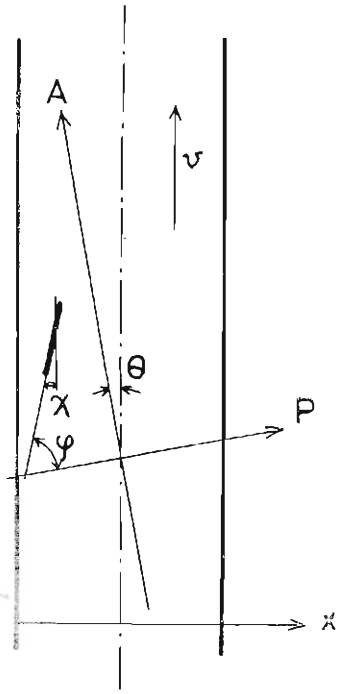


Fig. 4－60　flow 中の各軸の関係

の光の強度 I_θ は次式で与えられる。

$$I_0\ (x) = I_0 \sin^2 2\varphi \sin^2 \frac{\delta}{2} \qquad (4-7)$$

また Fig. 4－60 より

$$\varphi = 90° - (x + \theta) \qquad (4-8)$$

したがって，式（4－7）は

$$I_0\ (x) = I_0 \sin^2 2(x+\theta) \sin^2 \frac{\delta}{2} \qquad (4-9)$$

$\theta = 0°$ のとき

$$I_{\theta=0°}\ (x) = I_0 \sin^2 2x \sin^2 \frac{\delta}{2} \qquad (4-10)$$

$\theta = 45°$ のとき

$$I_{\theta=45°}\ (x) = I_0 \cos^2 2x \sin^2 \frac{\delta}{2} \qquad (4-11)$$

式（4－10）と式（4－11）とから相対強度 I_r は

$$I_r(x) = I_{\theta=0°} / I_{\theta=45°} = \tan^2 2x \qquad (4-12)$$

したがって $\theta = 0°$，45°の時の管路の強度分布を場所の関数として求めておけば式（4－12）から任意の場所の x が求められる。こゝで使用した flow cell の実物を Fig. 4－61 に示す。その寸法は長さ 50 ㎜，幅 1 ㎜，厚さ 10 ㎜である。試料としてPVA105 20％水溶液を用いて圧力は 0.8 Kg／cm² かけたので flow cell 中の shear rate は

$$G = \frac{\gamma\,(\rho g h + p)}{2L\eta}$$

$$= \frac{\gamma\,(1\times980\times20+0.8\times10^{6})}{2\times5\times7.5} = 10930\gamma\ \mathrm{sec}^{-1}$$

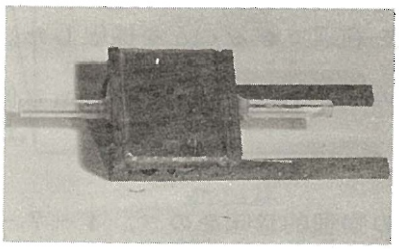


Fig. 4－61 平行 flow cell

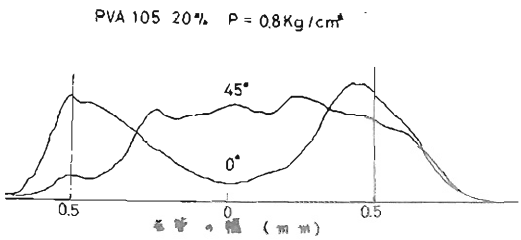


Fig. 4－62 平行 flow cell 中の強度分布曲線

$G_{max} = 10930 \times 0.05 = 546\ \mathrm{sec}^{-1}$ である。

$I_\theta = 0°$, $I_\theta = 45°$ を Fig. 4－59 の光電測光装置を用いて X－Y recorder に記録した結果を Fig. 4－61 に示す。

$\tan^2 2\chi$ は flow cell の中心からはずれた所で増加するので G→大で χ = 0→－45° に近づく。したがって消光角が負になることが確められた。

4－7　ポーラーダイヤグラム

流動複屈折は速度勾配G，消光角χ，複屈折$\triangle n$の3つで規定される。しかしGに対するχ，Gに対する$\triangle n$の関係は簡単にわかっても，G，χ，$\triangle n$の3つの変数が互いにどのような関係にあるかは1目でわからない。そこで，Phillipoff[(49),(51)]は横軸に$\triangle n \cos 2\chi / G$，縦軸に$\triangle n \sin 2\chi / G$をとれば，その図形をみることによって分子の配向，変形状態を判別できることを提唱した。この方法によれば，単一粒子でない場合各成分のペクトル合成が可能であり便利がよい。

4－7－1においてポーラーダイヤグラムの物理的意味をのべ，4－7－2では4－4，4－5の結果をポーラーダイヤグラムに表わし，分子の変形，配向の状態を明らかにする。

4－7－1　ポーラーダイヤグラムの物理的意味

ポーラーダイヤグラムの表わす物理的意味についてMunk[(44)]は次のような区別の分類をしている。

(1) Pure solvent では消光角は実験可能な範囲では$\chi \sim 45°$で，複屈折$\triangle n$は速度勾配Gに比例する。

plot は graph 上の $\dfrac{\triangle n \sin 2\chi}{G}$ 軸上の点となる。

(2) Buhe hardeninig parameter $\beta = M[\eta]\eta_0 G/RT$（こゝではMは分子量）が十分小さい高分子溶液でも(1)と同じ結果になる。

(3) 変形しない粒子の場合，Sheraga，Edsall，Gadd[(26)]等の計算結果を元にすると，粒子の楕円の軸比が1の場合には$\dfrac{\triangle n \sin 2\chi}{G}$軸上に中心を持つ円となる。軸比が増加するとFig.4－69に示すように円の中心S，は負側へ移動しS_2になり，その曲率は大きくなる。原点での曲率の接線が$\cot 2\chi_\infty$を

表わし，これは軸比PとFig.4－70の関係をもつ。

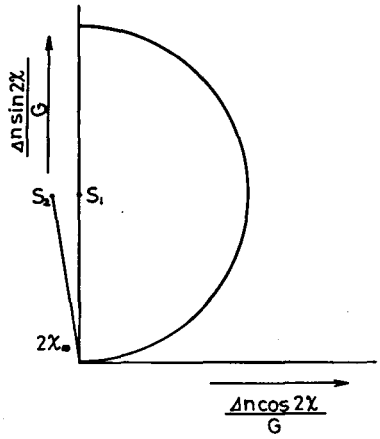


Fig.4－63　変形しない粒子のポーラーダイヤグラム S_1 は軸比が1の場合 S_2 は軸比が1より大きい

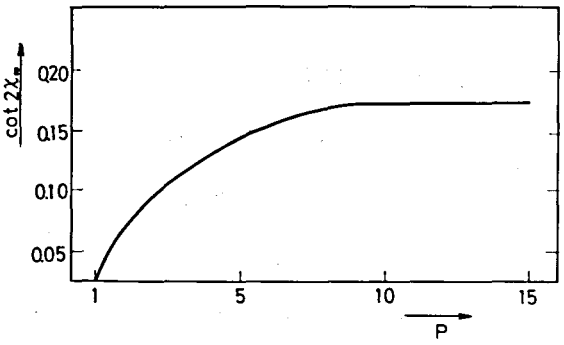


Fig.4－64　粒子の楕円体の軸比Pと極限消光角 χ_∞ の cotangent との関係

(4)　変形粒子の場合，内部異方性に関係する dielectric tensor が stress tensor deviator と一致すれば，$\Delta n \sin 2\chi / G$ は与えられた速度勾配に対して比粘度に比例するから $\Delta n \cos 2\chi / G$ 軸に平行な plot となる。この場合 Newtonian viscosity を持ち，この種のモデルは soft dumbell,[28] gaussian subunit の Rouse's model[46] があり，これ等においてはコイルの伸びにともなう流体力学的な干渉の減少を無視している。

(5)　(4)でのべた流体力学的な干渉を考えると粘度は non－Newtonian になる。Peterlin[53] によれば速度勾配の増加に対して粘度は最初減少して，飽和した後増加する。coil が無限に変形すると仮定すると plot は原点からはなれていくが，実際には変形が有限であるので高い速度勾配では原点に近づき，引き伸ばされた楕円の形をとる。

4－7－2　ポーラーダイヤグラム表示結果

4－4，4－5の結果をポーラーダイヤグラムに表わした代表例をFig. 4－65～4－70に示す。

Fig. 4－65について，オスモスNは剛体粒子に属し(3)の変形しない粒子に属し，Gを大きくするplotは原点に近づく。

Fig. 4－66について，CMC 8では(3)と同じように速度勾配が小さい所である軸比をもった楕円体として配向し，速度勾配が大きくなると配向のため軸比が大きくなりポーラーダイヤグラムのplotの円の中心は少し負側に移動している。また変形のため(5)のようになかなかplotは原点に近づかない。したがって高速度勾配では主応力差に対応している。

Fig. 4－67について。ケン化度88.8％ PVAについては低速度勾配では(1)に属し$\chi \sim 45°$で$\Delta n \sin 2\chi / G$軸上のplotに近い形になり，高速度勾配では(5)のように粒子は変形しているためなかなかplotは原点に近づかない。

Fig. 4－68，Fig. 4－69について。ケン化度98.8％ PVAについてはFig. 4－69はFig. 4－68に比し配向性がよく(3)と同じようなポーラーダイヤグラムになる。plotが負になるのは幾可学的主軸と光学的主軸が一致しないためである。

Fig. 4－70について。PVA－CR水溶液では(3)と同じようなポーラーダイヤグラムになり，plotは原点に近づき負にならない。この場合は幾可学的主軸と光学的主軸は一致している。

Fig. 4－71について。PVA－CR水溶液においてPVA自身の複屈折の効果が半分程度とみなされるCR 0.005％の複屈折からPVA－CR 0％の複屈折をベクトル的に同じ速度勾配において差引くとplotは負にならない。そして，CRの複屈折が大部分であるCR 0.020％のものと同じポーラーダイヤグラムになる。

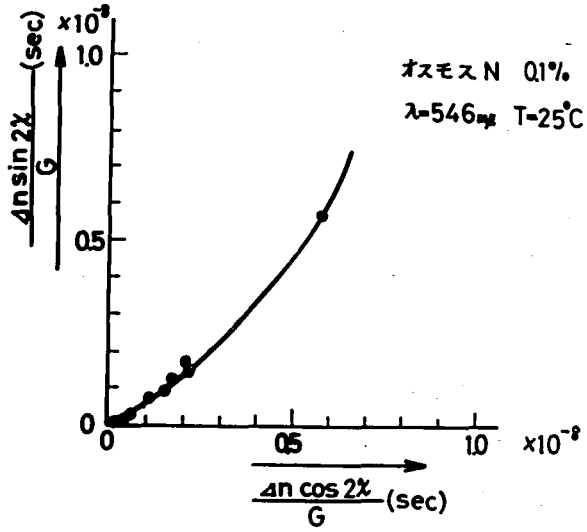


Fig. 4−65 オスモスNのポーラーダイヤグラム

これから考えてみてもCRはPVA分子鎖に平行に結合していると考えてよい。

以上の結果からPVA−CR水溶液ではCR 0.020％以上では(3)の分類に属し，複屈折はGに対応している。そしてその幾可学的主軸と光学的主軸が一致し，また粘度測定結果からニュートン性を示すことから流体計測のモデル材料として適している。

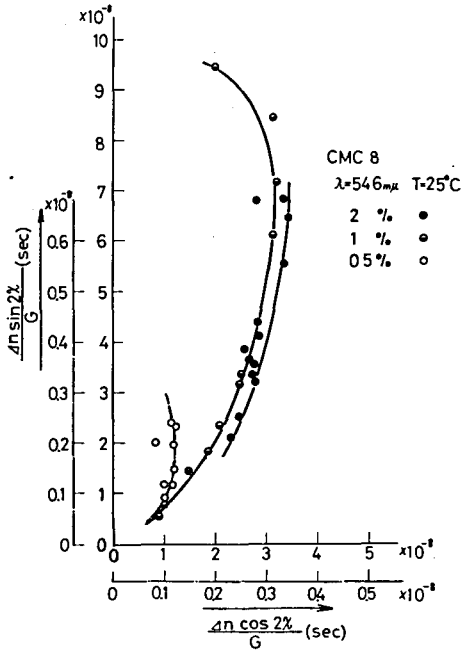


Fig. 4−66 CMC 8のポーラーダイヤグラム

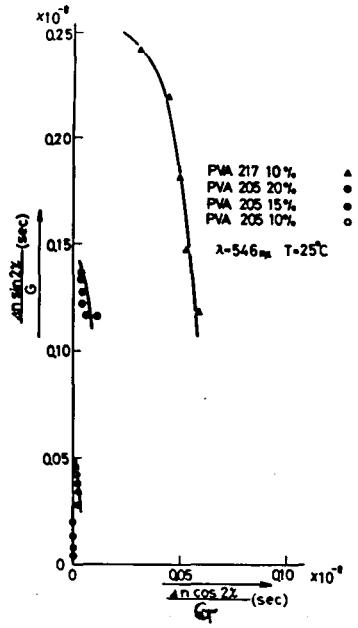


Fig. 4−67 PVA（ケン化度88.8％）水溶液のポーラーダイヤグラム

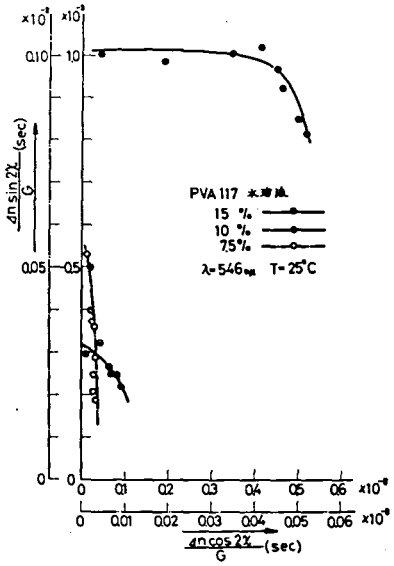


Fig. 4－68 PVA（ケン化度98.8％）水溶液のポーラーダイヤグラム

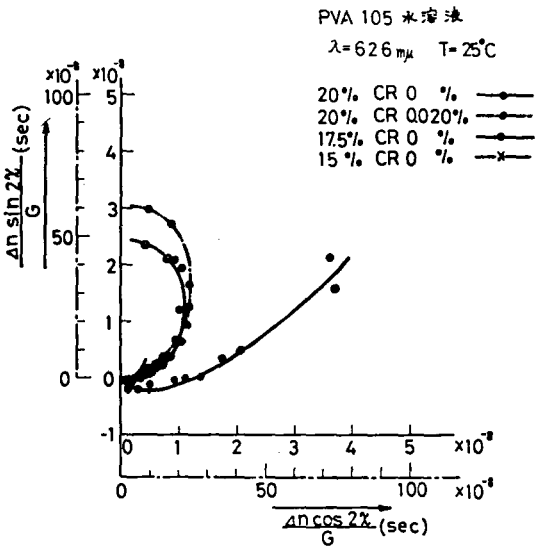


Fig. 4－69 PVA（ケン化度98.8％）水溶液のポーラーダイヤグラム

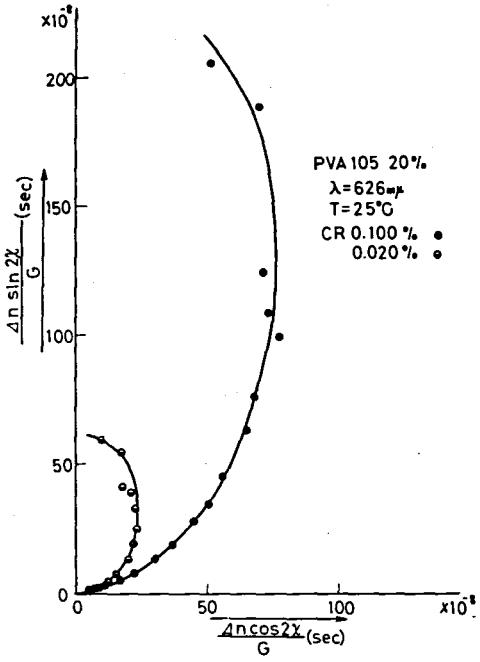


Fig. 4－70 PVA–CR水溶液のポーラーダイヤグラム

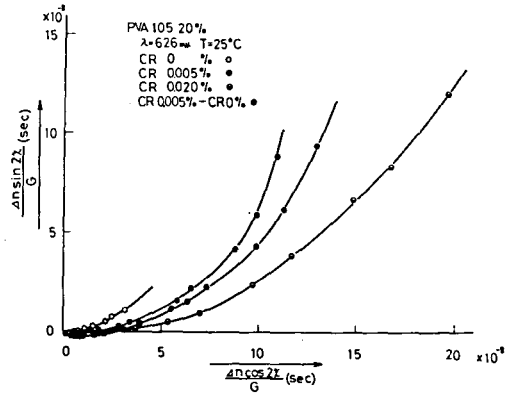


Fig. 4－71 PVA－CR水溶液のポーラーダイヤグラム

第５章　流動複屈折緩和時間の測定

流動複屈折を流体計測に応用するために速度勾配の変化に対する流動複屈折の応答性が問題になってくる。流動複屈折の緩和時間の測定[18),(19)]は装置の難しさからあまり実験はなされていない。このため本研究では平行セル（幅 1.0 mm）を用い，流れている液を急激に停止，または急激に液を流して流動複屈折の緩和時間を測定する装置を試作し測定した。

５－１　流動複屈折緩和時間測定装置

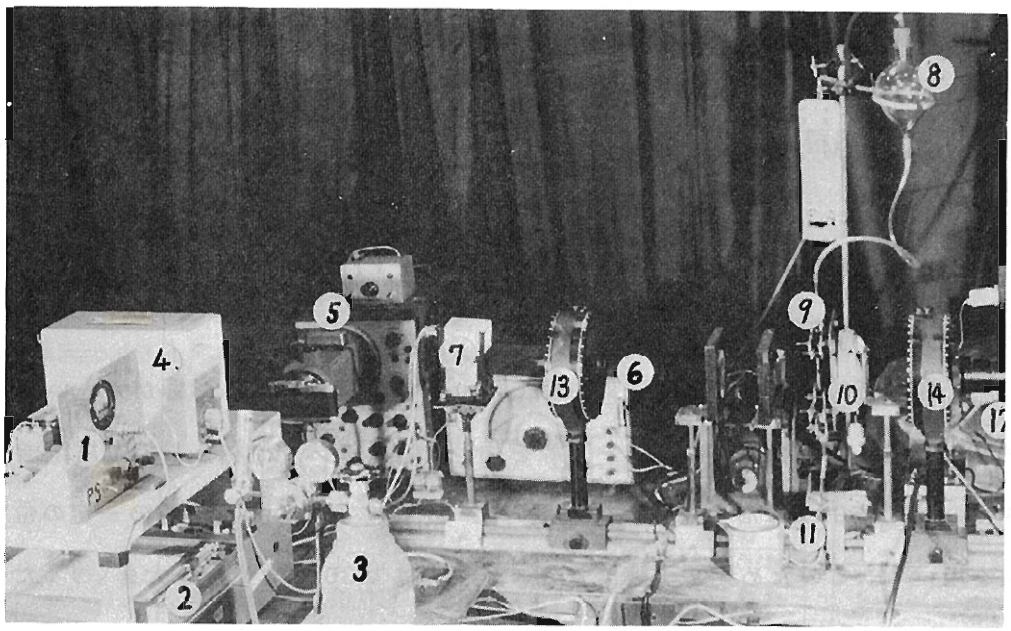


Fig. 5－1　流動複屈折緩和時間測定装置

１；光電子増倍管電源　２；Ｘ－Ｙレコーダー　３；窒素ボンベ　４；直流増幅器　５；オシロスコープ　６；テストオシレーター　７；光電子増倍管　８；試料容器　９；流動セル　10；流動セル送り装置　11；液停止装置　12；キセノン光源　13；偏光子，1/4 波長板　14；検光子，1/4 波長板

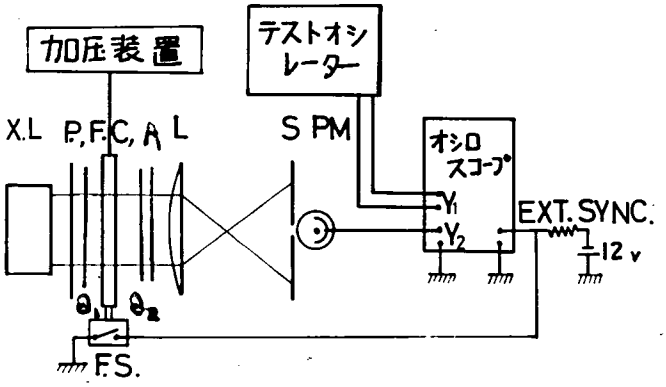


Fig. 5－2　流動複屈折緩和時間測定装置のブロック線図

X. L ；キセノンランプ　L ；プロジェクションレンズ　P ；偏光子 Q_1，Q_2 ；1/4 波長板　A ；検光子　S ；スリット　F. S ；液停止装置　F. C ；流動セル　PM ；光電子増倍管

試作した流動複屈折緩和時間測定装置の写真をFig.5－1 に示す。Fig. 5−2 にそのブロック線図を示す。

流動複屈折の緩和時間の測定においては，光源の脈動による影響が大きいため，比較的脈動の少い，キセノン光源を用いた。キセノン光源として牛尾電機㈱製のUXL 500 DK形を用いた。速度勾配一定にするため平行セルの一定の位置を用いる。このため光電子増倍管のスリットは幅 30 μ で光量を大きくするため高さは 20 mm にした。光電子増倍管の出力を直接ブラウン管オシロスコープ（松下通信工業製CT－2－510 A形）に接続した。トリガーパルスはFig.5－2 に示すように液停止装置と連動するスイッチを用いて行なった。

Fig. 5－3 に液停止装置の写真を示す。Fig. 5－4 に液停止装置の組立図を，Fig. 5－5, 6 に部品図を示す。

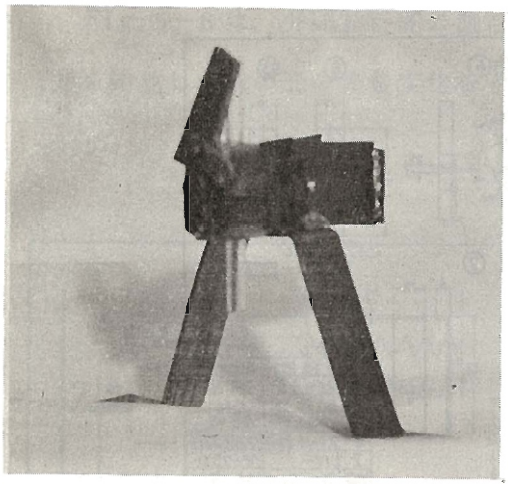


Fig. 5－3　液停止装置

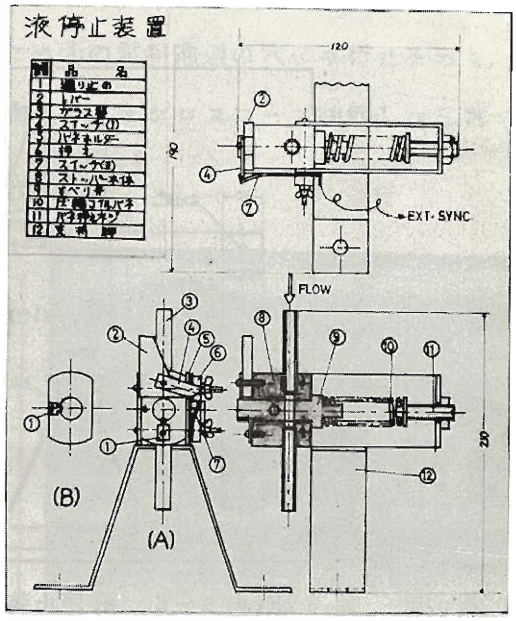


Fig. 5－4　液停止装置組立図

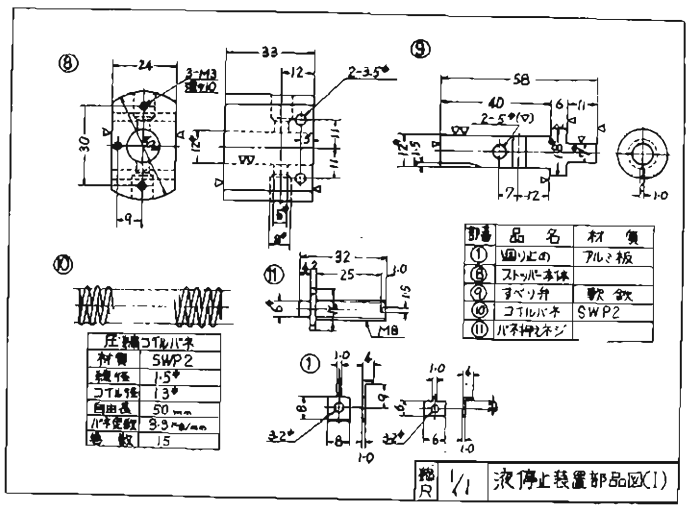


Fig. 5－5　液停止装置部品図（Ⅰ）

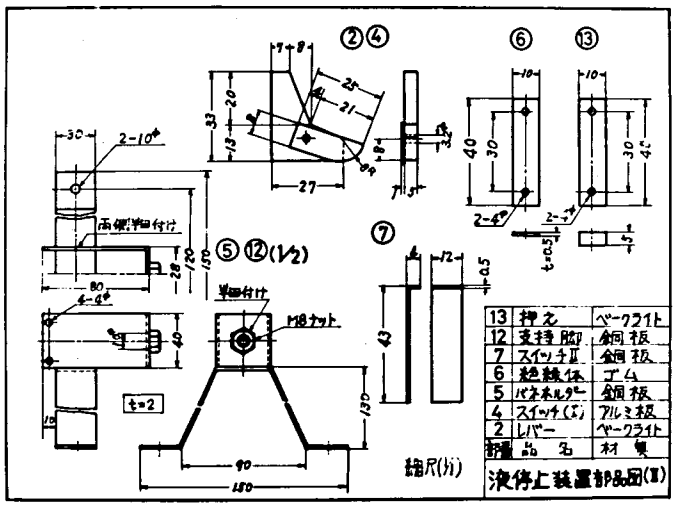


Fig. 5－6　液停止装置部品図　（II）

Fig. 5－4 においてレバー②を手で回転させることにより，すべり弁⑨が急激に動き，液を瞬間的に停止または瞬間的に流し始める。(A) は液を瞬間的に流し始める場合であり，(B)は瞬間的に停止させる場合である。レバーを回転させると，すべり弁が動き始める少し前（10m sec 程度）にレバー先端のスイッチが接触し，スイープが開始する。スイープ開始時間の調整はスイッチ⑦を適当に曲げておこなった。

この場合液停止装置の弁の開放速度は流動複屈折緩和時間に比し充分速くなければならない。本研究においては弁の閉る時間を1 msec 程度になるように設計した。Fig. 5－7 に示すように質量をmとし，バネ定数をKとして運動方程式をたてる。

$$m\ddot{x} = 12K - Kx \qquad (5-1)$$

Fig. 5－8 は，弁開放時間の測定のため③の試料通過の穴に平行光をあて，弁を開放した時の光の光量変化を光電測光し，オシロスコープ観察した写真を示す。

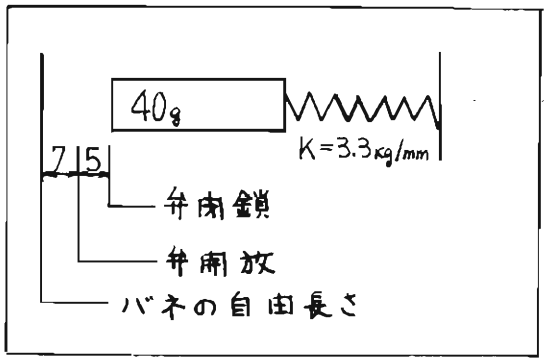


Fig. 5－7 すべり弁の位置
長さの単位は mm

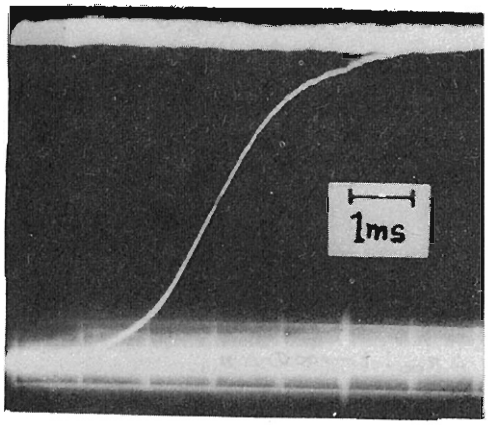


Fig. 5－8 弁開放時間の
オシロスコープ写真

これから弁の開放時間は 5 msec である。これは摩擦によるため設計値より長くなったと考えられる。

5－2 流動複屈折緩和時間の測定結果および考察

5－1 でのべた装置により流動複屈折緩和時間を測定した例（PVA105 20 %，CR 0.020 %，$G = 10\ \mathrm{sec}^{-1}$）を Fig. 5－9 に示す。

Fig. 5－9 は緩和の際の複屈折の変化に対する強度変化を示している。

$$I = I_0 \sin^2 \frac{\delta}{2} \left(\delta = \frac{2\pi \Delta n d}{\lambda} \right) \qquad (5-2)$$

I_0 ：入射光強度
d ：試料厚み
λ ：波長
$\triangle n$ ：複屈折

を用いて光強度を$\triangle n$の変化に変換した図をFig.5－10に示す。

$$\triangle n = \triangle n_{\infty}[1 - \exp(-\tau_t t)] \qquad (5-3)$$

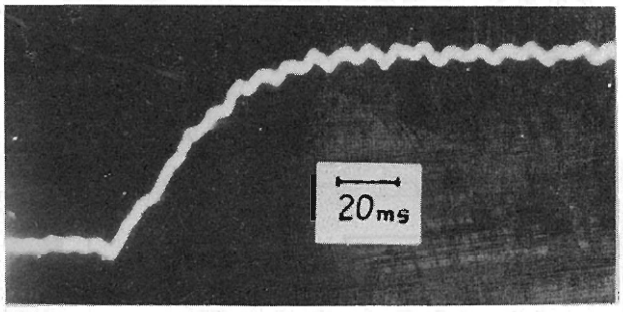


Fig. 5－9　流動複屈折の緩和の際の強度変化

$\triangle n_{\infty}$：$t \longrightarrow \infty$の$\triangle n$

として緩和時間τ_tを定義して求めた。

このような方法により緩和時間τ_tを各種の試料について求めた結果をFig. 5－11に示す。

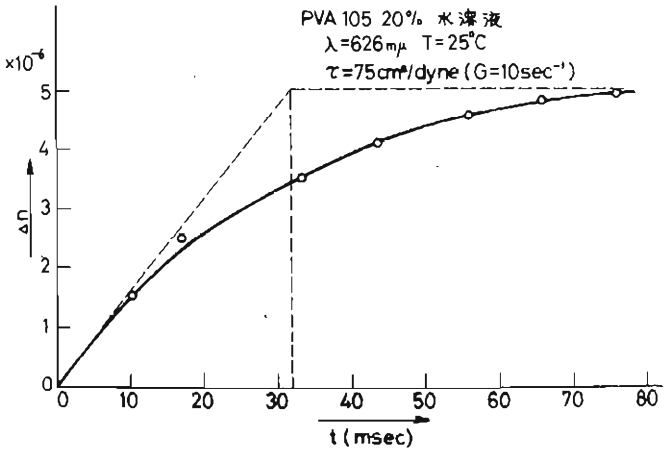


Fig. 5－10　流動複屈折の緩和曲線

Fig. 5－11で点線は液停止または開放装置の停止または開放に必要な時間の影響が少ないとみられる高濃度のPVAの緩和時間τ_tをもとにして粘度に対する還元定数として

$$\bar{\tau}_{red} = \frac{\tau_t}{\eta} \qquad (5-4)$$

から$\bar{\tau}_{red}$を求め，他の濃度に対して，

$$\tau_t = \eta \bar{\tau}_{red} \qquad (5-5)$$

として計算した値を示す。液開放装置の開口時間は5msecであるので低い緩和時間に対して大きく影響してくるのはこのためと考えられる。

このような瞬間的に速度勾配が変化する場合，溶液をMaxwell モデルと仮定した時の消光角 χ と緩和時間 τ_t との関係は式(5−6)で表わされる。(54)

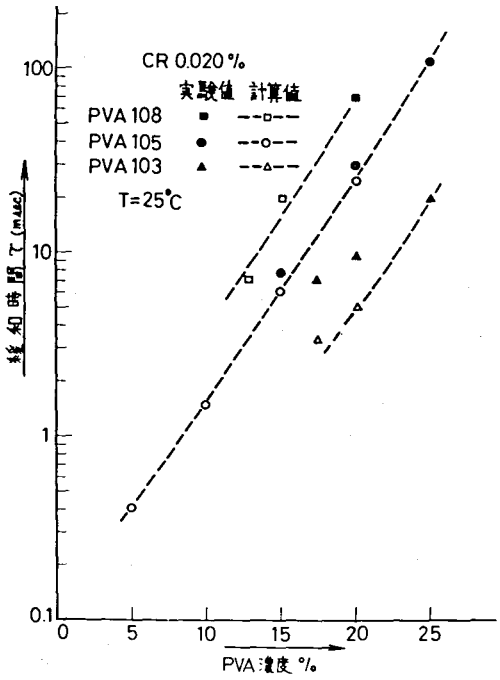


Fig. 5−11 PVA−CRの流動複屈折緩和時間のPVA濃度に対する変化

$$\cos^2 \chi = \frac{1}{2}\left[1 + \frac{G\tau_t}{\sqrt{1+(G\tau_t)^2}}\right] \qquad (5-6)$$

$G = 10\ \mathrm{sec}^{-1}$，$\chi = 25°$（実験値）から式(5−6)を用いて緩和時間 τ_t を計算したところ，$\tau_t \sim 10$ msec となりFig.5−10の実験値30 msecより短い，これは液開放装置の開口時間よりも溶液をMaxwell モデルとして仮定したためと思われる。

以上の結果からPVA−CR水溶液の緩和時間は，高濃度の測定値から計算した値により150 msec ～ 1 msec の間にあるので，この程度の変化に応答でき

る。

流体計測のモデル材料として使用する場合，このような応答性を十分考慮して用いる必要がある。

第6章　流体計測への応用

開発した高感度流体材料を使って2次元流速分布を測定でき，簡便な流れの可視化ができることを示す。流動複屈折法による2次元流解析の試みは実験的には F. N. Peeble 等[(11)〜(13)]や理論的には Harold Wayland 等[(15)]によってなされた。F. N. Peeble 等の用いた試料は非ニュートン性で不安定で凝集し易いという問題点がある。また彼等は reference axis を stream line にとって principal strain rate axis と stream line のなす角がほゞ 45° の時のみを実験値だけから流速分布を解析でき，また一般に上述の角が 45° からはずれた時は，principal optical axis の情報を無視して複屈折 Δn が最大速度勾配 G_{max} に対応するものとして Δn から流れ関数を計算により求める場合の補助に使って流速分布を計算している[(13)]。

本研究では reference axis を適当に任意にとって実験値のみから2次元流速分布が求まり，これを積分して流れ関数を求め stream line を求めることができる。6－1では一般の2次元流の場合について実験から流速分布および stream line を求める方法について記す。6－2では，細管中では厚みが小さいので低感度の測定は難しく，高感度流体材料でも流動複屈折は1フリンジ以下になるので流動複屈折，および消光角を光電測光により求める方法についてのべる。6－3では拡大流れの2次元流速分布，stream line の測定例を示す。6－4では高感度流体材料により簡便に流れの可視化を行うことができる例として純流体素子について行なった。

6－1　2次元流速分布測定法

複屈折 $\triangle n$ が最大速度勾配を表わす場合について次にのべる。

Principal strain rate axis と 45 度 をなす方向が最大の shear方向である。高分子溶液はマクロブラウン運動をしているため，その変形の主軸は最大の shear 方向よりも小さな角度のところで均合う。その各軸間の角度関係をFig. 6－1に示す。

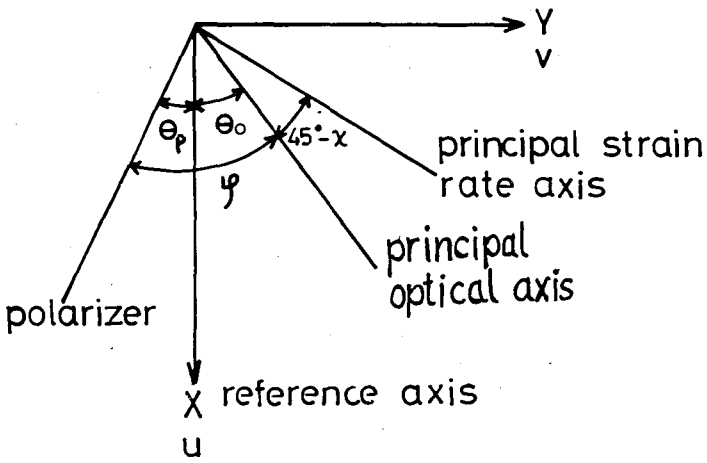


Fig. 6－1　reference axis と各軸との間の角度

Couette flow においては，1次元流であり principal strain rate axis と stream line のなす角は45度であり，式（6－1），（6－2）が求まる。

$$\triangle n = f_1\ (G) \qquad (6-1)$$

$$45^\circ - \chi = f_2\ (G) \qquad (6-2)$$

2次元流においては実験から $\triangle n$, θ_σ, θ_p, が求まる。先ず式（6－1）の関係のグラフから G_{max} が求まり，次にこの G_{max} を式（6－2）に代入して χ が求まる。

x, y 軸方向の速度 u, v とすると，次の関係式が成立する。

$$e_{xx} = \frac{\partial v}{\partial x} = -e_{xy} = -\frac{\partial v}{\partial y} = \frac{G_{max}}{2}\cos 2\,(45^\circ - \chi + \theta_o) \qquad (6-3)$$

$$e_{xy} = e_{yx} = \frac{1}{2}\left[\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right] = \frac{G_{max}}{2}\sin 2\,(45^\circ - \chi + \theta_o)$$

(6−4)

$$\frac{\partial v}{\partial y} = -\frac{G}{2}\sin(\chi - \theta_o) \qquad (6-5)$$

$$\frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} = G\cos(\chi - \theta_o) \qquad (6-6)$$

壁においてu，$v=0$を境界条件として式(6−5)，(6−6)を積分すればu，vが求まる。

Stream line を求めるには流れ関数ψとu，vとの間には次の関係があるので，これを積分することによりψを求め，ψ = const をつらねればよい。

$$u = \frac{\partial \psi}{\partial y}, \quad v = \frac{\partial \psi}{\partial x} \qquad (6-7)$$

複屈折Δnが主応力差を表わす場合には，以上の方法において$\frac{\Delta n \sin 2x}{\eta}$ = G_{max}を用いればよい。

6 − 2　流動複屈折および消光角の光電測光法

流動複屈折の等色縞が1フリンジ以下の場合，光電測光により流動複屈折Δnおよび消光角χを測定することを試みた。

Fig. 6−1に示したように，偏光子とx軸とのなす角をθ_p，複屈折媒質の光軸とx軸となす角θ_o，偏光子と複屈折媒質の光学的主軸とのなす角φとすると次の関係がなりたつ。

$$\varphi = \theta_p + \theta_o \qquad (6-8)$$

直交偏光場において観測される強度Iは，入射光I_0とすると

$$I = I_0 \sin^2 2\varphi \sin^2 \frac{\delta}{2} \qquad (6-9)$$

$$\delta = \frac{\Delta n\, d}{\lambda} \times 360^\circ$$

式(6−8)を式(6−9)に代入して

$$I = I_0 \sin^2 \{ 2(\theta_p + \theta_0) \} \sin^2 \frac{\delta}{2} \qquad (6-10)$$

$\theta_p = 0^\circ$および$\theta_p = 45^\circ$における強度を$I_{\theta_p=0}$，$I_{\theta_p=45^\circ}$とすれば，

$$I_{\theta=0^\circ} = I_0 \sin^2 2\theta_0 \sin^2 \frac{\delta}{2} \qquad (6-11)$$

$$I_{\theta=45^\circ} = I_0 \cos^2 2\theta_0 \sin^2 \frac{\delta}{2} \qquad (6-12)$$

こゝで$I_{\theta_p=0^\circ}$および$I_{\theta_p=45^\circ}$の比をとりI_rとすれば

$$I_r = \frac{I_{\theta_p=0^\circ}}{I_{\theta_p=45^\circ}} = \tan^2 2\theta_0 \qquad (6-13)$$

したがって$\theta_p = 0$および$\theta_p = 45^\circ$における強度を求めれば，式(6−13)からθ_0が求まる。またθ_0を式(6−11)または(6−12)に代入すれば，δすなわちΔnが求まる。なおCouette flowにおいてはprincipal strain rate axisとstream lineが45°をなすから$\theta_0 = \chi$となす消光角χが求まる。

流動複屈折Δnについては円偏光場において透過光強度Iを測定して式(6−14)からΔnを求めてもよい。

$$I = I_0 \sin^2 \frac{\delta}{2} \qquad (6-14)$$

6－3　2次元流速分布測定例

2次元流の1例としてFig. 6－2に示す拡大角28°の flow cellを用いて拡大流の流速分布の測定を行なった。flow cell の製作法，材料，flow－cell scanning 光電測光装置については第2編3－1に詳細に示す。

Fig.6－3は流動複屈折によって，PVA 105 20 %，CR 0.020 % の水溶液をQ＝0.021 cc／sec で流した場合について可視化した流れ模様で，等傾線および等色線図である。Fig. 6－3において偏光子と中心線とのなす角θ_pが0°45°の等傾線および等色線においては中心線に対して左右対称の模様が得られたが，θ_p＝22.5°では中心線に対して非対称になっている。この現象はつぎのように説明できる。

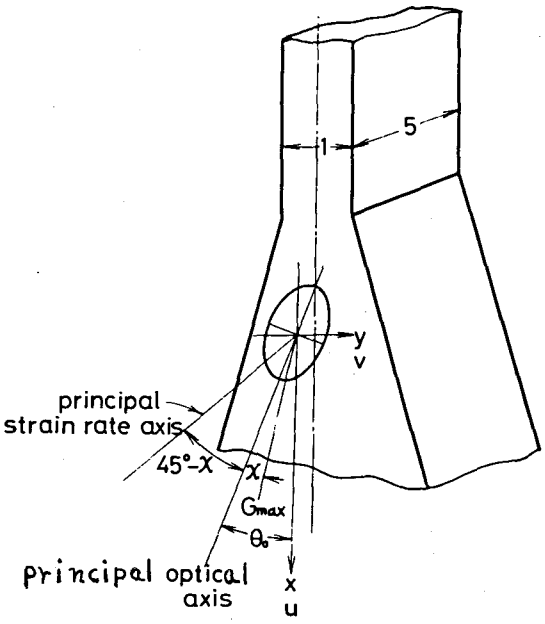


Fig. 6－2　拡大角28°の flow cell と各軸間の関係

流体中の高分子の光学的主軸は流動セルの中心線を軸対称として線対称をなしていると考えられる。従ってFig.6－2のφ，θ_p，θ_oの間の関係は中心線より左側の部分では

$$\varphi^L = \theta_o + \theta_p \quad (6-15)$$

右側の部分では

$$\varphi^L = \theta_o - \theta_p \quad (6-16)$$

である。

Lは中心線より左側，Rは中心線より右側を示す。こゝで，θ_p＝0°および45°の場合を

考えると，

$$I_0^{\ L} = I_0 \sin^2 2\theta_0 \sin^2 \frac{\delta}{2} = I_0^{\ R}$$

$$I_{45}^{\ L} = I_0 \sin^2 2(\theta_0 + 45°) \sin^2 \frac{\delta}{2}$$

$$= I_0 \sin^2 2\theta_0 \sin^2 \frac{\delta}{2}$$

$$I_{45}^{\ R} = I_0 \sin^2 2(\theta_0 - 45°) \sin^2 \frac{\delta}{2}$$

$$= I_0 \cos^2 2\theta_0 \sin^2 \frac{\delta}{2}$$

$$I_{45}^{\ L} = I_{45}^{\ R}$$

すなわち $\theta_p = 0$ および $45°$ の場合では，中心線に関して対称な左右の点の光の強度は一致する。しかしこのことは $\theta_p = 0$ および $\theta_p = 45°$ の時に限られる。例えば $\theta_p = 22.5°$ とすると

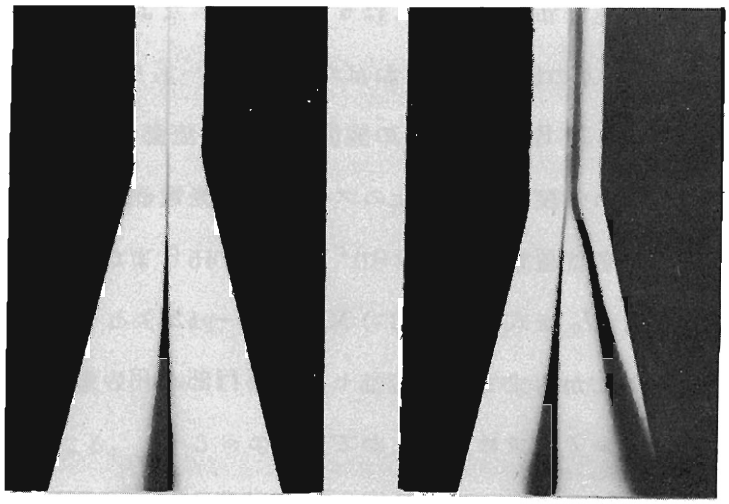
$$I_{22.5}^{\ L} = I_0 \sin^2 2(\chi + 22.5) \sin^2 \frac{\delta}{2}$$

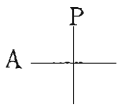
$$I_{22.5}^{\ R} = I_0 \sin^2 2(\chi - 22.5) \sin^2 \frac{\delta}{2}$$

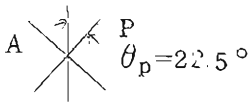
となり

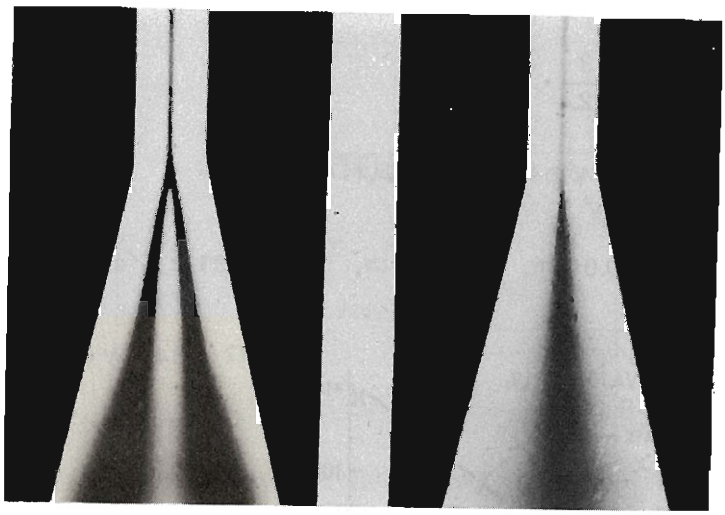
$$I_{22.5}^{\ L} \neq I_{22.5}^{\ R}$$

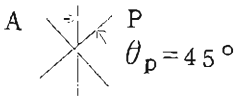
である。



(1) 

(2) 



(3) 

(4)

Fig. 6－3　拡大角 28° 流動セル中の等傾線および等色線

(1)　$\theta_p = 0°$　　(2)　$\theta_p = 22.5°$

(3)　$\theta_o = 45°$　　(4)　等　色　線

拡大流れの流速分布を求めるには6－1でのべたように式（6－1），（6－2）のGと$\triangle n$, χの関係を求めねばならない。

このため4－6のFig. 4－59の装置を用いて流動セルをscanさせflow cellの各位置の強度を光電面上のスリットで光電測光する。直交偏光場において流動セルの各位置に対し$I_\theta=0°$，$I_\theta=45°$または円偏光場でIの測定を行えば，$\triangle n$, θ_0を式（6－13）又は（6－12）と（6－13），$\triangle n$については式（6－14）から求まる。流動セルの平行部を用いるとPoiseulle flowとなり$\theta_0=\chi$を求めることができる。

解析に必要な流量Qは，一定時間内に流出する流量をメスシリンダーにて測定することにより求めた。流量Qと速度勾配Gとの間には流動セルの軸の中心を$y=0$とすると次の関係が成立する。

$$G=\frac{3}{2}\cdot\frac{Q}{b^2 d}\cdot y \qquad (6-8)$$

b：セルの幅　　d：試料の厚み

b = 0.05 cm,　d = 0.5 cm,　Q = 0.021 cc/sec では

$$G=24.1\,y\,\mathrm{sec}^{-1} \qquad (6-9)$$

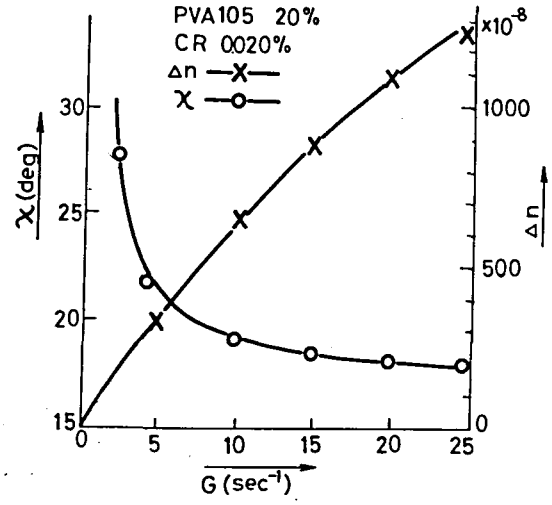


Fig. 6－4　流動セル平行部から求めた速度勾配Gと流動複屈折$\triangle n$, および消光角χとの関係

このGと Δn, χ の関係を求めた結果をFig. 6－4に示す。

Fig. 6－4を用いて6－1で述べた方法により拡大角28°の flow cell の最大速度勾配の方向 $\theta_0 - \chi$ および最大速度勾配 G_{max} が求まる。流動セルの2ケ所で求めた結果をFig. 6－5に示す。

次にFig. 6－5を積分して6－1で述べた方法により求めた x 軸方向および y 軸方向の速度 u および v をFig. 6－6に示す。

流動セルの実際の流量と position 2, 3を積分して求めた流量を比較するとTable 6-1のようになる。9～5％の誤差があるがこれは測定中の加圧変化によるものと思われる。

Stream line については，流速を積分して求めた流れ関数の一定のところをつらねた結果を Fig.6－7に示す。理論の stream line とよく一致している。

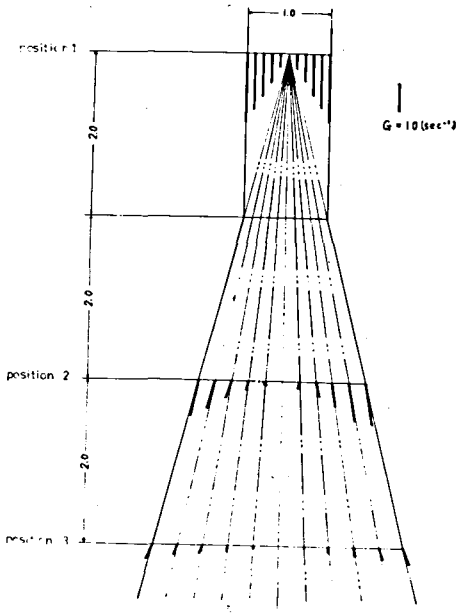


Fig. 6－5　拡大角28°の流動セル中の最大速度勾配とその方向

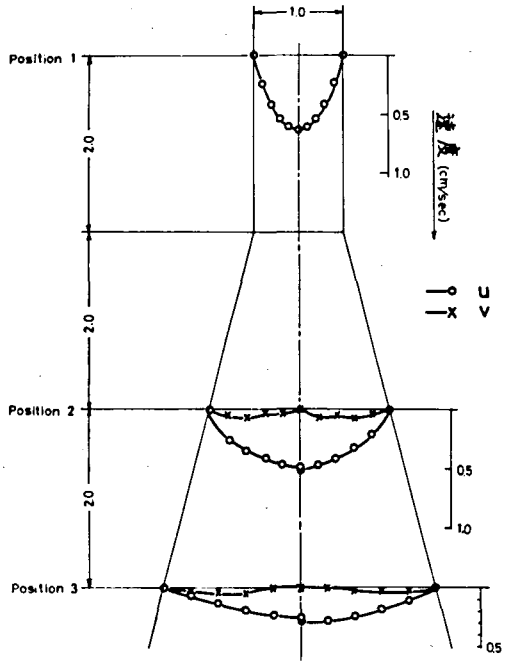


Fig.6－6　拡大角28°の流動セル中の2次元流速分布

Table 6−1 実際の流量と測定値より求めた流量の比較

単位 cc/sec

実際の流量	position2	position3
0.021	0.023	0.022

以上により高感度流体材料を用いることにより，2次元流速分布および stream line を求めることができることを示した。

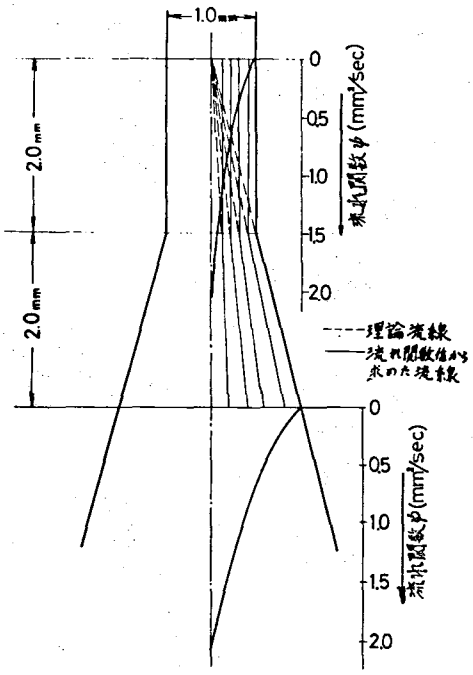


Fig. 6−7 拡大角 28°の流動セル中の stream line

6−4 流れの可視化例

高感度流体材料を用いると，きわめて明るい流動複屈折パターンが得られ，流れの可視化を簡便に行うことができる。流動複屈折 Δn は最大速度勾配すなわち流速の微分値を示す。特に流れの曲がり等は流速のちがいによって起るので，その微分値が問題となる。これを明瞭に可視化できる。第2編第3章での空気式純流体素子の応用例と同じように，1例として高感度モデル材料を用いて層流形のボルテックス形純流体素子の主噴流と制御流の混合流の流れを可視化した結果を Fig. 6−8 に示す。主噴流みぞ幅 2 mm，厚み 10 mm，Re（レイノルズ数）＝1，制御流量／主噴流量＝1／4，試料 PVA 13 %，CR 0.050 %，η ＝1 poise，平行部での主噴流 $G_{max} = 300\ sec^{-1}$ である上部に滞流

をみることができ，主噴流の曲げられる様子をみることもできる。なお高レイノルズ数における実験について今後の　問題が残されている。

液体における純流体素子においては，その用途が広いにかゝわらず，まだ十分研究されておらずこの方面への応用が今後期待できる。

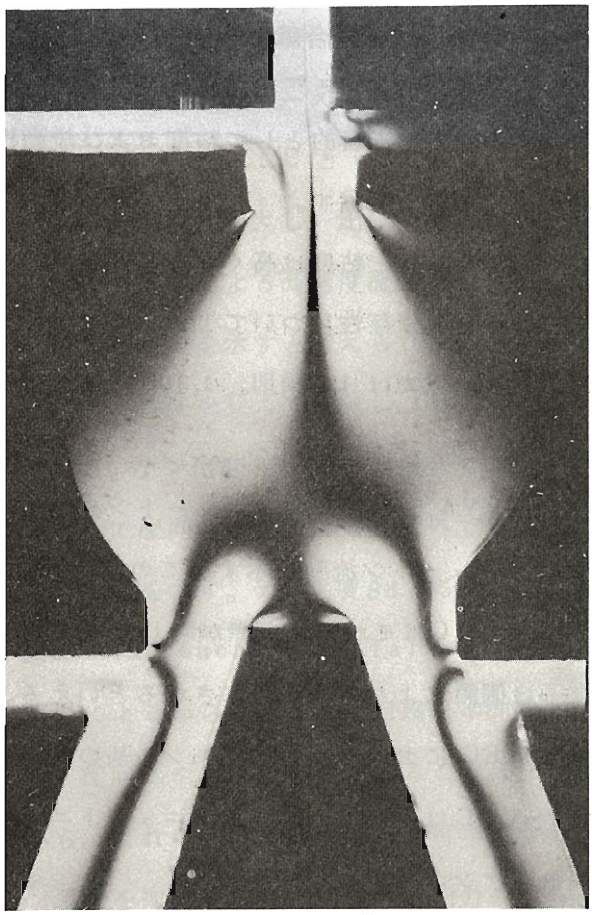


Fig. 6－8　ボルテックス形純流体素子の流動複屈折パターン，直交偏光場で偏光子の方向は主噴流の方向と平行

第7章　総　　括

流動変形状態に対する分子構造の影響を調べ，ニュートニアンで水溶性，高感度の流動複屈折モデル材料を開発することを主目的として粘度および流動複屈折について実験を行なった結果を次に要約して示す。

(1) a　一般に溶液の重合度，濃度が高くなるほど粘度は高くなり，非ニュートン流動を示すようになる。粘度の重合度依存性について1例としてＰＶＡにおいて調べた結果，重合度1,300以下では1.8乗則，1,300以上では3.4乗則が成立している。

また実験に用いた試料のうち，PVA，HECはほゞニュートン流動を示し，PVP，Na－CMCは顕著な非ニュートン流動を示す。このことは，PVAとPVP，およびNa－CMCとHECはそれぞれ主鎖が同じで側鎖が違っていることから，流動の様子は側鎖により大きく左右されるといえる。ニュートニアンであるPVAとHECにおいてはヒドロキシル基の側鎖を有する点で一致している。Na－CMCは低速度勾配でノンニュートニアンであるが高速度勾配でニュートニアンである。

b　ＰＶＡにおいては側鎖につく酢酸基の量が多くなるほど粘度が低くなるのは，酢酸基が分子内水素結合を切断するため主鎖の屈曲性がよくなるためと考えられる。またNa－CMCにおいては，エーテル化度が大きくなるほど粘度が高くなるが，これは他の結合力よりも電気的クーロン引力が分子間相互作用に大きく影響するためであると考えられる。

(2)　一義的な流動複屈折感度である応力光係数と分子構造の関係をみるため，水溶性高分子の重合度，主鎖，側鎖の種類，濃度をかえて流動複屈折を測定した。一般に重合度，濃度は応力光係数にあまり影響をおよぼさない。また

PVA−PVP, Na−CMCとHECのように主鎖が同じで，側鎖が異なるものを比較すると，今の場合主として主鎖が応力光係数に影響を与えており、ビニル鎖よりもセルロース鎖の分極率の異方性が高いためである。セルロース鎖を有するNa−CMC と HECについては，側鎖のエーテル化度の増大により応力光係数は増大し，比較的流動複屈折感度はよい。

(3) 分光的方法による高感度流動複屈折材料の開発と関連して負の消光角を示し，高配向性を示すと考えられる，ニュートン性を示す PVA について重合度，ケン化度を変えて実験し，分子レオロジー的に考察した結果は次のようである。ケン化度98.8％で低重合では消光角は大きく変化し，重合度100～1,300で配向しやすく，これ以外では配向しにくい。重合度500程度において最大点を示す。ケン化度88.8％では配向しにくい。これについては，OH基の hindrance potential が $OCOCH_3$ 基のそれより小さいこと，分子間力によるからみあい，位相幾可学的もつれが分子配向に関係する。すなわち，配向しやすい重合度があることは，マクロブラウン運動は配向を妨げるから，これにうちかって位相幾可学的なもつれをほぐすには，マクロブラウン運動を拘束する或程度の分子間力のからみあいとし，それには適当な重合度が必要である。

(4) 高感度流動複屈折材料を得るため高配向性物質と大きな異方性をもった物質を結合させることによって感度を上昇させることができるのではないかという予測のもとに実験考察を進めていった。

(a) 異方性の大きい物質として分光的に考えて可視域に顕著な吸収帯と２色性を示す物質は吸収帯から少しはずれた所で屈折率の異方性も大きいと考えて，CRを高配向性物質PVA１０５に吸着させた所，0.020％～0.100％を加えると30～100倍程度応力光係数は増大し，最高の応力光係数を示

し，Na－CMCにくらべて10倍程度高くなる。

(b) こゝでCRの濃度と応力光係数の関係を調べた。CR濃度の増加によって応力光係数は増大するが，それにつれて光の透過率が下がるので，応力光係数と透過率のかねあいから，CRの濃度は0.020％～0.100％が適当であることを示した。

(c) つぎに応力光係数の波長分散を調べたところ波長が短かくなるにつれて応力光係数が増加することがわかったが，これもCRの吸収が535mμ付近で最大となるので，応力光係数と吸収のかねあわせから測定波長は605～626mμを使うと良いことを知った。

(d) PVA濃度に対する応力光係数は20％濃度において最大となる。低濃度ではPVAとCRの結合が弱くなり，高濃度ではPVAの分子のからみあいが大きくなりPVAは配向しにくゝなるため応力光係数は低くゝなる。

(e) PVA重合度に対する応力光係数は重合度500程度が最大となる。

(5) PVA105において観測された負の消光角がCouette flowという特殊な速度勾配の与え方をした場合にだけ存在するものかどうかを検討するために平行セルを用いたPoiseulle flowにおいて観測した結果，この場合にもやはり負の消光角が観測できた。一般に単純剪断力を与えた時，消光角χは45°から0°の間にあるのでPVAは光学的に負の消光角をもつ，すなわちPVAの場合には粒子の幾可学的な主軸方向と光学的な主軸方向が一致していないと考えた。

速度勾配が小さい間は，主鎖の配向が少ないのでその影響はあらわれず，速度勾配が大きくなってPVAの主鎖が直線状になってくると，粒子の主軸方向と屈折率楕円体の主軸方向とのずれが影響を与えるためであると解釈した。完全に伸びたPVAにおいてはOH基は主鎖に対してある角度をなして

おり，この分極率の異方性は他の基よりも大きいので，PVAの立体規則性についてisotactic部分が多ければ消光角は負になると考えられる。CRを吸着させた場合負にならないのはコンゴーレッドが主鎖に平行につくためと考えられる。

(6) 分子の変形状態と複屈折 Δn と消光角 χ の3者の関係を調べるためにポーラーダイヤグラムにより比較してみた。PVAにCRを加えた水溶液では剛体粒子と同じようなポーラーダイヤグラムになり，速度勾配Gに流動複屈折 Δn が対応していると考えてよい。Na−CMCについては低速度勾配ではPVA−CR水溶液と同じように配向によって複屈折 Δn は生じるが，高速度勾配になると変形によって複屈折 Δn は生じる。この場合は速度勾配Gに対して $\Delta n \sin 2\chi$ が対応する。

(7) 流動複屈折の緩和時間測定装置を試作して緩和時間を測定し，その適用範囲を示した。

(8) 得られた高感度流動複屈折材料PVA−CR水溶液を用いて，2次元流の速度分布の測定に応用した所，精度よく測定できることが解った。

第2編　流動2色性法による流体計測

第1章　緒　　言

本研究は主として吸収の異方性（2色性）を観測手段として高分子の流動変形状態を測定する装置および流動2色性を用いて流体計測を行う方法，流動2色性材料について検討を加える．

2色性はBitotが1815年電気石の研究中に発見した。以後2色性偏光子としてLand[55]等が利用して以来これに関する多くの研究がなされている。また最近結晶性高分子の変形を研究する上に重要な問題として結晶と非晶領域の配列過程を分離考察することがあるが，その非晶領域の配列を求める手法として赤外非晶バンドの[50]2色性と可視2色性[57],[58]を測定する方法が用いられてきた。流動2色性については分子の形状を決定するために測定された例はあるが，実験装置に次のような問題がある。従来の流動2色性装置としてCavarieli[59]等が紫外部の2色性を,あるいはBird[54]らが赤外2色性を測定する際に用いたものは平行平面板流動セルに圧力を加えて流し，Poiseulle flowにより生じた吸収率楕円の平均値を測定している。また和田，小沢[61]らは流動複屈折法に用いられてきた回転2重円筒の間に溶液を入れ，Couette flowにより生じた吸収率楕円を光の入射方向の投影として観察している。これ等はいずれも吸収率楕円の主軸の大きさとその方向について測定できない。また流動2色性の流体計測への応用については類をみない。

流動2色性法は流動複屈折法と同じく，光学的異方性を有する分子が流れによって，その分子の中の原子団や残基とよばれる構造要素がどのような配置と配向をとるかに関して直接的に知る方法である。前者は吸収率異方性を，後者

は屈折率異方性を利用する点で異っている。流動２色性法は流動複屈折法にくらべて吸収帯のある所で顕著な吸収の異方性を示すので構造要素そのものゝ挙動を知ることができ，光学要素として$^1/_4$波長板や検光子を必要とせず偏光子１枚により測定でき装置が簡便で各波長に対する測定も容易におこなえる。特に流動２色性によると自然光に対しても流れの吸収率変化を生じ，簡便に流れの可視化を行え，その光学厚み変化に対してLambert–Beer Lawが成立し，透過強度は指数函数的に変化するので特に狭い管中の流体計測に有利である。

本研究では流れの可視化のために可視の波長領域において吸収の異方性を示すものについて実験を行なう。

第２章では，任意の３方向（本研究においては0°，45°，90°）の電気ベクトルを持つ偏光を用いて吸収率楕円の光学主軸方向，流動２色性を測定する方法，また流動２色性を流体計測へ応用する方法等[41],[42]についてのべる。

第３章では流動２色性の測定およびこれを流体計測へ応用するために，第２章の原理にもとづき新しくflow cell scanning typeの装置を試作し[42]，これを従来の装置と比較する。

第４章では試料ポリビニアルコール（PVA），コンゴーレッド（CR）およびその調製についてのべる。

第５章では各種試料について上記の装置を用いて測定した流動２色性に対するPVA重合度，濃度効果，CR濃度効果についての実験結果を示す。その結果について分子構造と流れの配向挙動との関連について考察する。また流動２色性により２次元流の速度分布解析をおこなえることを示す。

第２章　流動２色性の理論および方法

本章では流動２色性の理論および方法について述べる。２－１では，２色性，流動２色性の原理，理論について述べ，さらに，流動２色性による流体計測の原理についてのべる。２－２では流動２色性の測定方法について，本研究において試作した方法と従来の方法を比較しながら述べる。

２－１　２色性の理論

均一な物質でもある場合には光学的な異方性を有し，特に吸収の異方性を２色性（多色性）という。ある２色性物体に直線偏光をあて，入射光線の振動方向と伝播方向を連続的に変化させると吸収率が変化し，これを最も簡単に表わしたものが，吸収率楕円体（absorption indicatrix）である。Fig. 2－1に示す吸収率楕円体において，ある入射光線に対する吸収率は，楕円体の中心を通り，入射光線に垂直な平面で切った場合の曲線上にあり，入射光線の電気ベクトルの方向によって曲線上の点をとる。一般に，これらの切断面は楕円であるが，特別な場合には，円となり，この場合の入射光線方向を単

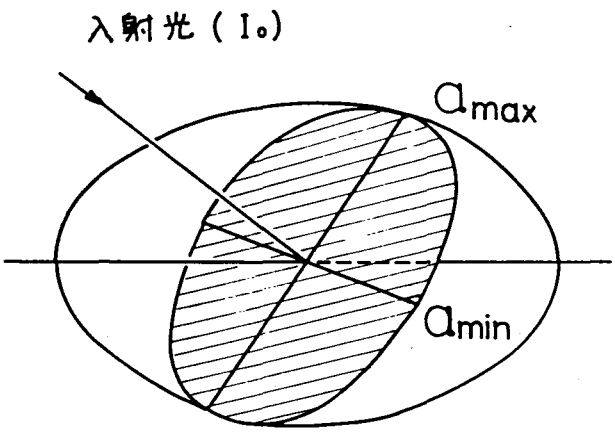


Fig. 2－1　吸収率楕円体

色軸と呼ぶ。

平面内の２色性を考える場合には，吸収率楕円体の入射光線方向にたゞ１つの面を考えればよい。

こゝで，透過率T，吸収率a，吸収係数Aを定量的に表現してみると，

$$T=\frac{\mathrm{I}}{\mathrm{I}_0} \qquad (2-1)$$

$$a=-\log_{10}\frac{\mathrm{I}}{\mathrm{I}_0} \qquad (2-2)$$

$$A=-\frac{1}{L}\log_{10}\frac{\mathrm{I}}{\mathrm{I}_0} \qquad (2-3)$$

で表わされる。但し，I_0＝入射光強度，I＝透過光強度，L＝光路長さである。

平面内の２色性$\Delta\varepsilon$は吸収率楕円の長軸$a_{\max}$と短軸$a_{\min}$との差で定義され，式（２－４）で表現できる。

$$\Delta\varepsilon=a_{\max}-a_{\min}$$

$$=\log_{10}\frac{\mathrm{I}_{\max}}{\mathrm{I}_{\min}} \qquad (2-4)$$

但し，$\mathrm{I}_{\max}$，$\mathrm{I}_{\min}$は吸収率楕円の長軸および短軸方向の透過光強度である。

式（２－４）で表現される２色性$\Delta\varepsilon$は，透過光強度の絶対量を測定する必要はなく，相対的な強度の測定で求めることができる。

式（２－４）で示した２色性$\Delta\varepsilon$は分子鎖の配向と対応し，３次元の吸収率楕円体を考えて，２色比Dを式（２－５）のように定義し（$D-1$）／（$D+2$）をとると（$D-1$）／（$D+2$）は式（２－６）のように与えられる。

$$D=\frac{a_{\max}}{a_{\min}} \qquad (2-5)$$

$$\frac{D-1}{D+2}=f\cdot f_{D_{ye}}\cdot f_{\theta}=f_{D} \qquad (2-6)$$

ここでfは配向関数，$f_{D_{ye}}$は染料自身のf_Dの値であり，f_{θ}は分子鎖と染料分子の光学軸とのなす角をθとした時

$$f_{\theta}=\frac{1}{2}(3\cos^2\theta-1) \qquad (2-7)$$

で与えられる。

いま完全に配向した場合を考えると$f=1$であるので

$$f_D=f_{D_{ye}}\cdot\frac{1}{2}(3\cos^2\theta-1) \qquad (2-8)$$

で与えられる。このことは，染料自身の$f_{D_{ye}}$を知り，分子鎖が完全に配向した状態を考えると，f_Dの値を測定することによりθを算出することができる。

2－1－1　流動2色性の原理

流動2色性の場合には2色性微分子を溶液中に溶かし，統計的にみた全体としての2色性を考える。2色性微分子がランダムに存在している場合には，全体としての異方性はなく，微分子が統計的に配向することにより2色性が生じてくる。このため流動2色性においては流れの速度勾配により分子が配向することにより2色性を生じる。流れによる速度勾配と流動2色性との関係は実験から求められるが，形式的に表現すると式（2－9）のようになる。

$$G=f(\Delta\varepsilon) \quad \text{または} \quad \Delta\varepsilon=f^{-1}(G) \qquad (2-9)$$

いま流れを(i)非圧縮性流れ，(ii)定常な層流，(iii)2次元流，(iv)Newtonian溶液と仮定し，Fig. 2－2に示す様な平行平板内の流れを考える。Fig. 2－2に

おいてy方向の流速vは壁面の流速を零と考えれば

$$v=\int_{-\frac{k}{2}}^{x} G\,dx \qquad (2-10)$$

で与えられる。また流量については管の巾をb厚さをWとすれば

$$Q=\frac{1}{6}Wb^2 \qquad (2-11)$$

で表わすことができる。この関係を用いれば任意の点xにおける速度勾配は

$$G=\frac{12Q}{Wb^3}x \qquad (2-12)$$

で与えられ，流量Qを測定することにより任意の点xにおける速度勾配を求めることできる。

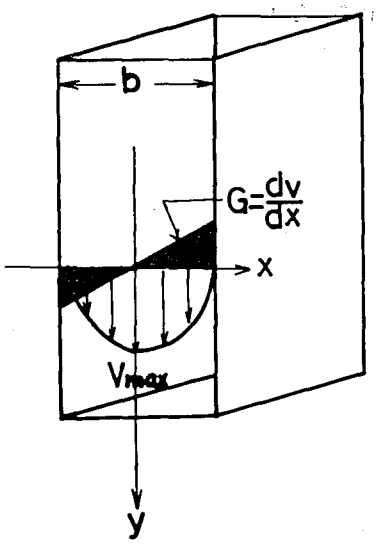


Fig. 2−2　平行平板内の流れ

一方流動２色性$\Delta\varepsilon$は，任意の点xで偏光子を回転し透過光強度曲線を描くことによって，その長軸と短軸とから式（２－４）に従って算出することができる。以上の方法によって流動２色性と速度勾配の関係式（２－９）を求めることができる。また同時に，流線方向と吸収率楕円の光学軸とのなす角（消光角χ_D）についても式（2−15）の関係を求めることができ，これは次節で述べるように２次元流の最大速度勾配Gの方向を知るために必要である。

$$\chi_D=F(G) \qquad (2-13)$$

Non−Newtonian の場合には粘度ηは速度勾配Gの関数であり，このためFig. 2−2において式（2−12）において速度勾配を求めることはできない。

しかしせん断応力 τ_{xy} は，Y 方向の圧力差 ΔP，Y 方向の長さ H とすれば，x の位置では

$$\tau_{xy} = \frac{\Delta P}{2H} \cdot x \qquad (2-14)$$

で与えられ，この関係は Non－Newtonian 溶液についても成立する。こゝで，圧力差 ΔP を測定する一方，粘度測定により，η と τ_{xy} および G_{xy} との関係式（2－15）を求めておけば x の位置での速度勾配 G は式（2－16）から求めることができる。

$$\eta = \eta_1(\tau_{xy}) \ , \ \eta = \eta_2(G_{xy}) \qquad (2-15)$$

$$G = \frac{\tau_{xy}}{\eta_2(G)}$$

$$= \left(\frac{\Delta P}{2H} \cdot x\right) / \eta_1\left(\frac{\Delta P}{2H} \cdot x\right) \qquad (2-16)$$

この値を用いて Non－Newtonian の場合の $\Delta\varepsilon$ と G との関係 φ を求めることができる。

$$G = \frac{1}{\eta_2(G)} \varphi(\Delta\varepsilon) \qquad (2-17)$$

2－1－2　流動2色性による流体計測

流動2色性による2次元流の解析を行う場合には，あらかじめ式（2－9），（2－13）の関係を求めておかなければならない。これらの関係を用いて平面内の各点（x, y）における流動2色性 $\Delta\varepsilon$ および座標軸と光学主軸のなす角 θ_0 を測定することにより2次元流の流速分布を求めることができる。

Fig.2－3 は principal strain rate axis と光学主軸との角度の関係を

示す。$\Delta\varepsilon$が実験から求まるとあらかじめ求めておいた$G=f(\Delta\varepsilon)$, $\chi=F(G)$を使ってG, χが求まる。また実験から reference axis と光学軸のなす角θ_0を求めて，G, χ, θ_0の値を式（2−20），（2−21）に代入し，積分することにより，流速u, vを求めることができる。

$$e_{xy}=\frac{\partial v}{\partial y}=-e_{xy}$$

$$=\frac{G}{2}\cos(45^\circ-\chi+\theta_0) \qquad (2-18)$$

$$e_{xy}=e_{yx}=\frac{1}{2}\left[\frac{\partial v}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial y}\right]$$

$$=\frac{G}{2}\sin(45^\circ-\chi+\theta_0) \qquad (2-19)$$

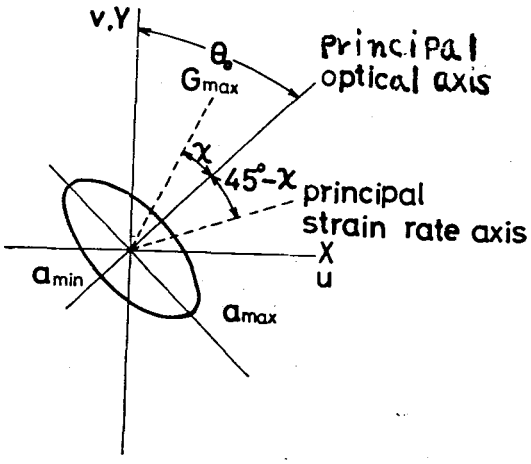


Fig. 2−3　Reference axis と各軸との角度の関係

$$\frac{\partial v}{\partial y}=-\frac{G}{2}\sin 2(\chi-\theta_0)$$

$$\frac{\partial v}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial y}=G\cos 2(\chi-\theta_0) \qquad (2-20)$$

2−2　流動2色性の測定方法

本研究においては，流動2色性を流体計測に応用するために，flow cell scanning typeの流動2色性測定装置を開発した。従来より流動2色性は高分子の配向など物性的な研究に用いられていたが，その測定装置自体についても，問題があり本節ではこれらを比較して述べる。

2－2－1　従来の流動２色性測定装置

従来の測定装置としてはFig. 2－4に示すような(a) Couette type (b)flow cell typeなどがある。

Couette typeは透明２重円筒の間に溶液を入れ，内筒を回転し，溶液に速度勾配を与えるもので，半径方向には速度勾配は一定となる特徴がある。また速度勾配の算出は内筒の回転数より計算する。光の入射方向を，Fig. 2－4 (a)に示すごとく，Y方向とすると，吸収率楕円体のX方向への投影を測定することになり，光の入射方向をZ方向にするとメニカスの影響により，観測が不可能となる。

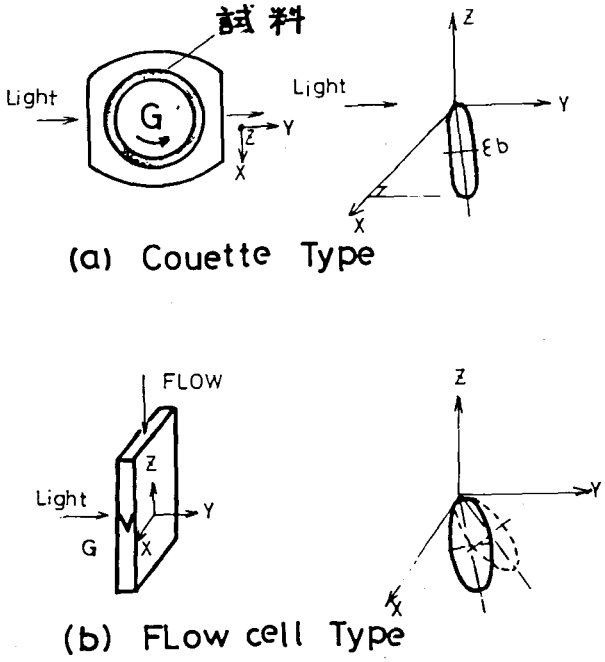


Fig. 2－4　従来の流動２色性測定装置

また，Fig. 2－4 (b)のflow cell typeにおいては，速度勾配は$Y-Z$面で変化しているが，観測をY方向にするために$Y-Z$面での変化は観測できなく，$X-Z$面で平均を観測することになる。

2－2－2　本研究における流動２色性測定方法

従来の流動２色性測定方法においては，いずれも面内での速度勾配は一定と考えているため，面内で速度勾配が変化している場合には用いることはできな

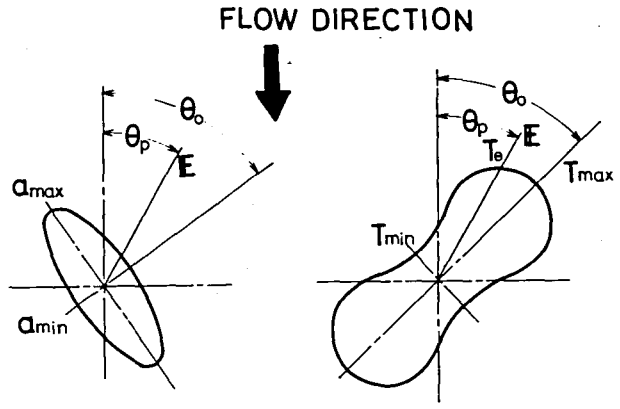
い。

本研究においては平面内の任意の点（x, y）における流動２色性を観測するため，各点において偏光子を回転させて透過率曲線を描き，光学軸の方向と式（２－４）により流動２色性（$\Delta\varepsilon$）を求めることができる。

Fig. 2－5 (a)に示すような吸収率楕円に，座標軸と θ_P なる角度の電気ベクトル$\mathbb{E}$を持つ偏光を入射した場合の透過率 T_{θ_P} は Malus の法則により

$$T_{\theta_P} = T_{max}\cos^2(\theta_0-\theta_P) + T_{min}\sin^2(\theta_0-\theta_P) \qquad (2-21)$$

なるまゆ形曲線で与えられる。



(a)　　(b)

Fig. 2－5　吸収率楕円（a）と透過率曲線（b）の各軸の関係

式（２－２１）において，T_{max}，T_{min}，θ_0が求めようとする値であるから，θ_Pにつて３種類の T_{θ_P} を測定し，それら３個の測定値より，T_{max}，T_{min}，θ_0 を算出することができる。

本実験の場合には，$\theta_P = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$ の場合の透過率，すなわち，T_0, T_{45}, T_{90}の値より，T_{max}，T_{min}，θ_0を求めた。これ等の関係を式（2－22），（2－23）に示す。

$$T_{max} = \frac{1}{2}\left[(T_0 + T_{90} + \sqrt{(T_0 + T_{90})^2 + \{2T_{45} - (T_0 + T_{90})\}^2}\right]$$

$$T_{min} = \frac{1}{2}\left[T_0 + T_{90} - \sqrt{(T_0 - T_{90})^2 + \{2T_{45} - (T_0 + T_{90})\}^2}\right] \qquad (2-22)$$

$$\tan 2\theta_0 = \frac{2T_{45} - (T_0 + T_{90})}{T_0 - T_{90}} \qquad (2-23)$$

以上の関係から，平面内の流動２色性および光学主軸方向を求めるには，偏光子の角度 $\theta_P = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$の場合についての透過率 T_0，T_{45}，T_{90} を測定することにより式（2－22），（2－23）を用いてT_{max}，T_{min}，θ_0を求めることができる。このことに着目して，本研究においては，平面内の流動２色性を求めるには，各点において，偏光子を回転することなく，$\theta_P = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$に固定しておき，平面内を scanning し，各々の角度における透過率を記録することにより，能率的におこなうことができる。

また自然光においては，透過率 T_N は式（2－24）で表わされる。

$$T_N = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} T_{\theta_P} \cdot d\theta_P$$

$$= \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \{T_{max}\cos^2(\theta_0 - \theta_P) + T_{min}\sin^2(\theta_0 - \theta_P)\}\, d\theta_P$$

$$= (T_{max} + T_{min})/2 \qquad (2-24)$$

第3章　実験装置および実験方法

本研究で試作したscanning形の流動2色性測定装置およびその実験方法について以下に述べる。

3－1　流動2色性測定装置

2－2－2節に示した流動2色性法の測定原理に従ってFig. 3－1に示す装置を作成した。Fig. 3－2はこの装置のブロック線図を示す。この装置の主なるものは，(1)光学系，(2)流動セルおよび加圧装置，(3)流動セル送り装置（scanning装置），(4)光電子増倍管および記録部より成り立っている。

本実験に使用した光の波長λは試料に対して流動2色性の最も大きい5461 Åを使用した。平面偏光場をうるために偏光子を用いた。流動セル送り装置を用いて試料の流れている流動セルを水平方向に送り，位置の信号を$X-Y$レコーダーのX部に送る。各X点での透過光強度を光電子増倍管により電気信号に変え，さらに暗電流補正および直流増幅した後$X-Y$レコーダーのY部に透過光強度を記録した。入射光強度を測定することにより透過率を求め，これらのデーターを式（2－22），（2－23），（2－4）に代入し流動2色性$\Delta\varepsilon$，光学主軸方向θ_0を，また式（2－6）に従い配向度f_Dを，電子計算機（NEAC 2206）を用いて計算した。入射光強度はセル支持台の位置に減光板（オパールグラス透過率1.2％）を置くことにより測定した。また流量の測定はメスシリンダーとストップウオッチにて行なった。

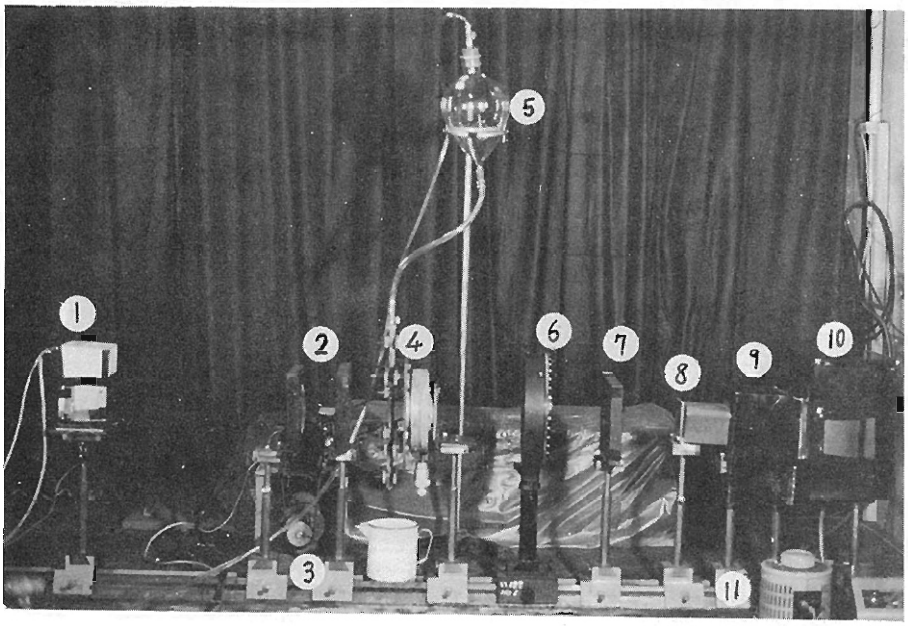


Fig. 3－1 (*a*)　流動２色性測定装置光学系

1 ：光電子増倍管

2 ：プロジェクションレンズ C_2

3 ：モーター

4 ：セル支持台

5 ：試料容器

6 ：偏光子

7 ：コリメーターレンズ

8 ：スリット　S_1

9 ：フィルター，コンデンサーレンズ

10 ：光源

11 ：スライダック

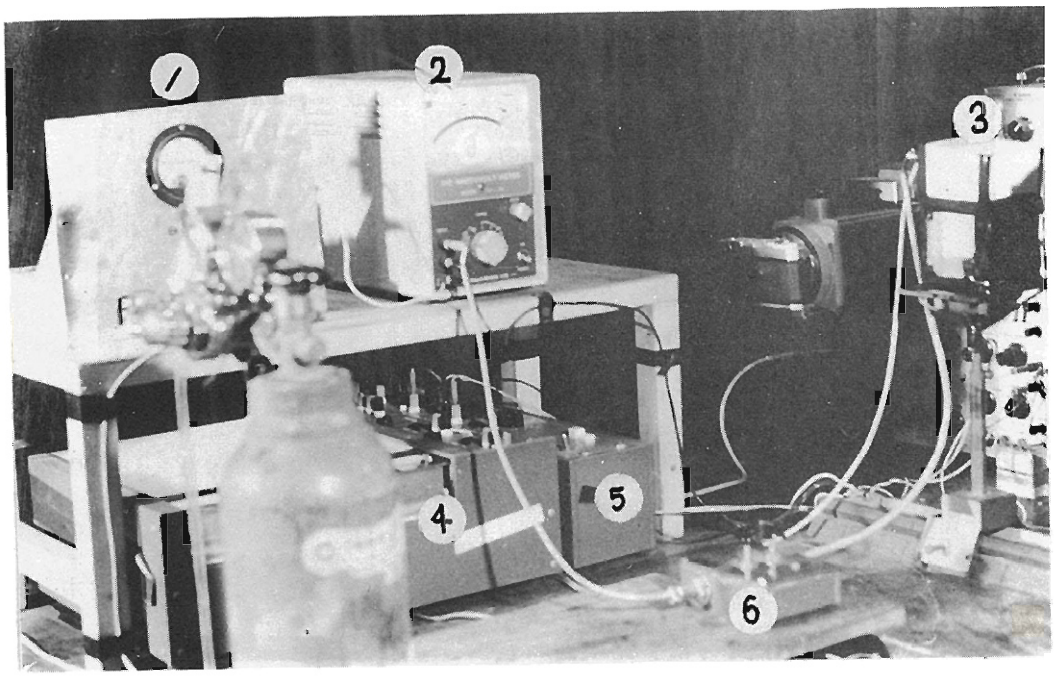


Fig. 3－1（b）　流動２色性測定装置，（光電子増倍管および記録系）

１：高圧直流電源

２：直流電圧増幅器

３：光電子増倍管

４：X－Y レコーダー

５：分圧器（X－Y レコーダー用）

６：暗電流補正器

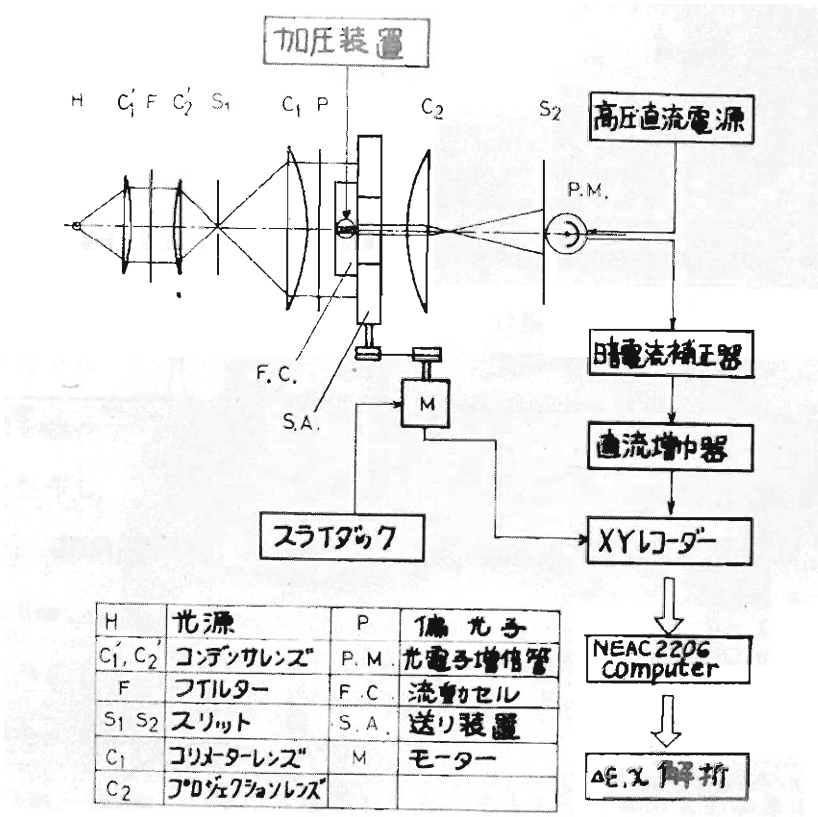


Fig. 3－2　流動２色性測定装置ブロックダイヤグラム

３－１－１　流動２色性測定装置の光学系

流動２色性測定装置の光源Hは超高圧水銀灯（紫外用，ＳＨＬ－100 UV－２形，東京芝浦電気製）を使用した。この光源のスペクトル強度をFig. 3－3に示す。

フィルターFは，干渉フィルターで波長546 mμ，透過率の最大 74 %，半値巾 22mμである。Fig. 3－4にこのフィルターの透過率曲線を示す。この波

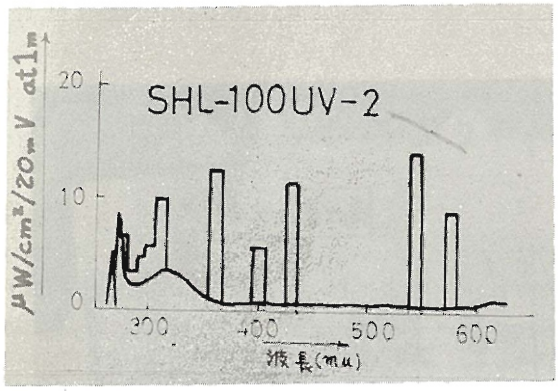


Fig. 3－3　超高圧水銀灯のスペクトル強度

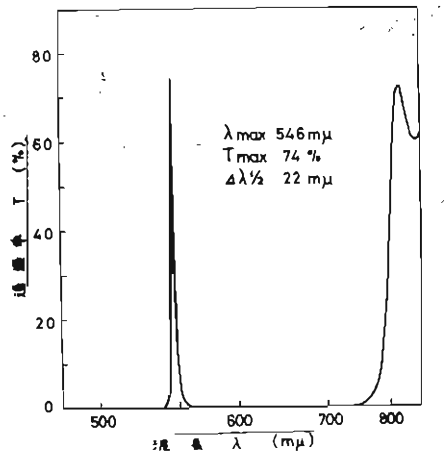


Fig. 3－4　フィルターの透過率曲線

長は第4章で述べる様に，試料に対する流動2色性が最大となる。スリットS_1は直径2mmの円形である。光源を出た光はフィルターFで単色光となりスリットS_1とコリメーターレンズ C_2 により平行光線にされる。　偏光子Pを通過することにより任意の方向の電気ベクトルを持つ平面偏光となる。偏光方向 θ_P は Fig. 3－5に示すように，鉛直方向（座標軸方向）を基準にして光線が紙面の裏より表へ進んでいる場合，反時計方向へ計る。試料を通った光はプロジェクションレンズ C_2 により光電子増倍管上のスリットS_2面上に約3倍の像を作る。

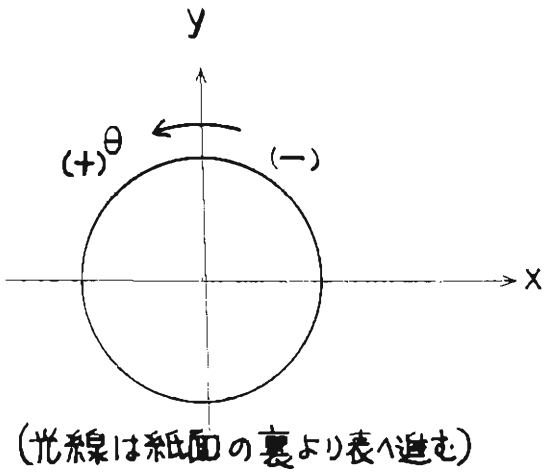


Fig. 3－5　角度の表示

スリットS_2は分解能と光量を増すために 6.7 ㎜ × 40 μ の長方形とした。これにより溝の巾 1 ㎜ の流動セルでは 1/70 の分解能が得られる。またスリットの方向は鉛直方向に設置しておき流動セルの方向と一致させた。2次元流の速度分布の解析の場合には，スリットS_2は直径 30μの円形とした。

3－1－2　流動セルおよび加圧装置

本実験においては，平行セル（平行溝を持つセル）を製作し，使用した。セルの厚みは5㎜，巾はアスペクト比の影響をみるために，1㎜，1.5㎜，3㎜の3種類を作り，主として1㎜のものを使用した。

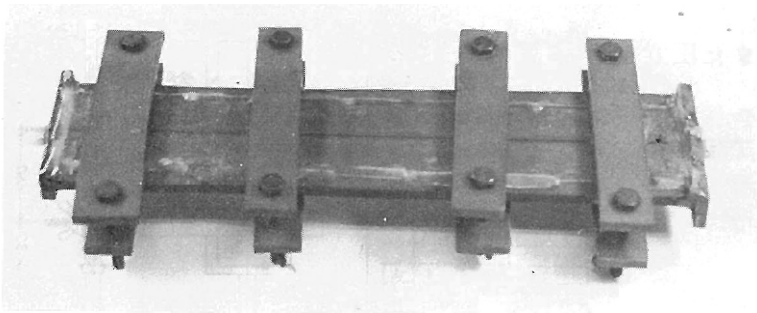


Fig. 3－6　平行セル

Fig. 3－6 に平行セルの写真およびFig. 3－7 に形状寸法を示す。流体を2次元流とみなすためには，アスペクト比が十分大きくなければならない。Fig. 3－8 に流動2色性 $\Delta\varepsilon$ および消光角 χ におよぼすアスペクト比の影響を示す。このグラフよりアスペクト比が3以上では2次元流とみなせることがわかる。

またFig. 3－9 に示すような末広がりセルを作製し，2次元流速分布の解析に用いた。Fig. 3－10 は末広がりセルの形状および寸法を示す。

なお流動セルの側壁は厚さ5㎜のベークライト板にて，#06 のサンドペーパーを用いて仕上げた。表面あらさは約3μ（Hmax）である。2枚のガラス板は汚れのないものを選びアラルダイトを用いてベークライト板に接着した。圧力に

よる液もれがないようにガラス両面を2枚のベークライトの板でしめつけた。溶液試料に圧力をかけて流すために圧縮窒素ガスを用いた。

Fig. 3－11に圧力計，窒素ボンベの写真を示す。

また圧力を精度よく測定する場合には水銀マノメーターを用いた。

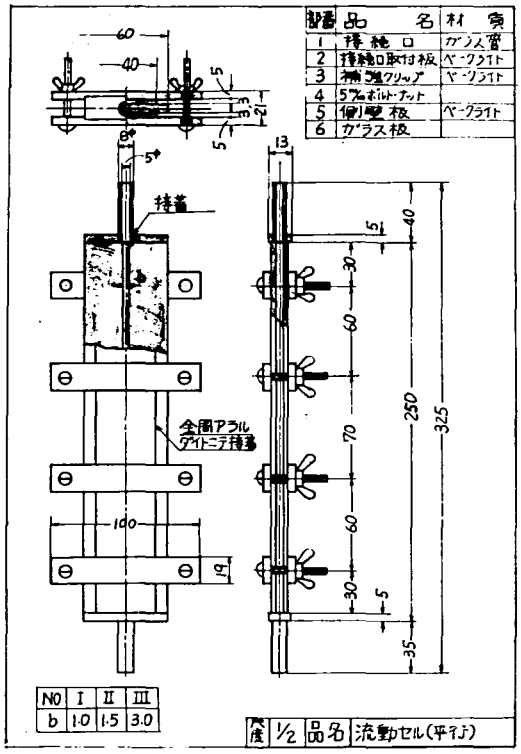


Fig. 3－7　平行セル組立図

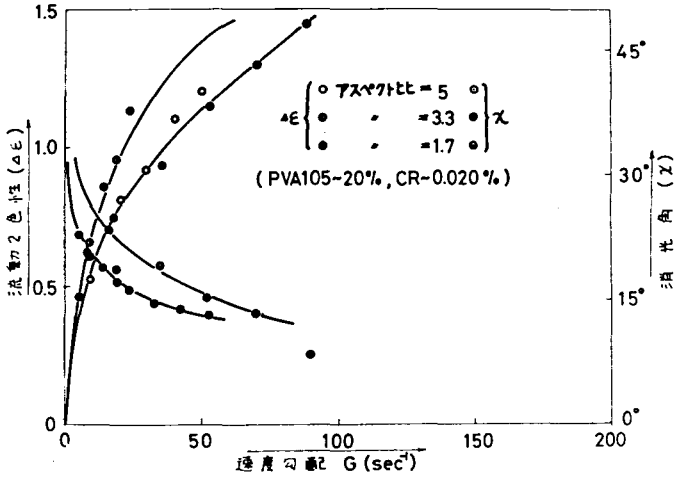


Fig. 3－8　流動2色性，消光角におよぼすアスペクト比の影響

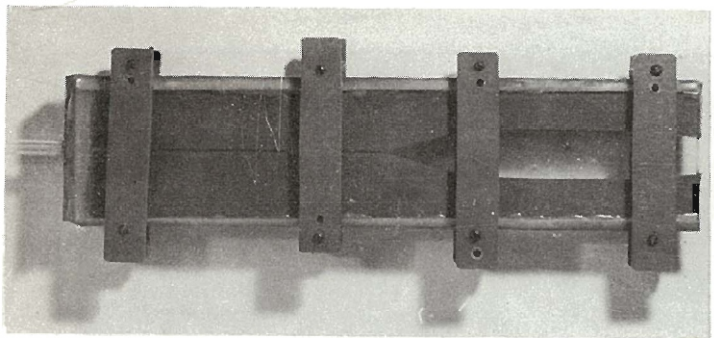


Fig. 3－9　拡大角 28°の流動セル

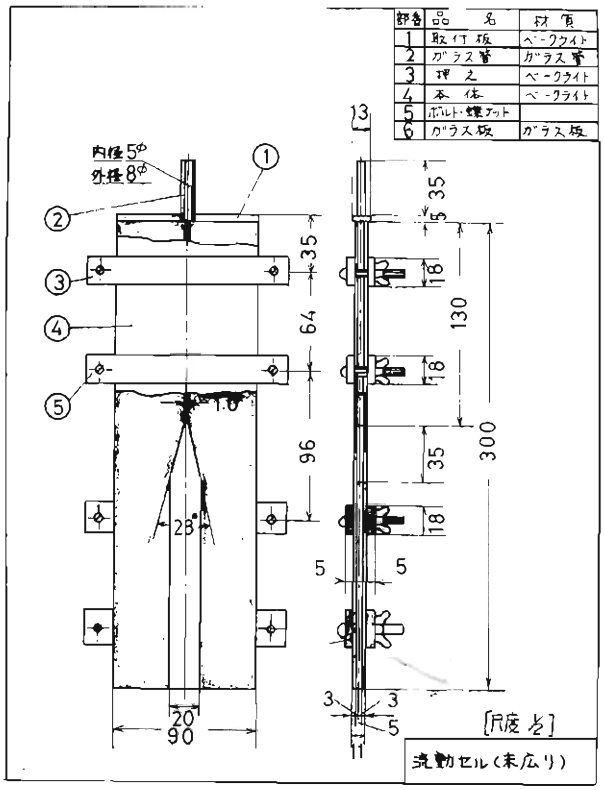


Fig. 3－10　拡大角 28°の流動セル組立図

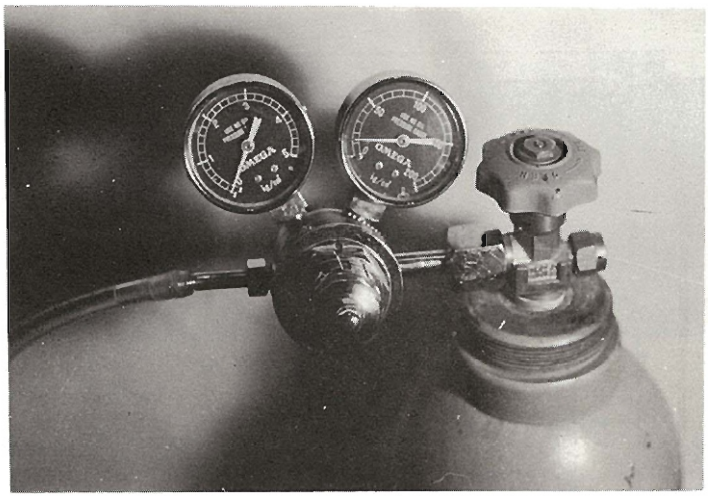


Fig. 3－11　圧力計および窒素ボンベ

3－1－3　流動セル送り装置

平面内の流動２色性を能率よく求めるために，２－２節にもとづいて流動セル送り装置を試作した。流動セルを送ることにより，光電測光部を送るよりも，わずかで均一な光学視野内で実験を行うことができる。

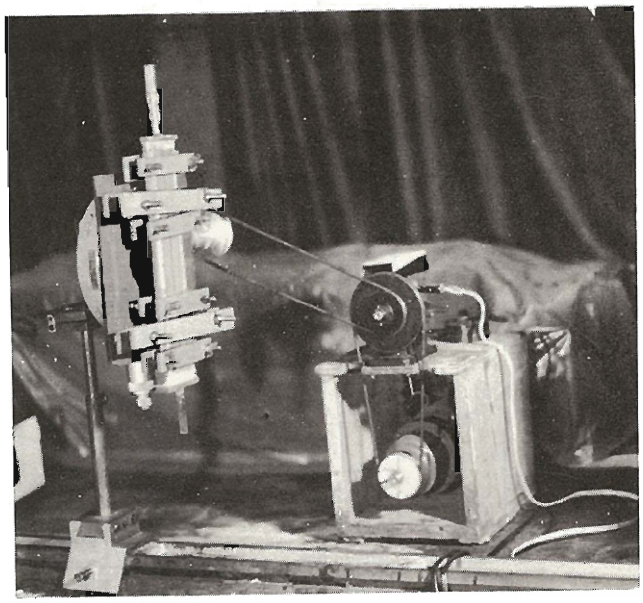


Fig. 3－12　流動セル送り装置

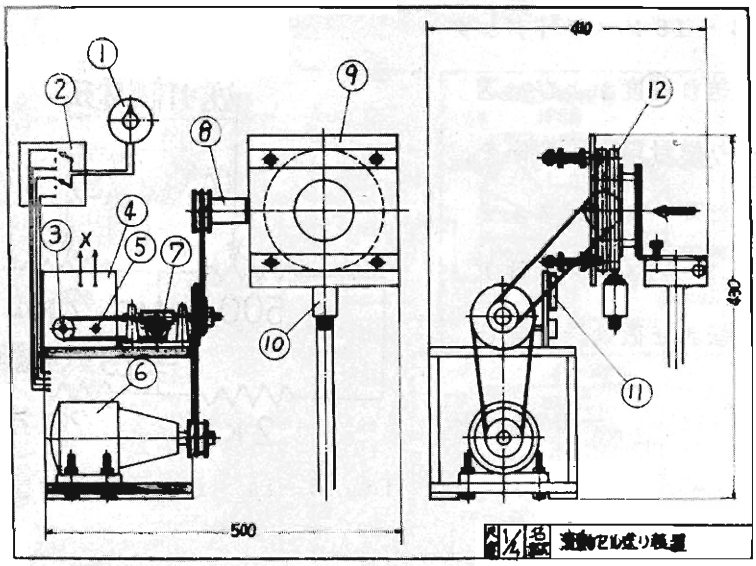


Fig. 3 − 13　流動セル送り装置組立図

Fig. 3 − 12 に送り装置の写真および Fig. 3 − 13 にその組立図を示す。Fig. 3 − 13 において、①スライダック，②スイッチ板，③可変抵抗器，④送り信号電圧発生器，⑤可変抵抗（位置決め用）、⑥モーター，⑦ウォームギヤー，⑧水平方向送りネジ、⑨セル取付台，⑩垂直方向送りネジ，⑪水銀電池，⑫微動載物台を示す。

微動載物台は神港精機株式会社製（S−25 形）であり，2方向（上下左右）にマイクロメータにより 0〜25 ㎜ の微動送りができる。

水平方向の微動送りは減速機を介してモーターの回転によって送られ，同時にウォームギヤーにより可変抵抗器を回転させて，送り量に比例した電圧を端子 X に取出せるようになっている。Fig. 3 − 14 はこの回路図である。(A)の可変抵抗器をウォームギヤーにベルト掛けにて回転させる。

モーターの回転数はスライダックにて，入力電圧を変えて連続的に変化させ

ることができる。

Fig. 3－15はスライダック電圧と送り速度および，送り量と送り信号電圧の関係を示す。またモーターはスィッチ（Fig. 3－13の図②番）により逆転させ微動送り戻しができる。

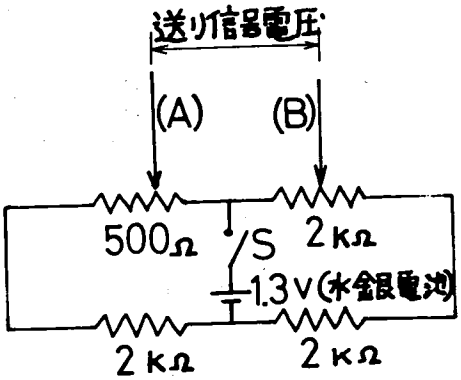


Fig. 3－14　送り信号発生装置の回路図

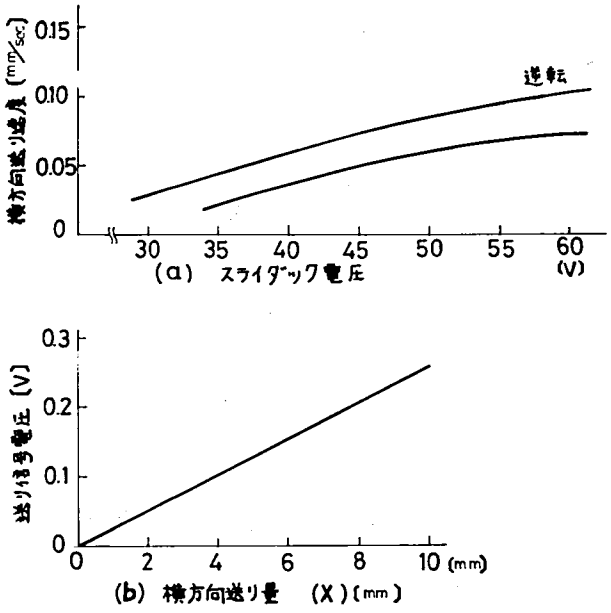


Fig. 3－15 (*a*) スライダック電圧と送り速度
(*b*) 送り量と送り信号電圧

3－1－4　光電子増倍管および記録装置

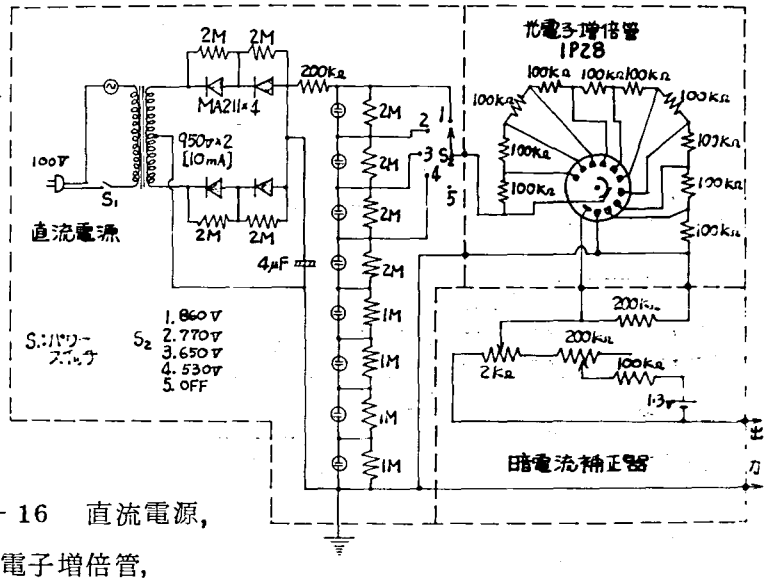


Fig. 3－16　直流電源，
光電子増倍管，
暗電流補正器

Fig. 3－1 (b) に示した写真において，光電子増倍管(3)にて光強度を電流に変え暗電流補正器(6)を通して電圧増幅した後，$X-Y$ レコーダーの Y 入力とし，送り信号電圧を X 入力として，流動セルの透過光強度曲線を記録した。Fig. 3－16 に光電子増倍管，直流電源，暗電流補正器の回路図を示す。

光電子増倍管は浜松テレビ㈱製のＩＰ28 で，暗電流は 0.02 μA であった。

電源部は MA211（松下）で全波整流し，8 個のネオン管で電圧の安定化を計った。

暗電流補正器は水銀電池を使用し，約 20 mV の補正ができる。この出力は，Fig. 3－17 に示す直流増幅器(東亜電波工業株式会社製ＤＣ. MICROVOLT METER MODEL PM－17 A) に導かれる。直流増幅器のフルスケールの時の出力電流は 7 KΩ の負荷にて 1 mA 流れるから，Fig. 3－17 の結線におい

てX－Yレコーダーのフルスケールと一致するようにした。X－Yレコーダーは横河電気㈱製のPRO－21形であり分圧器はPRAT－21形である。

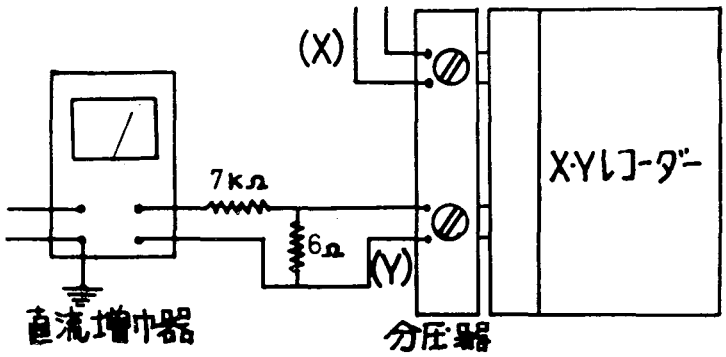


Fig. 3－17　直流増幅器とX－Yレコーダーの結線

第4章　試　　料

本研究においては，第1編と関連して配向性物質として，水溶性であり，構造式から考えて側鎖の水酸基（OH）が主鎖の配向を妨げることが少く，配向しやすいと推察されるポリビニルアルコールを使用した。また2色性微分子としては水溶性であり，2色性の大きいコンゴーレッドを使用した。本章ではこれら試料について述べる。

4－1　ポリビニルアルコール（PVA）

実験に使用したポリビニルアルコールの平均重合度，ケン化度をTable4−1に示す。

Table 4－1　PVAの平均重合度およびケン化度

PVA	103	105	108	113	117	124	205
重合度(n)	300	540	800	1300	1725	2400	550
けん化度	98.8%	98.8%	98.8%	98.8%	98.8%	98.8%	88.0%

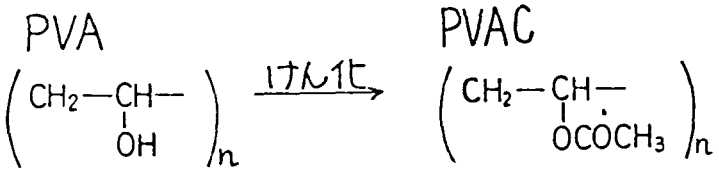


Fig. 4－1　PVAのケン化

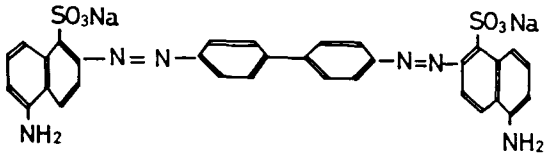
ポリビニルアルコールは，Fig. 4−1に示すようにポリ酢酸ビニルをケン化することにより調製した。

4－2　コンゴーレッド（CR）

2色性微分子として可視領域で顕著な2色性を示す Congo Red（キシダ化学製特級）を使用した。Fig. 4－2 にコンゴーレッドの分子式を示す。また, Fig. 4－3 にコンゴーレッド単結晶の2色性スペクトル[62]を示す。Fig. 4－3 より, コンゴーレッドの2色性の最大値を示す波長は 520 mμ である。また 500 mμ 以上の波長においては吸収率 a_{min} は零となるので吸収率楕円は直線になっている。このことは式（2－8）において $f_{Dye}=1$ となるので f_D は次式のようになる。

$$f_D=\frac{1}{2}(3\cos\theta-1) \qquad (4-1)$$

このことから, f_D を求めることにより, PVA が完全配向したと考えられる状態において分子軸と染料の光学主軸のなす角 θ を容易に求



$C_{32}H_{22}N_6O_6S_2Na_2=696.68$

Fig. 4－2　コンゴーレッドの分子式

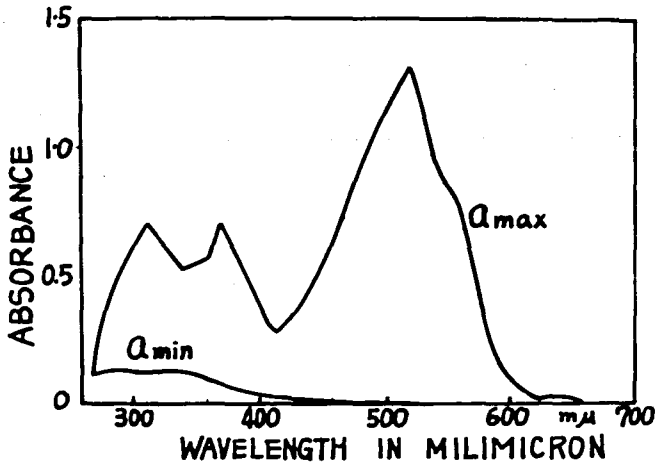


Fig. 4－3　コンゴーレッド単結晶の2色性スペクトル

めることができるが，文献(62)によればコンゴーレッドはセグメントと平行に配列し，$f_D = 0.95 \sim 1$ であるので $\theta \fallingdotseq 0$ としてよい。

4－3　溶液の調製

調製した試料の混合比を Table 4－2 に示す。

Table 4－2　試料の混合比

CR＼PVA	13 %	15 %	20 %	25 %
0.010%			105 108	
0.015%			103	
0.020%	108	105 108	※	103 105
0.025%			103	

※ 103　105　108　113　117　124　205

試料の調製はコンゴーレッドを水に溶かして充分攪拌した後，ポリビニルアルコールを加え，熱湯にて約1時間煮沸した。煮沸中は約10分毎に攪拌した。試料を25℃以下で放置しておくと，ゲル化が起るので約30℃の恒温浴槽の中に保存し，また48時間後まではゲル化は起らないので，15～30時間後に実験を行なった。

4－4　溶液の粘性

加圧形細管粘度計を用いて調製した試料についての速度勾配に対する粘度の

変化を，第1編3－4－4 Fig. 3－17 に示した方法で測定した結果をFig.4－4に示す。これ等の結果より粘度は速度勾配によって変化せず Newtonian とみなすことができる。

Fig. 4－5に水溶液（PVA105 20%, CR 0.020,0.010,0.005%）についての可視領域の透過率を示す。Fig. 4－6 に示す流動2色性スペクトルはFig. 4－3 に示したコンゴーレッド単結晶の2色性スペクトルとよく一致している。Fig. 4－6 に示す流動2色性スペクトルが最大の2色性を示す波長は約525mμ～550mμ である。このため本研究における光の波長は546mμを選んだ。

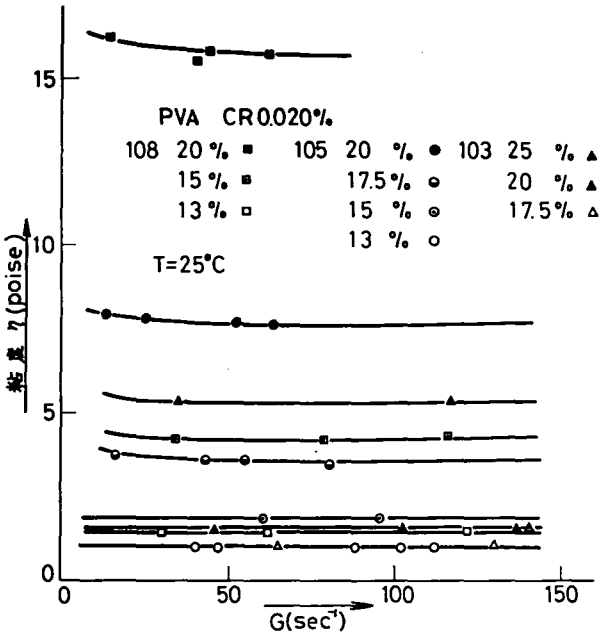


Fig. 4－4　溶液の粘度

4－5　溶液の光に対する透過率および２色性スペクトル

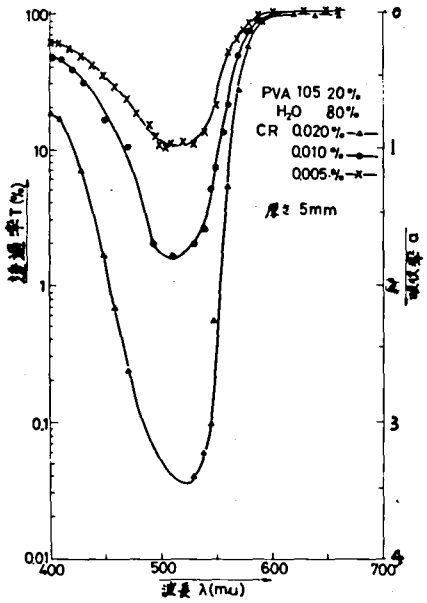


Fig. 4－5　溶液の透過率

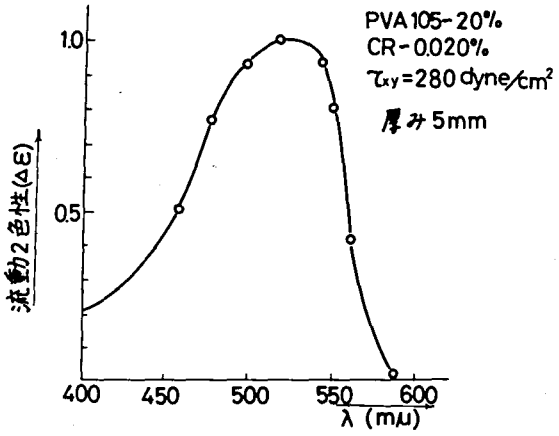


Fig. 4－6　溶液の流動２色性スペクトル

第5章　実験結果および考察

こゝでは速度勾配に対する流動2色性，消光角を求める第2章の方法についてその妥当性を実験的に確めた。流動2色性による流体計測の基礎的研究として，ポリビニルアルコール(PVA)の水溶液に2色性微粒子としてコンゴーレッド(CR)を用いた試料についてPVA濃度，PVA重合度，CR濃度を変えて，速度勾配に対する流動2色性，消光角の関係を求め，分子構造変化による流動変形のちがいを考察し，流体計測に用いる試料について検討した。

5－1　流動2色性測定方法についての吟味

測定方法は第2章にのべたようにEベクトルの方向 $\theta_P = 0°$，$45°$，$90°$ の3種類についての透過光強度を測定し式(2－22),(2－23)に従って T_{max}, T_{min} および θ_0 を求め，式(2－4)，(2－5)，(2－6)から $\Delta\varepsilon$，f_D を求める。同時に流量 Q を測定することにより式(2－12)に従って速度勾配 G を求めた。

実験中は常に25℃にすることにより温度による影響を無視できるようにした。使用した流動セルは3－1－2に示した平行セル(アスペクト比＝5)である。アスペクト比が3以上では2次元流とみなせることは3－1－2においてのべた。また4－4でのべた様に粘度は速度勾配に対して変化はなく，Newtonianと考えられる。

Fig. 5－1に平行セル(アスペクト比＝5)場合についての透過光強度分布写真を示す。強度分布は第3章のscanning形流動2色性装置を用いて測定した。透過率曲線の1例をFig. 5－2に示す。こゝで I_N は natural light 自然光を用いた時の強度，T_N はその透過率を示す。

他方平行セル内の各点で偏光子をまわして求めた透過率をFig. 5－3の曲線

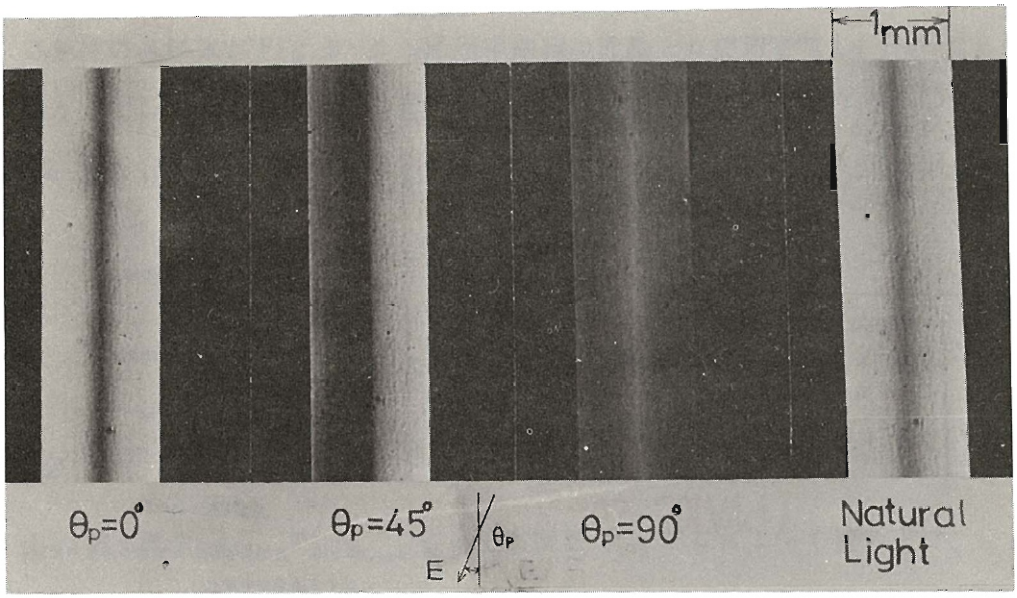


Fig. 5－1　平行セルの透過光強度分布

PVA105　20%，CR　0.020%水溶液；Q＝5.0cc/min

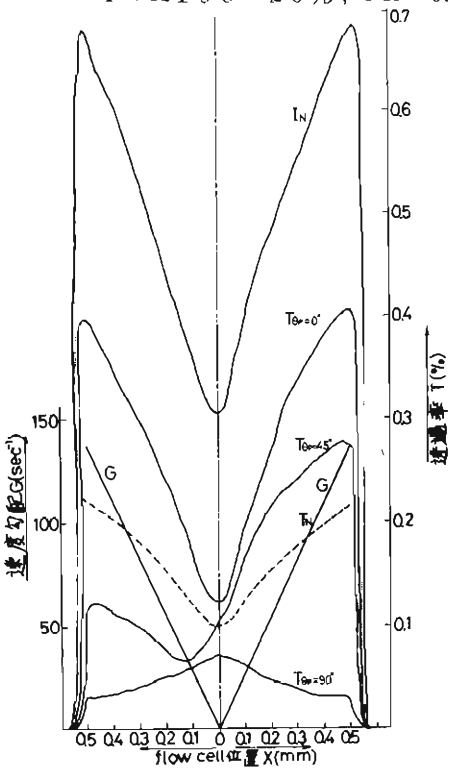


Fig. 5－2　平行セル内の透過率曲線および速度勾配

で示す。Fig. 5－2の透過率から求めたT_{max}，T_{min}をその点で示す。かなり精度よく一致し，第2章の方法の妥当性が確認された。

実際に測定した自然光に対する透過率の関係をFig. 5－4に示す。自然光に対する透過率は式（2－24）で与えられる。自然光に対する透過率は主透過率T_{max}，T_{min}の平均であり，速度勾配に対する変化は小さいが入射光の強度が大きくとれるので光量の絶対量変化

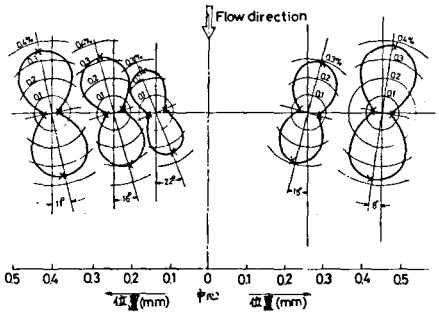


Fig.5－3　平行セル内の透過率曲線
— 偏光子を回転して求めた。
χ，$T_{\theta p}=0^\circ$，$T_{\theta p}=45^\circ$，$T_{\theta p}=90^\circ$
から計算した Tmax，Tmin

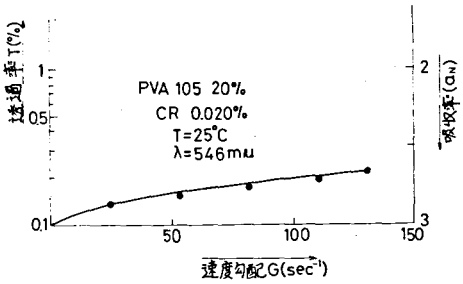


Fig.5－4　自然光を用いた場合の速度勾配に対する透過率の変化

は小さい。このことは偏光子を用いなくても流れの可視化を可能にし，流動複屈折法に比較し大きな長所といえる。

次に，各速度勾配 G において透過率楕円の大きさが変わるのは次のように説明できる。

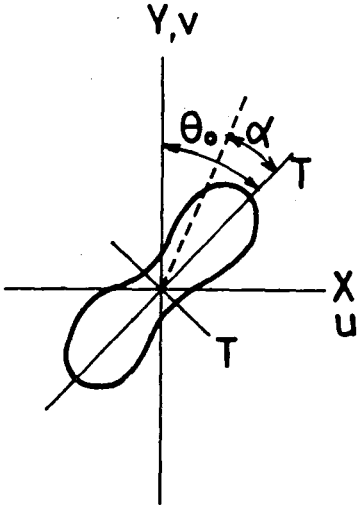


Fig. 5－5　透過率曲線と2色性単体

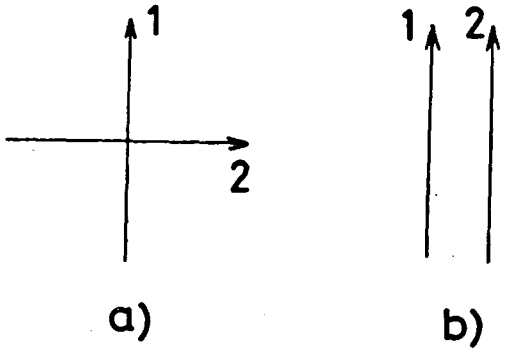


Fig. 5－6　2色性単体

2色性の各単体がFig. 5－5の透過率曲線の光軸とαの角をなし，$f(\alpha)$ なる分布をしていると考える。2色性の各単体の吸収率a_{max}，a_{min}とするとCon-go Redは Fig. 4－3より$a_{min} \fallingdotseq 0$であるので式（2－1），（2－2）から

$$T_{max} = 10^{-\int_0^{\pi} f(\alpha)\, a_{max} \cos^2\alpha\, d\alpha} \qquad (5-1)$$

$$T_{min} = 10^{-\int_0^{\pi} f(\alpha)\, a_{min} \sin^2\alpha\, d\alpha} \qquad (5-2)$$

$$T_N = \frac{1}{2}\left\{10^{-\int_0^{\pi} f(\alpha)\, a_{max} \cos^2\alpha\, d\alpha} + 10^{-\int_0^{\pi} f(\alpha)\, a_{min} \sin^2\alpha\, d\alpha}\right\} \qquad (5-3)$$

したがってT_{max}，T_{min}，T_Nは分布関数$f(\alpha)$がGによって変るとT_Nもかわるのは当然である。

さらにエネルギー保存則によって単体の数が変らないはずだという疑問が生じるが，Fig. 5－6のように2つの2色性単体が(a)のように直交状態にあるとき，光の振動ベクトルを考えると1を通った光は2を通らないが(b)で平行状態にあり通ってくる。透過率は分布関数$f(\alpha)$にしたがって(a)と(b)との間を変化すると理解できる。

5－2　流動2色性に対するCR濃度，PVA濃度，PVA重合度による影響と考察

流動2色性の基礎的研究として流動2色性$\Delta\varepsilon$および消光角χ_DにおよぼすCR濃度，PVA濃度，PVA重合度による影響を調べた。

5－2－1　流動2色性に対するCR濃度の影響

CR濃度変化による，速度勾配に対する流動2色性，消光角の変化をPVA

103，105，108　20％水溶液について測定した結果をFig. 5－7，5－8，5－9に示す。

CR濃度が0.025％程度までは，配向度f_Dはほとんど変化せず，したがってCRはPVAの配向による影響を与えないからf_DはPVAの流動配向を表わすと考えてよい。

速度勾配に対する流動2色性感度または配向性感度を式（5－4），（5－5）で定義してCR濃度に対する流動2色性の感度の変化をFig. 5－10に示す。

$$C_G = \left[\frac{d\,\Delta\varepsilon}{d\,G}\right]_{G=0} \qquad (5-4)$$

$$F_{DG} = \left[\frac{d\,f_D}{d\,G}\right]_{C=0} \qquad (5-5)$$

Fig. 5－10から流動2色性感度はCR濃度変化によって直線的に増加するからその測定における強度変化はLambert-Beer Lawから光学厚み変化に対して指数関数的に変化する。

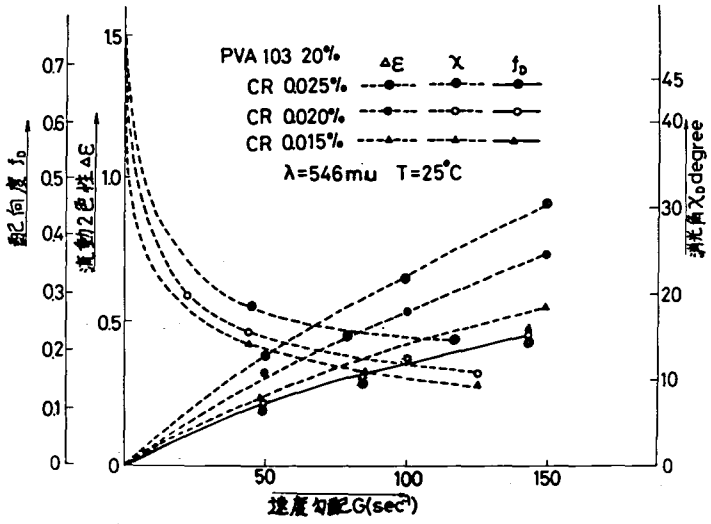


Fig. 5－7 PVA 103水溶液の，CR濃度変化による速度勾配に対する配向度，流動2色性，消光角の関係。

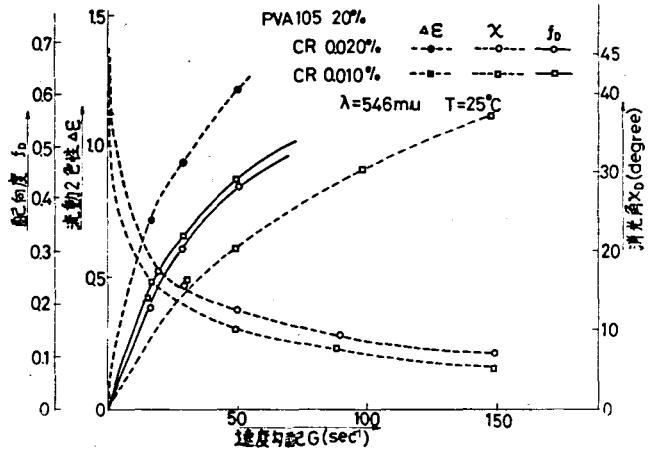


Fig. 5－8　PVA105水溶液の，CR濃度変化による速度勾配に対する配向度，流動2色性，消光角の関係

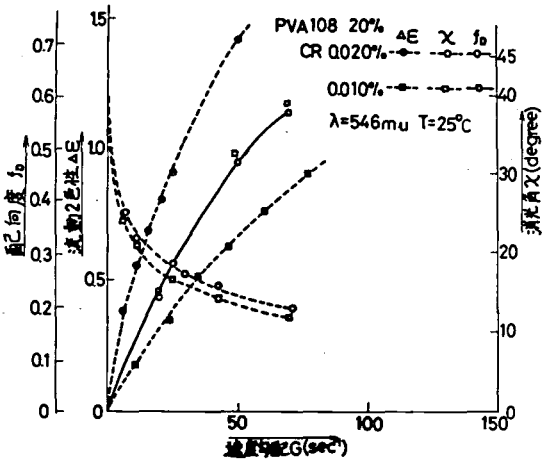


Fig. 5－9　PVA108水溶液の，CR濃度変化による速度勾配に対する配向度，流動2色性，消光角の関係

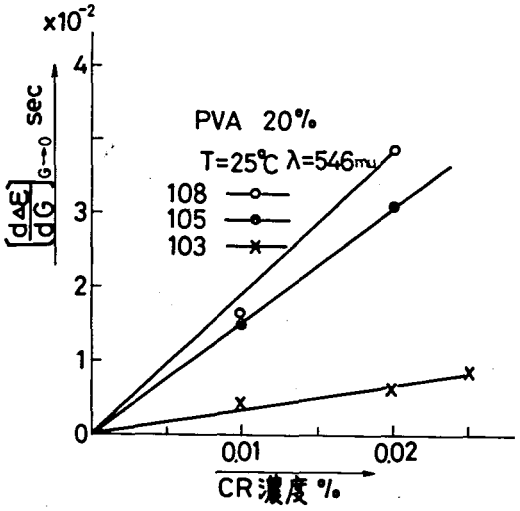


Fig.5—10　PVA水溶液のCR濃度変化に対する流動2色性感度 C_G の変化

5－2－2　流動2色性に対するPVA濃度による影響

PVA濃度変化による，速度勾配に対する流動2色性，消光角の変化をPVA 103，105，108水溶液について測定した結果をFig.5－11,5－12,5－13に示す。CR濃度はいずれも0.020％である。これらの結果より式（5－4）から求めた流動2色性感度C_GをFig.5－14に示す。

これ等の Fig. のいずれの場合についても濃度の大きい程，流動2色性は急激に立ち上り，消光角χも急激に変化している。

Fig. 5－14においてはPVA濃度約13％以下は重合度に関係なく流動2色性感度C_Gは非常に小さい。13％以上では急激に増加している。重合度の大きい程流動2色性感度は大きい。

第1編の4－4－2において流動複屈折感度を一義的にあらわすものとして応力光係数を定義した。流動2色性は主として配向によって起り，配向のしやすさは回転拡散係数に関係するので，式（5－4）を粘度ηで除し，剪断応力に対する流動2色性感度C_τ，および配向性感度F_τを感度として定義する。

$$C_\tau = \left[\frac{d\,\Delta\varepsilon}{d\,\tau}\right]_{\tau\to 0} \qquad (5-5)$$

$$F_{D\tau} = \left[\frac{d\,f_D}{d\,\tau}\right]_{\tau\to 0} \qquad (5-6)$$

これ等の感度は，流動2色性を流体計測に使用する場合その相似則において同一粘度の試料を使用した場合の感度を表わす。

Fig. 5－15に式（5－5），（5－6）に定義にもとづいて求めたPVA濃度に対する流動2色性感度および配向性感度を示す。PVA105はPVA濃度の広い範囲で流動2色性感度C_τ，配向性感度は高く，広いレイノルズ数にわたって流体実験が可能であることを示す。

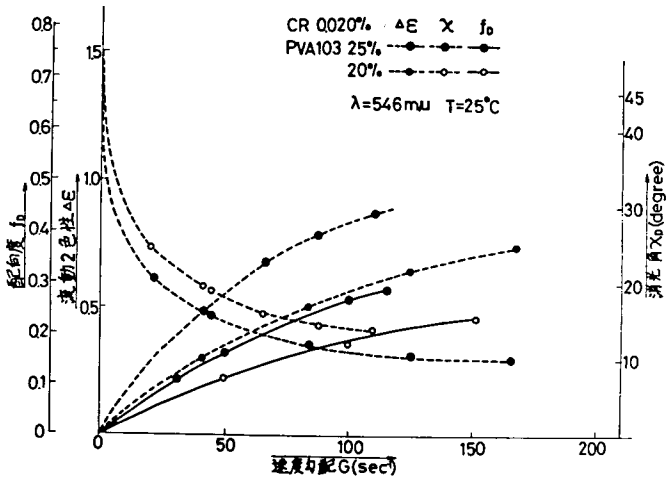


Fig.5－11　PVA103水溶液の，PVA濃度変化による速度勾配に対する配向度，流動2色性，消光角の関係

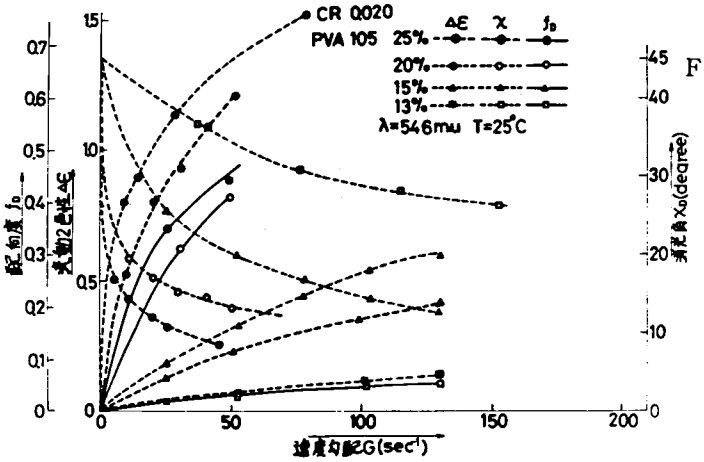


Fig.5－12　PVA105水溶液の，PVA濃度変化による速度勾配に対する配向度，流動2色性，消光角の関係

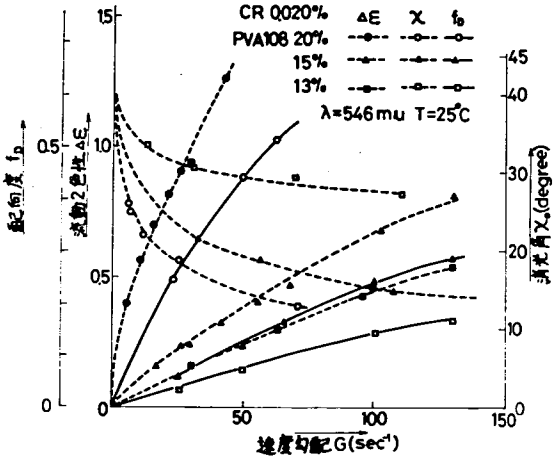


Fig.5－13　PVA108水溶液の，PVA濃度変化による速度勾配に対する配向度，流動2色性，消光角の関係

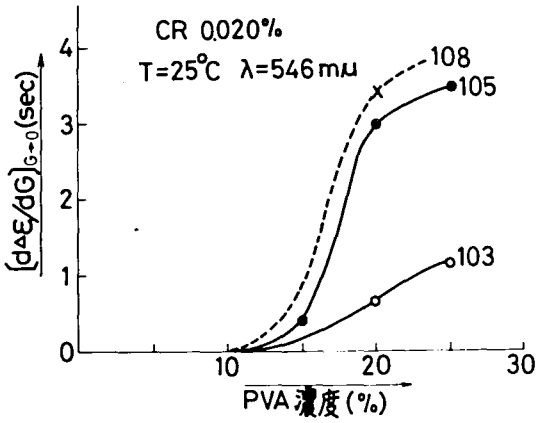


Fig.5－14 PVA水溶液のPVA濃度変化に対する流動2色性感度C_Gの変化

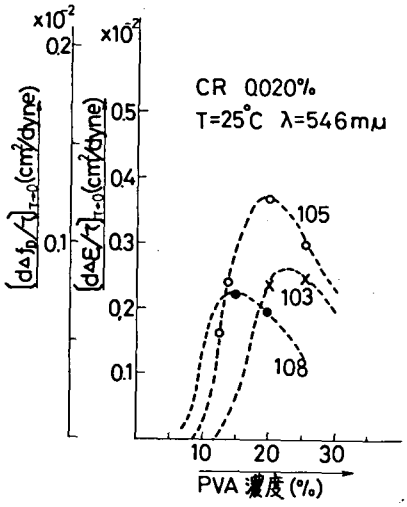


Fig.5－15 PVA水溶液のPVA濃度変化に対する流動2色性感度 C_τ および配向性感度 $\bar{C}_{D\tau}$ の変化

分子論的な考察を次にのべる。PVA濃度に対してPVA－CR水溶液の配向性に最大点があらわれている。これは第1編4－5－3の流動複屈折においてものべたように，低濃度においてはPVA濃度の増加によってCR分子の $-NH_2$ 基とPVA分子の－OH基との結合が強くなりPVAの配向に対して2色性を示す分子自身は配向仕易くなる。高濃度になるとPVA自身はそのentanglement すなわち分子内，分子間の分子間力のからみあい，位相幾可学的もつれにより配向しにくゝなる。この効果がPVA－CRの結合による効果より大きいためCR分子も配向しにくゝなり流動2色性感度は低下してくる。

5－2－3　流動2色性に対する重合度の影響

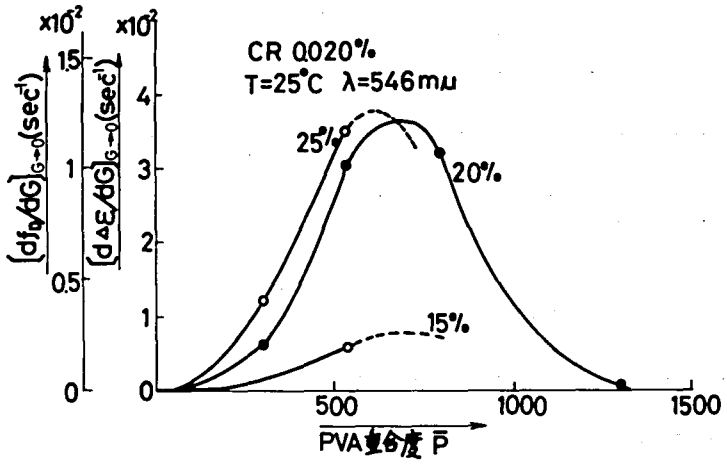


Fig.5－16　PVA水溶液のPVA重合度変化に対する流動2色性感度C_Gおよび配向性感度F_{DG}の変化

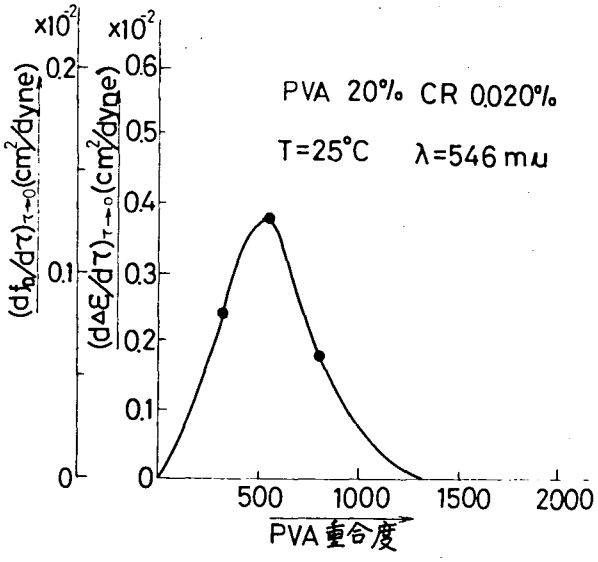


Fig.5－17　PVA水溶液のPVA重合度変化に対する流動2色性感度C_τ, および配向性感度$F_{D\tau}$の変化

Fig.5－11～5－13から求めたPVA重合度変化に対する流動2色性感度C_G，配向2色性感度F_{DG}をFig.5－16に示す。Fig.5－17はPVA重合度変化に対する流動2色性感度C_τ，配向性感度$f_{D\tau}$の関係を示す。

重合度による2色性感度C_Gの変化は濃度が高い程大きくなっている。また濃度が小さくなると重合度による変化はあまりあらわれない。

重合度100程度になるとPVA濃度に関

係なく流動２色性感度はほゞ０になる。また重合度の高いPVA113,PVA117, PVA124，またケン化度の低いPVA205（濃度20％，CR 0.020％）において流動２色性は現われなかったことから重合度1,300以上では配向しないと推察される。このため重合度100と1,300の間に流動２色性感度の最大となる重合度が存在すると思われる。PVA20％溶液においてはFig.5－17のように重合度500～540において流動２色性感度 C_τ または配向性感度 $F_{D\tau}$ は最大になる。

重合度に対してこのような分子の配向性に最大点があらわれるのは，分子鎖の長さによって配向性に関係するentanglementが異なるためである。

Fig. 5－17において，重合度300では500のものより配向性が小さいのは分子鎖が短いため，マクロブラウン運動が分子間力のからみあいより大きい効果をおよぼし分子の配向性を妨げている。重合度500～540より高くなると分子間力のからみ合いがマクロブラウン運動のからみあいよりも，配向性を妨げる要因となり，重合度1,300ではほとんど配向を示さなくなる。このことは第３編３－４－５においてのべた粘度における1.8乗則，3.4乗則において分子量に対する臨界分子量が存在することゝ一致する。またこのことは第１編4－4－3の流動複屈折の消光角 χ の結果とも一致する。PVA205については $-OCOCH_3$ 基の短距離のhindrance potentialのために配向せず流動２色性はあらわれない。

5－3　流動２色性測定感度

流動２色性において光路長 L および配向度 f_D が与えられた場合，流動２色性を感度よく測定するためのCR添加量が存在することについてのべる。

CR濃度を大きくすると $\Delta\varepsilon$ は大きくなるが，透過光強度は減少する。そこ

で測定するのは強度変化であるから測定感度 $S_M(C)$ は次式で与えられる。

$$S_M(C) = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_0} = 10^{-cA_{min}} - 10^{-cA_{max}} \tag{5-6}$$

S_M が最大になるためには

$$\frac{dS_M}{dC} = 0 \tag{5-7}$$

これから S_M が最大になるための濃度 C_0 は

$$C_0 = \frac{1}{A_{max} - A_{min}} \log \frac{A_{max}}{A_{min}} \tag{5-8}$$

また流動2色性を測定する際の contrast Scont(C) は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} Scont(C) &= \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}} \\ &= \frac{10^{-cA_{min}} - 10^{-cA_{max}}}{10^{-cA_{min}} + 10^{-cA_{max}}} \end{aligned} \tag{5-9}$$

式(5−6),(5−9)をFig. 5−18に示す。

式(2−6)から

$$\frac{D-1}{D+2} = f_D \quad , \quad D = \frac{1+2f_D}{1-f_D}$$

これを式(5−8)に代入すると

$$C_0 = \frac{1}{A_{max} - A_{min}} \log \frac{1+2f_D}{1-2f_D} \tag{5-10}$$

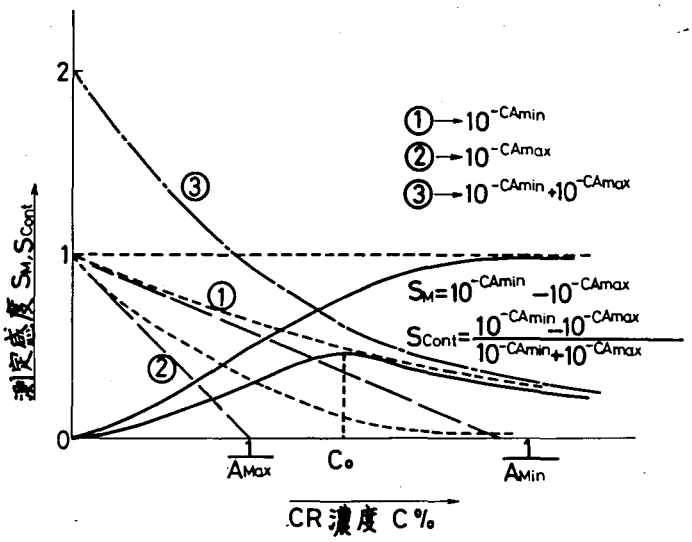


Fig. 5－18　測定感度 S_M と測定 contrast S_c の CR濃度に対する変化

たとえばFig. 5－8において $f_D = 0.3$，$\Delta\varepsilon = 0.8$（CR濃度C＝0.020％）をとると，

$$A_{max} - A_{min} = \frac{\Delta\varepsilon}{C} = 40$$

となり，式（5－10）に代入すると $C_0 = 0.009$％となる。しかしcontrastを考えるとCR濃度としてこれより少し高い方が望ましく0.010％～0.020％程度がよいと考えられる。

5－4　2次元流速分布の測定

流動2色性の流体計測への応用例として拡大角28°の流動セル（Fig. 3－13）内の拡大流の流速分布を測定した。Fig. 5－19にこのセルの透過光分布写真

を示す。測定方法は，まず，セルの測定位置において透過光強度分布曲線$T_{\theta_P}=0°$，$T_{\theta_P}=45°$，$T_{\theta_P}=90°$を描く。Fig. 5－20にこの1例を示す。これを用いて式（2－4），（2－22），（2－23）から$\Delta\varepsilon$およびθ_0を求める。先ず平行部において測定した流量から式（2－12）を用いて速度勾配Gと$\Delta\varepsilon$，$\theta_0=\chi$の関係を求めたFig. 5－21に示す。Fig. 5－21を用いて最大速度勾配G_{max}およびその方向$\chi-\theta_0$を求める。以下2－1－2節でのべた方法に従って流速分布を算出する。Fig. 5－22に各測定位置におけるG_{max}およびその方向を示す。Fig. 5－23は流速分布を示す。以上のようにして求められた流速分布より流量を算出し，測定した流量と比較した結果をTable 5－1に示す。約10％以下の誤差を生じ比較的精度よく測定できる。

自　然　光　　$\theta_P=90°$　　$\theta_P=45°$　　$\theta_P=0°$

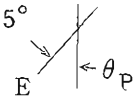


Fig. 5－19　拡大角28°の流動セルの透過光分布写真

PVA105　20％　CR 0.020％水溶液，Q＝0.042cc/sec

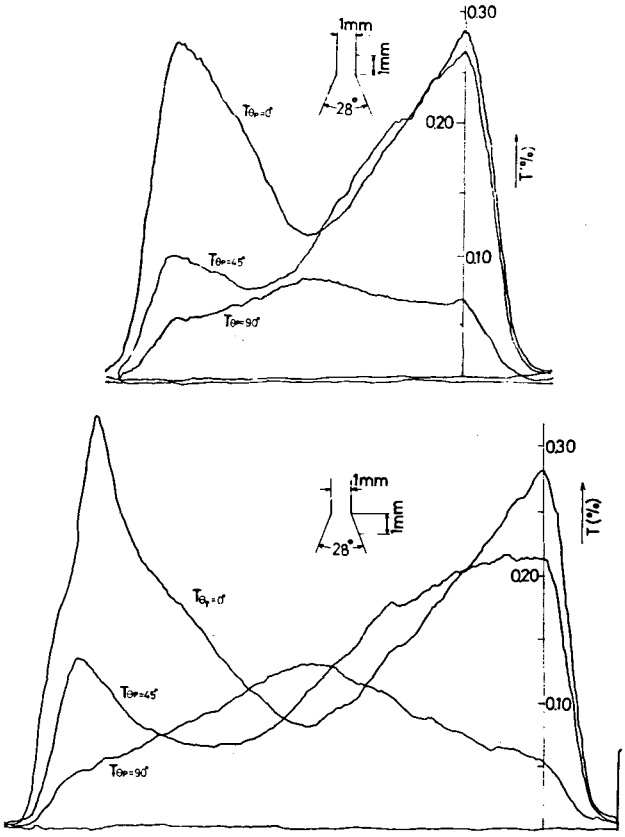


Fig. 5－20 拡大角28°の流動セルの拡大流に対する流動2色性透過率曲線

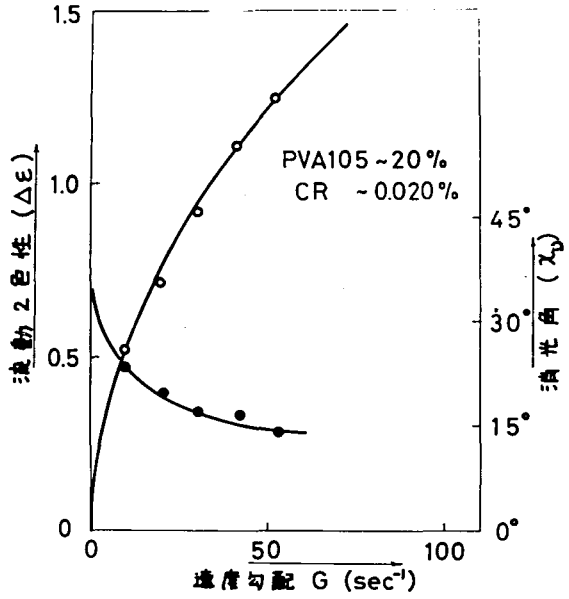


Fig. 5－21 速度勾配 G に対する流動2色性および消光角の関係

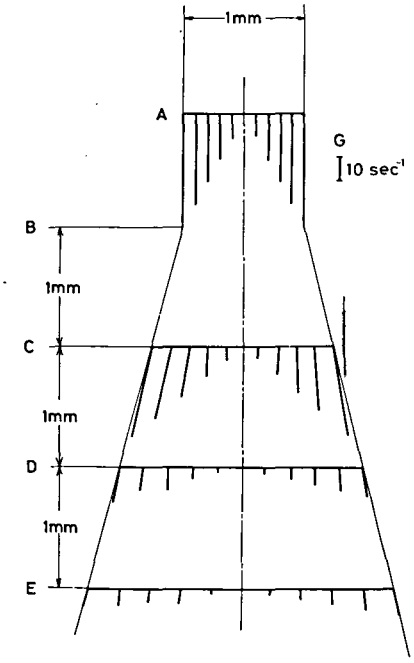


Fig. 5－22 拡大角 28° 流動セル中の最大速度勾配とその方向

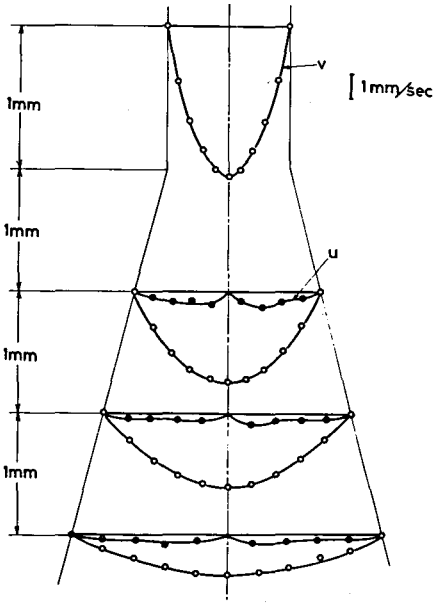


Fig. 5－23 拡大角 28° 流動セルの速度分布

Table 5 − 1　実際の流量と測定値から求めた流量の比較

流量実測値	C 位 置	D 位 置	E 位 置
0.042cc/sec	0.039cc/sec	0.042cc/sec	0.040cc/sec

自然光において Fig. 5−22 のD位置で測定した透過光分布曲線を示す。自然光においても流れの可視化が可能で最大速度勾配の変化に対応する。偏光板が不要であるので装置的に簡便である。

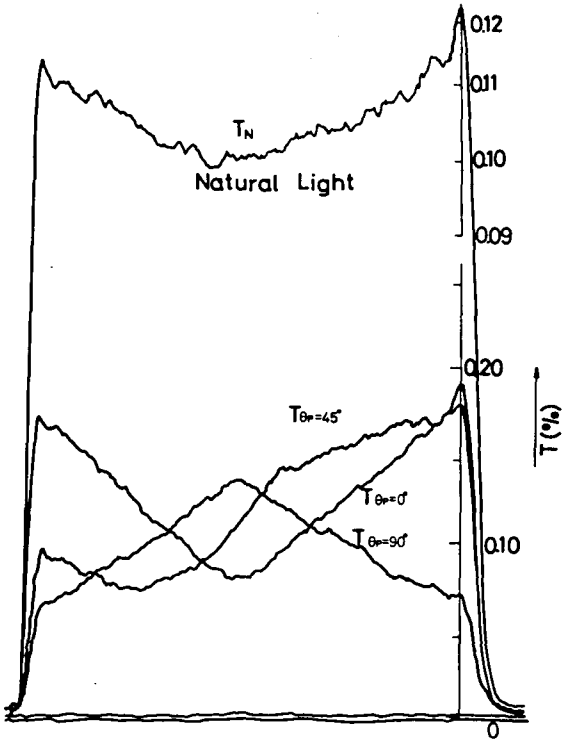


Fig. 5−24 自然光と直線偏光に対する流動2色性透過率分布曲線例

第6章　総　　括

本研究においては流動２色性により流体計測を行うための基礎的研究としてその新しい測定法について検討し，その結果をもとにし，flow cell scanning typeの流動２色性装置を試作し，円偏光，自然光，平面偏光を用いてモデル材料の分子構造（主として重合度）と流動変形の関係を調べた。すなわちモデル材料としてPVA103，105，108水溶液にコンゴーレッドを0.010％～0.025％加えたものを用い，平面偏光により速度勾配に対する流動２色性，消光角，自然光により速度勾配に対する吸収率の関係を調べた。最後に２次元流速分布の解析例を示した。

以上の結果を要約すると次のようになる。

(1)　本研究において試作したflow cell scanning typeにおいては従来の装置と比較して，平面内の流動２色性の分布が測定できると同時に，より能率よく測定でき，吸収率楕円の主軸の大きさと方向を求めることができる。

(2)　流動２色性においては測定強度は光学厚み変化に対して指数関数的に変化するので，特に狭い管中の流体計測に適している。自然光を用いても速度勾配に対する吸収率が変化し，偏光子を使わずに流れの可視化ができる。

(3)　CR濃度に対する流動２色性感度$\left[\frac{d\Delta\varepsilon}{dG}\right]_{G\to 0}$，$\left[\frac{d\Delta\varepsilon}{d\tau}\right]_{\tau\to 0}$は比例的に増加する。配向性感度$\left[\frac{df_D}{dG}\right]_{G\to 0}$，$\left[\frac{df_D}{d\tau}\right]_{\tau\to 0}$はCR濃度０～0.025％においてはほとんど変化しない。

(4)　PVA濃度に対する流動２色性感度$\left[\frac{d\Delta\varepsilon}{d\tau}\right]_{\tau\to 0}$，配向性感度$\left[\frac{df_D}{d\tau}\right]_{\tau\to 0}$は重合度により多少異なるが，一般に15％以下では低く，15％を過ぎると極端に感度がます。さらに濃度が高い所では下ってくる。15％以下で低くなるのはPVAとCRの弱いvan der Waals結合が弱くなるためと考えられ

る。濃度が高い所で下ってくるのは，濃度の増加による分子間に働らくからみあいに起因すると推察できる。

(5) PVA重合度に対する流動2色性感度$\left[\frac{d\Delta\varepsilon}{dG}\right]_{G\to 0}$，$\left[\frac{d\Delta\varepsilon}{d\tau}\right]_{\tau\to 0}$，配向性感度$\left[\frac{df_D}{dG}\right]_{G\to 0}$，$\left[\frac{df_D}{d\tau}\right]_{\tau\to 0}$には重合度100～1300の間に感度が最大となる極値があることが解った。これは分子鎖の長さによる分子間のからみあいのちがいによって説明できる。

(6) 測定感度は強度変化で表わされ，光路長および配向性が与えられた場合，それが最大となる最適濃度が存在し，コントラストを考えるとそれより少し高い濃度を用いるとよいことが解った。

(7) 流動2色性法により2次元流れの速度分布の解析が十分精度よく行える。

(8) 流体計測を行う場合，そのレイノルズ数$\rho ud/\eta$を広い範囲で変えるためには，PVA濃度変化によりηを広く変えられる重合度500程度がよいことが(4),(5)より解った。また(6)に示したように測定感度，コントラストを考える時，適当なCR濃度を用いる必要がある。

(9) (3)よりCR濃度0.025％まではCR添加による配向性には影響しないので，物性の観測手段として使用できる。流動複屈折と比較して，流動2色性ではPVAの2色性はなく，CRのみの2色性を測定できる。このことは分子のある基に関する挙動をとらえることができることを示す。

(10) 以後，今後の研究として次のことが期待される。

(a) scanning法についてその測定を早くするためにfiber optics或は高速光掃引をおこなうことが考えられる。

(b) 測定感度をさらにあげるためには，さらに流動2色性感度の大きな材料を開発すること，主鎖と可視2色性物質の結合についてはvan der Waals結合等弱い結合だけでなく，さらに強い結合法を開発することが望まれる。

(c) 本研究の流動2色性測定法の測定波長領域を紫外領域，赤外領域に広げることにより分子そのものゝ各基の流動に対する挙動をとらえることができる。

第3編　再回折シュリーレン法による流体計測

第1章　緒　　言

本研究は再回折光学系において Fraunhofer diffraction plane 上を filtering することにより，動的または静的な流体の流れの可視化または定量的な測定を行う方法に関するものである。

物質の屈折率の変化，厚みの変化，また表面形状は，これを透過またはこれから反射する光波に位相差を生じせしめる。この効果を利用して物質の光学的位相構造を測定する方法に干渉位相差法とシュリーレン法があげられる。前者は1948年に Tolansky[63] による超微小位相差の測定を目的としたくり返し干渉法によって著しく精度が向上された。しかし，この方法の欠点として，位相差の変化が大きく縞の極端に密集した部分の測定は困難であり縞の分布の観察だけでは凹部と凸部の識別はできないし，縞次数の判定は難しい。また最近レーザーの発展にともなって Holography によって光学的位相を測定する方法があるが，一度 Hologram を写真にとって再生する必要があり，写真フィルムの粒子，収縮等が問題になる。

他方，シュリーレン法は Foucault が反射鏡の検査をした考え方を用いて，1864年 Toepler によって，流体の密度変化および電気火花の圧縮波を見るのに用いられたのが始めである[64]。その後Mach[64]，Cranz[65],[66] 等による流体，音響学への応用，Tiselius[67]，Longsworth[68]，Schmick 等による遠心分離機，拡散，電気泳動等の化学への応用[70]，Nadai[71]，Kurada[72] 等による金属面の観察など種々の分野に用いられている。また方法的にも Schardin[77]，Longsworth[68]，Kegel[69] 等による干渉屈折法，Sc—

hmidt[64]，Philpot[74]等による直接投影法などが挙げられ，Towned[75]，Taylor等の装置の改良も注目すべきである。最近ではHolder,North[76]等の超音速飛行物体の研究がある。このように，今迄のシュリーレン法はその簡便さから種々の方面に利用されてきたが，主として如何なるパターンが得られるかという定性的な測定が目的であった。シュリーレン法による定量の試みは少なく，Schardinの格子形遮光板による方法[77]，Tiseliusの電気泳動法[67]，Schmidtの干渉縞による方法[70]などがあるが，十分その定量的方法，精度，測定限界について吟味されていない。

一方，電気通信理論の光学への導入は，像形成理論に顕著な進転をもたらし，応用面でも収差補償フィルターによる結像性能[78]の改良や[79]，再回折法による光学像の修正[80]などをあげることができる。

著者は最近の結像理論[81]を適用して，再回折光学系におけるFraunhofer diffraction plane 上に各種空間周波数フィルタを試み，それ等の特性をまとめ，その結像関係を利用して物体の光学的位相構造の定量を試みた。そして在来のシュリーレン法を一般化し干渉位相差法の欠点を補うことができた[82]～[87]。その結果広い変域にわたる位相分布の測定，応力集中域の歪分布，光弾性法を併用した2次元応力解析等，在来の光学的位相測定法に比べて非常に広い分野における応用が可能であることがわかった[82]～[87]，本論文では流体計測という立場から応用については純流体素子での付着噴流の可視化および定量的解析，高分子溶液の流れの測定を行なう。

第1章には再回折光学系における像形成理論をのべ試料の位相分布，回折像，像強度について定量関係を明かにし，各種の空間周波数フィルタの代表例について述べその特色をまとめる。そしてこの測定法による精度，測定限界等について考察を加える。

第３章では以上の方法による流体計測への応用として，空気式純流体素子の付着噴流の可視化および定量的解析を行い設計が非常に簡単に行えることを示す。

第４章では液体は非圧縮性流体として取り扱われているが高分子水溶液は速度勾配により流動複屈折を示し，光学的密度変化が生じる。再回折光学系においてこの試料の前に偏光子を一枚おくことにより任意の電気ベクトル方向の屈折率を求めることができ，これから流れの解析が可能であることを示す。

第５章では，カラー法についてレンズの色分散を利用し，鋭敏色により鋭敏に微小な位相差を検知する方法についてのべる。

第2章　再回折法の測定理論

一般に光学系で物体の像を作るとき，適当な方法で物体を照明することが必要である。これは顕微鏡や投影などにおいても例を見ることができる。すなわち，光源とコリメーターレンズによって照明光束をつくり，物体をこの光束中においてその透過光を集光レンズに受けて結像が行われる。このような照明系を含めた一般の結像光学系について結像関係を考える。

無収差の顕微鏡対物レンズについて Abbe の基本的研究以来，最近では Hopkins や Barham[88]，Goodbody[89] 浮田等が照明方法と解像限界についてコヒレンシイを考慮した計算を述べている。また情報理論の光学への導入が行われて Duffieux，Hopkins[90]等によって，レスポンス関数あるいは transmission factor の概念が結像性能を表示するのに合理的であることが指摘された。これ等の結果は，この研究に用いた再回折光学系の結像理論にそのまゝ適用することができる。この論文では Hopkins の方法に従って計算をすゝめることにする。

試料の位相分布が一般の任意の関数形で与えられる場合，結像関係式による実際の積分演算は困難である。それ故，むしろ位相分布を他の簡単な関数で近似して演算を行なう方が，定性的あるいは定量的な結像関係を把握しやすい。そのため位相分布関数を小区間毎 Taylor 展開による近似式で表わして結像関係を取り扱うことにする。2－1においては再回折光学系の結像関係についてのべ，また再回折法の測定原理についてのべる。2－2において位相勾配を測定するための各種フィルタの理論についてのべ，2－3において各種の測定精度，限界についてのべる。

2－1　再回折法の測定原理

Fig. 2－1 に結像光学系，および座標系を示す。レンズの開口は円形で，光軸付近の結像についてのみ考えることにする。

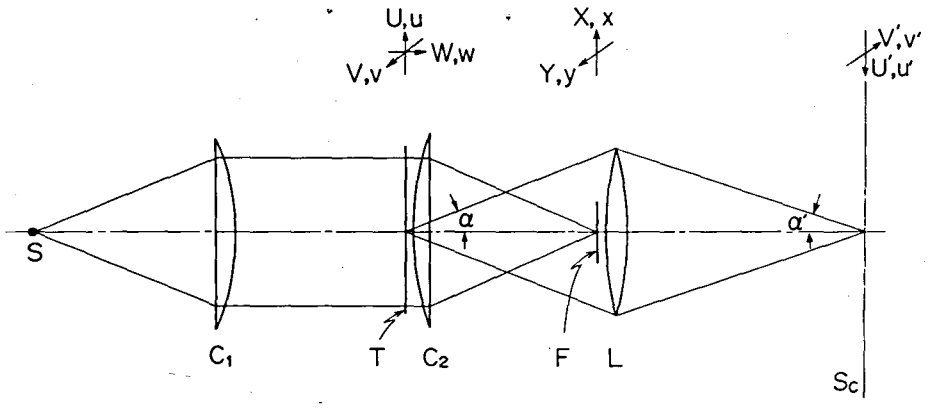


Fig. 2－1　再回折光学およびその座標系

物体と像の関係を簡単にするため式（2－1）の変換座標を用いることにする。

$$\left.\begin{aligned} u &= (k\sin\alpha)\mathrm{U}, \quad & v &= (k\sin\alpha)\mathrm{V} \\ u' &= (k\sin\alpha')\mathrm{U}', \quad & v' &= (k\sin\alpha')\mathrm{V}' \\ x &= \mathrm{X}/\mathrm{D}, \quad & y &= \mathrm{Y}/\mathrm{D} \\ x' &= \mathrm{X}'/\mathrm{D}', \quad & y' &= \mathrm{Y}'/\mathrm{D}' \end{aligned}\right\} \qquad (2-1)$$

たゞし $k = 2\pi/\lambda$ で λ は光源の波長を示す。大文字は実座標を示し，幾可学的実長を与えるものである。Dは投影レンズの半径，D'は光源の有効半径である。α は投影レンズと集光レンズの結合系の開口角，α'は像側で考えた投影レ

ンズの開口角である。(u, v)は試料面の座標系，(x, y)はコリメーターレンズと集光レンズに光源の共軛面すなわち，物体の Fraunhofer 回折面の座標系を示す。wは試料の厚み方向の座標を示す。結像率をmとすると，

$$\frac{U'}{U} = \frac{V'}{V} = m \qquad (2-2)$$

で与えられるが，式（2－1）の変換座標を用いると，物体と像とは倍率1で対応する。

また投影レンズの入射瞳の周縁は$x^2+y^2=1$で与えられる。光源上の$x'^2+y'^2=1$の円の外側よりの光線は，コリメーターレンズ，集光レンズで屈折された後，投影レンズに入らないので像形成には関与しない。

Fig. 1－1の光学系の投影レンズは像面の位置および倍率を規制するためにおかれたものである。したがって投影レンズを欠く光学系でも同じ結像関係が成立する。また収束レンズC_1，C_2の1つを欠いても物体を収束レンズの瞳面におくと同じ結像関係が得られる。

以下に1次元の結像理論について述べる。物体にはコヒーレントな照明を行う。平面光波は位相分布*$L(u)$をもった物体を通過すると$kL(u)$なる位相のずれを生じる。この transmission function は$F(u)=\exp\{ikL(u)\}$であらわされる。回折理論によりFraunhofer回折面上の複素振幅$O(x)$はレンズ瞳面上の複素振幅$F(u)$の Fourier 変換で表わされるので，

$$O(x) = \int F(u)\exp(-ixu)\,du \qquad (2-3)$$

となる。こゝで回折面上に振幅透過率が$m(x)$で表わされる空間周波数フィルタ

---

* こゝで用いた物体の位相分布L(u)は光波の位相に関する光学的厚み分布の意味で，光波の振幅に関するものと区別するために用いた。

をおくと，投影レンズの射出瞳の光波の複素振幅 $O'(x)$ は

$$O'(x) = m(x) \cdot O(x) \qquad (2-4)$$

となり，screen上の複素振幅は式（2−3）と同様にして

$$A(u') = \int O'(x) \exp(ixu')\, dx \qquad (2-5)$$

screen上の強度分布 $I(u')$ は

$$\begin{aligned} I(u') &= A(u') \cdot A^*(u') \\ &= \iint C(x_1, x_2)\, O(x_1)\, O^*(x_2) \exp(ix_1 u') \\ &\qquad \cdot \exp(-ix_2 u')\, dx_1\, dx_2 \end{aligned} \qquad (2-6)$$

となる。＊印は共軛複素数を示す。$C(x_1, x_2)$ は光源とレンズを含む伝達系の周波数特性を示し，Hopkinsの transmission factorと名づけたものに相当する。$C(x_1, x_2)$ はこの場合，光源として点光源を考え，かつ投影レンズは無収差と考えているので $C(x_1, x_2) = 1$ として議論をすゝめる。

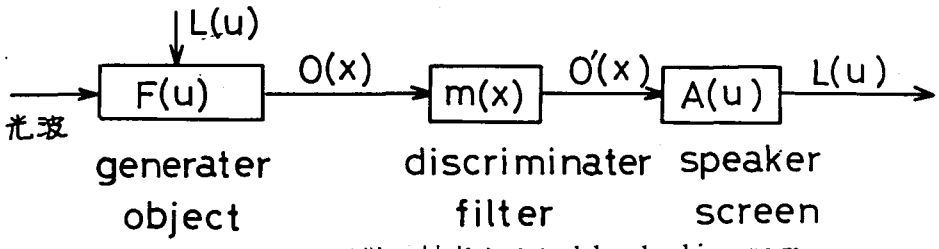


Fig. 2−2　通信工学と対応させた block diagram

本研究の測定原理は Fig. 2－2 に示す様に物体から発振された空間周波数 $kL'(u)$ をもった signal $F(u)$ を Fraunhofer diffraction plane 上に適当な空間周波数をもった filter を通して同調させ，screen 上に空間周波数 $kL'(u)$ を取り出そうとするものである。

数学的取扱いの便宜のため試料の位相分布 $L(u)$ を u に関して若干の小区間に分割する。そして j 番目の区間 $\Delta u_j(u_j - \Delta u_j/2,\ u_j + \Delta u_j/2)$ で $L(u)$ を Taylor 展開する。すなわち，

$$\left.\begin{aligned} L(u) &= L(u_j) + L'(u_j)(u - u_j) + R \\ \text{たゞし}\quad R &= \frac{L''(\xi)}{2!}(u-u_j)^2 \quad (u_j \leqq \xi \leqq u) \end{aligned}\right\} \quad (2-7)$$

で表わす。式（２－７）の第２項までとって Fig. 2－3 に示すように $L(u)$ を直線で近似する。この区間 Δu_j を通過した平面光波の回折像の複素振幅 $O(x)$ は式（２－３）により次のようになる。

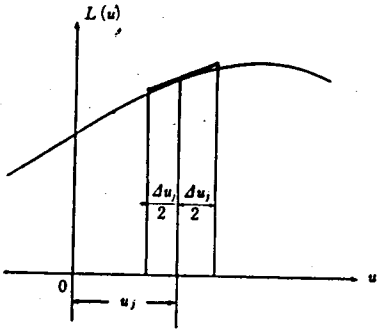


Fig. 2－3　j 番目の区間 $\Delta u_j(u_j - \Delta u_j/2, u_j + \Delta u_j/2)$ における位相分布 $L(u)$ の直線近似

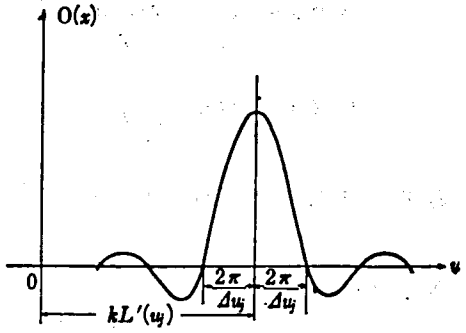


Fig. 2－4　式（２－８）で表わされ Fraunhofer 回折像の振幅分布

$$O(x)=\int_{u_j-\frac{\Delta u_j}{2}}^{u_j+\frac{\Delta u_j}{2}} \exp\left[ik\left\{ L(u_j)+L'(u_j)(u-u_j)\right\}\right] \exp(-ixu)\, du$$

$$=\left| \frac{\exp i\left[k\{L(u_j)-u_j L'(u_j)\}+\{kL'(u_j)-x\}\right]}{i\{kL'(u_j)-x\}} \right|_{u_j-\frac{\Delta u_j}{2}}^{u_j+\frac{\Delta u_j}{2}}$$

$$=2\exp i\left\{kL(u_j)-xu_j\right\} \frac{\sin\{x-kL'(u_j)\}\cdot\frac{\Delta u_j}{2}}{x-kL'(u_j)} \qquad (2-8)$$

この式よりわかるように，回折像$O(x)$の振幅分布は $x=kL'(u_j)$を中心位置としてFig. 2−4 のように生じる。すなわち回折像の中心位置は位相勾配に比例し

$$x=kL'(u_j) \qquad (2-9)$$

で与えられる。

これを式（2−1）により実座標に直すと

$$L'(U)=\frac{d}{dU}\left\{L(k\sin\alpha\cdot U)\right\}$$

$$=k\sin\alpha\cdot L'(k\sin\alpha\cdot U)$$

$$=k\sin\alpha\cdot L'(u) \qquad (2-10)$$

となり，また $x=X/D$，$\sin\alpha \doteqdot D/f$ であるから式（2−9）は，

$$X=f\cdot L'(U) \qquad (2-11)$$

となる。たゞしfは集光レンズの焦点距離である。

次に式（2−7）における剰余項Rの影響を考察する。区間 Δu_jが十分小さいときは，剰余項R内で，

$$L''(\xi) \doteqdot L''(u_j) = \mathrm{const}\ (\neq 0) \qquad (2-12)$$

とみなすことができる。これは区間 Δu_j 内で放物線による近似を行なったことになる。このとき式（２－３）を用いて回折像の複素振幅を計算すると次のようになる。

$$O(x) = \int_{u_j-\Delta u_j/2}^{u_j+\Delta u_j/2} \exp i\,k\,[\,L(u_j)+L'(u_j)(u-u_j)+\frac{L''(u_j)}{2\,!}(u-u_j)^2]$$

$$\cdot \exp(-ixu)\,du$$

こゝで

$$\frac{k\,L''(u_j)}{2\,j} = a\ ,\quad k\{L'(u_j)-L'(u_j)\,u_j\}-x=b\ ,$$

$$k\{L(u_j)-L'(u_j)\,u_j+\frac{L''(u_j)}{2\,!}\,u_j{}^2\} = c$$

とおくと

$$O(x) = \int \exp i\,(au^2+bu+c)\,du$$

$$= \int \exp i\,\{a\,(u+\frac{b}{2a})^2+\frac{b^2}{4a}+c)\}\,du$$

$$= \exp\{i\,(c-\frac{b^2}{4a})\}\int \exp i\,\{a\,(u+\frac{b}{2a})^2\}\,du$$

$$= \exp\{i(c-\frac{b^2}{4a})\}[\int \cos a(u+\frac{b}{2a})^2 du+i\int \sin a(u+\frac{b}{2a})^2\,du]$$

$$= \sqrt{\frac{\pi}{2a}}\exp\{i\,(c-\frac{b^2}{4a})\}[\{\cos\frac{b^2}{4a}-i\sin\frac{b^2}{4a}\}$$

$$\cdot\{c\,(\sqrt{\frac{2a}{\pi}}(u_j+\frac{\Delta u_j}{2}+\frac{b}{2a}))-c\,(\sqrt{\frac{2a}{\pi}}(u_j-\frac{\Delta u_j}{2}+\frac{b}{2a}))\}$$

$$+\left\{\sin\frac{b^2}{4a}+i\cos\frac{b^2}{4a}\right\}\cdot\left\{S\left(\sqrt{\frac{2a}{\pi}}\left(u_j+\frac{\Delta u_j}{2}+\frac{b}{2a}\right)\right.\right.$$

$$\left.\left.-S\left(\sqrt{\frac{2a}{\pi}}\left(u_j-\frac{\Delta u_j}{2}+\frac{b}{2a}\right)\right)\right\}\right]$$

$$=\sqrt{\frac{\pi}{kL''(u_j)}}\cdot\exp\left[-i\left\{\frac{1}{2kL''(u_j)}x^2+\left(u_j-\frac{L(u_j)}{L''(u_j)}\right)x-kL(u_j)\right\}\right]$$

$$\cdot\left[\left\{c\left(\sqrt{\frac{1}{kL''(u_j)\pi}}\,x-\overline{kL'(u_j)-kL''(u_j)\cdot\Delta u_j/2}\right)\right.\right.$$

$$-c\left(\sqrt{\frac{1}{kL''(u_j)\pi}}\,x-\overline{kL'(u_j)+kL''(u_j)\cdot\Delta u_j/2}\right)$$

$$+i\left\{S\left(\sqrt{\frac{1}{kL''(u_j)\pi}}\,x-\overline{kL'(u_j)+kL''(u_j)\cdot\Delta u_j/2}\right)\right.$$

$$\left.\left.-S\left(\sqrt{\frac{1}{kL''(u_j)\pi}}\,x-\overline{kL'(u_j)+kL''(u_j)\cdot\Delta u_j/2}\right)\right\}\right] \qquad (2-13)$$

こゝで $S(x)$, $c(x)$ は Fresnel 積分で

$$S(x)=\int_0^x\sin\left(\frac{\pi}{2}t^2\right)dt$$

$$c(x)=\int_0^x\cos\left(\frac{\pi}{2}t^2\right)dt \qquad (2-14)$$

で示される。 式（2−13）の関数で示される回折像の振幅分布を図示するとFig. 2−5 のようになる。図からわかるように回折像 $x=kL'(u_j)$ を中心にもつことがわかる。したがって $L''(\xi)=L''(u_j)$ とみなせるような区間 Δu_j を通過する光波の回折像の中心は位相勾配に比例すると考えられる。すなわち 式（2−11）の関係は，式（2−7）の剰余項を考慮してTaylor展開の第3項までとっても成立するとみなすことができる。

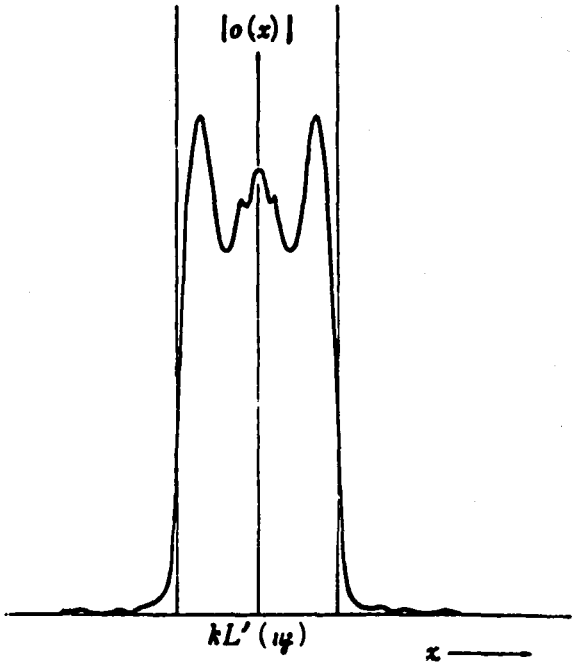


Fig. 2－5 式（2－13）に示される回折像の振幅分布

2－2 各種の空間周波数フィルタの測定原理

以下に Fraunhofer diffraction plane 上に各種の空間周波数フィルタを用いて位相勾配 $kL'(u)$ を検出する方法についてのべる。

2－2－1 sharp cut off amplitude filter

試料の位相分布 $L(u)$ を奇関数と偶関数の和にわけて,

$$L(u) = L_o(u) + L_e(u) \qquad (2-15)$$

と書きかえる。こゝで添字 o, e は夫々奇関数および偶関数を示す。

この物体を通過した平面光波の位相は

$$F(u) = \exp ik\{L_o(u) + L_e(u)\} \qquad (2-16)$$

となる。この回折像の複素振幅は式（２－３）より

$$\begin{aligned}
O(x) &= \int \exp ik\{L_o(u) + L_e(u)\} \exp(-ixu)\,du \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} [\{\cos kL_e(u)\cdot\cos kL_o(u) - \sin kL_e(u)\cdot\sin kL_o(u)\} \\
&\quad + i\{\sin kL_e(u)\cdot\cos kL_o(u) - \cos kL_e(u)\cdot\sin kL_o(u)\}] \\
&\quad \cdot\exp(-ixu)\,du \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \{\cos kL_e(u) + \sin kL_e(u)\} \cos kL_o(u)\cdot\cos xu\,du \\
&= i\int_{-\infty}^{\infty} \{\sin kL_e(u) + \cos kL_e(u)\} \sin kL_o(u)\cdot\sin xu\,du
\end{aligned} \qquad (2-17)$$

となる。

式（２－17）において，第１項はxに関して偶関数となるので

$$O(x) = O_e(x) + iO_o(x) \qquad (2-18)$$

と書くことができる。いま回折面上で光軸に関して片側を sharp cut off amplitude filter で遮蔽する。

すなわち

$$\left.\begin{aligned} m(x) &= 1 \qquad x > 0 \\ &= 0 \qquad x \leqq 0 \end{aligned}\right\} \qquad (2-19)$$

なる透過率のフィルタをおくと像面の振幅分布$A(u')$は式（２－５）から

$$A(u') = \int_0^\infty O(x) \exp i x u' \, dx$$

$$= \int_0^\infty [\{ O_e(x) \cos x u' - O_o(x) \sin x u' \}$$

$$+ i \{ O_o(x) \cos x u' + O_e(x) \sin x u' \}] \, dx \qquad (2-20)$$

となる。式（2−20）で第1項の積分は $1/2\{O(x)$ の Fourier 積分$\}$ で，第2項は $-1/2\{O(x)$ の球積積分$\}$ に等しい。よって

$$A(u') = 1/2 \{ \Gamma(u') - i \Gamma_Q(u') \} \qquad (2-21)$$

と書くことができる。たゞし

$$\left. \begin{aligned} \Gamma_Q(u') &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma_Q(u)}{u-u'} \, du \\ \Gamma(u') &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma_Q(u)}{u-u'} \, du \end{aligned} \right\} \qquad (2-22)$$

なる関係がある。こゝで $\Gamma_Q(u')$ は $\Gamma(u')$ の球積関数で，互に Hilbert 変換の関係である。

$$\left. \begin{aligned} \Gamma(u') &= \varphi(u') + i \chi(u') \\ \Gamma_Q(u') &= \varphi_Q(u') + i \chi_Q(u') \end{aligned} \right\} \qquad (2-23)$$

とおくと式（2−21）は

$$A(u') = 1/2 \{ \varphi(u') + i \chi(u') \} + i/2 \{ \varphi_a(u') + i \chi_Q(u') \}$$

$$= 1/2 \{ (\varphi(u') - \chi_Q(u')) + i (\chi(u') + \varphi_Q(u')) \} \qquad (2-24)$$

となる。式（2−24）により，像の強度 $I(u')$ を求めると，

$$
\begin{aligned}
I(u') &= |A(u')^* A(u')| \\
&= \tfrac{1}{4}\left[\{\varphi(u')-\chi_Q(u')\}^2+\{\chi(u')+\varphi_Q(u')\}^2\right] \\
&= \tfrac{1}{4}\left[\left\{\cos kL(u')-\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\sin kL(u)}{u'-u}\,du\right\}^2\right. \\
&\quad \left.+\left\{\sin kL(u')+\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\cos kL(u)}{u'-u}\,du\right\}^2\right] \\
&= \tfrac{1}{4}\left[1-2\left\{\cos kL(u')\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\sin kL(u)}{u'-u}\,du\right.\right. \\
&\quad \left.-\sin kL(u')\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\cos kL(u)}{u'-u}\,du\right\} \\
&\quad \left.+\left\{\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\sin kL(u)}{u'-u}\,du\right\}^2+\left\{\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\cos kL(u)}{u'-u}\,du\right\}^2\right] \qquad (2-25)
\end{aligned}
$$

となる。いまL(u)がλ/πに比べて小さいとき

$$
\left.\begin{aligned}
&\cos kL(u) \fallingdotseq 1 \\
&\sin kL(u) \fallingdotseq kL(u)
\end{aligned}\right\} \qquad (2-26)
$$

と近似できるので式(2−25)は

$$
I(u') = \tfrac{1}{4}\left[1-2k\int_{-\infty}^{\infty}\frac{L(u)}{u'-u}\,du\right] \qquad (2-27)
$$

となる。L(u)に関して解くと定数係数は別として

$$
L(u) = \int_{-\infty}^{\infty}\frac{I(u')}{u-u'}\,du' \qquad (2-28)
$$

で与えられる。すなわち物体の位相差が光の波長にくらべて小さいときは式(2−28)を用いて強度分布をHilbert変換して試料の位相分布を近似的に求めることができる。この近似による誤差は位相差が小さければ小さい程少ない

ということがいえる。なおこのフィルタの特性をまとめた結果を Table 2−1 に示す。

2−2−2 Sharp cut off amplitude filter scanning法

Fraunhofer 回折面上に

$$\left.\begin{array}{lll} m(x)=1 & (x \geqq kL'(u_j)) - K\cdot 2\pi/\Delta u_j) & K>0 \\ m(x)=0 & (x < kL'(u_j) - K\cdot 2\pi/\Delta u_j) & K>0 \end{array}\right\} \quad (2-29)$$

なるフィルタをおいたとき式（2−8）の回折像による結像面上の像の強度分布は式（2−5）を用いて計算すると次のようになる。

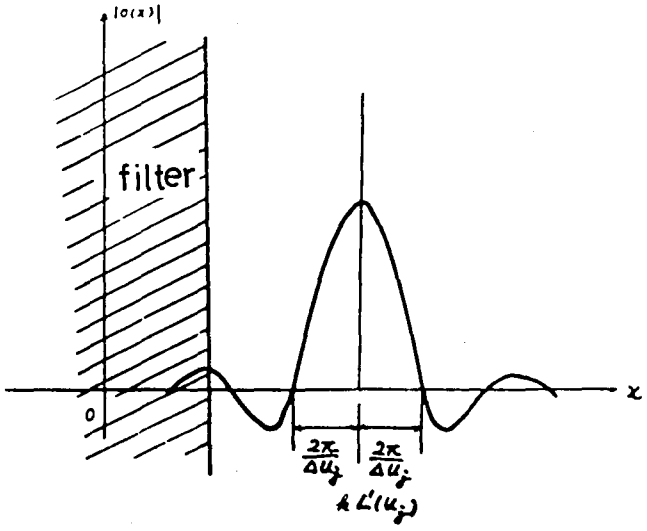


Fig. 2−5 Fraunhofer 回折面上で回折像に対するフィルタの位置

$$A(u') = \int_{kL'(u_j)-K(2\pi/\Delta u_j)}^{\infty} 2\exp i\{kL(u_j) - xu_j\}$$

$$\cdot \frac{\sin\{x - kL'(u_j)\}\cdot \Delta u_j/2}{x - kL'(u_j)} \cdot \exp(-iu'x)\,dx$$

$$= 2\exp ikL(u_j) \int_{kL'(u_j)-K(2\pi/\Delta u_j)}^{\infty} \exp i(u'-u_j)x$$

$$\cdot \frac{\sin\{x - kL'(u_j)\}\cdot \Delta u_j/2}{x - kL'(u_j)}\,dx \quad \exp i\{kL(u_j)+u_ju'+u_jkL'(u_j)\}$$

$$\cdot \Big[\Big[\Big\{S_i\Big(u'-u_j+\frac{\Delta u_j}{2}\cdot K\frac{2\pi}{\Delta u_j}\Big)+\frac{\pi}{2}\Big\}$$

$$-\Big\{S_i\Big(u'-u_j-\frac{\Delta u_j}{2}\cdot K\frac{2\pi}{\Delta u_j}\Big)+\frac{\pi}{2}\Big\}\Big]$$

$$-i\Big[C_i\Big(u'-u_j-\frac{\Delta u_j}{2}\cdot K\frac{2\pi}{\Delta u_j}\Big) - C_i\Big(u'-u_j-\frac{\Delta u_j}{2}\cdot K\frac{2\pi}{\Delta u_j}\Big)\Big]\Big]$$

(2−30)

故に強度分布 $I(u')$ は

$$I(u') = \Big[S_i\Big(u'-u_j+\frac{\Delta u_j}{2}\cdot K\frac{2\pi}{\Delta u_j}\Big) - S_i\Big(u'-u_j-\frac{\Delta u_j}{2}\cdot K\frac{2\pi}{\Delta u_j}\Big)\Big]^2$$

$$+\Big[C_i\Big(u'-u_j+\frac{\Delta u_j}{2}\cdot K\frac{2\pi}{\Delta u_j}\Big) - S_i\Big(u'-u_j-\frac{\Delta u_j}{2}\cdot K\frac{2\pi}{\Delta u_j}\Big)\Big]^2$$

(2−31)

となる。こゝで $S_i(u')$, $C_i(u')$は夫々正弦積分関数，余弦積分関数で次式で示される。

$$\left.\begin{aligned} S_i(u') &= \int_0^{u'} \frac{\sin u'}{u'}\,du' \\ C_i(u') &= -\int_{u'}^{\infty} \frac{\cos u'}{u'}\,du' \end{aligned}\right\} \qquad (2-32)$$

式（2−30）で与えられる関数をグラフに示すとFig. 2−6のようになる。図

から判断して像は区間（$u_j' - \Delta u_j/2$，$u_j + \Delta u_j/2$）内に結像することがわかる。すなわち試料面上の区間 Δu_j に対応した像面の区間 Δu_j 内に結像していることがわかる。Fraunhofer 回折面上に式（2－29）のフィルタをおくとき，Kが小さい程すなわちフィルタによって回折像が遮られる割合が大きくなるにつれて像の鮮鋭度は失われ，像の強度分布はひろがり，遂にコントラストを認めがたくなる。そしておよそK≧1のときすなわち第1暗線以上の回折像が通過されるとき像面上で Δu_j の区間内の像のコントラストは明瞭に認められると考えてよい。この結果は点光源の場合である。

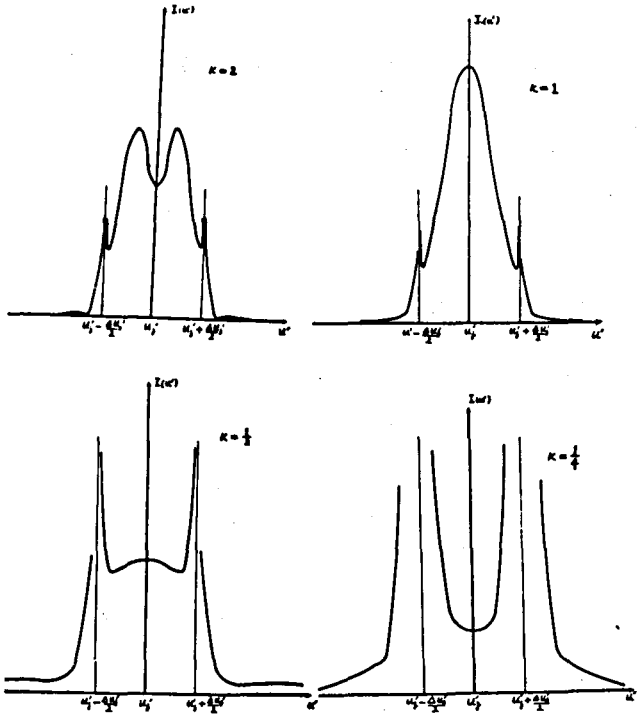


Fig. 2－6　式（2－29）におけるKの種々の値に対応するフィルタ位置のとき得られる像の強度分布

光源として線光源を用い，sharp cut off amplitude filter の端を線光源に平行におく場合には線光源上の各点から出た光による1次元結像が積み重ねられるので，実際に得られた2次元像の線光源に直角方向の各断面につ

いて理論的考察を適用することができる。

コンデンサーレンズの入射瞳におかれた位相分布L(u)の試料の回折像Δu_j毎の各区間によって生じた回折像の和とみなすことができる。回折像のそれぞれの成分は，夫々の区間Δu_j内の位相勾配$L'(u)$に比例した位置に存在すると考えられる。したがってFraunhofer回折面上に式(2−29)に示すフィルタをおくとき，フィルタの端の位置Xに対応する$L'(u)$より大なる位相勾配を有する部分のみ結像し像面にコントラストを生じる。このことは試料面上で線光源に直角方向のどの断面についていえるので，像の輪郭は等位相勾配曲線をあらわすと考えられる。そして像の輪郭線上の位相勾配の値$L'(u)$はフィルタ端の位置Xを読みとり式(2−11)に代入して計算することができる。なおこのフィルターの特性をまとめて後にTable 2−1に示す。

2−2−3 grid sharp cut off amplitude filter

Fraunhofer回折面上に明暗の格子状のフィルタをおき，spectrumを遮蔽することにより空間周波数$x = kL'(u)$に対応する格子の輪郭を像面上に得る方法である。計算上かんたんのためフィルタとして格子間隔2Kの1コの格子を考えるとその振幅透過率は，

$$\left.\begin{aligned} m(x) &= 1 \qquad kL'(u_j) - K \leqq x \leqq kL'(u_j) + K \\ &= 0 \qquad x \leqq kL'(u_j) - K \quad kL'(u_j) + K \leqq x \end{aligned}\right\} \qquad (2-33)$$

と表わされる。これを用いた時像面上の複素振幅は

$$A(u') = \int_{-\infty}^{\infty} m(x)\ O(x)\ \exp(ixu')\,dx$$

$$= \int_{kL'(u_j)-K}^{kL'(u_j)+K} \exp i\{kL(u_j) - xu_j + xu'\}$$

$$\cdot \frac{\sin\{x - kL'(u_j)\}\,\Delta u_j/2}{x - kL'(u_j)}\,dx$$

$$= 2\exp ik\{L(u_j) - L'(u_j)u_j + L'(u_j)u_j\}$$

$$\cdot\left[S_i\left(u' - u_j + \frac{\Delta u_j}{2}\cdot K\right) - S_i\left(u' - u_j - \frac{\Delta u_j}{2}\cdot K\right)\right] \quad (2-34)$$

像の強度は

$$I(u') = A(u')A^*(u') = 4\left[S_i\left(u' - u_j + \frac{\Delta u_j}{2}\cdot K\right) - S_i\left(u' - u_j - \frac{\Delta u_j}{2}\cdot K\right)\right]^2$$

$$\equiv 4\left[H(u')\right]^2 \quad (2-35)$$

$H(u')$ をFig. 2−6 に示す。

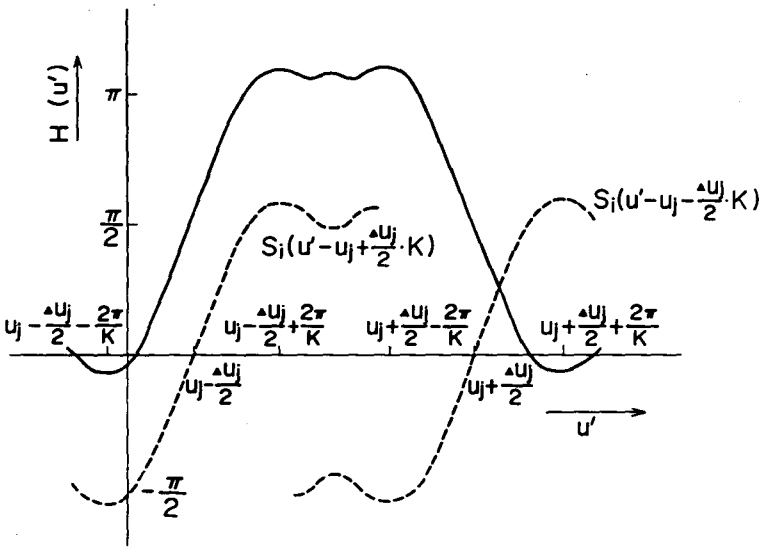


Fig. 2−6　式（2−35）で表わされる像面上の振幅分布 $H(u')$

こゝでKを大きくH(u')の曲線の立ち上がりが急になり($u_j-\frac{\Delta u_j}{2}$, $u_j+\frac{\Delta u_j}{2}$)内に$x=kL'(u_j)$に対応した鮮鋭な格子の輪郭の像を生じる。Kを小さくするとH(u')の曲線は($u_j-\frac{\Delta u_j}{2}$, $u_j+\frac{\Delta u_j}{2}$)の外に広がり，像の鮮鋭さが失われる。鮮鋭な像を生じるためには少なくともspectrumの第1最小点を通す格子定数$K=\frac{2\pi}{\Delta u_j}$が必要である。

2－2－4　linear amplitude filter

Fraunhofer回折面上に

$$m(x)=Kx+H \tag{2-36}$$

なる振幅透過率が直線的に変化するlinear amplitude filterを挿入する。こゝでKはwedge constantとよばれる定数で，Hは$|x|\leqq 1$で$m(x)\geqq 0$になるような定数である。このとき，試料面の区間Δu_jを通過する光波の回折像はフィルタを通過した後式(2－4)，(2－8)を用いて

$$O(x)=(Kx+H)\cdot 2\exp i\{kL(u_j)-xu_j\}\cdot\frac{\sin\{x-kL'(u_j)\}\Delta u_j/2}{x-kL'(u_j)} \tag{2-37}$$

となる。この回折像による像面の振幅分布は式(2－5)を用いて

$$A(u')=\int_{-1}^{1} m(x)\cdot O(x)\exp\{ixu'\}dx$$

$$=2K\int_{-1}^{1} x\cdot\exp i\{kL(u_j)-xu_j+xu'\}\cdot\frac{\sin\{x-kL'(u_j)\}\cdot\Delta u_j/2}{x-kL'(u_j)}$$

$$+2\mathrm{H}\int_{-1}^{1}\exp i\{k\mathrm{L}(u_j)-xu_j+xu'\}$$

$$\cdot\frac{\sin\{x-k\mathrm{L}'(u_j)\}\cdot\Delta u_j/2}{x-k\mathrm{L}'(u_j)}\,dx \qquad (2-38)$$

こゝで $x-k\mathrm{L}'(u_j)=\mathrm{X}$, $\Delta u_j/2=\triangle$ とおくと第1項は

$$第1項=2\mathrm{K}\int_{-1-k\mathrm{L}'(u_j)}^{1-k\mathrm{L}'(u_j)}\{\mathrm{X}+k\mathrm{L}'(u_j)\}$$

$$\cdot\exp i\{k\mathrm{L}(u_j)-\mathrm{X}u_j-k\mathrm{L}'(u_j)u_j+\mathrm{X}u'+k\mathrm{L}'(u_j)u'\}\frac{\sin\mathrm{X}\triangle}{\mathrm{X}}\,d\mathrm{X}$$

$$=\mathrm{K}\cdot\exp ik\{\mathrm{L}(u_j)-\mathrm{L}'(u_j)u_j+\mathrm{L}'(u_j)u'\}$$

$$\cdot\Big[\int\{\sin(u'-u_j+\triangle)-\sin(u'-u_j-\triangle)\mathrm{X}\}\,d\mathrm{X}$$

$$-i\int\{\cos(u'-u_j+\triangle)\mathrm{X}-\cos(u'-u_j-\triangle)\mathrm{X}\}\,d\mathrm{X}$$

$$+k\mathrm{L}'(u_j)\int\frac{\sin(u'-u_j+\triangle)\mathrm{X}-\sin(u'-u_j-\triangle)\mathrm{X}}{\mathrm{X}}\,d\mathrm{X}$$

$$-ik\mathrm{L}'(u_j)\int\frac{\cos(u'-u_j+\triangle)\mathrm{X}-\cos(u'-u_j-\triangle)\mathrm{X}}{\mathrm{X}}\,d\mathrm{X}$$

となる。この式の始めの2項は投影レンズの口径が十分大きければほとんど0に近い。したがって,

$$第1項\fallingdotseq\mathrm{K}\cdot\exp ik\{\mathrm{L}(u_j)-\mathrm{L}'(u_j)u_j+\mathrm{L}'(u_j)u'\}$$

$$\cdot k\mathrm{L}'(u_j)\Big[\int\frac{\sin(u'-u_j+\triangle)\mathrm{X}-\sin(u'-u_j-\triangle)\mathrm{X}}{\mathrm{X}}\,d\mathrm{X}$$

$$-i\int\frac{\cos(u'-u_j+\triangle)\mathrm{X}-\cos(u'-u_j-\triangle)\mathrm{X}}{\mathrm{X}}\,d\mathrm{X}\Big] \qquad (2-39)$$

と考えてよい。第2項も同じように積分変数を変換すると,

$$
\begin{aligned}
\text{第2項} \fallingdotseq\ & 2\mathrm{H}\int_{-1-kL'(u_j)}^{1-kL'(u_j)} \Big\{ kL(u_j) - kL'(u_j)u_j - \mathrm{X}u_j \\
& + kL'(u_j)u' + \mathrm{X}u' \Big\} \cdot \frac{\sin \mathrm{X}\Delta}{\mathrm{X}}\, d\mathrm{X} \\
= & \ \mathrm{H} \cdot \exp ik\{ L(u_j) - L'(u_j)u_j + L'(u_j)u' \} \\
& \cdot \Big[\int \frac{\sin(u'-u_j+\Delta)\mathrm{X} - \sin(u'-u_j-\Delta)\mathrm{X}}{\mathrm{X}}\, d\mathrm{X} \\
& - i\int \frac{\cos(u'-u_j+\Delta)\mathrm{X} - \cos(u'-u_j-\Delta)\mathrm{X}}{\mathrm{X}}\, d\mathrm{X} \Big]
\end{aligned}
\tag{2-40}
$$

となる。式(2−39),(2−40)を式(2−38)に代入すると像の振幅分布$A(u')$は,

$$
\begin{aligned}
A(u') = & \{ \mathrm{K} \cdot kL'(u_j) + \mathrm{H} \} \exp ik\{ L(u_j) - L'(u_j)u_j + L'(u_j)u' \} \\
& \cdot \Big[\int \frac{\sin(u'-u_j+\Delta)\mathrm{X} - \sin(u'-u_j-\Delta)\mathrm{X}}{\mathrm{X}}\, d\mathrm{X} \\
& - i\int \frac{\cos(u'-u_j+\Delta)\mathrm{X} - \cos(u'-u_j-\Delta)\mathrm{X}}{\mathrm{X}}\, d\mathrm{X} \Big] \\
= & \{ \mathrm{K} \cdot kL'(u_j) + \mathrm{H} \} \exp ik\{ L(u_j) - L'(u_j)u_j + L'(u_j)u' \} \\
& \cdot \Big[\{ S_i(u'-u_j+\Delta u_j/2 \cdot 1 - kL'(u_j)) \\
& \qquad - S_i(u'-u_j+\Delta u_j/2 \cdot -1 - kL'(u_j)) \} \\
& - \{ S_i(u'-u_j+\Delta u_j/2 \cdot 1 - kL'(u_j)) \\
& \qquad - S_i(u'-u_j+\Delta u_j/2 \cdot -1 - kL'(u_j)) \} \\
& - i\{ Ci(u'-u_j-\Delta u_j/2 \cdot 1 - kL'(u_j))
\end{aligned}
$$

$$-C_i(u'-u_j+\Delta u_j/2\cdot -1-kL'(u_j))\}$$

(2−41)

で与えられる。式(2−41)を式(2−6)に代入して像の強度分布 $I(u')$ を計算すると,

$$
\begin{aligned}
I(u') = \{ & K\cdot kL'(u_j)+H\}^2 \\
& \cdot \Big[\big[\{S_i(u'-u_j+\Delta u_j/2\cdot 1-kL'(u_j)) \\
& \qquad -S_i(u'-u_j+\Delta u_j/2\cdot -1-kL'(u_j))\} \\
& -\{S_i(u'-u_j-\Delta u_j/2\cdot 1-kL'(u_j)) \\
& \qquad -S_i(u'-u_j-\Delta u_j/2\cdot -1-kL'(u_j))\big]^2 \\
& +\big[\{C_i(u'-u_j+\Delta u_j/2\cdot 1-kL'(u_j)) \\
& \qquad -C_i(u'-u_j+\Delta u_j/2\cdot -1-kL'(u_j))\} \\
& -\{C_i(u'-u_j-\Delta u_j/2\cdot 1-kL'(u_j)) \\
& \qquad -C_i(u'-u_j-\Delta u_j/2\cdot -1-kL'(u_j))\}\big]^2\Big]
\end{aligned}
$$

(2−42)

となる。こゝで $S_i(u')$, $C_i(u')$ は夫々正弦積分関数および余弦積分関数である。式(2−42)で〖　〗の中は式(2−32)の積分区間の異なるものに相当し,物理的にはフィルタを挿入しないときの像の強度分布を示している。そして式(2−32)と式(2−42)との積分限界は異なるが式(2−8)で示され回折像の収束は早いため積分値は程んど変らずFig. 2−6の関数形に近いと考

えられる。したがってフィルタの挿入の効果は，フィルタのない場合と比較して，像の強度が $\{K \cdot kL'(u_j)+H\}^2$ 倍になっていることが，式（2−42）よりわかる。

一方像の強度が $I(u')$ のとき，写真フィルムのラチチュード内で一定時間露光して得られた写真像の濃度を測光したとき，光電流の分布 $i(u')$ とすると，

$$E(u') = \mathrm{const} \cdot i(u')^{-\frac{1}{\gamma}} \qquad (2-43)$$

γ：フィルムのガンマ

なる関係がある。露光量 $E(u')$ は，露光時間が一定ならば強度 $I(u')$ に比例するので式（2−43）より

$$I(u') = \mathrm{const} \cdot i(u')^{-\frac{1}{\gamma}} \qquad (2-44)$$

なる関係が得られる。式（2−42）と式（2−44）より

$$Kf\,L'(U)+H = C \cdot i(u')^{-\frac{1}{2\gamma}} \qquad (2-45)$$

が成立する。たゞし f_1 は収束レンズの焦点距離，Cは比例定数である。式（2−45）より写真像の測光により位相勾配 $L'(U)$ を求めることができる。

式（2−32）に示すフィルタのかわりに強度透過率が直線的に変化する光学楔を回折面に挿入しても同じように論じられる。この場合フィルタの振幅透過率 $m(x)$ は

$$m(x) = \sqrt{Kx+H} \qquad (2-46)$$

したがって式（2−42）に相当する像の強度分布は $\{K \cdot kL'(u_j)+H\}$ に比例するので式（2−45）は

$$K \cdot f_l \cdot L'(U) + H = C \cdot i\,(u')^{-\frac{1}{\gamma}} \qquad (2-47)$$

よって振幅透過率が直線的に変化する光学楔に限らず透過光量のエネルギー分布が直線的に変化するものを用いても同様に測定できる。なおこのフィルタの特性をまとめて Table 2−1 に示す。

2−2−5 sine amplitude filter

サイン状の濃淡フィルタを用いて像の強度を測定することにより $kL'(u_j)$ を定量する。

今 Fraunhofer 回折面上に振幅透過率

$$m(x) = a \sin bx + h \qquad (2-48)$$

のサイン状フィルタを用いる。h は一定であるから積分領域が広い場合，直流成分となり初項だけを考えればよい。

$$A(u') = \int_{\alpha}^{\beta} 2a \sin bx \exp i\{kL(u_j) - xu_j + xu'\}$$

$$\cdot \frac{\sin\{x - kL'(u_j)\}\Delta u_j/2}{x - kL'(u_j)}\,dx$$

$$= 1/2 \exp ik(L(u_j) - u_j L'(u_j) + u'L'(u_j))$$

$$\times [-\exp ibkL'(u_j)\{C_i(u' - u_j + b + \Delta u_j/2 \cdot X)$$

$$+ i S_i(u' - u_j + b + \Delta u_j/2 \cdot X)\}$$

$$+ \exp -ibkL'(u_j)\{C_i(u' - u_j - b - \Delta u_j/2 \cdot X)$$

$$+ i S_i(u' - u_j - b - \Delta u_j/2 \cdot X)$$

$$+\exp -i\,b\,k\,L'(u_j)\{C_i(u'-u_j-b+\Delta u_j/2\cdot X)$$

$$+i\,S_i(u'-u_j-b-\Delta u_j/2\cdot X)\}$$

$$-\exp i\,b\,k\,L'(u_j)\{C_i(u'-u_j+b-\Delta u_j/2\cdot X)$$

$$+i\,S_i(u'-u_j+b-\Delta u_j/2\cdot X)\}\Big]_{\alpha-k\,L'(u_j)}^{\beta-k\,L'(u_j)}$$

(2−49)

$\Delta u_j/2 \gg b$ に取れば,

$$I(u') \doteqdot A(u')A^*(u')$$

$$= a^2\sin^2 b\,k\,L'(u_j)\{C_i(u'-u_j+\Delta u_j/2\cdot\beta-k\,L'(u_j))$$

$$-C_i(u'-u_j+\Delta u_j/2\cdot\alpha-k\,L'(u_j))$$

$$+C_i(u'-u_j+\Delta u_j/2\cdot\beta-k\,L'(u_j))$$

$$-C_i(u'-u_j+\Delta u_j/2\cdot\alpha-k\,L'(u_j))$$

$$+S_i(u'-u_j+\Delta u_j/2\cdot\beta-k\,L'(u_j))$$

$$-S_i(u'-u_j+\Delta u_j/2\cdot\alpha-k\,L'(u_j))$$

$$+S_i(u'-u_j+\Delta u_j/2\cdot\beta-k\,L'(u_j))$$

$$-S_i(u'-u_j-\Delta u_j/2\cdot\alpha-k\,L'(u_j)) \qquad (2-50)$$

積分領域が広い場合

$$I(u') \propto C\cdot\sin^2\{b\,k\,L'(u_j)\} \qquad (2-51)$$

したがって $m(x) = a \sin bx$（たゞし $b \leqq \Delta u_j/2$）のフィルタを用いれば，像の強度は $\sin^2 bkL'(u_j)$ に比例して表われる。式（2−44）と式（2−51）から位相勾配と光電流 $i(u')$ の関係は

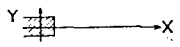
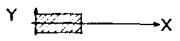
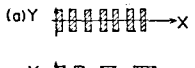
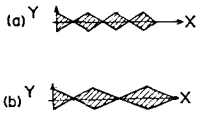
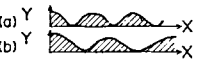
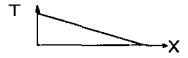
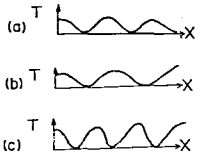
$$A \sin^2 bkL'(u_j) + H = \text{const} \times \{ i(u') \}^{-\frac{1}{\gamma}} \qquad (2-52)$$

$i(u')$ を測定すれば式（2−52）から $kL'(u_j)$ が求まる。

2－3　各種空間周波数フィルタの特性結果

Fraunhofer回折面上に各種空間周波数フィルタを試みた結果，その特性についてTable 2－1 に示す。

Table 2－1　各種空間周波数フィルタの特性

	Filter の 名 称	Filter の 種 類	測　定　法	特　　性
1	sharp cut off amplitude filter		スペクトルの遮蔽の違いを利用し像の強度を測定	遮蔽に限界がある，小さい勾配の測定可，動的2次元測定可
2	sharp cut off amplitude scanning filter		スペクトルの遮蔽位置に対する像の輪郭を利用	filter scan のため動的測定不可，2次元測定可
3	grid cut off filter (a) equal pitch (b) gradient pitch		格子遮蔽位置に対応する像の縞次数測定 位相勾配変化大のところで3 (a) の pitch を粗くとり回折効果減少す	回折効果のため像がぼける，粗い位相勾配測定可，動的2次元測定可，特殊filter, 動的2次元測定可，広領域位相勾配測定可
4	triangular space cut off filter		3 (a) の回折効果少なくするため，スペクトルの遮蔽の違いを利用し像の強度を測定	動的1次元測定可
5	diagonal space cut off filter (a) equal pitch (b) gradient pitch		4をより精度良く広領域にするためにおり返し像の強度測定 3 (b) と同様に gradient pitch を用いた	広領域位相勾配精度よく測定可，縞から粗い位相勾配測定可，動的1次元測定可
6	sine space cut off filter (a) equal pitch (b) gradient pitch		5の回折効果を少なくするためにサイン状に連続させた	広領域位相勾配精度よく測定可，縞から粗い位相勾配測定可，動的1次元測定可
7	linear amplitude filter		3 (a) の回折効果少なくするために linear amplitude filter を用い像の強度測定	動的2次元測定可
8	sine amplitude filter (a) equal pitch (b) gradient pitch (c) unsymetrical equal pitch		広領域にするためにsine amplitude filter を用い像の強度測定 3 (b) と同様に gradient pitch を用いた 比較的大きい周期を有する位相を測定するために (a) を非対称にする	広領域位相勾配精度よく測定可，動的2次元測定可，縞から粗い位相勾配測定可

T: 透過率，1～6 のフィルター：遮蔽フィルター，7，8 のフィルター：濃淡フィルター

Table 2−1について2−2節で述べたことは省略し，これ以外のものについてのべる。

3 grid cut off filter (*b*) gradient pitch (*a*) の equal pitch のフィルタでは，格子間隔を小さくすると回折効果のために像がぼやけ縞次数が解らないので定量できなくなる。また格子間隔を大きくすると位相勾配変化の大きいところで分解するようになるが，小さいところで得られる情報が少なくなってしまう。適当な格子幅が必要である。そこで gradient pitch にし位相勾配の大きいところの pitch を粗くとり，縞を分解できるようにしたものである。

4 triangular space cut off filter は linear amplitude filterと同じ原理である。すなわち3角形の遮蔽フィルタによりspectrumを遮蔽し，その遮蔽のちがいによって像面の強度が変化する。この強度変化から位相勾配を測定する方法である。2次元的に位相勾配が変化する場合には光源に線スリットを用いても，spectrumがX，Y方向に変化し，一方フィルタはX方向のみにしか作用しないので使用できない。

5 diagonal space cut off filter は精度を良くする目的で triangular space cut off filter を繰り返したもので，測定方法は triangular space cut off filter の場合と同じであるが，像が縞状にあらわれるので，その縞次数から粗い測定に使用できる。不連続部分で回折効果を生じるのでこの効果を除くためにサインウェーブ状に連続させたのが6の sine space cut off filter である。triangular space cut off filter と同じ理由で2次元的に位相勾配が変化する場合には使用できない。

8 sine amplitude filter は grid cut off filter のような回折効果をなくすため連続的なサイン状の濃淡フィルタである。この濃淡フィルタ

はX方向のみ濃度が変化し，Y方向に対する濃度の変化はないので2次元的な位相勾配の測定ができる。測定範囲が広く連続的なフィルタであるので精度がよい。サイン状フィルタであるので，その最大点，最小点を利用すればディジタル的に粗い縞次数も測定できる。8(c)のようなフィルタを用いれば周期的に変化する位相勾配の最大，最小を判別できる。

2－4　測定限界および精度考察

2－2，2－3節において論じた各種フィルタについて位相勾配の定量測定の精度，誤差について考察する。2－1節に示したように試料の位相分布 $L(u)$ を Δu_j 区間に分割してTaylor展開で近似し結像関係を論じた。このとき物体面上で隣接する2つの区間 Δu_j に対応する像を生じるためには，少なくとも $2\pi/\Delta u_j$（実座標で示すと $f_1\lambda/\Delta U$）の spectrum を通す必要がある。

ΔU_j 区間分割して線分近似をおこなったための spectrum の位置誤差 ΔX は

$$\Delta X = f_1\{L_2'(U_j+\Delta U)-L_1'(U)\} = f_1 L''(U)\,\Delta U \qquad (2-53)$$

となる。

(a) sharp cut off amplitude filter を scan させて位相勾配を像面に検出する場合，その送り幅 ΔX は sampling theorem より[(91),(92)]

$$\Delta X > \frac{f_2\lambda}{D} \qquad (2-54)$$

について意味がある。

$$L'(U) > \frac{\Delta X}{f_1} = \frac{f_2\lambda}{f_1 D} \qquad (2-55)$$

また分割幅 ΔU についてはやはり sampling theorem から

$$\Delta U > \frac{f_1 \lambda}{D'} \qquad (2-56)$$

したがってフィルタを scan させるときの送り幅は，（2−56）を（2−53）に代入して

$$\Delta X > \frac{f_1^2 L''(U) \lambda}{D'} \qquad (2-57)$$

について意味がある。これをかきかえると測定限界として

$$L''(U) < \frac{\Delta X D'}{f_1^2 \lambda} \qquad (2-58)$$

周期性物体については式（2−56）の分割幅の 10 倍程度の周期 U_m であれば定量できるものと考えられるから

$$U_m > \frac{10 f_1 \lambda}{D'} \qquad (2-59)$$

の周期であれば定量可能である。

今 $f_1 = 180$ mm，$f_2 = 180$ mm，$D = 10$ mm，$D' = 10$ mm，$\lambda = 0.546 \times 10^{-3}$ mm を用いる。

式（2−54）より

$$\Delta X > \frac{180 \times 0.546 \times 10^{-3}}{10} = 0.009 \text{ mm}$$

したがって送り幅は $\Delta X = 0.010$ mm とすると，$L'(U)$ の精度は式（2−55）より

$$L'(U) > \frac{\Delta X}{f_1} = \frac{0.010}{180} = 5.5 \times 10^{-5} \text{rad}$$

またさらに式（2−58）から $L(U)$ の測定限界は

$$L''(U) < \frac{0.010 \times 10}{180^2 \times 0.546 \times 10^{-3}} \fallingdotseq 0.005\ \text{mm}^{-1}$$ となり

これ以上に $L''(U)$ が変化する場合測定不可能となる。

周期性については式（2−59）から

$$U_m > \frac{10 \times 180 \times 0.546 \times 10^{-3}}{10} = 0.9\ \text{mm}$$ となる

(*b*) grid cut off filter

格子間隔 ΔX の grid cut off filter を用いると，式（2−54）において $D = \Delta X$ となり，

$$\Delta X > \frac{f_2 \lambda}{\Delta X}$$

$$\Delta X > \sqrt{f_2 \lambda} \qquad (2-60)$$

$$L'(U) > \frac{\Delta X}{f_1} > \frac{\sqrt{f_2 \lambda}}{f_1} \qquad (2-61)$$

区間 ΔU に対応する像を生じるため $f_1\lambda/\Delta U$ の spectrum 幅を通す必要があるから

$$\Delta X > \frac{f_1 \lambda}{\Delta U} \qquad (2-62)$$

式（2−53）と式（2−62）から

$$\Delta X > f_1 \sqrt{\lambda L''(U)} \qquad (2-63)$$

格子間隔 ΔX の grid cut off filter を用いたとき式（2−63）から

$$L''(U) < \frac{\Delta X^2}{f_1^2 \lambda} \qquad (2-64)$$

$L''(U)$ がこれ以上に変化する場合，$L'(U)$ は測定できない。

周期については式（2−62）から

$$U_m > \frac{10 f_1 \lambda}{\Delta X} \qquad (2-65)$$

(a)と同じ数値を用いて実際の場合について計算すると式（2−60）より

$$\Delta X > \sqrt{180 \times 0.546 \times 10^{-3}} = 0.3 \text{ mm}$$

$\Delta X = 0.3$ mm の grid をフィルタとして用いた場合，$L'(U)$ は式(2−61)より

$$L'(U) > \frac{0.3}{180} \fallingdotseq 0.0017$$

まで測定可能，また式（2−64）から

$$L''(U) < \frac{0.3^2}{180^2 \times 0.546 \times 10^{-3}} = 0.006 \text{ mm}^{-1}$$

また式（2−64）から

$$U_m > \frac{10 \times 180 \times 0.546 \times 10^{-3}}{0.3} = 30 \text{ mm}$$

(c) gradient pitch grid cut off filter

$(2j+1)\Delta X_0$ の gradient pitch のフィルタを用いるとこれは特殊フィルタであるので spectrum 位置により，測定精度，限界，周期は変り，式（2−61），（2−64），（2−65）より

$$L'(U) > \frac{(2j+1)\Delta X_0}{f_1} \qquad (2-66)$$

$$L''(U) < \{(2j+1)\Delta X_0\}^2 / f_1 \lambda \qquad (2-67)$$

$$U_m > \frac{10 f_1 \lambda}{(2j+1)\Delta X_0} \qquad (2-68)$$

(*d*) linear amplitude filter

連続的に spectrumをフィルタするから(*a*)と同様，そのL′(U)の測定精度，限界，周期は式(2−55)，(2−58)，(2−59)となる。

$$L'(U) = \frac{\Delta X}{f_1} > \frac{f_2 \lambda}{f_1 D}$$

$$L''(U) < \frac{\Delta X D'}{f_1^2 \lambda}$$

$$U_m > \frac{10 f_1 \lambda}{D'}$$

その他これに像の強度に関する条件が加わる。

(*e*) sine amplitude filter

$a \sin bx$ のサイン状のフィルタを用いた場合は連続的に spectrumをフィルタしており L′(U) の測定精度は式(2−55)と同じで，

$$L'(U) > \frac{f_2 \lambda}{f_1 D}$$

測定限界は $2\pi/b$ を ΔX と考えて，式(2−58)から

$$L''(U) < \frac{(2\pi/b)^2}{f_1^2 \lambda} \qquad (2-69)$$

まで測定でき，周期は式(2−59)から

$$U_m > \frac{10 f_1 \lambda}{2\pi/b} \qquad (2-70)$$

となる。その他強度測定に関する条件がこれに加わる。$b = 4$ mm の sine amplitude filter を用いると，

$$L'(U) > 5.5 \times 10^{-5},\ L''(U) < 0.1\,\text{mm}^{-1},\ U_m > 0.6\,\text{mm}$$

となりgrid filterにくらべて広領域に精度よく測定できる。

以上の結果をまとめてTable 2−2に示す。

Table 2－2　再回折シュリーレン法における各種空間周波数フィルタによる測定精度と測定限界

filter の名称	$L'(U)$ の精度	$L''(U)$ の測定限界	周期限界
sharp cut off amplitude filter	$L'(U) > \frac{f_2\lambda}{f_1 D}$ $=5.5\times10^{-5}$	$L''(U) < \frac{\Delta X D'}{f_1^2\lambda}$ $=0.005\ mm^{-1}$	$U_m > \frac{10 f_1\lambda}{D'}$ $=0.09\ mm$
equal pitch grid cut off filter	$L'(U) > \frac{\sqrt{f_2\lambda}}{f_1}$ $=1.7\times10^{-3}$	$L''(U) < \frac{\Delta X^2}{f_1^2\lambda}$ $=0.006\ mm^{-1}$	$U_m > \frac{10 f_1\lambda}{\Delta X}$ $=3\ mm$
gradient pitch grid cut off filter	$L'(U) > \frac{(2j+1)\Delta X_0}{f_1}$	$L''(U) < \frac{\{(2j+1)\Delta X_0\}^2}{f_1\lambda}$	$U_m > \frac{10 f_1\lambda}{(2j+1)\Delta X_0}$
linear amplitude filter	$L'(U) > \frac{f_2\lambda}{f_1 D}$ $=5.5\times10^{-5}$	$L''(U) < \frac{\Delta X D'}{f_1^2\lambda}$ $=0.005\ mm^{-1}$	$U_m > \frac{10 f_1\lambda}{D'}$ $=0.09\ mm$
sine amplitude filter	$L'(U) > \frac{f_2\lambda}{f_1 D}$ $=5.5\times10^{-5}$	$L''(U) < (2\pi/b)^2/f_1^2\lambda$ $=0.1\ mm^{-1}$	$U_m > \frac{10 f_1\lambda}{2\pi/b}$ $=0.6\ mm\ (b=4\ mm)$

計算値は $f_1 = 180$ mm，$f_2 = 180$ mm，$D' = 10$ mm，$D = 10$ mm

$\lambda = 0.546\times10^{-3}$ mm を用いた。

第3章　空気式純流体素子の流体計則への応用

現在その発展途上にある純流体素子の研究においては理論的に解明できることは少なく，実験に頼らざるを得ないのが現状である。このため純流体素子内の流れの可視化技術は重要なものとなっている。[86],[87]

空気式純流体素子を対象とする現状の可視化技術としてランプブラック法，[93] 有色煙法，[95]~[98] 噴霧法，[100] シュリーレン法[99]があるが定量性はない。

今迄は純流体素子内の空気噴流を非圧縮性とみなし，素子内の圧力変化による密度変化は小さく十分感度が得られず，可視化および定量が行えないものとして光学的方法による十分な研究が行われていなかった。[99]

本研究では光学的方法として再回折シュリーレンの1応用例として適当な空間周波数フィルタを用いると空気噴流の可視化，および定量的解析ができることを示す。[103],[104]

3－1では純流体素子の付着噴流の理論として衝突流モデル，検査面モデルについてのべ，また純流体素子の設計についてのべる。3－2では使用した再回折シュリーレン装置，純流体素子の実験に関する装置，3－3では再回折シュリーレン法により噴流の位相勾配を検出でき，これを積分して位相分布を求め，静圧分布を測定できることを示す。3－4では可視化により噴流解析を各種モデルについて行う。次に流れの可視化によって，バキューム形素子のスプリッタの形状，位置は簡便に設計できることを示す。

3－1　純流体素子について

純流体素子には各種のものがあるが，そのうち側壁付着形論理素子は，現在

研究されている純流体素子の中でも，最もポピュラーなものの１つであり，応用面から見ても非常に将来性あるものと考えられる。それだけにわが国においてもいち早く研究が始まり，現在ではもはや実用段階にはいったといってよいであろう。一方ではこの素子が，Coanda 効果といわれる乱流ジェットの側壁への付着現象を基礎としているためその方面の研究も並行して行われている。しかしながらこの理論的な解析はまだ発展段階というべきで定説はないように思われる。このため純流体素子の解析も揺籃期にある。次に今迄行われた側壁形素子の噴流解析および設計についてのべる。

３－１－１　付着噴流解析

噴流の付着現象の解析のおもな目的は，素子の形状，主噴流流量，制御流量などが与えられた時，主噴流の付着点の位置，不着点より下流の主噴流（以下付着後主噴流とし，上流では付着前主噴流とする）のもつ運動量などを求めることである。

噴流の付着に関する理論的な解析は 1960 年 Bourque,[101] Newman,[105] Sawyer 等の研究に端を発し，Attachment－Point Model（付着点モデル）と Control－Volume Model（検査面モデル）の２つが主流をなしている。これらのモデルには，噴流の拡散係数という実験定数が含まれており，この定数が，素子の形状や動作条件とどのような関係にあるかを求めることが，目下の課題となっている。以下に２つのモデルについて簡単に説明することにする。

解析のモデルは Fig. 3－1 に示すように，２次元噴流の出口から距離Ｄの所に，角度 α（傾斜角）の壁が，一方の側にのみある場合を考える。また解析をかんたんにするために，噴流の圧縮性を無視し，主噴流と側壁の低圧域の圧力は一定であるなどの仮定をおくことにする。

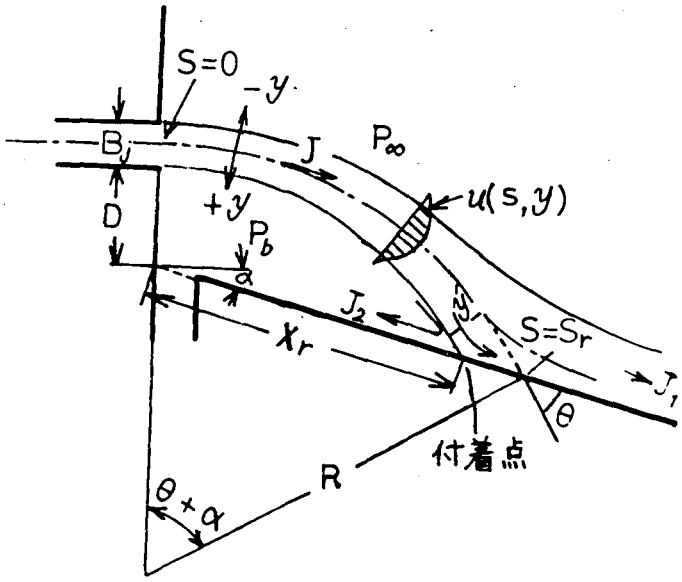


Fig. 3－1 解 析 モ デ ル

a）衝突流モデル

衝突流モデルは噴流の傾斜板衝突時のモーメンタム・バランスを利用するもので，噴流はノルズ噴出時のモーメンタム J_0 を衝突時まで保存する。角θは噴流は側壁と衝突し付着点で流れは左右に分離する。こゝでは

$$J_1 - J_2 = J\cos\theta \qquad (3-1)$$

の関係式が成立する。$J = \rho u_0^2 B_j$（u_0；噴流の流出時の速度）で与えられ噴流中心線から垂直に測った付着点までの距離をy'とするとき，J_1，J_2はそれぞれ次式となる。

$$J_1 = \int_{\infty}^{y'} \rho u_x^2 \, dy \ , \quad J_2 = \int_{y'}^{\infty} \rho u_x^2 \, dy \qquad (3-2)$$

付着噴流が円孤状をなして流れると仮定すると，付着角θが決定され，各種

形状は幾可学的に定まる。

$$R = \frac{(D + B_0)\cos\alpha}{\cos\alpha - \cos\theta} \qquad (3-3)$$

$$x_R = (R - D - Bj/2)\sin'\alpha + R\sin\theta - \frac{y'}{\sin\theta} \qquad (3-4)$$

b) 検査面モデル

検査領域を定め，側壁に垂直な検査面に対して外気圧 P_∞ と低圧渦領域圧 P_B との差圧と，モーメンタム変化による力の平衡状態で力の方程式を与える考えである。

円孤をえがく付着噴流の遠心力は J/R であり，その遠心力は $(P_\infty - P_B)$ またモーメンタム変化は

$$J\cos\alpha - J_1 = (P_\infty - P_B)(D + Bj/2)\cos\alpha \qquad (3-5)$$

であるから幾可学的関係式（3－3）の関係を用いて

$$\cos\theta = \frac{J_1}{J} \qquad (3-6)$$

となる。

これ等の基本的な考え方ではモーメンタム J_1，J_2 を噴流の速度分布から計算しなければならない。そこで Bourque & Newman[101] は噴流の速度分布関数として，式（3－7）の Görtler[97] の式を用いて解析した。

$$u = \left[\frac{3J\sigma}{4\rho(S+S_0)}\right]^{1/2} \mathrm{sech}^2\left(\frac{\sigma y}{S+S_0}\right) \qquad (3-7)$$

こゝで S は噴出ノズルから考察点までの距離で，S_0 は噴流の広がり中心（仮想原点）と噴出ノズルとの距離である。

Fig.3－1 で付着流線と噴流中心線間の平均体積流量は $u_0 B_j/2$ であり

$$u_0 B_j/2 = \int_0^{y'} u\,dy \qquad (3-8)$$

式（3－8）を式（3－7）に代入して計算すると

$$\left[\frac{3J(S+S_0)}{4\rho\sigma}\right]^{1/2} \tan h\left(\frac{\sigma y'}{S+S_0}\right) = \frac{u_0 B_j}{2} \qquad (3-9)$$

となる。

$J = \rho u_0^2 B_j$ であるから（3－9）は

$$\left[\frac{3(S+S_0)}{B_j\sigma}\right]^{1/2} \tan h\left(\frac{\sigma y'}{S+S_0}\right) = 1 \qquad (3-10)$$

$$t = \tan h \frac{\sigma y'}{S+S_0} \qquad (3-11)$$

とおくと

$$t^2 = \tan h\left(\frac{\sigma y'}{S+S_0}\right) = \frac{2\sigma B_0}{3(S+S_0)} \qquad (3-12)$$

となり付着流線を与える式となる。S＝0において，$J = \rho u_0^2 B_j$ であるから式（3－9）から $S_0 = \sigma B_j/3$ となる。

したがって付着流線の式は次式で与えられる。

$$\frac{3S}{\sigma B_j} = \frac{1}{t^2} - 1 \qquad (3-13)$$

Levin，Manion[107] は Bourque，Newman の考え方を直接用い，付着角 θ として次式を導いている。

衝突流モデル　$\cos\theta = \frac{3}{2}t - \frac{1}{4}t^3$　（3－14）

検査面モデル　$\cos\theta = \frac{1}{2} + \frac{3}{4}t - \frac{1}{4}t^3$　（3－15）

これらの基本的な考え方で，モーメンタム J_1，J_2 を噴流の速度分布から計算しなければならない。速度分布自体に不確定要素が含まれるうえに，その積分範囲 y' が不確定要素をもっている。付着流の遠心力から

$$R = \frac{\rho u_0^2 B j}{P\infty - P_B} \qquad (3-16)$$

とおいて低圧渦圧 P_B を決定することから解析も可能なはずである。しかし低圧渦圧 P_B を誘導した研究はない。

3－1－2　側壁付着形素子の設計

この素子の特性をきめるもっとも基本的なものは，側壁に付着した主噴流を切換えるのに必要な制御流の流量，圧力と，出力ダクトからとり出し得る出力圧力であろう。適当な設計によると主噴流の流量対付着流切換えに必要な最小制御流量（あるいは主噴流の供給圧力対付着流切換えに必要な最小制御圧）の比は数十倍に達し，また，出力ポート閉鎖時にとり出しうる出力回復圧も主噴流供給圧の 70％程度に達することができる。普通前者は10％，後者は約30％程度の場合が多い。側壁付着形素子の特性解析は主として実験的に進められており，その結果を要約すれば，各部の形状が素子の特性におよぼす影響は Fig. 3－2 のようである。

一般に切換制御圧が減少することは付着流の付着安定度が減ることであり，不安定な素子となりやすい。切換圧は低く，出力回復圧は高くしたいのであるから素子の設計にあたっては注意が必要である。

なお前述のようにこれらの特性は理論的解析によって導かれたものではなく，

試行錯誤の実験によって導かれたもので，その要因分析は十分に行われていず，実験データによってその傾向を異にするものがある。流れの可視化によってこのような設計が簡便にできる。

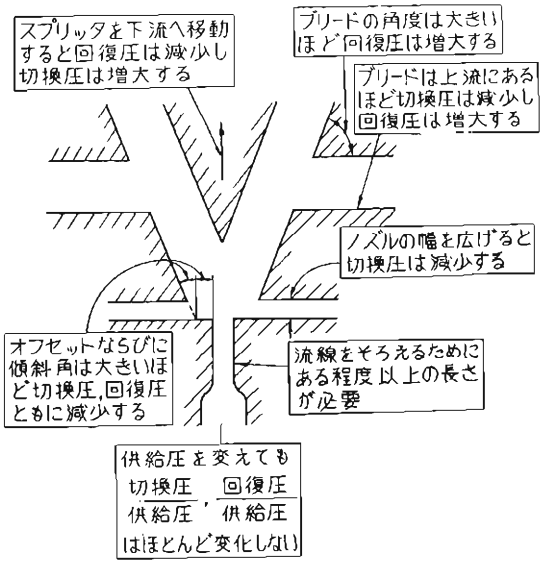


Fig. 3－2　側壁付着形素子の特性

3－2　実験装置

3－2－1　再回折シュリーレン実験装置

実際に使用した光学系の概観をFig. 3－3に示す。またその略図をFig.3－4に示す。

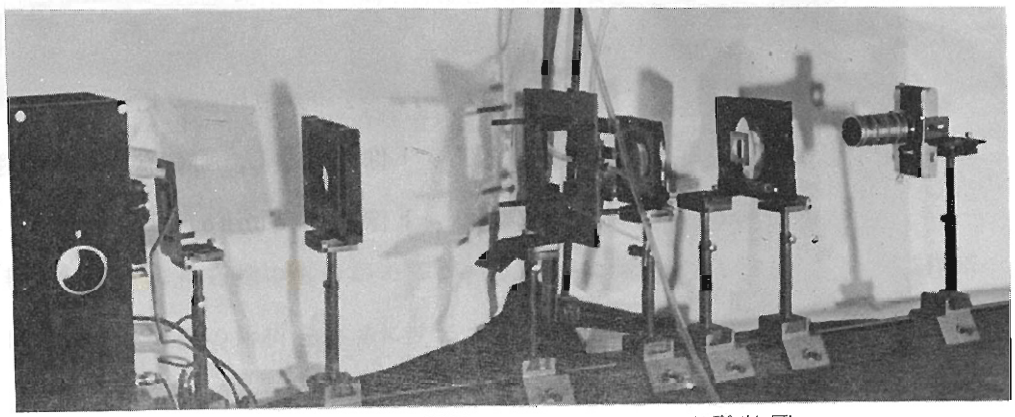


Fig. 3－3　再回折シュリーレン実験装置

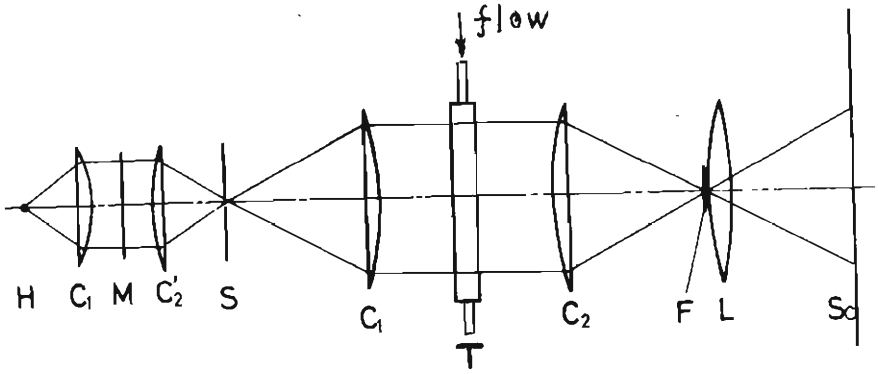


Fig. 3－4　再回折シュリーレン実験装置略図

H；超高圧水銀灯　M；単色干渉フィルタ（λ＝546 mμ）　C_1'，C_2'；コンデンサーレンズ　S；ラインスリット（2.5 ㎜×0.020 ㎜）　T；セル　C_1；コリメーターレンズ（焦点距離 f_0 ＝360 ㎜）　C_2；集光レンズ焦点距離 f_1=180 ㎜）　L；投影レンズ（焦点距離 f_2＝180 ㎜）　Sc；スクリーン

光源に超高圧水銀灯を用い，干渉フィルタで546 mμ の単色光とした。電源は定電圧装置を通して供給し光源輝度を安定化した。2次光源として2.5 ㎜×0.020 ㎜のスリットを用いた。C_1，C_2 の焦点距離の比を2：1にし，スリット像を縮小し，鮮鋭な幅10 μ 程度のスリット像を Fraunhofer diffrac--

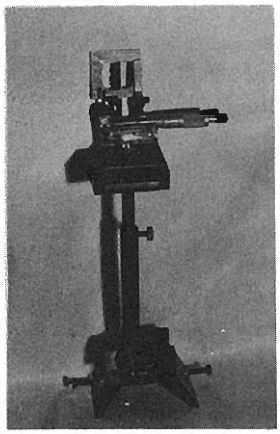


Fig. 3－5　sharp cut off amplitude filter scanning 装置

tion plane 上に作った。空間周波数フィルタは，sharp cut off amplitude filter scanning にについてFig. 3－5 に示す。

フィルタは安全カミソリの薄刃で作り，これをscan するためマイクロメータを利用した。フィルタの位置読取精度は 10 μ である。

3－2－2　空気供給装置

空気源として①日立スーパーベビコン（自動アンローダー式，最大圧力5.5 Kg／cm²）を使用した。空気中に含まれている水分やホコリは光学測定に邪魔になるので，これを取除くための②シリカゲルの容器および③の日立ドレンセパレータACF－30 を使用した。流量測定には④島津製乳遊式流量計SR100H形（流動測定範囲17～170 ℓ／min，または，12.5～125 ℓ／min）を使用した。また静圧測定には水銀または水柱マノメータを使用した。

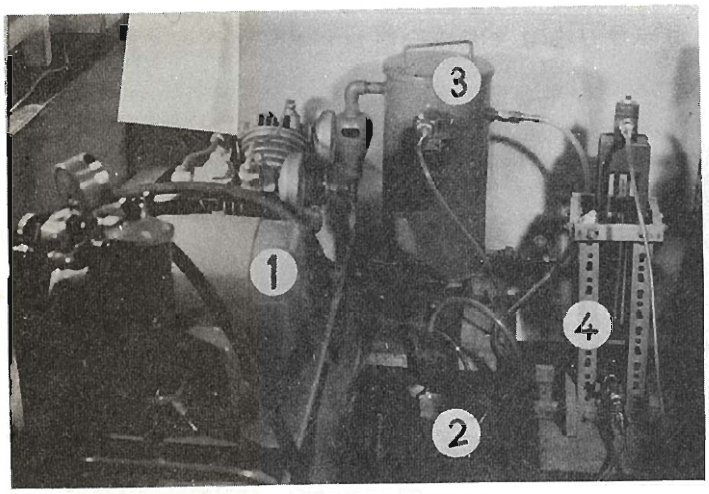
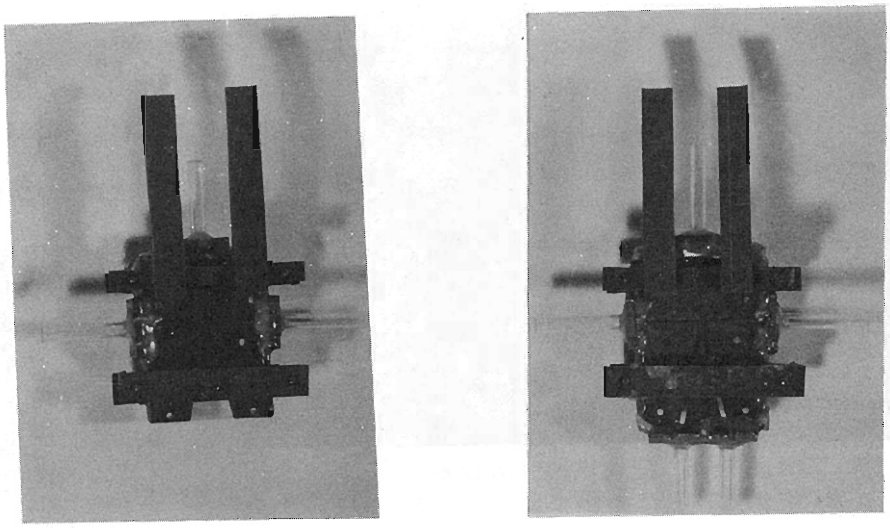


Fig.3－6　空気供給装置概観

3－2－3　純流体素子の製作

純流体素子には各種のものがあるが，こゝでは側壁付着形論理素子の製作についてのべる。その解析を容易にするため，平面構造で流体の通路が方形断面で2次元流として取り扱うために，主噴流ノズルのアスペクト比を5にとった。

側壁付着形素子内の流体の流れは，それを囲む隔壁の形状変化に対して敏感であるので，材料には寸法安定性と加工寸法精度も高いことが必要である。加工の容易さを考慮し隔壁はベークライトを使用した。特にベークライトの空気流にあたる所の加工についてその端面が直角でなるようにし，高精度に仕上げるために数枚重ねて加工し，その両端の板はだれるので除外した。その面の仕上げはエメリペーパー＃06で仕上げ表面あらさは約1μ（Hmax）以下である。素子の流路の精度を上げるため投影器で拡大すると共に，ブロックゲージを利用して各部品をとりつけ，接着剤アラルダイトで固定した。製作した側壁付着形素子の概観をFig.3－7に示す。またこの寸法についてFig.3－8に示す。



(a)　　(b)

Fig.3－7　側壁付着形素子概観

(a)　スプリッターのない場合

(b)　スプリッターがある場合

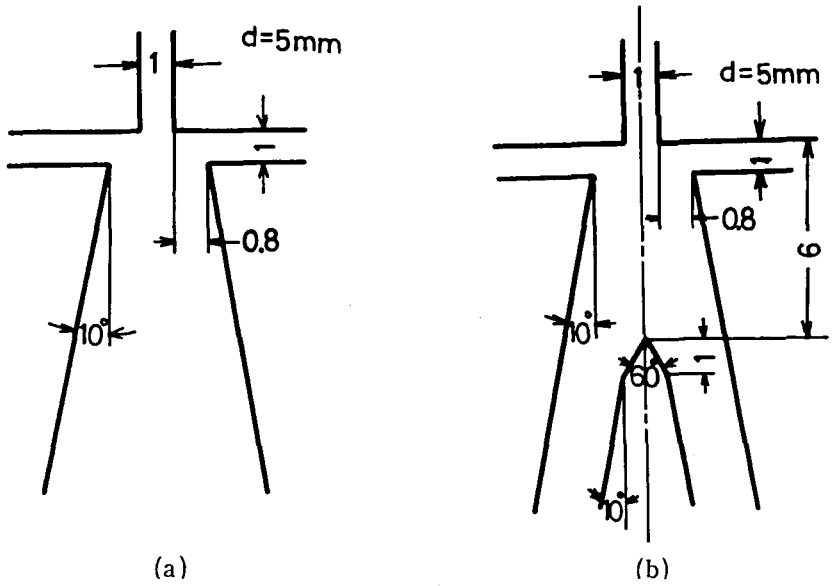


Fig. 3－8　側壁付着形素子寸法

3－3　再回折シュリーレン法による付着噴流の静圧分布の定量

側壁付着形素子の噴流では以下に示すように静圧変化による光学的位相変化は0.2干渉次数で位相勾配としては $L'(U) = 55 \times 10^{-5}$ 程度であるので sharp cut off amplitude filter では測定領域がたらず，sharp cut off amplitude filter を scan する方法または linear amplitude filter がよいことを示す。

3－3－1　sharp cut off amplitude filter scanning 法

2－2－2で述べた方法によって sharp cut off amplitude filter を scan させ，その位相勾配を像面上に輪郭として得る。Fig. 3－8(a)に示し

た側壁付着形素子でスプリッターのない場合についてその付着噴流を撮影したパターンをFig. 3－9，Fig. 3－10に示す。実験条件は流速$v = 330$ m/sec レイノルズ数Red = 24000（$\mathrm{Red} = \dfrac{\rho v d}{\eta}$　ρ；密度，v；流速，d；管幅，η；粘度），静圧Ps = 0.08 Kg/cm² である。Fig. 3－9とFig. 3－10のちがいはフィルタの方向が試料に対してx方向，y方向である点である。素子中での噴流の曲率は小さいので，$\dfrac{\partial L}{\partial U}$の正，負のわかれ目すなわち$X = 0.00$ mmでの輪郭が噴流中心となり，噴流中心を明瞭にみることができる。Fig. 3－9，Fig. 3－10をもとにしてトレースした等位相勾配曲線をFig. 3－11～Fig. 3－14に示す。

Fig. 3－13の位相勾配曲線は左右非対称でその差から噴流がまがっている状態がよくわかる。Fig. 3－13をU軸について積分して位相分布曲線Fig. 3－15を得る。このグラフは積分定数を0として示したもので，P∞すなわち1気圧の空気の位相を加えたものが位相を示す。

またFig. 3－14をV軸について，V = 4 mm，L(U) = 5.5 × 10^{-5}を基準にして積分し位相分布曲線を求めた結果をFig. 3－16に示す。この場合の位相に1気圧の空気の位相を加えたものが実際の位相である。

空気の圧力変化に対する屈折率変化は，次式で与えられる。(109)

$$n_{TP} = 1 + (n_0 - 1) \times \frac{1 + 0.003671\,T_0}{1 + 0.003671\,T} \cdot \frac{P}{P_0} \qquad (3-17)$$

$T_0 = 22.0$ ℃　$\lambda = 546$ mμ　$P_0 = 1$ Kg/cm²　$n_0 - 1 = 27129 \times 10^8$

P；圧力Kg/cm²　T = 25 ℃　n；屈折率

$$n_P = 1 + 2.6986\,P \times 10^{-4} \qquad (3-18)$$

試料厚さd = 5 mmでは圧力変化△P Kg/cm²に対する位相変化は，

$$L(U) = n_P d = 5 \times 2.6986 \times 10^{-4} \times \triangle P$$

$$= 13.490 \times 10^{-4} \ \triangle P \ (mm) \qquad (3-19)$$

で表わされる。

またこれを干渉縞の次数変化△Nで表わすと

$$\triangle N = \frac{n_P d}{\lambda} = \frac{13.490 \times 10^{-4}}{546 \times 10^{-3}} = 2.47124 \ \triangle P \qquad (3-20)$$

（次数）

Fig. 3－15 において $A_1 - B_1$ の L（U）の最大値 11.5×10^{-5} mm は式（3－19）から $\triangle P = 0.08$ Kg/cm² で主噴流静圧 P_s に相当する圧力で，ピトー管がはかった静圧と一致する。L（U）の最小値は -8.25×10^{-5} で $\triangle P = -0.063$ Kg/cm² に相当する。マノメータで測定した負圧 $\frac{60}{760}$ Kg/cm² = 0.08 Kg/cm² より少し低い。これは A_1 B_1 が制御ノズルから少しはずれているためと考えられる。Fig. 3－15 と Fig. 3－16 において最小位相はほゞ同じであり静圧測定が可能である。

第2章2－4で求めた表2再回折シュリーレン法の測定精度と定量限界によれば，sharp cut off amplitude filter scanning 法では

$$L'(U) > \frac{f_2 \lambda}{f_1 D} = 2.75 \times 10^{-5}, \quad L''(U) < \frac{\triangle X D}{f_1^2 \lambda} = 5 \times 10^{-3} \ mm,$$

$U_m > \frac{10 f_1 \lambda}{D'} = 0.09$ mm であったから，今の場合 $L'(U) > 5.5 \times 10^{-5}$，

$L''(U) = 5 \times 10^{-4}$，$U_m = 1$ mm で十分測定できる。今 Fig. 3－15 において L（U）の最大値は式（3－20）から 0.2 干渉次数に相当し，$1/100$ 干渉次数程度の位相変化の定量が可能であることを示している。なお投影レンズの有口径 D を 10 mm としたが実際には 50 mm 程度はとれるので，上にのべた精度より少し良いと考えられる。

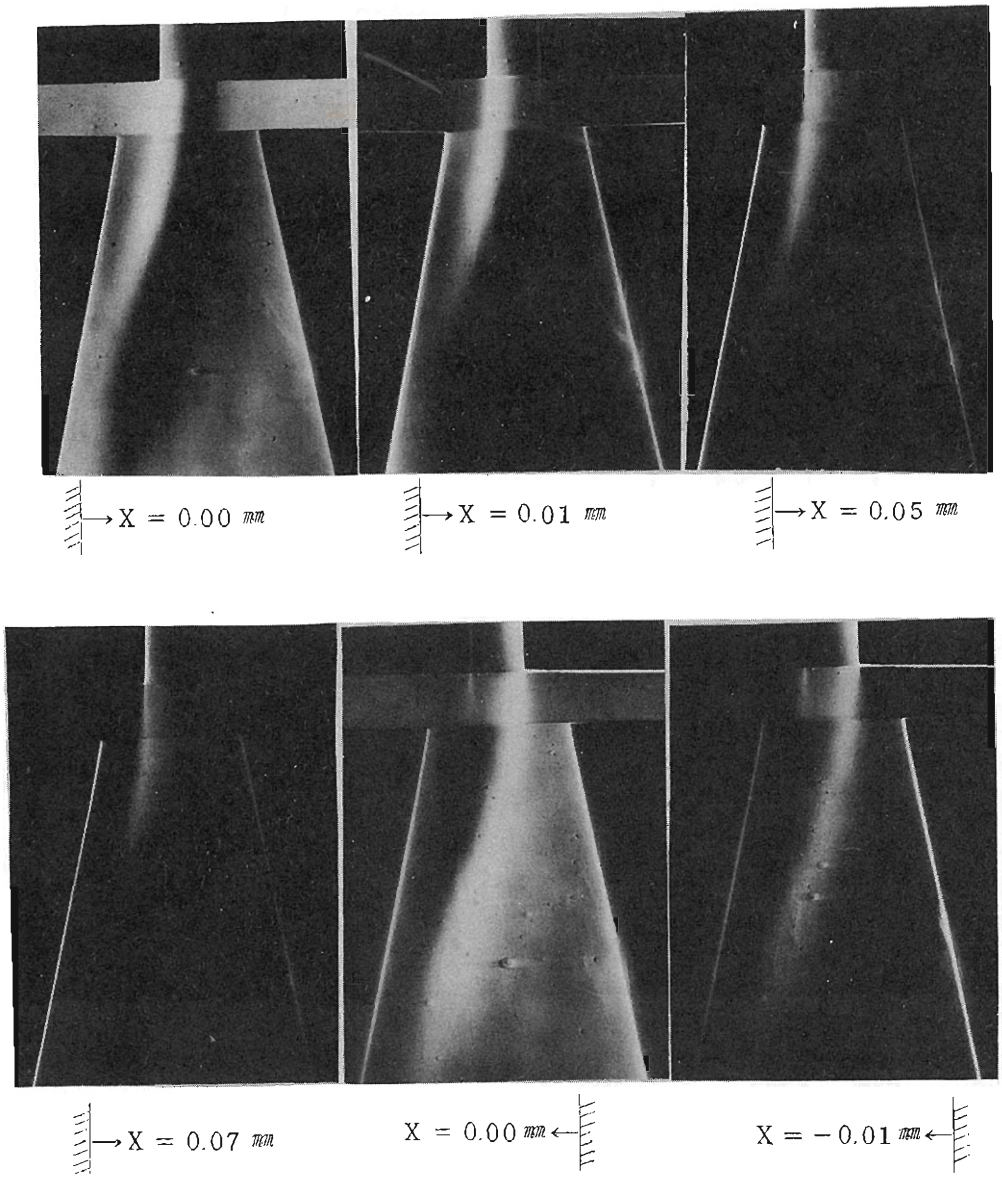
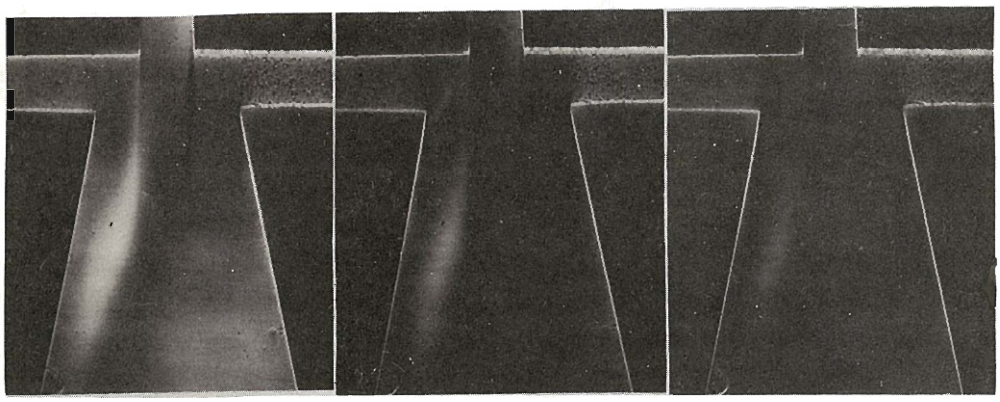
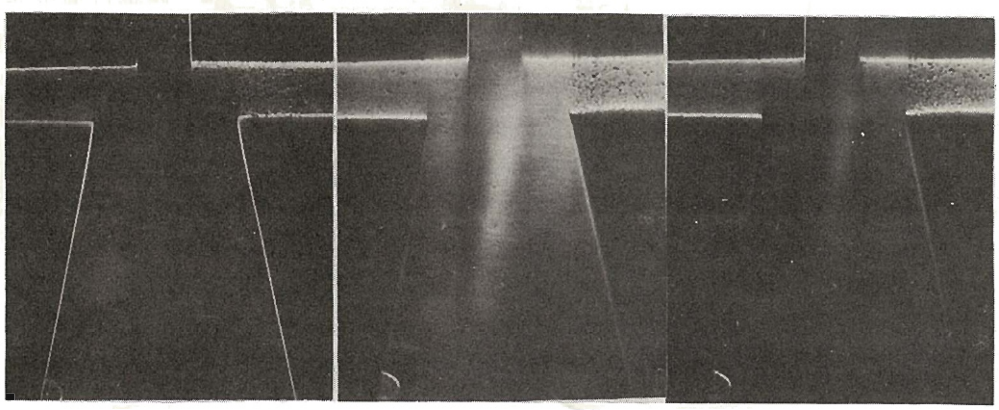


Fig. 3−9　側壁付着噴流等位相勾配パターン　→は
フィルタの位置を示す制御ノズル左閉鎖，右開放



Y = 0.00 mm　　Y = 0.01 mm　　Y = 0.02 mm



Y = 0.03 mm　　Y = 0.00 mm　　Y = −0.01 mm

Fig. 3−10　側壁付着形素子の付着噴流等位相勾配パターン　はフィルタの位置を示す。制御ノズル左閉鎖，右開放

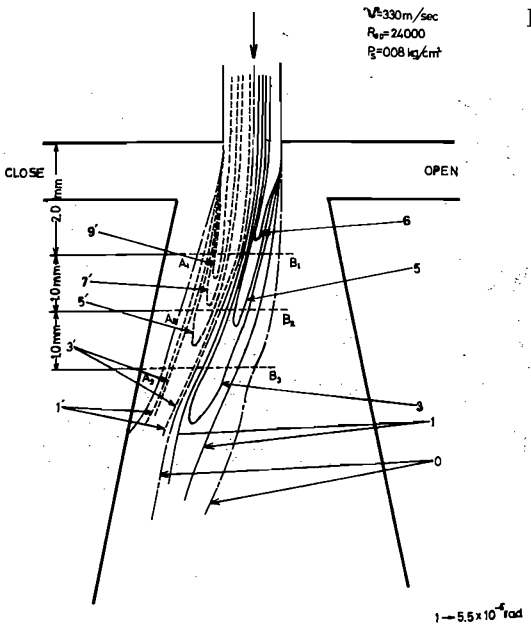


Fig. 3－11　側壁付着形素子の付着噴流の等位相勾配曲線（U方向）

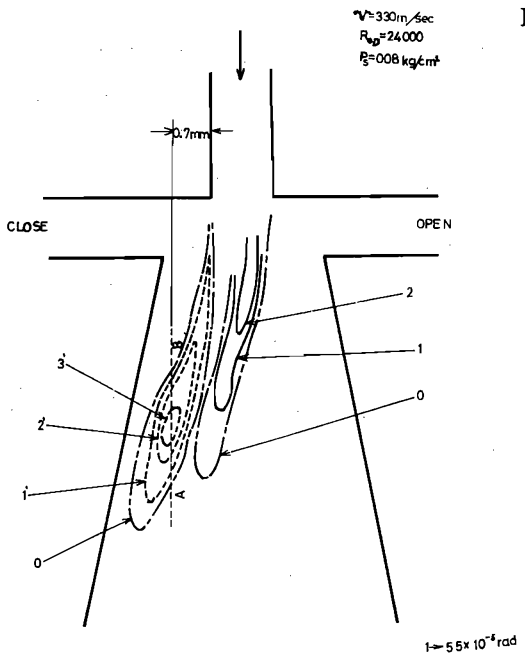


Fig. 3－12　側壁付着形素子の付着噴流の等位相勾配曲線（V方向）

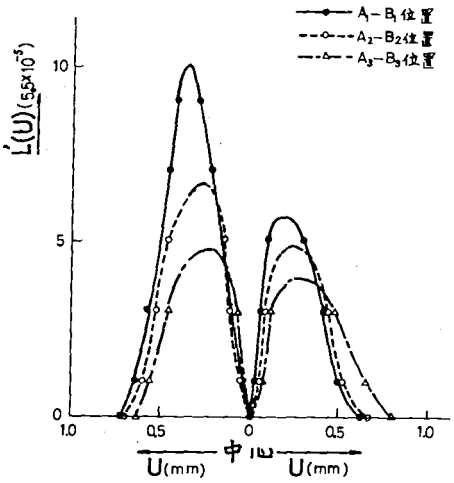


Fig.3−13　側壁付着形素子の付着噴流の位相勾配曲線

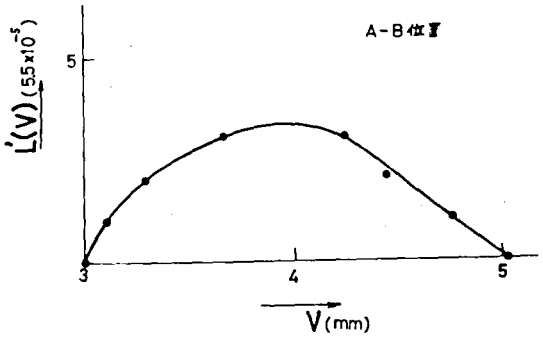


Fig. 3−14　側壁付着形素子の付着噴流の位相勾配曲線

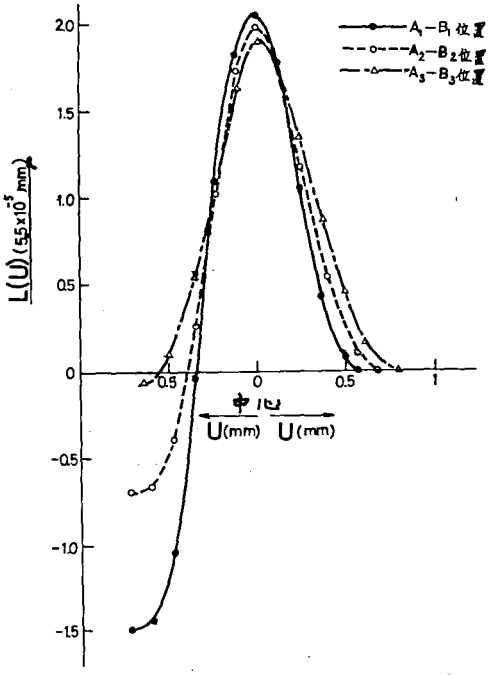


Fig. 3−15　側壁付着形素子の付着噴流の位相分布曲線

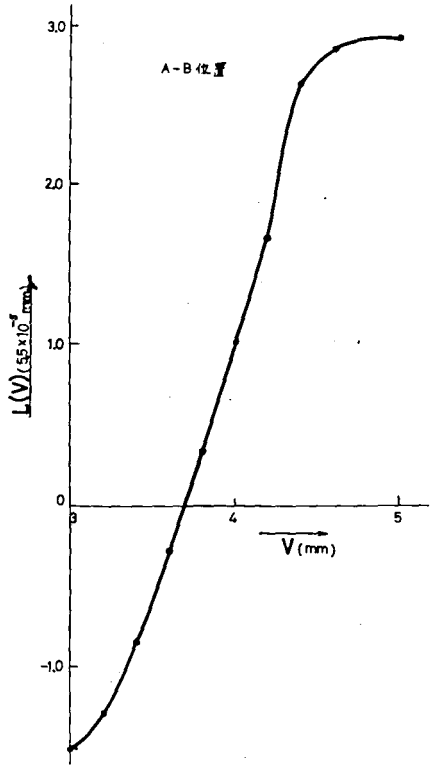


Fig. 3−16　側壁付着形素子の付着噴流の位相分布曲線

3－3－2　linear amplitude filter

噴流のまがりは少ないので位相変化による spectrum のはずれは1次元的であるとみなしてよいから，linear amplitude filterと同じ原理である Fig.3－17の triangular space cut off filter を用いて3－3－1と同じ実験を行なって得たパターンをFig.3－18に示す。このネガフィルムを Fig.3－11の A_1 － B_1 位置においてU方向に光電測光した結果をFig.3－19に示す。今位相勾配が変化した場合スペクトルの半分が透過した点を基準にとると2－2の式（2－47）とは異なり

$$L'(U) = C \cdot i^{\gamma} \qquad (3-2)$$

と表わされる。Cは i (U) の最大値が L' (U) の最大値（Fig.3－13）と一致するとして求め，$\gamma = 0.8$，1.0，1.5 をとり，これを積分した結果をFig.3－20に示す。この位相勾配曲線をU軸について積分した結果をFig.3－21に示す。$\gamma = 1$ の時よく一致しており，このフィルタにより十分測定できる。

位相勾配変化が2次元的に大きく変化する場合には trianguler space cut off filter の代わりに linear amplitude filter を用いるとよい。

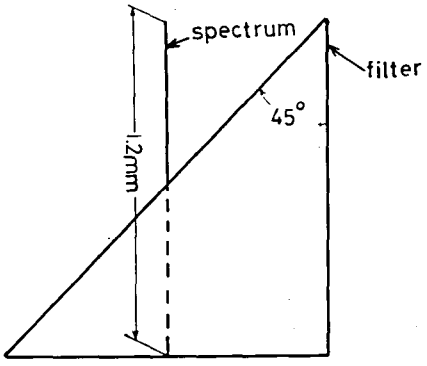


Fig.3－17 triangular space cut off filter と spectrum

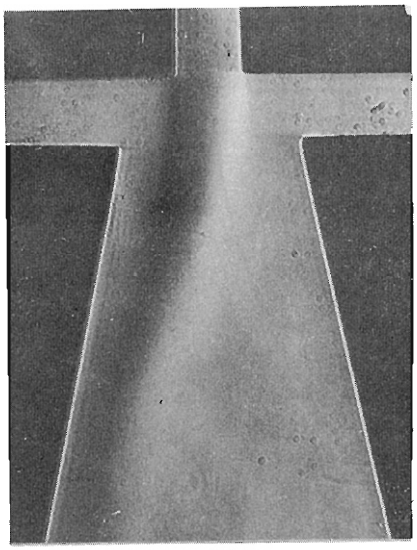


Fig. 3−18 triangular space cut off filter による付着噴流位相勾配変化パターン

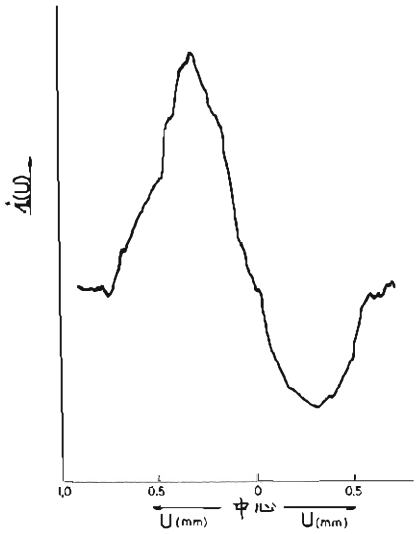


Fig. 3−19 強度分布に対応する光電流

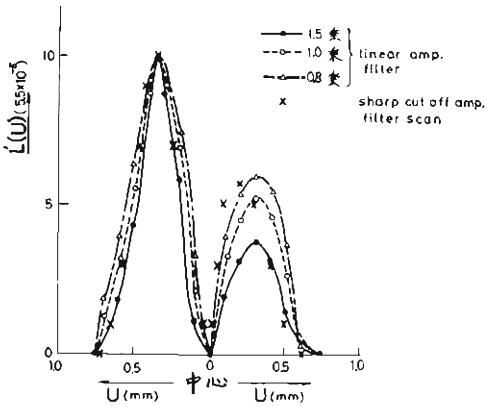


Fig. 3−20 付着噴流の位相勾配曲線

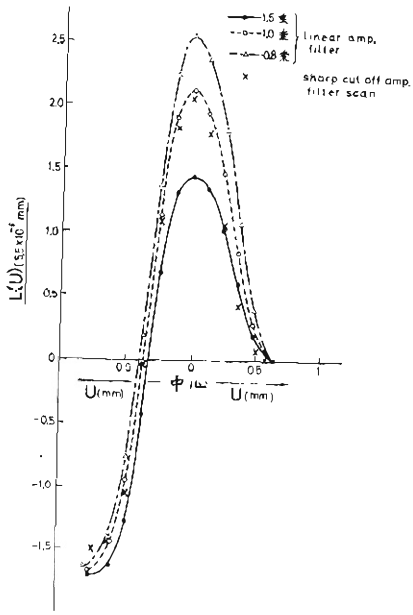


Fig. 3−21 付着噴流の位相分布曲線

3－4　流れの可視化

3－4－1　付着噴流解析

3－3において得られたパターンをもとにして求めたFig.3－1に示した解析モデルでの各実験定数を，Fig.3－22に示す。

$\theta = 33°$，R＝9.3㎜，

$y' = 0.5$㎜，$X_r = 5.2$㎜

である。

Levin，Manion の式を用い，

衝突流モデルの場合；cos 33°＝0.839

式（3－14）より

$$t^3 - \frac{8}{3}t + 3.36 = 0$$

$$t = -2.08,\quad t = 1.04 \pm \sqrt{-0.58}$$

式（3－11）において $|\tan h| \leq 1$ であるから解はない。

検査面モデルの場合；式（3－15）より，

$$t^3 - 3t + 0.34 = 0$$

$$t = 1.66,\quad t = 0.14,\quad t = -1.8 \qquad \therefore t = 0.14$$

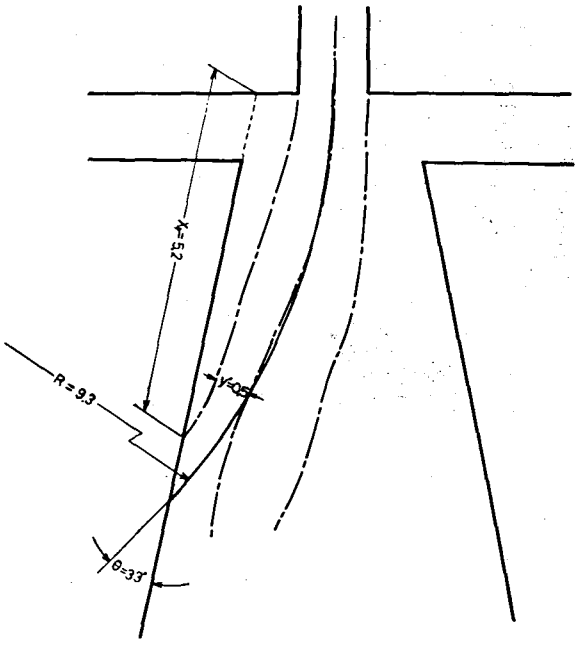


Fig.3－22　実験から求めた解析モデルの各実験定数

$$S_0 = \sigma / 3, \quad S = 6.48\ mm, \quad y' = 0.5\ mm$$

を式（3−13）に代入して

$$\sigma = 0.46$$

Levin Manion 等が求めた値はこのような実験では1であった。この不一致について今後検討する必要があるが，今の場合検査面モデルに近い形になっている。

実験から求めた $R = 9.3\ mm$, $\rho = 0.1319\ Kg \cdot sec^2 / m^4$
$v = 330 m / sec$, $B_j = 1\ mm$ を式（3−16）に代入すると

$$P\infty - P_b = 0.16\ Kg/cm^2$$

となり $P\infty = 0\ Kg/cm^2$ とすると $P\infty = -\ 0.16\ Kg/cm^2$ となる。この値はマノメータによって求めた値の2倍程度の負圧である。この原因は噴流の流速分布を考える必要があり，実際の流速は $v = 330 m / sec$ の1.5分の1程度と考えれば式（3−16）から計算した値とマノメータから測定した値は一致する。

以上のような不一致はモデルの仮定が不十分であるためで，このような問題に対して3−3の付着噴流の静圧分布の測定は役立つ。

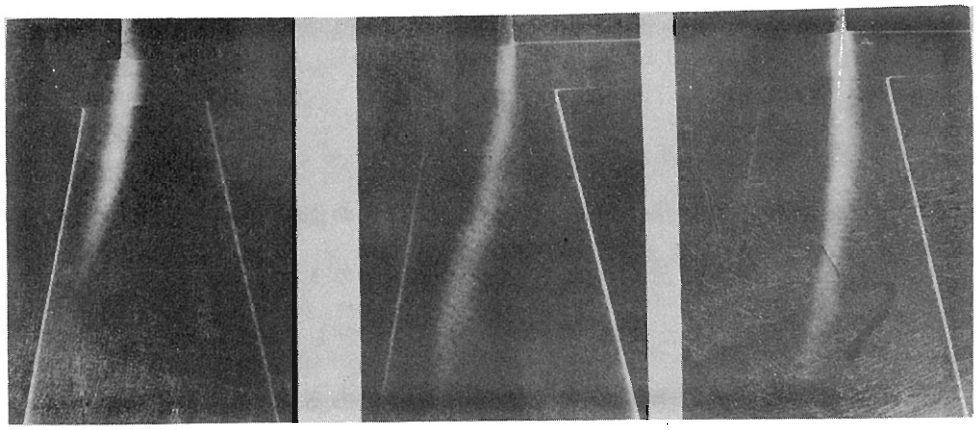
次に付着点距離に関する幾可学的関係式（3−4）に $D = 0.7\ mm$, $B_j = 1\ mm$, $\alpha = 10°$, $y' = 0.5$ を代入すると，$x_R = 5.6\ mm$ となり実験値とほゞ一致する。

3−4−2　側壁付着形素子の設計例

側壁付着形素子でその所要の目的にしたがって，そのスプリッターの位置およびその形状をきめる場合，スプリッターのない場合の主噴流模様を観察して

行うとよい。今 ofset 1でバキュームスイッチを行うために設計した例を示す。

Fig. 3－8(a)に示すスプリッターのない場合の側壁付着形素子で主噴流の様子を観察した結果をFig. 3－23に示す。実験条件は3－3－1でのべた条件と同じである。制御ノズルを閉鎖した場合のパターンからスプリッターは output の噴流を邪魔しない流路幅になるように挿入すると最大出力圧が得られる。その噴流と少し干渉する位置におけば，回復圧が大きくてバキュームスイッチする素子が得られる。



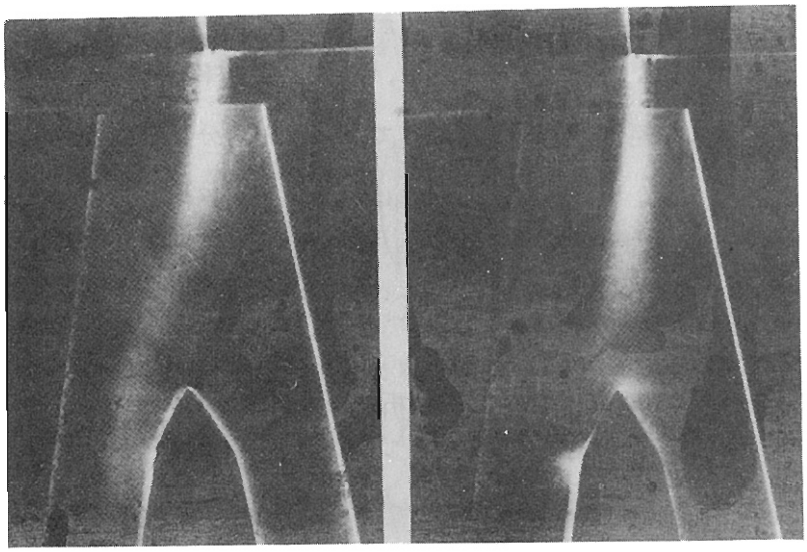
(a)　(b)　(c)

Fig. 3－23　側壁付着形素子等位相勾配曲線パターン

(a)　制御ノズル左閉鎖，右開放，正勾配
(b)　制御ノズル左閉鎖，右開放，負勾配
(c)　制御ノズル左開放，右開放，負勾配

噴流の切り換えをなめらかにするため流体の抵抗をへらし，スプリッター先端を60°または丸みをおびた形状にしてもよい。以上の考察のもとに設計した

側壁付着形素子の寸法をFig. 3－8(b)に示し，これから得られたパターンを，Fig. 3－24に示す。実験条件はスプリッターのない場合と同じである。



(a)　　(b)

Fig. 3－24　側壁付着形素子等位相勾配曲線
パターン例

(a)　制御ノズル左閉鎖，右開放，負勾配
(b)　制御ノズル左開放，右開放，負勾配

以上のようにして，噴流の流れの可視化によって簡便な設計が可能である。

第4章　高分子溶液の流体計則

高分子溶液は流動状態において非圧縮性で密度変化はないとされていた。しかし屈折率の異方性を有しているので，当然光学的な位相変化は存在すると考えられる。再回折シュリーン法によれば，その主屈折率およびその方向を求めることができる。複屈折の場合とくらべてより正確に分子の変形状態を把握できる。特に再回折シュリーレン法によれば位相勾配を検出するのでその変形の変化率を明瞭に可視化できる。

4－1　流動高分子水溶液の主屈折率および消光角の測定法

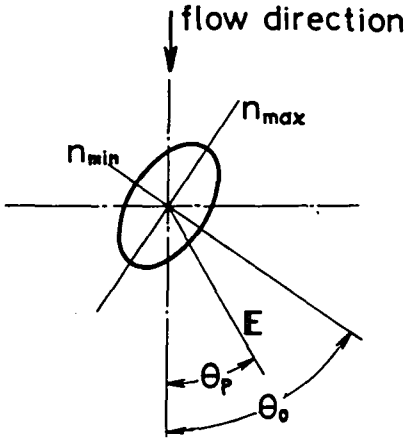


Fig. 4－1 流動状態の高分子水溶液の屈折率楕円の主軸と flow 方向，E vector との関係

流動状態の時，試料の屈折率楕円体はFig. 4－1のような関係がある。E vector が θ_p の時の屈折率を n_{θ_p} とすると次の関係が楕円の式から得られる。

$$\frac{1}{n_{\theta_p}^2} = \frac{1}{n_{max}^2}\cos^2(\theta_p - \chi') + \frac{1}{n_{min}^2}\sin^2(\theta_p - \theta_0) \qquad (4-1)$$

n_{max}，n_{min} ；主屈折率

Evector の方向が0°, 45°, 90°の時 n_0, n_{45}, n_{90} から

$$\left.\begin{aligned}
\frac{1}{n_{max}^2} &= \frac{1}{2}\left[\frac{1}{n_0^2}+\frac{1}{n_{90}^2}-\sqrt{\left(\frac{1}{n_0^2}-\frac{1}{n_{90}^2}\right)^2+\left(\frac{1}{n_0^2}+\frac{1}{n_{90}^2}-\frac{2}{n_{45}^2}\right)^2}\right] \\
\frac{1}{n_{min}^2} &= \frac{1}{2}\left[\frac{1}{n_0^2}+\frac{1}{n_{90}^2}+\sqrt{\left(\frac{1}{n_0^2}-\frac{1}{n_{90}^2}\right)^2+\left(\frac{1}{n_0^2}+\frac{1}{n_{90}^2}-\frac{2}{n_{45}^2}\right)^2}\right] \\
\tan 2\chi &= \frac{\frac{1}{n_0^2}+\frac{1}{n_{90}^2}-\frac{2}{n_{45}^2}}{\frac{1}{n_0^2}-\frac{1}{n_{90}^2}}
\end{aligned}\right\} \quad (4-2)$$

後述の方法で n_0, n_{45}, n_{90} が求まると式(4−2)から屈折率楕円体の主屈折率 n_{max}, n_{min} およびその方向 χ を求めることができる。

次に n_{θ_p} を求める方法について記す。3−2−1の Fig. 3−4 に示したように再回折光学系のセルの前に流れ方向と θ_p の方向に偏光板1枚挿入し, sharp cut off amplitude filter scanning 法を用いて

$$L'(U) = \{ n_{\theta_p}(U) d \}' \qquad (4-3)$$

を求める。これを積分することにより

$$L(U) = \int L'(U)\, dU + n' d \qquad (4-4)$$

$$n_{\theta_p} = \frac{\int L'(U)\, dU}{d} + n' \qquad (4-5)$$

n' ;変形前の屈折率

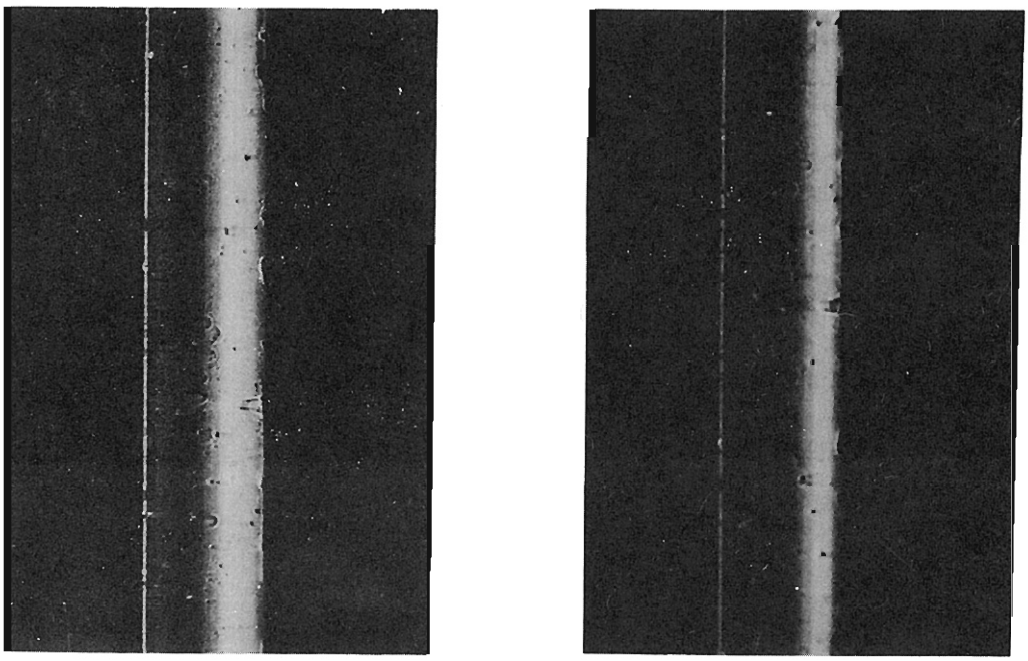
d ;試料の厚み

から n_{θ_p} が求まる。

4－2　実験結果および考察

PVAビニアルコール（重合度540，ケン化度98.8％）20％，コンゴーレッド0.020％水溶液を流しその主屈折率変化の測定を行なった。3-2-1のFig.3－3に示した光学系において流動セルの前に偏光板1枚を用いることにより，sharp cut off amplitude filter を scan させ位相勾配を測定した。液体の流量調整は，流動複屈折測定の場合と同じく窒素ボンベを使用した。圧力はマノメーターで測定し実験中一定圧に保った。

以上のようにして撮影したパターン例をFig.4－2に示す。この写真で明暗の境界は等位相勾配曲線を示す。



→ filter scan 方向　　→ filter scan 方向

(a)　　(b)

Fig.4－2　等位相勾配曲線パターン

(a)　X＝0　　(b)　X＝0.300㎜

Q＝0.16 cc/sec，流動セルの幅1㎜，厚み5㎜

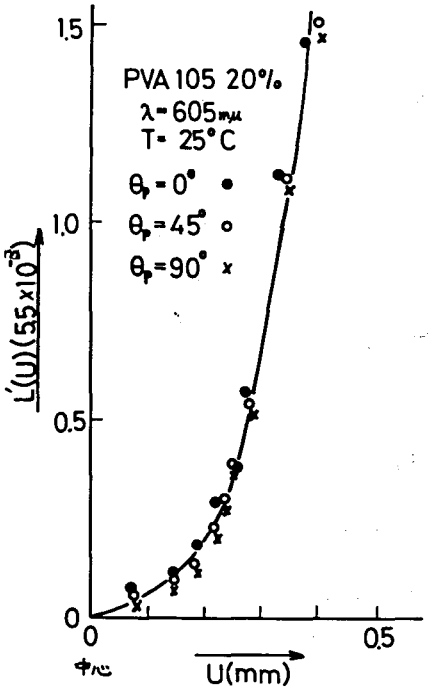


Fig.4－3　位相勾配曲線 PVA 20 %, CR 0 %水溶液

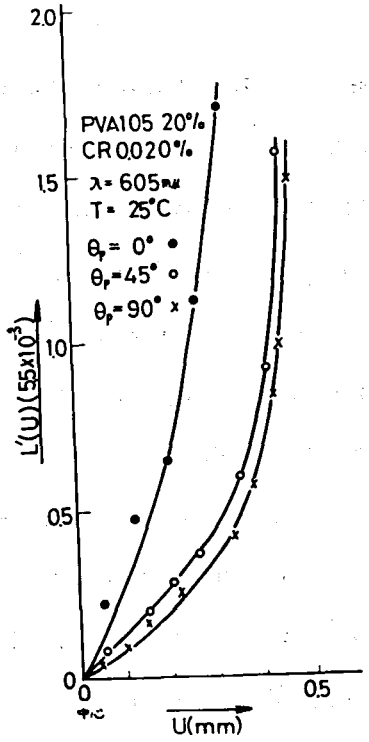


Fig.4－4　位相勾配曲線 PVA20%, CR0.020 %水溶液

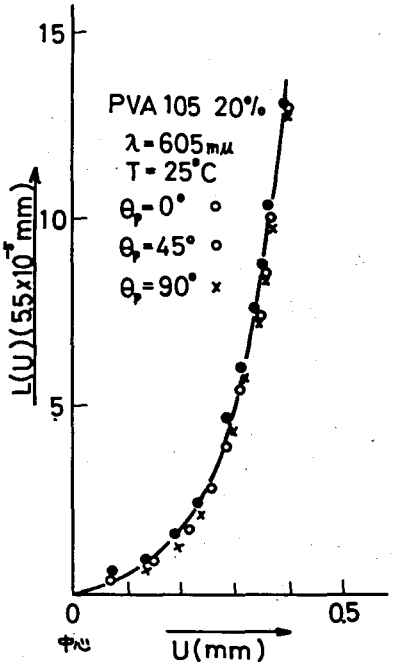


Fig. 4－5　位相分布曲線 PVA 20 %, CR0%水溶液

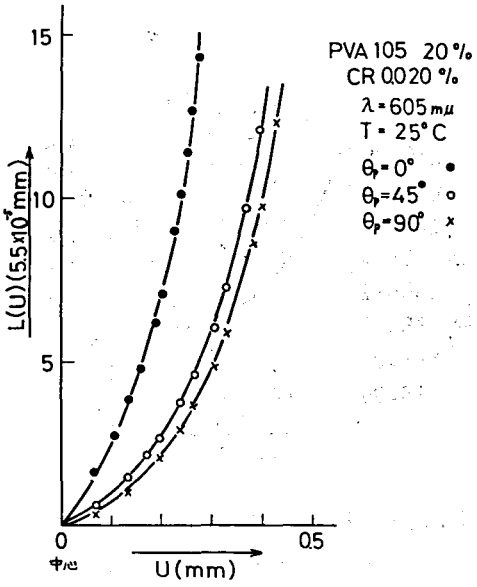


Fig. 4－6　位相分布曲線 PVA 20%, CR0.020%水溶液

これをトレースした結果をFig.4−3，4−4のグラフに表わした。CR 0%，CR 0.020% 両方共に中心においてL′(U) = 0，U = 0.5 mm すなわち壁面近くでL′(U)は大きい値を示している。

Fig.4−3，4−4をU軸に関して積分し位相分布曲線をFig.4−5，4−6に示す。なお積分定数を0として計算した。

式(4−5)からn_{θ_p}を求めた。この場合n'としてはプルヒリッヒの屈折計で求めた屈折率を用いた。

CR = 0%の場合　$n' = 1.36406$　$\lambda = 605\,\mathrm{m}\mu$

CR = 0.020%の場合　$n' = 1.36417$　$\lambda = 605\,\mathrm{m}\mu$

このn_{θ_p}をもとにして式(4−2)からn_{max}，n_{min}，χを求めた結果をFig.4−7，Fig.4−8に示す。

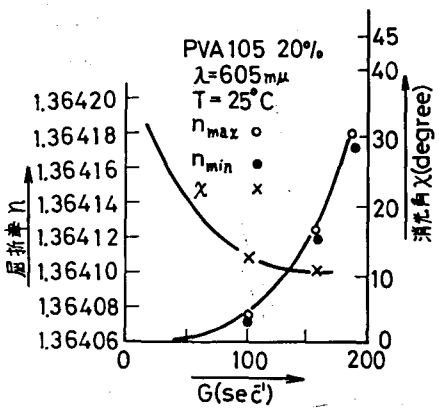


Fig.4−7　主屈折率および消光角　PVA20%，CR 0%水溶液

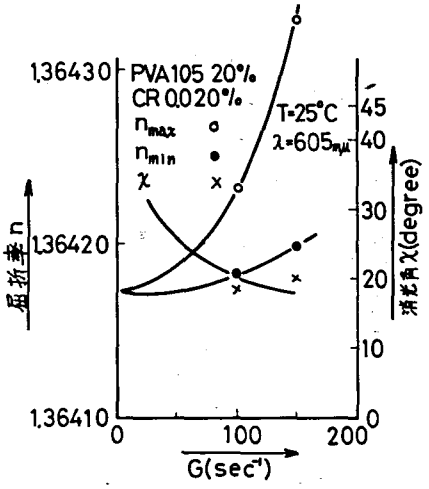


Fig.4−8　主屈折率および消光角　PVA20%，CR 0.020%水溶液

Fig. 4－7, 4－8において速度勾配Gは流量から第2編2－1－1の式（2－12）から換算した。n_{max}，n_{min}については分子配向によって両者は増加していることを示している。これからでも Δn だけでは解らない情報が得られることを示している。なお n_{max}，n_{min} 共に速度勾配に対して増加する原因については解らない。

Fig. 4－8をもとにして $\Delta n = n_{max} - n_{min}$ 複屈折を求めた結果をFig. 4 4－9に示す。この結果は以前に流動複屈折で求めた値とオーダーは一致している。

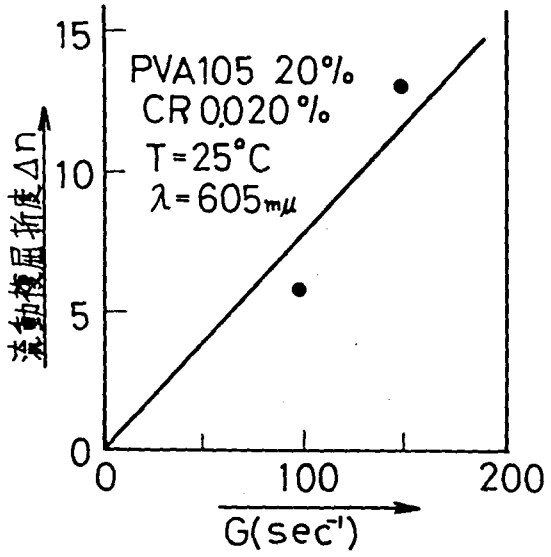


Fig. 4－9 主屈折率から求めた流動複屈折

第5章　鋭敏色シュリーレン法

今迄のべた方法は，単色光を用いて行なう方法であった。白色光を用いて位相変化を色相変化としてとりだそうとする試み[108]はあるが，この場合鋭敏色を利用する試みはなされていない。集光レンズに色収差があるものを使用すると，そのレンズの波長に対する分散率が異なるために Fraunhofer diffraction plane 上に連続スペクトルを生じる。このうち532 $m\mu$ を cut すると鋭敏色を back ground とすることができる。これによりわずかな位相変化に対してスペクトルの移動があると鋭敏な色変化として検知できる。人間の眼は単色の濃度分布に対する感覚より色相に対する感覚の方が勝れている。多色光源の使用は，単色光に比して物理的にも心理的にも情報量が増加すると考えられる。

5－1　鋭敏色シュリーレン法

Fig. 3－4 の光学系において C_1 を色消しレンズを用い，C_2 に色収差のある平凸レンズを用いる。先ず干渉フィルタMとして532 $m\mu$ を用いて Fig. 3－4 の光学系の調整を行い，Fraunhofer diffraction plane 上にスリットの鮮鋭な像を作る。これをスリット像と同じ大きさのフィルタで遮蔽する。干渉フィルタを除き白色光にすると532 $m\mu$ 以外の光線は C_2 レンズの色収差によりスリットの鮮鋭な像を生じない。この鮮鋭さはレンズの分散率によってきまる。Fig. 5－1 にこの様子を示す。

屈折率 n，両面の曲率半径が r_1, r_2 の薄肉レンズの焦点距離 f は

$$\frac{1}{f}=(n-1)\left(\frac{1}{r_1}-\frac{1}{r_2}\right) \qquad (5-1)$$

で表わされる。使用した硅クラウンガラス BK7 の屈折率波長分散をFig. 5－2に示した。使用した集光レンズの曲率半径は $r_1 = 94$ ㎜, $r_2 = \infty$ であるので，式（5－1）から波長に対する焦点距離の変化を求めるとFig. 5－3になる。これから収束レンズの有効半径 $D' = 10$ ㎜の場合のスペクトルの広がりを波長に対して表わした結果をFig. 5－4に示す。したがって532 $m\mu$ のスリット像に対するラインスリットのフィルタ幅は 10 μ 程度であるので，これにより遮蔽される光線の量はFig. 5－4にしたがって異なり干渉色と同じような鋭敏色をback groundとすることができる。

試料にわずかな位相変化があるとき鋭敏に検知できることがわかる。

この場合色収差により像がぼやける心配があるが結像にあずかる集光レンズ C_2 と投影レンズLがラムスデンの原理を満足すれば色消しレンズとすることができる。焦点距離 f_1, f_2 のレンズを間隔△離して配置した場合その合成焦点距離 f は

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{f_1} + \frac{1}{f_2} - \frac{\Delta}{f_1 f_2} \qquad (5-2)$$

両辺微分してAbbe数 ν として

$$\Delta f / f = 1/\nu \qquad (5-3)$$

の関係を用いると

$$\frac{\Delta f}{f^2} = \frac{1}{f_1 \nu_1}\left(1 - \frac{\Delta}{f_1}\right) + \frac{1}{f_2 \nu_2}\left(1 - \frac{\Delta}{f_2}\right) \qquad (5-4)$$

焦点距離の色消し条件は $\Delta f = 0$ より

$$f_1 \nu_1 + f_2 \nu_2 = (\nu_1 + \nu_2)\Delta \qquad (5-5)$$

これがRamsden形接眼レンズの原理である。

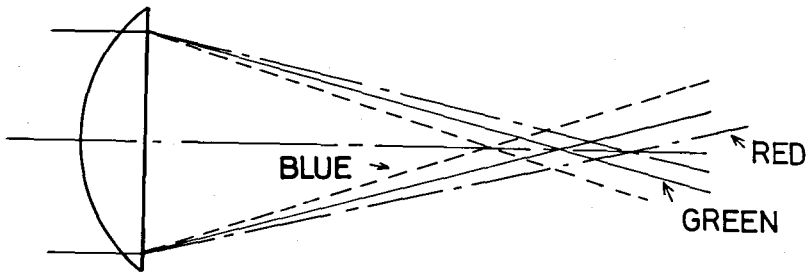


Fig. 5－1　鋭敏色シュリーレン法におけるFraunhofer diffraction plane上の各波長の集光の様子

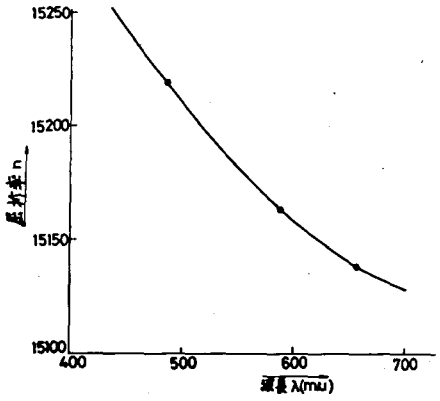


Fig. 5－2　硅クラウンガラスBK7の屈折率波長分散

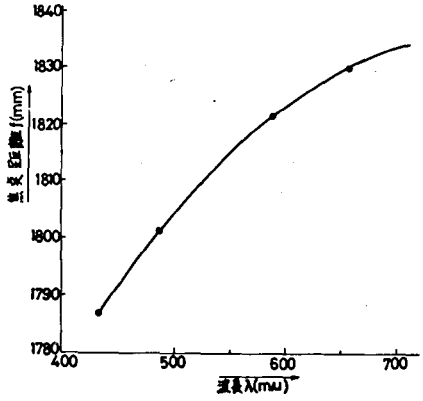


Fig. 5－3　波長に対する焦点距離の変化

今 $f_1 = f_2 = \Delta$ とすれば，この原理を近似的に満足するので殆んど色収差は認められず鮮鋭な物体の像を生じる。

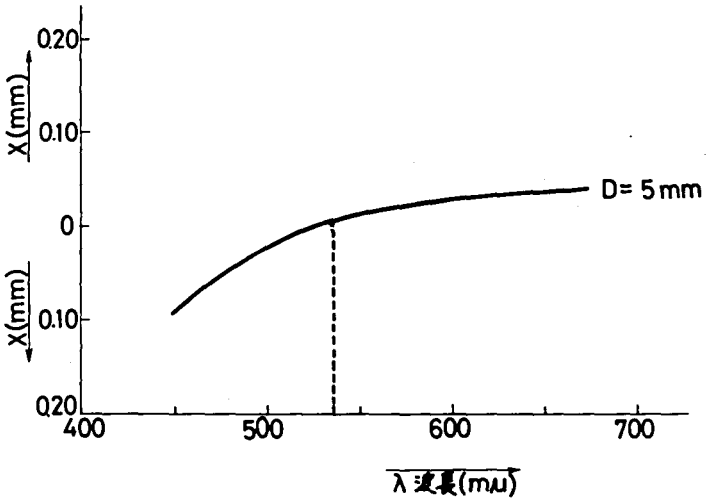


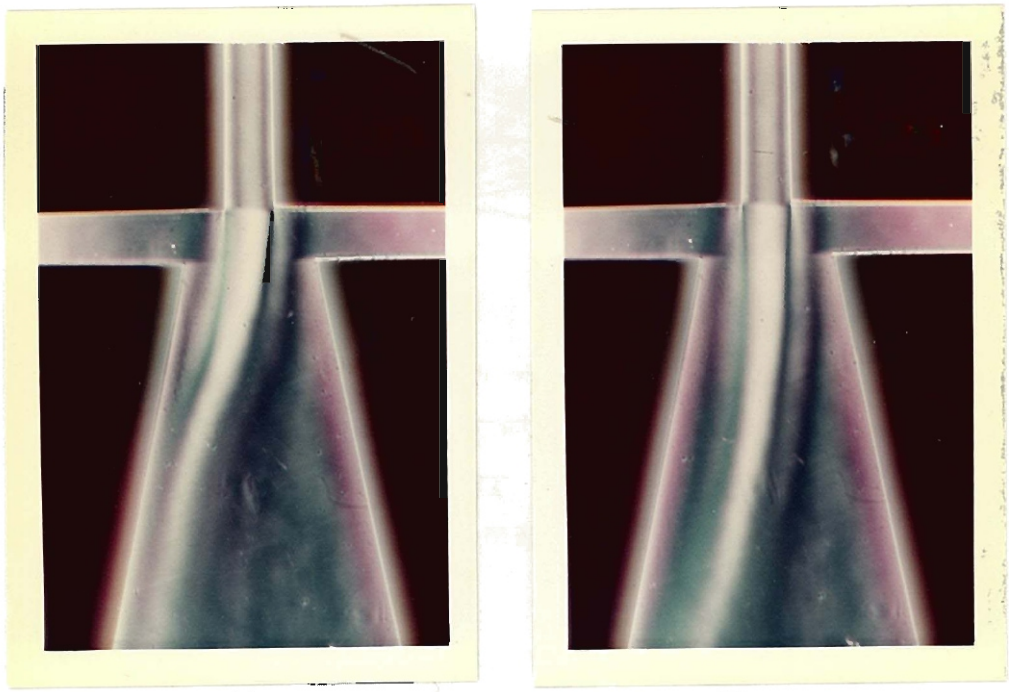
Fig. 5－4　532 $m\mu$ を基準にしたスペクトルムのずれ

5－2　純流体素子の流れ模様の観察

5－1の方法を確かめるために，側壁付着形素子を用いて実験を行なった。主噴流の流速は 330 m/sec，静圧 0.08 kg/cm^2，総圧 0.8 kg/cm^2 で行なった。

Fig. 5－6 はそのパターンを示す。噴流の中心部は位相変化が大きいので，白色に近い色を示し噴流のはしで位相変化はなだらかで，わずかな位相変化が色相の変化としてあらわれている。主噴流中心部が分解していないのは $L''(U)$ が大きいためと考えられる。この方法は定量性よりもわずかな位相変化を検出するのに適している。特に純流体素子ではその設計のためにその噴流のおよぶ範囲を知りたい場合が多いので，この方法はこのような目的に適しているといえる。

また白色光を用いるので非常に明るい像をみることができ動的な噴流挙動をとらえるのに適している。



(a)　　(b)

Fig. 5－5　鋭敏色シュリーレン法による側壁付着形素子の付着噴流パターン制御ノズル(a)左閉鎖，右開放，(b)左開放，右開放

第6章　総　　括

流体の光学的位相変化を精密に広領域に測定する方法について再回折光学系においてFraunhofer diffraction plane上に各種の空間周波数フィルタを試み，その特色をまとめ，定量誤差，測定限界，感度について考察を加えた。応用として空気式純流体素子の流れおよび高分子溶液の流れの可視化に応用した。その結果をまとめて次に示す。

(1) 再回折光学系においてFraunhofer diffraction plane上の各種空間周波数フィルタについてその特性表をもとに，それぞれの用途に使用すれば，incoherent光源を使った位相差干渉法にくらべ位相勾配の大きい所も測定でき，位相変化の定量が精密に広領域に行なうことができる。また干渉法にくらべ位相分布の凹凸を簡便に判別できる。

(2) 光源に白色光源を用い集光レンズの色分散を利用し，極めて簡便な方法で，極めて明るい鋭敏色シュリーレン法を行うことができる。

(3) 再回折シュリーレン法を空気式純流体素子の噴流の測定に応用した結果

(a) 噴流の光学的位相変化は 0.2 干渉次数程度で，sharp cut off amplitude filter scanning法，linear amplitude filterを用いると精度よく測定でき，この場合の光学的位相変化は静圧に対応する。

(b) 静圧分布の正負勾配を見分けることができ，また噴流中心をみることができ，噴流の解析に便利で素子の簡便な設計ができる。

(c) 鋭敏色シュリーレン法によれば位相変化を鋭敏に検知でき，噴流のおよぶ領域を明瞭に知ることができ素子の設計を簡便に行える。

(4) 再回折シュリーレン法は圧縮性流体は勿論，非圧縮性流体でも，流動複屈折を示す液体に適用できる。

(*a*) 流動複屈折は速度勾配に対応するから，再回折シュリーレン法によって可視化された位相勾配は速度勾配の変化率を示す。

(*b*) 試料の前に偏光板を1枚挿入すれば，任意の電気ベクトルの方向に対する屈折率変化による位相勾配分布を測定でき，これを積分し，主屈折率分布および主軸の方向を計算できる。

(5) 光学的位相変化については，平行セル中壁に近い方で，空気では減少し，流動複屈折を示す高分子溶液においては増加する。この原因については今後検討する必要がある。

(6) 再回折シュリーレン法を流体計測へ応用した以上の例においては比較的位相変化が小さいので sharp cut off amplitude filter scanning法，linear amplitude filterを用いたが，他のさらに広領域に位相変化をともなう，たとえばBarus効果等の測定には他のフィルタを用いるとよい。

(7) 以上の方法は測定装置も簡単で，安価であるので現場で使用するのに適している。

(8) 今迄のべた方法は0次のスペクトルについてフィルタを試みたが，高次のスペクトルにフィルタを行うと位相差増幅が可能である，特に微少位相変化の測定に役立つと考えられ今後の問題としたい。

結　　言

簡便な流れの可視化および精密に流体計測を行うために，光学的流体計測に関する基礎的研究として，各々特色を有する流動複屈折法，流動２色性法，再回折法について研究した結果次のようになる。

(1) 流動複屈折法について，従来消光角は負になることはないとされていたが，ポリビニルアルコールにおいて負の消光角という新しい現象を発見し，分子レオロジー的に考察した。この高配向性物質を用いて速度勾配に対応する高感度流動複屈折材料ポリビニルアルコール－コンゴーレッド水溶液を開発した。これにより実験的に困難とされていた２次元流の速度分布を精密に定量的に測定でき，簡便な流れの可視化を可能にした。

(2) 流動２色性法により新しい流体計測が可能であることを示唆し，このため開発したscanning形流動２色性装置は，流動２色性の吸収率楕円の主軸の大きさと方向を測定でき，分子レオロジー的な研究にも役立つ。

(3) 再回折シュリーレン法については，各種の空間周波数フィルタを開発し，その特性，精度，測定限界を明らかにし，フィルタの選択によって精密に広領域の流体計測が可能である。新しく考案した，微少な位相変化を検知できる鋭敏色シュリーレン法は流れの可視化に有用である。この方法は圧縮性流体はもちろん，流動複屈折を示す非圧縮性流体にも適用できる。

謝　　辞

本研究実施に当り終始かわらぬ懇篤な御指導を賜った大阪大学　副島吉雄教授，ならびに大阪大学　山田朝治教授に深く感謝致します。

再回折法について御教示下さいました大阪大学　篠田軍治名誉教授，大阪大学　鈴木達朗教授，ならびに大阪府立大学　永田　良助教授に深く感謝致します。

また実験を行う際に御協力頂いた東　健策氏，奥田省吾氏，矢野俊史氏をはじめ副島研究室の方々に厚く御礼申し上げます。

参　考　文　献

(1) M.J.Rudd : J.sci. Instrum.,Ser.2, 1,723(1968).

(2) E.R.Pike, D.A.Jackson, P.J.Bourke and D.I.Page: J.sci. Instrum. Ser.2,1,727(1968).

(3) M.M.Frocht; Photoelasticity, vol.1, John Wiley, New York(1941).

(4) J.C.Maxwell: Proc. Roy. Soc.(London), 22,46(1873).

(5) A.Peterlin and H.A.Stuart: Z.Phys., 111,232(1938); 112,129(1939).

(6) J.Y.Cassim and E.W.Taylor: Biophys.J.,3,143(1963).

(7) P.J.Oriel and J.A.Schellmann: Biopolymers,4,469(1966).

(8) H.Janeschitz-Kriegl: Kolloid Z., 203,119(1965).

(9) B.H.Humphry: Proc.Phys. Soc.(London), 35,217(1923).

(10) Rosenberg, Benjamin: Rept.617, Navy Dept., David W.Taylor Model Basin, Washington 7, D.C.,(1952).

(11) F.N.Peebles, J.W.Prados, and E.H.Honeycutt; Jr., Prog. Rep. 1 and 3 under Contract Number Nonr-811(04), Eng.Expt. Sta. Univ. Tenn., Knoxiville(1954).

(12) F.N.Peebles and J.W.Prados: J.Polymer Sci., Part C., 5, 37(1964).

(13) F.N.Peebles and K.C.Liu: Exp.Mech., 5, 299(1965).

(14) H.G.Jerrard: J.appl. Phys., 21, 1007(1950).

(15) H.Wayland: J.appl.Phys., 26, 1197(1950).

(16) 中谷　登，山田朝治，副島吉雄：第28回応用物理学会学術講演会予稿集，P199 (1967).

(17) 中谷　登，南　光広，山田朝雄，副島吉雄：第30回応用物理学会学術講演会予稿集，1，139 (1969).

(18) G.B.Thurston and J.L.Shrag: Trans. Soc. Rheology, 6, 325 (1962).

(19) G.B.Thurston and A.Peterlin: J. chem. Phys., 46, 4881 (1967).

(20) 小南，内藤，小田中：高化，12，34 (1955).

(21) 細野，桜田：高化，15，200 (1958).

(22) 大柳，松本：高化，15，348 (1958).

(23) 香川，津村：工化，147，576 (1944).

(24) 金子元三：高分子の物理学，高分子工学講座，第2巻，P207，地人書館(1963).

(25) 栗山　馨：旋光分散の利用，有機化学における物理的方法，第5巻，P5，共立出版(1965).

(26) 日本化学会：高分子化学上，実験化学講座，第8巻，P123，丸善(1956).

(27) 倉瀬公男：計測と制御，6，24 (1967).

(28) T.G.Fox and S.Loshek: J.appl.Phys., 26, 1080(1955).

(29) 内藤龍之介：高化，10，583 (1959).

(30) H.A.Scheraga, J.T.Edsall and J.O.Gadd: J. chem. Phys.,19,

1101(1951).

(31) J.J.Hermans: Physica, 10, 777(1943); Rec.trav. Chim., 63, 25(1944).

(32) W.Kuhn and H.Kuhn: Helv. Chim. Acta, 26, 1394(1943), 28, 1533(1945): 29, 71(1946); 29, 609(1946); J.Colloid Sci., 3, 11(1948).

(33) A.S.Lodge: Nature, 176, 838(1955).

(34) H.A.Kramers: J.chem.Phys., 14,415(1946).

(35) C.A.Hollingthworth and W.T.Granquist: J.Opt.Soc. Amer., 52, 562(1962).

(36) C.A.Hollingthworth, W.E.Kaiser and W.T.Granquist: J.Opt. Soc. Amer., 54, 633(1964).

(37) C.A.Hollingthworth and W.T.Granquist: J.Opt.Soc. Amer., 55, 1617(1965).

(38) W.Philippoff: J.appl. Phys., 27, 984(1956).

(39) V.N.Tsvetkov and A.Petaova: J.Phys.Chem., (U.S.S.R.), 23, 368(1948).

(40) V.N.Tsvetkov: "Newer Methods of Polymer Characterization" edited by B.Ke, P563, Interscience, New York (1964).

(41) 中谷　登，山田朝治，副島吉雄：第15回応用物理学関係連合講演会予稿集，1，185 (1968).

(42) 中谷　登，山田朝治，副島吉雄：第29回応用物理学会学術講演会予稿集，1，219 (1968).

(43) N.Nakatani, T.Yamada and Y.Soezima: Japan J. appl. Phys., 8, 283(1969).

(44) J.F.Jackson and S.J.Gill: J.Polymer Sci., Part A-2, 5, 795(1967).

(45) M.V.Volkenstein: Configurational Statics of Polymeric Chains, P259, 411, Interscience, New York (1963).

(46) A.Cotton: Compt. Rend., 120, 989(1895).

(47) Y.Kobayashi, S.Okajima and K.Nakayama: J.appl. Poly. Sci., 11, 2533(1967).

(48) F.J.Perrin : J.Phys. Radium, 7, 497(1934).

(49) W.Philippoff: Trans. Soc. Rheology, 4, 159(1960).

(50) P.Munk: J.Polymer Sci., Part C, 16, 111(1967).

(51) W.Philippoff: Trans. Soc. Rheology, 5, 163(1961).

(52) B.H.Zimm: J.chem. Phys., 24, 269(1956).

(53) A.Peterin: Polymer, 2, 257(1961).

(54) 山本一二三：レオロジー，新物理学進歩シリーズ8，P155 槇書店（1965）.

(55) E.H.Land: J.Franklin Inst., 224, 269(1937).

(56) R.S.Stein, G.B.B.M. Sutherland: J.chem.Phys., 22, 1993 (1954).

(57) D.Patterson and I.M.Ward : Trans. Faraday Soc., 53, 1516 (1957).

(58) F.P.Chappel: Polymer, 1, 409(1960).

(59) L.F.Cavarieli: B.H.Rosenberg and M.Rosoff; J.Am.Chem. Soc., 78, 5235 (1956).

(60) G.R.Bird, M.Parrish and E.R.Blout: Rev. sci. Instrum, 29, 305(1958).

(61) 和田昭允, 小沢七兵衛：応用物理 32, 280 (1963).

(62) Y.Kobayashi, S.Okajima and K.Nakayama: J.appl. Polymer Sci., 11, 2507(1967).

(63) Tolansky: Multiple-Beam Interferometry of Surfaces and Films, Clarenden Press, Oxford(1948).
三宅和夫：日本物理学会誌, 5, 154 (1950).

(64) Hand buch der Physik, Bd. xviii, 766, 797(1927).

(65) Hand buch der Physik, Bd. xviii, 633(1927).

(66) C.Cranz u. H Schardin: Z.Phys., 56, 147(1929).

(67) A.Tiselius, K.O.Pedersen and L.B.Eriksson-Ouesel: Nature 139, 546(1937).

(68) L.G.Longsworth: J.Am.Chem.Soc. 61, 529(1939).

(69) G.Kegel and L.J.Gosting: J.Am.Chem.Soc. 69,2516(1947).

(70) E.Schmidt: Forshng Ing-Wiss. 3, 181(1932).

(71) Nadai: Am. Soc. Test. Mat. 31, 11(1931).

(72) 黒田正夫：理研彙報, 12, 814, 1377 (1933).

(73) H.Schardin: ZS.f.Insknde 53, 396 424(1933).

(74) J.St.L.Philpot: Nature 141, 283(1938).

(75) Towned: J. sci. Instrum., 11, 184(1934).

(76) D.W.Holder and R.J.North: N.P.L.Nutes in Applied Science No.31(1963).

(77) H.Schardin: V.D.I.Forchung, Heft 367(1934).

(78) J.Tsujiuchi: J.Phys. Soc. Japan,12,744(1957).

(79) N.A.Finkelstein: J.Opt.Soc.Amer., 49, 410(1959).

(80) 辻内順平：機械試験所報告No.40 (1961).

(81) G.Shinoda, T.Suzuki, M.Mino, N.Nakatani, R.Nagata and T.Sasaki: Technol. Repts. Osaka Univ., 14,521(1964).

(82) 篠田軍治，鈴木達朗，中谷　登，永田　良：第11回応用物理学会関係連合講演会予稿集，1，39 (1964).

(83) 篠田軍治，鈴木達朗，中谷　登，永田　良：応用物理，33，727 (1964).

(84) 篠田軍治，鈴木達朗，三野正幸，永田　良：応用物理，34，197 (1965).

(85) G.Shinoda, T.Suzuki, N.Nakatani and R.Nagata:Japan J.appl. Phys., 3, 663(1964).

(86) 中谷　登，山田朝治，副島吉雄：第14回応用物理学会関係連合講演会予稿集，1，233 (1967).

(87) 中谷　登，山田朝治，副島吉雄：応用物理，37，216 (1968).

(88) H.H.Hopkins and P.M.Barham: Proc.Phys Soc. 63B,737(1950).

(89) A.M.Goodbody: Proc.Phys.Soc., 70, 361(1957).

(90) H.H.Hopkins: Proc.Roy.Soc., 217A,408(1953).

(91) S.Goldman: Information Theory, P71-75, Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey (1953).

(92) S.Goldman: J.Opt.Soc.Amer., 52,1131(1962).

(93) 尾崎省太郎，原　美明：純流体素子入門，P112，日刊工業新聞社 (1967).

(94) 原田正一，尾崎省太郎：流子工学，P95，養賢堂（1969）.

(95) P.A.Lush: Second Cranfield Fluidics Conference P.AFI(1967).

(96) 米持政忠，前田良昭，新居田孝太郎：第2回純流体素子シンポジゥム前刷，P51（1969）.

(97) 森永智昭，太田道男，山本圭治郎：第3回純流体素子シンポジゥム前刷，P61（1968）.

(98) R.A.Sawyer: Second Cranfield Fluidics Conference P.A-2-17 (1967).

(99) J.R.Keto; Proceedings of the Fluid Amplification Symposium P.109(1962).

(100) 野本　明，島田公雄，岩泉洋一，新谷　聡：第4回純流体素子シンポジゥム前刷，P51（1969）.

(101) C.Bourgue and Newman: Aeronautical Quartery 10,201(1960).

(102) 花房秀郎，阪本弘克：計測と制御，6，862（1967）.

(103) 中谷　登，金持昭治，山田朝治，副島吉雄：第16回応用物理学会関係連合講演会，第24回日本物理学会年会合同講演会予稿集，2，69（1969）.

(104) 中谷　登，南　光広，山田朝治，副島吉雄：第8回SICE学術講演会予講集，P613（1969）.

(105) R.A.Sawyer: J.of Appl. Mech., 9, 543,561(1960).

(106) H.Gortler: ZAMM,22,244(1942).

(107) S.G.Levin, F.M.Manion: FA5, Dec.(1962).

(108) H.Phillips: J.sci.Instrum., Ser.2, 1, 413(1968).

(109) Alan J.Werner: Appl. Optics, 7,837(1968).

論　文　目　録

（主論文のうち印刷公表したもの）

1. Further Consideration on the Measurement of Strain Distribution by the Use of Diffraction Grating-Image of strained Grating in an Optical Double Diffraction System- （回折格子による歪測定に関するさらに深い考察 －再回折光学系における歪み格子像－）	Technol. Repts. Osaka Univ., 14, 521(1964). （昭和39年3月）
1. 再回折光学系を用いた不均一歪の定量	第11回応用物理学会関係連合講演会予稿集, 1, 39(1964). （昭和39年4月）
1. 再回折光学系を用いた物体の位相分布の測定 I. 回折面上のマスクの移動による方法	応用物理, 33, 727 (1964). （昭和39年10月）
1. Strain Measurement by Double Diffraction Method （再回折法による歪測定）	Japan J. appl. Phys. 3, 663 (1964). （昭和39年10月）
1. 広領域シュリーレン法とその歪測定への応用	第14回応用物理学会関係連合講演会予稿集, 1, 233(1967). （昭和42年4月）

1.	流動複屈折および流動2色性の流体計測への応用	第28回応用物理学会学術講演会予稿集, P199 (1967). (昭和42年10月)
1.	広領域シュリーレン法と歪および主応力測定への応用	応用物理, 37, 216 (1968). (昭和43年3月)
1.	流動複屈折および流動2色性の流体計測への応用 II.	第15回応用物理学会関係連合講演会予稿集, 1,185(1968). (昭和43年3月)
1.	流動複屈折および流動2色性の流体計測への応用 III.	第29回応用物理学会学術講演会予稿集, 1, 219 (1968). (昭和43年10月)
1.	Study of Rheological Properties of Polyvinyl Alcohol Aqueous Solution by Flow Birefringence (流動複屈折法によるポリビニルアルコール水溶液のレオロジーに関する研究)	Japan J. appl. Phys. 8, 283 (1969). (昭和44年2月)

1. 再回折法による流れの可視化	第16回応用物理学会関係連合講演会，第24回 日本物理学会年会合同講演予稿集，1，69（1969）．（昭和44年3月）
1. 空気式純流体論理素子の再回折シュリーレン法による流れ模様の観察	第8回 SICE 学術講演会予稿集，P613（1969）．（昭和44年8月）
1. 流動複屈折および流動2色性の流体計測への応用 IV	第30回 応用物理学会学術講演会予稿集，1，139（1969）．（昭和44年10月）