

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月25日現在

機関番号：82627

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22360376

研究課題名（和文）会合状態の異なるポリマーを用いた摩擦抵抗低減メカニズム解明に関する研究

研究課題名（英文）Study on friction drag reduction mechanism with different polymers association state

研究代表者

安藤 裕友（ANDO HIROTOMO）

（独法）海上技術安全研究所 環境・動力系 環境分析研究グループ 上席研究員

研究者番号：70462869

研究成果の概要（和文）：乱流中にポリマーを添加するにより摩擦抵抗低減が生じることは、トムズ効果として知られている。しかし、実際に摩擦抵抗低減を生じさせるメカニズムに関しては、まだ、十分に解明されていない。我々は、今までの研究成果よりポリマー同士がある一定の大きさに会合することによって効果が生じることを推定できている。そこで、ポリマー分子同士が積極的に会合するようなユニットをポリマーに導入・最適化することで、比較的低分子量のポリマーでも超高分子量に匹敵する会合体を形成させて、ポリマー会合形状と摩擦抵抗低減効果の関係を解明することを目的とする。本研究では、PEO（ポリエチレンオキサイド）、PAAM（ポリアクリルアミド）を用いて、会合が誘起するポリマーに対して二重円筒試験での抵抗低減効果を確認した。また、それぞれのポリマーの会合状態について GPC-MALS や DLS を用いて測定を行った。その結果として、ポリマーの会合による摩擦低減効果の有効性を実証することが出来た。

研究成果の概要（英文）：

The addition of a small amount of polymers into turbulent solutions can drastically reduce the friction drag by changing the solutions into laminar flow, so called Tom's effect. However, the mechanism to cause the drag reduction remains to be fully elucidated. So far, we have already presumed that the effect is enhanced by association of the polymers with a few micrometer sizes or more. Thus, aim of our study is the elucidation of relationship between the drag reduction and the association of relatively smaller molecular weight polymers. We attempt to synthesize polymers with self-associating groups, such as hydrophobic and/or hydrogen bonding units, and thereby effectively induce the polymer aggregates which is comparable to ultra-high molecular weight polymers in terms of the drag reduction effect. We utilized the rotating cylinder equipment to measure the drag reduction effect for polymers, such as PEO (polyethylene oxide), PAAM (polyacrylamide), and their synthetic analogues. Further, gel permeation chromatography with multiangle light scattering and dynamic light scattering revealed the association of the polymers. As a result, we are able to demonstrate the enhancement of the friction drag reduction effect by the association of the polymers.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
平成22年度	6,100,000	1,830,000	7,930,000
平成23年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
平成24年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
総計	14,200,000	4,260,000	18,460,000

研究分野工学

科研費の分科・細目：船舶海洋工学

キーワード：省エネルギー,トムズ効果,ポリマー会合,超高分子量

## 1. 研究開始当初の背景

乱流中にある種のポリマーを少量添加すると、乱流域での抵抗が大幅に低減することを Toms (1948) が発見した。これは、固体表面近傍にポリマーが存在すると遷移層の乱れを抑制して粘性底層を厚く保つ効果があり、そのために速度勾配が小さくなり摩擦抵抗が大幅に低減する現象と考えられている。この現象は Toms 効果として知られ、これまで多くの研究がされている。Virk (1975) は、管内流に希釈ポリマー溶液を流して抵抗低減効果を確認する実験を行い、最大で 75% の抵抗低減効果があることを検証した。Hoyt (1971) は、各メーカーのポリマーに対して、ポリマー溶液の濃度を変えたりして管内に流し、圧力差よりそれぞれのポリマーの最大低減効果とその時の濃度を確認している。水沼(2003)は、矩形管内面をポリマーで被覆して、分子量と低減効果の関係を計測して、分子量 360 万で最も高い低減効果が得られ、 $Re=4000$  での抵抗低減は約 6%であることを確認している。Cox ら(1974)は、分子量が 10 万以上から大きくなるにつれて抵抗低減効果も大きくなるが、分子量が 500 万ぐらいで頭打ちになること、及び低減効果が時間とともに弱まることを示唆している。宮本(1994)は、せん断流動場におかれた高分子水溶液中のポリマー鎖を可視化することで、低減効果発現の要因は、ポリマーがネットワーク構造を形成することが支配的な要因になっていると示唆している。しかしながら、これまで、トムズ効果の発現メカニズムについては、まだ十分な結果が得られていない。そこで、摩擦抵抗低減効果に有効なポリマーの会合状態が判明すれば、摩擦抵抗低減メカニズムを解明することができ、新たな省エネルギーデバイスの開発に役立つと考えた。

## 2. 研究の目的

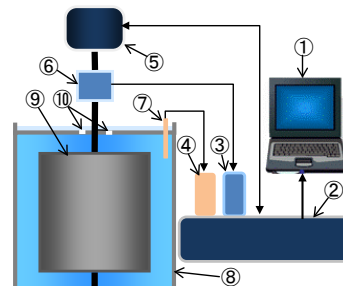
管内流に長鎖状物質（ポリマー、界面活性剤など）や壁面植毛を入れることにより摩擦抵抗低減が生じることは、トムズ効果として知られている。しかし、実際に摩擦抵抗低減を生じさせるメカニズムに関しては、まだ、十分に解明されていない。研究開始以前に、市販の PEO（ポリエチレンオキシド）を使用して摩擦抵抗低減のメカニズムに関して検証を実施した。その結果、ポリマー同士がある一定の大きさに会合することによって効果が生じることを推定できている。しかし、現在使用している PEO では、会合体の形成は超高分子量の場合に副次的に得られるのみで、実用的な効果を得るには非常に不安定である。そこで、分子同士が積極的に会合するようなユニットをポリマーに導入・最適化することで、比較的分子量の低いポリマーでも超

高分子量に匹敵する会合体を形成させて、ポリマー会合形状と摩擦抵抗低減効果の関係を解明することを目的とする。

## 3. 研究の方法

### 1) 各種ポリマーの低減効果の検証

各種ポリマーでの抵抗低減効果を計測するために、図 1 に示す二重円筒試験装置を使用した。図 2 に円筒に関する寸法を示す。二重円筒試験装置は、外筒に 45.7 L の純水と内筒を入れた状態で満水となり、試験中の空気流入を完全に遮断する構造になっている。内筒は、外筒に対して常に垂直に設置できるように上下で支えることで、繰り返し測定精度は 1%以下である。トルク計の分解能は、 $1.5 \times 10^{-2} \text{ Nm}$  である。分子量と抵抗低減効果の関係を測定する方法は、ポリマー投入前に 500 rpm でのトルクを計測してから、220 rpm で内筒を回転させながら 100 ppm に相当するポリマー粒子 4.57 g を投入して 3 分間攪拌したのち、500 rpm に回転数を上げて、トルクを計測しながら 7 分後、1 時間後及び 2 時間後に外筒内の溶液を採取して、その時点での効果を有するポリマー状態を分子量等のポリマー物性を測定した。また、本装置は、外筒上部と側面に観測窓を有しているため、低減効果が発現している状態を高速度カメラ等で観測が可能である。



- ①Data Logger      ②Inverter Motor Controller
- ③Torque Amp.      ④Thermal Amp.
- ⑤Inverter Motor    ⑥Torque Meter
- ⑦Thermal Sensor   ⑧Outer Cylinder
- ⑨Inner Cylinder    ⑩Suction Point

Figure1: 二重円筒試験装置の概略

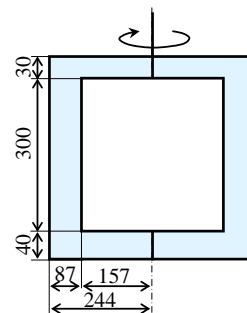


Figure2: 内筒と外筒の寸法

## 2) ポリマー物性の検証

二重円筒試験中に採取したポリマー溶液や溶媒を変えることでポリマーの会合性を変えたポリマー溶液などの状態を測定する方法は、GPC(Gel Permeation Chromatography; Prominence GPC system、Shimazu Co.)と MALS(Multi-Angle Light Scattering; Dawn Heleos、Wyatt Technology Co.)を組み合わせたシステムで使用している。測定対象のポリマーは、1つの分子量ではなく、いろいろな分子量を持った分子が分布した集合体より形成されている。GPC 測定に使用したカラム(OHpak SB-806 HQ、Sodex)は、分子量の排除限界が  $2 \times 10^9$  g/mol のものを使用し、溶離液としては、5% NaNO<sub>3</sub> 溶液を使用した。

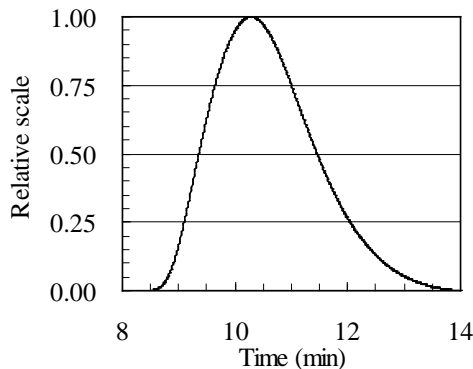


Figure3: 分子量分布

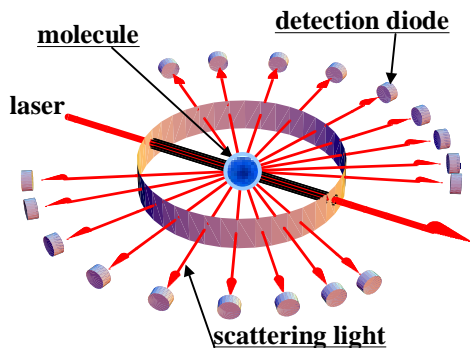


Figure4: MALS の概念

図3に、あるポリマーを分離した分布の結果を示す。分布中に最も存在が多い分子量の割合を1として、他の分子量の割合を示している。左から右に分子量は低くなる。分離したポリマーを図4に示すMALS内の検出器に順次導き、レーザーを照射したときに発生する散乱光を同時に18個の検出発光ダイオードで測定する。測定された散乱強度から平均分子量を算出し、散乱光の干渉作用と散乱強度より平均慣性半径(分子サイズの代表長さ)を算出する。また、平均分子量と平均慣性半径の対比分布より測

定対象のポリマーの分子構造(ロッドタイプ、ランダムコイルタイプ、平板タイプ、球状タイプ)を推定することができる。MALSの測定範囲は、分子量が  $10^3 \sim 10^9$  g/mol で、慣性半径が  $10 \sim 500$  nm である。

## 3) 会合状態の異なるポリマーの合成

水素結合、疎水性相互作用、多重螺旋構造形成などの自己集合化技術を利用して、ポリマーを会合させることによる超高分子量ポリマーを合成する手法について検討を行った。合成方法としては、①比較的分子量が低いPEO等を原料として、疎水性部位や水素結合形成部位を導入した会合型ポリマー(疎水部会合型ポリマー)を新規に合成し、水中で積極的に分子の会合を誘起することによる、超高分子量のポリマーの構築、②不斉炭素を導入した低分子量のPEOを合成することにより高分子の新規な会合様式であるらせん状構造を誘起可能なポリマーの構築、③PEO以外のポリマーとして、会合を誘起が期待でき、合成する上で安定なPAAm(ポリアクリルアミド)等でのポリマーの構築などを検討した。試作したポリマーの会合性を確認するために、GPC-MALSやDLS(Dynamic Light Scattering)、環境応答型蛍光プローブによる疎水部の有無などで測定し、実際の分子量と会合によって誘起された超高分子量ポリマーの分子量やその会合状態を検討した。また、二重円筒試験装置で試作ポリマーの抵抗低減効果を測定し、効果の有効性を検討した。

## 4. 研究成果

各年度の研究成果は下記のとおりである。

### ○平成22年度

低減効果のメカニズム解明に関しては、分子量分布の異なるPEO(ポリエチレンオキサイド)について、抵抗低減効果を計測し、分子量分布と低減効果の関係を検討した。この結果から、分子量が同程度で分布の異なるポリマー間では、分布の違いによる大きな差異は確認できなかった。また、濃度と低減効果の関係は、線形の関係を示すが、溶解初期では濃度200ppm以上で効果が抑制される傾向にある。また、濃度が低くなると、時間経過とともに効果が低下する割合が上がる。このことから効果のある状態を形成する要因として濃度依存性があることが推測される。PEO以外のポリマーとしてPAAm(ポリアクリルアミド)、CMC(カルボキシセルロース)などについても低減効果の関係を検討した。その結果からZ平均分子量/Z平均慣性半径と低減効果の相関関係には、PEOと大きな違いがないが、時間経過に伴う効果の持続性がPEOとは違う傾向を示した。

ポリマーの合成に関しては、比較的分子量

量の PEO をマクロモノマーとして用いて重付加反応によって疎水性官能基を高分子鎖に導入し、疎水部会合型ポリマーを新規に合成した。得られたポリマーの水溶性と親水部／疎水部の比を検討し、水への溶解性の点から今後のポリマー合成について、重要な設計指針を得た。これらポリマーの会合挙動の測定法としては、蛍光プローブ測定や動的光散乱測定が有用であり、今回合成した疎水部会合型ポリマーの場合、濃度が 1000 ppm 前後で会合体を形成することがわかった。また本ポリマーでは水溶液中での流動によって相分離が誘起され、このために摩擦低減効果が著しく低下していることが示された。その他、疎水部の連結様式や会合様式の異なる超高分子量ポリマーのデザインや合成について検討し、原料の候補となるポリマー群やそれらの修飾法を選定し、モデル反応を実施した。

#### ○平成 23 年度

低減効果のメカニズム解明に関しては、分子構造や水への溶解特性の異なるポリマーとして、種々のポリアクリルアミド系誘導体、ポリアミド、ポリアミノ酸、セルロース誘導体を用いた摩擦抵抗低減効果を計測し、分子構造と低減効果の関係を検討した。その結果、易溶性ポリマー群では、分子量／慣性半径がポリエチレンオキシド(PEO)で確認した低減効果を発現する閾値を超えている場合は、PEO での低減効果と分子量／慣性半径との相関関係とほぼ等しい結果となった。一方、難溶性ポリマー群では、同程度の分子量でも低減効果に大きな違いを示した。これについて光散乱測定を行い、会合体が形成されることで低減効果の違いが生じている可能性を見いだした。特にらせん構造状に組織化が可能なポリマーでは、会合挙動がポリマーの置換特性に起因する可能性を明かにし、この会合挙動の制御により摩擦低減メカニズムの推定が可能であるという方向性を得た。またイオン性の水溶性ポリマーについては、無機塩の添加により低減効果が著しく変化することも確認した。つまり同程度の分子量のポリマーで溶媒を純水から無機塩を添加した溶液に変えて抵抗低減効果を計測した。その結果、無機塩とポリマーの相互作用によって低減効果が大きく増加する結果となった。このことから溶媒の違いによる会合特性の違いを確認出来るという方向性を得た。

また疎水化アクリルアミドモノマーとアクリルアミドモノマーの共重合によって疎水部会合型ポリマー群を新規に合成し、GPC-MALS 測定より低減効果を測定可能な分子量であることを確認した。得られたポリマーの水溶性と親水部／疎水部の比を検討し、今後のポリマー合成・最適化について、重要な設計指針を得た。またこれらポリマー

の会合挙動の測定法としては、蛍光プローブ測定や動的光散乱測定が有用であり、今回合成した疎水部会合型ポリマーの場合、濃度が約 1000 ppm 前後の濃度で会合体を形成することがわかった。

#### ○平成 24 年度

低減効果のメカニズム解明に関しては、アクリルアミドの共重合ポリマーより溶媒を変えることにより会合特性が異なる状態での摩擦抵抗低減効果を計測するとともに、MALS によってそれぞれの溶媒での分子量、慣性半径及び第 2 ビリアル係数などの分子構造を測定することで低減効果の関係を検討した。また、アクリルアミドのみの重合や疎水性誘導体モノマーとの共重合により、約 1000 万程度の分子量をもつポリアクリルアミド、および側鎖に多点の疎水部を導入した疎水化ポリマーを合成した。そして、螺旋状の絡み合いが提唱されているポリアクリルアミドについて、溶解直後に絡み合いによる顕著な会合が見られることを GPC-MALS による分子量測定、さらに静的光散乱法によるポリマーの回転半径測定より見いだした。すなわち溶解直後および 2 4 時間後の分子量はそれぞれ数千万および数百万程度となり、それに伴い摩擦低減効果も減少していることが実証できた。以上よりポリマーの絡み合いに伴う会合、そしてそれによる摩擦低減効果の増大現象を明かにした。

一方、疎水化ポリマーでは、疎水部の連鎖様式によって会合特性が著しく変化することを明らかにした。また僅か 1 %モル以下の疎水部の導入により、水への溶解度が著しく低下することがわかった。そしてこれら疎水化ポリマーでは溶解度が低いにも関わらず、分子間会合に由来する摩擦低減効果が増大していることが定性的に示された。これらの定量的な検討を今後も検討する必要がある。その他、天然物由来で低環境負荷型の会合型ポリマーについて、水素結合性の高いもので分子間会合が誘起され、結果として大きな摩擦低減効果を示すことを明かにした。

以上の結果からポリマーの会合による摩擦低減効果の有効性を実証することが出来た。

#### 5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 2 件)

- (1) 増田光俊, 和田百代, 南川博之, 関 庸之, 安藤裕友, ポリアクリルアミドの溶解過程にみられる流体摩擦抵抗の低減増大現象の解析, 第 62 回高分子討論会, 2013.9.12, 金沢
- (2) 増田光俊, 和田百代, 南川博之, 関 庸之, 安藤裕友, ポリアクリルアミドの溶解過程にみられる流体摩擦抵抗の低減増大現象の解析,

第 61 回レオロジー討論会,2013.9,山形

[その他]

ホームページ等

<http://www.nmri.go.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

安藤 裕友 (ANDO HIROTOMO)

(独法)海上技術安全研究所環境・動力系環境  
分析研究グループ上席研究員

研究者番号：70462869

### (2) 研究分担者

宮田 修 (MIYATA OSAMU)

(独法)海上技術安全研究所環境・動力系環境  
影響評価研究グループ主任研究員

研究者番号：10450678

山口 良隆 (YAMAGUCHI YOSHITAKA)

(独法)海上技術安全研究所環境・動力系環境  
分析研究グループ主任研究員

研究者番号：20344236

高橋 千織 (TAKAHASHI CHIORI)

(独法)海上技術安全研究所環境・動力系環境  
分析研究グループ長

研究者番号：40399530

増田 光俊 (MASUDA MITSUTOSHI)

(独法)産業総合研究所ナノシステム研究部  
門形態機能ナノシステムグループ長

研究者番号：70358000