

円筒回転型粘度計の製作, および高分子量ポリスチレンの固有粘度の測定

高 松 享
 福 富 誠
 橋 本 勉

Construction of a Rotating Cylinder Viscometer and Measurements of Intrinsic Viscosity of High Molecular Weight Polystyrenes

Tohru TAKAMATSU
 Makoto FUKUTOMI
 Tsutomu HASHIMOTO

A high-precision rotating cylinder viscometer capable of working well on electromagnetic induction at very low shear stress ($\sim 10^{-4}$ dyne/cm²) has been constructed.

With this viscometer intrinsic viscosity of high molecular weight polystyrenes ($M = 5 \times 10^5 \sim 1.6 \times 10^7$) has been determined to the accuracy of $\pm 1\%$ in benzene at 30°C and in trans-decalin at θ temperature, respectively.

1. ま え が き

高分子の固有粘度は, 溶液中での分子の大きさ, 形状を評価することのできる重要な物性値であり, 次式で定義される。

$$[\eta] = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ s \rightarrow 0}} \frac{\eta - \eta_0}{c} \quad (1)$$

ここで, η は溶液の粘度, η_0 は溶媒の粘度, c は濃

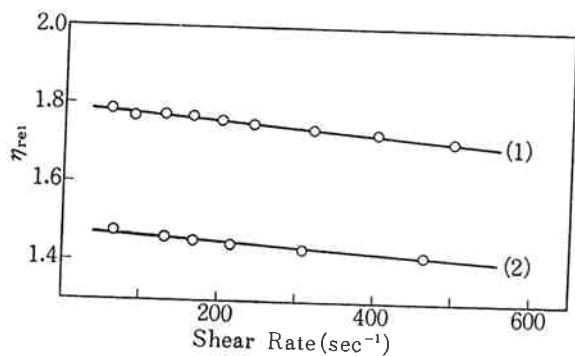


Fig. 1 Plots of η_{rel} against Shear rate for FF31 (Polystyrene, $M_w = 7.60 \times 10^6$) in benzene at 30°C. (Soln. Conc.; (1) 5.51×10^{-2} g/dl, (2) 3.40×10^{-2} g/dl.)

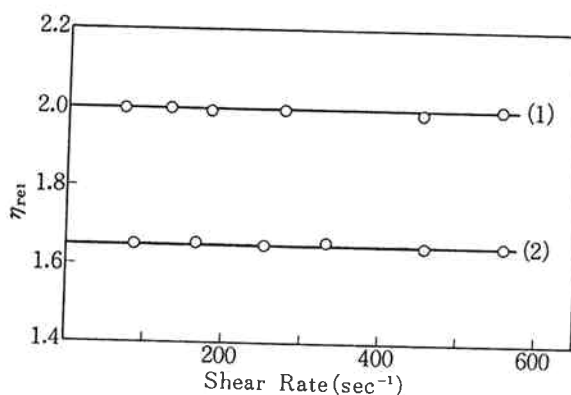


Fig. 2 Plots of η_{rel} against Shear rate for low molecular weight Polystyrene ($M_w = 2.0 \times 10^5$) in benzene at 30°C (Soln. Conc.; (1) 8.08×10^{-1} g/dl, (2) 5.62×10^{-1} g/dl)

度, そして s はずり速度である。

一般に高分子の分子量が高くなると, その希薄溶液の粘性は, ずり速度が増大すると減少する。この現象は, 非ニュートン粘性と呼ばれ, 流れの中の分子の変形, 配向が原因であると考えられている。非ニュートン粘性の現象は, 溶媒が良溶媒である場合に著しい。

Fig. 1, および Fig. 2 に高分子量のポリスチレン

(FF31, $M_w=7.6 \times 10^6$), 及び低分子量ポリスチレン ($M_w=2.0 \times 10^5$)—ベンゼン希薄溶液の相対粘度のずり速度依存性を検討した図を示したように, 低分子量の場合は, η_{rel} のずり速度依存性は見られないが, 高分子量の場合には, ずり速度依存性が見られる。一般に高分子の固有粘度測定に用いているウペローデ型毛細管粘度計のずり速度は, 約 2000 sec^{-1} (溶媒としてベンゼンを用いた場合) であり, 高分子量の試料の測定の際, これを用いて得られる固有粘度 $[\eta]$ は, 真の $[\eta] (s \rightarrow 0)$ の値とは異なってくる。

当社において, 標準試料として販売される単分散高分子量ポリスチレンのキャラクタリゼーションにおいて, 固有粘度は欠くことのできない重要な物性値であり, 低いずり速度範囲において精度よく相対粘度を測定できる粘度計が必要となった。最近, Zimm 等¹⁾, 内山等²⁾により装置的に著しく簡単な原理の回転粘度計が製作された。

本研究では, その簡単な原理を利用した円筒回転型粘度計を製作し, その測定精度について検討し, 高分子量ポリスチレンの固有粘度を測定した。

2. 円筒回転型粘度計装置

Fig. 3 に円筒回転型粘度計の図を示した。Stator (外筒) 内の溶液中に Rotor (内筒) が浮かび, Rotor は溶液の表面張力により, 外筒に対して共軸回転できる状態にある。Rotor の下部に銅リングが固定されていて, こ

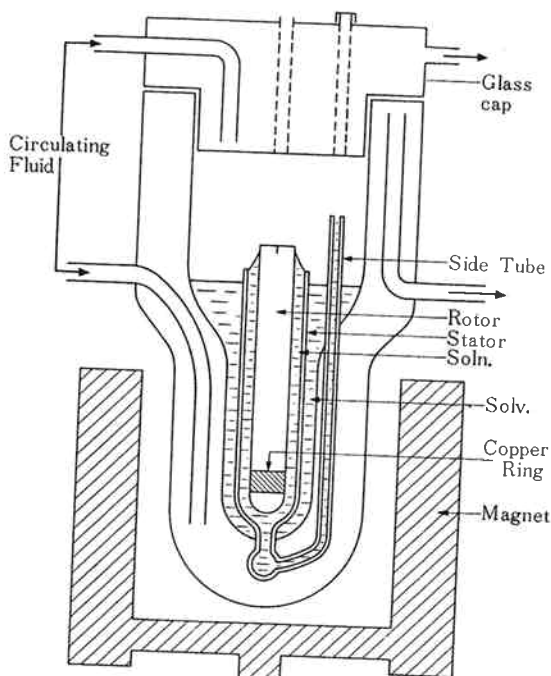


Fig. 3 The schematic diagram of the rotating cylinder viscometer.

の状態では磁石を回転させると, 銅リング内に磁界の変化を打ち消す方向に, 磁界の変化量に比例したうず電流が流れる。するとRotor は磁石と同方向に回転を始める。以上が Rotor の回転原理である。

粘度計は磁石部を除き, 全てガラス製であり, 外部から読み取り望遠鏡により Rotor の回転速度の測定, および回転状態の観察が可能である。系内の温度は, 恒温水を循環させることにより, $\pm 0.03^\circ \text{C}$ 以内の制御ができる。マグネットの回転速度は, 変速ギアを用いることにより, 数段階に変速することができる。

3. 相対粘度, ずり応力, およびずり速度の計算式

半径 R_1, R_2 の2つの同心円筒 ($R_1 < R_2$) があり, それぞれ角速度 Ω_1, Ω_2 で回転している時, 2つの同心円筒にはさまれた部分の流体の運動を考える。ここで, 流れは定常で, 外力はないとする。このような流れは, 2つの円筒面間の2次元クエット流である。

ここでは, 円筒軸を z 方向とした円筒座標 (r, θ, z) を便宜的に用いる。速度成分, および圧力は次式で与えられる。

$$v_z = v_r = 0, \quad v_\theta = v(r), \quad p = p(r) \quad (2)$$

また, Navier Stokes の方程式は

$$dp/dr = \rho v^2/r \quad (3)$$

$$d^2v/dr^2 = (1/r) dv/dr - v/r^2 = 0 \quad (4)$$

(ここで ρ は流体の密度である。)

となり, 外筒が固定され, 内筒が回転している時の境界条件は, $v(R_2) = 0, v(R_1) = R_1\Omega_1$ で与えられる。

(4)式の微分方程式を解くと,

$$v = -\frac{\Omega_1 R_1^2}{R_2^2 - R_1^2} r^2 + \frac{\Omega_1 R_1^2 R_2^2}{R_2^2 - R_1^2} r^{-1} \quad (5)$$

を得る。

ここで内筒の単位面積当りの摩擦応力 $S(R_1)$ は, 内筒表面の接線方向に作用し, $r = R_1$ における剪断応力に等しい。

剪断応力 $\sigma_{r\theta}$ は, 円筒座標では

$$\sigma_{r\theta} = \eta \left[(1/r) (\partial v_r / \partial \theta) + \partial v_\theta / \partial r - v_\theta / r \right] \quad (6)$$

で定義され, (2), (3)式を(6)式に代入することにより次式を得る。

$$\begin{aligned} S(R_1) &= [\sigma_{r\theta}]_{r=R_1} = \eta [\partial v / \partial r - v/r]_{r=R_1} \\ &= -2\eta \Omega_1 \frac{R_2^2}{R_2^2 - R_1^2} \end{aligned} \quad (7)$$

ここで, 内筒の単位長さ当りに作用する力は,

$$F = -2\pi R_1 S(R_1)$$

であり, 作用するモーメントを求めると,

$$M = R_1 \cdot F = -4\pi\eta\Omega_1 \frac{R_1^2 R_2^2}{R_2^2 - R_1^2} \quad (8)$$

一方、磁界の変化により内筒に働く全トルクは、

$$A(\Omega_M - \Omega_R) + B \quad (9)$$

という形で表される。ここで Ω_M 、および Ω_R は、磁石および内筒の角速度、 A および B は装置定数である。

内筒が定常な角速度で回転している時、内筒に作用する全トルクは、内筒表面に働く摩擦力のモーメントとつち合う。

すなわち(8)、(9)の両式より、流体の粘性 η は次式で表される。

$$\eta = \frac{1}{4\pi\Omega_R L} \frac{R_2^2 - R_1^2}{R_2^2 R_1^2} [A(\Omega_M - \Omega_R) + B] \quad (10)$$

ここで、 L は内筒の長さである。

内筒が正常に共軸回転する場合には、 $B=0$ となり、流体が溶液の時の粘度を η 、溶媒の時を η_0 とすると、相対粘度 η_{rel} は次式で表される。

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\Omega_{R,0}}{\Omega_R} \frac{\Omega_M - \Omega_R}{\Omega_M - \Omega_{R,0}} \quad (11)$$

また内筒と外筒にはさまれた流体に及ぼす剪断応力の平均値 \bar{S} は次式で表される。

$$\bar{S} = \frac{\int_{R_2}^{R_1} (\sigma_{r\theta}) 2\pi r dr}{\int_{R_2}^{R_1} 2\pi r dr} = -4\eta\Omega_R \frac{R_1^2 R_2^2}{(R_2^2 - R_1^2)} \ln \frac{R_2}{R_1} \quad (12)$$

ずり速度の平均値 \bar{G} は定義により

$$\bar{G} = \bar{S} / \eta \quad (13)$$

4. 実験

[1] Rotor (内筒) の製作、および回転速度 Ω_R の測定

肉厚の均一な、表面に傷のない試験管を選び、これを適当な長さに切り、Rotor として用いた。あらかじめ、Rotor の内側に小傷をつくり回転速度を測定できるようにした。Rotor の内径とほぼ同じ大きさの銅リングをその奥に固定し、Stator 内の溶媒に浮かべ、その浮力とつり合うように、また Stator に対して滑らかな共軸回転をするようになるまで銅リングの重量、形状を調整した。測定する相対粘度の精度は、主に Rotor の質によって決まるため、Rotor の製作には厳密さを必要とした。

Rotor の回転速度は、読み取り望遠鏡を用いて測定した。回転速度は、磁石と銅リングの相対位置（主に、垂直方向の距離）の変化によって影響されるので、この点

については内山等の報告²⁾を参考にして回転速度の測定を行った。

[2] 性能試験 1

磁石の各回転速度における Rotor の回転速度を測定し、Rotor の回転が正常であるかどうか、および回転速度の測定精度について検討した。

[3] 性能試験 2

粘性のずり速度依存性を無視できる低分子量ポリスチレンのベンゼン希薄溶液を測定溶液とし、各磁石の回転速度において測定した相対粘度 η_{rel} と、ウペローデ型毛细管粘度計を用いて測定した η_{rel} を比較検討した。

[4] 高分子量ポリスチレンの固有粘度測定

測定試料は、一連の単分散高分子量ポリスチレンであり、測定溶媒にベンゼン (30°C)、およびトランスデカリン (θ 点) を用い、試作粘度計を用いて固有粘度を測定した。ベンゼンの場合、外径 12mm、トランスデカリンの場合、外径 10mm の Rotor を使用した。

5. 実験結果および考察

[1] 円筒回転粘度計の精度

Fig. 4 に、Rotor の回転速度 Ω_R と磁石の回転速度 Ω_M との関係を示した。 Ω_R と Ω_M の間には、

$$\Omega_M = k\Omega_R \quad (k \text{ は定数}) \quad (14)$$

の関係が成立し、製作した Rotor の回転状態が良好であることが確認できた。また、(14) 式を満足する Rotor 回転速度は、 $\pm 0.1\%$ の精度で測定できることがわかった。

Table 1 に、低分子量ポリスチレンのベンゼン希薄

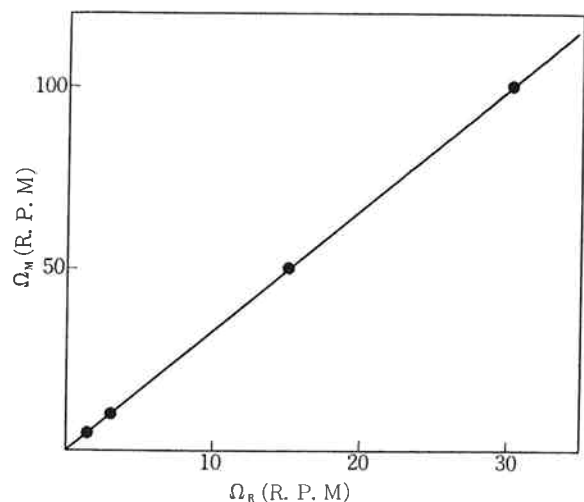


Fig. 4 The linear relationship between Ω_R and Ω_M . Benzene at 30°C was used as the non-Newtonian test liquid, and measurements were made with the rotor of 12 mm in diameter.

Table 1 Comparison of relative viscosity measured with the rotating cylinder viscometer and the ubbelohde capillary viscometer. The test samples are two solutions of low molecular weight polystyrene in benzene at 30°C

$(\Omega_M=)$	Relative viscosity η_{rel}			
	Rotating cylinder vis-		Ubbelohde capillary	
	5 R.P.M	10 R.P.M	50 R.P.M	viscometer
Solution 1	1.4471	1.4480	1.4463	1.4475
Solution 2	1.1632	1.1639	1.1647	1.1659

溶液を用いて、原理的に精度の高いウベローデ型粘度計、および試作粘度計より測定された相対粘度 η_{rel} を示した。両者の値を比較すると、両者の値はほぼ一致している。以上の結果から、濃度を変えて数種の測定溶液の η_{rel} を測定することにより、精度よく (約±1%) $\lim_{c \rightarrow 0} (\eta - \eta_0)/\eta_0 c$ を求めることができることがわかった。

次に、FF37 (ポリチレン, $M_W = 1.34 \times 10^7$) のベンゼン希薄溶液を用いて、試作粘度計より得られる低いずり速度領域における η_{rel} のずり速度依存性を検討した結果を Fig. 5 に示した。ずり速度が 1 sec^{-1} 以下で

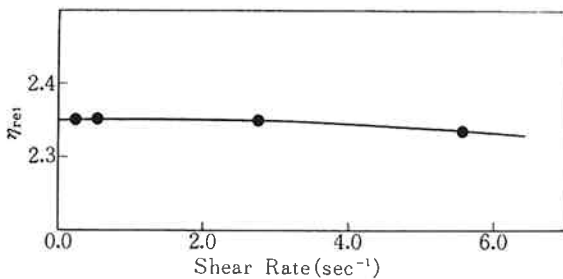


Fig. 5 Plots of η_{rel} against shear rate for FF37 (Polystyrene, $M_W = 1.34 \times 10^7$) in benzene at 30°C.

は、 η_{rel} は一定の値となっている。すなわち、非ニュートン領域からニュートン領域へ移行する過程が見られ、ずり速度 $s \rightarrow 0$ における粘度測定が可能であることがわかり、分子量が $10^6 \sim 10^7$ に及ぶ高分子の真の固有粘度 $[\eta] (= \lim_{c \rightarrow 0} (\eta - \eta_0)/\eta_0 c)$ の測定が可能であることを確認できた。

[2] 高分子量ポリチレンの固有粘度及びその分子量依存性

固有粘度 $[\eta]$ の決定には、ずり速度 $s \rightarrow 0$ の η_{rel} の値を用い、 η_{sp}/c vs. c , $(\ln \eta_{rel})/c$ vs. c の両プロット

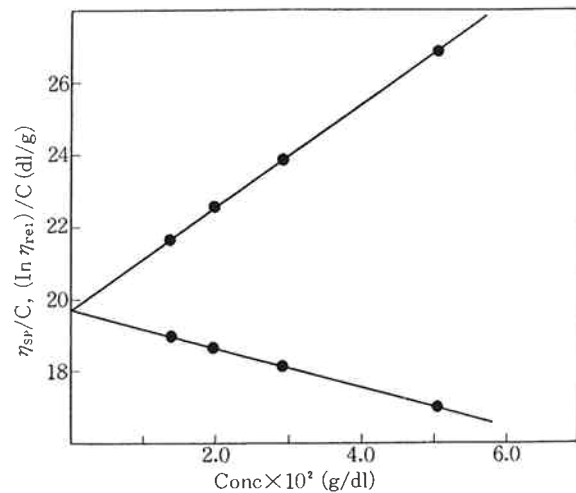


Fig. 6 Viscosity data for FF37 (Polystyrene- $M_W = 1.34 \times 10^7$). Measurements were made with benzene as solvent at 30°C.

Table 2 Intrinsic viscosity data for high molecular weight polystyrenes in trans decalin (θ) and in benzene at 30°C.

Sample	$M_W \times 10^{-6}$	trans decalin (θ)		benzene 30°C	
		$[\eta]_U^*$ (dl/g)	$[\eta]_R^*$ (dl/g)	$[\eta]_U^*$ (dl/g)	$[\eta]_R^*$ (dl/g)
S-1	0.72	0.68	—	—	—
FF-8	1.23	0.92	—	2.93	—
S-3	1.75	1.07	—	—	—
FF-33	2.42	1.23	—	5.21	5.05
S-4	3.23	1.53	—	—	6.30
FF-10	3.63	1.60	—	6.98	7.05
FF-35	5.53	1.82	—	—	9.30
FF-31	7.62	2.23	2.23	(10.1)	11.7
FF-36	9.72	(2.35)	2.52	—	15.2
FF-37	13.4	—	2.88	—	19.7
S-7	16.0	—	2.99	—	22.8

* $[\eta]_U$ and $[\eta]_R$ is the value of intrinsic viscosity measured with the ubbelohde capillary viscometer and rotating cylinder viscometer, respectively.

の $c \rightarrow 0$ への外挿点が一致する点をもって $[\eta]$ とした。Fig. 6 に固有粘度決定プロットの一例を示した。

Table 2 に、各単分散ポリチレンの重量平均分子量 M_W , 試作した粘度計より測定した固有粘度 $[\eta]_R$, およびウベローデ型粘度計より測定した固有粘度 $[\eta]_U$ の値を示した。溶媒がトランスデカリン (θ 点) の場合には、 M_W が 8×10^6 以上、良溶媒ベンゼンの場合には、 M_W が 5×10^6 以上のポリチレン試料の $[\eta]_U$ の値は、 $[\eta]_R$ に比べて小さく、ずり速度の影響が現われ

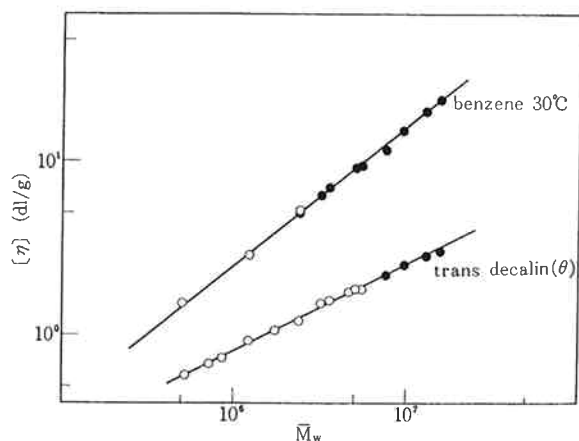


Fig. 7 Double logarithmic plots of $[\eta]$ against \bar{M}_w for Polystyrenes.: (○, ●) indicate data points determined with ubbelohde type and the rotating cylinder viscometer, respectively.

ており, 正確な測定値でないことがわかる。

各ポリスチレン試料の M_w を, 正確な $[\eta]$ に対して両対数にプロットすると, Fig. 7 に見られるように, 広範囲の分子量領域 ($0.5 < M_w \times 10^{-6} < 16$) にわたり, 直線関係が得られる。これから作製した Mark-Houwink-桜田の式は

$$[\eta] = 4.73 \times 10^{-5} \bar{M}_w^{0.79} \quad (\text{in benzene at } 30^\circ\text{C}) \quad (15)$$

$$[\eta]_\theta = 8.05 \times 10^{-4} \bar{M}_w^{0.50} \quad (\text{in trans decalin at } \theta \text{ temperature}) \quad (16)$$

となる。特に, θ 点において $[\eta]_\theta$ が M_w の 0.5 乗に比

例するという実験結果は, 高分子溶液理論と一致するところであり, 光散乱測定, および粘度測定より求めた M_w , および $[\eta]$ の測定値が正確であることを示している。

6. 結 論

製作した円筒回転型粘度計を用いて, 種々の検討を行った結果, 次のことがわかった。

1) 試作粘度計を用いることにより, 高分子の真の固有粘度を $\pm 1\%$ の実験誤差内で測定できる。

2) 良溶媒中での固有粘度測定において, 分子量が 3×10^6 以上の試料, また θ 溶媒中での測定において, 分子量が 10^7 以上の試料の場合には, 製作した円筒回転型粘度計を用いて固有粘度測定を行なう必要がある。

以上に述べたように, 超高分子量ポリスチレンの固有粘度測定が可能になり, 標準試料としての超高分子量ポリスチレンのキャラクタリゼーション法は, ほぼ確立されたことになった。

付記 本研究を行うにあたり, 種々の助言をいただいた東洋曹達工業(株)研究所の福田三寿氏に感謝いたします。

文 献

- 1) B.H. Zimm, and D.M. Crothers; *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **48**, 905 (1962)
- 2) H. Uchiyama, and Y. Tsunashima; *Jap. J. Appl. Phys.*, **11**, 1547 (1972).