貫入法, 平行板変形-回転法の組合せによる 広域粘度計の開発

白石 裕* 長崎 誠三* 山城 道康**

*株式会社アグネ技術センター

**株式会社オプト企業

J. Japan Inst. Metals, Vol. 60, No. 2 (1996), pp. 184-191

Ultra-wide Range Viscometer Based on Indentation, Parallel Plate Creep-Rotational Methods, and Its Characteristics

Yutaka Shiraishi*, Seizo Nagasaki* and Michiyasu Yamashiro**

*AGNE Gijutsu Center Inc., Kitamura Bldg., Minamiaoyama 5-1-25, Minato-ku, Tokyo 107

**OPT Kogyo Inc., Shikawatari 933-120, Yotsukaido-si, Chiba Prefecture, 284

An ultra-wide range viscometer which can be applied to a viscosity range from 10^{12} to 10^1 Pa·s was developed. The viscometer consists of a combination of indentation, parallel plate and rotational plate method and can be used to measure a viscosity change from the glassy to molten states in an ascending temperature process. Since the principle of this viscometer is rather simple, it seems to give the right orders of magnitude of viscosity without use of calibration curves based on a standard reference material.

Reproducibility of the viscometer was demonstrated by the measurements of polymer glasses, acrylic resin and polystyrene, up to 570 K in their molten states.

(Received July 10, 1995)

Keywords: viscometer, viscosity, glass, melt, indentation method, parallel plate method, rotational plate method, acrylic resins, polystyrene

I. 緒 論

ガラスを作る伝統的方法として熔融体を冷却し、過冷却状態として凍結する方法がある。このようにして得られるガラスの構造は熔融体の構造と本質的な差異はなく、重要な相違はガラスの構成要素、原子・分子あるいはイオン等の並進および回転の自由度の差にあるといえる⁽¹⁾。巨視的な物性でいえば、ガラスと熔融状態(以下メルトと呼ぶ)の差異は主として流動度の相違にあるといえることができる。大雑把に言って、通常のガラス形成物質ではメルトにおいて $10^1 \sim 10^3$ Pa·s の粘度を示し、並進・回転の自由度を失うガラス転移点では 10^{13} Pa·s 程度の粘度となる。したがって、温度上昇に伴うガラス状態からメルトまでの変化過程を粘度を通して追跡しようとするならば、 10^{10} 程度の測定範囲を持つ粘度計を必要とするが、このような広領域に適用できる計測器を実現することは粘度計のみならず他の計測器においても容易ではない。

一方、ガラスの粘度(正確には過冷却状態にあるガラス融体の粘度)はメルトにおけるものと粘性流動の活性化エネルギーが大きく異なり⁽²⁾、また、系によってはガラスとメルトで粘度

の組成依存性が相違しているという現象もある⁽³⁾。これらは粘性流動の機構がガラスとメルトで異なっている可能性を示唆している。このような学問的興味のほかに、ガラスの溶解、成形・加工あるいは除歪といったガラス工業の見地からもガラスとメルトの粘度に関する知識は重要であり、事実、ガラスの工業規格においても数種類の粘度計を用いた粘度測定が規定されている。

このような事情から、 10^{13} Pa·s からメルトの粘度に至るまでの広範囲な粘度領域を一台の測定装置によって温度の関数として連続的に測定することができれば、その効果は大きいものといえよう。本報告においてはこのような目的のために開発した広領域粘度計について述べ、有機ポリマーを用いてガラスからメルトに至るまでの粘度変化を温度の関数として測定した例について報告する。

II. 測 定 法

ガラス転移点の粘度、 10^{13} Pa·s よりメルトの粘度、 10^1 Pa·s までの粘度範囲に適用できる単一の測定法は見出し難い⁽⁴⁾。そこで本報では、ガラスの粘度を貫入法と平行板法、メ

ルトの粘度を平行板回転法で直列的に逐次測定することを試みたが, はじめに個々の測定法について略述する.

1. 貫入法(Indentation method)

小球体あるいは細い針状物体を被測定試料に圧入すると, その時の抵抗は試料の粘度に依存する. Douglas ら⁽⁵⁾は半径 r/m の球体を荷重 M/kg によって Fig. 1(A) のように試料に貫入するとき, 粘度 $\eta/Pa \cdot s$ と貫入深さ l/m の間に次の関係が成立するとしている.

$$\eta = (9/32) (Mgt / \sqrt{2rl^{3/2}}) \quad (1)$$

ここで t/s は貫入に要した時間, g は重力加速度, $9.807 m \cdot s^{-2}$ である. 式(1)より貫入速度 dl/dt と η の関係は

$$\eta = (9/32) (2/3) (Mg / \sqrt{2rl^{1/2}} (dl/dt)) \quad (2)$$

となり, M, r が既知であれば貫入深さの時間経過を観測することによって粘度を求めることができる.

本報においては先端を半球状に仕上げたスパイクを貫入体として用い, 式(2)にしたがって粘度を求めている.

2. 平行板法(Parallel plate method)

Fig. 1(B) のように半径 r/m , 高さ H/m の円柱状試料を平行平板で挟み, 荷重 M/kg を加えて変形させる. いま, 試料は非圧縮性のニュートン流体でありかつ変形過程で常に円柱形状を保持しているとすると, 水平および垂直方向の変形応力 $F_1/N, F_2/N$ は Gent⁽⁶⁾, Fontana⁽⁷⁾ によって次のように与えられている.

$$F_1 = 3\eta V^2 (-dH/dt) / 2\pi H^5 \quad (3)$$

$$F_2 = 3\eta V (-dH/dt) / H^2 \quad (4)$$

(A) Indentation method

(B) Parallel plate creep method

(C) Parallel plate rotational method

Fig. 1 Schematic illustration of the measuring method.

ここで V/m^3 は試料の体積であり, 非圧縮性の仮定から定数となっている. 荷重 M/kg の圧力によって水平, 垂直の変形が同時に起こることから $Mg = F_1 + F_2$ として, 式(3), (4)から

$$\eta = 2\pi MgH^5 / 3V (-dH/dt) (2\pi H^3 + V) \quad (5)$$

となり, 試料高さの経時変化を測定すれば, ある時刻 t/s における変形速度 $(-dH/dt)$ と高さ H の値から粘度 $\eta/Pa \cdot s$ が求められる.

Fontana はこの方法を昇温過程の測定として用い, 粘度と温度の関係を容易に求められると述べており⁽⁷⁾, また著者らによってもその有用性が確かめられている⁽²⁾⁽³⁾.

3. 平行板回転(Rotational plate method)

Fig. 1(c) に示すように平行に置かれた 2 枚の円板間に液体を満たし, 一方の円板を角速度 $\omega/rad \cdot s^{-1}$ で回転するとずり粘性によって他方の円板にトルクを発生する. いま粘度 $\eta/Pa \cdot s$ のニュートン流体で満たした平行板間の距離を d/m とすると, 中心から r/m の距離におけるずり速度 $D_r/rad \cdot s^{-1}$ は $D_r = \omega r/d$ で与えられるので, 円板上の微小面積 $dr \cdot r d\psi$ に働くトルク dTq は

$$dTq = \eta D_r (r dr d\psi) = \eta (\omega/d) r^3 dr d\psi \quad (6)$$

したがって全トルク $Tq/N \cdot m$ は円板の半径を r_0/m として

$$Tq = 2\pi \eta \omega r_0^4 / 4d \quad (7)$$

試料体積が $\pi r_0^2 d$ よりも少ない場合, r_0 が小さくなったものとして式(7)を体積 V/m^3 で書きなおし, 角速度を毎秒当たりの回転速度 N/s^{-1} で表すと粘度は

$$\eta = 2\pi d^3 Tq / \omega V^2 = d^3 Tq / V^2 N \quad (8)$$

現実には円板間の距離を保つため円板の中心に細い針を用いるが, 回転中心における抵抗は小さいので熔融ガラスの粘度領域においては完全に無視できる.

なお式(7)は従来知られている円錐-平板法の式

$$Tq = (2\pi/3\theta) \eta \omega r_0^3$$

に類似している. ここで θ は円錐の頂角である. 大きな相違はずり速度に現れ, 平行板回転法ではずり速度が半径に依存するが, 円錐-平板法では $D_r = \omega r / r \tan \theta$ となり r に依存しない. したがって非ニュートン流体の流動曲線を求めるためには円錐-平板法が適しているが平行板変形に引き続く測定を行う本研究の目的には不向きである.

III. 実 験

1. 予備実験

前述の 3 種類の測定法を実現するため, スパイクをもつ平行板を用意した. スパイクは約 1.5 mm の長さとし太さもち, 先端を丸く仕上げてある. 丁度画鋲を押し込むように, 粘度の高い領域ではスパイクが貫入し, スパイクの全長が貫入し終るとついで平行板による変形が始まる. 平行板による変形の際, スパイクの存在を無視するが断面積の比, $\approx 4 \times 10^{-3}$ よりみて

も問題にはならない。試料が溶融して平行板回転法に移行した際には、このスパイクが平行板間のギャップを確保する。このようにスパイク付き平行板によって3種類の測定が直列的に実行できそうであるが、そのためには上下運動と回転の自由度を合せもつ装置が必要である。そこで、有り合せの部品で Fig. 2 の装置を組み、上述した測定が現実的に作動するかどうか予備実験を行った。

スパイク付き平行板の間に円板状ガラス試料(直径 ≈ 10 mm, 高さ $6\sim 8$ mm)をセットし炉の均熱帯に挿入する。スパイク付きの板に連結する棒の上部先端に差動トランス(LVDT)のコアを取付け LVDT コイル中に挿入する。その下部には荷重台とプーリーが取り付けられており、プーリーに巻かれた糸の先端はロードセル(容量 1.2 N, 感度 $1\ \mu\text{N}$)に結ばれていて軸の回転トルクを検出する。試料を載せている回転板は回転軸(長さ約 400 mm)を介して下方の攪拌機(回転数 $0.5\sim 5/\text{s}^{-1}$)のチャックに接続している。Fig. 2(B)は(A)で得られる各種出力の取込みと処理を示しており、リアルタイムで温度、粘度が表示できる。

炉の温度を上げるとまず試料の膨張が起こり、ついで試料粘度の低下によってスパイクの貫入が始まる。スパイクが完全に埋没すると続いて平行板による圧縮変形が始まる。LVDT によってこの間に観測される見掛け高さの変化を試料温度に対して図示した一例が Fig. 3 である。上方の図は実測されるスパイクの先端位置の高さ、Spike H あるいはそれにスパイク長さを加えた試料高さ、Bulk H の変化を示しており、下方の図は高さの変化速度を示している。測定は一定の昇温速度で行われており、横軸は時間軸に対応している。そこで上図の高さの微分値が下図であるとみることができ、変化の様子は高さで見ると微分値である変形速度で見ると明瞭である。すな

Fig. 3 Deformation and deformation rate of sample from indentation through the parallel plate method.

わち、変形速度にはスパイクの貫入と平行板変形に対応して2つの極大が現れている。ただし予期に反してスパイクの貫入から試料全体の変形を観測する平行板法への移行はむしろ緩慢に起こっている。試料を変形途中で取り出して観察したところでは、スパイクの貫入にはスパイク周辺の巻き込み流動を伴っており、スパイクの埋没とともにスパイク周辺にクレーターを生成する。また一方で、試料端面は完全な平行にはなく、平行板の面と試料面とは点または線接触から始まって漸次面接触へと広がってゆくものと考えられ、それが Fig. 3 のスパイク貫入から平行板変形への遷移領域の内容であると思われる。スパイク貫入に伴って発生するクレーターの影響は実際上不可避免であるが、試料端面と平行板との部分的接触は機械精度の問題で、試料形状の仕上げ精度に注意すれば遷移領域の幅を狭めることは可能である。

平行板回転法の検定には粘度標準液 JS1000, JS15H, JS200H を用いた。ただし Fig. 2 の装置では攪拌機の最低回転数が $0.5/\text{s}^{-1}$ と高いためロードセルの容量によって、JS200H(約 $150\text{ Pa}\cdot\text{s}$)は測定上限を超えて使用できず、測定範囲の点で都合の良い JS15H(約 $10\text{ Pa}\cdot\text{s}$)を主に用いた。室温における測定であるため粘度値は任意に変えられない。また平行板間隔、平行板半径は貫入法、平行板変形法との関連でそう大幅に変化さ

Fig. 2 (A) Schematic diagram of the preliminary apparatus. (B) Diagram of signal processing.

せることはできない. そこで式(8)を検討するため回転速度および試料体積を変えて実測トルクと式(8)の計算値を比較した.

Fig. 4 に回転速度を変えてトルクの変化を測定した結果の一例を示した. ここに示した例は試料を平行板間隙一杯に満たし(100%vol), スパイク付きの板に掛かる荷重を変えて測定したものである. 軸荷重を掛けているのは平行板の変形測定より回転のトルク測定に直接的に移行することを想定したからである. 本測定で想定している荷重 10 N までの範囲内で, トルクは回転数に対し直線的に変化するが, 軸荷重の増加に伴いほぼ平行に高トルク側に移行する. そこでトルク軸の切片 A の値を軸荷重に対して図示してみると Fig. 5 のように直線的相関は得られない. しかし軸の回りの慣性モーメントに対しては直線関係を満足している. このことより, トルク軸にある振れ角を生じるためには慣性モーメントに応じたオフセットのトルクが必要であることが分かる. なお Fig. 5 において A 軸に現れる切片は回転板とスパイクとの摩擦抵抗によるものと思われる. 以下の実験においては慣性モーメントをなるべく小さくするため荷重を除いた状態($0.58 \times 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$)でトルクの測定を行った.

試料の体積を変えてトルクの回転数依存性を調べると同じよ

Fig. 4 Linear regression of torque exerted on spiked plate with respect to the revolution speed of the rotational plate. Where the gap means the distance between two plates and load is the total weight on the spiked plate.

Fig. 5 Relationship between resistance term A in torque equation and load or moment of inertia of spiked shaft.

Table 1 Effect of sample volume on torque exerted to spiked plate. Where A and B are the coefficients in the torque equation, $Tq/N \cdot m = A + B \cdot (N/s^{-1})$, and B_{calc} is an estimated value from equation (8) referring to 100% sample volume.

(A) Gap between plates is 2.5 mm

Sample-Vol. (cm ³)	A	B	B_{calc}
15H-0.5	1.583×10^{-4}	2.36×10^{-4}	2.13×10^{-4}
15H-0.78	1.423	5.68	5.19
15H-1.13 (100%)	1.487	10.89	—

(B) Gap between plates is 1.57 mm.

Sample-Vol. (cm ³)	A	B	B_{calc}
15H-0.35	0.837×10^{-4}	2.64×10^{-4}	2.44×10^{-4}
15H-0.62	0.769	5.26	5.37
15H-0.71 (100%)	0.944	10.01	—

うに直線関係が得られる. Table 1 には平行板間の距離を 2 水準にとり, 体積を 100~50% 変化させたときに得られたトルクと回転数の直線回帰の係数を示した. トルク軸の切片 A はほぼ同じ値を示しており, トルクの回転数依存の勾配 B が変化している. 最終欄に示した B_{calc} は式(8)の V の変化より予想されるトルクの回転数依存性を 100% 体積の時の値で規格化したもので, 試料採取時の体積誤差を考慮すれば B と B_{calc} は良く一致している. 同様なことは Fig. 4 の直線の勾配についてもいえる. 実測されるトルクの値は定数項の見積もりが困難であるためその絶対値を計算することはできないが, トルクの回転数依存性は式(8)から計算でき, Fig. 4 の測定条件を入れて求めた値 $0.00128 (8.36 \text{ Pa} \cdot \text{s})$, $0.00134 (8.74 \text{ Pa} \cdot \text{s})$ とたかだか -8

～6%の誤差で一致することが認められた。

このことはトルクの回転数依存性を正しく測定すれば粘度の絶対測定が可能であることを示している。従来の回転円筒法では円筒端面の効果を正しく評価することが困難であり、絶対測定が行われた例を知らない。恐らく、本測定では測定条件が単純化されたため式(8)の成立する条件が満たされ易くなったのであろうが、本法の興味ある点の一つである。

ところで、この絶対測定を行うためには少なくとも3水準以上に回転数を変えてトルクの回転数依存性を正しく測定しなければならない。現実にもこのような測定を実施するとよほど手際良く測定したとしても120～180 sの時間を要する。一方、例えば0.05 K/sの昇温速度で測定していたとしても、この間に6～9 Kの温度変化を生じることになる。十分に高い温度であればさして問題にならないかも知れないが、特に溶け落ち直後においてはこの間に急激な粘度変化があり、何を測定しているのか意味をなさなくなる場合がある。そこで、より現実的な方法として精度を犠牲にしても迅速な測定が必要となる。そのため本報告では後述する改良型の装置 Fig. 7 を用い、平行板間隔 1.37 mm、試料体積 0.67 cm³ の条件下で3種の粘度標準液について回転速度 N/s^{-1} とトルク $Tq/\text{N}\cdot\text{m}$ の相関を直接求めた。いずれの標準液についてもきれいな直線相関 $Tq = A + B \cdot N$ が得られたが、ここでも係数 A, B は Fig. 6 に示すように粘度に依存する結果となった。幸にも B 値は粘度 η に比例していると思倣してはば差支えない。そこで $Tq = A + B \cdot N$ の A, B 項に粘度依存の回帰式を代入し、 η について解き実測に基づく粘度の実験式

$$\eta = 6.33 \times 10^3 \cdot Tq/N - 0.099/N$$

を得た。これによりある回転数 N/s^{-1} におけるトルク $Tq/$

Fig. 6 Viscosity dependence of coefficients in torque equation regressed in $Tq/\text{N}\cdot\text{m} = A + B \cdot (N/\text{s}^{-1})$, where N is the revolution speed.

$\text{N}\cdot\text{m}$ を測定すると粘度 $\eta/\text{Pa}\cdot\text{s}$ を求めることができる。なおこの実験式の第1項を式(8)によって測定時と同じ条件で試算すると $5.69 \times 10^3 Tq/\text{N}$ となり、第2項を無視したとき、約13%ほど低い値を与えるが、この種の測定としては合理的な範囲に納まっている。そこで、原理的には式(8)にしたがっているものと考え、試料体積、平行板間隔など実際の測定条件を実験式を求めたときの条件によって規格化し、式(9)のように補正した。

$$\eta = [(6.33 \times 10^3 Tq - 0.099)/N] \cdot [V/0.67]^2 / (d/1.37)^3 \quad (9)$$

ここで V, d の単位にはそれぞれ cm³, mm をとった。

以下の測定はこの迅速法によって実施した。

2. 測定装置

予備実験で使用した Fig. 2 の装置の致命的欠陥は融け落ち直後の $10^4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ オーダーの高粘度域を測定できないことにあった。そこで、ガラスからメルトへの連続測定を円滑に行えることを目標に、新しく Fig. 7 の装置を設計・製作した。主要な改良点は以下の通りである。

- (i) 回転数 $0 \sim 500 \text{ s}^{-1}$ のサーボモーターと20:1のウォームギアを組合せ $0.02 \sim 2.5 \text{ s}^{-1}$ の安定した回転運動を得た。
- (ii) ロードセルの秤量を9.8 Nとし、2箇のロードセルによって $0.0001 \sim 0.2 \text{ N}\cdot\text{m}$ のトルクを測定可能とした。
- (iii) 熱電対をスパイク板裏面に挿入し、測温精度の向上を計った。

Fig. 7 Schematic drawing of the spiked parallel plate creep/rotational viscometer.

(iv) 装置の熱膨張を補償するため、LVDT のコアとコイルを同材質の支持棒で独立に支持する差動型とした。

(v) サーボモーターをエレベーター機構に載せ、回転機構を昇降可動とし、回転軸の短縮を計った。

(vi) 荷重の除去機構を付設し、メルトにおけるトルク測定の際の荷重を除去して慣性モーメントの軽減を計った。

(i), (ii)によってメルトの粘度測定範囲は $10^4 \sim 10^1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ となり平行板変形による測定より回転による測定へと測定範囲が繋がる。Fig. 2 では装置の熱膨張がすべて LVDT のコアの変位として計測され、570 K においてさえ試料初期高さの数分の 1 に達する。もちろん熱膨張の補正は施しているが、変形末期では測定量に対しほぼ等量の装置熱膨張の補正を加えることとなり、測定上望ましい条件ではない。(iv)の差動型を採用することにより熱膨張の補正量は Fig. 2 の場合の数%に減少した。また(v)によって回転軸の長さは約 200 mm となり、Fig. 2 に比較してほぼ 1/2 に短縮することができ、回転板の芯振れ減少に役立っている。なお、計測値の信号処理は Fig. 2 と同様である。

3. 測定操作

本装置による粘度の測定操作は以下の通りである。

マイクロメーターによって高さ、直径を求めた円柱状試料を、あらかじめ所定の芯出しをした回転板(偏心量約 $\pm 0.07 \text{ mm}$ 以下)に載せ、スパイク板を下降して試料初期高さに対応する LVDT 出力を記憶させる。炉を所定位置に置き、一定の昇温速度で加熱し、一定時間間隔で温度、LVDT (高さ)を読み取る。はじめに試料の膨張、続いて試料高さの減少が観測され、スパイクの貫入として式(2)によって粘度が算出される。試料高さの減少がスパイク長に等しくなったときをもって貫入法の終了とし、平行板の測定に移り、式(5)にしたがって粘度を求める。

スパイク板による変形から平行板回転法に移行するためには溶融点を判定しなければならない。粘度の測定値のみから溶融点を的確に判定することは少々困難で、ここでは溶融点の推定値、LVDT 出力の終点予想値など付加的情報を予め与えた測定プログラムによって判定している。粘度が $10^4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 程度となり、かつ温度、試料高さ、変形速度など幾つかの判定条件によって溶融したと判断されたとき荷重を除去し、回転板に回転を与える。溶融直後は 0.02 s^{-1} またはそれ以下の回転数で、また温度上昇に伴いトルクが適正値を示すように回転数を調節して測定する。ここではデーターロガーによって回転数出力、ロードセル出力を 5 回走査・測定し、その平均値を用い、式(9)から粘度を求めた。メルトの粘度測定は一定回転速度のもとで連続的な測定も可能であるが、ここでは所定の温度間隔で回転数を変えながら測定し、予め定めた温度に達したとき測定プログラムを終了した。

測定終了後は回転板とスパイク付きの板を引き離し、凝固による両板の接着を防いだ。

IV. 測定結果および考察

アクリル樹脂をそれぞれ 2 回、独立に測定した結果を Fig. 8, 9 に、ポリスチレンの独立した 3 回の測定結果を Fig. 10 に示す。Fig. 8 は Fig. 7 に示した装置を差動型に改良する以前に測定したもので、大きな熱膨張補正を施したものであるが、高粘度の領域を除き、差動型の結果 Fig. 9 と良く一致している。両図を比較していえることは、試料変形速度の小さな領域 (Fig. 3 で見られるように貫入初期、貫入/平行板遷移域、平行板変形末期)において両図に相違を生じていることである。このことは変形速度のごく小さいところを除いて、高さの絶対値は粘度の測定結果に大きな影響を及ぼさないことを意味しており、試料の熱膨張の補正 (Fig. 9 では試料の体積膨張も補正している)はそれほどの精密さを要しないことになる。

図中に引いた曲線はガラス粘度の温度依存性を良く表現するといわれている 3 箇のパラメーター A, B, T_0 をもつ Fulcher 関数、 $\log \eta = A + B / (T - T_0)$ に回帰したもので、ガラスからメルトまでの粘度変化を滑らかに再現している。この曲線を基

Fig. 8 Viscosity of acrylic resin measured by the straight expansion type viscometer. Each mark shows the consecutive heat from glass to melt and the large circle in the molten state roughly corresponds to the domain of data scattering.

Fig. 9 Viscosity of acrylic resin measured by the differential expansion type viscometer. Meaning of marks is the same as in Fig. 8.

Fig. 10 Viscosity of polystyrene measured by the differential expansion type viscometer. Meaning of marks is the same as in Fig. 8.

準としてみると、顕著な外れが貫入から平行板に移った領域で見られる。すなわち、アクリル樹脂の粘度が温度の上昇とともに上昇するという現象が Fig. 8, 9 において、また Fig. 10 のポリスチレンの結果にも僅かに観察される。凝縮系では一般に温度の上昇により粘度は低下するのでこの現象は理解し難い。前述のように、この範囲は貫入/平行板の遷移領域に相当することから、平行板の片当たりによるものと考え易いが、スパイクのない平行板法による測定でもほぼこの温度域で同様な粘度上昇の現象が観察され、貫入/平行板の遷移に特有なものでないことが分かる。平行板法による測定では、昇温速度によって粘度上昇の山の形が変化することが認められ、昇温が速いほど山が急峻になり遅いほど平坦となる。これらの原因は不明であるが、ポリマーには分子量分布があって単体ではないことから、この温度域で重合度を増すように平衡が変化する可能性も想像される。Fig. 10 のポリスチレンにおいても同様な傾向が多少残っているが、この挙動は試料調製にも大きく依存している。Fig. 10 の結果はペレット試料を減圧溶解(0.05 MPa, 2 h)した試料についてのものであるが、単に大気中で溶解・成形したものではアクリル樹脂と同様に粘度の山を示し、減圧溶解すると Fig. 10 のように平坦になる。このような事実から、ここ

で見られた粘度の見掛上の上昇は装置の特性ではなく試料の特性によるものと判断される。

ガラスからメルトへの移行領域ではデーターのばらつきが大きい。ガラス粘度の測定末期では試料の変形速度が小さくなるため測定誤差が大きくなり、測定値がばらつく、このため溶け落ちの判断が困難になる。メルトになった直後は粘度の温度依存性が大きく、測定中にトルクが目に見えて低下する。また非ニュートン流動も顕著であり、回転速度を変えたとき、どの値を採用すべきか判断に迷うことが多かった。さらに溶け落ち時には温度の不均一によると思われる現象もあって、データーの大きなばらつきもやむを得ない。溶融後ある程度温度が上昇すると滑らかな粘度変化を示すようになるが、その理由、必要な温度幅など詳細はまだ明らかでない。

Fig. 8, 9, 10 を仔細にみるとデーターのばらつき、各測定法の遷移域におけるデーターの整合性などに問題を残しているが、全般的な粘度-温度曲線の傾向を把握するための再現性は具備しているものといえよう。

本測定装置においては基本的に絶対測定を目標としており、その信頼性は基礎としている 3 種類の測定法によって異なる。メルトに適用する平行板回転法は粘度標準液による測定結果よ

り, トルクの回転数依存性から粘度を求める場合, 計算値は 6~8% 実測値より低目の値を与えた. 平行板変形法の詳細は本報告で触れていないが, 異なる 2 台の装置による既報⁽⁸⁾⁽⁹⁾の結果によると, NBS711 標準試料を用いた測定結果と絶対測定と比較はいずれの装置についても $\pm 10\%$ 以内で一致している. もちろん装置が異なるので本装置について既往の結論をそのまま適用するのは危険であるが, 動作原理と装置の機構からみて, 大きな差異を生じる可能性はないと考える. 貫入法は従来多くの測定において相対法として用いられており⁽¹⁰⁾, 絶対測定法としての評価は定まっていない. したがって標準試料の測定と比較したうえで結論しなければならないが, 本測定の結果からみると Fulcher 関数による外挿の様子から, Douglas らによる式(1)あるいは式(2)は正しいオーダーの値を与えているように思われる.

ここで採用したスパイク貫入法, 平行板変形法は破壊測定であって可逆的に測定することはできない. メルト領域では降温過程の測定も可能であり, 実際, メルト領域内で昇温・降温を繰返す測定プログラムをテストしている. しかし, 全測定を通して降温測定を実施することは不可能で, 一般に用いられているガラス用粘度計と同様昇温過程においてのみ作動できる. ただし, 各測定それぞれについては降温過程の測定も可能であって, たとえば平行板変形法でいえば, 無負荷の状態である温度まで昇温し, 降温過程で順次負荷を増しながら変形挙動を観測すれば, 式(5)によって粘度を求められる. 貫入法においても同様である.

Fig. 8, 9, 10 で見られるように粘度領域に応じて粘性流動の見掛け活性化エネルギーは大きく変化しており, 流動機構が温度とともに変化していることを窺わせている. しかしこれらの図においては, ほぼ同じ時間尺度で測定が行われており, 10^{10} オーダーに及ぶ粘度変化から考えるとその構造の緩和の程度に甚だしい差異を生じているはずである. つまり, 平衡状態に近い

メルトから, 平衡から非常にかけ離れた高粘度のガラスまでの流動機構を, ここに掲げた粘度-温度図からのみで論じることには土台無理な話である. その間の論議の溝を少しでも埋めるためにも降温過程の測定は有意義なものであり, 実行する価値があると考ええる.

V. 結 論

ガラス転移点の粘度からメルトの示す粘度まで, 10^{12} Pa·s の粘度変化を追跡できるスパイク付き平行板変形/回転粘度計を開発した. この粘度計は貫入法, 平行平板法および平行板回転法の 3 測定法を逐次直列的に実行する単一な測定装置である. 有機ポリマー(アクリル樹脂, ポリスチレン)を試料として本装置の特性を検討した結果, 本装置は再現性をもって $10^{13} \sim 10^1$ Pa·s の粘度範囲を連続して測定しうることを確認した. しかし, 3 種の測定法のつなぎ目に測定不可な遷移領域を生じた. この遷移領域幅の縮小ならびに無機ガラスを対象とした高温での本装置の適用性の検討が今後の課題である.

文 献

- (1) 例えば, 白石 裕: 金属, **64**, No. 12 (1994), 2.
- (2) 白石 裕, 小川 浩: 東北大学選研集報, **44**(1988), 8.
- (3) Y. Shiraishi and H. Ogawa: *Proc. 3rd Intern. Symp on Molten Slags and Fluxes*, Glasgow, U. K., The Inst. Metals, (1988), 190.
- (4) 例えば, 川崎種一: New Food Industry, **22**, No. 4 (1980).
- (5) R. W. Douglas, W. L. Armstrong, J. P. Edward and D. Hall: *Glass Tech.*, **6**(1965), 52.
- (6) A. N. Gent: *J. Appl. Phys.*, **17**(1946), 458.
- (7) E. H. Fontana: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **49**(1970), 594.
- (8) 白石 裕, R. Meister: 東北大学選研集報, **38**(1982), 1.
- (9) 白石 裕, L. Gra'na'sy: 東北大学選研集報, **42**(1986), 42.
- (10) 例えば, 太田陸夫, 土屋文明, 河村和久, 中西尚吾, 福永二郎: セラミックス協会学術論文誌, **99**(1991), 168.