

## 高分子の溶液粘度と粘度平均分子量

### 1. 液体の粘度（粘性率）

液体の流体抵抗は粘度と呼ばれ、粘性率 $\eta$ （粘性係数とも呼ぶ）によって定義され定量的に取り扱うことができます。

粘性率 $\eta$ の定義は以下の通りです。

図1のように2枚の平行な平板の間に流体を挟み、上の板を速度 $V$ でずらすと、液体は $x$ 軸方向に流れるが、下面は静止しているので、時間が経過して定常状態に達したときには速度勾配が一定の単純ずり流動が生じます。

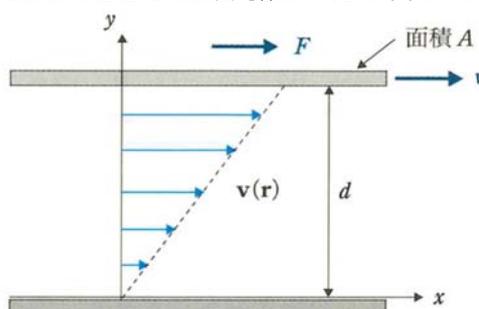


図1 単純ずり流動の概念図

このとき、速度勾配 $\dot{\gamma}$ は板の間隔を $d$ とすると $v/d$ となります。上の板を動かすのに力 $F$ をかけたとすると、ニュートン流体の場合、 $F$ は速度 $v$ と平板面積 $A$ に比例し、板の間隔 $d$ に反比例します。比例定数を $\eta$ とすると下式が成立します。

$$F = \eta VA / d$$

ここで、物理量 $F/A$ を応力 $\sigma$ （せん断応力）と定義すると、 $\dot{\gamma} = v/d$ を用いて下式が導けます。

$$\sigma = \eta \dot{\gamma}$$

上式の比例定数 $\eta$ が粘性率（粘性係数）の定義となります。

### 2. 高分子の粘度（粘性率）

高分子物質の場合、ずり速度 $\dot{\gamma}$ を高くしていくと粘性率 $\eta$ が $\dot{\gamma}$ に依存するようになります。この性質は非ニュートン流体と呼ばれ、単に粘性率という場合には $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ での値を指します（ゼロせん断粘度又はゼロずり粘度という）。

また、高分子溶液では、粘性率は高分子の濃度に強く依存します。

溶質である高分子が溶液粘性に及ぼす効果は、溶媒の粘性率を基準とした増加率を測定することで分かります（下式）。

$$\eta_{sp} = (\eta - \eta_0) / \eta_0$$

これを比粘性率（比粘度） $\eta_{sp}$ といいます。ここで、 $\eta$ は溶液の粘性率、 $\eta_0$ は純粋溶媒の粘性率です。希薄領域では比粘性率 $\eta_{sp}$ は溶液濃度に比例することから、質量濃度 $c$ で割った値である還元粘性率（還元粘度） $\eta_{red}$ がよく用いられます。

$$\eta_{red} = \eta_{sp} / c$$

還元粘性率をべき展開すると、

$$\eta_{sp} / c = [\eta] + k_2 c + k_3 c^2 + \dots$$

第1項の $[\eta]$ は固有粘性率（固有粘度あるいは極限粘度）と呼ばれ、1本の高分子の分子量や溶液中での分子鎖の広がりが反映される高分子の重要な特性値です。第2項の係数 $k_2$ は2本の高分子が溶媒中で相互に影響しあう効果（相互作用）の強さを表しています。固有粘性率と分子量の関係は、経験的に以下のべき乗則が成立することが知られています。

$$[\eta] = KM^a$$

上式をMak-Houwink-桜田の式といいます。 $K$ と $a$ は高分子と溶媒の組み合わせ、温度に依存する定数で、 $K$ はFlory-Foxの定数と呼ばれています。指数 $a$ は、実測では0.5~0.8くらいの値です。

実験的に粘性率を求める場合、ウベローデ粘度計のような毛細管粘度計を用い、毛細管を液体が流下する時間から求められます。毛細管を流下する時間は液体の粘性率 $\eta$ に比例することから、溶液の流下時間を $t$ 、純粋溶媒の流下時間を $t_0$ とする

と比粘性率（比粘度） $\eta_{sp}$ および還元粘性率（還元粘度） $\eta_{red}$ は下式で求められます。

$$\eta_{sp} = (t - t_0) / t_0$$

$$\eta_{red} = \eta_{sp} / c = (t - t_0) / t_0 \cdot c$$

このほか、**相対粘性率（相対粘度）**  $\eta_{rel} = \eta / \eta_s = t / t_0$  も用いられ、比粘度は、 $\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$  と表されます。

**固有粘性率 $[\eta]$** の測定は濃度が異なる希薄溶液を幾つか調製し、各々の**還元粘性率**  $\eta_{red}(\eta_{sp}/c)$ を求めます。溶液濃度と還元粘度との関係をプロットし、直線で近似した時の切片（濃度→0に外挿）から $[\eta]$ が得られます。

表1 毛細管粘度計による粘性率（粘度）の求め方<sup>注-1)</sup>

粘度	相対粘度 $\eta_{rel}$	比粘度 $\eta_{sp}$	還元粘度 $\eta_{red}$	対数粘度 $\eta_{inh}$	固有粘度 $[\eta]$ (極限粘度)
定義	$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0}$	$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$	$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c}$	$\eta_{inh} = \ln \frac{\eta_{rel}}{c}$	$[\eta] = \lim \frac{\eta_{sp}}{c}$
実験的に測定 する場合	$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0}$	$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$	$\eta_{red} = \frac{t - t_0}{t_0 \cdot c}$		濃度を変えて還元 粘度を測定 <sup>注-2)</sup>

注-1)  $\eta$ …溶液の粘度、 $\eta_0$ …純粋溶媒の粘度、 $t$ …溶液の流下時間、 $t_0$ …純粋溶媒の流下時間

注-2) 一般的には濃度3点（例えば 0.125<sup>w/v%</sup>, 0.25<sup>w/v%</sup>, 0.5<sup>w/v%</sup>）で還元粘度を求め、図2のように濃度と還元粘度の関係をグラフ化し、直線で近似した時の切片（濃度→0に外挿）の還元粘度を固有粘度とします。

### 3. 粘度平均分子量の測定例

固有粘度から Mak-Houwink-桜田の式を用いて粘度平均分子量  $M_v$  を求めた事例を以下に示します。

- 高分子の種類 … ポリブチレンテレフタレート（PBT 樹脂）
- 粘度測定条件 … 条件溶媒: フェノール/テトラクロロエタン(1/1), 粘度計: ウベローデ粘度計 1C, 測定温度: 30℃

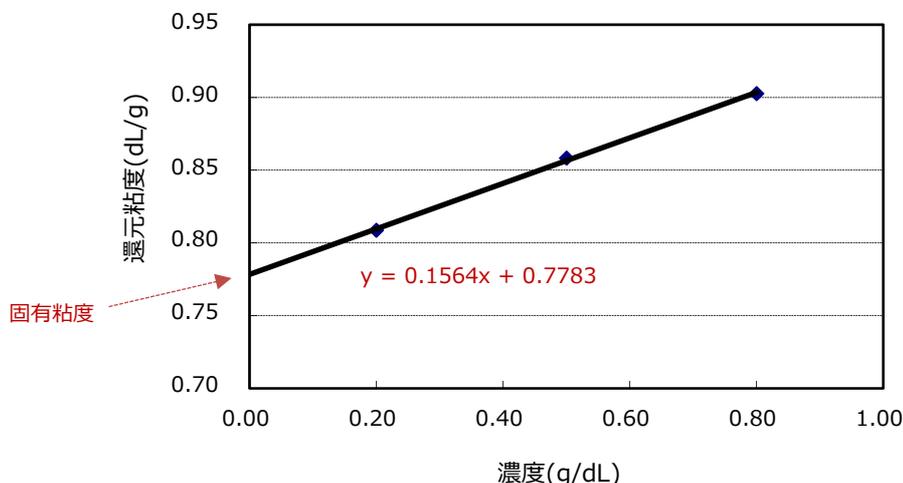


図2 高分子溶液の濃度と還元粘度の関係

Mark-Houwink-Sakurada 式  $[\eta] = K \cdot M_v^a$  から  $M_v$  を求めます。

文献から  $K$  値  $4.30 \times 10^{-4}$ 、 $a$  値 0.76 を用いて、 $M_v = 19,300$  が得られます。

**【参考文献】** 佐藤尚弘, 「高分子の構造と物性」, p.154-173, 講談社 (2013)

以上