

左は 振れ水晶型粘度計, 右は電磁振動型粘度計,  
中央は Ubbelohde 型粘度計

# 振 動 型 粘 度 計

鳥 飼 安 生

藤 森 聰 雄・根 岸 勝 雄

## 1. 緒 言

理想流体中においては伝播し得る波動は縦波だけであるが、実在の流体では粘性のために横波もまた存在し得る。したがってこの横波をなんらかの方法で測定することができればその粘性を求めることができる。しかし、特に高粘度の液体を除いては、横波の減衰はきわめて大きく、波動そのものの測定は困難で、多くは振動子に負荷をかけたために生ずる振動子定数の変化から粘度を求めている。

こうして求めた粘度と、従来広く用いられてきた毛管式などの粘度計による、いわば周波数 0 での測定値とは必ずしも一致せず、特に高分子を含む液体については著しい差を示す。

高分子液体では分子間の相互作用が強く働いているが、1%以下の稀薄溶液では各分子はほとんど孤立した状態にあると考えられるので、広い周波数範囲にわたって粘性測定を行えば、孤立した高分子の動向を知る上に有力な手掛りが得られるわけである。

さてこのような振動的粘性測定の方法は、極低周波から可聴周波、さらに超音波の領域にわたって多くの方式が発表されているが、特に超音波領域での測定は、主として Bell Telephone Lab. の Mason 一派によって開拓されたものである。これらの粘性測定法とその主な研究者を周波数順に並べると第 1 表のようになる。

第 1 表

粘性測定法	非振動式	廻 転 式	Stomer
		落 球 式	Höppler
		気 泡 式	Gardner
		毛 管 式	Ostwald, Redwood
			Ubbelohde
	振 動 式	振 れ 振 子 式	Rouse <sup>1)</sup>
		電 磁 振 動 式	Woodward <sup>2)</sup>
		磁 歪 振 動 式	Rich-Roth <sup>3)</sup>
		振 れ 水 晶 法	Mason <sup>4)</sup>
		振 れ 波 反 射 法	McSkimin <sup>5)</sup>
	横 波 反 射 法	Mason <sup>6)</sup>	

Rouse の振れ振子式は、中空円盤に測定液体を入れて

鋼線で吊し、その自由な振れ振動の振動数と減衰を測定する方式で、低周波での高分子稀薄溶液の測定に用いられている (200~2 000 c. p. s.).

Woodward の電磁振動式は、一定の駆動力のもとで振動する鉄片の先に薄い平板をつけ、これが液体中でその平面内において振動したとき、液体から受ける抵抗を測定して、その液体の粘度を知ろうとするものである (800 c. p. s.).

次の磁歪振動式では、細長い磁歪振動片 (28 kc) の中央を固定し、半分を液体中に漬けて、衝撃的に縦振動を駆動する。その自由振動の減衰度に応じて衝撃の繰返し数を変化せざる特殊回路により、減衰度をしながら液体の粘度を直読・自記し、また自動制御にも用いるのである。この方式は工業的に便利で種々の利点を持ち、すでに製品化されているが、振動数が高いため高分子関係で使用する時には注意を要する。

さらに高い周波数領域では水晶の圧電効果が用いられる。振れ水晶法は、振れ振動をする水晶振動子 (初期には ADP も用いられた) を用い、これを液体に漬けたときに粘性抵抗による減衰の増加と、実効質量の増加による共振周波数の低下を測定する (20~150 kc)。この方法は比較的粘度 (~10 poise) の液体の測定に適しているが、粘度が高くなると抵抗の増加が大に過ぎて測定が困難となる。この場合には同様な水晶振れ振動子をガラスまたは金属の棒の端にくっつけて、振れ振動のパルス波を送り、その反射波の位相のずれと振幅の減少とを、棒を液体につける前と後とで測り、その差から粘度を求めることができる (振れ波反射法, 20~200 kc, 10~1 000 poise).

500kc以上になると、上述の方法も水晶振動子の大きさの点で適用が不可能となり、残された方法は水晶の厚み入り振動を利用した横波 (またはずれ波) 反射法である。熔融石英のブロックに横波を送り込んでその一面で反射させ、反射面上に液体をのせたときの反射波の位相のずれと振幅の減少とを測定するものである (~100 mc).

最近高分子物質とその溶液の粘弾性の研究の進展とともに、液体の粘性を種々の振動数で測定することが必要

となり、また工業的にも、高分子工業等の発達により、粘度の直読式迅速測定や、粘度変化の自動記録等が要求されてきて、振動型粘度計の重要性は急速に増してきている。本稿では最初に振動型粘度計の基礎理論を述べ、次いで最近筆者等の研究している振れ水晶型粘度計および電磁振動型粘度計について詳説を行う。

2. 振動型粘度計の理論

平面がその面内で正弦的に振動し、これに接する液体にずれ波を起すとする。その面の速度を  $v_s = v_0 e^{i\omega t}$  とすると、面から  $x$  の距離における液体の粒子速度  $v$  は  $v = v_0 e^{-\Gamma x} e^{i\omega t}$  で与えられる。ここに  $\Gamma$  はずれ波の伝播定数で  $\Gamma = (i\omega\rho/\eta^*)^{1/2}$ 、 $\rho$  は密度、 $\eta^*$  は液体の粘性率であるが、これは一般に複素量で粘弾性を有する液体では  $\eta^* = \eta - i\eta'$  であり、複素剛性率  $G^* = G + iG'$  とは  $\eta^* = G^*/i\omega$  の関係にある。

液体が面の単位面積におよぼす力  $F$  は粘性率の定義から、

$$F = -\eta^* (\partial v / \partial x)_{x=0} = \eta^* \Gamma v_s$$

そこで、ずれ波に対する液体の機械インピーダンスを  $Z_M$  とすれば、これは歪力と粒子速度の比で与えられ、 $Z_M = R_M + iX_M = (i\omega\rho\eta^*)^{1/2}$  となる。

したがって

$$\eta = \frac{G'}{\omega} = \frac{2R_M X_M}{\omega\rho} \tag{1}$$

$$\eta' = \frac{G}{\omega} = \frac{R_M^2 - X_M^2}{\omega\rho}$$

ニュートン液体では  $\eta' = 0$  であるから

$$R_M = X_M = \sqrt{\pi f \eta \rho} \quad (2\pi f = \omega)$$

すなわち、ニュートン液体では機械インピーダンスの抵抗分とリアクタンス分が等しくなる。またずれ弾性(剛性)を持つような非ニュートン液体では、抵抗分の方がリアクタンス分より大きくなる。

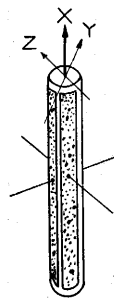
さて振動型粘度計の測定原理は、上述の機械インピーダンス  $Z_M$  の成分  $R_M, X_M$  をなんらかの方法で求め、

(1)式により  $\eta, \eta'$  を計算するのである。その方式には大別して二通りあり、その一つは、液体に接してそれにずれ波を生ぜしめながら振動する固体の固有振動への液体の影響を測定するものであり、他はインピーダンスの判った固体と測定せんとする液体との境界面におけるずれ波の反射率を測定するものである。

以上は平面波としての取扱いであるが、実際に用いる粘度計ではもちろん完全な平面波というものは作り得ない。しかしずれ波の減衰はきわめて大きく、伝播距離は振動面の大きさに比べて無視できる程度であるので、以下すべて平面波として取扱うが、またそれでも大して誤差は生じない。

3. 振れ水晶型粘度計

3.1 振れ水晶振動子



第1図

この測定に用いた振れ振動子をする水晶振動子<sup>7)</sup>は第1図のようなもので、X軸を軸とする丸棒の側面に Y, Z軸方向に間隙を持つように4枚の金電極を蒸着し、その中央から支持線兼用の導線を出し、相対する2電極を結んで用いる。

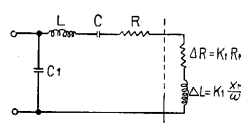
この振動子に機械インピーダンス  $Z_M$  の液体が負荷されたときに等価回路定数がどのようになるかは、運動方程式とピエゾの基本式を組合せて求めることができるが、計算の過程はやや長くなるので結果<sup>8)</sup>だけを書く。

振動子を液体に漬けたために等価抵抗と共振周波数がそれぞれ  $\Delta R, \Delta f$  だけ変化したとすると

$$\Delta R = K_1 R_M, \quad K_1 = \frac{4L}{\rho_c} \left( \frac{1}{r} + \frac{1}{l} \right)$$

$$\Delta f = -K_2 X_M, \quad K_2 = \frac{1}{\pi\rho_c} \left( \frac{1}{r} + \frac{1}{l} \right)$$

ただし、 $L$  は振動子の等価インダクタンス(ヘンリー)、 $r, l$  は振動子の半径および長さ (cm)、 $\rho_c$  は水晶の密度 ( $g/cm^3$ ) である。 $L$  は次目に述べる回路によって等価抵抗  $R'$  と半値幅  $(\Delta f)_{1/2}$  を測定し、 $L = \frac{R'}{2\pi(\Delta f)_{1/2}}$  によって計算できる。



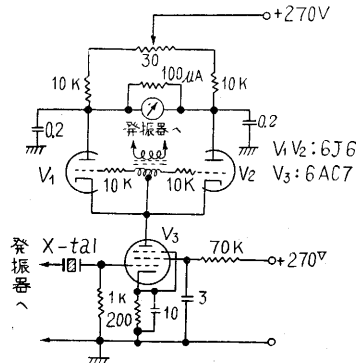
第2図

結局、液体に漬けた振動子の等価回路は共振点附近で第2図のように書ける。この実験に用いた水晶の数値は次のようであった。

- $2r = 5 \text{ mm}, \quad l = 50 \text{ mm}$
- $f_0 = 39.15 \text{ kc}$
- $L = 1020 \text{ H}$
- $R = 6 \text{ k}\Omega$
- $C_1 = 10 \text{ pF}$
- $K_1 = 6460, \quad K_2 = 0.505$

3.2 等価抵抗の測定

かようにして液体の粘弾性の測定は共振子の共振周波数と等価抵抗の測定に帰着するが、これらを測る方法と



第3図

としては、アドミタンスの絶対値を測る方法と、ブリッジを用いる方法がある。前者は共振点で  $C_1$  が抵抗分に対して無視できるときには簡便な方法であるが、 $Q$  が低くなると  $C_1$  が無視できず、抵抗分と共振周波数

を直接求めることができないので、この場合は後者を用いる。実際  $\Delta R$  は低粘度液体でも 150 k $\Omega$  以上になるので、Mason, Rouse 等はいずれもブリッジを用いている。しかし筆者等はブリッジの入手が困難であったのと、測定迅速化のために第 3 図のような回路<sup>9)</sup>を用いた。

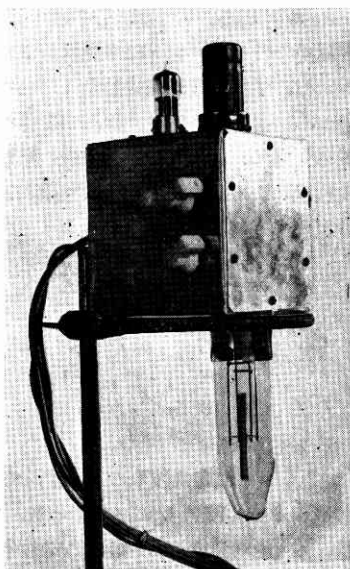
これは一種の位相検波器であって  $V_1, V_2$  は switch-tube として働き、 $V_3$  のプレート電流は reference 電圧 ( $V_1, V_2$  のグリッド入力) の半周期ごとに  $V_1, V_2$  を交互に洗れる。 $V_3$  の入力電圧を  $e_s$  とし、 $e_s$  と reference との位相差を  $\theta$  とすると、電流計に流れる電流は正弦波を  $\theta$  から  $\theta + \pi$  まで積分したようなものになり、結局  $e_s \cos \theta$  に比例する。 $V_3$  の入力抵抗を十分小さく取っておけば、 $e_s$  は振動子のアドミッタンスに比例し、したがって電流計のフレはコンダクタンスに比例する。水晶を既知抵抗で置換して一定の電圧で回路を較正しておけば、水晶の並列容量に無関係に抵抗分を直読することができる。コンダクタンスは共振点で最大となるから、電流計のフレが最大になるように発振器の周波数を合わせてやるだけで共振周波数と等価抵抗を求めることができる。

以上の説明では回路各部で位相のズレがないものとしたが実際には多少の位相ズレは避けられないので、これをうまく打消すように一すなわち水晶の代りに 10 PF 程度の容量をつないだときに電流計が全くフレなくなるように一調整する。さらに回路の動作を確めるためには、適当な液体に水晶を漬け、共振付近で周波数を変えて電流計の読みを取り、半値幅を合わせて計算したコンダクタンス曲線と比較すればよい<sup>10)</sup>。所要高周波入力は約 6 V で、250 k $\Omega$  に対して 50  $\mu$ A を指すように調整して用いた。

発振器は手製の LC 発振器を用い、周波数は微調ダイヤルを標準周波数発振器で較正しながらダイヤル面で 0.1 サイクルまで読取った。電源はすべて安定化した。

測定部分の外観を第 4 図に示す。試料はガラス筒の中に入れ水晶振動子と共に恒温水槽にひたす。

3.3 測定結果



第 4 図

(1) 低分子有機液体 数種の低分子有機液体について  $\Delta R$  と  $\Delta f$  を測定し、これらがニュートン液体であるとして  $\Delta R = 6460\sqrt{\pi f \eta \rho}$  の式から算出した  $\eta \rho$  の値と、毛管式粘度計の一種である Ubbelohde 型粘度計および比重計を用いて測定した  $\eta \rho$  の値を第 2 表に示す。

第 2 表

扱れ水晶型粘度計と Ubbelohde 型粘度計の測定値の比較

試料液体	$\Delta R$ k $\Omega$	$\eta \rho$ (Ubbelohde)	
		c. p. g/cc	c. p. g/cc
ベンゼン	160	0.491	0.491
四塩化炭素	267	1.370	1.354
二硫化炭素	157	0.476	0.435
テレピン油	236	1.075	1.077
キシロール	162	0.505	0.513
トルエン	148	0.420	0.421
シクロヘキサン	180	0.622	0.630
流動パラフィン	890	15.3	15.4

30.0°C

試料は試薬 1 級または最純と称するものである。測定はすべて 30.0°C で行った。この結果は二硫化炭素を除いては 2% 以内でよく一致している。

一方、 $\Delta f$  の測定値から、前述の  $\Delta f = -0.505\sqrt{\pi f \eta \rho}$  の式で  $\eta \rho$  を出すと第 2 表の値とかなり異なってくる。Rouse<sup>9)</sup> によれば  $\Delta f$  は振動子表面の粗さによる補正を入れて次のようになる。

$$\Delta f = -K_2 \left[ (\pi f \eta \rho)^{\frac{1}{2}} + \rho \left\{ A - B \left( \frac{\omega \rho}{2\eta} \right)^{\frac{1}{2}} \right\} \right]$$

ただし  $A, B$  は振動子表面の粗さによる定数である。ベンゼンとシクロヘキサンの測定値を代入して  $A, B$  を求めると

$$A = 24$$

$$B = 0.0025$$

であった。Ubbelohde 粘度計で測定した値を上式に入れて計算した  $\Delta f$

第 3 表  
 $\Delta f$  の測定値と計算値

	$\Delta f$ の測定値と計算値	
	測定値 サイクル	計算値 サイクル
ベンゼン	18.8	18.8
テレピン油	24.5	25.8
四塩化炭素	30.1	30.5
流動パラフィン	80	79

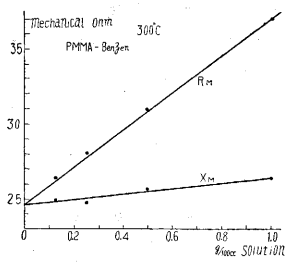
で計算した  $\Delta f$  と、実際に測定された  $\Delta f$  の例を第 3 表に示す。

以上の結果、これらの液体は 40 kc ではニュ

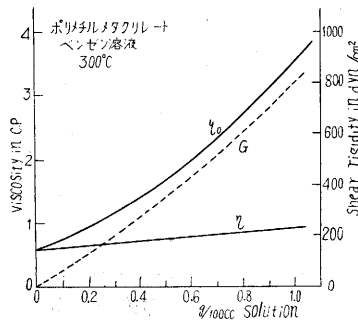
ートン液体とみてよい。

(2) 高分子稀薄溶液 高分子稀薄溶液の例としてポリメチルメタクリレート (PMMA) のベンゼン溶液について測定を行った。試料の PMMA は単量体を長期間放置して自然重合したものである。

溶液 100 cc 当りの PMMA の含量と測定された  $R_M, X_M$  との関係を第 5 図に示す。また、これから複素粘度の実数部  $\eta'$  および複素剛性率の実数部  $G'$  を求めると



第 5 図



第 6 図

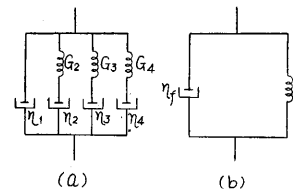
第 6 図のようになり、1%以下の稀薄溶液でも明瞭にずれ弾性が出てくる。第 6 図には比較のために Ubbelohde 粘度計で測定した 0 周波数での値  $\eta_0$  も示したが、このように高分子を含む液体の動的粘度は 0 周波数粘度とかなり異なった値になる。

後に述べるように鎖状高分子溶液は少なくとも 3 つ以上の緩和時間を持つと考えられるので、以上の測定だけでは有用な結論は出せない。

4. 高分子溶液の粘弾性

液体に十分急激にずれの応力を与えると、いかなる液体でも粘性のほかに剛性を呈するのであるが、ただ普通の液体では、その影響のあらわれるのは  $10^{-12}$  sec 程度のごく短時間内においてであるので、これはとても測定にかからない。ところが、鎖状高分子の稀薄溶液を用いると、前節にその一例を上げたとおり、測定にかかる範囲内で剛性の影響があらわれる。このようにずれ応力に対して粘性のほかに弾性を伴う液体の性質を粘弾性という。

このことを実験的に始めて見出したのは Mason<sup>4)</sup> で、



第 7 図

誤水水晶法その他の方法を用い、ポリイソブチレンのシクロヘキサン溶液 (1%, 25°C) について広い周波数範囲にわたっての測定の結果、その粘弾性と周波数との関係は第 7 図 (a) に示したとおり、ダッシュポット ( $\eta_1$ ) と 3 つのマクスウェル要素 (バネ  $G_i$  とダッシュポット  $\eta_i$  の直列結合,  $i=2, 3, 4$ ) とを並列に組み合わせたマクスウェル模型で説明できることを示した。ただし  $\eta_1=0.0082$ ,  $\eta_2=0.255$ ,  $\eta_3=0.006$ ,  $\eta_4=0.004$  poise で、 $G_2=890$ ,  $G_3=3190$ ,  $G_4=84000$  dyne/cm<sup>2</sup> である。なお、 $f_i=G_i/2\pi\eta_i$  は緩和周波数と呼ばれる量で、 $f_2=550$ ,  $f_3=8.45 \times 10^4$ ,  $f_4=3.52 \times 10^6$  cycle/sec となる。これをある特定の周波数  $f$  で測定すると、

第 7 図 (b) に示すような  $G_f$ ,  $\eta_f$  よりなるフォークト要素 (バネとダッシュポットの並列結合) で等価的に表わされるが (その一例は前節に示した  $G, \eta$  である)、この  $G_f$ ,  $\eta_f$  を広い周波数範囲にわたって測定することにより、上の  $G_i, \eta_i$  が得られたのである。

すなわち周波数 0 の定常流では、バネの影響は現われず、 $G_f=G_0=0$ ,  $\eta_f=\eta_0=\sum_{i=1}^4 \eta_i$  となって、ニュートン液体の性質を示すが、周波数が上るにしたがって剛性  $G_f$  が現われてきて、第 7 図 (a) の各マクスウェル要素ではそれぞれの緩和周波数  $f_i$  を越える毎にバネの影響の方が強くなってきて、ダッシュポットの方は徐々にいわば凍結された状態となる。かくて  $G_f$  は周波数と共に上昇し、特に  $f_i$  付近で急昇する。また  $\eta_f$  は周波数と共に減少する。かくて得られた  $G_f$  と  $\eta_f$  の周波数曲線とうまく一致するように  $G_i, \eta_i$  がきめられる。

鎖状高分子も 1%以下の稀薄溶液となるとほとんど孤立した状態にあると考えられ、その粘性測定により、孤立した分子の様相があらわれるとみてよい。Mason 一派は、かれらの得た模型から、液体中の高分子の力学的挙動は大体三様に区分されるとし、 $G_2$  を configurational elasticity,  $G_3$  を entanglement elasticity,  $G_4$  を twisting elasticity と呼んだ。

しかしこの解釈は必ずしも理論的に深い根拠のあるものではない。高分子溶液の分子論的理論については多くの人の研究があるが、ここではその中の Rouse の理論について簡単に述べ、われわれの得た結果と比較する。

Rouse の理論<sup>1)</sup> では、分子は十分に重合度が大きく、溶液中で各セグメントは平衡状態でガウス分布をしているとし、ずれの波が到来したとき生じた velocity gradient によってエントロピーの変化が起るとして運動方程式を立て、これを解いて溶液の粘性を求めている。この理論によると高分子溶液の複素粘度または複素剛性率は次のようになる。

$$\eta = \frac{G'}{\omega} = \eta_s + nkT \sum_{p=1}^N \frac{\tau_p}{1 + \omega^2 \tau_p^2}$$

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} = \frac{nkT}{\omega} \sum_{p=1}^N \frac{\omega^2 \tau_p^2}{1 + \omega^2 \tau_p^2}$$

$$\tau_p = \frac{6(\eta_0 - \eta_s)}{\pi^2 p^2 nkT}$$

ただし、 $\omega$ =測定周波数の  $2\pi$  倍、 $\eta_s$ =溶媒の粘度、 $n$ =溶液の単位体積当りの高分子の数、 $k$ =ボルツマンの定数、 $T$ =絶対温度、 $\eta_0$ =溶液の定常流粘度、 $N$ =セグメントの数である。 $\omega\tau_1 < N^2/250$  のような周波数範囲では  $N$  は無限大として計算して差支えない。

$n$  を求めるには高分子の分子量が必要であるが、PMMA のベンゼン溶液については次のような Fox の実験式<sup>12)</sup> から求めることができる。

$$\log M = \{ \log [\eta] + 4.245 \} / 0.76$$

ここに  $M$  は分子量,  $[\eta]$  は固有粘度である. 前節の測定に用いた PMMA の粘度平均分子量は  $1.85 \times 10^6$  であった.

Rouse の式から求めた  $\eta$ ,  $G$  の値と前節の測定値から求めた値を第 4 表に示す. 測定値と理論値はかなりよい一致を示している.

第 4 表

PMMA のベンゼン溶液についての測定値と Rouse の理論との比較

濃 度	測 定 値				Rouse 理論値	
	$R_M$	$X_M$	$\eta$	$G$	c. p.	dyne/cm <sup>2</sup>
g/100cc 1	36.9	#26.4	#0.910	764	0.910	792
1/2	30.8	#25.5	#0.734	342	0.715	338
1/4	27.7	#25.0	#0.647	163	0.635	157
1/8	26.1	#24.8	#0.605	76	0.600	77

Rouse の理論ではセグメントのブラウン運動のみを取扱っているため, 測定周波数が高くなって音波の波長が分子の直径と同程度になると, セグメント間の相互作用がきいてくるためにこの理論は用いられない.

### 5. 電磁振動型粘度計

振れ水晶型粘度計は測定精度もよく (1%程度), 高分子稀薄溶液の測定に適しているが, 測定範囲は低粘度 (筆者等の装置では数十 c. p. まで) に限られ, またその構造上電導性の液体の測定には不向きで, 測定法も厄介で直読というわけにはゆかず, この方法を工業的に使うことはとてもできない.

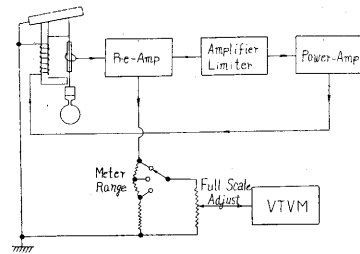
工業的に用いられるためには, 測定精度は少し犠牲にしても, 取付法, 測定法が容易で, メーター上の直読または連続記録のできるもの, 測定範囲やその環境の範囲のできるだけ広いものが望ましい. われわれはこの目的で, 水晶型粘度計につづいて電磁振動型粘度計の研究を進めている.

この型は RCA の Woodward<sup>2)</sup> によって始めて発表されたもので, 一定の駆動力のもとで振動する鉄片の先に薄い平板をつけ, これが液体中でその平面内において振動し横波を発生する時に液体から受ける抵抗を測定して, その液体の粘度を知ろうとするものである.

試作の第一段階としてほとんど Woodward のものと同様のものを用いて実験を始めた. 用いた鉄片は, 厚さ約 0.25 mm, 0.4 mm, 0.7 mm, 1.0 mm 等のものについて行ったが, 結局厚さ 0.39 mm, 長さ 35.8 mm, 巾 5 mm のものが, 安定度, 感度, 出力の点で最適だったのでこれを用いることにした. この先に 5×4×4 mm の真鍮ブロックでできた joint によって, 厚さ 0.2 mm, 直径 10 mm の「しやもじ」型真鍮薄板をとりつけた. 振動振幅の pick up は, 厚さ 0.3 mm, 長さ 15 mm, 巾 5 mm のチタン酸バリウムを鉄片の両側にはりつけて, これの撓みによる圧電効果を用いた. このような鉄

片, joint, 「しやもじ」型薄板, チタン酸バリウムよりなる振動系の共振周波数 (ただし鉄片の上端 10 mm は固定する) は空気中で約 80 cps となり, またこの「しやもじ」型薄板をグリセリン (粘度約 360 c. p.) 中につけて振動させても共振周波数の変化は 3% 以内であった. (Woodward のものは, 高調波振動を用いるため 800 cps となっている. 低粘度の場合にはこの方がよいが, 高粘度のときは基本振動を用いた方がよい.)

測定回路は第 8 図に示すようなもので, チタン酸バリウムの出力電圧は飽和した増幅回路によって, 一定振幅



第 8 図

の矩形波に変えられ, この出力がフィードバックされて駆動線輪に加えられる. 途中に phase shifter を挿入して phase を適当に調節する

と, 鉄片は常にその共振周波数で振動する. そこでチタン酸バリウムの出力を別の真空管電圧計回路によって読むようにすると, 結局一定の力で鉄片を駆動したときの共振状態の振幅がメーターの上に生ずることとなる.

液体がニュートン液体であるとし, 振動板の振幅が十分小さくて, 液体に乱れを起さず, また液体容器および振動板の大きさが発生するずれ波の波長に比べて十分大きくて, 容器の壁による反射や振動板の端の影響が無視できるとすると, 第 2 節の平面波の仮定が成立し, 一定駆動力を  $F_M$  としたとき振動の速度振幅  $\dot{y}_0$  とは次の関係にある.

$$F_M = \dot{y}_0 A R_M + \dot{y}_0 r_M \quad (2)$$

ただし,  $A$  は「しやもじ」型振動板の液体につけた部分の面積で,  $AR_M$ ,  $r_M$  はそれぞれ, 液体および振動系の機械インピーダンスの実数部である. (この測定では常に共振状態で測っているのであるから実数部だけとなる).  $R_M$  は第 2 節の  $R_M$  と一致し, 特にニュートン液体では,  $R_M = \sqrt{\frac{1}{2} \omega \eta \rho}$  となる.

空気中で振動させたときは (2) 式の  $R_M = 0$  となるが, この場合も駆動力  $F_M$  が不変に保たれるとすると, チタン酸バリウムの出力電圧は振動板の変位振幅  $y_0$  に比例するのであるから結局次の式が得られる.

$$\eta \rho = K \frac{\omega_A}{\omega} \left( \frac{\omega_A E_A}{\omega E} - 1 \right)^2$$

ここに,  $E$  はメーターの読みで, サフィクス  $A$  は空気中の値を示す. また  $K$  は計器定数で  $K = 2r_M^2/\omega_A A^2$  で表わされる. 液体中と空気中との共振周波数の差を無視できるとすると,  $\omega_A/\omega \approx 1$  となり, さらに空気中における読みを 1 とししてメーターを目盛ると,

$$\eta\rho = K\left(\frac{1}{E} - 1\right)^2 \quad (3)$$

となる。

試作した電磁型粘度計および標準とした Ubbelohde 型粘度計による室温 (約 20°C) での測定例をあげると第 5 表のようになる。ただし  $\eta\rho$  は Ubbelohde 型粘度

第 5 表

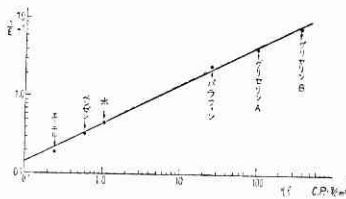
電磁振動型粘度計と Ubbelohde 型粘度計の比較

測定試料	$E$	$\frac{1}{E} - 1$	$\eta/\rho$	$\eta\rho$
エチルエーテル	0.84	0.19	c. p. /g/cc 0.45	c. p. /g/cc 0.234
ベンゼン	0.76	0.33	0.75	0.57
水	0.70	0.45	1.03	1.03
流動パラフィン	0.29	2.44	35.4	25.8
グリセリン A	0.19	4.26	69.7	100
グリセリン B	0.11	8.09	234	360

計によって測定した  $\eta/\rho$  に表から求めた  $\rho^2$  を乗じたものである。またグリセリン A は約 83% グリセリンに、グリセリン B は約 92% グリセリンに相当する。

この  $\eta\rho$  と  $\frac{1}{E} - 1$  とを log-log グラフに表わせば (3) 式より  $\frac{1}{2}$  の傾斜をもつ直線上にのるはずである。

これを第 9 図に示した。大体理論とよく一致している

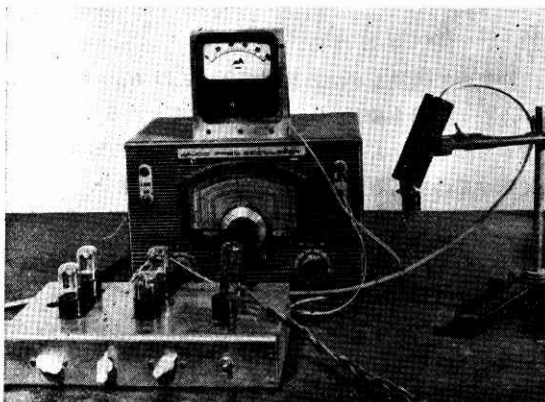


第 9 図

が、 $E$  が 1 に近いところでは  $E$  のわずかな誤差も大ききいてくるためのずれがあり、また  $E$  の小さいところでは、液体

中での周波数の低下の影響で理論値よりやや小さく出てくる。

さらにこの型の欠点として、チタン酸バリウムを用いるため、110°C 以上の高温では使用できない点もあるが、液体の粘性 ( $\eta\rho$ ) の瞬時値を簡単に直読でき、また連続的記録も可能であり、一つの set で広範囲の粘度が



第 10 図

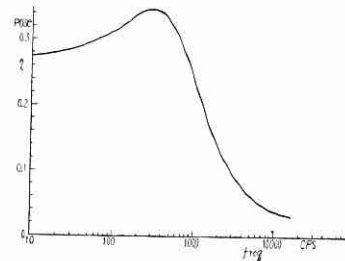
測定できて、しかも試料は少量 (約 5 cc) ですむという長所を有しており、工業的に広く用いられると思われる。

第 10 図に本装置の全容を示す。

## 6. 結 語

振動型粘度計は、高分子溶液の粘性測定器として、その粘弾性の研究に必須のものであり、また工業的にも多くの利点を有する計器である。この稿ではその代表的な例として、当研究室で研究中の振れ水晶型と電磁振動型の 2 例について詳説した。

これを従来の型の粘度計と比較すると、装置、回路等複雑で、その保守にも注意しなければならないが、すでに述べたとおり多くの特長を持ち、また振動型によって始めて得られる量もあるのである。ただし、液体が粘弾性を有するときには、剛性の影響が入ってくるので常に測定値は何を表わしているかを承知しておく必要がある。これはまた周波数によって多かれ少なかれ変化するものであり、その 1 例として Mason 等の測定したポリイソブチレンの 1% シクロヘキサン溶液を電磁振動型粘度計で測定したと考えたとき、その周波数による測定値の変化を第 7 図 (a) の模型をもとにして計算すると第



第 11 図

11 図のようになった。この模型の最低の緩和周波数は  $f_2 = 550$  cps であるが、この付近で測定粘度が急激な下降を見せている。溶液がさら

らに粘稠になるとこの緩和周波数は低域へ移動することを考えれば、工業的に高分子溶液の粘度を測定する場合、なるべく低周波数を使用したものが望ましいことが判る。

本研究は文部省科学研究費の援助により行われたものである。 (1956. 3. 31)

## 文 献

- 1) K. Sittel, P. E. Rouse & E. D. Bailey: J. Appl. Phys. **25** (1954) 1312
- 2) J. G. Woodward: J. Acoust. Soc. Am. **25** (1953) 147
- 3) W. Roth & S. R. Rich: J. Appl. Phys. **24** (1953) 940
- 4) W. P. Mason: Trans. A. S. M. E. **69** (1947) 359
- 5) H. J. McSkimin: J. Acoust. Soc. Am. **24** (1952) 355
- 6) W. P. Mason: Phys. Rev. **75** (1949) 936
- 7) W. P. Mason: *Piezoelectric Crystals and Their Application to Ultrasonics* (D. Van Nostrand Co., New York, 1950) p. 90
- 8) P. E. Rouse & K. Sittel: J. Appl. Phys. **24** (1953) 690
- 9) N. A. Schuster: Rev. Sci. Instr. **22** (1951) 254
- 10) 根岸勝雄: 生産研究 **7** (1955) 66
- 11) P. E. Rouse: J. Chem. Phys. **21** (1953) 1272
- 12) F. Bueche: J. Appl. Phys. **26** (1955) 738