高分子濃厚溶液の非ニュートン流*

II. ポリスチレンのトルエン溶液

小野木重治** 小島泰洋*** 谷口嘉重***

Non-Newtonian Flow of Concentrated Solutions of High Polymers

II. Polystyrene in Toluene

by

Shigeharu ONOGI, Yasuhiro KOJIMA and Yoshishige TANIGUCHI

(Department of Polymer Chemistry, Kyoto University, Kyoto)

In the previous paper, it was shown that the log-log plot of zero-shear viscosity against concentration for polyvinyl alcohol solutions was represented by two straight lines intersecting at one point (critical concentration c_c). Furthermore, the critical concentration in volume fraction of polymer, v_{2c} , multiplied by the chain length Z was found to range from 130 to 280 and possess the same order of magnitude as the value of Zc_v obtained from the log-log plots of viscosity against chain length for many systems of polar polymers. From these results, it was concluded that the critical concentration has the same significance as the critical chain length in the log-log plot of viscosity against chain length.

If the above conclusion is reasonable, similar phenomena should be observed for non-polar polymers, and the value of Zc_v for them should be greater, that is, of the order of 10^3 .

In the present paper, non-Newtonian flow of concentrated solutions of four polystyrenes of different molecular weights in toluene have been studied. The dependence of the apparent and zero-shear viscosities on rate of shear, temperature, molecular weight and concentration is very similar to that in polyvinyl alcohol solutions. The value of $v_{2c}Z$ for polystyrenes having chain lengths ranging from 3020 to 23700 varies from 371 to 1005; the order of magnitude is 10^3 and coincides with the value of $v_{2c}Z$ for various systems of non-polar polymers. The product $c_c Z^{1/2}$ is approximately constant and is independent of the chain length as in the previous study on polyvinyl alcohol.

(Received Feb. 1, 1961)

1. 緒 言

さきにわれわれは、分子量の異なる5種のポリビニルアルコール (PVA) の濃厚溶液の非ニュートン流について研究を行ない、高分子濃度がある臨界値 c_c (wt %) を越えるとき溶液の零せん断粘度 η_0 が急激に増大すること、 c_c は溶質高分子の長さ¹⁾と密接に関係し、高分子鎖間のからみ合いによる連続的な構造が溶液中に初めて形成される濃度であろうことを報告した。この推論の根拠をなす実験事実¹⁾は、 c_c に相当する体積分率 v_{2c} と鎖長 Z との積が一定ではないけれど、大体にお

いて 150~280 の値をとり、多くの有極性高分子の系 (溶融物および溶液) について η_0 と分子量との関係を検討して得られた Zc_v (Z は臨界鎖長、 v_c は高分子の体積分率) の値と同程度の大きさであるということであった。

もし、 c_c に対する上の解釈が正しいものとすれば、無極性高分子の濃厚溶液についてもやはり臨界濃度 c_c が観察され、この場合の Zv_{2c} の値は有極性高分子の場合における値よりかなり大きい値になるべきことが予想される。本研究は、無極性高分子としてポリスチレン (PS) を選び、そのトルエン溶液について第 I 報における同様の研究を行ない、上の予想が正しいかどうかを確かめることを主目的とした。

* 原稿受付 昭和36年2月1日

** 正員 京都大学工学部

*** 京都大学工学部

2. 実 験

試料として用いた PS は、減圧蒸溜によって精製したスチレン単量体を種々の条件の下で無触媒熱重合させたのち、そのメチルエチルケトン溶液をメタノール中に加えて沈澱させることによって未重合単量体および低重合度成分を除去精製した4種である。分子量はトルエン溶液の固有粘度の測定値から Alfrey, Bartovics, Mark の式を使って決定した。各試料の重合条件、粘度平均分子量 $\bar{M}_v$ および粘度平均重合度 $\bar{P}\bar{D}_v$ は Table 1 のとおりである。

試料溶液の調製は、所定量の PS と精製トルエンとを入れ密栓したフラスコを温浴上で加熱して行なった。溶液の濃度は一定量の溶液から溶剤を蒸発させて測定した重合体の重量から決定した。

非ニュートン流の測定には、前報と同様に Maron-Krieger-Sisko の粘度計を使用した。測定の原理および方法も既報のとおりである。

3. 実験結果と考察

(I) 見掛けの粘度のせん断速度依存性と温度依存性

Table 1 Polymerization conditions and some characteristics of the samples

Sample No.	Polymerization		$[\eta]$ 30°C	$\bar{M}_v$	$\bar{P}\bar{D}_v$
	Temperature (°C)	Time (hrs)			
S-1	130	8	1.050	$1.57 \cdot 10^5$	$1.51 \cdot 10^3$
S-2	115	8	1.477	$2.82 \cdot 10^5$	$2.71 \cdot 10^3$
S-3	100	37	2.035	$5.87 \cdot 10^5$	$5.63 \cdot 10^3$
S-4	80	100	3.110	$1.23 \cdot 10^6$	$1.19 \cdot 10^4$

Fig. 1 Typical plots of shift factors vs. temperature for polystyrene solutions

見掛けの粘度 η_a のせん断速度依存性は PVA 水溶液の場合と非常によく似ており、 η_a はせん断速度の低い領域においてほとんど一定であるが、あるせん断速度領域で急激に低下する。溶質の分子量および濃度が高いほど、 η_a の低下するせん断速度は低くなる。また、温度を変えるときには、温度の上昇につれて粘度曲線は右下方へずれる。しかも種々の温度における曲線は換算変数の方法によって1本の合成曲線に重ね合わされる。この場合に求められる移動係数 a_T の値はたとえば Fig. 1 に示すとおり、濃度によって多少変化するが、その温度依存性に対しては、定数 c'_1 , c'_2 を適当に選ぶことによって WLF 式を適用することが

Fig. 2 Apparent activation energy vs. temperature plot for polystyrene solutions compared with that of polyvinyl alcohol solutions

Fig. 3 Plot of rate of shear dependence of apparent viscosity for polystyrene (M.W. = $2.82 \cdot 10^5$) solutions at various concentrations at 40°C

できる。すなわち、Fig. 1 の溶液について言えば、4.83%溶液には、 $c'_1=1.26$, $c'_2=200$, 19.4%溶液には $c''_1=2.16$, $c''_2=260$ が適当である。Fig. 2 には、これらの溶液の見掛けの活性化エネルギー ΔH_a の温度依存性を PVA 溶液のそれと比較して示した。

(II) 見掛けの粘度および零せん断粘度の濃度依存性

η_a の濃度依存性のデータの一例を Fig. 3 および 4

Fig. 4 Plot of rate of shear dependence of apparent viscosity for polystyrene (M.W. = $1.23 \cdot 10^6$)

Fig. 5 Log-log plot of zero-shear viscosity against molecular weight for polystyrene solutions compared with PVA solutions at the same concentration and temperature, 40°C

に示した。Fig. 3 は試料 S-2, Fig. 4 は試料 S-4 に関するものである。その他の試料についても同様のデータが得られる。すなわち、濃度の低下につれて粘度曲線は右下方へずれる。これらの粘度曲線に対しては Ferry の換算変数の方法をそのまま適用することはできないが、曲線を縦軸および横軸に沿って適当にずらすことによって近似的に重ね合わせることは可能である。この場合、横軸方向の移動係数 F_c の対数は濃度 c の対数とほぼ直線的な関係にあり、 F_c は c のほぼ 4 乗に比例する。

また、一定濃度における零せん断粘度 η_0 と分子量 M との関係は、たとえば Fig. 5 のようになる。PS 溶

Fig. 6 Log-log plot of zero shear viscosity against concentration in weight percent for polystyrene solutions at 40°C

Fig. 7 Critical concentration c_c in weight percent against reciprocal chain length, $1/Z$, for polystyrene and PVA solutions at 40°C (Numerical key, see Table 2)

液に対しても、3・4乗則が成立するもののようである。

次に、問題の η_0 と c との関係は、Fig. 6 のように両対数プロットするとき一点で交わる2本の直線によってほぼ満足に表わすことができる。(この交点に相当する濃度を臨界濃度 c_c と呼ぶことにする)。この関係は PVA の場合と全く同じである。 η_0 は c_c 以上の濃度では c の約5乗に、 c_c 以下の濃度では約2・3乗に比例している。

c_c と鎖長 Z との関係を PVA の場合と比較して図示すると Fig. 7 のようになる。また、 c_c およびそれに相当する体積分率 v_{2c} と Z との関係を表示すると、Table 2 が得られる。

これらの結果から明かなように、 v_{2c} または c_c と Z との積は一定とならないで、 $c_c\sqrt{Z}$ の値が鎖長と無関係にほぼ一定となる。この関係は PVA 溶液の場合と同じである。 $v_{2c}Z$ の値は Z の増大につれて 371 から 1 005 まで変化する。いま、 Z の値が同程度の PVA と PS とで $v_{2c}Z$ の値を比較すると、

PVA $Z=2\,200\sim4\,400$ $v_{2c}Z=195\sim281$

PS $Z=3\,020\sim5\,420$ $v_{2c}Z=371\sim516$

となつて、PVA の $v_{2c}Z$ の値は 200 程度にあるのに反し、PS における $v_{2c}Z$ の値は予想どおり大きく 450 程度になる。

以上のような結果から、 c_c に対してさきに与えたわれわれの解釈は合理的なものと結論される。同じビニル重合体であっても、PVA のように強い極性基を多数にもつ重合体は、その大きい分子間吸引力のために比較的短かい鎖長および低い濃度で既に連続的な構造を形成し、溶液粘度を急激に増大しうのに反し、PS のような無極性重合体は鎖長および濃度がかなり大きくなって初めてそのような構造を形成できるものと考えられる。なお、 $c_c\sqrt{Z}$ 、更には $c_c\rho\sqrt{Z}$ (ρ は比重) の値が鎖長と無関係にほぼ一定となる事実は、濃厚溶液中の高分子に対して等価球の考えを導入して合理的に説明できるように思われるが、その詳細については次の機会に報告する予定である。

Table 2 Relation between chain length Z and critical concentration c_c (wt %) or v_{2c} (volume fraction) for polystyrene solutions

Z	c_c (wt %)	v_{2c}	$v_{2c}Z$	c_cZ	$c_c\sqrt{Z}$
$2\cdot37\cdot10^4$	5・37	0・0424	1 005	$1\,270\cdot10^3$	827
$1\cdot13\cdot10^4$	7・94	0・0613	693	$897\cdot10^3$	842
$5\cdot42\cdot10^3$	11・8	0・0952	516	$640\cdot10^3$	866
$3\cdot02\cdot10^3$	15・1	0・1229	371	$456\cdot10^3$	833

参 考 文 献

1) S. Onogi, T. Kobayashi, Y. Taniguchi, This Journal, 9, 245 (1960)
2) T.G. Fox, S. Loshaek, J. Appl. Phys., 26, 1 080 (1955)
3) T.G. Fox, S. Gratch, S. Loshaek, F.R. Eirich 編, Rheology, 1, p. 446 (1956)
4) T. Alfrey, A. Bartovics, H. Mark, J. Am. Chem. Soc., 65, 2 319 (1943)
5) 黒岩章晃, 和田英一, 実験化学講座 8, 高分子化学(上), p. 149 (1956)
6) S.H. Maron, I.M. Krieger, A.W. Sisko, J. Appl. Phys., 25, 971 (1954)
7) J.D. Ferry, J. Am. Chem. Soc., 72, 3 746 (1950)

Bd. 42

98. Untersuchungen der magnetischen Kernresonanzabsorption und des dynamisch-mechanischen Verhaltens von 6, 12-Polyamid, K.H. Illers und R. Kosfeld, 44~51
99. Polymer Solutions. IV. Anomalous Viscosity Behavior of Polystyrene and Polymethyl Acrylate Solutions at High Dilutions, S. Gundiah and S.L. Kapur, 127~139

Journal of Chemical Physics, Vol. 32~33

Vol. 32

100. Dielectric Properties of Linear Polyamides, D.M. McCall and E.W. Anderson, 237~240
101. Molecular Rotation and Dielectric Relaxation in a Crystal Lattice (N), C. Clemett and M. Davies, 316
102. Dielectric Relaxation of Dilute Solutions in the Millimeter Wave Region, J. Schneider, 665~667
103. Crystalline Transitions and Mechanical Resonance Dispersion in Vinyl and Ethyl Stearate, E.R. Fitzgerald, 771~786
104. Proton Relaxation Times in Protein Complexes of Paramagnetic Ions, A. Wishnia, 1871~875
105. Rotational Relaxation of Rough Spheres, B. Widom, 913~923
106. Anomalous Relaxation of Hyperfine Components in Electron Spin Resonance, J.W.H. Schreurs, G.E. Blomgren and G.K. Fraenkel, 1 861~1 869 (63 頁へつづく)