ポリイソブチレン濃厚溶液の粘弾性に及ぼす圧力の影響*

時 浦 昌 平** 荻 原 定 秀** 山 崎 保 喜**
高 木 武 司** 田 端 貫 三** 佐 々 木 博 成**

The Effect of Pressure on the Viscoelasticity of Concentrated
Solution of Polyisobutylene

by

Shohei TOKIURA, Sadahide OGIHARA, Yasuki YAMAZAKI,
Takeshi TAKAKI, Kanzo TABATA and Hiroshige SASAKI

(Hirakata Plastics Laboratory, Ube Industries Ltd., Hirakata)

A rheometer was designed to measure the viscoelastic behavior of polymer melts and concentrated solutions at high temperature under high pressure. By means of this apparatus, the dynamic viscoelastic properties were measured of concentrated solution (20 wt%) of polyisobutylene which had a viscosity-average molecular weight of 6.5×10^5 in decalin. Measurements were made at 40°C, frequencies being varied from 0.025 to 6.3 sec⁻¹, under the pressure in the range from 0 to 1 000 kg/cm².

With the increase of pressure, both the dynamic viscosity and rigidity increased to the same extent as had been shown in the case of polymer melts. The time-pressure superposition, similar to the usual time-temperature superposition, was made to give a smooth master curve. In order to know how the shift factor depends on pressure, the iso-thermal compressibility of the same sample was determined at 40°C.

From the above experiments the following conclusions can be made.

(1) The specific volume of the solution can be related to the gauge pressure by Tait's equation,

$$V_p = V_0 [1 - C \log (1 + P/B)] \quad (1)$$

where V_p and V_0 are the specific volumes at gauge pressures P and 0 kg/cm² respectively. B and C are constants independent of pressure, and have the values of 760.7 kg/cm² and 0.1829 for the solution studied. Assuming that the relative free volume is defined as the ratio of the free volume to the occupied volume, the relative free volume of the solution was derived from Eq. (1),

$$f_p = f_s - (1 + f_0) C \log \{1 + (P - P_s)/(P_s + B)\} \quad (2)$$

where f_p , f_s and f_0 are the relative free volumes of the solution at gauge pressures P , P_s (reference pressure) and 0 kg/cm², respectively.

(2) Combining Eq. (2) with Doolittle's equation, the expression for the dependence of the shift factor on pressure can be derived as follows:

$$\log a_p = \frac{1}{2.303 f_s} \cdot \frac{C \log \{1 + (P - P_s)/(P_s + B)\}}{f_s/(1 + f_0) - C \log \{1 + (P - P_s)/(P_s + B)\}} \quad (3)$$

This expression shows satisfactory agreement with experimental results.

(Received Dec. 11, 1967)

1 緒 言

加圧された高分子熔融物および高分子濃厚溶液が示す物理的挙動について、最近いろいろと研究されてい

るが、粘弾性に関するものはその重要性にもかかわらず数が少ない。筆者らは圧力が高分子熔融物および高分子濃厚溶液の粘弾性に及ぼす影響を明らかにするために、加圧型溶融粘弾性測定装置を試作した。

この装置を使って高分子熔融物の動的粘性および動的弾性に及ぼす圧力の影響を測定し、測定結果に対して時間-温度の重合せに類似した時間-圧力の重合せが

* 本報を「高分子液体の高圧下の粘弾性に関する研究(第3報)」(The Effect of Pressure on the Viscoelasticity of the High Polymer Liquids, III) とする

原稿受理 昭和42年12月11日

** 宇都興産(株)枚方樹脂研究所 枚方市中宮北町

適用され、なめらかな合成曲線の得られることが明らかになった。この重合せの結果得られたシフトファクター a_p を考察するに際して、粘弾性測定とは別に等温圧縮実験を行ない、試料の比容と圧力の関係を求めた。この関係は二つの定数を適当に定めれば Tait の実験式によってよく記述されることが確認された。次に、圧力による粘弾性および比容(あるいは自由体積分率)の変化を Doolittle の粘度式を用いて関係づけ、シフトファクターの圧力依存性を表わす関係式を導いた。この関係式はシリコンオイルのシフトファクターの圧力による変化をよく説明し、その際基準圧力における試料の自由体積分率の値を求めることができた。溶液は溶融物と違って溶媒を含んでいるので、溶融物について観察された上の諸事実がはたして溶液に対してもあてはまるかどうかは非常に興味のある点である。

本報においてはこの点を明らかにするために、ポリイソブチレンのデカリン濃厚溶液 (20 wt %) の動的粘弾性を上の装置を用いて測定温度 40°C、測定圧力範囲 0~1 000 kg/cm² (ゲージ圧)、角周波数 0.025~6.3 sec⁻¹ にわたって測定し、その結果について考察を進めた。

2 実験

2.1 試料

使用した試料はポリイソブチレン (Vistanex MML-100; Esso Standard Oil Co. 製) をデカリン中に 20 wt % だけ溶解した濃厚溶液である。

このポリイソブチレンのベンゼン溶液の 25°C における極限粘度数から求めた平均分子量は 6.5×10^5 である。また、溶媒として用いたデカリンのシスおよびトランス-異性体の含有率は、屈折率法によってそれぞれ 53.0 および 47.0 wt % であると推定された。なお、シスおよびトランス-異性体の粘度および比容の圧力による変化については Hogenboom らの研究結果がある。

2.2 測定

動的粘弾性の測定には、筆者らが試作した加圧型溶融粘弾性測定装置を外筒強制ねじれ振動レオメータとして使用した。測定温度は 40°C、測定圧力は 0 kg/cm² (常圧) から 200 kg/cm² ごとに 1 000 kg/cm² まで変化させた。温度および圧力設定の精度はそれぞれ約 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ および約 $\pm 5 \text{ kg/cm}^2$ である。また、測定角周波数領域は約 0.025~6.3 sec⁻¹ にわたった。

同時に行なった等温圧縮実験に使用した装置は、加圧に油圧ポンプを利用したプランジャ-シリンダ式の装置である。測定温度は 40°C (一定)、測定圧力領域は 0~1 400 kg/cm² (ゲージ圧) にわたった。

3 結果および考察

各圧力下で測定された動的粘性率 η' 、および動的弾

Fig. 1. Frequency dependence of η' and G' under various pressures for polyisobutylene in decalin at 40°C.

性率 G' の角周波数 ω に対する依存性を Fig. 1 に示す。この図の η' および G' 曲線は、圧力を高くするとき高分子溶融物の場合にみられたと同程度に増大している。

この測定結果に対して、時間-温度の重合せと類似した時間-圧力の重合せを行なった。すなわち、0 kg/cm² を基準圧力 P_s とし、 $\log G' \sim \log \omega$ 曲線の場合には、任意の圧力 P における曲線を $\log \omega$ 軸に平行に移動させ、一方 $\log \eta' \sim \log \omega$ 曲線の場合にはこう配 -1 をもつ直線に沿って移動させた。その際、圧力による試料の密度の変化は考慮しなかった。重合せの結果得られた合成曲線を Fig. 2 に示す。図に示すように、

Fig. 2. Master curves of η' and G' for polyisobutylene in decalin at 40°C. The reference pressure is 0 kg/cm².

時間-圧力の重合せはなめらかな合成曲線を与え、少なくともこの圧力、温度および角周波数領域においてはこの重合せが満足に行なえることを示している。

$\log G' \sim \log \omega$ 曲線の水平方向の移動量として求められたシフトファクター a_p の値は、 $\log \eta' \sim \log \omega$ 曲線の水平または垂直方向の移動量として求められた a_p の値とよく一致した。シフトファクター a_p の圧力に

Table I. Shift factor a_p at different pressures for polyisobutylene in decalin. The reference pressure is 0 kg/cm² (at 40°C).

P (kg/cm ²)	0	200	400	600	800	1000
a_p	1.000	1.382	1.908	2.652	3.635	4.885

よる変化を Table I に掲げる。

筆者らはこのような高分子濃厚溶液の粘弾性に及ぼす圧力の影響を考察するために、粘弾性測定とは別に等温圧縮実験を行ない、試料の比容 v と圧力 P (ゲージ圧) の関係について検討した。

この実験の結果、比容 v と圧力 P の関係は下の Tait の実験式³⁾によってよく記述されることができることがわかった。

$$v_p = v_0 \left\{ 1 - C \log \left(1 + \frac{P}{B} \right) \right\} \quad (1)$$

ここで、 v_p および v_0 はゲージ圧力 P および 0 kg/cm² における試料の比容であり、 B および C は圧力に依存しない定数である。

Fig. 3 に等温圧縮実験 (40°C) によって求められた試料の比容 v とゲージ圧力 P の関係を示す。この図において○印は測定値を示し、また実線で描かれた曲線は(1)式の定数 B および C を

$$B = 760.7 \text{ kg/cm}^2, C = 0.1829$$

としたときの計算曲線である。この曲線は各測定値をよく貫いており、圧力による試料の比容の変化は 40°C 0~1400 kg/cm² の圧力領域において(1)式でよく記述されることを示している。

(1)式よりゲージ圧力 P_s kg/cm² (基準圧力) における比容 v_s は

$$v_s = v_0 \left\{ 1 - C \log \left(1 + \frac{P_s}{B} \right) \right\} \quad (2)$$

で表わされる。したがって、この式と(1)式から v_p は次の式でも記述できる。

Fig. 3. The variation of the specific volume with pressure for polyisobutylene in decalin at 40°C. The open circles show the experimental values, and the solid curve calculated ones from Eq. (1).

$$v_p = v_s - v_0 C \log \left(1 + \frac{P - P_s}{P_s + B} \right) \quad (3)$$

次に、試料の平均的な自由体積を v_f 、占有体積を v^* とすれば、試料の平均的な自由体積分率 f および比容 v は Doolittle に従って

$$f = v_f / v^* \quad (4)$$

$$v = v^* + v_f$$

で表わされる。いま、占有体積 v^* が圧力によって変化しないと仮定すると、(3)式と(4)式から平均的な自由体積分率 f の圧力依存性は次の式で表わされる。

$$f_p = f_s - (1 + f_0) C \log \left(1 + \frac{P - P_s}{P_s + B} \right) \quad (5)$$

ここで P_s は時間-圧力の重合せの際に選ばれた基準圧力であり、 f_p 、 f_s および f_0 はそれぞれゲージ圧力 P 、 P_s および 0 kg/cm² における試料の平均的な自由体積分率である。

(5)式と Doolittle の粘度式⁴⁾

$$\eta = A \exp \left(\frac{B'}{f} \right) = A \exp \left(\frac{1}{f} \right) \quad (6)$$

(ただし A および B' は定数である。 B' は 1 に近い値であるからここでは近似的に 1 とした)

を用いると、時間-圧力の重合せのシフトファクター a_p の圧力依存性を示す次の式が得られる。

$$\log a_p = \frac{1}{2.303 f_s} \cdot \frac{C \log \left(1 + \frac{P - P_s}{P_s + B} \right)}{\frac{f_s}{1 + f_0} - C \log \left(1 + \frac{P - P_s}{P_s + B} \right)} \quad (7)$$

基準圧力 P_s として 0 kg/cm² を選ぶとき、(7)式は

$$\log a_p = \frac{1}{2.303 f_0} \cdot \frac{C \log \left(1 + \frac{P}{B} \right)}{\frac{f_0}{1 + f_0} - C \log \left(1 + \frac{P}{B} \right)} \quad (7')$$

となる。上の式からわかるように、 $1/\log a_p$ を $C \log(1 + P/B)$ の逆数に対してプロットすれば直線が得られ、その縦軸上の切片は $-2.303 f_0$ 、こう配は $2.303 f_0^2 / (1 + f_0)$ である。したがって、実験データから f_0 を求めることができる。Table I に掲げたシフトファクター a_p の値を用い、この方法によって決定された試料の 0 kg/cm² (常圧)、40°C における平均的な自由体積分率 f_0 の値は 0.279 であった。このようにして決定された f_0 の値を(7)式に代入して $\log a_p$ と P の関係を求めると、Fig. 4 に示した曲線になる。図の○印は実測値で両者はよく一致している。この事実は、高分子溶液の粘弾性に及ぼす圧力の影響が上のような取り扱いによってよく説明されることを示している。

4 結 論

ポリイソブチレンのデカリン溶液 (20 wt %) を試料として、その動的粘弾性を 40°C、0~1000 kg/cm² の

Fig. 4. Pressure dependence of shift factor a_p for polyisobutylene in decalin at 40°C. The reference pressure is 0 kg/cm². The open circles show experimental values and the solid curve calculated ones from Eq. (7).

圧力領域において測定し、次の結論を得た。

(1) 試料の動的粘性率および動的弾性率はともに圧力の上昇に伴って増大し、その程度は以前報告した低密度ポリエチレン溶融物およびシリコンオイルにみられたと同程度である。

(2) 上の測定結果に対して、時間-温度の重合せと類似の時間-圧力の重合せを行なった。この重合せは測定領域内で満足に行なわれ、なめらかな合成曲線を与えた。これは既報の低密度ポリエチレン溶融物お

よびシリコンオイルの場合とまったく同様である。 $\log \eta' \sim \log \omega$ 曲線の移動量として求めた a_p は、 $\log G' \sim \log \omega$ 曲線の移動から求めた a_p とまったく一致した。

(3) 同時に行なった 40°C における等温圧縮実験の結果から得られた試料の比容と圧力の関係と、自由体積分率を使った Doolittle の粘度式から時間-圧力の重合せにおけるシフトファクターの圧力依存性を示す関係式が導かれた。この関係式は高分子濃厚溶液の平均的な自由体積分率を含んでいるが、シフトファクター a_p の圧力による変化をよく記述することができる。

(4) 上の関係式と実験値から求めた 40°C, 0 kg/cm² (常圧) における試料の平均的な自由体積分率は 0.279 であった。

最後に本研究に関してご指導をいただいた京都大学小野木重治教授に感謝する。

(昭和42年8月31日 第16回レオロジー討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 時浦昌平ら, 第16回高分子学会年会, III I-22(1967).
- 2) 時浦昌平ら, 第16回高分子学会年会, III I-23(1967).
- 3) Wood, L.A., J. Polymer Sci., B2, 703 (1964).
- 4) Doolittle, A.K., J. Appl. Phys., 22, 1 031 (1951).
- 5) 日本化学会編, “実験化学講座8”, p. 151 (1956).
- 6) Hogenboom, D.L., W. Webb, and J.A. Dixon, J. Chem. Phys., 46, 2 586 (1967).