高分子溶融体および濃厚溶液の粘度

今 井 敏*

ま え が き

高分子物性が誕生する以前、高分子が分子として認められる段階において、すでに分子量と粘度との関係は研究し始められた¹⁾。しかるに今に至っても、低分子の場合に確立された粘度より分子間ポテンシャルを求め、それを他の方法で求めたポテンシャルと比較するという手続が、高分子の場合には取られていないのが現状である。

分子間ポテンシャルを求める問題のみか、粘度（これから後、溶融粘度および濃厚溶液の粘度を単に粘度とよぶ）から分子量を求めるという当初の目的すら明確に確立されたとはいえない。それゆえ、粘度の理論的ならびに実験的研究が、高分子の分子像を明確にするという観点から現在でもなお重要な研究課題となっている。

一方、高分子溶液論²⁾により、高分子希薄溶液の極限粘度 $[\eta]$ および第二ビリアル係数 A_2 から、溶液中での分子間ポテンシャル (average potential), および高分子の大きさを表わす parameter (unperturbed dimension) を求める方法が確立されたといえる。すなわち高分子溶液は分子間ポテンシャルと unperturbed dimension の二つの parameter を基礎として、ほぼ完全に記述されるに至ったわけである。

それでは高分子溶融体および濃厚溶液もこの二つのパラメーターを基礎にして、記述できないものであろうか。低分子の場合には、気体状態および液体状態を同じパラメーターを使って記述できることが示されている³⁾。一方高分子の粘度は、実験的に、ある分子量 M_0 までは分子量の一次に、 M_0 以上では、3.4 乗に比例することが示された⁴⁾(第1図)。そして理論は粘度が分子間ポテンシャルのみに依存するものであれば、分子量の一次に比例するべきであり、3.4 乗に比例するところでは単に分子間ポテンシャルによる力だけでなく、高分子特有の力、すなわち entanglements が働く結果であると主張してきた⁵⁾。

しかし注意しなければならないのは entanglements の分子論的な意義である。そしてこの意義があまりにも

不明確なことである。そしてこの entanglements の分子論的意義および分子間ポテンシャルとの関係が明らかにされなければわれわれは、近代分子論の言葉で高分子の粘度物性が明らかになったとは主張できない。

ここでの試みも、以上のことを念頭に置いて、分子間ポテンシャルと、unperturbed dimension だけから高分子の粘度を導き出そうというものである。すなわち高分子には真にからみ合い(entanglements)があるのかという疑問を解くことにある。分子量が M_0 以上で3.4乗に比例するという結果がでるかどうかはふれないことにする。

1. 分子間ポテンシャルと動径分布関数

統計力学の教えるところに従えば、流体(気体・液体)の性質は分子間ポテンシャルと動径分布関数がわかれば、平衡状態の性質に関する限りすべて、記述することができる⁶⁾。さらに動径分布関数はポテンシャルの加成性を仮定すれば、分子間ポテンシャルより求めることが可能なことが示されている⁶⁾。ところで分子間ポテンシャルは、非電解質の場合には、電気的な性質が入っていない。ポテンシャルに関する限り、Van der Waals 力のみであり、Leonard-Jones ポテンシャルで話を進めることが可能である。では高分子の場合はどうであろうか。高分子は多数の構成単位, segments から成っている。それゆえ、高分子の分子間ポテンシャルは segment 間ポテンシャルの和として書けることが期待される。そして高分子溶液論もこの近似のもとに理論が進められ、

第1図 $\log \eta - \log M$ の関係

* Satoshi IMAI 東京工業大学・工博
The Viscosity Theory of Bulk Polymer on
Concentrated Solution

実験との一致を見た²⁾。それゆえこの理論でも、分子間ポテンシャルは segment 間ポテンシャルの和として近似できるとして話を進めていくことにしよう。さらに segment 間ポテンシャルの性質に関してもう一つの仮定をもうける。ここで取り扱う高分子が構成単位としてイオンを含まないことを考えれば、segment 間ポテンシャルは、たかだか Leonard-Jones 型のポテンシャルであるから、空間的にごく近づいた segment 間にしか力を及ぼし合わないと考えられる。そこで segment 間 potential の型がなんであれ、ここでは短距離性 short-range nature を仮定する。この仮定も高分子溶液論で仮定されてきたものである。分子間ポテンシャルに関する以上二つの仮定、加成性と短距離性とは、ともに溶液論で使用され、成功を収めてきたことを考えれば、高分子溶融体または濃厚溶液を特徴づける parameter として、二つの仮定から導かれた分子間ポテンシャルを使っても、それほどの誤りはおかさないものと思われる。というのは低分子では気体論から求められる parameter を使って液体状態の性質が記述できるからである。

1-1. 分子間ポテンシャル

上に述べた仮定を基にして分子間ポテンシャルを求めよう。まず segment 間ポテンシャルを表わす parameter を ϵ_0 としよう。さらに一つの分子の重心周りの segment の数密度を $\rho(\mathbf{R})$ とすれば

$$\rho(\mathbf{R}) = \sum_i^N \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_i) \quad (1)$$

となる。ただし高分子は N 個の segments からなっているとし、 i 番目の segment の座標を $\mathbf{R}$ とした。 $\delta(\)$ は Dirac の delta function である。(1) 式を使えば分子間ポテンシャルは

$$\epsilon_0 \int \rho(s) \rho(\mathbf{R}-s) ds \quad (2)$$

で与えられることが多くの人々により示されている。ただし ϵ_0 は segments 間 interaction を表わす parameter である。そこで segment の重心周りの分布を Gaussian⁷⁾ であるとして(2)式の計算を進めれば、(2)式の計算は容易に実行できて分子間ポテンシャル $\phi(\mathbf{R})$ ⁷⁾ は、

$$\phi(\mathbf{R}) = -BM^{1/2} \exp(-\beta^2 R^2) \quad (3)$$

$$B = \frac{\epsilon_0}{M_0^2} \left(\frac{9}{2a} \right)^{3/2} \left(\frac{Nb^2}{M} \right)^{3/2}$$

M : 分子量

M_0 : segment の分子量

b^2 : segment の mean-square length

$$\beta^2 = 9Nb^2/2$$

で表わせる。この結果は Flory⁷⁾ を始め多くの人々によって使われている。(3)式で注意すべきことは、高分子溶融体および濃厚溶液中では segment は互に引力を及

ぼし合っており平衡状態を保っていると考えられるので B は正でなければならない。また濃厚溶液中のポテンシャルは真空中のポテンシャルでなく、溶媒の位置に関して平均したものである。(3)式の示すところに従えば、分子間ポテンシャルは分子量の平方根に比例するが、高分子量の分子では非常に大きなものとなるであろう。さらに(3)式には segment 間ポテンシャルを表わす parameter ϵ_0 と unperturbed dimension を表わす parameter (Nb^2/M) のみしか含まれていないことに注意していただきたい。この試論の目的の一つはこの二つの parameter を基にして高分子の粘度を組立てる点にある。

1-2. 動径分布関数

次に1-1.で求めた、分子間ポテンシャルを使って、動径分布関数を求める問題に移ろう。この問題は、Kirkwood と Green により、別々に数式化され、Kirkwood-Born-Green-Yvon⁸⁾ の式として知られている。もちろんこの理論には近似が含まれているが、これを液体アルゴンに適用した場合にかなりの成功を収めていることを考えれば、高分子溶融体および濃厚溶液にこの式を適用しても、それほどの誤りはおかさないものと思われる。動径分布関数 $g(r)$ は、

$$n_2(r) = n_1^2(r) g(r) \quad (4)$$

$n_2(r)$: 2体分布関数

$n_1(r)$: 1体密度関数で、数密度と同じである。

で定義され、液体中に存在する局所的な秩序度を表わす関数である。Kirkwood-Born-Green-Yvon の式によれば、液体の $n_2(r)$ は

$$\log \frac{n_2(r)}{n_1^2(r)} + \frac{\phi(r)}{KT} = \frac{\pi}{n_1^2(r)} \int_0^\infty \int_{-S}^S (S^2 - t^2) \frac{t+r}{r} \left\{ n_2(t+r) - n_1^2(r) \right\} dt n_2(S) \frac{\phi'(s)}{KT} dS \quad (5)$$

の解で与えられる。(5)式は非線型であるから、一般的に解くことはできない。そこで(5)式を線型で近似して解くことが行なわれている。ここではそのような試みの一つである A. E. Rodriguez⁹⁾ によって提出された方法により動径分布関数 $g(r)$ を解くことにしよう。その方法とは一般的に $g(r)$ は気体中では $g(r) = \exp[-\phi(r)/KT]$ で表わせることを利用し流体中での $g(r)$ を

$$g(r) = \exp[-\phi(r)/KT + f(r)] \quad (6)$$

で表わし、(6)式の $f(r)$ が小さいとして、(5)式に代入して、 $f^2(r)$ 以上の高次の項を省略して、(5)式を線型にする方法である。この近似を使えば、計算の詳細は省略するが、

$$f(r) \cong 0 \quad (7)$$

が得られる。それゆえ、高分子液体中での動径分布関数は

$$g(r) \cong \exp [-\phi(r)/KT] \quad (8)$$

で与えられることになる。(8)式によれば、高分子溶融体および、濃厚溶液中では分子はほとんど Random に分布する。この結果は他の計算によっても示されている。さらに Flory-Huggins⁷⁾ の格子モデルがかなり濃度の高いところで実験と一致することはこのことと関係がある。

2. 高分子溶融体および濃厚溶液の粘度

輸送現象の統計力学によれば、分子間力と動径分布関数を知れば流体の粘度を計算することができる。しかしこの粘度は、分子形、分子の配向を大きく変化させない程度の shear rate の範囲での粘度に限られる。もともと今まで得られた輸送現象の統計力学は、分子間力が距離のみに依存する場合だけに限られている。幸い高分子では前にも示したように、分子間ポテンシャルがこの要請を満たしている。しかし高分子を high shear rate に置いた場合は、この要請は満たされなくなるであろう。事実、高分子は著しい構造粘性を示すことが知られている。それゆえここで求める粘度は shear rate を 0 にした極限の粘度 (zero shear viscosity) であると考えなければならない。Kirkwood-Buff-Green⁹⁾によれば、流体の粘度は、

$$\eta = \rho \frac{KT}{2\zeta} + \frac{\zeta}{15KT} \cdot \frac{N_A^2}{V_m^2} \int_0^\infty R^2 \phi'(R) g(R) \varphi_2(R) dR \quad (9)$$

V_m : the molal volume of liquid molecule

N_A : Avogadro number

$g(R)$: 動径分布関数

$\varphi_2(R)$: 動径分布関数の平衡からのずれを表わす関数で次の微分方程式を満たす

$$\frac{d}{dR} \left[R^2 g(R) \frac{d\varphi_2}{dR} \right] - 6 g(R) \varphi_2 = R^2 \frac{dg(R)}{dR} \quad (10)$$

で与えられる。(10)式は $R^2/2$ を特解として持つから一般解は (10) 式の右辺を 0 とおいた方程式、

$$\frac{d}{dR} \left[R^2 g(R) \frac{d\varphi_2}{dR} \right] - 6 g(R) \varphi_2 = 0 \quad (11)$$

を解けば与えられる。(11)式は微分方程式論の教えるところに従えば、 $R = 0$ の周りに展開した解があるはずである。そこで(11)式の解を $\varphi_2^{(1)}$, および $\varphi_2^{(2)}$ とすれば、

$$\begin{aligned} \varphi_2^{(1)} &= R^{11} \left[1 + \sum_1^\infty C_n R^n \right] \\ \varphi_2^{(2)} &= R^{12} \left[1 + \sum_1^\infty C'_n R^n \right] \end{aligned} \quad (12)$$

で与えられ、 λ および C_n, C'_n は次式により与えられる。

$$F(\lambda) = \lambda^2 + (2-1)\lambda - 6 = 0 \quad (13)$$

$$\begin{aligned} C_n F(\lambda + n) + \sum_{m=1}^{n-1} C_{n-m} \{P_m(\lambda + n - m) + q_m\} \\ + P_n \lambda + q_n = 0 \end{aligned} \quad (13)$$

P_n , および q_n は

$$P(R) = 2 + R^2 \frac{d}{dR} (\ln g(R)) \quad (14)$$

$$Q(R) = -6$$

の R についての展開級数の展開係数である。

以上で粘度を計算するための材料はすべてそろったことになる。そこで(10)~(12)式を(9)式に代入して、粘度を求める。紙面の都合上、詳細は省略するが、結果として次式をうる。

$$\begin{aligned} \eta = \text{const.} \cdot \frac{\zeta}{KT} \cdot \frac{BM}{KT} \cdot \frac{\exp \left[\frac{BM^{\frac{1}{2}}}{KT} \right]}{\left[1 + \frac{BM^{\frac{1}{2}}}{KT} \right]^{\frac{1}{2}}} + \\ \text{const.} \cdot \frac{\zeta}{KT} \left(\frac{B}{KT} \right)^2 M^{\frac{3}{2}} \frac{\exp \left[\frac{BM^{\frac{1}{2}}}{KT} \right]}{\left[1 + \frac{BM^{\frac{1}{2}}}{KT} \right]^{\frac{1}{2}}} \times \\ \sum \frac{(2^{n+1})!! U_{2n}(\lambda)}{2^n \left[1 + \frac{BM^{\frac{1}{2}}}{KT} \right]^n} \end{aligned} \quad (15)$$

ただし $U_{2n}(\lambda)$ は C_{2n} より R に関する項を取り除いた残りの係数である。

理論は(15)式の ζ すなわち friction constant を分子間ポテンシャルより求めなければ完結したとはいえないが、その計算はまた別の機会に求めることとして、(15)式の語るところに耳を傾けよう。(15)式で、

$$\frac{BM^{\frac{1}{2}}}{KT} \ll 1$$

すなわち分子間力が小さく、分子量が小さいとすれば、

$$\eta \propto M + M^{1.5} \quad (16)$$

であるが、 $BM^{\frac{1}{2}}/KT \gg 1$ の場合、すなわち分子間引力が小さくとも、分子量が大であれば、

$$\log \eta \propto M^{\frac{1}{2}} \quad (17)$$

となる。ただし(16), (17)式は ζ が分子量によらないとした場合の話である。実際には分子量依存性が考えられるから、もう少し複雑な表現となるであろう。

3. 実験との比較

多くの実験データを $\log \eta$ を $\log M$ に対してプロットした場合、ある分子量 M_0 までは傾斜が 0.6~1.5 であることから見て(16)式はまず問題なさそうである。問題は(17)式である。今までは M_0 以上で、傾斜が 3.4 になるとされていた。(17)式は $\log \eta$ と $M^{\frac{1}{2}}$ をプロットすればどんな高分子でも高分子量のところで直線関係が得られることを示している。一体どちらが真実であろうか。

歴史的には Flory¹⁰⁾ が $\log \eta$ と $M^{\frac{1}{2}}$ をプロットして直線関係を1940年代に示した。ところがポリイソブチレン

でこの $\log \eta \sim M^{1/2}$ のプロットをすると、直線関係が得られないことが Flory と Fox¹¹⁾ の実験により示された。そこで彼らは $\log \eta \sim \log M$ のプロットをして、ある分子量以上で、 η が M の3.4乗に比例することを主張した。そしてその後の粘度の研究は、この3.4乗の説明のために entanglements の概念を導入して、この概念は広く普及されるに至った。このポリイソブチレンについての Flory と Fox のデータから $\log \eta \sim M^{1/2}$ のプロットを試みよう (第2図)。

これを見ると、低分子量領域では確かに直線関係から大きくずれているが、高分子量領域では本理論の要求する通りの直線関係が得られていることがわかる。

そこで他の高分子についても、 $\log \eta \sim M^{1/2}$ をプロットしてみよう (第3, 4, 5図)。

以上の結果から多くの高分子で $\log \eta$ と $M^{1/2}$ に直線関係が満足されることがわかった。さらに分子間引力、すなわち parameter B が大きいほど、低分子量領域までこの直線関係が満たされている。まさしく理論の要求する通りである。そしてわれわれは、高分子の粘度から、分子間ポテンシャルを得る手段を得ることができたのである。

第1表 $\frac{B}{KT} \times 10^3$ の値

Polymer	PIB	PS	PEO	PVAc	PVAc (10%)
$\frac{B}{KT} \times 10^3$	4.2	8	23	8.1	2.5

第2図 溶融粘度— $M^{1/2}$, 試料はポリイソブチレン, 温度217°C (T.G. Fox, P.J. Flory: *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 2384 (1948))

第3図 試料はPVAc, 溶媒はMEK, 濃度10%, 温度30°C (S. Onogi et al.: 日米合同セミナー (1965 京都))

4. 本理論の問題点

この理論で出発点とした Born-Green-Kirkwood-Yvon の液体論が高分子の濃厚溶液または融液に適用できるかどうかを検討しなければならない。この点については Fixman が取り上げているから文献だけを上げておこう¹²⁾。

次に粘度の計算に使った Kirkwood-Buff-Green の式については、今のところ低分子物質についても明確に確立された理論とはいえない。

さらに本理論に表われた friction factor ζ を分子論的に求める必要がある。

以上三点を考えれば、この理論はまだ出発点にすぎたばかりであるといえる。しかし本理論が示したように、実験データをプロットする場合には細心の注意をはらわなければならない。すなわち $\log \eta$ を $\log M$ に対してプロットすれば折点が現われるが、そしてこの折点を M_e をめぐって種々の議論がなされてきたが、Flory が最初にプロットしたように $\log \eta \sim M^{1/2}$ をプロットすればはっきりした折点は現われず、グラフはきわめて自然の形をとる。

この $\log \eta \sim M^{1/2}$ の直線関係をめぐっての議論の方が

第4図 溶融粘度, 試料はポリスチレン, 温度は217°C, (T.G. Fox, P.J. Flory: *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 2384 (1948))

第5図 溶融粘度, 試料はポリエチレンオキサイド, 温度は80°C, (A. Teramoto, H. Fujita: *Makromol. Chem.*, 85, 261 (1965))

実りが多かったかも知れない。つまり“entanglements”の迷路に入らずにすんだかもしれないのである。

5. 結 論

本理論で筆者は高分子の粘度を分子間ポテンシャルと分子量のみを用いて記述することを試みて、ある程度の成功を取めた。これによれば、高分子の粘度といえども分子量と分子間ポテンシャルのみにより記述できるものであり、entanglements など必要がなかった。それゆえ、高分子は熔融状態または濃厚溶液中においても、なお一個の分子としてふるまっている。他の分子との相互作用は希薄溶液の場合と同様、segment 間 interaction の結果であり、他の何の相互作用の様式も必要としないのである。

この entanglements の否定は、今後高分子の物性を論ずる際、大いに注意すべき点である。今まで entanglements の存在を仮定して導かれたあらゆる結論は書きかえられなければならない。これは今後に残された問題であり、WLF 式の検討はすでに筆者らが手をつけたところであるが、その他の問題はまだ、手をつけていない。検討を必要とする問題が沢山あるはずであるから早急な検討が望まれる。たとえば free volume theory の検討はおもしろい問題であろう。free volume なる不明確な概念が早く分子間ポテンシャルの言葉で語られる日を待っているのは筆者だけではないであろう。

文 献

- 1) H. Staudinger : *Ber*, **63**, 222 (1930)
- 2) M. Kurata, W.H. Stockmayer : “*Fortsch.*

Hochpolymer-Forsch” **196** (1963); M. Kurata et al. : *J. Chem. Phys.*, **41**, 139 (1964); 今井 敏 : 第十三回高分子討論会 (於東京)

- 3) たとえば H. S. Green : “The molecular theory of Fluid. North-Holland” Pub. Co. Amsterdam (1954)
- 4) T. G. Fox, S. Gratch, S. Loshaek : *Rheology* Vol. I 443 (Academic press, New York (1956))
- 5) Y. Chikahisa : *J. Phys. Soc. Japan*, **19**, 92 (1964)
- 6) たとえば J. G. Kirkwood et al. : *J. Chem. Phys.*, **10**, 394 (1942)
- 7) たとえば P. J. Flory : *Proc. Roy. Soc.*, **A196**, 73 (1949)
- 8) A. E. Rodriguez : *Principle of polymen Chemistry* (1953)
- 9) J. G. Kirkwood, F. P. Buff, M. S. Green : *J. Chem. Phys.*, **17**, 988 (1949)
- 10) P. J. Flory : *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1057 (1948)
- 11) T. G. Fox, P. J. Flory : *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2384 (1948)
- 12) M. Fixman : *J. Chem. Phys.*, **33**, 370 (1960)
- 13) K. Ninomiya, J. D. Ferry, Y. Oyanagi : *J. Phys. Chem.*, **67**, 2297 (1963)
- 14) A. Teramoto, H. Fujita : *Makromol. Chem.*, **85**, 261 (1965)
- 15) S. Onogi et al. : 日米シンポジウム (於 京都 1965)

会費・購読費の納入について

昭和 41 年 6 月 30 日以下記の方々が会費切れとなりました。至急ご納入下さい。

なお、41 年下期より正会費および高分子化学購読費が改正されましたのでご注意下さい。

a. 該当者

- i) 昭和 40 年度下期より 1 カ年間 (昭和 40 年 7 月 ~ 41 年 6 月) の会費または購読費を納めている方。
- ii) 昭和 41 年上期のみ (昭和 41 年 1 ~ 6 月) の会費または購読費を納めている方。

b. 送金方法

- i) 本誌とじ込みの振替用紙を使用されるのが最も便利です。その他現金など (小切手・為替) の場合は必ず書留でお送り下さい (書留以外の場合、事故発生があっても責任は負いません)。
- ii) 振替用紙の通信欄には、氏名・会員番号・送金の明細を必ずご記入下さい。

- iii) 送付先は 高分子学会会員課 (東京都中央区日本橋本町 3-9 繊維会館 2 階)
電話によるお問合せは直接会員課へねがいます。
東京 (253) 8703・(251) 5545

c. 金 額

(円)

	1 カ年 (昭和 41 年下期 昭和 42 年上期)	半カ年 (昭和 41 年下期)
正会員会費	1,100 (下期) 1,100 (上期)	1,100
「高分子化学」購読費	2,000	1,000
「海外高分子研究」購読費	1,800	900