Chemical Physics of Concentrated Highpolymer Solution

XV. Reduction Law of Concentration for Viscosity and Dependence of Zero Shear Viscosity on Concentration

By Haruo Takenaka* and Wataru Ueno*

Ferry's reduction law of concentration, i.e.,

$$a_C = \frac{\eta C_0}{\eta_0 C} \text{ or } \eta' C_0 (\omega a_C) = \frac{C_0}{a_C C} \eta'_C(\omega)$$

is found to be applicable to the viscoelasticity of acetone solution of nitrocellulose, which has been reported in the previous paper XIII. A linear relationship between $\log a_C$ and $\log 1/C$ is also found, where a_C is the so-called reduction factor of concentration and c is concentration. Below 30% concentration, there exists a linear relationship between the logarithm of zero shear viscosity $\log \eta_0$ and C , whereas above that concentration $\log \eta_0$ has more serious dependence on concentration. Activation energy of relaxation process extrapolated to zero concentration is 3.5 kcal/mol, which is very large compared with that of pure solvent, 1.6 kcal/mol.

第 16 報 硝酸纖維素アセトン溶液粘弾性の換算則、総合換算則 および緩和スペクトル

(1960 年 12 月 15 日受理)

竹中 治夫**・上野 弥**

要 旨 第 13 報の測定結果に対し、著者の創意による重合度換算則の成否を検討し、その換算係数が 0.3 乗に比例することを認め、総合換算則として、

$$\eta = \left\{ a \frac{TC}{T_0 C_0} \left(\frac{P_0}{P} \right)^{0.3} \right\} \eta_0$$

が成立することを示した。また第 14, 15 および本報の考察に基づき、硝酸纖維素アセトン系濃厚溶液の $10^{-3} \sim 10^0$ 秒の間の緩和時間スペクトルを求め、Ferry らの結果と合わせて纖維素誘導体溶液の緩和時間スペクトルを明らかにした。

1. 緒 言

濃厚溶液の粘弾性的性質は、溶質高分子の平均重合度および重合度分布に依存することが予想され、重合度に関しても温度や濃度における同じように重合度-周波数の換算法則が成立する可能性があるものと考えられるので、この点に関して第 13 報の実験結果を考察しよう。また高分子熔融液やゲル状態の濃厚溶液系では 0 せん断粘度と重合度の間に 3.4 乗則なる経験則が認められているが、これらの関係も検討する。さらに前報までの温度、濃度換算則と本報の重合度換算則とを総合した総合換算則について検討を試みたい。

また高分子物質の固態、ゲル状態における粘弾性は、それらの系に特有の特性函数である緩和時間スペクトル

によって統一的に記述できるが、上述の換算則を用いて硝酸纖維素アセトン系濃厚溶液の緩和時間スペクトルを求め、Ferry らの纖維素誘導体溶液のより短緩和時間側におけるスペクトルと合わせて纖維素誘導体としてのスペクトルを考察してみよう。

2. 重合度換算則

濃厚溶液の粘弾性的性質は高分子の重合度とその分布のしかたによって影響されることが考えられるが、十分な研究をみるに至っていない。重合度に関する結果は Fig. 1 のとおりで、平均重合度が大きくなれば、動的粘性率が低下し動的弾性率が急増する領域は低周波数側にずれ、粘度の値自身も上昇する。

前報までの結果からみると、平均重合度に関しても、

* Fuji Photo Film Co. Research Laboratory (Minamiashigara-machi, Kanagawa-ken.)

** 富士写真フイルム株式会社研究所(神奈川県足柄上郡南足柄町)

温度、濃度と同じく、周波数に対する換算が可能であると思われる。重合度 196 を基準状態にとり、20°C、25% の η' に関して重ね合せを行なった結果が Fig. 2 である。

すなわち、本実験に使用した試料は未分別であるが、重合度に関する換算則の成立が認められたわけである。

換算係数を a_P 、重合度を P とし、 a_P と P の log プロットを行なうと

Fig. 2 Applicability of polymerisation degree reduction law (25%, 20°C). Reduction to 196

Fig. 3 Relation between polymerisation degree reduction factor a_P and degree of polymerisation P

Table 1 Polymerization degree reduction factor

P	$\log a_P$ (obs.)	$\log a_P$ (calc.)
196	0	0
133	-0.79	-0.82
48	-2.87	-2.81

Fig. 1 Applicability of concentration reduction law (20°C). Reduction to 25%

Fig. 3 のごとく本実験重合度の範囲では直線になる。シフトにより求めた換算係数 a_P の値を Table 1 に示す。

温度および濃度に関する換算係数がそれぞれ温度および濃度に比例したのに対し、 a_P は近似的に (1) 式で表わすことができる。

$$\left. \begin{aligned} a_P &= \left(\frac{P}{P_0}\right)^{0.3} \left(\frac{\eta_P}{\eta_{P_0}}\right) \\ \eta'_P(a_P\omega) &= \frac{1}{a_P} \left(\frac{P}{P_0}\right)^{0.3} \cdot \eta_P(\omega) \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

η は定常流粘度、 η' は動的粘性率、添字 0 は基準状態を表わす。(1) 式により求めた a_P とシフトから直接求めた a_P の値を Table 1 に比較した。すなわちこの系については、本実験範囲で温度、濃度、重合度の周波数に関する換算が可能である。しかし種々の緩和時間をもった運動単位がすべて同じ重合度依存性をもつとは考えにくく、短緩和時間側に対応する周波数ではその依存性はきわめて小さくなるものと考えられる。

3. 0 せん断粘度と分子量の関係

流動に及ぼす分子量効果について、Flory の提出した分子量の平方根則の後、Fox, Flory¹⁾, Loshaek²⁾ によって一般にある分子量(鎖長)以上で (2) 式の関係があること、すなわち 0 せん断粘度 η_0 は分子量 M の 3.4 乗に比例することが示された。

$$\log \eta_0 = 3.4 \log M + K(T) \quad (2)$$

K は温度の函数である。その後ポリメチルメタクリレート³⁾、ポリスチレン⁴⁾、ポリイソブチレン⁵⁾、ポリビニルアルコール⁶⁾ などの濃厚溶液についてもこの関係が適用できることが報告され、(2) 式は鎖状高分子の熔融液、

濃厚溶液に関して一般的な関係式であるとされている。たとえばポリイソブチレン⁵⁾では粘度と分子量の log-log プロットの傾斜は溶液濃度が変わっても変化していない。

3 種の硝酸纖維素の粘度平均分子量 M はそれぞれ 1.26×10^4 , 3.46×10^4 , 5.12×10^4 である。 M と η_0 の 20°C における log-log プロットを Fig. 4 に示す。そ

Fig. 4 Molecular weight dependency of zero shear viscosity at 20°C

の関係は直線関係を満足しているが傾斜は濃度に著しく依存し、たとえば濃度 10% では 2.3, 20% で 3.4, 25% では 3.9 になる。さらに高濃度の 25, 30% では分子量が大きい領域での粘度と重合度の関係は直線からずれ、そのずれは高濃度ほどより低分子量から起り、粘度の分子量依存性はさらに大きくなる。したがって硝酸纖維素の濃厚溶液では一義的に (2) 式の関係は満足しない。すなわち隣接分子との相互作用性がきわめて強くこれは纖維素誘導体の特徴と考えられる。

この傾斜は前報に示されたように 20~40°C の範囲において温度に無関係である。20% 以上の濃度において傾斜が 4 を越えることは、現在まで研究された溶融液の

場合と比較して注意してよい。臨界濃度以下での低分子量域における傾斜は溶融物では 0.8~1.8 の範囲にある。

通常の方法に従い⁷⁾, η' から一次近似で求めた 25% 溶液の 20°C における緩和スペクトル Fig. 5 を示す。ただし、これは濃度換算をした曲線から計算したものである。重合度が低くなるとスペクトルは短緩和時間側にずれることがわかる。

Fig. 5 Effect of mean degree of polymerisation on the relaxation spectrum of cellulosenitrate solution in acetone 20°C, 25%

4. 総合換算則

第 14 報~本報の結果に従えば、硝酸纖維素アセトン溶液の粘弾性の温度、濃度、重合度に関する換算効果は単純に (5), (6) 式の形で記述することができる。すなわち総合換算係数を a で表わせば

$$a = a_T a_C a_P \quad (3)$$

$$\eta = \left\{ \frac{CT}{C_0 T_0} \left(\frac{P_0}{P} \right)^{0.3} \right\} \eta_0 \cdot a \quad (4)$$

であるから

$$G'(\omega) = \frac{CT}{T_0 C_0} \left(\frac{P}{P_0} \right)^{0.3} G'_0 \left\{ \omega \frac{\eta T_0 C_0}{\eta_0 T C} \left(\frac{P}{P_0} \right)^{0.3} \right\} \quad (5)$$

$$\eta'(\omega) = \left(\frac{\eta}{\eta_0} \right) \eta'_0 \left\{ \omega \frac{\eta T_0 C_0}{\eta_0 T C} \left(\frac{P}{P_0} \right)^{0.3} \right\} \quad (6)$$

で与えられる。ここに η は定常流粘度であり、添字 0 は基準状態を示す。 C は単位体積あたりの溶質の重量分率、 P は重合度、 T は絶対温度である。

本実験範囲では (5), (6) 式は成立するが、濃度に関しては Dewitt らの指摘するように、全濃度範囲でこれが適用できるか否かは、硝酸纖維素アセトン系において

も疑問であり、より高濃度側ではさらに検討を要するであろう。また単位体積あたりの溶質分子のからみあいの問題という点では重合度に関しても濃度と同様であり、係数がどこまで重合度の 0.3 乗に支配されるかは今後の問題である。しかし少なくとも重合度は濃度に比較してかなり効果の小さいものであることは認められるであろう。

5. 緩和時間スペクトル

濃厚溶液の緩和スペクトルは Ferry 一派、および小野木らによって繊維素誘導体、ポリビニルアルコールなどについて研究された。濃厚溶液においても、固態の無定形高分子の場合と同様に緩和時間スペクトルのくさび部分と箱形部分が存在し、その形は高分子鎖の化学構造、溶媒の種類濃度にはあまり影響がなく、それらに応じてスペクトルの強度および緩和時間に対する位置を異にする。筆者らの硝酸繊維素-アセトン系の 20°C, 25% における各重合度に対する緩和時間スペクトルは Fig. 5 に示したとおりである。この部分はスペクトルの長緩和時間側の箱形分布の流動端に当たると考えられ、スペクトルの短緩和時間側における強度約 10^6 dyne/cm² の箱形分布の平坦部の存在を予測させる。この周波数範囲においては重合度の効果は顕著に現われ、緩和時間が短くなるとその効果を減少する傾向をもつ。すなわち重合度の影響を受けるくらいにこれらの緩和時間を有する高分子鎖の応答単位は大きい。Ferry らによって求められた三硝酸繊維素-イソフロン系溶液の緩和時間スペクトル⁸⁾と、筆者らの求めた硝酸繊維素アセトン系濃厚溶液のそれをプロットすると Fig. 6 のごとくなる。ただし

Fig. 6 Relaxation spectrum of cellulose derivatives which is reduced to unit viscosity and concentration at 35°C

Fig. 6 は 35°C における単位濃度、単位粘度の状態のスペクトルであり、筆者らのスペクトルは Fig. 5 のそれをこの状態に換算したものである。スペクトル H ($\log \tau$) と緩和時間 τ には添字 r を付して Fig. 5 と区別した。Fig. 6 の斜線部は Ferry および Philipoff らの三硝酸繊維素、酢酸繊維素溶液のスペクトルの存在する範囲を示し、筆者らの結果と合わせて繊維素誘導体溶液の長緩和時間領域の箱形部分のスペクトルの様子が明らかであろう。

6. 結 言

1) 硝酸繊維素アセトン系濃厚溶液の粘弾性に対する重合度の効果を検討した結果、重合度周波数換算則が成立し、その換算係数は重合度の 0.3 乗に比例することを認めた。

2) 重合度換算係数の対数と重合度の対数は直線関係を満足する。

3) 0 せん断粘度の重合度効果について、いわゆる 3.4 乗則は一義的に成立せず、粘度-重合度の対数プロットの傾斜は濃度が高くなるほど大きくなり、また高濃度領域ではその関係は直線からずれて傾斜はより大きくなり 4 以上に及ぶ。

4) 温度、濃度、重合度に関する総合換算則を求めた。

5) 平均重合度 196, 133, 48 の 3 種の硝酸繊維素アセトン濃厚溶液の緩和時間スペクトルを求めた (20°C, 25 wt % に換算)。これは Ferry らの求めたスペクトルの箱形分布とよく結合することができて繊維素誘導体溶液の 10^{-10} ~ 10^0 秒の緩和時間スペクトルが明らかにされた。

付 記： 本報の発表を許可された当社専務藤沢信博士に感謝の意を表す。

文 献

- 1) たとえば T. G. Fox and P. J. Flory: *J. Polymer Sci.*, **14**, 315(1954)
- 2) たとえば T. G. Fox and S. Loshaek: *J. Appl. Phys.*, **26**, 1080(1955)
- 3) F. Bueche: *J. Appl. Phys.*, **26**, 738(1955)
- 4) F. Bueche: *ibid*, **24**, 423(1953)
- 5) M. F. Johnson, et al: *J. Colloid Sci.*, **7**, 498(1952)
- 6) S. Onogi et al: *J. Appl. Phys.*, **29**, 1503(1958)
- 7) 小野木重治: レオロジー要論, 119 (槇書店)
- 8) D. J. Plazek and J. D. Ferry: *J. Phys. Chem.*, **60**, 289(1956)

Chemical Physics of Concentrated High Polymer Solution

XVI. Reduction Law of Degree of Polymerization and Overall
Reduction Law on the Viscoelasticity of Acetone Solution
of Nitrocellulose, and the Spectrum of Relaxation Time

By Haruo Takenaka* and Wataru Ueno*

“Reduction law of degree of polymerization” is found to be applicable to the result of the previous paper XIII of this series. In this law, the reduction factor is proportional to the 0.3 power of reduced degree of polymerisation. Overall reduction law, concerning with temperature, concentration and degree of polymerisation, is written as follows:

$$\eta = \left\{ a \frac{TC}{T_0 C_0} \left(\frac{P_0}{P} \right)^{0.3} \right\} \eta_0$$

From the results of the XIV, XV and this papers, the spectrum of relaxation time of concentrated solution of nitrocellulose in acetone was calculated in the range of relaxation time from 10^{-5} to 10^0 second. Combining our result with Ferry's one, we have obtained the spectrum of relaxation time in the wider region for the solution of cellulose derivatives.

* Fuji Photo Film Co. Research Laboratory (Minamiashigara-machi, Kanagawa.)