ノート

Non-Newtonian Behavior in Steady Shear Flow of Narrow Distribution Polystyrene Solutions with Low Concentration

by

Yoshio ITO and Shunsuke SHISHIDO

(Department of Chemistry, Faculty of Science, Niigata University, Niigata 950-21)

The dependence of viscosity η on shear rate $\dot{\gamma}$ ranged from lower Newtonian to upper Newtonian flow regions has been measured for solutions of a narrow distribution polystyrene ($\bar{M}_w = 3.92 \times 10^5$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.10$) in diethyl phthalate at 30.0°C. Plots of $(\eta - \eta_{\text{fric}})/(\eta_0 - \eta_{\text{fric}})$ versus $f\dot{\gamma}\tau_R(\eta_0 - \eta_{\text{fric}})/2\eta_0$ are accordant with the Graessley theoretical curve for the fluid of narrow distribution polymer, where η_0 is the zero shear viscosity, η_{fric} is a frictional viscosity parameter nearly independent of shear rate, and $\tau_R = 6\eta_0\bar{M}/\pi^2cRT$. f is a shift factor which is 1 for the solutions of concentrations c from 0.562 to 0.0603g/cm³, and decreases with decreasing concentration below 0.0330g/cm³.

Results show that the steady shear viscosity consists of the shear dependent entanglement viscosity η_{ent} and the shear independent frictional viscosity η_{fric} and that the upper Newtonian behavior appears when η_{ent} becomes smaller than η_{fric} with increasing shear rate. A calculation of fractional reduction in the entanglement density under the existing shear condition shows that there remain residual entanglements even in the region of upper Newtonian flow.

低濃度ポリスチレン溶液の非ニュートン流動性

伊藤良夫・完戸俊助*

(原稿受理: 1976年12月1日)

1. 緒言

線状高分子およびその溶液の定常ずり粘度のずり速度依存性に関する実験結果は、Graessley の理論と良く合うとされている^{1)~6)}。しかし、低濃度の線状高分子溶液に関する実験結果は、溶液濃度が低くなるほど、またずり速度が大きくなる程理論との不一致が著しくなる^{7),8)}。これに対して、著者らは中程度の分子量のポリジメチルシロキサンおよびその溶液と市販のポリスチレンのフタル酸ジエチル (DEP) 溶液 (15~50%wt) との非ニュートン粘度を、下のニュートン流から上のニュートン流のずり速度範囲にわたり測定し、ずり粘度 η は Graessley のからみ合い粘度 η_{ent} と高分子鎖間、高分子鎖と溶媒分子間、溶媒分子間等の摩擦による粘度 η_{fric} とから成ると考え、これらのずり速度 $\dot{\gamma}$ 依存性は $-d\eta_{\text{ent}}/d\dot{\gamma} \gg -d\eta_{\text{fric}}/d\dot{\gamma} = 0$ と予想できることから、 η_{fric} をパラメータとして実験結果を整理した。結果は $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2$ に対する Graes-

sley 理論と良く一致している^{9)~11)}。

本研究は、中および低濃度の狭い分子量分布をもつポリスチレンの DEP 溶液の非ニュートン粘度を、下のニュートン流から上のニュートン流の範囲にわたり測定した結果を、前報の結果と比較しつつ Graessley の理論で整理し、非ニュートン流動の機構に関する知見を得ることを目的としている。

2. 実験

粘度 η は N₂ ガス押出型粘度計¹²⁾で測定した。この実験では毛細管半径 r が 2.62×10^{-2} cm, 毛細管長さと半径との比 l/r が 3.10~73.93, および r が 1.33×10^{-2} cm, l/r が 5.78~146.3 の 2 種類の毛細管の組を用いた。Bagley 末端補正は r の同じ毛細管の組で行い、流動曲線として採用したずり速度 $\dot{\gamma}$ は、Bagley プロットが直線関係を保持する範囲に限った。更に別の r の毛細管の組についての Bagley 末端補正から流動曲線を求め、前の流動曲線との一致を確かめた。非ニュートン流補正と運動エネルギー補正

* 新潟大学理学部 新潟市

は常法で行った。試料には Pressure Chemical 社の標準ポリスチレン ($\bar{M}_w = 3.92 \times 10^5$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.10$) の DEP 溶液を用い、その濃度は Table 1 に記してある。

3. 結果および考察

Fig. 1 に示した $\eta \sim \dot{\gamma}$ 関係のうち、濃度 $5.62 \times 10^{-1} \sim 6.03 \times 10^{-2}$ g/cm³ の試料についての Graessley プロット $(\eta - V_s \eta_s)/(\eta_0 - V_s \eta_s) \sim \dot{\gamma} \tau_R (\eta_0 - V_s \eta_s)/2\eta_0$ [ここで $\tau_R = 6\eta_0 \bar{M}/\pi^2 c RT$, V_s = 体積分率, η_s = 溶媒粘度] と、 $V_s \eta_s$ のかわりに摩擦項補正として上のニュートン粘度 η_∞ を用いたとき¹³⁾ の Graessley プロットを Fig. 2 に示す。Fig. 3 は Table 1 の η_{fric} で補正した Graessley プロットで、下のニュートン流から上のニュートン流までの全ずり速度範囲にわたり、狭い分子量分布に対する Graessley の理論曲線と一致している。市販のポリスチレンの DEP 溶液についての結果が、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2$ の理論曲線と一致していた¹¹⁾ ことと合せ考えると、理論と実験との一致は極めて良好である。

Fig. 1. Dependence of viscosity η on rate of shear $\dot{\gamma}$ for solutions of a narrow distribution polystyrene in diethyl phthalate at various concentrations at 30.0°C. The symbols are explained in Table 1.

Graessley²⁾ によると、からみ合い密度 E_f の $\dot{\gamma}$ 依存性は、 $G(\theta) = E_f/E_0 = (2/\pi) \{ \cot^{-1} \theta + \theta/(1+\theta^2) \}$ [本研究では $\theta = \dot{\gamma} \tau_R (\eta - \eta_{fric})/2\eta_0$ を用いた] により計算できる。 $\dot{\gamma}$ によるからみ合い密度の減少 $1 - G(\theta)$ と $(\eta - \eta_{fric})/(\eta_0 - \eta_{fric}) = \eta_{ent}/\eta_{ent,0}$ との関係が Fig. 4 に示されている。理論 (実線) と実験との一致は極めて良い。ずり速度が上のニュートン流に到達した点での $1 - G(\theta)$ 値と $(\eta_\infty - \eta_{fric})/\eta_{fric} = \eta_{ent,\infty}/\eta_{fric}$ 値とが Table 1 に記してある。

これらの結果は、比較的からみ合い密度が小さいと考えられる中濃度溶液では、Graessley の提案のごとくポリマー間のからみ合いのほどが非ニュートン流動性の原因となり、流れが上のニュートン流に到達してもなおポリマー間のからみ合いが残っていることを示す。このからみ合いを更にほどくには、極めて高い $\dot{\gamma}$ で流すことが必要であるが、この $\dot{\gamma}$ 領域では測定された粘度 η

Fig. 2. Graessley's plots modified by solvent viscosity η_s (open symbol) and by upper-Newtonian viscosity η_∞ (closed symbol) from 0.562 to 0.0603 g/cm³, where V_s is the volume fraction of solvent and $\tau_R = 6\eta_0 \bar{M}/\pi^2 c RT$. Pips are those in Table 1. The dotted line shows the Graessley theoretical curve for $Z=10$ of ref. 2.

Table 1. Zero-shear viscosity η_0 , upper-Newtonian viscosity η_∞ , frictional viscosity η_{fric} , shift factor f for reduced shear rate, ratio of upper-Newtonian entanglement viscosity to frictional viscosity $\eta_{ent,\infty}/\eta_{fric}$, and fractional reduction in entanglement density $1 - G(\theta)_\infty$ at the onset of upper-Newtonian flow.

conc. (g/cm ³)	symbol	η_0 (poise)	η_∞ (poise)	η_{fric} (poise)	$1/f$	$\eta_{ent,\infty}/\eta_{fric}$	$1 - G(\theta)_\infty$
5.62×10^{-1}	○	4.07×10^5	1.56×10^4	$9.2_0 \times 10^3$		0.696	0.608
4.41×10^{-1}	○	1.52×10^4	6.62×10^2	$4.0_0 \times 10^2$		0.655	0.648
3.37×10^{-1}	○	1.22×10^3	7.38×10	$5.0_0 \times 10$		0.476	0.521
2.23×10^{-1}	○	7.68×10	9.80	6.5_0		0.581	0.407
1.19×10^{-1}	○	5.90	1.58	1.3_0		0.215	0.347
6.03×10^{-2}	○	1.23	5.80×10^{-1}	$5.3_0 \times 10^{-1}$		0.0943	0.353
3.30×10^{-2}	○	4.58×10^{-1}	2.87×10^{-1}	$2.6_2 \times 10^{-1}$	1.6	0.0954	0.339
1.57×10^{-2}	○	2.20×10^{-1}	1.65×10^{-1}	$1.4_5 \times 10^{-1}$	2.8	0.137	0.253
1.18×10^{-2}	△	1.81×10^{-1}	1.45×10^{-1}	$1.3_0 \times 10^{-1}$	4.5	0.115	0.162
8.13×10^{-3}	▽	1.56×10^{-1}	1.32×10^{-1}	$1.2_0 \times 10^{-1}$	5.8	0.100	0.129
5.59×10^{-3}	□	1.40×10^{-1}	1.23×10^{-1}	$1.1_0 \times 10^{-1}$	8.0	0.118	0.110
3.26×10^{-3}	◇	1.25×10^{-1}	1.15×10^{-1}	$1.0_3 \times 10^{-1}$	24.0	0.116	0.0239
solvent	○	1.00×10^{-1}	1.00×10^{-1}	1.00×10^{-1}

Fig. 3. Graessley's plots modified by frictional viscosity η_{fric} in Table 1.
 Graessley's curve for $Z=10$ of ref. 2.
 — Graessley's curve for $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1$, $(Z=\infty)^2$.
 --- Graessley's curve for $\bar{M}_w/\bar{M}_n=2$, $(Z=0)^2$.

Fig. 4. Relation of relative decrease of entanglement viscosity $\eta_{\text{ent}}/\eta_{\text{ent},0} = (\eta - \eta_{\text{fric}})/(\eta_0 - \eta_{\text{fric}})$ to fractional reduction in entanglement density $1 - G(\theta)$. The solid line is a theoretical curve calculated for $Z=10$ of ref. 2.

の大部分が $\dot{\gamma}$ 依存性のほとんどない η_{fric} 項から成るために、粘度は事実上上のニュートン流として測定されることになる。

$3.3 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^3$ 以下の低濃度溶液については、Table 1 の η_{fric} の値を用いると、Graessley の理論曲線（破線）と平行な Graessley プロット（黒印）が Fig. 6 のように得られる。これはからみ合いに要する特性時間^{1),2)} τ_R が中濃度の場合のように一定でなく、濃度の減少とともに急速に減少することを暗示している。Fig. 6 の白印は、Table 1 のシフト因子 f を掛けた結果で、中濃度のときの狭い分子量分布 ($Z=10$) に対する Graessley 曲線と全く一致している。 $(\eta - \eta_{\text{fric}})/(\eta_0 - \eta_{\text{fric}})$ 対 $1 - G(\theta)$ のプロットについても、中濃度のときの関係に完全に一致している。この結果はからみ合いに要する特性時間 τ_R が異なる以外は、低濃度の場合と中濃度の場合とでは、本質的に非ニュートン流動の機構が同じであることを示していると考えられる。

この実験において、低濃度と中濃度の分類は Graessley プロットに対する差異から行い、その臨界濃度は 0.0603 と 0.0330 g/cm^3 の間にあった。この実験で用いた試料を 30°C で長時間放置する

Fig. 5. Graessley's plots modified by solvent viscosity η_s (open symbol) and upper-Newtonian viscosity η_∞ (closed symbol) from 0.0330 to 0.00326 g/cm^3 (cf., Table 1), where V_s is the volume fraction of solvent. The dotted line shows the Graessley curve²⁾ for $Z=10$.

Fig. 6. Graessley's plots modified by frictional viscosity η_{fric} in Table 1 (closed symbol) and those horizontally shifted by factor f in Table 1 (open symbol). The dotted line shows the Graessley curve²⁾ for $Z=10$.

と、 0.0330 g/cm^3 以下の濃度の試料は透明のままであるが、 0.0603 g/cm^3 以上の濃度の試料は白濁することが観察され、上の臨界濃度と対応していて興味のある問題であるが、その他の物性と臨界濃度との関係の詳細な検討は、今後の課題である。

(昭和51年10月31日、第24回レオロジー討論会にて講演)

文 献

- 1) Graessley, W.W., *J. Chem. Phys.*, **43**, 2696 (1965).
- 2) Graessley, W.W., *J. Chem. Phys.*, **47**, 1942 (1967).
- 3) Graessley, W.W., and L. Segal, *Macromolecules*, **2**, 49 (1969).
- 4) Utraki, L.A., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **12**, 563 (1974).
- 5) Chee, K.K., *Trans. Soc. Rheol.*, **18**, 103 (1974).
- 6) 木内政行, 高橋雅興, 升田利史郎, 小野木重治, 日本レオロジー学会誌, **4**, 25 (1976).
- 7) Bruce, C., and W.H. Schwarz, *J. Polym. Sci., A-2*, **7**, 909 (1969).

-
8) Endo, H., T. Fujimoto, and M. Nagasawa, <i>J. Polym. Sci., A-2</i> , 9 , 345 (1971).	11) Ito, Y., and S. Shishido, <i>J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.</i> , 13 , 35 (1975).
9) Ito, Y., and S. Shishido, <i>J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.</i> , 11 , 2283 (1973).	12) Ito, Y., and S. Shishido, <i>J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.</i> , 10 , 2097 (1972).
10) Ito, Y., and S. Shishido, <i>J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.</i> , 12 , 617 (1974).	13) Graessley, W.W., <i>Adv. Polymer Sci.</i> , 16 , 132 (1974).