

Title	非晶性高分子の濃厚溶液および熔融物の定常流粘度に関する研究
Author(s)	岡田, 禮介
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	http://hdl.handle.net/11094/29413
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	岡田禮介 <small>おか だ れい すけ</small>
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 1302 号
学位授与の日付	昭和 42 年 12 月 21 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文名	非晶性高分子の濃厚溶液および溶融物の定常流粘度に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 藤田 博 (副査) 教授 村橋 俊介 助教授 田所 宏行 助教授 石田 陽一

論文内容の要旨

高分子濃厚溶液の粘度に関する研究の最終目的は、その粘度を決定している温度、圧力、濃度、高分子の分子量、溶媒の種類など数多くの因子を分離することにある。現在の段階ではその中どの一つをとっても完全には解決されていない。そこで本研究では特に粘度の温度依存性および濃度依存性を実験的に詳細に調べ、高分子濃厚溶液の粘度に現象論的解釈を与えることを目的とした。そのために代表的なポリマーとして側鎖の長さの異なるポリメタクリレート、すなわち PMMA, PEMA, PPMA, PBMA, PHMA の 5 種類およびポリスチレンを試料として選んだ。

粘度の測定には 6 種類の粘度計を使用した。測定した粘度は $10^{-2} \sim 10^{11}$ ポイズ、温度は高分子溶媒系によるが $-20 \sim 160^\circ\text{C}$ の範囲であった。高分子重量分率 (W_2) は PMMA, ポリスチレンに対しては 0.60 まで他の試料では 0 から 1.0 の全濃度域でおおった。

Doolittle の自由体積理論を高分子溶液の粘度に適用し粘度 η も次式でかくことにする。

$$\ln \eta = \ln A + \frac{1}{f} \quad (1)$$

ここで A は高分子のからみ合いに関係する因子で分子量に依存する。f は溶液の平均の自由体積分率をあらわす。ここで自由体積に濃度の一次関数を仮定する。すなわち、

$$f = f_0 + \alpha_f (T - T_0) \quad (2)$$

ここで f_0 は温度 $T = T_0$ における f の値 α_f は f の膨脹係数である。

粘度の温度変化にだけ注目すれば (1), (2) 両式から次式が得られる。

$$\ln \eta = \ln A + \frac{B}{T - T_\infty} \quad (3)$$

ここで B は $(\alpha_f)^{-1}$ に等しく T_∞ はその物質固有の温度で、次式であらわされる。

$$T_\infty = T_0 - f_0/\alpha_f \quad (4)$$

$T_{\infty} = 0^{\circ}\text{K}$ ならば粘度の温度依存性はいわゆるアレニウス型になるが高分子溶液の場合には一般に $T_{\infty} = 0$ とならない。

ポリメタクリレート-ジエチルフタレート系で実験データをあてはめてみると、いずれの溶液においても濃度のいかにかわらず、実験誤差内で(3)式が成立することがわかった。しかし純高分子に対して得られた f_0 および α_f の値は Ferry らによって同じ高分子に対して粘弾性の温度依存性から得られた値と比較してかなり小さい。

ある一定の温度で粘度の測定値を使い $\ln \eta - (f)^{-1}$ の値を計算すればそれはいわゆる統計因子、A の対数に等しい。(ここでAは温度に無関係と仮定している。)そこで $\ln \eta - (f)^{-1}$ を W_2 に対してプロットするとポリメタクリレート-ジエチルフタレート系では、統計因子は W_2 の増加と共に最初は増加するが、そのあと減少するような曲線が得られた。Aが高分子のからみ合いに関係した因子であると考へた場合上の事実は予想に反する結果である。そこで粘度が(1)式のような単純な形ではあらわされず次式のように付加項を含むと仮定する。

$$\ln \eta = \ln A_0 + \frac{1}{f} + \frac{E}{RT} \quad (5)$$

ここでEはからみあいの解離に必要な活性化エネルギーをあらわす。Rは気体定数、 A_0 は温度に無関係な定数である。粘度の温度変化は確かに(3)式で充分にあらわすことができたが(5)式のように E/RT の項を付加しても E/RT の寄与が小さいかぎり実験データをあらわすのに何ら差仕えない。(5)式を使って f_0 と α_f を求めると Ferry らの粘弾性のデータから得られた値に一致する。

以上の解析を高分子溶液に適用してみると前に定義した統計因子Aは温度の函数を含み W_2 に対しては単調増加函数であることがわかった。

結論として高分子濃厚溶液の粘度 η は次の一般式であらわされる。

$$\eta = K e^{E/RT} W_2^n \exp\left(\frac{1}{f}\right) \quad (6)$$

ここでKは高分子-溶媒系に特徴的な定数、nは3~4程度の定数をあらわす。Eは W_2 に依存する。ポリメタクリレート-ジエチルフタレート系ではEは高分子の側鎖が短い程大きく、長い程小さい。ポリスチレン系ではEはほぼ0に等しい。

論文の審査結果の要旨

高分子濃厚溶液の物性は、高分子化学の中で最も研究のおくれている分野である。これは理論的考察が異常に困難であるばかりでなく、実験的にも難しい問題が多いからである。本研究は、代表的な高分子の溶液の粘度を全濃度領域にわたり、また広い温度域にわたって精密に測定し、今後のこの方面の研究に役立つデータを提供すると同時に、現在の代表的な考えによってそのデータがどれ程説明できるかをしらべようとしたものである。

高分子としては、無定形高分子の代表としてポリメタクリル酸の5つのエステル、即ちメチル、エチル、プロピル、ブチル及びヘキシルエステルを選んだ。いずれも平均分子量が約10万になるように

重合した。これら一連の高分子を試料に選んだのは側鎖長の影響を系統的に調べるためである。溶媒としてはジエチルフタレート (DEP) を選んだ。なお、この外に重合度の異なるポリスレンについても二三の溶媒中でやや断片的な測定を行なった。

論文は4部よりなる。第1部では、測定のために作成した各種粘度計について詳しく論じている。全濃度域にわたって粘度を測定するには、粘度変化が数兆倍にもおよぶので、多数の粘度計を組み合わせなければならない。第1部はこれに関連する測定装置の研究である。第2部では、ポリメタクリル酸エステルに関するデータを表及びグラフの形でまとめ、データの特徴を定性的に論じている。第3部は、ポリスチレン溶液に関するデータを示し、溶媒の影響を述べている。第4部は、以上のデータを現在高分子濃厚溶液の粘度理論として最も広く採用されている自由体積の考え方で解析している。

この考え方によると、濃度溶液の粘度の温度依存性は、高分子セグメントの易動度の温度依存性のみから生じる。岡田君は、この考えに従ってデータを解析した所、ポリメタクリル酸エステルは異常な事が起こるのを発見した。即ち、高分子の鎖のからみあい、粘度にもたらす寄与が高分子濃度の増加と共に逆に減少する事である。これは常識と反する。この事は従来の理論の不備、即ちセグメントの易動度の温度変化のみが粘度の温度変化を生ずると仮定する事に起因するのであって、高分子鎖のからみ合い点の温度依存性も考慮に取り入れなければならないとし、岡田君は新しい近似的な理論を提出した。しかしこれにはまだ難点を含んでおり、この点について本研究は不十分である。なお、本研究と独立に、ポリメタクリル酸エステル溶液が他の物性についても種々の異常性を呈する事が諸外国から報告されているが、いずれもはっきりした原因をつかんでいない。

ポリスチレン溶液のデータはこれまでの考え方で大凡説明がつく。

以上、岡田君の研究はデータの解析についてはまだ不十分であるが、興味ある問題を提起しており、集積した広汎かつ精密な実験データの価値をあわせて考える時、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認められる。