

溶 液 粘 度 に つ い て

古 川 淳 二

前報に於て糸状分子の溶液粘度を溶剤との混合粘度と考えて求めた式は(1)の如きものである。

$$[\eta] \equiv [\ln \eta_r/c]_{c \rightarrow 0} = M_1^{m-1} (M_2/M_s)^m (\ln \eta_1' - \ln \eta_2) \quad (1)$$

η_1' は溶液状態に於ける溶質の單獨の假想の粘度であり熔融粘度とは必ずしも同一ではない。(1)は次の形になる。

$$[\eta] = M_1^{m-1} (M_2/M_s)^m \left\{ \ln(V_2/V_s) - \frac{\Delta S_1^* - \Delta S_2^*}{R} + \frac{\Delta E_s^* - \Delta E_2}{RT} \right\} \quad (2)$$

とをつけたのはセグメントを表している。しかるに Flory のポリエステルの溶液の實驗(J. Amer. Chem. Soc., 62, 3032, 1940)及び筆者が行つた天然ゴムのベンゾール溶液(別に報告の豫定)では溶液の粘度の温度係数と溶剤のそれとは殆んど同一となる事よりこの場合は $\Delta E_s^* = \Delta E_2^*$ でありセグメントの大きさが丁度溶剤位の大きさである事になる。従つてこの場合は(2)式は

$$[\eta] = -M_1^{m-1} (\Delta S_1^* - \Delta S_2^*)/R \quad (3)$$

ポリエステルでは ΔS_1^* の分子量(カーボン数をZとす)との関係は熔融粘度の場合に $(6.8 - 0.5Z^{1/2})$ となる事が Eyring により指適されているので(文献前出)これが溶液のときもあてはまるとすると

$$[\eta] = M_1^{m-1} (0.5Z^{1/2} - 6.8 + b)/R \quad (4)$$

となりbは溶剤の ΔS_2^* であつて前記 Flory の實驗の液剤デエチレンアデベートでは筆者の計算では7.98(E.U.)となつた。故に(4)式はこのときは

$$[\eta] = 0.25 M_1^{m-1} Z^{1/2}$$

$m=3/2$ では

$$[\eta] = 0.69Z \quad (5)$$

但し (η) は濃度g/lのときの $[\ln \eta_r/c]_{c \rightarrow 0}$ である。これが Staudinger の粘度式にあたるわけで Staudinger によると K_{aq} (主鎖のカーボン1箇りの粘度恒数)は0.6~2.2位となつている。Staudinger は高分子が棒状と考へているがこのときは Kuhn の云う如き溶剤位の大きさの單位で自由に屈曲するときにあてはまるべき事になる。

以上は $m=1/2$ としたがこれは Kuhn ののべた理想的な 毬状の場合であつて物質により又溶剤、温度により又分子量によりかなり異なるものと思われる(櫻田一郎, 日本化學纖維研究所講演集, 第5輯, 昭和15年, 33頁)。又流動の單位が常に溶剤と同じになる事も疑問で、これは温度係数を正確に調べる必要があるが温度により m も變る可能性がある事も考慮に入れねばならない。又高分子が毬状をして容積が増加しているためのセグメント数の増加をエントロピー項の他 E_s 及 V_s 項にも適用できるか否かも疑問でこれについては次の報告にのべる。