

山口文之助・神戸博太郎

On a General Formula of Structure Viscosity (II)

By Bunnosuke Yamaguchi and Hirotarō Kambe.

ABSTRACT: The structure-viscosity formula derived in the previous investigation has been improved in a more general form, for it has been later found that there exist some cases such as those of rubber solutions in which the previous formula is not satisfactorily agreeable to experimental data, thus showing that it is still deficient in general validity. It has been shown that the improved formula holds very good not only for the rubber solutions for which the previous formula has been found inadequate but also for the trinitrocellulose solutions, the greases and all the other colloids of which the complete curves of abnormal flow have been experimentally known. From the values of flow-elasticity (γ) calculated by the new formula of the trinitrocellulose solutions and the greases of various concentrations, it has been seen that there exists in each case a linear relation between $\log \gamma$ and $\log C$, and further that the increase of γ with C is markedly greater for grease (micelle-colloid) than for rubber or trinitrocellulose solution (molecule-colloid).

(1945年11月2日受理)

1 前報⁽¹⁾に與えた構造粘性式の改良

前報告に記載の構造粘性式(13)は既述の如く、多くの種類の非ニュートン液に對してよく成立するものであつたが、その後その式が比較的高濃度のゴム溶液の場合には實驗結果と満足な一致を示さないことが見出された。この事は(13)式が未だ一般的成立性に於て完全でない事を意味するものであり、その原因は恐らく(13)式の誘導の場合の假定、即ち分子或は粒子間の弾性率に γ の外にそれの約10分の1の大きさのものが尙1種だけ存在するとした假定が全く便宜的のものであつて一般的妥當性をもたないことに存するものと考えられる。それ故著者等は、更に次の如き考察によつてその點の補正改良を行い、一般的成立性に於て一層優れた新構造粘性式を誘導した。而してその新粘性式は前報告に引用した何れの非ニュートン液の場合の實驗結果とも甚だよく一致するばかりでなく、又(13)式が満足に成立しないことが認められた比較的高濃度のゴム溶液の場合にも極めてよく成立することが確められた。

高分子液の流動は、Eyring⁽²⁾の説ける如く、分子一體としてではなく、統計的平均に於て分子の一小部

分即ち一定の大きさのセグメントを單位として起るものと看做されるが、流動を起す個々のセグメントに於てはそれらの大きさが或る程度夫々異なるものと考えることが至當であろう。斯くて流動に齎される個々のセグメントが大きさを異にするとするならば、それに基因して又恐らくはそれら各セグメントが周囲の近隣分子に對する配位的關係に於て夫々相違をもつこと等にも基因して各セグメントがそれらの周囲の分子との間に於てもつ構造粘性的の結合力には強さの異なる幾種があることを考えねばならない、即ち周囲の分子との關係に於てもつ個々のセグメントの流動弾性率に強さの異なる幾種かが存在することを當然認めねばならない。更に言い換えれば、これは個々のセグメントの存在するポテンシャルの谷の深さが一様でなく、深さの異なる幾種かが存在することを意味する。扱てセグメントの流動弾性率に大きさの異なる幾種が存在するかの數は、高分子の構造及びその溶液中に於ける形態等に關係して定まるものと考えられるが、今その數を m と置き、同一物質については濃度及び温度に關係なくその數が一定であると考えると共に、更に茲に假定としてそれら m 種の大きさの異なる弾性率の中の最小のも

のを γ/m とし, その他のものは夫々その2倍, 3倍, ... m 倍と最大 γ 迄の大きさのものから成ると考える。非ニュートン液が, 高分子溶液でなく, ミセルコロイドの場合にも亦全く同様な考えを適用することが出来る。何んとならば, この場合の流動単位をなすものはミセル粒子(分子集團)であるがその粒子の大きさは個々の流動に於て決して一様でなく, その大きさに幾種かあると考えるからである。

斯くの如き假定の下に於て, 非ニュートン液の流動度 ϕ は, 前報告の(8)式に倣つて, 一般に次の如く書き表わされる。

$$\phi = \frac{V}{P} = Ae^{-E/(kT)} + B_1 e^{-\gamma/(mP)} + B_2 e^{-2\gamma/(mP)} + \dots + B_{m-1} e^{-(m-1)\gamma/(mP)} + B_m e^{-\gamma/P} \dots \quad (15)$$

上式中の B_1, B_2, \dots, B_m は流動弾性率を異にする各セグメント或は粒子夫々の存在量及びそれらの大きさ(流動単位の大きさ)に關係した恒數であるが, 茲に更に, 計算を簡単にするため近似的假定として, 最大の弾性率 γ 以外の各弾性率で結び付いているセグメント或は粒子の存在量の割合が, 常に $B_1 = B_2 = B_3 = \dots = B_{m-1}$ なる條件が成立する様な分配状態に保たれると考え, B_m と B_1 或はその他の B との比のみが溶液の濃度に應じて變化するとする。

斯くて $B_1 = B_2 = B_3 = \dots = B_{m-1} = B_m/n(m-1)$ と置くならば, m は前述の如く濃度に關係をもたぬ數故, n は濃度の函數として表わさるべき數値を示すことになる。この關係を(15)式に代入して, 更に書き換えれば,

$Ae^{-E/(kT)} = 1/\eta_0$ (第1報参照)なる故,

$$\begin{aligned} \frac{P}{V} &= \frac{1}{\eta_0} + B_m e^{-\gamma/P} + \frac{B_m}{n(m-1)} \left[e^{-\gamma/(mP)} + e^{-2\gamma/(mP)} + \dots + e^{-(m-1)\gamma/(mP)} \right] \\ &= \frac{1}{\eta_0} + \frac{n(m-1)-1}{n(m-1)} B_m e^{-\gamma/P} + \frac{B_m}{n(m-1)} \\ &\quad [1 + e^{-\gamma/(mP)} + e^{-2\gamma/(mP)} + \dots + e^{-(m-1)\gamma/(mP)}] \\ &= \frac{1}{\eta_0} + \frac{n(m-1)-1}{n(m-1)} B_m e^{-\gamma/P} + \frac{B_m}{n(m-1)} \frac{1 - e^{-\gamma/P}}{e^{\gamma/(mP)} - 1} \dots \dots \dots (16) \end{aligned}$$

(8)式の場合と同様に, 上式の $P = \infty$ の場合を考えることによつて, B_m を決定すると

$$B_m = \frac{n}{n+1} \cdot \frac{\{(1/K) - 1\}}{\eta_0} \dots \dots \dots (17)$$

従つて(16)式は次の如くなる。

$$\begin{aligned} V &= \frac{P}{\eta_0} \left[1 + \frac{n(m-1)-1}{(m-1)(n-1)} \left(\frac{1}{K} - 1 \right) e^{-\gamma/P} \right. \\ &\quad \left. + \frac{(1/K) - 1}{(m-1)(n+1)} \cdot \frac{1 - e^{-\gamma/P}}{e^{\gamma/(mP)} - 1} \right] \dots \dots \dots (18) \end{aligned}$$

扱て n は, 前述の如く, 同一物質の溶液の場合にも濃度によつて變化するもの, 即ち濃度の異なる場合程大きくなるものと考えられる故, 著者等は n が濃度の函數である所の $\{(1/K) - 1\}$ (これが濃度の函數であることは後節に示す結果から明かである) に比例する, 即ち $n = a\{(1/K) - 1\}$ と簡単に假定し, その比例恒數 a の値は, (18)式が各濃度の三硝酸纖維素溶液, ゴム溶液及びグリース等の何れの場合にも實驗結果と可及的に一致する様に, 試算法によつてそれを $a = 1/100$ と決定した。[前報告の(13)式の場合には $n = 10\{(1/K) - 1\}^{\frac{1}{2}}$ と假定したが, (18)式に於ては

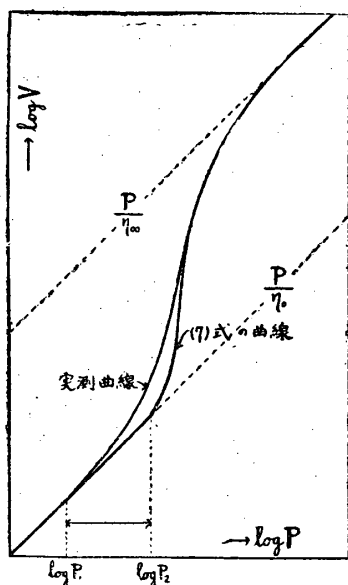
$$\{(1/K) - 1\}/100 = (\eta_0 - \eta_\infty)/(100\eta_\infty)$$

と置く方がすべての實驗結果と遙かによく一致する]。

斯くて(18)式は結局次の如く書き換えられる。

$$\begin{aligned} V &= \frac{P}{\eta_0} \left[1 + \frac{\{(m-1)/100\}\{(1/K) - 1\} - 1}{\{(m-1)/100\}\{(1/K) - 1\} + (m-1)} \right. \\ &\quad \left. \times \left(\frac{1}{K} - 1 \right) e^{-\gamma/P} \right. \\ &\quad \left. + \frac{(1/K) - 1}{\{(m-1)/100\}\{(1/K) - 1\} + (m-1)} \right. \\ &\quad \left. \times \frac{1 - e^{-\gamma/P}}{e^{\gamma/(mP)} - 1} \right] \dots \dots \dots (19) \end{aligned}$$

式中の m の値は個々の非ニュートン液の場合實驗的に之を定めねばならないが, その液についての η_0 から η_∞ に至る流動曲線の全貌が實驗的に知られて居り, 従つて K の既知なる場合には, 容易に m の近似値を求めることが出来る。即ちその K の値を前報告の(7)式 [これは(18)式に於て $n = \infty$ と置いた場合に相當する式] に代入した時に, その式によつて表示される $\log P - \log V$ 曲線 (この曲線の形は K の値のみによつて定まるから) と實驗的に求めた $\log P - \log V$ 曲線とを, 第1圖の如く, η_∞ の部分 (P の大きい部分) に於て重ね合せた場合に, 兩曲線に於て構造粘性の現象の現われ始める最小の歪力の對數の差, 即ち $\log P_2 - \log P_1$ の値を圖上計算で求めれば, $\log m = \log P_2 - \log P_1$ の關係によつて m の近似値が直ちに決定される。斯る方法によつて, Philipoff の測定による各種濃度のゴム溶液の流動曲線⁽³⁾ の場



第1圖

象の極めて著しい各種濃度のゴム溶液、三硝酸纖維素溶液及びグリース等の場合に於て極めてよい成立性を示し、 η_0 から η_∞ に至る流動曲線の全範圍に於て實驗結果と美事な一致を與える。

前記の如くゴム溶液の場合は $m=100$ と決定されたから、この値を (19) 式に代入し、計算によつて種

合には $m=100$ 、三硝酸纖維素の溶液の流動曲線⁽⁴⁾の場合には $m=20$ 、又 Arveson⁽⁵⁾ の測定による各種濃度のグリースの流動曲線の場合には $m=3$ と決定された。

(2) 新構造粘性式の成立性

前項に誘導した新構造粘性式(19)は、構造粘性の現象

々の K の値の場合の $\log P - \log V$ 關係曲線を求めると第2圖の如くなる。斯くの如き計算曲線を用いる圖的算出法(第1報参照)によつて各種濃度(0.5, 1, 2, 4%)のゴム(スモークド・シート)のトルオール溶液について、Philipoff の實驗結果から、(19)式中の恒數 K 、 η_0 及び η_∞ を決定し、更に γ の値を計算によつて求めると第1表の如くなる。

第1表 各種濃度のゴム(スモークド・シート)溶液の K 、 γ 、 η_0 及び η_∞ の値 [(19)式により算出、但し $m=100$]

濃度 (%)	K	η_0 (ポアーズ)	η_∞ (ポアーズ)	γ (ダイン/糧 ²)
4	10^{-3}	112	0.112	7.50×10^3
2	$10^{-1.65}$	3.63	0.0313	1.91×10^3
1	0.13	0.277	0.0361	6.31×10^2
0.5	0.4	0.0575	0.0230	3.65×10^2

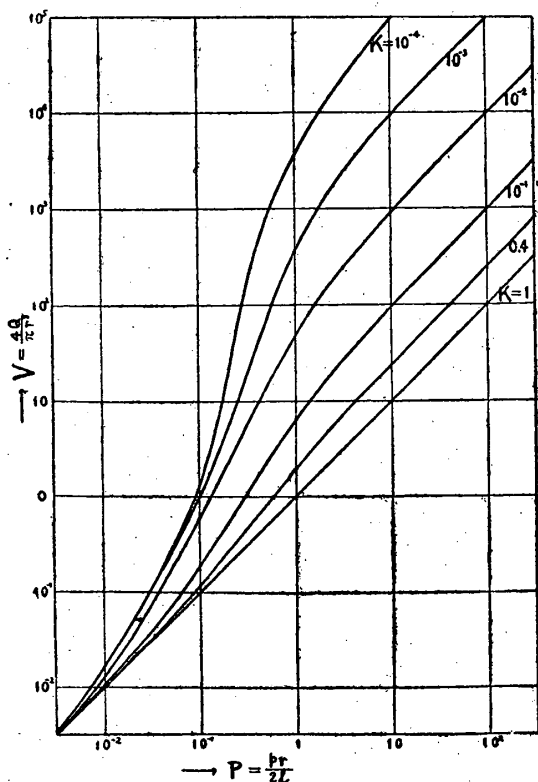
第3圖は逆にそれらの恒數値を用いて、(19)式から計算によつて求めた各濃度のゴム溶液の理論流動曲線と Philipoff の實測値とを對比して示したものである。この圖によつて明かな如く、何れの濃度の場合も(19)式が實測結果と極めてよく一致している。

各種濃度の三硝酸纖維素の醋酸ブチル溶液の場合にも、 $m=20$ と置く時、(19)式が甚だよく成立する。第2表は Philipoff の實驗結果から、上述のゴムの

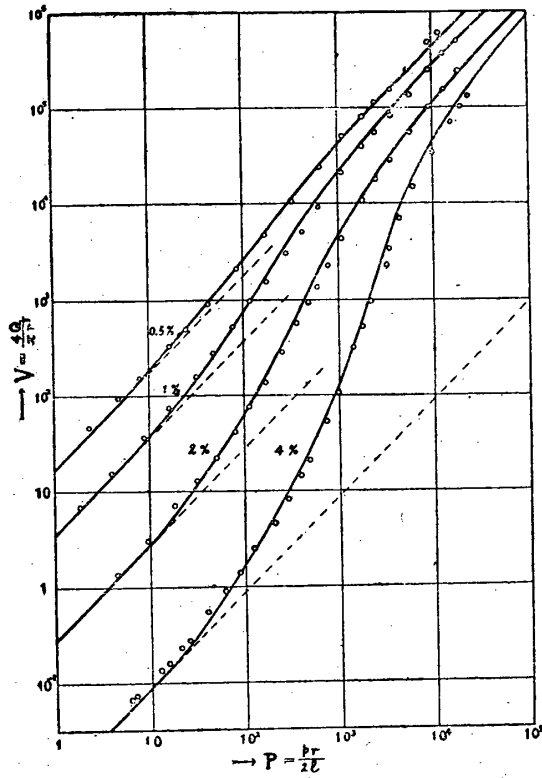
第2表 各種濃度の三硝酸纖維素溶液の K 、 γ 、 η_0 及び η_∞ の値 [(19)式から算出、但し $m=20$]

濃度 (%)	K	η_0 (ポアーズ)	η_∞ (ポアーズ)	γ (ダイン/糧 ²)
1	$10^{-4.9}$	1.33×10^3	0.0163	7.95×10^3
0.5	$10^{-3.7}$	82.5	0.0165	1.94×10^3
0.25	$10^{-2.4}$	3.98	0.0159	7.95×10^2
0.1	0.08	0.174	0.0139	172
0.05	0.3	0.0417	0.0125	69.2

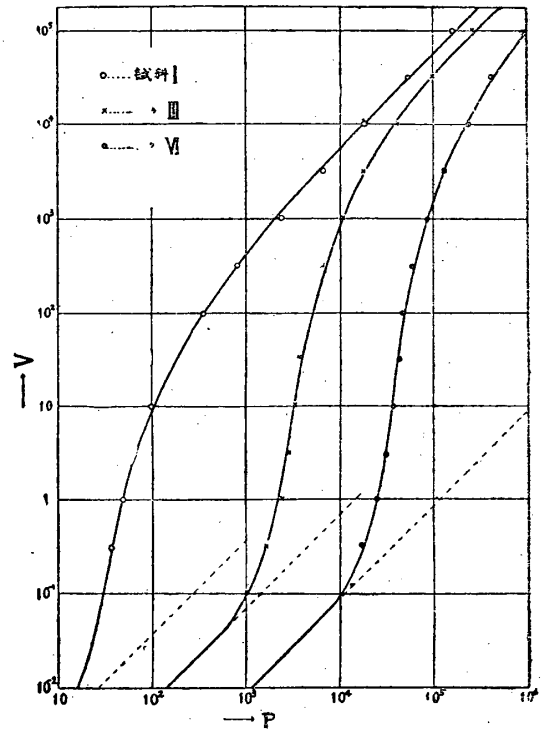
場合と全く同様な方法で各濃度の三硝酸纖維素溶液について決定した(19)式(但し $m=20$)中の各恒數の値を示している。前報告には(13)式から計算したそれらの溶液の K 、 γ 、 η_0 及び η_∞ の値を記載したが、第2表の結果は當然ながらそれと若干異なる。それらの恒數値を用いて(19)式によつて各溶液の場合の流動曲線を描くと第4圖の如くなり、これらの場合に於ても計算曲線は實測値と甚だよく一致する。而してその一致は前報告の(13)式の場合より一層美事である。



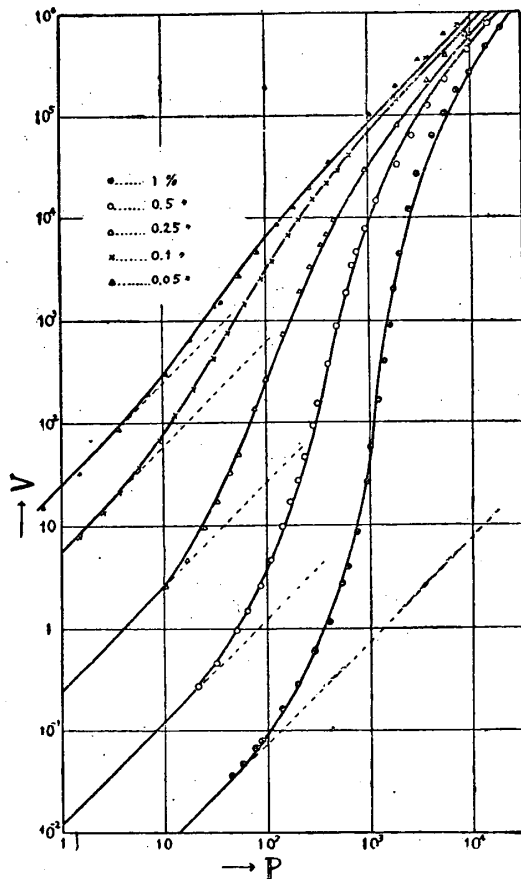
第2圖 (19)式による $m=100$ の場合の流動曲線



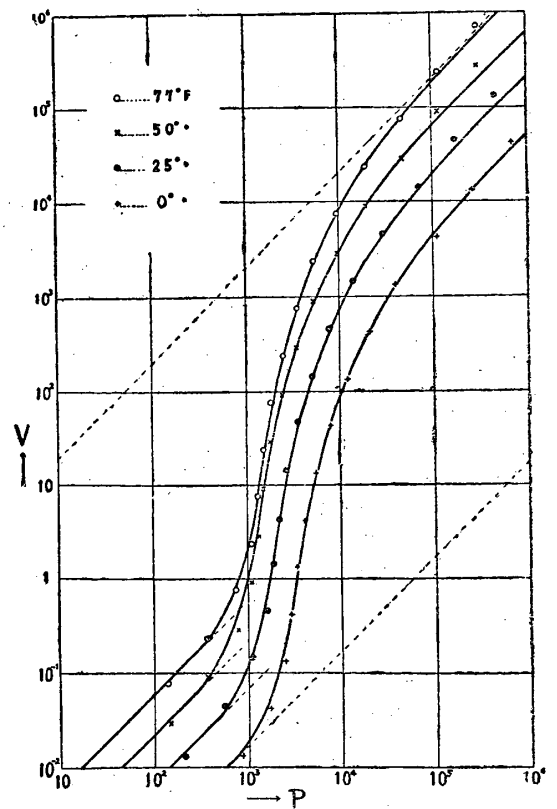
第3圖 ゴムのトルオール溶液の構造粘性の測定値と(19)式の理論曲線 ($m=100$)



第5圖 グリース I, III, VI の構造粘性の測定値と(19)式による理論曲線 ($m=3$)



第4圖 三硝酸纖維素溶液の構造粘性の測定値と(19)式による理論曲線 ($m=20$)



第6圖 各種温度に於けるグリース X の構造粘性の測定値と(19)による理論曲線 ($m=3$),

[註] 最近香川氏⁽⁶⁾は塑性係数の概念を導入した高分子溶液の異常粘性式を案出し、その式が Staudinger 及び Sorokin⁽⁷⁾ の測定による各種重合度の硝酸纖維素溶液の流動曲線とよく一致することを認めているが、それらの測定は何れも η_0 から η_∞ に至る流動曲線の一部を與えているものに過ぎない故、その粘性式の成立性については尙検討を必要とする。

(19) 式がグリースの場合にも亦優れた成立性を示すことは、第5圖及び第6圖の結果によつて認められる。これらの圖は夫々各種濃度のグリース (試料 I, III, VI) 及び各種温度に於けるグリース X の粘性流動について、Arveson の實驗結果から決定した(19) 式 (但しこの場合 $m=3$) の各恒數値 (第3表及び第4表参照) を用いて、同式から逆に計算によつて求めた夫々の流動曲線が實測値と如何に一致するかを示したものである。

第3表 各種石鹼濃度のグリースの K, γ, η_0 及び η_∞ の値 (19) 式により算出、但し $m=3$] (77°F)

試料 番號	石鹼の 濃度 (%)	K	η_0 (ポアーズ)	η_∞ (ポアーズ)	γ (ダイン/糎 ²)
I	3.0	$10^{-3.15}$	2.75×10^3	1.95	2.05×10^2
II	6.1	$10^{-3.5}$	8.85×10^3	2.80	1.48×10^3
III	10.1	$10^{-3.7}$	1.41×10^4	2.82	1.48×10^4
IV	13.1	$10^{-3.85}$	2.75×10^4	3.89	5.63×10^4
V	18.8	$10^{-4.0}$	6.23×10^4	6.23	1.05×10^5
VI	22.5	$10^{-4.1}$	1.15×10^5	9.13	2.00×10^5

第4表 各種温度に於けるグリース X (石鹼含量 8.5%) の K, γ, η_0 及び η_∞ の値 [(19) 式により算出、但し $m=3$]

温度 (°F)	K	η_0 (ポアーズ)	η_∞ (ポアーズ)	γ (ダイン/糎 ²)
77	$10^{-3.5}$	1.70×10^3	0.531	8.70×10^3
50	$10^{-3.5}$	4.47×10^3	1.41	9.18×10^3
25	$10^{-3.5}$	1.41×10^4	4.47	1.12×10^4
0	$10^{-3.5}$	5.82×10^4	18.4	2.12×10^4

以上の外、(19) 式は第1報の第4表に記載のコットン黄溶液、コレステリル・ブチレート、熔融硫黄及びその他各種の非ニュートン液に対しても甚だよく適合することが確認された。

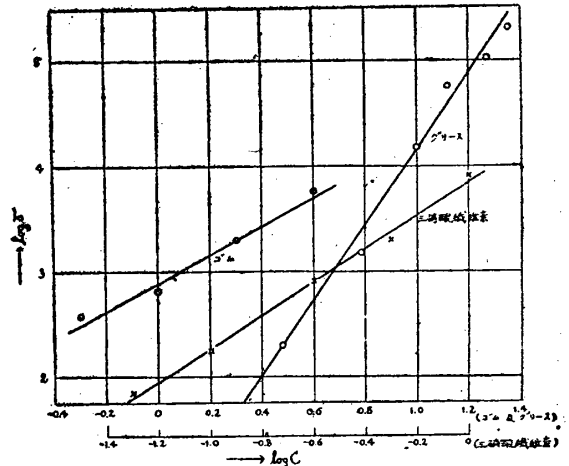
3. γ 及び K の濃度及び温度との關係

第1, 第2 及び第3表の結果から夫々ゴム溶液、三硝酸纖維素溶液及びグリースの場合の濃度と γ との間

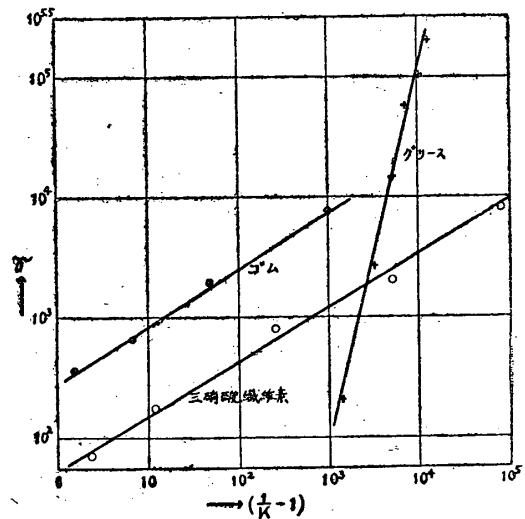
の關係を検すると、第7圖の如くなる。即ち濃度 C と γ との間には何れの場合も

$$\gamma = AC^n$$

なる關係が成立する。同様な關係は前報告に記載の(13)式から求めた三硝酸纖維素溶液及びグリースの場合の γ と濃度との間にも認められたが、然し式中の n の値はその場合と若干異り、三硝酸纖維素溶液については 1.6, グリースについては 3.5, 又ゴム溶液につ



第7圖 濃度(%)と γ との關係

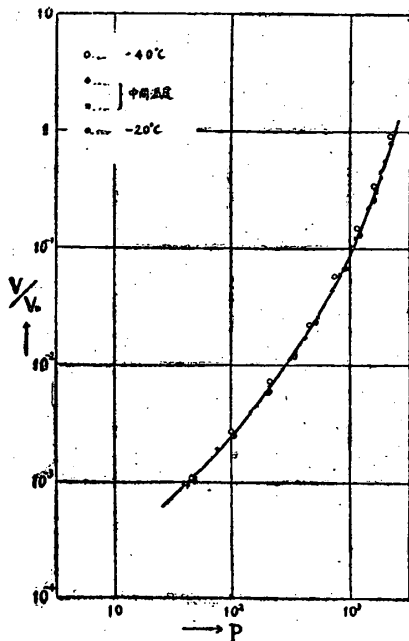


第8圖 K と γ との關係

いては 1.5 と算出された。之によつて見るに、三硝酸纖維素及びゴムの如き高分子物の溶液の場合には、 n の値が比較的小さく而も互に略等しい値をとるが ($\log C - \log \gamma$ 關係直線が略平行)、グリースの如きミセル・コロイドに於てはその値が著しく大きい。この事は構造粘性の原因をなす液體構造が分子コロイドとミセル・コロイドとに於て著しく相違することを暗示するものと見られる。これと似た圖的關係が、第8圖に見る如く、 $\log\{1/K - 1\}$ と $\log \gamma$ との間にも成立す

る。而してこの事は $\{1/K\}-1$ が濃度に略比例することを意味するものに外ならない。

K と濃度との関係は、グリースの場合前研究で認めたと全く同様にして、 K の値は第4表に見る如く濃度に無関係に殆ど全く一定である。この事は同一組成のグリースについては、(19)式で表わされる流動曲線の形が温度によつて殆ど全く変化しないことを意味する。同様な事實はゴム溶液の場合にも亦認められる。第9圖はゴムの4%トルオール溶液について -20°C



第9圖 -20°C ~ $+40^{\circ}\text{C}$ 間の各温度に於けるゴムのトルオール溶液(4%)の相對流動曲線

から $+40^{\circ}\text{C}$ の間の各温度で Philipoff が測定した流動曲線⁽³⁾ (但しこの場合は溶液の V の代りに、同じ温度に於ける溶媒の $P=1$ ダイソ/種² に於ける流動速度 V_0 に對するその比、即ち V/V_0 をとつて)を再録して示したものであるが、各温度に於て測定された點がすべて殆ど同一曲線上にあることは、ゴム溶液の場合も温度によつて K の値が殆ど変化しないことを示すものに外ならない。然し乍ら、比較的低濃度の溶

液の場合にも同様なことが常に成り立つか否かは未だ不明である。

γ の温度による變化は、第4表によつて見る如く、 γ が温度の低下と共に増大する。これは恐らく温度の低下に伴う容積の收縮によつて粒子間の距離が短縮され、それがためその間の結合力が増すことに基因するものと思惟される。

4. 結 論

構造粘性流動の一般式として誘導された(19)式は、上述の如く、構造粘性の現象の著しい各種の非ニュートン液の流動曲線をその全域に亘つて常に極めてよく表示し得る點に於て、從來の何れの異常粘性式にも見られないすばらしさをもつ。斯く本式がすべての非ニュートン液に對して一般的成立性をもつことは、本式から算出される K 及び γ が構造粘性に關聯をもつ本質的物質恒數を少くとも近似的に示すものと看做し得ることを意味すると共に、本式の K 及び γ 或はそれらの濃度及び温度による變化性等の測定が、非ニュートン液の内部構造探究の一手段として、重要意義をもつことを示すものである。この見解に於て、分子コロイドとミセルコロイドの兩者の間に於て認められた γ の濃度による變化性の著しい差異は、構造粘性の原因をなす液内構造がその兩種コロイドに於て何らかの相違をもつことを明かに示すものとして興味がある。

文 獻

- (1) 山口文之助, 神戸博太郎: 理工研報告 3 (1949), 144.
- (2) W. Kauzmann and H. Eyring: J. Amer. Chem. Soc., 62 (1940), 144.
- (3) W. Philipoff: Kautschuk 12 (1936), 102, 124, 179.
- (4) W. Philipoff u. K. Hess: ZS. f. Phys. Chem. B 31 (1936), 240.
- (5) H. Arveson: Ind. Eng. Chem. 24 (1932), 71; 26 (1934), 628.
- (7) 香川毓美: 日化 70 (1949), 278.