

高分子溶液の極限粘度と溶媒との関係

山口 文之助, 大 木 喬

The Effect of Solvent on the Intrinsic Viscosity of Polymer Solutions

Bunnosuke YAMAGUCHI and Takashi ŌKI

ABSTRACT: Using the concepts of Van der Wyk's equation for the viscosity of binary liquid mixtures, we have developed a theory for the intrinsic viscosity for low-molecular regular solutions, with a conclusion that, for regular solutions of a given low-molecular compound, the intrinsic viscosity $[\eta]$ should depend not only upon solvent power but also upon the square of the molar volume of solvent, V and therefore, the greater the value of $[\eta]/V^2$, the higher should be solvent power. Evidence in support of this has been presented from specific viscosity determinations on solutions of naphthalene in non-polar solvents for which the solubilities of naphthalene are known. There has been recently accumulated experimental evidence that, for a given polymer, the intrinsic viscosity is not necessarily symbatic with solvent power, and this leads us to conceive that the intrinsic viscosity of polymer solutions, like that of low-molecular regular solutions, may be affected, not only by solvent power but also by the molar volume of solvent. From measurements of the intrinsic viscosity of polystyrene in benzene-tricreclphosphate and in benzene-dibutylphthalate and from the experimental data obtained recently by several workers concerning the intrinsic viscosity and the osmotic pressure-concentration relation of polymer solutions, it has been perceived that, for a given polymer, $[\eta]/V^n$, where n lies between 1 and 2, is a better measure of solvent power than $[\eta]$, because the former remains always to be symbatic with solvent power even in the cases where the latter is found to be not so. A theoretical interpretation of this conclusion has been given and it has been shown that the value of n in the above-mentioned measure of solvent power, i. e. in $[\eta]/V^n$ should depend on the geometrical form of polymer in extremely dilute solution and should lie between 1 and 2.

(Received December 8, 1952)

1. 緒言

高分子溶液の極限粘度 $[\eta]$ は溶媒に関係し、同一の高分子物の場合には、良溶媒の溶液における程、一般に $[\eta]$ が大きいと信じられているが⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾、高分子溶液の $[\eta]$ が溶媒力にのみ関係をもつものでなく、溶媒の他の性質、例えば分子容等に関係をもつとするならば、単に $[\eta]$ の

値の比較によつて溶媒力(溶媒の溶解力)を判定することは、少くとも厳格な意味において正当でない。Spurlin⁽⁵⁾ はエチル・セルローズ溶液の滲透圧曲線の傾度から、エチル・セルローズに対してベンゼンは貧溶媒、酢酸メチルは良溶媒であることを明かに認めているのに、一方同じエチル・セルローズのベンゼン溶液の $[\eta]$ が酢酸メチル溶

液の $[\eta]$ と略同じ大きさ或は寧ろそれより若干大きい値を示すことを認めている事実は、 $[\eta]$ が溶媒力にのみ関係するものでないことの一証であると思われる。同様な事実は後述の吾々の実験結果その他においても認められている。高分子溶液の $[\eta]$ に関しては、近年 Debye-Bueche⁽⁶⁾, Kirkwood-Riseman⁽⁷⁾, Flory⁽⁸⁾, 等の理論が提出されており、それらの中、 $[\eta]$ と溶媒力との間の直接の関係の考察に適しているのは Flory の理論であるが、それによつても、末尾の註に記載の如く、 $[\eta]$ が溶媒力ばかりでなく、溶媒の他の何等かの性質に関係をもっていることが示されている。然しその性質が何であるかは明かにされていない。

本研究の目的は $[\eta]$ と溶媒力並びに溶媒のその他の性質との間の関係性を実験的に追求し、それによつて高分子に対する各種溶媒及び可塑剤の溶解力の適正なる比較法(粘度法による)の確立を目的とした。Frith⁽⁹⁾は還元粘度—濃度曲線の傾度が溶媒力の尺度として役立つと、即ち同一の高分子物に対しては、その傾度の異なる溶液の場合程、その溶媒は良溶媒であると考えたが、この考えは一般的成立性に欠けていることが Spurlin⁽⁵⁾の実験によつて明かにされた。

吾々は先ず $[\eta]$ が溶媒力以外に、溶媒の如何なる性質になお関係をもっているかを窺う手掛りを求めるため、低分子溶液の場合の $[\eta]$ について理論的並びに実験的の検討を行った。

2. ナフタレン溶液の $[\eta]$ と溶媒力

(a) 理論 低分子正則溶液の場合の低濃度における還元粘度(η_{sp}/c)或は $[\eta]$ は、Van der Wyk⁽¹⁰⁾の二成分系溶液の粘度理論から導くことが出来る。液体の粘度は、その流れの中で互に遭遇或は衝突する分子間において断続的時的に作用する凝集力に基因して起る運動量の転移に由来するとする Andrade⁽¹¹⁾の概念を基礎として、Van der Wyk は分子の大きさに余り差のない二つの正常液の混合体の粘度が、次式*によつて表示されることを理論的に示し、且つこれがよく実験結果に適合することを認めている。

* Van der Wyk は最初から $A=A_1=A_2=A_{12}$ と近似的に仮定した故、彼れの与えられた式は (1) でなくして、後出の (3) である。

$$\ln(\eta/A) = N_2^2 \ln \frac{(\eta_1/A_1)(\eta_2/A_2)}{(\eta_{12}/A_{12})^2} + 2N_2 \ln \frac{(\eta_{12}/A_{12})}{(\eta_1/A_1)} + \ln(\eta_1/A_1) \dots \dots (1)$$

但し N_2 は溶液における溶質(第 2 成分)のモル分率、 η , η_1 , η_2 は夫々溶液、溶媒(第 1 成分)、溶質の一定温度における粘度を、また η_{12} は溶質分子と溶媒分子との間の凝集力にのみよつて生じると考えた仮想粘度であつて、これらは Andrade の粘度式、

$$\eta = A e^{\frac{\epsilon}{RT}} = A e^{K\epsilon}$$

(但し $K = \frac{1}{RT}$, ϵ は粘性流動の活性化エネルギー)によつて、夫々次の如く表示される。

$$\left. \begin{aligned} \ln \eta &= \ln A + K\epsilon \\ \ln \eta_1 &= \ln A_1 + K\epsilon_1 \\ \ln \eta_2 &= \ln A_2 + K\epsilon_2 \\ \ln \eta_{12} &= \ln A_{12} + K\epsilon_{12} \end{aligned} \right\} \dots \dots (2)$$

溶媒、溶質両成分の分子の大きさが、全く等しい時は、 $A=A_1=A_2=A_{12}$ と置けるから*、(1)式は

$$\ln \eta = N_2^2 \ln \frac{\eta_1 \eta_2}{\eta_{12}^2} + 2N_2 \ln \frac{\eta_{12}}{\eta_2} + \ln \eta_1 \dots \dots (3)$$

となり。これが Van der Wyk の準理想二成分混合液の場合の粘度式である。

一般には $A \neq A_1 \neq A_2 \neq A_{12}$ と置かねばならないが、今溶液が甚だ稀薄な場合を考えれば、 $A \approx A_1$ と看做され、またこの場合は N_2 が甚だ小さいから、(1)式は次の如く簡単化される。

$$\ln \frac{\eta}{\eta_1} = \ln \eta_r = 2N_2 \ln \frac{(\eta_{12}/A_{12})}{(\eta_1/A_1)} \dots \dots (4)$$

然るに定義により $\eta_r = 1 + \eta_{sp}$ であり、且つ $\eta_{sp} \ll 1$ だから上式は

$$\ln(1 + \eta_{sp}) \approx \eta_{sp} = 2N_2 \ln \frac{(\eta_{12}/A_{12})}{(\eta_1/A_1)}$$

となり、尙 (2) 式との関係から

$$\eta_{sp} = 2N_2 K (\epsilon_{12} - \epsilon_1) = \frac{2cV_1}{100M_2} K (\epsilon_{12} - \epsilon_1) \dots \dots (5)$$

但し c は濃度 (g/100cc), M_2 は溶質の分子量である。

* Andrade によれば、 $A = aV^{\frac{1}{3}}$ (但し V は分子容)で、 a は多くの液体の場合近似的に 0.4×10^{-3} であるから、分子の大きさ (V) が等しければ A が等しくなる。

(13)

$$\text{従つて } \frac{[\eta]}{V_1^2} = \frac{K}{50M_2} \left(\frac{\epsilon_{12} - \epsilon_1}{V_1} \right) \dots\dots\dots (6)$$

となる。式中の $\frac{\epsilon_{12} - \epsilon_1}{V_1}$ なる項は、以下に示す様に、溶媒力と密接な関係をもち、それと共に増減する量と考えられるから、溶媒力の尺度として用い得るのは $[\eta]$ でなくて、 $[\eta]/V_1^2$ でなくてはならないという結論になる。

さて $\frac{\epsilon_{12} - \epsilon_1}{V_1}$ と溶媒力との関係であるが、 ϵ_1 及び ϵ_{12} はそれぞれ溶媒分子間及び溶媒分子と溶質分子の間の凝集力に起因したエネルギー量である故、それらの間の凝集エネルギーに比例すると考えれば、

$$\frac{\epsilon_{12} - \epsilon_1}{V_1} = \left(\frac{\epsilon_{12}}{V_{12}} \times \frac{V_{12}}{V_1} - \frac{\epsilon_1}{V_1} \right) \propto \left(a_{12} \frac{V_{12}}{V_1} - a_{11} \right)$$

である。但し a_{11} 及び a_{12} は夫々溶媒分子間及び溶質分子と溶媒分子との間の凝集エネルギー密度であり、 V_{12} は $a_{12} = \frac{\epsilon_{12}}{V_{12}}$ の関係をもつ仮想の容積である。 V_{12} は V_1 と V_2 の中間の大きさをもつものと考えられ、溶質が一定 (V_2 が一定) の場合は V_1 が大きい時ほど、 V_{12} が大きいと考えられるから、今簡単のため、 V_{12}/V_1 が溶媒に関係なく一定であると近似的に仮定して、 $V_{12}/V_1 = \kappa$ と置き、且つ凝集エネルギー密度恒数 B を表示するScatchard⁽¹²⁾ の関係式

$$B = a_{11} + a_{22} - 2a_{12} \dots\dots\dots (7)$$

(但し a_{22} は溶質分子間の凝集エネルギー密度) を代入すれば、上式は次の如くなる。

$$\frac{\epsilon_{12} - \epsilon_1}{V_1} \propto (\kappa a_{12} - a_{11}) = (\kappa - 2)a_{12} + a_{22} - B \dots\dots (8)$$

B はそれが小さい場合程、溶媒力の大きいことを意味するから、高分子が一定の場合 (この時は a_{22} が一定) の溶媒力の増大は、(7)式から明かな如く、 a_{12} の増大或は a_{11} の減少若しくはその両者に基因し、 B の減少と共に a_{12} が減少することは恐らくないであろうから、従つて(8)式の右辺は少くとも $\kappa - 2 > 0$ である限り (溶質分子が溶媒分子に較べて或程度大きく $V_{12} \geq 2V_1$ が成立する限り)、 B の減少と共に増大する。それ故斯る場合には、 $\frac{\epsilon_{12} - \epsilon_1}{V_1}$ が溶媒力の正しい尺度となる量であることが結論される。

上述の推論は、溶質に常温において固状の無極性物質を用いた場合にも適用し得べきである。

(b) 実験 上述の推論が正しいか否かを実験的に検討するため、吾々は各種溶媒における溶解度のよく知られているナフタレンの各種溶液について、比粘度 (η_{sp}) の測定を溶液濃度 c (g/100cc) が 1, 2, 4 の場合について行つた。粘度の測定にはウッペローデの粘度計を用い、測定値には運動エネルギーの補正を加えた。 $c=1$ 以下の濃度では η_{sp} の値が甚だ小さいため、信頼性のあるその決定が不可能であつた。然し何れの溶媒の場合にも $c=1 \sim 4$ 間で、 η_{sp}/c が略実験誤差の範囲内で一定値を示し、その平均値は實質的に $[\eta]$ に相当すると看做される故、それを $[\eta]$ として第 1

第 1 表 各種溶媒におけるナフタレンの溶解度と $[\eta]$

溶 媒	分子容 (V)	溶解度 (25°C)		η_{sp}/c ($\frac{l}{10 \cdot g}$)				$\frac{(\eta_{sp}/c)}{V^2}$ $\times 10^4$
		分子率** (S)	容積%***	$C=1$	$C=2$	$C=4$	平均値 [η]	
クロル・ベンゼン	101.6	0.313	35.54	0.0122	0.0137	0.0134	0.0131	0.0127
ベンゼン	88.89	0.297	36.44	0.0105	0.0108	0.0114	0.0109	0.0138
トルエン	106.3	0.289	31.98	0.0121	0.0121	0.0124	0.0122	0.0108
四塩化炭素	96.45	0.257	30.60	—	0.0089	0.0089	0.0089	0.0096
クロロホルム	80.23	0.334	43.46	0.0124	0.0115	0.0121	0.0120	0.0186
アセトン	(117)*	0.233	33.75	—	0.0174	0.0179	0.0176	0.0129
二硫化炭素	(64.55)*	0.293	45.80	0.0098	0.0094	0.0097	0.0096	0.0230

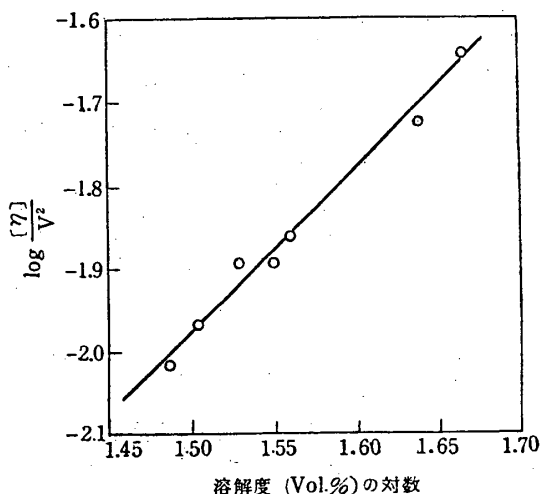
* 括弧内の数値は会合度を考慮に入れた分子容、その算出に用いた会合度はアセトン及び二硫化炭酸の場合夫々 1.60 (Longinesen⁽¹⁴⁾; Mc Léod⁽¹⁵⁾) 及び 1.07 (Romsay-Shield⁽¹⁶⁾) である。

** Ward の測定値

*** Ward の測定値 (S) から、ナフタレンの分子容 = 123 (Scatchard⁽¹²⁾) として算出、即ち

$$\text{溶解度 (Vol. \%)} = \frac{123S}{123S + (1-S)V} \times 100$$

表に記載した。表に記載の溶解液(S)は Ward⁽¹³⁾の測定によるものである。表の結果から容易に認められるように、 $[\eta]$ と溶解度との間には、一定の関聯性が全く認められないが、これに反して $[\eta]/V^2$ は溶媒力の大なる場合程、常に大なる値を示し、その両者の対数の間には、第 1 図に示す如く、大体直線関係が成立する。斯くてこれは上述の理論を支持する一つの実証と見られる。



第 1 図 各種溶媒におけるナフタレンの溶解度と $[\eta]$ との関係

アセトンに会合性をもつ極性溶媒であつて、その会合度は Longinesen⁽¹⁴⁾ によれば 1.60, McLeod⁽¹⁵⁾ によれば 1.56 であるが、斯る極性溶媒の場合にも、 $[\eta]/V^2$ の値に会合度を考慮に入れた会合分子容(真の分子容×会合度)を用うれば、溶解度との関係が図の直線上にほぼ一致する。この事は極性溶媒の場合にも、会合分子容を用いば、 $[\eta]$ の表示式(6)が成立することを意味するものとして興味がある。

3. 高分子溶液の $[\eta]$ と溶媒力との関係

高分子溶液の場合には、高分子相互間の干渉が無視出来る様な極めて稀薄な溶液のみについて考えても、その粘度は溶液内における高分子の幾何学的形態及び運動状態に影響され、また高分子の粘性流動はセグメント単位で起るといふように低分子溶液の場合とは著しく異つた点があるから、それらの影響を考慮しないで、上述の様な考えを直ちに適用することは勿論出来ないが、既に述べた如く、高分子溶液の場合にも、 $[\eta]$ は溶媒力ばかりでなく、溶媒の他の何らかの性質にも関聯を

もつことが推定されるから、この場合についても $[\eta]/V^2$ と溶媒力との間の関聯性について種々の検討を行つた。この検討を満足に遂行しようとする上における困難は、高分子物に対する各溶媒の溶解力の正しい比較を、直接溶解度の測定によつて、多くの場合求めることが出来ないことである。高分子物に対する各種溶媒の溶解力の比較を与える尺度としては、稀薄溶液における還元滲透圧-濃度曲線の傾度及びそれから決定される作用恒数(μ)或は凝集エネルギー密度恒数(B)等が用いられ、また従来沈澱数(Dilution ratio)と称して一定濃度の高分子溶液の一定容積から高分子物の最初の沈澱(濁り)を生ぜしめるに要する沈澱剤(non-solvent)の添加容積率が用いられている。然しこの沈澱数法は、既に Doty 及び Zable⁽¹⁷⁾ が指摘しているように、溶媒力の相対値を与える尺度としての信頼性に乏しく、各種溶媒の溶解力の正しい比較の目的には多くの場合添わない。

Huggins⁽²⁾ によれば、高分子物の容積率 v_2 (飽和溶液における高分子物の容積分率)は

$$\log v_2 = \frac{V_2}{V_1} v_1 - v_1 - \frac{\Delta F_{1,2}}{RT} - V_2 v_1^2 \frac{\mu_1}{V_1} \dots \dots \dots (9)$$

で表示される。但し v_1, v_2 は夫々飽和溶液における溶媒及び溶質(高分子)の容積分率、 V_1, V_2 はそれらの分子容であり、 $\Delta F_{1,2}$ は高分子物の熔融温度と熔融熱とに關係した量で、高分子物が一定の場合には恒数である。また μ_1 は溶媒の高分子物に対する作用恒数で(これに対して溶質の溶媒に対する作用恒数は μ_2 で、 $\frac{\mu_1}{V_1} = \frac{\mu_2}{V_2}$)、これは前記(7)式(但しこの場合は式中の a_{22}, a_{12} が夫々高分子を構成するセグメント相互間、溶媒分子とセグメントとの間の凝集エネルギー密度を示す)によつて与えられる凝集エネルギー密度恒数 B と、次の如き關係にある、

$$\frac{\mu_1}{V_1} = \frac{\epsilon_1}{V_1} + \frac{B}{RT} \dots \dots \dots (10)$$

ϵ_1 は溶液のエントロピーに關係した数値(最近格接子点数の逆数)で、一般に小さい値のもの故、(10)式の第一項が近似的に無視出来るとすれば、 $\frac{\mu_1}{V_1}$ が B に比例することになる。またそれが無視出来ないとしても、 $\frac{\epsilon_1}{V_1}$ が、一定の高分子物の場合、溶媒に關係なく略一定であるとするならば、一定温度における $\frac{\mu_1}{V_1}$ は B の値によつ

てのみ支配される。それ故斯る場合 $\frac{\mu_1}{V_1}$ が溶媒力の尺度であるならば、 B もまた同じ役割を演じる。然し、(9)式から明かな如く、高分子物が一定の場合でも、溶解度は $\frac{\mu_1}{V_1}$ のみに支配されるものでなく、同式の第一項の変化 (V_1 の変化) によつても一般には若干の変化があると考えねばならないから $\frac{\mu_1}{V_1}$ 或は B による溶媒力の比較は V_1 の変化による影響を無視した近似的の意味においてのみ正しい。

高分子の稀薄溶液における滲透圧 (π) と濃度 (c) との関係は

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M_2} + \frac{RT}{V_1 d_2^2} \left(\frac{1}{2} - \mu_1 \right) c \dots\dots\dots(11)$$

である故、還元滲透圧 (π/c) と濃度との関係直線の傾度 (A) は

$$A = \frac{RT}{V_1 d_2^2} \left(\frac{1}{2} - \mu_1 \right) = \frac{RT}{d_2^2} \left(\frac{1}{2V_1} - \frac{\mu_1}{V_1} \right) \dots\dots(12)$$

で与えられ (但し d_2 は高分子の比重)、作用恒数 μ_1 はこの A の実測値から計算によつて求められる。さて A は (9) 式の右辺と同様に、 V_1 が一定の場合には、 $\frac{\mu_1}{V_1}$ の小さい時程大きく、また $\frac{\mu_1}{V_1}$ が不変の場合には、 V_1 の小さい時程大きくなる量である故、溶媒力の尺度としては、 μ_1 或は μ_1/V_1 よりも寧ろ A そのものを採る方が、少くとも分子容の著しく異なる各溶媒についての比較の場合には、妥当であろう。

(a) ポリスチレンのベンゼン-トリクレシルフォスフェート混合溶媒及びベンゼン-デブチル・フタレート混合溶媒における溶解度と $[\eta]$

この実験においては、分子容とポリスチレンに対する溶媒力とが著しく異なるベンゼンとトリクレシル・フォスフェート (T.C.P.) 及びベンゼンとデブチル・フタレート (D.B.P.) との種々の割合の混合溶媒におけるポリスチレン (粘度平均分子量 $M_v=1,100,000$) 溶液の $[\eta]$ を測定し、 $[\eta]$ と溶媒力との間の関係を検討した。 $[\eta]$ の測定にはウッペローデ型粘度計を用い、測定値には運動エネルギーの補正を加えた。用いたポリスチレンは、ベンゼンによく溶解するけれど、T.C.P. には溶解性乏しく、少しく加温しても容易に多くは溶解しない。斯く T.C.P. はポリスチレンに対

して貧溶媒であるが、T.C.P. にベンゼンが少量 (例えば 10%) 加わるとポリスチレンに対する溶媒力が著しく増大する。この事は、ポリスチレンの溶解する時の状態の観察から、定性的に容易に認められるが、なお次の如き実験によつてそれが定量的に確められた。この実験においては、2つの小型有栓エーレンマイヤーに細粉にしたポリスチレン試料を 1.0g 宛採り、その中の一つのフラスコには T.C.P. を 100cc、また他のフラスコには T.C.P. とベンゼンの混合容積比が 9:1 の混合溶媒を 100cc 加えて何れも密栓し、時々両者を同じように振盪しては常温に放置を続けて溶解状態の比較を行つた。ベンゼン 10% を含む混合溶媒中のポリスチレンはゲル化が比較的速く、約数日にして全部が常温で完全な溶液状態に溶解するけれど (従つてその溶解度は 1g/100cc 以上)、T.C.P. 中のポリスチレンは 2週間後においてもゲル化したポリスチレンの相を相当量残留し、常温においては全部が一樣な液相には到底溶解しない、この場合の溶液相のみを濾別して、その中に溶解しているポリスチレンを沈澱法によつて定量した結果によると、溶解量は 0.705g/100cc であつて、T.C.P. には加えたポリスチレンの約 7割だけしか完全に溶解しないことになる。T.C.P. にベンゼンが加わるとポリスチレンに対する溶媒力の増すことは、第 2 表に記載の

第 2 表 ベンゼン-T.C.P. 混合溶媒の組成とポリスチレン溶液の沈澱数 (20°C)

混合溶媒中における T.C.P. の混合率 (Vol. %)	沈澱数* (cc)
0 (純ベンゼン)	12.95
25	12.80
50	11.90
75	10.50
90	7.35
100 (純 T.C.P.)	4.55

* ポリスチレンの濃度が 1.5g/l の各溶液 10cc から沈澱を起し始めさせるに要するヘプタンの添加量 (cc) を沈澱数とした。

ヘプタンを沈澱剤に用いた沈澱数 (dilution ratio) の測定実験の結果からも示されている。勿論、既に述べたように、沈澱数は信頼性のある溶媒力の

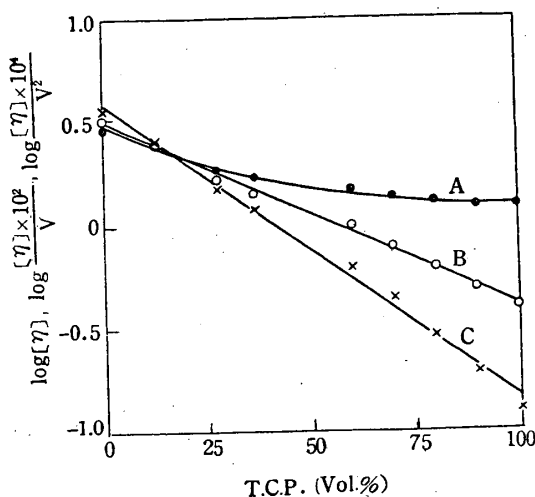
尺度とは云い難いから、この実験結果から、溶媒の組成と溶媒力との間の定量的関係迄を論ずることは出来ないが、定性的には以上の如く云えるであろう。さて溶媒の組成と $[\eta]$ との関係の方はどうかというに、第 3 表の実験結果に見る如く、

第 3 表 ベンゼン-T. C. P. 混合溶媒における
ポリスチレン ($M_v=1, 100,000$) の $[\eta]$ (25°C)

T. C. P. の 混合率 (Vol. %)	分子容* V	$[\eta]$ ($l/10\cdot g$)	$\frac{[\eta]}{V} \times 10^2$	$\frac{[\eta]}{V^2} \times 10^4$
100(純T.C.P.)	315	1.24	0.394	0.125
90	251	1.23	0.490	0.195
80	178	1.30	0.622	0.298
69.91	121	1.39	0.781	0.439
36.73	111	1.72	1.41	1.17
27.91	104	1.86	1.68	1.51
12.67	97.8	2.45	2.51	2.57
0(純ベンゼン)	88.9	2.90	3.26	3.67

* 分子容は混合による溶積変化なきものとして、ベンゼンと T.C.P. のモル分率 x_1, x_2 を計算し、 $x_1V_1+x_2V_2$ とした (V_1 及び V_2 は夫々ベンゼン及び T.C.P. の分子容である)。

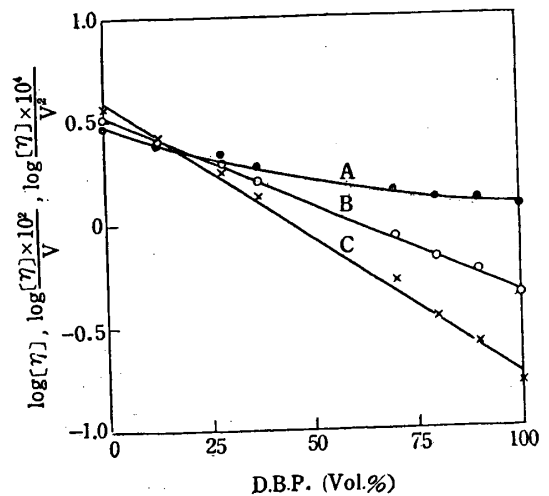
T. C. P. 溶液の $[\eta]$ は、1.24 で、ベンゼン溶液の $[\eta]=2.90$ に較べて明かに小さいが、今それを T. C. P. とベンゼンの混合比が 9 : 1 の混合溶媒の場合の $[\eta]=1.23$ と較べると、これら両溶液における溶媒力は、上述の如く、明かに異なるに拘わらず、 $[\eta]$ の値が殆ど等しい。この事実は



第 2 図 ベンゼン・トリクレシルフォスフェート混合溶媒の組成と $[\eta]$, $[\eta]/V$ 及び $[\eta]/V^2$ との関係。曲線 A は $[\eta]$, B は $[\eta]/V$, C は $[\eta]/V^2$ を示す。

$[\eta]$ が溶媒力の尺度であると考えたことの正当でないことを示す一つの実証と見做される。

なお第 2 図に、ベンゼンと T. C. P. の混合割合と $[\eta]$ との関係 (曲線 A) を、 $[\eta]/V$ 及び $[\eta]/V^2$ との関係 (曲線 B 及び C) と比較して示した。図に見る如く、 $[\eta]/V$ 及び $[\eta]/V^2$ の対数は T. C. P. の混合率の増加と共にほぼ直線的に低下するから、T. C. P. とベンゼンの混合比が 9 : 1 の混合溶媒の場合と T. C. P. 単一溶媒の場合との比較においても、 $[\eta]/V$ 或は $[\eta]/V^2$ を溶媒力の尺度に用いれば、それらの値には溶媒力の差異を表示するような明かな差が認められ、 $[\eta]$ を尺度と考えた上述の場合の如き不合理を生じない。ベンゼンと T. P. C. の混合割合とポリスチレンの溶解度との間の全般的量的関係は明かでないが、もし溶解度の対数 ($\log c$) が T. C. P. の混合率とほぼ直線関係をもつて低下すると仮定* するならば、第 2 図の関係から明かな如く、溶解度の対数と $[\eta]/V$ 並びに $[\eta]/V^2$ が大体直線関係をもつことになる。それは別としても、兎に角上述



第 3 図 ベンゼン・ジブチルフタレート混合溶媒の組成と $[\eta]$, $[\eta]/V$ 及び $[\eta]/V^2$ との関係。曲線 A は $[\eta]$, B は $[\eta]/V$, C は $[\eta]/V^2$ を示す。

* 二成分混合溶媒の一つの成分が非溶媒 (nonsolvent) である場合には、高分子物の溶解度 (C) の対数と非溶媒の溶積分率 (r) との間に、 $\log C = a - br$ なる直線関係が、少くとも C の余り大きくない範囲においては、成立することが実験的に知られている⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。ポリスチレンに対して非溶媒ではないが、貧溶媒である T. C. P. と良溶媒であるベンゼンとの混合溶媒の場合にも、同じ様な直線関係の成立の可能性は充分考えられる。

の結果から、溶媒力の尺度としては、 $[\eta]$ より $[\eta]/V$ 或は $[\eta]/V^2$ の方が少くとも矛盾のない点で優れていることが明かである。

ベンゼンと D. B. P. との種々の割合の混合溶媒におけるポリスチレン ($M_v=1,100,000$) の溶液について行つた $[\eta]$ の測定実験においても、上の場合と全く同様な結論が得られた。第 3 図にその結果を図示した。D. B. P. も T. C. P. と同様に、ベンゼンに較べれば、ポリスチレンに対して著しく貧溶媒である。

(b) 他の研究者の実験結果からの考察

既に述べたように、Spurlin⁽⁶⁾ はエチル・セルローズの滲透圧曲線(還元滲透圧-濃度曲線)の傾度から、エチル・セルローズに対してベンゼンは貧溶媒、酢酸メチルは良溶媒であることを明かに認めているが、彼がその両溶媒の溶液について測定した $\eta_{sp}/c-c$ 曲線から $[\eta]$, $[\eta]/V$, $[\eta]/V^2$ を求めると第 4 表の如くである。この結果にお

第 4 表 エチル・セルローズ溶液の $[\eta]$,

$$\frac{[\eta]}{V} \text{ 及び } \frac{[\eta]}{V^2}$$

エチル・セルローズの種別	溶媒	溶媒の分子容 V	$[\eta]$	$\frac{[\eta]}{V} \times 10^2$	$\frac{[\eta]}{V^2} \times 10^4$
高粘度製品	酢酸メチル	79.8	3.4	4.26	5.34
	ベンゼン	88.9	3.6	4.05	4.56
中粘度製品	酢酸メチル	79.8	2.50	3.34	3.93
	ベンゼン	88.9	2.55	2.87	3.23
低粘度製品	酢酸メチル	79.8	0.97	1.22	1.37
	ベンゼン	88.9	0.98	1.10	1.24

いても、 $[\eta]$ は両溶媒の溶解力の差を何等表示し得ないのに、 $[\eta]/V$ 或は $[\eta]/V^2$ を採れば、溶媒力の大きい酢酸メチルの場合の方がそれらの値が大きくなり、溶媒力の差がよく表示出来ることが明かである。また同じような事実、最近石川、河合⁽²⁰⁾ 両氏によつて行われた硝酸纖維素の各種溶媒における溶液の滲透圧と $[\eta]$ との測定結果においても認められる。第 5 表にその結果の中の一例として、硝酸纖維素 (fr. 1) に対する溶媒力の差が最も著しい酢酸メチルと酢酸ブチルとを溶媒に用いた各場合の還元滲透圧-濃度曲線の傾度 (A) と $[\eta]$ とを示した。A の比較によつて

第 5 表 硝酸纖維素 (fr. 1) 溶液の

$$\frac{\pi}{c} - C \text{ 曲線の傾度 (A) と } [\eta] (20^\circ\text{C})$$

溶媒	A ($\text{Atm. l}^2. \text{g}^{-2} \times 10^3$)	$[\eta]$ ($\text{l} \cdot \text{g}^{-1}$)	$\frac{[\eta]}{V_1} \times 10^2$	$\frac{[\eta]}{V_1^2} \times 10^4$
酢酸メチル	0.0292	0.041	0.0514	0.0645
酢酸ブチル	0.0223	0.048	0.0366	0.0278

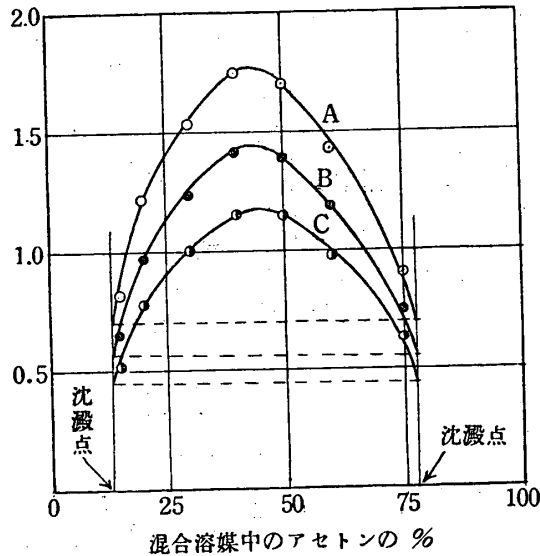
溶媒力は明かに酢酸メチルの方が大きいと断定されるのに、 $[\eta]$ は逆に酢酸ブチルの方が大きい。而してこれは、一つの高分子物の $[\eta]$ が、溶媒力の大きい溶媒における程、大きいとは必ずしも云い得ない事を示す更に一つの実証である。然し $[\eta]/V$ 或は $[\eta]/V^2$ を採れば、その値は酢酸メチルの方が大きくなり、溶媒力の尺度としても矛盾がない。さてそれでは $[\eta]/V$ と $[\eta]/V^2$ との何れを溶媒力の尺度に採る可きか、更に一般的に云えば、 $[\eta]/V^n$ において n を 1~2 間の如何なる値に置くのが最適であるかの問題であるが、これは後に論ずるように、恐らく溶液内における高分子の幾何学的形態及び運動状態に關聯したものと考えられる故、厳格に云うと、高分子の種類に無関係には一概に決定し難いものであろう。然し乍ら、任意の高分子の場合において n を 1 と置いて、2 と置いて、またその中間の任意の値を採つても、各種溶媒及び可塑剤の溶解力の近似的尺度としての目的は、恐らく同じ程度に差障なく、達せられるであろうと推定される。

各種溶媒における $[\eta]$ と溶媒力との関係を示す例として屢々引用されるのは、Evans 及び Young⁽²¹⁾ によつて測定された各種溶媒におけるポリブテン ($M_v=1,650,000$) の一定濃度 (10g/l) の溶液の η_{sp}/c と沈澱数 (各溶液の一定容積から最初の沈澱を起させるに要する 2・エチル・ブチルアルコールの添加量) との関係であるが、既に述べたように沈澱数は各種溶媒の溶解力の正しい順位を必ずしも示すとは限らないから、その関係から $[\eta]$ と溶媒力との間の関係の正しい推断は不可能である。

Alfey 等⁽²²⁾⁽¹⁾ 及び Bawn 等⁽²³⁾ は高分子溶液の沈澱点 (precipitation point) における $[\eta]$ を、外挿法によつて、近似的に求め、沈澱点における $[\eta]$ が溶媒の種類に關係なく略一定であるという

結論を導いているが、同程度の近似においては、沈澱点において $[\eta]/V$ 或は $[\eta]/V^2$ も一定であることが認められる。その一例として第 4 図に Palit 等⁽²⁴⁾ の測定によるアセトン・メチルシク

に行つた滲透圧及び光散乱の実験から、そこは最大の溶媒力をもつ組成に相当することを推断している), $[\eta]/V$ 及び $[\eta]/V^2$ の最大値も亦同じ組成の位置にある。



第 4 図 混合溶媒 (アセトン-メチルシクロヘキサン) の組成と $[\eta]$, $[\eta]/V$ 及び $[\eta]/V^2$. 図の縦軸: 曲線 A は $[\eta]$ " B は $\frac{[\eta]}{V} \times 10^2$ " C は $\frac{[\eta]}{V^2} \times 10^4$

ロヘキサン混合溶媒におけるポリスチレン ($M_w = 1,000,000$) の溶液の $[\eta]$ と溶媒の組成との関係を、 $[\eta]/V$ 及び $[\eta]/V^2$ と溶媒の組成との関係*と比較して示した。用いたポリスチレンは純アセトン及び純メチルシクロヘキサンに不溶性であつて、アセトンの混合率 (Vol. %) が 13~77 の範囲の混合溶媒にのみ溶解する。即ちアセトンの混合率が 13 及び 77 の両組成は沈澱点に相当する。図によつて明かな如く、これらの沈澱点においては、 $[\eta]$ が略等しくなると同程度に、 $[\eta]/V$ 及び $[\eta]/V^2$ も等しくなることが認められよう。なお $[\eta]$ の最大値は、アセトンの混合率が約 40% の組成の所にあるが (Palit 等はこの実験と同時

(c) 理論的考察

高分子物の $[\eta]$ に関する Flory の理論 (末尾の註参照) によれば、 $[\eta]$ が溶媒力と密接な関係をもつことが明白であるが、 $[\eta]/V^n$ (但し $n=1\sim 2$) が溶媒力の尺度であるという上述の推論の説明は、その理論からは求められない。吾々はその推論の理論的根拠を求めるため、次の如き考察を行つた。

直鎖状高分子物の熔融粘度は、Flory⁽²⁵⁾ のポリエステルに関する実験により

$$\eta = Ae^{BZ^2} e^{E/RT} \dots \dots \dots (13)$$

なる式で表示されることが知られており、また分子量の更に大きい重合体に対しては、一般に

$$\eta = f(\varepsilon) e^{B/RT} \dots \dots \dots (14)$$

なる式が適用される。⁽²⁶⁾ 但し Z は高分子の重量平均重合度、 E は粘性流動の活性化エネルギーである。高分子の流動は常にセグメント単位で起るものと考えられるが、そのセグメントの大きさは、Flory によれば、ポリエステルの場合に約 32 個の原子 (分子量として約 500) に相当すると認められているから、一般に高分子溶液の場合の流動単位は、溶媒分子の大きさに較べて常に若干大きいと考えることが出来よう。(13), (14) 何れの式も、高分子物が一定の場合には

$$\eta = Ae^{E/RT}$$

となり、Andrade の式と同形になる。全く同じことが Eyring⁽²⁷⁾ の理論粘度式からも云える。それ故低分子溶液の場合の (1) 式を導くための基礎法則とし用いられた (2) 式の 4 つの関係は、高分子溶液の場合にも成立する。然し高分子溶液の場合においては、(1) 式は最早当然適用出来ない。何んとなれば、式中の N_2 は一つの溶媒或は溶質分子が溶液中で他の任意の溶質分子に衝突する確率を表わす量として導入されて来たものであつて、高分子溶液の場合には、高分子の分子率 (N_2) で最早その様な確率は到底表示し得ないからである。今簡単のため、高分子相互間の干渉が無視出来るような極めて稀薄な溶液の場合のみを考える

* この場合の V は、アセトンが 1.60 の会合度をもつものとして計算した。即ちアセトンの分子容 (V_1) を $73.3 \times 1.60 = 117.2$, メチルシクロヘキサンの分子容 (V_2) を 127.5 とし、次式によつて算出した。

$$V = 1 / \left(\frac{x_1}{V_1} + \frac{x_2}{V_2} \right)$$

但し x_1, x_2 は夫々アセトン及びメチルシクロヘキサンの容積分率である。

とすれば、一定の高分子については、溶媒力の影響を除外する場合、溶液中におけるその分子の屈曲性即ちセグメントの運動の自由性は一定であると考えられる故、この場合は(4)式或は(5)式中の N_2 に代るべき確率は、そのセグメント運動の自由性に対応して異つた値をとるとが考えられるであろう。然しそれを解析することは、一般に甚だ困難であるから、こゝではセグメント運動の自由性に関した次の二つの極限の場合のみを先ず考えることにする。

その一つは、セグメントの運動の自由性が無限に大きくなつた極限として、セグメントが全部バラバラに切りはなされた時を考えることが出来よう。この場合においては、低分子溶液の場合の N_2 に対応する確率は明かに $\frac{xN_2}{N_1+xN_2}$ である。但し N_1 及び N_2 は溶媒及び高分子の分子率、 x は高分子を構成するセグメントの数で、セグメントの分子容を V_s とすれば、 $x = \frac{V_2}{V_s}$ であるから、

$$\frac{xN_2}{N_2+xN_2} = \frac{N_2V_2}{N_1V_s+N_2V_2}$$

となり、 V_s が溶媒の分子容 V_1 に等しい時には、その確率は高分子の溶液中における溶積分率で表示されることになるが、今一般に $V_s = \alpha V_1$ (但し α は恒数) とし、こゝに考えているような稀薄溶液の場合について云えば、

$$\frac{N_2V_2}{N_1V_s+N_2V_2} \doteq \frac{N_2V_2}{N_1V_s} = \frac{N_2V_2}{N_1V_1} \times \frac{1}{\alpha} = \frac{CV_2}{100\alpha M_2}$$

(但し C は g/100 c. c. 濃度)

となるから、これを(4)式の N_2 の代りに入れて、前同様な操作で、 $[\eta]$ の表示式を求めれば、

$$\frac{[\eta]}{V_1} = \frac{KV_2}{50\alpha M_2} \frac{\epsilon_{12}-\epsilon_1}{V_1} \dots\dots\dots (15)$$

となる。一定の高分子の場合には、 V_2/M_2 が一定だから、上式によつて $[\eta]/V_1$ が $(\epsilon_{12}-\epsilon_1)/V_1$ に正比例する。従つて $[\eta]/V_1$ は溶媒力と共に増減し、溶媒力の尺度的量となる。

次に他のもう一つの極限としては、高分子が稀薄溶液中で全く屈曲性のない剛直な棒状をなす時を考えることが出来る。さてこの場合(4)式の N_2 に対応する確率は、流動する溶液中の棒状分子の運動状態に関係をもつと考えねばならぬ故、その表示式を厳正に求めることは困難であるが、その確率は溶液中における高分子の分子率

(N_2) とその分子の長さ (L) との両者に関係をもつことは確かであろう。それ故、今簡単にその確率が $N_2 \cdot f(L)$ で表示されると仮定する。そこで(4)式の N_2 の代りに $N_2 \cdot f(L)$ を入れて、 $[\eta]$ の表示式を求めると、

$$\frac{[\eta]}{V_1^2} = \frac{K \cdot f(L)}{50 M_2} \times \frac{(\epsilon_{12}-\epsilon_1)}{V_1} \dots\dots\dots (16)$$

が得られる。 $f(L)$ が L の如何なる函数であるかは、吾々の直接の目的には関係ないが、因みに若し $f(L) = L^3$ と置くならば、 L は高分子の分子量 M_2 に比例する放、 $f(L) = kM^3$ となり、従つて(16)式は次の如く書き換えられる。

$$\frac{[\eta]}{V_1^2} = \frac{K' M_2^2}{50} \times \frac{(\epsilon_{12}-\epsilon_1)}{V_1} \dots\dots\dots (17)$$

斯くて棒状高分子溶液の $[\eta]$ は、 M_2^2 に比例するという Kuhn⁽²⁸⁾ 及び Guth⁽²⁹⁾ の理論と一致する。それは兎に角として、(16)式が正しいとするならば、棒状高分子溶液の場合には、 $[\eta]/V_1^2$ が溶媒に関係なく $(\epsilon_{12}-\epsilon_1)/V_1$ に比例し、従つて溶媒力と直接の関係をもつことになる。

以上二つの極限の場合について考察したが、実際の鎖状高分子溶液の場合には、高分子を構成するセグメントの運動が常に或る限定された範囲の自由性をもつものであるから、その両極限の中間に相当するものと考えなければならない。この事は、高分子溶液の場合には、 $[\eta]/V^n$ において n の値を 1 と 2 の中間の適当な値に採つた時に、 $[\eta]/V^n$ が溶媒力の尺度として最適性をもつであろうことを示すものであつて、実験結果からの吾々の考察とよく一致する。

[註] Flory の理論によれば、高分子溶液の $[\eta]$ は次の如く表示される。

$$[\eta] = K_0 \phi M^{\frac{1}{2}} \alpha^3 \dots\dots\dots (18)$$

但し ϕ は流体力学的因子、 M は高分子の分子量、 α は分子内セグメント相互間の干渉に基因した分子形態の一次元的大きさの変化率であるが、Flory は統計力学的考察から、この α と溶媒の高分子に対する作用恒数 μ_1 [この場合 Flory は前出(10)式の第1項を無視して、 $\mu_1 = BV_1/RT$ と置いた] との関係式として、次式を与えている。

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2\psi_1 C_M (1 - \theta/T) M^{\frac{1}{2}} \\ = 2\psi_1 C_M \left(1 - \frac{\mu_1}{\psi_1}\right) M^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (19)$$

但し $\theta = \mu_1 T / \psi_1$ である。今簡単のため、高分子が一定の場合を考えれば、上式中の ψ_1 は溶媒の種類にのみ関係したパラメーターであり、また C_M は溶媒の分子容

(V_1) のみの函数であつて, $C_M = \frac{k}{V_1}$ (但し k は恒数) と近似的に置くことが出来る. 従つて更に温度一定の時を考えれば, (19) 式は次の如く書き換えられる.

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2k \left(\frac{\psi_1}{V_1} - \frac{\mu_1}{V_1} \right) M^{\frac{1}{2}} = k' \left(\frac{\psi_1}{V_1} - \frac{\mu_1}{V_1} \right) \dots \dots \dots (20)$$

但し $k' = 2kM^{\frac{1}{2}}$ である. 上式の括弧内の項は, ψ_1 を恒数と假定すれば, Huggins の溶解度の式 [前出の (9) 式] との比較によって明かな如く, 一定温度における高分子物の溶解度の対数を示す関係と類形であるが, ψ_1 が溶媒に関係をもつ量である故, α は, (20) 式によつて, 容媒力と ψ_1 との函数であることが知られる. 従つて以上の如く (18) 式の ϕ を溶媒に関係なき恒数と考えても, $[\eta]$ は溶媒力にばかりでなく, 溶媒の他の性質にもなお関係をもつことが明かである. Debye-Bueche 及び Kirkwood-Riseman の理論では ϕ なる因子が溶媒の作用力 (Debye の理論では遮蔽比 σ なる量の中に包含) に応じて変化すると考えているが, この因子がまた溶媒力にばかりでなく, 溶媒の他の性質にも関係をもつものであるかも知れない.

文 献

- (1) T. Alfrey, A. Bartovics, H. Mark: *J.A.C.S.*, 64 (1942), 1557.
- (2) M. L. Huggins: *J. Appl. Physics*, 14 (1943), 246.
- (3) R. Simha: *J. Chem. Physics*, 13 (1945), 188.
- (4) G. Fox, B. J. Flory: *J. Phys. and Colloid Chem.*, 53 (1949), 197.
- (5) H. M. Spurlin, A. F. Martin, H. G. Tennent: *J. Polymer Science*, 1 (1946), 63.
- (6) P. Debye, M. Bueche: *J. Chem. Physics*, 16 (1948), 573.
- (7) G. Kirkwood, J. Riseman: *J. Chem. Physics*, 16 (1948), 565.
- (8) P. J. Flory: *J. Chem. Physics*, 17 (1949), 303; P. J. Flory, T.G. Fox: *J. A. C. S.*, 73 (1951) 1904.
- (9) E. M. Frith: *Trans. Faraday Soc.* 41 (1945), 17, 94.
- (10) A. Van der Wyk: *Nat re*, 138 (1936), 845; Meyer-Mark: "*Hochpolymere Chemie*", (1940) Bd. I, p. 280.
- (11) C. Andrade: *Phil. Mag.*, (VII), 17 (1934), 497.
- (12) G. Scatchard: *Chem. Review*, 8 (1931), 321.
- (13) H. L. Ward: *J. Phys. Chem.*, 30 (1926), 1317.
- (14) E. Bingham: *Zeit. Phys. Chem.*, 66 (1906), 1.
- (15) D. B. McLeod: *Trans. Faraday Soc.*, 21 (1925), 151.
- (16) W. Ramsay, J. Shields: *Trans. Chem. Soc.*, 63 (1893), 1083.
- (17) D. Doty, H. S. Zable: *J. Polymer Science*, 1 (1946), 90.
- (18) G. V. Schulz: *Zeit. Phys. Chem.*, A 179 (1937), 321; G. V. Schulz, B. Jirgensons: *ditto.*, B 46 (1940), 105.
- (19) E. L. Lovell, H. Hilbert: *J. A. C. S.*, 61 (1939), 1919.
- (20) 石川欣藏, 河合徹; 工化, 55 (昭 27), 14.
- (21) E. Evans, W. Young: *Ind. Eng. Chem.*, 34 (1942), 461.
- (22) T. Alfrey, J. D. Justice, S. J. Nelson: *Trans. Faraday Soc.*, Discussion (1946), 50.
- (23) C. E. H. Bawn: *Trans. Faraday Soc.*, 46 (1950), 1112.
- (24) S. R. Palit, G. Colombo, H. Mark: *J. Polymer Science*, 6 (1951), 295.
- (25) P. J. Flory: *J. A. C. S.*, 62 (1940), 1057.
- (26) Mark-Tobolsky: "*Chemistry of High Polymeric Systems*", (1950), p. 339.
- (27) W. Kauzman, H. Eyring: *J.A.C.S.*, 62 (1940) 3113.
- (28) W. Kuhn: *Kolloid-Z.*, 62 (1933), 269.
- (29) E. Guth: *Kolloid-Z.*, 74 (1936), 147; 75 (1936), 15.

(1952 年 12 月 8 日受理)