

鎖状高分子溶液の粘度に対するマイクロ波の効果について

河 合 逸 朗

Microwave Effects upon the Viscosity of Long-Chain Polymer Solutions

Itsuro KAWAI

This paper reports on the experiment that a series of the long-chain polymer solutions are sensible to the microwave; for instance polymethylmethacrylate solutions, of which the concentrations were 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0, 2.4 and 2.8 g/100ml, increased in viscosity after the exposure of one minute to microwave. But the viscosity of its solution under the exposure longer than one minute decreased until 8 minutes, and again increased after the exposure longer than 8 minutes. The more the concentration of the polymethylmethacrylate, the more remarkable the effect of microwave on it. But the less the concentration of the polymethylmethacrylate, the less remarkable the effect of microwave on it. The variations of viscosity are shown in Table I. Frequency of the microwave was 9600 MC/sec and output power about 30 milliwatts.

1 緒 言

高分子物質溶液の粘度は、溶媒の添加、加熱、超音波刺激、および低周波刺激などにより変化することは、すでに、多数の研究者により究明せられ、多くの報告が出されている^{1)~13)}。しかし、マイクロ波の照射による効果については、いまだ余り研究されていない^{14)~18)}。よって、著者は鎖状高分子物質として、ポリメチルメタアクリレートを用い、これのアセトン溶液にマイクロ波を照射して、粘度に如何なる影響があるかを研究し、その結果、短時間の照射により粘度に相当の変化が現われることを確認した。

2 試 料

ポリメチルメタアクリレートはアセトン溶媒中においては、その分子構造は変化しないことが明かにされている。それで本研究には市販のポリメチルメタアクリレートをアセトン溶媒で分別沈殿^{19), 20)}し、均一重合体に精製したポリマーを使用した。この精製ポリマーをアセトンに溶解せしめ、0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0, 2.4, 2.8 g/100ml の濃度のものを作り、これを試料とした。

3 実験装置および方法

マイクロ波の照射には Fig. 1 に示す装置を用いた。

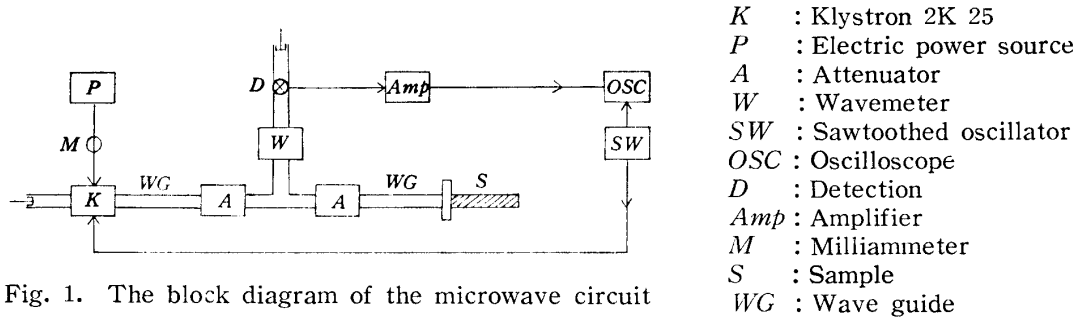


Fig. 1. The block diagram of the microwave circuit

S に試料を入れ雲母を用いて WG に接続する。照射するマイクロ波の波長は W, D, Amp, M にて先づ測定しておき, これを試料に一定時間照射する。本実験では Klystron 2K 25 を用いたの
で周波数は 9600 MC/sec, 出力は約 30 milliwatt であり, 照射時間は最高12分とした。

試料にマイクロ波を照射した後, ただちにその 10 ml を pipette にて採り出し Ostwald viscometer
に入れ, $40.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の恒温水槽中において粘度測定を行い, 次式により粘度 η を算出した。

$$\eta = \frac{\pi r^4 \rho g h t}{8 l v}$$

r : Radius of the capillary tube $= 3.57 \times 10^{-2} \text{ cm}$

l : Length of the capillary tube $= 13.73 \text{ cm}$

v : Volume of liquid flowing in t sec $= 4.35 \text{ cm}^3$

h : Liquid-level difference $= 10.9 \text{ cm}$

g : Acceleration of gravity

t : Time of flow

粘度計算に用いた試料の密度は, 濃度によってそれぞれ異なるため, ここでは溶媒に用いたアセ
トンおよび各濃度の試料について Picnometer (5 ml) を用い, 40.0°C において精密に測定した。
その各々の値を上式の ρ として用いた。

4 実験結果

Table I は各濃度の試料の 40.0°C における密度, マイクロ波照射時間毎の試料の流下時間お
よび粘度を示したものである。

Table I に示した測定結果から, マイクロ波の照射時間と粘度との関係を濃度別にグラフに現
わせば Fig. 2 のようになる。

Table I The variation of viscosity by the microwave exposure at 40.0°C

Concentration of P. M. M. A. Solution	Density of Solution ρ	Exposure time [min], Efflux time [sec] and Viscosity [$\times 10^{-3}$]															
		0		1		2		4		6		8		10		12	
C [g/100ml]	ρ	t_0	η_0	t_1	η_1	t_2	η_2	t_4	η_4	t_6	η_6	t_8	η_8	t_{10}	η_{10}	t_{12}	η_{12}
0.0	0.7937	35.1	3.15	35.1	3.15	35.1	3.15	35.1	3.15	35.1	3.15	35.1	3.15	35.1	3.15	35.1	3.15
2.8	0.8055	1120.0	102.03	1165.5	106.26	1128.4	102.81	1098.4	100.08	1076.0	98.04	1066.8	97.20	1095.0	99.78	1112.9	101.40
2.4	0.8042	758.5	69.00	777.3	70.71	769.7	70.02	764.5	69.54	762.2	69.36	761.2	69.30	770.4	70.08	773.4	70.35
2.0	0.8029	473.1	43.92	495.3	44.97	492.6	44.73	488.3	44.46	488.3	44.34	487.0	44.22	491.1	44.58	491.1	44.58
1.6	0.8016	278.4	25.23	286.7	25.98	285.0	25.83	284.3	25.77	283.9	25.74	284.3	25.80	284.3	25.80	284.3	25.80
1.2	0.8003	157.3	14.25	159.7	14.46	158.7	14.37	160.1	14.46	160.1	14.46	160.1	14.46	160.1	14.46	160.1	14.46
0.8	0.7990	96.9	8.76	97.9	8.85	98.3	8.88	98.3	8.88	98.3	8.88	98.3	8.88	98.3	8.88	98.3	8.88
0.4	0.7977	60.0	5.43	60.0	5.43	60.0	5.43	60.0	5.43	60.0	5.43	60.0	5.43	60.0	5.43	60.0	5.43

横軸は照射時間，縦軸は粘度 η を示している。この結果から明らかなことは，照射時間が1分位るとき，粘度が最大となり，それ以上，照射すれば減少し，8分位るときを界にして再び増加する傾向を示す。ここに現われた粘度の極大または減少の程度は，濃度の大きいもの程大きくなっている。そして，30 milliwatt の出力を有するマイクロ波照射により，粘度変化の現われるのは0.8%以上の試料濃度にあることを確認した。

次に相対粘度 η_r は次式により求められる。

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_w}$$

その結果を Table II に示した。ここに η は試料の粘度であり， η_w は溶媒の粘度で，ここではアセトンの 40.0°C における粘度で

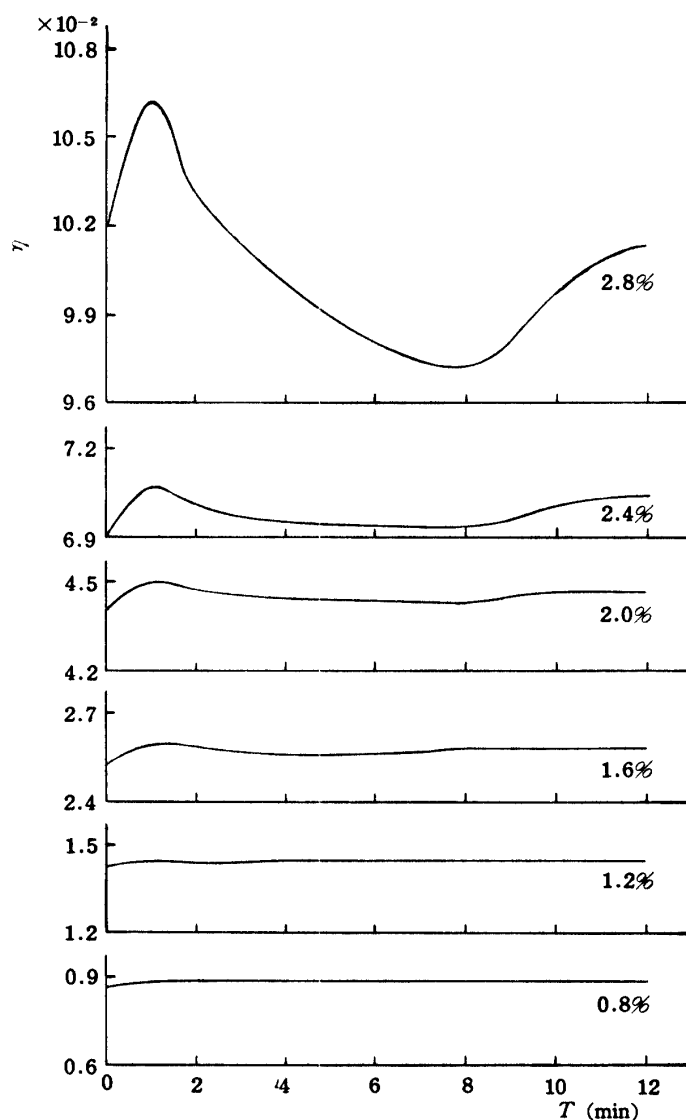


Fig. 2. The variation of viscosity (η) by the microwave exposure time (T)

Table II The values of relative viscosity (η_r)

Concentration	Exposure time [min]							
C [g/100ml]	0	1	2	4	6	8	10	12
2.8	32.37	33.69	32.63	31.76	31.11	30.84	31.66	32.18
2.4	21.90	22.44	22.22	22.07	22.00	21.97	22.22	22.33
2.0	13.64	14.28	14.20	14.12	14.08	14.04	14.16	14.16
1.6	8.01	8.25	8.20	8.18	8.17	8.19	8.19	8.19
1.2	4.52	4.59	4.56	4.59	4.49	4.59	4.59	4.59
0.8	2.78	2.81	2.82	2.82	2.82	2.82	2.82	2.82
0.4	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72

ある。その値は Table I に示される。念のためアセトンにマイクロ波を照射した後、その η を測定したが、ブランク値には全く変化はなかった。

固有粘度 $[\eta]$ を求めるためには、比粘度 η_{sp} と濃度 C との比が必要である。その計算値を Table III に示した。

Table III The values of η_{sp}/C

Concentration	Exposure time [min]							
C [g/100ml]	0	1	2	4	6	8	10	12
2.8	11.20	11.67	11.30	10.99	10.75	10.66	10.95	11.14
2.4	8.70	8.93	8.84	8.78	8.75	8.74	8.84	8.89
2.0	6.32	6.64	6.60	6.56	6.54	6.52	6.58	6.58
1.6	4.38	4.53	4.50	4.49	4.48	4.50	4.50	4.50
1.2	2.93	2.99	2.97	2.99	2.99	2.99	2.99	2.99
0.8	2.23	2.26	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27
0.4	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80

また、 η_{sp}/C と C との関係をグラフに示せば Fig. 3 となる。

この図はマイクロ波を照射しないものと、1分間照射したものとについて示したものである。またこの図は共に曲線になっているので、先づこの曲線の実験式をたて、それが縦軸と交わる点を求めれば固有粘度 $[\eta]$ が得られる^{21)~23)}。

固有粘度 $[\eta]$ は次式であたえられる。

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}/C$$

一方、Fig. 3 の2曲線の実験式は次式となる。

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + aC + bC^2$$

定数 a , b および $[\eta]$ を Table III の測定値より求めると次のようになる。

照射しない試料については

$$\eta_{sp}/C = 1.75 - 0.5C + 1.25C^2$$

1 分間照射した試料については

$$\eta_{sp}/C = 1.9 - 0.5C + 1.25C^2$$

よって、固有粘度 $[\eta]$ はそれぞれ 1.75, 1.9 となり、マイクロ波による効果をはっきり現われている。なお、M. L. Huggins²⁴⁾ の提示している次の関係式を用いると η_{sp}/C と $[\eta]$ との関係が求められる。

$$\eta_{sp}/C = k[\eta]^2 C + [\eta]$$

により

照射しない試料については

$$k_0[\eta]_0^2 = -0.5$$

$$k_0[1.75]_0^2 = -0.5$$

$$k_0 = -0.163$$

よって

$$\eta_{sp}/C = [\eta]_0 - 0.163[\eta]_0^2 C$$

1 分間照射した試料については

$$k_1[1.9]_1^2 = -0.5$$

$$k_1 = -0.138$$

よって

$$\eta_{sp}/C = [\eta]_1 - 0.138[\eta]_1^2 C$$

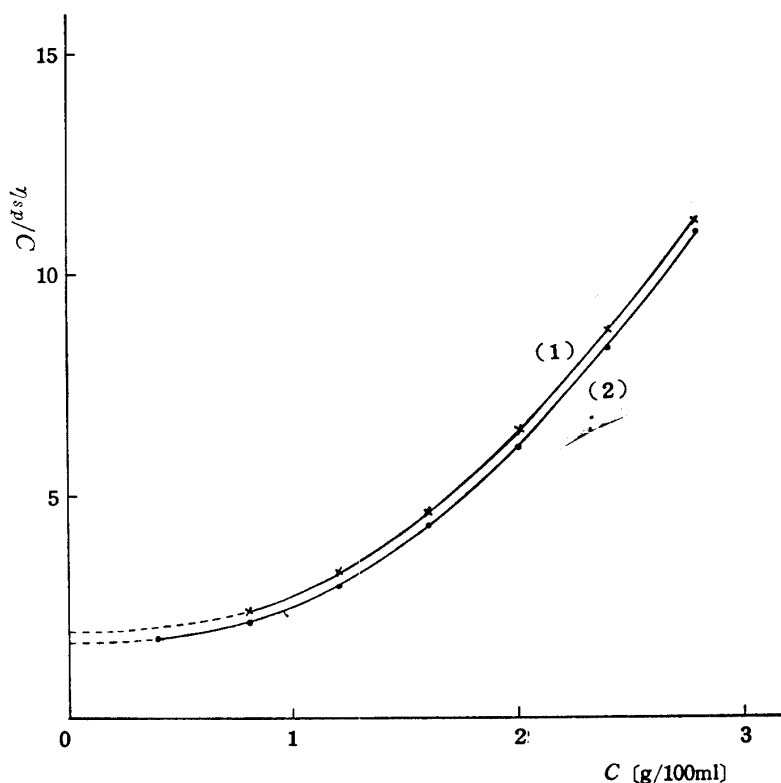


Fig. 3. The relation between η_{sp}/C and concentration (C)
(1) : $[\eta_{sp}/C]_1$, (2) : $[\eta_{sp}/C]_0$

5 結 言

粘度法による重合度測定では無限稀積点の外挿にあつて、 η_{sp}/C と C との関係曲線が直線に近いほど精度は向上するが、重合度の大きい高分子物質では直線になることは期待できず、曲線の稀釈部の実験式を求め、これより固有粘度 $[\eta]$ を得なければならない不便さがある。このことを解消する一つに Schulz²⁵⁾ の提示した次の実験式を用いる方法がある。

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}/C}{1 + K_{\eta}\eta_{sp}}$$

K_{η} : Constant

この実験式を用いて算出した固有粘度 $[\eta]$ も、外挿粘度法による値とほぼ一致した。このことよりポリメチルメタアクリレートの実験式が正しいものと考えられた。

今、高分子重合度を P とすれば、固有粘度 $[\eta]$ との間には次の関係が一般に成立する²⁶⁾。

$$[\eta] = kP^n$$

$$k : 1.5 \times 10^{-4}$$

$$n : 0.69$$

ここに定数 k , n は 40.0°C でアセトン溶媒を用いたときの値である。よってマイクロ波を1分間照射した試料は、照射しない試料にくらべて12.1%重合度が増加した。よって、マイクロ波照射による固有粘度 $[\eta]$ の増加は、重合度 P の増加と考えてよい。

Fig. 2 より明らかなように、粘度の増減は重合度の増減である。このことは鎖状高分子の重合および分解を意味するものである。ビニル系重合体では放射線の効果^{27)~29)}として、架橋結合、主鎖および側鎖の分解があげられているが、ポリメチルメタアクリレートの場合は架橋結合は考えられていない。このことよりマイクロ波照射実験でアセトン溶媒中で起る粘度変化において、粘度の増加は単なる重合反応であり、減少は鎖の分解反応であると考えられる。特に分解反応では、ポリメチルメタアクリレートのような α 位に水素のないビニル系重合体では、主鎖の分解が主になると考えられる。これらの構造説明は今後の研究にゆずりたい。

おわりに、本研究を行なうにあたり、種々ご指導下さいました同志社大学大学院講師蒲田政治博士に厚く感謝の意を表します。

文 献

- 1) L. Mandelkern, P. T. Flory, J. Chem. Phys., 20, 212 (1952).
- 2) R. Cerf, *ibid.*, 20, 395 (1952).
- 3) J. G. Powlest, *ibid.*, 21, 633 (1953).
- 4) P. E. Rouse, *ibid.*, 21, 1272 (1953).
- 5) L. A. Prineas et al., *ibid.*, 69, 359 (1965).
- 6) M. A. Golub, *ibid.*, 69, 2639 (1965).
- 7) G. G. Hammer, *ibid.*, 70, 1610 (1966).
- 8) H. Okamoto et al., *ibid.*, 71, 3222 (1967).
- 9) R. C. Parker et al., *ibid.*, 72, 3177 (1968).
- 10) V. L. Garza, *ibid.*, 74, 275 (1970).
- 11) R. S. Brundage, *ibid.*, 74, 672 (1970).
- 12) D. P. Fay, *ibid.*, 74, 1160 (1970).
- 13) Y. Yamazaki et al., J. Polymer Sci., 9, 275 (1971).
- 14) S. Dasgupta et al., J. Am. Chem. Soc., 89, 5532 (1967).

- 15) E. W. Dicarolo, J. Chem. Phys., 73, 3433 (1967).
- 16) S. Dasgupta et al., J. Am. Chem. Soc., 90, 6318 (1968).
- 17) G. D. Johan et al., *ibid.*, 91, 6215 (1969).
- 18) T. Ron, J. Chem. Phys., 75, 2602 (1971).
- 19) P. F. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, Ithaca, New York (1953).
- 20) G. V. Schulz, Z. Physik. Chem., B 43, 47 (1939).
- 21) P. J. Flory, T. G. Fox, J. Am. Chem. Soc., 73, 1901 (1951).
- 22) P. J. Flory, T. G. Fox, *ibid.*, 73, 1909 (1951).
- 23) P. J. Flory, T. G. Fox, *ibid.*, 73, 1915 (1951).
- 24) M. L. Huggins, *ibid.*, 64, 2716 (1942).
- 25) G. V. Schulz, F. Blaschke, J. prakt. Chem., B 158, 136 (1941).
- 26) I. Sakurada, Kogyo Kagaku Zasshi, 47, 135 (1944).
- 27) A. Charlsby, British Plastics, 79 (1953).
- 28) A. A. Miller, E. J. Lawton, J. Polymer Sci., 14, 503 (1954).
- 29) E. Collinson, A. J. Swallow, Chem. Revs., 56, 471 (1956).

(著者一般教養昭和48年1月8日受理)