2 成分臨界溶液の粘性に関する研究

(1972 年 12 月 20 日 受 理)

増田 勇三・村田 則夫・梶原 利郎*

臨界点近くでのずれ粘性の異常増加について, Fixman は平均場の理論を用いて強い発散傾向が存在すると予測した。これは最近 Kadanoff により Scaling law の取り扱いによって修正されたが, 幾人かの研究者は Fixman 理論を支持する実験結果を報告している。この研究では, ずれ粘性係数を臨界水溶液 (トリエチルアミン-水, アセトニトリル-水, ジエチレングリコールジエチルエーテル-水およびイソ酪酸-水) について測定し, その温度依存性について検討した。この結果, ジエチレングリコールジエチルエーテル-水系を除く 3 系には臨界点近くのゆらぎに基づく強い発散があることが推定できた。これらの系の異常粘性は Fixman 理論によって解析された。その結果, Fixman の分子パラメーターは超音波の結果とよく一致した。

1 緒 言

臨界 2 成分溶液の粘性係数が臨界点の近くで異常に大きくなることは Friedlander¹⁾によって発見されたが, Fixman²⁾および川崎³⁾はこの異常な粘性挙動を臨界点近くで生ずる分子の熱的なゆらぎ (エントロピーゆらぎ) に基づくものであり, ゆらぎに基づく粘性増加分 $\Delta\eta$ は $|T-T_c|^{-1/2}$ に比例する強い発散をするという理論で説明した。最近, Kadanoff ら⁴⁾は Fixman-川崎が用いた平均場理論のゆらぎの相関関数 (Ornstein-Zernik の相関関数) を二次の相転位の Scaling law によって書き改め, $\Delta\eta$ は $|T-T_c|^0$ に近い発散となることを示した。この理論はこれまでのいくつかの報告⁵⁻⁷⁾によって実験的に証明されたが, 臨界水溶液であるイソ酪酸-水系を測定した Woerman ら⁸⁾, Barber ら⁹⁾および Allegra ら¹⁰⁾は Fixman-川崎の理論を支持するような測定結果を得ている。しかしながら, Barber らおよび Allegra らは見かけ上の強い発散傾向にもかかわらず, この発散を不純物によるものと考えたり, $\Delta\eta$ の推算法を改めたりすることによって, これらも Kadanoff 型の弱い発散ではないかと予想している。

この報告では, イソ酪酸-水, ジエチレングリコールジエチル

エーテル (DDE)-水, トリエチルアミン-水およびアセトニトリル-水の 4 種の臨界水溶液について, 臨界点近くの粘性係数の温度依存性について検討した。この報告のなかの $\Delta\eta$ の推算には通常の Arrhenus 型の方程式を用いた。

得られた結果は DDE-水系を除く 3 種の系では Fixman 型の発散傾向を示し, DDE-水系ではそれよりも弱い発散傾向を示した。

これらの測定結果を Fixman 理論によって解析して得られる分子パラメーター (分子摩擦係数と近距離相関距離の比) を増田らが超音波の測定により得た値¹¹⁾と比較検討した。

2 パラメーターの解説

2.1 Fixman の臨界点粘性模型

臨界点における Fixman の粘性模型はほぼ以下のようにまとめることができる。

臨界点近くでは, 流体内の熱的ゆらぎ (エントロピーゆらぎ) は非常に大きくなる。そして, このゆらぎは臨界点近くで流体内の濃度 (または密度) ゆらぎと強く結合 (Coupling) している。この濃度ゆらぎによって生じたコロイド粒子的な濃度の高い部分が分子のブラウン運動に基づく拡散によって崩壊し, 通常の溶液にもどるといふ分子の熱運動モードが臨界点近くのみが存在する。この拡散現象の分子運動モードのなかで, 流体の流れの方向とそれに直角な方向との二つの熱流 (分子拡散) モードが粘性増加に寄与する。

2.2 模型の定式化

2.2.1 濃度ゆらぎ: 濃度のゆらぎは次式のように Ornstein-Zernik 型の相関関数によって表わされる。

$$G(r) = C(r) + \rho \int C(|r-r'|) G(r') dr' \quad (1)$$

この式の意味および臨界点における $G(r)$ について検討する。

- * 東京理科大学工学部, 東京都新宿区神楽坂
- 1) J. Friedlander, *Z. Physik. Chem.*, **38**, 385(1901).
 - 2) M. Fixman, *J. Chem. Phys.*, **36**, 310(1962).
 - 3) K. Kawasaki, *Phys. Rev.*, **150**, 291(1966).
 - 4) L. P. Kadanoff, J. Swift, *ibid.*, **166**, 89(1968).
 - 5) G. Arcovito, C. Falaci, M. Roberti, L. Mistura, *Phys. Rev. Lett.*, **22**, 1040(1969).
 - 6) H. M. Leister, J. C. Allegra, C. F. Allen, *J. Chem. Phys.*, **51**, 3701(1969).
 - 7) J. S. Hung, W. W. Webb, *Phys. Rev. Lett.*, **23**, 160(1969).
 - 8) D. Woerman, W. Sarholz, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, **69**, 319(1965).
 - 9) T. R. Barber, J. V. Champion, *Phys. Lett.*, **A 29**, 662(1969).
 - 10) J. C. Allegra, A. Stein, G. F. Allen, *J. Chem. Phys.*, **55**, 1716(1971).

- 11) 村田則夫, 増田勇三, 応物, **40**, 180(1971); 村田則夫, 東京理科大学大学院修士論文(1971).

液体の状態方程式はいわゆるビリアル方程式または圧縮率方程式によりつぎのように示される。

$$P = \frac{NkT}{V} \left[1 - \frac{\rho}{6kT} \int r \left(\frac{du(r)}{dr} \right) g(r) dr \right]$$

$$kT \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right) = \rho \int [g(r) - 1] dr$$

ここで、 $u(r)$ は 2 体ポテンシャル (たとえば Lennard-Jones 型ポテンシャル) であり、 $g(r)$ は動径分布関数である。 $u(r)$ と $g(r)$ の間の関係は Yvon-Born-Green や Percus-Yevick によっても与えられたが、Ornstein-Zernik の相関関数によってつぎのように示される。

$$\ln g(r) + \frac{u(r)}{kT} = G(r) - C(r)$$

直接相関関数 $C(r)$ のクラスター展開は

$$C(r) = -\frac{u(r)}{kT} + G^2(r)/2 + \dots$$

であり、 $G(r) = g(r) - 1$ である。

臨界点近くでは $C(r) \rightarrow 0$ であり、 $|r-r'|$ が小さいときだけ 0 とはならないので、 $G(r)$ の第 2 項は r のまわりに展開できて

$$G(r) \sim \frac{a}{r} \exp(-\kappa r) \quad (2)$$

となる。ここで、 κ は Debye により

$$\kappa^2 = \left(\frac{6}{l^2} \right) \frac{|T - T_c|}{T_c} \quad (3)$$

で与えられた。

2.2.2 ブラウン運動による分子拡散: ブラウン運動による分子の拡散方程式は次式で与えられる。

$$\frac{\partial G(r)}{\partial t} = D[\nabla^2 G(r) + \kappa^{-2} \nabla^2 \nabla^2 G(r)] \quad (4)$$

ここで、 $D = \alpha(\partial\mu/\partial C)$ で表わされる拡散係数である。この拡散方程式の Fourier 成分は

$$\frac{\partial G(k)}{\partial t} = -2Dk^2(1 + \kappa^{-2}k^2)G(k) \quad (5)$$

である。ここで、 k は Fourier 成分の波数である。

流れの方向が x で、 z 方向に速度勾配 d をもつ流体では

$$(dG(k)/dt) = \partial G(k)/\partial t + V \cdot \nabla G(k) \text{ より}$$

$$\frac{dG(k)}{dt} \simeq - \left(\frac{\partial G(k)}{\partial k_z} \right) k_x d$$

である。これを用いて拡散方程式の解¹³⁾は d のべき級数

$$G(k) = \sum G(k)^{(n)} d^n \quad (6)$$

で示される。

2.2.3 分子拡散による粘性増加分: 拡散流による粘性増加分は次式で示される²⁾。

$$\Delta\eta = \frac{\rho}{\alpha d^2} \int k^{-2} \langle \dot{C}_k \dot{C}_{k'} \rangle dk dk' \quad (7)$$

ここで、

12) J. Swift, *Phys. Rev.*, 173, 257 (1968).

13) Fixman は圧力ゆらぎも考慮して $\nabla\mu = (\partial\mu/\partial C)[\nabla^2 C - \kappa^{-2}\nabla^2 \nabla^2 C] + (\partial\mu/\partial p)\nabla p$ を解いている。ここで、 $\nabla\mu = \rho(dC/dt)$ であり、 $(\partial\mu/\partial p)\nabla p = \alpha\bar{V}[(2\eta^0 - \eta^0)\rho\bar{V}\nabla^2(dC/dt) + 2d\eta_{zz}']$ である。

$$\dot{C}_k = \left(\frac{\partial C}{\partial n} \right) \dot{G}(k)$$

である。 $G(k)$ 解の級数の第 1 項 $G(k)^{(1)}$ は 0 だから、第 3 項以下を無視すれば、 ϕ を容積分率として

$$\Delta\eta = \frac{\phi^2 D^2}{\alpha} \int k^2 (1 + \kappa^{-2} k^2) G(k)^{(2)} dk \quad (8)$$

を得る。これを解いて

$$\Delta\eta_{T-T_c} = \left[\frac{3m_1\phi_1^2\bar{V}_2^2m_2}{80\sqrt{6}\pi\rho\phi_1\bar{V}_1^2(n_1+n_2)\bar{V}_2} \right] \left(\frac{\beta}{l} \right) \left(\frac{|T-T_c|}{T_c} \right)^{-1/2}$$

$$= \text{const.} |T-T_c|^{-1/2} \quad (9)$$

を得る。ここで、 n は分子数密度であり、 m 、 $\bar{V}$ および ρ は、それぞれ、分子の重量、分子の容積および密度である。添字 1 および 2 は、それぞれ、溶媒および溶質を示す。また、 β および l は、それぞれ、分子摩擦係数および近距離相関距離である。カッコ [] の項は密度および濃度の測定によって定まる。実測した粘性係数から $\Delta\eta$ が推算されるならば、 $\Delta\eta$ 対 T の曲線の係数から、 β/l の項 (分子パラメーター項) を知ることができる。

$\Delta\eta = \eta_{\text{obs}} - \eta_0$ の推算方法は実験の項に示す。

3 実 験

3.1 試 料

測定系はアセトニトリル-水、トリエチルアミン-水、ジエチレングリコールジエチルエーテル (DDE)-水およびイソ酪酸-水の 4 種である。

使用した水は過マンガン酸カリウムおよび水酸化ナトリウムを添加して蒸留したものに、硫酸を添加して再蒸留し、精製したものである。その他の有機試薬は市販特級品を常法にしたがって精製した。

測定溶液はいずれも臨界濃度溶液であり、臨界濃度の決定は臨界点近くで 0.01 wt % ごとに組成の異なる溶液をつくり、これについて二相分離温度を測定して濃度-相分離曲線をつくり、その極大点から決定した。得られた各系の臨界組成は結果の項の表 1 に示した。この表の中では臨界組成を水の体積分率 ϕ_1 に換算して掲げている。また同時に得られる臨界温度 T_c もこの表に掲げた。各系の ϕ_1 、 T_c とともに文献値に近いが¹⁴⁾、イソ酪酸-水系は多少異なる結果を与えた。

3.2 粘度および密度の測定

粘度の測定は Ubbelohde 型毛細管粘度計によった。粘度計の定数は 0.5~1.5 c. p. の範囲の粘性係数既知液体 11 種を測定して決定した。

密度は通常の Ostwald 型ピクノメーターにより測定した。

測定温度は臨界点より溶液側に $|T-T_c|$ が 10°C 以内の温度領域であった。

測定粘度より臨界点における粘性増加分を決定するための溶液の通常粘性 η_0 は、 $|T-T_c|$ が 10°C 以上離れた領域で測定した数点 (4~5 点) の粘性を基にして次式で算定した¹⁵⁾。

$$\eta_0 = \frac{\eta' T}{T'} \exp \left(\frac{W}{kT} \right)$$

14) S. S. Yun, *J. Chem. Phys.*, 52, 5200 (1970) および文献 10), 11)。

15) T. R. Barber らが初めて行なった方法。

$$\therefore \ln \eta_0 = A \cdot \frac{1}{T} + C \quad (10)$$

この Arrhenius 型の関係によって求めた η_0 の値は図1の中で実線により示してある。

4 結 果

測定結果の一例をトリエチルアミン-水系により図1に示す。 η_0 に対する臨界点近くでの粘性の増分 $\Delta\eta$ の $|T-T_c|$ に対する変化を図2から図5までに示す。これらの図の中の実線は各測定点が Fixman 理論にもっともよくあうように最小二乗法により求めたものである。アセトニトリル-水系で $\Delta\eta$ が3点しか得られていないのは、 $|T-T_c|$ が 4°C 以上の各測定値が高温部の測定値より (10) 式を用いて算定した値と誤差の範囲で一致したためである。

Fig. 1 Viscosity vs. $|T-T_c|$ curve over a critical region, in triethylamine-water system
Solid line calculated from $\bigcirc$ points by the formula similar to Arrhenius eq. (10).

Fig. 2 Excess viscosity vs. $|T-T_c|$ in triethylamine-water system
Solid line estimated by Fixman theory ($|T-T_c|^{-1/2}$).

Fig. 3 Excess viscosity vs. $|T-T_c|$ in isobutylic acid-water system
Solid line estimated by Fixman theory.

Fig. 4 Excess viscosity vs. $|T-T_c|$ in acetonitrile-water system
Solid line estimated by Fixman theory.

Fig. 5 Excess viscosity vs. $|T-T_c|$ in diethyleneglycol diethylether-water system
Solid line estimated by Fixman theory.

Table 1 The critical temperature T_c , the critical concentration ϕ_1 and the difference between the increasing viscosity over a critical region and the theoretical curve by Fixman's analysis
 A' is the slope of Fixman theory.

Systems	T_c	ϕ_1	A'	s
Triethylamine-water	291.50	0.5133	0.4400	0.0570
Acetonitrile-water	271.75	0.3711	0.0823	0.0015
DDE-water	301.15	0.3407	0.3750	0.0632
iso-Buthylic acid-water	302.50	0.7078	0.0806	0.0073

(各系の水の容積分率)も同時に掲げた。

これらの結果は DDE-水系では $\Delta\eta$ は $|T-T_c|$ に対しほぼ直線的な増加を示すが、他の系では $\Delta\eta$ は $|T-T_c|^{-1/2}$ か、またはそれに近い急激な増加の傾向にあることを示している。イソ酪酸-水系は, Allegra ら¹⁰⁾によれば, 臨界点に非常に近いところでは粘性増加が極端にはげしいといわれているので, この増加傾向が相当強い発散傾向にあることは間違いないと思われる。トリエチルアミン-水系では臨界点近くで測定点にばらつきがあり確実な予想はしにくい, 全体の $\Delta\eta$ の $|T-T_c|$ に対する減衰傾向が $|T-T_c|^{-1/2}$ の曲線と同型であるので, 臨界点近くで発散する度合もかなり大きいものと考えた。アセトニトリル-水系は測定値としての $\Delta\eta$ の点数が少ないので予測の確度は低い, 非常に強い発散傾向が臨界点のごく近くに存在することは間違いないものと思われる。

5 考 察

5.1 Allegra の式に対する検討

Allegra によれば¹⁰⁾, 臨界点近くの粘性の増加傾向は次式によって示される。

$$\eta(\epsilon) = \frac{A}{\alpha}(\epsilon^{-\alpha} - 1) + B\epsilon + C$$

ここで, $\epsilon = |T-T_c|/T_c$ である。A, B および C は定数である。指数 α は粘性の発散傾向の強さにより $-1 < \alpha < 0$, $\alpha = 0$ または $\alpha > 0$ の領域にある定数である。

この式は Kadanoff 型の弱い発散 ($\Delta\eta \sim |T-T_c|^0$) と Fixman 型の強い発散 ($\Delta\eta \sim |T-T_c|^{-1/2}$) とを含めて, この中間に存在するいろいろな型の発散のすべてを説明しようとしたものである。Kadanoff 型の発散から Fixman 型の発散までを説明しようとした試みは Swift によっても行なわれたが¹²⁾, この理論では発散は $|T-T_c|^0$ から $|T-T_c|^{1/2}$ までしか説明できない。Arcovito らの $\Delta\eta \sim A \ln |T-T_c|$ の発散式はその出所が明らかでない。

Allegra の式の α を変動させると各領域で以下のような発散型を説明できる。 $\alpha > 0$ の領域では Fixman 型のべき級数発散が生じ, $\alpha = 0$ では Arcovito-Mistura 型の log 発散が示され, $-1 < \alpha < 0$ 領域では T_c 近くではげしく発散する Cusp 型発散が説明される。式中の $B\epsilon + C$ の項はこの報告の η_0 に対応する項である。

いまの場合, DDE-水系は $\alpha \sim 0$ に相当し, 他の系は $-1 < \alpha < 0$ または $\alpha > 0$ の領域にあることに相当する。イソ酪酸-水系では

Table 2 The molecular parameter by Fixman's analysis

Systems	$(\beta/l)_{vis}$ ($\times 10^{23}$)	$(\beta/l)_{u.s.}$ ¹¹⁾ ($\times 10^{23}$)	l ¹¹⁾ (Å)	β ¹¹⁾ ($\times 10^{16}$)
Triethylamine-water	5.8	10.5	2.0	21
Acetonitrile-water	1.2	1.1	2.8	3
DDE-water	0.21	69.0	2.3	160
iso-Buthylic acid-water	3.8	—	—	—

その強い発散傾向から $\alpha > 0$ の領域にあることが予想されるが, 他の 2 系については, α の決定のためにはより正確な測定が必要である。

5.2 Fixman 理論による検討

Woerman ら⁸⁾によれば, イソ酪酸-水系は Fixman 理論を満足すると報告されている。現在の測定結果もイソ酪酸-水系には臨界点近くにおける粘性の強い発散傾向が見られ Fixman 理論の予測と一致する。DDE-水系はこの傾向を示さないが, 他の 2 系もある程度の強い発散の傾向が見られる。ここでは, すべての系が Fixman の予測に合致してはいないけれども, 一応, 彼の理論によって分子パラメーターを算出して見た。その結果を表 2 に示す。この表の $(\beta/l)_{u.s.}$ 欄は以前に増田ら¹¹⁾が報告した超音波による分子パラメーターの値を同時に掲げたものである。また $\beta_{u.s.}$ および $l_{u.s.}$ の欄は超音波の測定報告¹¹⁾に示された値である。

DDE-水系をのぞく他の 2 系では, 分子パラメーターの値は粘度および超音波の測定法の差異によらずよい一致を示した。イソ酪酸-水系には超音波の測定結果がないので, この比較検討はできないが, 測定結果の粘性発散傾向からして Fixman 型であり, DDE-水系をのぞく, 3 系はいずれも Fixman 型の発散傾向を有することが推論される。

6 結 論

以上のように, 酸水溶液, アミン水溶液および強極性基をもつ化合物水溶液では Fixman 型と思われる強い粘性発散傾向が臨界点の近くに存在した。これに対して非イオン化合物水溶液である DDE-水系では Scaling law から予測されるような弱い粘性発散傾向が臨界点近くで生ずることがわかった。

また, Fixman 型の発散をする系では, Fixman の理論による分子パラメーターを得ることができるが, これによると分子摩擦係数はほぼ 10^{16} の大きさの値であり, 近距離相関距離は約 2 Å であることが予想される (分子摩擦係数の逆数 $\beta^{-1} = \tau_0$ は分子の熱的ゆらぎが生ずる時間間隔といった意味の量であり, 通常液体では $\sim 10^{-12}$ sec¹⁸⁾であり, 臨界点近くの臨界溶液の濃度 (密度) ゆらぎは通常液体の約 1000 倍であることを予想させる結果であった)。

(1972 年 10 月, 日本化学会第 27 秋季研究発表会・特別討論会発表)

16) P. A. Egelstaff, "An Introduction to the Liquid State", Academic Press, London and New York (1967).

Studies on Excess Viscosities in Binary Critical Mixtures

YUZO MASUDA, NORIO MURATA and TOSHIRO KAJIWARA

*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering,**Science University of Tokyo; Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo, Japan*

For the theoretical treatment of the excess shear viscosity near the critical points, Fixman published the mean field theory which predicted a significant divergence in the excess shear viscosity $\Delta\eta \sim (\Delta T)^{-1/2}$. Kadanoff et al. reported the dynamical scaling law which predicted the excess shear viscosity being slightly divergent. Several workers concluded that the excess shear viscosity in the critical binary aqueous mixture was markedly divergent as predicted by Fixman.

In this study, the temperature dependence of the shear viscosity coefficient of the mixtures with critical composition ((1) triethylamine-water, (2) acetonitril-water, (3) isobutylic acid-water and (4) diethylenglicolidethylether-water) was determined over a temperature range $|T - T_c| < 10^\circ\text{C}$ by a capillary viscometer.

The excess shear viscosity due to critical fluctuation was determined by the difference between the measured viscosity and ideal viscosity. The ideal viscosity η_0 , having no critical fluctuation, was estimated by the formula similar to Arrhenius equation.

It was found that the excess shear viscosity in three systems ((1), (2) and (3)) was profoundly divergent. The excess shear viscosity in the above systems was analyzed in terms of Fixman theory. The value of the molecular parameter in Fixman theory was in good agreement with that used in ultrasonic method. These results suggested that the ionic or polar compound in critical mixture brought about a remarkable divergence in the excess shear viscosity due to critical fluctuation.