論文

Shear Viscosities of Polymer Solutions near the Critical Point

by

Akihiko OHNO, Hiroaki IKEDA and Yuzo MASUDA

*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Science
University of Tokyo, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo, 162*

The shear viscosities of poly (methyl acrylate) (PMA)-isoamyl acetate, poly (vinyl acetate) (PVAc)-3-heptanone, and poly (methyl methacrylate) (PMMA)-3-heptanone mixtures were measured with capillary-type viscometers near the critical point in the several ranges of shear rate.

The results were analyzed in terms of a theoretical equation for the anomalous viscosities near the critical point, and the nonlinear effect for the shear viscosities was discussed.

A leveling off of the shear viscosities was observed very near the critical point in PMA-isoamyl acetate and PVAc-3-heptanone mixtures, which might be the result of shear rate effect predicted by Oxtoby and Kawasaki. Taking this effect into account, we found that the results are in good agreement with the theoretical equation with an assumption that the background viscosity can be represented by Arrhenius equation.

On the other hand, a very strong divergence of shear viscosities was observed in PMMA-3-heptanone mixture near the critical point. This behavior was beyond theoretical prediction. The additional viscosity effect was introduced to compare this anomaly with theory for critical mixture, and it was discussed from the viewpoint of the nonlinear effect and apparent activation energy.

臨界点近傍における高分子溶液のずり粘性

大野 章彦・池田 博昭・増田 勇三*

(原稿受理: 1982年9月7日)

1. 緒 言

高分子溶液の臨界点が相平衡の研究を通じて明らかになるにつれ、低分子二成分混合溶液について行われてきた臨界現象の研究が、多成分溶液である高分子溶液についても行われるようになってきた。高分子溶液の場合も、一成分液体の気相-液相臨界点、二成分低分子混合溶液の液相-液相臨界点と同様、臨界点への漸近的挙動はローカルな濃度ゆらぎによる相関距離の増大に起因す

るいろいろな輸送係数の異常性となって現れる。従って、これらの異常性を測定することにより、臨界点近傍での物理量の挙動について検討することができる。特に高分子溶液系では、溶質分子と溶媒分子の大きさの違いに由来する特異性や、その高粘度性などを巧みに利用することにより一成分系や二成分低分子溶液系では得難い知見を得ることが可能であり、非常に興味深い。現在まで、高分子溶液の臨界現象はレーリー線の線幅測定¹⁾、光散乱強度測定²⁾、超音波吸収測定³⁾、粘性測定⁴⁾などにより研究が進められているが、もともと高度の温度制御を要求されるのに加えて、溶質高分子の特異性により新たな測定上の困難を伴う。たとえば、

* 東京理科大学工学部工業化学科 〒162 東京都新宿区神楽坂1の3
この論文を「臨界現象による異常粘性」(第6報)とする。

光散乱測定では白濁領域における多重散乱効果や重力効果による濃度勾配の存在⁵⁾、粘度測定では非線形粘性効果の影響などである。これら測定上の障害因子について理論的、及び実験的報告がなされているが、現在まだ比較検討の域を出ていない。

粘性測定のための臨界現象の研究は、測定の容易さから古くから行われており、いろいろな低分子二成分系についての報告がある。高分子溶液系については、和泉らのポリスチレン-シクロヘキサン系についての報告⁶⁾があり、それによると濃度ゆらぎによる相関距離の臨界指数は、桑原らの同じ系についての光散乱測定の結果と同様に、低分子二成分混合溶液の場合と同じ値をとると報告されている。さらに、石原⁷⁾もポリ酢酸ビニル-3ヘプタノン系で同様の報告をしている。これらの結果は、臨界点で相転移を示す系がいくつかの Universality の類型に分けられ、同じ類型に属する系は、臨界点近傍における漸近的挙動と相関関数特徴づける臨界指数、及び臨界スケール関数が同じであることを予測した Universality の仮説に合致し、高分子溶液も一成分系、二成分系液体混合物と同じく三次元イジング型^{8),9)}の臨界指数を示すことを意味する。

粘性測定により高分子溶液の臨界現象を調べる場合、高分子濃厚溶液に顕著な非線形効果の影響を無視できない。高分子濃厚溶液は一般に流動に際し簡単な Newton 粘性を示さず、粘性が速度勾配に影響される非 Newton 粘性を示すことが知られている。従って、測定で得たデータを解析する場合、この非線形効果の影響を考慮する必要があり、理論との比較検討を複雑化している。

本研究では臨界点が室温付近にあり、比較的温度制御のし易いポリアクリル酸メチル-酢酸イソアミル系、ポリ酢酸ビニル-3ヘプタノン系、ポリメタクリル酸メチル-3ヘプタノン系の3種類の高分子溶液系について、毛細管型粘度計を用いて速度勾配を変化させながら臨界点近傍で粘性測定を行い、高分子臨界溶液の粘性に及ぼされる非線形効果の影響について検討したものである。

2. パラメーター

臨界二成分溶液の粘性係数が臨界点近傍で異常に大きくなることは、実験的方面では今世紀の初めに発見されていた¹⁰⁾が、これに熱力学的説明を与えたのは1960年代の Fixman の理論^{11)~15)}が最初である。Fixmanは異常粘性の挙動に対して、Ornstein-Zernikの相関関数を用いてブラウン運動型のゆっくりした濃度拡散モデルを仮定し、この異常な粘性挙動が臨界領域で生じる分子の熱的ゆらぎに原因するものだとし、このゆらぎに基づく粘性増加分 $\Delta\eta$ は $\epsilon^{-1/2}$ に比例して強い発散をするという理論を確立した。

$$\Delta\eta \sim c\epsilon^{-1/2}, \quad \epsilon = \frac{T-T_c}{T_c} \quad (1)$$

しかし、Fixman の理論ではすべての輸送係数をゆらぎの時間相関関数表示する場合、その関数型と解析性を仮定するKadanoff, Swift らの動的スケール則^{16)~18)}に合わないため、粘性の臨界異常性を他の輸送係数と関連づけることができないので修正が必要とされた。つまり臨界点近傍での各輸送係数の温度発散指数間の関係を示す動的スケール則の予測に一致する理論が必要であり、ゆらぎの相関距離 ξ が $\xi = \xi_0\epsilon^{-\nu}$ で表示できる新しい理論が必要とされた。

1972年に川崎^{19)~21)}は古典的な Fixman 理論と同様に平均場の理論を用い、さらにこれにモード結合理論を取り入れ、臨界点近

傍でのゆらぎに対して長波長のゆらぎと、短波長のゆらぎの速度的な結合を考えた Ornstein-Zernik 型相関関数の解析を行い、異常粘性の温度発散指数が動的スケール則の予測に一致するように Fixman の理論を改めた。その結果、

$$\Delta\eta = -\frac{16\eta\nu}{15\pi^2} \ln \epsilon, \quad \epsilon = \frac{T-T_c}{T_c} \quad (2)$$

なる臨界異常粘性理論式を導いた。ここで、 ν は相関距離の臨界指数であり、相関距離 ξ との間に次の関係がある。

$$\xi = \xi_0\epsilon^{-\nu} \quad (3)$$

さらに同年、Perl, Ferrell²²⁾ は Deutch, Zwanzig らの臨界揺動消散理論に基づき複素粘性係数の時間相関関数表示を示し、臨界点近傍での複素粘性係数の異常性を示す理論式を提出した。

$$\Delta\eta = -\frac{8\eta\nu}{15\pi^2} \ln \epsilon, \quad \epsilon = \frac{T-T_c}{T_c} \quad (4)$$

3. 実験

3.1 試料

ポリ酢酸ビニル (関東化学社製、以下 PVA_c と略す) はアセトン-水系で、分別溶解法により 20 フラクションに分別したものの第 1 フラクション ($\bar{M}_w = 6.5 \times 10^4$) を同じ方法で、さらに 4 フラクションに分別した。ポリメタクリル酸メチル (アルドリッチ社製、低重合物、 $\bar{M}_w = 3.9 \times 10^4$ 、以下 PMMA と略す) はアセトン-メタノール系で、分別溶解法により 3 フラクションに分別した。ポリアクリル酸メチル (アルドリッチ社製第 2 標準試料、以下 PMA と略す) はアセトン-水系で精製した。各高分子試料の粘度平均分子量を極限粘度測定により、次の Mark-Houwink-Sakurada の粘度式により求めた。結果を Table I に示した。

$$[\eta] = 4.5 \times 10^5 M^{0.78} \quad (\text{PMA-Benzene at } 30^\circ\text{C})^{23)} \quad (5)$$

$$[\eta] = 56.3 \times 10^5 M^{0.62} \quad (\text{PVAc-Benzene at } 30^\circ\text{C})^{24)~26)} \quad (6)$$

$$[\eta] = 5.2 \times 10^5 M^{0.76} \quad (\text{PMMA-Benzene at } 30^\circ\text{C})^{23)} \quad (7)$$

各試料は赤外吸収により同定した。

溶媒 3ヘプタノンは特級試薬を硫酸カルシウムで脱水後、56°C、29mmHg で減圧蒸留により、精製した。また、酢酸イソアミルは SG 試薬を開封後すぐ使用した。

3.2 臨界濃度、臨界温度の決定

PMA-酢酸イソアミル系、PVAc-3ヘプタノン、PMMA-3ヘプタノン系について曇り点曲線を測定し、等容積法により臨界濃度を決定した。曇り点曲線は臨界タンパク光が観察された温度を曇り点として作った。臨界濃度はKoningsveldらのPhase Volume Ratio Method^{27),28)}に従って決定した。臨界温度は粘性を θ 温度以上から臨界点を過ぎて粘性が急に減少する温度まで測定し、この粘性急変温度を臨界温度とした²⁹⁾。この粘性測定から得られた動的測定下の臨界温度は曇り点より若干低くなる。それぞれの結果を Table I に示した。

3.3 粘度計定数の決定

毛細管型粘度計により測定物質の絶対粘度を得るために、次の式を用いた。

$$\eta = \rho A \left(t - \frac{B}{t} \right) \quad (8)$$

Table I. Critical temperature and critical concentration of polymer solution.

Solution ($\bar{M}_v$)	Critical Temp. $T_c(^{\circ}\text{K})$	Critical Conc. $C_c(\text{Wt.}\%)$
PMA-iso-Amyl acetate		
25×10^4	317.09	13.7 ₀
PVAc-3-Heptanone		
4.6×10^4	—	16.8
5.0×10^4	289.47	15.1 ₅
PMMA-3-Heptanone		
3.5×10^4	—	20.4
4.0×10^4	270.10	19.2 ₂
6.8×10^4	276.71	17.0

式中の定数 A , B は昭和石油社製粘度計校正用標準液 (JISZ 8809), 及び絶体粘性値の知られている特級試薬を常法により精製したイソブチルアルコール, エチレングリコールを用いて^{30),31)} 決定した。

3・4 臨界濃度溶液の密度測定, 及び粘度測定

密度測定は DMA 50 Digital Density Meter (Anton Paar 社製) を使用した。粘度測定には二重恒温槽を使用し, 測定温度領域での温度制御は $\pm 5 \times 10^{-3}^{\circ}\text{C}$ であった。温度補正は新日本計測社, 東亜計器製作所製の二重管型標準温度計を使用した。

4. 結果及び考察

4・1 各系の相図についての考察

Fig. 1 に各測定系の曇り点曲線の測定結果を示した。また, Fig. 2 には Fig. 1 に対応させた Phase Volume Ratio Method の結果を示した。曇り点曲線の矢印は Phase Volume Ratio Method により決定された臨界濃度の位置を示したものである。各曲線について上側が均一相領域, 下側が二相分離領域である。各曲線は二成分液体混合物の相分離曲線と異なり左右非対称な曲線を示しているが, これは溶質高分子と溶媒分子の大きさの違いによるものであると思われる。各種報告されている高分子溶液の相分離曲線は幅広い濃度範囲で本結果と同様な非対称のカーブを示してお

Fig. 1 Phase diagrams (Cloud point curves) of polymer solutions.

- (a) PMA ($\bar{M}_v = 25 \times 10^4$) - iso-Amyl acetate mixture.
 (b) PVAc ($\circ \bar{M}_v = 4.6 \times 10^4$, $\bullet \bar{M}_v = 5.0 \times 10^4$) - 3-Heptanone mixture.
 (c) PMMA ($\bullet \bar{M}_v = 3.5 \times 10^4$, $\bullet \bar{M}_v = 4.0 \times 10^4$, $\circ \bar{M}_v = 6.8 \times 10^4$) - 3-Heptanone mixture.

The arrows ($\downarrow$) indicate the critical points.

Fig. 2 Phase volume ratios for polymer solutions.

- (a) PMA-iso-Amyl acetate
 (b) PVAc-3-Heptanone
 (c) PMMA-3-Heptanone
 $\bar{M}_v$ correspond to Fig. 1.

り, これは溶質高分子の分子量が大きいほど顕著になる。さらに PMA 系の曲線が広い濃度範囲でかなり鋭角的であるのに対し, PVAc 系, PMMA 系ではゆるやかな曲線を示している。これは PVAc, PMMA がいずれも数万の小さい分子量であるのに対し, PMA は 25 万の大きな分子量物であるためである。

溶質高分子の分子量を変化させて測定した相分離曲線は, ポリスチレン-シクロヘキサン系³²⁾, ポリスチレン-メチルシクロヘキサン系³³⁾などが報告されているが, 分子量が小さい場合濃度の変化に対する相分離温度の変化の割合が小さく, 高分子量物に較べてゆるやかな曲線を描く。このことは今回のような上限臨界点だけでなく, 下限臨界点についても言えることである。また, Phase Volume Ratio Method により求めた臨界濃度の位置が各系とも曲線の頂点に一致せず, 右側にずれている。これは Koningsveld Staverman が指摘しているように^{34),35)}, 溶質高分子の多成分性によるものであると考えられる。

4・2 各系の臨界点近傍での比較

Fig. 3 に Phase Volume Ratio Method により決定した各系の

Fig. 3 Temperature dependence of density for polymer solution at critical concentration.

- PMA-iso-Amyl acetate
- PVAc-3-Heptanone
- ◐ PMMA-3-Heptanone

Fig. 4 Shear viscosity η versus $T - T_c$ for polymer solutions at critical concentration.

- (a) ● PMA ($\bar{M}_v = 25 \times 10^4$)-iso-Amyl acetate mixture
- PVAc ($\bar{M}_v = 5.0 \times 10^4$)-3-Heptanone mixture
- (b) ◐ PMMA ($\bar{M}_v = 4.0 \times 10^4$)-3-Heptanone mixture

溶液の密度の温度変化を測定した結果を示した。臨界領域を含めて粘性測定領域全体で密度は温度と逆比例関係にあり、臨界領域での濃度ゆらぎは巨視的密度に影響を与えない。

Fig. 4は各系の臨界濃度溶液の臨界点近傍でのずり粘性測定結果の一例により、その発散傾向を比較したものである。破線は臨界効果が働いていないと思われる θ 温度以上の粘性測定値から、アレニウス型の温度依存性粘性式により推算した背景粘性である。また Table II に、これを表で示した。各系とも臨界領域で粘性測定値と背景粘性とに差が認められ、この粘性増分 $\Delta\eta$ は臨界温度 ($T - T_c = 0$) に近づくにつれ大きくなっている。また、PMA 系と PVAc 系が同じような粘性発散挙動を示し、臨界点に最も近い最大に発散した点でも、たかだか数十センチポアズであるのに対し、PMMA 系では臨界領域での異常粘性 $\Delta\eta$ の増加率

Table II. Shear viscosity and anomalous viscosity of polymer solutions.

(a) PMA-isoamyl acetate

$T - T_c (^\circ\text{C})$	$\eta (cP)$	$\Delta\eta (cP)$
35.56	15.75	—
26.04	18.37	—
21.04	20.03	—
16.05	22.00	—
11.06	24.40	0.23
8.06	26.04	0.43
6.07	27.36	0.74
4.09	28.79	1.45
3.06	29.59	1.62
1.90	30.71	1.79
1.06	31.73	2.32
0.56	32.54	2.83
0.09	33.77	3.78

(b) PVAc-3-heptanone

$T - T_c$	$\eta (cP)$	$\Delta\eta (cP)$
23.68	11.31	—
18.68	12.86	—
13.68	14.24	—
8.69	16.05	—
5.69	17.59	0.27
4.68	18.09	0.33
3.66	18.69	0.47
2.68	19.35	0.66
2.17	19.72	0.79
1.68	20.12	0.95
1.38	20.37	1.04
0.98	20.77	1.25
0.31	21.64	1.77
0.10	23.12	3.14

(c) PMMA-3-heptanone.

$T - T_c$	$\eta (cP)$	$\Delta\eta (cP)$
33.05	20.48	—
28.05	25.48	—
23.05	50.27	—
18.05	77.02	—
13.05	129.3	—
10.05	189.2	3.6
8.05	255.8	10.8
6.05	379.1	60.6
4.05	592.7	177.0
3.05	778.4	302.9
2.05	1078	534
1.55	1315	732
1.05	1620	996
0.75	1869	1218
0.45	2212	1535
0.05	2962	2209

が大きく、臨界点の近くでは 10^3 センチポアズのオーダーに達する異常に強い発散を示している。

4・3 各系の臨界点近傍の粘性の解析による比較

臨界点近傍の粘性 η は通例、背景部分 η_{id} と異常部分 $\Delta\eta$ とに分離される。即ち、

$$\eta = \eta_{id} + \Delta\eta \quad (9)$$

$\Delta\eta$ を取り出すためには、 η_{id} を評価しなければならない。従って、 $\Delta\eta$ の数学的性質の解析は、仮定された η_{id} のふるまいに依存することになる。この η_{id} を評価する方法はいくつか検討されているが、高分子濃厚溶液に対しては、いずれの方法も η_{id} に対して完全な評価を与えない。ここでは、比較的狭い温度範囲の η_{id} 推算に有効だとされているアレニウス型の温度依存性粘性式により、背景粘性 η_{id} を評価した。

$$\eta_{id} = \eta_{id}^0 \cdot \exp\left(\frac{W}{T}\right) \quad (10)$$

$$\ln \eta_{id} = \frac{W}{T} + \ln \eta_{id}^0 \quad (10')$$

ここで、 T は絶対温度を示す。 η_{id}^0 、 W は定数である。

Fig. 5 は、それぞれの系について θ 温度以上でのアレニウス型粘性式との適合性を調べるため、Fig. 4 に示した臨界点近傍での粘性測定結果を $\ln \eta$ 対 $1/T$ のプロットに表し直したものである。各系の θ 温度は PMA-酢酸イソアミル系 $62^\circ\text{C}^{36)}$ 、PVAc-3-ヘプタノン系 $29^\circ\text{C}^{37)}$ 、PMMA-3-ヘプタノン系 $25^\circ\text{C}^{38)}$ であり、その位置を Fig. 5 に示した。各系とも θ 温度以上の温度領域では $\ln \eta$ 対 $1/T$ が直線関係を示し、 η がアレニウス型粘性式に非常によく一致する。よって、これからの臨界領域における異常粘性の解析に、背景粘性 η_{id} として θ 温度以上の測定値から (10) 式により推算した値を用いる。

Fig. 6 は Fig. 4 の臨界点近傍での異常粘性を、Perl, Ferrell の静的粘性についての臨界異常粘性理論式により解析した結果を示したものである。PMA 系、PVAc 系は臨界点のごく近くを除いて $\Delta\eta/\eta$ 対 $\ln \epsilon$ が直線関係を示しており、この傾きから相関距離の臨界指数 ν を求めることができる。この結果は PMA 系で

Fig. 5 $\ln \eta$ versus $1/T$ for polymer solutions at critical concentration. Broken lines represent the ideal viscosities in the absence of critical anomaly estimated by Arrhenius type equations.

- PMA-iso-Amyl-acetate
- PVAc-3-Heptanone
- ◐ PMMA-3-Heptanone

Fig. 6 The anomalous viscosity $\Delta\eta/\eta$ as a function of $\ln \epsilon$ for polymer solutions.

- PMA-iso-Amyl acetate
- PVAc-3-Heptanone
- ◐ PMMA-3-Heptanone

$\nu=0.50$ 、PVAc 系で 0.55 であった。これは各種の低分子二成分系、及び桑原らの光散乱測定結果から得られた値 $\nu=0.60$ と大略同じであると考えられる。これは Universality の仮説に一致し、高分子溶液が一成分系液体、二成分系液体混合物と同じく、三次元イジング型の臨界指数を示すことを支持する結果であると思われる。

一方、PMMA 系では臨界領域全体で $\Delta\eta/\eta$ 対 $\ln \epsilon$ が直線関係になく、理論式と比較検討することは困難であった。PMMA 系の場合、Fig. 4 から明らかなように、臨界点近傍では仮定した背景粘性 η_{id} に対し異常粘性 $\Delta\eta$ が極端に大きく、この結果は Fig. 4 から予想できる。この PMMA 系の臨界領域で異常に大きくなる粘性について確認するために、次のような追跡実験を行った。

4・4 PMMA-3-ヘプタノン系の異常性の確認

追跡実験は次の 3 つについて行った。

- ① 測定に用いた試料の分子量分布を調べる。
- ② PMMA 系では他の系に比べて粘性が異常に大きいため、溶液の粘度計管壁付着効果が考えられる。よって、毛細管径の異なる粘度計を用いて同様の粘性測定を行う。
- ③ 分子量の異なる PMMA を用いて同様の粘性測定を行う。

①については Waters Associates GPC-244 により、単分散ポリスチレンを基準にして分子量、分子量分布の測定を行った。カラムは TSK-GEL、溶媒 THF により、 25°C で流量 2.0 ml/min で測定した。結果を Table III、及び Fig. 7 に示した。 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ の値は 1.32 であり、比較的シャープな分別が行われた分子量分布の狭い試料であることが確認された。

②については、先に使用した毛細管内径 1.8mm の粘度計に加えて、内径 3.0mm のものを使用して同様の粘性測定を行った結果、前回とはほとんど同じく異常に大きな発散が認められ、管壁付着効果の影響はほとんど無視できることがわかった。

Table III. GPC molecular weight data of PMMA.

Sample	$\bar{M}_n$ ($\times 10^4$)	$\bar{M}_w$ ($\times 10^4$)	$\bar{M}_z$ ($\times 10^4$)	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$\bar{M}_z/\bar{M}_w$
PMMA	2.60	3.43	4.34	1.32	1.27

Fig. 7 Molecular weight distribution of PMMA.

Fig. 8 Shear viscosity versus $T - T_c$ for PMMA ($\bar{M}_v = 6.8 \times 10^4$)-3-Heptanone mixture.

③については、新たに粘度平均分子量 6.8×10^4 の PMMA を用いて同様の粘性測定を行った。結果を Fig. 8 に示した。粘性は臨界点のごく近くで 10^4 センチポアズのオーダーに達した。また、解析結果も Fig. 6 の $\bar{M}_v = 4.0 \times 10^4$ のものと同様な傾向を示した。以上の確認実験により、この PMMA 系の粘性測定結果は臨界点近傍の各温度ではほぼ正しい粘性値を示しており、PMMA-3-ヘプタノン溶液は臨界領域で PMA-酢酸イソアミル溶液、PVAc-3-ヘプタノン溶液とは著しくかけ離れた、異常に大きい値をとることが確認された。

4・5 PMA 系, PVAc 系の臨界点近傍での非線形粘性効果

毛細管型粘度計による粘性の測定では速度勾配が毛細管の断面を横切って変化するため、粘性の非線形効果について定量的に調べることは非常に難しい。ここでは、ずり速度 $\dot{\gamma}$ を平均の速度勾配として次式により評価した。

$$\dot{\gamma} = \frac{4V}{\pi r^3} \cdot \frac{1}{t} \quad (11)$$

ここで、 r は毛細管の半径、 t は流下時間、 V は t 時間に流える

Fig. 9 Shear rate dependence of shear viscosity.

- (a) PMA ($\bar{M}_v = 25 \times 10^4$)-iso-Amyl acetate mixture
(b) PVAc ($\bar{M}_v = 5.0 \times 10^4$)-3-Heptanone mixture

流量である。

Fig. 9 は PMA 系, PVAc 系について、毛細管の形状の異なる粘度計の使用や、同一の粘度計で傾きを変えてずり速度 $\dot{\gamma}$ を変化させて、臨界点近傍で粘性測定を行った結果を示したものである。横軸は $\log \dot{\gamma}$ 、縦軸は粘性 η を示し、各曲線が一本の粘性発散曲線を示す。PVAc 系については測定した $\dot{\gamma}$ の範囲では、一定温度の粘性の $\dot{\gamma}$ 依存性は顕著に認められないが（図中の破線）、臨界点にごく近いところで、わずかに $\dot{\gamma}$ が小さくなると粘性 η が増加する傾向が見られた。また PMA 系でも、 $\dot{\gamma}$ の小さいところで PVAc 系と同様の傾向が認められる。Fig. 10 は Fig. 9 のずり速度領域の異なる各発散曲線を理論粘性式により解析したものである。比較し易いように縦軸 $\Delta\eta/\eta$ は少しづつずらして示した。PMA 系, PVAc 系ともに Fig. 9 と Fig. 10 を比較すると、ずり速度 $\dot{\gamma}$ の領域が幅広く変化しているにもかかわらず、Fig. 10 の各直線の傾きはほぼ等しく、これより算出した相関距離の臨界指数 ν は PMA 系で 0.51 ± 0.02 、PVAc 系で 0.55 ± 0.02 であり、ずり速度を変えることにより臨界指数 ν の値に変化は認められない。

Fig. 10 を見ると臨界点にごく近い領域 ($\ln \epsilon$ が -6 以下の領域) で、PMA 系, PVAc 系双方で測定点の直線からの逸脱が認められる。この臨界点にごく近い領域における臨界異常粘性理論式からの逸脱は、三宅, 和泉らのポリスチレン-シクロヘキサン系⁴⁾、小林のポリスチレン-デカリン系³⁹⁾の粘性測定結果でも認められており、低分子二成分系についての報告もある。この臨界点に近づくにつれて、 $\Delta\eta/\eta$ が頭打ちになる現象 (leveling off) は、

Fig. 10 (a) The anomalous viscosity $\Delta\eta/\eta$ as a function of $\ln \epsilon$ for a PMA-iso Amyl acetate mixture under several ranges of shear rate indicated in Fig. 9.

(b) The anomalous viscosity $\Delta\eta/\eta$ as a function of $\ln \epsilon$ for a PVAc-3-Heptanone mixture under several ranges of shear rate indicated in Fig. 9.

Oxtoby⁴⁰⁾や川崎⁴¹⁾らの臨界点近傍でのずり粘性の非線形効果の理論で、うまく説明される。Oxtoby⁴⁰⁾によると、臨界点近傍での非線形効果

$$\Delta(\lambda) = \frac{\{\eta(0, T) - \eta(\lambda, T)\}}{\eta(0, T)} \quad (12)$$

は無次元量

$$\lambda = \frac{\eta \xi^3 D}{T k_B} \quad (13)$$

により決定される。ここで、 ξ は相関距離、 D は速度勾配を表す。一般に、臨界効果の働かない場合の相関距離 ξ_0 ($\xi = \xi_0 \epsilon^{-\nu}$) は分子量と共に増加する⁴²⁾ので、この相関距離 ξ と粘性 η が大きいことにより、高分子溶液では低分子二成分系に較べ(13)式の λ が大きくなり、その結果非線形効果 $\Delta(\lambda)$ が大きくなることが予想される。

Oxtoby の理論は、臨界揺動を表すオーダーパラメーターの減衰速度がずりによって変化しないという仮定の上に立つものであるが、最近、川崎⁴¹⁾らはオーダーパラメーターの揺動の減衰速度を流動場でのずり速度と関連づけるために、新たに臨界揺動の特性波数を導入し臨界点近傍での非線形効果を説明している。

本実験結果をこれらの理論と定量的に比較検討するには、相関距離 ξ についての測定データがないので難しいが、臨界点近傍でいろいろなずり速度領域でずり粘性測定を行った結果 (Fig. 9)、及びそれらを臨界異常粘性理論式により解析した結果 (Fig. 10) より次のような定性的解析ができる。

Fig. 9 より

①臨界点にごく近い温度領域(相関距離 ξ が最も大きい領域)

では、ずり速度が大きいほどずり粘性 η が小さい値を示す。

また、Fig. 10 より

②測定した全部のずり速度領域で臨界点にごく近い温度領域で、臨界異常粘性理論式からの逸脱が認められる。

③この逸脱は $\Delta\eta/\eta$ の頭打ちであり (leveling off)、臨界点に近づくにつれて (ξ , η が大きくなるにつれて) その度合が大きくなる。

④同じ温度では (ξ が等しいとき)、ずり速度が大きいほど臨界異常粘性理論式からの逸脱の度合が大きい。

⑤この逸脱は、ずり速度が大きい場合ほど高い温度(臨界点から遠い ξ が小さい温度) から始まる。

さらに Fig. 9, Fig. 10 を比較して、

⑥ Fig. 9 の一定温度での η ($\eta = \eta_{id} + \Delta\eta$) 対 $\dot{\gamma}$ の関係では、非線形効果はそれほど顕著でないのに対し、臨界異常粘性 $\Delta\eta$ を取り出した Fig. 10 の破線より臨界点に近い領域では、 $\Delta\eta/\eta$ の $\ln \epsilon$ に対する直線性からの逸脱が $\dot{\gamma}$ の大きい方(図中の上方の直線)で顕著に生じ、 $\dot{\gamma}$ が小さい所(図中の下方の真線)ではあまり見られないというように、非線形効果の影響を受けるのは背景粘性 η_{id} ではなく、主に臨界異常粘性 $\Delta\eta$ だと考えられる。

以上の解析より、PMA-酢酸イソアミル系、PVAc-3-ヘプタノン系の臨界点のごく近くでの leveling off 現象は、ずり速度 $\dot{\gamma}$ の影響によるものであり、臨界異常粘性 $\Delta\eta$ の原因である濃度ゆらぎ(臨界揺動)がずり速度の影響を受けるものと考えられる。

以上の結果は、Oxtoby や川崎らの臨界点近傍での非線形粘性効果についての理論的予測に定性的に一致するものであった。

4・6 PMMA 系の異常粘性の解析

次の2つの場合に分けて解析を行う。

①PMA 系、PVAc 系と同様に、背景粘性 η_{id} が臨界領域でアレニウス型粘性式に従うと仮定した場合。

②背景粘性 η_{id} が臨界領域で、 θ 温度以上の粘性測定値からアレニウス型粘性式により推算した値で評価できないとした場合。

①PMMA-3-ヘプタノン系で、臨界点近傍でずり速度 $\dot{\gamma}$ を変化させて粘性測定を行った結果を Fig. 11 に示した。PMMA 系の場合、粘性 η が異常に大きくなるので縦軸 η は対数プロットにしてある。粘性が大きく変化するため、同じ粘度計を用いてもずり速度 $\dot{\gamma}$ は臨界領域で大きく変化する。また、臨界領域全体でPMA系、PVAc系に較べてはっきりしたずり速度依存性が認められ、この効果は臨界点に近づくにつれて大きくなっていくのがわかる。

Fig. 12 は、この PMMA 系の非線形効果について考察するために、 $\dot{\gamma}\tau_R/2$ に対して η/η_{0s} が臨界領域でどのように変化するか示したものである。 η_{0s} は Fig. 11 より推算した zero-shear 粘性である。また、 τ_R は温度 T における Rouse の最長緩和時間であ

Fig. 11 Shear rate dependence of shear viscosity for PMMA-3-Heptanone mixture at various temperatures.

り、次式により表される。

$$\tau_R = \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \cdot \left(\frac{\eta_0 M}{CRT}\right) \quad (14)$$

ここで、 η_0 はzero-shear 粘性、 M はポリマーの分子量、 C はポリマーの単位体積当たりの重量濃度、 R は気体定数、 T は絶対温度（この場合、 θ 温度基準）である。 $\dot{\gamma}\tau_R/2$ の小さい領域では η/η_0 が1に近い値をとり、 $\dot{\gamma}\tau_R/2$ が大きくなると1から離れるというずり速度 $\dot{\gamma}$ による粘性の緩和の存在が認められる。

そこで、臨界点近傍での粘性をアレーニウス型粘性式で示される背景粘性 η_{id} 、濃度ゆらぎに起因する臨界異常粘性 $\Delta\eta$ 、上の緩和で示されたずり速度 $\dot{\gamma}$ に依存する粘性 $\Delta\eta_{\dot{\gamma}}$ の3つの粘性効果の和と考え、 $\Delta\eta_{\dot{\gamma}}$ を取り出して $\dot{\gamma}\tau_R/2$ に対して $\Delta\eta_{\dot{\gamma}}/\eta$ をプロットしたのがFig. 13である。この仮定した $\Delta\eta_{\dot{\gamma}}$ は $\dot{\gamma}\tau_R/2$ が 10^{-3}

Fig. 12 Graessley's plot for PMMA-3-Heptanone mixture.

Fig. 13 $(\Delta\eta/\eta)_{\text{exp}} - (\Delta\eta/\eta)_{\text{crit., theo}}$ versus $\dot{\gamma}\tau_R/2$ for PMMA-3-Heptanone mixture.

付近を中心とした粘性緩和を示している。

以上の解析は、粘性測定により臨界現象を調べる場合に避けられない背景粘性 η_{id} を、 θ 温度以上からのアレーニウス粘性式に従うという仮定に基づくものであり、この粘性 $\eta_{\dot{\gamma}}$ が純粋にずり速度 $\dot{\gamma}$ の効果のみにより依存するものと考えた結果である。温度の面から考えると、この $\Delta\eta_{\dot{\gamma}}/\eta$ の緩和が始まるのは臨界点のごく近くであり、緩和の終わりは臨界領域が始まる温度付近である。これについて温度、ずり速度の両面からさらに詳しい検討をするためには、臨界領域でさらに幅広くずり速度 $\dot{\gamma}$ を変化させて粘性測定を行う必要がある。もし $\Delta\eta_{\dot{\gamma}}$ が純粋に、ずり速度 $\dot{\gamma}$ にのみ依存するものであるならば、この $\Delta\eta_{\dot{\gamma}}$ の原因は、その緩和領域がRouseの分子運動の速さの 10^{-3} 倍くらいの領域であることから、非常にゆっくりした運動によるものと思われる。臨界領域では高分子溶液は濃度ゆらぎにより相関距離が増大し、ポリマー分子が集合して数千オングストロームに及ぶ粒子状となって存在していると考えられる。そこでこの $\Delta\eta_{\dot{\gamma}}$ の原因は、巨大な相関距離を有するポリマー分子の集合体が、ずり応力場で何らかの相互作用を受けて互いに非常にゆっくりした運動をしており、これが粘性に大きな影響を与えているものと推定した。

②Fig. 5より明らかなようにPMMA系もPMA系、PVAc系と同様に、 θ 温度付近の温度領域では、粘性が一定のアレーニウス型の温度依存性粘性式で表すことができる。つまり(10)式の η_{id}^0 、 W は温度によらない定数である。そしてPMA系、PVAc系については、臨界領域でもこれと同じ定数 η_{id}^0 、 W を用いて(10)式で背景粘性 η_{id} を評価すると、臨界異常粘性 $\Delta\eta$ について理論とよく一致した結果が得られたのに、PMMA系では臨界領域で粘性 η が異常に大きくなり、PMA系、PVAc系と同じ方法では $\Delta\eta$ についてうまく説明できない。①ではこれについて非線形効果の面から解析をしたが、ここでは臨界領域では θ 温度付近と同じアレーニウス型粘性式では背景粘性 η_{id} が評価できないと考える。つまり(10)式の定数 η_{id}^0 、 W が臨界領域では、 θ 温度付近と異なった値をとるものと考える。Fig. 14はPMMA-3ヘプタノン系について、粘性測定値から ν を0.6として、Perl-Ferrellの理論式に従う臨界異常粘性 $\Delta\eta_{\text{crit}}$ を差し引いた値を $1/T$ に対して対数プロットしたものである。Fig. 5のPMMA-3ヘプタノン系の $\ln \eta$ 対 $1/T$ プロットと比較すると、臨界点に近い温度領域では $\ln(\eta - \Delta\eta_{\text{crit}})$ 対 $1/T$ が直線関係を示し、高温領域とは別

Fig. 14 $\ln(\eta - \Delta\eta)$ versus $1/T$ for PMMA-3-Heptanone mixture.

Fig. 15 $\ln(\eta - \Delta\eta)$ versus $1/T$.

○ PMA-isoamyl acetate
 ○ PVAc-3-Heptanone

のアレーニウス型の温度依存性粘性式に従っているように思える。つまり新たな粘性効果を持つ背景粘性を考慮できるように思われる。アレーニウス型の粘性式(10)式は、アンドレードの式では次式のように表し直せる。

$$\eta = \eta_{id}^0 \cdot \exp\left(\frac{U}{RT}\right) \quad (10'')$$

ここで、 R は気体定数、 U は見かけの活性化エネルギーである。Fig. 14の2本の直線からはずれている領域を遷移域と考えれば、(10'')式の見かけの活性化エネルギーを変化させる何かが、PMMA-3ヘプタノン系の臨界点の近くで起きていると考えられる。このように、ある温度を境にして見かけの活性化エネルギーが変化する物質には水、アスファルト、ガラスなどがあり、その原因としては会合や溶媒和が考えられている。

PMMA系と比較するために、Fig. 15にPMA系、PVAc系について $\ln(\eta - \Delta\eta_{crit})$ 対 $1/T$ のプロットを示した。非線形効果を考慮していないので臨界点のごく近くでは直線からはずれるが、測定温度領域全体での勾配、即ち見かけの活性化エネルギーに変化はない。

それぞれの直線の勾配から見かけの活性化エネルギー U を求めると、PMA-酢酸イソアミル系4.0 kcal/mol、PVAc-3ヘプタノン系4.6 kcal/mol、PMMA-3ヘプタノン系、変化前16 kcal/mol、変化後58 kcal/molとなり、PMMA系は変化前でも他の2つの系に較べて U の値が大きいことがわかった。

以上、PMMA-3ヘプタノン系の臨界領域での異常性を、ずり粘性測定結果を基にして非線形効果、見かけの活性化エネルギーの面から議論し、濃度ゆらぎによる相関距離の増大に起因する粘性増加の他に別の粘性増加効果があることがわかった。曇り点測定の外見上の観察では、PMMAもPMA系、PVAc系と同様、臨界領域では濃度ゆらぎによる相関距離の増大による青色領域(blue zone)を経て臨界点の近くで白濁し、臨界点で液-液相分離するという全く同じ過程を経る。

謝 辞

この論文を書くに際し、諸事にわたりご協力頂いた青木 聡氏および高橋秀幸氏に感謝します。

(本研究は1980年10月22日、第28回レオロジー討論会にて講演)

文 献

- 1) Lao, Q.H., B. Chu, and N. Kuwahara, *J. Chem. Phys.*, **62**, 2039 (1975).
- 2) Hamano, K., N. Kuwahara, et al., *Polym. Prep. Japan*, **28-8**, 1698 (1979).
- 3) Masuda, Y., 物性研だより, **15**, 33 (1975).
- 4) Izumi, Y., and Y. Miyake, *Rep. Prog. Polym. Phys. Japan*, **20**, 103 (1977).
- 5) Kuwahara, N., 80/1 高分子学会ミクロシンポジウム予稿集.
- 6) Izumi, Y., and Y. Miyake, *Polym. Prep. Japan*, **28(8)**, 1702 (1979).
- 7) 石原伸英, 池田博昭, 増田勇三, 日本レオロジー学会誌, **8(1)**, 39 (1980).
- 8) Nakata, M., T. Dobashi, N. Kuwahara, and M. Kaneko, *B. Chu, Phys. Rev.*, **A18**, 2683 (1978).
- 9) Kuwahara, N., J. Kojima, and M. Kaneko, *ibid.*, **A12**, 2606 (1975).
- 10) Friedlander, J., *Z. Physik. Chem.*, **38**, 385 (1901).
- 11) Fixman, M., *J. Chem. Phys.*, **33**, 1357 (1960).
- 12) Fixman, M., *ibid.*, **33**, 1363 (1960).
- 13) Fixman, M., *ibid.*, **36**, 310 (1962).
- 14) Fixman, M., *ibid.*, **36**, 1957 (1962).
- 15) Fixman, M., *ibid.*, **36**, 1961 (1962).
- 16) Kadanoff, L.P., *Physics*, **2**, 263 (1966).
- 17) Kadanoff, L.P., et al., *Rev. Mod. Phys.*, **39**, 395 (1967).
- 18) Kadanoff, L.P., J. Swift, *Phys. Rev.*, **166**, 89 (1968).
- 19) Kawasaki, K., *Phys. Rev.*, **A-1**, 1750 (1970).
- 20) Kawasaki, K., *Phys. Rev. Letter*, **29**, 48 (1972).
- 21) Kawasaki, K., "Proc. Intl. School Enrico Fermi, Critical Phenomena", 342 (1971), New York and London.
- 22) Perl, R., and R.A. Ferrell, *Phys. Rev.*, **A-6**, 2358 (1972).
- 23) Krause, S., "Dilute Solution Properties of Acrylic and Methacrylic Polymers", Part 1 Revision 1 Rohm & Hass Co., Philadelphia Pennsylvania Feb. (1961).
- 24) Nakajima, A., *Kobunshi Kagaku* (Chem. High Polymers, Tokyo), **11**, 142 (1954).
- 25) Varadiah, V.V., *J. Polymer Sci.*, **19**, 477 (1956).
- 26) Tsvetkov, V.N., and S. Yakotlyar, *J. Phys. Chem. (USSR)*, **30**, 1100 (1956).
- 27) Koningsveld, R., and A.J. Staverman, *J. Polym. Sci.*, **C-16**, 1775 (1967).
- 28) Krause, S., and D.E. Stroud, *J. Polym. Sci.*, **11**, 2253 (1973).
- 29) Arcovito, G., C. Faloci, Mroberti, and L. Mistura, *Phys. Rev. Letter*, **22**, 1040 (1969).
- 30) International Critical Table.
- 31) 芝 亀吉, "物理常数表", 岩波書店.
- 32) Fujita, H., et al., *Polym. Prep. Japan*, **29(8)**, 1665 (1980).

-
- 33) Dobashi, T., *et al.*, *ibid.*, **29**(8), 1653 (1980).
34) Koningsveld, R., and A.J. Staverman, *J. Polym. Sci.*, **6**, 325 (1968).
35) Koningsveld, R., A.J. Staverman, *ibid.*, **6**, 349 (1968).
36) Matsuda, H., and H. Inagaki, *Bull. Inst. Chem. Res.*, **46**, 48 (1968).
37) Matsumoto, M., and Y. Ohyanagi, *J. Polym. Sci.*, **50**, S-1 (1961).
38) Fox, T.G., *Polymer*, **3**, 111 (1962).
39) 小林正幸, 東京理科大学大学院工学研究科工業化学専攻, 修士論文 (1977).
40) Oxtoby, D.W., *J. Chem. Phys.*, **62**, 1463 (1975).
41) Onuki, A., and K. Kawasaki, *Ann. Phys.*, **121**, 456 (1979).
42) de Gennes, P.G., *Phys. Lett.*, **26**, A313 (1968).