学会賞受賞講演

The Good Old Days of a Rheologist

Michio KURATA

Tokyo Research Laboratory, Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.
1-1 Nijuku 6-chome, Katsushika-ku, Tokyo 125

Early studies of the present author and his collaborators on the viscosity and viscoelasticity of non-polymeric and polymeric liquid solutions are reviewed. The period covered is from 1947 to 1972. The subjects described are: (1) The mutual viscosity as a measure of the interaction between unlike molecules in non-polymeric solutions, (2) the Weissenberg effect and the nature of elastic deformation of polymer chains, (3) the dependence of steady shear compliance on molecular weight, (4) the characteristic ratio for polymer chains — its evaluation and compilation based on numerous data of intrinsic viscosity in ordinary solvents, and (5) the relaxation modulus of polymer solutions under large strain. The strain-dependent moduli observed for a concentrated solution of polystyrene were separable in the form of product of a universal strain function and a time function over a wide range of time longer than a critical value, and it provides a key to the solution of the nature of entanglement coupling between polymer molecules.

Key words: Viscosity / Weissenberg effect / Steady shear compliance / Characteristic ratio / Nonlinear viscoelasticity

高分子の構造と溶液粘弾性に関する研究

倉 田 道 夫*

(原稿受理：1991年9月6日)

1. はじめに

このたび、図らずも日本レオロジー学会の学会賞をいただいた。誠に光栄である。

学会から通知をいただいて、受賞講演の話の運びを考え始めた頃、平成3年3月3日が過ぎた。山本三三三(みさぞう)さんが聞きつけて助けに来てくれたような思いがした。「昔のことを話すんですなあ。ハハハ」ちなみに山本さんの誕生日は昭和3(1928)年3月3日であった。

山本さんは、1952年から54年にかけて「網目構造のレオロジー」と題する一連の理論を物性論研究誌に発表し¹⁾、また56年から59年にかけてこれらの理論をまとめ直し、日本物理学会の欧文誌 JPSJ に年に1報ずつ発表して行った。有名な「網目構造の粘弾性」と題する3部作と「3次元物体の粘弾性現象論」である²⁾。この4番目の論文の別刷に、さりげなく

わびすけの花にかくる十年かな

三三三

* 三菱ガス化学(株)東京研究所

〒125 東京都葛飾区新宿6-1-1

と記してあった。彼は高名な禅僧であられた父君のご縁で、京都では紫野大徳寺の塔頭大慈院に住み、1974年5月14日に逝かれた後は、東京の谷中全生庵に眠っておられる。

私が長い間研究の拠り所とした高分子談話会が、理学部物理教室の寺本英さんや工学部繊維化学教室の稲垣博さんの肝いりで発足したのは1950年であり、それはまた山本さんが寺本さんの下で卒業研究に入った年でもあった。後に述べるように、私のレオロジーの仕事は、田村幹雄先生のご指導の下で小高忠男さんと取り組んだワイセンベルク効果の研究から始まった。これは山本さんの網目構造のレオロジー理論を踏まえたものであった。山本さんは60年1月に東京都立大学に移り、6月にパリの非線形レオロジー国際会議に招かれて講演し、国際的な名声を勝ち得られた。

2. 低分子溶液の粘度

私は東京高等学校で小島颯男先生の基礎化学の講義、また東京工業大学で遠山啓先生の「量子論の数学的基礎」という特別講義³⁾や河合紀雄先生の理論物理特別演習に影響されて理論好きになった。それで卒業研究の御指導は、物理化学の田村先生に仰い

だ。その頃先生は、水分子の会合と粘度の関係に興味を持っておられた⁴⁾。

しばらくは私も液体や溶液の粘度についての古典的な論文を読んで過した。分かって分からなくても、アインシュタインやペランやアンドレドなどの原著論文に接するだけで楽しかった。そのうちに、2成分混合液体の粘度 η と組成(モル分率 x , 体積分率 ϕ)の関係が簡単な式

$$\eta = x_A \phi_A \eta_A + x_B \phi_B \eta_B + 2(x_A x_B \phi_A \phi_B)^{1/2} \eta_{AB} \quad (1)$$

で良く表されることを見い出して、無事に卒業した。ここで、 η_{AB} は成分AとBの間の相互作用を表すパラメーター、また組成重みの独特な形 $x\phi$ は液体粘度の田村理論に拠ったものである。この式はアルコールの水溶液を含む多くの系に、実に良く当てはまった。私達は直ちにこの式を物性論研究に発表し⁵⁾、また英文の報告を米国化学会誌 JACS に投稿した。しかし、返ってきたのは「半経験式は採らない」という一言であった。

話は古くなるが、1917年に Kendall と Monroe は固体を溶かした溶液の粘度に対し、次の式が良く当てはまると報告していた⁶⁾。

$$\eta^{1/3} = x_A \eta_A^{1/3} + x_B \eta_B^{1/3} \quad (2)$$

溶媒粘度 η_A と種々の濃度における溶液粘度 η を測定し、式(2)から η_B を算出してみると、濃度に無関係な値が得られるというわけである。しかしこの検証は不十分で、算出された η_B に溶質成分の粘度という物理的意味を与えるには、これが溶媒の種類に依らないことを示す必要がある。式(2)はこの要求を満たさない。これに対して式(1)は溶質固有の η_B を導く。すなわち、式を

$$(\eta - x_A \phi_A \eta_A) / x_B \phi_B = \eta_B + 2(x_A \phi_A / x_B \phi_B)^{1/2} \eta_{AB} \quad (3)$$

の形に書き換え、左辺の量を縦軸、右辺第2項の係数を横軸に取

Fig. 1 Comparison of Eq. (3) with experiments: lines 1, 2, benzene+naphthalene (25° and 60°C); line 3, toluene+naphthalene (25°C); line 4, benzene+diphenyl (25°C); line 5, toluene+diphenyl (25°C).

Fig. 2 Temperature dependence of η of the system, benzene+naphthalene: line 1, $\log \eta$ ($x_B = 0.2533$); line 2, $\log \eta$ ($x_B = 0.1587$); line 3, $\log \eta_B$ (obtained by Eq. (3)); line 4, $\log \eta_B$ (liquid naphthalene).

って測定点をプロットすると直線が得られる。また、異なる溶媒系に対する直線は縦軸上で交わり、共通の η_B を与えるというわけである。たとえば、ナフタレンのベンゼンとトルエン溶液に対する第1図の直線1と3の組、またジフェニルのベンゼンとトルエン溶液に対する直線4と5の組がそれである。さらに、このようにして得られたナフタレンの粘度 η_B と温度の関係は、第2図の直線3のように、熔融ナフタレンの粘度・温度関係線4の延長上に連なる。こうして η_B が過冷却ナフタレンの粘度という物理的意味を担うことも実証された。この解析に用いた溶液の最高濃度は、ナフタレンのモル百分率で25%であった。したがって、粘度式(1)は25%から100%への広い濃度範囲の粘度外挿を可能にしたことになる。この結果を得て、我々は長く寝かせてあった式(1)の英文報告⁵⁾と、新しい固体溶質の粘度の報告⁷⁾を、日本化学会の欧文誌 BCSJ に発表した。

この間、1948年に田村先生は京都大学工学部に移られ、私も東工大の大学院生の身分のまま京都について来た。

3. ワイセンベルク効果

田村先生が新しく担当された講座は工業化学教室の第6講座で、前任の方の専攻は写真化学であった。しかし、先生が物理化学の講義を続けられた関係で、学生も工業物理化学の研究室ぐらいいっていたのであろう。49年から卒業研究の学生が来はじめ、51年まで1名、2名、4名と倍々に増えて、それぞれ就職して行った。この中で最後の組の小谷壽さんが大学院に進み、高分子フィルムへの低分子蒸気吸収の実験を始めた。

私は気の向くままに統計力学の勉強を始め、寺本さんや稲垣さんとも知り合い、先に述べた高分子談話会には初めから参加した。溶液の表面張力、鎖状高分子溶液の異常浸透圧などについて二、三の新しい理論を発表したところで大学院を中退し、講師に採用された。

この52年4月、まさかと思われた卒研究生の倍々増におまげが付いて、旧制8名、新制3名の学生が研究室に入ってきた。この状態では、何時までも自分の計算ばかりしているわけにもゆかず、長続きのする実験中心の研究課題を探すことが、必要になってきた。

53年9月には、京都で国際理論物理学会議が開かれた。寺本さんはこの会議で、排除体積効果の画期的な理論を発表して、フローリー先生の絶賛を浴びた。山本さんは、この理論の初期に重要な計算を行って完成への道を開いていた。また、私は会議の直前に寺本さんが企てた2次元格子鎖の全配置検査を助けて、この理論の駄目押しをした。このときの寺本さんの成功は、高分子談話会の仲間を元気づけ、その後の仕事の原動力となった。

第3回レオロジー討論会は、この国際会議の余韻が残る湯川ホールで開かれた。この会で、東京大学の中川鶴太郎さんは「重合油のレオロジー的性質と熱処理条件の関係」について講演し、ワイセンベルク効果が弾性液体の良い指標になることを指摘した⁸⁾。これこそ探していた田村研究室の実験研究の中心課題になり得るものと、先生も私も直感して、学生の村田匡さんに偵察実験を託した。また、山本さんも種々の回転流動場内の応力分布の計算を始め、1年後の物性論研究78号に、この効果の基本的性質を明らかにした論文「網目構造のレオロジーⅦワイセンベルク効果」を発表した¹⁾。談話会で山本さんの話を繰り返し聞くうちに、この効果は高分子の非線形粘弾性現象という未開拓の膨大な研究領域の入口の一つであると納得した。こうして55年の春、田村先生は大学院に進んだ小高さんに、平行円盤型装置によるこの効果の研究を指示された。彼が某所で作った手製の装置は、安価で簡単なものであったが、ひとたび回転を始めると見事に安定した圧力の動径分布を示し、法線応力差の定量的な解析を可能にした。当時、舞鶴の農学部水産学教室におられた藤田博さんは、ロボーツの貴重な円錐円盤型装置の試作報告を見せて下さり、非常に役立った。藤田さんは、また小谷さんの研究に対しても有益な助言を下された。

平行円盤型装置の長所は、試料を挟むギャップの微調整が円錐円盤型に比べてはるかに容易なことである。短所は円盤面にかかる圧力の動径分布に、主法線応力差に加えて副法線応力差からの寄与が含まれることである。したがって、後者が無視できる系では平行円盤型が断然有利になる。我々は分子論的根拠から、屈曲性高分子溶液はこの条件を満たすとの予想を持っており、また実際にこの予想は当たった。

小高さんは2年下の坂本國輔さんの協力を得て、ポリスチレンのデカリン溶液、メチルセルロースの水溶液及びNa-カルボキシメチルセルロースの水溶液について主法線応力差の測定を行い、別に測定したせん断応力と組み合わせることで溶液の回復性ひずみを見積った。そして回復性ひずみとせん断応力との関係から、ポリスチレン鎖は変形に際してフック弾性を、2種のセルロース鎖は共に非フック弾性を示すことを明らかにした。この結果は山本さんの英文3部作の「Ⅲ. 法線応力効果」を飾り²⁾、また詳細は米国

物理学会のJAP誌に掲載されて⁹⁾、少なからぬ反響を呼んだ。フェリー先生が本学会創立10周年の記念講演でも指摘された通り¹⁰⁾、レオロジーの世界には構成方程式を作るまでがレオロジストの仕事とする哲学が根強くあり、ワイセンベルクの最初の報告以来10年余を経過した1959年当時でも、この効果の測定結果を分子の意味まで踏み込んで考察した例は無かったのである。

4. 定常コンプライアンス

1958年には、田村先生が古川淳二先生と組んで申請しておられた機関研究「立体規則性高分子の物性」に対し研究費が交付され、新しいレオゴニオメーターと光散乱光度計を購入することができた。ようやく重量平均分子量が分かった試料を用いて、いろいろな物性の分子量依存性などを研究する準備が整った。このレオゴニオメーターは共軸円筒型のレオメーターに、回転と振動の重畳駆動機構と平行円盤型の法線応力測定機構を付設したものであった。私はこれらの装置が動きだすのを見届けて、59年9月に渡米した。

古川先生から頂いたアイソタクチック・ポリスチレン試料の中には、極めて高いタクチシティをもつ試料があった。内山敬康さんは散乱光の偏光特性から、この試料の光学セグメントが溶液中でも大きな異方性を保持していることを見いだした¹¹⁾。

高分子濃厚溶液の粘度が分子量の3.4乗に比例することは、50年代の前半に確立していた。これに対して定常コンプライアンスの分子量依存性は、60年当時にも全く手付かずの状態であった。この量は測定自体が難しかった上に、分子量分布や分岐の影響を極めて受け易かったからである。そこで我々は、新しいレオゴニオメーターが完成した時は、まず回復性ひずみから定常コンプライアンスを求め、その分子量依存性を調べようと話し合っていた。その結果が高分子間の絡み合い相互作用の分子的理解の鍵となることを信じていたからである。

種々の重合法によるポリスチレンのトルエン溶液に対する法線応力とせん断応力の測定結果が、小高さんからケンブリッジの私に届いたのは60年の秋であった。これには高流動タイプの市販試料の5個の沈殿分別物、2個の塊状重合試料、4個のNa触媒重合試料のデータが含まれていた。小高さんと私は手紙の往復の末、Na触媒重合試料のデータだけを用いて、線状高分子の定常コンプライアンスは分子量に依存しないと結論した。高流動試料の沈殿分別物に低分子量成分の残留を認め、また重合を押した塊状重合試料に分岐の可能性を認めて、これらの試料の定常コンプライアンスのデータを分子量依存性の議論から外したのである。この発見を記した論文の発表は、最初に投稿した雑誌の審査の不調のために遅れて、1962年になった¹²⁾。それでも、リビングポリマーを用いて同じ結論を得たトボルスキーらの研究に先立つこと3年であった。

60年代の後半になると、小野木重治さんと升田利史郎さんの広範かつ精密な実験結果などが報告され、この問題は完全に解決した。私の研究室でも小谷さんと根本紀夫さんが振りクリーブの精密かつ広範な測定を行い、ポリシスイソプレンの定常コンプライアンスが、5万以上の分子量領域で、分子量に依存しなくなることを見いだした^{13,14)}。なお、66年12月4日には試料合成中に受けた傷により、深津政昭さんが逝かれた。痛恨の極みであった。

5. 高分子鎖の特性比と排除体積効果

テータ(Θ)溶媒という特別の熱力学的環境下では、高分子鎖の両端間距離 r がガウス分布に従い、その2乗平均 $\langle r^2 \rangle_0$ は主鎖結合数 n に比例する(添字0はテータ状態の量であることを示す)。この比例関係を一般に結合長 l を用いて、

$$\langle r^2 \rangle_0 = Cl^2 n \quad (4)$$

のように表す。比例係数 C は高分子構造上の要因だけで決まる定数で、特性比と呼ばれる。最近、溶融状態の試料中にある高分子鎖は、テータ溶媒中の鎖と同じ広がりを持つことが理論的に証明された。したがって、高分子溶融体の物性を究極的に支配する分子パラメーターは特性比ということにもなる。

一般溶媒中では、高分子鎖の広がり $\langle r^2 \rangle$ が溶媒の膨潤効果のために、 $\langle r^2 \rangle_0$ より大きくなる。そこで1次元の膨張率を α で表すと、

$$\langle r^2 \rangle = \alpha^2 \langle r^2 \rangle_0 = \alpha^2 Cl^2 n \quad (5)$$

となる。この α は主鎖結合数 n に依存するので、 $\langle r^2 \rangle$ は最早 n に比例しない。これを排除体積効果という。固有粘度 $[\eta]$ と分子量 M の間にも、式(5)に対応する比例関係

$$[\eta] = \alpha^3 [\eta]_0 = \alpha^3 KM^{1/2} \quad (6)$$

が成り立つ。粘度定数 K と特性比 C の間の換算は簡単に出来るので、 α と M の理論式があれば、それを利用して一般溶媒系の $[\eta]$ から K を求め、特性比 C を推定することが可能になる。

私が60年に提出した α と M の関係式は¹⁵⁾、この目的に合ったので、留学中の MIT の図書室を利用して固有粘度のデータを蒐集し、それらを解析して多くの高分子の C 値を求め、特性比と高分子構造との関係について若干の知見を加えることが出来た¹⁶⁾。私がこのとき用いた粘度データの処理法は、後により簡単に、しかも同じ結果を与えるストックマイヤー・フィックスマン法に置き換えられて、現在も広く利用されている。テータ状態近くでは固有粘度の温度変化が大きいので、中程度の良溶媒系の粘度データから特性値 C を推定する必要が度々あるからである。例えば、代表的なエンジニアリングプラスチックであるポリカーボネートの特性値3.6、ポリフェニレンオキシドの特性値2.7などは、共に一般溶媒中の固有粘度からこの方法で得られたものである。私が整理した粘度式と特性値の数値表は、その後求められてポリマー・ハンドブックに提供した。網島良祐さんの協力により、2回の増補も行うことができた¹⁷⁾。

最近、この表は高分子の構造と材料物性、たとえば破壊強度の関係の研究者によって広く利用され始めた。例えば、ウーさんは高分子の絡み点間分子量 M_e と特性比 C の間に、

$$M_e = 3C^2 M_0 \quad (7)$$

の関係が成り立つことを認め、 $C > 7.5$ の鎖は脆性、 $C < 7.5$ の鎖は延性を示すと報告している¹⁸⁾。確かに特性比が10のポリスチレンは脆く、約3のポリカーボネートやポリフェニレンオキシドは強靱である。なお、式(7)の M_0 は主鎖を構成する実効結合の平均分子量を表し、繰返し単位4個の実効結合(2個の O-C と O-φ-C)を持つポリカーボネートでは63.5、また1個の実効結合 O-φ を持つポリフェニレンオキシドでは120と数える。

6. 大変形応力緩和

先に述べたレオゴニオメーターに回転と振動の重畳機構を備えたのは、定常流動下の動的弾性率を測定すれば高分子の絡み合い構造の理解に役立つ知見が得られるものと期待したからである。私が米国から帰った61年秋には、留守中に田村研究室に入り大学院に進んだばかりの尾崎邦宏さんが、既にこの測定に成功していた。結果をせん断速度依存型の緩和スペクトルの形で表すと、せん断速度の増加と共にスペクトルの長時間端が削られ、短時間側の強度が増すような変化が起こる。しかし、我々が試みたような同方向の運動の重畳、すなわち振り回転と振り振動の重畳では、2様の運動の交叉効果のため変数を広く変えた測定が出来ない。要は難しい割に収穫が少ないので、実験を打ち切った。

その後、尾崎さんは榮永義之さんと組んでせん断クリープおよびクリープ回復の測定装置を設計製作し、定常コンプライアンスの分子量および濃度依存性を手掛かりに高分子溶液の粘弾性地図を描くことに成功した¹⁹⁾。この装置は、十数年前にワイセンベルク効果の測定を計画した際に敬遠した円錐円盤型ギャップを採用したもので、次の大変形応力緩和の測定の基礎となった。

高分子濃厚溶液の絡み合い構造を理解する上で、決定的な役割を果たした大変形応力緩和の実験に辿り着いたのは1971年のことであった。この実験は尾崎さんが計画を立てて渡米した後、大学院生の榮永義之さんと木村慎一さんが手製の装置を作って、結果を出したものである。すなわち、高分子濃厚溶液に大きな振りせん断ひずみを与えて応力緩和を測定すると、ひずみ依存の緩和弾性率 $G(t, \gamma)$ が得られるが、これが長時間側において、

$$G(t, \gamma) = G_0(t) h(\gamma) \quad (8)$$

のように、時間関数 $G_0(t)$ とひずみ関数 $h(\gamma)$ の積に分離することを見いだした。結果の美しさに打たれて、直ちに短報を高分子学会の欧文誌 P J に送った²⁰⁾。

この年の秋、名古屋で開かれた第19回レオロジー討論会では、世話役の永澤満先生のご好意により、上記の大変形応力緩和の結果も含めて、「非線形粘弾性に関する最近の実験的研究」と題する特別講演を行った。山本さんも「非線形粘弾性の構成方程式」と題する特別講演をされたので、久しぶりに共演を楽しむことができた²¹⁾。

翌72年の春、恩師田村幹雄先生が停年により退官された。1953年にワイセンベルク効果の偵察実験を指示されてから大変形応力緩和の実験まで20年、非線形粘弾性の研究が途絶えずに発展するように御指導をいただいた。

翌々年初夏、山本三三三さんが逝かれた。

その後、今日までの20年は瞬く間に過ぎた思いがする。この間にも多くの優れた学生さんに恵まれ、研究が生き生きと進んで行くのを「砂かぶり」で見る幸せを味わせていただいた。それらの研究には触れずに筆を擱くことを、お許しいただきたい。冒頭に紹介した句を山本さんから示された頃、若かった私は

月光無量やがては蟾蜍も羽搏かん 道夫

と詠んだ。蟾蜍はひき又はひきがえるである。これが出てきたのは中村草田男の句集「長子」に傾倒していたからであり、この句集を教えてくれたのは本稿第1図の測定をした佐田進さんであった。

おわりに、私のレオロジーの研究を長い間お導き下さった堀尾正雄先生、古川淳二先生、河合弘廸先生、小野木重治先生、藤田博先生に心から御礼申し上げる。

文 献

- 1) 山本三三三, 稲垣博, 物性論研究, **55**, 25 (1952); 山本三三三, 同誌, **59**, 1 (1953); **60**, 38 (1953); **67**, 17 (1953); **73**, 1, 12 (1954); **78**, 51 (1954).
- 2) Yamamoto M, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **11**, 413 (1956); **12**, 1148 (1957); **13**, 1200 (1958); **14**, 313 (1959).
- 3) 吉本隆明, 信の構造, 3 卷 (春秋社, 東京, 1989), p. 355.
- 4) Tamura M, *Rev. Phys. Chem. Jpn.*, Comm. Vol. dedicated to Prof. Horiba, 58 (1946).
- 5) 田村幹雄, 倉田 道夫, 物性論研究, **11**, 20 (1948); Tamura M, Kurata M, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **25**, 32 (1952).
- 6) Kendall J, Monroe KP, *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 1785 (1917).
- 7) Tamura M, Kurata M, Sata, S, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **25**, 124 (1952).
- 8) Nakagawa T, Seno M, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **29**, 471 (1956).
- 9) Kotaka T, Kurata M, Tamura M, *J. Appl. Phys.*, **30**, 1705 (1959).
- 10) Ferry JD, 日本レオロジー学会誌, **11**, 163 (1983).
- 11) Utiyama H, *J. Phys. Chem.*, **69**, 4138 (1965).
- 12) Kotaka T, Kurata M, Tamura M, *Rheol. Acta*, **2**, 179 (1962).
- 13) Odani H, Nemoto N, Kurata M, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **50**, 117 (1972).
- 14) Nemoto N, Moriwaki, M, Odani H, Kurata M, *Macromolecules*, **4**, 215 (1971); **5**, 531 (1972).
- 15) Kurata M, Stockmayer WH, Roig A, *J. Chem. Phys.*, **33**, 151 (1960).
- 16) Kurata M, Stockmayer WH, *Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn.*, **5**, 23 (1962); *Fortschr. Hochpolym. Forsch.*, **3**, 196 (1963).
- 17) Kurata M, Tsunashima Y, Viscosity-Molecular Weight Relationships and Unperturbed Dimensions of Linear Chain Molecules; in Polymer Handbook (ed. by Brundrup J, and Immergut, EH, John Wiley and Sons, Inc., New York; 1st ed. 1966; 2nd ed. 1975; 3rd ed. 1990).
- 18) Wu S, *5th Ann. Mtg. Polym. Proc. Soc. Int.* (Kyoto, 1989), Abstr. p. 204.
- 19) Osaki K, Einaga Y, Kurata M, Tamura M, *Macromolecules*, **4**, 82, 87 (1971).
- 20) Einaga Y, Osaki K, Kurata M, Kimura S, Tamura M, *Polym. J.*, **2**, 550 (1971).
- 21) 山本三三三, 材料, **21**, 355 (1972); 倉田道夫, 同誌, **21**, 360 (1972).