総 説

繊維に関連のある物理および化学緩和

—— 化学レオロジーを中心として ——

東北大学非水溶液化学研究所 村 上 謙 吉*

1. 序 論

天然、人造、合成繊維を問わず、繊維一般の品質改善（防皺防縮性、染色堅牢性、風合いの改善など）のためには、洗濯などに対する堅牢性を保有するため、一般に繊維高分子と加工処理剤間になるだけ一次的結合が存在することが望まれる。すなわち、繊維高分子との橋かけ結合あるいはグラフト結合の生成により、繊維の上記諸性質が持続的に改善できる可能性をもつことになる。しかしながら、このような繊維高分子との橋かけないしはグラフト結合反応は、結晶領域では行なわれず、主として非結晶領域中で行なわれる。これにより生ずる橋かけ高分子など改質高分子と物性との間にはまだ大きな谷間が存在する。それゆえ両者間にかかるギャップに対して、最近発展しつつある化学緩和の手段を用いて判明した諸知見を述べ、さらに結晶性高分子に対する将来の化学レオロジーの発展性などに言及する。

2. 橋かけ結合の本質および絡み合い結合の構造と物性

一般に高分子物質の橋かけ結合の本質を検討すると、その機構は2大別できることが明らかである。一つは一次結合（共有結合、イオン結合など）他の一つは二次結合（水素結合、Van der Waals 結合など）である。

次に高分子物性の特徴の1, 2を低分子のそれと対比して示せば次のようになる。

思うに絡み合い結合力は、高分子のみに存在する新しい結合力であり、この存在により発現する物性もきわめて特徴のあるものとなってくる。しかしながらこの結合力の本質的解明はまだ問題点もあり困難であり、それゆ

え絡み合い結合力を完全に理解すれば、高分子物性の大半は理解できたも同然と極言されるゆえんである。この絡み合い結合をモデル的に図示すると、第1図のように描けるであろう。次にかかる絡み合い結合力に影響をおよぼす因子として、下記のようなものが一応考えられると思う。

第1表

(a) 低分子物性の特徴	(b) 高分子物性の特徴
i) 気・液・固3相の存在	二次転移点 (T_g) の存在
ii) 二次結合 (Van der Waals 力, 水素結合など) の存在	新しい二次結合 (絡み合いによる力) の存在。

第1図(左側) 局部的なもつれによるからみ合い結合の概念
(右側) 長い範囲の外形の環化によるからみ合い結合の概念

第2図、Wiechert 模型または一般化された Maxwell 模型

Physico-and Chemo-rheology of Fiber.
KENKICHI MURAKAMI, The Chemical Research Institute of Non-aqueous Solutions, Tohoku University, Sendai, Japan

第2表 粘弾性の理論と実際

	E_m Varies as	η_t Varies as	τ_m Varies as	τ_m/η_t Varies as	J_e Varies as
Unmodified Rouse-Bueche theory	M^{-1}	M^1	M^2	M^1	M^1
Ferry, Landel, and Williams modification	M^{-1}	$M^{3.4}$	$M^{4.4}$	M^1	M^1
Experimental observations (this paper)	M^0	M^4	M^4	M^0	M^0
Experimental observations (Tobolsky and Andrews)		$M^{3.3}$	$M^{3.3}$	M^0	

"M is the molecular weight of a monodisperse polymer $M_w = M_n$
See Ref. 7 and 8.

第3表 からみ合い結合間の鎖長

高 分 子	M_e	からみ合 い間の結 合数
I. 線状高分子	($\times 10^4$)	($\times 10^2$)
Polyethylene	0.43	3.10
Polytetrafluoroethylene	0.66	1.32
Polyisobutylene	0.82	2.92
Natural Rubber (Unvulca)	0.287	1.68
Polystyrene	3.05	5.26
Polymethyl Acrylate	0.712	1.65
Polymethyl Methacrylate	0.619	1.24
Polybutyl Acrylate	1.52	2.38
Polybutyl Methacrylate	0.805	1.14
cis-Polybutadiene	0.624	4.64
Ethylene Tetrasulfide Polybutyl	0.301	1.16
Atactic Polypropylene	0.127	1.64
Ethylene-Propylene Rubber ($2/1$ mol ratio)	0.127	0.78

(i) 分子鎖長, (ii) 分子の形 (比分子凝集エネルギーの大小), (iii) 分子の形 (立体規則性による), (iv) μ 値 (溶液の場合), (v) 側鎖分子 (グラフト分子, 側鎖基), (vi) 極性基, (vii) せん断応力, (viii) 温度など。

さて, 有限個の粘弾性模型を用い, これらなるべく理想的なしかも実在の高分子の粘弾性的性質と対応させようとする試みが行なわれた。

Rouse-Bueche の理論^{1,2)}

まず分子鎖長がすべて一定で, 分子間相互作用のないと考えられる希薄溶液の場合を仮定すると, 第2図, 第3図のような一般化 Maxwell 模型, または一般化 Voigt 模型を使って次式が成立する。

$$E_r(t) = 3NkT \sum_{p=1}^Z \exp(-t/\tau_p) \quad (1)$$

$E_r(t)$: 緩和弾性率, N : 試料 1 cc 中の高分子鎖モル数。 T : 絶対温度, k : Boltzman 定数, τ_p : p 番目の

緩和時間, Z : 1 高分子鎖当りの Gauss 分布をもつた submolecule 単位。

$$\tau_p = f_0 \sigma^2 Z^2 / 6 \pi^2 k T p^2 \quad (2)$$

f_0 : 熱運動に基づくセグメントの摩擦因子 (分子量非依存性), σ^2 : Gauss セグメントの平均二乗長。

さらにこれら (1), (2) 式とともに緩和時間分布函数 E_p , 粘度 η , 定常流コンプライアンス J_e に関する次記諸式が導かれる。

$$E_p = 3 N k T = 3 dRT/M \quad (3)$$

$$\eta_t = \sum_{p=1}^Z \tau_p E_p = \frac{f_0 N \sigma^2 Z^2}{12} = \frac{f_0 d \sigma^2 Z^2}{12 m_s} \quad (4)$$

m_s : Gauss セグメント単位の分子量。

$$J_e = 3 \sum_{p=1}^Z \tau_p^2 E_p / \eta_t^2 \quad (5)$$

(2), (3), および (4) 式を (5) 式に代入して,

$$J_e = 2 M / 5 dRT = 1.20 / E_m \quad (6)$$

Ferry-Landel-Williams の理論^{3,4)}

本理論が R-B 理論よりも一般的な理由は, 高分子 (分子鎖長はすべて同一と仮定) の分子間相互作用を考慮に入れた濃厚溶液および固体の粘弾性を取扱っているからである。分子間相互作用すなわち, 主として絡み合い因子として分子鎖間摩擦因子 f (分子量依存性) を導入し, 次式 (7) が導かれる。

$$\log(f/f_0) = (3.4 - 1) \log(\bar{M}_w / 2M_e) = 2.4 \log(\bar{M}_w / 2M_e) \quad (7)$$

ここに, M_e は絡み合い間の平均分子量。

実際の高分子 (分子鎖長がすべて同一) としてスチロールの living polymer ($\bar{M}_w = \bar{M}_n$) を用い, 理論と実験とを比較した結果は第2表のとおりである。第2表より明かなように, 実測の諸粘弾性値と理論値の間になおかなりのギャップがある事実は, 二次的橋かけ結合である絡み合い結合の定量的取扱いがまだ困難であることを物語っている。なお, 絡み合い結合間の鎖長を若干の高分子に対して調べた結果は第3表のようである。

第3図 一般化された Voigt 模型

第4図 橋かけのない高分子のずりクリープおよびクリープ回復

第5図 橋かけ高分子のずりクリープおよびクリープ回復

3. 諸種の構造をもつ高分子の粘弾性

(i) 一次および二次の橋かけ高分子の構造と物性
一般に高分子の力学的挙動は、その物理的構造変化によるものと、化学的構造変化によるものと2大別される。

いうまでもなく前者は物理レオロジーの領域に属し、後者は化学レオロジーの範ちゆうに入るが、化学レオロジーの研究結果について述べるには、上記両者の明確な境界を知ることが必要なので、まづ物理レオロジーについてのべる。

橋かけのない高分子の場合、一定荷重下におけるクリープ並びにその回復挙動を観察すると、第4図のようになる。この場合、鎖状分子の永久的結合がないので平衡コンプライアンスは存在しない。このことを模型で示せば第3図の

ばねが少くともしつ欠けているか、または第2図のすべての粘性が有限であることに相当する。クリープは第5図のように、一定値 $T_0 J_e$ に近づく変形と粘性流動の寄与 $T_0 t/\eta$ との和から成っている。従つて長時間後のクリープひずみは次式で与えられる。

$$\tau(t) = T_0 (J_e + t/\eta) \quad (1)$$

またクリープ回復は(2)式のようになる。

$$\tau_r(t) = T_0 \{J_e + t/\eta - J(t-t_2)\} \quad (2)$$

一方、橋かけ高分子のクリープ並びにその回復は、第5図で示される。図から明らかなように、この場合は平衡コンプライアンス J_e が存在する。次に橋かけのない高分子の物性の場合、温度の影響を調べると第6図のごとくである。すなわち、低温部は第7図(a)の分子構造に相当する場合であり、充分低温なため分子運動は、原子間距離、側鎖の局部運動に限られ、低分子と何ら異なる所のない物性を示す。ところが温度が次第に上昇し第7図(b)に相当するミクロブラウン運動を示す段階になると、高分子特有の二次転移点が現われ、ほぼ $-1/2$ の勾配で低下し、高温のゴム状から流動領域に入る。ここにおける分子挙動はほぼ第7図(c)に相当し、分子鎖間の絡み合い構造が平坦部の形を左右する。橋かけ高分子の場合、温度による影響は第8図のようになる。この理論は Hermholtz の自由エネルギーの式と、熱力学第1法則から誘導される式との組合せから導かれる偏微分式によつて容易に考察できる。

(ii) 7種の典型的な高分子の粘弾性挙動

Ferry⁵⁾ は結晶性高分子を含めた一般高分子を、構造的に特徴をもつ7種類の典型的な高分子に分類した。その7つとは、I) 低分子量の無定形高分子。代表例として $\bar{M}_w = 11,000$ のポリイソブチレンを使用。重合度 200 というような短い分子であるため、隣接分子の効果は運

第6図 橋かけのない高分子の緩和弾性率に対する温度の影響

第7図

動している短いセグメントに生ずる摩擦力だけで表現できる。II) 高分子量の無定形高分子。代表例として分別ポリ酢酸ビニルを使用。 $\bar{M}_w=300,000$ 。この場合を含めて $\bar{M}_c$ 以上の高分子では隣接分子の効果は摩擦力のみでなく、絡み合いカップリングの影響が入ってくる。それにより、分子の再配置が著しく遅れる。III) 長い側鎖をもった高分子量の無定形高分子。例として $\bar{M}_w$

$=3,620,000$ のポリアクリル酸 *n*-オクチル分別試料を用いた。この分子では2個の主鎖原子からなる単量体単位が、その分子量のほぼ $3/4$ にも相当する曲がりやすい側鎖エステル基をもっている。IV) ガラス転移温度以下の高分子量無定形高分子として、 T_g (約 100°C) 以下のポリメタクリル酸メチルを選んだ。この場合、主鎖の配位が著しく凍結されている。V) 僅かに橋かけした無定形高分子。イオウ、および加硫促進剤で僅かに加硫したヘビヤゴムを選んだ。

この分子構造は橋かけ点間の平均分子量が約4,000の非常に曲りやすい線状分子より成る網目構造をもつ。VI) うすい橋かけゲル。ポリ塩化ビニルのジメチルチアントレン10%ゲルを選んだ。この分子構造はV)と似ているが橋かけが化学結合の代りに微結晶であり、網目高分子鎖は非常に低分子量の溶媒分子中に散在している点が異なっている。橋かけ間の平均分子量もまたV)よりは大きい。VII) 高結晶性高分子。室温で 0.965 g/ml の密度をもつ高い結晶化度の直鎖状ポリエチレンを選んだ。本高分子は通常、分子鎖自身がその中を貫いている微結晶の集りからできている。そして、微結晶の間にはきわめて短いセグメントだけが無定形に存在していると思われる。

各微結晶は多くの橋かけから成っており、多くの短い無定形高分子を密に橋かけした網目状となり、その結果、鎖分子は微結晶間に凍結された状態となつている。以上7個の特徴ある構造をもつ高分子の粘弾性挙動を次の4者を通して観察した結果は、第9~12図のようである。

a) 応力緩和弾性率, b) クリープコンプライアンス, c) 貯蔵弾性率, d) 損失弾性率, 紙数の関係で, a)のみ簡単に解説すると, 第2章でのべた高分子特有の絡み合い結合の影響は第9図において傾斜のゆるい平坦部となつて

第8図 橋かけ高分子の場合の温度による抗張力の変化

第9図 図10と同じ7種の系についての応力緩和弾性率

第 10 図 7 種の典型的な高分子系についてのクリープコンプライアンス、橋かけのないものを左図に、橋かけのあるものを右図に示し、本文中に述べたように番号で区別している。変形は単純伸長 $D(t)$ を使用した。曲線 V および VII 以外はすべて $J(t)$ である。破線は流動の寄与 t/η を減じた残りのコンプライアンスを示す。

第 11 図 図 10 と同じ 7 種の系について、対数で周波数に対してプロットした貯蔵弾性率

第 12 図 図 10 に示したのと同じ 7 種の系について、対数でプロットした損失弾性率

現われてくる。つまり、平坦部が著しく現われている場合ほど、高分子構造中の絡み合い結合が顕著であることを示す。その他、傾斜の著しい低下は、ミクロブラウン運動に基づくガラス領域より転移領域、ゴム領域への移行を示すものであり、この関係が現われていない場合は、低温では主鎖分子が凍結し、高温では橋かけによりともにブラウン運動が妨害されている状態である。とも角、7 種の典型的構造の差は、かなり明確に粘弾性挙動に表われていると考える。

(iii) 緩和現象の分類と化学レオロジー⁶⁾

高分子の物性を測定する簡便な手段の 1 つに応力緩和があり、最近発見された時間換算則により、他の条件で測定した物性もこの法則により自由置換して考察できることが可能となった。これにより、簡易法応力緩和測定の重要性はますます増し、最近発展しつつある化学レオロジー研究の多くも現在では応力緩和を通じて行なっている状態である。

さて、応力緩和は一体高分子構造のいかなる変化に対応して生ずる現象であろうか。第 13 図の図解によりその可能な場合を分類して簡単な解説を試みることにする。

A 項は高分子の結晶部分中、わい曲した部分が戻る場合緩和を生ずるが、この場合は複屈折には変化がない。

B 並びに C 項による場合のように、非晶部分が結晶化しさらに結晶部分が配列化する場合、いずれも高分子中に異方性が増大するので緩和現象が生ずるとともに複屈折値が増加してゆく。D 項は分子の流れまたは拡散に基づく緩和であり、この場合は図のように複屈折も漸次時間とともに減少してゆく。E 項のような化学反応のみに基づいて生ずる緩和現象を化学緩和と呼び、これに関連のある研究をするレオロジーを化学レオロジー (Chemorheology) という。ここで強調すべきことは、第 13 図の A ~ D 項などによる物理レオロジー的立場から見た場合、緩和現象のような物性を観察することにより、高分子の分子量、分子量分布、側鎖の機構、結晶領域量など、その他分子構造の様子を推知分析することができる。これは X 線、赤外線、NMR などの近代分析機器と同様な役割をなすことになる。一方、E 項にもとづく化学レオロジーの場合は、同じく高分子構造の推知、分析が化学反応進行状態において可能であることである。このような最新分析機器は未だどこ

にも存在していない。すなわち詳細は後述するが本法によると、橋かけ高分子中、どの程度の量の主鎖または橋かけ分子が切断を受けたか、または切断を受けた分子鎖は化学構造のどの部分であるか、あるいは生成橋かけ分子の変化量はどうかなど、反応時間とともに時々刻々と変化する機構が、応力緩和のような簡便な手段でかなり正確に把握できるのである。現在は主として固～気相間（酸化、オゾン化、劣化など）の場合に適用されている本法も、やがて固～液相間、液～液、液～気

A. 結晶部分の分子間力曲の
の解放によるもの

B. 結晶部分の配列化によるもの

C. 非結晶部分の配列化によるもの

D. 粘性流れ、または拡散によるもの

E. 化学反応によるもの

1) 切断反応

2) 交換反応

a) 連続方法 (Continuous)

b) 不連続方法 (Intermittent)

第 13 図

相間などからひろく適用範囲が拡大された時、始めて化学レオロジーの分野が明確に樹立されることになるであろう。

3. 特殊な橋かけ高分子 (交換鎖架橋) の構造と物性

—lonomer などに関連して—

溶媒に易溶性であるため、鎖状構造でかつ橋かけのないことが明確な高分子でも、力学的実験ではあたかも橋かけ系高分子のような挙動を示すことがある。これはおそらくかなり強い会合点が広く分布しているためと考えられる。このような網目構造は一次橋かけ結合と絡み合い結合の中間の性格をもっていると見なされる。実例としては、尿素基をもったポリウレタン弾性体および高分子量のポリジメチルシロキサンがある⁷⁾。後者の会合点の性質はまだ知られていない。このような準一次結合および前述の絡み合い結合など二次結合のある場合、さらに共有結合および第 14 図のようなイオン結合のある場合には、交換反応が生ずることがある。

ブタジエン-アクリル酸共重合体⁸⁾ (ZnO で橋かけし

たもの) を酢酸カドミウムとともに第 4 表の条件で熱処理すると、橋かけに参与する金属原子 Zn が次第に Cd に置換してゆくことが明らかとなる。

この際の交換機構は下式のように考えられる。次に今度は共有結合の場合の例についてのべる。ポリサルファイドゴム試料をとり、これを A と名づけ、天然ゴム B と加硫天然ゴム C の 3 者につき、応力緩和実験を (35

第 4 表 ブタジエンアクリル酸共重合体のイオン置換

加熱処理時間 (hr) (120°C)	Cd/Zn の割合 (重量比)	加熱処理時間 (hr) (120°C)	Cd/Zn の割合
0	0.25	3.5	0.84
0.1	0.39	5	0.90
1	0.67	9	0.90

この際の交換機構は下式のように考えられる。

第 14 図 イオン橋かけ結合

第 15 図 加硫, 未加硫天然ゴムおよびポリサルファイドゴムの常温付近における化学緩和 (35°C 5% 延伸率)

第 16 図 加硫天然ゴムおよびポリサルファイドゴムの高温における化学緩和の比較

第 17 図 n-ブチルメルカプタン, 蒸気中のポリサルファイドゴムの化学緩和曲線
○空気中 ●n-ブチルメルカプタン蒸気中

°C, 5% 延伸) 行なつた結果を第 15 図に示す。天然ゴム B は flow (流動, 拡散) 効果により, 著しく緩和を生じ加硫天然ゴム C ではほとんど緩和は見られず, A のみがこのような低温にもかかわらず, きれいな Maxwell 型

応力緩和減衰曲線を示している。ついで全く同じ試料を用い, 100°C で同じ実験を行なうと, 第 16 図のように B の低下は著しいので省き, C の場合は高温酸化切断による化学緩和を生じて応力緩和減少を示す。しかしながら, A はこの場合も高温低温の差別ないような第 15 図と同様な Maxwell 型低下曲線を示す。ついで橋かけ剤濃度, 官能基数などを変えた諸条件下でポリサルファイドゴムを橋かけ処理し物性変化を検討したが, ほとんど橋かけの影響は見られなかつた。つまりポリサルファイドゴム試料の示す応力緩和現象は, 既存のあらゆる型の構造変化に適しないのである。それゆえ, 今度は n-ブチルメルカプタンの蒸気中で同じくポリサルファイドゴムの緩和を実測した曲線を, 空気中で全く等条件で行なつた同試料の緩和曲線と比較すると, この場合は明らかに第 17 図のように, n-ブチルメルカプタン蒸気中の応力緩和のほうが, 空気中のそれよりも目立つて生じていることがわかる。このような現象から, ポリサルファイドゴムは n-ブチルメルカプタンと次式で示すような交換反応に基づく緩和現象を生じていることが推定できる。

ポリサルファイドゴムには, 次式に示すような各種のものがある。

エチルジサルファイドポリマー

ジエチルエーテルジサルファイドポリマー

ジエチルホーマルジサルファイドポリマー

これらの化合物が次式のように交換反応を行なう。

さて, 線状非晶高分子の試料片を長さ L_u から L に延伸した直後の応力を $f(0)$ とするとき, これらの間には周知のように次式が成立する。

$$f(0) = N(0)RT \left\{ \left(\frac{L}{L_u} \right)^2 - \frac{L_u}{L} \right\} \quad (1)$$

ここに, $N(0)$ は時間零におけるゴム 1 cc 中の総網状

第 18 図

橋かけ高分子において主鎖分子切断のみ生じている場合

第 19 図

第 20 図

第 21 図

橋かけ高分子において橋かけ分子切断のみ生じている場合

第 22 図

第 23 図

分子モル数, T は温度, R はガス定数。

反応時間 t 後においても, まだ前述のような交換反応をうけず, 従つて応力に関与している総分子モル数を $N(t)$ とすれば, この時の応力 $f(t)$ は (2) 式のような

る。

$$f(t) = N(t)RT \left(\left\{ \frac{L}{L_u} \right\}^2 - \frac{L_u}{L} \right) \quad (2)$$

また, このような交換反応は次のような動力学的式によつて示されると考えられる。すなわち, $N(t)$ の減少割合は反応時間 t 後の $N(t)$ の数に比例するから, (3) 式が成立する。

$$-\frac{dN(t)}{dt} = k' n_1 m_2 N(t) \quad (3)$$

ここに, n_1 は交換に関係のある各鎖長分子中のリンケージ総数である。 m_2 はゴム 1 cc 中に存在する S-Na 末端基の総数である。 k' は速度定数。境界条件は $t=0$ において, $N(t) = N(0)$ であるから, (3) 式は積分により次のようになる。

$$N(t) = N(0)e^{-kt} = N(0)e^{-t/\tau} \quad (4)$$

ここに, $k = n_1 m_2 k'$, $\tau = 1/k$, (4) 式を (2) 式に代入しさらに (1) 式で割ると (5) 式をうる。

$$f(t)/f(0) = e^{-kt} = e^{-t/\tau} \quad (5)$$

(5) 式から, 交換反応に基づく化学緩和曲線がなぜ見事な Maxwell 型を示すかが了解される。このような共有結合分子の交換現象はシリコンゴムにおいても見られ, 次式のようなになる。この際の触媒は酸, アルカリまたは塩類などである^{9,10)}。

4. 主鎖, 橋かけ分子の切断反応とその化学緩和

さて, 一般に橋かけ高分子の劣化などによる切断反応の場合, 主鎖分子が切断するか橋かけ分子が切断するかは重要問題であり, この両極端の場合は近年 Tobolsky ら¹¹⁾によつて理論並びに実験両面から解明された。次に簡単にこれらについて概説する。

いま, 橋かけ高分子の応力緩和を観察する場合, 初期橋かけ密度を $n(0)$, t 時間後の密度を $n(t)$ とする。また, 初期応力を $f(0)$, t 時間後の緩和応力を $f(t)$ とすれば, 相対応力は $f(t)/f(0)$ 。同じく t 時間後の試料単位体積中の切断分子モル数を $q(t)$ とする。

(A) 橋かけ高分子において主鎖のみが切断する場合, $n(0)$ の変化に対し $f(t)/f(0) \sim \log t$ は影響をうけ (第 19 図), $q(t) \sim t$ は影響をうけない (第 20 図)。

(B) 橋かけ高分子において橋かけ分子のみが切断する場合, $n(0)$ の変化に対し, $f(t)/f(0) \sim \log t$ は影響をうけず (第 22 図), $q(t) \sim t$ は影響をうける (第 23 図)。

上記のような両極端の場合(A), (B)について, とくに(A)は放射線加硫天然ゴムを用いて同じく Tobolsky,

ら¹²⁾によって詳細に実験が行なわれ、理論との一致をみている。

その後の詳細なレオロジー的研究結果によると、天然ゴム¹³⁾、EPR¹⁴⁾の場合などについて、100% 主鎖分子切断とはいきれない現象が散見されるようになってきた^{15,16)}。

一方やや以前に膨潤法の改良式を用いて、Horikx^{15,16)}が加硫天然ゴムの主鎖切断を観察しているが、実験データは彼の導いた理論曲線(主鎖のみ切断を示す)から若干発散し、100% 主鎖切断の確証は得られなかつた。同じく近年 D. C. Edwards¹⁷⁾は上記実験を補足して行ない、ブチルゴムの場合につき溶媒をシクロヘキサンとして行なつた結果、切断反応の実験値がやはり理論的な主鎖切断と橋かけ切断の中間位にくることを報告している。また、Tobolsky らの加硫天然ゴムの 100% 主鎖切断に関する報告に対しても、若干の批判がある¹⁸⁾。

そこで村上らは¹⁹⁾主鎖切断と橋かけ切断が同時に生じている場合の一般式を導いた。以下にこれらにつき記す。

橋かけ高分子において、橋かけ分子が切断する確率と主鎖分子の切断する確率との比を k とおく。すなわち、

k = 橋かけ分子の切断確率/主鎖分子の切断確率

ゆえに、主鎖分子のみ切断する場合は $k=0$ 。主鎖分子切断が橋かけ分子切断より優勢な場合は、 $0 < k < 1$ 。

両分子切断確率が全く同等な場合は $k=1$ 。橋かけ分子切断が主鎖分子切断より優勢な場合は $k > 1$ 。橋かけ分子のみ切断する場合は $k=\infty$ 。また次のように定義する。

$Q(t)$: 単位体積中の全切断分子モル数。 $q_m(t)$: 単位体積中の切断主鎖分子モル数。 $Q_c(t)$: 単位体積中の切断橋かけ分子モル数。 M_0 : 単位体積中の全単位分子モル数。 N_0 : 単位体積中の網状分子モル数。(架橋点間分子) x : 1 分子中の単位分子総数(平均重合度)

それゆえ、次式 (1), (2), (3) が成立する。

$$Q(t) = q_m(t) + Q_c(t) \quad (1)$$

$$k = \frac{Q_c(t)}{N_0/2} \cdot \frac{q_m(t)}{M_0} \quad (2)$$

$$M_0 = x N_0 \quad (3)$$

いま、わかりやすくするため最小単位 (10 個分子鎖数) の完成した総網状分子構造を仮定すると、第 24 図 (a) のようになる。この場合の架橋点 1 個が切断した場合を考えると、(a) から (b) 図のようになる。この傾向を実験的な網状高分子に適用して考え、 $Q_c(t)$ の橋かけ点切断が生じた場合を計算すると、

残存 x 個(重合度)分子鎖数は、

$$N_0 - 4Q_c(t) = N_{0,x} \quad (4)$$

残存 $2x$ 個分子鎖数は、 $2Q_c(t)$ (5)

第 24 図 架橋点 1 個が切断をうけた網状分子構造の変化

第 25 図 (a)

第 25 図 (b)

となる。次いで主鎖切断数は $q_m(t)$ であるから、 x 個分子鎖の切断数 $q_{m,x}(t)$ は、

$$q_{m,x}(t) = (t) \times q_m \frac{x N_0}{M_0} \quad (6)$$

$2x$ 個分子鎖の切断数 $q_{m,2x}(t)$ は、

$$q_{m,2x}(t) = q_m(t) \times \frac{4x Q_c(t)}{M_0} \quad (7)$$

第 25 図 (c)

第 25 図 (d)

t 時間後なお残存している x 個分子鎖数, $N_{t,x}$ は,

$$N_{t,x} = N_{0,x} \left\{ 1 - \frac{q_{m,x}(t)}{x N_{0,x}} \right\}^x \approx N_{0,x} e^{-\frac{q_{m,x}(t)}{N_{0,x}}} \quad (8)$$

同じく $2x$ 個分子鎖数, $N_{t,2x}$ は,

$$N_{t,2x} = 2Q_c(t) \left\{ 1 - \frac{q_{m,2x}(t)}{4x Q_c(t)} \right\}^{2x} \approx 2Q_c(t) \cdot e^{-\frac{q_{m,2x}(t)}{2Q_c(t)}} \quad (9)$$

所で t 時間後の応力に関する総網状分子鎖数 N_t は,

$$N_t = N_{t,x} + N_{t,2x} \quad (10)$$

ゆえに (8), (9), (10) 式を用いることにより, 相対応力 f_t/f_0 は,

$$\frac{f_t}{f_0} = \frac{N_t}{N_0} = \frac{N_{t,x} + N_{t,2x}}{N_0} = \frac{1}{N_0} \left\{ N_{0,x} e^{-\frac{q_{m,x}(t)}{N_{0,x}}} + 2Q_c(t) \cdot e^{-\frac{q_{m,2x}(t)}{2Q_c(t)}} \right\} \quad (11)$$

ところで (1), (2), (3) より,

$$q_m(t) = \frac{2x}{2x+k} Q(t) \quad (12)$$

第 26 図 無限網状分子構造の模型

$$Q_c(t) = \frac{k}{2x+k} Q(t) \quad (13)$$

(12), (13), (6), (7) を (11) に代入して整理すると,

$$\frac{f_t}{f_0} = \frac{N_t}{N_0} = \left\{ 1 - \frac{4kx}{k+2x} \cdot \frac{Q(t)}{M_0} \right\} e^{-\frac{2x^2}{k+2x} \cdot \frac{Q(t)}{M_0}} + \frac{2kx}{k+x} \cdot \frac{Q(t)}{M_0} \cdot e^{-\frac{4x^2}{k+2x} \cdot \frac{Q(t)}{M_0}} \quad (14)$$

かくして, 主鎖, 橋かけ分子双方がある比率をもつて切断するさいの一般式 (14) をうる事ができた。ところで前述のように $k=0$, $k=\infty$ の両極端の場合は (14) 式は Tobolsky の式に一致すべきはずである。(14) 式に $k=0$ (主鎖切断) を代入すると, 次式 (15) となり完全に Tobolsky 式に一致する。

$$\frac{f_t}{f_0} = e^{-\frac{Q(t)}{N_0}} \quad (15)$$

また $k=\infty$ (橋かけ切断) を代入すると (16) 式となり, これまた Tobolsky 式に一致することが明らかである。

$$\frac{N_t}{N_0} = 1 - \frac{2Q_c(t)}{N_0} \quad (16)$$

しかしながら, (14) 式の成立条件が第 24 図の模型から必然的に (17) 式のように定めてくる。それゆえ,

$$\frac{2Q(t)}{M_0} \leq \frac{1}{5} \left(\frac{1}{k} + \frac{1}{2x} \right) \quad (17)$$

このような成立条件下における f_t/f_0 と $Q(t)$ 間の関係

第 27 図 連続法による不連続法による曲線の比較

を(14)式により図示すると第25図のようになる。すなわち図から大体 $k \leq 1$ の範囲ではほとんど全領域で(14)式が成立することがわかる。(12), (13)式より $f_i/f_0 \sim q_m(t)$, および $f_i/f_0 \sim Q_c(t)$ の関係も明確に計算できる。それゆえ、適当な条件で橋かけ高分子の化学緩和実験を行ない、(14)式を始めた諸理論式と比較検討することにより、主鎖、橋かけ両分子の切断量を定量的に区分できるはずである。本実験については目下加硫天然ゴム、EPR、ポリエチレンなどについて進行中である²⁰⁾。しかしながら、(14)式に対する批判として次の2点が考えられる。1つは最小単位を第24図のように考えたが、むしろ一般無限網状構造として第26図をとった方がより妥当ではないかということである。さらに架橋点切断により、 $2x$ 個分子鎖が生成するがこの分子鎖が果して切断後直ちに f_i/f_0 に関与しうるかどうか。むしろ $2x$ 個分子鎖近傍の x 個分子鎖が切断後始めて効果的になるのではないであろうか。これらの条件を考慮した(14)式の改良式を導いたが紙数の関係で結果のみ記すと、(18)式となる。

$$\frac{f_t}{f_0} = \frac{N_t}{N_0} = \left\{ 1 + \frac{8kx}{2x+k} \cdot \frac{Q(t)}{M_0} \right\} e^{-\frac{2x^2}{2x+k} \cdot \frac{Q(t)}{M_0}} + \frac{6kx}{2x+k} \cdot \frac{Q(t)}{M_0} \cdot e^{-\frac{4x^2}{2x+k} \cdot \frac{Q(t)}{M_0}} - \frac{2kx}{2x+k} \cdot \frac{Q(t)}{M_0} \cdot e^{-\frac{8x^2}{2x+k} \cdot \frac{Q(t)}{M_0}} \quad (18)$$

今度は主鎖分子切断と架橋点近傍切断との両者が併起している場合につき理論式を導いた結果は(19)式である。

$$\frac{f_t}{f_0} = \frac{N_t}{N_0} = e^{-\frac{x^2-2x}{2k+x-2} \cdot \frac{Q(t)}{M_0}} - \frac{2kx}{2k+x-2} \cdot \frac{Q(t)}{M_0} \cdot e^{-\frac{x^2-2x}{2k+x-2} \cdot \frac{Q(t)}{M_0}} \quad (19)$$

以上の理論式を用いて実際の切断機構に基づく実験結果と比較検討を現在行ないつつある²¹⁾。

5. 橋かけ分子生成による化学緩和

ある反応条件下で橋かけ高分子は上記の切断反応以外にさらに橋かけ反応を生ずることは明らかである。いま、試料単位体積中に含まれる網状鎖分子の総モル数を $c(0)$ 、時間 t 経過後に生じた 1 cc 中の生成橋かけ結合の総モル数を $c(t)$ 、切断分子モル数を $q(t)$ とすれば、時間 t 後の不連続法による緩和応力 $f_i(t)$ は次式(1)で示される。

$$f_i(t) = [c(0) + c(t) - q(t)] RT \left\{ \left(\frac{L}{L_u} \right)^2 - \frac{L_u}{L} \right\} \quad (1)$$

ここに不連続法というのは第13図にも示したように、

応力緩和を一定延伸後測定し、測定後直ちに無張力状態に戻し、再び一定延伸後測定するというように、繰返し測定を行なう方法である。これより連続法と不連続法の間には相対応力 f_i/f_0 の差が認められるようになるわけでありこれを図示したのが第27図である。連続法により測定した応力 $f(t)$ は、

$$f(t) = [c(0) - q(t)] RT \left\{ \left(\frac{L}{L_u} \right)^2 - \frac{L_u}{L} \right\} \quad (2)$$

(1)より(2)を引けば、

$$X = f_i(t) - f(t) = c(t) RT \left\{ \left(\frac{L}{L_u} \right)^2 - \frac{L_u}{L} \right\} \quad (3)$$

X は第27図から実測容易なので(3)式から反応時間 t 後の試料 1 cc 中の生成橋かけ分子モル数が計算できる。

6. 高度に橋かけした高分子の構造と物性

理想状態にあるゴム状網状高分子の場合、次式が成立する²²⁾。

$$F = NkT \frac{2(\bar{b}^2 r^2)}{3} \{\alpha - \alpha^{-2}\} \quad (4)$$

ここに、 F は試料単位横断面に作用する応力、 N は単位体積中の網状分子総数、 k は Boltzman 定数、 T は絶対温度、 α は相対伸長率。高分子の末端間距離が自由空間中で r となる確率 $\omega(r)$ は、

$$\omega(r) = (b/\pi^{1/2})^3 \exp\{-b^2 r^2\} \quad (5)$$

ここで、 $b^2 = 3/2 \cdot \bar{r}^2$

それゆえ、完全な理想型網状高分子の場合では、 $2(\bar{b}^2 r^2)/3 = 1$ となる。しかしながら、橋かけ高分子の構造がこのような理想型から離れている場合、上式は1とはならない。それゆえ一般的に $2(\bar{b}^2 r^2)/3 = \phi$ として(3)式を(6)式のようにおく。

$$F = \phi NkT(\alpha - \alpha^{-2}) \quad (6)$$

ここで ϕ は front factor と呼ばれ、網状および自由空間中の網状結合点間の距離、細密な構造などに関係する係数となる。

従来化学レオロジーの対象として取扱われた橋かけ高分子は、加硫天然ゴム、合成ゴムを始めとした一連のエラストマーが多かつたが、これらの場合はいずれも $\phi = 1$ の(6)式で間に合った。しかしながら、かかる高分子物質より橋かけ密度の大きいプラスチック類、すなわち、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂などになると、従来の式では適用不十分であり、ここに(6)式に基づいた理論の展開が望まれる。

融点近傍またはこれ以上の温度における結晶性高分子の場合は、緩和現象測定が非晶高分子の場合に近づき、化学レオロジー的観察が容易になることが判明し、繊維など結晶性高分子の化学レオロジーは現在漸く軌道に乗

り始めたところであるが、一方上述のように高密度橋かけ高分子の場合にも化学レオロジー的手段が適用できるようになり、適用対象範囲はますます広くなり、本研究は今後発展の一途をたどるものと考えられる。

文 献

- 1) P. E. Rouse ; *J. Chem. Phys.*, 21, 1272 (1953)
- 2) F. Bueche ; *J. Chem. Phys.*, 22, 603 (1954)
- 3) J. D. Ferry, R. F. Landel, and M. L. Williams ; *J. Appl. Phys.*, 26, 359 (1955)
- 4) W. Peticolas ; *J. Chem. Phys.*, 39, 3392 (1963)
- 5) J. D. Ferry ; "Visco-elastic Properties of Polymers.," 16, John Wiley (1960), 祖父江, 村上高橋訳 ; "高分子の粘弾性", 19, 東京化学同人 (1960)
- 6) 神戸, 村上 ; "応用レオロジー" 59 (工業化学全書 56) (1960)
- 7) D. J. Plazek, W. Pannhauser, and J. D. Ferry ; *J. Colloid Sci.*, 16, 101 (1961)
- 8) W. Cooper ; *J. Polymer Sci.* 28, 628 (1958)
- 9) D. H. Johnson, J. R. Mc Loughlin, and A. V. Tobolsky ; *J. Phys. Chem.*, 58, 1073 (1954)
- 10) R. C. Osthoff, A. M. Bueche, and W. I. Grubb ; *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 4659 (1954)
- 11) A. V. Tobolsky ; "Properties and Structure of Polymers", 233, John Wiley (1960), 村上, 高橋, 中村訳 "高分子の物性と構造", 207, 東京化学同人 (1965)
- 12) A. V. Tobolsky. and A. Mercurio ; Report to QMC, Contract NONR-1858(07), (1958)
- 13) 高野, 久留宮 ; ゴム検査協会報告未発表 (1966)
- 14) 村上, 右田, 星野, 井手上 ; 材料, 12, 351 (1963)
- 15) M. M. J. Horikx ; *J. Polymer Sci.*, 445 (1956)
- 16) 右田哲彦 ; ゴム検月報, 68, 5 (1964)
- 17) D. C. Edwards ; 未発表データ
- 18) J. P. Berry, and W. F. Watson ; *J. Polymer Sci.*, 25, 493, 498 (1957)
- 19) 村上, 田村, 椎名 ; 高分子年次大会発表予定 (名古屋) 6 月 (1966)
- 20) 村上, 牧 ; 未発表
- 21) 村上, 草野, 田村, 椎名, 浅田, 牧 ; 未発表
- 22) 村上, 高橋, 中村 ; "高分子の物性と構造", 83, 東京化学同人 (1965)

(昭和 40 年 3 月 29 日受理)

金 属 織 維

空軍の宇宙衛星開発にともない金属繊維の重要性がますます拡大された。各種合金を 2 分の 1 ないし 2 mil に紡糸できればひじょうに強じんな点で望ましい製品が得られ、耐熱性も 1,700-2,000°F で大気圏突入時の高温に耐えられるので各種機器部品によい。コストは製繊維費を除いてもなおポンドあたり 1000 ドルであることや、合繊に比して比重やヤング率が高いことが問題になる。目下フィラメントおよびステープルの製繊維準備や可紡性の難易、糸切れとその製品に対する影響などが検討されている。ステープルの場合の合繊との高低率混紡における挙動、パシフィックコンバータ、ターボステープラ、ピンドラフタなどの紡績性の研究もかなり進んでいる。帯電性は今のところあまり起っていない。その他最終用途における見通しは有望である [Modern Textiles Magazine 47 [5] p69 (1966)]

パーマネント プレス

一般に米国で Durable Press と呼ばれているパーマネント加工は、スラックス、スポーツ着に仕立てれば外観は W & W 仕上げより高級を反映している。加工処理はコットンまたは HWM レーヨン、あるいはセルロース/合成繊維混紡の後硬化橋掛け 結合による化学的処理であるが、製品は寸法安定やひだの保持がひじょうに改良される。しかし樹脂は一般の樹脂加工の 2-3 倍を付加するので強度低下、とくに折目部分の擦過抵抗はかなり低下するので 100% コットン は再検討され、エステル 65 コットン 35, その他ナイロン/コットン, 100% 合繊または合繊混紡を開発中である。これによってフロスティングの減退、白度低下の減少が期待できる。製品はシャツ、ブラウス、ドレス、スラックス、スポーツ着、雨衣などに及ぶ。[Modern Textiles Magazine, Feb. 1966, Special Edition of AATT]