総説

ゴム状高分子のケモレオロジー における最近の研究(その2)

村上 謙吉^{*}

4.4 架橋点生成の場合

4.4.1 架橋反応の機構

例えばブチルゴムのようなゴム加硫物は、100～150℃の温度範囲では著しく軟化し、一方SBRは連続的に硬化し、天然ゴムは最初軟化しついで硬化する。これは高温下におけるゴム加硫物において、架橋反応と切断反応の両者が同時に生じているためと推測される。架橋反応および切断反応の速度は本質的に試料に加わる応力や延伸度には無関係なため、次のような応力緩和法に基づく架橋点生成量の測定法が提唱された³⁰⁾。この方法を略述する。試料をまず未延伸状態で一定温度下で、ある時間($t=t_1$)を放置し、化学反応にあずからせる。次にこの試料を一定伸長率 α だけ引張り、す早く応力 f_1 を実測後原長に戻し、更に $t=t_2$ 時間放置し、また前述と同じ伸長率 α 下での測定を行いこの方法をくり返す。いま t 時間後の伸長率 α で測定された試料の応力は、この時点での試料の構造中の切断反応と架橋生成反応の結果に対応する。このさい延伸下での測定時間はごく短かいので、この間生成する架橋量は何ら測定中の応力には影響を与えないと考える。一方、図28で示すように本法(以後、不連続応力緩和法と称す)は、従来の連続法と同条件下で併用するため、両方法の差引きの間隔、図中のXが t 時間の架橋生成量 $\Delta C(t)$ を示す値となる。以上の経過をより正確に数式的表現で表わすと次のようになる。すなわち、架橋高分子に切断反応と架橋反応とが同時に生じた場合、時間 t までの有効鎖分子切断数を $q(t)$ 、新しい生成架橋量 $\Delta C(t)$ 、初期架橋量を $C(0)$ とすれば、 t 時間後の網状分子鎖数 $n(t)$ は、

$$n(t) = 2C(t) = 2C(0) - q(t) + 2\Delta C(t) \quad (4.56)$$

図28 架橋高分子の不連続応力緩和曲線(a)と連続応力緩和曲線(b)

ただし $C(t)$ は時間 t における単位体積中の架橋量を表わす。したがって、上述した不連続応力緩和測定から得られる時間 t における応力(以後、これを不連続緩和応力と称す) $f_1(t)$ は、前述の(4.3)式、および(4.56)式より次のように与えられる。

$$f_1(t) = \{2C(0) - q(t) + 2\Delta C(t)\} RT(\alpha - \alpha^{-2}) \quad (4.57)$$

連続緩和応力を $f_c(t)$ とすれば、同じく上述の理由から、

$$f_c(t) = \{2C(0) - q(t)\} RT(\alpha - \alpha^{-2}) \quad (4.58)$$

となる。結局、不連続応力緩和曲線と連続応力緩和曲線との差は、前述の(4.2)、(4.3)式、(4.56)、(4.57)、(4.58)式から次のようになる。

$$\frac{f_1(t)}{f_1(0)} - \frac{f_c(t)}{f_c(0)} = \frac{2\Delta C(t)}{n(0)} = \frac{\Delta C(t)}{C(0)} \quad (4.59)$$

初期の網目分子鎖数、または架橋数を知れば本法より式(4.59)を用いて、新しく生成した架橋量 $\Delta C(t)$ を測定できる。しかしながら、その後の研究では本法では諸種の欠点を含んでいる事が判明し(詳細は紙数の関係で省略)本法の改良法として、OreによるITMM法³¹⁾、村上、右田らによるSMCIR法³²⁾などが提案され今日に至っている。

4.4.2 架橋反応の異常挙動

架橋ポリマーの高温酸化劣化挙動を連続応力緩和法で観察した場合、低下減衰曲線を示すことは周知の事実で

Recent Research on Chemoreology of Rubber-like Polymers (Part 2)

KENKICHI MURAKAMI

Chemical Research Institute of Non-Aqueous Solutions Tohoku University, Sendai City, Japan
東北大学非水溶液化学研究所 教授(工博)

ある。しかしながら、最近の研究結果ではある種類の加硫ゴム、プラスチックの場合、低下とは逆に上昇曲線を示す異常挙動が見出された。本件につき下記する。すなわち、シス-ポリブタジエン(商品名 Budene 501)を表2のような条件で加硫し sample A とする。sample A は $n(0)=28\sim3.0\times10^{-8}$ mol/cc を有する。真空度は 0.001 mmHg とする。図 29 に sample A の 200°C、260°C の真空中における連続応力緩和 ($\alpha=1.05$) 挙動を示すが、図より明らかなように従来の低下挙動とは全く異なり上昇傾向を示す異常挙動を示す。しかしながら、空气中で 200°C、230°C の場合は図 30 のように従来と全く同様な低下挙動を示す。この場合は高温による酸化劣化が過激なため図から明らかなように低下が急激に生じているこ

表2 sample A の調製方法

名 称	Budene 501	過 酸 化 ジキュミル	キュアリング 条 件
sample A	100	2.0	135°C, 40 分

図 29 sample A の連続応力緩和曲線(真空中)

図 30 sample A の 200°C および 230°C における連続応力緩和曲線(空气中)

とがわかる。

真空中では酸化劣化反応がほとんど生じないが、架橋反応は活発に生ずるため上昇傾向を示すような異常挙動が観察され则认为られる。従来の連続法によると、延伸下の試料中に生成する架橋結合は応力に影響しないという事実が前述のように認められているが、この事実はいくまで近似的なものであり、たとえ連続方法でも試料中の架橋反応があまりにも活発に生ずる場合、上昇傾向を示すような異常挙動をとるものと思われる。図 31 に延伸率 α がかかる異常上昇曲線に及ぼす影響について述べている。図 31 は真空中、230°C における sample A の $\alpha=0.5\sim13.3\%$ の場合、真空中での連続応力緩和挙動を示す。図から明らかなように、延伸率が少ないほど上昇率が大きく、 $\alpha=0.5$ より更に α を無限小に少なくした場合の試料の応力緩和曲線は、不連続法 (SMCIR 法) を用いた場合の曲線と一致するような傾向が図から見られる。図 31 より $\alpha\rightarrow\infty$ とした場合は従来観察されているような正常な低下曲線が得られる(図中破線で示す)が、 $\alpha\rightarrow0$ に近接した場合は逆に図中で一番上にある不連続緩和曲線 (SMCIR 法) に一致するものとする時、次式が推定される³⁸⁾。

$$\beta = \frac{\{f_c(t)/f_c(0)\}_\alpha - \{f_c(t)/f_c(0)\}_\infty}{\{f_i(t)/f_i(0)\} - \{f_c(t)/f_c(0)\}_\infty} \quad (4.60)$$

ここで β は $1/\alpha$ に依存し、経過時間には依存しない値であり、本実験において高温架橋反応により生ずる試料中への実際の架橋効率に相当するものと解釈される。

加硫ポリブタジエンによって示されたかかる異常挙動と相前後して、筆者ら³⁴⁾もポリエステル樹脂のような結晶性高分子について同様な異常挙動を見出している。すなわち、もっとも一般的な塗料として知られているグリプタール樹脂(無水フタル酸とグリセリンの重縮合に

図 31 sample A の 230°C における各延伸率下の不連続、連続応力緩和曲線(真空中)

より得られた高分子)を用い、まず温度を変化させた場合(180℃, 190℃, 200℃), 空气中で連続応力緩和曲線を観察した所, 図32のような結果を得た。この場合, 初期架橋密度 $n(0)$ と延伸率はほぼ一定 ($n(0)=3.4\sim 4.3\times 10^{-4}\text{mol/cc}$, $\alpha=2.9\sim 3.4\%$)である。図から明らかなように, 低い温度の場合ほど上昇傾向が顕著である。次に $n(0)=1.3\times 10^{-3}\text{mol/cc}$, 温度 190℃を一定とし, 延伸率 α を変化せしめてこの影響を調べた結果が図33に示される。この場合は延伸率の低い試料ほど上昇傾向が著しく, まさに前述のポリブタジエン試料の場合の図31と傾向が全く一致していることがわかる。また油変性フェノール樹脂試料の連続応力緩和挙動が図34に示される。この場合も全く前の結果と同様, 延伸率が小さいほど上昇が大きく $\alpha=2.4\sim 4.0\%$ の延伸率では, も早上昇を示さず通常の連続低下曲線を示している。次に測

図34 油変性フェノール樹脂の応力緩和曲線のひずみ依存性 (190℃, $n(0)=1.0\times 10^{-4}\text{mol/cc}$)

○: $\alpha=0.8\%$, ●: $\alpha=1.2\%$, ●: $\alpha=2.4\sim 4.0\%$

図32 連続緩和曲線の温度依存性

○: 180℃, $n(0)=4.2\times 10^{-4}\text{mol/cc}$, $\alpha=3.4\%$
●: 190℃, $n(0)=4.3\times 10^{-4}\text{mol/cc}$, $\alpha=2.9\%$
●: 200℃, $n(0)=3.4\times 10^{-4}\text{mol/cc}$, $\alpha=3.3\%$

図33 連続緩和のひずみ (α) 依存性
(190℃, $n(0)=1.3\times 10^{-3}\text{mol/cc}$)

○: $\alpha=1.8\%$, ●: $\alpha=3.5\%$, ●: $\alpha=6.3\%$

定温度, 延伸率 α をほぼ一定にして $n(0)$ を変化した場合の結果を図35に示す。 $n(0)$ の小さいものほど上昇傾向が著しいがこれは緩和測定中の架橋反応が $n(0)$ の小さい試料ほど顕著に行われることが考えられるので, 架橋反応の著しさに比例して曲線は上昇する傾向が大きくなるものと考えられる。以上の結果により連続緩和曲線の上昇という異常な現象は試料中の活発な架橋反応に基づくと考えられるので, 図36のように連続化学緩和のモデル曲線を描いた⁸⁵⁾。図から明らかなように経過時間の短い範囲では物理緩和による曲線の低下が見られ, ついで活発な架橋反応に基づく曲線の上昇とついでこれと競合するように分子切断による低下曲線が生じ, t の経過と共についでに架橋反応より切断反応が競合に打っ

図35 連続緩和の初期架橋密度 $n(0)$ 依存性 (190℃)

○: $n(0)=4.3\times 10^{-4}\text{mol/cc}$, $\alpha=3.4\%$
●: $n(0)=14.0\times 10^{-4}\text{mol/cc}$, $\alpha=3.2\%$
●: $n(0)=27.3\times 10^{-4}\text{mol/cc}$, $\alpha=3.1\%$
◎: キュアリング条件, 190℃, 10時間の場合

図 36 連続応力の増大を示す応力緩和曲線のモデル図

で漸く低下曲線の挙動を示している。このように上記ポリマー試料の異常な応力挙動は活発な架橋反応にその原因がある可能性が大であることがわかったが、架橋反応のために生ずる試料の収縮のための応力増加か否かを確認するため、ポリマー試料を高温空气中に自由下垂の状態に各時間放置し、その後原長の変化を測定したが、図 37 のように全く収縮現象は見られなかった。ついで最近、当研究室で吉成ら³⁶⁾がポリイソブチレンオキシド(以後 PIBO と称す)試料を用いて光酸化劣化反応を観察した。PIBO は光分解し易く、近年崩壊性ポリマーとして環境的見地から注目されている。研究結果の一部を図示すると図 38、図 39 の如くである。図 38 には PIBO 試料の各温度下 (50, 80, 130°C)、空気中の連続応力緩和を示す。この場合光照射は行っていないので、低温度 (50, 80°C) では低下曲線を示しているが、高温 (130°C) になると僅かながら上昇している。図 39 に常温空气中で光照射を加えた連続応力緩和曲線を示すが、烈しい試料内部の化学変化のため、 $n(0)$ の異なる 3 試料とも著しい応力の上昇傾向が認められた。ついで温度の影響、雰囲気の影響を検討すると、それぞれ図 40、41 のよう

図 37 延伸率 $\alpha=0$ 下の試料長の経時変化 (190°C)

○: $n(0)=4.7 \times 10^{-4}$ mol/cc
●: $n(0)=9.1 \times 10^{-4}$ mol/cc

図 38 紫外線未照射下での応力緩和曲線

図 39 紫外線照射下の応力緩和曲線のひずみ依存性

である。図 40 より比較的温度が高い方が、光酸化劣化反応を促進すると考えられ、また空気の方が当然光酸化反応が N_2 中より顕著なため、上昇曲線を示している。PIBO の場合の応力上昇理由も、前述の試料同様に活発な架橋反応によるものかどうかを確認するため、光酸化劣化 PIBO を照射時間の各段階で採取し、その溶解性を検討した所、図 42 に示すように顕著な可撓性が認められ、従って PIBO の場合の応力上昇は架橋反応に基づくものではなく、著しい分子切断反応とそれによって生ずる結晶性高分子特有の複雑な収縮現象によるものであ

図 40 紫外線照射下の応力緩和曲線の温度依存性

図41 紫外線照射下の応力緩和曲線の雰囲気依存性

図42 紫外線照射試料の溶解度の経時変化
(溶解条件: 120°C, o-ジクロロベンゼン, 15分間)

ることが判明したが、なお不明の点も残存するため当研究室で研究続行中である。

4.5 主鎖分子・架橋点切断判定法の改良法³⁷⁾

従来より使用されてきた架橋ポリマーに対する主鎖分子・架橋点のいずれが切断するかという判定法は、大別して、Tobolskyら³⁸⁾およびWatsonら³⁹⁾による物理的手段と、Charlesby理論⁴⁰⁾を応用したHorikxによる⁴¹⁾化学的手段とがある。両方法とも使用されており周知の所であるので、これらについては簡潔に記述する。

物理的手段の場合 $n(0)$ の異なる数種の架橋高分子を調製し、これらの主鎖分子切断数 $q_m(t) \sim t$ の関係、および相対応力 $f(t)/f(0) \sim t$ の関係を調べると表3のような結果が得られる。本表の理論的根拠については紙数の関係で他著に譲る。ただ具体例を2つばかり下記する。

天然ゴム試料をとり、これをVan de Graaf装置によるIMEVエレクトロンにて、それぞれ2, 5, 10分間照

表3 物理的判定方法

(A) 主鎖分子切断のみ生ずる場合

$n(0)$ の変化に対し $\begin{cases} q_m(t) \sim t \text{ の関係は無影響。} \\ f(t)/f(0) \sim t \text{ は影響を受け変化する。} \end{cases}$

(B) 架橋点切断のみ生ずる場合

$n(0)$ の変化に対し $\begin{cases} q_m(t) \sim t \text{ の関係は影響をうける。} \\ f(t)/f(0) \sim t \text{ は無影響。} \end{cases}$

射して架橋を形成する。このようにして照射量の異なるA, B, Cの3被照射試料につき、それぞれ応力緩和を80°C, 130°Cで測定した所、図43, 44のようになった。これら両図に前述の(4.6)式を適用し、 $q_m(t) \sim t$ の関係として示すと、図45, 46のようになった。これらの結果は明らかに表3の(A)に相当し、主鎖分子切断が生じていることがわかる。一方、シス1,4-ポリブタジエンの市販品であるCis 4およびAmeripol CBの硫黄加硫物について、 $n(0)$ の異なる数試料の場合、化学緩和を観察すると(135°C, 空气中)図47のようになり、 $q_m(t) \sim t$ は $n(0)$ に依存することが明らかであり、これは(B)、すなわち架橋点切断と見なされる傾向を示した。

図43 異なった架橋密度をもつ放射線加硫天然ゴムの化学緩和(80°C)

① 2分間照射, ② 5分間照射, ③ 10分間照射
(Van de Graaf)

図44 異なった架橋密度をもつ放射線加硫天然ゴムの化学緩和(130°C)

①, ②, ③は図43と同じ。

図 45 80°Cにおける放射線加硫天然ゴムの $q_m(t) \sim t$ の関係

● : 2分間照射, ○ : 5分間照射, ◐ : 10分間照射

図 46 130°Cにおける放射線加硫天然ゴムの $q_m(t) \sim t$ の関係

●, ○, ◐ は図 45 と同じ

図 47 異なった橋かけ密度をもつ *cis*-1,4-ポリブタジエンの 135°Cにおける応力緩和曲線

さて上述の物理的測定方法、並びに化学的測定方法とも多くの欠点を含んでいるが、この詳細については省略する。最近、当研究室では村上らが上記測定方法の欠点を除去した改良測定法を開発したが、これについて言及する⁴²⁾。すなわち、物理的測定方法を Horikx の膨潤式と組合せ融合した改善式であり、次式ようになる。

(I) 主鎖分子のみ切断の場合

$$\frac{f(t)}{f(0)} = \left\{ \frac{1-S(t)}{1-S(0)} \right\}^2 \quad (4.61)$$

(II) 架橋点のみ切断の場合

$$\frac{f(t)}{f(0)} = \frac{\{S(0)+S(t)^{1/2}\} \cdot \{1-S(t)^{1/2}\}^2}{\{1-S(0)^{1/2}\} \cdot \{S(t)+S(0)^{1/2}\}} \quad (4.62)$$

(III) 架橋点近傍の主鎖分子切断の場合

$$\frac{f(t)}{f(0)} = \left\{ \frac{1-\{2S(t)\}^{1/2}}{1-S(0)^{1/2}} \right\}^2 \quad (4.63)$$

ここで、 $S(0)$ 、 $S(t)$ はそれぞれ、初期、 t 時間後の架橋ポリマーのゾル分率。すなわち、試料のゾル分率を実測し、相対応力 $f(t)/f(0)$ を実測することによって上記の(I)~(III)の中のいずれの切断機構かを判定できる方法である。上述の周知の2方法にくらべ、本方法は簡易迅速である特徴をもつ。この理論と実験結果との比較を次に行った。DCP 加硫天然ゴムの 110°C 空気中における化学劣化を行ない、図 48 にその相対応力 $f(t)/f(0)$ 対 t の連続応力緩和曲線を実線で、不連続応力緩和曲線を黒点で、更にゾル分率実測による式(4.61)の計算結果を○(主鎖切断)の記号で、式(4.62)のそれを◐(架橋点

図 48 DCP 加硫天然ゴムの化学緩和と溶解ゾル分率に基づく理論結果との比較

— : 連続応力緩和, ● : 不連続応力緩和
○ : ゾル分率実測に基づく式(4.61)の結果
◐ : ゾル分率実測に基づく式(4.62)の結果
◑ : ゾル分率実測に基づく式(4.63)の結果

図 49 硫黄加硫天然ゴムの化学緩和と溶解ゾル分率に基づく理論結果との比較
(図中の記号はすべて前図と同じ)

切断)の記号で、式(4.63)のそれを○(架橋点近傍切断)の記号で示した。図から明らかなように、連続、不連続応力緩和曲線と主鎖切断型ゾル分率の式(4.61)の3者が重なっている。過去の研究結果からDCP加硫天然ゴム的高温酸化劣化は主鎖分子切断型であることが確認されているから、以上の結果からこの事実が再確認されると同時に、更に架橋生成反応も生ぜぬことが判明した。硫黄加硫天然ゴムの場合、同じく110℃、空気中における化学緩和と改良型判定法の結果は、図49の如くである。図より不連続応力緩和曲線とゾル分率に基づく理論式(4.61)とがよく一致し、連続法はかなり離れた結果を示している。以上から硫黄加硫天然ゴムは110℃、空気中で、やはり主鎖切断タイプであるが、DCP加硫天然ゴムとは異なり、架橋生成もある程度活発に生ずることが確認された。何となれば、上記の如く主鎖分子切断と架橋点生成とを同時に示す不連続法の結果と式(4.61)が一致したからである。次にDCP加硫ポリイソプレンの場合、図50のように連続、不連続緩和曲線、ならびに主鎖分子切断型理論式(4.61)が一致し、DCP加硫天然ゴムの場合と同様、主鎖分子切断のみが生じていることが明らかである。図51にTMCD加硫ポリイソプレンの110℃、空気中の結果を示すが、これは図49の硫黄加硫天然ゴムと同タイプであり、したがって主鎖分子切断と架橋生成反応が併起していることがわかる。図52はDCP加硫ポリブタジエン試料の110℃、空気中における酸化劣化を示している。この場合、不連続緩和法による実験結果と溶解ゾル分率による理論式(4.63)とが一致していることが明らかであり、したがって、この試料では架橋点近傍主鎖分子切断タイプの挙動を示すことがわかる。図53に硫黄加硫ポリブタジエンの同条件下における化学緩和挙動を示す。この場合も上述の傾向から主鎖分子切断と架橋点生成同時併起タイプであることが判明している。以上の結果を後述する諸研究結果を参考と

図50 DCP加硫ポリイソプレンの化学緩和と溶解ゾル分率に基づく理論結果との比較
(図中の記号はすべて前図と同じ)

図51 TMTD加硫ポリイソプレンの化学緩和と溶解ゾル分率に基づく理論結果との比較
(図中の記号はすべて前図と同じ)

図52 DCP加硫ポリブタジエンの化学緩和と溶解ゾル分率に基づく理論結果との比較
(図中の記号はすべて前図と同じ)

図53 硫黄加硫ポリブタジエンの化学緩和と溶解ゾル分率に基づく理論結果との比較
(図中の記号はすべて前図と同じ)

表4 ゴムの種類と加硫方法の種類が高温酸化劣化に及ぼす影響について (110°C)

加硫方法	天然ゴム		ポリイソプレン		ポリブタジエン	
	N ₂	空気	N ₂	空気	N ₂	空気
DCP	A ₃	A ₂	A ₃	A ₁	—	C + D
TMTD	B	A ₂ + C	B	A ₁ + C	B	A ₂ + C
硫黄	B + E	A ₂ + C + E	B + E	A ₁ + C + E	B + E	A ₂ + C + E

注：1) 主鎖切断…活発：A₁，普通：A₂，不活発：A₃，2) 架橋点切断：B，3) 架橋点生成：C，4) 主鎖近傍切断：D，5) 交換反応：E

して一括して表示すると表4の如くなる⁴³⁾。

5. 架橋高分子の複合劣化の場合

5.1 主鎖分子と架橋点同時切断の場合

架橋高分子の場合、主鎖分子と架橋点が同時に切断するさいの化学構造の変化とその物性の間の関係についてはいまだ不明の点が多い。それ故、このような同時切断の場合につき我々によって提出された理論式⁴⁴⁾と実験結果の間の一致程度について、比較検討するため次のような研究を行った。すなわち、兩種分子が同時切断する場合のモデルポリマーとしてTMTD加硫天然ゴムが調製され、この初期架橋密度を $n'(0)$ とする。まず一定条件下で架橋点のみが切断することが知られているモデルポリマーとして、TMTD加硫EPTを選び、この架橋密度を $n(0)$ 、 t 時間後の切断数を $q_c(t)$ とすれば、前章の(4.43)式より、

$$q_c(t) = C(0) \cdot (1 - e^{-kt}) \quad (5.1)$$

一方、前述したように主鎖分子切断のみが生ずることが知られている放射線加硫天然ゴムをモデルポリマーとして使用し、この架橋密度を $n'(0)$ 、 t 時間後の切断数を $q_m(t)$ とすれば、これも前章の(4.6)式より、

$$q_m(t) = -n'(0) \ln \{ f(t)/f(0) \} \quad (5.2)$$

すなわち上記の如く放射線加硫天然ゴム(架橋密度 $n'(0)$)、TMTD加硫EPT($n(0)$)、およびTMTD加硫天然ゴム($n''(0)$)の3者試料を等条件下(ここでは空气中、109°C)で化学緩和を測定した場合TMTD加硫天然ゴムにおける t 時間後の主鎖分子および架橋点の同時切断総量を $Q(t)$ とすれば上述の理由により次式が成立する。

$$Q(t) = q_m(t) + \frac{n''(0)}{n(0)} \cdot q_c(t) \quad (5.3)$$

式(5.3)に(5.1)、(5.2)を代入して、

$$\begin{aligned} Q(t) &= -n'(0) \ln \{ f(t)/f(0) \} \\ &\quad + \{ n''(0)/n(0) \} \cdot C(0) \cdot (1 - e^{-kt}) \\ &= -n'(0) \ln \{ f(t)/f(0) \} \\ &\quad + \{ n''(0)/2 \} \cdot (1 - e^{-kt}) \end{aligned} \quad (5.4)$$

すなわち、TMTD加硫天然ゴムの兩種分子

同時切断量 $Q(t)$ は、等条件下における主鎖切断のモデルポリマー、放射線加硫天然ゴム、および架橋点切断のモデルポリマーTMTD加硫EPTの実験データを式(5.4)の右辺に代入することによって得られる。更に主鎖分子、架橋点同時切断の場合の理論式が我々によって下式の如くに導かれている⁴⁴⁾。

$$\begin{aligned} \frac{f(t)}{f(0)} &= 1 - \frac{4k'(t) \cdot x}{k'(t) + 2x} \cdot \frac{Q(t)}{M_0} \cdot \exp \left\{ -\frac{2x}{k'(t) + 2x} \cdot \frac{Q(t)}{M_0} \right\} \\ &\quad + \frac{2k'(t) \cdot x}{k'(t) + 2x} \cdot \frac{Q(t)}{M_0} \cdot \exp \left\{ -\frac{4x^2}{k'(t) + 2x} \cdot \frac{Q(t)}{M_0} \right\} \end{aligned} \quad (5.5)$$

$$\text{ここで、} k'(t) = \frac{q_c(t)/C(0)}{q_m(t)/M_0} \quad (5.5')$$

および $M_0 = x \cdot n(0)$

$k'(t)$ は架橋高分子において、同時切断の場合架橋切

図54 TMTD加硫天然ゴムの化学緩和曲線の理論および実験値

表5 $q_c(t)$ 、 $q_m(t)$ および $Q(t)$ (mol/cc)の実験値およびこれらの値を使用した式(5.5)からの計算値 $f(t)/f(0)$

t(h)	$q_c(t) \times 10^{-7}$	$q_m(t) \times 10^{-6}$	$Q(t) \times 10^{-6}$	$f(t)/f(0)$
0	0	0	0	1.000
0.5	0.05	4.7	4.7	0.963
1	0.16	8.0	8.0	0.937
1.5	0.31	9.8	9.8	0.925
2	0.62	11.7	11.8	0.909
3	1.24	14.8	14.9	0.888
4	1.86	18.2	18.4	0.863
5	3.09	21.6	21.9	0.839
6	4.02	25.0	25.4	0.817

断の確率と主鎖分子切断の確率の比を示す。それ故、架橋点切断のみの場合は、 $k'(t)=\infty$ 、主鎖分子切断のみの場合は $k'(t)=0$ 、すなわち、 $k'(t)=\infty$ を代入すると式(5.5)は前章の(4.5)式、 $k'(t)=0$ を代入すると同式は前章の(4.44)式となる。上述のようにモデルポリマーを利用することによってTMTD加硫天然ゴムの場合、 $q_c(t)$ 、 $q_m(t)$ および $Q(t)$ の実験データが表5のように求まる。すなわち、この表の実験データを使用することにより、 $f(t)/f(0)$ 対 t の理論曲線が図54の如く得られる。しかしながら、TMTD加硫天然ゴムの化学緩和による実験曲線は図より明らかなように、常に理論曲線よりやや下側に位置する。

3.2 交換鎖切断と架橋点またはノおよび主鎖分子同時切断の場合

本実験に使用した材料はEPT(エチレン・プロピレンターポリマー)であり、この加硫剤と加硫方法については表6に示す。

表6 加硫EPTポリマーの調製方法

	試料1	試料2	試料3
ゴム素材	100	100	100
硫黄		2	
酸化亜鉛		5	5
ステアリン酸		2	1
テトラメチルチウラムジサルファイド(TMTD)		1	3.5
メルカプトベンゾチアゾール(MBT)		0.5	
過酸化ジキュミル(DCP)	2		
加硫時間(分)*	30	20	40

*加硫温度 150°C

これら3種類のEPTポリマーは架橋構造の点でのみ異なっており、試料1, 2, 3の場合それぞれ、C-C結合、ポリスルフィド結合($-S_x-$)、モノスルフィド結合($-S-$)を有する。ここで化学緩和と実験に使用した条件は空气中、109°Cであり、従って試料1の場合は物理緩和のみが生ずる。物理、化学両緩和が生じている試料2, 3から物理緩和を除き、純化学緩和のみの曲線を描くと、図55、図56のようになる。TMTD加硫試料(試料3)の場合では架橋点における緩慢な劣化が生じており、硫黄加硫試料(試料2)では活発な交換反応が、同じ架橋点で生じていることが両図より明らかである。ここで図55の両曲線を $\log\{f(t)/f(0)\}$ 対 t の形で再プロットすると、図57のようになる。図より明らかなように、試料3の場合はきれいな一本の直線が得られ、試料2の場合は長時間側が一本の直線で近似でき、短時間側の曲

線部は我々の提出した Procedure X⁽⁴⁵⁾という方法でくり返し操作を行うことにより、更に2本の直線に分離できた。同様に図56に示される試料2と同じ硫黄加硫EPTで $n(0)$ の異なる3者試料の化学緩和曲線を $\log\{f(t)/f(0)\}$ 対 t の形にプロットすると図58が得られ、この場合も各試料ごとに3本の直線に分離できるが、最初の一番勾配の小さい直線のみを示すと図58のようになる。さきにTobolskyら⁽⁴⁶⁾は我々と同じく硫黄

図55 試料2および3の純粋化学緩和挙動(空气中、109°C)

図56 試料2の純粋化学緩和挙動(空气中、109°C)

図57 図55に示された硫黄およびTMTD加硫EPT試料の $\log f(t)/f(0)$ 対 t の関係

図 58 図 56 に示された異なった $n(0)$ をもつ試料 2 の $\log f(t)/f(0)$ 対 t の関係

図 59 試料 2 の応力緩和挙動に関する Tobolsky らのデータ (空气中, 130°C)

加硫 EPT ポリマー試料を用い、ほとんど等条件下で応力緩和と挙動を考察しているが、その結果は図 59 に示す如くである。この曲線は物理緩和を除いた純化学緩和曲線なので、短時間側の急激な曲線低下は交換反応機構に基づくためと考えられ、長時間部分の横軸に平行な直線部分は、熱安定性のあるモノおよびジスルフィド架橋点のためと考えられる。以上の結果から我々は次述するような 3 つの大きな疑問点に逢着する。

(I) 硫黄加硫 EPT の場合、図 57, 図 58 の両図からも明らかのように、我々の実験法では Procedure X によって分離される最初の直線は、すべて僅かながら横軸に対し傾きをもっているが、同試料に対する図 59 の如き Tobolsky らの実験では、この直線は横軸に対し全く平行である。どちらの実験結果が正しいか？

(II) 硫黄加硫 EPT の場合、すべて Procedure X により、きれいな 3 本の直線に分離できるが、この理由は何故か。

(III) 図 57 における TMTD 加硫 EPT 試料の直線の勾配、硫黄加硫 EPT 試料中の勾配の最も小さな一本の直線の勾配および図 58 の直線の勾配など、すべて $n(0)$ に無関係にこれらの勾配は等しい。この理由は何故か。

これらの疑問は次のような考察によって解決できよう。架橋高分子において架橋点のみ切断する場合は、 $f(t)$

$/f(0) \sim t$ の関係は $n(0)$ に無関係に単一の典型的な Maxwell 型曲線で表示できる一方⁴⁷⁾ (この件に関しては 4.5 章の表 3 参照)、交換反応が生じている架橋高分子の場合は 2 個の Maxwell 型曲線の和で表示できることが明らかである⁴⁸⁾ (この件に関しては 3 章の (3.3) 式参照および 4.3 章参照のこと)。試料 2 のような硫黄加硫 EPT の場合、架橋構造は $-S_x-$ 、ジスルフィド $-S_x-$ 、モノスルフィド $-S-$ が主なものであり、従って試料 2 の場合は架橋点切断と交換反応の両反応が同時生起していることが考えられる。それ故、この試料の場合の相対応力 $f(t)/f(0)$ と t との関係は次式 (5.6) で示される⁴⁹⁾。

$$f(t)/f(0) = A \cdot e^{-k_1 t} + B \cdot e^{-k_2 t} + C \cdot e^{-k_3 t} \quad (5.6)$$

ここで右辺の 2 項は交換反応に基づくものであり、第 3 項は架橋点切断を示すものである。試料 2 の 3 本中の 1 本の直線および試料 3 の直線の勾配がなぜ $n(0)$ に無関係にすべて一定であるのかという理由は、(5.6) 式の第 3 項から前述のように架橋点切断の化学緩和曲線における k_3 値は、 $n(0)$ に無関係に一定であるという事実 (Maxwell 型曲線が一定であるという事は、パラメーターの k 値が一定であるという事と一致する) から明ら

図 60 (a) 100°C, 空气中における硫黄加硫天然ゴムの $\log \{f(t)/f(0)\}$ と t の関係

図 60 (b) 100°C, N_2 中における硫黄加硫天然ゴムの $\log \{f(t)/f(0)\}$ と t の関係

図 61 (a) 100°C, 空気中における硫黄加硫天然ゴムの $\log \{f(t)/f(0)\}$ と t との関係

図 61 (b) 100°C, N₂ 中における硫黄加硫天然ゴムの $\log \{f(t)/f(0)\}$ と t との関係

表 7 高温で異なった架橋密度をもつ天然ゴム加硫物の劣化機構

Degradation Kind of polymer	Structure	Thermal degradation	Oxidative degradation
Peroxide- or irradiation-cured natural rubber	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \quad \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Random scission along main chains $\frac{f(t)}{f(0)} = e^{-\frac{q(t)}{n(O)}} \quad (q(t) < q'(t))$	Random scission along main chains $\frac{f(t)}{f(0)} = e^{-\frac{q'(t)}{n(O)}} \approx e^{-k_1 t}$ $k_1 = f\{n(O)\} \quad (q(t) < q'(t))$
TMTD-cured natural rubber	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \quad \\ \text{S} \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Scission at crosslinks $\frac{f(t)}{f(0)} = e^{-k_2 t}, \quad k_2 = \text{const.}$	Random scission along main chains $\frac{f(t)}{f(0)} \approx e^{-k_1' t}$ $k_1' = g\{n(O)\} \quad k_1' > k_1$
Sulfur-cured natural rubber	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \quad \\ \text{S}_x \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Scission at crosslinks and exchange reaction $\frac{f(t)}{f(0)} = e^{-k_2 t} + e^{-k_3 t}, \quad k_2 = \text{const.}$	Random scission along main chains and exchange reaction $\frac{f(t)}{f(0)} = e^{-k_2 t} + e^{-k_3 t}$

かである。また各項 (Maxwell 項) は Procedure X より一本の直線を表わすので、試料 2 を表示する式 (5.6) は当然 3 本の直線に分離できるわけであり、(II) の疑問も解決する。また図 59 のように (I) の場合の Tobolsky の実験、すなわち長時間側の横軸に平行となる緩和曲線の部分の存在は間違いであり、僅かな k_3 の勾配を示す方が正しいことが明らかとなった。更に我々は⁶⁰⁾硫黄加硫天然ゴムを用い、熱劣化反応 (N_2 気流中) と酸化劣化反応を注意深く観察した結果、次のような結果を得た。

使用した硫黄加硫天然ゴムは純ゴム配合であり、架橋密度 $n_1(0) = 1.31 \times 10^{-4}$ mol/ml および $n_2(0) = 1.00 \times 10^{-4}$ mol/ml の 2 種類を用いた。これら 2 種類の架橋密度の異なった硫黄加硫天然ゴムの中 まず $n_1(0) = 1.31 \times 10^{-4}$ mol/ml の試料について 100°C 、空気中および窒素気流中、両者の中で応力緩和実験を行い、 $\log \{f(t)/f(0)\}$ と t の関係でプロットした結果は、図 60 (a), (b) の如くである。両者とも Procedure X を用いた結果、2 本の直線に分離できた。同様な実験を $n_2(0) = 1.00 \times 10^{-4}$ mol/ml の試料についても行った所、図 61 (a), (b) のように同様な結果を得た。図 60 と図 61 を比較して次の 3 点が確認できた。

(1) N_2 中の実験結果では、図 60 (b)、図 61 (b) ともに $n(0)$ に無関係に、上方の直線の勾配は一致している。(2) 図 60 の (a) と (b) および図 61 の (a) と (b) を比較して明かなように、下方の直線は図 60 の (a) と (b) とで一致し、また図 61 (a) と (b) とでも全く一致した結果を得た。(3) 図 60 (a) と図 61 (b) の上方の直線の勾配は、 $n(0)$ に依存して変化している。つまり、(1) は架橋点切断の生起を起し、(2) では雰囲気依存しない結果なので、交換反応を意味している (正確に言えば、これら下方の直線は、厳密にいうとそれぞれもう 1 本の、勾配が縦軸に近い直線をうるが、これは無視できるものなので省略した)。(3) は主鎖分子切断を示している。これら以上の結果を整理して表示すると、前述の表 4 の如くなるが、加硫天然ゴムの場合についてのみ詳述すると表 7 のようになる。

6. 無架橋非結晶性高分子の化学レオロジー⁶¹⁾

未架橋ポリマーにこの化学レオロジー的手段を適用する主な目的は、架橋ポリマーの場合、 t 時間直後に切断によって変化した網目構造のため生ずる物理緩和が、果して化学緩和の量に比して無視できる程度のものであるか、あるいは顕著なものであるか、今まで判定する手段がなかった。それ故、このモデルポリマーとして未架橋ポリマーを用い、この場合明らかに物理緩和が顕著であり、併起する化学緩和と共に両者を定量化する事ができ

るので、この研究結果を参考にすれば、上述のような架橋ポリマーの測定途次に発生する、予知できない物理緩和の本質を見きわめる事ができるであろうという理由のため、本研究を行ったのである。もう 1 つの主な理由は、架橋ポリマーの場合と同様に、劣化にさいしての低分子量および主鎖分子切断数をいち早く定量できる点にある。未架橋ポリマーは当然、溶剤にも可溶であり、また変形し易く熔融可能の場合が多いので、これらの点を利用した分子量測定法はいくらでも存在するが、測定までにかかなりの時間を要し、化学レオロジー測定法のように、簡易迅速に測定できないからである。

それでは何故今までかかる未架橋ポリマーの化学レオロジー的取り扱いがまったくなされていなかったか、この主な理由は未架橋ポリマーにあっては、化学反応による物性変化より活発な物理流動による物性変化の方が著しいため、従来のような化学レオロジー的取扱いが不可能であったためである。それ故、我々は緩和弾性率 $E_r(t)$ と時間 t に関して、無架橋無定形ポリマーのゴム状流動領域を表示する (6.1)、あるいは (6.2) 式を改質して、高温酸化劣化反応による化学変化が、顕著な物理変化と同時に併起する場合の理論式を前述の如く誘導し、これら理論式と実験結果との比較検討を行ったので報告する。

6.1 理論

無架橋無定形ポリマーのゴム状流動領域において、緩和弾性率 $E_r(t)$ と経過時間 t との間に、次のような関係 (6.1)、(6.2) 式が導かれている^{62, 63)}。

$$E_r(t) = E_0 \{ E_i(-t/\tau_e) - E_i(-t/\tau_m) \} \quad (6.1)$$

ここに、

$$E_i(-x) = -\int_0^\infty (e^{-u}/u) du \\ = \ln x + \gamma - x + (-x)^r/r! + \dots$$

γ はオイラーの定数であり、 $\gamma = 0.5772$ 。

ここで E_0 はこのポリマーの緩和スペクトルの箱型部分の高さ、 τ_e 、 τ_m はそれぞれ最小、最大緩和時間。

同じゴム状流動領域を表示する式として、(6.1) の他に (6.2) 式が提案される。

$$E_r(t) = E_r(0) \cdot e^{-(t/\tau)^B} \quad (6.2)$$

ただし、

$$\tau_{115}(t) = 1.4 \times 10^{-14} \{ M(t) \}^{3.4} \quad (6.2')$$

(115°C における秒数)

115°C 以外の温度、例えば T_1 °C での測定値 $\tau_{T_1}(t)$ を求める場合は、WLF 式の変形式である下式に従って換算すればよい。

$$\log \frac{\tau_{115}(t)}{\tau_{T_1}(t)} = C_2 \left\{ \frac{273 + T_1 - T_g}{C_1 + 273 + T_1 - T_g} - \frac{388 - T_g}{C_1 + 388 - T_g} \right\} \quad (6.3)$$

ここで $E_r(0)$ はゴム状平坦領域における緩和弾性率の値、 τ は $E_r(t) = E_r(0)/e$ になる時の t の値、換言すればゴム状平坦領域の長さに関するパラメーターである。 B はゴム状平坦領域の近似箱型曲線の形に関するパラメーター、または試料の分子量分布に関する値である。

さて、ポリマーの劣化分解に関して、これを一次反応と仮定し、このさいの速度定数を k_1 、分解前および t 時間後のポリマー分子量をそれぞれ、 $M(0)$ 、 $M(t)$ とおけば、次式 (6.4) が成立する。

$$-\frac{dM(t)}{dt} = k_1 M(t) \quad (6.4)$$

積分すれば、

$$M(t) = M(0) \cdot e^{-k_1 t} \quad (6.5)$$

また最大緩和時間 τ_m が 3.4 乗則に従うとすれば、分子量との間に次式が成立することが知られている。

$$\tau_m(0) = k_2 \{M(0)\}^{3.4} \quad (6.6)$$

$$\text{および } \tau_m(t) = k_2 \{M(t)\}^{3.4} \quad (6.7)$$

(6.5)、(6.6)、(6.7) 式より、

$$\frac{\tau_m(t)}{\tau_m(0)} = e^{-3.4 k_1 t} \quad (6.8)$$

したがって、(6.8) 式を (6.1) 式に代入すれば、無架橋無定形ポリマーの化学劣化と物理緩和の同時併起に対する理論式 (6.9) が得られる。

$$E_r(t) = E_0 \{ E_1(-t/\tau_e) - E_1(-t/\tau_m(0) \cdot e^{-3.4 k_1 t}) \} \quad (6.9)$$

更に (6.8) 式を (6.2) 式に代入することによって、同様な理論式を (6.10) 式のように得る事ができる。

$$E_r(t) = E_r(0) \cdot \exp \left\{ - \left[\frac{t}{1.4 \times 10^{-14} \{M(0)\}^{3.4} \cdot e^{-3.4 k_1 t}} \right]^B \right\} \quad (6.10)$$

次にこの 2 つの理論式の中、いずれが実際の実験データとの間に良好な一致を示すであろうか。比較検討した結果について次述する。

6.2 試料並びに実験方法

ここで使用した無架橋無定形ポリマーはポリスチレンである。均一分散ポリスチレンはアニオン重合のポリマーであり、Pressure Chemical 社から提供を受けたものである。不均一分散ポリスチレンは N_2 中、 100°C で塊状重合によって得られた。また、ポリスチレン PS-2 は市販品であり、英国 RAPRA 社の提供品である。

これら均一、不均一ポリスチレンおよび PS-2 ポリスチレンのマスター曲線 (基準温度 120°C) は、それぞれ図 62, 63, 64 のようになる。

6.3 実験結果並びに考察

これらポリスチレン中に酸化促進剤として DCP (過酸化ベンゾイル) を添加した。DCP 添加量はそれぞれ 2

図 62 基準温度 120°C における均一分散ポリスチレンの合成曲線

図 63 基準温度 120°C における不均一分散ポリスチレンの合成曲線

図 64 基準温度 120°C における PS-2 ポリスチレンの合成曲線

parts, 3 parts, 5 parts とし、DCP 添加後、ジクロメタン中に溶解後、キャストし、2週間真空乾燥後実験に供した。実験は 120°C 、 N_2 中で行ったが、添加 DCP のため、この条件下でも酸化劣化を行う。

まず GPC を使用して、これら DCP 添加ポリスチレン試料の $-\ln \{M(t)/M(0)\}$ 対時間の関係をプロットした。この結果はそれぞれ、図 65, 66, 67 のようである。しかしながら 5 parts DCP 添加ポリスチレンの場合は、すべて直線関係が得られるから、したがって (6.5) 式が成

図 65 120°C, N₂ 気流中における DCP 添加均一分散ポリスチレンの $-\ln\{M(t)/M(0)\}$ 対 t の関係
○: 5 parts DCP 添加の場合 ($k_1 = 2.10 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)
⊕: 2 parts DCP 添加の場合

図 66 120°C, N₂ 気流中における DCP 添加不均一分散ポリスチレンの $-\ln\{M(t)/M(0)\}$ 対 t の関係
○: 5 parts DCP 添加の場合 ($k_1 = 2.04 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)
⊕: 3 parts DCP 添加の場合
⊕: 2 parts DCP 添加の場合

図 67 120°C, N₂ 気流中における DCP (2 parts) 添加 PS-2 ポリスチレンの $-\ln\{M(t)/M(0)\}$ 対 t の関係

立し $k_1 = 2.10 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (均一ポリスチレンの場合) および $k_2 = 2.04 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (不均一ポリスチレンの場合) が得られる。また物理緩和合成曲線 (図 62, 63 のような) から緩和スペクトルを求め、このスペクトルのゴム状領域における近似箱型部分から、前記のパラメーター

E_0 , τ_e , τ_m をそれぞれ求めることができる。最後の τ_m 値は Procedure X という手段で (6.11) 式を用い、図 68 から直線の勾配より求めることができる⁵⁴⁾。

$$\log E_r(t) = \log E_m - t/2.303\tau_m \quad (6.11)$$

ここで観測時間 t が $t \gg \tau_m$ の場合、合成曲線より (6.11) 式が得られる。また E_m は τ_m の緩和時間分布関数。

図 68 Procedure X によるポリスチレンの $\log E_r(t)$ と t の関係

○: 均一分散ポリスチレンの場合, $\tau_m = 1.96 \times 10^4 \text{ min}$
⊕: 不均一分散ポリスチレンの場合, $\tau_m = 4.34 \times 10^4 \text{ min}$

5 parts DCP 添加ポリスチレンの場合、諸パラメーターを (6.9) 式に代入し、理論化学緩和曲線が描かれる。一方、DCP 添加ポリスチレンの各試料について、120°C, N₂ 気流中で化学緩和曲線を実測する。すなわち、上記の理論化学緩和曲線と実測曲線とを比較すると、図 69, 70 のようになり、均一分散ポリスチレンの場合よりも、特に DCP 添加量の少ない場合の方が、実測値と理論曲線がよく一致することが明らかである。ここで DCP の融点は 39°C であるため、測定時のような高温下では液状となり、可塑的な影響もあるため、劣化促進とともに DCP 添加量の多い試料は

図 69 DCP 添加均一分散ポリスチレンの化学緩和曲線 (—) ((6.9) 式に基づく) と実験曲線 (---) との比較

$E_0 = 1.09 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$, $\tau_m = 1.96 \times 10^4 \text{ min}$, $\tau_e = 6.43 \times 10^{-2} \text{ min}$, $k_1 = 2.10 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (120°C, N₂ 気流中)

図70 DCP添加不均一分散ポリスチレンの化学緩和理論曲線(——){(6.9)式に基づく}と実験曲線(---)との比較

$E_0 = 1.09 \times 10^6 \text{ dyne} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\tau_m = 4.34 \times 10^4 \text{ min}$, $\tau_e = 6.43 \times 10^{-2} \text{ min}$, $k_1 = 2.04 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (120°C, N_2 気流中)

ど緩和が早い傾向をもつことがわかる。

次に(6.2)式または(6.10)式に基づく新しい改良理論式による実験と理論の一致程度を比較した。すなわち、図62, 63のような物理緩和のみに基づく応力緩和合成曲線を用いて、前述の定義に基づく $E_r(0)$ を求める。更に $E_r(t) = E_r(0)/e$ が得られる時間 t を求めて $\tau(0)$ とする。 B 値に関しては、 M_w/M_n との関係が文献により求まる⁶⁵⁾。

DCP 2 parts添加ポリスチレンの場合の $-\ln\{M(t)/M(0)\}$ 対 t の関係から、任意の t における $M(t)$ 値を求め、これを(6.2')式に代入して $\tau_{118}(t)$ を求め、実際の実験条件が120°Cなので、(6.3)式により $\tau_{120}(t)$ に変換し、この値を(6.2)式に他の諸値とともに代入して $E_r(t)$ の理論化学緩和曲線を求めた。一方、DCP 2 parts添加ポリスチレンの120°C, N_2 気流中での実測化学緩和曲線を描き両者の比較を行った。これらの結果は図71, 72に示す。

この場合、前述の結果とは異なり、不均一分散ポリス

図71 DCP添加不均一分散ポリスチレンの化学緩和理論曲線(——){(6.10)式に基づく}と実験曲線(---)との比較

図72 DCP添加不均一分散ポリスチレンの化学緩和理論曲線(——){(6.10)式に基づく}と実験曲線(---)との比較

チレンの方が、均一分散ポリスチレンの場合よりも、理論値と実測値間の一致程度が良好であることが明らかとなった。この理由は次のとおりであると考えられる。不均一分散ポリスチレンの場合は、化学緩和中 B 値があまり変動しないと考えられるが、一方、均一分散ポリスチレンの場合は、化学劣化により分子量分布が著しく変化してゆくため、 B 値がかなり変動するものと考えられる。したがって、不均一分散ポリスチレンの方が均一分散の場合よりも一致程度が良好となると考えられる。PS-2の不均一分散ポリスチレンの場合は、直接、(6.10)式から $k_1 = 0.00064 \text{ min}^{-1}$, 0.0021 min^{-1} , 0.0045 min^{-1} と仮定して、3種類の理論曲線を描き、これらと実測化学緩和曲線(DCP 2 parts添加ポリスチレンPS-2)との比較を行った。この様子を図73に示す。以上の結果から、無架橋無定形高分子の場合、(6.2)の理論式を基礎とした誘導式を実測値と比較した方が、(6.1)式を使用した場合より一致程度が一般に良好であることが明らかとなる。

図73 DCP添加PS-2ポリスチレンの化学緩和理論曲線(——){(6.10)式に基づく}と実験曲線(---)との比較

7. 結晶性ポリマーの化学レオロジー

結晶性ポリマーの化学レオロジー的研究は、まだ上述した非晶ポリマーの場合ほど一般化、系統化されていないが、近年において興味ある研究が若干なされている。結晶性ポリマーの場合、もっとも注目されたのは羊毛繊維の場合で、その架橋点、シスチン結合(ジサルファイド結合)の交換反応機構であった。1950年、Katz⁵⁸⁾は若干のタイプの分子間力の性質を明らかにするため、化学試薬の応力緩和への影響について検討した。Kubu⁵⁷⁾らも同様な研究を更に詳細に追究した。その他、Feughelman⁵⁹⁾ Weigmann⁶⁰⁾らがいずれも羊毛繊維の化学レオロジー的研究の先駆をなしている。石川⁶⁰⁾は短時間領域での水素結合切断挙動を応力緩和によって測定し、更にフェノール中、異なる湿度中での応力緩和も測定している。また、砺波⁶¹⁾はジスルフィド架橋化ポリカプロラクタム繊維を用い、これらの水中、KCN水溶液中でのケモレオロジー的研究を行っている。Lemiszka⁶²⁾はダイネール、ナイロン、ダクロン、レーヨン、ラミーなどについて試薬添加の影響による繊維の緩和挙動を調べた。また、McMickle⁶³⁾はアクリル繊維であるDinitrile Aに対するジメチルホルムアミド(DMF)の作用を化学緩和的手段により検討している。

さて、結晶性ポリマーの化学レオロジー的研究を、従来の非晶ポリマーのそのように、全く基礎的立場から定量的に検討しようとしたのはCanter⁶⁴⁾である。彼は結晶性高分子のordered regionの分布を導入した系について、化学緩和現象をMarkoff統計を用いた理論によって説明せんと試みた。その結果、理論式として下記のものを得た。

$$f(t)/f(0) = A_1 e^{-k_1 t} + A_2 e^{-k_2 t} + \dots \quad (7.1)$$

$$f(t)/f(0) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cdot e^{-k_n t}$$

しかしながら、これについては現在までの所、Lemiszka⁶²⁾が30°Cのみで、セルロース繊維の濃度依存性を検討した報告があるのみで、今後、他の条件を用いた実験がないと上理論式の存否を証明できない。

以上のように、結晶性ポリマーについては、いまだ、化学レオロジー的研究は定性的領域を脱してはいないので、我々には現在次のような、基礎的、定量的研究を行っている⁶⁵⁾。

いまある結晶性ポリマーをとり、これに与えた延伸率 α 、そのさいの張力を f 、初期ヤング率を E_0 、自由エネルギー変化を ΔF とする。またこのポリマーにおいて、一本の鎖の平均末端間自乗距離を r_c 、セグメント数を N 、一個のセグメント長を l 、結晶化度を w 、単位分子量を

M_0 、密度を ρ wt/ml、または ν mol/mlとする。この場合、次式が成立する⁶⁶⁾。

$$r_c = N^{\frac{1}{2}} \cdot l \quad (7.2)$$

$$t = (1-w)N \quad (7.3)$$

t は(7.3)式より結晶部分に属していない非晶領域中のセグメント数。

$$\nu = \rho/M_0 N \quad (7.4)$$

更に、

$$f = (\partial \Delta F / \partial \alpha)_{P, T} \quad (7.5)$$

$$E_0 = \lim_{\alpha \rightarrow 1} \left(\frac{\partial f}{\partial \alpha} \right)_{P, T} = \lim_{\alpha \rightarrow 1} \left(\frac{\partial^2 \Delta F}{\partial \alpha^2} \right)_{P, T} \quad (7.6)$$

いま無延伸下の1本の鎖のエントロピーを S_0 、 r %延伸後のそれを S_r とすると、

$$S_0 = -k t \left\{ \frac{r_c}{t l} \cdot \beta_c + \ln \frac{\beta_c}{\sinh \beta_c} \right\} \quad (7.7)$$

$$S_r = -k t \left\{ \frac{r r_c}{t l} \cdot \beta_c + \ln \frac{\beta'_c}{\sinh \beta'_c} \right\} \quad (7.8)$$

ここで k はBoltzman定数、 $\beta_c = L^{-1}(r_c/tl)$ 、 $\beta'_c = L^{-1}(r r_c/tl)$ 、後著2式はいずれも逆ランジュバン関数。また、

$$\Delta F = -T \int_0^{\frac{\pi}{2}} (S_r - S_0) \nu \sin \theta d\theta \quad (7.9)$$

以上の(7.6)~(7.9)式より

$$E_0 = \lim \nu k T \frac{r_c}{l} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left\{ \frac{\partial \beta'_c}{\partial r} \left(\frac{\partial r}{\partial \alpha} \right)^2 + \beta'_c \left(\frac{\partial^2 r}{\partial \alpha^2} \right) \right\} \sin \theta d\theta \quad (7.10)$$

さて $\alpha \rightarrow 1$ 、 $r \rightarrow 1$ のさい、

$$\lim_{\alpha \rightarrow 1} \beta'_c = \beta_c \quad (7.11)$$

また

$$\lim_{\alpha \rightarrow 1} \frac{\partial \beta'_c}{\partial r} = \frac{r_c}{t l} \cdot \frac{\beta_c^2 \sinh^2 \beta_c}{\sinh^2 \beta_c - \beta_c^2} \quad (7.12)$$

ゆえに

$$E_0 = \nu k T \left\{ \frac{r_c^2}{t l} \cdot \frac{\beta_c^2 \sinh^2 \beta_c}{\sinh^2 \beta_c - \beta_c^2} \cdot \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left(\frac{\partial r}{\partial \alpha} \right)_{\alpha \rightarrow 1}^2 \sin \theta d\theta + \frac{r_c \beta_c}{l} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left(\frac{\partial r}{\partial \alpha} \right)_{\alpha \rightarrow 1} \sin \theta d\theta \right\} \quad (7.13)$$

一方、一般的な方向の非晶部分の平均伸長率を λ とすれば

$$\lambda = \{ \alpha^2 \cos^2 \theta + (1/\alpha) \sin^2 \theta \}^{\frac{1}{2}} \quad (7.14)$$

それゆえ延伸率を r_a とすれば、

$$r_a = \frac{\lambda - w}{1 - w} \quad (7.15)$$

(7.14)、(7.15)より、

$$r = r_a = \frac{\{ (\alpha^2 \cos^2 \theta + \frac{1}{\alpha} \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} - w \}}{1 - w} \quad (7.16)$$

それゆえ

$$\left(\frac{\partial r}{\partial \alpha}\right)_{\alpha \rightarrow 1} = \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2(1-w)} \quad (7.17)$$

$$\left(\frac{\partial^2 r}{\partial \alpha^2}\right)_{\alpha \rightarrow 1} = \frac{1}{2(1-w)} \cdot \left\{ 2 - \frac{(3 \cos^2 \theta - 1)^2}{2} \right\} \quad (7.18)$$

それゆえ, (7.13), (7.17), (7.18) より,

$$E_0 = \frac{\rho RT}{M_0} \left\{ \frac{1}{5} \cdot \frac{1}{N(1-w)^3} \times \frac{\beta_c^2 \sinh^2 \beta_c}{\sinh^2 \beta_c - \beta_c^2} + \frac{4}{5} \cdot \frac{\beta_c}{N^{\frac{1}{2}}(1-w)} \right\} \quad (7.19)$$

ここで,

$$\beta_c = L^{-1} [1/\{N^{\frac{1}{2}}(1-w)\}] \approx 3/\{N^{\frac{1}{2}}(1-w)\} \quad (7.20)$$

(7.19) 式を簡略化すると, その変形式として,

$$E_0 \approx \frac{\rho RT}{M_0} \cdot \frac{1}{5} Z^2 \cdot \beta_c^2 / (1-w) \quad (7.21)$$

ここで,

$$Z = \frac{1}{N^{\frac{1}{2}}(1-w)} = L(\beta_c)$$

または他の形の変形式として,

$$E_0 \approx \frac{\rho RT}{M_0 N} \left\{ \frac{3}{5} \cdot \frac{1}{(1-w)^3} + \frac{12}{5} \cdot \frac{1}{(1-w)^2} \right\} \quad (7.22)$$

この結晶化ポリマーの化学緩和を一定条件下で測定する時, (7.19) よりの誘導式は複雑なのでここでは省略し, (7.21) 式からは,

$$\frac{E(t)}{E(0)} = \left\{ \frac{N_n(0)}{N_n(t)} \right\}^2 \quad (7.23)$$

(7.22) 式からは,

$$\frac{E(t)}{E(0)} = \frac{N_n(0)}{N_n(t)} \quad (7.24)$$

が得られる。

すなわちこの結晶性ポリマー(ここではポリエチレンを使用)の高温空气中(例えば180°C)での相対応力 $E(t)/E(0)$ を実測し, 一方, ポリエチレンの等条件下における劣化状態を, すなわち, 逐次粘度法を使用して液相法により, 劣化後のセグメントの数の比, $N_n(0)/N_n(t)$ により求める。そして上式(7.23), (7.24)を用いて, 果して $E(t)/E(0)$ 値と $N_n(0)/N_n(t)$ 値との関係が, どちらの式{(7.23)か, (7.24)か}が妥当なものになるかを目下検討している。

文 献

30) 2)と同じ

31) S. Ore: *J. Appl. Polymer Sci.*, **2**, 318 (1959)

32) 右田哲彦, 村上謙吉: 高分子化学, **21**, 606 (1964)

33) A. V. Tobolsky, Y. Takahashi, S. Naganuma:

Polymer J., **3**, 60 (1972)

34) K. Murakami, S. Tamura: *J. Polymer Sci.*, **10**, 941 (1972)

35) 村上謙吉, 永沼俊次, 高橋勇蔵: 工化誌, **74**, 1439 (1971); 東北大非水研報告, **19**, 243 (1969)

36) 村上謙吉, 吉成 誠: 吉成誠学位論文(修士) (1977), *J. Polymer Sci.*, 投稿中

37) 埴山明俊, 小野勝道, 村上謙吉: *J. Polymer Sci.*, **16**, 2063 (1978)

38) A. V. Tobolsky: "Properties and Structure of Polymers," p. 200, John Wiley, N.Y. (1960)

39) J. P. Berry, W. F. Watson: *J. Polymer Sci.*, **18**, 201 (1955)

40) A. Charlesby: *J. Polymer Sci.*, **11**, 513 (1953)

41) M. M. Horikx: *J. Polymer Sci.*, **19**, 445 (1956)

42) 村上謙吉, 埴山明俊, 小野勝道: *J. Polymer Sci.*, **16**, 1975 (1978)

43) 村上謙吉, 田村三郎: 未発表

村上謙吉: 日ゴム協誌, **50**, 571 (1977)

44) K. Murakami, S. Tamura: *Polymer J.*, **2**, 328 (1971); K. Murakami, S. Tamura: *J. Polymer Sci.*, **9**, 423 (1971); 村上謙吉, 田村三郎, 高野良好, 久留官弘幸: 高分子化学, **24**, 699 (1967)

45) A. V. Tobolsky, K. Murakami: *J. Polymer Sci.*, **40**, 443 (1959); A. V. Tobolsky: "Properties and Structure of Polymers," Wiley, N.Y., p. 188 (1960)

46) R. B. Beevers: *J. Colloid Sci.*, **19**, 40 (1964); A. V. Tobolsky: *J. Polymer Sci.*, **B**, **2**, 823 (1964)

47) 38)と同じ

48) 28), 29)と同じ

49) K. Murakami, S. Tamura: *J. Polymer Sci.*, **9**, 423 (1971); K. Murakami, S. Tamura: *Polymer J.*, **2**, 328 (1971)

50) S. Tamura, K. Murakami: *Polymers*, **14**, 569 (1973)

51) K. Murakami, S. Tamura, H. Nakanishi: *J. Polymer Sci.*, **11**, 313 (1973); K. Murakami, H. Nakanishi: *J. Polymer Sci.*, **14**, 265 (1976); K. Murakami, H. Nakanishi: *J. Polymer Sci.*, **14**, 489 (1976)

52) De Bast, J., P. Gilord: *Phys. Chem. Glasses*, **4**, 117 (1963)

53) A. V. Tobolsky: "Properties and Structure of Polymers," p. 124, Wiley, N.Y. (1960)

54) 45)と同じ

55) 46)と同じ

56) S. M. Katz, A. V. Tobolsky: *Tex. Res. J.*, **20**, 87 (1950)

57) E. T. Kubu: *Tex. Res. J.*, **22**, 765 (1952); E. T. Kubu, D. J. Montgomery: *Tex. Res. J.*, **22**, 778 (1972); E. T. Kubu, F. Frei, D. J.

- Montgomery: *Tex. Res. J.*, **24**, 659 (1954)
- 58) M. Feughelman, A. R. Haly, T. W. Mitchell: *Tex. Res. J.*, **28**, 655 (1958); M. Feughelman, T. W. Mitchell: *Tex. Res. J.*, **29**, 404 (1959)
- 59) H. D. Weigmann, L. Rebenfeld, C. Dansizer: *Tex. Res. J.*, **36**, 535 (1966)
- 60) 石川欣造: 繊維学誌, **12**, 369 (1956)
- 61) 宮内信之助, 坂本宗仙, 砺波宏明: 繊維学誌, **26**, 174 (1970)
- 62) T. Lemiszka, J. C. Whitwell: *Tex. Res. J.*, **25**, 947 (1955)
- 63) R. H. McMickle, E. T. Kubu: *J. Appl. Phys.*, **26**, 832 (1955)
- 64) N. H. Canter: *Tex. Res. J.*, **36**, 220 (1966)
- 65) 吉成 誠: 博士論文作成中 (1978)
- 66) W. R. Krigbaum et al: *Polymer*, **5**, 533 (1964)
(昭和 53 年 9 月 3 日受理)

第 13 回紙・パルプシンポジウム報告

繊維学会紙・パルプ研究委員会主催で紙パルプ技術協会, 木材学会との共催にて表題のシンポジウムを開催したのでこれを報告します。

日 時: 昭和 53 年 10 月 20 日 (金)

会 場: 国立教育会館大会議室

参加者: 165 名

講演内容:

(1) 「紙層形成の科学」(50 分)

石黒久三郎 (十条製紙㈱)

紙の水分の性質とその紙物性に与える影響につき説明したのち, 抄紙機ワイヤー上の繊維挙動と, 最近の最速抄紙機の諸問題と対策について説明した。

(2) 「紙の地合について」(50 分)

村田 正男 (宇都宮大学)

紙の地合の数量化について概説したのち, 地合変動のパターン化により紙物性への影響の究明の手がかりとする例を, 絶縁紙について二, 三示した。

(3) 「紙の多孔性について」(50 分)

村上 浩二 (京都大学)

紙のポーラステクスチャの表現とその測定法の概要, 水銀圧入法の解説及びそれによって得られた手抄紙, 上質紙, コート紙等の結果につき紹介し考察した。

(4) 「紙の力学的性質」(50 分)

門屋 卓 (東京大学)

紙の力学的性質に影響する因子, 即ち単繊維, 結合条件, 構成条件及び外的条件(熱・湿・光)等のうちの代表的なものにつき現在得られている知見のいくつかを紹介した。

(5) 「紙の光学的性質」(50 分)

土田 幸造 (山陽国策パルプ㈱)

Kubelka-Munk の理論式の解説に続き, 同式的具体例と応用例及び同式の高層理論式への展開とその応用例について解説した。

(6) 「紙の電気的性質」(50 分)

松田 藩司 (㈱巴川製紙所)

絶縁紙の基本的物性である誘導体と $\tan \delta$ に影響する因子について説明した。

第 45 回不織布技術研究会報告

日 時: 昭和 53 年 11 月 17 日 (金)

会 場: 大阪化繊会館

出席者: 三浦委員長以下 35 名

講 演: 高吸収ポリマーの展望

アブソーベントポリマーは 1960 年にアメリカで使い捨て用として生理, 衛生用に工業化されたもので, 液体を吸収するとゲル化し, 乾燥させると水分を放出して元に戻る性質がある。現在その種類はでん粉グラフト重合 (Grain Processing, Super Absorbent Corp.), 架橋型の CMC (Union Carbide, Buckeye Cellulose, Hercules), 親水性ポリアクリレート (National Starch & Chemical, Dow Chemical) が主体であるが, そのほかにグラフトレーヨンなどもある。

NSC 社の製品 Permasorb を主体にした講演であり, いずれも粉末状で 10 は尿, 30 は血液用, AG は微粉末として赤坊や腕下の汗取りに使用される。おしめ用などにはティッシュの上にこの粉末を振動式あるいは静電式 (Oxy-Dry という機械を使用) で散布し, その上に粉砕パルプ, さらにティッシュの順に重ねる。また寝小便で汚れるのを防ぐには, 最底部にプラスチックフィルムを使う。保水性を利用し, 園芸用や放香用などの使用も考えられる。