橋かけ高分子の主鎖，橋かけ両分子が同時切断する場合の理論式*

村上 謙吉** 田村 三郎** 草野 孝衛**

Theory for Both the Scissions of Polymer Chains
and Crosslink Sites of Crosslinked Polymers

by

Kenkichi MURAKAMI, Saburo TAMURA and Takae KUSANO

(The Chemical Research Institute of Non-Aqueous Solutions, Tohoku University, Sendai)

In connection with the evaluation of polymer stability and chemical antioxidants it is a very urgent work to make clear the degradation mechanism of crosslinked polymers.

There have long been two extremely different opinions about the mechanism of scission of network chain polymers, especially about natural rubber vulcanizates. One is that only random chain scission of this vulcanizates occurs in the oxidation reaction from the experiments and theory by A.V. Tobolsky. Another is that only their crosslink scission occurs in the oxidation reaction from the experiments and theory by Berry and Watson.

The results of recent studies of crosslinked polymers including this vulcanizates show that both the scissions may occur at the same time in many cases.

So the authors have made an attempt to derive the general equations for both the scissions for the purpose of finding out the quantitative amounts of scission chains using the experimental results and judging the relative estimation of the scissions.

We have generalized the case where one cross-linkage is cut in the minimum model of perfect chain network, and the following equation has been derived for the vulcanizates in which both the scissions occur.

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

The Eq. (1) in both the cases of $k \rightarrow 0$ and $k \rightarrow \infty$, conforms to that proposed by Tobolsky. Assuming the more practically probable mechanism in the scission of cross-linked polymer, the following Eq. (2) obtained by modification of Eq. (1) is derived.

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

The theoretical relation between $\frac{Q(t)}{M_0}$ and $\frac{N_t}{N_0}$ is shown and discussed.

(Received Feb. 23, 1967)

1 序 論

橋かけ高分子，特に硫黄加硫天然ゴムの場合について，その酸化切断劣化反応の際，Tobolsky¹⁾は，主鎖分子のみが切断することを主張し，Berry²⁾らは橋かけ分子のみが切断することを主張し，対立意見のまま今日に及んでいる。一方，Horikx³⁾は上記の研究者らが用いた物理的判定法とは異なる膨潤測定などの化学的手段により，硫黄加硫天然ゴムの場合につき検討した結果，

Fig. 1 から明らかなように，主鎖分子切断優先ではあるが，橋かけ分子切断も皆無ではない事実を得た。そ

Fig. 1. Scission mechanism of crosslinked rubber.

* 本報を「橋かけ高分子の化学レオロジー (第1報)」(Chemorheological Treatment of Crosslinked Polymers, I) とする

原稿受理 昭和42年2月23日

** 東北大学非水溶液化学研究所 仙台市片平丁

Fig. 2. $q(t)$ vs. t for vulcanized rubber before and after extraction.

の後高野らは同じく上記加硫天然ゴム試料を充分精製して極力不純物を除去して後， $q(t)$ （切断分子モル数 1 cc） $\sim t$ の関係を調べたにもかかわらず，加硫法の相違により $q(t) \sim t$ の関係も異なってくることを見いだした。この結果は Fig. 2 のとおりであり，やはり主鎖分子切断のみではないことを示している。すなわちここにおいて，主鎖分子，橋かけ分子両方が同時切断する場合の理論式を誘導し，実験結果と比較検討する必要が生じたので，まず同時切断の場合の理論式の誘導を試みた。

2 理論の考察

橋かけ分子の切断確率と主鎖分子の切断確率との比を k とおくと，

$$k = \frac{\text{橋かけ分子の切断確率}}{\text{主鎖分子の切断確率}} \quad (1)$$

したがって，(1) 主鎖分子のみが切断するときは， $k=0$ 。(2) 主鎖分子切断が橋かけ分子切断より優勢なときは， $0 < k < 1$ 。(3) 両分子の切断確率がまったく同等のときは， $k=1$ 。(4) 橋かけ分子切断が主鎖分子切断より優勢なときは， $k > 1$ 。(5) 橋かけ分子切断のみ生ずるときは， $k=\infty$ 。以上の理論の誘導に先だち，二つのおもな仮定を設ける。それは，一般の橋かけ高分子においては，橋かけ分子の結合力に強弱があり，また分子切断の動力学が複雑なため，理論から 100% 厳密な解を得ることは不可能である。したがって，本報告では (I) 橋かけ高分子構造中，すべての橋かけ分子の結合力は等しい試料を使用する。

一般に橋かけ分子切断機構は，(1) 主鎖切断，(2) 橋かけ分子切断，(3) 橋かけ近傍分子切断，の三者に区別されるが，前述の k 値のようなパラメータが式中に 2 個はいると解は複雑になるので，ここでは (II) 同時切断は (1) と (2) のみで行なわれる，との (I)，(II) の 2 項目を仮定する。したがって以下に得られた k 値も 100% 正確な値というよりは，分子切断の近似傾向を示す一つの index というように解釈される。

いま記号を下記のように定義する。

$Q(t)$: 単位体積 (1 cc) 中の総切断分子モル数。 $Q_m(t)$:

単位体積 (1 cc) 中の主鎖切断分子モル数。 $Q_c(t)$: 同じく橋かけ点切断分子モル数。 N_0 : 同じく橋かけ点間分子鎖モル数。 M_0 : 同じく総分子単位数 (単量体数) x : 橋かけ点間の単位分子数 (重合度)。

以上のように定義するとき，明らかに次式が成立することがわかる。

$$Q(t) = q_m(t) + Q_c(t) \quad (2)$$

(1) 式を数式で表現すれば，

$$k = \frac{Q_c(t) / \frac{N_0}{2}}{q_m(t) / M_0} \quad (3)$$

$$M_0 = x N_0 \quad (4)$$

いま橋かけ網状分子の理想的最小単位を Fig. 3 のように仮定する。1 個の橋かけ点切断が生じた場合は，上述の仮定に基づき Fig. 3 の (a) から (b) となる。

Fig. 3. Crosslink scission in a network model.

このように最小模型単位あたり 1 個またはそれ以下の橋かけ点切断 (多数の最小模型単位数と等しいか，これ以下の橋かけ点切断数という意味) が生ずると仮定すると (5) 式のようなになる。

$$\frac{Q_c(t)}{N_0/2} \leq \frac{1}{5} \quad (5)$$

上記諸式を (5) に代入して整理すると，

$$\frac{Q(t)}{M_0} \leq \frac{1}{5} \left(\frac{1}{k} + \frac{1}{2x} \right) \quad (6)$$

また，(2)，(3)，(4) 式より，

$$q_m(t) = \frac{2x}{2x+k} Q(t) \quad (7)$$

$$Q_c(t) = \frac{k}{2x+k} Q(t) \quad (8)$$

Fig. 3 の場合のように， $Q_c(t)$ 個の橋かけ点切断， $q_m(t)$ 個の主鎖切断が t 時間後同時に生じたとし，まず橋かけ点切断が生じたと考えるとき，

x -mer 分子鎖数は， $N_0 - 4Q_c(t) = N_{0,x}$

$2x$ -mer 分子鎖数は， $2Q_c(t)$

次に主鎖分子切断を考え， x -mer 分子鎖の切断数， $q_{m,x}(t)$ は，

$$q_{m,x}(t) = q_m(t) \times \frac{x N_{0,x}}{M_0} \quad (9)$$

$2x$ -mer 分子鎖の切断数， $q_{m,2x}(t)$ は，

$$q_{m,2x}(t) = q_m(t) \times \frac{4x \cdot Q_c(t)}{M_0} \quad (10)$$

したがって, t 時間後になお残存している x -mer 分子鎖数 $N_{t,x}$ は,

$$N_{t,x} = N_{0,x} \left\{ 1 - \frac{q_{m,x}(t)}{x N_{0,x}} \right\}^x \approx N_{0,x} e^{-\frac{q_{m,x}(t)}{N_{0,x}}} \quad (11)$$

同じく $2x$ -mer 分子鎖数 $N_{t,2x}$ は,

$$N_{t,2x} = 2Q_c(t) \left\{ 1 - \frac{q_{m,2x}(t)}{4x \cdot Q_c(t)} \right\}^{2x} \approx 2Q_c(t) \cdot e^{-\frac{q_{m,2x}(t)}{2Q_c(t)}} \quad (12)$$

全体の有効鎖数 N_t は,

$$N_t = N_{t,x} + N_{t,2x} \quad (13)$$

したがって, 相対応力 f_t/f_0 は(14)式に示される.

$$\frac{f_t}{f_0} = \frac{N_t}{N_0} = \frac{N_{t,x} + N_{t,2x}}{N_0} = \frac{1}{N_0} \left\{ N_{0,x} e^{-\frac{q_{m,x}(t)}{N_{0,x}}} + 2Q_c(t) \cdot e^{-\frac{q_{m,2x}(t)}{2Q_c(t)}} \right\} \quad (14)$$

(14)式に(9)~(12)式を代入して整理すると,

$$\begin{aligned} \frac{N_t}{N_0} = \frac{f_t}{f_0} = & \left\{ 1 - \frac{4kx}{k+2x} \cdot \frac{Q(t)}{M_0} \right\} e^{-\frac{2x^2}{k+2x} \cdot \frac{Q(t)}{M_0}} \\ & + \frac{2kx}{k+2x} \cdot \frac{Q(t)}{M_0} \cdot e^{-\frac{4x^2}{k+2x} \cdot \frac{Q(t)}{M_0}} \end{aligned} \quad (15)$$

(15)式に $k=0$, $k=\infty$ を代入するとそれぞれ, $N_t/N_0 = e^{-\frac{Q(t)}{N_0}}$, および $N_0 = N_t + 2Q(t)$ のようになり, To-

bolsky の式と一致する. (15)式は N_t/N_0 対 $Q(t)$ の関係であるが, (7), (8)式を用いれば, それぞれ N_t/N_0 対 $q_m(t)$, および N_t/N_0 対 $Q_c(t)$ の関係に直すこともできる. すなわち, (16)および(17)式のとおりである.

$$\frac{N_t}{N_0} = \frac{f_t}{f_0} = \left\{ 1 - \frac{2kq_m(t)}{M_0} \right\} e^{-x \cdot \frac{q_m(t)}{M_0}} + \frac{k \cdot q_m(t)}{M_0} \cdot e^{-2x \cdot \frac{q_m(t)}{M_0}} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \frac{N_t}{N_0} = \frac{f_t}{f_0} = & \left\{ 1 - \frac{4x}{M_0} \cdot Q_c(t) \right\} \cdot e^{-\frac{2x^2}{kM_0} \cdot Q_c(t)} + \frac{2x}{M_0} \cdot \\ & Q_c(t) \cdot e^{-\frac{4x^2}{kM_0} \cdot Q_c(t)} \end{aligned} \quad (17)$$

もし切断がさらに活発になり, 切断数の条件が(5)式の代わりに,

$$\frac{1}{5} < \frac{Q_c(t)}{N_0/2} \leq \frac{2}{5} \quad (18)$$

の場合について, (15)式と同様な理論式を計算した結果は(19)式のとおりである.

$$\begin{aligned} \frac{N_t}{N_0} = \frac{f_t}{f_0} = & \left\{ 1 - \frac{7}{2} \cdot \frac{kx}{k+2x} \cdot \frac{Q(t)}{M_0} \right\} \cdot e^{-\frac{2x^2}{k+2x} \cdot \frac{Q(t)}{M_0}} \\ & + \frac{kx}{k+2x} \cdot \frac{Q(t)}{M_0} \cdot e^{-\frac{4x^2}{k+2x} \cdot \frac{Q(t)}{M_0}} + \frac{kx}{2k+4x} \cdot \\ & \frac{Q(t)}{M_0} \cdot e^{-\frac{6x^2}{k+2x} \cdot \frac{Q(t)}{M_0}} \end{aligned} \quad (19)$$

Fig. 4. Relation between $\frac{Q(t)}{M_0}$ and $\frac{N(t)}{N(0)}$.

Table I. (a) The value of $\frac{Q(t)}{M_0}$ for the area by

Eq.(15).

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

$x \backslash k$		0	$\frac{1}{2}$	1	100	∞
5	Whole areas	0.42	0.22	0.022	0.02	
10	" "	0.41	0.21	0.012	0.01	
50	" "	0.402	0.202	0.004	0.002	
100	" "	0.401	0.201	0.003	0.001	
200	" "	0.400	0.200	0.003	0.001	

(b) The value of $\frac{Q(t)}{M_0}$ for the area by Eq. (19).

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

$k \backslash x$		0	$\frac{1}{2}$	1	100	∞
5	Whole areas	0.84	0.44	0.044	0.04	
10	" "	0.82	0.42	0.024	0.02	
50	" "	0.804	0.404	0.008	0.004	
100	" "	0.802	0.402	0.006	0.002	
200	" "	0.801	0.401	0.005	0.001

Fig. 5. Improved network model.

さて，(15)式を用いて N_t/N_0 対 $Q(t)$ の理論曲線を k , x の一定条件下に描くと，Fig. 4 のようになる。ここで当然(5)式の制限があるから，(6)式を用いて $Q(t)/M_0$

の成立範囲を計算した。したがって，図中の各曲線は実際成立する領域のみが示されている。いま，(15)および(19)式の成立範囲を表示すると，Table I のとおりである。

Fig. 4 から k 値の著しく大きな場合を除いては，大部分が(5)式で成立し，したがって(15)式でまにあい，(19)式はまず不要ことがわかる。

さて，理想網状橋かけ分子構造の模型を Fig. 3 より，もっと実際のと思われる Fig. 5 の模型に切り変えた場合次式が誘導される。

$$\frac{Q_c(t)}{N_0/2} \leq \frac{1}{9} \quad (20)$$

の条件下で次式が成立する。

$$\begin{aligned} \frac{N_t}{N_0} = \frac{f_t}{f_0} = & \left\{ 1 - \frac{8kx}{2x+k} \cdot \frac{Q(t)}{M_0} \right\} \cdot e^{-\frac{2x^2}{2x+k} \cdot \frac{Q(t)}{M_0}} \\ & + \frac{6kx}{2x+k} \cdot \frac{Q(t)}{M_0} \cdot e^{-\frac{4x^2}{2x+k} \cdot \frac{Q(t)}{M_0}} \\ & - \frac{2kx}{2x+k} \cdot \frac{Q(t)}{M_0} \cdot e^{-\frac{8x^2}{2x+k} \cdot \frac{Q(t)}{M_0}} \end{aligned} \quad (21)$$

本式を使用しての詳細な研究結果は紙数の関係ですべて省略する。

(昭和41年11月25日 第15回レオロジー討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) Tobolsky, A.V., and A. Mercurino, J. Polymer Sci., **36**, 467 (1959).
- 2) Berry, J.P., and W.F. Watson, J. Polymer Sci., **18**, 201 (1955).
- 3) Horikx, M.M., J. Polymer Sci., **19**, 445 (1956).
- 4) 高野良好，久留宮弘幸，ゴム協会誌，投稿中
- 5) Baxter, S., and H.A. Voddén, Polymer, **4**, 145 (1963).
- 6) Beevers, R.B., J. Colloid Sci., **19**, 40 (1964).