メチルメタクリレート・メチルクリレート ランダム共重合体の粘弾性*

村上 謙吉** 椎名 克夫**

Viscoelastic Properties of Methyl Methacrylate-Methyl Acrylate Random Copolymers

by

Kenkichi MURAKAMI and Katsuo SHIINA

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

It is well known that in amorphous polymer the distribution curve of relaxation time of stress is depicted as a continuous spectrum of the "wedge" part and the "box" part. The "box" part is dependent on such factors as molecular weight and its distribution, branching, composition *etc.* We have attempted, therefore, to study the relation between the structure of polymer and its viscoelastic properties.

The master curve obtained and relaxation spectra calculated from it changed remarkably with the composition of random copolymers. In the "wedge" part, this is due to the flexibility of the polymer chain, and the slope approaches 1/2 with increase in the composition of MMA. Of the "box" part, the values of various kinds of parameter from Procedure X (for example, τ_m , η , f_a *etc.*) were calculated. The relation between τ_m , η and polymer composition showed remarkable phenomena. This seems to be due to the inter-molecular dilution effect by the MA that constitutes the other side of the random copolymers. The relaxation time was observed to have a tendency of shifting to the side of MA.

(Received Dec. 27, 1967)

1 結 言

無定形高分子の線型粘弾性現象の成立する範囲内において、ひずみに対する応力の緩和時間 τ の分布は、くさび型と箱型の連続した形状を示すことがよく知られている。くさび型の部分については、Rouse¹⁾ や Zimm²⁾ の模型から分子理論の取り扱いが可能と思われる。しかし、箱型分布を示す領域は、分子鎖のからみ合い結合による緩和機構として、定性的には説明され、Ferry³⁾ の式、Bueche⁴⁾、Marvin⁵⁾ らのはしご状網目モデルの理論等があるが充分確立されていない。一般に、この領域は、分子量およびその分布、分枝、組成、立体規則性等等によって、複雑な影響を受けるものと思われる。

この箱型部分に及ぼす種々の影響について、単純なモデル物質の使用から検討することを試みている。単純なモデル物質として、メチルメタクリレート(以下 MMA)とメチルクリレート(以下 MA)の共重合体(ラ

ンダム、ブロック等の)を用い、分子構造と粘弾性との関係からみた場合として、ランダム共重合体を用い、分子量とその分布をなるべく同一にした場合の組成の影響を検討した。

2 実 験

試料は、0.01 mole/l のベンゾイルペルオキシドを開始剤として、50°C、50%ベンゼン溶液中で、MMA-MA を共重合した。得た各組成のポリマーを、アセトン-水系にて分別沈殿し、各分別物をベンゼン溶液とし凍結乾燥したものを、ホットプレスで成型し、充分アニールした後、測定に供した。

応力緩和の測定は、島津オートグラフ IM-100 型を 0.02 g まで測定可能になるよう改良して行なった。

測定に用いた試料の characterization は Table I の各パラメータ値で示され、分子量分布 ($\bar{M}_w/\bar{M}_n$) はかなり狭いものである。

3 結果と考察

応力緩和の測定より得た緩和弾性率 $E_r(t)$ と時間 t の関係を、常法の水平移動から合成曲線を求め、これ

* 原稿受理 昭和42年12月27日

** 東北大学非水溶液化学研究所 仙台市片平丁

Table I. Data of characterization for used samples.

Sample	Composition ^{*1} MMA (mole%)	$[\eta]$ ^{*2} (dl/g)	S_0 $\times 10^{13}(\text{sec})$	$\bar{M}_w$ ^{*3} $\times 10^{-5}$	$\bar{M}_n$ ^{*3} $\times 10^{-5}$	$\bar{M}_w$ ^{*3} $\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$ ^{*4} $\times 10^{-5}$	$\bar{M}_n$ ^{*5} $\times 10^{-5}$	$\bar{M}_w$ ^{*6} $\bar{M}_n$
MMA	100	0.848	25.0	5.27	3.98	1.33	5.02	4.21	1.19
C-1	76.9	1.000	21.3	4.99	3.87	1.29	4.52	4.20	1.08
C-2	42.4	0.981	21.3	4.84	3.80	1.27	4.26	3.89	1.10
C-3	22.9	0.950	22.5	5.15	3.81	1.35	3.93	3.61	1.09
MA	0	0.870	20.8	4.70	3.67	1.28	4.51	3.77	1.14

*1 Obtained values from NMR in 20 wt%, CHCl_3 solution.

*2 Measured in methyl ethyl ketone solution (MEK) at 25°C.

*3 Measured in MEK at 25°C with ultracentrifugation.

*4 Calculated from data of Light scattering.⁽⁵⁾

*5 Measured in MEK at 25°C with osmometry.

*6 Ratios of $\bar{M}_w$ (*4) and $\bar{M}_n$ (*5).

を Ferry-Williams の第二次近似法によって緩和スペクトルに換算した。その結果を Fig. 1 に示した。ただし、 T_g の異なる各ポリマーを同じ time scale に描くため K. Fujino らのような方法で 80°C に換算したものである。

Fig. 1. Relaxation spectra of random copolymers.

Fig. 1 の緩和スペクトルの形と位置は、ランダム共重合体の組成によって著しい差があり、くさび型部分の場合、MMA の組成が増すとともにこう配が 1/2 に近づくようになる。

箱型部分について、Fig. 1 の time scale を用いて、Procedure X 法を改良した上野、村上らの微分法を導入した式、つまり一般に、緩和時間の不連続分布の状態において、 $t \gg \tau_m$ の領域で、次のような近似式が成立する。

$$E_r(t) \approx E_m \exp[-(t/\tau_m)] \quad (1)$$

この(1)式を、 t で微分し、整理すると

$$-\frac{1}{t} \cdot \frac{d \log E_r(t)}{d \log t} = \frac{1}{\tau_m} \quad (2)$$

また、定常流粘度 η_t は、

$$\eta_t = \int_0^{\infty} E_r(t) dt \quad (3)$$

定常流コンプライアンス J_e は、

$$J_e = \frac{1}{\eta_t^2} \int_0^{\infty} \int_{t^*}^{\infty} E_r(t) dt dt^* \quad (4)$$

これらの式から求めた、 τ_m 、 E_m 、 η_t 、 J_e 等のパラメータの値を Table II に示した。

τ_m や η_t の値について、組成との関係を見ると、Fig. 2, 3 のようになり、柔らかい片方の成分ポリマーの MA による分子内部の可塑化効果のような影響が強く現われ、緩和時間が MA 側へ移行する傾向が

Table II. Values of various parameter.

Sample	τ_m (sec)	E_m $\times 10^{-5}$	η_t (Poise)	J_e $\times 10^6$
MMA	2.5×10^{14}	9.55	2.4×10^{22}	0.355
C-1	1.3×10^9	6.02	8.0×10^{14}	7.70
C-2	6.3×10^6	5.88	3.7×10^{12}	7.22
C-3	1.5×10^4	7.76	1.2×10^{10}	6.35
MA	5.9×10^3	1.20	7.1×10^8	3.04

Fig. 2. Relation between steady-flow viscosities and composition.

Fig. 3. Relation between maximum relaxation time and composition.

みられる。分子量分布に影響する J_e の値は、箱型部分の形状が、MA の組成が多くなるに従って、大きくなる傾向を示し、MMA のような固い分子鎖に対して、MA のような柔らかい分子鎖のほうが、箱型部分の高さ E_m が低くなるという従来の説と一致する。

その他のパラメータの値や分子構造と粘弾性との関係については、今後さらに検討を加え報告する予定である。また、試料を作成していただいた日本ゼオン(株)中央研究所に心から感謝する。

(昭和42年8月31日 第16回レオロジー討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) Rouse, R.E., J. Chem. Phys., **21**, 1272 (1953).
- 2) Zimm, B.H., J. Chem. Phys., **24**, 296 (1956).
- 3) Ferry, J.D., R.F. Randel, and M.L. Williams, J. Appl. Phys., **26**, 359 (1955).
- 4) Bueche, F., J. Appl. Phys., **26**, 738 (1955).
- 5) Marvin, R.S., Viscoelasticity Phenomenological Aspects (1960) Academic Press, N.Y.
- 6) Kotera, A., T. Saito, Y. Watanabe, and M. Ohama, Makromole. Chem., **87**, 195 (1965).
- 7) Fujino, K., K. Senshu, and K. Kawai, J. Colloid Sci., **16**, 262 (1961).
- 8) Tobolsky, A.V., and K. Murakami, J. Polymer Sci., **40**, 443 (1959).
- 9) 上野 拓, 村上謙吉, 東北大非水研報告, **16**, 33 (1966).
- 10) Tobolsky, A.V., and K. Murakami, J. Colloid Sci., **15**, 282 (1960).

(345頁より)

Polymer Engineering and Science, Vol. 7

113. Reliability of the Melt-Flow-Index for Production Control, M. Narkis and A. Ram, 24.
114. Stress Embrittlement of ABS Polymers: A Prestressed Creep Test, S.G. Turley and H. Keskkula, 32.
115. Stress Distribution and Winding Faults in Reels of Plastic Film, W.G. Harland, 58.
116. Measurement of the Critical Strain Associated with the Environmental Stress-Crazing of Polymers, L.T. Dempsey, 86.
117. Fatigue Crack Propagation in Polymethylmethacrylate, N.H. Watts and D.J. Burns, 90.
118. Some Photoelastic Observations of Reinforcement with Polymeric Fibers, R.A. Isaksen, S. Newman and Q.A. Tremontozzi, 94.
119. Dynamic Properties of Polymer Melts in an Orthogonal Rheometer, B. Maxwell, 145.
120. Rupture of Elastomers as a Viscoelastic Process, K.W. Scott, 158.
121. A Correlation for Melt Fracture, S.M. Barnett, 168.
122. An analysis of Brabender Torque Rheometer Data, L.L. Blyler, Jr and J.H. Daane, 178.
123. Fatigue Properties of Polytetrafluoroethylene and Related Fluoropolymers, G.P. Koo, M.N. Riddell and J.L. O'Toole, 182.
124. Properties of Particulate-Filled Polymer, A.S. Kenyon and H.J. Duffey, 189.
125. The Relationship of Birefringence to the Anisotropic Physical Characteristics of Polyethylene Terephthalate Film, R.W. Zoly, 194.
126. Behavior of Polymers under Complex Load Histories; Linear Rule of Cumulative Damage, D.C. Prevorsek, G.E.R. Lamb and M.L. Brooks, 269.
127. Chemical Stress Relaxation, W.J. MacKnight, 276.
128. Effect of Molecular Weight Distribution on Melt Flow Behavior and the Spectrum of Relaxation Time of Polystyrene, G.A. Toelcke, K.J. Madonia, C.G. Gogos and J.A. Bisenberger, 318.

(370頁へ)