高分子の構造と物性

松 本 昌 一*

高分子の構造、物性という語はいろいろな意味に使われている。分子の構造（狭い意味での化学構造、立体構成をも含んだ広い意味の化学構造、あるいはコンホメーション的な異性体を考えた構造）、高分子の分子集団としての体系（分子量分配とか、共重合体の組成分布）高分子の集合状態としての構造（結晶の構造あるいは非晶状であれば非晶状での高分子の配列状態とか、また、さらに進んで、結晶、非晶を含んだ高次構造）さらにより高次の組織構造といったようにいろいろな意味に使われる。

他方、物性なる言葉も必ずしも一定の意味で使われていない。物、すなわち材料の性質ともとれるし、また物理的性質ともとれる。物理的性質をもっと局限して機械的性質と考えてもよい。

ある人は、高分子の構造の *characterization* として物性を考える。たとえば赤外、紫外、NMR のような研究はあくまで、これによって高分子の構造を研究するのがねらいとなろう。またある人は、高分子を材料として実用に供する立場から物性を考え、所望の物性を発揮させるにはどんな構造の高分子を合成すればよいかという立場から研究する。

高分子科学は初期の生長発展の時代を終って青年期に達しつつあると考えられるが、この間に集積されたデータもようやく整理総合されつつあり、構造と物性との関係を前面に押し出したシンポジウム¹⁾や単行本²⁾も現われてきた。さて筆者に与えられた課題は、構造と物性の関係の *annual review* を試みることであったが、広範囲の課題の展望を行なう能力はとてもない、また多くの文献を列挙することは夏季大学としても無意味と考え、筆者の興味を持った二三の問題に限定して紹介を行なうことにしたい。

1. 高分子の末端基

モノマー M のホモ重合物は通常 $AMnB$ で表わされる。典型的高重合物では Mn の分子量は 10^4 以上であ

り、末端基 A あるいは B の占める割合はきわめて小で、時には検出困難である。A、B の何たるかを問わず $AMnB$ を M の重合物として、A、B の差異で区別せず一つの重合物と定義するのが普通である。

A または B が異なっても重合体として物性が変わらなと考えてるためであろう。しかし末端基を変えることにより、重合物が実用になるかならぬかという決定的な差が出てくる場合がある。ポリホルマリンの末端のアセチル化によるデルリンの合成がそのよい例である。一つの見方に立つならば、末端アセチルを無視してはデルリンとしてのポリホルマリンは考えられないわけだ。これは末端基が重合体の化学反応性、特に熱分解性、すなわち末端よりの解重合性に非常に影響するからであり、物性を狭義の物理的性質と取らないで広い意味の物性、すなわち物の性質ととれば、末端基の高分子の熱安定性への影響は興味ある、しかも重要な問題の一つと考えてよい。

さて末端基が熱分解性に影響することは、以前に PMMA（ポリメチルメタクリレート）で見出されている。Grassie³⁾ らは、塊状重合の PMMA とベンゼン溶液重合の熱分解速度を比較し、塊状重合物はより不安定なことを見出している。この原因として塊状重合では、安定化反応の不均一化反応で生ずる $\sim CH=C(CH_3)COOCH_3$ の末端から熱分解しやすいことが考えられている。

白石⁴⁾ は酢酸ビニルの重合の際に、アセトアルデヒドが存在すると、得られたポリ酢酸ビニルからのポリビニルアルコールは末端にカルボニル基を有し、アルカリ処理で 1 分子のアセトンさらに引きつづき多量のアセトアルデヒドを発生し、着色しやすいことを見出している。

以上は物性のうちでも化学的性質に関連したことだが、最近、物理的性質についても、末端基の影響する例が一二報告され出した。

McIntyre⁵⁾ はブチルメルカプタンで連鎖移動したポリスチレンと通常のポリスチレンの種々のフラクションのシクロヘキサン中の第 2 ビリアルを種々の温度で測定し、ブチルメルカプタンポリスチレンの $A_2 \rightarrow 0$ になる温度、 θ 点が通常のポリスチレンの θ 点より約 $10^\circ C$ 高いことを示した。稲垣⁶⁾ は $COOH$ 基を末端に持つポリスチレンを合成し、希薄溶液の限界沈殿温度、 θ 点が

* Masakazu MATSUMOTO 倉敷レイヨン研究所所長・工博

Some Problems of Relationship between Properties and Polymer Structure

通常のポリスチレンと異なることを見出した。沈殿点の結果を第1図に示す。分子量 50 万のような高分子量でも、末端の COOH 基は予期以上の影響を与えている。同氏はまた末端 COOH 基を持ったポリスチレンは分子量が低下するとハギンス定数 k_1 が著しく増加することも認めたが、ポリマーの会合を示す証拠は見出せなかったと述べている。このような末端基の効果が、高分子のバルクの性質にどのように影響してくるか今後の興味ある課題である。

ポリエチレンテレフタレート(PET)の末端をメトキシポリエチレングリコールで封鎖すると、PETの融点はほとんど低下しないが、ガラス転移点、結晶化温度が低下することが種々の測定から確かめられた。この場合、末端基の分子量はかなり大きく、一種のブロック重合体ではあるが、末端基が物性に大きく影響する例として紹介する。第2図⁷⁾は重合体の温度-比容関係を示し、折れ曲り点、すなわちガラス転移点は末端基メトキシポリエチレングリコールの導入で 20°C 以上も低下する。第3図⁸⁾は同じく粘弾性測定での G'' の温度関係を示す。末端基の導入で $\log G''$ の極大温度は大きく

○: ポリスチレン (BPO 触媒), ●: ポリスチレン (熱重合), ●: 末端 COOH ポリスチレン
 図中の ν は $\frac{1}{T_c} = \frac{1}{\theta} \left\{ 1 + \frac{1}{\psi_1} \left(\frac{1}{\sqrt{m}} + \frac{1}{2m} - \frac{\nu}{m} \right) \right\}$ におけるパラメーター

第1図 ポリスチレンと末端 COOH を持つポリスチレンの限界沈殿温度 T_c と分子量 m との関係 (稲垣ら⁶⁾)

PET はポリエチレンテレフタレート, K は末端にメトキシポリエチレングリコールを持つポリエチレンテレフタレート

第2図 ポリエチレンテレフタレートおよび末端変性ポリエチレンテレフタレートの温度-比容関係 (中保ら⁷⁾)

低下する。第4図⁹⁾は、紡糸未処理試料を種々の温度で熱処理して、X線回折の赤道線上の回折強度-回折角関係を求めた結果で、強度曲線の特有な変化から結晶化温度が求められる。末端メトキシポリエチレングリコールの導入により結晶化温度がポリエチレンテレフタレートの 105°C から 65°C まで低下することが明らかに読み取れる。

2. 共重合物の融点と isomorphism

ランダム共重合物の融点と共重合体組成の間にはよく知られた Flory¹⁰⁾の融点降下の理論があり、多くの共結合重合体で確かめられた。しかし Flory理論の成立しない場合も見出されている。Edgar ら¹¹⁾はナイロン 66 のアジピン酸成分をテレフタル酸で置き換えて行くと、期待される融点降下が見られないで、テレフタル酸の量とともに、融点が漸次上昇する事実を見出し、polymer isomorphismとして説明した。その後、コポリアミドについて Cramer ら¹²⁾, Yu ら¹³⁾により、アジピン酸、テ

第3図 ポリエチレンテレフタレートおよび末端変性ポリエチレンテレフタレートの粘弾性の温度変化 (中保ら⁸⁾)

第4図 ポリエチレンテレフタレートおよび末端変性ポリエチレンテレフタレートの熱処理温度とX線回折の赤道線吸収パターン (望月ら⁹⁾)

第1表 コポリアミドとその isomorphism の有無

Dicarboxylic Acid		Diamine	Isomorphism
HOOC(CH ₂) ₄ COOH	HOOC- -COOH	H ₂ N(CH ₂) ₆ NH ₂	+
〃	〃	H ₂ N(CH ₂) ₇ NH ₂	+
〃	〃	H ₂ N(CH ₂) ₈ NH ₂	+
〃	〃	H ₂ N(CH ₂) ₉ NH ₂	+
〃	〃	H ₂ N(CH ₂) ₁₀ NH ₂	+
〃	〃	H ₂ N(CH ₂) ₁₁ NH ₂	+
〃	〃	H ₂ N(CH ₂) ₁₂ NH ₂	+
〃	〃	H ₂ N(CH ₂) ₃ O(CH ₂) ₃ NH ₂	-
〃	〃	H ₂ NH ₂ C- -CH ₂ NH ₂	-
HOOC(CH ₂) ₆ COOH	HOOCCH ₂ C- -CH ₂ COOH	H ₂ N(CH ₂) _n NH ₂	-
HOOC(CH ₂) ₈ COOH	〃	H ₂ N(CH ₂) ₆ NH ₂	-
〃	〃	H ₂ N(CH ₂) ₈ NH ₂	-
〃	HOOC(H ₂ C) ₂ - -(CH ₂) ₂ COOH	〃	+
〃	〃	H ₂ N(CH ₂) ₆ NH ₂	-
HOOC(CH ₂) ₇ COOH	HOOC(CH ₂) ₂ - -(CH ₂) ₂ COOH	〃	+
HOOC(CH ₂) ₅ COOH	HOOC(CH ₂) ₂ - -(CH ₂) ₂ COOH	〃	+
HOOC(CH ₂) ₄ COOH	H ₂ N(CH ₂) ₆ NH ₂ H ₂ NH ₂ C- -CH ₂ NH ₂		-
HOOC(CH ₂) ₆ COOH	〃	〃	-
HOOC(CH ₂) ₄ COOH	H ₂ N(CH ₂) ₈ NH ₂ H ₂ N(CH ₂) ₂ - -(CH ₂) ₂ NH ₂		+
HOOC(CH ₂) ₆ COOH	〃	〃	+
HOOC(CH ₂) ₇ COOH	〃	〃	+
HOOC(CH ₂) ₈ COOH	〃	〃	+
HOOC(CH ₂) ₄ COOH	H ₂ N(CH ₂) ₇ NH ₂ H ₂ N(CH ₂) ₈ O(CH ₂) ₃ NH ₂		+

レフタル酸以外の組合せでも isomorphism を示す例が、見出されている。単に融点降下を示す場合と isomorphism を示す例をひとまとめにして、第1表に示す。

コポリアミドにおいて、HOOC(CH₂)₄COOH と HOOC・φ・COOH, HOOC(CH₂)₆COOH と HOOC(CH₂)₂・φ・(CH₂)₂COOH, H₂N(CH₂)₈NH₂ と H₂N(CH₂)₂・φ・(CH₂)₂NH₂ などが isomorphous pair をつくるが、HOOC(CH₂)₆COOH と HOOCCH₂・φ・CH₂COOH, H₂N(CH₂)₆NH₂ と H₂NCH₂・φ・CH₂NH₂ が isomorphism pair をつくらないのは第5図で模式的に説明される。最近 Tranter¹⁴⁾ は二三のコポリアミドの組合せについて、軟化点-組成曲線（融点-組成曲線とはほぼ一致すると述べている）を求めると同時にX線の測定を行ない、軟化点-組成曲線の形が必ずしも isomorphous 置換の信頼できる基準にならないことを認めた。X線の研究によると、くり返し単位の長さが近似していると、第2組成は第1組の格子中にある限界まで溶解でき、ある限界点に達すると格子は突然変化して、逆に第1組成が第2組成の格子

に溶解するようになる。一般にはこの点が軟化点の極小に相当する。Wittbecker¹⁵⁾ らは Polyethylene piper-

(A) アジピン酸とテレフタル酸のコポリアミド

(B) セベリン酸とp-ベンゼンジ酢酸のコポリアミド

第5図 芳香環を含むコポリアミドの isomorphism を示す場合(A)と示さない場合(B)の模式的説明(Yu et al.¹³⁾)

zine-1,4-dicarboxylate adipamide と Polyethylene piperazine-1,4-dicarboxylate terephthalamide との copolyamide は isomorphism を示すことを見つけている。

話をポリエステルに戻すと, Petukhov¹⁶⁾ はポリエチレンテレフタレートに少量のアジピン酸を共重合すると, 比重が増すことから isomorphism が起こっているとしているが, 上田¹⁷⁾らはX線図の詳細な研究から, ポリエチレンテレフタレート部分のみが結晶格子をつくると主張している。石橋¹⁸⁾は *p*- γ -hydroxyethyl benzoate と bis- β -hydroxyethyl terephthalate の共重合物について融点測定ならびにX線図の研究を行ない, 全共重合組成にわたって結晶化が起こること, 融点はV字形降下を示すが, X線図は全範囲にわたって連続的に変化し, isomorphism が認められると述べている。このように共重合体の両成分が近似している場合の融点と組成の関係は場合場合で異なり, isomorphism を示しても, 融点が下る場合とそうでない場合がある。

Natta¹⁹⁾ らはアイソタクチックスチレンとスチレン共重合物の場合に, (i) 二つの各成分の単独重合物が同じ結晶構造を持ち, 共重合物も同じ格子構造を与える場合 (isomorphism), (ii) 単独重合物がそれぞれ異なった結晶構造を持ち, 第2成分が, 0 からある限界値までは共重合物は第1成分の結晶構造をとり, 限界以上では第2成分の結晶構造をとる場合 (isodimorphism), および (iii) isomorphism はある限界値までしか起こらない場合の三つの場合を見出し, isomorphism を限定した意味で使っておる。(i) の例はスチレンと *o*-フルオロスチレン, (ii) の例はスチレンと *p*-フルオロスチレン, (iii) の例はスチレンと *p*-メチルスチレンである。(ii) の場合の組成と融点の関係を第6図に示す。

Reding²⁰⁾らは4-メチルペンテンと3-メチルブテンの共重合物が, Hewitt²¹⁾ らは4-メチルペンテンとヘキセ

I ←: アイソタクチックポリスチレンの結晶構造の範囲
→ II: アイソタクチックポリ-p-フルオロスチレンの結晶構造の範囲

第6図 スチレン, *p*-フルオロスチレンのアイソタクチック共重合物の融点と組成の関係 (Natta ら¹⁹⁾)

ンまたはペンテンの共重合物が isomorphism を示すことを stiffness の温度変化や, ガラス転移点組成関係から推定している。Isaacson²²⁾らは3-メチルペンテン, 4-メチルペンテンの共重合を詳細に研究して第2表のごとき結果を得ている。

Jones²³⁾ は4-メチルペンテンとペンテン, ヘキセン, デセン, オクタデセンとの共重合体の融点, 結晶化度, 結晶のX線の研究を詳細に行なった。ペンテン, ヘキセンは高度の isomorphism と共結晶性を示し, より高級な α -オレフィンでは鎖長が増すとともにポリ-4-メチルペンテンの結晶性を低下する。オクテン, デセンもある程度ポリ-4-メチルペンテンの格子中に入り込めるが, オクタデセンでは入りえないことを見出した。第7図は結晶化度とモノマー組成との関係, 第8図は共重合によるポリ-4-メチルペンテンの格子間隔の変化を示す。ポリペンテンはI, IIの2種の結晶型を持ちそれぞれ, ヘリックス1回転のモノマー単位数は3.0および4.0で

第2表 3-メチルペンテン, 4-メチルペンテン共重合体の二三の性質 (Isaacson ら²²⁾)

モノマーフィード組成							
{ 4-メチルペンテン 3-メチルペンテン	43.5	43.5	28.8	43.5	71.7	21.8	28.8
	56.5	56.5	71.2	56.5	28.3	78.2	71.2
共重合体の組成							
3-メチルペンテン	17.8		25.6	13.1	8.6	36.6	29.0
融点 (°C)	242		241	235	241	248	244
粘度 $[\eta]$, (dl/g)	3.0	3.8	2.2	3.5	3.6	1.9	2.3
密度	0.843	0.844	0.852	0.844	0.838	0.856	0.852
伸張強度 (psi)	4290	4203	4100	3819	3330	2990	3750
伸度	4.7	5.3	5.0	4.9	3.9	3.6	4.6
Flexural Stiffness	173	167	138	146	157	158	150
Vicat 軟化点 (°C)			106	105	105	104	104
熱変形温度 (°C)			71	66	72	72	71

第3表 4-メチルペンテン-ペンテン共重合体の結晶相，結晶化度 (Jones²³⁾)

共 重 合 物	P4MP	A	B	C	D	E	ポリペンテン
ペンテン mol %	0	11	34	45	67	83	100
結晶相*							
未アニールの P4MP II	○ ○ ○ } な し	○ ○ ○ } ○ ○ ○ }	○ ○ ○ } ○ ○ ○ }	○ ○ ○ } ○ ○ ○ }	○ ○ ○ } ○ ○ ○ }	— } ○ ○ ○ }	な し } ○ ○ ○ }
アニールの P4MP II	○ ○ ○ } な し	○ ○ ○ } —	○ ○ ○ } 痕 跡	○ ○ ○ } ○	○ ○ ○ } ○ ○ ○ }	? } ○ ○ ○ }	な し } ○ ○ ○ }
結 晶 化 度 %	68	59	45	40	43	47	50

* ○の数は P4MP とポリペンテンの結晶IIの大ざっぱな割合を示す。

ある。ポリ-4-メチルペンテンとの共重合物ではペンテンの結晶型IIのみが現われるのは興味深い。結果を第3表に示す。ポリヘキセンは未配向状態では無定形であり，配向した繊維状で初めて 3.5 単位/回のヘリックスをとる。ところが 4MP と共重合すると，ヘキセンが80モル %もある共重合で未配向で結晶性を示す。

Jones²⁴⁾ はさらに，ブテン-1 と種々の α -オレフィンとの共重合を行なった。ポリブテン-1 には I, II の二つの結晶型が存在する。ペンテン，プロピレン，エチレンが共重合するとポリブテン-1 の結晶型 II から I への転移を助けることが明らかにされた。結果を第4表に示す。

田中²⁵⁾らはアセトアルデヒドとブチルアルデヒド共重

第7図 4-メチルペンテンとヘキセン，オクテン，デセン，オクタデセンの共重合物の結晶化度と共重合成分のモル % (Jones²³⁾)

第8図 ポリ-4-メチルペンテンの正方晶形単位胞の a 軸距離と共重合成分モル % (Jones²³⁾)

第4表 ブテン-1 とペンテン，プロピレン，エチレンとの共重合の PBII→PBI への転移 (Jones²⁴⁾)

コモノマー	コモノマー mol %	全結晶化度のうちのIIの %					
		20-25°C 急冷後の 時間 (min)			50°C 急冷後の 時間 (min)		
		5	30	240	5	30	240
— ペンテン	0	100	100	94			
	6	100		96			
	16	100	98	84			
	21	98	89	53			
	32	65	24				
	51		0				
	63		0				
プロピレン	77		0				
	7.5	97	90	30			
	12.5	9	3	0	86	71	62
	12.5	6	1	0	96	88	
	16.5	9	3	0	93	59	
	22	0	0	0	62	47	17
	26	0	0		50	28	8
	29.5	0	0		8	1	0
	30.5	0	2		18	7	1
	35	0	2		5	0	0
(Block) エチレン	37.5	0	1		0	0	
	38	0	0		0	0	
	30	100	96	35			
	20	94	78	12			
	33	—	16	9			

合体が全組成で結晶性でX線図は連続的に変化することから isomorphism を認めている。Rubin²⁶⁾ はハイドロキノ，およびクロロハイドロキノのポリカーボネートコポリマーで isomorphism を認めている。Natta²⁷⁾ らは 2-ビニルピリジンと α -スチルパゾールは交替的共重合物をつくり，高い mp の共重合体を与えることを見出した。ランダム共重合ではないが，高い mp を共重合で得る例としておもしろい。最近，小林²⁸⁾ らは

との共重合物および各ホモポリマーの単結晶を得て、そのX線および電子線回折を行ない、第9図に示すような格子間隔の組成による連続変化を認めた。isomorphicあ

第9図 BM 共重合体単結晶の格子間隔の共重合成分による変化 (小林²⁸⁾)

るいはこれに近い置換をなしうるランダム共重合体は結晶を形成し、分子鎖で共重合体成分はつながれているから、異コモノマーは結晶外にしぼり出されないで結晶中に取り込まれてひずみを与え、このひずみで格子定数が変化すると考えられている。以上述べたように共重合では融点、結晶性が低下し機械的性質も低下すると考えられてきたが、適当なコモノマーを選ぶことにより必ずしもこれらを大きく低下せず、ポリマーの改質ができる例が知られてきた。

3. 高分子のガラス転移点

高分子の力学的性質に最も大きい影響を与えるのは温度であり、中でも、いわゆるガラス転移点を境としてその上下で力学的性質は急変することはよく知られている。それゆえ、ガラス転移点は高分子の性質を決める最も重要な特徴の一つである。Nielsen²⁹⁾の著書(小野木訳)や最近出版された Brandrup-Immergut³⁰⁾の Polymer Handbook には多くの重合物の T_g が総括されており便利である。ガラス転移の本性についてはまだ議論があり、上記に紹介されている T_g の中には果して真の T_g とみ

てよいか疑問のある値もありうる。現状では重合体を構成する構造単位の分子定数やあるいは重合体自身の他の定数のみから、 T_g を完全に記述することはできない。絶対温度で表わした T_g が、融点 T_m のおよそ 2/3 というよく知られた経験則も例外がありそれほど正確ではない。(i) 分子内力が強いと T_g は高い。(ii) 主鎖の内部回転が困難になると T_g は高くなる。(iii) 側鎖の立体障害が大きいと T_g は高くなる。立体障害には容積と側鎖のたわみにくさの二つを考えねばならぬ。(iv) 対称性が増すと T_g は低くなる。以上四つは大体なりたつと考えてよい。Hayes³¹⁾ は文献データを整理して次のような経験的な半理論式を T_g に対して与えている。

$$H_c = 0.5nRT_g - 25n \quad (2)$$

H_c はモノマー単位の分子凝集エネルギーであり、 n は原子または基の回転の自由度に関する量で、次のように定められる。なんらの鎖の運動なしに回転可能な原子または基に対しては 1、鎖の運動とともに初めて回転可能な原子または基に対しては 6、ある分岐した基が大きくてポリマー鎖に衝突せずには回転できないときは 2 を付加する。たとえばポリスチレンのフェニル基のごとき。このようにして典型的な十数種のポリマーの H_c 、 T_g および n の値から H_c/n と T_g をプロットすると第10図に示すような $\frac{1}{2}nR$ の傾斜の直線が得られ。この切片から (2) の右辺の -25 が求められた。(2) を数種の共重合物に適用して T_g を計算し実験値とほぼ一致する値を得ている。われわれ³²⁾は二三の他のホモポリマーで (2) の成立を試してみたが、全然成立しない場合もあることを認めた。

Krause³³⁾らは47種のアクリル酸重合体の T_g を測定し多くの文献値と比較検討し、結果を Simha-Boyer³⁴⁾の自由容積理論と比較している。S-B の理論によれば

$$(\alpha_L - \alpha_G)T_g = K \quad (3)$$

ここで、 α_L 、 α_G はそれぞれゴム状、ガラス状のポリマーの容積膨張係数、 T_g はガラス転移点(Kelvin 温度)であり、 K は定数で実験的に 0.113 と取られている。Krause らの実験結果のプロットによると大まかな近似では (1) が成立しているといえるが、かなりの系統的な

第10図 凝集エネルギー H_c とガラス転移点 T_g の関係 (Hayes³¹⁾)

ずれも認められ、このずれについて種々考察されている。梶原³⁵⁾らは数種のアクリル重合体の T_g を測定しており、このうち上記 Krause の測定してない系統、すなわち、ポリ- α (アルキルアクリル酸メチルエステル) のアルキル基をメチル、エチル、ブチル、フェニルと変えた重合物のデータがある。梶原らの結果を第5表に示す。側鎖の脂肪族が長くなると T_g は低下するが、同一の炭素数では芳香族側鎖は T_g の低下はより小さい。

Temin³⁶⁾は種々のポリアミドの T_g を貫通法で測定している。芳香族環のごとき剛直な基を入れると T_g は非常に高くなる。Lyman³⁷⁾ らはエチレングリコールとの芳香族ポリウレタンについて融点、 T_g を測定し、第6表の結果を得た。2個のフェニレン基間のメチレンの数によって融点、 T_g ともに興味ある変化を示す。

土屋³⁸⁾らは Brandrup の Polymer Handbook の T_g

第5表 ポリ- α -アルキルアクリル酸メチルエステルならびにポリ-(n -アルキルメタクリレート)のガラス転移温度(梶原³⁵⁾)

		T_g (°C)
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	メチル	105
	エチル	44
	n -ブチル	37
	フェニル	72
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$	メチル	105
	エチル	65
	n -プロピル	35
	n -ブチル	20

第6表 二三のポリウレタンの性質 (Lyman³⁷⁾)

ポリウレタン	η_{inh}	T_m (°C)	T_g (°C)	T_g/T_m	密度
$(-\text{NH}-(\text{CH}_2)_9-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C})_n$	0.77	168	44.0	0.72	1.1750
$(-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C})_n$	0.79	174	60.8	0.75	1.1750
$(-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C})_n$	1.01	239	92.7	0.72	1.3233
$(-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C})_n$	0.70	312	116.9	0.67	1.3055
$(-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_8-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C})_n$	0.36	207	74.1	0.72	
$(-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C})_n$	0.46	274	105.7	0.69	

のデータを整理して、同一群のポリマーについて T_g と構成単位の原子数(水素を除く)とのプロットを試みた。第11~14図に結果を示す。一般に側鎖原子数がまっすぐに増すと T_g は低下し、ある値から逆にまた T_g が増加するおもしろい現象が見られる。また側鎖が分岐すると、同一原子数の直鎖のものより T_g が高い。第12~14図では図が複雑になるので側鎖の分岐した例は省略してあるが分岐したデータはすべて図の半島領域の中に落ちる。ポリエチレンの T_g は例外的で異常に低いが、ポリエチレンのこの転移温度はポリエチレンの粘弾性吸収の γ 分散に相当する温度であり、これが通常の重合体のガラス転移点に相当してるとみなしてよいか問題があるだろう。

ポリビニル重合体についてその立体構造とガラス転移

第11図 ポリオレフィンの T_g とモノマー単位の原子数(水素は除く)(土屋³²⁾)

点の関係はガラス転移点その物の研究からも興味ある問題である。最近 Thompson³⁹⁾ は種々のタクチシティーのポリメチルメタクリレートのガラス転移点を DTA 法で測定し、 $T_g = T_g^\infty - K(1/\bar{M}_n)$ を用いて、無限大分子量のガラス転移点 T_g^∞ と定数 K を求め、 T_g^∞ ならびに K をシンジオタクチック% (DIADS) にプロットして第 15 図を得ている。シンジオタクチック部分が増すほど T_g^∞ が高くなる。

4. 共重合体のガラス転移点

共重合体の T_g は通常は、二つのホモポリマーの T_{g1} , T_{g2} の間に単調に変化し、Gordon-Taylor⁴⁰⁾, Mandelkern⁴¹⁾ あるいは Fox⁴²⁾ の式で説明できることはよく知られているとおりである。近年になって Beevers⁴³⁾,

Illers⁴⁴⁾ により、 T_g と共重合体組成関係に極大または極小を示す例が見出された。極小を示す系としては MMA-AM, MMA-St 系が、極大を示す系として MA-VDCI₂ がある。第 16 図、第 17 図に示す。このような極大極小の出現は上記の諸理論では説明できない。植松⁴⁵⁾ らは二つのやり方で極大、または極小の出現の説明を試みた。第 1 のやり方は、Gordon-Taylor の扱い方を修正したもので、従来のガラス状またはゴム状における共重合体の容積をモノマー成分の容積の和として取ってきたのを改めて、新たに混合による体積変化を表わすパラメータ k_v , $\bar{k}_v$ を導入して次式を得ている。

$$T_g = \frac{(1-c_2)\Delta\beta_1 T_{g1} + c_2\Delta\beta_2 T_{g2} - c_2(1-c_2)(k_v - \bar{k}_v)}{(1-c_2)\Delta\beta_1 + c_2\Delta\beta_2} - \frac{c_2(1-c_2)(k_v - \bar{k}_v)}{(1+c_2)\Delta\beta_2 + c_2\Delta\beta_2} \quad (4)$$

第 12 図 ポリスチレン誘導体の T_g とモノマー単位の原子数 (水素を除く) (土屋³²⁾)

第 14 図 ポリメチルアクリル酸誘導体の T_g とモノマー単位の原子数 (水素を除く) (土屋³²⁾)

第 13 図 ポリメチルアクリル酸誘導体の T_g とモノマー単位の原子数 (水素を除く) (土屋³²⁾)

第 15 図 ポリメチルメタクリレートのシンジオタクチック (DIAD)% とガラス転移点 (Thompson³⁹⁾)

ここで、 T_g , ${}_1T_g$, ${}_2T_g$ は共重合体, 1成分, 2成分のホモ重合体のガラス転移点, c_2 は2成分の重量分率である。 $\Delta\beta_1 = {}_1\beta_R - {}_2\beta_G$ で1成分の体積膨張係数のゴム状およびガラス状での差である。 $\Delta\beta_2$ は同じく2成分のそれである。(4)の右辺の第1項は G-T の式そのものであり, 第2項は植松の導入した補正項である。 k_v , $\bar{k}_v$ はそれぞれゴム状, ガラス状での容積について

$$T > T_g, \quad V = (1 - c_2){}_1V_R + c_2{}_2V_R + k_v c_2(1 - c_2)$$

$$T < T_g, \quad V = (1 - c_2){}_1V_G + c_2{}_2V_G + \bar{k}_v c_2(1 - c_2)$$

として導入されるパラメーターである。適当にパラメーター ($k_v - \bar{k}_v$) を与えることにより (4) で T_g の極大または極小を説明できる。

第 16 図 メチルメタクリレート-アクリロニトリル共重合体のガラス転移点と組成の関係 (Ilers⁴⁴⁾)

もう一つのやり方は, Dimarzio-Gibbs⁴⁶⁾のやり方の拡張で A, B 共重合体の場合, 平均の Stiffness energy ε を $\varepsilon = A\varepsilon_A + B\varepsilon_B$ としているが, ここでも A, B の相互作用を考慮して $\varepsilon = f_{AA}\varepsilon_{AA} + f_{BB}\varepsilon_{BB} + f_{AB}\varepsilon_{AB}$ とおいて

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon_{AA}}{kT_{gA}} &= \frac{\varepsilon_{BB}}{kT_{gB}} = \frac{\varepsilon_{AB}}{kT_{gAB}} \\ &= \frac{f_{AA}\varepsilon_{AA} + f_{BB}\varepsilon_{BB} + f_{AB}\varepsilon_{AB}}{kT_g} \end{aligned}$$

から, ε_{AA} , ε_{BB} , ε_{AB} を消去して

第 17 図 ビニリデンクロライド-メチルアクリレート共重合体のガラス転移点と組成の関係 (Ilers⁴⁴⁾)

第 7 表 (Carboxylate carbonate) copolymer の性質 (Conix⁴⁷⁾)

100X _A	T _m (°C)	T _g (°C)	THT (°C)	E (kg/mm ²)	[η] (dl/g)
100	268	148	145	233	1.0
99.5	226	—	155—170	280	1.21
99	227	—	165—185	306	1.20
98.5	229	—	195—210	312	1.16
98	239	147	175—195	277	0.98
97	223	125	100—115	254	1.06
96	232	112.5	100—115	259	1.18
94	227	104	85—95	231	1.08
90	220	82	75—85	252	0.71
86	219	73	75—85	234	0.78
80	219	68.5	70—80	256	1.09
70	195	58	70—80	247	0.86
60	—	60	65—75	254	0.60

第9表 主鎖にO原子をふくむポリマーの T_g

Rolymer	-C-C-	-C-O-	-C-C-O-	-C-C-C-O-	-C-C-C-C-O-	-C-O- C	-C-C- C
T_m (°C)	137	180	66	34	36		
T_g (°C)	-120	-85	-67	<-45	-79	-30	-10
Polymer	$\text{-O(CH}_2\text{)}_2\text{OC(CH}_2\text{)}_4\text{C-}$ O			$\text{-O(CH}_2\text{)}_2\text{O(CH}_2\text{)}_2\text{OC(CH}_2\text{)}_4\text{C-}$ O			
T_g	-69			-47			

$$T_g = f_{AA}T_{gA} + f_{BB}T_{gB} + f_{AB}T_{gAB} \quad (5)$$

を導いている。 f_{AA} , f_{BB} , f_{AB} は種々の場合に共重合理論から計算されている。この理論によれば、A, B成分の相互作用のみならず、A, B両成分の隣接する確率が重要な因子となり、共重合体のモノマー連結の微細構造と関連し、たとえばNMR的研究との結びつきが可能であり今後の発展が期待される。

5. 共重合による分子内可塑性

共重合は一般にホモポリマーの結晶性を悪くする物であるが、少量の適当な第2成分を導入することにより、重合体のセグメント運動を助けてかえって結晶化を促進する例が知られてきた。ポリエチレンテレフタレートにおける少量のアジピン酸の共重合もこの1例である¹⁶⁾。Conix⁴⁷⁾ らはビスフェノールAに少量の共重合成分を導入して、融点をあまり低下させないで T_g を大きく低下させ、これによって結晶化を容易にして、成形物の Tensile Heat Distortion Temperature をホモポリマーよりも高めることに成功している。このやり方は高融点重合体の改質におもしろい方向を示している。一例を第7表に示す。少量の第2成分の導入で THT ならびにモジュラスは顕著に上昇している。

6. 鎖状分子の広がり

近年高分子溶液理論の発展ならびにデータの集積によって、多くの高分子について θ 状態での広がり粘度法や光散乱法で求められ、また別に熱弾性的方法でもこれらの値が求められるようになった。これらの値はたとえば中島氏によりまとめられている⁴⁸⁾。この値の中で、特に $\sigma = \{ \langle R_0^2 \rangle / \langle R_0^2 \rangle_f \}^{1/2}$ は高分子鎖の結合の内部回転の障害を表わす一つのパラメーターであり、この値を他の物性と結びつけてどのように考えていくかは今後の興味ある問題と思う。ポリエーテル類の値はごく最近適当な溶媒が発見されてより信頼に値するデータが得られるようになったので、中島氏の表を補充する意味で一括して第8表に紹介する⁴⁹⁾。C-C結合よりも自由回転しやすいと考えられる C-O 結合の連続するポリオキシメチレンの σ はかえって非常に大きく、自由回転しやすい C-O 結合が -C-O-C-O-C-O- と交互につづく結合の回転障害

第8表 ポリエーテル $[(\text{CH}_2)_m\text{-O}]_n$ の K と σ (Yamamoto ら)

	ポリエーテル	$K \times 10^3$ ($\text{dl/mol}^{1/2}/\text{g}^{3/2}$)	$\sigma^{(f)}$
$m=1$	ポリオキシメチレン	3.8 ^(a)	2.43
$m=2$	ポリエチレンオキサイド	1.10 ^(b)	1.38
$m=3$	ポリオキサシクロブタン	1.26	1.43
$m=4$	ポリテトラヒドロフラン	1.96 ^(c)	1.58
$m=\infty$	ポリエチレン	2.95 ^(d)	1.81
	ポリプロピレン	1.15 ^(e)	1.92
	オキサイド		(at 30°C) ^(e) 1.59

(a) Stockmayer and Chan

(b) Kurata and Stockmayer

(c) Kurata, Utiyama and Kamada

(d) Chiang

(e) Moacanin

(f) Flory 定数 $\Phi = 2.5 \times 10^{21}$ として計算

(g) 1.81 は 161°C, 30°C の値は $d \ln \langle r^2 \rangle_0 / dT = -1.2 \times 10^{-3}$ として求めた。他のポリマーの σ は室温

はポリエチレンよりずっと大きくなる。これはおそらく C-O の双極子の連続に基く効果であろう。ポリエチレンオキサイド、ポリオキサシクロブタン、ポリテトラヒドロフランでは、 σ はポリエチレンより小さく C-O 結合はより回転しやすくなっている。しかし T_g をみると第9表に示したようにポリエチレンの T_g が最低で、ついでポリオキシメチレンであり、第8表の σ の値とは対応していない。より自由回転しやすいポリエチレンオキサイド、ポリオキサシクロブタンの方が T_g が高い。これはなぜだろうか？ 報告されている T_g が真に非晶部分の T_g であるのか、 T_g の値が怪しいのか、または T_g と σ を対応させることが無意味なのか、今後の問題であろう。

以上夏季大学で述べたことを適当に加筆または削除してまとめた。このほか高分子皮膜のガス透過性も近年応用面の重要性とともにようやく注目されてきており、高分子構造と関連しても興味ある問題であり、夏季大学では紹介したが、紙数の関係で省略する。

文 献

- 1) Structure and Properties of Polymers : Polymer Symposia, 9 (1965), Interscience Publishers.
- 2) P. Meares : Polymers, Structure and Bulk Proper-

- ties (1965), D. Van Nostrand Company Ltd.
- 3) N. Grassie, E. Vance : *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 184 (1953)
 - 4) 白石 誠 : 高化, **19**, 676 (1962)
 - 5) D. McIntyre et al. : *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3498 (1959)
 - 6) H. Onuma, K. Igi, T. Kotaka, H. Inagaki : *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **44**, 123 (1966)
 - 7) 中保治郎, 川井収治 : 未発表
 - 8) 中保治郎, 川井収治 : 未発表
 - 9) 望月隆仁, 赤羽健志 : 未発表
 - 10) P. J. Flory : "Principles of Polymer Chemistry", 570 (1953)
 - 11) O. B. Edgar, R. Hill : *J. Polymer Sci.*, **8**, 1 (1952)
 - 12) F. B. Cramer, R. G. Beaman : *J. Polymer Sci.*, **21**, 237 (1956)
 - 13) A. J. Yu, R. D. Evans : *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5361 (1959); *J. Polymer Sci.*, **42**, 249 (1960)
 - 14) T. C. Tranter : *J. Polymer Sci.*, **A2**, 4289 (1964)
 - 15) E. L. Wittbecker : *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 213 (1965)
 - 16) B. V. Petukhov, S. M. Kondratova : *Polymer Sci. U. S. S. R.*, **3**, 602 (1962)
 - 17) 上田伸夫, 温品恭彦, 横内澤 : 高化, **21**, 729 (1964)
 - 18) M. Ishibashi : *J. Polymer Sci.*, **A2**, 4361 (1964)
 - 19) G. Natta et al. : *J. Polymer Sci.*, **51**, 527 (1961); *Makromol. Chem.*, **35**, 94 (1960)
 - 20) F. P. Reding, E. R. Walter : *J. Polymer Sci.*, **38**, 555 (1959)
 - 21) W. A. Hewitt, F. E. Weir : *J. Polymer Sci.*, **A1**, 1239 (1963)
 - 22) R. B. Isaacson, I. Kirshenbaum, I. Klein : *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 933 (1965)
 - 23) A. T. Jones : *Polymer*, **6**, 249 (1965)
 - 24) A. T. Jones : *Polymer*, **7**, 23 (1966)
 - 25) A. Tanaka et al. : *Polymer Letters*, **2**, 181 (1964)
 - 26) I. D. Rubin : *J. Polymer Sci.*, **A1**, 1645 (1963)
 - 27) G. Natta et al. : *Makromol. Chem.*, **83**, 161 (1965)
 - 28) 小林恵之助, 他 : 第 14 回高分子討論会 (1965. 10. 5~7)
 - 29) L. E. Nielsen : "Mechanical Properties of Polymers" (1962) Reinhold Publishing Corp. [小野木訳]
 - 30) J. Brandrup, E. H. Immergut : "Polymer Handbook" (1966), Interscience
 - 31) R. A. Hayes : *J. Appl. Polymer Sci.*, **5**, 318 (1961)
 - 32) 土屋静雄, 中保治郎 : 未発表
 - 33) S. Krause, J. J. Gormley, N. Roman, J. A. Shetter, W. H. Watanabe : *J. Polymer Sci.*, **A3**, 3573 (1965)
 - 34) R. Simha, R. F. Boyer : *J. Chem. Phys.*, **37**, 1003 (1962)
 - 35) 梶原莞爾, 小谷 寿, 田村幹雄, 岩間真道, 倉田道夫, 林 顕彰, 川井孝夫 : 第 14 回高分子討論会 (1965, 10. 5~7)
 - 36) S. C. Temin : *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 471 (1965)
 - 37) D. J. Lyman, J. Heller, M. Barlow : *Makromol. Chem.*, **84**, 64 (1965)
 - 38) 土屋静雄, 中保治郎 : 未発表
 - 39) E. V. Thompson : *J. Polymer Sci.*, **2-A2**, 199 (1966)
 - 40) M. Gordon, J. S. Taylor : *J. Appl. Chem.*, **2**, 493 (1952)
 - 41) L. Mandelkern, G. M. Martin, F. A. Qu : *J. Res. Natl. Bur. Standards*, **58**, 137 (1957)
 - 42) T. G. Fox : *Bull. Am. Phys. Soc.*, [II], **1**, 123 (1956)
 - 43) R. B. Beevers, E. F. T. White : *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 1529 (1960)
 - 44) K. H. Illers : *Koll. Z. und Z. f. Polymere*, **190**, 16 (1963)
 - 45) 植松市太郎 : 立体特異性高分子委員会プリント (1966. 3. 24)
 - 46) E. A. Dimarzio, G. H. Gibbs : *J. Polymer Sci.*, **40**, 121 (1959)
 - 47) A. Conix, L. Jeurissen : IUPAC 国際高分子化学シンポジウム Preprint, 505 (1965, ブラハ)
 - 48) 中島章夫 : 高分子の物性 (II), 73 (1965) 化学同人
 - 49) Y. Yamamoto, A. Teramoto, H. Fujita : *Polymer*, **7**, 267 (1966)

レオロジーハンドブック

高分子学会編

A 5 判
892 ページ
6,000 円

発売所 丸善株式会社

当学会編集の「レオロジーハンドブック」は会員に限り一割引でお頒ちすることができます。ご希望の方は直接学会あてにお申し込み下さい。

なお、本書に対する内容紹介は「高分子」Vol. 14, No. 162, 778 ページの書評をぜひ下下さい。