分岐高分子の力学的性質

永 沢 満・藤 本 輝 雄^{*1}

1 緒 言

高分子物性におよぼす分岐の効果についての研究は学術的にも工業的にもきわめて大きい意義を有する。高分子物性におよぼす分岐の効果を考える場合には分岐のタイプをはっきりさせる必要がある。すなわち分岐は大別して、(1) 幹高分子の分子量に匹敵する程度の長鎖分岐、(2) 非常に短い枝の短鎖分岐、の二つに分れる。短鎖分岐は分岐度の定量も現在行われている分析方法によって比較的簡単に行われるし、その物性に対する効果も長鎖分岐ほどには問題になっていないし興味もうすいように思われる。長鎖分岐高分子にはさらにいろいろのタイプがあり大別して三つに分れる。(a) 一点から数本の同じ長さの鎖が出ている星型高分子、(b) 幹高分子から何本もの同じ長さの鎖が出ている櫛型高分子、(c) 重合に際してある割合で分岐の確率があったときに生成するランダム分岐高分子、その他、枝高分子の分子量に分布がある場合、ない場合などいろいろの場合がある。星型高分子と櫛型高分子とでは物性に対する効果には大きな差があるとは考えられないが、ランダム高分子とではかなり異なっているかも知れない。

ここでは長鎖分岐高分子の一つである櫛型高分子を主として、その物性のうち特に粘弾性的挙動に重点をおいて論じて行くことにする。

2 分岐度の決定

未知試料の分岐度を決定することは容易ではない。最も良い方法は Zimm と Stockmayer¹⁾の最初の計算以来、いく人かの人々によって行なわれたように、慣性半径 (radius of gyration) の計算値と実測値とを比較することであるかも知れない。すなわち、枝高分子の枝の数、分子量、および型などがわかっている統計的方法によって慣性半径が計算できる。たとえば一点から何本もの枝の数が出ている星型分子では

$$g = (3f - 2)/f^2 \quad (1)$$

ここで f は分岐度であり、 g は次式で定義されている。

$$g = \langle S_0^2 \rangle_b / \langle S_0^2 \rangle_1 \quad (2)$$

ここで $\langle S_0^2 \rangle$ は理想配位の慣性半径 (unperturbed radius of gyration) すなわち、 θ 溶媒中の慣性半径であり、 b , 1 はそれぞれ分岐高分子、直鎖状高分子を示す。また櫛型高分子の場合には^{2,3)}

$$g = (1 + fr)^{-3} [1 + 2fr + (2f + f^2)r^2 + (3f^2 - 2f)r^3] \quad (3)$$

ここで r は枝高分子と幹高分子の分子量の比、 f は分子当りの枝分子の数である。(1), (3) 式の両方共に枝分子には分子量分布はないと仮定されている。その他多くの型の分子について同様な計算がなされている。光散乱法によって分子量、慣性半径

を測定すれば、それと計算値との比較から、少くとも分岐の型がわかっているれば、分岐の状態を推定することができるはずである。しかしこの方法にもいくつかの問題点がある。第一は統計的計算では排除体積効果は無視されているので慣性半径の測定は θ 溶媒中で測定しなければならない。しかし θ 点は分岐度が大きくなると直鎖状分子の θ 点とは異なるので、それぞれの分子に対して決定しなければならない。さらに第二の問題点はこのように厳密に決定した θ 溶媒中で慣性半径を測定しても、統計的計算結果と測定結果とは必ずしも一致しないことが、モデル分子を用いた研究から明らかにされたことである^{4,5)}。図 1 にその一例を示す。その原因についてはいくつか考えられるがここでは省略する。

図 1 g の実測値と計算値の比較

—: 表中の各系列の計算値, (3) 式

また、光散乱による慣性半径の測定の代りに粘度法がしばしば用いられる。Zimm, と Kilb⁶⁾によると分岐分子が星型の場合には θ 点で極限粘度を測定し、同じ分子量の直鎖状分子のそれとの比をとると、その比は理想配位の慣性半径の比と次の関係にある。

$$[\eta]_b / [\eta]_1 = g^{1/2} \quad (4)$$

したがって $\langle S_0^2 \rangle_1$ は多くの場合知られているから、 $[\eta]_b / [\eta]_1$ を測定すれば $\langle S_0^2 \rangle_b$ が上の式によって計算でき、上にのべた統計的計算値との比較から分岐度を計算することができる。星型分子でない場合には Zimm, と Kilb の理論は適用できないが、 $[\eta]_b / [\eta]_1$ から g を計算して分岐度の尺度にすることがしばしば行われてきた。

しかしながら、最近の研究^{4,5,7)}によると Zimm, Kilb の理論は全く実験に一致しない。むしろ極限粘度は高分子コイルの等価球容積によって決定され则认为 Flory 理論⁸⁾をそのまま適用して得られる次式がよく実験と一致する。

$$[\eta]_b / [\eta]_1 = g^{3/2} \quad (5)$$

その一例を図 2 に示す。縦軸は $[\eta]_b / [\eta]_1$ の実測値、横軸は $\langle S_0^2 \rangle_b / \langle S_0^2 \rangle_1$ の実測値を示している。明らかに (5) 式が実測値

^{*1} Mitsuru NAGASAWA, Teruo FUJIMOTO 名古屋大学工学部合成化学科: 名古屋市中種区不老町。

図2 (4), (5) 式と実測値の比較

●: Berry の楕型, ●: Berry の星型, ○: 堀川らの楕型

に近いことを示している。しかしこの試料は星型高分子に近いが厳密には楕型分岐高分子であるところに問題が残されている。

しかし、いずれにせよ未知試料の分岐度決定法の確立には今後の多くの研究が必要であることは明らかである。この問題に関しては倉田⁹⁾の綜説が参考になる。

3 溶 融 粘 度

高分子固体の力学的性質は、結局定常流粘度 (η) と定常状態コンプライアンス (J_0) を取り上げ、記述することであろう。

高分子固体あるいは溶融状態の粘度については多くの理論、実験が報告せられているが、その結果は、粘度は高分子コイルの慣性半径によってほぼ決定されることを示している。従って分岐高分子の場合にはその慣性半径は同じ分子量の直鎖状高分子のそれよりも小さくなるから、原則的には分岐高分子の粘度 (η_b) は同じ分子量の直鎖状高分子の粘度 (η_l) より低下する。例えば Bueche¹⁹⁾によれば

$$\eta_b/\eta_l = g^{7/2} \quad (6)$$

ここで g は (2) 式に定義されたものである。しかし高分子固体中ではその慣性半径はかなり理想配位の状態から偏倚しているにちがいない。

また最近直鎖状高分子のからみに関して非常にわかり易い考え方が Graessley¹¹⁾によって報告せられた。彼は分子間からみ点を分子がすべりぬけるときのエネルギー消費を考慮して直鎖状高分子の粘度に対して次式を誘導している。

$$\eta_l = K \langle S_0^2 \rangle_l \left[1 + 0.134 \left(\frac{M}{M_l} \right)^{5/2} \right] \quad (7)$$

ここで K は定数、 M は分子量、 M_l はからみ間の分子量である。まったく同じような考え方を分岐分子に適用し、直鎖状高分子がからみ点をぬけるときの短い方からぬけると仮定したのに対して、分岐高分子では枝分子の方からぬけ、幹分子同志のからみはないと仮定すれば、分岐高分子の η_b に対して次式が得られる。

$$\eta_b = K \langle S_0^2 \rangle_b \left[1 + 0.305 \left(\frac{M_b}{M_l} \right)^{5/2} \right] \quad (8)$$

ここで M_b は枝分子の分子量である。(7), (8) 式で計算された η_b/η_l は Bueche の計算式 (6) に非常に近い。(6), (7),

(8) 式より予想されることは幹分子の分子量一定で枝の数が等しいという条件のもとでは、粘度と分子量との間には直鎖状高分子の場合と同じような関係になるべきである。すなわち、

$$\eta_b = KM^{3.4} \quad (9)$$

分岐高分子の定常流粘度の測定はポリエチレン、ポリ酢酸ビニール、ポリスチレン、ポリブタジエンなど多くの高分子について行われている。多くの実験において分岐高分子は同じ分子量の直鎖状高分子より低い粘度を示すことが認められている。しかし必ずしもすべての場合にそうであるわけではない¹²⁻¹⁷⁾。Long¹⁸⁾らは楕型およびランダム分岐ポリ酢酸ビニルを用いて粘度は分岐によって増加すると報告しているし、Prichard ら¹⁹⁾も分岐アセタール高分子で同じような結果を報告している。また小野木ら²⁰⁾はランダム分岐ポリ酢酸ビニルを用いて分子量が高くなると粘度は直鎖状高分子より大きくなることを示している。Kraus ら²¹⁾は星型ポリブタジエンを用いて小野木らと同じような結果を得ている。分岐高分子と直鎖状高分子の比較には必ずしも一定の結論がない一つの理由は η_b の分子量依存性が直鎖高分子の場合よりも大きく、ある分子量以下では η_l が η_b より小さいがそれ以上では逆転するためかも知れない。すなわち、 $\log \eta_b \sim \log M$ の関係が (9) 式に示されるように勾配 3.4 の直線にはならず、もっと大きな勾配をもっているためかも知れない。

このような事情は次の楕型高分子の枝の数、長さを変化させた実験から明らかである²²⁾。すなわちアニオン重合法を利用して、ポリスチレンの幹高分子に同じ長さのポリスチレンの枝高分子をつけた楕型高分子を合成し、それを分別して枝分子の数の異なる一連の試料を得る。この試料をあとに説明するように皮膜状にして応力緩和を測定し、その結果から η を計算する。用いられた試料についての幹分子および枝分子の数平均分子量 M_{np} , M_{nb} , 試料の重量平均分子量 M_w , 分岐度 N_b , さらに (2) 式から求めた g を表 1 に示す。G 系列と F, H, I, J 系列との相異は幹分子の分子量であり後者の 4 系列では幹分子の分子量が等しく枝分子の分子量が異っている。これらの試料に対して得られた粘度は一括して表 1, 図 3 に示してある。同じ図に (3), (6) 式より計算した計算値が点線で示してある。 η_l に対しては Tobolsky and Akovali²³⁾のデータを用い、 g に対しては (2) 式の計算値を用

系 列		表 1				
系	列	試料	$M_w \times 10^{-6}$	N_b	g	$\eta(g/cm \cdot sec)$
F 系列		F-3	3.5 ₈	52	0.08 ₁	1.9 ₀ × 10 ⁸
		4	2.2 ₁	32	0.12 ₄	1.6 ₀ × 10 ⁸
		5	1.6 ₄	24	0.16 ₄	1.3 ₀ × 10 ⁸
		6	1.1 ₆	16	0.22 ₃	1.0 ₁ × 10 ⁸
		8~9	0.76 ₇	10	0.32 ₄	6.3 ₁ × 10 ⁷
H 系列		12	0.48 ₈	6	0.46 ₇	2.7 ₅ × 10 ⁷
		H-3	6.6 ₄	50	0.07 ₁	3.6 ₂ × 10 ⁹
		4	5.3 ₃	40	0.08 ₈	3.4 ₈ × 10 ⁹
		5	3.3 ₁	24	0.13 ₉	2.0 ₈ × 10 ⁹
		6	2.2 ₉	17	0.19 ₇	1.0 ₆ × 10 ⁹
I 系列		8	1.4 ₀	10	0.30 ₉	8.5 ₀ × 10 ⁸
		I-2	6.0 ₀	34	0.10 ₀	1.1 ₀ × 10 ¹⁰
		4	4.3 ₅	24	0.13 ₈	9.6 ₀ × 10 ⁹
		5	3.1 ₈	18	0.18 ₃	7.1 ₄ × 10 ⁹
		6	2.4 ₄	13	0.22 ₉	4.5 ₅ × 10 ⁹
J 系列		J-1	5.2 ₉	15	0.20 ₇	2.3 ₁ × 10 ¹¹
		2	4.7 ₇	13	0.22 ₉	1.4 ₃ × 10 ¹¹
		3	3.2 ₈	9	0.32 ₂	8.2 ₄ × 10 ¹⁰
		6	2.4 ₀	6	0.42 ₉	3.9 ₁ × 10 ¹⁰
		G-4	2.5 ₅	19	0.15 ₁	5.0 ₂ × 10 ⁸
G 系列		5	1.7 ₅	13	0.24 ₁	3.7 ₂ × 10 ⁸
		6	1.5 ₁	11	0.28 ₅	3.4 ₉ × 10 ⁸
		8	1.0 ₄	7	0.37 ₉	2.5 ₁ × 10 ⁸

図3 櫛型高分子の定常流粘度と(6),(7),(8)式との関係²³⁾(140°C)

●: Tobolsky, Akovali による, ○: F, □: H, △: I, ◇: J, ●: G, △: 幹高分子, ---: Bueche 理論

いている。 g の計算値は実測値とは異なるがこの場合にはいずれをとっても結果に影響を及ぼさない。図から定性的には、分岐分子の粘度も慣性半径によって決定され、同じ分子量の直鎖状分子の粘度よりも小さいことは明らかである。この結果は Graessley and Prentice¹⁷⁾によってなされたポリ酢酸ビニルについての実験結果とも一致する。

しかしながら、分岐が必ずしも粘度を低下させるばかりではないこともまた、図3からわかる。すなわち、分岐度一定にして、枝の分子量を変えた場合の粘度、分子量の関係は(9)式によって与えられると期待されるが、実際にはそのようではなく

$$\eta_b \propto M^{4.3} \quad (\text{分岐度一定で})$$

の関係にある。このことは Kraus らの実験結果と一致し、場合によると η_b が η_1 よりも大きくなる可能性があることを示している。

η_b の分子量依存性が3.4乗よりも大きくなることについては、いくつかの理由が考えられる。その第一は Bueche の理論でも、拡張された Graessley の理論でも誘導にさいして分子間のからみ合いの状態は分岐高分子でも直鎖状高分子でも同じであることを仮定しているが、この仮定は誤っているかも知れないことを意味している。すなわち分岐高分子と同じからみ合い状態にある仮定の直鎖状高分子があって、その粘度 η_1 が図3に示される点線のごとく勾配4.9の一直線をなしているならば、分岐高分子の粘度は上の理論と完全に一致する筈である。また Bueche 理論の(6)式では $\log \eta_b/\eta_1 \sim \log M$ の関係は枝高分子の分子量および分岐度によらず勾配3.5の一本の直線になることが予想されている。しかし結果を図4のようにプロットしてみると枝の分子量一定の下では勾配が2.9になるが枝の分子量が変ると一本の直線にならないことが見られた。

(2)式より求められる g と光散乱測定によって実測される g とは一致しないが実測された g を用いても上の結論には変化がない。

図4 Bueche 理論の検討

(符号、温度は図3に同じ)

直鎖状高分子と分岐高分子とのからみ状態の違いの原因についていろいろな推測が可能である。例えば直鎖状高分子と分岐高分子の密度の等しいことから単位体積当りの分子鎖が等しいことになり、両者の慣性半径を考えると、直鎖状高分子はかなり相互に重なり合っているのに対し、分岐高分子は収縮して分子鎖の表面ぐらいいしか接していないことになり、からみの仕方が違っていることも考えられる。また拡張された Graessley 理論では幹分子同志のからみは考慮されていないが幹分子同志のからみも無視できないであろう。幹分子の分子量の異なるG系列と他の系列の結果を比較してみると幹分子同志のからみが存在することが明らかとなるが定量的な取扱いは幹分子の分子量依存性を検討する必要があるので今後の研究に待ちたい。

このように考えてくると分岐高分子の力学的性質を考える場合には分岐の型が非常に大切であることが指摘できる。分岐の型が異なるとからみのとけ易さも大きく変わり、力学的性質がまったく変る可能性がある。

最後に図3のデータを分岐度一定で外挿すれば分岐高分子の粘度が幹高分子の直鎖状高分子の粘度(△点)の値に一致する分子量が推定され、それ以下の枝分子の分子量では枝分子をつければ分子量は増加するが分岐分子の粘度はかえって幹分子の粘度より低くなることが予想される。その点の枝の分子量を M_b とすれば $M_b = 3.5 \sim 4.0 \times 10^4$ となる。この M_b は Berry と Fox²⁴⁾ が指摘しているように分岐高分子のからみが起るための限界分子量であることが推測される。

4 定常状態コンプライアンス

エネルギー蓄積の尺度となる定常状態コンプライアンス (J_e) に関しては、直鎖状高分子でも未解決の点が多く、その分子論的解釈はほとんどなされていないといつてよい。たとえば Rouse-Zimm²⁵⁾理論から予期されることは、 J_e は分子量の一乗に比例するが、実際にはほとんど分子量に無関係になる。直鎖状高分子でさえそのような状況であるから、分岐高分子の J_e について論ずることは、現状では無意味であるかも知れない。しかし少くとも次のことは指摘してもよいであろう。

分岐高分子の稀薄液の J_e は Ham²⁶⁾によって計算された。この結果は直鎖状高分子の稀薄溶液の J_e についての Rouse 理論に対応するものである。計算結果は分岐があると J_e は小さくなることを予想している。この結果を熔融状態の分岐高分子にそのまま

図5 櫛型高分子の定常状態コンプライアンス²²⁾

(符号, 温度は図3と同じ)

適用することは問題があるが, 従来の考え方からすれば当然溶融状態でも定性的には同じような結果になることが推測される。しかし実験結果は図5に示されるように, むしろ大きくなっている。この原因は十分には明らかではないが, Ferryら²⁷⁾のいうように J_e にからみ合い網目の滑りの効果が含まれていることも考えられる。しかしいずれにせよ, J_e に関しては稀薄溶液から溶融状態まで広範な測定がなされなければならないであろう。

5 合成曲線, その他

最後に分岐高分子固体の合成曲線について述べることは分岐高分子の力学的性質の全般を理解するのに役立つであろう。図6に多くの温度について測定した緩和弾性率 $E(t)$ の時間的変化を, 温度-時間換算則によって重ね合わせて求めた合成曲線の一例を示す。短時間領域, すなわち転移領域では直鎖状高分子とほとんど差がなく, かつ分岐度にも無関係である。平坦域の $E(t)$ は直鎖状高分子の値より低いことが認められる。このことは J_e が直鎖状高分子の J_e よりはるかに大きいという図5の結果と一致するが, 定量的には $E(t)$ から計算される J_e と合成曲線の図上積分で求められる J_e (図5) とは一致しない。このことも J_e の物理的意味を考えるのに役立つであろう。

終端域において, 分岐高分子の枝の数を増加させることによって分子量を増大させたときの変化は直鎖状高分子の分子量変化による変化よりもはるかに小さいことが認められる。また同一分子

図6 櫛型高分子と直鎖状高分子の合成曲線の比較²²⁾ (140°C)

—: F系列分岐高分子, ---: 直鎖状高分子

図7 櫛型高分子の最大緩和時間

(符号, 温度は図3と同じ)

図8 櫛型高分子のシフトファクター²²⁾ $T_s = 140^\circ\text{C}$

量で比較すると分岐高分子の終端域は直鎖状高分子の値より短時間側に移行している。このことは分岐によって粘度が低下することと一致する。合成曲線より常法によって計算された最大緩和時間 τ_m と各系列の分子量依存性を図7に示す。

重ね合に用いられたシフトファクター $\log a_T$ を図8に示す。幹高分子の分子量, 枝高分子の分子量および分岐度に関係に一本の曲線となり WLF 式によって良く表わされる。基準温度としては 140°C が選ばれた。

一文献

- 1) B. H. Zimm, W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1301 (1949).
- 2) T. A. Orofino, *Polym.*, **2**, 305 (1961).
- 3) G. C. Berry, T. A. Orofino, *J. Chem. Phys.*, **40**, 1614 (1964).
- 4) 堀川徹也, 加藤忠哉, 野田一郎, 藤本輝雄, 永沢 満, 第18回高分子学会講演 (京都, May 17, 1969).
- 5) 浜 智彦, 山口金哉, 同上.
- 6) B. H. Zimm, R. W. Kilb, *J. Polym. Sci.*, **37**, 19 (1959).
- 7) G. C. Berry, 国際高分子講演 (京都, 1966).
- 8) P. J. Flory, T. G. Fox, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1904 (1951).
- 9) 倉田道夫, “共重合体の合成と物性” 第1章, 化学同人 (1967).

- 10) F. Bueche, *J. Chem. Phys.*, **40**, 484 (1964).
- 11) W. W. Graessley, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2696 (1965); **47**, 1942 (1967).
- 12) J. R. Schaefgen, P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2709 (1948).
- 13) A. Charlesby, *J. Polym. Sci.*, **17**, 379 (1955).
- 14) L. D. Moore, Jr., *J. Polym. Sci.*, **36**, 155 (1959).
- 15) W. F. Busse, R. Longworth, *J. Polym. Sci.*, **58**, 49 (1962).
- 16) D. P. Wyman, L. J. Elyashi, W. J. Frazer, *J. Polym. Sci.*, (A) **3**, 681 (1965).
- 17) W. W. Graessley, J. S. Prentice, *J. Polym. Sci.*, A-2, **6**, 1887 (1968).
- 18) V. C. Long, G. C. Berry, L. M. Hobbs, *Polym.*, **5**, 517 (1964).
- 19) J. H. Prichard, K. F. Wissbrum, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 233 (1969).
- 20) S. Onogi, S. Kimura, T. Masuda, N. Miyanaga, *J. Polym. Sci.*, (C), **15**, 381 (1966); *Kolloid-Z.*, **222**, 110 (1968).
- 21) G. Kraus, J. T. Gruver, *J. Polym. Sci.*, A, **3**, 105 (1965).
- 22) 藤本輝雄, 生川 洋, 永沢 満, *Macromolecules*, **3** (1), 57 (1970).
- 23) A. V. Tobolsky, J. J. Aklonis, G. Akovali, *J. Chem. Phys.*, **42**, 723 (1965); G. Akovali, *J. Polym. Sci.*, A-2, **5**, 875 (1967).
- 24) G. C. Berry, T. G. Fox, *Adv. Polym. Sci.*, **5**, 261 (1968).
- 25) P. E. Rouse, Jr., *J. Chem. Phys.*, **21**, 1272 (1953); B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.*, **24**, 269 (1956).
- 26) J. S. Ham, *J. Chem. Phys.*, **26**, 625 (1957).
- 27) J. F. Sanders, J. D. Ferry, R. H. Valentine, *J. Polym. Sci.*, A-2, **6**, 967 (1968).

架橋高分子の粘弾性

柴 山 恭 一^{*1}

1 緒 言

架橋高分子はゴム、各種熱硬化性樹脂、塗料および接着剤として実際面で広く活用されている。高分子一般の構造と物性に関しては多くの研究が積み重ねられその進歩はめざましいがその中で架橋高分子だけは、(1) 組成的に複雑である、(2) 溶解などの方法で分子1本の研究ができない、(3) 多くは無定形で各種の回折法が有効に使えない、などの事情があるため広い分野で十分な研究がなされているとはいえない。粘弾性の測定技術と結果の解析法は巨視的性質から物質の内部構造をさぐる手段として現在貴重なものである。

架橋高分子については構造的知見が十分でないので完全なものではないがその性質を支配する要因として次のような組み合わせが考えられる。

架橋密度	網目のトポロジカルな条件	分子鎖の充テン状態 → 性質
網目鎖長分布		
非有効鎖 (閉環, 末端)		
網目のからみ合い		
分子間相互作用	分子鎖の個性	
分子鎖の剛直性		

無定形高分子の多くは温度によってゴム状態、ガラス状態およびそれらの中間転移域で皮革状態を示す。架橋の最も主要な効果は高温で安定なゴム状態を示すことである。ゴムの状態では分子鎖セグメントの熱運動が十分活潑で分子鎖の個性はうすれるのでこの状態から網目のトポロジカルな構成要因についての知見が得られる。ゴム状態から温度が下りガラス状態との中間域では分子間の相互作用に基づく挙動が顕著になる。共有結合による架橋以外にも分子鎖の運動を局部的に束縛する要因があればゴム状態が

観察され架橋高分子として挙動する。分子鎖のからみ合いもその一例であるが他にイオノマーのようにかなりの強さのイオンの相互作用を分子鎖の一部に含む場合や非加硫ゴムとして知られる A-B-A 形のブロック共重合体がある。

以下の記述では架橋構造が高分子の力学的性質に及ぼす一般的な効果をのべ、次にトポロジカルな条件の一つとして網目のからみ合いをとり上げ、最後に共有結合以外の要因による架橋類似効果について考察する。

2 一般的事項

ゴム状態での粘弾性は高速走行時のタイヤの発熱など実用性質との関連でゴムについては多くの研究がある。Ferry¹⁾らは加硫天然ゴムおよびポリブタジエンについて主分散より長時間側の分散を研究しこれが網目の中にトラップされたからみ合いの再調整過程によるという解釈を下した。また結合の分裂・生成などの化学的な変化がかなりの速度で進む時には力学的測定によって化学変化を追跡すること (化学レオロジー) が可能である²⁾。これらを別とすればゴム状態での力学的性質は大きくは平衡弾性であって粘弾性の程度は小さい。

ゴム状態から測定が低温短時間側に移るにつれて、分子のより局所的な運動が性質に強く反映するようになるので架橋構造のように分子鎖の遠距離の集合状態に関する要因は取り立てて論じるほどの効果は示さないと考えるのがふつうである。しかし多くの実験事実が示すように転移域の下限にあたる凍結点 (ガラス転移温度) が架橋密度に支配されることから少なくとも完全なガラス状態になるまでは架橋の効果は何らかの形でこのものと考えられる。転移域では高分子は顕著な粘弾性を示しこの領域では架橋高分子に関しても研究は比較的多い³⁻⁹⁾。ここでは簡単に要点をまとめておく。

*1 Kyoichi SHIBAYAMA 三菱電機株式会社中央研究所。