- 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その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。

転移域における粘弾性はガラス状からゴム状までの弾性率の大きな変化を伴う単一の分散が基本形であり分散はその大きさ、位置および鋭さによって特長づけられる。分散の大きさはゴム弾性率したがって架橋密度によって大体定まる。分散の位置は温度分散の場合ガラス転移温度 (T_g) が分散の温度下限となる。周波数分散の場合は単量体摩擦係数によって位置が決まるが、単量体摩擦係数は自由体積の関数であり、 T_g を等自由体積状態と考えればこの場合も結局は T_g を基準とすることができる。 T_g については架橋によって系の自由体積が減少することと架橋による束縛が架橋点付近に集中する効果を考慮に入れることによって実験結果とかなり良く一致する関係が得られている¹⁰⁾。

分散の鋭さは高分子の種類によってかなり異なることが知られている。主分散の機構は Rouse らの分子論で説明が与えられているが高分子の種類によって個性的である理由はそれらの一般論によっては説明されない。一般論では分子鎖中の各セグメントの易動性は平均的に一樣な値をとるとしているが、網目結合点付近とそれから遠く離れた所にあるセグメントでは前者の方が易動性が小さい(束縛の集中)と考えて解析すると束縛の集中度が大きいほど分散は顕著に鋭くなる傾向が得られている¹¹⁾。これはゴムのように屈曲性に富んだ分子鎖をもつものは分散が鋭いという経験的に知られた傾向と一致する。以上は分子鎖の種類による差であるが一般に架橋密度が増すと分散が幅広くなる傾向が認められる。この理由として二つの架橋点間の分子鎖長(網目鎖長)の分布が幅広くなるためであるという説明がしばしばなされる。しかし架橋の進行と網目鎖長分布の広幅化さらにこの分布と分散の鋭さの間には明確な関係が打ち立てられているとは云えない。これ以外にも架橋による束縛のためふつう主分散の機構とされるセグメントの拡散運動の様式が局部振動的なものを含むように変化する可能性が指摘されている¹²⁾。

以上のことがらをまとめて図式化すると図1のように示すことができる。

図1 粘弾性分散に及ぼす諸要因の効果

3 多重網目高分子

網目のからみ合いについては Ferry¹⁾や Kraus¹³⁾のゴムに関する研究があり、また Greene¹⁴⁾, Smith¹⁵⁾, Berry¹⁶⁾らはふつうの等方的条件で作られた網目を一軸方向に伸長しその状態で二段目の架橋を行なった複合網目について研究しこの場合に現われる弾性の異方性は二つの網目の間に存在するからみ合いの分布に基因することを推定している。また低分子希釈剤の存在下で形成した前膨潤網目については膨潤挙動^{17,18)}や力学挙動¹⁹⁻²⁴⁾に関する研究からからみ合いの少ない理想に近い網目が得られることが結論されている。からみ合いについて研究を進めるためにはからみ合いを人為的に調節する手段をもつことが必要である。複合網目や

前膨潤網目もその例と考えられるがここではさらに直接的と考えられる多重網目²⁵⁾についてのべる。

多重網目は図2に模式的に示したように網目と網目が共有結合では結ばれず、網目どうしがたがいに入り組み合ったものである。このような多重網目構造体はすでにでき上った第一段の

図2 多重網目高分子

網目を多官能性単量体で膨潤させ、次に吸収した単量体を重合させることによって生成すると考えられる。

スチレンとジビニルベンゼン共重合体からつくられた通常の網目と多重網目の性質を比較するとまずゴム弾性率から計算される架橋密度 (ρ_E) とジビニルベンゼン含有量から計算される架橋密度 (ρ_N) の関係は図3のように多重網目は通常のものの約2倍の値を示す。ここで ρ_N は化学的な架橋の数を表わし、 ρ_E は化学的架橋に多重による網目のからみ合いを加算したものと考えこの2種類の架橋密度をものさしとして他の性質を調べると図4のようになる。 $\tan \delta$ 極大の温度 T_m は ρ_N に対してプロットするとほぼ1本の直線の上にとり、 ρ_E に対してはそれぞれ別の直線に分かれる。多重網目では見かけ上ゴム弾性率は高くなっても分散の位置は変化しないということで、 T_m を T_g の近似的尺度と考えるならば凍結点に近い領域での長い緩和時間の分子運

図3 架橋密度の二種類の尺度

○：通常網目，●：多重網目

図4 多重網目と通常網目の比較

○：通常網目，●：多重網目，A：アセトン中膨潤，T：トルエン中膨潤

動にはこの場合影響を与えないことが推定される。

一方溶媒中での平衡膨潤度 (V_p) は逆に ρ_E に対して 1 本の直線にのり ρ_N に対しては別の直線に分かれる。膨潤状態ではセグメント運動の緩和時間は十分短くなっているのだからみ合いをも含めた平衡的な弾性復元力が V_p を支配すると考えられる。これらの結果は図 2 で予期される多重網目構造体の特長として合理的である。

多重網目高分子について多重の程度や分子鎖の種類の効果をさらに調べる上で実験上の困難を除くことと束縛領域を微視的に調節することを目的として第 1 段の網目をミクロン程度の微粒子にして充てんした系について調べた²⁶⁾。スチレン・ジビニルベンゼン共重合体粒子を多官能性プレポリマー (ポリプロピレングリコール・サクシナート・フマラート) のスチレン溶液に分散し重合させる方法で粒子の架橋密度は一定で粒子充てん量を変えた系列 (W 系列) と粒子量は一定でその架橋密度を変えた系列 (N 系列) を作成した。粘弾性から得られた結果を各系列についてまとめると図 5, 6 のようになる。W 系列について粒子量とともにゴム弾性率 (E_2) は増すが T_m はほとんど一定である。これは図 4 でのべたようにからみ合いによって T_m は変化しないという多重網目の特長と一致する。ここで特異な挙動は N 系列で粒子の架橋密度が増加しても E_2 は増加せず、一方 $\tan \delta$ の極大値 ($\tan \delta_m$) がふつうとは逆に大きくなることである。この事実は粒子の系内における広がり相違によってもたらされたと想像される。網目

図 5 粒子充てん量の効果 (W 系列)

図 6 粒子架橋密度の効果 (N 系列)

密度の小さい粒子はプレポリマー・スチレン単量体に混合した場合膨潤度が大きく、重合後もより広がった束縛領域になると考えられこれが $\tan \delta_m$ を小さくする原因になり得る。W と N 系列の比較から E_2 は粒子の数 (重量分率) によって定まるが $\tan \delta_m$ は粒子の体積分率によって支配され、図 5 のように粒子の架橋密度が同一の場合束縛領域の数とともに E_2 は増加し、一方図 6 のように同一粒子数で粒子の網目密度が異なる場合には E_2 は一定であるが $\tan \delta_m$ は束縛領域の広がりとともに小さくなる。この広がり粒子内への単量体やプレポリマーの侵入の程度と関係し、この点については試料系の範囲を広げることおよび測定手段に微視的な方法を導入することによってさらに追求の余地がある。

多重網目構造体についてはポリブタジエン・アクリロニトリルとポリウレタンのようにまったく異なった鎖員からなるものの研究が行なわれている²⁷⁾。

4 架橋類似効果

4.1 イオン結合の効果

イオン結合を含む高分子固体の性質についてはイオノマーの発表後多数の報告がなされてきた²⁸⁻³⁴⁾。イオン結合の導入は弾性率の増加や転移温度の上昇をもたらし、結晶化過程におよぼす影響やイオン性ふんいきの効果などの観点から論じられている。イオン結合の効果は大きく見れば架橋と類似しており金属原子をはさんだ解離基の相互作用によると考えられる。ここでは共有結合による架橋との相異がどのように現われるかという点にしばって考察する。

メタクリル酸メチル、メタクリル酸、エチレングリコールジメタクリラートの共重合体の Na および Cd 塩について金属原子 1 個とカルボキシル基 2 個が対応するように、またエチレングリコールジメタクリラートの 1 分子と金属の 1 原子を等価に配合した一連の試料の粘弾性を調べた^{35, 36)}。結果はガラス状態での挙動はイオン結合の比率によって影響をほとんどうけず、また主分散 $\tan \delta$ 極大付近についても非常によく似た性質を示す。この事実

図 7 架橋ポリメタクリル酸メチル塩の見かけの架橋密度

●: Cd 塩, ○: Na 塩

は金属原子を介在した塩結合による一種の分子間架橋が共有結合による架橋と同等に寄与していることを示すものである。主分散より高温では塩結合の多い弾性率が低下しておりこの温度域では塩結合の解離が起るものと考えられる。各種の温度で弾性率から計算される見かけの架橋密度を図7に示した。図から Na の場合は塩結合の解離が著しくない温度域ではエチレングリコールジメタクリレートによる架橋と同程度の配位の架橋が生成しているが Cd の場合は多配位の架橋効果があることがわかる。

粘弾性的に興味があるのは測定周波数を高くすると $\tan \delta$ の極大が図8のように低下することである。ふつうの高分子の場合主分散域では温度・時間の換算則からも知れるように $\tan \delta$ の極大値は測定周波数によって変化しない。副分散に関しては測定周波数とともに損失極大が増加する場合があるが図8のように減少傾向を示す例はこれまでに報告されていない。この理由としては塩結合の熱解離が起りはじめた温度域でイオン間の相互作用の活性化エネルギーが通常的非イオンの分子間相互作用の活性化エネルギーとかなりかけ離れた値をもつことに原因すると思われる。

図 8 ポリメタクリル酸メチル-メタクリル酸共重合体 Cd 塩の粘弾性

● : 2 Hz, ○ : 20 Hz, ⊙ : 60 Hz

4.2 非加硫ゴム

A-B-A 形ブロック共重合体にはある温度範囲で加硫ゴムと同様の安定なゴム状態を示すものがあり非加硫ゴムとして知られている。この場合高い T_g をもつブロック鎖の集合領域が架橋と類似した束縛作用をもっていると考えられる。3 で粒子状網目を充てんした場合束縛領域の大きさによる効果についてのべたがブロック共重合体の場合試片の調製法により架橋として作用する束縛領域の状態にさらに微妙な変化を与え得ると考えられる。ブロック共重合体における組織構造と物性の関係については近年多くの研究があるがここでは架橋高分子の立場から眺めて構造的知見の重要性を示唆する例としてふれておく³⁷⁾。ブロック共重合体のブロック連鎖は溶液中では溶媒との相互作用で定まる固有の形態をとって存在すると考えられる。したがって溶液から低温でゆっくり溶媒を蒸発除去して得た固体試片には少なくとも部分的には溶液中でもっていた分子鎖の形態がのこされるであろう。

スチレン-ブタジエン-スチレンのブロック共重合体 (スチレン 30, ブタジエン 70 重量 %) のトルエン (T), 四塩化炭素 (C),

図 9 各種溶媒中から作成したスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体の粘弾性

× : M, △ : E, ● : T, ○ : C

図 10 異なる溶媒中から作成したスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体の微細組織

酢酸エチル (E), およびメチルエチルケトン (M) の各溶液から作成した試片の粘弾性は図9のようになる。 -70°C 付近の分散はブタジエンブロックの、 90°C 付近の分散はスチレンブロックのガラス転移に対応し、 -50°C から 60°C の範囲でゴム状態を示す。用いた溶媒の種類によって中間のゴム状態での弾性率に大きな差が見られる。これに対応して -70°C と 90°C の $\tan \delta$ 極大の高さが変化している。C と T は良溶媒、E と M は貧溶媒であり上記の結果は C と T および E と M の組み合わせで類似している。図9の中に記した簡単なモデルについて数値的な検討を行なった結果から E と M では T と C に比べ力線がポリスチレンの連続相を通過する割合が多い。いいかえれば C と T では力線がポリブタジエン相で分断される割合が多いという推定が可能である。図10に C と M の薄片のオスミウム酸染色電顕写真を示した。両者の組

織の差は顕著である。これらの結果および用いた溶媒とポリマーの溶解度パラメータの差から考えて束縛領域として作用するポリスチレン連鎖の凝集状態による効果であると結論される。

5 結 言

緒言でのべたような困難の解決策として有望なものがあるとはいえない現状であって今後の進展の予想は簡単でないが、最近架橋高分子に関する報告は増加して来ている。紙数が限られているのでそれらについての紹介は極めて不十分なものとなったが、豊富なデータの集積と新しい発想が進歩を加速する時期が近いと考えられる。

一文 献一

- 1) E. Maekawa, J. D. Ferry, *J. Phys. Chem.*, **69**, 2811 (1965).
- 2) 村上謙吉, 高分子, **17**, 46 (1968).
- 3) 柴山恭一, 高分子, **15**, 1036 (1966).
- 4) 柴山恭一, 高分子, **17**, 272 (1968).
- 5) 柴山恭一, 色材, **41**, 345 (1968).
- 6) T. K. Kwei, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 1551 (1968).
- 7) A. Shimazaki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 2013 (1968).
- 8) L. E. Nielsen, *J. Macromol. Sci.*, **A-3**, 275 (1969).
- 9) O. Delatycki, J. C. Shaw, J. G. Williams, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, **7**, 753 (1969).
- 10) 柴山恭一, 高分子化学, **19**, 219 (1962).
- 11) 柴山恭一, 高分子化学, **20**, 221 (1963).
- 12) K. Shibayama, T. Tanaka, M. Kodama, 5th International Congr. Rheology (1968).
- 13) G. Kraus, G. A. Moczvgemba, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, **277** (1964).
- 14) A. Greene et al., *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 2772 (1965).
- 15) K. J. Smith et al., *J. Polym. Sci.*, **A-2**, 1025 (1964).
- 16) J. P. Berry et al., *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1137 (1956).
- 17) B. Mukherji, W. Prins, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, 4367 (1964).
- 18) W. G. Lloyd, T. Alfrey, *J. Polym. Sci.*, **62**, 301 (1962).
- 19) J. F. Jackson, S. J. Gill, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, **5**, 663 (1967).
- 20) N. R. Langley et al., *J. Polym. Sci.*, **A-2**, **6**, 1371 (1968).
- 21) J. Hasa, J. Janacek, *J. Polym. Sci.*, **C**, **16**, 317 (1967).
- 22) M. C. Shen, A. V. Tobolsky, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, 2513 (1964).
- 23) *ibid*, **A 3**, 629 (1965).
- 24) 柴山恭一, 児玉峯一, 高分子化学, **24**, 164 (1967).
- 25) 柴山恭一, 鈴木康弘, 高分子化学, **23**, 24 (1966).
- 26) Y. Suzuki, K. Shibayama, *RPPPJ*, **12**, 335 (1969).
- 27) H. L. Frisch, D. Klempner, K. C. Frisch, *J. Polym. Sci.*, **B 7**, 775 (1969).
- 28) W. E. Fitzgerald, L. E. Nielsen, *Monsanto Tech. Rev.*, **137** (1966).
- 29) J. C. Ward, A. V. Tobolsky, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 2403 (1967).
- 30) L. E. Nielsen, J. E. Fields, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 1041 (1968).
- 31) E. P. Otocka, T. K. Kwei, *Macromolecules*, **1**, 401 (1968).
- 32) W. J. Macknight, L. W. Mackenna, B. E. Read, *J. Appl. Phys.*, **38**, 4208 (1967).
- 33) W. J. Macknight et al, *J. Phys. Chem.*, **72**, 1122 (1968).
- 34) 井手文雄, 長谷川 章, 高分子, **18**, 616, 712 (1969).
- 35) 柴山恭一, 地大英毅, 日化 22 年会講演 03318 (1969).
- 36) K. Shibayama, E. Jidai, *RPPPJ*, **12**, 329 (1969).
- 37) T. Miyamoto, M. Kodama, K. Shibayama, *RPPPJ*, **12**, 325 (1969).

高分子の振動スペクトルと物性

宮 沢 辰 雄^{*1}

1 はじめに

「高分子の構造と物性」について考えるための一つの例として、分子鎖方向の弾性率について述べると、伸びきった構造になっているポリエチレンでは、分子鎖方向に張力をかけても内部回転角は $\tau=180^\circ$ のままで変わらない。これに対しラセン構造になっているポリオキシメチレンでは、分子鎖方向に張力をかけると、復元力の弱い内部回転角が変化して、分子鎖方向に大きく歪む。そのために、ポリオキシメチレンの分子鎖方向の弾性率は、ポリエチレンの弾性率の1/10程度¹⁾になっているが、このような弾性率は分子鎖の中で働く分子内ポテンシャルによって決まっている。同じように、分子鎖に垂直の方向の弾性率は、主に分子間ポテンシャルによって決まっている。このほかにも例えば高分子結晶の比熱は、構成原子の振動によるものであるが、そのような振動も分子内ポテンシャルと分子間ポテンシャルによって決まっ

ている。このような物性に関連する「構造」というものは、構成原子の空間配置そのものよりは、むしろ空間配置を保っている復元力のポテンシャルであるといえる。

いまでも高分子結晶領域の比熱、弾性定数の異方性などはかなり簡単なモデルで解析されていたが、そのようなモデルは、分光学データの解析には使えないものであった。しかしこの頃では、赤外吸収、ラマン散乱などの分光学データから分子内、分子間ポテンシャルがだんだんと明らかになり、比熱、弾性定数、平均自乗振幅 (X線散乱の温度因子)、中性子散乱断面積などもとりまとめて理論的に取り扱えるようになった。ここでは高分子の物性に関連する振動スペクトルと復元力のポテンシャルについて説明するが、それに先立ち分子鎖の構造について述べる。

2 分子構造とヘリックス構造

ヘリックス構造の分子鎖において、反復単位あたりで、軸方向の移動を d 、軸のまわりの回転を θ とする (図1)。これらのヘリックスパラメーターと結合の長さ (r)、結合角 (ϕ)、内部回

^{*1} Tatsuo MIYAZAWA 大阪大学蛋白質研究所：大阪市北区常安町。