Award Lecture Article

Study on Hierarchical Structures and Nonlinear Viscoelastic Properties of Polymer and Rubber Materials

Yoshinobu ISONO

Department of Chemistry, Nagaoka University of Technology
Nagaoka, Niigata 940-2188, Japan

Polymer and rubber materials show remarkable nonlinear viscoelasticity. The nonlinearity may be due to change in material structures, *i.e.* entanglement and filler structures. The way of thinking leads us to make simultaneous measurements of the responses to large stimuli and additional responses to perturbative stimuli, *i.e.* differential dynamic modulus and volume resistivity. It has been found that nonlinear viscoelastic properties of entanglement and filler dispersed polymeric systems originate with ruptures in entanglement and filler networks. In addition, microphase separation structures of model graft copolymers have been studied.

Key Words: Entanglement network / Filler network / Dynamic modulus / Nonlinear viscoelasticity / Microphase separation structure

高分子およびゴムの階層的構造ならびに非線形粘弾性に関する研究

五十野 善信

(原稿受理：2008 年 10 月 17 日)

1. はじめに

高分子、ゴムなどの有機材料構造の特徴は一言すれば網目 (Network) にある。有機材料は元来低比重で空隙の多い材料であり、ガラス転移温度以上で低弾性率を示す。もちろん、これらの材料は大変形下で使用されることもある。成形加工工程では大変形、高速変形を伴うのが当たり前である。そのような大きな刺激に耐えるのは、材料中に網目が存在するからである。高分子材料が実用強度を示すのは重合度 1000 程度以上であるが¹⁾、からみ合い点重合度は 100 程度であるから、単に高分子鎖がからみ合えばよいのではなく、材料中にからみ合い網目が存在しなければならない。結晶性高分子、ブロック共重合体などが強度を示すのも、結晶部あるいは高 T_g ドメインが拘束相となる擬似網目構造が存在するからである。^{2,3)} ナノフィラー充填系では高分子/高分子間、高分子/フィラー間、およびフィラー/フィラー間の相互作用による、何らかの網目が存在する。このように空間スケールが異なる相互作用による網目が材料を支えるので、力学的性質も当然階層的構造に起因することになる。また、これらの相互作用は物理的なものであるから、生成・消滅を伴う。したがって、有機材料の力学的性質は構造非線形性を伴うことになる。さらに、幾何学的因子により高分子間相互作用が目に見える形 (ミクロ相分離構造) を生み出す。本稿はこのような考え方に基づいて展開した研究結果をまとめたものである。

2. 高分子からみ合い系の構造的な非線形粘弾性

高分子からみ合い系の非線形粘弾性の特徴は一言すれば shear thinning にある。緩和弾性率は高歪で、粘度は高歪速度で低下する。問題はどのような物理量に着目すれば本質解明につながるかにある。一般に、粘弾性は非線形域においても、2つのパラメーター、弾性パラメーターと粘性パラメーター、で特徴付けられる。例えば、弾性率 G と粘度 η である。前者はエネルギー貯蔵、後者はエネルギー散逸に対応する。緩和時間 τ は η と G の比で与えられる。したがって、代表パラメーターとして、ゴム状平坦領域の高さ G_{en} と最長緩和時間 τ_L の組み合わせを考えてもよい。よく知られているように、非線形緩和弾性率は歪に依存して平行に低下し、長時間側で縦移動により重畳可能である。⁴⁾ これは τ_L が歪に依存しないことを意味する。非線形性を特徴づけるのは刺激による G_{en} の変化であり、非線形条件下で変化する実体はからみ合い密度の減少であるはずである。したがって、からみ合い系の非線形粘弾性の実験で明らかにする必要があるのは、変形中の“ゴム状平坦領域の高さの変化と回復”であることになる。この観測を行うために、Fig. 1 に示すような二軸レオメーターを開発した。⁵⁾ これは、油圧式疲労試験機を改良したもので、2つの駆動系 (油圧アクチュエーター、ステッピングモーター) と2つの検出器 (ロードセル、トルクメーター) を有し、2つの駆動系は独立に動く。しかも、2つの駆動系は直交している。したがって、一方で大きな刺激、もう一方で摂動刺激を与えれば、これらを独立に観測でき、前者

の刺激／応答より緩和弾性率などが、後者の微小刺激／微小応答より動的弾性率を観測できる。後者の動的弾性率（筆者はこれを微分動的弾性率と呼んでいる^{6,8)}）は大きな刺激により変化した構造に関する情報を与える。例えば、微小振動の周波数をゴム域に対応させれば、非線形条件下でのからみ合い網目のメッシュサイズを観測することができる。

この装置を用いて得られたさまざまなせん断歪での結果の一例を Fig. 2 に示す。⁹⁾ 2つのパネルはそれぞれ緩和弾性率 $G(\gamma; t)$ と微分貯蔵弾性率 $G'(\omega, \gamma; t)$ である。 $\gamma = 0.1$ は線形歪に対応し、線形歪での $G'(\omega, \gamma; t)$ は破線で示した変形前の値に一致する。しかし、歪の大きさに対応して緩和弾性率が低下する非線形歪では $G'(\omega, \gamma; t)$ は歪の増加とともに低下する。特徴的なのは、応力が緩和しても、 G' 曲線はほとんど回復しないことである。Fig. 3 に示すように、長時間側で緩和弾性率は縦移動により重ねることができる。これは緩和弾性率が時間依存項 $G(t)$ と歪依存項 $h(\gamma)$ の積で書けることを意味し、 $h(\gamma)$ は Fig. 4 に示すように微分貯蔵弾性率の低下度と一致する。したがって、緩和弾性率が長時間側で歪に対応して低下するのは歪によりからみ合いが解放されたこ

とによると考えられる。

からみ合い解放のメカニズムの一つとして、土井により提唱された鎖収縮による平衡化過程が考えられる。⁹⁾ 平衡化過程が終了するのは τ_k あたりのはずである。^{4,9)} それならば、ステップ変形を加えた後、すぐに逆変形を与えればからみ合い密度は回復するが、 τ_k 程度経過してから逆変形を与えてもからみ合い密度は回復しないと予想される。Fig. 5 は $\tau_k = 6300$ s の試料に対してステッセン断を与えてから t_1 秒経過後に逆二段せん断変形させた結果で、 $t_1 = 500$ s では G' に回復が認められるが、 $t_1 \sim \tau_k$ では回復は認められない。¹⁰⁾ からみ合い解放によりメッシュサイズが大きくなるのは平衡化過程で起こることを強く示唆する。

推論をもう少し進めてみよう。高分子からみ合い系の非線形粘弾性は鎖配置の異方性と鎖の平衡化に起因すると考えられる。平衡化が生じるのは鎖末端が存在するからである。Fig. 6(a) に示すように、未架橋高分子に対して τ_k 程度以上の時間経過後、どの方向に逆変形を与えても、それによってからみ合い密度が回復することはあり得ない。^{7,11,12)} しかし、メッシュサイズよりはるかに大きいレベルの疎い架橋を導入すれば、からみ合い解放は起こらないので、逆歪により G' は回復するはずである。Fig. 6(b) はこの予想が正しいことを支持する。¹²⁾

もう一つ、基本的な問題がある。高分子系には最長緩和時

Fig. 1. Biaxial rheometer.

Fig. 3. Double logarithmic plots of reduced relaxation modulus $G(\gamma; t)/h(\gamma)$ against t . Symbols are the same as in Figure 2.

Fig. 2. Double logarithmic plots of $G(\gamma; t)$ and $G'(\omega, \gamma; t)$ against t for five different shear strains denoted in the panel. $G'(\omega, 0)$ denotes measurement before imposition of strain. The value of $G'(\omega, 0)$ is extended by the broken line in the lower panel.

Fig. 4. Comparison between experimental values of $h(\gamma)$ and those of $G'(\omega, \gamma; t)/G'(\omega, 0)$ at $t = 100$ s for four different static shear strains. The solid line is drawn with a slope of unity.

間 τ_L があり、応力緩和実験から決定される。したがって、 τ_L は歪によって誘起された異方性鎖配置が等方的配置に戻る目安を与える。これをさらに拡張解釈し、“ τ_L 程度経過すれば、系は平衡状態に回復する”と考えられてきた。しかし、 τ_L というのは、鎖の重心が鎖の拡がり程度のスケールを拡散するに要する時間の目安を与えるだけで、本来、系が平衡状態に回復する目安を与えるとは限らない。これをチェックすること自体は困難ではない。実験的に応力が 0 になるには τ_L の 3 倍程度待てばよい。したがって、線形歪で 1 回目の応力緩和実験を行い、緩和弾性率 $G_1(t)$ を求める。 $3\tau_L$ 経過後に大変形応力緩和させ、そこから $3\tau_L$ 経過後に再び線形歪で第 2 の緩和弾性率 $G_2(t)$ を求める。もし、間にはさむ大変形の歪の大きさに依存せず、 $G_2(t) = G_1(t)$ になるのならば、 τ_L は確かに平衡状態に回復する目安を与えようといえよう。しかし、 $G_2(t) < G_1(t)$ となり、中間にはさむ歪の大きさに依存するならば、そうは言えないことになる。Fig. 7 は歪履歴効果が明確に存在することを示し、予測が正しいことを支持する。

高分子からみ合い系の非線形粘弾性は主に 2 つの効果、鎖配置の異方性とからみ合い解放に起因する。これらはともに微分貯蔵弾性率 $G'(\omega, \gamma; t)$ を低下させる。しかし、Fig. 8 に示すように、微分損失弾性率 $G''(\omega, \gamma; t)$ への寄与は異なる。¹³⁾ からみ合い解放はからみ合い網目のメッシュサイズが大きくなることに対応するので、 G' 、 G'' ともに同じ値だけ低下する。したがって、 τ_L 程度経過すれば微分損失正接

Fig. 5. Double logarithmic plots of differential dynamic moduli against $t+t_1$ for $t_1 = 500$ s (upper panel) and $t_1 = 7000$ s (lower panel). $\gamma_1 = -\gamma_2 = 1.0$. Filled circles and filled triangles denote $G'(\omega, \gamma_1; t+t_1)$ and $G''(\omega, \gamma_1; t+t_1)$, respectively. Open circles and open triangles denote $G'(\omega, \gamma_1, \gamma_2; t_1, t)$ and $G''(\omega, \gamma_1, \gamma_2; t_1, t)$, respectively. The solid lines denote differential storage and loss moduli data in a single-step deformation of $\gamma = 1.0$. The broken lines denote $G'(\omega, 0)$ and $G''(\omega, 0)$ measured before shearing.

$\tan \delta(\omega, \gamma; t)$ は変形前の値に回復する。問題は応力緩和初期の鎖異方性が大きい時である。緩和初期には $G''(\omega, \gamma; t)$ は大きな値を示し、応力の緩和とともに、徐々に低下する。したがって、 $\tan \delta(\omega, \gamma; t)$ は初期の大きな値から時間の経過とともに低下し、遂には変形前の値に回復する。異方性はエネルギー損失を増加させると考えられる。この事実は実用的な意味を有する。¹⁴⁾

Fig. 6. Logarithmic plots of $G'(\omega, \gamma_1, \gamma_2; t_1, t)$ for the uncross-linked and coarsely cross-linked PVB-22 at $t = 1000$ s against γ_2 . $\gamma_1 = 1.0$ and $t_1 = 1000$ s. Circles denote the experimental values. The chain-dashed and broken lines denote the values of $G'(\omega, \gamma_1; t+t_1)$ and $G''(\omega, 0)$, respectively. The solid line denotes the prediction of the BKZ theory.

Fig. 7. Relaxation and differential dynamic moduli at $\omega = 0.628$ rad s^{-1} vs. time curves after two step shears γ_L and $\gamma_S (= 0.1)$ with time interval of 68.7 ks ($\sim 3\tau_L$). Filled circles with dot at the left in the bottom three panels denote the data at equilibrium. The values were extended by broken lines, respectively.

3. フィラー充填ゴムの構造的非線形粘弾性

フィラー充填ゴムの粘弾性の特徴は Fig. 9 に示すような動的弾性率絶対値の歪振幅依存性によく現れ、次の3点にまとめられる。(1) 微小歪振幅で弾性率がフィラー量の増加とともに急激に上昇する(フィラー充填効果)、(2) 歪振幅の増加とともに弾性率が大きく低下する(顕著な非線形性)、(3) 大歪振幅ではフィラー未充填系と同程度の弾性率を示す(大変形域でのフィラー充填効果の消滅)。フィラー充填効果の説明には、大きく分けて2つの考え方があった。フィラーゲル説とフィラー網目説である。フィラーの周囲にフィラーと強く結びついた硬質相が存在することは確かである。¹⁵⁾ しかし、前者の説では上に挙げた特徴(2)、(3)を説明できない。もしフィラーゲル説で説明しようとする、僅か数%の歪でゲル相がゾル化し、100%程度の歪ですべてゾル化しなければならないことになるが、そのようなことはまず考えられないからである。一方、フィラー網目説の立場に立てば、容易に説明できる。フィラー網目が存在すれば弾性率が増加するのは当然であり、網目の一部が切れば弾性率は低下するし、ほとんどの網目が切ればフィラー未充填ゴムの弾性率に近づくのも当然である。したがって、問題はフィラー網目の存在を如何にして実証するかにある。

ゴム材料の必須条件は分子間架橋とフィラー充填である。したがって、通常のゴム材料には化学網目とフィラー網目(物理網目)の2種の網目が共存すると考えられる。従来の網目評価に用いられてきたのは平衡弾性率あるいは平衡膨潤度より求められる網目密度であるが、これらは無負荷状態での値である。しかし、ゴム材料は高負荷の非線形条件

Fig. 8. Double logarithmic plots of relaxation modulus (upper panel) and differential dynamic moduli (lower panel) master curves at $\gamma = 2$ and 273 K. The solid line in the upper panel denotes the relaxation modulus in the linear viscoelasticity ($\gamma = 0.1$) at 283 K.

下で用いられ、網目が変化すると考えられる。そこで、大伸長変形下での破断応力、あるいは Fig. 9 のような大振幅振動変形下での見掛けの動的弾性率も用いられてきた。しかし、一般に、化学網目に比べてフィラー網目のほうがはるかに弱いと考えられる。したがって、大変形応力を支えるのは化学網目であり、破断特性などの大変形応答からフィラー網目を評価することは困難であると考えられる。フィラー網目を評価するためには、新たに測定法を開発しなければならない。そこでは、実際にフィラー網目を破壊する必要があるが、化学網目の存在を見かけの上で消して観測しなければならない。いま観測するのは力学応答である。したがって、網目鎖が伸びていない状態、すなわち応力が緩和した状態を達成する必要がある、可逆変形を用いねばならないが、伸長変形を完全に可逆的に行うことは困難である。そこで、Fig. 10 に示すような大圧縮/回復変形を考えた。¹⁶⁾ 大圧縮を与えると化学網目もフィラー網目も変化するが、変形回復させると化学網目は元の状態に戻るはずである。しかし、フィラー網目は弱いので一部崩壊すると予想される。この網目

Fig. 9. Double logarithmic plots of absolute values of dynamic modulus against shear oscillatory strain amplitude for carbon black N330 filled, SBRs. Filler concentrations are denoted in the panel in unit of phr.

Fig. 10. Schematic explanation of the method proposed for characterization of filler network using compression followed by recovery in shape. Chain conformation of chemical network may recover to that at equilibrium after compression and recovery in shape, while filler network may not recover. Hence if difference in storage modulus can be observed between the states at equilibrium and after recovery in shape, it corresponds to the filler network rupture.

崩壊は動的弾性率の変化に現れるはずである。したがって、Fig. 11 に示すようなステップ変形に微小震動を重ね、変形状態に対応する動的弾性率を比較すれば、フィラー網目が変形によりどの程度破壊されたかを観測できると考えられる。結果の例を Fig. 12 に示す。¹⁶⁾ (a) はフィラー未充填架橋、(b) は N110 フィラー充填架橋試料であり、破線は変形前の値、白丸は変形回復後の値を示す。予想通り、未充填系では元の変形前の値に回復するが、充填系では破線より一旦低下した後、元の値に回復していく。Fig. 13 にさまざまな粒径のフィラーに対する測定結果をまとめて示す。¹⁶⁾ 若い N 番号ほどフィラー粒径は小さいので、微細なフィラーほど変化が大きく、弱いフィラー網目を形成していることが分かる。しかし、図をよく見ると、時間が経過すると元の値を越えて行きそうである。素直に元の値に戻るなら、破線に漸近するはずなので、どこかおかしい。実は、一定温度で測定しており、温度平衡に達しているのだが、動的弾性率測定値は、時間に比例してごく僅かずつ増加していた。これは Physical Aging 効果であると思われる、その補正を行うと Fig. 14 の回復曲線が得られた。¹⁶⁾ フィラー網目は回復性網目であると言える。

架橋網目とフィラー網目が共存する際に、フィラー網目のみを観測する手段が得られた。しかし、フィラー網目を実体として捕えながら、フィラー充填ゴムの非線形粘弾性を

Fig. 11. Schematic illustration of the experimental procedures. See texts for details.

Fig. 12. Semilogarithmic plots of differential dynamic modulus against time for the unfilled, cross-linked (a) and carbon black N110 50 phr filled, cross-linked, SBRs (b), respectively. Filled and open symbols denote the values at compressed and recovered states, respectively. The broken lines denote the initial values of storage and loss tangent measured before straining, respectively.

を議論するには、未架橋系が適している。ゴムは電気絶縁性であるが、カーボンブラック (CB) フィラーは導電性なので、CB フィラー網目が形成されれば電気抵抗が低下し、それが大変形により破壊されれば電気抵抗が上がるはずである。そこで、せん断大変形力学測定と電気抵抗変化の同時測定を進めた。¹⁷⁾ Fig. 15 は未変形状態での体積抵抗率および線

Fig. 13. Semilogarithmic plots of differences in differential storage modulus between the values of recovered and the initial states against time elapsed after elimination of compression for various samples shown in the panel. The broken line corresponds to the initial value.

Fig. 14. Restoration of filler network in double-step reversing compressive deformations for carbon black filled, cross-linked SRBs, where physical aging effects were eliminated.

Fig. 15. CB filler concentration dependencies of volume resistivity $\rho(0)$ and tensile storage modulus $E'(\omega, 0)$ of unfilled, uncross-linked and filled, uncross-linked SBRs at no deformation.

形動的弾性率のCB充填量依存性を示す。低充填量では絶縁抵抗と低弾性率を示すが、充填量を増加させると、予想通り、電気抵抗にパーコレーション挙動が認められ、パーコレーション閾値より高濃度側では弾性率の急激な増加が認められる。Fig. 16は未充填ならびに20 phr 充填試料の測定結果を示す。未充填試料では弾性率の非線形性も弱く、歪を増加させても電気抵抗は変化しない。もちろん、フィラーがないのだから、この結果は当然である。CBを20 phr 充填すると弾性率の歪依存性は少し現れるが、何れの歪下でも電気抵抗は変化しない。この濃度ではCBフィラー網目が形成されていないからである。しかし、パーコレーション閾値以上では挙動が一変する(Fig. 17)。35 phr 試料で、せん断歪0.01以下では線形挙動が認められ、線形歪では変形中も電気抵抗は破線で示される変形前の値から変化しない。しかし、緩和弾性率に歪依存性が認められる高歪では電気抵抗が大幅に増加した。電気抵抗と粘弾性の線形／非線形転移が見事に対応している。CB濃度をさらに増加させると、緩和弾性率の歪依存性は大きくなるが、電気抵抗変化の歪依存性は小さくなる。このような違いはあるが、線形／非線形転移の特徴は変わらない。したがって、CB充填系粘弾性の強い非線形性にCBフィラー網目が関与していることは間違いないと思われる。ただ、閾値以下でCBフィラー網目がまだ形成されていないと思われる濃度域でも粘弾性に非線形性が認められる。これらの特徴を考慮して考えたモデルの概念図をFig. 18に示す。

いま系を構成するのは高分子とフィラーだけである。したがって、それらの相互作用は高分子／高分子間、高分子／フィラー間、フィラー／フィラー間の相互作用に大別さ

れ、それらに基づく網目〔からみ合い網目(CeN)、フィラーゲルで両端を拘束された分子鎖が関与するBridged Fillere網目(BFN)、並びにCBフィラーの接触によるContact Filler網目(CFN)]の変化が非線形粘弾性発現要因であると考えられる。フィラー補強効果ならびに顕著な非線形粘弾性の発現はCFN形成と崩壊に起因すると考えられ、CB20phrにおける粘弾性の非線形性はBFN崩壊に起因すると予想される。これらの考え方をもとに、モデルをもう少し精密化する。CeN, BFN, CFNの3種網目が全体の応力に寄与するはずであり、それらを σ_{CeN} , σ_{BFN} , σ_{CFN} と書けば、応力は加成性なので、全応力 σ はそれらに和で書ける。

$$\sigma = \sigma_{CeN} + \sigma_{BFN} + \sigma_{CFN} \quad (1)$$

σ_{CeN} は単位体積あたりのからみ合い点数に依存するであろうし、 σ_{BFN} は単位体積あたりのフィラーアグリゲート／高分子界面で拘束されたからみ合い点数に依存するであろう。したがって、CB充填系の緩和弾性率は

$$G(\gamma; t; \varphi) = (1 - \varphi)G_{CeN}(\gamma; t; \varphi = 0) + \varphi G_{BFN}(\gamma; t; \varphi = 1) + G_{CFN}(\gamma; t; \varphi) \quad (2)$$

と書けると仮定してみる。ここで、 φ はCB体積分率である。CB未充填試料の緩和弾性率は(2)式の第1項のみに、CB20phr試料の緩和弾性率は(2)式の第1項と第2項に依存し、それ以上のCB濃度の試料の緩和弾性率はすべての項に依存すると考えられる。したがって(2)式を緩和弾性率測定

Fig. 16. Double logarithmic plots of (a) relaxation modulus, (b) differential storage modulus, (c) differential loss tangent, and (d) volume resistivity against time for unfilled, uncross-linked SBR (left panels) and N330 20 phr filled, uncross-linked SBR (right panels) at various shear strains. The magnitudes of shear strains are denoted in the panel. The broken lines in (b)-(d) denote the corresponding original values measured before straining. The various curves in (b) denote the values of differential storage modulus calculated from the relaxation modulus and original value of storage modulus with the BKZ theory. The measurements were made at 313 K.

値に逐次あてはめることにより、3つの網目の寄与を分離して評価できると思われる。その結果を Fig. 19 に示す。20 phr 試料 (Fig. 19(f)) では CFN 項の寄与はなく、CeN, BFN 項の寄与はほぼ同程度である。35 phr 試料 (Fig. 19(e)) では BFN 項がその他の項よりも大きく寄与している。しかし、パーコレーションが十分に進んだ試料 (Fig. 19(a)-(d)) では、CFN 項が支配的になる。CB 濃度の増加とともに、CFN の寄与はますます大きくなる。CB 高濃度域でも、BFN の寄与は識別できるが、その相対的寄与は小さくなる。CeN の寄与が消滅することはないが、CB 高濃度域ではきわめて小さい。Fig. 19 全体をみれば、低 CB 濃度域で重要なのは Bridged Filler 網目であり、高 CB 濃度域で重要なのは Contact Filler 網目であると言える。Contact Filler 網目は Bridged Filler 網目に比べてはるかに弱いと考えられる。したがって、高 CB 濃度での粘弾性の強い歪依存性は Contact Filler 網目が支配的になることに起因すると考えられる。さらに特徴的なのは高歪域で Bridged Filler 網目が支配的になることである。フィラー充填系の成形加工工程において重要なのは Bridged Filler 網目であると考えられる。

Fig. 20 はステップ歪印加から 5 秒後の緩和弾性率、体積抵抗率、微分貯蔵弾性率、および BKZ 構成方程式¹⁸⁾により緩和弾性率から予測される微分貯蔵弾性率の歪ならびに CB 濃度依存性を示す。非線形域における体積抵抗率および微分貯蔵弾性率の観測値が中程度の CB 濃度でピークを示すことが分かる。したがって、フィラー充填未架橋ゴムのきわめて強い非線形性は弱い網目である Contact Filler 網目の崩壊に起因するが、CB 高濃度では自己治癒性があり、その回復はかなり早いことが分かる。このような Contact Filler 網目の素早い自己治癒性はフィラー充填ゴムを実用に供する上で重要であると思われる。

4. 非線形モデル共重合体のマイクロ相分離構造

互いに非相溶な高分子が共有結合でつながった多成分系高分子は規則性のある多相構造を示す点で面白い。特に 2 種の異なる高分子が 1 点で結合したブロック共重合体のマイクロ相分離構造はよく研究されている。例えば、AB ジブロック共重合体の相構造は、①異種高分子の結合点が界面に遍在せざるを得ないこと、② A および B ドメイン空間をそれぞれの高分子ブロック鎖 A, B が一様に占めるという密度一様性、および、③ A ドメイン中の A セグメントの数密度がホモポリマー A 中での数密度と等しく、同様に B ドメイン中の数密度もホモポリマー B 中でのそれと等しくならねばならないという非圧縮性の 3 つの要請により、そのモルフォロジーは組成比に対し対称型の依存性を示すが、これは AB 型や $(AB)_n$ 型ブロック共重合体のみならず、ABC 型トリブロック共重合体¹⁹⁾や ABACA 型ペンタブロック共重合体^{19,21)}のような 3 成分系でも同様である。これは分子の幾何学的形状が複雑に見えても、その素構造はジブロック共重合体だからである。このようにブロック共重合体のマイクロ相分離構造は組成比のみで決まる。つまり、ブロック共重合体のモルフォロジーの制御因子はブロック鎖長の比だけである。

ではグラフト共重合体ではどうだろう。グラフト共重合体ならば組成比以外にグラフト鎖の数、長さ、グラフト点の分布、幹鎖の長さや制御因子はぐんと増える。グラフト共重合体の設計の自由度は高いと言える。グラフト鎖の本質を考えてみる。グラフト鎖は幹鎖から異なる高分子種が枝分かれしているものである。したがって、 AB_2 星型共重合体はグラフト共重合体の極限的な素構造であると言える。 AB_2 星型共重合体では必然的に B ドメイン中でのセグメント密度が高くなり、B ドメインはマトリックスを形成し易くな

Fig. 17. The plots similar to Figure 16 for the filled, uncross-linked SBRs above the percolation threshold.

る。一方、ABA トリブロック共重合体では、A ドメインが擬似架橋構造を形成することが知られている。したがって、これら2つの要素を組み合わせ、幹鎖の一部に集中的にグラフト鎖を導入した共重合体では、グラフト成分がマトリックスとなり、A ドメインが擬似架橋点となる構造が得られるはずである。これが A_2B_n ブロック・グラフト共重合体の考え方である。²²⁾ Fig. 21 に A_2B_n ブロック・グラフト共重合体の透過型電子顕微鏡写真を示す。いずれの写真でも濃色部がグラフト相に対応する。グラフト組成の増加とともにラメラから棒状、そして球状へとドメイン構造が変化している。このようなドメイン構造の変化はブロック共重合体の場合と同様である。しかし、組成比依存性は明らかに非対称である。ブロック・グラフト共重合体のマイクロ相分離構造の特徴は低グラフト組成でもグラフト相がマトリックスを形成する点にあり、上に述べた予想と一致する。

2種高分子非対称分岐は連続相の形成を容易にする。一方、ABA 型トリブロック共重合体のドメイン構造から類推すれば、この分岐点でブロック鎖両端を固定することによりドメイン間距離を規定できるはずである。したがって、これら2つの要素を同時に導入すれば、幹鎖がマトリックスを形成し、グラフト鎖成分が球状あるいはシリンダー状ドメインとなる超格子構造が得られると考えられる。これが A_3B_2 型グラフト共重合体の考え方である。Fig. 22 に A_3B_2 ブロック・グラフト共重合体の透過型電子顕微鏡写真を示す²³⁾、濃色部がグラフト成分に対応する。図中の R は幹中央ブロック鎖長と全幹鎖長の比である。 $R=0$ なら星型ブロック共重合体、 $R=1$ ならトリブロック共重合体に対応し、それぞれに対応するラメラ構造を取っている。 R がおよそ $1/7$ から $2/3$ の範囲にあればグラフト共重合体の特徴が現れ、 A/B 比が $1/1$ であってもシリンダー状のマイクロドメインを形成し、予想と一致する。

Fig. 18. Schematic illustration of the three kinds of networks, entanglement, bridged filler and contact filler networks.

Fig. 19. Separation of effects of contact filler, bridged filler, and chain entanglement networks on the strain dependent relaxation modulus at $t = 5$ s. Panels (a)-(f) correspond to the estimation for different carbon black concentration samples.

Fig. 20. Shear strain and carbon black concentration dependences of (a) relaxation modulus, (b) volume resistivity, (c) differential storage modulus, and (d) the values of differential storage modulus calculated from the relaxation modulus and the original value of storage modulus with the BKZ theory. The data were taken at time 5 s.

A_mB_n 型グラフト共重合体のミクロ相分離構造の特徴は組成比依存性が非対称となることにある。しかし、モルフォロジーそのものはジブロック共重合体のそれと同様である。これはブロック鎖の結合様式に由来する。これらはすべて、隣接する2種の高分子鎖が1点で結合しているという特徴を持っており、Fig. 23に示すように、結合点は2次元面を形成する。したがって、 A_mB_n 型グラフト共重合体や多元ブロック共重合体など一見複雑な形の共重合体のモルフォロジーも、すべてその素構造であるジブロック共重合体のモルフォロジーをもとにして理解できる。逆に言えば、2種高分子1点拘束の原理を保存する限り、ジブロック共重合体のモルフォロジーの枠を越えることはできないと考えられる。新しい高分子多相構造を構築するためには、新しい素構造、新しい原理が必要である。そこで提唱するのはFig. 23の下に示したABC星型グラフト共重合体である。この共重合体では3つの異なる高分子鎖が1点で結合している。したがって、互いに非相溶な3つの成分が相分離するためには、3種の高分子鎖の結合点は1次的に並ばざるを得ない。A, B, Cが等体積の場合には断面がハニカム状の超構造が得られるであろう。また、非対称組成にすれば、通常では考えにくいシリンドラドメインを組み合わせた構造、あるいは2成分が強制相溶した構造などが得られると考えられる。これがABC星型グラフト共重合体の考え方である。さまざまなABC星型グラフト共重合体に対し、3次元トモグラフィーを用いた3次元画像再構築により得られた電子顕微鏡写真を

Fig. 21. Explanation of A_2B_n block-graft copolymers and their TEM images.

Fig. 22. TEM images of A_3B_2 block-graft copolymers.

Fig. 24に示す。²⁴⁾ Fig. 24(A)では3次元ハニカム状シリンドラ構造が、同(B), (C)ではきわめて複雑だが規則的なシリンドラ状ドメインの組み合わせが観察され、予想と一致した。さらに、これらの構造がアルキメデス・タイリング・パターンにしたがって形成される構造と一致することを見出した。²⁵⁾

5. おわりに

高分子系材料の粘弾性はさまざまな構造と密接に関連する。そのため、粘弾性を分子論的に議論するためには、大きな刺激による内部構造変化と粘弾性応答を同時に測定しなければならない。この構造変化を観測するに際し、からみ合い系では摂動刺激重畳法が、カーボンブラック充填系では摂動刺激重畳法ならびに電気抵抗同時測定法がきわめて有効であることが明らかとなった。構造変化観測に基づく複雑系の粘弾性解析がさらに発展することを祈る。

Fig. 23. Schematic illustrations to explain one point constraints by two-different and three-different chains.

Fig. 24. TEM and 3D-TEM images of various ABC star-shaped graft copolymers.

謝 辞

本論文は 1995 年以降に行った高分子濃厚系、フィラー充填系の構造非線形粘弾性、ならびに非線形モデル共重合体のミクロ相分離構造に関する研究成果をまとめたものである。この研究に対し、大変名誉ある日本レオロジー学会賞を受けることができた。ご指導、ご協力賜った諸先生方、綿密な実験に基づいた詳細データの集積に努めて下さった共同研究者、学生諸君に深く感謝申し上げます。特に、故 John D. Ferry 先生、永澤満先生、故藤本輝夫先生にはものの考え方をご教示賜った。河原成元先生には折りにふれ貴重なご助言を戴いた。共に研究した高野敦志先生、藤井修治先生、佐藤有二博士、Junhao Wu 博士、研究に多大のご協力を戴いた横浜ゴム株式会社の加々美茂博士、株式会社日産アークの加藤淳博士、住友ゴム工業株式会社の村岡清繁氏、その他多くの学生諸氏に厚く御礼申し上げます。

REFERENCES

- 1) Boyd RH, Phillips PJ, "The Science of Polymer Molecules", (1993), Cambridge University Press, Cambridge, Chapter 2.
- 2) Ferry JD, "Viscoelastic Properties of Polymers", 3rd ed., (1980), John Wiley and Sons, NY.
- 3) Graessley WW, "Polymeric Liquids & Networks; Structure and Properties", (2004), Garland Science, NY.
- 4) Osaki K, Nishizawa K, Kurata M, *Macromolecules*, **15**, 1068 (1982).
- 5) Isono Y, Nishitake T, *Polymer*, **36**, 1635 (1995).
- 6) Isono Y, Itoh K, Komiyatani T, Fujimoto T, *Macromolecules*, **24**, 4429 (1991).
- 7) Isono Y, Shizuru K, Fujimoto T, *Macromolecules*, **24**, 4433 (1991).
- 8) Isono Y, Kawaura H, Komiyatani T, Fujimoto T, *Macromolecules*, **24**, 4437 (1991).
- 9) Doi M, *J. Polym. Sci., Phys.*, **18**, 1005 (1980).
- 10) Isono Y, Ohashi N, Kase T, *Macromolecules*, **28**, 5154 (1995).
- 11) Isono Y, Kamohara T, Takano Y, Kase T, *Rheol. Acta*, **36**, 245 (1997).
- 12) Isono Y, Kawahara S, Kase T, *Nihon Rheoloji Gakkaishi*, **31**, 201 (2003).
- 13) Isono Y, *Nihon Gomu Kyokaishi*, **67**, 873 (1994).
- 14) Wu J, Saitoh S, Fujii S, Kawahara S, Isono Y, *e-J. Soft Mater.*, **4**, 1 (2008).
- 15) Maebayashi M, Endo M, Matsuoka T, Koda S, Isono Y, *e-J. Soft Mater.*, **1**, 26 (2005).
- 16) Satoh Y, Suda K, Fujii S, Kawahara S, Isono Y, Kagami S, *e-J. Soft Mater.*, **3**, 14 (2007).
- 17) Satoh Y, Fujii S, Kawahara S, Isono Y, Kagami S, *e-J. Soft Mater.*, **3**, 29 (2007).
- 18) Bernstein B, Kearsley EA, Zapas LJ, *Trans. Soc. Rheol.*, **8**, 391 (1963).
- 19) Isono Y, Tanisugi H, Endo K, Fujimoto T, Hasegawa H, Hashimoto T, Kawai H, *Macromolecules*, **16**, 5, (1983).
- 20) Funabashi H, Miyamoto Y, Isono Y, Fujimoto T, Matsushita Y, Nagasawa M, *Macromolecules*, **16**, 1 (1983).
- 21) Isono Y, Itoh H, Hirahara K, Fujimoto T, Miyaki Y, *J. Memb. Sci.*, **43**, 205 (1989).
- 22) Takano A, Ozawa H, Kazama T, Isono Y, *Kobunshi Ronbunshu*, **54**, 958 (1997).
- 23) Takano A, Kondo K, Ueno M, Ito K, Kawahara S, Isono Y, Suzuki J, Matsushita Y, *Polym. J.*, **33**, 732 (2001).
- 24) Takano A, Wada S, Sato S, Araki T, Hirahara K, Kazama T, Kawahara S, Isono Y, Ohno A, Tanaka N, Matsushita Y, *Macromolecules*, **37**, 9941 (2004).
- 25) Takano A, Kawashima W, Noro A, Isono Y, Tanaka N, Dotera T, Matsushita Y, *J. Polym. Sci., Phys.*, **43**, 2427 (2005).