総 合 論 文

Chemorheology, Fundamentals and Recent Progress

by

Kenkichi MURAKAMI

Chemical Research Institute of Nonaqueous Solutions, Tohoku University, Katahira 2-1-1, Sendai 980

At sufficiently elevated temperatures, polymeric materials are subject to chemical reactions that affect their structural properties. These structural changes are reflected in the viscoelastic behavior of the polymeric materials. Such viscoelastic behavior, induced by chemical reactions, may be termed *chemorheology*. Chemorheology is, therefore, a new field of rheology that encompasses the physical and chemical aspects involved in the elucidation of the mechanism, at a molecular level of structural changes of polymers during their degradation. This paper deals with the basis and the new information of application of chemorheology.

ケモレオロジーの基礎と最近の進歩

村 上 謙 吉*

(原稿受理：1981年12月4日)

1. 序 論

高分子構造中の二次結合の生成消滅にもとづいて、流動と変形が生ずる場合、これを取り扱う学問がレオロジーであると定義されるならば、一次結合の生成消滅にもとづいて生じる流動と変形を取り扱う学問は、化学レオロジー（又はケモレオロジー）と定義づけられよう。

化学変化のみに基づいて生ずる粘弾性挙動が注目され始めたのは、加硫した炭化水素型ゴムの応力緩和に関する研究においてであった¹⁾。すなわち、この場合の実験に用いられた一連のゴム、天然ゴム、ブチルゴム、スチレンブタジエンゴムは100～150℃の温度範囲で一定伸長時にゼロ応力までかなり早く低下することが見出された²⁾。

このようなケモレオロジーの研究を体系化すると、次のように表示されることが考えられる³⁾。

1. 架橋高分子の単一劣化
- 1.1 主鎖分子切断の場合

- 1.2 架橋点切断の場合
- 1.3 交換鎖切断反応の場合
- 1.4 架橋生成反応の場合
2. 架橋高分子の切断箇所の判定法
3. 架橋高分子の複合劣化
- 3.1 主鎖分子と架橋点の同時切断の場合
- 3.2 交換鎖切断と架橋点及び主鎖分子同時切断の場合
- 3.3 主鎖分子と架橋点近傍分子との同時切断の場合
4. 結晶性高分子の劣化

以上の各項目につき、〔A〕基礎研究を含めた過去の研究業績、〔B〕最近の研究結果及び現在進行中の研究状況に区分してのべる。

2. 架橋高分子の単一劣化

2.1 主鎖分子切断の場合

〔A〕ゴム弾性の統計理論に基づいて、延伸率 α に保った変形ゴムに作用する応力を $f(0)$ とした場合の周知の式は、次のごとくである⁴⁾。

* 東北大学・非水溶液化学研究所 〒980 仙台市片平2の1の1

Fig. 1 Mechanism of network chain-scissions x : scission point. $\Delta q_m(t)$ is the total number of x points.

$$f(0) = n(0)RT(\alpha - \alpha^{-2}) = N(0)kT(\alpha - \alpha^{-2}) \quad (1)$$

ここで、 $n(0)$, $N(0)$ はそれぞれ単位体積中の網目鎖分子のモル数、個数。 R , k , T はそれぞれガス定数、ボルツマン定数及び絶対温度。化学変化により t 時間後に、初期架橋密度 $n(0)$ (又は $N(0)$) から $n(t)$ (又は $N(t)$) に変化した時、

$$f(t) = n(t)RT(\alpha - \alpha^{-2}) = N(t)kT(\alpha - \alpha^{-2}) \quad (2)$$

が成立するから、次式が成立する。

$$\frac{f(t)}{f(0)} = \frac{n(t)}{n(0)} = \frac{N(t)}{N(0)} \quad (3)$$

Fig. 1 において、時間 t より更に Δt 時間経過の間に $\Delta q_m(t)$ 個の新たな切断が生じた場合、未切断分子鎖領域 (Fig. 1 の実線部分) でこの切断が生じているものの数を $\Delta N(t)$ 個とすれば、 $\Delta N(t)/\Delta q_m(t)$ の値は明らかに $xN(t)$ と $xN(0)$ の比、すなわち次式で示される。

$$-\frac{\Delta N(t)}{\Delta q_m(t)} = \frac{N(t)}{N(0)} \quad (4)$$

上式をもっと一般化すれば、

$$-\frac{dN(t)}{dq_m(t)} = \frac{N(t)}{N(0)} \quad (5)$$

積分して、

$$q_m(t) = -N(0) \ln \frac{N(t)}{N(0)} = -N(0) \ln \frac{f(t)}{f(0)} \quad (6)$$

実験結果から切断速度は、ほぼ一定であることが多くの場合認められているので、

$$q_m(t) \approx q_0 t \quad (7)$$

ここに、 q_0 は単位時間内の主鎖分子切断数であり、式(7)を式(6)に代入して、

$$\frac{f(t)}{f(0)} \approx e^{-k_1 t} \quad (8)$$

それゆえ、架橋高分子で主鎖切断の場合、化学緩和曲線は式(8)のような近似 Maxwell 型曲線で Fig. 2 のように表示できる。

天然ゴムを始めとして、他の炭化水素型ゴム物質においても、これらの化学緩和曲線は近似 Maxwell 型をとることが明らかである。相対応力 $f(t)/f(0)$ と t との関係は、次のようである。

$$f(t)/f(0) = \phi(k_1, t) \quad (9)$$

ここに、 k_1 は温度 T のみの関数であり、次のような Arrhenius の式で表される。

$$k_1 = A \exp(-E_{act}/RT) \quad (10)$$

Fig. 2 Chemical stress-decay curves for several synthetic rubber vulcanizates of hydrocarbon-type structure at 100°C.

Fig. 3 Effect of temperature on chemical stress-decay for a natural-rubber vulcanizate. Lines are computed from eqns. (8) and (10). Points are experimental data.

いま与えられた加硫天然ゴムにつき、各温度 (100, 110, 120, 130°C) における $\log\{f(t)/f(0)\}$ 対 t の関係をプロットすると、Fig. 3 のような直線をうるが、この理由は上記の近似 Maxwell 型から容易に推定できる所であり、加硫天然ゴムの場合 E_{act} 値は大体 (30 ± 2) Kcal/mol で次式が成立することが見いだされた。

$$k_1 = 8.1 \times 10^{12} \exp(-30.4 \text{ Kcal}/RT) \quad (11)$$

[B-1]⁵⁾ Maxwell 型減衰より一般的な緩和曲線

上述したように、炭化水素系ゴム加硫物において、化学緩和曲線は主鎖分子切断の場合、式(8)に示されるような近似Maxwell型曲線となり、 $\log\{f(t)/f(0)\}$ 対 t の関係は Fig. 3 のように直線となる。しかしながら、より精密に観察すると必ずしも直線関係を示すとは限らず、この離反程度は試料、条件によって異なるが、一たん離反し始めると直線の下方向へ指数的減少傾向を示すこ

とが見いだされる。この減少傾向は、1)温度が高いほど、2)観測時間 t が長いほど、3)精製された試料ほど顕著にあらわれる。また、ゴムの種類にも依存し、硫黄加硫の天然ゴム及びガタパーチャでは離反傾向が少ないが、DCP加硫の天然ゴム及びガタパーチャでは著しい。Fig. 4 から明らかなように、未精製 DCP 加硫ガタパーチャでは、Maxwell 型減衰からの著しい離反が観測されるが、いったん精製するとこの離反程度はもっと著しくなり、これは Fig. 5 より明かである。Fig. 4 におけるデータを用い、式(6)より $q_m(t)$ 対 t の関係を求めると、Fig. 6 の点のようになる。図から明らかなように、時間が経過するにつれ、急激に主鎖分子切断速度が増加してゆくことは、DCP加硫ガタパーチャの劣化過程が自動酸化反応であることを示している。この場合の実験式として、Fig. 6 より従来の式(7)の代わりに式(12)が得られる。

$$q_m(t) = at + b \exp(ct) \quad (12)$$

この式における各定数は Table I のとおりである。通常の自動酸化機構によれば、

ここで、 w_i は反応初期の速度定数、 δ は ROOH と RH の反応

Fig. 5 $\log f(t)/f(0)$ vs. time t curves for unpurified and purified trans-1,4-polyisoprene.

Fig. 4 $\log f(t)/f(0)$ vs. time t curves at various temperatures in air for 1,4-polyisoprene.

Fig. 6 $q_m(t)$ vs. time t curves at 110°C, and 120°C for trans-1,4-polyisoprene, : exptl., — : calc. from eqn. (12).

Table I Degradation parameters in eqn. (12).

Temp. in °C	$10^7 \cdot a$ mol cm ⁻³ min ⁻¹	b mol cm ⁻³	c min ⁻¹
90	2.35	8.71×10^{-9}	0.0215
100	6.68	4.68×10^{-8}	0.0334
110	13.4	3.39×10^{-7}	0.057
120	27.6	1.31×10^{-6}	0.116
130	56.9	4.67×10^{-6}	0.159

のさい生ずるペルオキシラジカルの平均数。もし、ペルオキシラジカルの不活性化が不純物 (AH) のために停止段階で生ずると考えれば、

また、切断速度がペルオキシラジカル濃度に比例すると仮定すれば、

$$\frac{dq_m(t)}{dt} = k[\text{RO}_2\cdot] \quad (13)$$

アルキル及びペルオキシラジカルの定常状態における濃度下では、

$$[\text{RO}_2\cdot] = \frac{1}{k_5[\text{AH}]_0} \cdot \{w_i + k_4\delta[\text{RH}] \cdot [\text{ROOH}]\} \quad (14)$$

ここで、 $[\text{AH}]_0$ は不純物の初期濃度、初期反応段階におけるハイドロペルオキシ濃度を無視すると、

$$[\text{RO}_2\cdot] = \frac{w_i}{k_5[\text{AH}]_0} \quad (15)$$

式(13)、(15)より

$$\frac{dq_m(t)}{dt} = \frac{k w_i}{k_5[\text{AH}]_0} \quad (16)$$

明らかに上式の右辺は一定であり。ゆえに t の初期段階では、 $q_m(t) = q_0 t$ が成立することがわかる。一方、終盤過程で酸化反応は非定常状態となり、アルキラジカルに対して定常状態下で下記の微分方程式が成立する。

$$\frac{d[\text{RO}_2\cdot]}{dt} = w_i + k_4\delta[\text{ROOH}] \quad (17)$$

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = k_2[\text{RH}][\text{RO}_2\cdot] - k_4\delta[\text{ROOH}] \quad (18)$$

上式より次式が誘導される。ただし、 $[\text{AH}]$ の濃度が非常に小さい場合である。

$$[\text{RO}_2\cdot] = a_1 e^{\lambda_1 t} + a_2 e^{\lambda_2 t} + b \quad (19)$$

ここで、 λ_2 が負であれば λ_1 は正になる。 t が長い領域では式(19)の右辺の第1項のみが重要となるので、式(15)、(19)より

$$q_m(t) = at + b \exp(ct) \quad (20)$$

が導かれる。これを用いたMaxwell型減衰より一般的な緩和曲線は、

$$\log\{f(t)/f(0)\} = -k_1 t - b \exp(ct) \quad (21)$$

[B-2]⁶⁾ 拡散を考慮した化学緩和 (定常状態)

従来行われてきたケモレオロジーの研究では、すべて試料皮膜の厚さは薄く拡散支配の影響がない場合が取り扱われてきた。しかし、実際に使用される架橋ポリマーの多くは肉厚であり、それ故拡散を考慮しないケモレオロジーの研究は実際にはほとんど役立たない。それゆえ我々は定常状態における化学緩和において、ガス拡散と化学反応の両者を同時に考慮に入れた場合の研究結果についてのべる。

もし拡散が一次の化学反応と併起した場合、一次元での拡散方程式は、

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) - kc \quad (22)$$

もし分子鎖切断がゴムの分子鎖と酸素分子の化学結合に比例して生じるなら、定常状態では $\partial c / \partial t = 0$ であるから、式(22)は

$$D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) = kc = \varepsilon \cdot q \cdot c \quad (23)$$

ここで、 c は酸素濃度、 D は拡散定数、 k は一次の酸素消費速度定数、 ε は切断効率、 q は主鎖分子切断速度。

Fig. 7 のように厚さが $2l$ で無限の表面をもった加硫ゴム試料の場合、この膜の両面に存在する空気中の酸素濃度を c_0 とし、中心 $x=0$ より x の所の濃度を c とすると、 $c_{x=\pm l} = s c_0$ となる。ここで、 s は溶解係数。いま式(23)を解くと、

$$c = s c_0 \cosh \left(\sqrt{\frac{k}{D}} x \right) / \cosh \left(\sqrt{\frac{k}{D}} l \right) \quad (24)$$

試料膜単位面積当たりの酸素吸収速度 F は、

Fig. 7 Coordinates for a film of vulcanizate with thickness $2l$.

Fig. 8 $\log f(t)/f(0)$ vs. time t curves for various film thickness ($f(0)$: initial stress; $f(t)$: stress at time t).

$$F = 2D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=l} = 2sc_0 \sqrt{Dk} \cdot \tanh \left(\sqrt{\frac{k}{D}} l \right)$$

したがって、膜の単位体積当たりの酸素吸収速度 $F/2l$ は、

$$F/2l = \frac{sc_0 \sqrt{Dk}}{l} \cdot \tanh \left(\sqrt{\frac{k}{D}} l \right) \quad (24)$$

加硫ゴムの主鎖分子切断反応の場合、相対応力 $f(t)/f(0)$ に関しては、(6)式より分子切断平均速度は q_{av} なるゆえ、

$$\log \frac{f(t)}{f(0)} = -\frac{q_{av}}{N(0)} \quad (25)$$

及び上述の理由から次式が成立する。

$$F/2l = \epsilon q \quad (26)$$

Fig. 8 ではこの場合、0.0751cm 以上の膜厚試料では拡散の影響のため、緩和挙動が膜厚に依存することを示す。式(24)、(26)より

$$q_{av} l = \frac{sc_0 \sqrt{Dk}}{\epsilon} \cdot \tanh \left(\sqrt{\frac{k}{D}} l \right) \quad (27)$$

もし、 l が小さい値をとるならば、式(27)は

$$q_{av} \approx \frac{sc_0 k}{\epsilon} \quad (28)$$

式(28)は厚さ $2l$ が薄い場合、 q_{av} が一定値をとることを表している。これは Fig. 9 の実験結果 (黒丸点) から証明される。一方、 l が大きい値をとる場合は、式(27)は式(29)になる。

$$q_{av} l \approx sc_0 \sqrt{Dk} / \epsilon \quad (29)$$

すなわち、上式は試料膜の厚さ $2l$ が増大するほど $q_{av} l$ が一定値に近づくことを意味し、これは $q_{av} l$ 対 $2l$ の関係を示した Fig.

Fig. 9 Relation between the average rate of scission q_{av} and thickness $2l$.

Fig. 10 Relation between the product $q_{av} l$ and thickness $2l$.

Fig. 11 Plot of $\tanh^{-1}(\epsilon q_{av} l / C_s \sqrt{DK})$ against l .

$$\sqrt{k/D} = 33.6 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

Fig. 12 Distribution of O_2 concentration in the film for various thickness at 115°C .

10からも明らかである。また、式(27)を変形すれば、

$$\tanh^{-1} \left(\frac{q_{av} l \epsilon}{sc_0 \sqrt{Dk}} \right) = \sqrt{\frac{k}{D}} l \quad (30)$$

Fig. 13 Plot of logarithm of $\sqrt{k/D}$ vs. reciprocal absolute temperature.

Fig. 10 から得られた極限值 $sc_0\sqrt{Dk}/\varepsilon$ を用い, $\tanh^{-1}(q_{av}l\varepsilon/sc_0\sqrt{Dk})$ 対 l のプロットを行うと, 式(30)から予想されるように, Fig. 11 の理論曲線に一致する実験データが得られ, この勾配から $\sqrt{k/D}$ 値が求まる. この値を式(29)に代入して, 式(29)の理論曲線を描くと Fig. 12 のごとくなる. この図から定常状態における膜厚と拡散した試料中への酸素濃度分布との関係が明らかとなる. また, $\sqrt{k/D}$ と $1/T$ との関係をプロットすると, Fig. 13 のようになり, これは式(31)で表される.

$$\sqrt{\frac{k}{D}} = A \exp\left\{-\frac{(E_K - E_D)}{2RT}\right\} \quad (31)$$

E_K , E_D はそれぞれ酸化反応, 拡散の活性化エネルギー.

[B-3]⁷⁾ 拡散を考慮した化学緩和 (非定常状態)

前章の方法では, k/D の値を求めることはできたが, k 及び D の絶対値を独立的に求めることは不可能であった. しかしながら, 非定常状態下の拡散機構を検討する本章での解析でこれが可能となった. すなわち, 拡散が一次の化学反応と併起した場合, 一次元での拡散方程式は既述の式(21)のように,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right) - kc \quad (21)$$

化学反応が生じていない場合の上式の解は,

$$c = k \int_0^t c_1 e^{-kt} dt + c_1 e^{-kt} \quad (32)$$

ここで, c_1 は $k=0$ の場合の式(21)の解である. 初期条件 $t=0$ の時の $c=0$ ($-l \leq x \leq l$) 及び境界条件 $c=sc_0$ ($x=\pm l$), 及び $t>0$ の時の $\frac{\partial c}{\partial x}=0$ ($x=0$) を導入し, 更に式(32)を用いれば式(21)は次式のようになる.

$$\frac{c}{sc_0} = \frac{\cosh(\sqrt{k/D}x)}{\cosh(\sqrt{k/D}l)} - \frac{2}{l} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{D\sqrt{\alpha_{1n}}}{D\alpha_{1n} + k} e^{-(D\alpha_{1n} + k)t} \cos\sqrt{\alpha_{1n}} \cdot x \quad (33)$$

ここで, $\alpha_{1n} = [(2n+1)\pi/2]^2$

経過時間 t における総切断分子モル数 $Q(t)$ は, x 及び t に関して式(33)を積分することによって得られる. すなわち,

$$Q(t) = \left\{ \frac{sc_0\sqrt{Dk}}{\varepsilon l} \tanh(\sqrt{k/D}l) \right\} t - \frac{2sc_0Dk}{\varepsilon l^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\alpha_n^2} + \frac{2sc_0Dk}{\varepsilon l^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha_n t}}{\alpha_n^2} \quad (34)$$

ここで, $\alpha_n = D\alpha_{1n} + k$

式(34)の右辺の第1項の係数は, 定常状態における平均分子切断速度 q_{av} を示し, 第2項は無限係数を総計することにより, これを G で示せば,

$$G = (sc_0/2\varepsilon x)(\tanh X - X \operatorname{sech}^2 X) \quad (35)$$

ここに無次元数 X は, $X = \sqrt{k/D}l$

上式の右辺の最後の項は, $\log\{Q(t) - q_{av}t + G\}$ 対 t のプロットにより得られ, この項は単一の指数項 ($n=0$ の場合) で示される. G/q_{av} , α_0 をそれぞれ k , X で表せば,

$$\alpha_0 = 1/[(\pi/2X)^2 + 1] \quad (36)$$

$$G/q_{av} = (1/2k)(1 - 2X \operatorname{cosech} 2X) \quad (37)$$

式(36), (37)から

$$\operatorname{cosech} Y = [\pi^2 + Y^2(1 - 2\alpha_0 G/q_{av})]/Y(\pi^2 + Y^2) \quad (38)$$

ここで, $2X=Y$, α_0 , G 及び q_{av} の値は実験結果より求まるので, k 及び D の定数値は式(38)の解より計算できる. 実験方法は Fig. 14 に示す. この図で明らかなように, まず応力緩和を N_2 気流中で測定し, ついで突然雰囲気気を N_2 より空気に急変し, $t=0$ から再び緩和を観察する. Fig. 15 から明らかなごとく, 122°C での $Q(t)$ 対 t の関係を示しているが, また同図で $\log\{Q(t) - q_{av}t + G\}$ 対 t の関係も描かれ, 直線で近似されているのが明らかである. それゆえ α_0 値が容易に決定され, また D , k 値も求められる.

[B-4]⁸⁾ 超劣化加硫ゴムの構造と物性

[A] でのべた式(1)は, 周知のとおり成立が明らかであるが, 式(2)の成立はまだ誰も証明してはいない. はなはだ疑問に値する

Fig. 14 Schematic representation for the analysis of a transient stress-relaxation curve. The atmosphere is changed instantaneously at time zero.

Fig. 15 Transient $Q(t)$ vs. t curve for cis-1,4-polyisoprene vulcanizate at 122°C. α_0 is determined from the slope of $\ln[Q(t) - q_{av}t + A]$ vs. t plot.

Fig. 16 Comparison of chemical relaxation method with the other method such as IR.

式である。従来までの諸研究の結果判明していることは、Fig. 16のように劣化の初期段階では化学レオロジーの手法が威力を発揮し、これによるポリマーの劣化程度の定量精度は、他のいかなる手段、IR、NMR などより抜群である。しかしながら、劣化が逐次進行し増大してくると、化学レオロジーの手法は不十分となり、むしろ IR、NMR など従来の分析手段が卓効を奏するようになる。これらの間の関係を示したのが Fig. 16 である。式(2)の成立が疑問に値する理由は、下記からも明らかである。Fig. 17 の左方は未切断網状高分子試料であり、この架橋密度を n とする。

同図右方は既切断劣化網状高分子であり、この場合も架橋密度を n とする。この場合、常識的な判断からも明らかなように、左右双方試料の架橋密度が等しく n であっても、未切断の完全架橋高分子と劣化架橋高分子とは、たとえ等条件下（温度、延伸率一定）の応力にせよ等しくはならない。すなわち、Fig. 17 から $f_1 \neq f_2$ である。ところが同図で明らかなように、左方の式 $f_1 = nRT(\alpha - \alpha^{-2})$ は式(1)であり、正当であるが右方の式 $f_2 = n'RT(\alpha - \alpha^{-2})$ は α 、 T ともに一定で、 $f_1 \neq f_2$ であるから当然同じはずの n が異なる。すなわち、明らかに右方の式、式(2)は成立不十分

Fig. 17 Relationship between tensile stress and network chain density on undegraded rubber and/or degraded rubber.

Fig. 18 Comparison between the change in the network chain density of DCP-cured NR calculated according to eq. (3) and that calculated according to eq. (6)', (39) and (40) based on the thermo-oxidation of uncured NR at 110°C and 120°C.

の式である。それゆえ、ここでの研究目的は式(2)が一定劣化条件下で経過時間 t のどの段階まで近似的に成立するか、その限界領域を確認することである。すなわち、上述の理由のため

$$f(0) = n(0)RT(\alpha - \alpha^{-2}) = N(0)kT(\alpha - \alpha^{-2}) \quad (1)$$

$$f(t) \neq n(t)RT(\alpha - \alpha^{-2}) \neq N(t)kT(\alpha - \alpha^{-2}) \quad (2)$$

式(2)は成立しないので、

$$\frac{f(t)}{f(0)} \neq \frac{n(t)}{n(0)} \quad \frac{f(t)}{f(0)} \neq \frac{N(t)}{N(0)}$$

しかしながら、次式は前述の理由により成立する。

$$\frac{n(t)}{n(0)} = e^{-\frac{q_m(t)}{n(0)}} \quad (6')$$

ここで、未加硫試料を加硫試料と同じ条件下で劣化させ、式(39)より劣化後の数平均分子量を見だし、式(6')及び(40)の両式より劣化後ポリマーの架橋密度を測定できる。

$$[\eta] = 5.02 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.67}$$

$$(\text{例えば、天然ゴム、トルエン} 25^\circ\text{C}) \quad (39)$$

$$q_m(t) = \rho \{ \bar{M}_n(t)^{-1} - \bar{M}_n(0)^{-1} \} \quad (40)$$

ρ : 密度, $\bar{M}_n(0)$, $\bar{M}_n(t)$: 劣化前後の未加硫試料の数平均分子量。例えば、加硫天然ゴムを一定条件下で高温酸化劣化せしめ、 t 時間後の残存有効鎖数 ($n_{\text{real}}(t)$ と称す) を式(39), (40), (6') から求める一方、不正確な式である事を承知の上で、式(2)を使用して相対応力変化から、同じく残存有効鎖数 ($n_{\text{obs}}(t)$ と称す) を求め、両者の $n(t)$, $n_{\text{real}}(t)$ (●で示す), 及び $n_{\text{obs}}(t)$ (○で示す) の値を t に対して示すと Fig. 18 のごとくなり、100°C, 120°C ともにある一定の $n_c(t)$ (限界有効鎖数) 以内、あるいは一定の劣化時間 t 以内では $n_{\text{real}}(t) \doteq n_{\text{obs}}(t)$ とみなしてよいこと、つまり式(2)

$$f(t) = n(t)RT(\alpha - \alpha^{-2}) = N(t)kT(\alpha - \alpha^{-2}) \quad (2)$$

の成立をこの範囲内 ($n_c(t) \leq n(t)$) では近似的に認めてもよいことがわかる。同じ劣化条件下で t 時間後の劣化加硫天然ゴムの応力を実測してこれを $f_{\text{obs}}(t)$ とし、一方粘度法により上述の式(39), (40), (6') から求めた有効鎖数 $n_{\text{real}}(t)$ を式(1)に代入して得た f_{real}

Fig. 19 $f_{\text{real}}(t)$ vs. $f_{\text{obs}}(t)$ plots.

(t) とを、比較検討するため Fig. 19 にプロットすると、Fig. 18 と同様、劣化の初期段階では $f_{\text{obs}}(t) \approx f_{\text{real}}(t)$ であるが (図中 45°C の破線にあるので)、時間 t が経過するにつれこの破線から背離し、式(2)の不成立が明らかとなる。測定温度 100, 110, 120°C のうち温度が低い方が式(2)の成立限界時間 t が長くなってゆくのは興味深い。同じ実験を応力の代わりに t 時間経過後の劣化試料の網目密度 ν_e を Flory, Rehner の膨潤法から実測し、 $\nu_{e1, \text{obs}}(t)$ とし、前述の $n_{\text{real}}(t)$ を $\nu_{e1, \text{real}}(t)$ として、前図と同様に $\nu_{e1, \text{obs}}(t)$ 対 $\nu_{e1, \text{real}}(t)$ のプロットを行い、この結果を Fig. 20 に示す。更に劣化試料のゾル分率 $s(t)$ を実測し、Horikx

Fig. 20 Plots of $\nu_{e2,real}(t)$ vs. $\nu_{e2,obs}(t)$ determined by means of swelling method.

Fig. 21 Plots of ν_2/ν_1 vs. $n_{real}(t)/n(0)$ determined by means of sol-gel fraction method.

の式⁹⁾より相対架橋密度を誘導し、これを ν_2/ν_1 とし前述の $n_{real}(t)/n_{real}(0)$ と、両者のプロットを行ったのが Fig. 21 である。Fig. 20, Fig. 21 から明らかなように、Fig. 19 の場合と共通して劣化の初期段階のみ一致し、それ以後はいずれの場合も背馳していることが明らかである。すなわち、劣化が進行段階の場合は式(2)はまったく成立せず、従って式(6)を用い $f(t)/f(0)$ 値より主鎖切断数 $q_m(t)$ を求めることは不可能である。しかしながら、上述の諸結果より劣化進行段階における場合の顕著な劣化、及び超劣化の場合に式(2)に代わって成立する式を、次のごとく求めた。

$$n_{real}(t) = n_{obs}(t) - A \exp\{-B n_{obs}(t)\} \quad (41)$$

$$f_{obs}(t) - C \exp\{-D f_{obs}(t)\} = n_{real}(t) RT(\alpha - \alpha^{-2}) \quad (42)$$

A, B, C, D はいずれも各条件（温度、架橋密度）に依存する定数であり、Fig. 22 のようである。超劣化のさいにも式(41), (42)が成立すると考えられ、 $f_{obs}(t)$ の実測から $n_{real}(t)$ を得、 $q_m(t)$ の真値が求まることになるので、下記のような破壊の化学レオロジーの研究が可能になり、現在実測中である。

Fig. 22 The dependence of A and C for temperature and/or the initial network chain density. B and D are approximately constant.

Fig. 23 The relation between stress and strain.

Fig. 24 $q_m(s_i)$ at the strain S_i , of rubber vulcanizate.

つまり加硫ゴム試料の応力～歪曲線を切断破壊が生ずるまで描くと Fig. 23 のようになる。この破壊点 s_b に至るまでの各点 s_1, s_2, s_3 で生じているそれぞれの切断数 $q_m(s_i)$, 残存有効鎖数 $n(s_i)$ が Fig. 24 のように求まるはずである。

[B-5] 延伸率に依存する化学緩和の式¹⁰⁾

Lee, Williams らが最近求めた応力と延伸率間の関係式は、式(1)の代わりに式(43)のようになる。

$$f(0) = G(2C_3/G)^{\alpha-1/b} (\alpha - \alpha^{-2}) \quad (43)$$

ここで、 $2C_3 = 2C_2 + G$, b は定数。また、 G 値は下式で与えられる。

$$G = G_0(d)^g \exp(h/T) \quad (44)$$

ここで、 G_0 は零ずり弾性率、 T は絶対温度、 d は引張り方向の変形速度テンソルに関する定数、 g, h は材料に依存する物質定数。

また、

$$2C_2 = 2C_{21} + 2C_{211} \quad (45)$$

$2C_{21}$ は一次架橋に無関係に先天的に網目構造中に存在している一次結合に基づくずり弾性率、 $2C_{211}$ は架橋反応後に生じた二次結合力に基づくずり弾性率。 $2C_{211}$ は剪断応力 G の関数、また G は架橋密度の関数である。

$$2C_{211} = \gamma(G)^v \quad (46)$$

ここで、 r, v は実験的に決定される物質定数。 $2C_{211}$ は化学構造的に Fig. 25(a), (b) に示されるような一次架橋生成に左右されるからみ合い結合に基づく定数である。結局最終的に誘導された式は、

$$\frac{f(t)}{f(0)} = A(t) \left[\frac{1 + \gamma \{G(0)\}^{v-1} \{A(t)\}^{v-1} + A(t)^{-1} \{2C_{21}/G(0)\}}{1 + \gamma \{G(0)\}^{v-1} + 2C_{21}/G(0)} \right]^{\alpha-b} \quad (47)$$

$$\text{ここで、} A(t) = \left\{ \left[\frac{G(0)}{RT} \right]^{1-m} (1-m) K t + 1 \right\}^{\frac{1}{m-1}}$$

$G(0)$: 反応前試料のずり弾性率、 C_{21} : からみ合い結合に基づくずり弾性率、 b, r, v : ともに材質定数、 m : 化学反応の次数、 K : 反応速度定数。式(47)を $f(t)/f(0) \sim \alpha$ について理論曲線を描くと、Fig. 26 のようになる。

(a)

(b)

Fig. 25 (a) The evolution of a positive secondary entanglement in a cross-linking process. The dot indicates the cross-linking site, and the arrow indicates the entanglement site, which is an ineffective entanglement before the cross-linking reaction.

(b) The evolution of a negative secondary entanglement in a cross-linking process. The arrow indicates an entanglement, and the dot indicates a cross-linking site. In this case the cross-linking reaction occurs at the entanglement site.

2・2 架橋点切断の場合

[A]

Fig. 26 A theoretical prediction between the stress ratio and aging time under various stretch ratios of a chemical-stress relaxation test.

架橋高分子の劣化反応の場合、架橋点切断のみが生ずると仮定すると、初期架橋密度 $c(0)$ 、 t 時間後の架橋点切断数 $q_c(t)$ の場合、次式が成立する。

$$\frac{dq_c(t)}{dt} = k\{c(0) - q_c(t)\} \quad (48)$$

上式を解けば、

$$q_c(t) = c(0) \cdot (1 - e^{-kt}) \quad (49)$$

一方、相対応力 $f(t)/f(0)$ と $q_c(t)$ との間には式(50)が成立する。

$$\frac{f(t)}{f(0)} = 1 - \frac{2q_c(t)}{n(0)} \quad (50)$$

Fig. 27 The relation between the distance of crosslinkage and that of mainchain.

理想的な網状架橋構造の場合は、

$$2c(0) = n(0) \quad (51)$$

それゆえ、式(50)、(51)の両方を式(49)に代入すると、

$$\frac{f(t)}{f(0)} = e^{-kt} \quad (52)$$

すなわち、架橋点切断の場合は式(52)で示されるような、理想的な単一 Maxwell 型減衰で示される。

[B] 特殊架橋構造を考慮に入れた場合¹¹⁾

網状高分子の場合、応力とひずみの間には式(1)で示されるような周知の関係があるが、近年、架橋構造が更に詳細に検討され、いろいろと補正理論が提出されている。

すなわち、架橋分子鎖数 $\bar{n}_c$ が、架橋点間分子鎖数 $\bar{n}_m$ にくらべて、(I) $\bar{n}_m \gg \bar{n}_c$ の場合 Fig. 27(a) のように、架橋点と考えてよい。それゆえ、この場合は従来のように 4 官能性点の架橋であり、架橋剤の官能性を表示する値を Z とすると、この場合は $Z=2$ となる。(II) $\bar{n}_m \approx \bar{n}_c$ の場合 Fig. 27(b) のように、架橋点間分子鎖数 $\bar{n}_m$ と架橋分子鎖数 $\bar{n}_c$ との差がなくなってくるので、この場合は架橋鎖 $\bar{n}_c$ も 1 つの網目鎖と考えられ、したがって図のように $Z=3$ と考えられる。(III) $\bar{n}_m \ll \bar{n}_c$ の場合 この場合は架橋分子鎖数 $\bar{n}_c$ と架橋点間分子鎖数 $\bar{n}_m$ との関係が逆転し、この結果

Fig. 28 Chompff-Duiser network model. (I) Unit of tetrafunctional network; (II) decoupled mathematical equivalent.

は Fig. 27(c) のようになり, $Z=1$ に近づく. しかしながら, 一方(I)のような架橋点を示す架橋構造の場合でも, この架橋点が Fig. 28 のように可逆的結合, 解離を示すような特殊架橋構造の場合, 又はこれほど極端でなくとも架橋点が動き易く, 周囲の主鎖分子構造との相互作用がある場合には, 式(1)のような周知の式は成立せず, 式53のような改良式となる.

すなわち,

$$f(0) = \{n(0) - h\mu\} kT \frac{\langle r^2 \rangle}{\langle r_0^2 \rangle} (\alpha - \alpha^{-2}) \quad (53)$$

ここで, $\langle r_0^2 \rangle$ は両末端が固定されていない平均自由鎖長, $\langle r^2 \rangle$ は両末端が固定されている平均束縛鎖長, 架橋高分子構造においてトポロジカルな影響がない場合は $\langle r^2 \rangle / \langle r_0^2 \rangle = 1$, 存在する場合は $\langle r^2 \rangle / \langle r_0^2 \rangle < 1$. $\langle r^2 \rangle / \langle r_0^2 \rangle = 0$ とおき, 0 はフロントファクターとして種々検討されている. μ は架橋点数/cc であり, h は架橋点の状態を示すパラメーター. すなわち, 架橋点固定した理想網状高分子の場合は $h=0$, 最も動き易く周囲の主鎖分子に影響を与える時は $h=1$. 残念ながらこのように異なる状態にあり, 異なる影響力をもつ架橋点の切断を考慮に入れたケモレオロジー研究はまだ全く行われていない.

2・3 交換鎖切断反応の場合

[A]

ゴム網目鎖中の結合が, 化学的交換反応を行うような物質の最もよい例の一つにポリスルフィドゴムがある. 結合中にはジスルフィド結合が大部分を占めるが, モノスルフィド結合—S—, トリスルフィド結合—SSS—, テトラスルフィド結合—SSSS—なども主鎖中に存在する. 終端網目鎖の末端は, SH 基である場合が多い. 鎖中には—S_x—結合以外に, —S⁺...M⁺...S⁺—型のイオン結合, 終端網目鎖の末端には —S⁺...Na⁺ などもある. このような結合の化学的交換反応には, 次のようなものがある¹²⁾.

ここで, R 及び R' は重合体の鎖を表す. 次のような基本的鎖構造をもつシリコンゴムも式59で示されるような交換反応をうける¹³⁾.

ある鎖が結合の交換にあずかると, その鎖は試料の外的な長さに関して緩和し, その長さに保たれている試料の応力にはもはや寄与しないと考えられる. したがって, 結合の交換をうけていない $N(t)$ 個の網目鎖だけが応力に寄与するので, 式60が得られる.

$$f(t) = N(t) kT (\alpha - \alpha^{-2}) \quad (56)$$

応力の緩和に寄与するような交換反応は, 次のような速度式に従うと考えられる.

$$-\frac{dN(t)}{dt} = k' \cdot \bar{x}_m \cdot m_2 \cdot N(t) \quad (57)$$

ここで, $\bar{x}_m$ は網目鎖中の交換をうける結合の平均数, m_2 はゴム試料の 1 cm³ 当たりの S—Na 末端基数, k' はある特定の速度定数. 境界条件は $t=0$ において $N(t)=N(0)$ であるから, 式57を積分すると

$$N(t) = N(0) \cdot e^{-k't} = N(0) \cdot e^{-t/\tau} \quad (58)$$

ここで, $k = \bar{x}_m \cdot m_2 \cdot k'$, $\tau = 1/k$. 式58を式56に代入して整理すると, 次式のようになる.

$$f(t)/f(0) = e^{-k't} = e^{-t/\tau} \quad (59)$$

すなわち, 典型的な交換反応を行う場合の応力緩和機構もまた, 典型的な単一の Maxwell 曲線に従う.

[B] 交換力の強弱を考慮に入れた場合¹⁴⁾

実際の交換反応が生ずる場合, 交換箇所はすべて同一の結合の強さをもつわけでなく, 強弱が存在する. 最近この交換力の強弱を考慮に入れた取り扱いがなされ, 本研究は前進した. すなわち, 結合の強さはすべて同一でなく, これら結合の中 ρ_w だけ弱い結合が存在する. そこで網目鎖を単位体積当たり $N_0, N_1, \dots, N_{\bar{x}_m}$ 種の鎖に分類し, それぞれの種類の鎖は $0, 1, 2, \dots, \bar{x}_m$ 個の弱い結合をもっているものとする. 網目鎖総数を $N(0)$ とすれば, 各種類の鎖はそれぞれ次式で示される.

$$\begin{aligned} N_0 &= N(0) (1 - \rho_w)^{\bar{x}_m} \\ N_1 &= N(0) \bar{x}_m \cdot (1 - \rho_w)^{\bar{x}_m - 1} \rho_w \\ N_2 &= N(0) \frac{\bar{x}_m(\bar{x}_m - 1)}{2} (1 - \rho_w)^{\bar{x}_m - 2} \cdot \rho_w^2 \\ &\dots\dots\dots \\ N_{\bar{x}_m} &= N(0) \rho_w^{\bar{x}_m} \end{aligned} \quad (60)$$

式60で示される ρ_w の弱い結合を含む網目鎖においては, 通常 ρ_w の確率は非常に小さいので, 式60の左辺総数を $N(0)$ で割った値, すなわち $f(t)/f(0) = (N_0 + N_1 + N_2 + \dots + N_{\bar{x}_m})/N(0)$ を計算する場合, 第3式以下はすべて $\rho_w^n \approx 0$ ($n \geq 2$) となり, $N_2 = \dots = N_{\bar{x}_m} = 0$ となる. それゆえ,

$$\begin{aligned} \frac{f(t)}{f(0)} &= (1 - \rho_w)^{\bar{x}_m} \cdot \exp(-k \bar{x}_m \cdot t) \\ &\quad + \bar{x}_m (1 - \rho_w)^{\bar{x}_m - 1} \cdot \rho_w \cdot \exp[-\{k(\bar{x}_m - 1)t + k_w t\}] \end{aligned} \quad (61)$$

ここで, k は通常の結合定数, k_w は弱い結合の速度定数. それゆえ, 式61を簡易化すると次のようになる.

$$\frac{f(t)}{f(0)} = A e^{-k_1 t} + B e^{-k_2 t} \quad (62)$$

すなわち, 典型的な交換反応に基づいて生じる応力緩和は, 厳密に言えば式59ではなくむしろ式62で表示できることが明らかとなった.

2・4 架橋生成反応の場合

[A]

ポリマーを加熱, 光, 放射線などの条件下におくと, 劣化による分子切断反応が生じる一方, 架橋生成反応が生じる場合もある. このような架橋生成反応が生じた場合, この生成量を連続的にしかも簡易迅速に決定できる方法が, まず Tobolsky らにより提唱された¹⁵⁾. 試料をまず未伸長状態で一定温度下で, ある時間 ($t=t_1$) 放置し化学反応にあずからせる. 次にこの試料を一定伸

Fig. 29 Mechanisms of continuous and intermittent stress-relaxation measurement. (A) Intermittent stress-relaxation measurement. (B) Continuous and intermittent stress-relaxation curves. (a) Intermittent (b) Continuous.

長率 α だけ引張り、す早く応力 f_1 を実測後原長に戻し、更に $t=t_2$ 時間放置し、また前述と同じ伸長率 α 下での測定を行い、この方法をくり返す。いま t 時間後の伸長率 α 下で測定された試料の応力は、この時点での試料の構造中の切断反応と架橋生成反応の結果に対応する。このさい延伸下での測定時間はごく短いので、この間生成する架橋量は何ら測定中の応力には影響を与えないと考える。一方、Fig. 29(b)で示すように、本法（不連続応力緩和法）は従来の連続法と同条件下で併用するため、両方法の差引きの間隔、図中のXが t 時間の架橋生成量 $\Delta c(t)$ を示す値となる。以上の経過をより正確に数式的表現で示すと次のようになる。すなわち、架橋高分子に切断反応と架橋反応が同時に生じた場合、時間 t までの有効鎖分子切断数を $q(t)$ 、新しい生成架橋量 $\Delta c(t)$ 、初期架橋量を $c(0)$ とすれば、 t 時間後の網状分子鎖数 $n(t)$ は、

$$n(t) = 2c(t) = 2c(0) - q(t) + 2\Delta c(t) \quad (63)$$

ただし、 $c(t)$ は時間 t における単位体積中の架橋量を表す。したがって、上式の不連続応力緩和測定から得られる時間 t における応力 $f_i(t)$ は、前述の式(2)、式63の両式から次のように与えられる。

$$f_i(t) = \{2c(0) - q(t) + 2\Delta c(t)\} RT(\alpha - \alpha^{-2}) \quad (64)$$

連続緩和応力を $f_c(t)$ とすれば、同じく上述の理由から、

$$f_c(t) = \{2c(0) - q(t)\} RT(\alpha - \alpha^{-2}) \quad (65)$$

結局、不連続応力緩和曲線と連続応力緩和曲線との差は、式(1)、(2)、63、64の諸式より

$$X = \frac{f_i(t)}{f_i(0)} - \frac{f_c(t)}{f_c(0)} = \frac{2\Delta c(t)}{n(0)} = \frac{\Delta c(t)}{c(0)} \quad (66)$$

初期網目分子鎖数、又は架橋数を知れば、本法により式60を用いて新生架橋数 $\Delta c(t)$ を定量できる。

[B-1] 改良型不連続応力緩和法 (ITMM法)¹⁶⁾

Oreは伸長状態における架橋反応の定量と、低伸長率でしか応力の測定ができないようなポリマーの架橋反応量を定量するという二つの目的のもとに、改良型連続応力緩和法を提唱した。時間 t において残存網目鎖数を $n_0(t)$ とすれば、応力 $f_c(t)$ は式(2)同様

$$f_c(t) = n_0(t) RT(\alpha - \alpha^{-2}) \quad (67)$$

いま試料の伸長比を無限小 $d\alpha$ だけ増加したとすれば、応力は式67を α で微分した量だけ増加することになる。この応力の増加分を $df_c(t)$ とすれば、

$$df_c(t) = RT \left(1 + \frac{2}{\alpha^3}\right) n_0(t) d\alpha \quad (68)$$

一方、伸長比 $d\alpha$ の増加は時間 t までに形成された単位体積当たりの新しい鎖のモル数 $n_\alpha(t)$ による力の増加をもたらす。この新しく形成された網目鎖は、伸長比 α の状態において応力零、すなわち未延伸状態にあると考えられるから、この新しい網目鎖による応力の増加量 $df_\alpha(t)$ は、初期切断面積が A_0/α の試料を $d\alpha$ だけ伸長した時の応力として、次式で与えられる。

$$\begin{aligned} df_\alpha(t) &= \frac{1}{\alpha} RT \left\{1 + \frac{d\alpha}{\alpha} - \frac{1}{(1 + \frac{d\alpha}{\alpha})^2}\right\} n_\alpha(t) \\ &= RT \left(\frac{3}{\alpha^3}\right) n_\alpha(t) d\alpha \end{aligned} \quad (69)$$

それゆえ、全体としての応力の増加 $df_i(t)$ は、 $df_c(t) + df_\alpha(t)$ として式68、69から

$$df_i(t) = RT \left\{ \left(1 + \frac{2}{\alpha^3}\right) n_0(t) + \frac{3}{\alpha^3} n_\alpha(t) \right\} d\alpha \quad (70)$$

仮に伸長比 α が1.20と1.50の場合を考えるとすれば、伸長比の増加に伴う応力の増加率 $\{df_i(t)/d\alpha\}$ は、次のような数値をとる。

$$\{df_i(t)/d\alpha\}_{\alpha=1.20} = RT \{2.16n_0(t) + 2.08n_\alpha(t)\} \quad (71)$$

$$\{df_i(t)/d\alpha\}_{\alpha=1.50} = RT \{1.59n_0(t) + 1.33n_\alpha(t)\} \quad (72)$$

前述の不連続法により得られる不連続緩和応力は式64で与えられるから、 $\alpha=1.20$ 、 $\alpha=1.50$ における不連続緩和応力 $f_i(t)$ は、次式で与えられることになる。

$$\{f_i(t)\}_{\alpha=1.20} = RT \{0.51n_0(t) + 0.51n_\alpha(t)\} \quad (73)$$

$$\{f_i(t)\}_{\alpha=1.50} = RT \{1.06n_0(t) + 1.06n_\alpha(t)\} \quad (74)$$

Oreの理論における $n_0(t)$ は[A]の常法における $2c(0) - q(t)$ に、 $n_\alpha(t)$ は $2\Delta c(t)$ に対応する。

[B-2] 連続・不連続緩和同時測定法 (SMCIR法)¹⁷⁾

上述のITMM法は、通常使用されているストレンゲージ式の応力緩和装置の場合、適用困難であり微小荷重と微小伸長率の測定も実験的にはかなり難点を含んでいると考えられる。そこで我々はOreと同様試料を二重に伸長することによる不連続応力緩和曲線の導出法を、異なった形で考察したのでこれを次述する。連続緩和応力を $f_c(t)$ とすれば、

$$f_c(t) = \{2c(0) - q(t)\} RT(\alpha - \alpha^{-2}) \quad (75)$$

ここで、 $\alpha_1 = L_1/L_0$ 。次に試料を更に L_2 まで伸長して、その時の応力を $f_i(t)$ とする。この場合、時間 t の間に切断されずに残っている網目 $\{2c(0) - q(t)\}$ は、 $\alpha_2 = L_2/L_0$ の伸長をうけ、時間 t の間に新たに生成した網目鎖 $2\Delta c(t)$ は、伸長比 α_1 の状態において平衡状態を保つように作られた網目であるから、 $\alpha_2/\alpha_1 = L_2/L_1$ だけの伸長をうけていることになる。したがって、 $f_i(t)$ は次式で与えられる。

$$f_i(t) = \{2c(0) - q(t)\} RT(\alpha_2 - \alpha_2^{-2}) + 2\Delta c(t) RT \left\{ \frac{\alpha_2}{\alpha_1} - \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2} \right)^2 \right\} \quad (76)$$

初期架橋密度が $c(0)$ である試料の初期応力は、伸長比が α_1, α_2 の場合に対して次のようになる。

$$f_c(0) = 2c(0) RT(\alpha_1 - \alpha_1^{-2}) \quad (77)$$

$$f_i(0) = 2c(0) RT(\alpha_2 - \alpha_2^{-2}) \quad (78)$$

したがって、実験から求められる $f_c(0)$ の値を基にして、伸長比が α_2 の時の初期応力 $f_i(0)$ を次式を用いて換算することができる。

$$f_i(0) = \frac{\alpha_2 - \alpha_2^{-2}}{\alpha_1 - \alpha_1^{-2}} \cdot f_c(0) \quad (79)$$

不連続応力緩和曲線と連続応力緩和曲線の差は、この場合も $f_i(t)/f_i(0) - f_c(t)/f_c(0)$ で与えられるから、式(75), (76)~(79)を用いその値は次のようになる。

$$\frac{f_i(t)}{f_i(0)} - \frac{f_c(t)}{f_c(0)} = \frac{\Delta c(t)}{c(0)} \cdot \frac{\frac{\alpha_2}{\alpha_1} - \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2} \right)^2}{\alpha_2 - \alpha_2^{-2}} \quad (80)$$

$\alpha_1 = 1$ の時、式(80)の右辺は $\Delta c(t)/c(0)$ となり、当然のことながら通常の解、式(60)と一致する。このように1つの試料によって連続、不連続応力緩和曲線を同時に求められる方法を、連続緩和・不連続緩和同時測定法 (simultaneous measurement for continuous and intermittent relaxation, 略して SMCIR 法) と呼ぶ。この SMCIR 法は通常法にくらべ次のような利点がある。

(1) 通常法では、2つの試料を用いて連続応力緩和曲線と不連続応力緩和曲線を別々に求めるのであるから、同一条件で作製した試料を用いても、作製試料間の差や測定器内での放置時間の差、温度上昇速度の差などの原因から、初期架橋密度を厳密に同一にすることは困難である。SMCIR 法では1つの試料について連続応力緩和曲線と不連続応力緩和曲線とを同時に求めるので、必然的に初期架橋密度が同一に保持されており、通常法にくらべはるかに迅速で正確なデータが得られる。

(2) 伸長下における架橋生成量の測定が可能となり、分子鎖にかかる力の化学反応に及ぼす影響に対する示唆が得られる。

(3) 伸長比 α_1 における連続応力緩和曲線を測定しつつ、同じく α_1 における架橋生成量を求めているので、連続緩和応力と不連続緩和応力に及ぼす切断数の影響は全く同一であると考えられ、未伸長下の切断数と伸長下の切断数が同一であるとする、通常法 [A] における Tobolsky の不自然な仮定は全く不要となる。

3. 架橋高分子の切断箇所の判定法¹⁸⁾

[A]

従来より使用されてきた加硫ゴムに対する主鎖分子、架橋点のいずれが切断するかという判定法は、大別して Tobolsky ら¹⁹⁾及び Watson ら²⁰⁾による物理的手段と、Charlesby 理論²¹⁾を応用した Horikx²²⁾による化学的手段とがある。両方法とも頻用されており周知の所であるが、簡潔に記述する。

物理的手段の場合、 $n(0)$ の異なる数種の架橋高分子を調製し、これらの主鎖分子切断数 $q_m(t) \sim t$ の関係、及び相対応力 $f(t)/f(0) \sim t$ の関係を調べると、Table II のようになる。一方、化学的判定法においては、劣化前後の架橋高分子のゾル分率を溶解法により、また架橋密度を膨潤法により実測することにより、ゾル

Table II The Method of Judgement of Scission Mechanisms.

(A) 主鎖分子切断のみ生ずる場合

$n(0)$ の変化に対し $\begin{cases} q_m(t) \sim t \text{ の関係は、無影響} \\ f(t)/f(0) \sim t \text{ は影響を受け} \\ \text{変化する} \end{cases}$

(B) 架橋点切断のみ生ずる場合

$n(0)$ の変化に対し $\begin{cases} q_m(t) \sim t \text{ の関係は影響を受} \\ \text{ける} \\ f(t)/f(0) \sim t \text{ は無影響} \end{cases}$

分率対相対架橋密度の関係から架橋点切断又は主鎖分子切断を判定できる。Tobolsky 法は架橋密度 $n(0)$ の異なる各種ポリマーを調製することの繁雑さ、その他多くの欠点をもち Horikx 法も平衡膨潤法使用のさい長時間を要する欠点をもつ。

[B] 新しい改良判定法²³⁾

以上の両法の欠点を改善した新しい方法を、最近我々が開発した結果について次述する。式(8)と Horikx の膨潤式を組み合わせると、下記のような諸式が誘導される。

(I) 主鎖分子のみ切断の場合は、

$$\frac{f(t)}{f(0)} = \frac{\{1 - s(t)^{1/2}\}^2}{\{1 - s(0)^{1/2}\}^2} \quad (81)$$

(II) 架橋点のみ切断の場合は、

$$\frac{f(t)}{f(0)} = \frac{\{s(0) + s(t)^{1/2}\} \cdot \{1 - s(t)^{1/2}\}^2}{\{1 - s(0)^{1/2}\}^2 \cdot \{s(t) + s(t)^{1/2}\}} \quad (82)$$

(III) 架橋点近傍の主鎖分子切断の場合

$$\frac{f(t)}{f(0)} = \frac{\{1 - \{2s(t)\}^{1/2}\}^2}{\{1 - \{s(0)\}^{1/2}\}^2} \quad (83)$$

ここで、 $s(0), s(t)$ のそれぞれ初期、 t 時間後の架橋ポリマーのゾル分率。すなわち、試料のゾル分率を実測し相対応力 $f(t)/f(0)$ を実測することによって、上記(I)~(III)の中のいずれの切断機構かを判定できる方法である。本方法は前述諸方法にくらべて簡易迅速である。

Fig. 30 Change in effective network chain-density with time at 110°C for DCP-cured natural rubber (NR-DCP). Solid curve and filled circles represent continuous and intermittent stress-relaxation data, respectively. Open circles with pips denote the values calculated from sol fraction by assuming random chain-scission along the main chain (pips up), selective scission near crosslinks (pips right), and scission at crosslink sites (pips down). See eqns. (81), (82) and (83) for details.

まず、DCP 加硫天然ゴムの110°C空気中における化学劣化を行い、Fig. 30 にその相対応力 $f(t)/f(0)$ 対 t の連続応力緩和曲線を実線で、不連続応力緩和曲線を黒点で、更にゾル分率実測による式(8)の計算結果を○（主鎖切断）の記号で、式(9)のそれを◇（架橋点切断）の記号で、式(10)のそれを○（架橋点近傍切断）の記号で示した。図から明らかなように、連続、不連続応力緩和曲線と主鎖切断型ゾル分率の式(8)の3者が重なっている。過去の研究結果から DCP 加硫天然ゴムの高温酸化劣化は主鎖分子切断型であることが確認されているから、以上の結果からもこの事実が再確認された。硫黄加硫天然ゴムの場合、同じく110°C、空気中

における化学緩和と改良型判定法の結果は Fig. 31 のごとくである。図より不連続応力緩和曲線とゾル分率に基づく理論式(8)とがよく一致し、連続法はかなり離れた結果を示している。以上から硫黄加硫天然ゴムは110°C、空気中でやはり主鎖切断タイプであるが、架橋生成も活発に生じていることが確認された。Fig. 32 はDCP 加硫ポリブタジエン試料の110°C、空気中における酸化劣化を示している。不連続緩和法による実験結果と減解ゾル分率による理論式(8)とが一致していることが明らかであり、したがってこの試料では架橋点近傍主鎖分子切断タイプの挙動を示すことがわかる。数種の加硫ゴムの劣化状況を本法を用いて判定した結果を一括して表示すると、Table III のようになる。

4. 架橋高分子の複合劣化

4・1 主鎖分子に架橋点の同時切断の場合²⁴⁾

[B-1]

架橋高分子の場合、主鎖分子と架橋点が同時切断するさいの化学構造の変化と物性間の関係については、いまだ不明の点が多い。それゆえ、このような同時切断の場合につき、我々によって提出された理論式と実験結果との間の一致程度について、比較検討するため次のような研究を行った。すなわち、兩種分子が同時切断する場合のモデルポリマーとして、TMTD 加硫天然ゴムが調製され、この初期架橋密度を $n''(0)$ とする。まず、一定条件下で架橋点のみが切断することが知られているモデルポリマーとして、TMTD 加硫 EPT（エチレン、プロピレンターポリマー）を選び、この架橋密度を $n(0)$ 、 t 時間後の切断を $q_c(t)$ とすれば、式(4)から

$$q_c(t) = c(0)(1 - e^{-kt}) \quad (49)$$

一方、主鎖分子切断のみが生じることが知られている放射線加硫天然ゴムをモデルポリマーとして使用し、この架橋密度を $n'(0)$ 、 t 時間時の切断数を $q_m(t)$ とすれば、これも前述の式(6)から

$$q_m(t) = -n'(0) \ln \frac{f(t)}{f(0)} \quad (6)$$

すなわち、上記のごとく放射線加硫天然ゴム（架橋密度： $n'(0)$ ）、TMTD 加硫EPT（ $n(0)$ ）、及び TMTD 加硫天然ゴム（ $n''(0)$ ）の3者試料を等条件下（ここでは空気中、109°C）で化学緩和を測定した場合、TMTD加硫天然ゴムにおける t 時間後の主鎖分子及び架橋点の同時切断量を $Q(t)$ とすれば、上述の理由により次式が成立する。

$$Q(t) = q_m(t) + \frac{n''(0)}{n(0)} q_c(t) \quad (84)$$

式(84)に式(49)、(6)の両式を代入して、

Fig. 31 Change in effective network chain-density with time at 110°C for sulfur-cured natural rubber (NR-Sx). The symbols are the same as in Fig. 30.

Fig. 32 Change in effective network chain-density with time at 110°C for DCP-cured cis-1,4-polybutadiene (PB-DCP). The symbols are the same as in Fig. 30.

Table III Various Kind of Rubber Vulcanizates and Degradation Mechanism at High Temperature.

加硫方法	基材	天然ゴム		ポリイソプレン		ポリブタジエン	
		N ₂	空気	N ₂	空気	N ₂	空気
DCP		A ₃	A ₂	A ₃	A ₁	—	C+D
TMTD		B	A ₂ +C	B	A ₁ +C	B	A ₂ +C
硫黄		B+E	A ₂ +C+E	B+E	A ₁ +C+E	B+E	A ₂ +C+E

注：1) 主鎖切断 { 活発： A_1
普通： A_2
不活発： A_3 } 2) 架橋点切断： B 3) 架橋点生成： C 4) 主鎖近傍切断： D 5) 交換反応： E

Fig. 33 Calculated and observed stress-relaxation curves of TT-cured natural rubber.

$$Q(t) = -n'(0) \ln \frac{f(t)}{f(0)} + \frac{n''(0)}{n(0)} c(0) (1 - e^{-kt})$$

$$= -n'(0) \ln \frac{f(t)}{f(0)} + \frac{n''(0)}{2} (1 - e^{-kt}) \quad (85)$$

すなわち、TMTD 加硫天然ゴムの両種分子同時切断量 $Q(t)$ は、等条件下における主鎖切断のモデルポリマー、放射線加硫天然ゴム及び架橋点切断のモデルポリマー、TMTD 加硫 EPT の実験データを式(85)の右辺に代入することによって得られる。更に主鎖分子、架橋点同時切断の場合の理論式が、下式のように求められている²⁴⁾。

$$\frac{f(t)}{f(0)} = 1 - \frac{4k'(t)x}{k'(t) + 2x} \cdot \frac{Q(t)}{M_0} \cdot \exp\left\{-\frac{2x}{k'(t) + 2x} \cdot \frac{Q(t)}{M_0}\right\}$$

$$+ \frac{2k'(t)x}{k'(t) + 2x} \cdot \frac{Q(t)}{M_0} \cdot \exp\left\{-\frac{4x^2}{k'(t) + 2x} \cdot \frac{Q(t)}{M_0}\right\} \quad (86)$$

$$\text{ここで, } k'(t) = \frac{q_c(t)/c(0)}{q_m(t)/M_0} \quad (86')$$

及び

$$M_0 = xn(0)$$

$k'(t)$ は架橋高分子において、同時切断の場合架橋点切断の確率と主鎖分子切断の確率の比を示す。それゆえ、架橋点切断のみの場合は $k'(t) = \infty$ 、主鎖分子切断のみの場合は $k'(t) = 0$ 。すなわち、 $k'(t) = \infty$ を代入すると式(86)は式(50)となり、 $k'(t) = 0$ を代入すると式(86)は式(6)となる。上述のようにモデルポリマーを利用することによって TMTD 加硫天然ゴムの場合、 $q_c(t)$ 、 $q_m(t)$ 、 $Q(t)$ の実験データが求まり、これらデータの利用により $f(t)/f(0)$ 対 t の理論曲線が得られる。一方、TMTD 加硫天然ゴムの化学緩和の実験曲線は Fig. 33 より明らかなように、常に理論曲線のやや下側に位置する。

架橋高分子において主鎖分子のみ切断する場合は、式(7)より

$$q_m(t) = xn(0)k_1t \quad (7')$$

ここで、 k_1 は主鎖分子切断の比例定数、一方、架橋点切断のみ生じる場合は、式(49)より

$$q_c(t) = c(0)(1 - e^{-k_2t}) \quad (49)$$

式(86'), (7'), (49) より

$$k'(t) = \frac{1 - e^{-K \cdot k_1 \cdot t}}{k_1 t} \quad (87)$$

経過時間 t の初期段階では、 $e^{-k_2t} \approx 1 - k_2t$ だから、式(87)は

Fig. 34 Theoretical relationships between $f(t)/f(0)$ and $\log t$ in eqn. (86) as the function of k_1 and k_2 when $x=10$. Fig. 35 Theoretical relationships between $f(t)/f(0)$ and $\log t$ in eqn. (86) as the function of k_1 and k_2 when $x=50$. Fig. 36 Theoretical relationships between $f(t)/f(0)$ and $\log t$ in eqn. (86) as the function of k_1 and k_2 when $x=100$.

$$k'(t) = \frac{1 - e^{-K \cdot k_1 t}}{k_1 t} = \frac{k_2}{k_1} = K \quad (88)$$

式88を用いると、式89は

$$\frac{f(t)}{f(0)} = (1 - 2K \cdot k_1 \cdot t) e^{-x k_1 t} + K \cdot k_1 \cdot t e^{-2x k_1 t} \quad (89)$$

式89による $f(t)/f(0)$ 対 $\log t$ の理論曲線は Figs. 34, 35, 36 のようになる。

〔B-2〕主鎖分子と架橋点の同時切断の場合の dangling 鎖考慮の化学緩和の式²⁵⁾

Fig. 37 Dangling mainchains after a crosslinking site scission in a network polymer.

前述の理論では、Fig. 37 において架橋点切断が生じた場合、これに連結している未切断主鎖分子は有効鎖として計算されていたが、実際にはこの図のように未切断主鎖分子であっても、dangling 状態にあるので非有効鎖となる。このようなより現実的な理論を考慮すると、前述の式88, 89はそれぞれ次の改正理論式となる。すなわち、式88は

$$\begin{aligned} \frac{f(t)}{f(0)} = & \left\{ 1 - \frac{4k'(t)x}{k'(t) + 2x} \cdot \frac{Q(t)}{M_0} \right\} \exp \left\{ -\frac{2x^2}{k'(t) + 2x} \cdot \frac{Q(t)}{M_0} \right\} \\ & + \frac{2k'(t)x}{k'(t) + 2x} \cdot \frac{Q(t)}{M_0} \times \exp \left\{ -\frac{4x^2}{k'(t) + 2x} \cdot \frac{Q(t)}{M_0} \right\} \\ & - \frac{2k'(t)x}{k'(t) + 2x} \cdot \frac{Q(t)}{M_0} \exp \left\{ -\frac{8x^2}{k'(t) + 2x} \cdot \frac{Q(t)}{M_0} \right\} \end{aligned} \quad (90)$$

式90は次式となる。

$$\frac{f(t)}{f(0)} = (1 - 2K \cdot k_1 \cdot t) e^{-k_1 x t} + K \cdot k_1 \cdot t e^{-2k_1 x t} - K \cdot k_1 \cdot t e^{-4k_1 x t} \quad (91)$$

式91を式89の代わりに使用して、前述の実験曲線と比較すると、Fig. 38 のように等条件下ではかなり実験曲線に近接してくることがわかる。

4・2 交換鎖切断と架橋点又は/及び主鎖分子同時切断の場合

〔B-1〕交換鎖と架橋点の同時切断の場合²⁶⁾

架橋点構造のみが異なる3種類のエチレン-プロピレン-ターポリマー (EPT) を Table IV に示す。これら試料の架橋構造は試料1, 2, 3の場合、それぞれC-C結合、ポリスルフィド結合(—Sx—)、モノスルフィド結合(—S—)を有する。

Fig. 38 The relation between the improved theoretical curve and the experimental curve.

Table IV Preparation of EPT Vulcanizates.

	Sample 1	Sample 2	Sample 3
ゴム素材	100	100	100
硫黄		2	
酸化亜鉛		5	5
ステアリン酸		2	1
Tetramethyl thiuram disulfide (TT)		1	3.5
Mercaptobenzothiazole (MBT)		0.5	
過酸化ジキュミル (DCP)	2		
加硫時間 (min)*	30	20	40

* 加硫温度 150°C

Fig. 39 Pure chemical stress-relaxation of samples 2 and 3.

Fig. 40 Pure chemical stress-relaxation of sample 2.

Fig. 41 Replot as $\log\{f(t)/f(0)\}$ vs. time of two chemical stress-relaxation curves.

Fig. 42 $\log\{f(t)/f(0)\}$ vs. time of the sample 2 having a different value of $n(0)$ in air at 109°C .

Fig. 43 Tobolsky et al. data for stress-relaxation of sample 2 in air at 130°C .

さて、試料 2 及び 3 から物理流動を除いた純粋化学緩和の挙動は Fig. 39 のようになり、更に架橋構造の異なる 3 種類の EPT 試料、すなわち $n(0)=0.78\times 10^{-4}$, 1.39×10^{-4} , 2.26×10^{-4} mol/cc をもつ硫黄加硫物の場合の化学緩和挙動は Fig. 40 のようになる。Fig. 39, Fig. 40 の化学緩和曲線を $\log\{f(t)/f(0)\}$ 対 t としてプロットし直すと、それぞれ Fig. 41, Fig. 42 となる。一方、かねて以前より Tobolsky らも我々と同じような実験の一部を実行しており、この結果を示すと Fig. 43 のごとくであり、彼らは長時間領域では曲線は横軸に全く平行であると言っている。以上より次の 3 つの疑問点が生じる。

Fig. 44 (a), (b), (c) Stress-relaxation in air and under nitrogen at 100°C . $\bullet$, in air; $\circ$, under nitrogen, (a) sample 6; (b) sample 7 prepared by irradiation with 28.8 Mrad; (c) sample 8 prepared by irradiation with 28.8 Mrad.

Table V Degradation Mechanisms at High Temperature T for Natural Rubber Vulcanizates with Different Crosslinking Density $n(0)$.

Degradation Kind of Polymer	Structure	Thermal Degradation	Oxidative Degradation
Peroxide or Irradiation cured Natural Rubber	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \quad \quad \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Random Scission along Main Chains. $\frac{f(t)}{f(0)} = e^{-\frac{q(t)}{n(0)}} = e^{-(q(t) \langle q'(t) \rangle)}$	Random Scission along Main Chains $\frac{f(t)}{f(0)} = e^{-\frac{q(t)}{n(0)}} \approx e^{-k_1 t}$ $k_1 = f \langle n(0) \rangle \langle q(t) \langle q'(t) \rangle \rangle$
TMTD cured Natural Rubber	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \quad \quad \\ \text{S} \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Scission at Crosslinks. $\frac{f(t)}{f(0)} = e^{-k_2 t} \quad k_2 = \text{const.}$	Random Scission along Main Chains. $\frac{f(t)}{f(0)} = e^{-k'_1 t} \quad k'_1 > k_1$ $k'_1 = g \langle n(0) \rangle$
Sulfur cured Natural Rubber	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \quad \quad \\ \text{S}_x \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Scission at Crosslinks and Exchange Reaction. $\frac{f(t)}{f(0)} = A e^{-k_2 t} + B e^{-k_3 t} \quad k_2 = \text{const.}$	Random Scission along Main Chains and Exchange Reaction. $\frac{f(t)}{f(0)} = A e^{-k_2 t} + B e^{-k'_3 t}$

(i) 硫黄加硫EPT試料の場合、 $\log\{f(t)/f(0)\}$ 対 t のプロットで、何故直線は3本に分離できるか？

(ii) 上記3本の中の一番勾配の浅い1本の傾斜、及び Fig. 42に見られる3本の直線の傾斜などがすべて、架橋密度 $n(0)$ に無関係に一定である理由は？

(iii) 以上のような傾斜があるのが正しいか、又は Fig. 42のごとき Tobolsky の実験に見られる直線の勾配、すなわち横軸に平行になるのが正しいかいずれか？

結論的に硫黄加硫 EPT 試料の場合は次式⑨で示され、かつ前述の諸理由から式⑨、⑩が成立することから、

$$\frac{f(t)}{f(0)} = A e^{-k_1 t} + B e^{-k_2 t} + C e^{-k_3 t} \quad (9)$$

$$\frac{f(t)}{f(0)} = A e^{-k_1 t} + B e^{-k_2 t} \quad (\text{交換反応}) \quad (10)$$

$$\frac{f(t)}{f(0)} = C e^{-k_3 t} \quad (\text{架橋点切断}) \quad (11)$$

硫黄加硫 EPT の場合式⑩で示されるので、本式の右辺の Maxwell 一項目が1本の直線に相当することから、Procedure Xにより3本に分離できることが明らかで、(i)が証明される。又、式⑩は架橋点切断を示すので架橋密度 $n(0)$ に無関係に k_3 = 一定であることが明らかであり、従って(ii)が証明される。以上より k_3 値はとも角値かながらでも勾配をもち零ではない。それゆえ(iii)の Tobolsky 説は間違いであることが明らかとなる。

〔B-2〕主鎖分子と交換鎖又は架橋点の同時切断の場合²⁷⁾

架橋密度 $n(0)$ の異なる3種類の硫黄加硫天然ゴム試料をそれぞれ(a)、(b)、(c)とし、各々の場合、空气中、 N_2 中との2つの場合について化学緩和(100°C)を観察し、 $\log\{f(t)/f(0)\}$ 対 t の関係を調べると、Fig. 44のごとくなる。すなわち、これらの

Fig. 45 The mechanism of scission near by crosslinks in a network polymer.

図を見て明らかなように、空気、 N_2 の雰囲気に関係なく、勾配の等しい直線群は交換反応と考えられ、 N_2 中で $n(0)$ に関係なく勾配の一定な直線群は、架橋点切断反応を示すと考えられ、更に空气中で $n(0)$ に依存して勾配の変化する直線群は主鎖切断を示すと考えられる。以上の事実及び他の諸実験結果から、Table V のように一括される。

[B-3] 主鎖分子と架橋点近傍同時切断の場合²⁸⁾

硫黄系架橋点など特殊の架橋点をもつ高分子試料の場合、架橋点近傍主鎖分子が Fig. 45 において切断する場合がある。

いま、Fig. 45 より架橋点近傍主鎖分子数を σ とすれば、題意により

$$x \gg \sigma \geq 2 \quad (94)$$

主鎖分子切断数/ccを $q_{mr}(t)$ 、架橋点近傍主鎖分子切断数/ccを $q_{mc}(t)$ とすれば、両者切断数確率の比 $k'(t)$ は、

$$k'(t) = \frac{q_{mc}(t)}{\sigma n(0)} \bigg/ \frac{q_{mr}(t)}{(x-\sigma)n(0)} = \frac{x-\sigma}{\sigma} \cdot \frac{q_{mc}(t)}{q_{mr}(t)} \quad (95)$$

また、相対応力は

$$\frac{n(t)}{n(0)} = \frac{f(t)}{f(0)} = \left\{ 1 - \frac{q_{mr}(t)}{(x-\sigma)n(0)} \right\}^{x-\sigma} \times \left\{ 1 - \frac{q_{mc}(t)}{\sigma \cdot n(0)} \right\}^{\sigma} \quad (96)$$

$$\frac{f(t)}{f(0)} = e^{-\frac{q_{mr}(t)}{n(0)}} \left\{ 1 - \left(\frac{\sigma}{1} \right) \frac{q_{mc}(t)}{\sigma \cdot n(0)} + \left(\frac{\sigma}{2} \right) \left\{ \frac{q_{mc}(t)}{\sigma \cdot n(0)} \right\}^2 + \dots \right\}$$

$\sigma \cdot n(0) \gg q_{mc}(t)$ なるゆえ、

$$\frac{n(t)}{n(0)} = \frac{f(t)}{f(0)} \approx e^{-\frac{q_{mr}(t)}{n(0)}} \left\{ 1 - \frac{q_{mc}(t)}{n(0)} \right\} \quad (97)$$

(i) 架橋点近傍のみ切断の場合、題意により $q_{mr}(t)=0$ なるゆえ、式97より

$$\frac{f(t)}{f(0)} = 1 - \frac{q_{mc}(t)}{n(0)} \quad (98)$$

これは架橋点のみ切断の場合の式と一致する。

(ii) 主鎖分子のみ切断の場合、題意により $q_{mc}(t)=0$ なるゆえ、式97より

$$\frac{f(t)}{f(0)} = e^{-\frac{q_{mr}(t)}{n(0)}} \quad (99)$$

これは主鎖切断のみの場合の式と一致する。

以上の理論を基礎とした実験結果については、現在研究進行中である。

5. 結晶性高分子の劣化

既に前報で部分的に発表しているの、ここでは省略する。

(1981年10月28日、第29回レオロジー討論会にて講演)

文 献

- 1) Tobolsky, A.V., I.B. Prettymen, and J.H. Dillon, *J. Appl. Phys.*, **15**, 324, 380 (1944); *Rubber Chem. Technol.*, **17**, 551 (1944).
- 2) Beevers, R.B., *J. Colloid Sci.*, **19**, 40 (1964); Scanlan, J., *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 839 (1961); Pierre, I.E. St., and A.M. Bueche, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1338 (1959); Dunn, J.R., J. Scanlan, and W.F. Watson, *Trans. Faraday Soc.*, **27**, 730 (1958); Berry, J.P., *Trans. Inst. Rubber Ind.*, **32**, 224 (1956); Osthoff, R.C., A.M. Bueche, and W.T. Grubb, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4659 (1954).
- 3) Murakami, K., and K. Ono, "Chemorheology of Polymers", (Polymer Science Library 1), 1, (1979) Elsevier Scientific Publishing Company.
- 4) James, H.M., and E. Guth, *J. Chem. Phys.*, **11**, 470 (1943); Kuhn, W., *Kolloid Z.*, **76**, 258 (1936); Treloar, L.R.G., *Trans. Faraday Soc.*, **39**, 241 (1943); Flory, P.J., and J. Rehner, *J. Chem. Phys.*, **11**, 512 (1943).
- 5) Kaeriyama, A., K. Ono, K. Ono, and K. Murakami, *Die Makromol. Chem.*, **175**, 3011 (1974).
- 6) Ono, K., A. Kaeriyama, and K. Murakami, *J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed.*, **13**, 1209 (1975).
- 7) Ono, K., A. Kaeriyama, and K. Murakami, *J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 1575 (1978).
- 8) Oikawa, H., and K. Murakami, *J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 283 (1981).
- 9) Horikx, M.M., *J. Polymer Sci.*, **19**, 445 (1956).
- 10) Lee, M.C.H., and M. Shen, *Polymer J.*, **12**, 495 (1980).
- 11) Dossin, L.M., and W.W. Graessley, *J. Am. Chem. Soc.*, **12**, 123 (1979); Havditt, S., O. Kramer, W. Batsberg, and J.D. Ferry, *Macromolecules*, **13**, 933 (1980).

-
- 12) Tobolsky, A.V., "*Propertris and Structure of Polymers.*," 2nd ed., p. 225 (1962); John Wiley, N.Y.
 - 13) Flory, P.J., and J. Rehner, *J. Chem. Phys.*, **11**, 512 (1943).
 - 14) Tobolsky, A.V., *Polymer Letters*, **2**, 823 (1964); Beevers, R.B., *J. Colloid Sci.*, **19**, 40 (1964).
 - 15) Andrews, R.D., A.V. Tobolsky, and E.E. Hanson, *J. Appl. Phys.*, **17**, 352 (1946).
 - 16) Ore, S., *J. Appl. Polymer Sci.*, **2**, 318 (1959).
 - 17) 右田哲彦, 光多豊, 祖父江寛, 村上謙吉, 高分子化学, **21**, 606 (1964).
 - 18) Kaeriyama, A., K. Ono, and K. Murakami, *J. Polymer Sci.*, **16**, 2063 (1978).
 - 19) Tobolsky, A.V., "*Properties and Structure of Polymers.*," p. 200 (1960); John Wiley, N.Y.
 - 20) Berry, J.P., and W.F. Watson, *J. Polymer Sci.*, **18**, 201 (1955).
 - 21) Charlesby, A., *J. Polymer Sci.*, **11**, 513 (1953).
 - 22) Horikx, M.M., *J. Polymer Sci.*, **19**, 445 (1956).
 - 23) Kaeriyama, A., K. Ono, and K. Murakami, *J. Polymer Sci.*, **16**, 2063 (1978).
 - 24) Murakami, K., and S. Tamura, *Polymer J.*, **2**, 328 (1971); Murakami, K., and S. Tamura, S., *J. Polymer Sci.*, **9**, 423 (1971).
 - 25) 村上, 田村, 高分子の崩壊と安定化研究討論会, 11月 (1980), 日本ゴム協会年次大会, 5月 (1981), 日本ゴム協誌, 受理投稿中.
 - 26) Murakami, K., and S. Tamura, *J. Polymer Sci.*, **9**, 423 (1971); Murakami, K., and S. Tamura, *Polymer J.*, **2**, 328 (1971).
 - 27) Tamura, S., and K. Murakami, *Polymer*, **14**, 569 (1973); Murakami, K., and S. Tamura, *J. Polymer Sci.*, **B11**, 317 (1973).
 - 28) 田村三郎, 村上謙吉, 研究報告作成中.