論 文

Thermoreversible Sol-Gel Transition of Low-Molecular Weight Gelling Agent/Polymer Systems〔I〕 Dynamic Viscoelasticity of 1, 3; 2, 4-p,p'-ditoluylden Sorbitol/i-PP System

by

Toshiaki KOBAYASHI^{*1}, Masaoki TAKAHASHI^{*2}, and Takeji HASHIMOTO^{*2}

^{*1} *New Japan Chemical Co. Ltd., 13 Yoshijima Yakura, Fushimi, Kyoto 612, Japan*

^{*2} *Department of Polymer Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto 606, Japan*

Dynamic viscoelastic responses were explored on isotactic polypropylene (i-PP) melt ($M_v=1.61 \times 10^5$, $M_w/M_n=4.4$) and 1% 1, 3; 2, 4-p, p'-ditoluylden sorbitol (PDTS)/i-PP system in order to investigate sol-gel transition of PDTS in polymeric media. The storage modulus G' and the dynamic viscosity η' were obtained as a function of temperature in the cooling process from 250 to 130°C for i-PP and from 250 to 150°C for PDTS/i-PP system at angular frequencies of 10^{-1} , 1, 10, 10^2 rad/s. The results indicated that 1% PDTS/i-PP system has a sol-gel transition temperature $T_{tg}=201^\circ\text{C}$, which is identified as the critical temperature for formation of the PDTS percolation network.

The master curves of G' and η' are obtained for the sol and gel regions of 1% PDTS/i-PP system assuming the thermorheological simplicity in each region. The master curves for the sol region of 1% PDTS/i-PP system are found to be nearly identical with those of the bulk i-PP melt. However, they were found to be quite different from those for the gel region, especially at low frequencies (corresponding to the terminal flow region of the sol); the gel exhibited a significant increase of η' and a plateau in G' curve, as well. The loss tangent, $\tan\delta$, for the gel was around 1 in the whole frequency range measured. These results for the gel imply that (i) the PDTS aggregates into a percolation network of a large spatial scale, and that (ii) the association of the dissolved PDTS in the matrix into the networks and the dissociation of the PDTS molecules in the networks into the matrix are in dynamical equilibrium, giving rise to the large $\tan\delta$. A model of the sol-gel transition was presented.

Key words: 1, 3; 2, 4-p, p'-ditoluylden sorbitol (PDTS) / Sol-gel transition / Polypropylene / Dynamic viscoelasticity

低分子ゲル化剤/高分子系の熱可逆性ゾル-ゲル転移

〔I〕1,3:2,4-p,p'-ジトルイリデンソルビトール/アイソ

タクチックポリプロピレン系の動的粘弾性挙動

小林 稔 明^{*1}・高橋 雅 興^{*2}・橋本 竹 治^{*2}

(原稿受理：1989年1月25日)

^{*1} 新日本理化(株)研究所 〒612 京都市伏見区葎島矢倉町13

^{*2} 京都大学工学部高分子化学教室 〒606 京都市左京区吉田本町

1. 緒 言

我々は近年1,3:2,4-p,p'-ジトルイリデンソルビトール（以下、PDTSと略記する）が、広範囲の有機低分子化合物やオリゴマー^{1,2}のみならず高分子をも、数%以下の少量の添加でゲル化する機能を有することを発見した。生成するゲルは熱可逆性であることより、PDTSが「熱可逆性低分子ゲル」に分類される新しいゲル化剤（gelling agent）であることを見いだしたり、PDTS/有機溶媒系およびPDTS/オリゴマー系のゾル-ゲル転移に関しては、落球試験法によりゾル-ゲル転移温度（以下、 T_{fg} と略記する）が容易に求められること、そしてPDTS分子が凝集して形成するゲル網目構造の生成熱（ $\Delta H=10.3-26.2$ kcal/mol）は、有機溶媒およびオリゴマーの溶解度パラメーター（SP値）に依存し、 $SP < 12.5$ の範囲では、SPが大きいほど ΔH が小さな値になることを明らかにしたり。

PDTS/高分子系において、被ゲル化物である高分子の重合度 N が絡み合い点間の重合度 N_e より大きい場合、その顕著な絡み合い効果の存在³⁾のため、 T_{fg} の測定は絡み合いの緩和時間よりも十分長いタイムスケールで行う必要がある。このため、落球試験法によるPDTS/高分子系の正しい T_{fg} の測定は、必ずしも容易ではない。一方、PDTSをアイソタクチックポリプロピレン（以下、i-PPと略記する）および低密度ポリエチレンに0.1~0.5%溶解すると、得られる成形物の光学的性質である透明度および光沢が顕著に増大する。同時に、少量のPDTSはi-PPまたはポリエチレンの結晶化の開始温度 T_c と結晶の融解温度 T_m との間の温度差 $\Delta T=T_m-T_c$ を小さくし、さらに成形物のヤング率などの力学的性質を大幅に改質する³⁾。PDTSによるこれらポリオレフィンの改質は、PDTSが形成する固有の高次構造と溶融高分子との相互作用によって、高分子の結晶核形成速度が促進されて、結晶高次組織（球晶）の微細化が生じたためであると思われる。したがって、PDTS固有の高次構造の形成と密接な関係にあるPDTS/高分子系のゾル-ゲル転移に関する研究は、学術上も工学上も重要な研究課題であると言える。しかし、これまでPDTS/高分子系のゾル-ゲル転移に関する研究論文は皆無である。そこで、本報では高分子として平均の絡み合い点数 $N/N_e=55$ のi-PPを選択して、1%PDTS/i-PP系について、レオメーターによる動的粘弾性の測定を行い、高分子系におけるPDTSのゾル-ゲル転移および転移温度 T_{fg} の評価について検討した。はじめに、貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' および動的粘度の実数部 η' の温度 T 依存性曲線を幾つかの角周波数 ω のもとで求めた。次に、各温度における G' および η' の ω 依存性を求め、換算周波数を用いて換算曲線の作成を試みた。これらの解析結果から、1%PDTS/i-PP系におけるゾル-ゲル転移、および転移に伴う構造変化と動的粘弾性関数との関係を明らかにした。

2. 実 験

2.1 試料

PDTS実験試料は所定の方法⁴⁾により合成し、前報³⁾と同様に精製して、ガスクロマトグラフィーにより純度100.0%を確認して、試料として用いた。i-PPは工業グレードの単独重合体粉末であり、分別をせずにそのまま試料として用いた。i-PPのキャラクタリゼーションは、式(1)⁵⁾を用いる粘度法およびGPC分析法に

より行った。すなわち、求めた極限粘度数 $[\eta]$ (dl/g)より、式(1)を用いて粘度平均分子量 $M_v=1.61 \times 10^5$ を、GPC分析より分子量分布に関する不均一指数 $M_w/M_n=4.4$ を得た。

$$[\eta] = 1.10 \times 10^{-4} M_v^{0.8} \quad (1)$$

$[\eta]$ の測定は、i-PPの希薄デカリン溶液を用いて $135 \pm 0.2^\circ\text{C}$ で行った。

動的粘弾性測定には次の2種類の試料を用いた。すなわち、PDTSを含まないi-PP単体（以下、P10と略記する）およびPDTS濃度1%のi-PP（以下、P15と略記する）の2種類である。測定用試料の成形は、次のように行った。所定の割合で秤量したi-PPおよびPDTSを、2軸翼混練機のラボプラストミル〔東洋精機(株)〕を用いて、樹脂温度 230°C 、混練速度60rpmで5分間混練した。この時、酸化防止剤2,6-ジ-ターシャリーブチルヒドロキソトルエンと重合触媒残滓の中和剤ステアリン酸カルシウムとを、それぞれ0.1および0.05phrいずれの試料にも添加した。

次に、プレス成形機〔(株)神藤金属工業所〕を用いて 230°C 、 150kg/cm^2 で5分間プレス成形して、室温の水で冷却することにより、厚み2mm、直径2.5cmのディスクを作成した。これを動的粘弾性の測定用試料に供した。

2.2 動的粘弾性の測定

動的粘弾性関数 G' および η' の測定は、Rheometrics Dynamic Spectrometer [Rheometrics Co.]、直径2.5cmの平行円板を用いて、温度掃引様式で測定した。すなわち、正弦振動の角周波数 ω を 10^{-1} , 1, 10, 10^2 rad/sのいずれかに固定し、試料を 250°C に5分間保った後に、約 1°C/min の速度で降温しながら、 130 または 150°C まで 5°C 間隔で温度 T の関数として測定した。次の理由により、測定前に試料を 250°C に5分間保った。一つは、i-PPの融点 170°C より十分高温に保持することにより、i-PPの結晶を完全に融解し、元の結晶構造のメモリーをできるだけ消去する⁶⁾ためである。もう一つは、PDTSが完全に溶解したゾル状態を作ることによって、試料作成時のメモリーを消去するためである。

P10とP15とについて、それぞれ 130 および 150°C で測定を停止した。その理由は、示差走査熱量計による等温結晶化測定の結果、P10では 130°C 以下、P15ではPDTSの核剤効果³⁾のために、 150°C 以下の温度で、i-PPの結晶成長が起こる⁷⁾ことが判明したからである。歪 γ は、全測定領域で線形性の成立する範囲内である $\gamma=0.05$ に固定した。レオメーターへの試料の装填に当たっては、測定値の誤差を小さくするため、試料に泡が混入しないように注意を払った。

3. 結果と考察

3.1 動的粘弾性関数の温度依存性とゾル-ゲル転移温度 T_{fg}

P10とP15について、 G' および η' の温度依存性をそれぞれFig. 1およびFig. 2に示した。P10では、温度 T が降下するにつれて、 $\log G'$ および $\log \eta'$ は共に明確な変曲点を持たずに、なめらかに上昇した。一方P15では、 T が降下するにつれて $\log G'$ および $\log \eta'$ は共に 200°C 近傍の温度領域で顕著な立ち上がりが生じ、続いておよそ $175 > T > 140^\circ\text{C}$ の温度領域で勾配が緩やかに上昇した。P15におけるこのような G' 、 η' の顕著な立ち上がりは、PDTSのゲル網目の形成を示唆する。P15において、 G' および η' の急激な立ち上がりが始まる温度 T_g を、次のように定

めた。200°C付近を境として、それより高温側および僅かに低温側の G' および η' のデータをそれぞれ直線で近似し、二本の直線の交点に対応する温度を T_g とした。 T_g は測定した角周波数 ω の範囲内では ω によらず一定で、 $T_g=201^\circ\text{C}$ と求められた。このように T_g が ω に依存しないのは、PDTS の濃度が 1% と比較的高いために、実験に用いた降温速度により定まる観測時間尺度に比し、PDTS のゲル網目の形成速度が十分速いためであると思われる。この T_g を境として、 $T < T_g$ で立ち上がる G' および η' の値そのものは ω に依存した。すなわち、 $\log G'$ および $\log \eta'$ に関して、P15 と P10 の差を比較すると、 ω が低いほど差は大きい。例えば、 ω が比較的低い $\omega=10^{-1}$ rad/s のとき、 T_g 以下の温度で P15 の G' および η' は、共に P10 に比較して約 3 桁程度の上昇が認められた。このような長時間側の粘弾性関数の顕著な増大は、大きな空間スケールにわたる構造変化、例えば広範囲にわたるゲル網目の形成を示唆する。

$T > T_g$ の温度における G' および η' は、P10 および P15 でほと

Fig. 1 Temperature dependencies of the storage modulus G' which were measured during cooling cycle from 250 to 150°C for 1% PDTS/i-PP system (P15, curves a to d) and from 250 to 130°C for bulk i-PP (P10, curves a' to d'). The strain γ is 5.0%. The curves a and a' were obtained at $\omega=10^2$ rad/s, b and b' at $\omega=10$ rad/s, c and c' at $\omega=1$ rad/s, and d and d' at $\omega=10^{-1}$ rad/s.

Fig. 2 Temperature dependencies of the dynamic viscosity η' which were measured during cooling cycle from 250 to 150°C for 1% PDTS/i-PP system (P15, curves a to d) and from 250 to 130°C for bulk i-PP (P10, curves a' to d'). The strain γ is 5.0%. The curves a and a' were obtained at $\omega=10^{-1}$ rad/s, b and b' at $\omega=10^0$ rad/s, c and c' at $\omega=10$ rad/s, and d and d' at $\omega=10^2$ rad/s.

んど差は無く、ほぼ同一の値を示した。このことより、 $T > T_g$ では、PDTS の凝集構造は基本的に存在していないと考えてよい。有機溶媒やオリゴマーの系と同様に、P15において $T \leq T_g=201^\circ\text{C}$ では PDTS の分子間会合によりクラスターが生成し、それが発展してパーコレーション構造を形成したりと予想される。すなわち、P15における $T_g=201^\circ\text{C}$ は、PDTS の分子間会合によりクラスターの形成が始まる温度であり、時間の経過につれてクラスターの発展によりパーコレーション構造が形成されるゾル-ゲル転移温度 T_{fg} に対応すると考えられる。ただし、 T_g 近傍の恒温ゲル形成過程におけるゲル化点の決定⁸⁾については別に議論する。

3・2 動的粘弾性関数の重ね合わせ

P15において、広範囲にわたりゲル網目が形成されていると示唆されるおよそ $T < 175^\circ\text{C}$ の温度領域をゲル部、ゲル網目やPDTS クラスターの存在しない $T > 201^\circ\text{C}$ の温度領域をゾル部、 T 依存性の大きい中間のおよそ $175 < T < 201^\circ\text{C}$ の温度領域をゾル-ゲル転移領域と呼称するものとする。ゲル形成に伴う粘弾性の変化の機構を明らかにするために、粘弾性関数の重ね合わせを試みた。同時に P10 に対しても同様の重ね合わせを行った。重ね合わせをする前に Fig. 1 および Fig. 2 を種々の温度について、 $\log G'$ vs $\log \omega$ および $\log \eta'$ vs $\log \omega$ に変換した。時間-温度換算則⁹⁾が成立する温度範囲を明らかにするため、P15 が全温度領域にわたって熱レオロジー的に単純な系 (thermorheologically simple

system) であると仮定して、重ね合わせを試みた。

P15ゾル部のデータがP10のマスターカーブとできるだけ重なるようにすれば、P15ゾル部の a_T が得られるものとして、その温度依存性を求めた。その結果、P15ゾル部の a_T はP10の a_T と値がよく似ており、また Arrheniusプロットは後述するように、良い直線性を示した。ゾル部とP10の a_T が良く一致することは、通常の周波数分散曲線の重ね合わせからも得られている⁹⁾。そこで、まず Fig. 3 の右下挿入図で示したゾル部の移動係数 $(\log a_T)_s$ の温度依存性が、全温度領域にわたって成立することを想定した。基準温度 $T_r=175^\circ\text{C}$ として重ね合わせを行った結果を Fig. 3 に示した。同じ図に、P10に対する同様の重ね合わせの結果を示した。得られたP10のマスターカーブは、別途測定して得た 175°C におけるP10の G' の周波数依存性曲線と一致しているので、降温下でのP10の動的粘弾性は平衡状態で測定されたと考えられる。P15の $T \geq 205^\circ\text{C}$ の温度領域、すなわちゾル部に関しては時間-温度換算則が適用でき、かつ得られた曲線はP10のマスターカーブと良く重なった。しかし、P15の $150 \leq T \leq 200^\circ\text{C}$ の温度領域、すなわち T_g 以下のゾル-ゲル転移領域およびゲル部のデータに関しては、P10およびP15のゾル部が構成する換算曲線から逸脱して、分岐した4本の曲線となった。P15に関して一本の曲線が得られなかったのは、ゾル部の $(\log a_T)_s$ の温度依存性が全温度領域にわたって成立していないことになる。すなわち、ゾル部とは異なった緩和機構が存在することがわかった。

次に、ゲル部の粘弾性関数の重ね合わせについて述べる。データ点が少ないので通常重ね合わせはできないが、ゲル部のデー

タをシフトすれば1本の曲線が得られることを想定して a_T を求めた。その a_T の温度依存性について Arrheniusプロットすると、後述するように良い直線性が得られた。また、別途測定した通常の周波数分散曲線の重ね合わせによっても、ゲル部の粘弾性関数より類似の1本のマスターカーブが得られることがわかった⁹⁾。完全な熱平衡下にゲル部の測定はなされていないので、降温速度の違いにより全データの一致は無い。しかし、個々の温度依存性曲線のパターンは一致しており、特にゲル部のデータについては、降温速度の違いにより大きく異なることが無い。したがって、今回の方法で得られた a_T をP15ゲル部の a_T として、以下用いた。この a_T の適用範囲を明らかにするために、Fig. 4 の右下挿入図で示したP15ゲル部の移動係数 $(\log a_T)_g$ の温度依存性が、全温度領域にわたって成立することを想定した。ゾル部の a_T の適用の場合と同様にして、ゲル部の a_T を適用して $T_r=175^\circ\text{C}$ として得られた結果を Fig. 4 に示した。ゲル部に関しては1本の曲線になるが、 $T \geq 180^\circ\text{C}$ のゾル-ゲル転移領域およびゾル部に関しては、ゲル部が構成する1本の曲線から逸脱して、分岐した4本の曲線が得られた。これらの結果より、 $180 \leq T \leq 200^\circ\text{C}$ はゾル部にもゲル部にも属さないゾル-ゲル転移領域であることがわかった。さらに、ゾル部およびゲル部は、各々固有の a_T の温度依存性に支配されており、両者の動的な力学的性質は明らかに著しく異なっていること、そしてゾル部およびゲル部は各々熱レオロジー的に単純な系として取り扱うことができることがわかった。この熱レオロジー的単純性は、別途測定した周波数依存性曲線の重ね合わせからも確認された⁹⁾。また、ゾル-ゲル転移領域は種々の温

Fig. 3 Time-temperature superposition of the dynamic storage moduli G' for 1% PDTS/i-PP system (circles) and for pure i-PP (triangles) at the reference temperature $T_r=175^\circ\text{C}$. The superposition was tried using the temperature dependence of the shift factor appropriate for the sol state as shown in the inserted Figure. The digits 75, 80, 85, 90, 95, 00, 05 and 10 indicate the data at temperatures 175, 180, 185, 190, 195, 200, 205 and 210°C , respectively.

Fig. 4 Time-temperature superposition of the dynamic storage moduli G' for 1% PDTS/i-PP system at the reference temperature $T_r=175^\circ\text{C}$. The superposition was tried using the temperature dependence of the shift factor appropriate for the gel state as shown in the inserted Figure. The superpositions of the data at $150 \leq T \leq 175^\circ\text{C}$ were shown by the symbol $\bullet$ and those at $180 \leq T \leq 210^\circ\text{C}$ were shown by the symbol $\uparrow$. The digits indicate the same meaning as in Fig. 3.

度についての $\log G'$ vs $\log \omega$ 曲線の重ね合わせの結果、1本の曲線を得ることができなかった。熱レオロジー的に単純な系として取り扱うことができないことがわかった。

そこで、上記の結果に基づき、ゾルおよびゲル部を区別して、各々について熱レオロジー的に単純な系として取り扱い、換算曲線の合成を試みた。 $\log G'$ vs $\log \omega a_T$ および $\log \eta'/a_T$ vs $\log$

Fig. 5 Master curves of storage moduli G' for both sol (curve B) and gel states (curve A) for 1%PDTS/i-PP system (P15) and for sol state for i-PP bulk (P10) (curve B). The reference temperature T_r is 175°C. The symbols (●), (◇), (▲) and (○) represent G' for 1% PDTS/i-PP system and (△) for i-PP bulk.

Fig. 6 Master curves of dynamic viscosities η' for both sol (curve B) and gel states (curve A) for 1% PDTS/i-PP system (P15) and for sol state for i-PP bulk (P10) (curve B). The reference temperature T_r is 175°C. Symbols have the same meaning as those for Fig. 5.

ωa_T の換算曲線を、ゾル部およびゲル部について $T_r=175^\circ\text{C}$ として求めて、各々 Fig. 5 および Fig. 6 に示した。ゾル部の曲線は熔融 i-PP のマスターカーブに良く一致している。これは $T > 201^\circ\text{C}$ では、PDTS がクラスターを形成することもパーコレーションネットワークを形成することもなく、分子状に溶解していて、系がゾル状態にあるためである。P10では ωa_T が 3×10^{-1} 以下の流動領域で、 η' がほぼ一定値をとる。この領域における G' の勾配は約1.4であり、2.0よりかなり小さいが、これは i-PP が多分散性であるためである¹⁰⁾と思われる。i-PP の絡み合い点間分子量 M_e は $M_e = 2.9 \times 10^3$ であり¹¹⁾、P10の G' のマスターカーブは、弾性率 $G_N^0 = \rho RT/M_e \sim 1.1 \times 10^7$ dyne/cm² 程度のゴム状平坦域を有していることになる。しかし、Fig. 5 においてP15のゾルおよびP10が構成するマスターカーブには、測定領域の ω の範囲では明確なゴム状平坦域が現われなかった。この一つの原因として、試料が $M_w/M_n = 4.4$ と広い分子量分布を有する多分散 i-PP であるので、ゴム状平坦域が緩やかな勾配を持つようになった¹⁰⁾ことが考えられる。

Fig. 5 および Fig. 6 において、 G' および η' に関するP15のゲル部の曲線とゾル部の曲線とを比較すると、 $\omega a_T < 1$ rad/s の周波数領域で、ゲル部の G' , η' は各々二桁ないしは一桁以上ゾル部よりも大きい。したがって、 $\omega a_T < 1$ rad/s におけるゲル部の G' および η' は、ほとんどPDTS パーコレーション構造の G' および η' の寄与からなり、ゲル構造固有の動的粘弾性関数であると言える。 $\omega a_T > 1$ rad/s の周波数領域では、 ω が大きくなるにつれて、ゲル部およびゾル部の G' および η' の差は一桁以内に接近した。したがって、 $\omega a_T > 1$ rad/s の領域のゲル部の G' および η' には、i-PP 融液の G' および η' の寄与が無視できなくなる。 $T \leq 175^\circ\text{C}$ で G' および η' に関して、換算曲線が得られたとしても良いと考えられるので、この温度領域においてPDTS網目構造がほとんど温度に依存しないものと思われる。別途、測定した周波数分散曲線にもみられたが⁹⁾、ゲルの G' の換算曲線は低周波数側で一定値に近づいており、ゲルの η' の換算曲線は低周波数側で顕著に増大しているので、PDTS 網目構造は無限大の広がりを持つであろうことが示唆された。すなわち、この温度領域では、PDTS パーコレーションは完結していると考えても良いであろう。さらに、ゲルの損失正接 $\tan \delta = G''/G'$ は全周波数領域でおよそ1に近いので、PDTS網目構造の網目および網目点におけるPDTS分子の物理的結合は、会合と脱会合との動的平衡下にあることが予想される。

Winter らによる一連の研究^{12),13)}によると、 $N < N_c$ の反応性高分子は、架橋剤との化学反応の進行につれてニュートン液体から粘弾性液体となり、パーコレーションネットワークが完結した時点でゲル化点に到達する。その後は、粘弾性固体からフック弾性体へと連続的に変化するとされている。PDTS の物理的会合によるゲル化の進行は、フック弾性体に到達するかどうかを別にすれば、化学的な架橋反応によるゲル化反応の進行に類似しているものと推測される。そこで、以下では彼らの説にしたがってさらに解析した。

一般に、ゲル化点は極限低周波数における粘度 η_0 の無限大への発散と平衡せん断弾性率 G_∞ とで定義される¹²⁾。Fig. 5 において、 $\log \omega a_T < 0$ の周波数領域では、 G' が一定値 $G_\infty = 3.5 \times 10^5$ dyne/cm² を示す。Fig. 6 において、同じ低周波数領域で $\log \eta'$

の $\log \omega a_T$ に関する勾配 n は $n = -0.65$ であり、測定範囲内のデータからは $\eta_0 = \infty$ が示唆される。したがって、ゲル部は粘弾性固体的な性質を有しているとしても良いであろうと思われる。ゲル部におけるこの性質は、彼らの説から PDTS パーコレーション構造が完結しているために生じたものと推測される。Fig. 5 において、P15 の $\log G'$ は $\log \omega a_T > 0$ の周波数領域で、緩やかな勾配をもって増加をしている。また Fig. 6 において、P15 のゲル部の $\log \eta'$ は同じ周波数領域で、 $\log \omega a_T$ に関してはほぼ一定の勾配で減少している。粘弾性関数に対するこの領域の緩和機構の寄与は、PDTS が形成するゲル網目の応答の寄与がかなりの割合を占めていて、それに溶融 i-PP の絡み合いの緩和機構の寄与が重なってきていると考えられる。PDTS が形成するゲル網目は、網目点間の距離と網目を構成するフィブリルの太さに分布を有している¹⁴⁾。このためゲル網目の $\log G'$ は緩やかな勾配をもって増加し、 $\log \eta'$ は減少し、その結果 Fig. 5 および Fig. 6 の高周波数領域の緩和機構が生じたものと推測される。

測定全周波数領域で、P15ゲル部の $\tan \delta = G''/G'$ は約 1 であり、振動により与えられる力学的エネルギーは、かなりの度で散逸した。また、高分子量のザンサンガムの準濃厚水溶液に塩が添加された系において、分子間会合により形成されるゲルの動的粘弾性関数の形¹⁵⁾と P15ゲルのそれとは類似していた。これら二つの結果より、PDTS が形成するパーコレーション構造における網目および網目点の分子間結合は、化学的な永久的な結合ではなく、会合と脱会合とが動的平衡下にあるテンポラリーな物理的結合であることが示唆される。

Fig. 7 Temperature dependencies of the shift factors for the gel state of 1%PDTS/i-PP system (● P15), the sol state of 1%PDTS/i-PP system (○ P15) and the sol state of i-PP (△ P10).

時間-温度重ね合わせの原理を用いて、P10の換算曲線およびP15のゾル部とゲル部の換算曲線を作成した結果より、各曲線の移動係数 $\log a_T$ が得られた。移動係数 $\log a_T$ の温度依存性を $1/T$ に対してプロットすると、3本の直線が得られた。そこで、これらの直線を $T_r = 175^\circ\text{C}$ として、Arrhenius プロットして Fig. 7 に示した。P10の移動係数のプロットは、P15ゾル部の移動係数のプロットとほぼ一致しており、次式より求まるみかけの活性化エネルギー ΔH_a も各々 8.2 および 8.8 kcal/mol と殆ど等しい。これらの値は、i-PP の ΔH_a の文献値 8~10 kcal/mol^{11), 16)} と比較して妥当である。

$$\ln a_T = \frac{\Delta H_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) \quad (2)$$

式(2)で、 R は気体定数 ($R = 1.987$ cal/K mol) である。これに対して、P15のゲル部の移動係数より求まるみかけの活性化エネルギーは、30.8 kcal/mol とゾル部の ΔH_a よりはるかに大きい。

3・3 PDTS パーコレーションネットワーク形成の機構

以上の解析結果から推察される PDTS/i-PP 系の降温時のゲル形成過程を Fig. 8 に示した。 $T > 201^\circ\text{C}$ の温度領域では、PDTS は溶融 i-PP の動的粘弾性の挙動に殆どなんの影響も及ぼさない。この温度領域では、(A)に示したように PDTS は溶融 i-PP に分子状に溶解している。 $T_g = 201^\circ\text{C}$ 以下で 175°C 以上の温度領域では、

Fig. 8 Model for the sol-gel transition. The dots in A schematically illustrate molecular dispersion of PDTS molecules in polymeric medium, while the lines in B, C and D indicate intermolecular aggregation of PDTS molecules into networks by physical bonding, most likely hydrogen bonding.

実験に用いた降温速度に対しては、温度の降下につれて系の動的粘弾性関数 G' および η' が顕著に大きくなる。この領域では、(B) および (C) に示したように、温度の降下につれて PDTS が凝集して、固有のフィブリル状構造体¹⁴⁾よりなるクラスターを生成する。そして、クラスター間の結合によって網目構造体が形成されてゆく。この領域は、網目構造体が部分から系全体へと発展してゆく、網目構造完結への中間過程である。 $T \leq 175^\circ\text{C}$ では系の動的粘弾性関数 G' および η' は、各々 1 本の換算曲線で表された。この温度領域では PDTS パーコレーション構造は完結しており、架橋点の位置は変化しても全体の網目密度はあまり変わらない状態 (D) にある。また、 $T \leq T_g = 201^\circ\text{C}$ における PDTS パーコレーション構造の形成には時間依存性がある。したがって、長時間観測すれば T_g 近傍でも PDTS パーコレーション構造の形成を観測することが可能であるが、そのメッシュサイズは 175°C 以下で観測されるゲルのそれとは異なるであろう。

4. 結 論

平均の絡み合い点数 $N/N_e = 55$ のアイソタクチックポリプロピレンに対して、PDTS 濃度 1 または 0 % の系である P15 および P10 の動的粘弾性挙動を測定して解析した結果、以下のことが明らかになった。

- (1) P15 の G' および η' は、温度の低下と共に $T = 201^\circ\text{C}$ を境にして急激に増大する。 ω が小さいほど G' および η' の立ち上がりが顕著である。 $T < T_{fg}$ では、広範囲の空間スケールにわたるゲル網目の形成が示唆された。
- (2) 換算温度を 175°C とする P10 の G' 、 η' の ωa_T に関する換算曲線と P15 ゾル部の G' 、 η' の換算曲線とは各々良く一致した。これより PDTS は P15 ゾル部で分子状に溶解していて、系の動的粘弾性関数には殆ど影響を及ぼさないことが明らかになった。
- (3) T_g を 175°C として、P15 ゼル部の換算曲線を作成することができた。それはゾル部の換算曲線とは著しく異なっていた。 $\omega a_T < 1 \text{ rad/s}$ で、ゼル部の G' および η' は二桁ないしは一桁以上ゾル部よりも大きく、 $\omega a_T > 1 \text{ rad/s}$ では ω が大きくなるにつれて、ゼル部およびゾル部の G' および η' の差は一桁以内に接近した。このことより $\omega a_T < 1 \text{ rad/s}$ の領域のゼル部の G' および η' は、殆ど PDTS パーコレーション構造の寄与からなり、ゼル構造固有の動的粘弾性関数であることが判明した。 $\omega a_T > 1 \text{ rad/s}$ の領域のゼル部の G' および η' には、i-PP 融液の G' および η' の寄与が加わる。
- (4) ゾル-ゲル転移領域は、 $180 \leq T \leq 200^\circ\text{C}$ であることがわかった。
- (5) ゼル部の G' および η' は、各々 1 本の換算曲線で表された。 $T \leq 175^\circ\text{C}$ では PDTS パーコレーション構造は完結しており、架橋点の位置が変化しても全体の網目密度は T に対してあまり変化しない状態であることが示唆された。
- (6) 移動係数の Arrhenius プロットの勾配より、1 % PDTS/i-PP 系のゼル部とゾル部および i-PP 融液のみかけの活性化エネルギーは、各々 30.8, 8.8, 8.2 kcal/mol と求まった。
- (7) 測定全周波数領域で P15 ゼル部の損失正接 $\tan \delta$ は約 1 であり、振動により与えられる力学的エネルギーは、網目および網目点の分子間結合の会合と脱会合により、かなりの割合で散逸することが明らかになった。

以上の解析結果から、P15 において $T < T_g = 201^\circ\text{C}$ に温度降下

することによって、PDTS の分子間会合により PDTS クラスターが生成し発展し、パーコレーション構造が形成したと考えられる。P15 における $T_g = 201^\circ\text{C}$ は、PDTS の分子間会合によりクラスターの形成が開始する温度であり、時間の経過につれてクラスターの成長発展によりパーコレーション構造が形成されるゾル-ゲル転移温度 T_{fg} に相当する。すなわち、PDTS/i-PP 系のゲル化は有機溶媒やオリゴマーの系の場合と同様に、PDTS がパーコレーションネットワークを形成することにより生じ、このため系は明白なゾル-ゲル転移温度 $T_{fg} (= 201^\circ\text{C})$ を有することが明らかになった。また、PDTS が形成するパーコレーション構造による網目構造の結合は、化学的な永久的な結合ではなく、会合と脱会合とが動的平衡下にあるテンポラリーな物理的結合であることを推論した。

謝辞 本研究に際して、東燃石油化学株式会社研究所主任研究員池田忠夫氏に、レオメーターによる測定に御協力いただいたことを感謝致します。また、論文の発表を許可いただきました新日本理化学株式会社村井孝一会長および北村誠男取締役研究所長に深謝致します。

文 献

- 1) 小林稔明, 長谷川博一, 橋本竹治, 日本レオロジー学会誌, **17**, 86 (1989).
- 2) Ferry, J.D., "Viscoelastic Properties of Polymers", 3rd Ed. (1980), John Wiley & Sons, New York.
- 3) 小林稔明, 野辺富夫, 日本特許 1023186, 1023190; Kobayashi, T., et al., USA, Patent, 4,532, 280; 小林稔明, 長谷川博一, 橋本竹治, 投稿予定.
- 4) 小林稔明, 藤谷貫剛, 村井孝一, 日本特許 1192099, 1192096; USA, Patent, 4,429, 140.
- 5) Kinsinger, J.B., and R.E. Hughes, *J. Phys. Chem.*, **63**, 2002 (1959).
- 6) 例えば, Majer, J., *Kunststoffe*, **50**, 565 (1960).
- 7) Kobayashi, T., H. Hasegawa, and T. Hashimoto, Preprints First European Conference High Performance Additives, London, pp. 62 (1988); to be published.
- 8) Kobayashi, T., and T. Hashimoto, to be published.
- 9) Kobayashi, T., M. Takahashi, and T. Hashimoto, 日本レオロジー学会誌, 投稿中.
- 10) Masuda, T., K. Kitagawa, T. Inoue, and S. Onogi, *Macromolecules*, **3**, 116 (1970).
- 11) Pearson, D.S., L. J. Fetters, L. B. Younghouse, and J.W. Mays, *Macromolecules*, **21**, 478 (1988).
- 12) Winter, H.H., and F. Chambon, *J. Rheology*, **30**, (2), 367 (1986).
- 13) Hess, W., T. A. Vilgis, and H. H. Winter, *Macromolecules*, **21**, 2536 (1988).
- 14) Kobayashi, T., H. Hasegawa, and T. Hashimoto, to be published.
- 15) Rochefort, W.E., and S. Middleman, *J. Rheology*, **31** (4), 337 (1987).
- 16) Fujiyama, M., and H. Awaya, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 275 (1972).