論 文

Chemorheological Properties of Uncrosslinked Polybutadiene

by

Kozo ARAI and Yuji NAITO

(Japan Synthetic Rubber Co. Ltd., Tokyo Research Laboratory,
7569 Ikuta, Tama-ku, Kawasaki, Kanagawa 214)

The chemorheological properties of purified uncrosslinked polybutadiene rubber were examined under various conditions. Intermittent stress relaxation measurements were performed for specimen of various thermal histories in unstretched conditions; i.e., various combinations of temperature and exposure time interval ranging from 30°C to 245°C and from 0 min to 150 min, respectively. The time scale of the measurements, ranging from 0.01 sec to 10 sec, was so short compared with that of unstretched states that one can neglect the chemical reaction under stretched states. This method was found good for measuring the effects of chemical and physical relaxation separately. The effect of chemical reactions can be examined by using the relaxation modulus as a function of exposure time.

In spite that the specimens were held in the nitrogen gas atmosphere, remarkable gelation took place at higher temperatures. Dependence of isochronous values of relaxation moduli on the exposure time suggested the existence of two types of gelation reaction. One was a rapid reaction observed at short exposure time and the other was a slow one at relatively long exposure time. From the Arrhenius plots, two types of activation energy of gelation were observed. The activation energy, ranging from 24 to 36 and from 0 to 5 kcal/mol, showed the marked time dependence. It may correspond to the difference in molecular weight and molecular weight distribution of the sample. The measurements were also performed on the infrared spectroscopy and swelling.

未加硫 BR のケモレオロジー的研究

新 井 洸 三・内 藤 雄 二*

(原稿受理：1978年12月21日)

1. 緒 言

各種材料の化学的变化を機械的性質の変化を通じて捕える方法は、材料評価法の常とう手段として古くから用いられて来たが、その後 Tobolsky¹⁾ によってレオロジーの知見を導入することにより、高分子物質の研究に有効であることが明らかにされた。こ

の研究分野はケモレオロジーと呼ばれ、主としてゴムを対象として多くの研究がなされており、近年に至っても依然として多用されている。例えば、ポリマーに対する要求水準の高度化に伴う耐熱性の評価法や、酸化防止剤をはじめとする各種添加剤の作用機構の研究並に評価法として、他の研究手段では得られぬ多くの知見が得られている²⁾。

これまで報告されているこの分野の研究のほとんどすべてが、

* 日本合成ゴム株式会社東京研究所 川崎市多摩区生田7569

加硫ゴム等架橋ポリマーを対象としており、未架橋物へ適用した例は極めてまれである³⁾。その最大の理由は化学緩和と比べて物理緩和が大きく、前者のみを独立に取り出す事が困難なためであり、未架橋物に関する知見が不必要であったためではない。

未架橋物は架橋物に比してポリマーそのものの特性をより大きく反映するので学問的には重要であり、更に架橋物の解析を行うにあたり、架橋点およびそれが原因で新たに生じた特徴に着目して論じる場合の基礎データとしての意味も重要である。

化学緩和と物理緩和が同程度起こる場合に、ケモレオロジー的手法を適用するとすれば、両者の寄与を明確に分離する必要がある。一つの方法として、真空中での応力緩和測定を行った Veith 等⁴⁾の例があげられるが、必ずしも充分なものではない。Tobolsky¹⁾は分子切断とともに架橋が生じる型の熱劣化過程において、これらを分離する手法として Intermittent 法を提唱した。これらはいずれも目的に応じて異なる型の実験を行い、結果を比較して目的とする情報のみを単離するための方法である。

化学緩和と物理緩和を分離する他の方法として、応力緩和の測定時間を短縮する。つまり短時間領域の測定を行うことが考えられる。すなわち、これは物理緩和に比し化学緩和が無視しうる程度の短時間内に測定を終了することにより、前者のみを分離するものであり、後者については試料に熱履歴を与えつつ前述の物理緩和の測定を繰り返し行い、その熱履歴時間依存性より推定される。この方法は Intermittent 法に酷似しているが、断続的に行われる各測定のタイムスケールがすべて等しく短時間である点が根本的に異なる。短時間領域の測定を行いうるということは、例えば上述のほかに熱可塑性樹脂の流動域の測定にも応用しうることを意味しており、その点からも意義は大きい。

筆者らは、特に短時間領域の緩和現象の記録に有効なデジタル式記録計 ("LOGTIMER")⁵⁾を開発し、これを利用して各種ポリマーの応力緩和挙動を調べつつある。ここでは、高温下における未架橋ポリブタジエンゴムの短時間領域の測定を利用して、ケモレオロジー的解析を行った例について報告する。

2. 実験

2・1 試料

試料として高シスポリブタジエン (日本合成ゴム株式会社製, JSR BR01, ベースポリマー*)を用いた。

上記試料溶液をトルエンで希釈し約10%溶液を調製し、G 3 ガラスフィルターで不溶分をろ別した後、ろ液を大過剰のメタノール中で再沈させた。得られた固形物を真空乾燥してベンゼン溶液とし、凍結乾燥法によりポリマー精製試料を得た。得られた試料のトルエン中、30°Cにおける固有粘度は約2.8であった。

凍結乾燥により得られた試料を手早くロールで予備成形した後、モールドにはさみ約80°Cで10分間プレス成形することにより、70×70×3mm のシートを得た。このシートは使用時以外は窒素ガス下でストッカー中に保存した。

2・2 応力緩和測定装置

短時間領域の応力緩和測定に用いた装置の概略を Fig. 1 に示す。

*1 本実験に先だち行われた予備実験の結果、試料中に残存する少量の酸化防止剤が測定結果に影響を及ぼすことが明らかになったので、重合後停止剤のみを添加し、酸化防止剤は含有しない試料を特別に作製した。

本報告では化学緩和の影響を除去するため、0.01秒から緩和挙動を観察することを目標として測定装置を検討した。短時間域からの測定を行うためには、ひずみ印加に要する時間を充分短くする必要がある⁶⁾、そのために最も確実な方法は変形付与速度を高めることである。Watson⁷⁾らはこれを特殊なバネを用いて解決したが、現状では通常の方法により充分高速 (例えば、10メートル/秒) の伸長変位機構を実現することは困難であり、また装置や応力検出部のレスポンス、変形付与直後の振動など過渡現象が問題となる。筆者らは平行平板サンドイッチ型の試料保持部の採用により、通常の変形付与手段によっても充分短時間内にひずみの付与が可能であり、しかも試料部を含む測定系の固有振動数が測定のタイムスケールに比し充分に高く、得られる結果が振動の影響を受けないという利点があることなどを確認した。また、この形式は試料の保持が簡単であるにもかかわらず、流動状態においてすら自重の影響が無視できて正確な測定が可能であり、高温におけるポリマーの短時間域の測定には最適のものである。

変形付与機構には市販のエアーシリンダーを用いた。応力検出には市販のロードセルおよび直流型増幅器を使用した (共和電業製)。

3・3 応力緩和用記録計

応力緩和の測定は、通常時間の対数の関数として取り扱われる。したがって、短時間領域における応力緩和挙動を追跡する場合、例えば、市販のサンプリングメモリーを用いることも考えられるが、これは単に等時間隔でサンプリングするため不充分である。

筆者らは、Fig. 2 に示すような緩和現象の測定に便利な特殊な記録計を開発し実験に使用した。この記録計の原理を簡単に説明する。すなわち、緩和現象を表すアナログ入力信号 I は、フィルター NF、増幅器 A を経て、コンバーター A/D によりデジタル変換される。データは A/D コンバーターの変換時間 (約 50 μ sec) ごとに変換されるが、メモリー M にはゲート G が開いた時のみ記憶される。このゲートは対数等時間間隔パルス発振器 LT からのパルス信号により制御される。すなわち、メモリーに

Fig. 1 Block diagram of the relaxation measurement equipment.

S; specimen, B₁; inner plate, B₂; outer plate, TC; thermo couple, AC; air cylinder, DTF; differential transformer, LC; load cell, TA; amplifier for DTF, LA; amplifier for LC, R; recorder, TR; temperature regulator, LR; recording equipment for relaxation phenomena ("LOGTIMER").

Fig. 2 Block diagram of the recording equipment and a set of pulses generated by LT.

I; input signal, NF; noise filter, A; amplifier, A/D; analogue to digital converter, G; gate, M; digital memory, R; readout command signal, P; printer, LT; logarithmic timing pulse generator.

は対数的に等間隔のデータのみが選択的にデジタル化され貯蔵されることになる。図の下部に示したスケールは、0.01秒から対数時間(秒)で0.1ごとにLTから発振されるパルス列の最初の部分を意味する。データは測定終了後必要に応じ読み出し指令信号Rを外から与えることにより、プリンターPに印字記録される。

本記録計(“LOGTIMER”)の特徴は、対数等時間間隔のパルス発振器、メモリー、プリンターなどを組み合わせたことにより、これまでの記録手段では不可能な短時間領域から長いタイムスケールにわたって、緩和現象の記録に必要なデータのみを選択的に記録しうることにある。

2・4 応力緩和測定

応力緩和の測定は、2・2および2・3項に記した装置を用いて種々の条件下で行った。代表的な実験条件をまとめて記す。

測定時間	0.01~10秒
熱履歴温度	30~244.5°C (雰囲気, N ₂ ガス)
熱履歴時間	0~150分
測定頻度	昇温後 0, 1, 2, 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150分

この他、試料の熱特性の概略を知る目的で、0.95°C/min程度の定速昇温下での緩和測定も行った。

2・5 膨潤実験

加熱によりゲル化した試料の膨潤度測定を行い、加熱条件と膨潤比、ゾル分率などの相関を調べた(条件、ベンゼン中、30°C、48時間)。

2・6 赤外吸収スペクトル

ゲル化した試料をCS₂で膨潤させ、NaCl板にはさみ測定した。

3. 結果および考察

3・1 定速昇温下における応力緩和

試料の熱劣化挙動の大略を知る目的で、約0.95°C/minの定速昇温下において、断続的に短時間領域の応力緩和測定を行った。結果をFig. 3に示す。約30°Cから130°Cまでは通常の線型域の結果と何ら変わることなく、時間温度換算が可能で合成曲線が得られた。図中実線で示したのは130°Cを基準温度とした合成曲線である。

130°C以上では長時間側の剛性率の増大が起り、時間温度換算が不可能になる。この傾向は時間(温度)とともに次第に顕著となり、緩和速度は減少する。130°C以上において、試料は熱劣化(ゲル化)を起こしていることは明らかであり、しかも測定時間が一測定当たり最大10秒で、応力解放時の時間に比し充分短いので測定時間中におけるゲル化はほとんど無視しうる。つまり

Fig. 3 Relaxation modulus of uncrosslinked polybutadiene at temperatures continuously increasing at rate of 0.95 °C/min.

Fig. 3に示した各々の曲線は物理緩和のみを表しており、化学緩和(この場合、ゲル化)はこれらの曲線の相互比較により求められる。

ここで示した定速昇温下の実験は、厳密な意味では温度が平衡状態ではなく問題があるが、温度特性の概略を知るためには測定時間が短く便利な方法である。

3・2 高温における応力緩和(測定温度依存性)

高温における応力緩和挙動の測定温度依存性をFig. 4に示した。

各曲線は表示した各温度に達してから約2分後に測定を行ったもので、今後熱履歴時間について論じる場合にはこの時間を基準とする。高温においてはそれぞれの測定温度に達する間に、ゲル化が始まっていることが明らかである。このような温度範囲にお

Fig. 4 Relaxation modulus at various temperatures.

いては窒素気流下でもゲル化反応が起こることは既に報告されている⁸⁾。

3・3 高温における応力緩和（熱履歴時間依存性）

一定温度下に試料を置いた場合の緩和挙動の経時変化（熱履歴時間依存性）を Fig. 5, 6 に示す。この測定は前述のように Tobolsky ら¹⁾の断続法と酷似しているが、本報告の方法で間欠的に行われる測定が、単に時刻 i における応力 f_i ではなく、各々の時刻で独立した観測時間依存性を有する緩和応力 $G(t)$ である点が、従来の断続法とは全く異なる。個々の測定の所要時間は最大10秒で化学緩和が無視できること。化学緩和は同一温度において熱履歴を受けた時間ごとのデータより得られることなどは、前項で述べたと同様である。従来のケモレオロジーの手法と異なり、連続法とのデータの比較を必要とせず、同一試料を用いるので試料間のばらつきが問題にならず、しかも粘弾性的に厳密に同一なタイムスケール間でデータの比較を行うものであるから、物理的意味はより明確である。

Fig. 5 Change in relaxation modulus with exposure time at 158°C.

Fig. 6 Change in relaxation modulus with exposure time at 203°C.

Fig. 7 Isochronous plots at 158°C. Relation between relaxation modulus and exposure time.

熱履歴を受けた場合、応力緩和曲線は時間とともに高剛性率側へシフトすると同時に長時間側の値が増し勾配が小さくなるが、高温における程、短時間域（例えば0.01秒）の剛性率の熱履歴時間依存性が大きく、勾配の変化率は小さいという特徴が見られる。比較的低温（例えば158°C）においてはゲル化の程度は不充分で、分子量分布は広がったものの0.01秒のタイムスケールに対応する短い架橋点間鎖はあまり増大していないと思われる。これに対し Fig. 6 の結果は200°C以上では、ゲル化は時間とともに著しく進行し、架橋点間分子量が0.01秒で充分観測しうるレベルに達していることを示している。

3・4 応力緩和の等時プロット（観測時間依存性）

前項で示した158°Cにおけるデータを熱履歴時間の関数として、観測時間ごとの等時プロットを行った結果を Fig. 7 に示す。

このプロットは、Tobolsky らの断続法のプロットに相当すると思われるが、極めて短時間領域の等時データという特徴がある。図から熱履歴時間の増大とともに $\{G(0.01)/G(10)\}$ 、つまり剛性率の観測時間内の変化率が小さくなること（勾配の減少）、それぞれの等時プロットにおいて比較的短い熱履歴時間の初期段階において変化率の大きい、時間の経過とともに一定の勾配の直線に収れんすることなどが明らかになった。この剛性率の変化率は観測時間が長い程顕著である。この二種の勾配の意味は明らかではないが、観測のタイムスケールとかなり強い相関があることから、少なくともそれぞれに応じた分子量（架橋点間分子量）の生成と関係づけられることは明らかである。観測時間をより長くすることにより、ゲル化の早い時期から現象を観察しうる可能性があるが、測定時間内の化学緩和のおそれが生じて来るので、あまり長時間にわたる測定は適当でない。

3・5 応力緩和の等時プロット（熱劣化温度依存性）

158°Cから244.5°Cまでの観測時間1秒における等時プロットの熱履歴時間依存性を Fig. 8 に示した。いずれの温度においてもゲル化に伴う剛性率の変化が見られるが、剛性率の値は熱履歴温度、時間とともに増大する。初期勾配は、はじめ温度とともに増大するが、約200°C付近を境として再び減少するようである。Fig. 7 および Fig. 8 など得られた曲線は、断続法の等時プロ

Fig. 8 Isochronous curves at $t=1$ sec at various temperatures.

ットであるが、これらはそれぞれ初期と終期に分けて直線近似、つまり Maxwell 型の近似をしようような形状をしている。すなわち、

$$G(t, t') = G_1(0) \exp[-(-k_1)t'] \quad (1)$$

$$G(t, t') = G_2(0) \exp[-(-k_2)t'] \quad (2)$$

ここで、指数関数内の変数を $-(-k_1)$ のように置いたのは、直線が正勾配であるにもかかわらず Maxwell type の減衰曲線を適用したための形式的な措置である。同曲線を適用した場合 $(-k_1)$ 、 $(-k_2)$ は切断反応の速度定数であるので、 k_1 、 k_2 はそれぞれゲル化の反応定数に対応すると考えられる。上式で t' は熱劣化の履歴時間であるが、緩和の観測時間 t とまぎらわしいので区別した。したがって、 $G(t, t')$ は所定の温度で時間 t' だけ熱劣化を受けた場合の観測時間 t における緩和剛性率を意味する。

各測定温度、観測時間ごとに k_1 および k_2 を求め Arrhenius プロット

$$k_i = A \exp(-E_i/RT) \quad (3)$$

を行った結果を Fig. 9 に示した。ここで R 、 T はそれぞれ気体定数、熱履歴温度であり、 E_i は活性化エネルギーである。各時刻ごとの E_1 および E_2 の値を Table 1 に示す。

このプロットの物理的意味は必ずしも明らかでないが、

- 1) E_1 、 E_2 とも観測のタイムスケール依存性がある。すなわち、観測時間が長くなるにつれ小さくなる（勾配の温度依存性が減少）。

Table 1 Activation energy of gelation at high temperatures

t (sec)	E_1 (kcal/mol)	E_2 (kcal/mol)
0.01	36.2	4.94
0.1	32.4	2.56
1	26.9	1.83
10	23.6	~0

Fig. 9 Arrhenius plots. k_1 and k_2 are calculated from initial and final slope in Fig. 7 and 8, respectively.

- 2) E_1 は E_2 よりかなり大。
 - 3) 190°C以下では k_1 、 k_2 とも Arrhenius プロットが可能である。
 - 4) 190°C以上では直線性から外れる。
- 等のことが明らかになった。

ポリブタジエンゴムにおける熱劣化挙動に関しては山下らの総説がある⁹⁾。一般に1,4ポリブタジエンでは開始反応は比較的起こりにくいと考えられるが、一度発生するとラジカルは不安定なため、他のゴム分子の二重結合に付加する等により架橋が引き起こされる可能性が強い。例えば、代表的な反応として

のような過程により架橋（ゲル化）が進行すると言われている。

E_1 は測定タイムスケール依存性を有するという点では E_2 と同様であるが、値ははるかに大きく約 30 kcal/mol に達する。この値は Tobolsky ら¹¹⁾によって求められた架橋天然ゴム、あるいは村上ら¹⁰⁾によって求められた高シスポリブタジエンゴムの熱劣化の活性化エネルギーと同程度であり、極めて大きいと言える。ここで示したように窒素気流中における熱劣化において、初期の十分間程度の間に起こる急速な反応は何に起因するのであろうか。

R・として過酸化物などが考えられるが、この場合には精製した試料なのでそのような可能性は少なく、代わりに熱によりポリマーの一部から水素が引き抜かれた遊離基などの可能性もある。このようなポリマーラジカルが生成するためには、エネルギー的にかなり大きなものを必要とするが、構造の不安定な部分、つまりエネルギー的に切断を受けやすい部分があり、これが優先的に急速に反応することも考えられる。初期に起こる急速な反応がこの種の異常現象ならば、これに引き続いて起こる反応が本来の特性ということになるであろう。また、他の考え方として分子内の特別な部分ではなく試料中に溶存している微量の酸素分子により、活性なペルオキシラジカルが発生し、反応が促進されることも充分考えられる。

熱劣化による影響を調べる目的でゲル化した試料および劣化前の試料の赤外吸収スペクトルを調べたところ、酸化物に特有とされる—OH (3420cm^{-1}) および C=O (1720cm^{-1}) の吸収¹¹⁾はほとんど検出されず、この実験条件では酸素が主体となる劣化反応は起こっていないと推測される。

赤外吸収スペクトルの測定結果から、熱劣化に伴う cis から trans 構造への異性化現象が観察された。すなわち、 735cm^{-1} , 911cm^{-1} , 967cm^{-1} に現れる cis 1, 2 および trans の吸収から Morero 法によりミクロ構造の比率を求めると、熱劣化を受けない試料では trans 構造が2%程度であるが、その比率は約200°Cの熱履歴を受けた試料あたりから急に増えはじめ、244.5°Cでゲル化したものは約16%近くに達する。この場合1, 2構造の含量はほとんど変わらないようである。このことから Arrhenius プロットにおいて、約190°Cから200°Cにかけて観察された異常現象は、

Table 2 Swelling ratio Q and sol fraction of the heat treated sample. Swelling condition: temperature, 30°C; time, 48hrs; solvent, benzene

Sample	Temp.	$Q(\%)$	Sol(%)
1	142.5	—	100
2	158	8442	39
3	165	7856	41
4	193	5915	31
5	199	3280	28
6	200	2839	17
7	211.5	1182	9
8	220	828	4
9	244.5	646	1

ゲル化や鎖切断だけではなく熱による異性化現象が関係する可能性もある。

熱によりゲル化した試料を、30°Cのベンゼン中で48時間膨潤させた結果を Table 2 に示した。140°Cから150°Cにかけて急速にゲル化反応がはじまるが、膨潤度は通常のイオウなどを用いた場合に比してかなり大きい。

4. 結 論

- 1) 短時間領域における応力緩和測定により、物理緩和のみを分離することができる。熱劣化挙動を調べる場合、物理緩和と化学緩和とを完全に分離するので有効な方法である。
- 2) 未架橋ポリブタジエンは熱によりゲル化するが、ゲル化反応が初期の極めて速いものと、その後の比較的遅いものとに分けられる。
- 3) ゲル化の活性化エネルギーは、観測時間依存性を有し速い反応と遅い反応で、それぞれ約24~36, 0~5 kcal/mol 程度である。

(昭和53年10月26日 第26回レオロジー討論会で講演)

引 用 文 献

- 1) Tobolsky, A.V., I.B. Prettymann, and J.H. Dillion, *J. Appl. Phys.*, **15**, 324, 380 (1944).
Tobolsky, A.V., "Properties and Structure of Polymers", Chap. 5 (1960), John Wiley & Sons, N.Y.
- 2) 村上謙吉, 日本ゴム協会誌, **50**, 386 (1977).
村上謙吉, 高杉純生, 同上, **50**, 65 (1977).
- 3) 村上謙吉, 中西啓真, 日本レオロジー学会誌, **5**, 3 (1977).
- 4) Veith, A.G., *J. Polym. Sci.*, **25**, 355 (1957).
- 5) Arai, K., *R.P.P.P.J.*, **20**, 317 (1977).
- 6) Dunell, B.A., and J.H. Dillon, *Text. Res. J.*, **21**, 393 (1951).
- 7) Watson, M.T., W.D. Kennedy, and G.M. Armstrong, *J. Appl. Phys.*, **26**, 701 (1955).
- 8) 栗原福次, 小林隆, 石川一男, 日本ゴム協会誌, **38**, 569 (1965).
- 9) 山下晋三, 日本ゴム協会誌, **42**, 661 (1969); **36**, 883 (1963).
- 10) 村上謙吉, 草野孝衛, 中村茂夫, 木瀬秀夫, 小野勝道, 工化誌, **70**, 188 (1967).
- 11) Rugg, F.M., J.J. Smith, and R.C. Bacon, *J. Polym. Sci.*, **13**, 535 (1954).