

論文内容要旨

第1章 序論

高分子化合物の物性は、その一次（化学）構造以上に、高次構造、凝集構造と深い関係がある。特に、架橋によって、三次元網目構造を取るゴムの場合には、その物性に著しい影響を与える。このため、架橋ゴムの網目構造の解析は、基礎科学、その応用開発の両面において、きわめて重要であると考えられる。網目構造の解析としては、(1) 架橋構造、(2) 有効網目鎖あるいは有効架橋点の濃度（一般に網目密度、架橋度と言う。）、(3) からみ合い結合、網目鎖長分布といった高次構造が問題となる。

(1) については化学的手法が、また、(2) については、主としてゴム弾性論を基礎とした方法が、解析法として、ある程度確立されている。しかしながら、ゴム弾性論のような統計力学的取扱いは、網目構造に関する平均値的な物理量、例えば架橋点間“平均”分子量などはわかるが、(3) に関連した網目の不均一構造に関する知見は充分には得られず、他の有効な測定、解析方法も未だ確立されていない。

このような背景にあつて、本研究では、膨潤架橋ゴムの膨潤媒の示す大きな氷点降下度が網目構造と密接な関係にあると考え、この氷点降下法による網目の不均一構造の解析法としての確立と、通常の一元的効果では説明できないこの氷点降下現象の機構の解明を主目的とした。更に、架橋ゴムの膨潤機構と、大変形下における架橋ゴムの配向結晶化についても検討を加えた。上述の内容はすべて、架橋ゴムの（膨潤）網目での相転移という共通の側面を持っている。

第2章 理論

膨潤架橋ゴムをはじめとする膨潤ゲル中の膨潤媒の氷点降下現象を定量的に取扱った唯一の例である Kuhn の理論の概略を述べ、その問題点を整理した。

一方、本研究の実験結果の解析のために新たに導入した高分子溶液論におけるスケーリング則と C* 定理について述べた。

第3章 膨潤架橋ゴムの膨潤媒の氷点降下度と網目構造との相関性

均一鎖長ポリジメチルシロキサン (PDMS) モデル網目を調製し、膨潤架橋ゴムの膨潤媒（ベンゼン）が示す氷点降下度、 ΔT と網目構造との関係を明らかにした。このモデル網目をを用いた実験結果と C* 定理から、 ΔT は平衡膨潤時の網目鎖の慣性半径、 R_G と実験的に次式で関係付けられることが明らかとなった。

$$\Delta T \propto R_G^m \quad (m < 0) \quad (1)$$

ここで、指数 m は実験定数で、後述するように、網目構造の不均一性と関連がある。

架橋天然ゴム (NR) では、同一架橋度であっても、先の PDMS 網目の場合よりも ΔT は大

きい。しかしながら、架橋方法によって異なる架橋点の化学構造の違いによる ΔT への影響は認められなかった。更に、架橋スチレン-ブタジエン共重合体 (SBR) では、スチレン含有量の増加とともに、 ΔT は大きくなり、これは膨潤媒ベンゼンとの相溶性のスチレン含有量依存性と、SBR 特有の不均一な束状網目構造の 2 点から説明された。

氷点降下度は、基本的に、架橋度、膨潤媒ベンゼンとゴムとの相溶性に依存し、更に、網目の不均一構造の影響を受ける。一般に不均一性が高まると、つまり、網目鎖長分布が広がると、(1) 式の指数 m の値は増加した。このように指数 m は網目構造の不均一性を示す現象論的なパラメータである。

第 4 章 氷点降下法による劣化網目の不均一構造解析

前章の均一鎖長 PDMS 網目に対して、不均一鎖長 PDMS モデル網目を調製し、同様に ΔT を測定した。その結果、 ΔT と平行膨潤時の網目鎖の慣性半径、 R_G との間には、数係数を別にすれば、(1) 式と同型式の関係が成立することが明らかとなった。しかしながら、指数 m の値は均一鎖長 PDMS 網目の場合よりも大きく、前章で定性的に議論してきた内容、つまり、網目構造がより不均一になると、同一架橋度であっても ΔT は大きくなり、その結果が指数 m に反映されるということが実験的に確認された。このような網目構造の不均一性を従来の力学的測定方法から検知することはできない。

以上の結果を踏まえて、種々の条件下で劣化させた架橋ゴム試料の ΔT の測定より、劣化網目の構造が、未劣化網目を基準として、より不均一なものになっており、しかもその不均一構造が劣化条件によっても異なるのが明らかとなった。この劣化網目の不均一構造の違いは指数 m の値の変化として表わされた。このような劣化網目の不均一構造に関する知見は、これまでの架橋ゴムの劣化に関するケモレオロジカルな研究結果と整合性のあることが確認された。特に、イオウ架橋ゴムの架橋点を構成するポリスルフィド鎖の交換反応機構が、指数 m の値の変化より、広義の架橋点切断型劣化であると解釈された。

第 5 章 膨潤架橋ゴムの氷点降下の機構

この膨潤架橋ゴムの膨潤媒の氷点降下度は通常束一的効果から予測される値よりもはるかに大きく、また、同一体積分率のゴム溶液と膨潤架橋ゴムを比較すると、後者の方が大きな ΔT を示す。この機構を解明するために、低温下あるいは降温過程での諸実験から、新たな機構モデルを提案し、これに基づく定量的な考察を試みた。

測定される氷点には冷却速度依存性はなく、平衡値と見なせた。対比の意味で行なったゴム溶液での実験から、ゴムと膨潤媒ベンゼンとの相溶性のよい程、氷点は降下し、しかもある一定以上の重合度では、 ΔT に対するその依存性がないことが明らかとなった。ゴムの希薄溶液の極限粘度は降温とともに減少した。

一方、降温過程での膨潤架橋ゴムの圧縮応力は試料凍結時に零となった。また、低温になる

につれて、膨潤試料の体積分率は増加し283 K 附近から、膨潤試料は白濁した。

以上の実験をもとに、新たな機構モデルを提案した。つまり、この現象はまず降温過程で膨潤媒が貧溶媒化し、その結果、膨潤架橋ゴムの網目内にマイクロシネリシスが生じ、不均一な二相系になった後に、膨潤媒ベンゼンの結晶化が起きると考えられる。系全体の氷点はマイクロシネリシスで生じた濃厚相での氷点に支配されると考えられた。濃厚相の濃度を評価するために、局所体積分率 ϕ_r を導入し、Flory-Huggins の理論を拡張すると、氷点 T_m は次式で与えられる。

$$T_m^{-1} - T_0^{-1} = (-R/\Delta H_m) [\ln(1 - \phi_r) + (1 - N^{-1}) \phi_r + \chi \phi_r^2 + v_e V_0 (\phi_r^{1/3} - (\phi_r/2))] \quad (2)$$

$$\phi_r = \{1 + (v_r^{-1} - 1) E\}^{-1} \quad (3)$$

ここで、 T_0 , R , ΔH_m , V_0 は標準氷点、気体定数、融解エンタルピー、膨潤媒のモル体積。 v_e は架橋度、 χ は Flory-Huggins 定数。架橋系では重合度 N を無限大とし、溶液系では、(2) 式中の弾性項を考えない。 ϕ_r は通常の体積分率 v_r と (3) 式で関係付けられる。パラメータ E を適当に選んで実験結果を再現することができた。

パラメータ E は膨潤架橋ゴムの方がゴム溶液の場合よりも小さく、また、膨潤媒ベンゼンとの相溶性のよいゴムの場合程、減少した。パラメータ E はマイクロシネリシスが生じる際の排除体積効果の変化と関連があることが示され、現象論的にはマイクロシネリシスの起き易さの程度を示すパラメータと言える。

第 6 章 架橋ゴムの膨潤機構に関する考察

架橋ゴムの架橋点間平均分子量、 \bar{M}_c を、(I) 従来 Flory-Rehner の式と、(II) C* 定理を利用した式の 2 通りで算出した。均一鎖長 PDMS 網目によるモデル実験から、(II) の方法が妥当性のある \bar{M}_c の値を出すことが示唆された。架橋 NR に (I) の方法を適用すると、低架橋度側で \bar{M}_c の値を過大評価することが明らかとなった。そこで、最近の中性子散乱の実験結果などを踏まえて、従来の Flory-Rehner の式の修正を試みた。その結果、架橋度の低下とともに膨潤機構はアフィン変形からファントム変形へ、更に、架橋点の再配列機構へと移行すると解釈された。この点を踏まえて、前章での氷点降下の機構に関して、補足的な考察を加えた。

第 7 章 大変形下の架橋天然ゴムの網目構造

大変形下で生じる架橋 NR の配向結晶化について、パルス NMR を用いて、スピンスピン緩和時間、 T_2 を測定して検討した。延伸にともない非晶相に基づく T_2 の長い成分、 T_{2L} は指数関数的に減少し、その程度は高架橋試料ほど著しい。一方、配向結晶鎖の運動性を反映する短い T_2 , T_{2s} は延伸比に無関係であった。ある延伸状態で昇温させると、 T_{2L} は増加して、一定値に達

する。これは網目内のからみ合い結合，架橋点によって，高温下でも，網目鎖の運動性に異方性が残り，双極子相互作用が完全に平均化されないためと考えられる。一方，この間に T_{2s} の成分比は減少し，零となった温度をみかけの融点として，未延伸時の平衡融点，融解エンタルピーを求めた。他の方法で求めた値と比較すると，未延伸時の平衡融点はほぼ一致したが，融解エンタルピーは異なり，その原因が明らかにされた。

第8章 総括

本研究で得た結果について総括した。

膨潤架橋ゴムの膨潤媒の水点降下度と網目構造との関係が明らかにされ，水点降下法による(劣化)網目の不均一構造を捉える解析法が確立された。更に，束一的効果では説明のできない，この水点降下現象の機構を解明することができた。膨潤機構，配向結晶化についての結果と併せて，(膨潤)架橋ゴムの網目構造，物性，相転移に関する貴重な基礎的知見が得られた。

論文審査の結果の要旨

高分子化合物の物性は、その一次（化学）構造と共に、高次構造、凝集構造と深い関連がある。特に架橋によって三次元網目構造を取るゴムの場合は、その物性への影響は著しい。三次元網目構造の解析は、(1)架橋構造、(2)有効網目鎖あるいは有効架橋点の濃度、(3)からみ合い結合、網目鎖長分布といった高次構造が問題となる。(1)については、化学的手法が、(2)については、主としてゴム弾性論を主体とした方法が、解析法として確立されている。しかしながら、ゴム弾性論のような統計力学的取扱いでは、網目構造に関する平均値的な物理量、例えば、架橋点間“平均”分子量などはわかるが、(3)に関連した不均一構造に関しての知見は充分には得られず、他の有効な測定、解析法も未だ確立されていない。

かかる点をふまえて、本研究では膨潤架橋ゴムの膨潤媒の示す大きな氷点降下度が網目構造と密接な関係にあると考え、この氷点降下法による網目の不均一構造の解析法の確立を考え、通常の束一的効果では説明できない氷点降下現象の機構の解明を行なった。まず均一鎖長ポリジメチルシロキサン（以後 PDMS と略称）モデル網目を調製し、膨潤架橋ゴムの膨潤媒（ベンゼン）が示す氷点降下度、 ΔT と網目構造との関係を明らかにした。このモデル網目を使用した実験結果と C* 定理から、 ΔT は平衡膨潤時の網目鎖の慣性半径、 R_G と実験的に次式で関係づけられることが明らかとなった。

$$\Delta T \propto R_G^m \quad (m < 0) \quad (1)$$

ここで、指数 m は実験定数であり、未劣化網目の不均一構造、並びに劣化による不均一構造と共に m 値の変化として表示することに成功した。この膨潤架橋ゴムの膨潤媒の氷点降下度は通常の束一的効果からの予測される値より、はるかに大きく、また、同一体積分率のゴム溶液と膨潤架橋ゴムを比較すると、後者の方が大きな ΔT を示す。この機構を解明するために、低温下あるいは降温過程での諸実験から、新たな機構モデルを提案し、これに基づく定量的考察を試みた。つまり、降温過程で膨潤媒が貧溶媒化し、その結果膨潤架橋ゴムの網目内にミクロシネリシスが生じ、不均一な二相系になった後に膨潤媒ベンゼンの結晶化が生じると考えられる。系全体の氷点はミクロシネリシスで生じた濃厚相での氷点に支配されると考えた。濃厚相の濃度を評価するために局所体積分率、 ϕ_r を導入し、Flory-Huggins の理論を拡張すると氷点 T_m は次式で与えられる。

$$T_m^{-1} - T_0^{-1} = (-R/\Delta H_m) [\ln(1 - \phi_r) + (1 - N^{-1}) \phi_r + \chi \phi_r^2 + v_e V_0 (\phi_r^{1/3} - (\phi_r/2))] \quad (2)$$

$$\phi_r = \{1 + (v_r^{-1} - 1) E\}^{-1} \quad (3)$$

ここで、 T_0 、 R 、 ΔH_m 、 V_0 は標準氷点、気体定数、融解エンタルピー、膨潤媒のモル体積、更

に ν_e は架橋密度, χ は Flory-Huggins の定数。架橋系で重合度 N を無限大とし, 溶液系で (2) 式中の弾性項を考えず, ϕ_r は通常の体積分率 v_r と (3) 式で関係づけられる。パラメータ E を適当に選ぶことにより実験結果を理論的に予測することに成功した。

以上, 著者が自立して研究活動を行なうに必要な高度の研究能力と学識を有することを示しており, よって及川英俊提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。