

はじめに

私が化学会社に職を得た（1971年）とき、最初に与えられたテーマは「ABS樹脂の流動性の改良」であった。当時は外国からの技術導入が盛んな時代であった。米国の親会社より新たに導入したABSの加工性が競合他社の製品と比べて十分ではなかった。重合面からの改良はすでに始められていたが、物性面から改良を検討することが私の役割であった。そこで、私はABSの溶融粘度の測定を始めた。これが私の会社におけるレオロジー研究の始まりである。

最初に旧式のキャピラリー・レオメーターを用いて溶融粘度の測定を行った。種々のゴム含有量のABS試料を調整して、温度やずり速度をできるだけ幅広く変化させて溶融粘度を測定した。Bagleyの末端補正やRabinowitschのずり速度の補正を行い、真の溶融粘度を求めた。それから数年が経過した。レオロジーの研究を行うためには各種の粘弾性測定装置（レオメーター）の購入が必須であると感じた。幸いにも上司の理解が得られ、最新のキャピラリー・レオメーターや固体粘弾性測定装置、さらに溶融粘弾性測定装置を購入することができた。購入当時は今と違って自動化されていなかった。温度分散測定では、1°C/分の昇温速度で-120°Cから120°Cまでの温度範囲を2°C毎に測定した。4時間以上の間、2分毎に数値を読み取り、かつ、貯蔵弾性率 E' や損失弾性率 E'' を計算する必要があるがあった。また、溶融粘弾性測定ではひずみと応力の関係を表すリサージュ図形から貯蔵剛性率 G' と損失剛性率 G'' を計算した。液体状態の試料では応力差がほとんどなく苦勞したことを思い出す。その後、レオメーターは自動化され、様々な材料のレオロジー・データを得ることができた。定年後は、山形大学において研究を続ける機会を得て、研究を継続することができた。ここでは、四十数年間に私が得たデータを中心に複雑な多成分高分子材料のレオロジー挙動とその解釈について述べる。

第1章では、序論として、本書で扱うレオロジーの述語について簡単に説明するとともに、企業におけるレオロジー研究の背景についても述べる。レオメーターを導入した時期は高度成長の真っ只中であり、企業においてはポリマーブレンドによる新規樹脂の開発が盛んに行われていた。第一期（？）のポリマーブレンド・アロイの時代であった。その中の1つに、ABSの耐熱性の向上があった。隆盛しつつあった自動車産業から、車の内装用途には100°C以上の耐熱性が要求された。ABSの連続相を形成するスチレン-アクリロニトリル共重合体（SAN）の耐熱性は100°Cに達せず、10数°C程度自動車メーカーが要求する耐熱性能に及ばなかった。 α -メチルスチレンを共重合した材料は市販されていたが、その材料では不十分であった。無水マレイン酸と共重合したスチレン-無水マレイン酸共重合体（SMA）も開発されていたが、SMAでも耐熱性は不十分であり、かつ、熱安定性が劣るという欠点をもっていた。そのため、新たな共重合体を重合して耐熱性に優れたABSを開発することが研究テーマに取り上げられた。ABSにブレンドして耐熱性を向上させるた

めには、SANと相溶する耐熱性の高分子が好適であると考えられた。重合により得られた共重合体とSANのブレンド試料の温度分散測定を行い、どのような共重合体がSANと相溶するかを明らかにすることができた。また、溶融粘弾性測定より相溶系ブレンドの耐熱性と流動性の分子設計が可能となった。これらの結果を中心にポリマーブレンドの相溶性と粘弾性挙動について第2章で述べる。

最初に述べたように、ABSの溶融レオロジーは私が企業において最初に行った研究である。自社のABSや競合品の溶融粘弾性挙動を測定したところ、製品により異なった粘弾性挙動を見出すことができたが、その理由はわからなかった。そこで、レオロジー挙動に影響する因子を1つずつ調べようと思い、始めに、異なる2種類のABSについて、種々のゴム含有量の試料を作製して溶融粘弾性挙動を調べた。使用した2種類のABSはたまたま入手できたABSを選んだのであるが、非常に異なった粘弾性挙動を示すことがわかった。2つのABSの粘弾性挙動の違いの原因を調べるために、電子顕微鏡観察を行った。測定前は2つともゴム粒子はランダムに分散していた。片方のABSのゴム粒子は測定後もランダムに分散していたが、もう一方のゴム粒子は凝集構造を形成していた。このような分散構造の違いの原因を調べるため、グラフトSANの組成や量の異なった多種類のABSを重合し粘弾性挙動を調べた。その結果、グラフトSANの組成や量と粘弾性挙動の関係を明らかにすることができた。試料の選択がその後の研究の進め方に大きく影響することを感じた。このようなゴム粒子分散系のレオロジー挙動については第3章で述べる。押出機などで製造されたペレットでは、通常、著しい凝集は観察されないが、高温で長時間熱処理するとゴム粒子が凝集構造を形成する場合がある。すなわち、通常観察されるゴム粒子の分散状態は必ずしも平衡状態ではない。非平衡状態の材料では時間とともに平衡状態へと変化するため、経過時間による変化を調べる必要がある。

勤務していた会社のもう1つの主力製品はポリ塩化ビニル（PVC）であった。PVCは、通常、懸濁重合により重合されるが、特殊な用途には乳化重合による微粉末状のPVCが用いられる。乳化重合PVCはペースト用PVCとも言われる。重合されたPVC微粒子を可塑剤中に分散させた後、そのサスペンションを高温にしてゲル化させて壁紙などの用途に用いられる。ゲル化したPVC／可塑剤系のレオロジーはどのような挙動を示すのかに興味をもち、その粘弾性挙動を測定したことがあった。その当時使用していたレオメーターは二重円筒式のもので、試料を一旦溶融して狭い隙間に充填する必要がある。温度を上げて溶融してから、試料を測定温度まで下げて粘弾性測定を行ったところ、高周波数ではきれいなリサージュ図形が得られたが、低周波数で測定するとリサージュ図形が閉じなくなった。測定時間の経過とともに構造が変化するためである。閉じた楕円形が得られなければ貯蔵剛性率 G' や損失剛性率 G'' を計算することができない。そのときは理由がわからずに中止してしまった。しかし、心の中には何故なのだろうかという疑問がずっと残っていた。それから十数年後、PVC／可塑剤系のレオロジー研究を再開する機会に恵まれた。ポリマーブレンドの試料作製のときに行っていた方法である溶媒ブレンド法を用いることにより、

複製・印刷等の二次利用はご遠慮ください。

複雑高分子材料のレオロジー挙動とその解釈

幅広い濃度のPVC／可塑剤系のブレンド試料を作製することができた。PVC／可塑剤系はゾル-ゲル転移を示すため、一旦ゾル化した試料の温度を下げて元構造に戻るためには長時間を要することがわかった。また、ゾル-ゲル転移を示す系では通常の高分子溶液や溶融体で成立する時間-温度換算則が成立しない。平衡状態の構造が温度とともに変化するためである。臨界ゲル系のレオロジーについてはPVCゲルの伸長粘度挙動を含めて第4章に述べる。

第3章で述べたABSはマイクロメートルオーダーの粒子径を持つゴム状粒子を分散した系であるが、第5章では、固体粒子分散系のレオロジーについてナノメートルオーダーの粒子径を持つカーボンブラック（CB）粒子が分散した系を中心に述べる。ABSを始めとして複雑な高分子材料のレオロジーの研究を長い間行ってきたので、最初はその延長として行えるものと安易に考えていた。しかし、得られたレオロジー・データは今まで説明してきた高分子材料とは非常に異なったものであった。高分子液体や溶融体では数10%のひずみを与えても線形挙動を示すが、ポリスチレンのジブチルフタレート溶液を分散媒として使用したCB分散系では非線形性が非常に強く、1%以下のひずみでも非線形となった。その後、インキ用に使用されているワニス分散系とした系を測定したところ、良分散する系や臨界ゲルを形成する系を見出すことができた。ここでは、CB分散系に特徴的な凝集系、臨界ゲル形成系、良分散系の3種類のレオロジー挙動について述べる。このようなCB分散系のレオロジー挙動はCB分散系のみには特有のものではなく、粒子分散系に普遍的な挙動である。たとえば、 SiO_2 粒子分散系においても臨界ゲルの形成が見出され、その非線形レオロジー挙動についても詳細に研究されている。

高分子自体が複雑物質と言われている。本書ではより複雑な系である多成分高分子材料のレオロジー挙動について私の研究を中心に述べる。「単純な系を取り扱うほど難しく、複雑な系を扱うにしたがってやさしくなるものである。」と「講座・レオロジー」の序論で升田先生が述べておられる。複雑な系の場合、データの十分な解釈ができなくてもグラフを見ただけで材料間の違いを認識することができるので、ある意味では簡単である。また、様々なデータを集めて分類すると個別のデータから普遍性が見えてくる。ここで述べることはこの簡単なレオロジーである複雑系材料のレオロジー「分類学」である。複雑な材料の開発や改良研究を行っている民間研究者に、このレオロジー「分類学」が少しでもお役にたてば幸いである。