カット=3次元ポリマーの前駆体
としての高度枝分かれポリマー

熱硬化理論の最近の進歩

松本 昭・大岩正芳

Akira Matsumoto・Masayoshi Oiwa, 関西大学工学部

1. はじめに

これまでの研究を振り返ってみると、ゲル化理論を含めてゲル化点までの反応解析および最終硬化物の物性測定が主であり、特に後者については熱硬化性樹脂が広く工業用材料として利用されていることも相まって膨大なデータの集積がなされている。しかしながら、ゲル化点以降最終硬化物に至るまでの反応過程の詳細な解析については実験上の困難さも手伝ってほとんど手つかずの状態であり、ゲル化点以前の反応解析の延長として、さらには最終硬化物の物性からの類推によっているところから、今後の進展が待たれる課題である。本稿でこれらすべてを網羅することはできないので、ここでは Flory 以来のゲル化理論の進歩と理論とのずれが大いこともあって現在活発にその基礎研究が展開されているジビニル系のゲル化についての課題に限って述べるが、最近の解説^{1)~3)}も同時に参照いただければ幸いである。

2. ゲル化理論の展開

熱硬化性樹脂の生成反応、すなわちゲル化反応には種々のタイプがあるが、その理論解析に当たっての共通の認識は、ゲルが無限大網目構造をもつ巨大分子であるという点である。このことを最初に指摘したのは

Staudinger であり、そのような巨大分子の生成する条件を定め、実験結果との対比に初めて成功したのは Flory⁴⁾であった。

一方、Stockmayer⁵⁾は統計的手法を用いて多官能性モノマーから生成するポリマーの分子量分布を求め、この分布を基礎に重量平均重合度が無限大となる点をゲル化点とした。全く別の観点から出発したにもかかわらず、二人のゲル化に関する結論は完全な一致を見たことによってゲルに対するイメージが固まり、ここにゲル化理論の基礎ができて上がった。彼らの理論に関しては成書^{1), 2), 6)}に詳しく記されているのでここでは省略する。

ゲル化理論のその後の進展は、Flory-Stockmayer の理論を補正し、実際の反応系にいかにも適合させていくかという点にあった。彼らの理論を実際の反応系に適用してみると、多くの重縮合系への適合性はほぼ良好であったが、詳細には実測値は理論値よりも常に高反応率側にずれており、そのずれは溶液中でのゲル化において拡大した。このずれの原因は理論式の誘導に当たって分子内環化反応を無視したことにより、この環化反応の理論への組み入れが Gordon⁷⁾, Dušek⁸⁾,あるいは Stepto⁹⁾らによって行なわれてきた。彼らの精緻で複雑化した理論に関してはそれぞれの総説にまとめられているので省略するが、たとえば Steptoらは反応を起こす官能基周囲に存在する相手の官能基濃度を同一分子内と他分子とに分け、同一分子内に存

Recent Advance in Three-Dimensional Network Formation

松本 昭 関西大学工学部 (564 吹田市山手町 3-3-35) 助教授・工博 (写真右)

昭和 39 年大阪大学工学部応用化学科卒。同年関西大工学部勤務、58 年より現職。専門はラジカル重合、高分子反応。現在の研究は環化重合および 3 次元化。＜趣味＞園芸、スポーツ

大岩正芳 同上、教授・理博 (写真左)

昭和 19 年大阪大学工学部応用化学科卒。25 年阪市大講師、30 年助教授、34 年関西大助教授を経て、35 年より現職。専門は高分子生成論、特に多官能モノマーのラジカル重合。

＜趣味＞石仏観賞とその写真撮影、日本の古い科学・技術関係書の収集。

在する相手官能基の分布は、Gauss 分布に従うとの仮定の下に反応速度論的な解析を行なっている。

また、Flory-Stockmayer の理論式は官能基の反応性をすべて等しいと仮定して誘導されたものである。それに対して Case¹⁰⁾ は分子種による反応性の差をも考慮に入れた式を導いており、大岩ら¹¹⁾ は Case の方法をさらに拡張して付加縮合系に対するゲル化点のほか、ゾル～ゲルの割合やゾル部分の平均分子量などと反応率の関係を理論づけた。その他、放射線橋かけのようなポリマー間の反応に対する Charlesby の取り扱い¹²⁾、Flory の取り扱いを f, g -官能基反応 ($f \geq 2, g \geq 2$) まで拡張した Kahn¹³⁾ や垣内ら¹⁴⁾ の取り扱い、さらには福井ら¹⁵⁾ の多分子結合による 3 次元化を取り扱った理論がある。

以上の理論はすべて Flory-Stockmayer 理論の延長上で展開されてきたものであるが、最近、全く別の角度からゲル化の見直しをしようとする試みが Staufer ら¹⁶⁾ 物理の理論家によってなされ始めた。この理論はパーコレーションモデルに基づいており、ゲル化点を境にしてゾル～ゲルの変化が急激であることに着目し、たとえば気体～液体の臨界現象と同じように取り扱おうとするものである。この方法は非常に興味深いものであるが、現象論的であって反応論的ではなく、両者をいかに結合させていくかが今後の課題であると考えられる。なお、これに関しては最近、堀江¹⁷⁾ による優れた総説がある。

3. ゲル化理論のジビニル重合系への応用

スチレン (St)-ジビニルベンゼン (DVB) 橋かけポリマーはイオン交換樹脂、GPC 用ゲル、さらにはペプチド合成のためのゲルなど広く機能材料として用いられているところから、この 3 次元化機構に関する基礎研究も活発に展開されている^{18)~20)}。ジビニルモノマーとしてエチレンジメタクリレート (EDMA) も好んで取り扱われている^{21)~23)}。さらに、ジアリルエステルのゲル化についても古くより多くの研究が行なわれている^{24)~27)}。前述のように重縮合系へのゲル化理論の適合性は良好であるが、ジビニル重合系へゲル化理論を適用すると、ゲル化点の実測値が理論値の数倍から数十倍と大きく高重合率側へずれるのが一般的であり、反応論の立場からの究明が活発になされている。以下それらについて簡単に述べる。

3-1. ゲル化点の理論値と実測値の大きなずれ

ジビニル重合系へのゲル化理論の適合性は極端に悪く、全く無力であるといっても差支えないように思われる。古くは、少量のジビニルモノマー存在下でのモノビニル-ジビニル共重合系のゲル化に対する Stock-

mayer の理論式⁵⁾の適合性は良好であるとの報告²⁸⁾も見られたが、筆者らが最近行なった結果ではやはり数倍のずれが認められ²⁹⁾、EDMA の単独重合にいたってはそのずれが 2 桁にも達した²²⁾。このような大きなずれの原因を究明するに当たっては、まず理論式を誘導する際に行なわれた仮定、すなわち分子内環化の無視と等反応性の問題を検討する必要がある。

分子内環化反応については、生長鎖末端での同一モノマー単位内での環化と生長鎖中の他のモノマー単位に属するペンダントビニル基との反応による大環状構造の形成がある。前者は非共役 1,6-ジエンの重合においてとくに顕著に認められるものであり、これを優先的に生起せしめればポリマー骨格中に環状構造をもつ新しいタイプの可溶性ポリマーが得られるところから、環化重合として大きく展開された。当然のことながら、環形成の割合が少なれば相対的に橋かけ反応の生起が活発化してゲル化することになるが、環構造を形成したモノマー単位は橋かけに対して無効となる。この点の補正は Gordon²⁵⁾ によって試みられており、環化単位をモノビニルモノマーと見なすことによって共重合の観点から理論式を誘導した。後にも触れるが、これを考慮してもずれは依然として大きいものであった。

DVB では構造上、同一モノマー単位内での環化反応は不可能であるが、後者の大環状構造の形成が認められた。すなわち、Soper ら¹⁸⁾ は少量の DVB 存在下での St-DVB 共重合系の初期過程を粘度測定などから詳細に検討し、1 次ポリマー鎖中にループ構造の形成をもたらす分子内環化反応の生起を明確に示した。加えて、重合の進行とともにプレポリマー間の橋かけが進み、プレポリマーの枝分れはより高度化することになるが、それに伴い生長鎖と他の 1 次ポリマー鎖中のペンダントビニル基との反応、すなわち分子内橋かけ反応も生起するようになる。このような分子内橋かけ反応は 1 次ポリマー鎖間に複数本の橋をかけることになり (多重橋かけ)、理論の取り扱いにおいては 1 本の橋を仮定するものであるから、このこともずれの大きな要因となる。

ポリマー鎖間に橋がかかると、橋かけ単位近傍でのセグメントの溶媒 (未反応モノマーも含め) との相互作用が減少し、相対的にポリマー鎖間の相互侵入が促進され、分子内橋かけ反応はさらに活発化することが考えられる。1 次ポリマー鎖長が大きく、かつペンダントビニル基含量も高い条件下で、ゲル化点以前にミクロゲル形成を示唆する実験結果が数多く報告されており^{21)~23)}、これは上記のようにして分子内橋かけ反応が高度に生起することによる。図 1 は MMA-

図1 MMA-EDMA コポリマーの第2ビリアル係数の重量平均分子量依存性

EDMA 共重合系において、ポリマー鎖と溶媒との相互作用の尺度となる第2ビリアル係数が高重合率側で生成した高度に枝分かれしたポリマーほど小さくなり、その低下の傾向が分子内橋かけ反応の生じやすい系ほど著しい様子を示したものである³⁰⁾。なお、ゲル化点以前でのマイクロゲル形成については、ジビニル含量の少ない系³⁰⁾あるいは1次ポリマー鎖長が非常に短い系³¹⁾には認められず、したがってマイクロゲル化が生起する条件についてのより詳細な検討はジビニル系の3次元化機構をより深く理解する上からも、またマイクロゲルそのものが現在、機能材料として注目されている³²⁾ところから、その分子設計といった面からも重要な研究課題であると思われる³⁰⁾。敷衍(えん)すれば現在、マイクロゲルに対する概念が取り扱う対象によって異なっているようにも思われ、今後の展開が期待される。

このような高度の分子内橋かけ反応の生起は理論式を誘導するさいに仮定された等反応性の問題とも関連することになる。すなわち、モノマーとプレポリマー中のペンダントビニル基の反応性が等しいとの仮定については、ペンダントビニル基の反応性がモノマーに比して大きく低下するという報告³³⁾が見られる一方で、一定であるとした研究例¹⁹⁾もあり、直鎖ポリマー中のペンダントビニル基に関する限り現在のところ明確な結論がでていないように思われるが、少なくとも分子内橋かけ反応が高度に生起するさいには分子内部のペンダントビニル基の分子間橋かけ反応に対する反応性は立体的に大きく抑制を受けると考えられ、マイクロゲルが形成されるさいには内部のペンダントビニル基は凍結され、分子内橋かけ反応さえも行えなくなる²²⁾。このことがゲル化の遅延の大きな要因となっていることはいうまでもない。

以上、DVB あるいは EDMA で代表されるジビニル系のゲル化が理論から大きくずれる原因について考察したが、ゲル化点以降の重合挙動の追跡となるとDVB、EGMA 系ではゲル効果の生起²¹⁾、さらには生成3次元ポリマーの分析などで必ずしも容易ではない。しかしながら、ジアリルエステルの場合にはそのような困難さを伴わないところから詳細な検討がなされており、また1次ポリマー鎖長が短いためゲル化点が塊状重合でも約25%と高重合率側にあるところから興味深い系である。以下、その研究の現状を略述する。

3-2. ジアリルエステルのゲル化

Simpson ら²⁴⁾はジアリルエステルのゲル化を詳細に検討し、そのゲル化点がStockmayerの理論から大きくずれることを見出した。その後、Gordon²⁵⁾は上述のように分子内環化反応を考慮した式を誘導し、一方、大岩ら²⁶⁾は反応速度論の立場から解析し、ジアリルエステルのゲル化挙動は解明されたかの観があった。しかしながら、筆者らがその後この系のゲル化を詳細に検討し直した結果、Gordonの式を用いてもゲル化点の実測値は理論値の4~6倍と大きく高重合率側へずれることが明らかとなった²⁷⁾。

そこで、モノマーおよびプレポリマーの単独重合あるいは共重合における溶媒効果、分子量分布の経時変化のGPCによる追跡、重合系中に生成するプレポリマーの溶液物性の光散乱測定および極限粘度からの検討といった面から究明した結果、ゲル化の遅れに対する重要な要因として前項で述べた因子に加えて排除体積効果³³⁾による橋かけ反応の抑制を考慮すべきであることを提案した³⁴⁾。すなわち、モノマーがプレポリマーに対して良溶媒であり、プレポリマー中のペンダントビニル基の反応性がモノマーに比してほとんど低下していないこと、加えて理論ゲル化点(フタル酸ジアリルの塊状重合では5.5%)²⁷⁾付近でのプレポリマーでは高度に分子内橋かけした様子もなく、またその分子量分布もかなり狭いところから、重合初期段階でのプレポリマー間の反応に対する排除体積効果の寄与が推察された。この排除体積効果は重合が進むにつれ、すなわちプレポリマー濃度の増大とともに減殺され、分子内橋かけ反応の寄与が顕著となる。ジアリルエステルの重合と同様、1次ポリマー鎖長の短いCBr₄存在下でのEDMAのゲル化においてもこれと類似の挙動が観測された²⁹⁾。また、このような排除体積効果を支持する結果が、プレポリマーの重合に対する溶媒効果³⁴⁾、さらにはMMA-EDMA共重合系のゲル化における溶媒効果³⁵⁾において観測された。

なお、ジアリルエステルの重合においてはゲル化点

以前にミクロゲルの形成は認められず、ゲル化点以降急速にミクロゲル化が進行し、それに伴ってゲルの膨潤比も大きく低下した³¹⁾。これと同様の挙動が Rempp ら²⁰⁾によっても報告されている。

4. おわりに

一般に最終硬化物がミクロゲルの集合体から成ることは電子顕微鏡写真³⁰⁾などで明らかにされており、そのため機械的強度が均質な網目を仮定したさいの計算値に比して著しく小さい³⁾。したがって、ミクロゲル化、さらにはマクロゲル化の反応機構の解明とその制御が3次元ポリマーの高性能化といった面から必須の課題であると考えられる。とくに、ゲル化点以降の反応解析が重要であり^{21), 31)}、重合系中に生成したゲルへの未反応モノマーあるいはプレポリマーの拡散、ゲル分子鎖の運動と分子内あるいは分子間橋かけ反応との関連、それらと反応の進行に伴うゲルの形態変化さらには膨潤状態からガラス状態への相変化との関連など解決されるべき多くの問題がある。溶融状態や固相での反応解析も重要である。現在、高分子反応に対する分子運動の効果の解明が精力的に展開されており³⁷⁾、濃厚溶液あるいは固相での高分子鎖の運動と反応性に関する情報の蓄積と相まって複雑な3次元化機構の理解が深まるとともに、新しい理論の構築および自在な3次元ポリマーの分子設計が可能となることを期待したい。

文 献

- 大岩正芳：共重合2，高分子学会編，培風館(1976) p. 400
- 熊野 繭 従はか：新実験化学講座 19，高分子化学 I，日本化学会編，丸善(1978) p. 275
- 垣内 弘：高分子実験学5，重縮合と重付加，高分子学会編，共立出版(1980) p. 53
- P. J. Flory: *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3083 (1941)
- W. H. Stockmayer: *J. Chem. Phys.*, **11**, 45 (1943)
- P. J. Flory 著：岡 小天，金丸 競訳：高分子化学(下)，丸善(1956) p. 323
- M. Gordon, S. B. Ross-Murphy: *Pure Appl. Chem.*, **43**, 1 (1975)
- K. Dušek: *Developments in Polymerisation-3*, R. N. Haward 編，Appl. Sci. Pub. (1982) p. 143
- R. F. T. Stepto: *ibid.*, p. 81
- L. C. Case: *J. Polym. Sci.*, **26**, 333 (1957)
- T. Uragami, M. Oiwa: *Makromol. Chem.*, **153**, 255 (1972)
- A. Charlesby: *J. Polym. Sci.*, **11**, 513 (1953)
- A. Kahn: *J. Polym. Sci.*, **49**, 283 (1961)
- Y. Tanaka, H. Kakiuchi: *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 1951 (1963)
- T. Yamabe, K. Fukui: *J. Polym. Sci.*, **45**, 305 (1960)
- D. Stauffer, A. Coniglio, M. Adam: *Adv. Polym. Sci.*, **44**, 103 (1982)
- 堀江一之：熱硬化性樹脂，**3**, 78 (1982)
- B. Soper, R. N. Haward, E. F. T. White: *J. Polym. Sci.*, A-1, **10**, 2545 (1972)
- P. W. Kwant: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **17**, 1331 (1979)
- G. Hild, P. Rempp: *Pure Appl. Chem.*, **53**, 1541 (1981)
- K. Horie, A. Otagawa, M. Muraoka, I. Mita: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **13**, 445 (1975)
- H. Galina, K. Dušek, Z. Tuzar, M. Bohdanecky, J. Štokr: *Eur. Polym. J.*, **16**, 1043 (1980)
- J. Spěváček, K. Dušek: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **18**, 2027 (1980)
- W. Simpson, T. Holt, R. J. Zetie: *J. Polym. Sci.*, **10**, 489 (1953)
- M. Gordon: *J. Chem. Phys.*, **22**, 610 (1954)
- 大岩正芳，尾形弥生：日化，**79**, 1506 (1958)
- A. Matsumoto, S. Yokoyama, T. Khono, M. Oiwa: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **15**, 127 (1977)
- C. Walling: *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 441 (1945)
- 角 英行，松本 昭，大岩正芳：高分子学会予稿集，**30**, 804 (1981)
- 松本 昭，山下幸彦，大岩正芳：第34回熱硬化性樹脂講演討論会講演要旨集(1984) p. 93
- 松本 昭，中島秀幸，大岩正芳：第32回熱硬化性樹脂講演討論会講演要旨集(1982) p. 76
- 中山博之：日本接着協会誌，**18**, 451 (1982)
- H. Morawetz, J. R. Cho, P. J. Gans: *Macromolecules*, **6**, 624 (1973)
- 本田恵一，松本 昭，大岩正芳：高分子学会予稿集，**30**, 916 (1981)
- 松本 昭，角 英行，大岩正芳：第32回熱硬化性樹脂講演討論会講演要旨集(1982) p. 96
- E. H. Erath, M. Robinson: *J. Polym. Sci.*, **C3**, 65 (1963)
- 堀江一之：高分子，**32**, 196 (1983)