連載 高分子科学最近の進歩

重合反応の熱力学

澤田 秀雄

Hideo Sawada, ダイセル化学工業(株)大阪本社企画開発部

1. はじめに

熱力学は、量子力学、反応速度論とともに重合反応の基本原理解となるものである¹⁾。しかし、1976年の拙著²⁾以降、本格的に重合熱力学を取り扱った成書はみあたらない。本稿では、重合反応の自由エネルギー変化について概説した後、拙著発刊以降に発表された膨大な論文の中から著者の目にとまったものをピックアップした。

2. 重合反応の自由エネルギー変化

温度 T における自由エネルギー G は、エンタルピー H 、エントロピー S とすると、(1)式で表される。

$$G = H - TS \quad (1)$$

一定温度 T で重合に伴う自由エネルギー変化 ΔG は、

$$\begin{aligned} \Delta G &= G_p - G_m \\ &= H_p - H_m - T(S_p - S_m) = \Delta H_p - T\Delta S_p \quad (2) \end{aligned}$$

$\Delta G = 0$ のとき、平衡に達した温度が天井温度 (ceiling temperature) T_c または、床温度 (floor temperature) T_f である。 $\Delta G < 0$ のとき、反応が自発的に進み、 $\Delta G > 0$ のとき、反応は進まない。しかし、 T_c 以上でポリマーがすべて解重合するのではなく、光・熱などにより活性末端を生じたとき、解重合が起こる。活性末端を生成しない限り、準安定な状態でポリマーが存在する。

模式的に、 G と T との関係、 ΔG と T との関係を一括して図1に示した。化学反応に伴うエンタルピーおよびエントロピー変化の符号の組み合わせは、表1のように4通りとなる。

- (1) $\Delta H_p < 0$ (発熱), $\Delta S_p < 0$ のとき, T_c 以下では ΔG が負となり、重合が起こる。
- (2) $\Delta H_p > 0$ (吸熱), $\Delta S_p > 0$ のとき, T_f 以上で ΔG が負となり、重合が起こる。
- (3) $\Delta H_p < 0$, $\Delta S_p > 0$ のとき, あらゆる温度で重合する。
- (4) $\Delta H_p > 0$, $\Delta S_p < 0$ のとき, あらゆる温度で重合しない。

(1)のケースは、多くのビニル重合、開環重合などの場合であり、二重結合より一重結合への転換、または環のひずみエネルギーの開放などにより、発熱となり、一方、ポリマー形成により系の乱れが減少する。それゆえ、 ΔH_p , ΔS_p ともに負となり、 T_c 以下の温度で重合する。(2)のケースは、 S_8 などの開環重合の場合であり、ポリマー鎖よりも八員環モノマーが、エネルギー的に安定である。また、環状モノマーが、ポリマー鎖よりもエントロピーが小さく、ポリマー形成により乱れが増大する。したがって、 ΔH_p , ΔS_p ともに正であり、 T_f 以上の温度で重合する。

T_c は、一種の相転移温度であり、モノマー濃度の関数となり、また、圧力 P の変化とともに Clausius-Clapeyron の式により変化する。

$$\frac{d \ln T_c}{dP} = \frac{\Delta V}{\Delta H_p} \quad (3)$$

(3)式において、重合に伴う体積変化 ΔV 、エンタルピー変化 ΔH_p ともに、通常の重合では負となるので、高圧・低温で重合は熱力学的に有利である。

圧力増大とともに、脂肪族アルデヒドの T_c は、エチレン誘導体の T_c よりも増大する。また、液相重合が融点 T_s と T_c の間で起こるとき、重合反応の範囲は、 $dT_c/dP > dT_s/dP$ のとき (脂肪族アルデヒドの場合)、圧力増大とともに増大し、 $dT_c/dP < dT_s/dP$ (エチレン誘導体の場合)、圧力増大とともに減少する³⁾。

澤田秀雄 ダイセル化学工業(株)大阪本社企画開発部(590堺市鉄砲町1番地) 主席部員、理博
1956年阪大理学部化学科卒。
1956年ダイセル化学工業入社、
現在に至る。専門は重合反応の物理化学、高分子の物性・加工など。＜趣味＞音楽鑑賞、散歩

図1 G および ΔG の温度依存性

表1 ΔH , ΔS および ΔG の符号

ケース	ΔH	ΔS	$\Delta G = G_p - G_m$
1	-	-	$\rightarrow +$ (T_c 存在)
2	+	+	$\rightarrow -$ (T_i 存在)
3	-	+	-
4	+	-	+

多数のポリマーについて、 ΔG , ΔH_p , ΔS_p および T_c が実測された⁴⁾。最近、コンピュータを用いて重合の内部エネルギー変化を計算し、計算値と実測値を関係づけようとする試みがある。重合の内部エネルギー変化 ΔE_p を電子エネルギー、コンホメーションエネルギーより計算し、計算値と実測値 ΔH_p とが次式で関係づけられた⁵⁾。

$$\Delta H_p = 0.89 \Delta E_p - 13.39 \quad (\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (4)$$

3. ビニル重合

ビニル重合では、 T_c の低いモノマー、 α -メチルスチレン、メタクリ酸メチルなどのアニオン重合の場合、活性末端の寿命が長く、平衡モノマー濃度が大きく、平衡時の熱力学的研究が多く行われている⁶⁾。

しかし、ラジカル重合では、一般に生成したラジカルの寿命が短く（約数秒）、またラジカル濃度が低く、モノマーとポリマーの平衡を直接観察できず、ラジカル重合で T_c を求めた例は少ない。

山田ら⁷⁾は、 T_c において、生長と反生長との速度が等しく、温度が T_c に近づくとき、次式が無限度になることから、ラジカル重合の T_c を求めた。

$$\lim_{T \rightarrow T_c} \frac{d(\ln k_p/k_t^{0.5})}{d(1/T)} = \infty \quad (5)$$

ただし、 k_p は見掛けの生長速度定数、 k_t は停止速度定数である。(5)式に基づき、 $\ln k_p/k_t^{0.5}$ を絶対温度の逆数に対してプロットすれば、 T_c ではこう配が無限度であるから、縦軸に平行となり、 T_c が求まるとした。

4. アルデヒドの重合

炭素・炭素一重結合と二重結合とのエネルギー差に比して、アルデヒド中のカルボニル結合とポリエーテル中のエーテル結合との結合エネルギー差が小さい。したがって、アルデヒドの重合熱は小さく、特に置換基を有する場合には、より小さくなる傾向があり、解重合が起こりやすく、容易に平衡モノマー濃度に達し、熱力学的研究に適している。

住友ら⁸⁾は、脂肪族アルデヒドのアルキル鎖の増大に伴い、 ΔH_p , ΔS_p はともに小さくなることを示した。アルキル鎖が長くなると、分子間双極子・双極子相互作用によりモノマーが安定化し、 ΔH_p が小さくなり、また長鎖アルキル基の運動のしやすさは、モノマー中よりもポリマー中で増大し、 ΔS_p が小さくなると考えた⁸⁾。アニオン重合により比較的結晶性ポリマー、カチオン重合により無定型に近いポリマーが得られるが、結晶化は発熱過程であり、高次の秩序化過程であるので、熔融エンタルピー ΔH_c およびエントロピー ΔS_c ともに負の数値となる。実際、Vogl らは、結晶性ポリマーの ΔH_p , ΔS_p は、無定型ポリマーよりも負の大きな値となることを示した。したがって、 ΔH_p が小さいとき、結晶化は ΔH_p にかなり影響するが、 T_c は $\Delta H_p/\Delta S_p$ 比であるので、あまり影響されない⁹⁾。

ハロゲン化アルデヒドの重合の場合、置換基のハロゲン原子の原子番号が増大するにつれ、すなわち F が Cl, Br に置換されるに伴い、 ΔH_p は小さな負の値となり、重合はエンタルピー的に起こりにくくなる⁹⁾。

表 2 Ω の値¹⁷⁾

共重合系	Ω (KJ $\cdot$ mol ⁻¹)
アクリル酸エチル-アクリル酸 2- エチルヘキシル	- 0.2
アクリル酸エチル-メタクリル酸 メチル	+13.1
アクリル酸 2-エチルヘキシル- メタクリル酸メチル	+ 8.2

CF₃ 基の半径は、約 2.7 Å で、CH₃ 基の約 2.3 Å より大きい。しかし、トリフルオロアルデヒドの ΔH_p は、大きな負の値 -13.1 kcal であるが、アセトアルデヒドの ΔH_p はゼロに近い。電気陰性度の大きな置換基 CF₃ をもつトリフルオロアルデヒドの重合の場合には、非結合電子間の反発が減少し、生成ポリマーが、イオンの共鳴により安定化するためである¹⁰⁾。

5. 環化重合

Butler らは、分子内環化反応と分子間生長反応の交互の繰り返しにより、主鎖に環をもつ線状ポリマーを生成する重合を環化重合と名づけた¹¹⁾。環化重合は、(A) または (B) の経路で進むのが理想的であり、(C) の場合には、分子間生長反応のみで環化しない。

対応する一官能性化合物が、単独重合しにくい二官能性モノマーでは、重合により環化率の高いポリマーを与える¹²⁾。例えば、無水アクリル酸、無水メタクリル酸の環化重合性は、特に対応する一官能性モノマーの T_c 付近を境にして、顕著に増大することが知られている¹³⁾。

また、 T_c の低い α -メチルスチレン、 α 置換アクリレートに対応する二官能性モノマーである 2,6-ジフェニルヘプタジエン-1,6¹⁴⁾、 α , α' -ジメチレンピメリン酸ジエチル¹⁵⁾ の塊状重合の場合に、ほとんど 100% 環化したポリマーを与えた。

対応する一官能性モノマーの T_c 以上では、(C) の過程では、立体障害などによるエンタルピー項の不利のため、自由エネルギー変化が正になるものと考えられるが、厳密な熱力学的検討は行われていない。

図 2 シーケンス分布の温度依存性

6. 共重合

著者は、低重合率における共重合熱として次式を提案した¹⁶⁾。

$$\Delta H = H_{11}X_1 + H_{22}X_2 + \Omega X_1X_2\Psi \quad (6)$$

ただし、 $\Omega = (H_{21} + H_{12}) - (H_{11} + H_{22})$ 、 $\Psi = P_{21}/X_1$ 、 H_{ij} は、i 末端モノマー単位に j モノマーが付加する際の重合熱、 P_{21} は末端 M_2 モノマー単位に M_1 モノマーが付加する確率である。また、 X_1 、 X_2 はそれぞれモノマー単位 M_1 、 M_2 の共重合体中のモル分率である。

この式を用いて、表 2 の共重合系について、 Ω の値が求められた¹⁷⁾。

最近、平衡共重合のシーケンス分布が、理論的に求められた¹⁸⁾。著者は、シーケンス分布の温度依存性について次式を導いた¹⁹⁾。

$$\Psi = \frac{2}{1 + \exp\{\Omega/2RT + \chi/2R\}} \quad (7)$$

この式によれば、 $\Omega > 0$ のとき、モノマー間の相互作用が大きく、低温で交互共重合体を生成し、 $\Omega < 0$ のとき、モノマー間の相互作用が反発で、低温でブロック性を帯び、高温では、いずれもランダム共重合体に近づく (図 2)。例えば、高温で溶融縮合重合反応により、ランダム共重合体を生じ、低温で界面縮合重合反応により、交互またはブロック共重合体を生成することが古くから知られている²⁰⁾。

最近、岩月らは、7,8-ジプトキシカルボニル-7,8-ジシアノキノジメタン、7,8-ジベンゾイル-7,8-ジシ

アノキノジメタンおよび7,8-ジアセチル-7,8-ジシアノキノジメタンとスチレンとの共重合を行い、共重合温度の上昇に伴い、交互共重合に近づく特殊な系であることを示した²¹⁾。この系では、 Ω が温度に無関係に一定ではなく、高温で、 $\Omega > 0$ になるものと考えられる。

7. おわりに

開環重合、イオン重合などについても多くの研究が行われているが、紙数の関係上ふれなかった。すぐれた総説があるので、参照されたい^{6), 22)}。

文 献

- 1) 井本 稔: 化学, **32**, 58 (1977)
- 2) H. Sawada: *Thermodynamics of Polymerization*, Marcel Dekker (1976)
- 3) M. Okamoto: *Rev. Phys. Chem. Jpn.*, **44**, 77 (1974)
- 4) K.J. Ivin: *Polymer Handbook*, Wiley (1975) II, p. 421
- 5) A.J. Hopfinger, R.A. Pearlstein, M. Mabilia, S.K. Tripathy: *Pure Appl. Chem.*, **60**, 271 (1988)
- 6) K.J. Ivin, W.K. Busfield: in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* (1985) Vol. 12, p. 555
- 7) T. Otsu, B. Yamada, S. Sugiyama, S. Mori: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 2197 (1980)
- 8) K. Hashimoto, H. Sumitomo: *Polym. J.*, **11**, 745 (1979)
- 9) P. Kubisa, O. Vogl: *Polymer*, **21**, 525 (1980)
- 10) H. Sawada: Ref. 3, p. 34
- 11) G.B. Butler, F.L. Ingley: *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 894 (1951)
- 12) T. Kodaira, F. Aoyama: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 897 (1974)
- 13) A. Matsumoto, T. Terada, M. Oiwa: *J. Polym. Sci.*, **A25**, 775 (1987)
- 14) C.S. Marvel, E.J. Gall: *J. Org. Chem.*, **25**, 1784 (1960)
- 15) C.S. Marvel, R.D. Vest: *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5771 (1957)
- 16) H. Sawada: *J. Polym. Sci.*, **A2**, 3095 (1964)
- 17) M. Malavasic, U. Osredkar, I. Anzur, I. Vizovisek: *J. Macromol. Sci. Chem. Ed.*, **A19**, 987 (1983)
- 18) G.E. Cai, D.Y. Yan: *J. Macromol. Sci., Chem. Ed.*, **A24**, 869 (1987)
- 19) H. Sawada: Reprints 5th China-Japan Symposium on Radical Polymerization, p. 42 (1988)
- 20) D.J. Lyman, S.L. Jung: *J. Polym. Sci.*, **40**, 407 (1959)
- 21) S. Iwatsuki, T. Itoh, T. Higuchi, K. Enomoto: *Macromolecules*, **21**, 1571 (1988)
- 22) K.J. Ivin, T. Saegusa: *Ring Opening Polymerization*, Elsevier (1984)

会誌「高分子」に会員のみなさまの原稿をお寄せ下さい

表紙写真: 会誌表紙にふさわしい、高分子に関連した写真、図案であれば何でも結構です。ただし、表紙体裁に、トリミングまたは拡大、縮小すること、二色の色付けをすることをご了承下さい。

ご応募の際は、**写真＝サービス判**、**図＝はがき大のもの**をお送り下さい。写真、図には100字程度の説明文を添付して下さい。

学界うちそと: 国際会議報告、海外動向、滞在記など、この欄にふ

さわしい原稿をお寄せ下さい。また海外に滞在されている方、出張される方で、執筆者にふさわしい方がおられましたらご推薦下さい。

原稿枚数＝4枚または8枚

締切期日＝毎月30日

ぼりまあめいと: 本欄は会員の頁です 1) 学会への要望、2) 会誌記事への意見、感想(原稿枚数＝2枚)、3) カット(スケッチ・写真)など、4) 会員ニュース、5)

掲石板(原稿枚数＝1枚)など原稿をお寄せ下さい。

締切期日＝毎月30日

会員のための会誌「高分子」として、ひろく会員のみなさまの参画を期待しています。奮って投稿下さるようお願いします。

投稿に際しては、**氏名、勤務先、連絡先**(電話も)、**専門分野**を明記して下さい。また、誌面の都合で原稿を短くすることがあります。
送付先 会誌「高分子」編集係