## 2002 年度 修士学位論文

## 凝集過程として考えた架橋反応

**Crosslinking Reaction Regarded as a Coagulation Process** 

## 高知工科大学大学院工学研究科基盤工学専攻 博士課程前期 物質・環境システム工学コース

## 1055005 佐々木 貴彦

第1章	緒言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・1
	1-1 背景と目的・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・2
	1-2 参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
第2章	多官能性線状高分子と二官能性架橋剤とのゲル化実験・・・・・・・・・・7
	2-1 はじめに・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・8
	2-2 線状ポリ(4-ビニルピリジン)と1,3-ジブロモ-2-プロパノールとのゲル化
	••••••••••••••••••••••••••••••
	2-2-1 架橋反応の速度定数決定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
	2-2-2 ゲル化時間および数平均分子量(Mn)測定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
	2-2-3 の計算法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
	2-3 結果および考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
	2-3-1 架橋反応の速度定数決定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
	2-3-2 ゲル化時間および数平均分子量(Mn)測定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
	2-3-3 の計算・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
	2-4 結論・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
	2-5 参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
	2-6 実験の部・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
筆3音	名官能性線状高分子同十のゲル化宝輪・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
ѫѵ∓	
	3-1 はしのに 3-2 ポリ(フチレン-クロロメチルフチレン) 世面合体とポリ(フチレン-4-ビール)
	$3-2$ $\pi J(\Lambda) V - J \Box \Delta J V A J V A J V A H A H A H A H A H A H A H A H A H A$
	3-3-1 p(St-CO-UMS)に含まれるクロロスナル基の正重・・・・・・・・26

	3-3-2	架橋	反応	の退	度	定数	<b>汝</b> 決	淀	•	•	•	• •	• •	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	27
	3-3-3	ゲル	化時	間お	よ	び	分子	呈	の の	経	時刻	变化	Łσ	)測	定	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	29
	3-3-4	の	計算	••	•	•	••	•	•	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	35
	3-4 結	論・・	• •	••	•	•	••	•	•	•	•	• •	• •	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	37
	Appendix	< •	• •	• •	•	•	•	••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	38
	3-5 実際	験の部	••	••	•	•	••	•	•	•	•	• •	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	40
第4章	総括・・	••	• •	• •	•	••	•	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	43
謝辞・・	• • • •	• •	••	• •	•	••	•	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	45

# 第1章

緒言

凝集とは,液体または液体中に分散しているコロイド粒子が密な集合状態をとる現象の ことであり,例えば,水中で静電的反発により分散するコロイド粒子の電荷中和による凝 集,ファインセラミックス製造における粉体凝集制御と成形性との関係,空気中に定在波 が存在する場合の煙の凝集,生体内で生じる凝集(抗原抗体反応赤血球と中性荷電物質(フ ィブリノーゲン,グロブリンなど)との架橋による赤血球の集合,あるいはウィルス感染症 などで二次的に産生される寒冷赤血球凝集素の関与による赤血球凝集,転移がん細胞が引 き起こす血小板凝集)など,我々の身の回りで生じる凝集現象とその研究は多岐にわたる。 物理的集合,化学的反応によるゲル化も凝集現象の一つである。特に化学反応により生成 した有機高分子ゲルは,医療,医薬品,食品,化学工業,土木等の様々な分野に応用され ており,今や生体材料,インテリジェント化製剤,生体触媒固定化担体,ゲルアクチュエ ーター,接着剤などの研究へと発展している。

三次元的な高分子網目から成るゲル体は,様々な架橋反応により合成される。ゲル体形 成プロセスの具体的なものとして次の3つが挙げられる。

(1) ビニルモノマーとジビニル化合物

(2) 重縮合, 重付加

(3) プライマリーポリマーと二官能性架橋剤,あるいはプライマリーポリマー同士

これらの方法から合成されたゲル体はマクロゲルと呼ばれ,その形状等はほぼ同一であ る。しかし,その生成過程を理論的に取り扱う場合には大きな相違がある。(1)については, Dusek<sup>1)</sup>により理論的扱いがなされ,さらに Tobita<sup>2),3)</sup>のシミュレーションによる詳細な描 像が提出されている。その内容としては,ジビニル化合物にはその反応性が異なる二種の ビニル基が存在し,一方のビニル基が反応するともう一方のビニル基の反応性が変化する。 また重合初期においてポリマー濃度が低いため,活性末端と同じ鎖中に存在するペンダン トビニル基の消費が支配的になり,分子内環化が優先的に生じる。その後ポリマー濃度の 増加につれて分子間架橋による分子量増加が生じるというものである。(2)については,(1), (3)と同様の理論的扱いがなされている。(3)については様々な理論が発表されているもの の,ゲル化反応の本質的問題が未解決であり,かつ実験から得られたデータとの対応例も 少ない。よって本研究では,(3)についてのさらなる考察を行った。

(3)において,プライマリーポリマーと架橋剤によりゲル体が生成するのであるが,ゲ ル化過程で生じる現象は複雑であり(これは(1),(2)についても共通することである),こ の問題は相当期間放置されたままであった。これは架橋反応がどのように進行するのかと いうことを明確に表現する方法,あるいは定式化した式に対する解を求めることが不可能 であったからである。最近ではこのゲル化現象に対して,パーコレーション模型<sup>4),5)</sup>やス ケーリング則<sup>6)</sup>を用いた解析が行われている。しかしながらこれらの方法は,ある限られ た条件(濃厚液)にしか適用できない。

この複雑な現象を伴う反応系を明確に取り扱うためには,反応速度論的方法によるコア ギュレーションのモデル化が,広範な実際の条件に最も適していると考えられる。なぜな ら分子間架橋と分子内架橋を分離して考えることが可能で,しかもそのモデルと実験結果 を対応させやすいからである。その方法の一つにFlory-Stockmayer 理論<sup>7)</sup>がある。これは, f 個の官能基を有するプライマリーポリマーが枝分かれ模型に従い無限クラスターを生成 する過程を扱った理論である。より詳しく陳述すると,プライマリーポリマーが架橋によ りj 個のプライマリーポリマーからなるクラスター(j 量体)を生成したと仮定する。そのと きj 量体の官能基数は(f - 2)j + 2となり(分子内架橋がない場合),同様の過程で生成した i 量体とj 量体がさらにクラスターを生成する速度は,c(j)をj 量体の個数とすれば,

$$\frac{dc(j)}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{g+h=j} r(g)r(h)c(g)c(h) - c(j) \sum_{i=1} r(i)r(j)c(i)$$

$$jc(j) = 1$$

となり,最終的には次の式が得られる。

$$c(j) = \frac{j^{i-3}}{(j-1)!} t^{i-1} \exp(-jt) \qquad (t<1)$$

$$c(j) = \frac{j^{j-3}}{(j-1)!} \frac{\exp(-j)}{t} \qquad (t<1)$$

2次モーメントは $M_2 = \int_{j=1}^{j=1} j^2 c_j$ であるから, $M_2 \in t$ で微分すると

$$\begin{split} \frac{dM_2}{d} &= \frac{1}{2} \sum_{k=1l=1}^{k} (k+l)^2 r(k,l) c_k c_l - \sum_{i=1}^{j=1} j^2 r(i,j) c_i c_j \\ &= [(f-2)M_2 + 2]^2 \\ M_2 & \mbox{IC} を外挿することにより , \\ t_g &= \frac{1}{f(f-2)} \end{split}$$

 $t_g$ はゲル化時間を表しており、これよりゾル部分( $1/t_g$ )、ゲル部分( $1 - 1/t_g$ )を求めることができる。このように、速度論的方法では解を求める過程でゲル化点を求めることができ、反応系全体の各因子を導入することが可能である。

しかし、この理論には2つの問題点がある<sup>8-11</sup>。1つは分子内架橋を考慮していない点で ある。実際のゲル化過程においては、分子間同士の反応(分子間架橋)による分子量増加 以外に、分子内部の官能基同士の反応(分子内架橋)も生じる。つまり、ポリマー同士が 分子間架橋により徐々に凝集していく一方で、凝集体内部で分子内架橋によって消費され るということである。また分子間架橋よりも分子内架橋が優先するような条件下では、分 子間架橋によりクラスターが形成されると共に、分子内架橋によるクラスターの収縮が生 じる場合もあり、その他にも、ゲル化点の反応率と実際の反応率が大きく異なるという問 題も生じる。このことから分子内架橋に関するパラメーターを導入することが必要となる。 もう1つは、分子内架橋をしている高分子同士の間には分子同士の完全なる相互浸入はな いと考えられ、分子間架橋に全ての官能基が同等に橋架けに関与するとは考えられない。 これは架橋密度の均一、不均一性の問題と関連する。すなわち、分子内架橋も生じるゲル 化反応においては、官能基が消費されていてもゾル部分とゲル部分が存在しておりまた、 ゾル部分がゲル部分の網目構造中に取りこまれることもあるため、不均一な架橋密度が生 じる。

このため、Fukutomi、T<sup>12)</sup>は Leyvraz らのコアギュレーション理論をゲル化反応に適用し、 新たな反応速度論を考案した。これは Flory-Stockmayer 理論を拡張したものであるが、特 徴として次のことが挙げられる。

分子間架橋だけでなく分子内架橋を伴う反応を考慮しており,これを取り扱った例は ない。

多官能性高分子同士の相互浸入パラメーター()を導入している。この (0< <1) は、クラスターの相互浸入を表す重要な因子であり、これを取り扱った例は少ない。 実験から得られたデータと対応させやすく、ゲル化が進行するにつれて変化する を 精度よく求めることができる。

より取り扱い易い方法で正確な情報を得て,しかも凝集過程の様子を知り凝集反応制 御を行うことが可能である。

このように 新たに考案された反応速度論は Flory-stockmayer 理論の利点を有しつつ, 今まで未解決であったゲル化過程を,より正確に解明することが可能であるという利点も 有している。以上のことより本論文では,新たに考案した反応速度論と実験から得られた 結果との対応から、ゲル体の構造と生成過程を解明することを目的とした。

本論文は4章からなり,第1章は『緒言』である。

第2章の『多官能性線状高分子と二官能性架橋剤とのゲル化実験』では,ホモポリマー である線状ポリ(4-ビニルピリジン)と架橋剤である 1,3-ジブロモ-2-プロパノ - ルとでゲ ル化実験を行い,ゲル化時間と数平均分子量の実測から を求めた。

第3章の『多官能性線状高分子同士のゲル化実験』では,スチレンに反応性を持たせた ポリマー同士(ポリ(スチレン-クロロメチルスチレン)共重合体とポリ(スチレン-4-ビニル ピリジン)共重合体)のゲル化実験を行い,ゲル化時間と,重量平均分子量および数平均分 子量の時間的変化の実測からを求めた。

第4章は『総括』で,第2章,第3章で得られた結果および考察を総括し,結論とした。

## 1-2 参考文献

1) Dusel,K., *Development in Polymerization 3. Network Formation and Cyclization in Polymer Reactions*. Applied Science Publishers, London and New York (1982), Chap 4.

2) H.Tobita and A.E.Hamielec., *Modeling of Network Formation in Free Radical Polymerization*; Reprinted from Macromolecules, 1989, 22, p3098.

3) H.Tobita and A.E.Hamielec., *Polymer Reaction Engineering*; K.-H. Reichert and W.Geiseler ed, p43, VCH publishers, New York (1989)

4) M.Tokita and K.Hikichi., *Phys. Rev. Lett.*, 55, p1110 (1985)

5) Durand, D., In *Polymer Yearbook* 3; Pethrick, R. A., Ed,; Harwood Academic Publishers: New York, 1986; p229.

6) de Gennes P.G., *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell Univ. Press, Ithaca,
N. Y. (1979), Chap. 5; Chap. 8, p214.

7) Flory, P.J., *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y. (1953); Chap 9.

8) 福富 兀,高分子ゲルの生成と構造,有機高分子ゲル(季刊 化学総説 No.8),p20 (1990)

9) 福富 兀, 高分子の橋かけ反応, 高分子加工, vol.41-6, p263 (1992)

10) 福富 兀, 合成高分子のゲル形成, 繊維と工業, vol.49-3, p94 (1993)

11) 小城 義尚, 東京工業大学 平成6年度 博士論文

12) T.Fukutomi, *Crosslinking reaction regarded as a coagulation process*, Current Trends in Polymer Science Vol.3, (1998).

6

## 第2章

# 多官能性線状高分子と 二官能性架橋剤とのゲル化実験

多官能性高分子同士の相互侵入パラメーターである (0 < <1)は,凝集体の相互浸入 を表す重要な因子であるにもかかわらず,実験的に測定された例は少ない。よって本章の 研究目的は,多官能性の線状高分子を二官能性架橋剤で架橋し,その時のゲル化時間およ び絶対分子量変化から を求め,凝集体の生成過程および状態を明確にすることである。 本章における多官能性高分子のモデル物質として ホモポリマーである線状ポリ(4-ビニル ピリジン)(Ip4VP)(1)を,二官能性架橋剤として 1,3-ジブロモ-2-プロパノール (DBP)(2) を使用した。Ip4VPの重合スキームをFig.2-1-1に 両者間の架橋反応スキームをFig.2-1-2 にそれぞれ示す。



Fig.2-1-1 Polymerization of Ip4VP.



Fig.2-1-2 Crosslinking reaction between Ip4VP and DBP.

Fig.2-1-2 から分かるように, Ip4VP と DBP との間で分子間架橋あるいは分子内架橋が 生じゲル化すると考えられる。ゲル体の構造解明の指標である を求めるにあたって, Ip4VP に対する DBP の反応速度定数を実測する必要があるのだが, Br 基両者間での反応速 度の相違という問題が生じると予測される(Fig.2-1-3)。例えば DBP の 2 つの Br 基を ,

とすると, Ip4VP と最初に反応する Br 基の反応速度は , 共に同一である。しかし, 片方(ここでは )が反応するともう片方(ここでは )は分子内架橋と分子間架橋のいず れかに消費されるのであり,ここに反応速度の相違が生じる。



Fig.2-1-3 Difference of reaction rate occurred between Ip4VP and DBP.

[]が生成する速度と橋かけ速度を分離するため,1 官能性の臭化エチル(EtBr)を使用 することで Ip4VP に対する Br の最初の反応速度定数(ペンダント基生成速度定数)を求めた。 さらに, Ip4VP と DBP の反応速度を実測し, Ip4VP-EtBr 系の初期速度と一致することを確 認すると共に,分子間架橋反応速度定数,分子内架橋反応速度定数を求めた。

一方, Ip4VP と DBP との反応が進行するにつれて,数平均分子量(Mn)が変化することは 当然であり, を求めるためにはこれを実測する必要がある。よって蒸気圧式分子量測定 装置(VP0-070)により, Mn の経時変化を実測した。

9

## 2-2 線状ポリ(4-ビニルピリジン)と1,3-ジブロモ-2-プロパノールとのゲル化

### 2-2-1 架橋反応の速度定数決定

連鎖移動剤の添加により重合度を低くした Ip4VP(Mw:26700, Mn:6130)を, NaOHaq/EtOH 溶液に溶解し,臭化エチル (EtBr)を添加してペンダント基生成速度定数  $k_{pen}$ を求めた。ま た,同様の濃度に調製した Ip4VP 溶液(NaOHaq/EtOH 溶液)に DBP を添加し,分子内架橋反 応速度定数  $k_{intra}$ ,及び分子間架橋反応速度定数  $k_{inter}$ を求めた。いずれの場合も希薄濃度で 反応させ, Ip4VP に対する Br のモル比が 1/10 になるように調製した。このときイオン濃 度計で Br イオン濃度を正確に測定できているかを確認するため, Volhard 滴定による Br イオン濃度測定結果とイオン濃度計による Br イオン濃度測定結果を対応させることも行 った。

## 2-2-2 ゲル化時間および数平均分子量(Mn)測定

Ip4VP を NaOHaq/EtOH 溶液に溶解させ,架橋剤である DBP を添加した後 25 で撹拌し, Ip4VP のゲル化時間を求めた。また,数平均分子量(Mn)の経時変化を VPO-070(蒸気圧式オ ズモメーター)により測定した。ポリマー濃度は希薄および濃厚溶液とし,Ip4VP に対する Br のモル比が 1/10 になるように調製した。

### 2-2-3 の計算法

k 量体のクラスターと l 量体のクラスターが反応し j 量体のクラスターを生成するとき, t 時間後の j 量体の濃度変化は,

$$\frac{dCj}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{k+l=1}^{k} k(k,l) C_k C_l - \sum_{i=1}^{k} k(i,j) C_i C_j$$
(2-1)

となる。ここで k(k, l)は速度定数, Cj は j 量体の濃度である。

$$k(k,l) = k \{ (t) \} f l \{ (t) \} f$$
  
= k l \{ (t) \}^2 f^2 (2-2)

より,これを(2-1)式に代入すると,

$$\frac{dCj}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{k+l=j}^{k} k \left[ l \left\{ f \left( t \right) \right\}^2 C_k C_l - \sum_{i=1}^{l} i \left[ j \left\{ f \left( t \right) \right\}^2 C_i C_j \right] \right]$$
(2-3)

ここで は分子間架橋反応速度,fはユニマー中の官能基数(f >>1), (t)は実時間tにおける官能基の残存率, はクラスターの相互浸入によって接触できる官能基の割合を示す パラメーターである。

$$\frac{d}{dt} = \{f(t)\}^2$$
(2-4)

より,(2-3)式における実時間 tを無次元化した時間(ゲル化時間) に変換すると,

$$\frac{dCj}{d} = \frac{1}{2} \sum_{k+l=j}^{k} k \ l \ C_k C_l - \sum_{i=1}^{l} i \ j \ C_i C_j$$
(2-5)

ここで, を求めるにはポリマー1 分子(1 粒子)の要素がどれだけ分子間架橋に寄与したか を求める必要があることから,分子間架橋に寄与した結合数を *F*(*t*),モノマー分子量を*m*, 0時間および*t*時間後の数平均分子量を Mn(0), Mn(*t*)とすると,

$$m \{ \frac{1}{Mn(0)} - \frac{1}{Mn(t)} \} = F(t) \qquad \text{LU},$$
  
=  $\int_{0}^{t} F(t) dt$  (2-6)

となる。Fukutomi,T<sup>1)</sup>のシミュレーション結果によれば,ゲル化時間 gに対する は式 (2-7)で求まると報告している。

$$_{g} = \frac{1}{8.902 \times 10^{-2} - 1.3034 + 2.2144^{-2}}$$
(2-7)

つまり、VPO による数平均分子量測定で 1 次モーメント(Mn)の経時変化を実測すると同時 に、ゲル化時間( $_{g}$ )を測定すれば、ゲル化時のを求めることができる。Leybrazと Tchudi<sup>2),3)</sup>は、ゲル化は1/2 < <1で生じ、<1/2ではゲル化が起きないと結論付けて いる(=1 のとき、クラスターが自由に相互浸入でき、どの官能基も反応できる。=2/3 のとき、表面の官能基のみが反応できるコンパクトなクラスターとなる。=0 のとき、官 能基数は常に 2 であるため、形式論的には縮重合反応による線状高分子の生成速度式と一 致する)。

本研究では,ゲル化反応中のサンプルを時間ごとに採取して $M_1$ (Mn)と および  $_g$ を実 測し,式(2-7)(1/2 < < 1)から  $_g$ における の値を決定する。

## 2-3 結果および考察

#### 2-3-1 架橋反応の速度定数決定

Br イオン濃度計による反応速度の測定を行う前に,イオン濃度計の精度を確認するため, Volhard 滴定を行った。Volhard 滴定結果とイオン濃度計による結果が一致すれば,水に不 溶である Br 化合物修飾ポリマーの Br イオン濃度を,正確かつ容易に測定できる。反応条 件および結果を Table 2-3-1 に示した。

Table 2-3-1 Result of Br ion quantitation.

	Weight (g)	Volhard titration (mol/L)	lon meter (mol/L)
lp4VP-EtBr <sup>a)</sup>	0.106	0.278	0.279
EtOH	0.918	01270	01210
a = 1 + 4 = 1	f to all have		

a) Ip4VP modified by EtBr

Volhard 滴定における測定値が 0.278mol/L であるのに対して,イオン濃度計による測定 値は 0.279mol/L であり,ほぼ同一であることが分かった。このことから,イオン濃度計を 用いて, Ip4VP と反応した Br イオン濃度を測定することが可能であると分かった。

次に Ip4VP の架橋剤に対するペンダント基生成速度定数 *k<sub>pen</sub>*, 分子内架橋反応速度定数 *k<sub>intra</sub>*, および分子間架橋反応速度定数 *k<sub>inter</sub>*を測定するため, Ip4VP に EtBr および DBP を反応させた。反応条件および結果を Table 2-3-2, Fig.2-3-1 に示した。

Table 2-3-2 Measurement of crosslinking reaction rate constant.

	lp4VP <sup>c)</sup> (g)	NaOHaq/EtOH <sup>d)</sup> (g)	lp4VP concn. (wt/vol%)	[Br] <sub>0</sub> /[
EtBr <sup>a)</sup> (0.06g)	0.72	20 90	1 70	0 100
DBP <sup>b)</sup> (0.06g)	0.72	39.00	1.70	0.109
a) EtBr:ethyl	bromide			

b) DBP:1,3-dibromo-2-propanol

c) lp4VP:linear poly(4-vinyl pyridine)

d) NaOHaq/EtOH (v/v) = 50/50



## 2-3-2 ゲル化時間および数平均分子量(Mn)測定

Ip4VPに,架橋剤のDBP(1,3-ジプロモ-2-プロパノール)を添加し,架橋反応によるゲル 化時間を求めた。反応条件および結果をTable 2-3-3に,Mn 変化をFig.2-3-2に示した。 Ip4VP 濃度が低いNo.1では,粘度上昇が見られずゲル化もしなかった。この条件における Mn も 6000g/mol 前後であり,ほとんど変化がなかった。これは,分子内架橋により官能基 が消費されてゲル化しなかったと考えられる。一方,Ip4VP 濃度が高いNo.2では反応開始 から粘度は徐々に上昇した。Mn は反応開始(6130g/mol)から反応時間 300分(11270g/mol) まで増加し,それ以降は減少するという結果になったが,最終的に反応時間 460分 (4230g/mol)でゲル化した。300分以降でMn が減少した原因は,サンプルを溶媒(メタノー ル)に溶かした時に,溶解した部分と溶解しないゲル部分が存在しており,溶解した部分の みが測定されたからであると考えられる。また,初期 Mn と 300分における Mn の差が約 5000g/mol ほどしかないことから,それほど分子量が増加していないにもかかわらず,ゲ ル化が起こったことも分かった。

	lp4VP <sup>a)</sup> (g)	DBP <sup>b)</sup> (g)	NaOHaq/EtOH <sup>c)</sup> (g)	lp4VP concn. (wt/vo1%)	[Br] <sub>0</sub> /[] <sub>0</sub> ] <sub>0</sub>	Gelling time (min)
No.1	1.53	0.129	40.22	3.7	0.111	× <sup>d)</sup>
No.2	3.87	0.365	10.03	27.2	0.124	460

Table 2-3-3 Condition of gelling experiment and result of gelling time.

a) Ip4VP: linear poly(4-vinyl pyridine)

b) DBP:1,3-dibromo-2-propanol

c) NaOHaq/EtOH (v/v) = 50/50

d) gelation was not observed



## 2-3-3 の計算

Fig.2-3-2 の No.2 において, ゲル部分の存在により反応時間 300 分以降の Mn 増加は見られなかった。よって反応時間 300 分をゲル化実時間( $t_g$ )と決定し,式(2-7)を用いて における を求めることにした。Fukutomi,T<sup>1)</sup>により得られた ション結果と, Ip4VP-DBP 系における 。から得られた の値を, Fig.2-3-3 に示す。その 結果, 。=1.56 で =0.87 という値が得られた。

この値より, Ip4VP-DBP 系の架橋反応過程は次のようであると考えられる。まず Ip4VP とDBP が分子間架橋する。この時,分子量がそれほど増加していないにもかかわらずゲル 化したことから, Ip4VP 鎖に対する DBP の隣接基反応により小さいループからなるクラス ターが生成する[]。分子内架橋による分子収縮は生じていないため,クラスターは低密 度であり,クラスター同士がかなり内部まで浸入して重なり合うことができる[]。多く の官能基が反応しながら,最終的にゲル化したと考えられる[](Fig.2-3-4)。ホモポリマ ーと二官能性架橋剤との架橋反応であるがゆえに生成するゲル体であると言えるだろう。



Fig.2-3-3 of Ip4VP-DBP determined by result of simulation.



Fig.2-3-4 Crosslinking reaction of Ip4VP-DBP defined by

線状ポリ(4-ビニルピリジン)を 1,3-ジブロモ-2-プロパノ - ルで架橋しゲル化実験を行った。ポリマー濃度 3.7wt/vol%(No.1)ではゲル化せず, ゾルのままであった。ポリマー濃度 27.2wt/vol%(No.2)ではゲル化し,反応時間 300 分をゲル化時間 gとみなした時に得られた は,0.87 であることが分かった。このことから,クラスター同士がかなり相互浸入できるような低密度クラスターが生成しており,多くの官能基が反応しながら,最終的にゲル化したと考えられる。

## 2-5 参考文献

- 1) T.Fukutomi, *Crosslinking reaction regarded as a coagulation process*, Current Trends in Polymer Science Vol.3, (1998).
- 2) Leyvraz, F. and Tschudi, H.R., *Singularities in the kinetics of coagulation process*. J.Phys.A:Math.Gen., 14, (1981), p3389
- 3) Leyvraz, F. and Tschudi, H.R., *Critical kinetics near gelation*. J.Phys.A:Math.Gen., 15, (1982), p1951

## 2-6 実験の部

### (1) 試薬および試料

4-ビニルピリジン(4VP),1,3-ジブロモ-2-プロパノール(DBP),開始剤である 2,2-アゾ ビスイソブチロニトリル(AIBN),連鎖移動剤であるジフェニルジスルフィド(DD)は,東京 化成社製である。臭化エチル(EtBr),粒状水酸化ナトリウム(NaOH),エタノール(EtOH), メタノール(MeOH)は,ナカライテスク社製である。0.1mol/L チオシアン酸カリウム溶液 (KSCNaq),0.1mol/L 硝酸銀溶液(AgNO<sub>3</sub>aq)は,シグマ・アルドリッチ社製である。硫酸ア ンモニウム鉄()溶液(FeNH<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)は,関東化学社製品である。4VP は減圧蒸留し封管し た後,5 で保存した。AIBN,DD,DBP 及び EtBr は,購入品をそのまま使用した。すべて の実験においてイオン交換水を用いた。

### (2) 4VP の重合,精製および分子量測定

4VP(51.31g), EtOH(30.24g), AIBN(1.10g), DD(1.00g)をアンプルに入れ,真空ライン で真空状態(Ca10<sup>-4</sup> torr)にした後封管し,70 で48時間重合した。生成した Ip4VP を取 り出した後エタノールを加え約0.5wt%の溶液とし,円筒状ガラス管(外径50mm,高さ500mm) に入れ,撹拌しながら脱イオン水を加えた。溶液が白濁したところでガラス管をウォータ ーバス(60)に入れ,沈殿が完全に再溶解するまで撹拌させた。室温に戻し24時間放置し た後沈殿と上澄みを分け,撹拌しながら上澄みに脱イオン水を加え白濁させた。この一連 の作業を2回繰り返した後,Ip4VP 沈殿物を2Lの脱イオン水にゆっくりと加え,p4VP 精製 物を得た(46.18g,ポリマー収率90.0%)。

ローランド粘度計により重量平均分子量(Mw)測定を,また VPO-070(蒸気圧式絶対分子量 測定装置オズモマット 070,ドイツ ゴノテック社)により絶対数平均分子量(Mn)測定をそ れぞれ行った。その結果を Table 2-6-1 に示す。

18

Substance	Weight (g)	Mw <sup>d)</sup> (g/mol)	Mn <sup>e)</sup> (g/mol)
4VP <sup>a)</sup>	51.31		
AIBN <sup>b)</sup>	1.10	26700	6120
DD <sup>c)</sup>	1.00	20700	0130
EtOH	30.24		

Table 2-6-1 Preparation and molecular weight of Ip4VP.

a) 4VP:4-vinyl pyridine

b) AIBN:2,2-azobis-isobutyronitrile

c) DD:diphenyl disulfide

d) measured by Rorland viscometer

e) measured by VPO-070

## (3) 架橋による反応速度定数の測定

Volhard 滴定(Br イオン濃度計との比較)

300ml 三角フラスコに, Ip4VP-EtBr(0.106g), EtOH(0.92g), AgNO<sub>3</sub>aq(10.00g), FeNH<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(1.00g), イオン交換水(50.00g)を加え, 25 で撹拌しながら KSCNaq にて滴定 を行った。白色状態から微朱色に変色するまでの添加量を滴定量とした。

Br イオン濃度測定(反応速度定数測定)

100ml ビーカーに,採取サンプル(1.00g),イオン強度調整剤(4.3g),イオン交換水 (39.0g)を入れ,Brイオン濃度計(TOA ION METER,IM-40S イオン濃度計)によりBrイオン濃 度を測定した。

## (4) 架橋反応によるゲル化時間,絶対分子量の測定

Table 2-3-3 に示した組成物をねじ口瓶に入れ,30 秒間激しく撹拌した後ゆっくりと撹拌しながら25 で反応させた。ゲル化時間の決定は,スターラーバーが静止した時間とした。絶対分子量測定におけるサンプル(Ip4VP-DBP)は,0.1N HCI 水溶液でゲル化反応を停止させた。その後,蒸発乾固させメタノール(MeOH)に溶解した後,VP0-070 にて絶対分子量を測定した。

## 第3章

# 多官能性線状高分子同士のゲル化実験

## 3-1 はじめに

前章で行った実験では, Ip4VP ゲル化に至るまでの数平均分子量(Mn)変化がそれほど大 きくないにもかかわらず, ゲル化が生じるという結果となった。実際, ゲル化に至るまで の分子量変化を検討するならば, Mn 以外に重量平均分子量(Mw)を実測する必要がある。そ こで GPC(ゲル浸透クロマトグラフィー)によって Mw, Mn を測定することにした。まず, 分 子量分画した Ip4VP および 4VP モノマーを測定した。しかしながら, サンプルの保持時間 がすべて同一の場所に検出され, Mw を測定することができなかった。これは Ip4VP に対す る GPC 充填剤の化学的反発効果によるものと考えられる。

以上のことより,GPC 充填剤と相性のよい材料選択をしたところ,ポリスチレンが挙げ られる。実際に,ポリスチレンおよびスチレンモノマーをGPC で測定すると,異なる保持 時間にピークを検出することができた。よって,GPC 充填剤と相性のよいポリスチレン共 重合体を用いてゲル化実験を行うこととした。本章において,ポリスチレンに反応性を持 たせたものとして,ポリ(スチレン-クロロメチルスチレン)共重合体(p(St-co-CMS))(1)と ポリ(スチレン-4-ビニルピリジン)共重合体(p(St-co-4VP))(2)を使用した。これらの重合 スキームと架橋反応スキームをFig.3-1-1とFig.3-1-2にそれぞれ示す。



Fig.3-1-1 Preparation of primary p(St-co-CMS) and p(St-co-4VP) polymers for crosslinking reaction.



Fig.3-1-2 Crosslinking reaction between p(St-co-CMS) and p(St-co-4VP).

前章と同様に,ゲル体の結合を示す を求めるためには,p(St-co-CMS)とp(St-co-4VP) との反応速度定数を実測する必要がある。精度よく定量ができ,なおかつ操作が簡単な測 定方法が望まれ,これに適合する方法は中和滴定である。中和滴定では強塩基(例えば NaOHaq)中に含まれる弱塩基(例えばアミン)を定量することが可能である。このことから, 過剰のNaOHaqにp(St-co-4VP)を添加した後,中和滴定により4VPを定量することにした。

p(St-co-4VP)(0.90g)を2-propanol/chloroform(1/1 w/w)に溶解し,大量の NaOHaq を加 えて滴定を行った。結果を Fig.3-1-3 に示す。0.04N HCI(1 回目)は pH8.5~5.4 にかけて 変曲点が検出され,その滴定量は0.92ml であったのに対し,逆滴定の0.04N NaOHaq(1 回 目)では強塩基側で変曲点が検出されるだけでなく,その滴定量は9.29ml となり HCI(1 回 目)の約 10 倍であった。一方,0.04N HCI(2 回目)の滴定量は5.73ml であり,全ての測定 において全く異なる結果となった。この原因としては,4-ビニルピリジン(4VP)単位が,よ り極性の低いスチレン(St)に囲まれているので 極性の高い HCI,NaOH が 4VP と十分に反応 できず,三級アミノ基と HCI および NaOH との解離平衡が不完全のまま,滴定が進行したた めであるということが示唆される。



以上のことから,中和滴定による p(St-co-4VP)の定量は困難であると分かったため,次 に中和滴定による p(St-co-CMS)の定量を試みた。クロロメチルスチレン(CMS)のクロロメ チル基は,NaOH と反応することにより,容易にヒドロキシメチル基を生成することが知ら れている。このことから,既知量の NaOHaq と p(St-co-CMS)を反応させ,残存の NaOHaq を HCIaq で滴定できれば,クロロメチル基の残存量および架橋による消費量を定量すること が可能となる(Fig.3-1-4)。



Fig.3-1-4 Determination of residual chloromethyl groups in CMS units.

以上に述べた方法により, p(St-co-CMS)と p(St-co-4VP)との反応速度定数を実測した。 また,前章における実験条件をもとにして p(St-co-CMS)と p(St-co-4VP)のゲル化実験を行 い, ゲル化に至るまでの分子量変化を GPC(ゲル浸透クロマトグラフィー)で測定した。本 研究の目的は,多官能性線状高分子のゲル化反応を行うことで様々なファクターを実測し, を求めることにより,線状高分子間の橋かけ過程を解明することである。

## 3-2 ポリ(スチレン-クロロメチルスチレン)共重合体とポリ(スチレン-4-ビニル

## ピリジン)共重合体とのゲル化

## 3-2-1 p(St-co-CMS)に含まれるクロロメチル基の定量

連鎖移動剤の添加により低重合度に合成した p(St-co-CMS)(Mn:5280, Mw/Mn:2.05)を少量のベンゼンに溶解し,0.1N NaOHaqを添加して25 で反応させた。各時間でサンプリングした NaOHaqを0.1N HCIaqで滴定し,NaOH反応量を実測した上で,クロロメチル基がどのくらいメチロール化されているのかを定量した。1回の測定における NaOHaq サンプリング量を10.0g と決め,自動中和滴定装置(ポンプ+データロガー)により滴定曲線を得た。

### 3-2-2 架橋反応の速度定数決定

分子内架橋反応速度定数 *k<sub>intra</sub>*, および分子間架橋反応速度定数 *k<sub>inter</sub>*を求めるため, p(St-co-CMS)とp(St-co-4VP)(Mn:5420, Mw/Mn:2.84)をエタノール/2-ブタノン溶液に溶解 し,25 で反応させた。溶液に含まれるポリマー濃度を 22.5wt/vol%に調整し,ゲル化し ない条件にした上で実験を行った。各時間で採取したサンプルは,少量のベンゼンに溶解 させた後 0.1N NaOHaq と反応させた。その後,未反応 NaOH 量を 0.1N HCIaq で滴定するこ とで,反応時間に対するクロロメチル基消費濃度を求めた。

## 3-2-3 ゲル化時間および分子量の経時変化の測定

p(St-co-CMS)と p(St-co-4VP)を, エタノール/2-ブタノン溶液にいろいろな濃度, 割合 で溶解し, 撹拌させながら 25 で反応させた。この条件でゲル化時間を求めた。また,分 子量の経時変化を GPC で測定した。

## 3-2-4 の計算法

11.1

p(St-co-CMS)とp(St-co-4VP)が反応するときの換算時間 は,

$$= \int_{0}^{t} \{f_{1,1}(t)\} \{f_{2,2}(t)\} dt$$
(3-1)

ここで は分子間架橋反応速度,  $f_{1-1}(t)$ は p(St-co-CMS)(ユニマー当たり)に含まれる CMS の残存量,  $f_{2-2}(t)$ は p(St-co-4VP)に含まれる 4VP の残存量である。(3-1)式はポリマ -1 分子の分子間架橋反応速度, すなわち分子数の減少速度を表しており, を求めるに はポリマー1 分子中のユニマーがどれだけ分子間架橋に寄与したかを求める必要がある。 時間 t における粒子数を N(t), 時間(t+t)における粒子数を N(t+t)とすると, 分子間架 橋による結合が生成した数は N(t+t) - N(t)となる。これを数平均分子量 Mn のポリマ -にあてはめると, 時間 t から時間(t+t)の間で生成した結合数は,  $m(N_{2})$   $m(N_{2})$ 

$$\frac{m(N_0)}{Mn(t)} - \frac{m(N_0)}{Mn(t+t)}$$
(3-2)

となる。ここで,mはモノマー分子量, $\mathcal{N}$ は全分子数(全粒子数)である。今,ユニマー1 個が寄与した結合数(F(t))は,

$$m\left\{\frac{1}{Mn(t)} - \frac{1}{Mn(t+t)}\right\} = F(t)$$
(3-3)

となり, = 
$$\int_{0}^{t} F(t) dt$$
 で表すことができる。 (3-4)

Mn および Mw を実測すれば換算時間 を求めることができる。

$$\frac{dM_2}{d} = M_{1+}^2 \quad \text{LU}_{\chi}$$

$$\ln(\frac{dM_2}{d}) = 2\ln M_{1+}$$
(3-5)

$$M_x = \int_{j=1}^{j^x} Cj$$
(3-6)

より,実測した および $M_2$  (Mw)を式(3-5)代入して $2\ln M_{1+}$  に対する $\ln(\frac{dM_2}{d})$ の勾配が 1 となるように,1/2 < <1の間で を決定すればよいことになる。また,各時点での  $\ln(\frac{dM_2}{d})$ を測定しているので,ゲル化反応が進むにつれて がどのように変化しているの かも知ることができる。

## 3-3 結果及び考察

## 3-3-1 p(St-co-CMS)に含まれるクロロメチル基の定量

p(St-co-CMS)と NaOHaq を反応させ,0.1N HCIaq で中和滴定を行った。反応条件および 結果を Table 3-3-1, Fig.3-3-1 に示す。クロロメチル基はほぼ直線的に反応しており,4600 分以降で反応が終了したと思われる。このときの実測値が0.00046mol であり,理論値が 0.00049mol であることから,約90%が反応したことが分かった。この結果より,架橋反応 速度定数の測定において,時間ごとに採取したサンプルを0.1N NaOHaq 中に3日間放置し た後,中和滴定を行うことにした。

Table 3-3-1 Measurement of chloromethyl groups.

Substance	Weight (g)
p(St-co-CMS)	1.87
benzene	5.06
0.1N NaOHaq	100.00



## 3-3-2 架橋反応の速度定数決定

大過剰の p(St-co-CMS)と p(St-co-4VP)をエタノール/2-ブタノン溶液に溶解させ,ゲル 化しない濃度に調製した後,25 で反応させた。反応条件を Table 3-3-2 に,p(St-co-4VP) に含まれる 4VP 量の時間変化(上図)およびその一次関数プロット(下図)を Fig.3-3-2 に示 す。反応時間に対する In(残存 4VP/初期 4VP)はほぼ直線的に減少しており,その時の反応 速度定数は 0.0484/mol・min であった。しかし,この反応速度定数は分子間架橋と分子内 架橋を含めたものであり,これらを別個に求める必要がある。これについては Mn の時間変 化から求める方が正確であるため,その方法を次節考察で詳細に述べることにする。

Substance	Weight (g)
p ( S t - c o - C M S ) <sup>a )</sup>	16.85
p(St-co-4VP) <sup>b)</sup>	1.91
MEK <sup>c)</sup>	60.00
EtOH <sup>d)</sup>	1.50
<pre>a) poly(styrene-co- b) poly(styrene-co- c) 2-butanone d) ethanol * [ ] ] 0/[ ] 0 = CH<sub>2</sub>CI</pre>	chloromethyl styrene) 4-vinyl pyridine) 0.234

Table 3-3-2 Determination of crosslinking reaction rate constant.



## 3-3-3 ゲル化時間および分子量の経時変化の測定

p(St-co-CMS)と p(St-co-4VP)をエタノール/2-ブタノン溶液に溶解させた後,25 で反応させ,ゲル化時間および分子量の経時変化を測定した。ゲル化時間の測定結果を Table 3-3-3 に示す。また Fig.3-3-3, Fig.3-3-4 に GPC 測定結果を示す。

10010	Table of o medeatement and recart of gerning times							
	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5			
p(St-co-CMS) (g)	2.10	4.40	4.66	6.57	6.48			
p(St-co-4VP) (g)	0.30	0.06	0.61	0.99	0.72			
MEK (g)	46.65	2.87	2.98	3.56	2.39			
EtOH (g)	0.22	0.24	0.12	0.21	0.06			
Polymer conc. (wt/vol%)	4.9	59.0	63.0	66.7	74.6			
$\left[\bigcup_{N}\right]_{0}/\left[\bigcup_{CH_{2}CI}\right]_{0}$	0.297	0.028	0.270	0.308	0.228			
Gelling time (min)	× <sup>a)</sup>	16010	9220	7415	6480			

Table 3-3-3 Measurement and result of gelling time.

a) Gelation was not observed





Fig.3-3-3 および Fig.3-3-4 において, No.1(ポリマー濃度 4.9wt/vol%)ではゲル化が起 こっていない。これは希薄濃度であるため、分子間架橋速度が小さく、官能基のほとんど が分子内架橋に費やされたと考えられる。その時の Mn および Mw も, 10000 分以降で少し 低下しているようであるが,ほぼ一定であった。No.2(ポリマー濃度 59.0wt/vol%)では反 応が進行するにつれて粘度が上昇していき,16010分でゲル化しているが,その時の Mn, Mw 変化は No.1 とほぼ同様の結果となった。ゲル化時間が他のサンプルに比べて大きいの は,ポリマー濃度は高いが CMS 基量に対する 4VP 基量が少ないためであると考えられる。 No.3(ポリマー濃度 63.0wt/vol%), No.4(ポリマー濃度 66.7wt/vol%), No.5(ポリマー濃度 74.6wt/vol%)では, それぞれ 9220分, 7415分, 6480分でゲル化した。いずれのサンプル も,反応が進行するにつれて粘度上昇が観察された。しかしながら,Mw,Mn共に分子量増 加が見られず,逆に減少する傾向が見られた。このことから,ゲル化反応が進行するにつ れて,分子間架橋による分子量増加が起こると共に分子内架橋による分子収縮も起こり (Fig.3-3-5), GPC で高分子量側に検出されるはずのピークが,低分子量側にシフトして検 出されたと考えられる。Appendix には No.1~No.5 におけるゲル化反応前,ゲル化反応 途中, ゲル化時の GPC グラフを示したが, No.3~No.5のグラフのピーク位置が顕著に低分 子量側にシフトしていることが確認された。





Fig.3-3-5 Shrinkage due to intra particle crosslinking.

ここで分子収縮はいつ起きているのかという疑問が生じる。つまり,高濃度条件(分子間 架橋と分子内架橋が生じる)にしたときのゲル化反応過程で起こっているのか,あるいは採 取したサンプルを希薄濃度条件(分子内架橋のみ生じる)にし,ゲル化反応を停止させた後 に起こっているのかということである。そこで,No.5(74.6wt/vol%)サンプルを希薄濃度条 件(2.0wt/vol%)にして3日間放置することで,高濃度から希薄濃度へ変化させたときでも 分子収縮が生じるのかを調べた。Omin(ゲル化反応後)から 4320min まで放置した後の GPC における Mn(上図), Mw(下図)測定結果を Fig.3-3-6 に示す。



Fig.3-3-6 Variation of Mn and Mw of No.5 sample (74.6wt%)
in low polymer concentration. Time duration after sampling,
dilution and GPC measurement. ( ): 0min, ( ): 1440min,
( ): 2880min, (×): 4320min.

その結果, Mn, Mw 共に, ゲル化反応後すぐに GPC 測定したもの(Omin)から 4320min まで, ほとんど変化がないことが分かった。このことから高濃度条件でゲル化反応を行ったとき, 分子内架橋による分子収縮が,分子間架橋による分子量増加よりも優先的に生じていると いうことが示唆される。

正確な分子量を求めるためには,各サンプルの収縮率をそれぞれ求めた後,収縮率補正 した分子量を導出する必要があると考えられる。このことより,Fig.3-3-2 から得られた 反応時間 3000 分以降の架橋反応は分子内架橋が優先的に起きていると考え p(St-co-CMS) の反応率に対する分子量変化から 収縮率を求めることにした。反応率は次式で計算した。

-  $\frac{d[CMS]}{dt} = k_{int ra} [CMS]_0 [4VP]_0$  [CMS] = [4VP]より, 反応率(conversion) =  $\frac{[4VP]}{[4VP]_0}$ 

ここで, k<sub>intra</sub>は分子内架橋反応速度定数, [CMS]。と[4VP]。は, p(St-co-CMS) あるいは p(St-co-4VP)に含まれる CMS 単位, 4VP 単位の初期量(mol)である。Fig.3-3-2 の反応時間 3000 分以降の一次曲線より Kintra は 0.0242/mol·min であった。Fig. 3-3-7 に p(St-co-CMS) の反応率に対する分子量変化の結果を示した。ここでの分子量は,各サンプルの GPC デー タにおけるトップピーク位置の分子量とした。ポリマー濃度が低いNo.1は,反応率が増加 するにつれて分子量が若干低下するものの,ほぼ一定であった。No.2は,ポリマー濃度は 高いが CMS 単位に対する 4VP 単位の量が少ないため,反応率が高いにもかかわらず,大き な収縮が見られなかった。ポリマー濃度が高いNo.3~No.5では,収縮傾向が類似している ことが分かった。収縮率は $[Mw]_{No.1 \text{ sample}}$ / $[Mw]_{other}$ で求めることができるが, No.1の反 応率は他のサンプルと比較して低く(No.1が0.24に対して他のサンプルは0.30), 収縮傾 向の十分なデータが得られたとは言い難い。そこで希薄条件かつ反応率が高くなる条件で ゲル化反応を行い,その結果と他のサンプルとの比較から収縮率を求めた。Fig.3-3-7 に 示した 4.5wt /vol% (added temp)がそのときの結果である。これはポリマー濃度 4.5wt /vol% サンプル{p(St-co-CMS):3.78g, p(St-co-4VP):0.43g, MEK:77.92g, EtOH:0.37g}を60 のウォーターバス中で反応させることで反応率を高め,GPC で分子量分布を測定したもの である。反応率は中和滴定で実測した。その結果,4.5wt/vol%(added temp)の反応率はほ ぼ1.0 に達しており, 最小二乗法により求めた回帰直線(y=-2290.4x+10155)から, No.3~No.5 の各反応率に対する収縮率を算出することができた。収縮率で補正した Mn と Mwの結果をFig.3-3-8, Fig.3-3-9に示す。

33



Fig.3-3-7 Conversion of Mw derived from top peak position in GPC data.





No.1 についてはゲル化しなかったため,両図中に示していない。その他のサンプルについては,反応時間の増加ともに Mn, Mw 増加の傾向が見られた。No.2 は CMS 単位量に対する4VP単位量が少ないため Mn Mwの増加勾配は低く,ゲル化時の分子量はMn(9200g/mol), Mw(20200g/mol)であった。No.3, No.4, No.5 におけるゲル化時の分子量はそれぞれ[Mn(9800g/mol),Mw(24000g/mol)],[Mn(9800g/mol),Mw(28000g/mol)],[Mn(8700g/mol), Mw(24000g/mol)],[Mn(9800g/mol),Mw(28000g/mol)],[Mn(8700g/mol), Mw(24000g/mol)]であった。

## 3-3-4 の計算

前節で実測した Mn および Mw を,式(3-4),式(3-5)に代入して  $\ln(dM_2/d)$  )を求める一方,GPC クロマトデータから 1/2 < <1の範囲における  $M_{1+}$  を計算し,式(3-5)が成り立つような を求めた。しかしながら,式(3-5)が成り立つような を見出すことができなかった。これは 増加量に対する  $M_2$  増加量が小さかったためであると考えられる。よって前章と同様に,式(2-7)を用いて,各サンプルの gにおける を求めることにした。各サンプルにおける の結果を Table 3-3-4 に示す。その結果,すべてのサンプルにおける は,0.50 < 0.55 の範囲にあることが分かった。このことから,

p(St-co-CMS)-p(St-co-4VP)系の架橋反応過程は次のようであると考えられる。まず p(St-co-CMS)とp(St-co-4VP)との分子間架橋により,大きいループからなるクラスターが 生成する[]。ループ内では分子内架橋が起こるのだが,分子内架橋反応速度が速いため ループ内の官能基はほとんど消費され,クラスターは異常に収縮する[]。収縮したクラ スターがさらに他のポリマーと分子間架橋するとすぐに,分子内架橋による収縮が起こる ため,内部の密度が高く,外側になるにつれて密度が低くなるようなクラスターが生成す る[]。唯一外側に残った官能基のみがさらに分子間架橋し,クラスター同士がわずかに 相互浸入しながら,最終的にゲル化する[](Fig.3-3-10)。

	Table 3	-3-4 determin	ed by <sub>g</sub> .	
	No.2 (59.0wt/vol%)	No.3 (63.0wt/vol%)	No.4 (66.7wt/vol%)	No.5 (74.6wt/vol%)
g	83.49	45.74	42.28	26.60
	0.52	0.53	0.53	0.55



Fig.3-3-10 Crosslinking reaction of p(St-co-CMS)-p(St-co-4VP) defined by

ポリ(スチレン - クロロメチルスチレン)共重合体(p(St-co-CMS))とポリ(スチレン - 4-ビニルピリジン)共重合体(p(St-co-4VP))のゲル化実験を行った。ポリマー濃度 4.9wt/vol%(No.1)では,分子内架橋により官能基が消費されてゲル化せず,ゾルのままで あった。ポリマー濃度 59.0wt/vol%(No.2),63.0wt/vol%(No.3),66.7wt/vol%(No.4), 74.6wt/vol%(No.5)ではそれぞれ 16010分,9220分,7415分,6480分でゲル化した。GPC で Mn,Mw の経時変化を測定したところ減少する傾向になり,分子収縮が生じていることが 示唆される。それぞれの gにおいて, =0.52(No.2), =0.53(No.3), =0.53(No.4), =0.55(No.5)であることが分かった。このことから,架橋反応において,収縮が生じるこ とにより多くの官能基が消費され,唯一残った官能基のみが分子間架橋に関与し,ゲル化 したと考えられる。

## Appendix







## 3-5 実験の部

### (1) 試薬および試料

ベンゼン,2-ブタノン(MEK),スチレンモノマー(St)は,ナカライテスク社製である。4-ビニルベンジルクロライド(クロロメチルスチレン(CMS)),0.1N 塩酸水溶液(0.1N HCIaq), 0.1N 水酸化ナトリウム水溶液(0.1N NaOHaq)は,シグマ・アルドリッチ社製である。4-ビ ニルピリジン(4VP),開始剤である 2,2-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN),連鎖移動剤 であるジフェニルジスルフィド(DD)は,東京化成社製である。St,4VP,CMSは減圧蒸留し た後,5 で保存した。ベンゼン,MEK,AIBN,DDは,購入品をそのまま使用した。実験に おける水は,イオン交換水を用いた。

# (2) ポリ(スチレン-クロロメチルスチレン)共重合体(p(St-co-CMS))およびポリ(スチレン-4-ビニルピリジン)共重合体(p(St-co-4VP)の合成

300ml マイヤーにベンゼン(49.9g), St(50.00g), CMS(5.04g), AIBN(1.19g), DD(1.08g) を添加し, 60 で 12 時間重合した。メタノール中に p(St-co-CMS)を沈殿させ,上澄みの メタノールを除いた後,再度メタノール中に p(St-co-CMS)を沈殿させた。この操作を 3 回 繰り返した後 50 の乾燥機中で乾燥させた(ポリマー重量:42.60g ポリマー収率:77.4%, 数平均分子量(Mn):5280g/mol, Mw/Mn:2.05)。

一方で,300mlマイヤーにベンゼン(50.76g),EtOH(10.00g),St(50.74g),4VP(5.06g), AIBN(1.10g),DD(1.12g)を加え,60 で12時間重合した。メタノール中にp(St-co-4VP) を沈殿させ,上澄みのメタノールを除いた後,再度メタノール中にp(St-co-4VP)を沈殿さ せた。この操作を2回繰り返した後,50 の乾燥機中で乾燥させた(ポリマー重量:40.2g, 収率:72.0%,数平均分子量(Mn):5420g/mol,Mw/Mn:2.84)。

## (3) p(St-co-CMS)に含まれるクロロメチル基の定量

p(St-co-CMS)(1.87g),ベンゼン(5.06g)を 100ml ガラス瓶に入れ溶解させた後,0.1N NaOHaq(100.0g)を加え,25 で撹拌させた。各時間で水相側(NaOHaq)から分取したサンプ ル(10.00g)を100ml ビーカーに入れ,90.00gのイオン交換水を加えた後,0.1N HClaq で中 和滴定を行った。中和滴定においては,定量ポンプ(コールパーマ送液定量ポンプ,ヤマト 科学),pHメーター(DIGITAL pH METER V SERIES, HM-35V, TOA electronics LTD.),デー タロガー(DATA CONVERTER AP-500type, ANRITSU METER CO.,LTD.)を組み合わせて自動滴定 を行った(Fig.3-5-1)。



Fig.3-5-1 Automatic instrument of neutralizing titration to measure chloromethyl groups.

## (4) 架橋による反応速度定数の測定

ねじ口瓶に p(St-co-CMS)(16.85g), p(St-co-4VP)(1.91g), MEK(60.00g), EtOH(1.50g) を混合し, 撹拌しながら 25 で反応させた。各時間でサンプル(5.40g)を採取し, ねじ口 瓶中で 0.1N NaOHaq(10.00g)と3日間反応させた。これを 300ml ビーカーに移し, イオン 交換水(90.00g)を加えた後, 0.1N HCIaq で中和滴定を行った。

## (5) ゲル化時間及び分子量変化の測定

Table 3-3-3 に示した材料をねじ口瓶に入れ, 30 秒間激しく撹拌した後ゆっくりと撹拌 しながら 25 で反応させた。ゲル化時間の決定は,スターラーバーが静止した時間とした。 また,ゲル化に至るまでの分子量変化を GPC(ゲル浸透クロマトグラフィー,東ソー株式会社,TSK-GEL Super-H 5000,3000 カラム)で測定した。GPC においては,各時間で採取したサンプルを HPLC 用 MEK に溶解させ(2.0% w/w),さらに MEK(HPLC)で 0.3% w/v に調製した後測定を行った。VPO においては,先の 2.0%(w/w)溶液を常温で濃縮したものを測定サンプルとした。

# 第4章

# 総括

現在までに、ゲル化反応に適用されたコアギュレーション理論は数多く報告されている。 本論文中で記載した相互浸入パラメーター()を導入した反応速度論もその一つである。 このように数多くの理論が発表されているものの、その理論と実験結果を結び付けた研究 の報告は今までなかった。本研究では、実際にプライマリーポリマーの架橋反応を行い、 得られた実験結果と相互浸入パラメーター()を導入した反応速度論との対応から、ゲル 体の構造と生成過程を解明することを目的とした。

以下に各章で得られた結果および考察を要約した。

第1章は『緒言』である。

第2章の『多官能性線状高分子と二官能性架橋剤とのゲル化実験』では,線状ポリ(4-ビニルピリジン)(Ip4VP)を1,3-ジブロモ-2-プロパノ-ル(DBP)で架橋してゲル化実験を 行い,VP0測定結果からを計算した。ポリマー濃度3.7wt/vol%(No.1)ではゲル化せず, ゾルのままであった。ポリマー濃度27.2wt/vol%(No.2)ではゲル化し,=0.87であること が分かった。この系において,クラスター内の官能基の多くが反応に関与しており,クラ スター同士がかなり内部まで浸透して重なり合いながら生長し,最終的にゲル化したと考 えられる。

第3章の『多官能性線状高分子同士のゲル化実験』では,ポリ(スチレン - クロロメチル スチレン)共重合体(p(St-co-CMS))とポリ(スチレン - 4-ビニルピリジン)共重合体 (p(St-co-4VP))のゲル化実験を行い,GPC 測定結果から を求めた。ポリマー濃度 4.9wt/vol%(No.1)では,分子内架橋により官能基が消費されてゲル化せず,ゾルのままで あった。ポリマー濃度 59.0wt/vol%(No.2),63.0wt/vol%(No.3),66.7wt/vol%(No.4), 74.6wt/vol%(No.5)はゲル化し,それぞれ =0.52(No.2), =0.53(No.3), =0.53(No.4), =0.55(No.5)であることが分かった。架橋反応において,収縮が生じることにより多くの 官能基が消費され,唯一残った官能基のみが分子間架橋に関与し,ゲル化したと考えられ る。

## 謝辞

本研究を進めるにあたり,終始親切な御指導,御助言を賜りました福冨 兀 教授に心 より深く感謝致します。

共に汗を流し,協力し合った長崎 恵子 さん,永濱 隆士 君,そして福冨研究室の 皆様に深く感謝し,本論文の結びと致します。

> 2003年 2月 佐々木 貴彦