

前駆体を経由する架橋反応におけるゲル化解析

東大物性研¹・住友ベークライト² ○中尾俊夫¹・和泉篤士²・西健吾¹・柴山充弘¹

[緒言] 高分子架橋体の作成は、多くの場合モノマーから直接最終架橋体を作成するのではなく、“前駆体”と呼ばれる重合度などが制御されたオリゴマーを経由する方法が選ばれる。前駆体を経由することにより、反応系の粘度やゲル化時間の調整、硬化収縮や系の不均一化軽減、さらに架橋密度や架橋間鎖長の制御が容易となる。従って「所望の架橋構造をもつ架橋体を得るには、どのような組成と重合度分布の前駆体を用いれば良いか、また架橋反応の段階でゲル化点などはいくらに設定すれば良いか？」という問題は、所望の物性をもつ架橋体を得る上で重要なテーマである。解析には反応動力学、モンテカルロ法、分子動力学などが利用されるが、複雑な反応系ではこれらに加えて確率過程（特にマルコフ分岐過程）による解析が必要となる。中でもカスケード理論はゲル化解析に於ける標準的なアイデアとなっているフローリー・ストックメイヤーのモデルを数学的に整備したものであり、我々はこの理論の適応範囲の拡張と計算の簡易化を検討している[1]。今回我々は掲題の前駆体を経由する架橋反応に対してカスケード理論の応用を検討、その有効性を確認することができた。

[定式化] 前駆体の重合度分布を記述するには、Shulz-Zimm 型や Poisson 型の分布など解析関数で表現できる場合だけでなく離散的な分布やそれらの混合系も扱える記述方法が必要である。我々は有理型（部分分数分解を含む多変数 Pade 関数）の確率母関数を利用した。有理関数を用いると任意の分布を任意の精度で記述することができ、また所定のルールに従って母関数のダミー変数を修正するだけでカスケード理論の再帰型連立方程式を定式化することができる。

[計算] 再帰型連立方程式は直ちに多項式の連立方程式に帰着する。近年、代数幾何学と計算機の発展により多項式の連立方程式は数値計算(numerical)だけでなく数式処理(symbolic)による種々の解析が可能となっている[2]。我々は、グレブナ基底、三角分解、終結式、代入法を選び有効性を調べた。

$$W_o(\Theta) = \frac{P_o(\Theta)}{Q_o(\Theta)} \rightarrow \begin{cases} W(\Theta) = P_o(\Theta, U)/Q_o(\Theta, U) \\ U = P(\Theta, U)/Q(\Theta, U) \end{cases} \rightarrow \Psi(W, \Theta) = 0$$

Distribution of precursors \rightarrow Cascade eq. of cross-linking \rightarrow Symbolic calc. of W

[結果] 以上の定式化と計算の具体例として、3官能と2官能の2元共重合系について反応の置換基効果を考慮した stoichiometric な場合と off-stoichiometric な場合を調べた。その結果、従来の方法では重合度の平均値の変化しか計算できなかったのに比べ、今回検討の方法を適応すると重合度や分岐度の分布についても容易に解析できることが確かめられた。当日はゲル化後の elastically active network chains(EANCs)の解析結果なども図示して本方法の有効性を紹介する。

[1] T. Nakao, F. Tanaka, S. Kohjiya, *Macromolecules*, 35, 5649(2002); T. Nakao, F. Tanaka, S. Kohjiya, *Macromolecules*, 39, 6643(2006); T. Nakao, *J. Network Polym.*, Jpn., 24, 223 (2003); T. Nakao, *J. Network Polym.*, Jpn., 28, 257 (2007).

[2] D. Cox, J. Little, D. O'Shea, "Using Algebraic Geometry", 1998 Springer-Verlag New York, Inc.; H. S. Wilf, "generatingfunctionology", 2nd ed., Academic Press, California, 1994.; P. Aubry, D. Lazard, M. Mereno Maza, "On the theories of triangular sets. *J. Symb. Comp.*, 28, 105-124 (1999); 野呂正行, "連立方程式の消去の理論と実際" 数理解析研究所講究録 1444 巻, 2005 年 137-144.

Analytical theory of gelation for network formation from precursors

Toshio NAKAO¹, Atsushi IZUMI², Kengo NISHI¹, and Mitsuhiro SHIBAYAMA¹ (¹Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan, ²Sumitomo Bakelite Co., Ltd., 1-1-5 Murotani, Nishi-ku, Kobe, Hyogo 651-2241 Japan)

¹Tel: +81-4-7136-3419, Fax: +81-4-7134-6069, E-mail: t.nakao@issp.u-tokyo.ac.jp

Key word: Analytical theory of gelation / precursors / polymer network formation / cascade theory / Pade function / Groebner basis set

Abstract: In many industrial fields, poly-functional oligomers are used as precursors of these applications because of process controllability. We developed the analytical theory of gelation applicable to such a complex reaction system. The probability generating functions of the degree of polymerization of precursors are described by rational functions. The simultaneous algebraic equation from recurrence rational equation of cascade theory can be analyzed by several technics of algebraic geometry. The new cascade theory enables to analyze not only the mean value of the degree of polymerization but the distribution with ease.