

カスケード理論による熱硬化性樹脂前駆体の重合度設計

○中尾 俊夫¹、首藤 靖幸^{1,2}、和泉 篤士²、柴山 充弘¹

¹東大物性研、²住友ベークライト

[緒言] 熱硬化性樹脂はゲル化反応前の相分離防止、反応時の粘度や発熱の制御、ゲル化物の架橋密度制御などの目的で、予め所望の重合度分布に設計されたオリゴマー集合体（前駆体）を經由し架橋物を合成する。その前駆体の調整や反応を扱う数値解析には、さらなる発展が望まれている。カスケード理論は重合度分布の解析的計算方法として広い適応範囲を持つ方法である。しかし前駆体の場合、反応前の始原系がすでに重合度分布をもち分布の確率母関数（pgf）が明示的（explicit）な形では記述できず pgf の多項式からなる陰関数（implicit）でしか記述できない場合が多い、これらは従来の定式化では適応できない。そこで我々は pgf の陰関数を用いたカスケード理論の定式化と、平均重合度や重合度分布を計算する手法を開発した。

[定式化]

(i) 前駆体の反応: 既存のカスケード理論ではモノマーからオリゴマー集合体を生成する反応の解析が可能である。しかし前駆体の作成にはモノマーからの反応だけでなくオリゴマー集合体の変性も行われ、また架橋剤を加えてゲル化反応を進める場合も多いので理論の拡張が必要である。始原系の pgf W_0 が(1)式の様に表示的に記述できず、(2)式のような pgf の陰関数でしか得られていない場合を考える。ここに W_0 は系から任意に選んだユニットが属するオリゴマーの重合度に関する pgf、 $X \equiv (x_1, x_2, \dots, x_n)$ はユニットを示すダミー変数のベクトル、 $K \equiv (k_1, k_2, \dots, k_n)$ はオリゴマーの重合度を示すベクトル、 $X^K \equiv x_1^{k_1} x_2^{k_2} \dots x_n^{k_n}$ はオリゴマーを示す pgf の項、 $a(K)$ はそのオリゴマーの分率を示す。反応性は重合度ではなくユニット近傍の状態の影響を受けるものとし（置換基効果）分子内反応は無視すると、前駆体に属する各ユニットが反応して生成する分布の pgf W_1 は(3)式の変換により記述できる。ここに、 g_i はユニット x_i が反応して生成する分岐の pgf で、

Precursor Design of Thermosetting Resins by Cascade Theory

Toshio NAKAO¹, Yasuyuki SHUDO^{1,2}, Atsushi IZUMI², and Mitsuhiro SHIBAYAMA¹ (¹The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan, ²Sumitomo Bakelite Co., Ltd., 20-7, Kiyohara Industrial Park, Utsunomiya, Tochigi 321-3231, Japan)

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

Key Word: thermosetting resin / precursor / cascade theory / probability generating function / implicit function

Abstract: We developed the analytical theory of gelation applicable to complex reaction system of precursor synthesis and gelation. The precursors enable to control viscosity, gelation time, crosslink density, and to prevent inhomogeneity of network. We devised an analytical method about the degree of polymerization distribution (DPD). The method describes DPD by probability generating function (pgf), and formulates by “cascade theory”. Conventional cascade theory is limited for application to explicit generating function, and not able to apply it to implicit function of the pgf. Our expanded cascade theory is applicable to the implicit pgfs which are required in the calculation of precursor reaction. Several applications of thermosetting resins formation are shown.

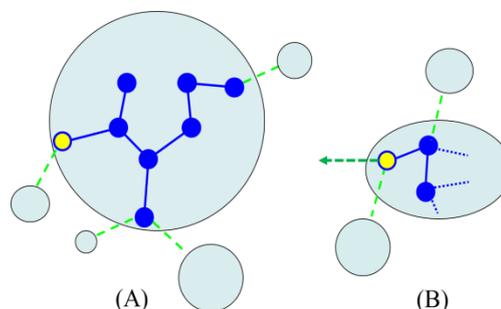


Figure 1. (A): Reactions between oligomers. (B): Branch parts of cascade theory. The pgf of branch needs to consider both reactions of selected unit and reactions of the other units in the oligomer which includes the selected unit.

$$W_0(X) = \sum_K a(K) \cdot X^K \quad (1)$$

$$\langle \text{Diagram} \rangle = \sum_{j=1}^p \langle \text{Diagram} \rangle = \epsilon \quad (2)$$

$$x_i \rightarrow g_i = \sum_j c_j x_j \left(\prod_{k=1}^{s(j)} \left(\sum_h d_h u_h \right) \right) \quad (3)$$

$$\Phi(W_1(X), G) = 0 \quad (4)$$

$$u_j = \prod (\sum d_h u_h) \cdot \sum \frac{k_i a(K)}{\sum k_i a(K)} \quad (5)$$

$$g_1^{k_1} g_2^{k_2} \dots g_i^{k_i-1} \dots g_n^{k_n} \quad (6)$$

$$\{\Psi_i(W_1, U, X) = 0\}_{i=1, \dots, m} \quad (7)$$

$$\Gamma(W_1, X) = 0 \quad (8)$$

x_i がそれぞれ c_j の分率で x_j に変化し、子孫として $s(j)$ 本分岐を持ち、その分岐はそれぞれ d_h の分率で子孫の pgf u_h を持つことを示す。従って W_1 は、(4)式の陰関数で記述できる。ここに G はベクトル (g_1, g_2, \dots, g_n) を意味する。

子孫の pgf $U \equiv (u_1, u_2, \dots, u_m)$ は、先祖と反応しているユニット x_i がさらに別のオリゴマーと反応してできる子孫に関する pgf と、先祖と反応しているユニット x_i 以外のユニットが反応して出来る子孫に関する pgf とからなる。これも明示的に記述できれば(5)式になるが、偏微分を利用し各 u_i の陰関数表示による(6)式の連立方程式が作れる。(5),(6)式のグレブナ基底計算により、 U が消去された(7)式を得る。

ii) 前駆体の調整：前駆体 W_0 からモノマー除去や他のオリゴマーを添加するなど、他のオリゴマー W_d による調整で生成する前駆体 W_1 の陰関数(9)は、(8)式を(2)式に代入した(9)式と W_d の陰関数(10)式 Λ とのグレブナ基底計算で W_d を消去して得られる。

$$W_1 = W_0 \pm W_d \quad (8)$$

$$\Phi(W_1 \mp W_d, X) = 0 \quad (9)$$

$$\Lambda(W_d, X) = 0 \quad (10)$$

[重合度の計算手順]:

$$W_1 = W_H + W_\infty \quad (11)$$

$$b_j(X) \cdot W_1(X)^j = \quad (12)$$

$$b_j(X) \cdot \sum_{r=0}^j \binom{j}{r} (W_H)^r (W_\infty)^{j-r}$$

$$\{A \cdot a(K) + B = 0\} \quad (13)$$

数平均重合度、重量平均重合度、z平均重合度、およびゲル化式は、(2)式から直接誘導できる。重合度分布については、従来のカスケード理論では Lagrange 展開で計算するが、分岐の pgf U が明示的に記述できない場合は困難である。陰関数表示でも holonomic な場合は漸化式で計算できることが知られているが、ここでは holonomic ではない場合にも適応できる計算手順を示す。(2)式内の全ての $b_1(X) \sim b_p(X)$ の中で各変数の最低次数を (l_1, l_2, \dots, l_n) とする。係数が $a(h_1, h_2, \dots, h_n)$ までは全て既知のとき、他のパラメータは各最大値 h_i より大きくなく、 t 番目のパラメータが $h_i + 1$ である複数個の係数、 $a(k_1, k_2, \dots, h_i + 1, \dots, k_n)$, $k_i \leq h_i (i \neq t)$ の値を求める。 W_1 を(11)式のように、既知の項と求めたい係数の項の和 W_H と、それ以外の項の和 W_∞ に分け(2)式の各項を(12)式のように展開し、特に x_i の指数が $h_i + 1 + l_i$ でその他の指数が $h_i + l_i$ を越えない項について纏めると、いずれも W_∞ にある係数は含まず、かつ対応する求めたい係数は含んでいる。(2)式は恒等的にゼロなので全ての項の係数もゼロであることから連立方程式(13)が得られ、係数が算出できる。

以上の様にカスケード理論を母関数が明示的に記述できない場合とくに holonomic でもない場合にまで拡張することができた。当日はいくつか計算例を紹介する。

Reference

R. P. Stanley, "Enumerative Combinatorics, vol.1,2", Cambridge University Press (2012); A. Izumi, T. Nakao, M. Shibayama, Polymer, 59, 226–233 (2015); T. Nakao, F. Tanaka, S. Kohjiya, Macromolecules, 35, 5649(2002); T. Nakao, F. Tanaka, S. Kohjiya, Macromolecules, 39, 6643(2006).