



東京大学

物性研究所



住友ベークライト株式会社

# 熱硬化性樹脂の架橋不均一性と破壊強度との相関

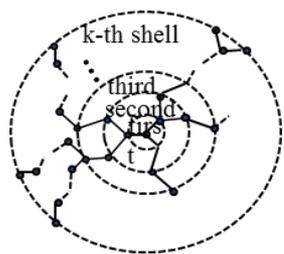
東大物性研<sup>1</sup>・住友ベークライト<sup>2</sup>

○中尾俊夫<sup>1</sup>・首藤靖幸<sup>1,2</sup>・和泉篤士<sup>2</sup>・柴山充弘<sup>1</sup>

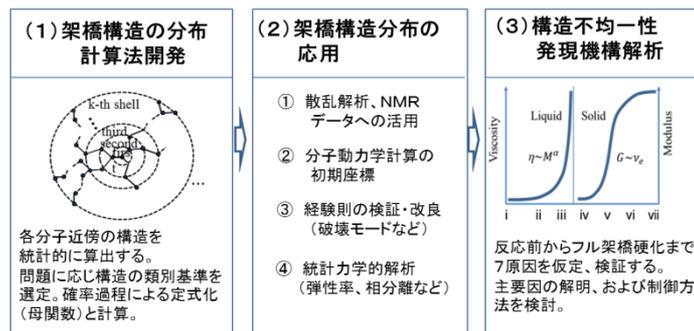
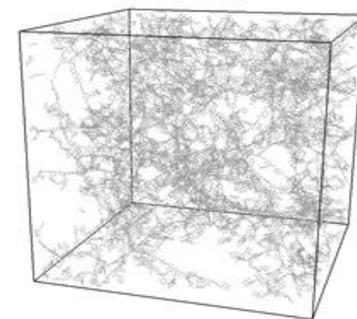
第63回高分子討論会 長崎大学  
2014/09/24, S8, T63-0517

## 架橋構造不均一性の解析的計算法

従来困難であった熱硬化性樹脂における架橋構造の分布を解析計算する方法が、開発出来た。



- A 構造に関するアンサンブルの決め方
- B 分配関数の計算方法
- C 応用



# 熱硬化性樹脂の課題



図1. 熱硬化性樹脂の応用例 自動車  
(プラスチック工業連盟HPより)

熱硬化性樹脂において、  
不均一性とは、具体的にどんな構造？  
不均一性の発生と成長のメカニズム？

熱硬化性樹脂のさらなる特性向上には、  
重合過程で生じる  
「架橋構造の不均一性」の制御が必要。

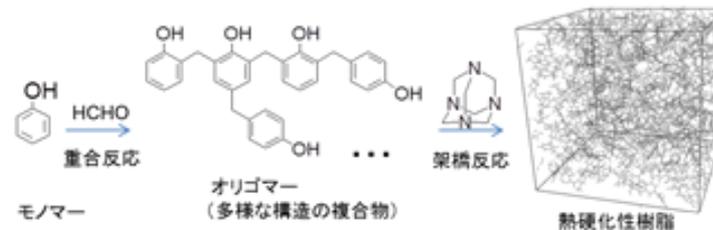


図1. 熱硬化性樹脂の反応と架橋構造(例 フェノールレジン)  
・熱硬化性樹脂の架橋構造は複雑で解析困難  
・構造の不均一性が強度に影響

## これまでの知見

- 高分子ゲルの不均一性、
- ・密度揺らぎ
  - ・液液相分離
  - ・ゾルゲル相分離
  - ・体積相転移(含、キネティクス)

## フェノール樹脂: 固有の不均一性

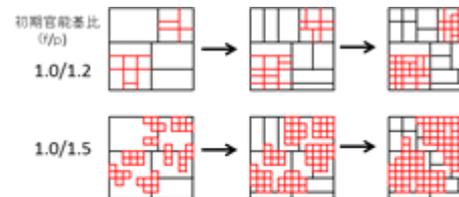


図2. 反応条件の違いで異なるタイプの構造不均一性が成長する。  
初期官能基比率(f/p)の場合を例示  
(中性子散乱解析からの知見)

## 我々の目標

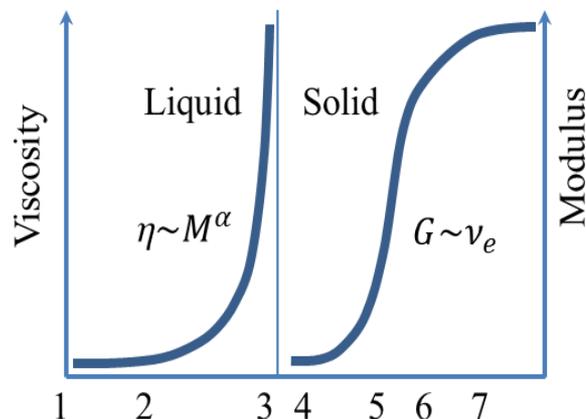
- ・さらに構造解析技術を深耕
- ・数値解析技術の開発と活用



熱硬化性樹脂の構造不均一性の要因を明らかにし、制御方法の開発を目指す。 3

## 熱硬化性樹脂、架橋構造不均一性の発現と成長

反応前からフル架橋硬化まで7種の機構が考えられる。



- 1: 非化学量論的重合反応
- 2: 反応誘起相分離
- 3: ゾルゲル相分離 (ゾルゲル不均一状態含)
- 4: 化学結合生成による収縮, 粘弾性相分離
- 5: 体積相転移、高密度架橋領域の収縮
- 6: 低密度架橋領域の伸長膨潤
- 7: ゲルのガラス化

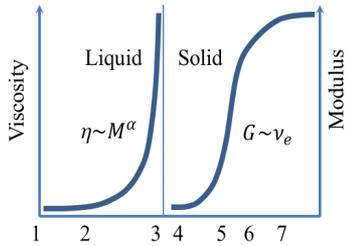
### 検証に際し、実行困難な統計的分布計算

- ① 散乱解析、NMR データの解析
- ② MD, MC 計算の初期座標設定
- ③ 経験則の検証・改良 (破壊モードなど)
- ④ 統計力学的解析 (弾性率、相分離構造など)

### 計算手法の整備 (本日の発表内容)

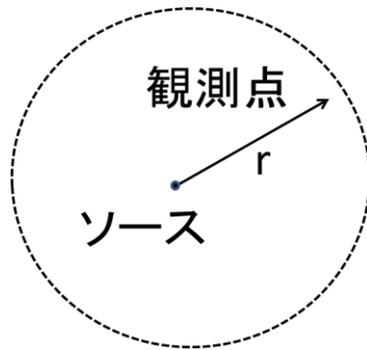
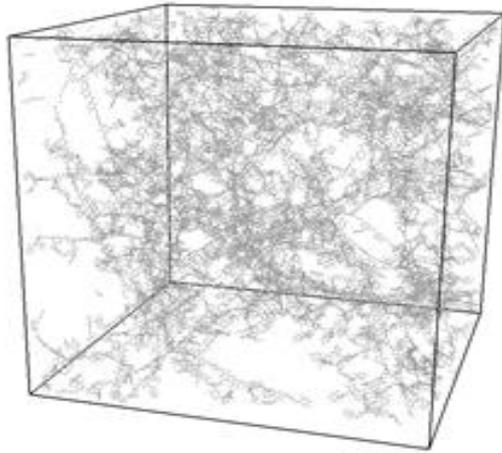
- A 構造に関するアンサンブルの決め方
- B 分配関数の計算方法

# A アンサンブルの決め方

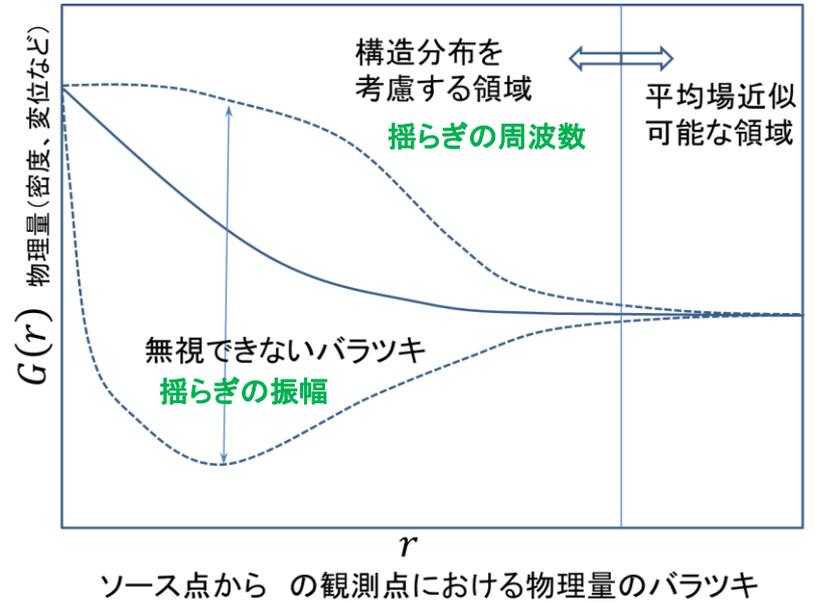


## アンサンブルの必要条件

- ・反応直前から、高度に架橋された高分子網目まで、共通のモデルで架橋構造の分布が記述できること。
- ・連続体力学で利用するパラメータの分布が推算できること。



問題毎に分布を考慮する領域を決める。  
領域のなかの架橋構造を詳しく調べる。

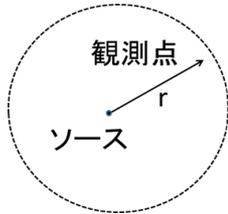


ソース点から の観測点における物理量のバラツキ

グリーンテンソル  
に対応する情報が得られる

$$G^*_{ik} = \frac{1 + \nu}{8\pi E(1 - \nu)r} [(3 - 4\nu)\delta_{ik} + r_i r_k]$$

## B 分配関数の計算方法



ソースを中心に、領域内の構造分布を確率母関数で記述する。  
分配関数の計算は、母関数の計算で行う。

$$y(\theta) = \sum_{k=1}^{\infty} p_k \theta^k$$

確率母関数は、分配関数の拡張版(ラプラス変換(の離散版))と見做せる。

(例) 張力  $f$  両末端ベクトル  $R$  の分子鎖のカノニカル分配関数

$$Z(R, T) = \int \cdots \int \exp \left[ \frac{E(l_1, l_2, \dots, l_n)}{k_B T} \right] \prod \tau(l_i) dl_1 dl_2 \cdots dl_n$$

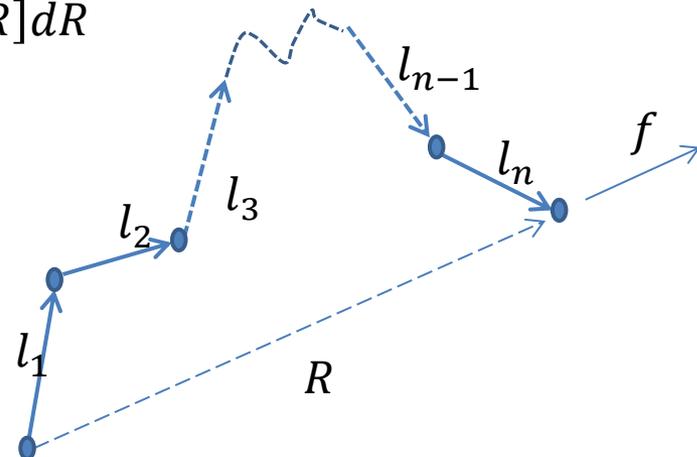
$\sum l_k = R$  条件付きの積分する為にラプラス変換

$$Q(f, T) = \int Z(R, T) \exp[k_B T f \cdot R] dR$$

$$\theta \equiv \exp[k_B T f]$$

$$Q(f, T) = \sum Z(R_i) \theta^{R_i}$$

$$G(f, T) = -k_B T \ln Q(f, T)$$



## B 分配関数の計算方法

### カスケード理論の概要

フローリー・ストックマイヤー理論“樹状モデル”の計算をBethe Lattice 上のマルコフ連鎖として整備

重合度分布を**確率母関数**で表現する

$$W(\theta) = a_1\theta^1 + a_2\theta^2 + \dots + a_k\theta^k + \dots$$

方程式から得られた母関数を用いて、  
種々の統計量を得られる

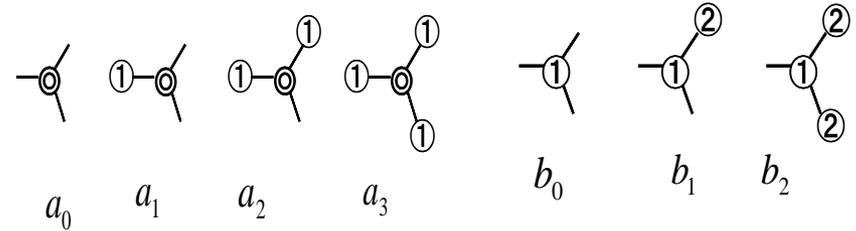
数平均重合度、重量平均重合度、ゲル化点、  
分散、分子量分布、...

$$M_w = \left( \frac{\partial W(\theta)}{\partial \theta} \right)_{\theta=1} = 1 + \frac{\left( \frac{\partial F_0(u)}{\partial u} \right)_{u=1}}{\left( 1 - \left( \frac{\partial F_1(u)}{\partial u} \right)_{u=1} \right)} \quad a_n = \frac{1}{(n-1)!} \left[ \frac{\partial^{n-1}}{\partial \theta^{n-1}} \left\{ F^0(\theta) (F^1(\theta))^{n-1} \left| 1 - \frac{\theta}{F^1(\theta)} \frac{\partial F^1(\theta)}{\partial \theta} \right. \right\} \right]_{\theta=0}$$

$$1 - \left( \frac{\partial F_1(u)}{\partial u} \right)_{u=1} = 0 \quad M_n = \left( \int_0^1 \frac{W(\theta)}{\theta} d\theta \right)^{-1} \quad V_{ar} = \left( \frac{\partial^2 W(\theta)}{\partial \theta^2} \right)_{\theta=1} + \left( \frac{\partial W(\theta)}{\partial \theta} \right)_{\theta=1} - \left\{ \left( \frac{\partial W(\theta)}{\partial \theta} \right)_{\theta=1} \right\}^2$$

**多元系・高重合度領域の数値計算が課題。**  
**数式処理で改善。(後述)**

子孫の数に関する確率母関数を用いて



$$F_0(\theta) = a_0 + a_1\theta + a_2\theta^2 + a_3\theta^3 \quad F_1(\theta) = b_0 + b_1\theta + b_2\theta^2$$

マルコフ過程の基で**再帰方程式**を立てる

$$W(\theta) = \theta F_0(U(\theta))$$

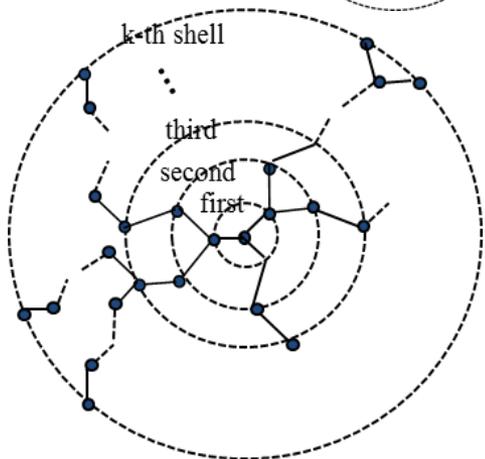
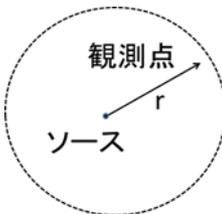
$$U(\theta) = \theta F_1(U(\theta))$$

M.Gordon, Proc. R. Soc., 56, 367(1962); T.Nakao, F.Tanaka, S.Kohjiya, Macromolecules, 39, 6643(2006)

**インプット:** 組成比、反応率など、ソースユニットとその近傍の情報。  
**アウトプット:** 系全体の分布(マルコフ連鎖に基づく)。

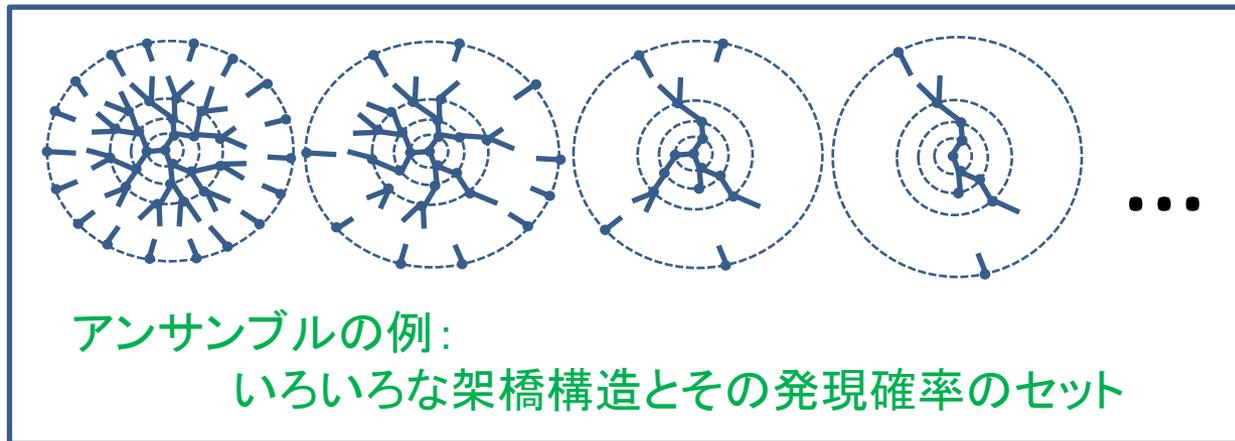
## A アンサンブルの決め方

## B 分配関数の計算方法



解析対象に応じて、対象系のサイズを決める。

- ・分子鎖の構造を何世代まで考慮するか、  
どれだけの距離まで考慮するか、



構造のアンサンブル(ソースユニット近傍(shell内部)の構造とその発現確率のセット)を母関数で記述。

母関数は、樹状モデルのマルコフ連鎖(カスケード理論)により計算する。

- ・loopを持つ場合にも拡張可能。
- ・Configuration, Conformation の解析に拡張可能。

$$P_k(\theta) = F_0(\alpha(1 - v_k), \theta)$$

$$v_k = F_1(\alpha, v_{k-1})$$

$$v_1 = F_1(\alpha, 0)$$

$$R_k(\theta) = F_0(\alpha, U_k(\theta))$$

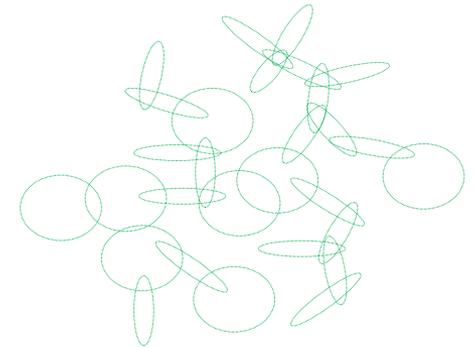
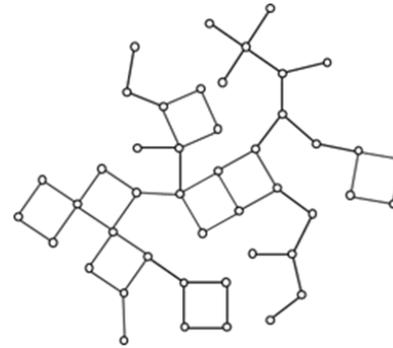
$$U_k(\theta) = F_1(\alpha, U_{k-1}(\theta))$$

$$U_1(\theta) = \theta$$

## B 分配関数の計算方法

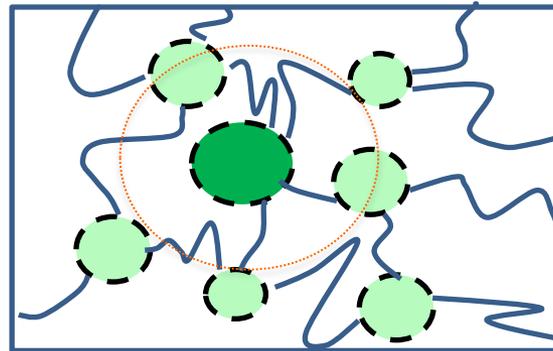
### 樹状モデルの拡張

Shell内でループが無視できない場合は、  
樹状分解による定式化。

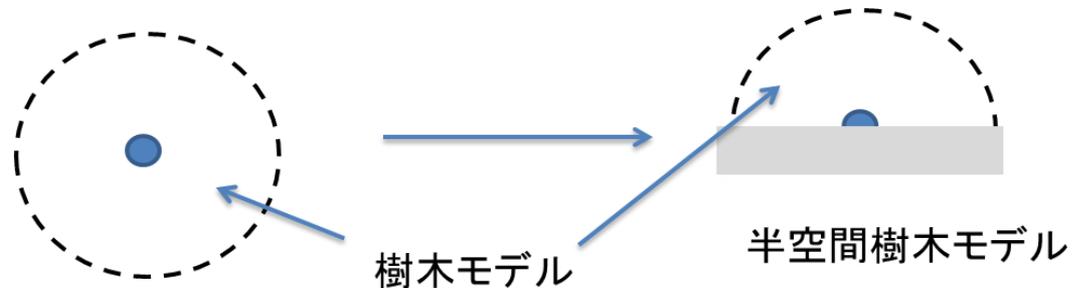


### 階層構造の解析

メッシュ相ドメイン相などの、  
不均一構造の解析には  
粗視化による定式化。



### 表面・界面への応用



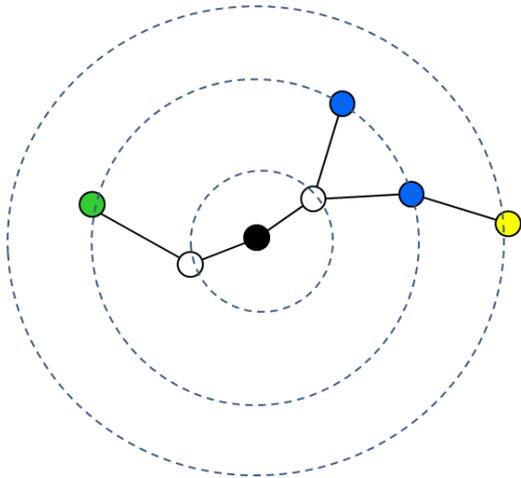
### 要確認事項:

解析に必要なshellが計算可能なサイズを上回る場合は、適用困難。

→ 適用できる計算精度の限界も確認する。

## B 分配関数の計算方法

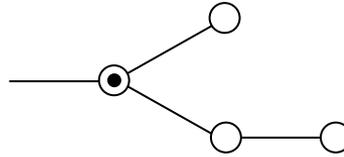
Configuration の分布 定式化



$$T_i = (\theta(\theta(\theta(\theta(\theta))\theta(\theta))))$$

● ○ ● ● ● ○ ●

分子架橋鎖を、LispのS式(括弧式)で記述する。



$$B_i = (\theta(\theta\theta(\theta)))$$

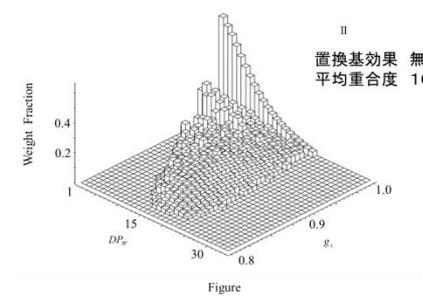
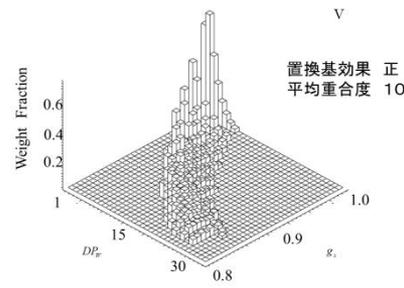
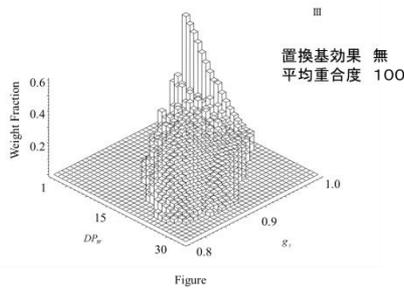
$$U = \sum_i \beta_i B_i$$

$$W_k = \sum_i \alpha_i T_i$$

$$W_k = (\theta F_0(U_k))$$

$$U_k = (\theta F_1(U_{k-1}))$$

$$U_1 = (\theta)$$

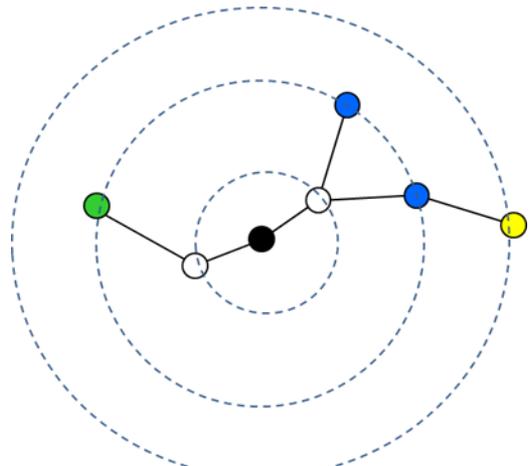


計算例: 重合度、流体力学半径の分布における置換基効果の影響

## B 分配関数の計算方法

Conformation の分布 定式化

3階マルコフ連鎖による定式化



$$T_i = (\theta(\theta(\theta\theta(\theta))\theta(\theta)))$$

$$W_k = \sum_i \alpha_i T_i$$

$$W_k = (\theta F_0(U_k))$$

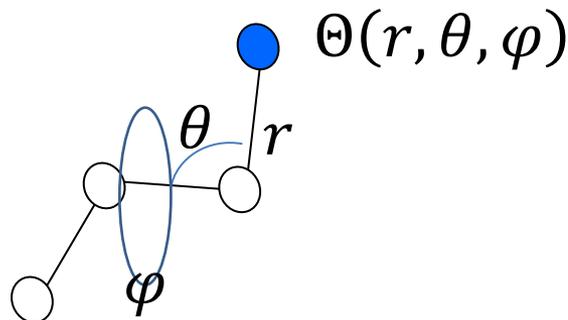
$$U_k = (\theta F_1(U_{k-1}))$$

$$U_1 = (\theta)$$



拡張

座標を、結合長・結合角・二面角で記述する



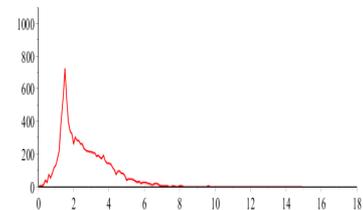
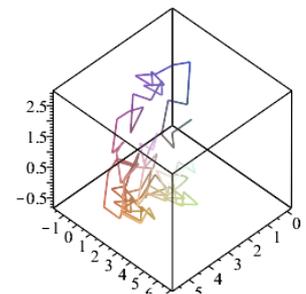
$$T_i = (\Theta(\Theta(\Theta\Theta(\Theta))\Theta(\Theta)))$$

$$W_k = \sum_i \alpha_i T_i$$

$$W_k = (\Theta F_0(\Theta U_k))$$

$$U_k = (F_1(\Theta U_{k-1}))$$

$$U_1 = (F_1(\Theta))$$



散乱解析の動径分布関数推算などに応用

## ゴム弾性の古典論が統一的に説明できる

shell最小でアフィン、最大でファントムとなる(これから検証)

Shellサイズ: 考えて居るunit(架橋点)の揺らぎが影響する範囲。

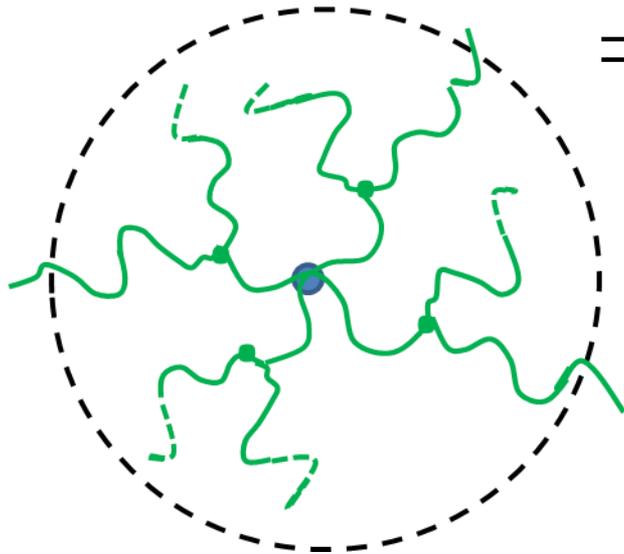
サイズゼロ: アフィンモデル(架橋点自信の揺らぎを無視)

サイズ無限大: ファントムモデル

構造の類別: 有効鎖に属している分率。

Shellの内部は揺らぎとさらに絡み合いも考慮。

外はアフィン変形する、平均場と考える解析。



ゴム弾性 (Langlay(1974), Graessley(1980))

$$G \sim (\nu - h\mu)kT + G_e T_e$$

$$G = \nu_e k_B T$$

$$\nu_e(c, T) = \frac{1}{2} \alpha (1 - x^2 (1 - \beta))$$

$$\beta = (f - 1) \frac{\alpha x}{1 - \alpha + \alpha x}$$

$x$ : extinction probability

## 粘弾性が解析できる

Shellサイズの新定義：  
 ・entanglementがslippageできる長さ。  
 ・レプテーション緩和長さに対応。

(例) 機械的分子鎖切断：機械的分子鎖切断は、条件により固有の長さに収斂する

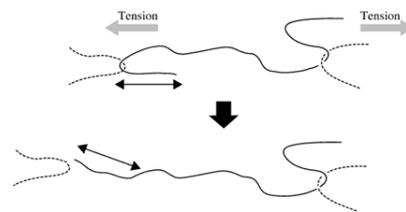
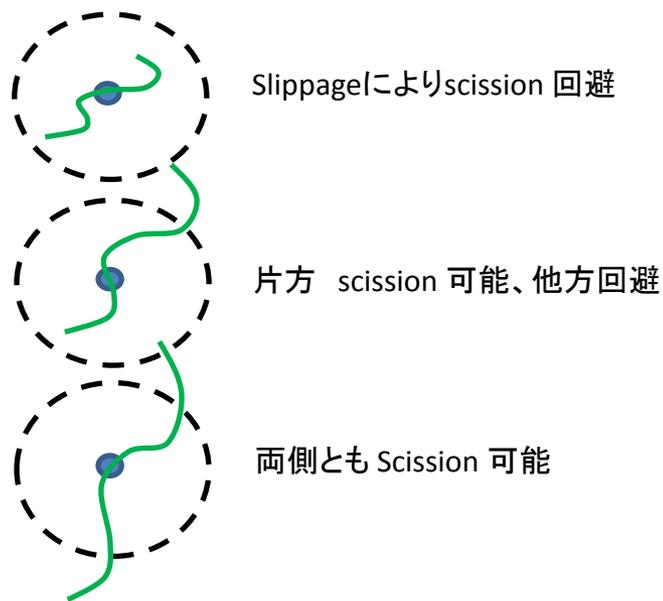


Figure 4.3.  
 Constraint release from entanglement eliminates the possibility of chain scission. The limit of the constraint relaxation time determines the limit terminal chain length ( $\leftrightarrow$ ).

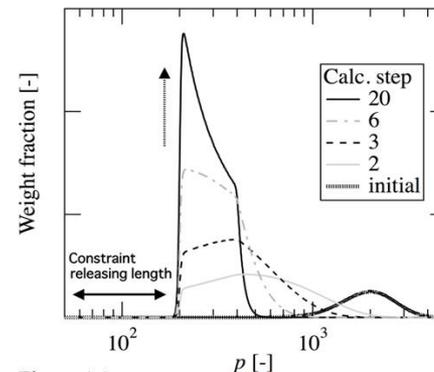
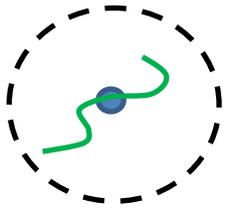


Figure 4.4.  
 Simulated time dependency of the weight fraction of polymer chain in mechano-chemical scission process. The fractions correspond to one–two times of the constraint releasing length are increasing. That is, polymers with a degree of polymerization one–two times that of the terminal chain length where slippage is possible (in Figure 4.3), are increasing.

## C 応用 例-3(補)

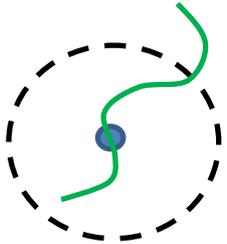
極端な例: shellサイズ 無限大の場合(既知の仕事の再整理)

これらは全て精密化可能



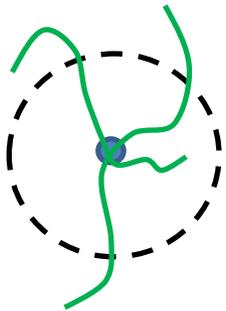
重合度

構造の類別: unitが何量体の高分子に属しているかの分率。



Flory-Stockmayerのゲル化判定基準

構造の類別: unitが無限大まで続く分岐を持つ分率。



Scanlan-CaseのElastically active cross linkの判定基準

構造の類別: unit(架橋点)が無限大まで続く分岐を  
少なくとも3本持つ分率。

## ③ 物性推算 ・経験則との対比

- ・破壊モード( Wu: Polym. Eng. And Sci., Mid-July 1990, Vol. 30, No.13)

$$\frac{\sigma_C}{\sigma_Y} < 1 \quad \text{クレーズ発生、脆性破壊。(エポキシなど)}$$

$$\sigma_C = A_1 \sqrt{\nu_e}$$

$$\frac{\sigma_C}{\sigma_Y} > 1 \quad \text{延性的破壊(PPなど)}$$

$$\sigma_Y = A_2 \sqrt{C_\infty}$$

$\nu_e$  : 架橋密度

$C_\infty$  : 屈曲性のパラメータ

- ・引っ張り強度(P. J. Flory: J. Am. Chem. Soc., 67, 2048 (1945))

$$S_b = a - bM_n^{-1}$$

- ・ガラス化転位温度

$$T_g = a - bM_n^{-1}$$

- ・Strain energy release rate

$$G_c = a - bM_n^{-1}$$

# 纏めと今後の予定

## 纏め

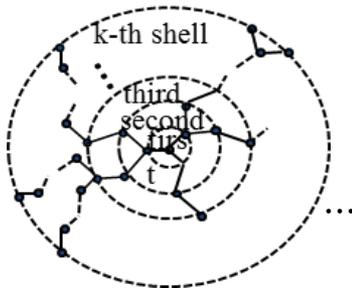
従来困難であった、熱硬化性樹脂の架橋構造不均一性について、分布を解析計算する方法が開発出来た。

構造のアンサンブルを、ソース点からの有限サイズの領域で定義、分配関数の計算を、マルコフ連鎖の確率母関数で行う。

母関数は、configuration, conformation も解析できる様に拡張される。

## 今後の予定

### (1) 架橋構造の分布 計算法開発

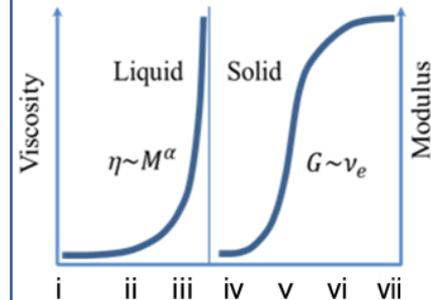


各分子近傍の構造を統計的に算出する。問題に応じ構造の類別基準を選定。確率過程による定式化(母関数)と計算。

### (2) 架橋構造分布の 応用

- ① 散乱解析、NMRデータへの活用
- ② 分子動力学計算の初期座標
- ③ 経験則の検証・改良(破壊モードなど)
- ④ 統計力学的解析(弾性率、相分離など)

### (3) 構造不均一性 発現機構解析

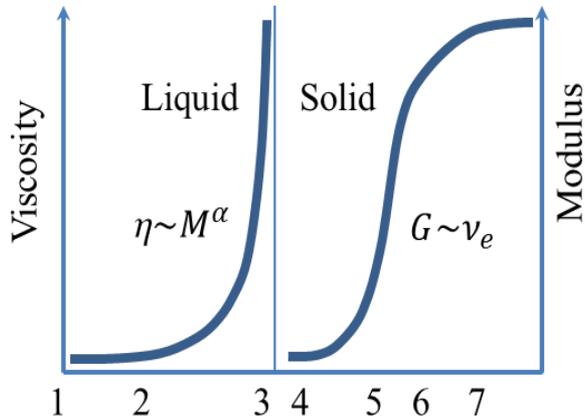


反応前からフル架橋硬化まで7原因を仮定、検証する。主要因の解明、および制御方法を検討。

補足資料

### (3) 構造不均一性発現機構解析

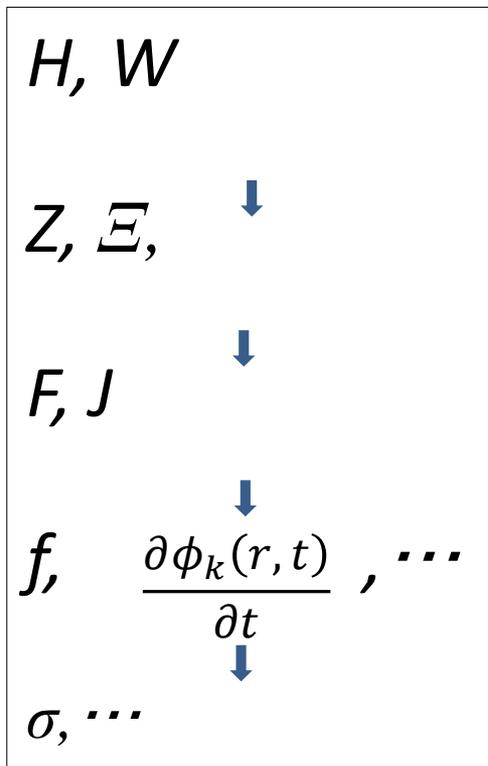
反応前からフル架橋硬化まで7原因を仮定、検証する。  
主要因の解明、および制御方法を検討。



**Figure 1.** Possible mechanisms of inhomogeneity formation during polycondensation reaction of thermosetting polymer. 1: Off-stoichiometric polymerisation, 2: Polymerization induced phase separation, 3: Sol-gel phase separation, 4: Volumetric shrinkage by chemical bond formation, 5: Viscoelastic phase Separation, 6: deswelling of high crosslinking density parts in the system, 7: Swelling of stretched low crosslinking density gel parts, 7: Glass transition of polymer chains.

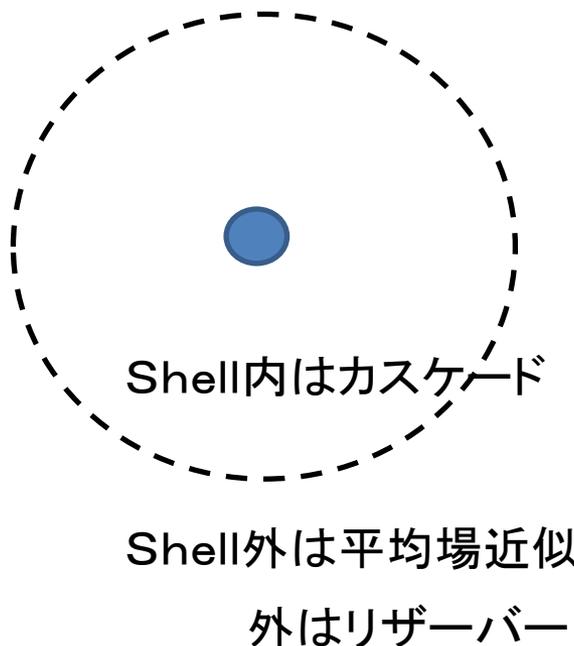
- 1: 非化学量論的重合反応  
混合の自由エネルギー最低の混合比と、化学量論的な混合比は一般には一致しない。従って、仕込み比が当量モルでも、異なるモル比の非化学量論的な反応場の反応となり不均一性が生じる。
- 2: 反応誘起相分離  
反応の進行により、 $\chi N$ が増大し、相分離が生じる。
- 3: ゼルゲル相分離(系全体だけでなく、ゼルゲル不均一状態も扱う)  
従来はゲル前後で解析手法が異なっていた。両方に使える解析が必要。2014年会で紹介した漸近型グリーン関数モドキを利用します。
- 4: 化学結合生成による収縮, 粘弾性相分離  
この収縮により、連続相が収縮し、ジャイロイド的相分離が生じる。
- 5: 体積相転移、高密度架橋領域の収縮  
架橋が進むと膨潤状態のゲルが収縮する。収縮により低分子量成分が排除され系が不均一となる。
- 6: 低密度架橋領域の伸長膨潤  
架橋密度の低い領域は、高い領域の収縮により引っ張られ、かつ上記の理由で低分子量成分があるので、膨潤する。
- 7: ゲルのガラス化  
分子鎖の運動の自由度が段階的に拘束される。

#### ④ 弾性率、相分離



相分離

2体分布関数の導出

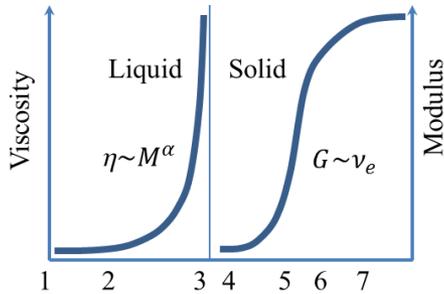


ベースとなる高分子溶液のモデルとして高濃度領域で良好な精度が得られているFlory-Huggins理論とT. Satoらの摂動展開理論とから比較検討の上選択する。

[破壊強度との相関] 構造分布と破壊強度との相関を調べる為、文献を参考に母関数やshellの最高次数の選定を検討した。Kawabataらはダングリング鎖と欠陥を関連付け最弱リンク仮説で破壊強度を説明している。Wuらは架橋密度と分子鎖の屈曲性をパラメータに脆性破壊と延性破壊のどちらが生じるかを整理している。Labanaらは10nmオーダーのマイクロゲルの存在で不十分な強度を説明している。また、高原らは疲労破壊や衝撃強度についてもレオロジーが重要であることを報告している[4]。これらを参考に我々はいくつかの母関数とshellの最高次数を選定しその妥当性を検証している。例えば構造欠陥については架橋密度とその精密化、レオロジーについては絡み合い点間重合度  $M_e$  に対応するshell次数、あるいは配向関数  $S(n,t)$  や緩和時間がある値以下となる様な末端からの分子長さに対応する次数を最高次数に選んだ。弾性についてはそのshell以上のユニットはアフィン変形と見做せる所を最高次数とした。我々は、上述の各機構で生じる反応系全体の不均一構造を予測し、その各構造から破壊強度(の分布)を推定する手順の開発を行っており、発表当日は以上の解析を適応した具体的な計算結果をいくつか紹介する。

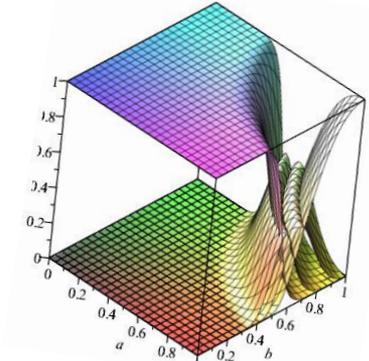
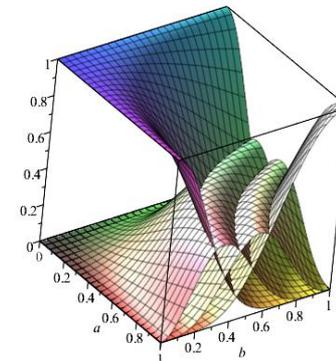
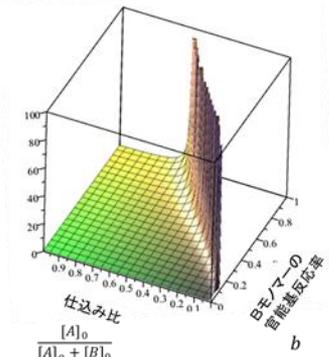
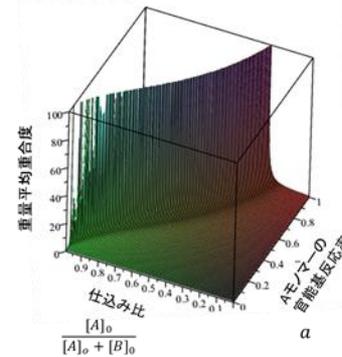
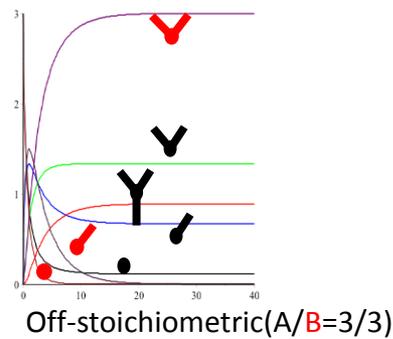
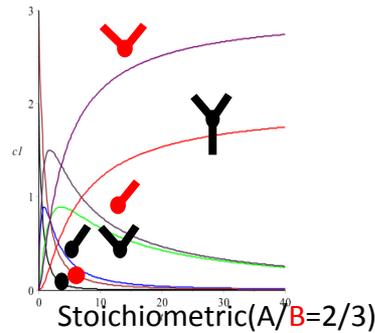
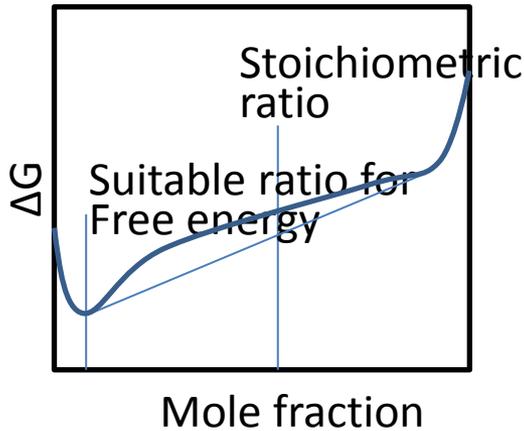
[今後の予定] 今後はこの方法を散乱解析やMDシミュレーションの結果の解析に利用すると共に、現在未着手の(4)、(7)の機構について手法をconformationの分布に拡張して調べる予定である。

# 補足

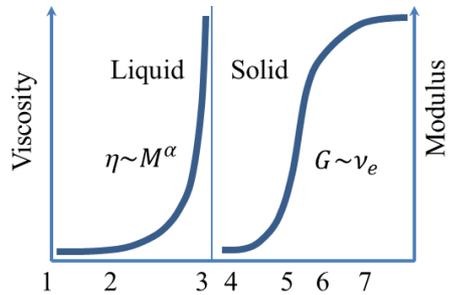


## 1: 非化学量論的重合反応

混合の自由エネルギー最低の混合比と、化学量論的な混合比は一般には一致しない。従って、仕込み比が当量モルでも、異なるモル比の非化学量論的な反応場の反応となり不均一性が生じる。

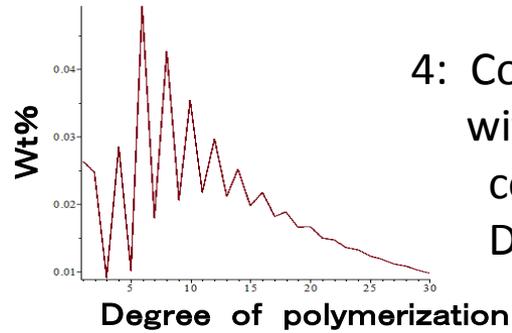


# 補足

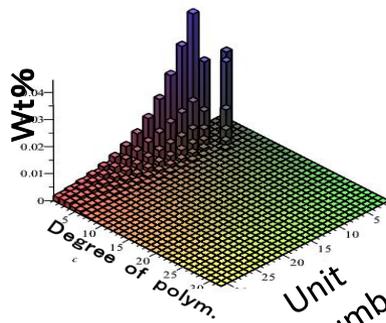


2: 反応誘起相分離

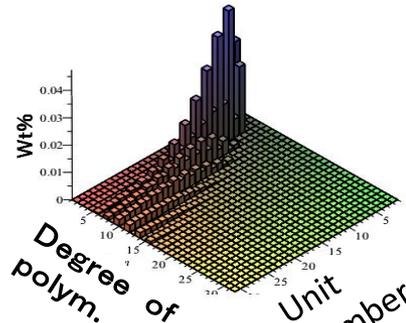
No.	Substitution effect	Ring formation	Fused ring formation	gelation point
1	0.35	0	0	0.3824
2	0.35	10	0	0.5347
3	0.35	1	10	0.5169
4	0.35	10	10	0.6383
5	0.35	10	100	0.6311



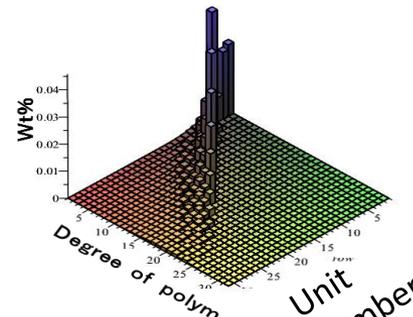
4: Considered ring formation with fused ring formation  
 conv.: 0.630  
 DPw: 172



Branch



Isolated Ring



Fused Ring