

高分子共重合体組成分布示範シミュレーターの開発

北住 敏磨¹・芹澤 洋之²・岡部 勝³

¹ 電子計算センター

² 大学院工学研究科工業化学専攻

³ 応用化学科

Development of the Computer Simulator for Estimating Copolymer Composition Distribution

Toshimaro F. KITAZUMI¹⁾, Hiroshi SERIZAWA²⁾, Masaru OKABE³⁾

Abstract

The size of crystalline junction $\{$ (i. e., $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\}$) in an ethylene-propylene random copolymer (EP) gel was estimated from gel-melting temperatures T_m using the Takahashi theory. Moreover, sequence distribution of EP sample was determined from computer simulation. The average length of consecutive ethylene units $L_{[EE\dots E]}$ was determined from sequence distribution and the length $L_{[EE\dots E]}$ was compared with $\{$.

The junction size $\{$, determined by Takahashi theory, decreased with increasing propylene content of EP sample, and agreed approximately with the value $L_{[EE\dots E]}$, i. e., $\{ \approx L_{[EE\dots E]}$. It is considered, therefore, that the computer simulator developed in this study is reasonable.

Key Words: Ethylene-Propylene Random Copolymer, Computer Simulation, Junction Size, Thermoreversible Gel

1. 緒言

エチレンモノマー(E)とプロピレンモノマー(P)がランダムに衝突すると、エチレン-プロピレンランダム共重合体(EP)が生成する。この試料は、試料中のプロピレン含量を増加させることにより、「結晶性をほとんど示さない(非晶)試料」になり、また逆に、試料中のプロピレン含量を減少させると、「結晶性試料」となるので、エチレンとプロピレンの結合状況に関する知見を得ることは、その材料特性を知るうえで極めて重要となる。このようなEP量を構成しているEとPの組成分布状況の平均値はNMRにより測定可能であるが、EとPの連鎖分布そのものの推算是極めて困難である。

そこで本報告では、EP試料中のEとPの分子配列状況を何らかの形で提示するための一環として、高分子共重合体の連鎖と分布状況の目視を可能とするシミュレーターを開発した¹⁾。

このシミュレーターから推算される連鎖分布を用いて、エチレン連鎖の平均連鎖長を算出し、NMRから得られた値と比較検討した。また、EP試料が有機溶

媒中で形成するゲルの橋かけ点の大きさを高橋理論から推算し、前者と比較検討した。

2. 実験

2-1. ゲル化溶媒の精製

本研究で用いたゲル化溶媒は、エチルシクロヘキサン($mp=-111.3^\circ\text{C}$; $bp=131.8^\circ\text{C}$)、エチルベンゼン($mp=-95.0^\circ\text{C}$; $bp=136.2^\circ\text{C}$)の2種類である。これらのゲル化溶媒は以下のような方法により精製した。分液ロートに所定量の溶媒を入れ、これに濃硫酸を少量加え、十分振り混ぜ、チオフェンにより着色した硫酸相を分離した。次に、純水で2~3回洗浄した後、硫酸で酸性化した溶媒を中性にするために水酸化ナトリウム水溶液を加え十分振り混ぜ、これを分離した。その後、再び純水で2~3回洗浄した。このようにして洗浄した溶媒を無水塩化カルシウム(脱水剤)とともに褐色びんに入れ、十分脱水した。最後に、乾燥剤として五酸化二リンを加え、そのまま蒸留した。

2-2. 試料およびその精製

測定に用いた試料は、日本合成ゴム(株)より提供され

たエチレン-プロピレンランダム共重合体である。これらの試料の物性値を表1に示す。表中の \bar{M}_w は重量平均分子量、Nは重量平均重合度、PCはプロピレン含量である。

これらの試料は、以下のような方法で精製した。未精製の試料約5gを300cm³のキシレンに入れ、還流下で試料を完全に溶解された後、その熱溶液を冷メタノール中に注ぎ入れて、試料を再結晶させた。次に、沈殿物をろ過して取り出し、真空乾燥器で十分に乾燥させた。

表1. EP試料の物性値

Sample	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	N	PC	
			wt%	mol%
EP-17	17.1	5781	22	16
EP-19	19.0	6423	22	16
EP-21	21.2	7167	22	16

EP-22	21.5	7192	26	19
EP-28	28.2	9399	27	20
EP-35	35.0	11666	27	20

EP-38	37.7	11713	49	39

2-3. EP試料の¹³C-NMR測定

測定に用いた装置は、日本電子製JEOLEX-400型のNMRである。1, 2, 4-トリクロロベンゼン: 7.5vol% + C₆D₆ 2.5vol%に所定量のEP試料を溶解させ、1.0 [wt/vol] %の溶液について、S_{αα}, S_{αγ}, S_{αβ}, T_{ββ}, T_{βγ}, S_{γγ}, S_{γδ}, S_{δδ}, T_{ββ}, S_{ββ}, S_{βγ}構造のスペクトル強度を測定した。なお、例えば、S_{αα}領域(化学シフト: 45.0~48.0ppm)の構造をとりうるエチレン(E)とプロピレン(P)のテトラド連鎖は[PPPP], [PPPE], [EPPE]の3種である。

2-4. 落球法によるゲル融点(T_g)の測定

ゲル融点の測定は、落球法で行った。アンプルを-70℃の恒温槽に移してから1時間静置した後、スチールボールをゲルの表面に静かに乗せ、1分間に約0.3℃の割合で恒温槽を昇温させ、スチールボールが落球する温度を測定した。

3. 結果および考察

3-1. ゲル融点と溶液濃度との関係

1例として、実測したゲル融点を縦軸にとり、横軸に溶液濃度をプロットしたグラフが図1であり、ゲル化溶媒はエチルシクロヘキサンである。この図を見ると、いずれの試料においてもゲル融点は溶液濃度が増加するにつれ、対数関数的に単調に増加する傾向が見られる。

また、試料中のプロピレン含量が増加するにつれ、

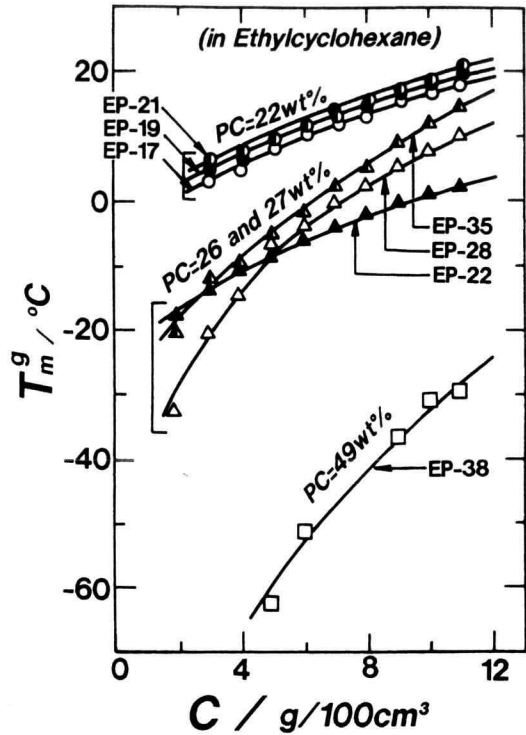


図1. ゲル融点と濃度との関係

つまり、結晶成長を妨げるメチル分岐の数が増加すると、ゲル融点は著しく低下する傾向を示している。図には示さないが、他のゲル化溶媒についても図1とまったく同様な傾向を示した。

3-2. 高橋理論によるゲル融点と濃度とのプロット

高橋らは、結晶性のポリマーがその分子鎖中に分岐や立体不規則性などの結晶成長を妨げる構造が存在するならば、ポリマーは適当な溶媒中でゲル化し、ゲルの橋かけ点は房状ミセル的の微結晶であるとして、Floryの融点降下の式から次式(1)を提出した²⁾。

$$1/T_g = A - B \cdot \ln(V_2 N) \tag{1}$$

ここで

$$A = \frac{\xi}{\xi \Delta h_u + \xi B' V_A - 2 \sigma_{\infty}}$$

$$B = \frac{R}{\xi \Delta h_u + \xi B' V_A - 2 \sigma_{\infty}} \times \left[\frac{\Delta h_u}{T_g} + \frac{R V_A}{V_1} - R \ln X_A \right] \tag{2}$$

$$B = \frac{R}{\xi \Delta h_u + \xi B' V_A - 2 \sigma_{\infty}} \tag{3}$$

式(1)~(3)に含まれる熱力学的パラメーターは以下

のような物理的意味をもつ。

- T_m: 実測したゲル融点[K];
- ξ: ゲルの橋かけ点を形成する微結晶のエチレン単位の数[-];
- Δh_u: 微結晶のエチレン単位の融解熱[J·mol⁻¹];
- V_A: 微結晶のエチレン単位のモル体積[cm³·mol⁻¹];
- X_A: エチレン単位のモル分率[-];
- B': 高分子-溶媒間の凝集エネルギー密度[J·mol⁻¹];
- σ_{ec}: 微結晶の末端界面自由エネルギー[J·mol⁻¹];
- T₀: ポリマーの熱力学的平衡融点[K];
- R: 気体定数(8.314[J·mol⁻¹·K⁻¹]);
- V₁: ゲル化溶媒のモル体積[cm³·mol⁻¹];
- V₂: ポリマーの体積分率[-];
- N: ポリマーの重合度[-].

(1)式は、ゲルの橋かけ点が房状ミセル的微結晶であるならば、1/T_mに対してln(V₂N)のプロットを行うと、直線関係が得られることを示している。そこで、EPゲルの融点を高橋理論に適用し、実測したゲル融点の逆数(1/T_m)に対してln(V₂N)のプロットを行った。

ゲル化溶媒にエチルシクロヘキサンを用いた場合のプロットを図2に示した。この図を見ると、いずれの試料においても1/T_mとln(V₂N)の間には直線

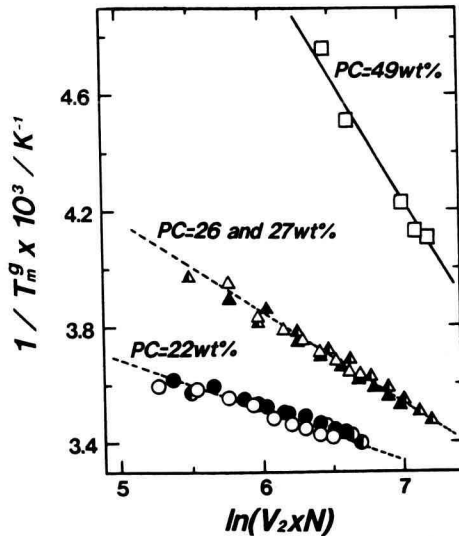


図2. 1/T_mとln(V₂N)のプロット

関係が得られており、EPゲルの融点に高橋理論が適用可能であることがわかる。また、ゲル融点は試料中のプロピレン含量ごとに3つのグループに分かれている。このことは、EPゲルの融点にプロピレン含量が大きく影響していることを示唆している。

3-3. 高橋理論によるゲルの橋かけ長さξの推算

EPゲルの融点を高橋理論に代入し、ゲルの橋かけ点の大きさを推算する場合、式(1)中には2つの未

知の物理量(ξとσ_{ec})が含まれているので、これらを直接的に推算することは不可能である。そこで、各試料ごとに1/T_mとln(V₂N)のプロットを行い、得られる切片の値と勾配の値をそれぞれグラフから算出し、式(2), (3)を組み合わせて連立方程式を立て、これを解くと、ξについては次式(4)のようになる。

$$\xi = \frac{A}{B} \times \frac{R}{\frac{\Delta h_u}{T_m} + \frac{RV_A}{V_1} - R \cdot \ln X_A} \quad (4)$$

ゲルの橋かけ点を形成している微結晶のエチレン単位の数を式(4)より推算した。これらの値を表2に示した。ゲル化溶媒が異なっても、試料中のプロピレン含量がほぼ等しい試料のグループのξの値はほぼ同程度の大きさを示していることがわかる。また、全体的な傾向として、試料中のプロピレン含量が増加するにつれ、つまり、結晶成長を妨げるメチル分岐の数が増加するにつれ、ゲルの橋かけ点の大きさは減小する傾向を示している。

表2. ゲルの橋かけ長さξの値

Sample	PC		ξ	
	wt%	in ECH	in EB	(Average)
EP-17	22	10.1	13.0	
EP-19	22	10.4	13.5	(11.4)
EP-21	22	11.1	10.5	

EP-22	26	7.0	6.9	
EP-28	27	6.2	6.9	(6.8)
EP-35	27	6.9	6.9	

EP-38	49	3.9	4.6	(4.3)

ECH: Ethylcyclohexane; EB: Ethylbenzene.

3-4. コンピュータシミュレーションを行う場合のシミュレータの概要

NMRの測定により得られるものは、次に示すようにEまたはPがそれぞれ3個連続して結合した6種類の連鎖分布の確率(トリアド連鎖分布の平均値)であり、この確率から1本の高分子鎖中のEとPの連鎖分布を直接推算することは不可能である。

- [EEE], [EEP], [EPE],
- [PEP], [PPE], [PPP]

そこで本報告では、シミュレータにより1本の高分子鎖全体の連鎖状況を推定し、この結果から得られるトリアド連鎖分布の確率を推算し、この値とNMRから推算されるトリアド連鎖分布の確率とを比較検討することにより、シミュレータの妥当性を検討した。

3-4-1. コンピュータシミュレータの作成方法
 NMRのトリアド分布の実測値にあつたようなEP連鎖をコンピュータシミュレーションから算出するためのプログラムを作成するにあたり、次の2つを前提条件とした。

- (1) エチレンモノマー (E) とプロピレンモノマー (P) が確率的にランダムに衝突してEP共重合体が生成する。
- (2) E と P のつながり方にベルヌーイ試行とモンテカルロ法とを組み合わせて、統計的に算出できる。

本報告でを使用した試料はあらかじめエチレンモノマーとプロピレンモノマーの数が分かっているため、図3に示すようにEとPを1次元的に集中したゾーンとし、全量をそれぞれの含有比をもとに境界値を設定するとともに正規化を行う。

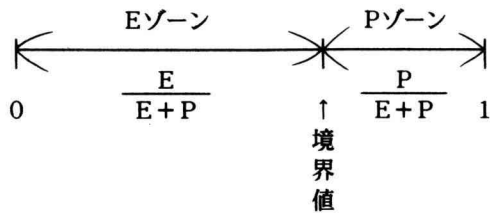


図3. シミュレーションを行う場合の正規化の概念

このようなデータの配置に対応してプログラム内ではあらかじめ準備しておいた一様乱数を利用し、その値により配置内からEまたはPを1個ずつ順次抽出する方法を採用した。これを図にしたものが図4である。

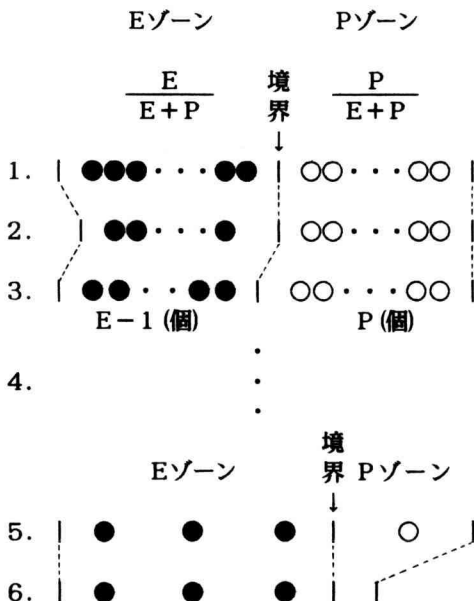


図4. シミュレーションを行うためのEとPの連鎖の作り方

なお、この抽出により全体量が減少するとともに含有比率も変動するので、その都度正規化と境界値の修正を行い、EまたはPのいずれかの残量がなくなるまで処理を繰り返す。

シミュレーションによって、EとPの連鎖を作成していく一連の処理を図4を使って説明すると以下のようになる。

1. 全体をエチレン (E) のみのEゾーンとプロピレン (P) のみのPゾーンの2つに分ける。そして、全体が1になるように正規化する。
2. 乱数を使って任意の球を1個取り出す。ここでは、乱数が例えば、0.1になったと仮定する。このとき、0.1のゾーンにあたるものがEゾーンが一番左端の黒球なので、この球を取り出す。
3. EゾーンとPゾーンを足したものが、1になるように正規化し直す。このとき、個々の球の間隔が空くので境界もそれに伴って移動する。
4. 1~3の処理でEゾーンまたはPゾーンから1個ずつ球を取り出す。いずれかの試料がなくな

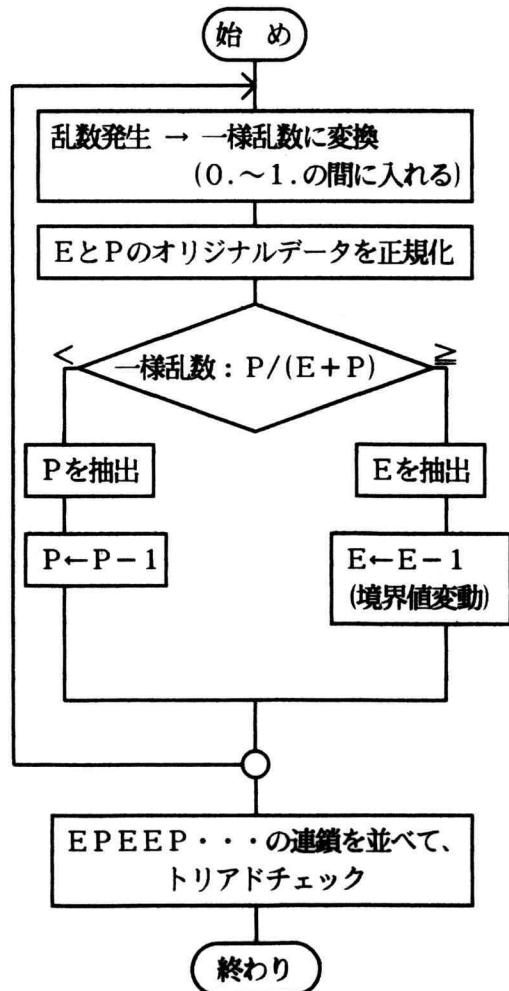


図5. シミュレーションプログラムの流れ図

なるまで、1~3の処理を繰り返す。

5. Eゾーンに黒球が数個残り、Pゾーンに白球が1つ残ったと仮定する。乱数を使って任意の球を1つ取り出すが、ここでは、乱数が0.9になったとする。この0.9のゾーンにあたるものがPゾーンの白球なので、この白球を取り出す。
6. 一方のゾーン(ここではPゾーン)の球がなくなったので処理は終了になる。

以上の処理を中心として、コンピュータシミュレーションのプログラムの一連の処理をフローチャートにしたものが図5である。なお、図5中のブロックIF文にあたる部分が、図4の処理に対応している。

3-4-2. 入出力の形態

3-4-2-1. 出力の形態

- (1) E Pランダム共重合体の分子鎖の配列と分布が直接目視できること。
- (2) EとPの結合の連鎖分布が一覧表となって出力されること。

3-4-2-2. 入力データ

- (1) 測定で用いられる試料の物性値を直接入力データとして使用できること。
- (2) 通常の共重合体として、今回使用した試料のみならず、種々の共重合体でも適用できるよう

に、EとPの配分比率の範囲を限定することなく、広い範囲にわたっての処理にも適用可能であること。

- (3) EとPの全重量は使用するコンピュータの処理能力内では制限をつけないこと。
- (4) データの変更および修正が比較的容易にできること。

3-4-2-3. データの正規化

入力データとして与えるEおよびPモノマーの全重量 E+P と、それぞれの含有比率

$$\frac{E}{E+P}, \quad \frac{P}{E+P}$$

をもとにデータの正規化を行い、広範囲なデータ量にも対応可能なようにした。

3-4-3. シミュレーション結果

1例として、コンピュータシミュレーションをもとに出力した結果を図6に示す。図6に用いた試料は、プロピレン含量が16[mol%]の試料である。

図6を見ると、分子鎖はEEEに始まり、最後はEPEで終わっており、1本の高分子鎖はこのようなEとPの配列でつながっているということが予想できる。

組み合わせの総数 ==> 109

シャフルされたデータの分布と配置状況

EEE	PEE	PPE	EEE	EPE	EEE	PEE	PEE	EEE	EEE
PPE	EPE	EPE	EEE	PEE	EEE	EEE	PPE	EPE	EEE
EEE	PEP	PEE	EEE	EEE	EEE	EEE	EEE	EEE	EEE
EEE	EPE	EEE	EEE	EEE	EPE	EPE	EEE	EPE	EEE
PEE	EEE	EPE	EEE	EPE	PEE	EEE	PEE	EPE	EEE
EEE	PEE	EEE	EPE	EEE	PPP	EEE	PEE	EEE	EEE
EEE	EEE	EEE	EPE	EEE	EEE	EEE	EPE	EEE	EEE
PEE	EPE	EPE	EEE	EEE	PPE	EEE	EPE	EEE	EPE
EPE	EEE	EPE	EEE	EPE	EPE	EPE	EEE	PEE	EEE
PEP	EPE	EEE	EEE	EPE	PEE	EEE	EEE	EPE	EEE
EEE	EEE	EEE	EPE	PPE	EPE	EEE	EEE	EPE	

NUMBER OF UNFIT DATA = 0

図6. シミュレータから出力されたE P分子鎖の連鎖分布の出力例(E P-17).

3-4-4. コンピュータシミュレーションから算出したEP連鎖分布
それぞれの試料[EP-17 (PC=16mol%), EP-22 (PC=19mol%), EP-38 (PC=39

mol%)]について、分子量Mをかえてシミュレーションを行ったものとNMRの測定から得られるトリアドのmol%、およびエチレン連鎖の平均連鎖長、プロピレン連鎖の平均連鎖長を比較したものを表3~5に示す。

表3. EP-17のシミュレーション結果

EP-17 (PC=16mol%)

Triad	実測値	シミュレーション			
	NMR	M=1×10 ⁴	M=5×10 ⁴	M=10×10 ⁴	M=20×10 ⁴
	mol%				
[EEE]	52.9	56.4	58.3	58.9	58.6
[EEP]	28.3	24.5	22.1	23.0	23.1
[EPE]	13.8	13.6	12.5	11.0	11.1
[PEP]	2.6	1.8	3.1	2.4	2.2
[PPE]	2.4	3.6	4.0	4.3	4.6
[PPP]	0.0	0.0	0.0	0.5	0.4
L _[EE...E]	5.0	6.0	5.8	6.1	6.1
L _[PP...P]	1.1	1.2	1.1	1.2	1.2
L _[EEE...E≥5]	—	8.7	10.2	12.8	9.8

$\xi \approx 11.6$ (from Takahashi theory)

表4. EP-22のシミュレーション結果

EP-22 (PC=19mol%)

Triad	実測値	シミュレーション			
	NMR	M=1×10 ⁴	M=5×10 ⁴	M=10×10 ⁴	M=20×10 ⁴
	mol%				
[EEE]	44.7	46.8	46.4	46.0	46.6
[EEP]	32.3	24.7	26.7	27.8	27.4
[EPE]	15.7	16.5	14.0	13.6	12.8
[PEP]	4.2	3.7	4.5	3.8	4.3
[PPE]	2.8	5.5	7.1	7.6	7.6
[PPP]	0.3	2.8	1.3	1.2	1.3
L _[EE...E]	4.0	4.4	4.3	4.4	4.4
L _[PP...P]	1.1	1.3	1.3	1.3	1.3
L _[EEE...E≥5]	—	8.5	8.8	8.2	8.5

$\xi \approx 7.0$ (from Takahashi theory)

表5. EP-38のシミュレーション結果

EP-38 (PC=39mol%)

Triad	実測値	シミュレーション			
	NMR	M=1×10 ⁴	M=1×10 ⁴	M=10×10 ⁴	M=10×10 ⁴
	mol%				
[EEE]	24.7	21.4	24.3	26.0	24.4
[EEP]	33.7	31.0	29.6	27.0	30.0
[EPE]	16.1	16.5	15.1	12.9	14.9
[PEP]	9.7	9.7	7.2	9.5	9.3
[PPE]	10.9	19.5	18.8	16.9	16.2
[PPP]	4.9	1.9	5.0	5.7	5.3
L _[EE...E]	2.6	2.5	2.7	2.7	2.7
L _[PP...P]	1.5	1.5	1.6	1.6	1.6
L _[EEE...E≥5]	—	6.1	6.6	6.8	6.6

ξ≒4.3 (from Takahashi theory)

表3~5を見ると、トリアドmol%についてみると、いずれの3種類の試料についても、NMRの測定から得られる値とシミュレーションから得られる値はよく合うことが分かる。

L_[EE...E]はエチレン連鎖の数平均連鎖長で、L_[PP...P]はプロピレン連鎖の数平均連鎖長である。シミュレーションから得られたエチレン連鎖の数平均連鎖長とプロピレン連鎖の数平均連鎖長は、いずれの試料においてもNMRの測定から得られる値とよく合うことが分かる。以上のことから、本報告で提出したシミュレーションによるエチレン連鎖分布の推定方法は妥当なものであると思われる。

一般に、結晶を構成し得るエチレンの最小の連鎖数は5個以上であることが知られている。表中のL_[EE...E≥5]は、シミュレーションから求められるエチレン連鎖数の1から最大N個までの平均の中から5個以上の連鎖の平均をとったものである。この値と高橋理論から求めたゲルの橋かけ点の大きさξは、ほぼ一致するので、ゲルの橋かけ点の大きさξは妥当なものと思われる。

4. 結論

1) NMRの測定から得られたトリアド連鎖分布

の値とコンピュータシミュレーションから得られた値は、両者ともほぼ一致する。

- 2) コンピュータシミュレーションから得られたエチレン連鎖の平均連鎖長、およびプロピレン連鎖の平均連鎖長の値は、NMRの測定結果とほぼ一致する。
- 3) 1), 2)の結果から考えると、本報告で提出したシミュレーションによるエチレン連鎖分布の推定方法は妥当なものであると考えられる。
- 4) 高橋理論から推算したゲルの橋かけ点の大きさξとシミュレーションから得られたエチレン連鎖の平均連鎖長L_[EE...E≥5]の値がほぼ一致するので、ゲルの橋かけ点の大きさξは妥当な値であると考えられる。

文献

- 1) 北住敏彦, 芹澤洋之, 岡部 勝, 第8回私情協大会, 1994.
- 2) A. Takahashi, T. Nakamura, I. Kagawa, *Polym. J.*, 3, 207 (1972).