

高分子材料における不均一構造の発生と制御

Heterogeneity in Polymeric Materials and Its Control

熊野 裕 従*

Ju KUMANOTANI

有機高分子の分子あるいはその凝集構造に現れる不均一構造の発生について簡単にのべた。とくに塗料・接着剤・複合材料などの材料として重要である3次元高分子の不均一構造生成の現状と、その解決に対する筆者の一案を示した

1. はじめに

Griffithの破壊理論では材料の欠陥は切欠きで表されている。この切り欠きは材料化学の分野で夢を追う人々にとっては鼻もちならぬ仮定である。欠陥のない材料の探索は材料化学での夢である—その道のりは遠くとも一。強度材料工学の分野では複合化、あるいは複合材料により、あっさりと材料の欠陥対策が解決されたとみる人もあろう。

最近材料化学の世界では夢の強度材料 Kevlar

が開発された(図1)¹⁾。この高分子はパラクリスタリンで“高分子のウイスキー”的存在である。

材料の不均一構造あるいは欠陥とは何か? 材料の種類、機能(はたらき)により、不均一性、欠陥の意義、役割りが異なることはいうまでもない。強度材料や半導体を例にあげるまでもない。

高分子は分子の形態を幾何学的に大別すると、直鎖状高分子および3次元構造を有している網状高分子に分類される。本稿では前者の欠陥について概略を、ついで複合材料の素材として、また省エネルギー、省資源の立場から問題になっている後者について多少詳述したい。また

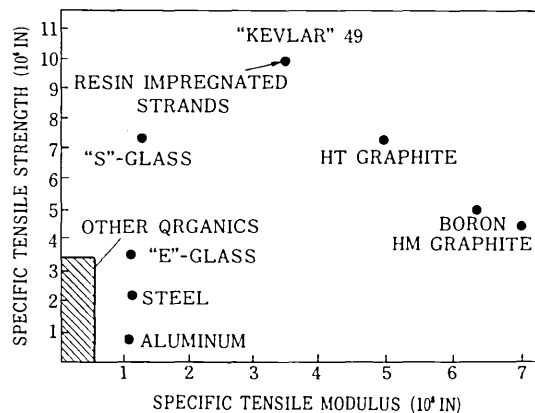


図1 Kevlarの機械的強度

環境汚染や石油危機以来溶剤規制の問題と関連して、塗料の分野での塗膜形成における不均一構造と欠陥の生成について述べることにする。

2. 高分子における不均一構造、欠陥

1925年 Staudinger 博士の高分子(Hoch Polymere)の分子概念が、長い論争の後認められてから、数多くの高分子がさまざまな反応過程をへて合成された。また工業材料として開発された高分子材料について、その構造と性質の関係について多くの研究がなされた。これらの研究発展の段階で高分子の分子および凝集分子の構造(結晶、液晶、非晶質)についての詳細な研究がなされ、構造と工学的基礎物性(力学、化学、電気および光学的性質など)の関係が分子レベルで明らかになってきている。

ポリエチレン(PE)の組成を均質体として $-(CH_2-CH_2)_n-$ と記すのが慣例である。しかし赤外吸収スペクトルによる微細構造の研究が行われ、エチル基(C_2H_5-)やブチル基(C_4H_9-)が短鎖分岐として、またエチレン基($-CH=CH-$)が主鎖に少量ではあるがPEの分子欠陥として存在することが明らかになっている。

一般に高分子の力学的性質は分子量に依存し、高分子の分子量域(約1万)で飽和する(図2)。したがってこれらの分子欠陥の存在の影響は少ないと考えられる。しかし、これらの欠陥の存在により、結晶性高分子の場合、結晶域に欠陥部分を形成し、酸化反応あるいはそれに続

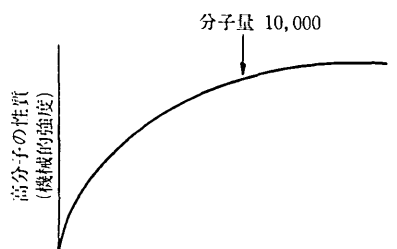


図2 高分子の性質

* 東京大学生産技術研究所 第4部

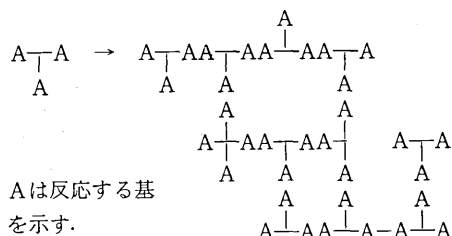
く切断反応に対しては敏感に作用する。

ポリ塩化ビニール $(\text{CH}_2-\text{CHCl})_n$ についても、その耐熱性が低いことが重合の初期に生成するエチレン基の存在に基づいているものと考えられている²⁾。

ポリエチレンの単結晶が Keller により発見されたのは1959年である³⁾。その後、ポリエチレンフィルのモルホロジーの研究により、球晶構造や、球晶中の分子配向の研究が行われた。球晶の大きさや分布と材料強度の関係、応力下での結晶層のすべりの機構などが明らかになっている³⁾。工業材料として用いられている結晶性高分子の多くは、その結晶性は精々80~90%で多くは40~60%である。したがって20~10%あるいは60~40%は非晶域である。最適機械的強度を得るためには、これらの分子欠陥、微結晶や、非晶域生成の制御が重要な課題である。

筆者は結晶性ナイロンについて、アミノキノン核を有している高分子を合成して、非晶域での分子鎖間の分子間力の強化により、欠陥の存在に基づく化学的性質（例えば、硫酸、フェノールに対する溶解性）の改質を行った。アミノキノン核のIR領域の吸収バンド $\nu_{\text{C=O}}$ は 1550 cm^{-1} で、一般のキノンのそれ、 1640 cm^{-1} と比べると長波長シフトを示し、 $>\text{C=O} \rightarrow >\text{C}^+-\text{O}^-$ で現されるケトン基の構造の寄与が考えられる。これらの構造を有しているモノマー単位を1モル%含有するナイロン6は静電的引力に基づく分子間力の増大を示し、ガラス転移点が 68°C から 86°C に上昇し、結晶弾性を失わず、濃硫酸に常温では不溶性になった⁴⁾。このような方式の結晶橋かけは積極的に研究が行われることが必要である。

3次元構造を有している高分子は低分子から高分子を生成する段階で、分岐反応により枝分れを生じ、無限網目構造の高分子を生成してゆく。工業材料として用いられている網状高分子、例えばエポキシ樹脂、ウレタン樹脂、不飽和ポリエステル、フェノール樹脂などの生成過程



程では、上に示した分子の成長段階で、ミセルを生じ、ミセルの成長によりマイクロゲルを、またこれにつづいてマイクロゲルの融合化反応が行われ、ついには液相-ゲル（海-島）からゲル-液相（島-海）に相転換をする（図3）。反応はさらにつづき、固体物質を形成する。生産工程では金型中で加圧加熱下に反応を行って成型物を作っている。

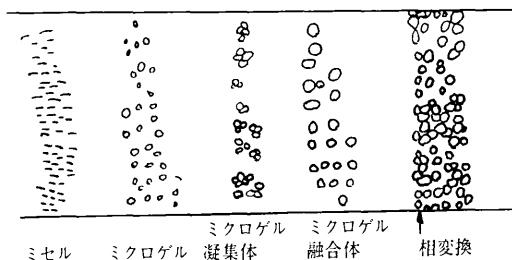


図3 3次元構造のポリマーの生成

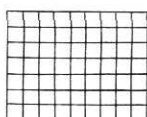
網状高分子で生成する不均一構造は反応凝集体（粒）間の結合の密度の不均一性あるいは、凝集体の大きさの分布に依存する。

Houwink は凝集粒子間の結合密度が、粒内より著しく疎である部分に応力集中が行われ、フェノール樹脂の破壊強度の実測値が理論値の $1/500$ であることを示した⁵⁾。粒子の大きさとその分布は粒子のマトリックス充てん効果から考えて重要な問題であるが研究はない。また粒子の大きさについては、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ジアリフタレート樹脂について $600\sim 900\text{ \AA}$ (径)の大きさであることが報告されている⁶⁾。いずれにしても、成型して得られる網状構造を有している高分子材料は網状巨大分子1個からなり成り立っているものと考えられる⁷⁾。したがって網状高分子は、分子を構成している粒子内部のほか、粒間の結合性の不均一性に基づく欠陥を有している。

3次元構造の不均一性や欠陥についてのべよう。一般の3次元構造を有している高分子の構造を図4に示した⁸⁾。図中で、(A)はゴム弾性体モデルの構造を示し、他の構造と比べ、橋かけ点の分布、橋かけ点間の長さ（分子量）が均一で、末端鎖を有していない。(B)は最も実在の構造に近似している構造で、橋かけ点間の分子量が不均一で、分子間の橋かけ反応ばかりでなく分子内の反応により形成した橋かけ鎖をもっている。(D)は極めて不均一な橋かけ構造を示しており不飽和ポリエステルをスチレンで橋かけを行った例である。(E)は球状粒（あるいは晶）から成りたっている天然生漆から酵素ラッカーの作用で作られる固体膜の構造である⁹⁾。(F)は相互侵入型網目高分子 (IPN, Inter Penetrating Polymer)¹⁰⁾である。網状高分子の結合の疎の部分に反応させる化合物を膨潤などの手段で侵入させ、つづいて反応させて作る。(F)はその際の理想的IPNの構造を示している。

図5に網目構造をもっているうるしの塗膜の破断面の構造を示した。(a)は伝統工芸法で作ったうるし固体膜の構造で、(b)は生うるしの固体膜である。(a)は比較的均一な構造組織を、また、(b)は球状粒を分散した不均一組織を示している¹¹⁾。

(A) Ideal network



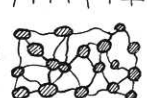
(B) Loops dangling chain ends



(C) Uniform crosslink density



(D) Non-uniform crosslink density



(E) Sphere-packed polymers



(F) Inter-penetrating polymers

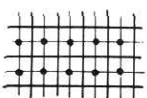


図4 3次元高分子の構造モデル

また図5 (c), (d) にふつうのエポキシ樹脂の硬化した試料の破断面を示した。明らかにその破断面から不均一な構造の存在が推測できる¹²⁾。

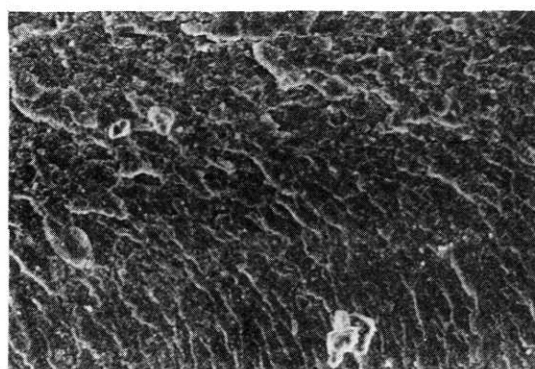
これらの不均一構造の存在が材料物性に影響を与えることはいうまでもない。例えばうしの例では, (a) に示される構造の固体膜は僅か 20 年余ではあるが, 粘弾性的に殆んど変化しないが, (b) の固体膜は酸化, 橋かけ, 劣化などの反応により, 著しく変化することがわかった¹¹⁾。

一般の 3 次元構造を有する高分子は複合材料の高分子マトリックス, 熱硬化性樹脂, 加硫ゴム, 接着剤および塗料などにその例が多く, ふつう 120~180℃の温度範囲で反応により成型される。

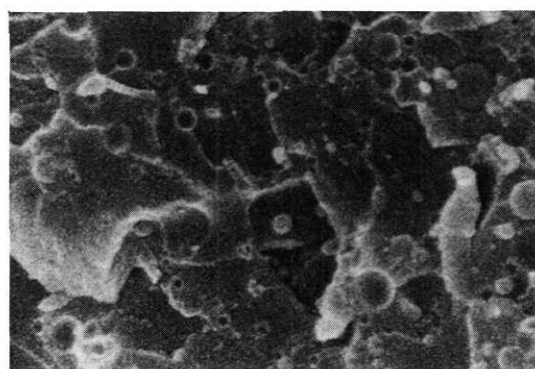
省エネルギー, 省資源の立場から, 成型時の反応温度の低下, 欠陥の少ない材料の製造など重要なテーマである。しかしその解決は従来の反応論の立場 (分子の化学構造, 触媒の選択など) のみでは難しい。

3. 塗料・塗装と金属

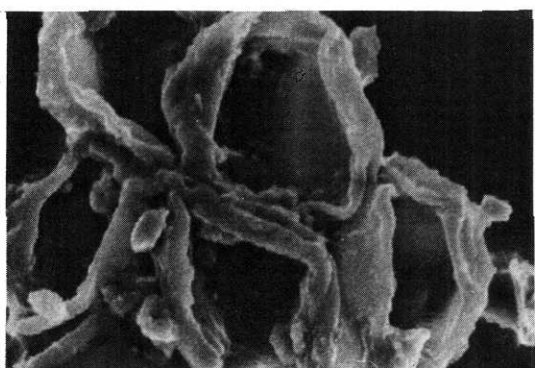
塗料材料の大きい役割りは金属の防蝕である。塗料を被着体に塗り広げ, 溶剤の蒸発, 反応などによって保護膜として塗膜が作られる。防蝕の機構は別として, 塗膜



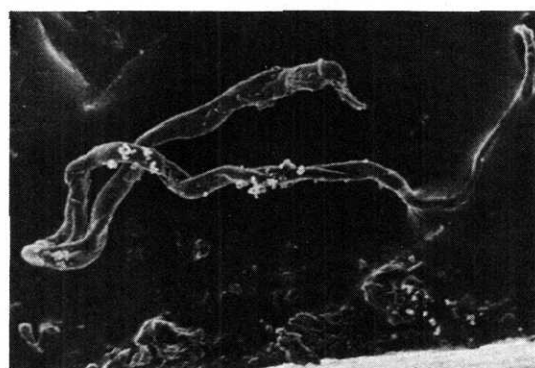
(a)



(b)



(c)



(d)

図5 網状高分子の不均一構造

に欠陥を生じると、 O_2 、 H_2O の金属表面への拡散を容易にし、腐蝕が促進されることは周知のことである。腐蝕の開始反応がどのような機構によって始められるかはいろいろな説はあっても、定説がない。金属と塗料それぞれの分野で独立して研究が行われているのが世界の現状である。いうまでもなく金属は全産業分野に亘って使われている重要な材料であり、したがって本来的に塗料は重要な省資源材料である。塗料・塗装—金属・腐蝕・防蝕の研究は今後工学の分野では重要な学際的テーマである。

溶剤系塗料の溶剤組成は60～70%で、塗装後これらの溶剤は揮発し、とくに溶解力の大きい芳香族系の溶剤やケトン類は光化学反応にあずかり光化学スモッグの要因をなし、昭和48年度には塗料から排出した溶剤量は総量の45% (関東地域) に達した。その後、この種の溶剤の無溶剤化の研究、技術はとみに進んでいる。しかしそれと同時に多くの本質的な難しさが明らかになっている。

環境汚染についての一方的考え方のみで、塗料の溶剤規制が行われるとすると塗膜欠陥や、省資源、省エネルギーの立場からも、その悪影響は大きい。次に溶剤の役割りを簡単にのべる¹³⁾。

- 1) 塗膜形成物質の界面張力を低下し、塗液の被着体へのぬれと塗膜の付着性を改良し、良好な一般塗膜物性を与える。
- 2) 粘度を低く保ち塗装性、被塗物への浸透性、生成する塗膜の光沢、乾燥速度を調節する。
- 3) 塗装時の湿度の塗膜物性に与える影響が小さい。
- 4) エアスプレー、静電塗装、ロール塗装、浸せき法などの塗装法が可能である。
- 5) 冷時での塗装適性を調節できる。
- 6) 水系塗料膜に比してバクテリアによる浸蝕をうけ難い。

- 7) 塗膜の厚みの調節が容易である。
- 8) 多成分の原料の均一混合が可能である。

1)～8)の要因は無溶剤化に当って不可欠で、従来用いられている溶剤の規制や削減がいかに塗装材料の機能に重大な影響を及ぼすかは理解されよう。

無溶剤化研究では、(1)芳香族系溶剤を非光反応型溶剤におきかえる、(2)溶剤濃度を小さくする、(3)有機溶剤にかえ水を用いる、(4)有機溶剤、水を全く使用しないなどの方向がある。

一般に貧溶媒あるいは良溶媒中では高分子は“縮む”あるいは“拡がる”といわれる。したがってそれぞれの溶媒系から生成した高分子固体膜は、図6に示すように、組織はそれぞれ電子顕微鏡的に疎あるいは密である。したがって機械的強度も前者が小さく後者が大である (図7)。

3次元高分子を合成する場合、高分子—高分子の反応

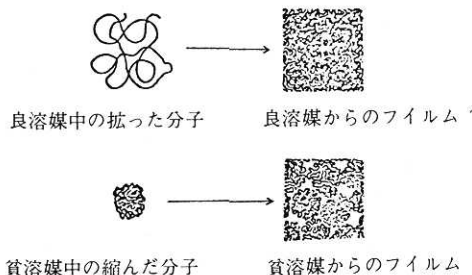


図6 溶媒とフィルムの不均一構造

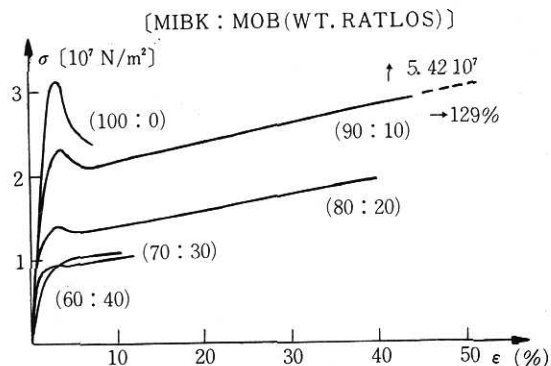


図7 塩ビ—酢ビ共重合体フィルムの応力(σ)—歪み(ε)曲線に及ぶ溶媒組成の影響

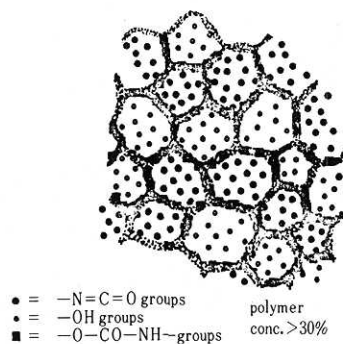


図8 アクリル系樹脂とポリイソシアナートでできる不均一構造

系では図8のようなモザイクモデルが報告されている¹⁴⁾。これは高分子が一般に相分離し易いことから理解される。比較的重合度の小さい分子—プレポリマーと橋かけ剤 (一般に分子量は～1000) の混合系では、貧溶媒、良溶媒によっておなじように溶剤の蒸発後疎、密な組織を作り、加熱により反応した後も対応した組織の網状構造のパターンを示す¹⁵⁾。

水を溶剤に用いる試み 水は無引火性で入手し易い。しかし蒸発熱量が大きい。水を溶剤とする塗液では、塗膜を形成する成分が親水性あるいは水可溶性、水分散性であることが必要である。一方乾燥により形成される塗膜には耐水性が要求される。この矛盾した性質をもつ水

を溶剤とした塗料（水系塗料）の設計は興味ある問題である。

ハイソリッド塗料の将来予測によると、最も期待されている塗料である。塗膜形成成分の塗料中での濃度を上げ、溶剤の使用量を減少する塗料である。一般に塗膜形成成分濃度を増大するためには、塗装性（粘度）、溶解性を維持するため高分子の分子量を低下することが必要である。その結果、生成する固体膜の機械的性質は脆弱になる。そこで、反応性の比較的低分子量の高分子とこれと反応する橋かけ剤の組み合わせが用いられる。

現在エポキシ樹脂、ウレタン系樹脂（常温で反応する）のほか、先にのべたアルキド樹脂—メトキシメラミン樹脂（120～160℃に加熱して塗膜を形成する）系などが用いられている。アルキド樹脂は、図9にも示されているように、一般に分子量分布が広く、ポリスチレンを標準物質とすると $10^3 \sim 5 \times 10^5$ に亘っている。したがって、溶剤への溶解性を改良するためには分子量の大きさが適当で、その分布の狭いアルキド樹脂をうることが必要である。分子量および分子量分布の狭いアルキド樹脂の合成法については特許がある。しかしこの方法でつくったアルキド樹脂はメトキシメラミンとの反応性が小さいことが知られており、その解決が一つの問題である。

Waltz⁽⁶⁾ は分子量分布の狭いアルキド樹脂を分取用GPCにより分子量を異にする三つのフラクションに分別して、それぞれの反応性をしらべ、分子量の小さいフラクションと大きいフラクションは反応性が大であるが、中間のフラクションが著しく反応性が小さいことを結論した。しかしその理由は明らかでない。アルキド樹脂の構造、あるいはその生成反応の機構を明らかにすることが重要である。

紫外線（VV）および電子線（EB）を用いる硬化システムの開発

液状の反応性物質を塗布し、UV あるいはEBを照射し、反応により固体膜を形成する方法である。これらの方法は溶剤を全く使用しないこと、反応に用いた物質がすべて固体材料に転換するなどの長所がある。現在この

種の液状反応物としては重合効率の立場から、主にアクリル酸エステルが用いられている。反応物質の高い蒸気圧による作業条件の障害、EB 硬化の設備投資に問題がある。前者は材料の化学設計に、また後者は電子線照射の小型化が鋭意研究されている。

筆者は UV および EB の反応方法が反応で生成する高分子の材料特性について比較研究を行った¹⁷⁾。

反応物質に次の化合物を、また光開始剤としてベンゾインメチルエーテル（0.5 wt%）を用いた。UV 光の照度 50 W/m^2 、線量 $2 \times 10^4 \text{ rad/sec}$ で設計した反応器（ $\sim 75^\circ\text{C}$ ）を用いて硬化させた。EB 照射はパンデグラフ型電子線加速器（1.5 MeV, $100 \mu\text{A}$ ）を用い、線量率 $7 \times 10^5 \text{ rad/sec}$ で 0.1 mm の厚さのポリエステルフィルム中に反応物を入れて照射した。

図10のc-1, c-2 から分るように、UV 硬化では、不均一構造を反映して2～3の転移現象を示す。これに反してEB硬化ではc-2型の単一の転移を示す。また、ガラス転移温度のパラメーターA, B, DおよびE（図11）

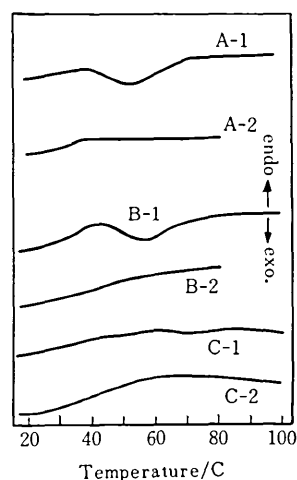


図10 線量 20 Mrad における各温度における UV 硬化フィルムの DSC. A (35℃), B (43℃), C (58℃): 1 は硬化後, 2 は 100℃まで測定して急冷した試料を示す。

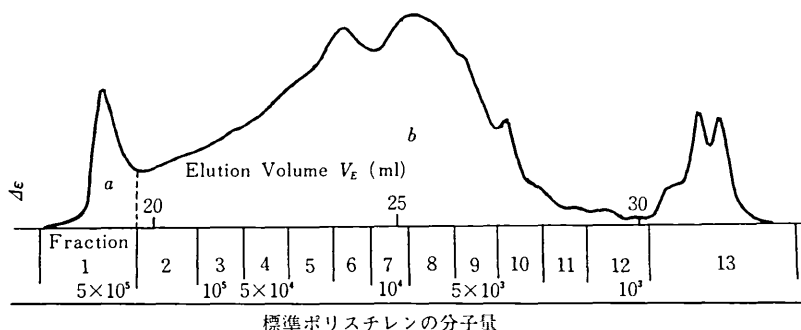


図9 アルキド樹脂の GPC, 溶剤 CHCl_3 , カラム TSK-(G4000 HG₆ + G2000 HG₈)

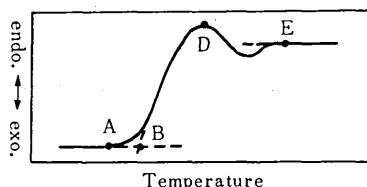


図 11

をUVおよびEB硬化物それぞれについて、線量に対して示した。UV系ではA, B, Dは殆んど一定でEのみが飽和カーブを、EB系ではA, B, D, Eそれぞれが漸上昇をしている(図12)。またガラス転移の前後における熱量差 ΔC_p を線量に対して示すと図13のようになり、図14に示された結果と併せ検討をすると、UVとEBの硬化の反応過程が異なることが分る。UV硬化では、光分解で生じるラジカル開始剤によるラジカル重合の反応が行われることが知られている。その際開始ラジカル濃度は[光量]^{1/2}に比例する。光の吸収はランベール則に従う。反応にあづかる液膜中の光量は液面からの距離の関数で、開始剤濃度は表面が最も大で液内に向かって低下する。すなわち、開始剤濃度を異にする重合反応が反応液中で同時に生じる。この反応が不均一網目構造の形成に寄与するものと考えられる。

それに対してEBは透過力が大で均一な開始反応が行われるものと考えられる。

とくに、硬化反応の過程で生じるアセトン不溶分と可溶分について ΔC_p と反応温度を調べると、反応温度が上昇するに伴ってアセトン可溶分に ΔC_p 値の大きい反応生成物を生じることが明らかになった(図15)。この生成反応はUV硬化における“特異反応”と考えられる。不均一な構造の発生の制御はUV硬化において最も大きい問題である。

粉体塗料は加熱した被着体に静電的に反応する粉体を付着させ、つづいて反応により塗膜を形成させる方法である。

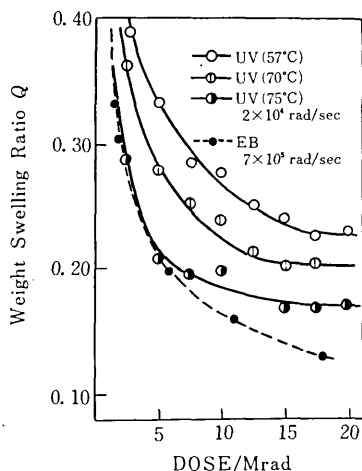
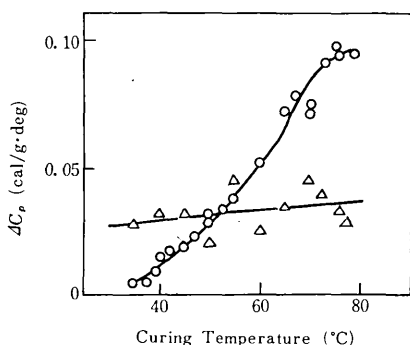


図 14 膨潤に及ぶ線量の影響(カッコ内は反応温度)

図 15 UV硬化におけるアセトン可溶物(○)および不溶物(△)の硬化温度と ΔC_p の関係

従来の溶剤型の塗膜の厚みが20~30 μ に対して、50~100 μ に及ぶこと、設備費が高いこと、粉塵爆発、微粉体の回収と“ケイ肺”の危険性、塗膜の性能(色彩、光沢)などに問題がある。不均一構造の生成に伴って生じる欠陥は、膜の厚さの大きいことにより補われる可能

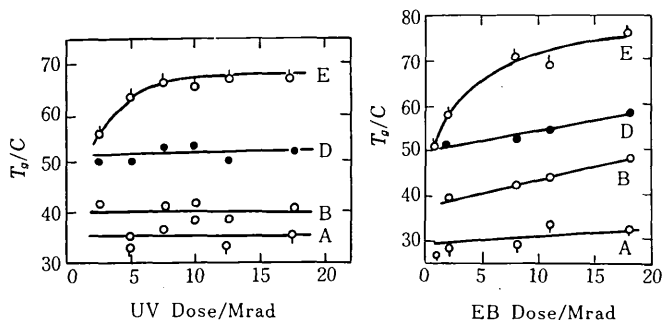
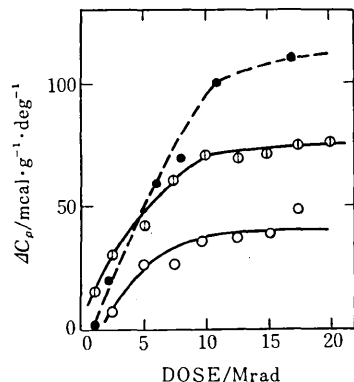


図 12 UV: EB硬化におけるガラス転移パラメーターA, B, D, E(図11をみよ)の線量による影響: UV: 57°C, EB~75°Cで行った。

図 13 線量と ΔC_p の関係: ○, 57°C, 70°C; ● EB

性がある。しかし省資源、省エネルギー的には塗膜の薄化が問題である。

エポキシ樹脂における不均一構造

先にのべたように3次元構造を有している多くの工業材料は120~160°Cの反応で成型する。その際かなりの容積収縮を伴い内部応力を発生する。また反応過程、反応後の冷却時に熱応力を発生する。一般に応力の発生は反応速度、反応温度、反応時間、あるいは試料の大きさ、形態などによって異なる。この種の応力の不均一分布は分子の配向性に影響を与え微視的に不均一構造の発生を促す一因になる。また、内部応力の発生により、一般に材料の熱的、機械的性質、化学的性質を異にする。特に無溶剤化の塗料では不均一構造の発生と共に内部応力の発生、制御は大きい問題になっている¹⁸⁾。

エポキシ樹脂は接着性にすぐれ、複合材料では重要な高分子マトリックスである。反応に伴う容積収縮率は2%程度で内部応力の発生も比較的小さい。しかしその機械的性質は成型時の材料による吸湿や、アニーリングなどの熱履歴により著しく異なっている¹⁹⁾。図16にはアニーリングに伴うDSCの変化を示した¹⁹⁾。ガラス転移域に吸熱のピークが現れるが、そのピークがアニーリング時間が長くなるに伴って高温側に移動して鋭くなっている。short-orderの分子配向がその原因とされている。興味あることはアニーリング時間が長くなるにつれて応力-歪み曲線は粘弾性体からよりいっそう弾性体挙動を示すようになることである(図17)。材料の品質の点で、このような熱履歴現象は、機械的性質ばかりでなく、耐久性などの化学的性質に影響を与えるものと考えている。このような熱履歴現象の少ない材料の開発を、分子構造の設計や、成型条件の選択により行うことが重要である。

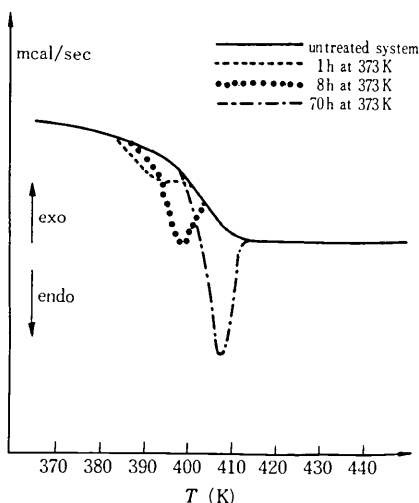


図16 アニーリングによるエポキシ樹脂のDSCの変化

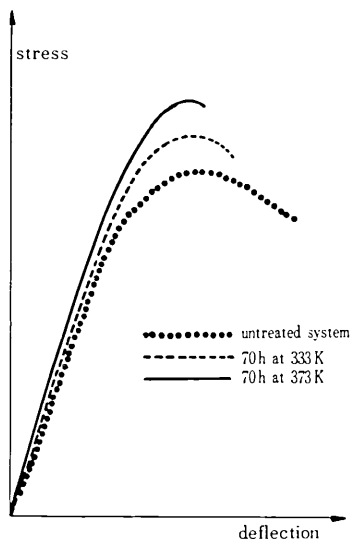


図17 アニーリングによるエポキシ樹脂の機械的性質の変化

このような熱履歴現象は高分子の不均一構造、自由容積に基づくことはいうまでもない。筆者らは、高分子の自由容積を充テンする低分子化合物を研究し、ガラス状態では高弾性体挙動を示す高分子系を開発した²⁰⁾。またすでに紹介したINPも、この種の材料であると考えられる。さらにエポキシ樹脂の橋かけ剤に長鎖のカルボン酸誘導体を用い、結晶域を導入する方法も、熱履歴を小さくする方法と考えられる²¹⁾。

高分子の不均一構造に基づく材料の欠陥、あるいは材料信頼性の欠如は、3次元構造を有する高分子では極めて重要な因子である。3でのべた塗料についても類似の問題提起がある¹³⁾。

マイクロゲル、マクロゲルを用いる

網状高分子の合成——一つの制御法

低分子物質から成長反応により網状高分子を合成する方法では、重合度の増加に伴って体積収縮を起こし、内部応力を発生し易い。また不均一組織の高分子を生成し易い。省資源、省エネルギーの立場から一つの提案をしたい。

図3に示したように、3次元構造の高分子を生成する前駆体として、マイクロゲルあるいはマクロゲルから出発した高分子の合成法が考えられる。その特徴の一つは、(1)反応物質によっては100°C以下の反応温度で行われる乳化重合法などによりマイクロゲルあるいはマクロゲルを合成することが可能である。(2)これらのゲルの反応により、網状高分子を作ることが十分可能である。(3)その際ゲルの表面の反応基の種類やゲルの大きさにより、高分子化の反応性を制御できる。(4)容積収縮を小さく制御できる。

この考え方は、基本的には多くの高分子系に適用できるものと考えている。

筆者の着想は天然うるしの反応機構の研究過程での一つの帰結である²²⁾。

マイクロゲルからの可能性は既に最近、スチレン-P-ジビニルベンゼンの乳化共重合法を応用して反応性マイクロゲルの合成が報告されており²³⁾、その展開は十分可能である。しかし工業材料としての実用化の点からはプロセスが煩雑で難しい。

著者は現在天然漆モデルの開発を検討しているが、先にのべたビスフェノールAジグリシジルジアクリレート²⁴⁾の乳化重合法により、反応性のマクロゲルの合成に成功している。問題点は安定な乳化系を与える界面活性剤の探索である²⁴⁾。

また、次のようにアルキド樹脂系でも、反応性の大きいマクロゲルを高収率(30%)で得ることに成功した²⁵⁾。

アルキド樹脂におけるマクロゲルの生成 アルキド樹脂(Alkyd Resin)は図18に示したように不飽和ポリエステル²⁶⁾の一種である。ポリエステル²⁶⁾の生成には、Floryの理論があり、反応が進むにしたがって生じるゲル化反応点の評価が可能である。この理論は比較的単純な反応系では成立する。Floryのゲル化点以前でマイクロゲルが生成して相分離を示すことは初め Bobalak(1964)²⁶⁾により見出された。そして最も興味あることはこれらのマイクロゲルを少量含むことによって、樹脂の反応性や、反応により生成する塗膜の性質を著しく改質することである。反応条件について詳しい研究がSolmon(1966)²⁷⁾によりなされた。

最近、高速液体クロマトグラフィーの進歩は著しい。筆者らは、GPCを用いる方法により、アルキド樹脂の分子量、分子量分布および多分子性の研究を行ったが、その際マイクロゲルから形成されるマクロゲル(10 μ)の捕集に成功した²⁸⁾。

合成条件を選択すると約30%の収率で、マクロゲルが得られる。合成した樹脂のGPCの一例を図19に示した。

図中のaのフラクシオンがマイクロゲルの凝集体である。

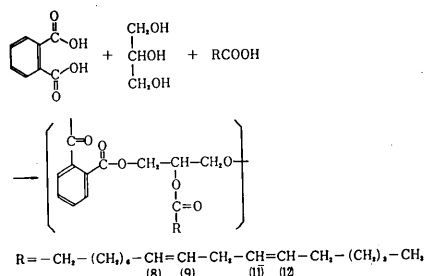


図18 アルキド樹脂のモデル

その電子顕微鏡写真では、頭に陣笠をつけた姿を、また偏光顕微鏡下では、光学的異方性を示し、極性を異にする溶剤中では分散や凝集状態を異にする。カーボンブラックをこの樹脂のキシレン溶液に加えると、選択的にマイクロゲルを吸着してその分散を安定化する。

図19に各フラクシオンの酸価、OH価を測定した結果を示した。Floryの考え方によると分子量の増大と共に末端基濃度は減少するはずである。フラクシオン12~7は明らかにこの傾向を示している。しかし6→1のフラクシオンの順に逆にこれらの特性値は増大している。このことは、分子内環化反応により立体的に嵩ばった分子を形成し、それにより分子内部にとりこまれたCOOH基やOH基が立体効果に基づいて反応を阻害され、一部立体妨害の効果の少ない官能基が反応して分子を成長するものと考えている。詳細は目下検討中である。

酵素反応やミセル系を用いた有機反応はエントロピー支配の反応として興味ある系である。従来の網状高分子の合成系では反応温度の上昇などによる反応の促進が試みられてきた。反応温度の低下は反応系の分子の熱運動(エンタルピー)支配ではなく、エントロピー支配系へと移行させることが必要である。アルキド樹脂におけるマクロゲルが、微~少量の存在で巨視的な樹脂の性質一反応性、生成する固体膜一を支配することは、極めて興味

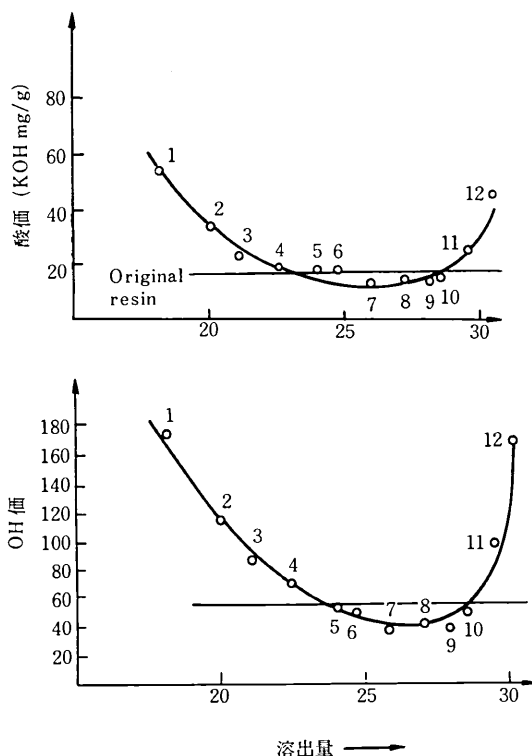


図19 各フラクシオン(1-12)の酸価と水酸基価

ある現象で、3次元構造を有している高分子の生成反応に類似の挙動と推測している。マイクロコロイドの反応性の問題は3次元化構造物質の合成において大きい役割りを果たすものと考えている。

む す び

高分子材料における不均一構造の発生、構造についてその概略をのべ、その制御の方法としてマクロゲルを前駆体とする合成法を提案した。ご叱声を乞う。

(1979年1月13日受理)

文 献

- 1) デュボンのカタログから
- 2) ダルムスタット合成樹脂研究所の研究
- 3) A. Keller, J. Polymer Sci., **21** 363 (1956)
- 4) 杉田和之 学位論文(合成化学過程, 1968)
- 5) R. Houwink, Elasticity, Plasticity and Structure of Matter (Cambridge, 1954); J. H. der Boer, Trans. Faraday Soc., **32** 10 (1936)
- 6) E. H. Eearth, M. Robinson, J. Polymer Sci. Part C, **65** (1962)
- 7) 反応が不十分であれば、溶剤可溶分が混合物として含まれる。
- 8) Dr. Morgan (ダグラス社) からの社内報に掲載されていた原図に筆者がE, Fを加えた。
- 9) 熊野路従, 阿知和宗男, 高分子討論会 (1977), S3F08
- 10) 例えば L. H. Sperling, D. A. Thomas, E. J. Lorenz, E. J. Nagel, J. Appl. Polymer Sci., **19** 2225 (1975)
- 11) J. Kumanotani, M. Achiwa, IUPAC Abstr. 9E2 09, Tokyo (1977)
- 12) 未発表
- 13) 熊野路従, 金属表面技協誌 **29** 507 (1978)
- 14) B. Vollmer, Polymer Chemistry, p 552, Springer Verlag, 1973.
- 15) M. I. Karyakina, T. A. Prokofieva, N. M. Mayorova, Fatipiec XIII, 31 (1976)
- 16) G. Waltz, The New Technologies for Industrial Finishing (London) (1978)
- 17) J. Kumanotani, T. Koshio, M. Gotoda, T. Yagi, Radat. Phys. Chem. **9**, 851, 1977
- 18) V. D. McGinnis, A. Kah, Polym. Eng. Sci., **17** (7) 478 (1977)
- 19) U. T. Kreibich, R. Schmidt, J. Polymer Sci., Polymer Symposia **53** 177 (1975)
- 20) N. Hata, J. Kumanotani J. Appl. Polymer Sci., **17** 2173 (1973); **21** 1297 (1977)
- 21) R. Schmidt, Progr. Colloid & Polymer Sci. **64** 17
- 22) J. Kumanotani, R. Oshima, M. Achiwa, K. Adachi, 2nd International Symp. on the Conservation and Restroration of Cultural Properties, Abstr., p 60 (1978)
- 23) W. Funke, J. Oil Col. Chem. Assoc., **60** 438 (1977)
- 24) 熊野路従, 大島隆一, 鎌田高史 色材協会研究発表会 (1978) 要旨集
- 25) 未発表
- 26) E. G. Bobalak, M. T. Chiang; J. Appl. Polymer Sci. **8** 659 (1964)
- 27) D. H. Solomon, B. C. Loft, J. D. Swift, bid, **11** 1593 (1967)
- 28) H. Hata, J. Kumanotani, Y. Nishizawa, H. Tomita, Fatipiec XIV, 359 (1978), Budapest.

