

# MIを使ったポリマー 素材の開発

高分子バリアー素材の開発を例に  
データベースを利用した設計

2018.9.15

非常勤講師 山本博志

# 高分子のバリアー性

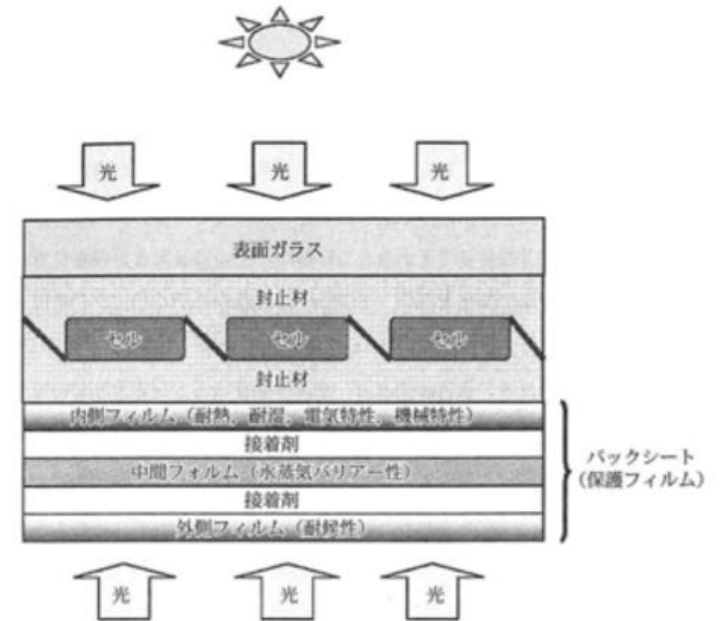
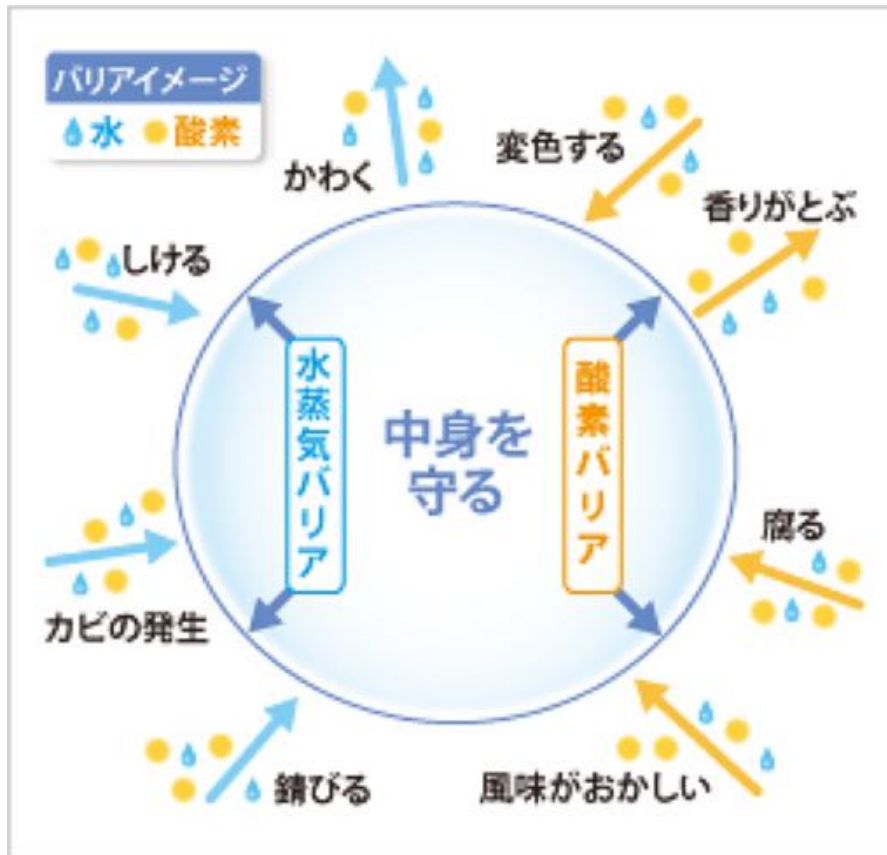


図1 太陽光発電モジュールの構造

太陽電池用のバックシート

# 理論的な背景の検討

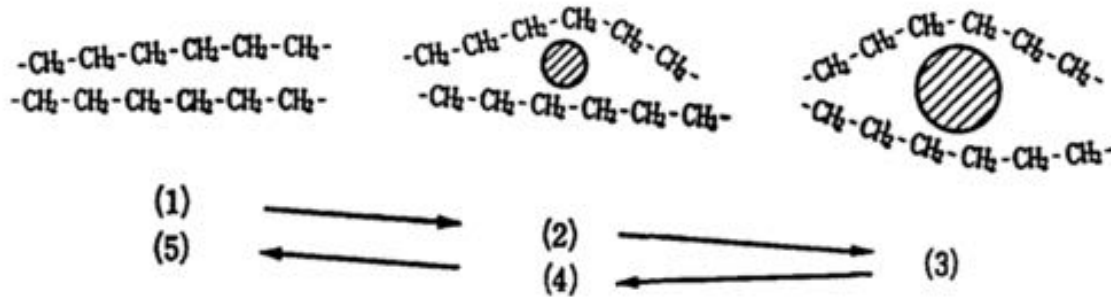


図 2.2 高分子セグメントの熱振動と空隙の生成

Tgの高いポリマーのセグメントは熱振動しにくい

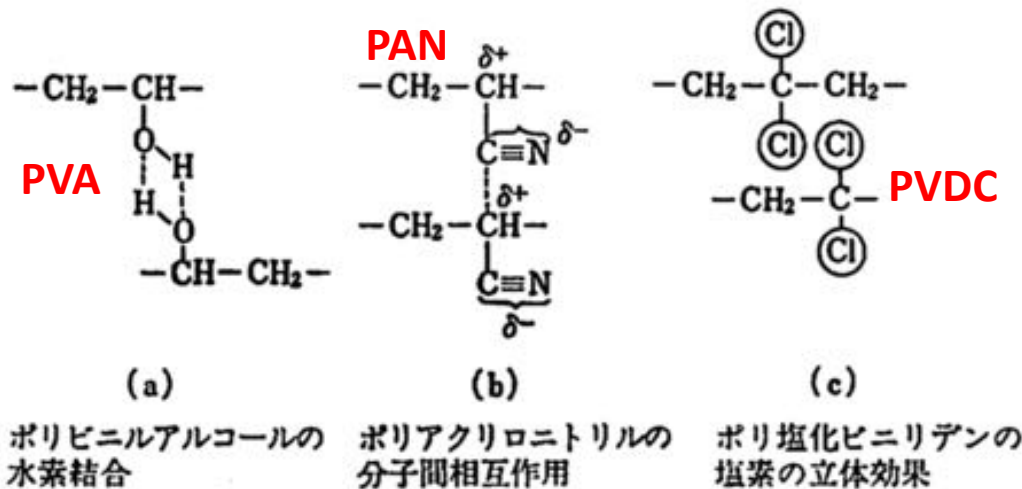


図 2.3 高分子分子間相互作用および置換基の立体効果

新しい機能膜

PVA:ポリビニルアルコール  
 PAN:ポリアクリロニトリル  
 PVDC:ポリビニリデン  
 クロライド

# 酸素バリアー性、水蒸気バリアー性

材料	酸素 (ml/m <sup>2</sup> ・24H・atm)	水蒸気 (g/m <sup>2</sup> ・24H/30μ)
LDPE	10000.	15
HDPE	5000.	5
未延伸 PP	4000.	9
延伸 PP	2500.	5
PS	6000.	112
PVC	240.	40
延伸 PET	40.	15
延伸 PA	30.	134
PAN	15.	80
PVDC	3.	3
EVOH 33mol%	1.	50
延伸 EVOH33mol%	0.2	20
EVOH 44mol%	2.	20
PVA	0.2	1000

PVDCはバランスは良いが、融点と分解温度が近く加工しにくい



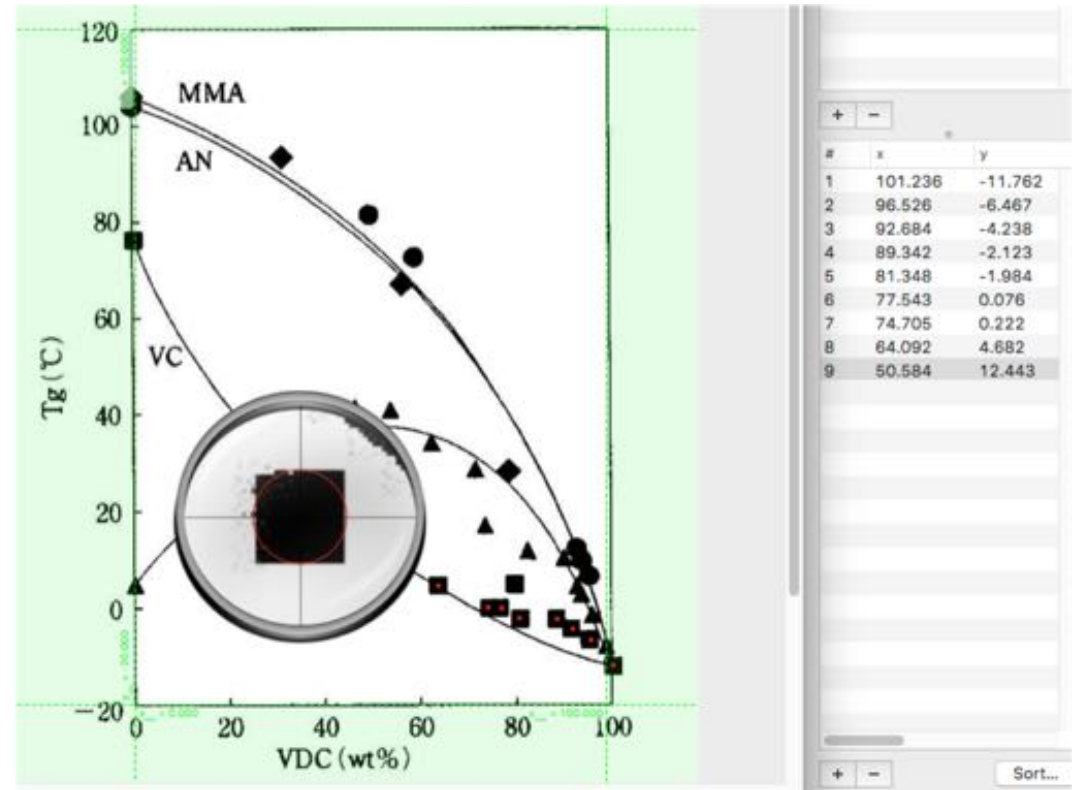
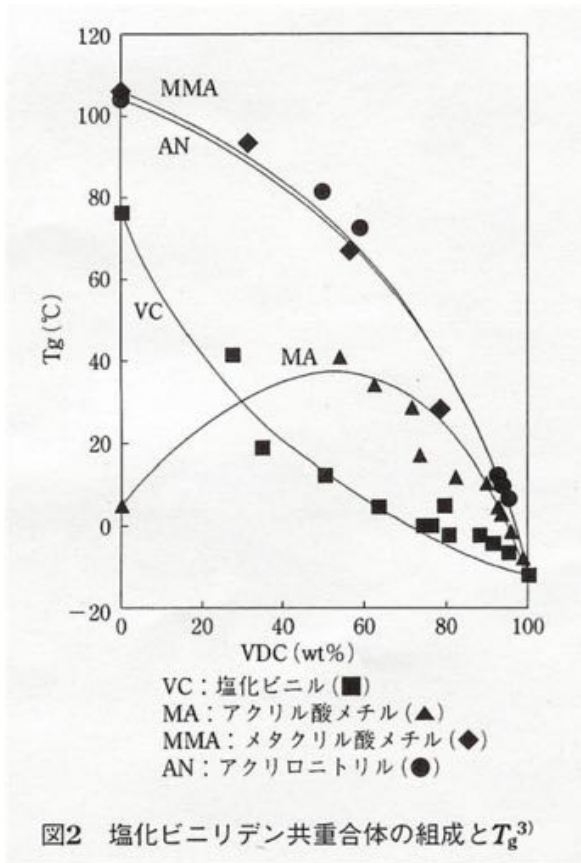
融点を下げる共重合組成開発

PVA (EVOH), PANは酸素バリアー性は高いが水蒸気バリアー性は低い



HDPEを外側にした積層フィルム化

# ビニリデンクロライド 共重合組成開発



## Tg-組成データをデジタル化

ラジカル重合ハンドブック

PVDCの融点を低下させるために、VC, MA, MMA, ANとの共重合組成が検討された。

# 融点やガス透過データをデジタル化

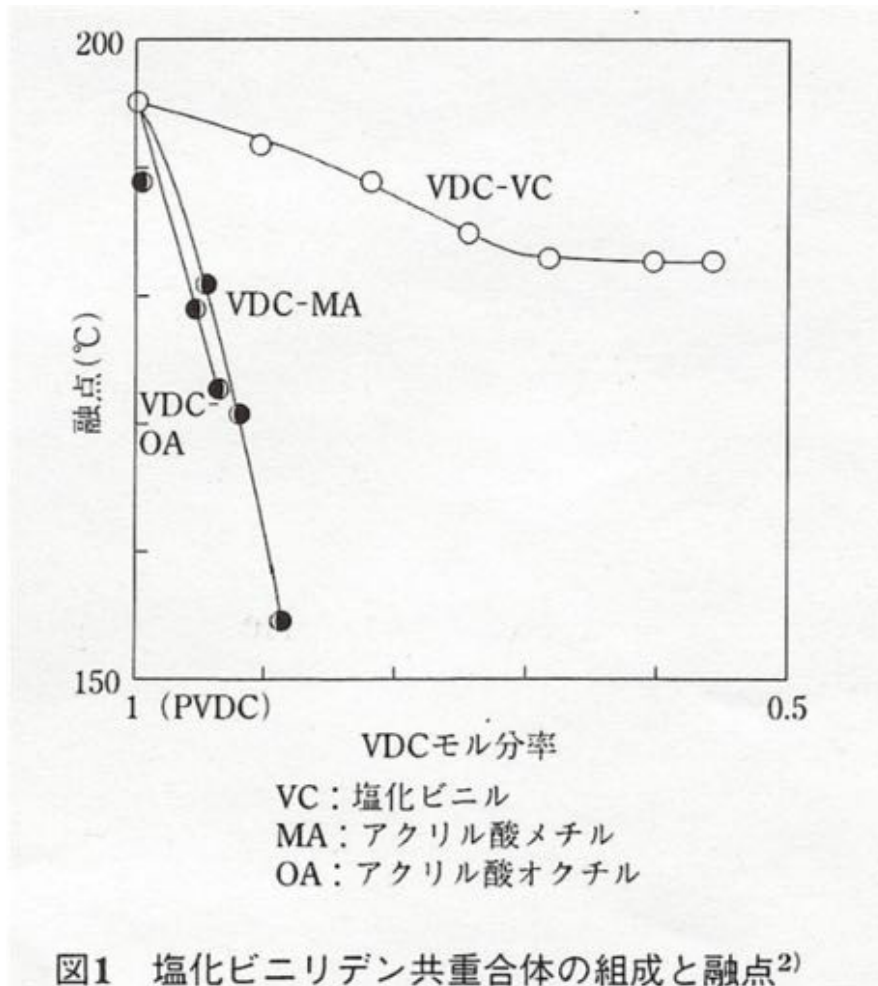


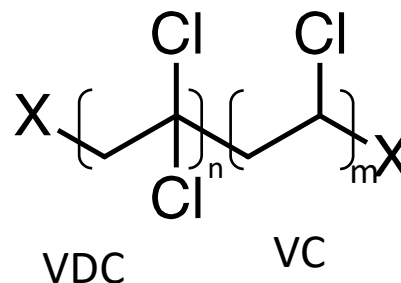
表3 塩化ビニリデン共重合体の組成と酸素ガス透過率<sup>6)</sup>

ポリマー	$P$ (nmol/m·s·GPa, 25 °C)
VDC/VC=100/ 0	<0.04
90/10	0.14
85/15	0.40
70/30	0.36
50/50	1.2
VDC/AN=80/20	0.14
60/40	0.71

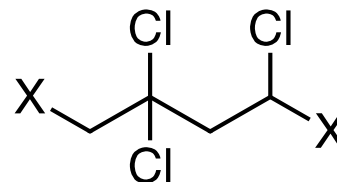
$\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$  に換算するためには、 $2.998 \times 10^{-13}$  を乗じる

# テーブル作成

Pcode	Type	SubCode	No	Tg	Tm	PO2	VDC	MMA	AN	VC	MA
50106	PVDC			-11.8	195.2	0.04	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0
50115	PMMA			105.8			0.0	100.0	0.0	0.0	0.0
51109	VDC-MMA	50106-50115	1	93.2			32.5	67.5	0.0	0.0	0.0
51109	VDC-MMA	50106-50115	2	67.2			57.8	42.2	0.0	0.0	0.0
51109	VDC-MMA	50106-50115	3	28.4			79.8	20.2	0.0	0.0	0.0
50008	PAN			103.5	318.0		0.0	0.0	100.0	0.0	0.0
50008	VDC-AN	50008-50106	1	81.1			35.5	0.0	64.5	0.0	0.0
50008	VDC-AN	50008-50106	2	72.4			44.8	0.0	55.2	0.0	0.0
50008	VDC-AN	50008-50106	3	12.4			88.5	0.0	11.5	0.0	0.0
50008	VDC-AN	50008-50106	4	9.9			90.2	0.0	9.8	0.0	0.0
50008	VDC-AN	50008-50106	5	6.5			92.8	0.0	7.2	0.0	0.0
50008	VDC-AN	50008-50106	6			0.14	80.0	0.0	20.0	0.0	0.0
50008	VDC-AN	50008-50106	7			0.71	60.0	0.0	40.0	0.0	0.0
50024	PVC			76.0	273.0		0.0	0.0	0.0	100.0	0.0
50024	VDC-VC	50024-50106	1	41.5			19.8	0.0	0.0	80.2	0.0
50024	VDC-VC	50024-50106	2	18.9			25.8	0.0	0.0	74.2	0.0
50024	VDC-VC	50024-50106	3	12.2			39.7	0.0	0.0	60.3	0.0
50024	VDC-VC	50024-50106	4	4.4			53.5	0.0	0.0	46.5	0.0
50024	VDC-VC	50024-50106	5	-0.2			65.7	0.0	0.0	34.3	0.0
50024	VDC-VC	50024-50106	6	0.1			68.6	0.0	0.0	31.4	0.0
50024	VDC-VC	50024-50106	7	5.0			72.6	0.0	0.0	27.4	0.0
50024	VDC-VC	50024-50106	8	-2.2			73.5	0.0	0.0	26.5	0.0
50024	VDC-VC	50024-50106	9	-2.2			83.5	0.0	0.0	16.5	0.0
50024	VDC-VC	50024-50106	10	-4.3			87.9	0.0	0.0	12.1	0.0
50024	VDC-VC	50024-50106	11	-6.4			93.6	0.0	0.0	6.4	0.0
50024	VDC-VC	50024-50106	12		191.7		90.4	0.0	0.0	9.6	0.0
50024	VDC-VC	50024-50106	13		188.9		82.0	0.0	0.0	18.0	0.0
50024	VDC-VC	50024-50106	14		184.9		74.5	0.0	0.0	25.5	0.0
50024	VDC-VC	50024-50106	15		182.9		68.3	0.0	0.0	31.7	0.0
50024	VDC-VC	50024-50106	16		182.6		60.4	0.0	0.0	39.6	0.0
50024	VDC-VC	50024-50106	17		182.6		55.8	0.0	0.0	44.2	0.0
50024	VDC-VC	50024-50106	18			0.14	90.0	0.0	0.0	10.0	0.0
50024	VDC-VC	50024-50106	19			0.40	85.0	0.0	0.0	15.0	0.0
50024	VDC-VC	50024-50106	20			0.36	70.0	0.0	0.0	30.0	0.0
50024	VDC-VC	50024-50106	21			1.20	50.0	0.0	0.0	50.0	0.0
50082	PMA			4.4			0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
50082	VDC-MA	50082-50106	1	40.5			51.5	0.0	0.0	0.0	48.5
50082	VDC-MA	50082-50106	2	33.8			60.2	0.0	0.0	0.0	39.8
50082	VDC-MA	50082-50106	3	28.4			69.8	0.0	0.0	0.0	30.2
50082	VDC-MA	50082-50106	4	16.5			71.9	0.0	0.0	0.0	28.1
50082	VDC-MA	50082-50106	5	11.4			81.3	0.0	0.0	0.0	18.7
50082	VDC-MA	50082-50106	6	10.1			89.6	0.0	0.0	0.0	10.4
50082	VDC-MA	50082-50106	7	3.9			92.8	0.0	0.0	0.0	7.2
50082	VDC-MA	50082-50106	8	2.4			93.6	0.0	0.0	0.0	6.4
50082	VDC-MA	50082-50106	9	-2.0			96.2	0.0	0.0	0.0	3.8
50082	VDC-MA	50082-50106	10		180.7		94.5	0.0	0.0	0.0	5.5
50082	VDC-MA	50082-50106	11		170.7		91.9	0.0	0.0	0.0	8.1
50082	VDC-MA	50082-50106	12		154.5		88.7	0.0	0.0	0.0	11.3



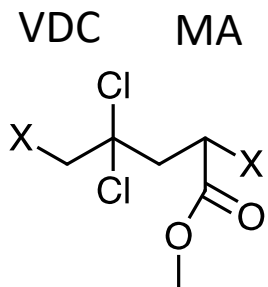
VDC/VCの比率は様々に異なる。その全てに新しい識別コードを割り振ると、DBから探索が不可能になる。（ぴったりしたn,mがDBにあるかどうかはわからない）



仮想的なVDC/VC=1/1にPcodeを割り振る。共重合体DBはこのPcodeで横串をさす。

# リレーショナル・データベース化

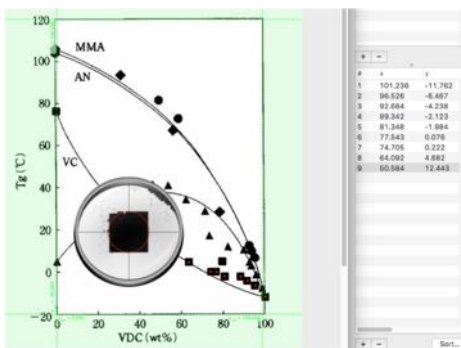
メイン・DBには、Pcode, 名称、Psmilesのみ



	A	B	C	D
1	NO	Code	Y.PBSmiles	Name
79	978	51043	XCC(OC(=O)C)CC(Cl)X	poly[(vinyl chloride)-co-(methyl acrylate)]
80	979	51044	XCC(C(OC(=O)C)C(Cl)X	poly[(vinylidene chloride)-co-(methyl acrylate)]
81	980	51045	XCC(C(OCC(=O)C)C(Cl)X	poly[(vinyl chloride)-co-(ethyl acrylate)]
82	981	51046	XCC(C(=O)CCCC)CC(Cl)X	poly[(vinyl chloride)-co-(butyl acrylate)]

共重合データベース 物性値、組成はこちらに収録

Pcode	Type	SubCode	No	Tg	Tm	PO2	VDC	MA
50082	PMA			4.4			0.00	100.00
51044	VDC-MA	50082-50106	1	40.5			51.49	48.51
51044	VDC-MA	50082-50106	2	33.8			60.25	39.75
51044	VDC-MA	50082-50106	3	28.4			69.76	30.24
51044	VDC-MA	50082-50106	4	16.5			71.86	28.14
51044	VDC-MA	50082-50106	5	11.4			81.35	18.65
51044	VDC-MA	50082-50106	6	10.1			89.64	10.36
51044	VDC-MA	50082-50106	7	3.9			92.77	7.23
51044	VDC-MA	50082-50106	8	2.4			93.62	6.38
51044	VDC-MA	50082-50106	9	-2.0			96.21	3.79
51044	VDC-MA	50082-50106	10		180.7		94.52	5.48
51044	VDC-MA	50082-50106	11		170.7		91.85	8.15
51044	VDC-MA	50082-50106	12		154.5		88.69	11.31
50106	PVDC			-11.8	195.2	0.04	100.00	0.00





# NIMSのPolyInfoで検索してみよう

MatNaviは高分子、無機材料、金属材料、超伝導材料、複合材料の構造・物性ならびに拡散データを発信する世界最大級の材料データベースサイトです。

English 初めての方へ 国立研究開発法人 物質・材料研究機構 MatNavi

HOME 発表・展示 About us MITSシンポジウム リンク お問い合わせ NIMS

ログイン

MatNaviの利用は無料ですが、ユーザ登録が必要です。  
(登録・検索・閲覧 無料)

- 新規ユーザ登録
- パスワードを忘れた方
- 登録情報変更
- 退会

高分子データベース

- 概要
- データベース機能
- リンク

## 高分子データベース (PoLyInfo)

### 概要

高分子データベース“PoLyInfo”は高分子材料設計に必要なとされる様々なデータを学術文献から収集し、体系的に整理して提供するデータベースです。ポリマー物性、化学構造、IUPAC準拠名を含む各種名称、測定サンプルの成形方法、測定条件、原料モノマー、重合方法などを相互に関連づけて収録しています。物性項目は、熱的物性、電気的物性、機械的物性など、約100種類を対象としています。現在、ホモポリマー、コポリマー、これらを成分とするポリマーブレンド、コンポジット、コンパウンドを公開しています。拡張機能として物性推算システム、自動命名システム、NMRデータベースがあります。

詳しい概要は [こちら](#)

公開データ数 (2018/06/01)	
ホモポリマー数	15,265
コポリマー数	5,328
ポリマーブレンド数	1,819
コンポジット数	2,105
モノマー数	17,327
物性ポイント数	299,258
文献データ数	15,647

利用は無料なので、登録して  
P900644 poly[(vinylidene chloride)-co-(methyl acrylate)]  
を検索してみよう。

## poly[(vinylidene chloride)-co-(methyl acrylate)]

## Polymer Search [Basic]

P900644でサーチ

Search

Polymer Type:  not specified  Homopolymer  Copolymer  Polymer Blend (search with other search conditions)

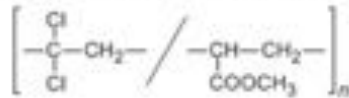
"Homopolymer" or "One Component of Copolymer or Polymer Blend"

Polymer Name or Polymer ID(PID):   substring  complete  
 (ex1. styrene)  
 (ex2. P010003)

Case of Popular Polymer

## 1. poly[(vinylidene chloride)-co-(methyl acrylate)]

PID:P900644 CU formula:C2H2Cl2 / C4H6O2 type of Copolymer:co 12 samples



## Physical property

Histogram

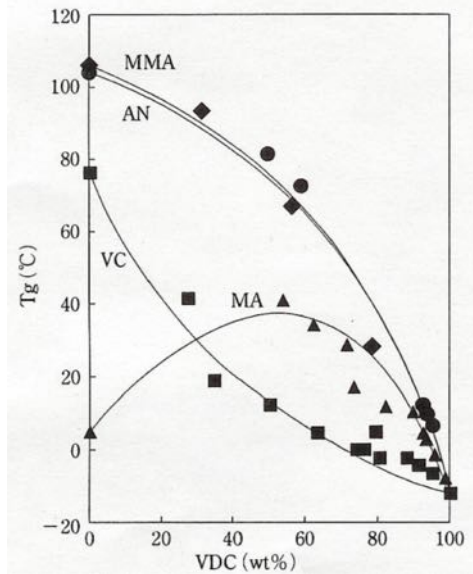
Density	: 1.20	...	1.77	[g/cm <sup>3</sup> ]	(2points)
Specific volume	: 0.56	...	0.83	[cm <sup>3</sup> /g]	(2points)

## Thermal property

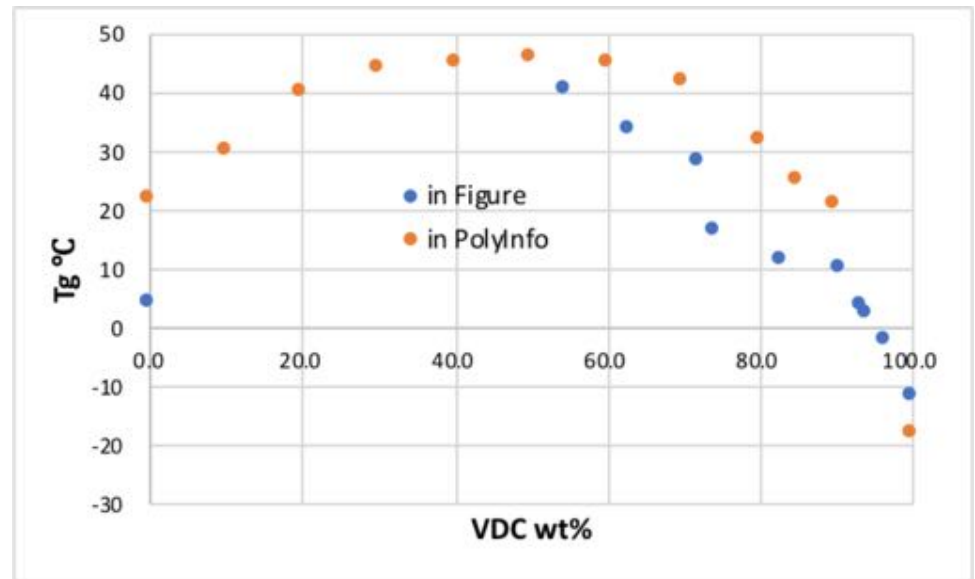
Glass transition temp.	: -18	...	46	[C]	(12points)
------------------------	-------	-----	----	-----	------------

ガラス転移温度のデータが12ポイント存在

# VDC-MA共重合体のTgは上に凸



デジタイザーの値(青)



**Related Information:**

Compn. vs. Tg of vinylidene chloride and methyl acrylate copolymer

Compn.(vinylidene chloride/methyl acrylate) in feed[wt%]	Tg[C]
0/100	22
10/90	30
20/80	40
30/70	44
40/60	45
50/50	46
60/40	45
70/30	42
80/20	32
85/15	25
90/10	21
100/0	-18

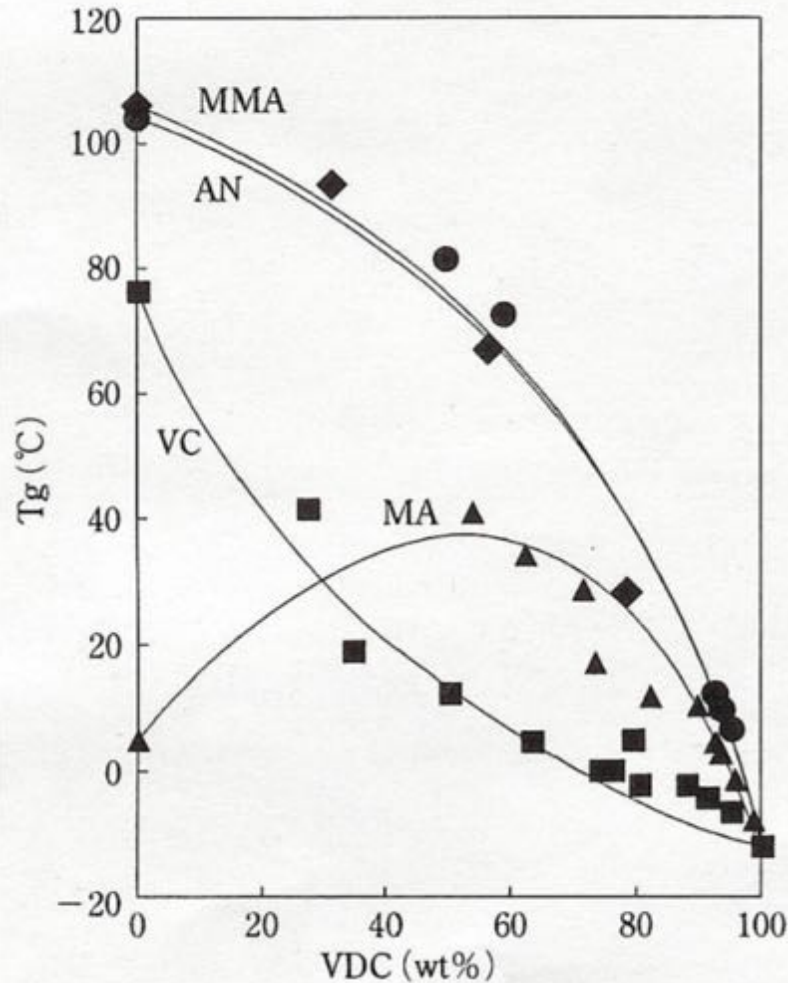
PolyInfoのテーブルは、組成がin Feed[wt%]となっている。この組成のポリマーのTgではない。



違いはあるにしろ、Tgが上に凸

Polyinfoテーブルの値(オレンジ)

# 共重合ポリマーのTg点の解釈



何故モノマーの種類によって  
共重合体のTg点の挙動に差が出るのか？

➡ PolyInfoから様々な共重合ポリマーの  
Tg点を集めたビッグデータを構築  
すれば、AIが解析して（何故かは  
わからなくても）Tg点を予測  
してくれる。

↓  
そんな時代になったら、  
バリア膜の設計はAIに任せて  
(AIにできない) 違う研究を  
行う。

# ポリマーの研究

市販されている、ポリマー関連の書籍はどれだけあるだろうか？

AIが力を発揮しだした、ガラス、触媒、合金、バイオなどの書籍の量と比べてみよう。



論文、特許、ネット上の情報を網羅すれば書籍など読まなくても開発できる。

ラジカル重合性のモノマーが200種類あれば、2成分で、 $200 \times 199$ の組み合わせ。組成を10%刻みで変えた場合、その10倍の処方。40万処方のうち、Tg点のわかっているものの数は？

PolyInfoでTg情報を検索して見る。

ホモポリマーで、	6793件
コポリマーで、	3120件
ブレンドで、	929件

3120件程度をAIに教えれば、40万処方のTgを予測してバリアー用最適ポリマーを提案してくれるか？ 3元系ポリマーでは？

# ガラス転移温度( $T_g$ )の研究

ポリマーの $T_g$ 点の研究は、昔からやられていて、1960-1980年ごろの古い書籍にはたくさん記載されている。

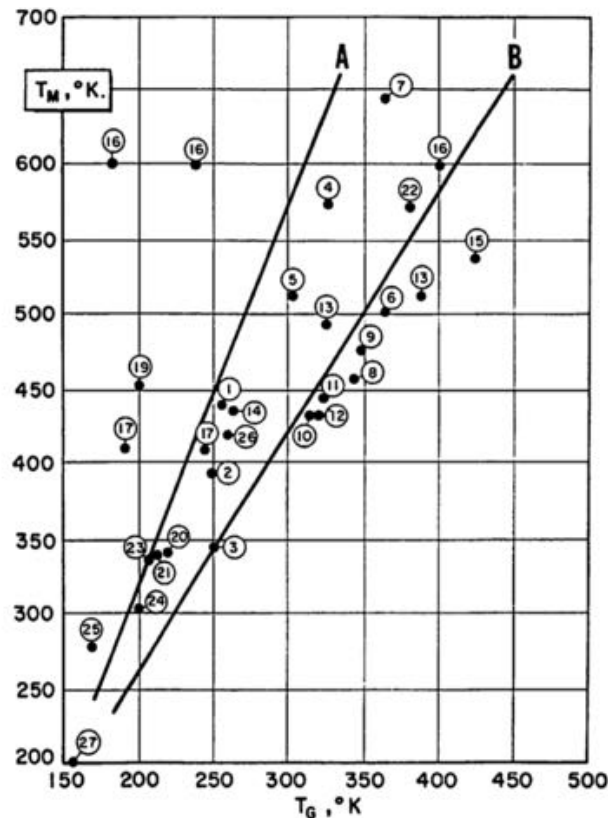


Fig. 6.6. Relation between  $T_m$  and  $T_g$  for various polymers (Boyer 1963).

Boyer 1963

$T_g$ 点と $T_m$ 点の関係

ポリマー主鎖が対称（側鎖がない）

$$T_g = 0.5 * T_m$$

側鎖があるポリマー

$$T_g = 2/3 * T_m$$

高分子の研究者なら、教科書で学んでいる基本事項。

しかし、例外も多く、一般化できない。

# ポリマーのシーケンスと $T_g$ の関係

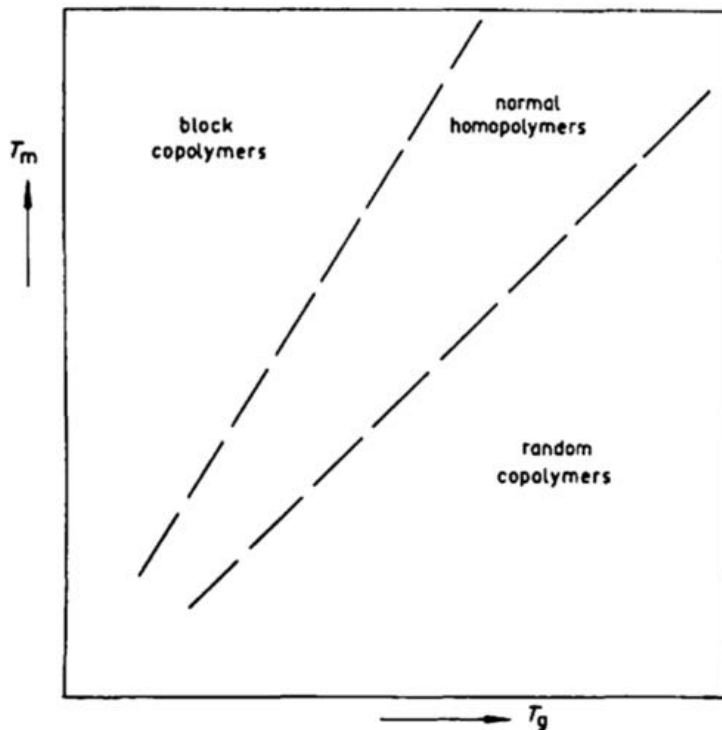


Fig. 6.8. A schematic plot of  $T_m$  versus  $T_g$  for some types of polymers (from Alfrey and Gurnee, 1967).

ブロックコポリマーは $T_m$ が高くなる。

ランダムコポリマーは $T_m$ が低くなる。

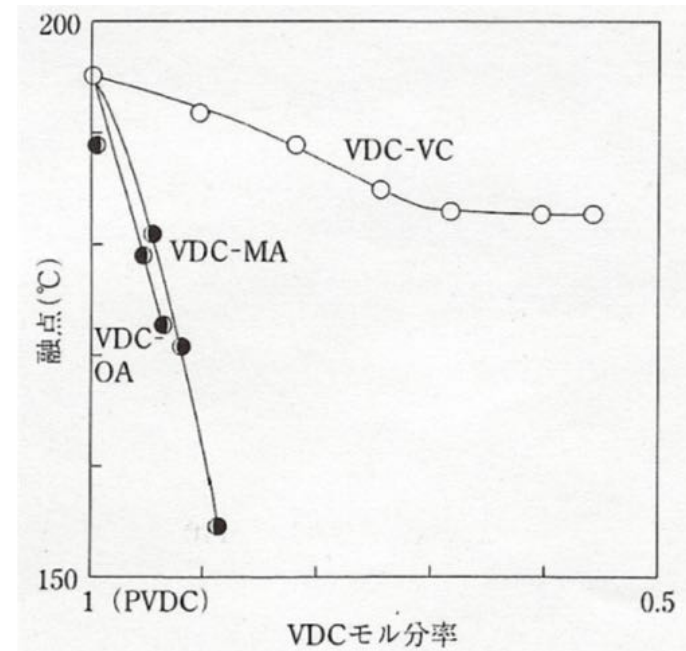
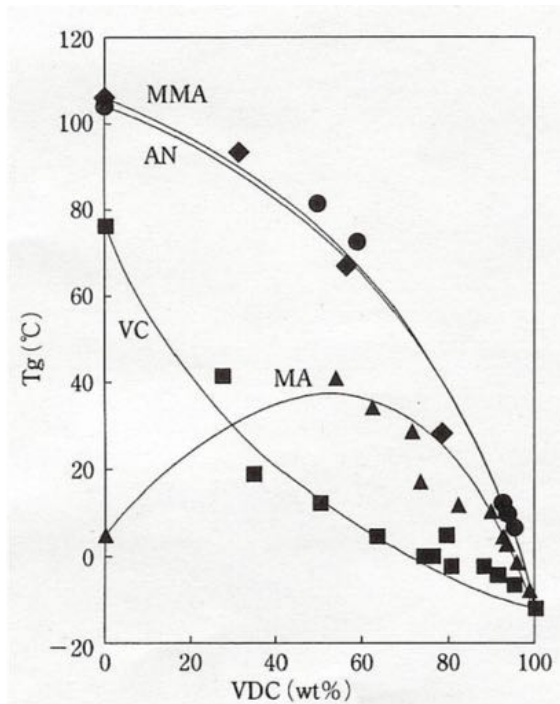
これも、高分子の研究者なら、教科書で学んでいる基本事項。

しかし、例外も多く、一般化できない。

PolyInfoで $T_m$ 情報を検索して見る。

ホモポリマーで、	3609件
コポリマーで、	1244件
ブレンドで、	506件

AI, MIに期待はするけど、あてにしない



何故、VDC-MA系コポリマーは $T_g$ が上に凸になり、 $T_m$ は低下するのか？  
VDC-VC系コポリマーは $T_g$ は組成平均に近く、 $T_m$ は低下しにくいのか？

ビッグデータは手に入りそうもない。

分子動力学法などで、 $T_g, T_m$ を予測できる時代が来ることは期待する。

それまでは、あてにはせずに、**化学情報学**を駆使して、材料を設計していく。



# モンテカルロ・シミュレーション

コンピュータが非力であった40年前であっても、モンテカルロ(MC)シミュレーションは普通に用いられていた。

どんなシーケンス（並び方）のポリマーができるか？



$r_1, r_2$ はハンドブック等に記載があるので、サイコロを振ってシーケンスを決定することができる。

実際にMC・シミュレーションを計算してみよう

## POSEIDONを立ち上げる

VdC 50.0 mol%

MA 50.0 mol%

Monomer 0.0 mol%

✓ Monomer  
MA  
VdC  
VC  
MMA  
AN  
PSVE

Calc Clear

Degree of Polymerization  
1 %

モノマーの種類を選択  
Mol%を入力  
重合率を入力

VdC 50.0 mol%

MA 50.0 mol%

Monomer 0.0 mol%

Calc Clear

Degree of Polymerization  
98 %

Monte Carlo Simulation 2014.7.2

Monomer List  
A: VdC  
B: MA

rij (Kii/kij)  
1 0.806

Calc.ボタンを押す。  
結果をコピーして  
テキストエディターにペースト

# ラジカル重合シミュレータ：POSEIDON

モノマーのQ, e値から反応性比を求め、シーケンスを決定

VDC (A) を80mol%, 他のモノマーを20mol%で重合した時のポリマーのイメージ

VDC(A)-**VC**(B) VDCのブロック性が高い

AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA  
 AAAAAAAAAAA**B**AAAA**B**AAAAAAAA  
 AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA  
 AAAAAAAAA**B**AAAAAAAAAAAAAAAAAAAA  
 AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA  
 AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA

VDC(A)-**AN**(B)

AA**B**AA**B**AA**B**AAAAAAAAAA**B**AAAA  
 AA**B**AA**B**AAAAAAAA**BB**AA**B**AAAA**B**  
 AAAAAAAAA**B**AAAA**B**AA**B**AA**B**AA**B**  
 AA**B**AA**B**AAAAAAAAAAAAAAAAAA**B**AA**B**  
 AAAAA**B**AAAAAAAAAAAAAAAAAAAA  
 AA**B**AAAA**B**AAAAAAAA

VDC(A)-**MA**(B)

AA**B**AA**B**AAAA**B**AAAA**BB**AA**B**AA**B**AA  
**B**AA**B**AA**B**AA**B**AAAA**BB**AA**B**AA**B**AA**B**  
**B**AAAA**B**AAAA**B**AA**B**AA**B**AA**B**AA  
 AA**B**AAAA**B**AAAA**BB**AAAA**BB**AA  
 AAAAA**B**AAAA**BB**AA**B**AAAA  
**B**AAAA**B**AAAA**B**AAAA

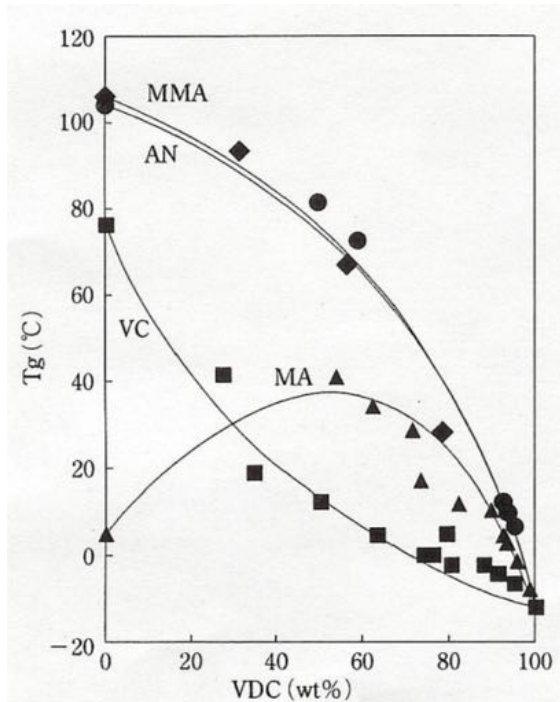
VDC(A)-**MMA**(B)

MMAが多く入る

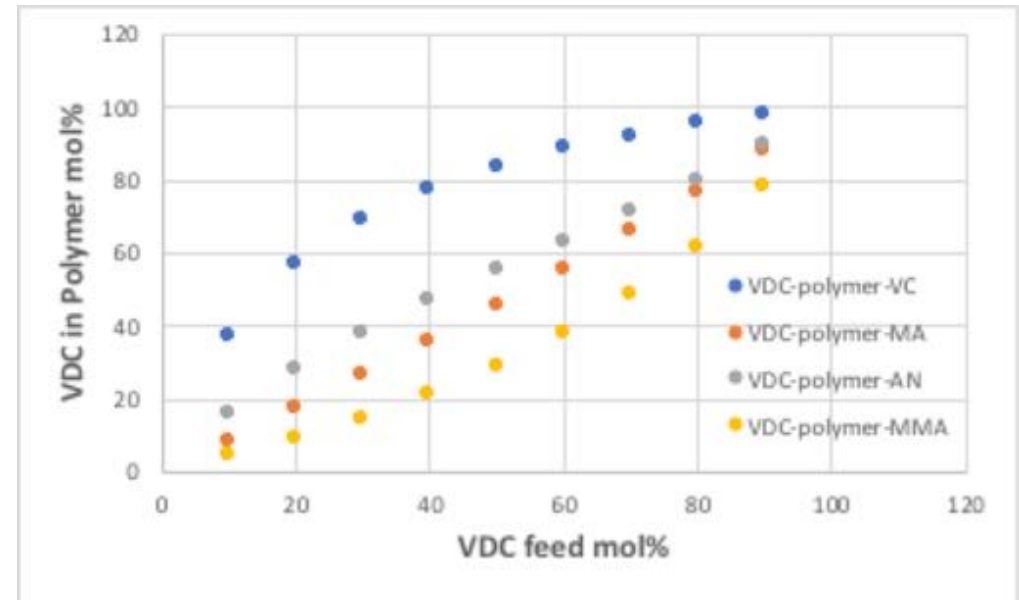
AA**B**AA**B**AAAA**BB**AA**B**AA**B**AA**B**AA  
**B**AA**B**AA**B**AAAA**BB**AA**B**AA**B**AA  
**B**AA**B**AA**B**AA**BB**AAAA**BB**AA**B**AA  
**B**AA**B**AAAA**BB**AA**B**AA**B**AA**B**AA  
 AA**B**AAAA**BB**AA**B**AA**B**AA**B**AA  
**B**AA**B**AA**B**AAAA**B**AA

これらの違いを、AA, AB, BB (ダイアッド) で表す。

# ポリマー中への導入量



POSEIDONシミュレーション結果



ポリマーへの導入量が左のグラフから読み取れても、合成の処方是不わからない。  
 合成の処方がわからないと、ポリマー中のダイアド%がわからない  
 重合初期と重合後期で組成比が変化していく。

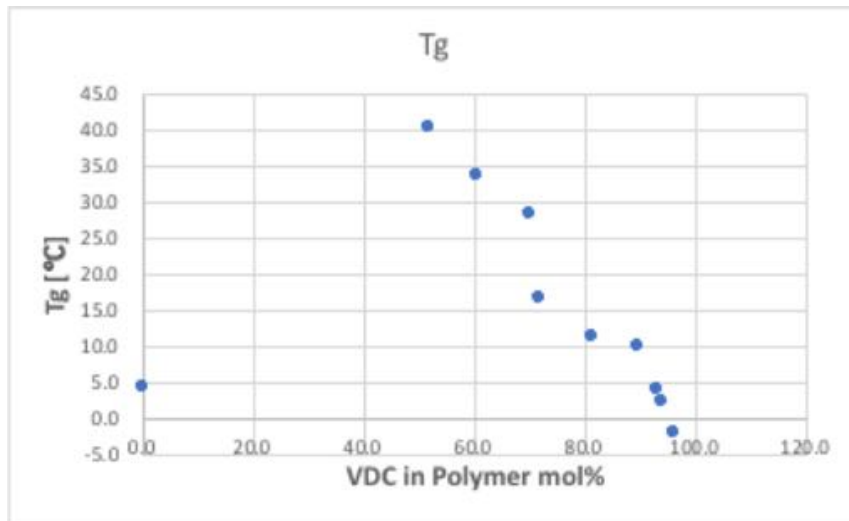


重合シミュレータが無いと、設計できない。

# Tg点の解析

VDC-MA系

ダイアッド%




VDC	VdC-VdC	VdC-MA	MA-VdC	MA-MA
51.5	26.15	25.4	25.4	23.04
60.2	35.66	24.41	24.41	15.52
69.8	48.53	21.33	21.33	8.81
71.9	51.47	20.54	20.54	7.44
81.3	65.76	15.46	15.46	3.31
89.6	80.44	9.29	9.29	0.99
92.8	86.06	6.74	6.74	0.47
93.6	87.6	6	6	0.4
96.2	92.61	3.64	3.64	0.12
94.5	89.38	5.19	5.19	0.25
91.9	84.44	7.48	7.48	0.61
88.7	78.68	10.05	10.05	1.22

POSEIDONを用いて、ポリマー中への導入量が所定の値になる時のダイアッド%を求める。

# 修正Gibbs-DiMarzio式

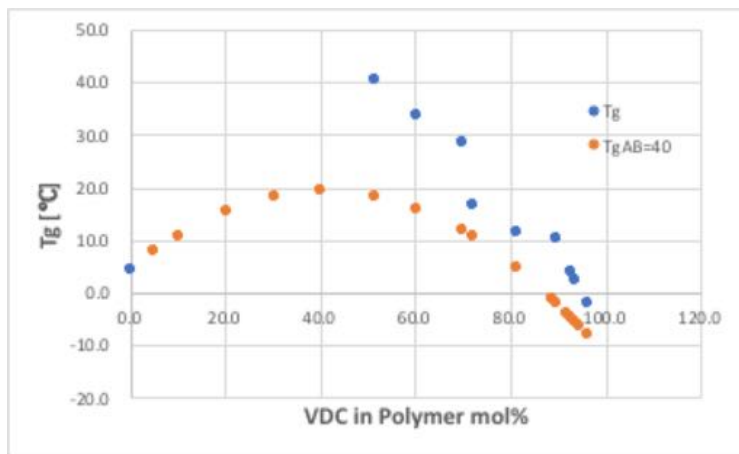
$$T_g = f_{AA} * T_{gAA} + f_{AB} * T_{gAB} + f_{BB} * T_{gBB}$$

ダイアッド比  $f_{AA}$ ,  $f_{AB}$ ,  $f_{BB}$   POSEIDONで求めておく

$T_{gAA}$ : ポリビニリデンクロライド・ホモポリマーの $T_g$ 点

$T_{gBB}$ : ポリアクリル酸メチル・ホモポリマーの $T_g$ 点

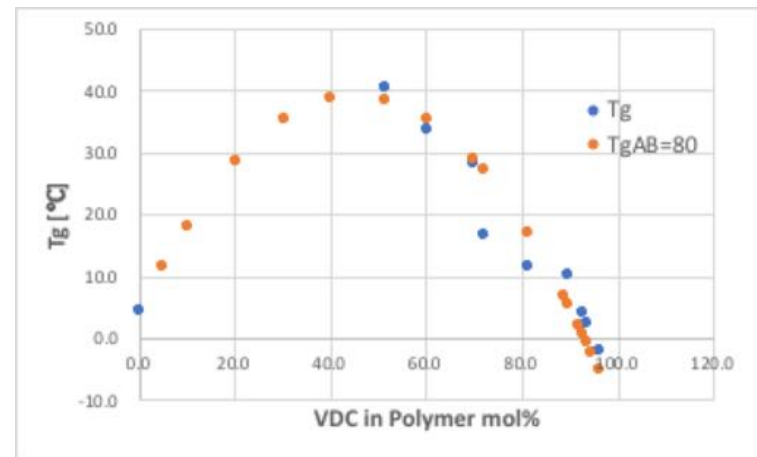
$T_{gAB}$ : A-B完全交互共重合体の $T_g$  (仮想的な $T_g$ )  **不明**



$T_{gAB}$ :40°Cと仮定

  $T_{gAB}$ :80°C

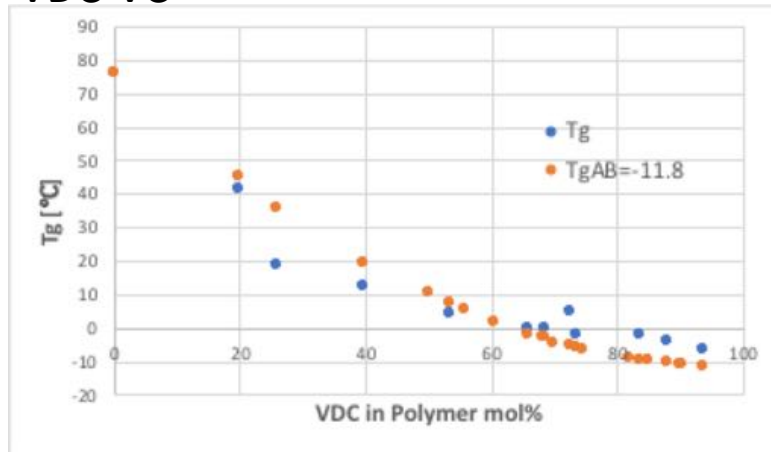
値を変えながら最適値探索



# 理想的な完全交互共重合体のTg点

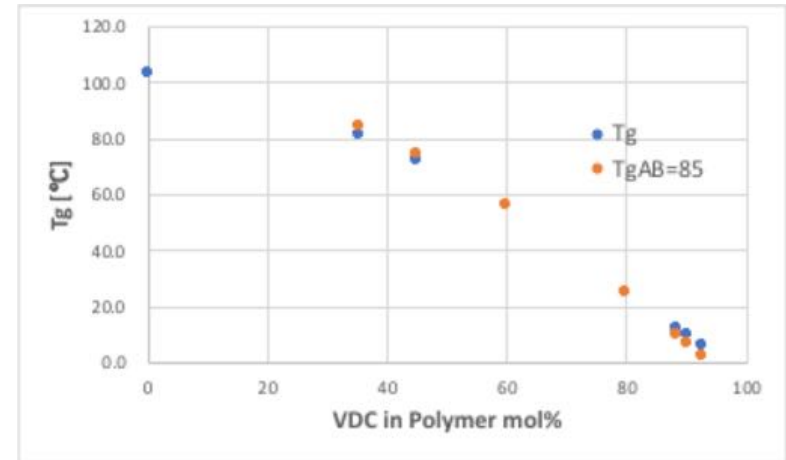
VDC-VC

VDC-VC Tg= -11.8°C



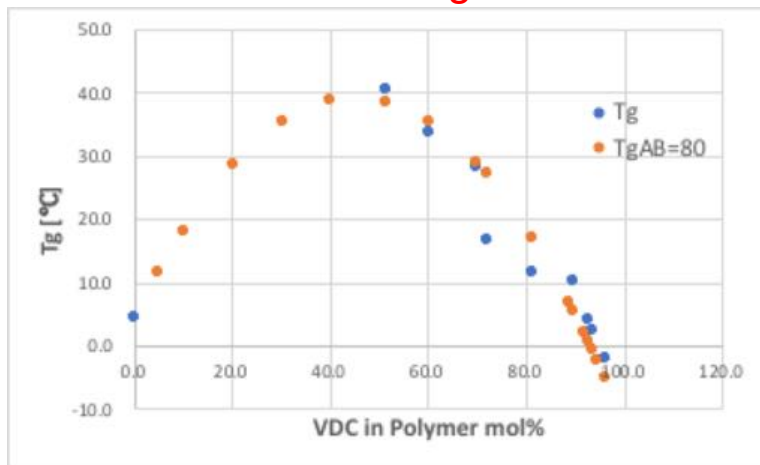
VDC-AN

VDC-AN Tg= 85°C



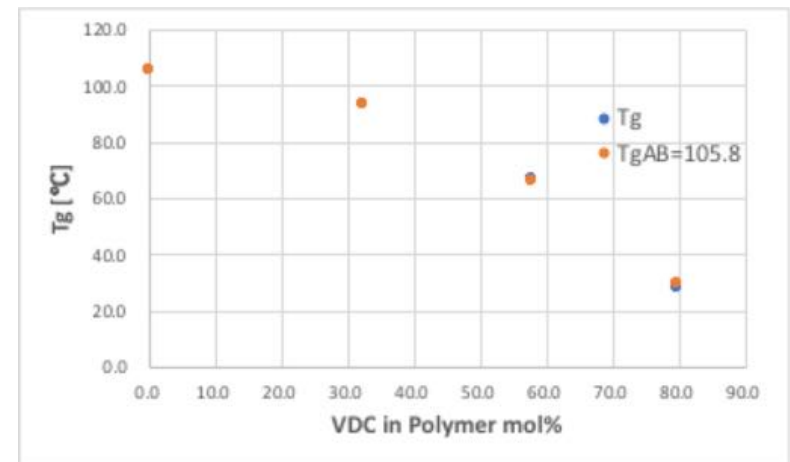
VDC-MA

VDC-MA Tg= 80°C



VDC-MMA

VDC-MMA Tg= 105.8°C



これらのTg点はホモポリマーのTgとみなせるのでメインDBに登録。

# VDC/MA/X=85/13/2 のTg予測

VDC/MA=85/15で重合した場合、Tgは15.9°Cと予測  
MAの2mol%分を他のモノマーに置き換えた時のTgは？

VDC/MA/MMA=85:13:2

ダイアッド%	VDC	MA	MMA
VDC	64.32(-11.8°C)	12.1(80°C)	3.84(105.8°C)
MA	12.1(80°C)	2.14(4.4°C)	0.72(?)
MMA	3.85(105.8°C)	0.71(?)	0.23(105.8°C)



Tg **20.2°C**と予測

POSEIDONを用いてダイアッド%を求める。

MA-MMAの完全交互共重合体のTgは求まっていないがダイアッド%は小さいので無視できる。

修正Gibbs-Dimanzio式  
で計算可能

VDC/MA/AN=85:13:2 Tg 15.8°Cと予測

VDC/MA/VC=85:13:2 Tg 13.0°Cと予測

3元系にも対応できる



# Tm点の解析

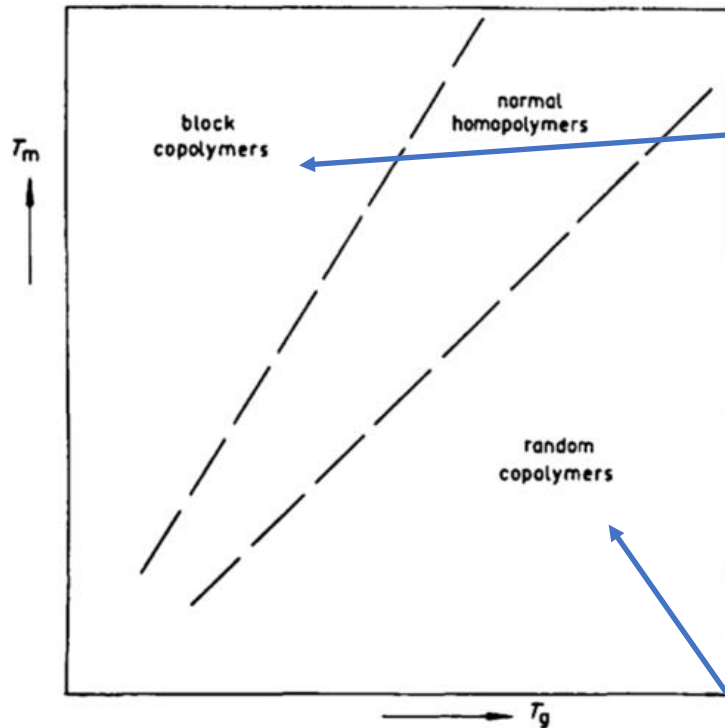
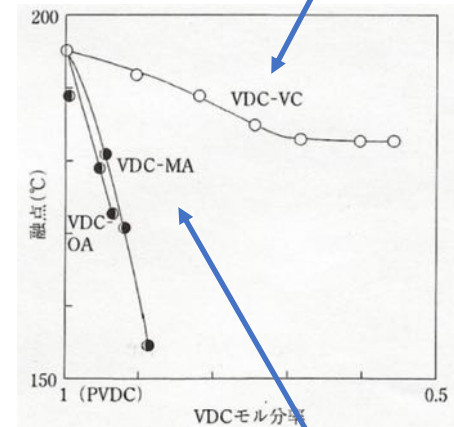


Fig. 6.8. A schematic plot of  $T_m$  versus  $T_g$  for some types of polymers (from Alfrey and Gurnee, 1967).

## VDC(A)-VC(B)

AA  
 AA**B**AAAA**B**AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA  
 AAAAAAAAAAAAAAAAA**B**AAAAAAAAAAAAAAAAAAAA  
 AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA  
 AAAAAAA



## VDC(A)-MA(B)

AB**B**AAAA**B**AAAA**B**BABAAA**B**AAABAB**B**BBA  
 BAAAA**B**BBAA**B**AAAA**B**BAAAA**B**BAAAA**B**AA  
 AB**B**BAAAA**B**AAAA**B**BAAAA**B**BBA  
 AAAAA**B**AAAA**B**BAA**B**AAAA**B**AAAA  
 AA**B**AAAA

ランダムコポリマーのVDC-MA系は融点が低下する。

# ランダム性

VDC/MA=85/15

ダイアッド%	VDC	MA
VDC	67.37(-11.8°C)	14.82(80°C)
MA	14.82(80°C)	2.99(4.4°C)

VDC/MA/AN=85:13:2

ダイアッド%	VDC	MA	AN
VDC	67.8(-11.8°C)	12.79(80°C)	1.9(85°C)
MA	12.81(80°C)	2.28(4.4°C)	0.25(?)
AN	1.87(85°C)	0.28(?)	0.02(103.5°C)

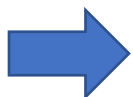
VDC/MA/MMA=85:13:2

ダイアッド%	VDC	MA	MMA
VDC	64.32(-11.8°C)	12.1(80°C)	3.84(105.8°C)
MA	12.1(80°C)	2.14(4.4°C)	0.72(?)
MMA	3.85(105.8°C)	0.71(?)	0.23(105.8°C)

VDC/MA/VC=85:13:2

ダイアッド%	VDC	MA	VC
VDC	70.18(-11.8°C)	13.32(80°C)	0.31(-11.8°C)
MA	13.29(80°C)	2.43(4.4°C)	0.08(?)
VC	0.34(-11.8°C)	0.28(?)	0.0(76°C)

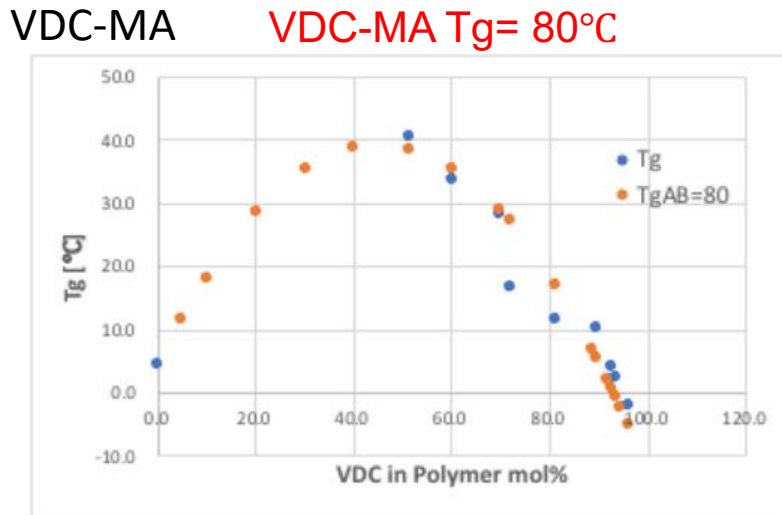
VDC-VDCのダイアッドを一番減らすのは、VDC/MA/MMA=85:13:2系である事がわかる。VDC-MAよりもさらに融点の低下が期待できる。また、VDC/MA/MMA=85:13:2はT<sub>g</sub>点も高くなるので、バリアー性向上も期待できる。



既存の処方方を改良する指針をコンピュータが与えてくれる。

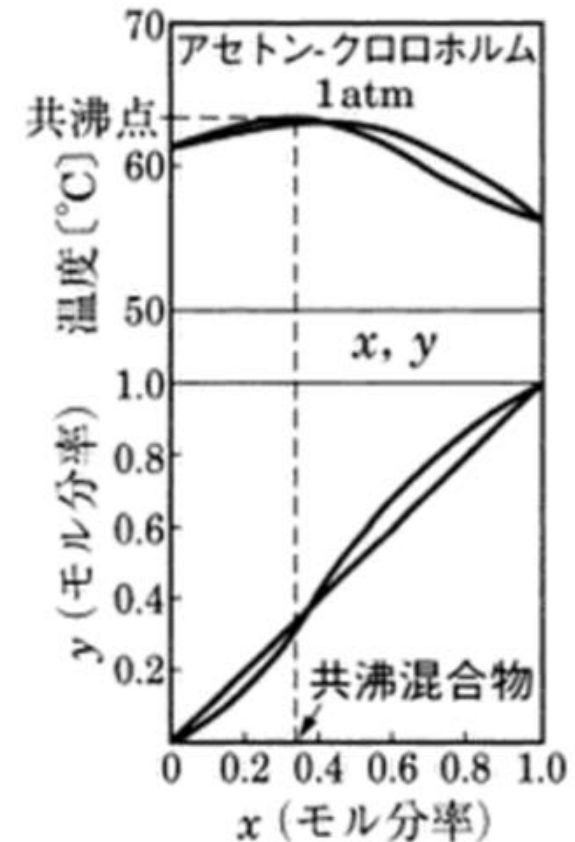
# 何故、VDC-MA系は上に凸になるか？

修正Gibbs-Dimarzio式を使えば、理由はわからなくてもフィティングできる。



理由がわかれば、さらに高度な設計が可能になる。

化学工学の分野では、ケトン化合物とポリ塩素化合物は強い相互作用を示し最高共沸を起こすことは常識としてある。



化学工学の基礎

# Ewell の水素結合分類

TABLE 3.2. CLASSIFICATION OF LIQUIDS ACCORDING TO HYDROGEN BONDING\*

## Class I

Liquids capable of forming three-dimensional networks of strong hydrogen bonds, *e.g.*, water, glycol, glycerol, amino alcohols, hydroxylamine, hydroxy acids, polyphenols, amides, etc. Compounds such as nitromethane and acetonitrile also form three-dimensional networks of hydrogen bonds, but the bonds are much weaker than those involving OH and NH groups. Therefore these types of compounds are placed in Class II.

## Class II

Other liquids composed of molecules containing both active hydrogen atoms and donor atoms (oxygen, nitrogen, and fluorine), *e.g.*, alcohols, acids, phenols, primary and secondary amines, oximes, nitro compounds with  $\alpha$ -hydrogen atoms, nitriles with  $\alpha$ -hydrogen atoms, ammonia, hydrazine, hydrogen fluoride, hydrogen cyanide, etc.

## Class III

Liquids composed of molecules containing donor atoms but no active hydrogen atoms, *e.g.*, ethers, ketones, aldehydes, esters, tertiary amines (including pyridine type), nitro compounds and nitriles without  $\alpha$ -hydrogen atoms, etc.

ケトン化合物

## Class IV

Liquids composed of molecules containing active hydrogen atoms but no donor atoms. These are molecules having two or three chlorine atoms on the same carbon as a hydrogen atom, or one chlorine on the same carbon atom and one or more chlorine atoms on adjacent carbon atoms, *e.g.*,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CHCl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}_2$ , etc.

多塩素化合物

## Class V

All other liquids, *i.e.*, liquids having no hydrogen-bond-forming capabilities, *e.g.*, hydrocarbons, carbon disulfide, sulfides, mercaptans, halohydrocarbons not in Class IV, nonmetallic elements such as iodine, phosphorus, and sulfur.

1944年

# 多塩素化合物とケトン化合物

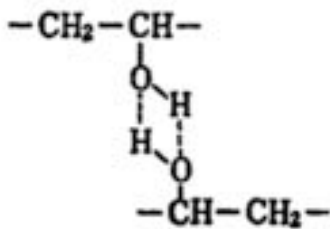
TABLE 3.3. DEVIATIONS FROM IDEALITY BASED ON HYDROGEN BONDING\*

Classes	Hydrogen bonding	Deviations
I + V II + V	Hydrogen bonds broken only	Always + deviations; I + V, frequently limited solubility
III + IV	Hydrogen bonds formed only	Always - deviations
I + IV II + IV	Hydrogen bonds both broken and formed, but dissociation of Class I or II liquid is the more important effect	Always + deviations; I + IV, frequently limited solubility
I + I I + II I + III II + II II + III	Hydrogen bonds both broken and formed	Usually + deviations, very complicated groups, some - deviations give some maximum azeotropes
III + III III + V IV + IV IV + V V + V	No hydrogen bonds involved	Quasi-ideal systems, always + deviations or ideal; azeotropes, if any, will be minima

水素結合生成

# VDC-MA系のTgが高くなる理由

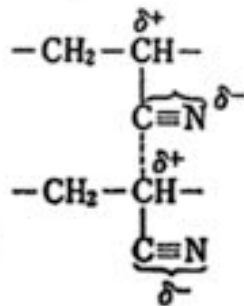
PVA



(a)

ポリビニルアルコールの  
水素結合

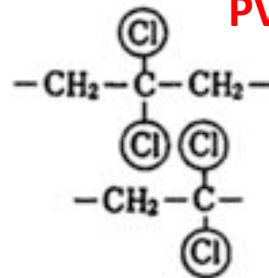
PAN



(b)

ポリアクリロニトリルの  
分子間相互作用

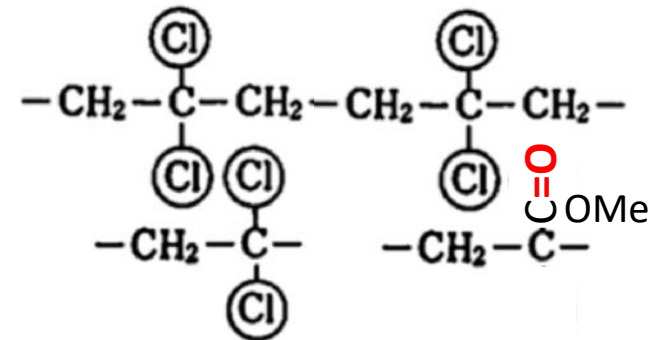
PVDC



(c)

ポリ塩化ビニリデンの  
塩素の立体効果

PVDC-MA



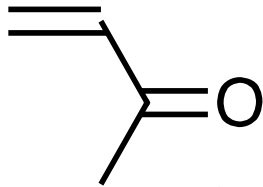
立体効果 + 水素結合

水素結合といっても、活性水素は関与していないので弱い。  
しかし、長いポリマーで作用点が非常に多い結果、主鎖は動きにくくなる。

# コンピュータによる新しいモノマーの提案

モノマーDBの必要性

Methyl Vinyl Ketone(MVK)



Q=0.69 e=0.68

VDC(A)-**MVK**(B) 80:20mol%

**B**AAAA**B**AAAAAAAAAAAAAAAA**B**A  
**B**AABAAAA**B**ABABAA**B**AAA  
 AAAAA**B**BBAA**B**BBB**B**AAA  
 AA**B**ABBA**B**AA**B**AA**B**AA**B**AA  
 ABAA**B**AAAA**B**BB**B**AB**B**B

Poly(vinyl methyl ketone) 50034、  
P030006

Tg:20°C

エステルよりもケトンの方が  
多塩素との水素結合力大きい。

高いガスバリアー性、低Tm (??)

VDC(A)-**MA**(B) 80:20mol%

A**B**ABAAAA**B**AAAA**B**BABAA**B**AAA  
**B**ABABBBABAAAA**B**BBAA**B**AAAA**B**  
**B**AAAA**B**AAAA**B**AAAB**B**BBAAA  
 AA**B**AAAA**B**AAAA**B**BBAAA  
 AAAAA**B**AAAA**B**AA**B**AAAA  
**B**AAAA**B**AAAA

# まとめ

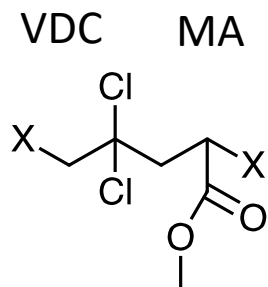
ポリマーのモンテカルロ計算は40年前の技術。

AIだ、MIだ、という遥か以前から、実測の反応性比と組み合わせて利用されてきた。

MC計算を利用した物性推算式も7-80年代に様々なものが開発。  
温故知新が最新のMIに有効に使える。

共重合、立体特異性などの付加情報は別データベースにして  
 リレーショナルDB化

## メイン・DB



Pcode:51044

理想的な  
完全交互共重合体

VDC-MA Tg= 80°C

## 共重合DB

物性値

組成比 (仕込み、実測)

重合シミュレーション結果  
(ダイアッド、トリアッド)

モノマーDBへリンク(Q, e値)