

# MAGICIAN 養成講座

## Materials Genome/Informatics and Chemo-Informatics Activate Networks

### 第4b回 複雑なポリマーのリレーショナル・データベース化

2018.9.7 横浜国大非常勤講師 山本博志

前回、Filemaker Pro というカード型のデータベースソフトウェアの使い方を紹介した。ポリマー系の材料開発をする際に、横串が刺さったリレーショナルデータベース(RDB)を利用すると、様々な情報にアクセスするのが容易になることを解説した。今回はそうした RDB を用いるにしても残る、ポリマー系材料の取り扱いの難しさについて解説しよう。例題としては、前回同様ガスバリアー性のポリマーを取り上げる。

#### 高ガスバリアー性のポリマー

前回も解説したが、酸素透過性の低いポリマー材料は、ポリマー主鎖の動きが束縛されている。水素結合で束縛されている PVA (ポリビニルアルコール) は酸素透過性が低いが、水蒸気は非常によく透過してしまう。そこで、PVA が単独で用いられることは少なく、複層のラミネートフィルムとして用いられる。

この PVA はポリ酢酸ビニルを鹸化して作られる。エチレンと酢酸ビニルを共重合して鹸化した、EVOH (エパール) は、酸素の透過も押さえたまま、耐水性が改良される。この EVOH も多層フィルムで用いられることが多いが、水酸基の量を変化させたグレードも種々開発されている。

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

分極の効果で主鎖が束縛されている PAN(ポリアクリロニトリル)は、ニトリル基の高い極性のため、水蒸気に対してはバリアー性が劣る。酸素、水蒸気共にバランスよくバリアーする PVDC (ポリビニリデンクロライド) は大きな塩素原子の立体障害でガスバリアー性を発揮する。

ポリマーの基本性能だけでなく、延伸をかけると通常は結晶化が進行しバリアー性は高くなる。

PVDC は元々融点が 200℃ぐらいの結晶性のポリマーで、その分解温度が融点に近いために、押出成形が難しく、適当な溶媒がなかったことから利用が限られていた。そこで共重合ポリマーが様々検討された。

PAN は融点が観測されずに、熱をかけると炭化されてしまう。こちらは極性溶媒によく溶解するので、やはり共重合組成が検討された。例えば、ニトリルのゴム手袋などは耐溶剤性の高い手袋として多用されている。化学防護服の設計、手術用の手袋の設計等、共重合ポリマーの利用は広がっている。

そこで、高ガスバリアー性のポリマーの機能向上を共重合化の観点から考えてみよう。また、共重合ポリマーを扱う上でのデータベース構築の問題点とその解決方法も解説しよう。

#### ポリマーのDB 検索

ポリマーを DB から検索する時に、どのように検索しているだろうか？

Pcode	Name	logPO2
50000	Polyethylene	
50004	Polypropylene	
50005	Poly(vinyl alcohol)	
50006	Polyoxyethylene	
50007	Poly(vinyl fluoride)	
50008	Polyacrylonitrile	
50010	Poly(cis-1,4-butadiene)	
50024	Poly(vinyl chloride)	
50027	Polymethacrylonitrile	
50081	Poly(vinyl acetate)	
50082	Poly(methyl acrylate)	
50092	Polychloroprene	
50106	Poly(vinylidene chloride)	
50112	Polytetrafluoroethylene	
50115	Poly(methyl methacrylate)	
50138	Polystyrene	

例えば、前回、酸素透過係数を検討するようにテーブルに示すポリマーを選択した。そのポリマーには Pcode という

う、ハンセンの溶解度パラメータ(HSP)研究 Gr がつけているコードが付与されている。このコードは RDB で横串が刺さっているので、ポリマーの他の情報にアクセスできる。それでは、ポリマーの名称から Pcode を得るにはどうしたらいいだろうか？ 例えば、Polystyrene を検索しようとしても、poly(styrene)、Polyethenylbenzene、Poly(1-phenylethane-1,2-diyl)、Poly(1-phenylethylene)、PSt, PS, ポリスチレンなど様々な名称が混在する。新しい命名規則に従えば段々と統一化されていくであろうが、古い書籍、論文からデータを集めて構造化しようとする、そのポリマー名称と Pcode を紐付けなくてはならなくなる。ポリマーの名称を全て収集し Pcode とリレーショナル化すれば良いだろう。しかし、それを生業にしているならともかく、弱小 HSP 研究 Gr にはそこまでのことはできない。

一番最初のテーブルには EVOH 33mo1% というポリマーが記載されている。これはエチレンと酢酸ビニルを共重合して、鹼化を行い、酢酸ビニルの部分をヒドロキシビニルに変えたものだ。エチレン・ビニルアルコール共重合体でビニルアルコール含有量が 33mo1% のポリマーを指す。データベースに 33mo1% や 44mo1% のポリマーが登録されていれば良いが、30mo1% や 40mo1% のものしか登録されていなければ、検索しても出てこない。新たなポリマーとして登録しなければならない。その際には、酸素と水蒸気の透過率のデータは登録できるが、それ以外、ポリマーとしての情報 (Tg 点、Tm 点、SP 値など) は皆無のレコードとなる。これでは、目的変数 (透過率) はあるが、説明変数 (SP 値や TG 点) が無いので、MI 用のデータは DB から集まらないことになる。

### HSP 研究 Gr の検索方法

HSP 研究 Gr では、Pcode とポリマーの Smiles 構造式を紐付ける事にした。

Smiles (Simplified molecular input line entry system) は分子の線形表記法である。そして Polymer Smiles はポリマーの繰り返しユニットの端に X を付加したものと定義してある。

例えば、Poly[2, 2-propane

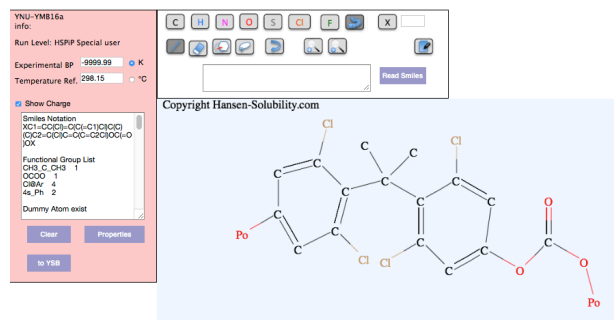
bis(4-(2, 6-dichlorophenyl)) carbonate] というポリマーがあった場合に、分子のお絵かきソフト (YMB, 大学バージョン) で分子を描く。すると分子の絵から、Polymer Smiles を作成する。そして、この Polymer

Smiles を解析して、構成する原子団の数などを特定し、ポリマーの候補を表示する。

PCode=50621 Poly[2, 2-propane  
bis(4-(2, 6-dichlorophenyl)) carbonate]

PCode=51149 tetrachlorobisphenol A  
polycarbonate

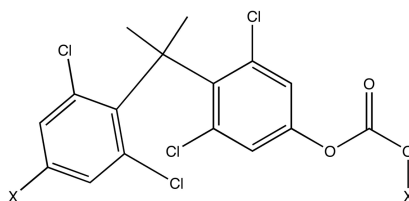
このポリマーは、PCode=50621 か 51149 であることが結果に現れる。



データベースを検索すると次のようになる。

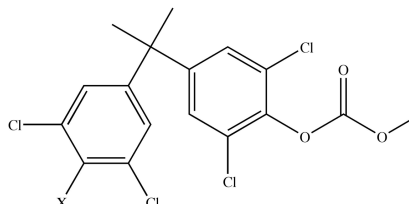
50621 P150111 (PolyInfo 登録番号)

XOC(=O)OC(=C1)C=C(C1)C(=C1C1)C(C)(C)C2=C(C1)C=C(C=C2C1)X



51149 P150028 (PolyInfo 登録番号)

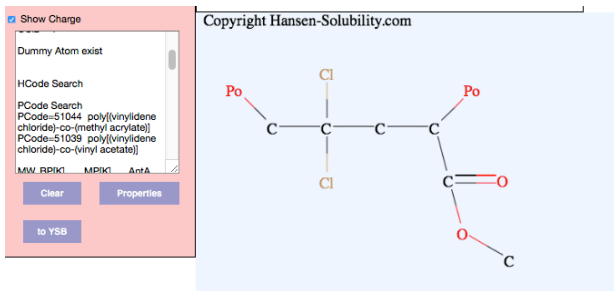
XOC(=O)OC(=C1C1)C(C1)=CC(=C1)C(C)(C)C2=CC(C1)=C(C(=C2)C1)X



ポリマー繰り返しユニットに含まれる原子団の数が一致したものを検索するので、この 2 つが検索される。

共重合体の検索でも、同じように行うことができる。

ビニリデンクロライド とアクリル酸メチルの共重合体の Polymer Smiles は共重合中の比率に寄らず同じなので、ポリマー中にビニリデンクロライド とアクリル酸メチルを含んでいるポリマーは全てリストアップされる。



そこで、共重合体のメインコードは **Polymer Smiles** で定義されるコードで、共重合比の違いはサブコードで表現すれば良いことになる。

構造化データを作成する際には、繰り返しユニットに含まれる原子団の数をテーブルに入れていく事が多い。そのためには、あらかじめ原子団の定義を決めなくてはならない。しかし、その原子団の定義は、研究者ごとに異なっている。ポリマー骨格を **Polymer Smiles** で扱うというのは、敢えて構造化データにしないという選択肢をとった事になる。

**Polymer Smiles** から **Small** の原子団表現に変換する。 **Van Krevelen** の原子団表現に変換する。 **HSP** の原子団表現に変換する。ダイナミックにデータを構造化するのが大事で、固定的な構造化は拡張性が無いので使わない方が効率化できる。

そこで、検索で大事なのは、**Polymer Smiles を解析するツールの開発**であることがわかる。

### サブコード表現

共重合体を扱おうとすると、複数のモノマーの比率になり、原子団の数は整数では無くなる。また、ブロック・コポリマーとランダム・コポリマーの差を表す事ができないなどの問題が生じる。

ここでは、**PVDC** (ポリビニリデンクロライド) の共重合ポリマー開発に絞って、**MI** 的な手法の取り入れ方と **DB** の構築を見ていこう。

例えば、ラジカル重合ハンドブックには、**PVDC** をベースにしたバリア材料の組成開発に対して、次のようなグラフが記載されている。共重合のモノマーとしては、塩化ビニル(**VC**)、アクリル酸メチル (**MA**)、メタクリル酸メチル (**MMA**)、アクリロニトリル(**AN**)が使われている。各々のホモポリマーについては、データベースを検索すれば登録されている事がわかる。

VDC 50106 (P050004), VC 50024 (P050002)、MA 50082

(P040002), MMA 50115 (P040048), AN 50008 (P030010)

そこで、ホモポリマーの物性値に関しては入手することは可能である。

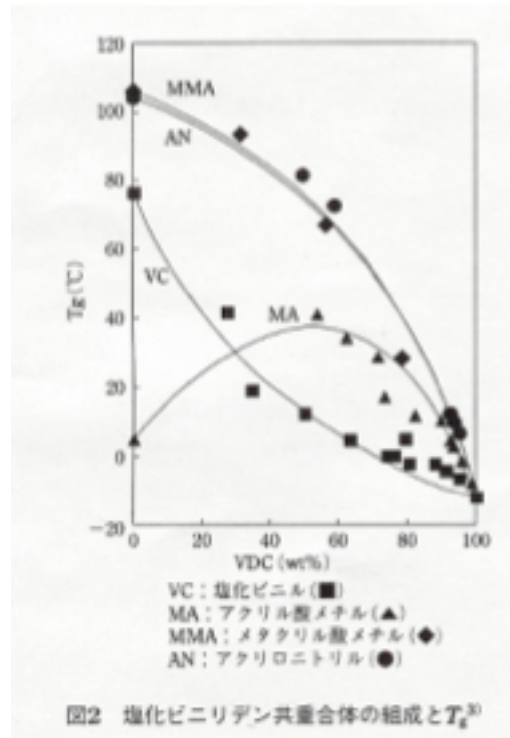


図2 塩化ビニリデン共重合体の組成とT<sub>g</sub><sup>2)</sup>

それでは、こうしたものの共重合体のデータがどれだけ登録されているか調べてみよう。

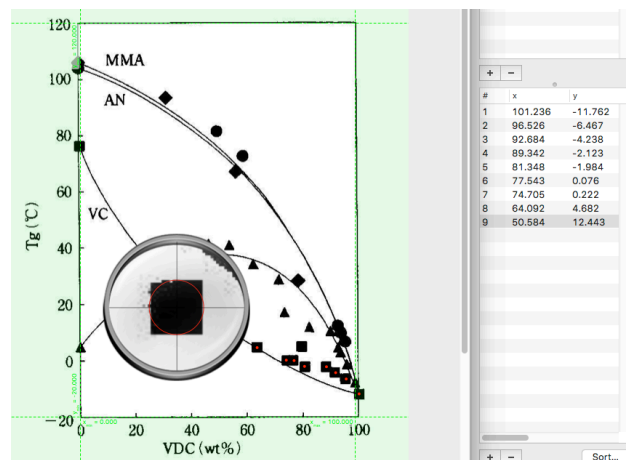
VDC-MA系 51044 (P900644)

VDC-AN系 51034 (P900572)

VDC-MMA系 51109 (P903265)

VDC-VC系 51013 (P900033)

5件しか登録されていない事がわかる。そこで、グラフを画像解析すれば、これらのデータ点を新たにデータベースに収録する事ができる。グラフの値を読み取るには第2回で紹介した **GraphClick** というソフトウェアを用いる。



フレームとスケールを設定して、実験点をデジタイズしていく。

すると、次のようなテーブルができあがる。

Pcode	Type	SubCode	No	Tg	VDC	MMA	AN	VC	MA
50106	PVDC			-11.8	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	31.8	68.2	0.0	0.0	0.0
51109	VDC-MMA	50106-50115	2	67.2	57.1	42.9	0.0	0.0	0.0
51109	VDC-MMA	50106-50115	3	28.4	79.3	20.7	0.0	0.0	0.0
50008	PAN			103.5	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0
51034	VDC-AN	50008-50106	1	81.1	50.1	0.0	49.9	0.0	0.0
51034	VDC-AN	50008-50106	2	72.4	59.7	0.0	40.3	0.0	0.0

ここで注意しなくてはならないのは、横軸が wt% である事だ。自分の DB で wt% と mol% どちらで扱うかは最初に決めておく必要がある。

こうしたテーブルは、Filemaker Pro を用いて容易に DB 化できて、ポリマーデータベースと PCode を横串にしてリレーショナル化する事ができる。サブコードは PCode の小さなもの順にハイフォンでつないだものになる。サブコードの取り方は、例えばモノマーベースであっても良い。

さらに書籍には、こうした共重合体の融点のグラフと、ガス透過率のテーブルが記載されている。

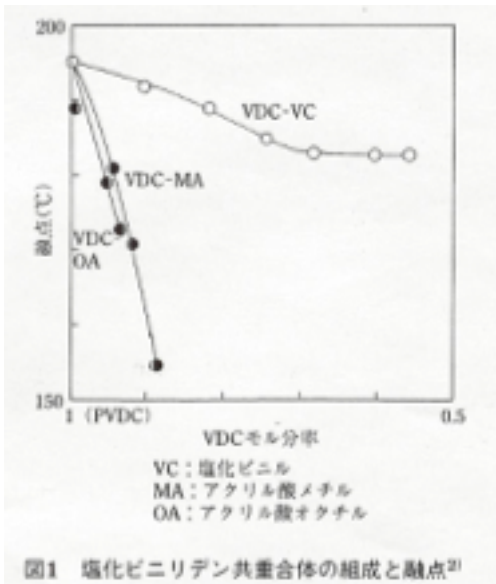


図1 塩化ビニリデン共重合体の組成と融点<sup>2)</sup>

ポリマー	$P$ (nmol/m <sup>2</sup> ·s·GPa, 25℃)
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

cm<sup>3</sup>·cm/cm<sup>2</sup>·s·cmHg に換算するためには、 $2.998 \times 10^{-12}$  を乗じる

Tg 点を測定したポリマーの Tm 点や酸素透過係数が測定されて入れれば良いが、そうで無い場合、共重合のレコード数は物性が増えるごとに増えていく。しかしテーブル自体はスカスカになっていく。

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
51034	VDC-AN	50008-50106	1	81.1			35.5	0.0	64.5	0.0	0.0
51034	VDC-AN	50008-50106	2	72.4			44.8	0.0	55.2	0.0	0.0
51034	VDC-AN	50008-50106	3	12.4			88.5	0.0	11.5	0.0	0.0
51034	VDC-AN	50008-50106	4	9.9			90.2	0.0	9.8	0.0	0.0
51034	VDC-AN	50008-50106	5	6.5			92.8	0.0	7.2	0.0	0.0
51034	VDC-AN	50008-50106	6			0.14	80.0	0.0	20.0	0.0	0.0
51034	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
51013	VDC-VC	50024-50106	1	41.5			19.8	0.0	0.0	80.2	0.0
51013	VDC-VC	50024-50106	2	18.9			25.8	0.0	0.0	74.2	0.0
51013	VDC-VC	50024-50106	3	12.2			39.7	0.0	0.0	60.3	0.0
51013	VDC-VC	50024-50106	4	4.4			53.5	0.0	0.0	46.5	0.0
51013	VDC-VC	50024-50106	5	-0.2			65.7	0.0	0.0	34.3	0.0
51013	VDC-VC	50024-50106	6	0.1			68.6	0.0	0.0	31.4	0.0
51013	VDC-VC	50024-50106	7	5.0			72.6	0.0	0.0	27.4	0.0
51013	VDC-VC	50024-50106	8	-2.2			73.5	0.0	0.0	26.5	0.0
51013	VDC-VC	50024-50106	9	-2.2			83.5	0.0	0.0	16.5	0.0
51013	VDC-VC	50024-50106	10	-4.3			87.9	0.0	0.0	12.1	0.0
51013	VDC-VC	50024-50106	11	-6.4			89.6	0.0	0.0	6.4	0.0
51013	VDC-VC	50024-50106	12		191.7		90.4	0.0	0.0	9.6	0.0
51013	VDC-VC	50024-50106	13		188.9		82.0	0.0	0.0	18.0	0.0
51013	VDC-VC	50024-50106	14		184.9		74.5	0.0	0.0	25.5	0.0
51013	VDC-VC	50024-50106	15		182.9		68.3	0.0	0.0	31.7	0.0
51013	VDC-VC	50024-50106	16		182.6		60.4	0.0	0.0	39.6	0.0
51013	VDC-VC	50024-50106	17		182.6		55.8	0.0	0.0	44.2	0.0
51013	VDC-VC	50024-50106	18			0.14	90.0	0.0	0.0	10.0	0.0
51013	VDC-VC	50024-50106	19			0.40	85.0	0.0	0.0	15.0	0.0
51013	VDC-VC	50024-50106	20			0.36	70.0	0.0	0.0	30.0	0.0
51013	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
51039	VDC-MA	50082-50106	1	40.5			51.5	0.0	0.0	0.0	48.5
51039	VDC-MA	50082-50106	2	33.8			60.2	0.0	0.0	0.0	39.8
51039	VDC-MA	50082-50106	3	28.4			69.8	0.0	0.0	0.0	30.2
51039	VDC-MA	50082-50106	4	16.5			71.9	0.0	0.0	0.0	28.1
51039	VDC-MA	50082-50106	5	11.4			81.3	0.0	0.0	0.0	18.7
51039	VDC-MA	50082-50106	6	10.1			89.6	0.0	0.0	0.0	10.4
51039	VDC-MA	50082-50106	7	3.9			92.8	0.0	0.0	0.0	7.2
51039	VDC-MA	50082-50106	8	2.4			93.6	0.0	0.0	0.0	6.4
51039	VDC-MA	50082-50106	9	-2.0			96.2	0.0	0.0	0.0	3.8
51039	VDC-MA	50082-50106	10		180.7		94.5	0.0	0.0	0.0	5.5
51039	VDC-MA	50082-50106	11		170.7		91.9	0.0	0.0	0.0	8.1
51039	VDC-MA	50082-50106	12		154.5		88.7	0.0	0.0	0.0	11.3

例えば、VDC-MA 系の共重合体では、Tg や Tm の値はあるが、PO2 のデータがない。

VDC-MA 系では、PVDC、PMA のホモポリマーの Tg 点は、それぞれ -11.8℃ と 4.4℃ であるが、共重合体の Tg 点は MA の量が増えるに従って 40℃ まで増加する。しかし Tm は MA の量が増えるに従って急に低下する。VDC-VC 系の共重合体と比べ挙動が大きく異なる。

PVDC は先にも述べたように、融点が 200℃ ぐらいの結晶性のポリマーで、その分解温度が融点に近いために、押出成形が難しく、適当な溶媒がなかったことから利用が限られていた。可塑剤なども検討されたが、可塑剤を入れるとガスバリア性は急激に低下する。1939 年に米国ダウ・ケミカル社によって塩化ビニル(VC)のとの共重合体が開発され実用化した。しかし、図にも示すように VC の量を増やしても融点の低下効果は大きくない。VC を 10% 加えても、4℃ ぐらいしか低下しない。それに対して、アクリル酸メチル(MA)を 10% 導入すると 25℃ 融点が低下する。この違いが理解できないと、新しい共重合組成を設計することは困難であろう。



そこで、第3回で紹介した重合シミュレータ、POSEIDONを使って、モノマーの並び方、シーケンスを解析してみよう。

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を見てみる。

VDC(A)-VC(B)

```
AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA
BAAAAABAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA
AAAAAAAAAAAAABAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA
AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA
```

VDC(A)-MA(B)

```
ABABAAAAABAAAABBABAAABAAABABABBBABAAA
AABBBAAABAAAABBAAAAABBAAAAABAAABABBAAA
AAAABAAAAAABBAAAAABBAAAAAAAABAAAAA
AABBAABAAAAAABAAAAAAAABAAAAAAA
```

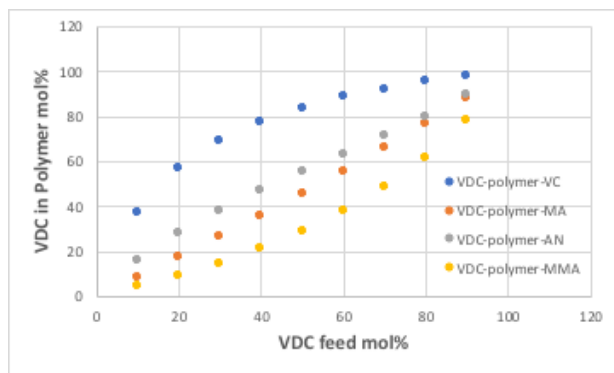
VDC(A)-AN(B)

```
AAABAAABABAAAAAAAABAAAAAAAABABAAAAA
AABBBAAABAAAAAABAAAAAAAABAAAAABABAAAA
AAABAABAABAAAAAAAABAAAAAABAAAAAAB
AAAAAAAABAAAAAAAABAAAAAABAAAAAAA
```

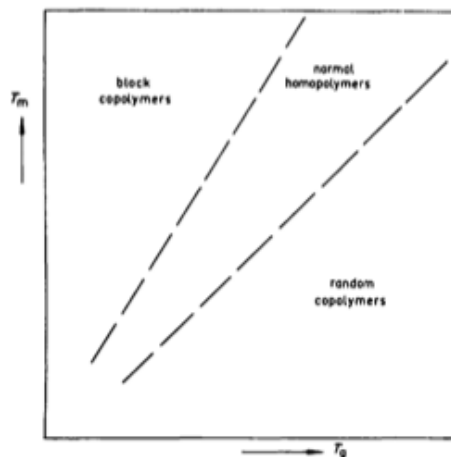
VDC(A)-MMA(B)

```
ABABAAAAABBBAAABBABABAAAAAABAABAABBAA
AABBBBBBABBBAAAAABAAABABBAABBBAAAAABB
BBBBABBAABAAAAAABBBAABABBAABBBAABAAA
AAABBBBBBAABBBBBBABAABBABBAABAAAAAABA
```

VDC(A)-VC(B)の系では、VC は共重合しづらく、ほとんどVDC のホモポリマーとなり、所々、VC が導入される。逆に、VDC(A)-MMA(B)の系では、MMA が非常に多く導入され、また MMA-MMA の連鎖も非常に多くなる。MA と AN では、ほぼ同様のシーケンスになる。VDC の mol%を変化させながら、ポリマー中に導入されるVDC の mol%をプロットすると下図のようになる。



VDC-VC 系では、VC がポリマー中に導入されづらく、VDC (60mol%) -VC(40mol%)であっても、ポリマー中にはVC は 10%しか導入されない。つまり、VDC-VC 系はVDC のブロック性が非常に高いポリマーとなる。VDC-VC 系でVC の量が増えても融点が下がらないのは、VDC のブロック性が高いためと考えられる。VDC-MMA 系では VDC,MMA 両方の連鎖が多いブロックコポリマーとなる。MA,AN 系では、フィードしたモノマー量とポリマー中に導入された量がほぼ比例するので、ランダムコポリマーになっていると考えられる。



Alfrey と Gurnee が 1967 年に指摘した、Tg と Tm の関係図がある。ここでも、ブロックコポリマーは Tm が高くなり、ランダムコポリマーは Tm が低くなる事が示されており、重合シミュレーションの妥当性が裏付けられている。VDC-VC 系では、VDC のブロック性が高いため、高いガスバリアー性は保たれているが、融点の低下は期待できない。それに対して、VDC-AN 系では、ランダム性が高くなり融点が低下するので加工性は高まるが、AN の導入量を増やすとガスバリアー性は低くなる。VDC/VC=90/10 の時と、VDC/AN=80/20 の時とで、酸素の透過度は同じ 0.14 であるのである。それから考えて、VDC-MA 系では、MA の量は 3-15%ぐらいに抑えられたものが実用化されているのは合理的であろう。

VDC-AN 系はガスバリアー性のデータはあるが、融点のデータが無い。VDC-MA 系は融点のデータはあるがガスバリアー性のデータが無い。そうした中で、組成開発していく際には、重合シミュレーションなどと、過去の知見を組み合わせて行くのが早道である。

それでは、VDC-MA 系で Tg 点が上に凸になるのはどのように考えたら良いだろうか？ 通常のポリマーには Tg と Tm には、 $T_g = 2/3 * T_m$  の関係 (Boyer 1963) が知られている。ただし、対称性の高いポリマーは、 $T_g = 0.5 * T_m$  になる。

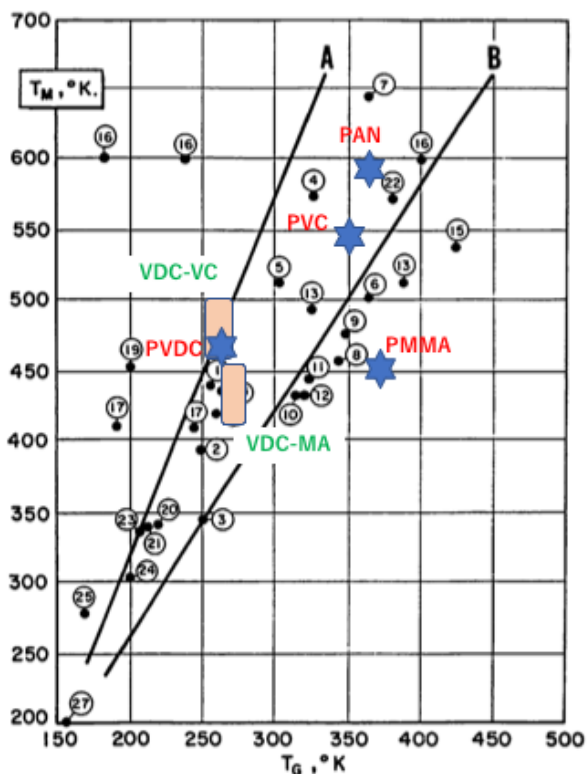


Fig. 6.6. Relation between  $T_m$  and  $T_g$  for various polymers (Boyer 1963).

VDC-MA 系のコポリマーは、Tg 点が高くなり、Tm 点が低くなるという挙動を示すので、それを解析してみよう。

### ランダムコポリマーの Tg 点

修正 Gibbs-Dimarzio 式というランダムコポリマーの Tg 点をフィティングする式がある。この式で Tg 点を計算するには、コポリマー中のダイアッド ( $f_{AA}$ ,  $f_{AB}$ ,  $f_{BB}$ ) の比率と、A, B ホモポリマーの  $T_{gAA}$ ,  $T_{gBB}$ , A-B 完全交互共重合の  $T_{gAB}$  が必要になる。

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

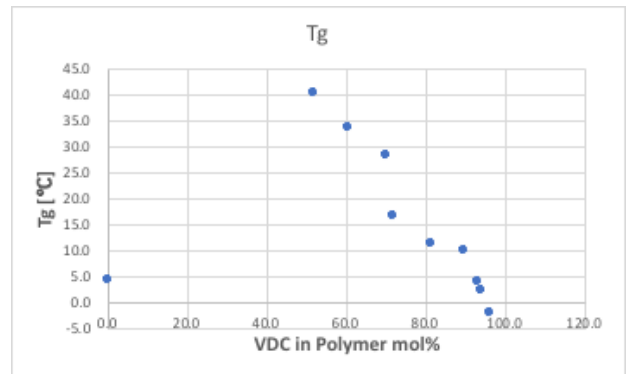
ダイアッドの比率は、高分解能の NMR か、重合シミュレータの計算値から求める。

A-B 完全交互共重合の  $T_{gAB}$  は求める事ができないので、実験結果からフィティングする。

VDC-MA 系で実際にやってみよう。

Type	SubCode	No	VDC	Tg
VDC-MA	50082-50100	1	51.5	40.5
VDC-MA	50082-50100	2	60.2	33.8
VDC-MA	50082-50100	3	69.8	28.4
VDC-MA	50082-50100	4	71.9	16.5
VDC-MA	50082-50100	5	81.3	11.4
VDC-MA	50082-50100	6	89.6	10.1
VDC-MA	50082-50100	7	92.8	3.9
VDC-MA	50082-50100	8	93.6	2.4
VDC-MA	50082-50100	9	96.2	-2.0

VDC の量を mol% に変換したテーブルを用意する。



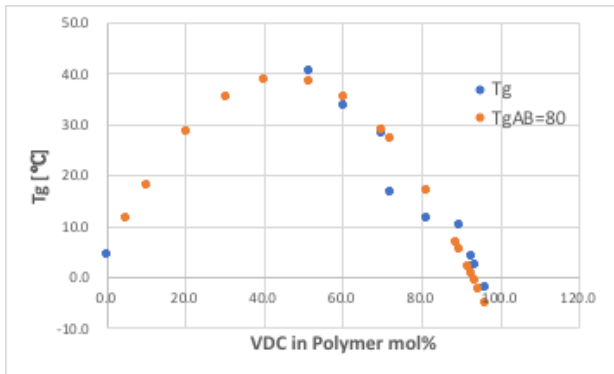
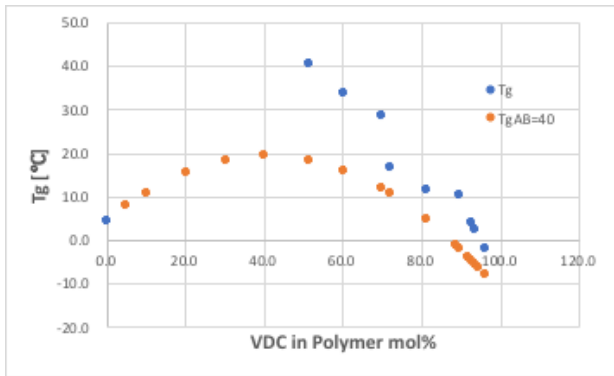
グラフ化すると上図のようになる。

次に POSEIDON を使ってダイアッドの量を計算する。ここで必要なのは、ポリマーに導入された VDC (例えば 51.5mol%) のダイアッドの比率で、合成の時に仕込んだモノマーの比率では無い事だ。VDC の mol% を変化させながら、ポリマー中に導入される VDC の mol% をプロットした図から、おおよその仕込み比率を決め、重合率を変化させる。そしてポリマー中の導入量が 51.5mol% となったところのダイアッドを抜き出してくる。

すると、次のようなテーブルが作成される。

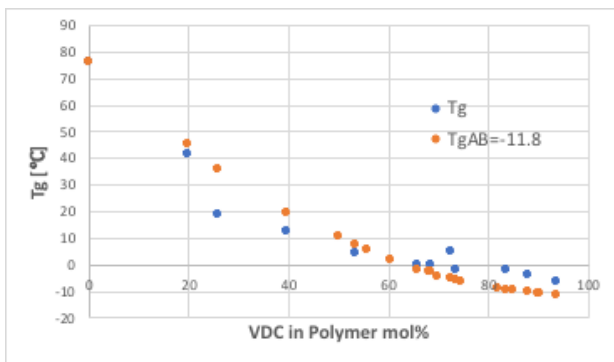
VDC	VdC-VdC	VdC-MA	MA-VdC	MA-MA
51.5	26.15	25.4	25.4	23.04
60.2	35.66	24.41	24.41	15.52
69.8	48.53	21.33	21.33	8.81
71.9	51.47	20.54	20.54	7.44
81.3	65.76	15.46	15.46	3.31
89.6	80.44	9.29	9.29	0.99
92.8	86.06	6.74	6.74	0.47
93.6	87.6	6	6	0.4
96.2	92.61	3.64	3.64	0.12
94.5	89.38	5.19	5.19	0.25
91.9	84.44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

修正 Gibbs-Dimarzio 式の  $T_{gAB}$  以外は求まる。そして、例えば  $T_{gAB} = 40^\circ\text{C}$  を入力すると、Tg が計算される。

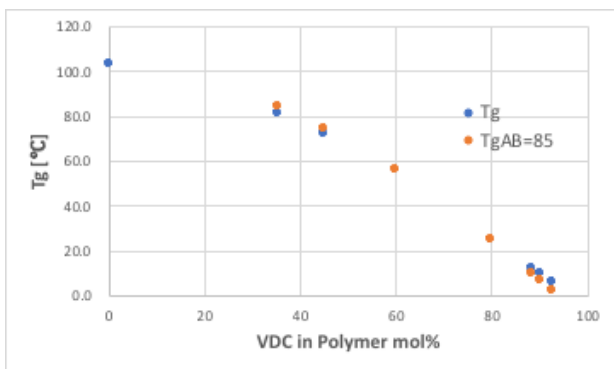


Tg<sub>AB</sub>=80°Cを仮定すれば、ほぼ完全に Tg をフィティングできる事がわかる。

ブロック性の高い、VDC-VC 系ではフィティングはあまり良く無い。Tg<sub>AB</sub>=-11.8°CはPVCのTgと同じである。

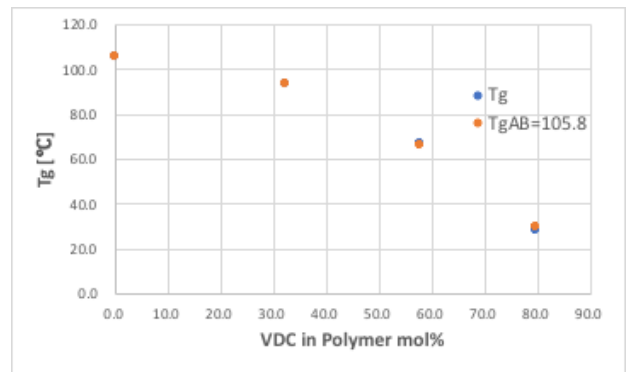


VDC-AN 系では Tg<sub>AB</sub>=85°Cを仮定すれば綺麗にフィティングされる。



VDC-MMA 系では Tg<sub>AB</sub>=105.8°Cを仮定すれば綺麗にフィ

ティングされる。この 105.8°CはPMMAのTgと同じである。



PVDCのTg = -11.8°C

PMAのTg = 4.4°C

PVCのTg = 76°C

PANのTg = 103.5°C

PMMAのTg = 105.8°C

これに対して、理想的な完全交互共重合のTg点が次のように求まる。

VDC-MA Tg = 80°C

VDC-VC Tg = -11.8°C

VDC-AN Tg = 85°C

VDC-MMA Tg = 105.8°C

これは、組成比を含まない PCode で表されるポリマーの物性値なので、こうしたものが求まったら、データベースに登録しておく事が非常に重要である。

例えば、VDC/MA=85/15 で重合した場合 Tg は 15.9°Cと予測される。それでは、VDC/MA/X=85/13/2 と MA を2%他のモノマーに置き換えた時に、Tg はどう変化するだろうか？

MA-VC, MA-AN, MA-MMA の完全交互共重合のTgは決定されていない。しかし、この比率の時には、ダイアッドの存在量は、1%に満たないので無視できる。そこで

VDC/MA/VC Tg = 13°C

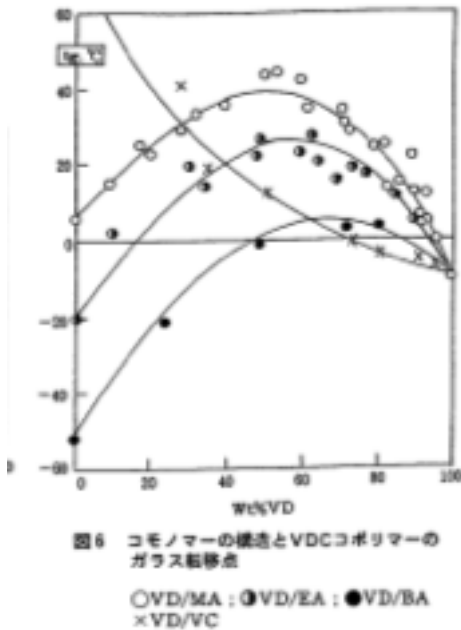
VDC/MA/AN Tg = 15.8°C

VDC/MA/MMA Tg = 20.2°C

と予測される。

将来は、こうした3元系のコポリマーのTgなども、分子動力学法などから予測できるようになるかもしれない。その将来が何時かの問題だ。あまり長く待たされるようなら、現実的な方法で、処方設計できるようにデータベースを作って行く事が大事だ。

他の書籍には、エチルアクリレート(EA)、ブチルアクリレート(BA)まで含めたグラフが記載されている。この2つのモノマーに関しては自分で同じように計算してみよう。



Poly(ethyl acrylate) 50119 (P040003)

Tg = 251K,

Poly(n-butyl acrylate) 50217 (P040006)

Tg = 219K, Tm = 320K

ethyl acrylate Q=0.41, e=0.45

n-butyl acrylate Q=0.5, e=1.06

とする。

これらのアクリレートもアクリル酸メチルと同様に上に凸になる。この事は、ビニリデンクロライドの CCl<sub>2</sub> という基とエステル基がなんらかの相互作用をしている事が示唆される。

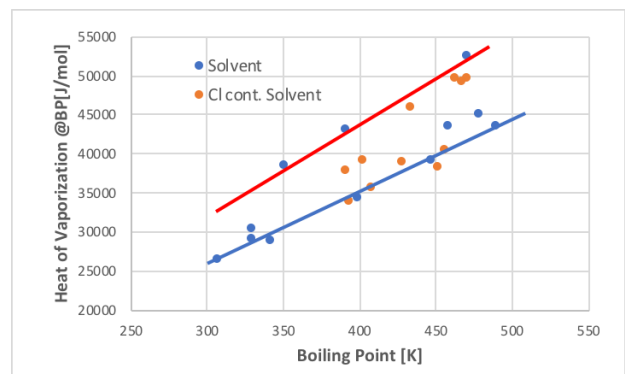
Ewell (1944)らは、水素結合に関して、溶媒を次の5種類に分類した。一つの炭素に塩素が2つつくものはClass 4に分類される。

Class 1	Solvents capable of forming three-dimensional networks of strong hydrogen bonds: water, glycol, glycerol, amino alcohols, amides, etc.
Class 2	Solvents containing both donor atoms and active H atoms in the same molecule: alcohols, acids, phenols, oximes, ammonia, primary and secondary amines, etc.
Class 3	Solvents containing donor atoms but no active hydrogen atoms: ethers, ketones, aldehydes, esters, etc.
Class 4	Solvents containing active hydrogen atoms but no donor atoms such as molecules having two or three chlorine on the same carbon atom and one or more chlorine atoms on adjacent carbon atoms: CHCl <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> Cl-CH <sub>2</sub> Cl, CH <sub>2</sub> Cl-CHCl <sub>2</sub> , etc.
Class 5	All other solvents having no hydrogen bond forming capabilities: hydrocarbons, carbon disulfide, sulfides, non-metallic elements such as iodine, phosphorus, etc.

そしてクラス4の溶媒は、クラス3の溶媒と水素結合を生成する。一番顕著な例は、クロロホルムや四塩化炭素とアセトンの例で、気液平衡を測定すると、最高共沸を起こす。共沸温度は、それぞれの溶媒よりも高くなる。つまり、カルボニルの酸素と CCl<sub>2</sub> は強い水素結合を作る。ただし、活性水素を持っていないので、純粋な水素結合と呼べるかどうかは議論が別れている。(HSP 研究 Gr はドナー、アクセプターで議論している。)

この Ewell の水素結合の効果を具体的に見るためにはどうしたら良いだろうか？

Trouton の通則(1884)に従ったプロットをしてみれば、一目瞭然であろう。



Trouton は溶媒の沸点に対して、蒸発潜熱をプロットすると非常に綺麗な相関関係があることを見出した。

$$\Delta H_{vap} = 88 \text{ (J/mol} \cdot \text{K)} * T_b \text{ (K)}$$

上図の青い直線に相当する。この関係を満たす化合物を正則溶液と呼ぶ。それに対して、アルコールなど水素結合を作る溶媒は蒸発潜熱が高くなり、赤い線に乗る。普通の炭化水素の一部が塩素に置き換わった化合物は正則溶液のラインに乗る。ところが、分子中に塩素とカルボニルを持つ化合物は正則溶液から外れていく。塩素を含むカルボキシル基などは水素結合+塩素/カルボニルの効果で複雑であるが、塩素を含むエステルやエーテルの中でも3員環を持つエポキシなのは顕著に外れる。ポリマーの場合には、こうした相互作用が繰り返し働くので主鎖が動きにくくなる効果としては非常に大きくなる。蒸発潜熱を体積で割った値にルートを取ったものが SP 値なので、ガスバリアー性と SP 値とに相関があるのは納得できるであろう。それなら、どうして MMA では上に凸にならないのだろうか？ 実は上に凸なのであるが、PMMA の Tg が非常に高いので、目立たないだけなのであろう。

もし誰かチャレンジする気があるなら、メチルビニルケトン(Q=0.69 e=0.68)との共重合を試してもらいたいものだ。毒性モノマーなので使いたく無いが、これ自体も結晶



性のポリマーを与えるし、 $CCl_2$  との相互作用はエステル基よりは高いはずだ。

重合のシーケンスを検討して、ランダム・コポリマーかブロックコポリマーか判断して融点が低下するかどうか予測してみよう。

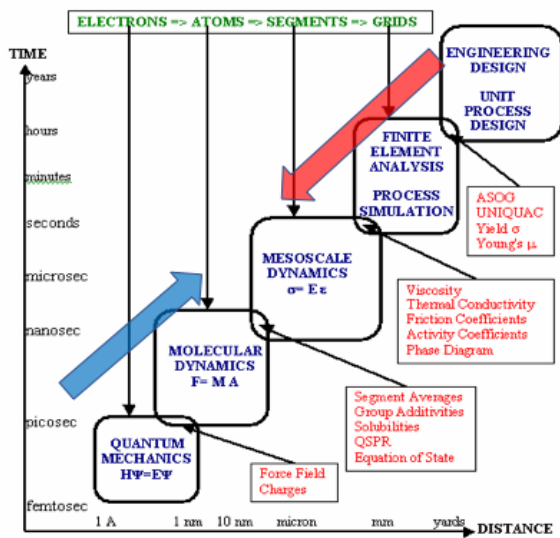
Poly(vinyl methyl ketone) 50034、P030006

こういう示唆を与えてくれる事が、MI を使った研究の醍醐味であろう。

## 雑感

フィルムの複層化まで行きたかったが、組成設計で終わってしまった。

Multiscale Computational Hierarchy for Materials Simulations.



材料開発を行う際に、左下から右上に向かう方向と、右上から左下に向かう方向がある事は初回にも触れた。今回は (Qe 値は最悪CND0/2 計算で求めるが) 右上から左下へデータベースを駆使しながら材料設計する方法を解説した。こうした方法を取る場合には、それほど難しいプログラムでは無いが、検索ツール、重合シミュレータなどの利用が不可欠である。プログラミング技術を磨けば応用範囲は飛躍的に広がるだろう。その際には高分子だけではなく、様々な物質のデータベースが有機的に結びついて利用できるようになっていると研究は大いに進むであろう。

また、この分野、掘り起こされるのを待っている、非常に有用な、古い関係式が多数存在する。AI が、そこまで遡って知識を吸収し始めたら、人間も将来何をするか考える必要が出てくるだろう。それは、後進国が追いついてきたら、さらに高度な素材に移っていくのと同じだ。チェスは

追いつかれたけど、囲碁や将棋は後 2-30 年は大丈夫。化学でも同じように思っているなら、結果も同じになる。

Pirika [マテリアル・ゲノム](#) のページ

以下 PDF

[第1回 イントロダクション](#) 2018.8.23

[第2回 データ収集と昔ながらのやり方](#) 2018.8.24

[第0回 物性推算と逆設計と呼んでいた時の話](#) 2000.8.28

なんと 18 年前！

[第3a回 ポリマー設計と3つのMI \(その1\)](#) 2018.9.3

[第3b回 ポリマー設計と3つのMI \(その2\)](#) 2018.9.3

[第4a回 MI に適した簡単なデータベースの利用法](#)

2018.9.4

[第4b回 複雑なポリマーのデータベース化](#) 2018.9.7

プレゼン用：[MI を使う時のデータベース構築法](#)

2018.9.11

プレゼン用：[複雑なポリマーの設計とDB](#) 2018.9.15

[第5回 データのクレンジング](#) 2018.8.28

[第6a回 ニューラルネットワーク法の初歩](#) 2018.9.25

[第6b回 ニューラルネットワーク法を使った Drug](#)

[Design](#) 2018.9.22

第7回 遺伝的アルゴリズム(GA)を理解しよう