

氏名	なか おとし お夫
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第2617号
学位授与の日付	平成18年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科高分子化学専攻
学位論文題目	解析的ゲル化理論の定式化とその応用

論文調査委員 (主査) 教授 翔谷信三 教授 田中文彦 教授 吉崎武尚

論文内容の要旨

本論文は、高分子の重合度や構造の分布を解析するに当たり、分岐過程に基づく解析的ゲル化理論の新しい定式化を考案し、その応用をまとめたものであって、5章からなっている。

第1章は序論であり、高分子における重合度分布や分岐度の解析の必要性と課題を例示し、そのような問題に対する従来の研究と残された課題を整理した。次にこれらの課題を受け本研究の目的と概要を述べている。また補遺に本研究の基礎となるカスケード理論を概説した。

第2章では、本研究で開発された解析的ゲル化理論を記述している。高分子を“グラフ”と看做すと樹状分解により、高分子は部品(part)間の接続に関して木の構造を持つ。この“樹木構造”はプログラム言語 Lisp の S 式と同様の括弧式で一意に表記できる。従って反応系は高分子の S 式を項としその分率を係数とする多項式で記述できる。“樹木構造”の上にマルコフ鎖の仮定を置けば、従来の樹木モデルと同様分岐過程による定式化が可能となる。この様にして得られた系の再帰方程式は確率母関数の拡張となっており、目的に応じポリマーを類別(従って項の S 式を同値類に類別)すれば同値類の再帰方程式が定式化できる。いくつか同値類の例を挙げ、本研究の理論構成が Kajiwara の 経路重率関数(path weighted function)を含む従来のカスケード理論を内包している事を示した。重合度分布については、同値類の再帰方程式は代数関数となるので、Pade 関数や Groebner 基底を利用すれば数値計算が容易になる。定式化の例として天然ゴムの素練り工程で生じる主鎖の切断などを取り上げた。重合反応における“置換基効果”と“環化”は、従来のカスケード理論では扱いが困難であった。部品を基準とする本研究の記述方法は高次マルコフ性や環構造を自然に取り込めるので、これらの問題も容易に定式化した。

第3章は、“置換基効果”への応用である。“置換基効果”は高次マルコフ性の一つで、その定式化は個々の問題毎に工夫されており、一般的に利用できるような標準的方法は確立されていないのが現状であった。本研究では不可逆重縮合反応の最近接置換基効果(fsse)を例としてとりあげ、最も単純な部品である結合(link)を用いた定式化と種々の置換基効果について数値計算を行った。その結果、本研究の方法は高次マルコフ性の解析が従来のユニット基準(unit based)の定式化に比較して簡単であり、また本研究の定式化から計算された重合度の分布は従来のユニット基準の式からの分布よりも反応速度定数の変化を反映した妥当な分布を与えることが示された。

第4章では、“環形成”がゲル化点に及ぼす効果を取り上げた。環化反応が長距離相関に由来する場合は従来の樹木モデルによる予測値とモンテカルロ法による計算値とでは大きな隔たりはない。しかし、例えばテトラオキシシランの酸性条件下における縮重合のように、小員環が生成する系では、従来の樹木モデルによるゲル化点の予測が33%であるのに対し実測値は82%と大きく異なることが知られている。この様な融合環(fused ring)を含む系は非常に複雑であり、モデルの精度と計算実行可能性との妥協点を見出すのは難しい。本研究の方法によればユニットの重複を許す部品間接続で高分子の構造を記述できるので、融合環を含む系の定

式化を行った。テトラオキシシランの縮合重合を想定したモデルの計算を行い、融合環生成がゲル化点や反応の進行に伴う平均重合度の増加傾向に与える影響を解析した。本研究で開発された手法は、単に従来のカスケード理論を使いやすく改良したのではなく、目的に応じて類別された再帰方程式と演算ルールにより、高分子の一次構造に関する他の解析にも利用できるように拡張されている。

第5章ではサイズ排除クロマトグラフィー（SEC）のトレース解析への応用を目的に、分岐高分子のサイズ分布を取り上げた。これは従来のカスケード理論では“平均値は求まるが分布は得られない”問題であった。本章ではガウス鎖近似の下、Kramerの公式を利用する方法と、Kajiwaraの経路重率関数を利用する方法の2通りで定式化を示した。さらに数値計算により置換基効果が分子サイズや縮小因子（shrink factor）の分布に対して大きな影響を与えている様子を明らかにしている。

以上、本研究で開発された手法を用いると、高分子の重合度や一次構造に関する解析対象に応じて一義的に同値類が決まり、さらに方程式とその演算規則も一義的に決まる。計算は簡便に行うことが可能で、組織的な手続きで多様な解析を進めることが出来るので、本手法は極めて有用性の高い解析手法と言える。部品接続の一意性確認手段の開発など、課題も残されているが、マルコフ性が仮定できる問題に対しては、理論面およびでも実験データの解析に幅広い応用が期待出来る。

論文審査の結果の要旨

高分子材料設計において、用いる高分子の重合度や分岐度とそれらの分布などの一次構造を解析することは、高次構造と材料物性の制御という工学的に重要な課題にとって極めて重要である。本研究はそれら一次構造の実験研究者にも利用が容易な理論的解析手法の開発を目的として、分岐過程（Theory of Branching Process）の手法を駆使してカスケード理論をさらに発展させたものである。得られた成果は次のように要約できる。

1. Flory-Stockmayerの樹木モデルを出発点として、1つの高分子をグラフとみなして樹状分解することによりゲル化反応の分岐過程による定式化に成功している。得られた再帰方程式は、従来のカスケード理論を内包しており、かつ数値計算の点ではより組織的でしかも簡便な手法であることを明らかにした。
2. ゲル化反応における置換基効果や環化反応は、従来のカスケード理論では取扱いが非常に困難で、未だに一般的な定式化は行われていない。しかし、本研究で開発された手法を用いることにより、これら2つの効果を取り入れた理論解析と数値計算が可能であることを、多官能縮合反応系であるゾルーゲル反応などを例として実証した。
3. 一般的な高分子のサイズについても、従来のカスケード理論では平均値のみが解析可能であった。本研究の分岐過程に基づく新しい定式化により、分岐高分子の膨大な数の異性体について平均値のみならずサイズ分布についても数値計算が可能となった。計算結果に基づき、実験的に最も一般的な重合度分布測定法であるサイズ排除クロマトグラフィーによる測定結果を、シミュレーションにより再現している。

以上、本論文は高分子工業にとって重要な一次構造解析のために、従来のカスケード理論を新しい方向に発展させ、目的に応じて類別された再帰方程式と演算ルールの採用によって実用的にも有用な解析手法を提案したものであり、学術上、実際上寄与することが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成18年1月23日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。