

氏名	よし ざき たけ なお 吉 崎 武 尚
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 2304 号
学位授与の日付	平 成 2 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Dynamics of Helical Wormlike Polymer Chains (らせんみみず高分子鎖のダイナミクス)

論文調査委員 (主 査)  
教授 山川裕巳 教授 伊勢典夫 教授 尾崎邦宏

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、希薄溶液中の実在高分子鎖の形態をモノマー単位程度の長さのスケールで記述することのできるモデルである「らせんみみず高分子鎖」の動的モデルへの拡張と、この拡張モデルに基づく高分子希薄溶液の誘電緩和ならびに動的固有粘度に関する理論的研究をまとめたもので5章からなっている。

第1章は緒論であり、これまで高分子溶液の動的物性の研究に用いられてきたいくつかの高分子鎖の動的モデルとそれぞれのモデルの問題点を概観し、本研究の目的と位置づけを明らかにするとともに本論文の構成について述べている。

第2章では、先ず、曲げと振れのエネルギーをもつ連続弾性ワイヤーモデルであるらせんみみず高分子鎖をモノマー程度の長さの運動単位に分割して、動的モデルへの拡張を行っている。もとの連続モデルが振れのエネルギーをもつので、個々の運動単位は必然的に回転自由度をもち、従って、この拡張モデルは連成回転子系と同等である。次に、この動的モデルが満足する拡散方程式を導出している。連続する2つの運動単位の結合距離および相対的な配向に対する拘束は Fixman が行ったように前平均化された拘束行列を用いて処理されている。得られた方程式は、高分子鎖の Zimm 抵抗中心の座標と各運動単位の外部座標系に対する配向を表わすオイラー角を変数とする。

第3章では、このモデルに基づく動的諸物性量の定式化を与えている。線形応答理論の枠内で考える限り、すべての動的測定量は適当な時間相関関数を用いて表わすことができ、さらにすべての動力学変数はオイラー角を変数とする直交関数係である Wigner 関数を用いて書くことができるので、Wigner 関数の時間相関関数に対する表記を与えれば十分である。従って、Wigner 関数を基底とする相関行列を評価すればよいが、拡散方程式と Schrödinger 方程式の類似性より量子力学における変換理論を適用することにより見通しのよい定式化を行っている。それによれば、すべての動的測定量は、第2章で導いた拡散演算子の固有値問題の解を用いて書かれる。そこで先ず、動的物性の具体的な評価に先立ち、固有値スペクトルの挙動を調べている。各運動単位が回転自由度をもつので、得られたスペクトルは他のモデルには見られない複雑な構造をもつ。

以下第4章および5章では、第3章で得られた結果を用いて、高分子希薄溶液の動的物性を評価し実験結果との比較を行っている。

第4章では、誘電分散に関する研究を行っている。高分子希薄溶液の過剰誘電損失は高分子鎖全体の電気双極子モーメントの自己相関関数を用いて書き表わされるので、第3章の結果が容易に適用できる。屈曲性高分子については、誘電損失に対する各運動モードの寄与を調べた後、主に誘電損失が最大となる交番電場周波数について得られた理論結果と種々の実在高分子に関する実験結果との比較を行い、高分子鎖の局所構造および形態と局所運動の関係について考察を行っている。また、半屈曲性高分子については、上記の交番電場周波数と分子量の関係を理論的に評価し、DNA、ポリ(n-ブチルイソシアネート)、およびポリ( $\gamma$ -ベンジル L-グルタメート)のデータ解析からこれらの高分子鎖のモデル定数を決定している。

第5章では、高分子鎖の運動単位が有限な流体力学的体積をもつことを考慮して動的固有粘度に対する相関関数表示を導出し、第3章の結果を用いて動的固有粘度の高周波平坦部における値を定量的に評価している。また、この高周波平坦部は、長波長の全体運動が緩和した後も局所運動が残るために生じることを明らかにしている。

### 論文審査の結果の要旨

希薄溶液中の高分子鎖の運動を記述する動的モデルとして、従来 Rouse と Zimm のバネビーズモデルが広く用いられてきた。しかし、このモデルは、高分子鎖の局所構造を極端に粗視化したものであり、誘電分散や高周波領域での動的固有粘度などの、高分子鎖の局所運動が反映する物理量の記述には適していない。これらの記述には、鎖の局所構造を実際の運動単位であるモノマー程度の長さのスケールで忠実に記述し、かつ数学的取り扱いが容易なモデルを用いることが望ましい。本研究は、高分子鎖の形態をモノマー程度の長さのスケールで記述できるらせんみみずモデルを拡張した動的モデルを用いて、局所運動が反映する動的特性と高分子鎖の局所構造および形態との関係を明らかにしたもので、得られた主な成果は次のようにまとめられる。

1. 連続弾性ワイヤーモデルであるらせんみみず高分子鎖を運動単位であるモノマー程度の長さに分割することで、連成回転子系と同等な動的モデルに拡張し、それが満足する拡散方程式を導出した。得られた方程式は、運動単位の外部座標系に対する配向を表わすオイラー角を変数とするので、数学的取り扱いが他の動的モデルに比べて容易である。

2. 線形応答理論の枠内では、すべての動的物性は適当な時間相関関数を用いて表わされることに留意し、1で得られた拡散演算子の固有値問題の解を用いて時間相関関数に対する一般的表記を導いた。この際、量子力学の変換理論の手法を適用したため、非常に見通しのよい解の構造になっている。

3. 2で得られた結果を、高分子希薄溶液の誘電分散に応用し、最大過剰誘電損失に対応する交番電場周波数と運動単位の流体力学的大きさならびに鎖の局所形態との関係を明らかにした。特に屈曲性高分子に関しては、すでに静的物性から決定されているらせんみみずモデル定数と化学構造から推定される運動単位の大きさを用いて実験結果が矛盾なく説明できることを示した。また、半屈曲性高分子に関しては、

上の周波数と分子量の間の理論式を提案した。

4. 動的固有粘度に対する相関関数表示を導き、さらにそれを2で得られた時間相関関数で書き表わした。この際、高分子鎖の運動単位が有限体積をもつことを考慮している。得られた結果をもとに、高周波領域で観測される平坦部が、高分子鎖が局所的に保持するらせん構造によって全体運動と局所運動がカップルした結果生じることを明らかにした。

以上要するに本論文は、高分子鎖の局所運動を忠実に記述する動的モデルとして拡張らせんみみず鎖を提案し、このモデルに基づき高分子希薄溶液の誘電分散と動的固有粘度に関する理論的研究を行ったものである。この理論により、高分子鎖の局所構造および形態と局所運動が反映する動的諸物性の相互関係が明らかとなり、また半屈曲性高分子に関する誘電分散測定からその分子特性解析が可能となり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって本論文は、工学博士の学位論文として価値あるものと認める。

また、平成元年11月22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。