

氏 名	森 次 雄 もり つぎ お
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 93 号
学位授与の日付	昭 和 40 年 3 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	Dipole Moment and End-to-End Distance of Syndio- tactic Vinyl Polymer (シンジオタクチック型ビニール系高分子の双極子モーメントと 両端間距離との関係) (主 査) 論文調査委員 教 授 小 林 稔 教 授 富 田 和 久 教 授 松 原 武 生

論 文 内 容 の 要 旨

溶液中の鎖状高分子の形や広がりに関する統計的な性質を調べることは、高分子化学工学の方からの実
際的要求もあって、古くから研究されてきている。一般に問題となる鎖状高分子の主鎖はC—C結合があ
る結合角で長くつながったものであるが、これらのC—C結合はその結合のまわりに回転できるように溶
液中ではその温度や溶媒の条件に応じてあるまとまった形をとることができる。非結晶性高分子ではこの
ような結合のまわりの内部回転が比較的自由であるため、数学的には一種のランダム・ウォークの問題と
して計算でき、おもに離れた要素間の相互作用が興味のある問題になり、いわゆる排除体積効果の問題と
して発展し、多くの成果が得られている。しかし、結晶性高分子とくにアイソタクチックおよびシンジオ
タクチックなどの立体規則性高分子では内部回転のポテンシャルに規則性があり、各要素の回転が独立で
なく相関があるため、分子全体としての形や広がりを統計的に計算することが困難になる。そのため立体
規則性高分子に対する理論的研究は比較的遅れているのが現状である。

C—C結合の内部回転に対する、たとえば水島型ポテンシャルを想定して、各要素の回転が独立である
とした場合に、分子の両端間距離の2乗平均に対する理論的計算としてはアイリングの式を一般化した岡
の式がある。しかし、立体規則性高分子の特性を解明するためには内部回転の相関を考慮に入れなければ
ならない。著者は、その一つの試みとして主鎖のC—C結合を隣接対の二つずつの組みにわけて、その隣
接対の相関ポテンシャルを導入し、それを用いてつぎつぎの結合の状態を決めるマトリックスを計算し、
いわゆる行列の方法によって両端間距離の2乗平均を求める式を導出することに成功した。

主論文ではシンジオタクチックービニールポリマーに対する相関ポテンシャルを用いて上記の方法によ
り両端間距離の2乗平均の計算を行なっているが、その結果は今まで求められているものとしては最も一
般的な内容をもつものであって、その特別の場合としてBirshtein-Ptitsynの式、さらには岡の式が導出
される。この計算はマルコフ鎖の範囲の理論であるため両端間距離の2乗平均 $\langle R^2 \rangle$ は要素の数 N に比例
するが、排除体積効果を考慮すれば $N^{1+\nu}$ ($0 < \nu < 1$) に比例することがわかっている。著者はフローリー

の半経験的理論を併用して、さらにこの効果を調べ、シンジオタクチックの場合には ν が0に近いことを主張している。これは参考論文で示されているアイソタクチックの場合の $\nu=0.25$ という結果と比較して興味のあることである。

主論文で得られている他の一つの重要な結果は、同様な計算によってシンジオタクチック型の場合の分子の双極子モーメントを計算し分子の広がりや双極子モーメントとの関係を調べていることである。その結果によるとシンジオタクチック型では両端間距離が大きくなると双極子モーメントが小さくなり、アイソタクチック型にくらべて一般に双極子モーメントは小さくなる傾向が示されている。これと充分比較できるだけ実験のデータは揃っていないが、現在得られている測定値は同じ傾向を示していることがわかっている。

参考論文はすべて主論文同様立体規則性高分子の広がりや双極子モーメントの理論的研究に関係したもので、とくにアイソタクチック型のビニール・ポリマーに対して主論文と同様の方法を用いて計算を行なったものである。すなわち、アイソタクチックの場合の両端間距離の2乗平均の一般式、排除体積効果、双極子モーメントが計算されている。したがって、主論文と参考論文を合わせて、立体規則性高分子の内部回転の相関を取り入れたマトリックスの方法による広がりや双極子モーメントの理論的研究として一連のまとまった研究になっている。

論文審査の結果の要旨

立体規則性高分子の溶液中での形や広がり、さらには分子全体としての双極子モーメントなどに対する理論的研究は、分子の内部回転に相関があるため取り扱いが複雑で、比較的最近にいたるまで十分解明されていなかった。すなわち、鎖状高分子の主鎖を形成しているC—C結合のまわりの内部回転がそれぞれ独立に行なわれる場合には、問題は比較的簡単で、たとえば分子の両端間距離の2乗平均 $\langle R^2 \rangle$ に対してはアイリングの式やそれを一般化した岡の式等が知られている。ところが、アイソタクチックあるいはシンジオタクチックービニールポリマーなどのような場合にはつぎつぎのC—C結合の回転の間に強い相関があって、この相関を考慮に入れなければその特性を解明することはできない。著者はこの相関を取り入れる一つの試みとして主鎖のC—C結合の隣接対の二つずつを組にわけて、その隣接対の相関ポテンシャルを考慮して、つぎつぎのC—C結合の状態を決めるマトリックスを作り、いわゆるマトリックスの方法によって両端間距離の2乗平均を求める一般的な式を導出している。

主論文ではシンジオタクチックービニールポリマーに対する相関ポテンシャルを用いてマトリックスを計算し、それから両端間距離の2乗平均の計算を行なっているが、その結果は今まで求められているものの中では最も一般的な内容をもったものである。すなわち、この一般的な式の特別な場合として Birshstein-Ptitsyn の式が、さらに回転ポテンシャルの対称性と独立性を仮定すれば直ちに単純化された岡の式が導出できる。したがって、この結果は単にビニール系ポリマーに限らず他の立体規則性高分子についても、その回転ポテンシャルの特性を入れてやれば直ちに使える一般的有用な結果を与えている。

上記の両端間距離の2乗平均 $\langle R^2 \rangle$ の計算はマルコフ鎖の範囲の理論になっているため $\langle R^2 \rangle$ は鎖の数 N に比例する結果を与えているが、排除体積効果を考慮に入れば N^{ν} ($0 < \nu < 1$) に比例すること

が知られている。著者は主論文において、フローリーの半経験的理論を併用することによって、さらにこの効果を調べ、シンジオタクチック型の場合には ν が0に近いことを計算によって示している。これは参考論文で計算されているアイソタクチック型の場合の値 $\nu \approx 0.25$ という結果と比較して両型の空間的配位の違いを示す一つの特性として興味のある結果であり、今後の理論的研究の対象として問題を提起しているように思われる。

主論文で得られているもう一つの重要な結果は、同様な計算によってシンジオタクチック型の場合の分子全体としての双極子モーメントを計算し、それと分子の広がりとの関係を調べている。その結果によるとシンジオタクチック型では両端間距離が大きくなると双極子モーメントが小さくなり、アイソタクチック型に比べて一般に双極子モーメントが小さくなる傾向が示されている。これらの結果と十分比較できるだけの実験データは現在そろっていないが、現在得られているデータは大体同じ傾向を示すことがわかっている。

参考論文はアイソタクチック型の場合に主論文と同じ方法によって、両端間距離の2乗平均、双極子モーメントなどを計算したもので、これらを合わせて立体規則性高分子の広がりや双極子モーメントに関する理論的研究として一連のまとまった研究になっており、この方面の問題としては最も一般的な形式で取り扱ったものとして優れた労作である。

要するに、著者森次雄は立体規則性高分子の広がりや双極子モーメントの統計的性質を詳しく研究し、この研究分野に種々の新しい知見を加え、寄与貢献するところ少なくない。主論文および参考論文を通じ、著者が高分子物理学について豊富な知識と研究能力をもっていることを認めることができた。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。