The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	赤外スペクトルによる立体規則性高分子の構造に関する研究
Author(s)	小林, 雅通
Citation	大阪大学, 1969, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30043
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【18】

氏名・(本籍)	小林雅通（こばやしまさみち）
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 1817 号
学位授与の日付	昭和 44 年 9 月 30 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	**赤外スペクトルによる立体規則性高分子の構造に関する研究**
論文審査委員	(主査) 教授 田所 宏行 (副査) 教授 藤田 博 教授 宮沢 辰雄

論文内容の要旨

本論文は赤外吸収スペクトルによる立体規則性ポリマーの分子構造の研究に関するもので，以下の三つの部分より構成される。

第一部 The Infrared Absorption Bands Characteristic of the Helical Conformation of the Isotactic Polymer Chains：アイソタクチックポリスチレン$(-CH_2-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}-)_n$ (IPS) の結晶化試料について測定した赤外吸収スペクトルには，分子鎖の (3/1) らせん構造に特有な吸収バンドが多数観測される。IPS およびその重水素化物〔IPS-2-d_1：$(-CH_2-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CD}-)_n$, IPS-1, 1-$d_2$：$(-CD_2-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}-)_n$, IPS-r-$d_5$：$(-CH_2-\underset{\underset{C_6D_5}{|}}{CH}-)_n$〕の赤外スペクトルの測定結果から上記の特有バンドは主として主鎖の振動に基くものであることが示された。

IPS の分子振動は 800cm^{-1} より高波数の領域については近似的に主鎖の振動と側鎖（ベンゼン環）の振動とに分離して取り扱うことができる。また IPS と同じ (3/1) らせん構造を有するアイソタクチックポリプロピレン $(-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-)_n$ (IPS) およびその重水素化物のスペクトルと比較した結果，主鎖の振動に関しては IPS と IPP とに共通な分子内ポテンシアルが適用できることが予想された。したがって，IPP の完全な分子モデルについて行なった基準振動の計算より求めた力の定数を，ベンゼン環を一体と考えた IPS の近似モデルに直接転用して基準振動の計算を行なって特有バンドの帰属を明らかにした。IPS と IPP とを比較した結果，両者の特有バンドは互いに良く類似した振動型に対応していることが明らかにされた。

第二部 Infrared Spectra and Regular Sequence Lengths in Isotactic Polymer Chains：

第一部で述べたアイソタクチックポリマーのらせん構造に特有な吸収バンド（らせんバンドと名付ける）は一定のコンホメーションの繰り返しよりなる規則正しい構造を有する一本の分子鎖内における隣接構造単位間の相互作用に基くものであって，分子鎖が不規則な構造に移行するにつれてらせんバンドの吸収強度は著しく減少する。このような，一般に結晶性ポリマーの赤外吸収バンドに特徴的な crystallization sensitive character の本質を明らかにするために，各らせんバンドが現われるために必要最小限の規則的 sequence の長さ（critical sequence length : m モノマー単位数）を求めることを試みた。

スチレンと重水素化スチレン（スチレン-2-d_1）との種々の割合の共重合物（高度に結晶化した試料）の赤外スペクトルを測定すると，1スチレン構造単位当りのらせんバンドの吸収強度は共重合物中における重水素化スチレンの濃度が増して，通常のスチレン連鎖の統計的な長さが短かくなるにつれて著しく減少することが明らかにされた。

吸収強度と共重合物組成の関係を解析して上記の critical length m の値を各らせんバンドについて求めた。たとえば，IPS の 920 および 1083cm^{-1} バンドについてはそれぞれ $m \simeq 10$ および 5 なる値を得た。

このように m の値は振動型の相異のために，それぞれのらせんバンドによって異なっているが，これは試料の状態変化に対するらせんバンドの sensitivity の相異によく対応している。

IPP についても同様な考察から 998cm^{-1} バンドについて $m \simeq 10$ なる値を得た。

第三部　Conformational stability of Isotactic Polymer Chains in Solution : 第二部で得た高分子鎖中の規則的 sequence の長さとらせんバンドの赤外吸収強度との関係を用いて，溶液中における高分子鎖のコンホメーションの規則性について考察した。

IPS の二硫化炭素溶液の赤外スペクトルを室温～110°C の範囲に亘って測定すると，温度低下に伴ってらせんバンドの強度が連続かつ可逆的に著しく増加することが見出された。とくに－60 °C 以下においてはらせんバンドの強度は高度に結晶化した試料に匹敵する値を示し，溶液中においても低温では分子鎖は極めて規則性の高いらせん構造をとり得るものと考えられる。

同様なことは IPP の二硫化炭素—クロロホルム溶液についても見出された。このような現象は結晶性アイソタクチックポリマーの場合に限らず，非晶性アイソタクチックポリマーの代表的な例であるアイソタクチックポリ -*p*- クロルスチレンの二硫化炭素溶液（ゲル）についても見出された。

このように，アイソタクチックポリマーの TG 型らせん構造は結晶領域のみならず，非晶領域においても熱力学的に安定であることが結論された。

らせんバンドの吸収強度依存性を簡単な統計熱力学的分子モデルを用いて解析し，分子鎖の規則的ならせん部分と不規則な部分とのエンタルピー差 ΔH およびエントロピー差 ΔS を算出した。

シンジオタクチックポリプロピンレン，ポリアレン，トランス -1, 4- ポリブタジエン，ポリエチレンオキシドの溶液についても赤外スペクトルの温度変化を測定し，溶液中における安定な分子鎖コンホメーションを結晶中の場合と比較して考察した。

論文の審査結果の要旨

本論文は赤外吸収スペクトルによる立体規則性ポリマーの分子構造の研究に関するものである。種々のビニル系アイソタクチックポリマーの結晶化試料の赤外スペクトルには，分子鎖のらせん構造に特有な吸収バンドが多数観測される。第一部ではこれらの特有バンド（らせんバンド）と分子構造との関連性を明らかにするためにアイソタクチックポリスチレン (IPS) $[-CH_2 \cdot CH(C_6H_5)-]_n$ について (1)重水素によるスペクトル変化の考察，(2) IPS と同じ (3/1) らせん構造を有するアイソタクチックポリプロピレン $[-CH_2 \cdot CH(CH_3)-]_n$ およびその重水素化物との比較および (3)基準振動の計算を行って多くのらせんバンドの振動の帰属を明らかにした。

これらのらせんバンドは規則正しい構造を有する分子鎖に特有なもので，分子鎖が融解，溶解によって不規則な構造に移行するにつれて，その強度は著しく減少する。

第二部ではこのような結晶性ポリマーの赤外バンドに特徴的な crystallization sensitive character の本質を明らかにする目的で分子鎖の規則性と赤外吸収強度との関係について考察した。スチレンと重水素化スチレンとの種々の割合の共重合物（高度結晶化試料）について吸収強度を測定すると，1スチレン構造単位当りの強度は共重合物中の通常スチレン連鎖の統計的な長さが短かくなるにつれて著しく減少することが見出され，また吸収強度と共重合物組成との関係を解析することによって，各らせんバンドが現れるに必要最小限の規則的連鎖長（critical length : m）を得た。この値は振動型の相異のためにそれぞれのバンドで異なるが，これによって試料の状態変化に対するらせんバンドの sensitivity の差異を説明できる。

第三部では上記の結果に基いて非晶状態とくに溶液中における高分子鎖のコンホメーションの規則性について考察した。IPS の二硫化炭素溶液の赤外スペクトルにおいて，らせんバンドの強度は温度低下と共に連続かつ可逆的に増加し，$-60°C$ 以下では結晶化試料に匹敵する値を示すことが見出され，IPS 分子は溶液中においても極めて規則性の高いらせん構造をとり得るものと推定された。またその他のアイソタクチックポリマーについても TG 型らせん構造が結晶領域のみならず溶液状態においても熱力学的に安定であることが結論された。さらに吸収強度の温度依存性の解析から分子鎖の熱力学的安定性について考察し興味ある結果を得た。

以上の如く小林君の研究は高分子構造化学の分野に新たな重要な知見を提供したもので，理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。