



Title	結晶性高分子のコンホメーションとパッキングの安定性
Author(s)	田井, 和夫
Citation	大阪大学, 1974, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/31149">https://hdl.handle.net/11094/31149</a>
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、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>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

氏名・(本籍)	田井和夫
学位の種類	理学博士
学位記番号	第3190号
学位授与の日付	昭和49年9月11日
学位授与の要件	理学研究科高分子学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	結晶性高分子のコンホーメーションとパッキングの安定性
論文審査委員	(主査) 教授 田所 宏行 (副査) 教授 藤田 博 教授 角戸 正夫 講師 小林 雅通

### 論文内容の要旨

従来、種々の結晶性高分子の結晶構造および分子構造はX線回折、赤外およびラマンスペクトル、その他の方法により決定され、高分子鎖が結晶領域でそれぞれに特徴的なコンホーメーションをとり、またそれぞれに特有なパッキングの仕方で分子鎖が寄り集まって結晶格子を構成していることが明らかにされている。

本研究では種々の結晶性高分子のコンホーメーションとパッキングの安定性を検討するため、分子内および分子間相互作用エネルギーの計算を行なった。

#### 第Ⅰ章 結晶性高分子のコンホーメーションの安定性

ポリエーテル  $[-O-(CH_2)_m-]$ ,  $m=1 \sim 4, 6 \sim 12$ , ポリチオエーテル  $[-S-(CH_2)_m-]$ ,  $m=2, 3, 5$  については田所研究室でX線回折、赤外吸収、およびラマンスペクトルを用いて構造解析がなされている。その結果結晶多形（例えばポリオキサシクロブタンはコンホーメーションの異なる3種の変態を持つ）や固相転移のような興味ある現象が見出された。本研究ではポリエーテルとしてポリエチレンオキシド、ポリオキサシクロブタン、ポリチオエーテルとしてポリエチレンスルフィド、ポリトリメチレンスルフィド、およびアイソタクチックポリマーとしてitポリ-1-ブテン、itポリメタクリル酸メチルの安定なコンホーメーションを分子内相互作用エネルギーの計算より求めた。

これらの計算の途上でらせんおよび映進対称共に適用できるエネルギー計算の方法を開発した。計算結果は、itポリメタクリル酸メチルを除いて、これらの高分子のX線解析により決定された構造をよく説明することが出来た。itポリメタクリル酸メチルの場合は例外で、最も低いエネルギー極小は(%)らせんに対応し、実際の(%)らせん構造に対応する極小との間には3.0 kcal/molのエネル

ギー差があった。しかしこのポリマーでは側鎖が大きくかつ極性基を含むため大きな分子間相互作用が予想されるので、分子間相互作用の影響で(?)らせんをとるものと考えられる。また対応するポリエーテルとポリチオエーテルの分子構造の違い(例えばポリエチレンオキシド、T<sub>2</sub>G型らせんとポリエチレンスルフィド、G<sub>2</sub>TG<sub>2</sub>T映進面型構造、ではそのコンホメーションは全く異なる)についてもエネルギー計算をもとに考察を進めた。以上の計算結果より次の2つの経験則を導くことが出来た。

(1) 高分子鎖のコンホメーションは一般に主として分子内相互作用エネルギーによってきまるが、結晶格子中では分子間相互作用により更に若干の変形を受ける。

(2) 複数個のエネルギー極小のあるときにはそのうちで結晶格子中でうまくパッキング出来るものが実際に出現すると考えられる。

## 第Ⅱ章 ビニルおよびビニリデン系高分子における安定な局所コンホメーション

アイソタクチックおよびシンジオタクチックポリプロピレン、ポリイソブチレン、およびポリ塩化ビニリデンについて、順次連鎖の短いモデルから長いモデルに到る段階的な分子内エネルギーの計算を行なった。得られた安定な局所コンホメーションをもとにして、分子鎖が一次元空間群の対称を満す条件(らせん、映進面、などの対称)を考慮し、無限に長い分子鎖の構造を導いた。得られたコンホメーションは、あらかじめらせん対称あるいは映進面対称を仮定した計算結果(I章と同じ計算)、およびX線回折により決定された構造と良い一致を示した。これらの結果より次の経験則を導いた。

(3) 高分子鎖のコンホメーションはその短い連鎖の局所的に安定なコンホメーションを計算することにより予想される。

## 第Ⅲ章 ポリエチレンのパッキングの安定性

ポリエチレンにはパッキングの異なる2種の結晶変態(斜方晶系および単斜晶系)がある。従来報告されているポリエチレン結晶に対するエネルギー計算では上述の結晶の対称をあらかじめ仮定して行なってきた。本研究では従来の計算の欠点(何故斜方、単斜型の2種のパッキングが出現するのかが明らかにされない)を補うため、種々の分子鎖集合モデルに基づいて、分子間相互作用エネルギーを計算した。得られた極小エネルギーのパッキングは実際の斜方晶系および単斜晶系ポリエチレンの構造と良く対応すると共に、それらの格子定数も再現した。また既述のポリエチレンの2種のパッキング様式の外にポリメチレン鎖を持つアルカン誘導体の種々のパッキング様式も、上述の計算によりすべて説明することができた。以上の結果より次の経験則を導いた。

(4) 分子鎖のパッキングについては少数の隣接分子鎖(例えば2分子鎖)間の相互作用エネルギーの関係が最も重要な役割を演じ、分子間エネルギーが極小になるパッキングのうち結晶の対称を満すものが出現すると考えられる。

最後に上記の計算の基礎になっている非結合原子間ポテンシャル関数について考察し、(a)コンホメーションを再現する分子内の計算に適したもの、(b)低温の格子定数を再現するものおよび(c)室温のそれを再現するもの、を求めた。それぞれの関数間の違いを一つのパラメーターを用いて表わし、それと構成原子の非調和熱振動との関係について検討した。

## 論文の審査結果の要旨

田井和夫君の論文は結晶性高分子における分子鎖のコンホメーションや結晶格子中のパッキングの安定性を分子内および分子間相互作用エネルギーの計算に基いて考察し、実際にX線解析によって決定された構造と比較検討したものである。従来種々の結晶性高分子の構造はX線回折、赤外、ラマンスペクトル等によって解明されてきたが、それぞれに特有な分子構造あるいは結晶構造を安定ならしめている因子を究明することは高分子の構造を総括的に理解する上に極めて重要な課題である。

本論文はまず多くのポリエーテル、ポリチオエーテル、およびアイソタクチックポリマーについて、らせん対称および映進対称の条件下に分子内相互作用を計算した結果、it-ポリメタクリル酸メチルの例を除くすべてのポリマーについてエネルギー極小は実際の分子構造と極めてよく対応することを明らかにした。また複数個のエネルギー極小がある場合には結晶格子中のパッキングに都合のよいコンホメーションが実際に出現することを示した。分子内相互作用エネルギーの中でも、とくに近距離にある原子対の相互作用が重要であって、高分子鎖の局所的に安定なコンホメーションと結晶領域における規則的なコンホメーションの間には密接な関係のあることを明らかにした。

さらに結晶格子内におけるパッキングの安定性を考察するために、一例として平面ジグザグ型ポリメチレン鎖の種々の凝集状態のポテンシャルエネルギーを計算した結果、安定なパッキングは実際のポリエチレンの斜方晶系および単斜晶系格子、あるいはアルカン誘導体に見出されているパッキングとよく対応することを見出した。

これらの結果は結晶性高分子の構造研究、さらに結晶多形および転移現象の研究に重要な知見を与えるもので、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。