

氏 名	こ 近 だ ま か 近 田 英 一
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 81 号
学位授与の日付	平 成 7 年 3 月 24 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	工芸科学研究科機能科学専攻
学 位 論 文 題 目	MOLECULAR MECHANICS ANALYSIS OF POLYMER CONFORMATION (分子力学計算を用いた高分子のコンホメーション解析)
審 査 委 員	(主査) 教 授 木 村 良 晴 教 授 荒 木 長 男 教 授 北 尾 敏 男

論 文 内 容 の 要 旨

申請者(近田英一)は、今日の計算化学の一つの主流をなす分子力学計算プログラム MM2 (Molecular Mechanics, Version 2) を発展させ、高分子の分子構造を解析するためのより優れたプログラムを開発した。このプログラムにより、孤立高分子鎖の立体構造および分子内運動について詳細な検討を行うとともに、新たに独自に開発したプログラム MBES (Molecular Birefringence Estimation System) により、高分子材料の光学異方性の理論計算を可能にした。これらのプログラムを検証するために、モデル高分子を合成し、その光学的および力学的諸性質を実測し、得られた結果が計算結果とよく一致することを示した。学位論文は英語で書かれており、以下に述べる序章および 1 ～ 4 章により構成されている。

序章 (General Introduction) では、まず分子力学 (MM) の計算の原理と具体的計算方法の発展過程を解説し、目的とする研究には MM が最も適していると結論している。続いて MM 法による分子の安定コンホメーションの計算原理に触れ、分子内相互作用の大きさ (立体エネルギー) を決定するには、分子を構成する総ての結合にあずかる原子の組み合わせに対する力場とそれに関する力学的 parameter を決めることが不可欠であることを述べている。現在までに、かなりの数の parameter が報告されているが、まだ不足しているものが多く、著者は必要な parameter を推定することから研究を開始している。

第 1 章では、まず種々の立体規則性を有するポリオレフィンおよびビニルポリマーを対象として、それらの安定コンホメーションを計算した。ここではモデルとして、それぞれの 10 量体の安定コンホメーションを計算により決定している。さらに、固有複屈折の値をより精度高く決定しうるプログラム MBES を開発し、得られた立体構造に基づき、これら高分子の固有複屈折を計算している。そして、これらの固有複屈折と既に発表されている文献値とを比較し、極めて良い一致が認められたことから、孤立分子の安定コンホメーションと光学異方性の推定に MM2 および MBES が有力であると結論している。

第 2 章では、種々の置換基を有する非晶性ポリウレタンを合成し、分子構造と複屈折との関係を研究した。ethylene glycol ならびにその 5 種類の置換 diol と *m*-xylylene diisocyanate とからなる 6 種類の非晶性ポリウレタンを合成し、これらのポリウレタンを溶融紡糸して繊維状の試料を得た。これらの試料を種々の倍率まで延伸し複屈折を測定した。一方、MM2 によりこれらのポリウレタンに対して安定コンホメーションを予測して MBES により固有複屈折を算出し、diol 単位上の置換基が光学異方性に及ぼす影響について詳細に検討した。特に、phenyl 基を置換基とするポリウレタンの方が、methyl 置換体よりも光学異方性が小さいものと予測されたが、実測値は反対の結果となった。エネルギー計算の結果からは、

大きな分極率異方性を有する phenyl 基が容易に回転し得ることが明らかになり、この回転を考慮することにより、実測された結果を無理なく説明することができた。この結果は、分子力学計算が高分子鎖の局所運動モードによる緩和を特定し得る可能性を示唆している。

第3章では、分子の局所運動が低温まで保たれているとされる、非晶性ポリマーの一つであるポリカーボネートの -70°C 近辺での緩和と分子運動との関係について検討した。Bisphenol A ポリカーボネートと、その phenyl 置換体である Bisphenol AP ポリカーボネートとを合成し、貯蔵弾性率 (E') および損失弾性率 (E'') の温度分散を測定した。非晶性主転移 T_g はそれぞれ $+150^{\circ}\text{C}$ および $+174^{\circ}\text{C}$ と異なるが、局所モードの緩和がともに $-70 \sim -80^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で起こることを確認した。MM によるコンホメーション解析の結果から、carbonate 基および oxycarbonyl 基の回転壁がともに小さく、これらの回転が低温においても凍結されることなく起こることが応力緩和をもたらし、ポリカーボネートの強靱性の原因となっていると推論している。

第4章では、ポリイミドに類似したガラス状耐熱性高分子であるポリパラバン酸 (PPA) の分子鎖の局所運動について検討した。4, 4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) から得られる PPA-M、および MDI と 4, 4'-diisocyanato-3, 3'-dimethylbiphenyl (TODI) の 1:1 ランダム共重合体である PPA-TM は -80°C 付近に γ 緩和を、 100°C 以上の温度領域に大きな β 緩和を示す。この動的機械的性質を明らかにするために、分子鎖のコンホメーションを推定し、局所回転運動の解析を行った。その結果より、PPA-M ではメチレン基とフェニレン基の C-C 結合の回転障壁が最も低く、メチレン基の回転が γ 緩和の主要モードであることを認めた。また、パラバン酸環とフェニレン基との間の N-C 結合回りの回転障壁もかなり低いこと、そして、この回転モードが PPA-M および PPA-TM 両者の β 緩和の主要モードであることを明かにした。

論文審査の結果の要旨

論文にまとめられている研究成果は、ガラス状もしくはゴム状高分子の材料の分子構造と特性の予測に関するものである。従来、この分野の研究は、主として熱力学や統計力学に基づく理論的解析とそれを証明することを目的とした実験により発展してきた。申請者が、低分子を主たる対象として発展してきた計算化学の手法を、構造原子数が格段に多い高分子の立体構造の研究に取り入れ、非晶性高分子鎖の立体構造を推定し得る興味深い手法を開発したことは高く評価される。さらに simulation の結果と実測したデータの比較から、種々の分子構造を有する高分子の物性に関する多くの情報を導き出したことは、高分子科学の領域における計算化学の在り方を示唆したものとして高く評価できる。勿論、高分子材料の性質は、孤立分子鎖の構造によって一義的に決まるものではなく、その集合状態をも反映しているため、molecular mechanics 法以外の計算方法を組み合わせることが望ましいが、このような膨大な計算は通常のコンピュータの計算能力から判断して容易ではない。従って、集合状態における高分子の運動性に関する考察はかなりの部分を推論によってはいるが、現状ではやむを得ないと考えられる。本論文については、こうした欠陥を補うために、実験を行ない、得られた実際のデータと計算結果とを十分に比較検討しており、学位論文として十分な内容であると結論される。

なお、本論文の内容は、以下に示す申請者を筆頭著者とする4編の英文の学術論文としてまとめられている。

1. Masakazu Konda, Hideki Yamane, Yoshiharu Kimura, and Toshio Kitao ; Molecular Mechanical Analysis of Polymer Conformation 1. Relation between Molecular Conformation and Birefringence of Common Olefinic and Vinyl Polymers, SEN-I GAKKAISHI, 49, 339~351 (1993)
2. Masakazu Konda, Hideki Yamane, Yoshiharu Kimura, and Toshio Kitao ; Molecular Mechanical Analysis of Polymer Conformation 2. Relation between Chain Conformation and Birefringence of

Stretched Non-Crystalline Polyurethanes with Various Substituent Groups, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 1985~2001 (1994)

3. Masakazu Konda, Yoshiharu Kimura, and Toshio Kitao ; Molecular Mechanics Analysis of Polymer Conformation 3. Local Chain Motions and Relaxation of Polycarbonates with Different Side Groups, *SEN-I GAKKAISHI*, **51**, 62~71 (1995)
4. Masakazu Konda, Yoshiharu Kimura, and Toshio Kitao ; Molecular Mechanics Analysis of Polymer Conformation 4. Local Chain Motions and Molecular Relaxations of Poly(parabanic acids), *Macromol. Theory Simul.*, **4**, 1039~1054 (1995)