

長鎖状高分子のローカルレギュラリティー に関する統計論的考察*

呉 祐 吉**・篠 原 昭**

(1957年9月20日受理)

Yukichi Go and Akira SHINOHARA: A Statistical Consideration on the
Local Regularity of Long Chain High Polymer Compound.

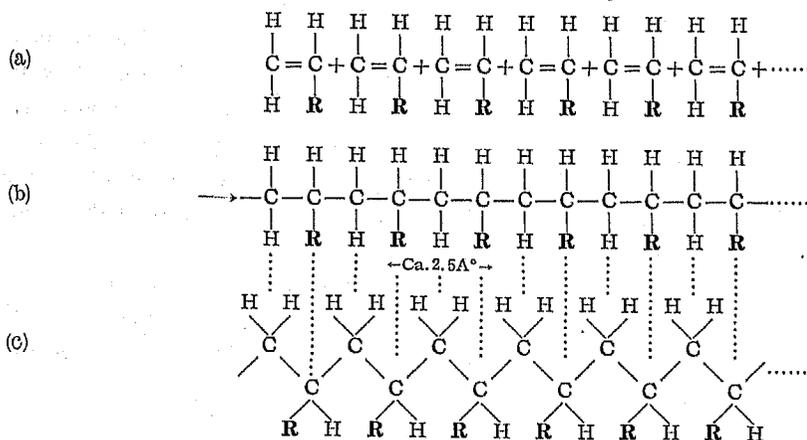
I. At random S-I—Stereo Block Polymer

Ziegler—Natta¹⁾の不均一系重合触媒によつてオレフィン系炭化水素のアニオン重合を行わせると、従来の触媒によるラジカル重合の場合には、非晶性の重合物としてしか得られなかつたポリプロピレン、ポリブチレン、ポリスチレンが皆結晶性のものとして得られ、高融点を示し、難溶解性となる。これらの重合物は明かに、より規則正しい立体構造をもつことが推定され、X線解析の結果からもこれが確められ、第1図 (b, c) のような構

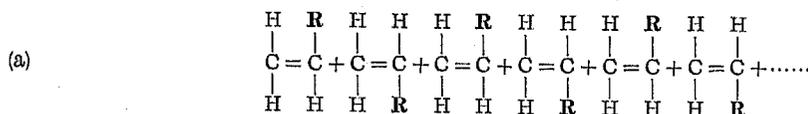
造をとるものと考えられる。図からも明かなように側基—Rが全部同じ側に出ているところから、Nattaはこのような構造をとる重合物を Isotactic polymer と名づけた。

またブタジエンから得られたものは²⁾第2図 (b, c) のような立体配置をとり、側基—Rが1ヶずつ反対側に出ているところから、Syndiotactic polymer と名づけられた。これらに対して従来の重合触媒によるラジカル重合で得られた非晶性の重合物はこの側基—Rが第3図の如く at random にその向きを変えていると考えられるところから Atactic polymer と名づけられた。

第1図 Isotactic Polymer



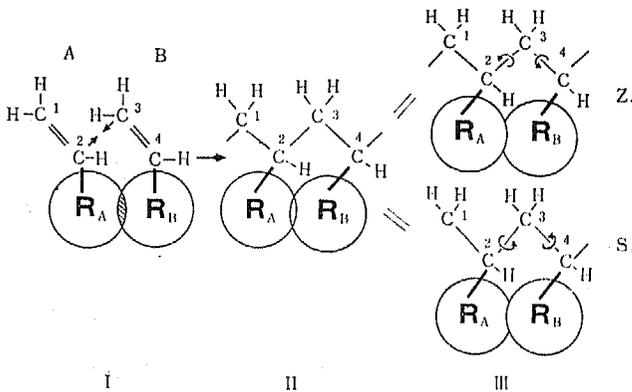
第2図 Syndiotactic Polymer



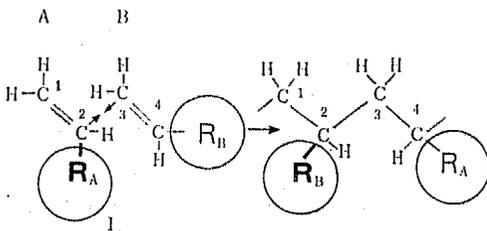
* 本報の一部は高分子討論会 (1957, 名古屋) で講演

** 信州大学繊維学部 繊維物理学教室

第5図



第6図



(a) 若し側基 R_A 及び R_B の半径の和が、IIにおける $C_1-C_2-C_3-C_4$ 連鎖が同一平面上に並ぶ時の(水島・島内両氏の表示に従えば、T, T, T結合をとるとき) $C_2 \leftrightarrow C_4$ の距離 2.53 \AA より大である場合には第6図のような近づき方をして重合する方(以後S型とする)が第5図のような近づき方をして重合する(以後I型とする)より、より大きな確率をもつと考えられる。この時 C_2-C_3 及び C_3-C_4 原子価結合のまわりの分子内回転(T \rightarrow G)は温度によつて規定されるから、温度が高い程両側基は互に他をさけ得るからこの両者の確率の差は少なくなり、温度が低い程その差は大きくなって、第6図のようなS型の重合が第5図(I型)のそれに比してより大きい確率を以つて起ると考えられる。

(b) 逆に R_A 及び R_B の半径の和が 2.53 \AA より小さい時はいずれの重合の確率も殆ど等しくなると考えてよいであろう。然しこの場合にもし R_A , R_B 間に牽引力が働く時はI型の確率がS型より大となると考えられる。

また(a)の場合に、より少い確率でI型に重合した場合を考えると、 $R_A \leftrightarrow R_B > 2.53 \text{ \AA}$ であるから R_A と R_B とは互に避け合わなければ重合することができない。従つて

C_2-C_3 , C_3-C_4 軸の周りにT \rightarrow G回転或は必要なだけの回転をしあつて、鎖の方向に伸長力の加つた時には安定なところで落つことになる。その時何れかの方向に避け合うかが問題であるが、 R_A に対して R_B が避ける方向は $C_1-C_2-C_3-C_4$ の平面に対して、 R_A 及び R_B が出ている逆の方向に向つて避けるのが、関連して動くH原子との立体障害をも考え合せて、より確率が大きいと考えられている。この回避は C_3-C_4 結合軸の回転によつて行われる訳であるが、次に結合するモノマー単位に関しても同様の回避が同様の方向に行われるから、分子鎖は螺旋状によじれた形態となるのが最も確らしい事になる。又主鎖の平面に

対してRの出かたは右側か左側かしかないから、この螺旋のねじれの方向も二通りしか無い事になる。この二通りをS型螺旋とZ型螺旋として区別する。第5図, IIの上の場合はZ型螺旋に相当する。

次に[a]の場合でもより大きな確率の第6図のようなS型重合をする場合には、 R_A , R_B は衝突しないから、何時も同じ形に落つことになる。

[2] 不均一触媒によるアニオン重合の場合には、触媒表面の牽引中心に規定されて、A, B両モノマーの近づき方はI型かS型か何れかの場合に定められてしまうと考えられ、第5図の場合には Isotactic Polymer となり、第6図の場合には Syndiotactic Polymer になるわけである。

ここで問題を一般化するために Isotactic 或は Syndiotactic なる表現を鎖状分子全体の場合にだけ用いずに、鎖状分子の一部が部分的にS型の連結或はI型の連結をした場合にも、Syndiotactic (polymer) part 或は Isotactic (Polymer) part というふうに表現することにする。かく考えると Atactic polymer は at random な Syndiotactic polymer part と Isotactic polymer part から成る "Stereo Block polymer" ということができる。

そしてこの Isotactic part と Syndiotactic part のそれぞれの部分重合度の総和の比, N_S/N_I を考え、

$$\frac{N_S}{N_S + N_I} \times 100\% \text{ を Syndiotactic \% (S\%) と呼び}$$

$$\frac{N_I}{N_S + N_I} \times 100\% \text{ を Isotactic \% (I\%) と呼べば}$$

Natta の Syndiotactic polymer は $S\% \approx 100\%$ ($I\% \approx 0$), Isotactic polymer は $I\% \approx 100\%$ ($S\% \approx 0$) の

場合となり、Atactic polymer は $0\% < S\% < 100\%$ ($100\% > I\% > 0\%$) なる中間領域に存在していると考えられる。

そして Atactic Polymer の場合に $S\%$ が 0 と 100% との間の何処に存在するかは前述の如く、 $R_A \leftarrow R_B$ の距離と $C_2 \leftrightarrow C_4$ の距離との関係並びに $C_2 \leftrightarrow C_4$ の変化を支配する熱運動すなわち温度によつて定まるものと考えられる。

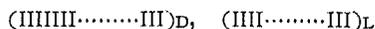
一般のヴィニールポリマーの側基、例えば $-R$ として、 $-OH, -CN, -COOH, -COOCH_3, -O-CO-CH_3, -Cl, Br, -CH_3, -CH_2-CH_3$ 等を考えると、これらが 2 ケ並ぶための距離は 2.53 \AA より大であるからラジカル重合で得られる Atactic polymer 即ち $I-S$, Stereo Block polymer は皆 $S\% > 50\%$ で、なお 50% より $S\% = 100\%$ への偏位はこれら側基の立体障害の程度で定まるものと考えられ、しかも前述の如く低温で重合が行われる程 $S\%$ は大となる、即ちより Syndiotactic になる。然し重合温度がいくら上つても ($R_A R_B$ 間に牽引力が働かない場合には) 50% よりは小さくならないものと考えてよいであろう。

結局 A, B 両モノマーが近づいて重合を起すとき (ここではすべて head to tail の結合のみを考えている)、 A モノマーの側基 R_A の方向に対して B モノマーの側基 R_B の方向が同じ側にあるか、反対側にあるかだけを区別して、同じ側にある時に、その結合の仕方を Isotactic な結合型 (I) とし、反対側にある時にその結合の仕方を Syndiotactic な結合型 (S) と呼ぶことにすれば、第 1 図 第 2 図、第 3 図に示した Vinyl polymer は一般に次の如く分類される。

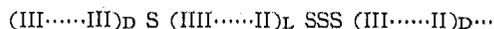
Syndiotactic polymer SSSSSSSSSS.....
 Isotactic polymer IIIIIIIII.....
 Atactic polymer SSISSSISIIIS.....

更に光学活性を問題にする時には、Isotactic の場合に主鎖の平面 ($TTT \dots$ 結合の時) に対して、前駆モノマー unit に向つて (第 5 図の如く、 R を下に向けた場合に) 左側に側基、 R が並んでいる場合を L の連鎖とすれ

ば、右側に並んだ場合は D の連鎖と云う事になる。従つて現在迄の不均一系触媒によるアニオン重合の時は一般に下記二者の混合物



であるか、若し僅かの Syndiotactic 結合が混在するものと仮定すれば、然も連続数が奇数の場合には、同一鎖中に両者が混在し得る事となつて、次の様な可能性も考えられる。



次にラジカル重合で得られる Atactic polymer の場合には $\dots SSS(III)D S(III)L SS(II)L SSS(III)D S(I)L SSSS(L)L$ の如くになつて、最も一般の場合 (あらゆる case を含むと云う意味に於て) と云う事になる。

然も前述の定義に従えば D 部は S 型螺旋を形成し、 L 部は Z 型螺旋を形成する。

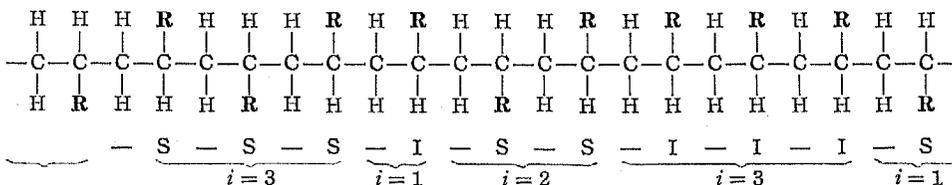
II. at random S-I-Stereo Block Polymer 内における S-I-結合の分布

a. 統計論的考察の対象

さてラジカル重合によつて得られる一般ヴィニールポリマー分子 1 ケを取り出し、その中の S, I 結合の分布を考える。例えば重合度 1000 の分子 1 ケをとりだして考えれば、若し Syndiotactic part と Isotactic part の夫々の部分重合度の総和の比が $N_S/N_I = 1$ 、即ち $S\% = 50\%$ ($I\% = 50\%$) の時にはそれぞれの部分重合度の総和は $N_S = 500, N_I = 500$ となる。

$N_S = 500$ の中には S, SS, SSS, \dots 等が分布し $N_I = 500$ の中には I, II, III, \dots 等が分布している。 S 或は I の連続結合数 (連続部分重合度) を i で表わすとする。

i の数え方は簡単に側基 R が同じ側に或は交互に連続して出る数を数えてはいけなないのであつて、あくまで結合の仕方によるのであるから、前の単量体の R に対して同じ側に 1 回出た時は I 1 ケ、反対側に 1 回出た時は S 1 ケとする。明瞭にするために図示すれば



これから統計論的に問題にしようとする対象は

i) i ヶ連続するものが1分子の中に何回出現するかの回数 x_i の最も確からしい値。

ii) 次に i ヶ連続する x_i ヶのグループは1分子中に at random に分布しているわけであるが、それらグループ間の距離 j に着目して、 j なる距離が単量体の数、即ち部分重合度で数えて j なるもの数 a_j の最も確からしい値。

iii) $j \times a_j$ なる第1次積率 (moment) 及びこの積率が最大になる時の j の値、 J_0 である。

b. 一般式の誘導

統計論一般の形式に対比させるために求むべき対象の符号は同一にし、分子論的な表現を離れて一般式を誘導すれば、

i) N ヶのものを A ヶの群に分け、そのうち i ヶの元 (element) よりなる群の数が x_i になるようにする分け方の数を K とすると

$$K = A! / \prod_{i=1}^n (x_i!) \quad (1)$$

K は分配数であるから x_i ずつ分けられる確率と比例関係にある、従つて(1)式の形が n 次元位相空間で尖鋭であれば、 x_i の実現領域はほとんど K が極大となる近傍とみることができる。しかも次の附帯条件がある。すなわち

$$\sum_{i=1}^n x_i = A, \quad \sum_{i=1}^n i x_i = N \quad (2)$$

N は重合度に相当するから、実際にはある分布を示しているが、一応 N 、 A とも一定とみなし(1)式対数の対数をとると

$$\log K = \log A! - \sum \log x_i! \quad (3)$$

普通のボルツマン分布と異り、処要の x_i は比較的小さな値をとるわけであるからスターリングの公式をそのまま適用することはできない。一般に任意の M に対して $M! = \Gamma(M+1)$ なる関係があるから、これの対数に対してガウスの方法を用いると、一般に

$$\log_e M! = \frac{1}{2} \log_e 2\pi + \left(M + \frac{1}{2}\right) \log_e M - M + \frac{B_2}{1 \cdot 2M} + \frac{B_4}{3 \cdot 4M^3} + \dots \quad (4)$$

B_{2k} はベルヌーイ数である。もしこの公式の第5項以下を近似的に省略し得られるならば ($M > 1$ ならばほぼ満たされる), (3)式は

$$\log K = A \log A - \sum \left[\frac{1}{2} \log 2\pi + \left(x_i + \frac{1}{2}\right) \log x_i + \frac{1}{12x_i} \right] \quad (5)$$

K の極大点では

$$\delta \log K = - \sum \left[\log x_i + 1 + \frac{1}{2x_i} \left(1 - \frac{1}{6x_i}\right) \right] \times \delta x_i = 0 \quad (6)$$

条件(2)より

$$\sum \delta x_i = 0, \quad \sum i \delta x_i = 0 \quad (7)$$

ラグランジュの方法を用い、 α 、 β を任意定数とすると

$$x_i \exp \left[\frac{1}{2x_i} \left(1 - \frac{1}{6x_i}\right) \right] = \frac{A}{\alpha} e^{-\beta i} \quad (8)$$

左辺の指数項は x_i が大きくなると x_i に対して殆ど無視できる量であるから近似的に

$$\sum x_i \exp \left[\frac{1}{2x_i} \left(1 - \frac{1}{6x_i}\right) \right] \approx A \quad (9)$$

とみなすと、上の条件とから

$$\alpha = \sum_{i=1}^n e^{-\beta i} \quad (10)$$

$$N = A/\alpha \cdot \sum i e^{-\beta i} \quad (11)$$

(10)、(11)式から α 、 β を決めることができる

$$N/A = \sum i e^{-\beta i} / \sum e^{-\beta i} \quad (12)$$

いま $e^{-\beta} = a$ とおくと

$$\left. \begin{aligned} \sum_{i=1}^n a^i &= \frac{a(1-a^n)}{1-a} \\ \sum_{i=1}^n i a^i &= \frac{a}{1-a} \left(\frac{1-a^n}{1-a} - n a^n \right) \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

$$\frac{N}{A} = \frac{1}{1-a} - \frac{n a^n}{1-a^n} \quad (14)$$

$n = N - (A + 1)$ であり、 $a < 1$ でなければならないから右辺第2項の分母は1に近くなり、 a^n をも考慮して

$$\begin{aligned} N/A &= (1-a)^{-1} \\ a = e^{-\beta} &= 1 - A/N, \quad \alpha = \sum a^i = N/A - 1 \quad (15) \end{aligned}$$

$$\therefore x_i \exp \left[\frac{1}{2x_i} \left(1 - \frac{1}{6x_i}\right) \right] = \frac{A}{N/A - 1} \left(1 - \frac{A}{N}\right)^i \quad (16)$$

x_i が大きいと、いうまでもなくボルツマン分布になる。いまの場合は x_i は1以上が問題になる特殊な場合で、その意味では極大点からの偏位も予想されるが、それについては後で考慮する。(16)式の指数項を展開すると、高次項を省略すれば $1/2x_i$ となり、したがって1より大きな x_i に対して近似的に

$$x_i = \frac{A}{N/A - 1} (1 - A/N)^i - 0.5 \quad (17)$$

上の計算で A は任意においた定数であるが、次のように仮定して求めた。すなわち N ヶの元を m ヶの群に分ける分け方の数 k' は

$$k' = \frac{(N-1)!}{(N-m)!(m-1)!} = \binom{N-1}{m-1} \quad (18)$$

になる。いま N_0 ケの元を N_I ケ, N_S ケの 2 つの型に分けその各々が交互に生起するとすれば, N_I は N_S により, N_S は N_I により m ケあるいは $(m \pm 1)$ ケの群に分割されることになる。この場合の分け方の数は, その確率に比例するから, C を定数として, (18)式から

$$k = k'_I \times k'_S = C \binom{N_I-1}{m-1} \binom{N_S-1}{m-1} \quad (19)$$

前と同様 m の実現値は k を最大ならしめる値に近いものと仮定し, これを A とすると

$$A = m \binom{N_S \cdot N_I - 1}{N_S + N_I - 2} \quad (20)$$

$N_0 = N_S + N_I = 100$ とし, N_S/N_I の各比について A の値を求めると次表のごとくなる。

第 1 表

N_S	N_I	A	乱数表 ¹⁾ による実測値
500	500	250.50	254—253
400	600	240.48	258—257
300	700	210.42	211—210
200	800	160.32	156—155
100	900	90.18	89—88

400 : 600 の場合偏位が相当大きい, 本来この曲線の尖度が必ずしも大きくないために, この方法の限界を示すものと思われる。試みに $N_S = N_I$ の場合の分散を調べると, $N-1=M$, $m-1=n$ とおくと平均値 E は $E=1/A \times \sum n \binom{M}{n} = M/A \cdot 2^{M-1}$ となり, 分散 σ^2 は

$$\sigma^2 = \frac{M(M-1)}{2} \cdot 2^{M-2} + E - E^2$$

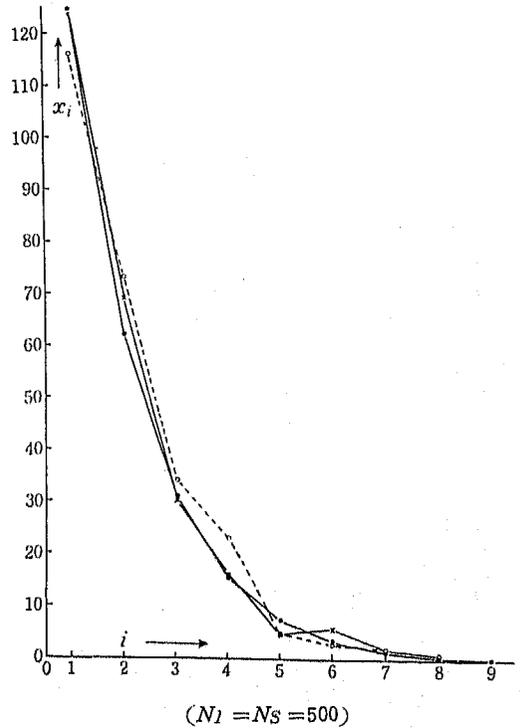
となる, 仮に $M=500$, $E=250$ とすれば標準偏差 σ は 15.5 となる。

この結果と乱数表より測定した結果とを比較して第 7 図, 第 8 図及び第 2 表に示した。

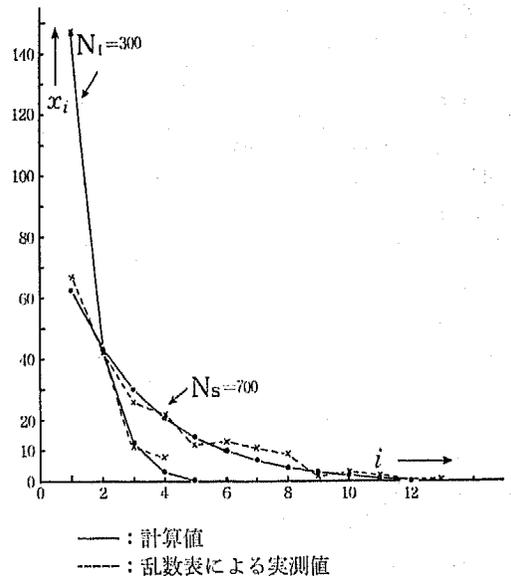
これらからもわかる通り, 相当粗い仮定の下でも上の方法でかなりよい推定が可能であることがわかった。なお標準偏差は二項分布であるために $\sigma = \sqrt{AP(1-P)}$ を用いればよい。理論値と測定値との偏位は主として A の値のそれによるとみてさしつかえない。

1) R.A. Fisher らの乱数表の最初の 1000 について調べた。

第 7 図



第 8 図



第 2 表

$N_0 = N_I + N_S = 1000$ とした場合の i と x_i , J_i との関係

$(x_i)_t$ は計算値, $(x_i)_m$ は乱数表による実測値, J_i は計算値である

$N_{I,S}$	100			200			300			400			500		
	90			160			210			240			250		
i	$(x_i)_t$	$(x_i)_m$	J_i												
1	80.5	73	11.85	127.5	119	7.31	146.5	147	5.50	143.5	171	6.44	124.5	124	7.46
2	7.6	8	123.55	25.1	28	38.52	43.6	43	21.24	57.1	56	16.05	62.0	69	14.00
3	0.8	2		4.6	8	197.35	12.7	12	74.48	22.5	15	41.02	30.8	30	29.81
4				0.6			3.5	8	329.90	8.7	10	107.73	15.1	16	71.33
5							0.7			3.2	2	322.44	7.3	5	135.91
6										1.0	1		3.4	6	241.21
7											2		1.5	2	334.40
8													0.5	1	
9															

$N_{I,S}$	600			700			800			900		
	240			210			160			90		
i	$(x_i)_t$	$(x_i)_m$	J_i									
1	95.5	110	10.05	62.5	67	15.38	31.5	34	30.78	8.5	8	110.73
2	57.1	58	16.04	43.6	42	21.27	25.1	20	38.52	7.6	5	123.55
3	34.1	38	26.93	30.4	26	30.86	20.0	19	47.53	6.8	7	140.50
4	20.2	24	46.94	21.1	22	44.14	15.9	8	59.05	6.1	6	163.34
5	12.0	16	78.86	14.6	12	62.22	12.6	17	72.46	5.4	7	195.79
6	7.0	5	137.20	10.1	13	94.57	10.0	17	94.57	4.8	3	194.64
7	4.0	3	233.50	6.9	11	136.45	7.9	7	118.53	4.3	4	243.67
8	2.2	2	492.70	4.7	9	192.39	6.2	8	159.16	3.8	3	244.27
9	1.1	1		3.1	2	324.53	4.9	7	191.65	3.0	3	324.53

ii) N_0 ケの元よりなる集団が N_I , N_S の2つの型に2分しているとする, その各型のうち i ケの元よりなる同型群に注目する, 相次ぐ同型群間の距離の分布は次のようにして求められる。

いま注目している群によつて N_0 ケの元は $(x_i - 1)$ ケの群に分けられる。 $(x_i - 1)$ ケの区間のうち, その距離(元1ケが距離1単位に対応する)が1, 2, ..., $i \dots n$ のものが $a_1, a_2, \dots, a_j \dots a_n$ ケ宛あるとすると, 前と同様にして (a_j が大きければ)

$$a_j \exp\left[\frac{1}{2a_j}\left(1 - \frac{1}{6a_j}\right)\right]$$

$$= \frac{x_i - 1}{N - (j-1)x_i - 1} \left(1 - \frac{x_i}{N - (i-1)x_i}\right)^j \quad (21)$$

但し j は $(i+1)$ から n までとする。

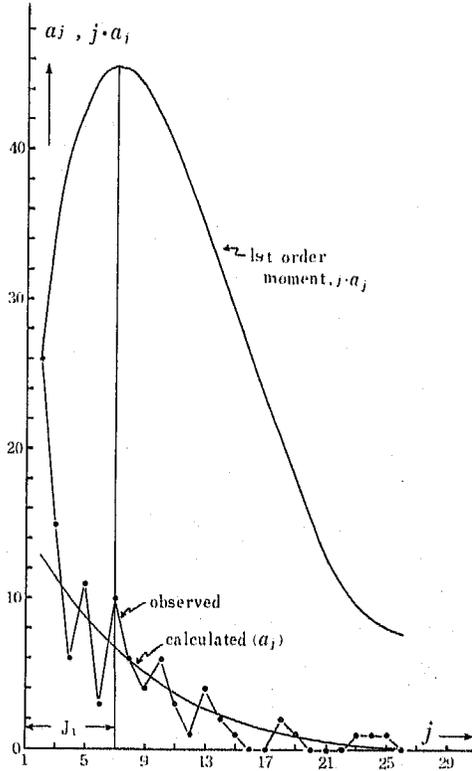
実際にとる a_j の値は前の N, A を用いると非常に小さく近似が悪くなるが, 乱数表による結果と比較すると第9図のようになり, 大体の傾向が一致する程度である。したがつてこのまま上式を用いることは, 少なくとも $a_j < 1$ に対して意味がうすれるので, N を大きくとり a_j がほぼ相似になるとみて一次の積率 $j \times a_j$ が極大をとる j の値 J_i を求めてみた。(21)式は近似的に

$$a_j = a_j \exp\left[\frac{1}{2a_j}\left(1 - \frac{1}{6a_j}\right)\right] - \alpha \quad (\alpha \text{ は定数}) \quad (21')$$

となる。 $\alpha / (a_j + \alpha)$ がほとんど無視できるならば(21)式に

1) (20)式の A に相当する

第9図



$i=1$ の場合の理論値と実測値

j を乗じて微分し、0 とおき(21')式を考慮すると

$$j \log_e B + 1 = \frac{\alpha}{\alpha_j + \alpha}$$

$$J_i = -(\log_e B)^{-1}, B = 1 - \frac{x_i}{N - (i-1)x_i} \quad (22)$$

実際にはこれで求めた J_i より10%内外小さな値をとるものとおもわれる。 J_i の値を第2表に示した。

C. 一般式の分子論的意味

与えられた Atactic Polymer の重合度分布の問題は後で考慮することにして、均一と仮定した場合の重合度を N_0 とする、この Polymer 1 分子中の Syndiotactic part 及び Isotactic part の部分重合度の総和はそれぞれ N_S, N_I である。いうまでもなく $N_0 = N_S + N_I$ である。 $\frac{N_S}{N_S + N_I} \times 100\% = \frac{N_S}{N_0} \times 100\% = S\%$ 及び $\frac{N_I}{N_0} \times 100\% = I\%$ はそれぞれ Syndiotactic Coupling 及び Isotactic Coupling をしている単量体の 1 分子中における“molar

fraction” に相当する。

この各々の molar fraction 或は N_S/N_I なる比は重合条件(温度, 触媒, 溶媒等)及びヴィニールモノマーの側基の種類(大きさ, 相互作用等)によつて決定さるべきものであつて、触媒機構, 分子構造論の立場から理論的に取扱わらるべき重要な問題である。

これが定まれば重合度 N_0 にそれぞれの fraction を乗じて、 N_S, N_I が求められ、 N_S 及び N_I を(2)式に代入して A が求められる。即ち A の中に重合条件及びモノマーの分子構造論的条件がすべて含まれている。

A が定まれば(2)式に代入して x_i が求められるわけであるが、この式の N は N_S 或は N_I を意味し、重合度 $N_0 = 1000$ とし、 $N_S/N_I = 1$ の時は $N_I = 500, N_S = 500$ となり、 $N_S/N_I = 7/3$ の時は $N_S = 700, N_I = 300$ となる。即ち後者の場合には Syndiotactic part の連続鎖員数が i であるグループの 1 分子中に出現する頻度を求めるには $N_S = 700$ を用い、Isotactic part のこれに相当する頻度は $N_I = 300$ を用いて決定される。例えば第2表からも明かなように重合度 1000 の時に Syndiotactic part と Isotactic part が等しく分配されているような Atactic Polymer では、それぞれの頻度分布は同じであつて、8ヶ連続しているものが約1回、7ヶ連続しているものが約2回、3ヶ連続しているものが約30回現われる。 $N_S/N_I = 7/3$ のように Syndiotactic に傾いているような Polymer では7ヶ連続している Syndiotactic の group は7回も現われるが、7ヶ連続の Isotactic group は殆ど現われない。5ヶ連続のものが漸く1回現われる。

次にこれ等 group 間の距離は(2)式によつて求められこの式中の N に対しては N_0 即ち分子全体の重合度が用いられる。

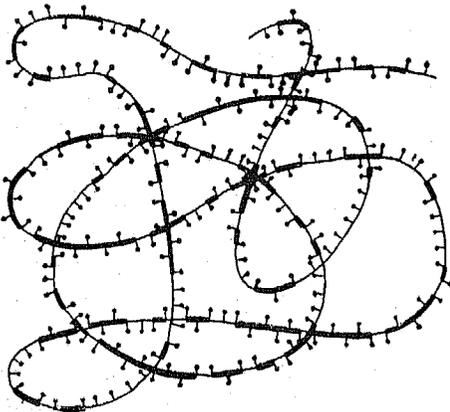
積率 (moment) $j \times a_j$ が極大の時の距離 J_i を求める時も N_0 を用い(2)式によつて決定される。 J_i は Longspacing の解釈に有効と思われる。

III. 屈曲巨大分子鎖中にあらわれる regular part(真直部分)の分布

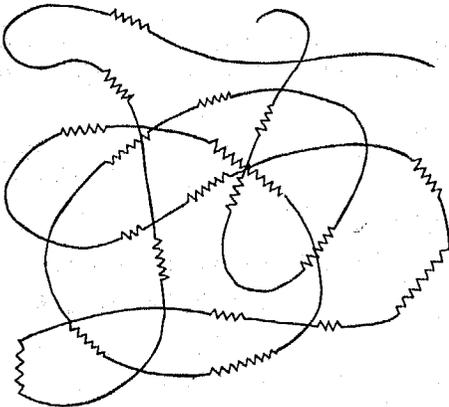
I 及び II においては鎖状分子の化学構造に関する regularity の分布に関して統計論的な考察を行つたが、一般に鎖状分子の部分的形態の regularity に関しても同様考察を進める事ができる。長鎖状炭素連鎖(パラフィン連鎖)を考えることにする。分子内回転に対しては T 及び G, G' の三つの可能性を考え、 T と G, G' 間の Potent-

tial energy の差を $\Delta E=530\text{cal.}$ ¹¹⁾ とすれば、 T と G 或は G' 結合の統計論的頻度の比は $e^{-\Delta E/RT}$ で表わされるからパラフィン鎖の時は 110°C 即ち $T=383^\circ$ で $e^{-\Delta E/RT}=0.50057 \approx 0.5$ となつて、 G 或は G' 位置は T 位置に対して $1/2$ の確率となる。従つて全体として T 位置と $(G+G')$ 位置の比は $1:1$ となる。従つて炭素数を1000とすれば $N_0=1000$, $N_T=N_0$, $a'=500$ として一般式(10), (20), (21)及び(22)はそのまま用いられることとなる。第10図に鎖状分子内 Syndiotactic part と Isotactic part の分布状態を示したが、屈曲鎖状分子内の部分的真直部分 (T 結合の連続) の分布を模型的に表わせば第11図の如くなる。

第10図



第11図



言うまでも無く A は $N_T/N_0, a'$ の比から(20)式で求められるが $N_T/N_0, a'$ は温度によつて異なるからそれぞれの T に対しては $e^{-\Delta E/RT}$ によつて計算をする必要があ

る。

勿論これは最も簡単な場合の例に過ぎない。また鎖状分子の部分的形態の regularity に作用する重要な因子には上記の熱運動に対する a) 温度の直接な影響の他に、b) 分子鎖に外部から働く伸長力即ち濃厚溶液に働く shearing force c) また分子鎖内部で自から伸縮しようとする力、即ち polyelectrolyte に対する pH の影響或はキレーシヨの問題、また d) 最近 Flory¹²⁾ によつて計算された concentration の影響等があるが、少くとも結晶化過程を取扱う場合には部分的形態の regularity に着目した統計論を更に考え合せなければならないと思われる。終りにここに注意しなければならないのは、熱運動が干渉する分子形態に関する regularity は化学的構造上の regularity と異り当然のことであるが、それが鎖状分子内を時間的に at random に移動する(と云うよりは生成、消滅する)ということである。そして化学構造上の regular part と重り合つた処だけが次項で述べるような分子配向の核となり得る訳で、実際に結晶化過程に役立つ部分の確率はこの両者の確率の積の形であらわされることになると思われる。然しこれは両方の確率が独立の場合である。前述の如く、Syndiotactic part は geometrically に真直になり得るが、Isotactic part は spiral となり、相当の長さの連鎖が存在しない限り、結晶の核にはなり難いものと考えられる。重合度 1000位の時には恐らく、Isotactic part は irregular part として存在、Syndiotactic part のみが時間的な確率を以て regular part として核生成に関与するであろう。

IV. 長鎖状高分子の配向凝集に関する考察

溶液状態或は熔融状態にある長鎖状高分子は程度の差はあるが at random に屈曲しているが、濃度の上昇、温度の低下或は Shearing force 等によつて結晶性に析出してくる。この時相近接する分子鎖のうち、一般に regular partの方が irregular part より配向する確率は大きいと考えられる。そして irreversible に配向凝集するには温度、濃度によつて定つたある特定の minimum regular length を必要とするであろう。少くとも結晶性配向の核はこのような条件を満たした処から発生すると考えられる。核ができたところ(鎖の数は多いことを必要としない)から鎖の方向への配向(結晶)の成

長に関する速度論的な考察は非常に重要且興味ある問題であるが、これは別に考察するとして、ここでは触れないことにする。

W. Kuhn, H. Mark u. Guth 以来多くの研究者によつて行われた高分子鎖の“不秩序屈曲”に関する統計論は独立した鎖状高分子の統計論的な平均の拡がりや形状を計算して溶液の物性の分子論的な解釈に大きな役割をはたしてきた。また一方網状に結合した高分子の架橋間分子鎖のエントロピーの計算を可能にして、ゴム状弾性の Kinetic Theory を築き上げて来た。然し乍ら結晶化過程を論じたり、ゲル化過程をとりあつかつたり、或は構造粘性をとり扱う場合でも、少くとも分子鎖同志の配向的凝集（可逆、不可逆をとはず）の干渉する問題をとり扱うとする場合には、現在迄の統計論の上に、鎖状分子の部分的な regularity に着目した統計論も考え合せる必要が有るように思われる。

かかる立場から、新たに分子論的な解釈の可能と思われる場合或は現在迄の解釈が更に refine されると思われる問題を列挙すれば

1. Long Spacing の解釈
2. Lateral Order の問題
3. Gel Formation の開始と速度の問題
4. Crystallisation の開始と速度と限度の問題
5. ゴム状弾性体に於ける Crystallite Region の問題
6. Structural Viscosity の問題
7. Turbidity の問題
8. Mechanical Turbidity の問題
9. Mechanical Denaturation の問題
10. Spinning Process の問題
11. Copolymer の 性質に関する問題

結 語

- (1) Atactic Polymer を, Syndiotactic part と Isotactic part との, at random な, Stereo-Block-Polymer であると見なし, その分子鎖中に於ける local regularity に関して, 統計論的な考察を行い, 分布函数を誘導した。
- (2) 一般鎖状高分子の local geometrical regularity に関しても同様の考察を行い, (1)の一般式の適用可能な事を論じた。
- (3) 鎖状高分子の配向凝集に関する問題の分子論的解釈

には在来の統計論に更に local regularity に関する統計論を考え合わせるべき事を論じた。

附記 本研究に於ける統計論的な試行及び誘導された分布函数に対する検証は、骰子及び乱散表を用いて行つた。小林和子、松橋房江、長井千恵諸氏の並々ならぬ努力によるものである。深甚の謝意を表する次第である。

又高分子討論会（名古屋、1957）に於て発表した際に、この統計論的分布函数の誘導は、Alfrey が“Copolymerisation”（134～136頁）に於て示した様な方法に従えば遙かに簡単に遂行し得るであろう、と云う好意有る注意を受けた。実際吾々がここに求めた様に sequence length = i なる group が一分子中に出現する回数でなしに、Alfrey の如くその確率文を対象とする場合には、問題は遙かに簡単である。Alfrey が取扱つた一般の Copolymerisation の場合に、出現回数を求める事は簡単ではない。然し $k_{11}=k_{12}$, $k_{21}=k_{22}$ なる simpler special case に於ては、出現回数を求める事も可能で、吾々の case はこの場合に相当し、上記同様な結論に到達し得る事が明らかとなつた。

現在、より一般的な場合に関しても検討中であるので次の機会に発表の予定である。

文 献

- 1) NATTA, G., PINO P., CORRADINI P., DANUSSO F., MANTICA, E., MAZZANTI G. & MORAGLIO G. : J. Amer. Chem. Soc. 77, 1708 (1955)
NATTA, G. : J. Polymor Sci., 16, 143 (1955)
- 2) NATTA, G. : Makromol. Chem. 16, 213 (1955)
- 3) NATTA, G. : Dai "Rendiconti dell' Accademia Nazionale dei Lincei" (Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali) serie VIII, vol. XIX, fasc. 6—Dec. 1955.
- 4) BUNN, C. W. : Nature, 161, 929 (1948)
- 5) 仁田勇・田口稲男・西牧茂雄・関谷全：繊維科研年報, 8, 48 (1954)
- 6) 桜田一郎・淵野桂六：理研彙報, 20, 890 (1941)
桜田一郎・淵野桂六・岡田晃：Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 23, 77 (1950)
- 7) 柿木二郎：繊維科研年報, 5, 19 (1950)
PVAシンポジウム講演 (1955)
- 8) 小南次夫・内藤竜之介・小田中寿夫：高化, 12, 218 (1955)

- 黒崎章晃, : 高分子, 6, 256 (1957)
- 9) 前田弘邦・河合徹・柏木良治: 高化, 13, 193(1956)
- 10) 桜田一郎・細野正夫: 第32回ポパーレ会発表7.
- 11) SHIMANONCHI, T. : Private communication
- 12) FLORY, P, J. : Proc. Roy. Soc. A 234, 60 (1955)

Summary

For understanding the problem of molecular aggregation, especially the crystallisation mechanism of a long chain compound, we have to focuss our attention on the "regularity" of molecules, not only as a whole, but also on the locally distributed, both chemical and geometrical regularity along each flexible chain molecule.

Assuming an atactic polymer as an "at random stereo blockpolymer" of syndiotactic and isotactic polymers, we have here, statistically discussed the distribution of "local regularity," on a chain molecule and derived the general distribution functions for the following values,

x_i : The most probable frequency of i -membered syndiotactic or isotactic polymer parts (or groups) which can appear on an atactic polymer molecule of polymerisation degree N_0 .

N_S, N_I : The total polymerisation degree of syndiotactic or isotactic polymer parts, where $N_S + N_I = N_0$ and the ratio N_S/N_I depends on

the conditions and the catalysis of the polymerisation.

a_j : The most probable frequency of the "distance" j between i -membered groups, where j is measured as polymerisation degree.

J_i : The distance, at which the value of $j \cdot a_j$, (1st order moment of a_j) will be maximum.

$$x_i \exp \left[\frac{1}{2x_i} \left(1 - \frac{1}{6x_i} \right) \right] = \frac{A}{N_S + N_I - 1} \left(1 - \frac{A}{N_S + N_I} \right)^i$$

$$A = \frac{N_S N_I - 1}{N_S + N_I - 2}$$

$$a_j \exp \left[\frac{1}{2a_j} \left(1 - \frac{1}{6a_j} \right) \right]$$

$$= \frac{x_i - 1}{N_0 - (i-1)x_i - 1} \left(1 - \frac{x_i}{N_0 - (i-1)x_i} \right)^j$$

$$J_j = - (\log_e B)^{-1}, \quad B = 1 - \frac{x_i}{N_0 - (i-1)x_i}$$

These general formulae, derived for the local distribution of stereochemical regularity on an atactic polymer molecule, can also be used for that of geometrical (configurational) regularity of any flexible long chain molecules.

Using the "random number", the verification of these formulae were carried out and the agreements are shown in Fig. 7, 8 and 9.