

氏名（本籍）	横田 麻莉佳	（東京都）
学位の種類	博士（工学）	
学位記番号	甲第 240 号	
学位授与の日付	令和 2 年 9 月 16 日	
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当	
学位論文題目	分子振動解析に基づいた主鎖型高分子固体の熱容量の絶対値に関する研究	
論文審査委員	（主査） 教授	柴田 充弘
	（副査） 教授	筑紫 格
	教授	松澤 秀則
	教授	寺本 直純
	准教授	山本 典史

学位論文の要旨

分子振動解析に基づいた主鎖型高分子固体の熱容量の絶対値に関する研究

本論文は、29 種類の主鎖型高分子固体の熱容量の再現に分子振動解析手法を適用し、得られた知見に基づきモノマー単位の分子構造式から高分子固体の熱容量を予測する手法について記述したものであり全 5 章で構成される。

物質をエネルギーの側面から理解する際に必要不可欠なエンタルピーとエントロピーは熱容量の絶対値から決定できる。したがって熱容量は、物質の熱力学的特性を定量的に評価するために有用な物理量である。さらに、熱容量は物質の振動状態を直接反映する量であるため、熱容量の詳細な分析により、凝縮状態の構成原子または分子の振動状態に関する重要な情報を明らかにすることができる。測定された熱容量が、格子振動と分子内振動由来の熱容量および ($C_p - C_V$) 補正項の和で表せるとして、熱容量を解析する方法は、分子振動解析と呼ばれる。ここで C_p は定圧熱容量、 C_V は定積熱容量である。1950 年代に確立したこの手法は、金属固体、結晶性化合物、分子性ガラスと徐々に適用範囲を広げてきた。高分子への適用は、先行研究によって約 20 種類の試料で解析が行われており、試料は主鎖型高分子でかつ側鎖がほとんどなく、比較的高い結晶化度を持つ高分子であった。そこで、我々はまず主鎖型高分子の中でもアモルファス状態の試料に着目して分子振動解析を行なった。さらに、複数の類について解析を行うことで主鎖型高分子の分子振動解析の確立を目指した。更に得られた知見から、主鎖型高分子の分子構造式から固体の熱容量の絶対値を予測する方法を提案した。

本論文では、第1章で熱容量の概要および熱測定の利用について説明し、第2章で固体の熱容量の分子振動解析の理論であるアインシュタインモデル、デバイモデル、タラソフモデル、ショットキーモデルおよび(Cp-CV)補正項の理論および背景を述べた。第3章で分子振動解析を炭素主鎖で構成されるアモルファス高分子およびモノマー中の官能基が系統的に変化する系へ適用することで、適用範囲の拡張および官能基が与える熱容量への影響について考察を行った。第4章で分子振動解析に基づいて主鎖型高分子固体の熱容量を予測する方法を提案し、その方法の妥当性についての検証を行った。第5章で高分子を理解する上で必須の分子量に着目し、分子量の異なるアモルファスポリスチレン熱容量の分子振動解析を行い、低分子量ポリスチレンの末端基の振動が熱容量に及ぼす影響について評価および考察を行った。

第1章は序論であり、熱容量の工業面から見た重要性について総括し、熱容量の分子振動解析が確立するまでの経緯および本研究の目的について述べている。

第2章では、熱容量の理論および解析方法について述べている。分子振動解析では、固体の定圧熱容量を、格子振動、分子内振動、および(Cp-CV)補正の和で表す。この中で、格子振動に由来する熱容量は、デバイモデルさらにはデバイモデルを拡張したタラソフモデルで表し、分子内振動起源の熱容量は、各々の振動数に対応する熱容量をアインシュタインモデルで表し、(Cp-CV)補正はネルンスト-リンデマン近似で表すことができる。それぞれのモデルや近似について説明した。また、分子振動解析は単体金属から金属化合物や無機化合物などの複雑な結晶性固体へ適用できることが明らかになっていることについて述べた。

第3章では、分子振動解析の手法が、どのような種類の固体まで適用範囲を広げることができるのかという問題意識のもとに、高分子固体にとって一般的な方法となりうるかを明らかにした。ポリアルケン類、ポリビニル類、ポリメタクリレート類、ポリアクリレート類、ポリエーテル類、ポリエステル類に分類される29種類の主鎖型高分子固体の分子振動解析を行い、ほとんどの試料で±2.5%以内、最大でも±4%の誤差で熱容量の絶対値を再現することができた。これにより、格子振動、分子内振動、(Cp-CV)補正項を組み合わせる分子振動解析の手法は、主鎖型高分子固体の熱容量を決定する一般的な方法であると結論付けた。また、高分子固体の格子振動に寄与する熱容量はデバイモデルのみでは再現できないことが明らかになり、 N_{sk} , θ_1 , θ_3 (格子振動寄与の自由度、1次元デバイ温度、3次元デバイ温度)の3つのパラメーターが熱容量の再現には必須であることを明らかにした。更に以下の事が明らかになった。1つ目は、主鎖型高分子固体の熱容量はモノマー単位で再現できることである。2つ目は、モノマーを構成する官能基や原子がもつ自由度は、格子振動および分子内振動由来の自由度にそれぞれ割り当てることができることである。3つ目は、モノマー中の官能基や原子の分子内振動由来の熱容量は、高分子の種類が変わっても変わらないことである。これら明らかになった3つのことに基づくと、分子構造式さえ判明していれば高分子固体の熱容量の予測が行える見通しがついた。

第4章では、第3章で明らかになった知見に基づいて、分子振動解析の手法を適用した主鎖型高分子固体の熱容量を予測する方法を提案した。例としてポリ(4-メチル-1-ペンテン)、ポリ安息香酸ビニル、ポリ(1,4-アジピン酸ブチレン)に予測の手法を適用した。予測した熱容量と測定された

熱容量を比較すると、170K を超える温度領域ではどの試料も±2.0%以内の誤差で熱容量を再現できた。

第5章では、アモルファスポリスチレンの熱容量における末端基の影響を明らかにした。分子量の異なるオリゴマー程度のアモルファスポリスチレン(PS-A300, PS-A500)について、断熱型熱量計を用いて、ガラス転移温度以下で熱容量測定を行い、その結果から、分子振動解析を行った。また、比較のため文献値の高分子量ポリスチレン(h-PS)熱容量についても分子振動解析を行なった。ガラス転移温度以下の70~150 KでPS-A300およびPS-A500で高分子量ポリスチレンでは見られない過剰熱容量が検出された。この過剰熱容量部分にショットキーモデルを適用して回帰分析を行った。この解析によってPS-A300とPS-A500の過剰熱容量に由来する自由度および励起エネルギー(PS-A300: $N_{sc}=5.2$, $\epsilon=5.2 \times 10^{-21}$ J, PS-A500: $N_{sc}=3.2$, $\epsilon=5.3 \times 10^{-21}$ J)を得た。自由度の比率($N_{sc,PS-A300} / N_{sc,PS-A500} = 1.6$)と末端基の比率(PS-A500のモノマーユニット数/PS-A300のモノマーユニット数=1.7)、および励起エネルギーの値 $\epsilon=5.2 \times 10^{-21}$ J=31 meVと非弾性中性子散乱測定によって得られたメチル基のねじれ振動に相当する励起エネルギー値(30meV)がそれぞれ一致した。したがって、高分子量ポリスチレンでは検出されない過剰熱容量は主に末端のメチル基の振動に由来することを明らかにした。

以上、熱容量の絶対値の解析において主鎖型高分子固体の分子振動解析の確立を行い、解析に基づいた高分子固体の熱容量予測の手法の提案を行い、アモルファスポリスチレン熱容量における末端基効果の影響を明らかにした。これらの結果は、高分子化合物の分子設計に熱力学的な観点から取り組む際の重要な指針になると考えている。

審査結果の要旨

本学位論文は、29種類の主鎖型高分子固体の熱容量の絶対値に分子振動解析の手法を適用し高い再現性を得た上で、得られた知見に基づきモノマー単位の分子構造式から高分子固体の熱容量を予測する手法について記述したものであり全5章で構成される。

第1章は序論であり、熱容量の工業面から見た重要性について総括し、熱容量の絶対値を分子振動解析によって表す方法が確立するまでの経緯、および本研究の目的について述べている。

第2章では、熱容量の理論および解析方法について述べている。分子振動解析では、固体の定圧熱容量(C_p)を、格子振動、分子内振動、および($C_p - CV$)補正の和で表す。ここで、 CV は定容熱容量である。この中で、格子振動に由来する熱容量は、デバイモデルさらにはデバイモデルを拡張したタラソフモデルで表し、分子内振動起源の熱容量は、各々の振動数に対応する熱容量をアインシュタインモデルで表し、($C_p - CV$)補正はネルンスト・リンデマン近似で表すことができる。それぞれのモデルや近似について説明した。また、分子振動解析は単体金属のような単純な組成と構造を持つ化合物から、金属化合物や無機化合物および高分子などの複雑な結晶性固体へ適用できることが明らかになっていることについて述べた。

第3章では、分子振動解析の手法が、どのような種類の固体まで適用範囲を広げることができるのかという問題意識のもとに、高分子固体にとって一般的な方法となりうるかを明らかにした。ポリアルケン類、ポリビニル類、ポリメタクリレート類、ポリアクリレート類、ポリエーテル類、ポリエステル類に分類される29種類の主鎖型高分子固体の分子振動解析を行い、ほとんどの試料で±2.5%以内、最大でも±4%の誤差で熱容量の絶対値を再現することができた。これにより、格子振動、分子内振動、(C_p-C_v)補正項を組み合わせる分子振動解析の手法は、主鎖型高分子固体の熱容量を決定する一般的な方法であると結論付けた。また、高分子固体の格子振動に寄与する熱容量はデバイモデルのみでは再現できないことが明らかになり、N_{sk}, θ₁, θ₃ (格子振動寄与の自由度、1次元デバイ温度、3次元デバイ温度)の3つのパラメーターが熱容量の再現には必須であることを明らかにした。更に以下の事が明らかになった。1つ目は、主鎖型高分子固体の熱容量はモノマー単位で再現できることである。2つ目は、モノマーを構成する官能基や原子がもつ自由度は、格子振動および分子内振動由来の自由度に分配できることである。3つ目は、モノマー中の官能基や原子の分子内振動由来の熱容量は、高分子の種類が変わっても変わらないことである。これら明らかになった3つのことに基づくと、分子構造式さえ判明していれば高分子固体の熱容量の予測が行える見通しがついた。

第4章では、第3章で明らかになった知見に基づいて、分子振動解析の手法を適用した主鎖型高分子固体の熱容量を予測する方法を提案した。例としてポリ(4-メチル-1-ペンテン)、ポリ安息香酸ビニル、ポリ(1,4-アジピン酸ブチレン)に予測の手法を適用した。予測した熱容量と測定された熱容量を比較すると、170Kを超える温度領域ではどの試料も±2.0%以内の誤差で熱容量を再現できた。

第5章では、アモルファスポリスチレンの熱容量における末端基の影響を明らかにした。分子量の異なるオリゴマー程度のアモルファスポリスチレン(PS-A300, PS-A500)について、断熱型熱量計を用いて、ガラス転移温度以下で熱容量測定を行い、その結果から、分子振動解析を行った。また、比較のため文献値の高分子量ポリスチレン(h-PS)熱容量についても分子振動解析を行なった。ガラス転移温度以下の70~150KでPS-A300およびPS-A500で高分子量ポリスチレンでは見られない過剰熱容量が検出された。この過剰熱容量部分にショットキーモデルを適用して回帰分析を行った。この解析によってPS-A300とPS-A500の過剰熱容量に由来する自由度および励起エネルギー (PS-A300: N_{sc}=5.2, ε=5.2×10⁻²¹ J, PS-A500: N_{sc}=3.2, ε=5.3×10⁻²¹ J)を得た。自由度の比率 (N_{sc,PS-A300} / N_{sc,PS-A500} =1.6)と末端基の比率 (PS-A500のモノマーユニット数/ PS-A300のモノマーユニット数= 1.7)、および励起エネルギーの値 (ε=5.2×10⁻²¹ J=31 meV) と非弾性中性子散乱測定によって得られたメチル基のねじれ振動に相当する励起エネルギー値(30meV)がそれぞれ一致した。したがって、高分子量ポリスチレンでは検出されない過剰熱容量は主に末端のメチル基の振動に由来することを明らかにした。

以上述べたように、本論文は、分子振動解析法によって主鎖型高分子固体の熱容量の絶対値を解析する方法を確立し、解析に基づいた高分子固体の熱容量予測の手法の提案を行い、アモルファスポリスチレン熱容量における末端基効果の影響を明らかにするという斬新かつ独創的

な研究であり、物性化学物理や材料化学分野の発展のために極めて重要な知見を含む価値ある業績である。これらの結果は、高分子化合物の分子設計に熱力学的な観点から取り組む際の重要な指針になることが期待される。したがって、学位申請者の横田麻莉佳は、博士(工学)の学位を得る資格があると認める。