

氏名（本籍）	藤村 順（埼玉県）
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	甲第 227 号
学位授与の日付	令和元年 9 月 12 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	アモルファススチレンオリゴマーのエンタルピー緩和現象の研究
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

### アモルファススチレンオリゴマーのエンタルピー緩和現象の研究

本論文は、断熱型熱量計によるアモルファススチレンオリゴマーのエンタルピー緩和の温度依存性および種々の測定法より観測した緩和現象の結果からエンタルピー緩和現象の特徴について記述したものであり 4 章で構成される。

断熱型熱量計を用いたアモルファス試料のエンタルピー緩和は、今まで分子性ガラスのような分子構造の単純な物質については、研究されてきた。しかし、断熱型熱量計を用いて、アモルファス高分子のエンタルピー緩和を直接測定した例はない。そこで、我々は高分子性を意識しながらアモルファススチレンオリゴマーのエンタルピー緩和を測定することによって、アモルファス（ガラス）状態の緩和現象の普遍的な特徴およびアモルファス高分子に固有な特徴を明らかにすることを目指した。さらに、アモルファス（ガラス）状態や過冷却液体のダイナミクスについての定量的な知見を得たいと考えた。これまで、アモルファス（ガラス）状態は、ガラス転移近傍で緩和・拡散的な運動を起こすことが知られており、その運動が測定のタイムスケールに入ってくることにより緩和現象が観測できる。この緩和現象は主に誘電緩和や力学測定などによって観測されてきた。ガラス転移現象は、動的な変化にその本質があり、しかも物理量によっては相転移現象ほど大きな値の変化がない。そのために、ガラス転移現象のメカニズムを理解するには、転移に伴って変化する物理量を今まで主に用いられてきた測定手段ばかりでなく、広い空間領域と時間スケールにわたって検討する必要がある。本論文では、第 1 章でガラス状態の概要について説明し、第 2 章ではガラス転移近傍における緩和現象の種々の測定方法について述べた。第 3

章で、断熱型熱量計を用いて分子量の異なるアモルファススチレンオリゴマーのガラス転移点近傍におけるエンタルピー緩和を直接測定し、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)での分子量に依存した緩和について評価および考察を行った。第4章では、アモルファススチレンオリゴマーのガラス転移近傍における緩和現象について、温度変調 DSC(TMDSC)および動的光散乱(DLS)などの種々の測定より得られる緩和時間から、断熱型熱量計で測定したエンタルピー緩和との関連性について評価および考察を行った。

第1章は序論であり、ガラス転移現象における研究について総括し、その結果をもとに、アモルファススチレンオリゴマーの緩和現象の研究における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、ガラス転移近傍で観測される緩和現象を測定する際に、本研究で用いた装置である断熱型熱量計、温度変調 DSC(TMDSC)、動的光散乱(DLS)、力学緩和測定装置、誘電緩和測定装置の原理および測定方法について述べた。また各測定手法から得られるガラス転移近傍の緩和現象がどのように観測されるのかを示した。

第3章では、分子量の異なるアモルファススチレンオリゴマー(PSA-300, PSA-500, PSA-1000)について、断熱型熱量計を用いて、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)近傍で断熱条件下における試料温度の時間変化(温度ドリフト速度)の測定を行い、その結果から、エンタルピー緩和速度および配置エンタルピー緩和量の算出を行った。温度ドリフト速度の温度依存性は PSA-300 について、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)近傍で急冷および徐冷試料で測定を行った。急冷試料でのエンタルピー緩和速度は、それぞれの3つの試料で発熱およびそれに続く吸熱を観測した。また徐冷試料ではガラス転移温度(T<sub>g</sub>)近傍で最大の吸熱を観測した。測定結果より算出したアモルファススチレンオリゴマーのエンタルピー緩和量は PSA-300, PSA-500, PSA-1000 について、それぞれ 0.77kJ mol<sup>-1</sup>、3.5kJ mol<sup>-1</sup>および 1.6kJ mol<sup>-1</sup>であり、従来の研究より得られている分子性ガラスに比べて、大きな配置エンタルピー緩和量であることが明らかになった。また今回得られた結果から、分子量の異なる3つのアモルファススチレンオリゴマーの配置エンタルピー緩和量は、単純な分子量依存性を示さないことが明らかになった。

第4章では、アモルファススチレンオリゴマーの PSA-500 について、断熱型熱量計、TMDSC、DLS、力学測定および誘電緩和を用いて、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)近傍での緩和現象を観測した結果について述べた。DLS より観測された緩和時間および T<sub>g</sub> 以下の断熱型熱量計で得られた緩和時間を除いて、各測定から評価された緩和時間は、広い時間スケール(10<sup>-6</sup> ~ 10<sup>2</sup>s)にわたって同じ温度依存性を示した。このことより、断熱型熱量計、TMDSC で観測された T<sub>g</sub> 以上のエンタルピー緩和は、力学率および誘電緩和の原因であるといわれていて、ガラス転移に直接関連する α 緩和過程に起因することを明らかにした。DLS を用いて観測された緩和現象は、緩和時間の散乱ベクトル依存性から単純拡散であることが示された。T<sub>g</sub> 未満の断熱型熱量計を用いて観察されたエンタルピー緩和現象は、α 緩和過程に起因するが、熱力学的非平衡状態で測定されたため、他の α 緩和過程とは異なる温度依存性を示すことを明らかにした。

以上、アモルファススチレンオリゴマーの断熱型熱量計を用いたエンタルピー緩和の分子量

依存性を評価し、そのエンタルピー緩和の起源を、種々の測定との比較により明らかにした。これらの結果はアモルファス物質の制御や長時間経過におけるアモルファス高分子の物理的な劣化の対策への応用が期待される。

## 審査結果の要旨

本学位論文は、断熱型熱量計によるアモルファススチレンオリゴマーのエンタルピー緩和量の分子量依存性、および熱測定でえたエンタルピー緩和の緩和時間と動的光散乱法で観測した密度ゆらぎの緩和時間の温度依存性から推定される緩和過程の起源について記述したものであり4章で構成されている。

第1章は序論であり、ガラス転移現象の研究についての背景を説明し、アモルファススチレンオリゴマーのエンタルピー緩和現象の研究を行うに至った経緯および本研究の目的について述べている。エンタルピー緩和量は、熱力学的な平衡状態からどれだけ離れているかを定量的に評価しているため、エンタルピー緩和量のわかっているアモルファス状態の工業製品の物性に対する影響を評価することで、より精密に設計された材料開発への展開が期待される。

断熱型熱量計を用いたアモルファス試料のエンタルピー緩和は、今まで分子性ガラスのような分子構造の単純な物質について研究されてきており、アモルファス高分子のような複雑な分子構造を持ったエンタルピー緩和を直接測定した例はない。そこで、学位申請者はエンタルピー緩和が分子量増加に伴い、どのように影響するのかを明らかにするために、分子量に対する物理量の変化が大きなオリゴマー領域に着目した。本研究では、アモルファススチレンオリゴマーのエンタルピー緩和を直接測定すると共に、分子量増加によるエンタルピー緩和への影響を明らかにすることを第一の目的とした。次に、熱測定で観測されるエンタルピー緩和および動的光散乱(DLS)で観測される密度ゆらぎに伴う自己相関関数の変化を緩和時間の温度依存性という形で評価した。これらを従来からガラス形成物質で行われてきた誘電緩和や粘弾性測定によって評価した緩和時間の温度依存性と比較することによって、エンタルピー緩和や密度ゆらぎに伴う緩和過程の起源を明らかにすることを第二の目的とした。

第2章では、ガラス転移近傍で観測される緩和現象を測定する際に、本研究で用いた断熱型熱量計、温度変調 DSC(TMDSC)、動的光散乱(DLS)、粘弾性測定装置、誘電緩和測定装置の原理および測定方法について説明した。特に、断熱型熱量計については、その原理の説明からエンタルピー緩和の測定方法、エンタルピー緩和量およびエンタルピー緩和時間の評価方法までを詳述した。また各測定手法から得られるガラス転移点近傍の緩和現象がどのように観測されるのかを示した。

第3章では、分子量の異なるアモルファススチレンオリゴマー(PSA-300、PSA-500、PSA-1000)について、断熱型熱量計を用いて、ガラス転移温度(Tg)近傍で断熱条件下における試料温度の時間変化(温度ドリフト速度)の測定を行い、その結果から、Tg近傍でのエンタルピー緩和

和速度およびエンタルピー緩和量の算出を行った。エンタルピー緩和速度の温度依存性は PSA-300 について、ガラス転移温度( $T_g$ )近傍で急冷および徐冷試料で測定を行った。急冷試料でのエンタルピー緩和速度は、それぞれ 3 つの試料で温度上昇に伴って発熱およびそれに続く  $T_g$  以上の吸熱を観測した。また徐冷試料ではガラス転移温度( $T_g$ )近傍で最大の吸熱を観測した。エンタルピー緩和速度の測定結果より算出したアモルファススチレンオリゴマーのエンタルピー緩和量は PSA-300、PSA-500、PSA-1000 について、それぞれ  $0.77\text{kJ mol}^{-1}$ 、 $3.5\text{kJ mol}^{-1}$  および  $1.6\text{kJ mol}^{-1}$  であり、従来の研究より得られている分子性ガラスに比べて、大きなエンタルピー緩和量であることが明らかになった。また今回得られた結果から、分子量の異なる 3 つのアモルファススチレンオリゴマーの配置エンタルピー緩和量は、単純な分子量依存性を示さないことが明らかになった。

第 4 章では、アモルファススチレンオリゴマーの PSA-500 について、断熱型熱量計、TMDSC、DLS、粘弾性測定および誘電緩和を用いて、ガラス転移温度( $T_g$ )近傍での緩和現象を観測した結果について述べた。DLS より観測された緩和時間および  $T_g$  以下の断熱型熱量計で得られた緩和時間を除いて、各測定から評価された緩和時間の温度依存性は、広い時間スケール( $10^{-6} \sim 10^2\text{s}$ ) にわたって同じ温度依存性を示した。このことより、断熱型熱量計、TMDSC で観測された  $T_g$  以上のエンタルピー緩和は、粘弾性および誘電緩和の原因でありガラス転移に直接関連する  $\alpha$  緩和過程に起因することを明らかにした。DLS を用いて観測された緩和時間の温度依存性は  $\alpha$  緩和の温度依存性とは異なることから、その原因を明らかにするために緩和時間の散乱ベクトル依存性を確認した。その結果、単純拡散であることが明らかとなった。また  $T_g$  以下の断熱型熱量計を用いて観測されたエンタルピー緩和現象は、 $\alpha$  緩和とは異なる温度依存性を示した。これは  $T_g$  以下の温度でも、物質は凍結して動かなくなるのではなく、ゆっくりと運動していることを示している。また熱力学的非平衡状態で測定されたため、他の  $\alpha$  緩和過程とは異なる温度依存性を示すことを明らかにした。

以上述べたように、本論文は、アモルファス材料の安定性や長時間経過における材料の物理的な劣化の対策や、より精密に制御されたアモルファス材料の開発への応用が期待される。また、断熱型熱量計を用いたアモルファススチレンオリゴマーのエンタルピー緩和の分子量依存性を評価し、そのエンタルピー緩和の起源を、種々の測定で得られた緩和時間を比較することにより解明するという斬新かつ独創的な研究であり、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。したがって、学位申請者の藤村 順は、博士(工学)の学位を得る資格があると認める。