

千葉工業大学
博士学位論文

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

令和2年9月
横田 麻莉佳

要旨

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 $(C_p - C_v)$ 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 $(C_p - C_v)$ 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、 $(C_p - C_v)$ 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 $\pm 2.5\%$ 以内、最大でも $\pm 4\%$ 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、 $N_{sk}, \theta_1, \theta_3$ (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 $\pm 2.0\%$ 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。

Abstract

This thesis describes the application of molecular vibration analysis to the absolute value of the heat capacity for main-chain-type polymer solids and the prediction of the heat capacity from monomer structural formulas based on the results of molecular vibration analysis. This thesis consists of five chapters.

The absolute value of the heat capacity is useful for quantifying the thermodynamic properties of a substance, because it determines the enthalpy and the absolute value of the entropy. Moreover, it directly reflects the vibrational state of matter, so a detailed analysis of the heat capacity can reveal vital information about the vibrational state of the constituent atoms or molecules in the condensed state. The method that combines lattice vibration, intramolecular vibration, and the $(C_p - C_V)$ correction term, where C_p is the heat capacity at constant pressure and C_V is the heat capacity at constant volume, in a heat capacity analysis is called *molecular vibration analysis*.

This method established in the 1950s was gradually expanding their applications to solid metals, simple crystalline compounds and molecular glasses. The heat capacities of polymer solids about 20 types have been analyzed in previous research, the samples used were main-chain-type polymers with few side chains and high crystallinity. In this thesis, the molecular vibration analysis was focused on amorphous solids among the main-chain-type polymers. In addition, I aimed to establish the molecular vibration analysis of main-chain-type polymers solids for various classifications.

The outline of heat capacity and the use of heat measurement were described in Chapter 1. In Chapter 2, it was described the contents of molecular vibration analysis of heat capacity in solid. The contents included the theory and background of Einstein model, Debye model, Tarasov model, Schottky model, and $(C_p - C_V)$ correction terms. In Chapter 3, I applied molecular vibration analysis for polymer solids composed of a carbon backbone. In addition, because the some analyzed polymer solids differ only by the number of methylene ($-\text{CH}_2-$) groups in their monomers, I also clarify the influence of the methylene group on their heat capacities. Expansion of the application range and the influence of the functional group were considered. In Chapter 4, I proposed a method for predicting the heat capacity of main-chain-type polymer solids based on molecular vibration analysis and verified the validity of the prediction method. In Chapter 5, the heat capacity of amorphous polystyrene with different molecular weights were analyzed by molecular vibration analysis, and the relationship between the end groups and the heat capacity was evaluated and examined.

Chapter 1 is an introduction. I summarized the importance of the heat capacity from an industrial point of view and described the background to the establishment of molecular vibration analysis method for heat capacity and the purpose of this study.

Chapter 2 describes the theory and molecular vibration analysis of heat capacity. In this analysis, the heat capacity of skeletal vibration contribution can be represented by Debye model or Tarasov model, the heat capacity of group vibration contribution can be represented by Einstein model, and $(C_p - C_V)$ correction term can be represented by Nernst-Lindemann approximation.

Chapter 3 clarifies whether molecular vibration analysis is a general method determining the absolute heat capacity of polymer solids. The molecular vibration analysis of main-chain-polymer solids for 29 samples were

performed and the absolute value of the heat capacities were usually reproduced with an error of $\pm 2.5\%$ and a maximum of $\pm 4\%$ for these samples. From this, it was concluded that the molecular vibration analysis method is a general method for determining the heat capacity of main-chain-type polymer solids. It was clarified some facts as following: The heat capacity which contributes to the skeletal vibration of polymer solids can't be reproduced by the Debye model alone. Three parameters (N_{sk} : the degrees of freedom for skeletal vibration, θ_1 : one dimensional Debye temperature, θ_3 : three dimensional Debye temperature) are essential for the heat capacity reproduction. From the results in Chapter 3, it became clear as follows. 1) The heat capacity of a solid-state linear polymer can be reproduced in monomer units. 2) The number of degrees of freedom for group vibrations and the number of degrees of freedom for skeletal vibrations of functional group or atoms bonded in monomers does not change depending on the sample. 3) The group vibration heat capacity of these groups or atoms molded monomers does not change depending on the polymer type. Therefore, as long as the molecular structural formula is known, the heat capacity can be predicted.

In Chapter 4, I proposed a method for predicting the heat capacity of main-chain-polymer solids based on molecular vibration analysis. The heat capacity is predicted by applying the proposed method to poly (4-methyl-1-pentene), poly-(vinyl benzoate), and poly-(butylene 1,4-adipate). The predicted and experimental heat capacities of the three polymers accorded within an error of $\pm 2.0\%$ at above 170 K.

Chapter 5 clarified the effect of end groups on the heat capacity of amorphous polystyrene. The heat capacity of amorphous styrene oligomers with different molecular weights (PS-A300, PS-A500) were measured below the glass transition temperature using an adiabatic calorimeter and vibration analysis were performed. For comparison, vibration analysis was also performed on the heat capacity of high molecular weight polystyrene (h-PS). Excess heat capacity was detected for PS-A300 and PS-A500 in the temperature range of 70 to 150K below glass transition temperature. The excess heat capacity was analyzed using the Schottky model. The ratio of the degrees of freedom of the Schottky model N_{sc} for PS-A300 and PS-A500 ($N_{sc,PS-A300}/N_{sc,PS-A500}$) is 1.6, which reflects the ratio of the end groups per monomer unit ((i.e., the number of monomer units of PS-A500/the number of monomer units of PS-A300 = $5/3$) = 1.7), and the resulting excitation energy (=31 meV) is consistent with that determined using inelastic neutron scattering(=30 meV). Therefore, it was found that the excess heat capacity was due to the vibration of the end group.

In summary, we proposed a method for predicting heat capacity of main-chain-type polymer based on vibration analysis and clarified the end group effect on the heat capacity of amorphous polystyrene. These results will be important guidelines for tackling the molecular design of polymer compounds from a thermodynamic point of view.

目次

第1章 序論

- 1-1 熱容量の工業面から見た重要性
 - 1-1-1 熱測定の手法
- 1-2 本研究の背景
- 1-3 本研究の目的
- 1-4 参考文献

第2章 熱容量の理論および解析方法

- 2-1 古典論における熱容量
- 2-2 単一金属における熱容量
 - 2-2-1 アインシュタインモデル
 - 2-2-2 デバイモデル
 - 2-2-3 $C_p - C_v$ 補正值
- 2-3 低分子量結晶における熱容量
- 2-4 高分子における熱容量
 - 2-4-1 タラソフモデル
- 2-5 ショットキーモデル
- 2-6 参考文献

第3章 炭素主鎖で構成されるアモルファス高分子のガラス転移温度以下における熱容量の解析

- 3-1 緒言
- 3-2 実験
 - 3-2-1 本解析に用いた試料
 - 3-2-2 赤外分光測定
 - 3-2-3 アモルファス高分子の T_g 以下の熱容量の算出
- 3-3 結果
 - 3-3-1 ポリアルケン類、ポリビニル類、ポリアクリレート類、ポリメタクリレート類
についての熱容量の T_g 以下の熱容量解析
 - 3-3-2 ポリエステル類、ポリエーテル類の熱容量解析
- 3-4 まとめ
- 3-5 参考文献

第4章 主鎖型高分子固体の分子構造式からの熱容量予測

4-1 緒言

4-2 熱容量の予測方法

4-2-1 T_g 以下の高分子熱容量の算出

4-2-2 T_g 以下の主鎖型高分子の熱容量の予測

4-3 結果と考察

4-4 まとめ

4-5 参考文献

第5章 アモルファスポリスチレン熱容量における末端基の影響

5-1 緒言

5-2 実験

5-2-1 本解析に用いた試料

5-2-2 断熱型熱量計による熱容量測定

5-2-3 赤外分光測定

5-2-4 非弾性中性子散乱測定

5-3 結果と考察

5-4 まとめ

5-5 参考文献

総括

謝辞

研究業績

第1章 序論

第1章では、熱容量の概念および工業面から見た熱測定の利用について説明すると共に、2章以降の議論となる、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る。

1-1 熱容量の工業面から見た重要性

現在の熱力学は、熱とはエネルギーの移動の一形態であるという立場で構築されている。また温度は理想的熱機関の効率で定義されている。そして熱容量は、系の温度を1ユニット変化させるのに必要な熱量として定義されている。

山本義隆は、その著『熱学思想の史的展開』において、熱力学の前史について以下のように述べる。

この温度を観測するために1610年代にガリレオ・ガリレイによって気体温度計が発明された。それまで自然界の一切の出来事は目的によって規定されている目的論的自然論の考え方が一般的であった。代表的なものを挙げると、人間の身体は「靈魂」のためにあり、その身体の部分もそれぞれ「目的とする機能のためにある」と考えたアリストテレスである。機械論的自然観による熱現象の定量化の発端には、背景に広域化・大規模化した技術と商業の進歩による数量化が背景にある。ゆえにガリレオの温度計の発明は、商業と技術がもたらした物の見方を自然に適用したものと見るべきである。また、ガリレオの提唱した自然の数学的把握と、物質を幾何学的に均質化する機械論的自然観は、古典力学の形成という局面では、強力な思想的拠り所を与えた。

自然界の全ての物質は機械の部品とみなされ、それらが組み合わせられて時計仕掛けのように運動するという、機械論的世界像に対し、それとは異質な物体間に働く力という概念を付け加えることによって古典力学率いては力学的世界像を創ったのはニュートンである。彼は、摩擦や抵抗による運動の減衰を物質世界にとって避け難いものと認めた。神秘主義者でもあったニュートンは、「宇宙の万物が共感して互いに引き合う」という概念を、観測事実で実証することによって近代的な「引力」や「力」の概念へと変えた。また、ニュートンによって数学と物理学を体系化した「プリンキピア」(1687年)は、以後約200年以上に及ぶ科学の発展の土台となった。

また、時代を同じくして、今では当たり前の事実だが、熱は物質構成粒子の運動によるものであるという考え(熱運動説)がデカルト、ボイル、フックによって形成された(17世紀)。デカルトは「手を擦ると暖かくなるのは、手を作っている微粒子が運動するからだ」という主張だったが、当時は実験の根拠に欠けていたことに加えて、熱は熱素という物質である(熱素説)が一般論とされていた。

はじめは錬金術の概念から生まれた熱素説は、18世紀にブラッグによって熱容量、比熱、潜熱など熱量学の基礎の形成以降、熱量の保存と平衡の概念により熱学の定量化を可能とした。それから、熱素に関する科学的研究および熱素説内での競合が活発となっていく。このように熱素説を単なる誤謬と片付けることができないくらい、その遺産は極めて大きい。

(参考文献 1-1)

17世紀から18世紀にかけて、ヨーロッパでは産業が活発となり、工業はめざましい勢いで発展していた。中でも、製鉄業をはじめとする金属工業やガラス工業など火を使う工業では、生産が拡大するにつれて燃料(石炭)の需要が急増してきた。その需要に応えるため、炭鉱場では火(熱)で水

を汲み上げる蒸気機関が活躍していた。ここで、火(熱)が産む動力(仕事)に原理的な制約があるのか、という問題を 1824 年にカルノーは問題の提起および解決を与えた。カルノーによれば、熱による動力の産出には温度差を必要とし、その最大効率も温度だけで決まる。カルノーによる理論は当時の物理学者に理解されるには急進的であり、かといって工学者に理解されるには理論的すぎたため、後に説明するトムソン、クラウジウスに発見されるまでその真価を発揮することはなかった。

他方で 19 世紀、ジュールは、熱と仕事の等価的互換性および全体としての保存を主張した。ジュールは当時発明されたエンジン(電池式モーター)が蒸気機関にとって代わるのではないかと期待して、その効率の改善を研究していた。彼はエンジンが動いているとき、導線に熱が発生するのに気づいた。最初は電池の化学反応によって熱素が表面化したために熱が発生したのだと思った。ところが、磁場の中でコイルを回転しただけで熱が発生する。コイルを動かす力学的仕事以外に熱の原因は見当たらない。したがって熱は物質ではなく運動によって発生するものであり、熱と仕事は等価であると結論付けた。力学的仕事と熱の等価性を示したジュールの実験は、熱による仕事の変換には温度差を必要とするカルノーの主張とは一見矛盾していた。また、その実験の産物として生まれたのが熱の仕事当量(ジュール定数)であった。

同じく 19 世紀、ジュールと共同で実験を行っていたトムソンはカルノーの理論とジュールの実験の矛盾点に悩み、「1 つの熱源から正の熱を受け取り仕事に変化させるとき、他に何も変化を起こさないことはできない(トムソンの原理)」ならカルノーの理論とジュールの実験が矛盾しないということを示した。これは現在の熱力学第 2 法則にあたる。また彼は、この過程でカルノーの理論を発展させて絶対温度を定義した。

一方、クラウジウスが独立に「低温物体から高温物体に正の熱を移すとき、他に何も変化を起こさないことはできない(クラウジウスの原理)」として熱力学第 2 法則にあたる指摘をしている。

そしてこの熱力学第 2 法則の確立を迎えるとともに熱素説の終焉を迎える。すなわち「熱と何か」というおよそ 300 年にも及ぶ謎が解決された。熱は、分子運動によって起こるものであり、物体から物体に移動するエネルギーの形態の 1 つであった。

その後 20 世紀初頭には熱力学第 3 法則が確立され、熱の運動説は分子運動論から統計力学へと発展していく。また、熱輻射の現象が契機となって、エネルギーは離散的(量子的)であることが示され現代に至る。

1-1-1 熱測定の手法

熱測定の理論的基盤となる熱力学は、身近における「熱」が関わる物理現象を観察、実験事実に基づいて整理したものであり、どの対象においても限定されることなく成立する普遍的学問である。どの物質も温度と圧力によって決まる一定のエネルギーやエントロピーを正確に測定して任意の化学反応の方向、その平衡定数、エネルギー変化量、特定の相に対する安定性などの情報を議論しようとするのが熱測定の基本姿勢である。

現代の熱測定は大きく静的測定法と動的測定法に分けられる。静的測定法では始状態・終状態それぞれにおいて、試料温度が時間的に変化しないことを目安として熱平衡の達成が確認される(これに対する例外がガラス転移における緩和過程の熱測定である)。動的測定法では、試料温度は時間的に変化するが、熱量計内各部分の熱伝導を適切に選ぶことにより試料内部の温度分布が無視できるという実況を実現し、平衡量としての熱量をできるだけ良い近似で測定する。熱量計の分類を表 1-1 に示す。

静的測定法の一つとして、断熱型熱量計が挙げられる。この型の熱量計においては試料内に生じる熱量変化をまったく外部に逃さないことを理想とする。熱量変化の結果として試料の温度は変化するが、試料を囲む遮熱板を常に試料と同じ温度に保つことによって熱漏れをできる限り少なくする。また、熱量変化は温度変化の大きさに比例する。断熱法は極低温から 400K 程度の温度における熱容量の測定が可能な方法である。熱容量の絶対値が高い精度・確度で得られる他に、非常に長い緩和時間をもつ緩和現象をエンタルピー緩和として測定できる。

動的測定法の一つとして、示差走査熱量計(Difference scanning calorimetry、以下 DSC)が挙げられる。DSC は、試料および基準物質の温度を一定のプログラムに従って変化させながら、試料と基準物質に対するエネルギー入力差を温度の関数として測定する方法である。試料および基準物質を同時に加熱するとき、同じ温度で昇温するのに必要な熱量はそれぞれの熱容量に比例する。熱容量のほかに、融解等の相転移に伴う転移エンタルピーやエントロピー、および反応熱などの測定が可能である。

示差走査熱量計(DSC)の特徴として操作が簡便で、測定がしやすいことが挙げられるが、外部からの熱の出入りが影響し、精度・確度共に低く、再現性が得られにくい場合がある。

断熱型熱量測定や DSC から得られる熱力学量を X 線回折等から得られる構造的性質や赤外分光測定や非弾性中性子散乱測定から得られる分光学的性質、および粘弾性測定や動的散乱測定から得られる動的性質な情報と組み合わせることによって、試料の物理的な性質を十分に把握することができる。

表 1-1 熱測定の手法

静 的 測 定 法	等温型	氷、ジフェニルエーテル等の熱量計作業物質の融解量によって熱量を測定。落下式熱量計測等。反応熱、エンタルピーの温度依存性測定など。
	伝導型	被測定熱量をサーモモジュールを通して等温熱溜めに放散。 カルベ型熱量計、フローカロリメーター等。 反応熱、蒸発熱等の測定。
	断熱型	断熱状態に置かれた試料に既知熱量を与え、温度上昇を測定。それらの比として熱容量を得る。熱容量熱量計、反応熱用熱量計等。
	等温壁型	被測定熱量による試料の温度変化を測定。 温度変化による熱損失率の変化を補正。ジュワー瓶型熱量計、レーザーフラッシュ法など。反応熱、混合熱、熱容量等。
動 的 測 定 法	DSC	一定の温度変化速度を保つために要する電力を測定。熱容量、相変化熱を 示差的に測定。
	断熱走査型熱量計	DSC と同じ原理であるが、試料と基準物質をともに断熱制御下に置き、試料の温度変化を高感度に検出。
	AC カロリーメトリと熱容量スペクトロスコピー	サイン関数状に時間変化する熱を試料に与え、その応答から熱容量を得る。また位相のずれから緩和時間を得る。
	緩和法	熱エネルギーを与えた直後の温度変化時定数から熱容量を得る。主に極低温測定。

1-2 本研究の背景

熱容量とはある物質の温度を 1K 上昇させるために必要な熱エネルギー量を指す。ここで加えられたエネルギー ΔE 、それによって生じた温度上昇を ΔT 、熱容量を C とすると

$$C = \frac{\Delta E}{\Delta T} \quad (1-1)$$

と表される。単位は SI 単位系で表すと、 JK^{-1} となる。

物性現象の理解においては大きく分けて構造的側面とエネルギー的側面のアプローチがあるが、エネルギー的側面からのアプローチにおいて熱容量は物質の性質を知る上で重要となる量の1つである。なぜなら、ある物性現象を説明する理論が提案されたとき、その理論の妥当性は少なくともエネルギー的側面からの検証をクリアしないといけないが、そのときその側面を検証する土台となる熱力学において、熱容量は必要不可欠な量だからである。熱容量の値を求めることができれば、種々の熱力学量がわかる。定圧熱容量(C_p)および定積熱容量(C_V)からエンタルピー H 、エントロピー S 、内部エネルギー U 、ギブスエネルギー G 、ヘルムホルツエネルギー A 、熱膨張係数 α 、等温圧縮率 β の算出をそれぞれ式(1-2)～(1-8)に示す。

$$H = \int C_p dT \quad (1-2)$$

$$S = \int C_p / T dT \quad (1-3)$$

$$H = \int C_V dT \quad (1-4)$$

$$G = H - TS \quad (1-5)$$

$$A = U - TS \quad (1-6)$$

$$C_p - C_V = 9V\alpha^2 T / \beta$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) \quad (1-7)$$

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right) \quad (1-8)$$

式(1-2)～(1-8)のから分かるように熱容量はそれ自身の量だけでなく、各熱力学量と関係している重要な物理量であり、式(1-1)で ΔE と ΔT の値が測定している物質だけに適用できる値であれば、絶対値を得ることができる。熱容量の絶対値を測定する方法の一つとして断熱下で継続的に加熱しながら温度を時間の関数として追跡する断熱法がある。断熱法による測定は決して簡便ではないが、極低温から 400K 程度の広い温度範囲で試料の熱容量の絶対値が、高確度かつ高精度で得られる最も正確な熱容量測定法である。

熱容量を定義する式(1-1)において、系に加えられたエネルギーは微視的な視点から考えると、系を構成する運動エネルギーと位置エネルギーの一部に分配される。つまり、熱容量は分子・原子の運動状態の平均値を反映している。図 1-1 に示すように、分子・原子の運動は一般に並進、回転、振動がある。それぞれ熱容量に寄与するが、本論文で扱う系は全て固体なので振動運動のみを考える。また、振動運動には系全般に伝わる格子振動と、局所的な振動の分子内振動に分けられる。それぞれの振動について格子振動にはデ바이モデルもしくはタラソフモデル、分子内振動にはアインシュタインモデルを用いる。これらモデルの詳細は第 2 章で述べる。また、固体の熱容量を格子振動寄与(デバイまたはタラソフモデル)と分子内振動寄与(アインシュタインモデル)と($C_p - C_V$)補正項の和で解析する方法を分子振動解析と呼ぶ。図 1-2 に示すように、分子振動解析は 1910 年代から

まず、銅など単一金属固体にアインシュタインモデルが適用された¹⁻⁵⁾。固体原子の振動を量子化することで、熱容量の温度依存性を再現した。それからしばらくして、結晶を連続体として扱う事で振動数の分布を取り入れたデバイモデルによって、広い温度範囲で熱容量の温度依存性を再現した¹⁻⁶⁾。1940年代には結晶性化合物へ適用され、デバイモデルによる格子振動寄与、アインシュタインモデルによる分子内振動寄与の熱容量および補正值の和で熱容量の温度依存性を再現した¹⁻⁷⁾。1950年代には高分子固体へ適用された。高分子固体に適用する際に用いられたタラソフモデルはデバイモデルが持つ3次元の振動数分布に1次元(もしくは2次元)を加えることで、高分子の格子振動寄与の熱容量を再現した¹⁻⁸⁾。こうして分子振動解析は、現在までに金属固体、分子性ガラス、結晶性高分子熱容量へと徐々に適用範囲を広げてきた。

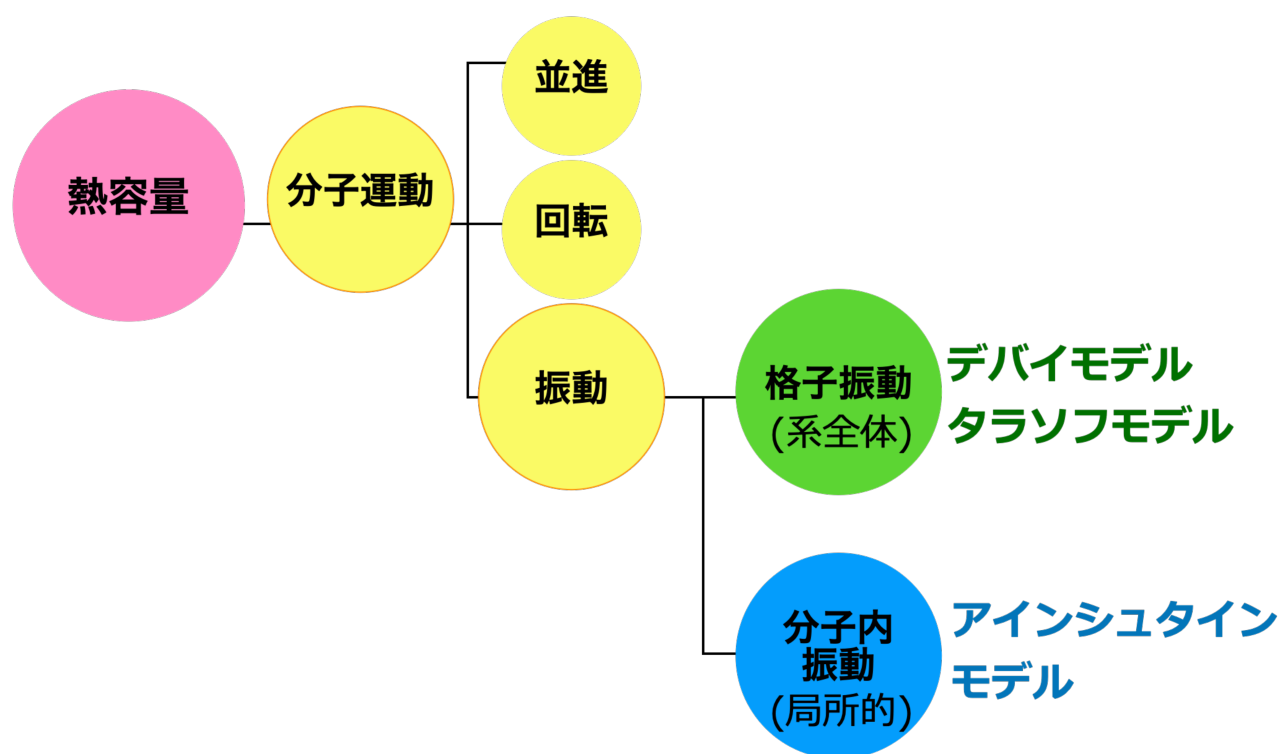


図 1-1 熱容量と分子振動

分子振動解析の歴史

1910年～ 金属固体への適用

アインシュタインモデルは固体原子の振動を量子化することで、熱容量の温度依存性を再現した

デバイモデルは結晶を連続体として扱う事で振動数の分布を取り入れ、熱容量の温度依存性を再現した

1940年～ 結晶性化合物への適用

デバイモデルによる格子振動寄与、アインシュタインモデルによる分子内振動寄与の熱容量および補正值の和で熱容量の温度依存性を再現した

1950年～ 高分子固体への適用

タラソフモデルはデバイモデルが持つ3次元の振動数分布に1次元(もしくは2次元)を加えることで、高分子の格子振動寄与の熱容量を再現した

現代に至るまで、適用範囲を徐々に広げている

図 1-2 分子振動解析の歴史

1-3 本研究の目的

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。この特徴を活用しているのが分子振動解析である。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、本研究の第 1 の目的は分子振動解析の高分子固体への適用範囲を明らかにすることである。そのために、まずは主鎖型高分子の中でもアモルファス状態にある試料に着目して分子振動解析による熱容量の再現性について評価する。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による熱容量の再現性の普遍性について言及する。次に得られた知見から、本研究の第 2 の目的として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する。最後に分子振動解析では再現できないアモルファススチレンオリゴマー熱容量の過剰熱容量の原因を明らかにする。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と考えている。

以下、本論文の構成を示す。

第 2 章は固体の熱容量の分子振動解析に用いるアインシュタインモデル、デバイモデル、タラソフモデルおよび $(C_p - C_v)$ 補正項、さらに第 5 章で得られた過剰熱容量の解析に用いるショットキーモデルの理論および背景を述べる。

第 3 章は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の影響について考察を行う。

第 4 章は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検証を行う。

第 5 章は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を分子振動解析に基づいた解析を行い、得られた過剰熱容量からスチレンオリゴマー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う。

最後に総括を述べる。

1-4 参考文献

- 1-1) 山本義隆(2008)『熱学的思想の史的展開 1-3』筑摩書房
- 1-2) 日本熱測定学会『熱量測定・熱分析ハンドブック』丸善出版株式会社
- 1-3) 高林武彦(1999)『熱学史』海鳴社
- 1-4) 押田勇雄、藤城敏幸(1998)『熱力学』裳華房
- 1-5) Einstein, A., Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme. *Annale der Physic* **1907**, 327 (1), 180-190.
- 1-6) Debye, P., Zur Theorie der spezifischen Wärmen. *Annale der Physic* **1912**, 344 (14), 789-839.
- 1-7) 徂徠道夫、松尾隆祐『初心者のためのカロリメトリー』Netsusokutei **1984**, 11(3), 119-129
- 1-8) Wunderlich, B., Motion in Polyethylene. II. Vibrations in Crystalline Polyethylene. *Journal of Chemical Physics* **1962**, 37 (6), 1207-1216.

第2章 熱容量の理論および解析方法

第2章では、第3章以降の議論の中心となる理論的背景について述べる。理論的には1950年代に確立している内容であるが、その後50年以上に渡って適用できる対象を徐々に広げていった。

2-1 古典論における熱容量

エネルギーが連続的に変化できる古典論が成立するときにはエネルギー等分配の法則が成り立つ²⁻¹⁾。これは1つの自由度ごとに平均して $\frac{1}{2}k_B T$ のエネルギーが分配されるという法則である。また、エネルギー等分配則が成り立つ結果としてデュロン・プティの法則が挙げられる。固体内の原子1個の持つエネルギーは3次元空間内各方向の運動エネルギー($\frac{1}{2}mv^2$)と、振動のポテンシャルエネルギー($\frac{1}{2}kx^2$)によるものであり、それぞれ3つの方向に動ける。よって運動エネルギーの自由度は3、振動のポテンシャルエネルギーの自由度は3であることから全エネルギーの自由度は6である。 m は原子1個の質量、 v は原子1個の速さ、 k はバネ定数、 x は基準位置からの距離である。また原子1個中の1つの自由度ごとに $\frac{1}{2}k_B T$ のエネルギーが分配されるので、自由度6をもつ原子1個には $3k_B T$ が与えられる。 k_B はボルツマン定数であり、ここにアボガドロ数をかける気体定数になる。したがって式(2-1)に示す通り全エネルギーは $3RT$ となる。 R は気体定数である。 $(R=8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})$

$$E = 6N \times \frac{1}{2}k_B T = 3Nk_B T = 3RT \quad (2-1)$$

このエネルギーを温度で微分すると熱容量は $3R$ (一定)となる。これが1819年に発表されたデュロン・プティの法則である²⁻²⁾。

2-2 単一金属における熱容量

デュロン・プティの法則は単純な法則ではあるが、図 2-1 に示す通り室温領域では金属固体の熱容量は大体 $3R$ に近い。

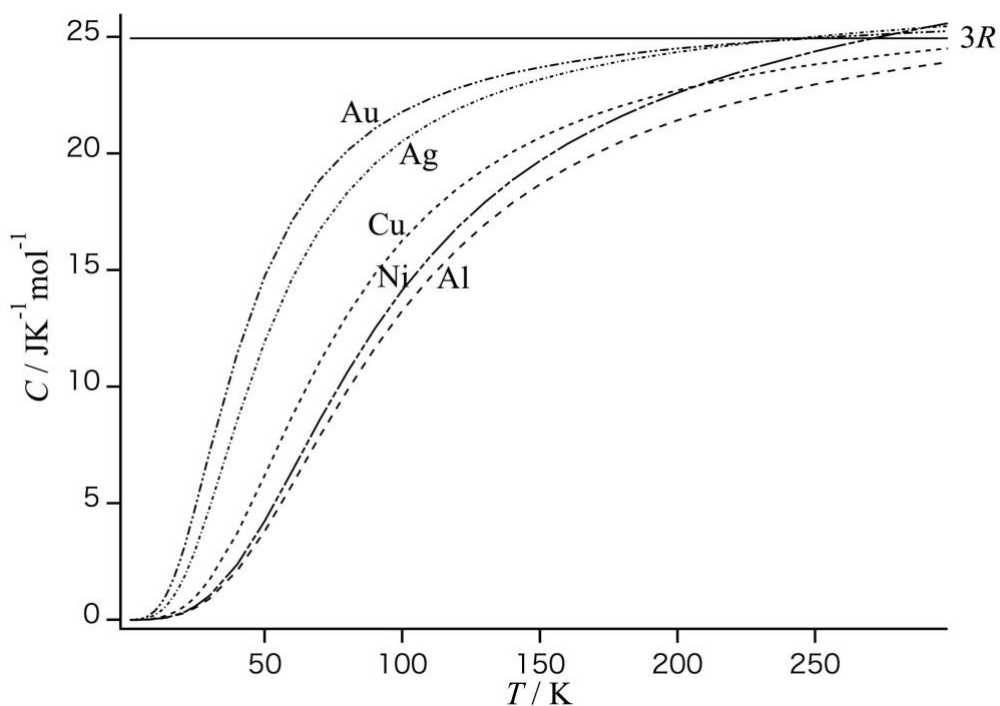


図 2-1 各金属の熱容量 ²⁻³⁾

しかし法則に一致を示していた物質も温度を下げて行く途中で熱容量が急速に 0 J/K に近づく現象が見つかり、デュロン・プティの法則は低温では成り立たないことが分かった。これはエネルギー等分配則の破綻をあらわす。そこで、固体原子の振動を量子化(エネルギーが離散的)して量子統計を適用することで熱容量の温度依存性を説いたのが 2-2-1 章のアインシュタインモデル ²⁻⁴⁾ および 2-2-2 章のデバイモデル ²⁻⁵⁾ である。

2-2-1 アインシュタインモデル

古典論の考えでは低温領域における熱容量が一致しないという事実を説明するために、アインシュタインは量子力学の結果を導入し 1907 年に熱容量の温度依存性を説いた²⁴⁾。

まずアインシュタインは N 個の同種の原子からなる結晶の格子振動を単一の振動数 ν をもつ $3N$ 個の調和振動子の集まりだと見なした。

量子論によれば、調和振動子はエネルギーが $h\nu$ を単位に離散化され、その素励起はボーズ粒子として振る舞う。

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (n=0,1,2,\dots) \quad (2-2)$$

ここで h はプランク定数 ($6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$)、 ν は振動数、 n は整数である。

量子状態のエネルギー分布、すなわち状態密度はデルタ関数を用いて

$$g(E) = \sum_{n=0}^{\infty} \delta\left(E - \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu\right) \quad (2-3)$$

となる。

このとき一つの調和振動子の平均エネルギーは

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{\int_0^{\infty} E g(E) f(E) dE}{\int_0^{\infty} g(E) f(E) dE} \\ &= \frac{\int_0^{\infty} \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \delta\left(E - \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu\right) \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE}{\int_0^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \delta\left(E - \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu\right) \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE} \\ &= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \cdot \exp\left(-\left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{h\nu}{k_B T}\right)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{h\nu}{k_B T}\right)} \end{aligned} \quad (2-4)$$

ここで

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{h\nu}{k_B T}\right) \quad (2-5)$$

とおくと、式(2-4)は式(2-6)のように書くことができる。

$$\langle E \rangle = \frac{-\frac{\partial Z}{\partial \frac{1}{k_B T}}}{Z} = -\frac{\partial \log Z}{\partial \frac{1}{k_B T}} \quad (2-6)$$

一方、 Z の級数和をそのまま計算すると

$$Z = \frac{\exp\left(\frac{h\nu}{2k_B T}\right)}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} \quad \text{したがって、} \quad \log Z = \frac{h\nu}{2k_B T} - \log\left(\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1\right)$$

式(2-6)に代入して

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \log Z}{\partial \frac{1}{k_B T}} = -\frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu \cdot \exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right)}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} \quad (2-7)$$

熱容量はエネルギーを温度で微分すると求まるので

$$C_V = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V = k_B \left(\frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1 \right)^2} \quad (2-8)$$

となる。

y 成分や z 成分も同様なので、式(2-8)に $3N$ を乗じる。ここでアインシュタインの特性温度として $\theta_E = \frac{h\nu}{k_B}$ があるので式を整理して

$$\begin{aligned} C_V &= 3Nk_B \frac{\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right) - 1\right]^2} \\ &= 3R \frac{\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right) - 1\right]^2} \end{aligned} \quad (2-9)$$

となる。

式(2-9)がアインシュタインモデルにおける熱容量の式であり、特徴として1つの変数 θ_E で低温から高温まで熱容量の算出ができる。実際に $\theta_E=224\text{K}$ を式(2-9)に代入し、銅の熱容量を算出した結果を図 2-2 に示す。また、図 2-3 に銅の状態密度の模式図を示す。 $T \rightarrow \infty$ の高温極限をとると $C=3Nk_B=3R$ となり、デュロン・プティの法則を導く。 $T \rightarrow 0$ の低温極限をとると $\exp(\theta_E/T)$ に比例しながら 0 に近づく。このモデルにより実際の熱容量の全体的な傾向を説明することができたが、低温では T^3 に比例しながら 0 に近づく実際の熱容量に対してよりはやく熱容量が減少する。

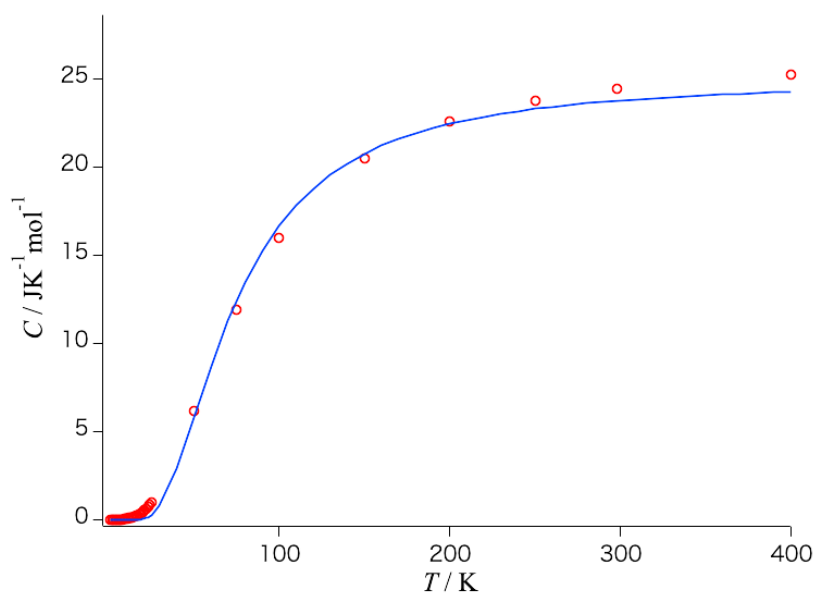


図 2-2 銅の熱容量²⁻³⁾(赤丸: 測定値, 実線:アインシュタインモデルによる算出値)

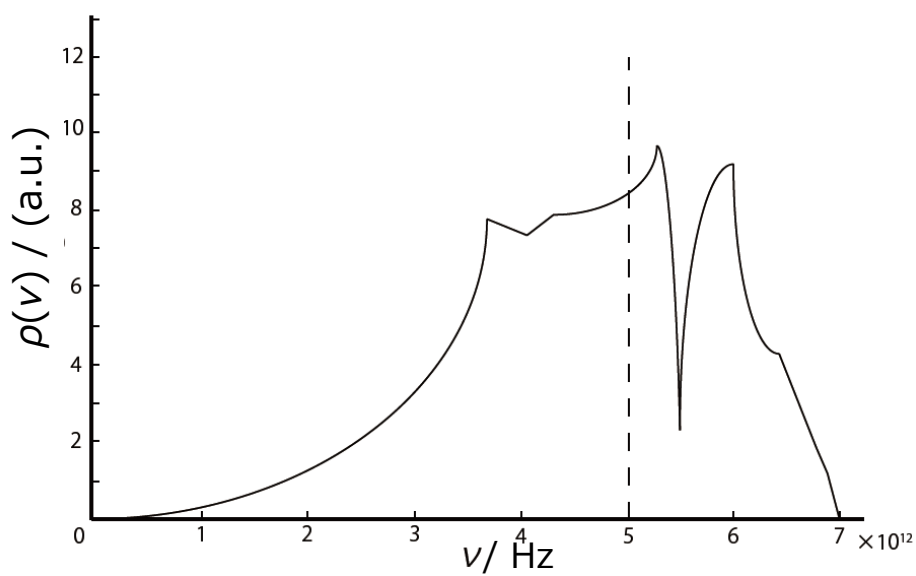


図 2-3 銅の状態密度²⁻⁶⁾
(実線: 測定値, 破線: アインシュタインモデル)

2-2-2 デバイモデル

同一振動数 ν の調和振動子が $3N$ 個集まり、これらが独立に運動すると大胆に仮説したアインシュタインモデルは、低温から高温まで広い範囲の固体の熱容量を近い値で算出することができたが、低温での熱容量の温度依存性は正しく表現できなかった。これに対して 1912 年に説かれたデバイモデルは、アインシュタインモデルでは無視されていた結晶内を伝搬する波動、特に波長の長い波を弾性体の振動として取り扱った²⁻⁵⁾。

まず、 N 個の単原子からなる「1 辺 L の立方体の結晶」を考える。これら原子が互いにばねで結ばれていて熱振動しているような場合、この系の自由度と同じ $3N$ 個の基準振動が存在する。デバイモデルではそれらを平面波で近似すると、これはひとつの基準振動しか考慮しないアインシュタインモデルより低い振動数、すなわち長波長の弾性波が考慮されることに相当する。つまり、固体結晶中の原子の振動の波長は原子サイズのみではなく、結晶全体の及ぶような長波長のものもあり、そのような振動も固体の比熱に寄与するはずだということがデバイモデルの肝要な点である。

周期的境界条件を課した時、許される全ての平面波の個数 N は

$$N = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{L}{\lambda} \right)^3 = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{L\nu}{c} \right)^3 = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\nu}{c} \right)^3 V \quad (2-10)$$

このとき $\lambda = \omega/c$: 等方的弾性体に対するラメの定数、 $V = L^3$: 立方体の体積、 c は固体中での振動の伝達速度すなわち音響フォノンである。これは許される平面波の波数ベクトル k の総数でもある。しかし、弾性体内部を波数ベクトル k の平面波が伝播する場合、1 つの縦波(longitudinal wave: 波の進行方向に変異を生じる波)と 2 つの横波(transverse wave: 波の進行方向に垂直な 2 方向に変位を生じる波)が存在する。弾性体の内部を伝わる縦波と横波の伝播速度は、等方的な弾性体の場合それぞれ

$$c_l = \sqrt{\frac{(\lambda + 2\mu)}{\rho_m}} \quad , \quad c_t = \sqrt{\frac{2\mu}{\rho_m}}$$

である。 λ, μ は等方的弾性体に対するラメの定数で、 μ は弾性率、 ρ_m は等方的弾性体の密度である。このように等方的弾性体であっても縦波と横波の伝播速度は異なるので単純に式(2-10)の右边を 3 倍することはできない。そこで式(2-10)を 2 つの横波と 1 つの縦波のそれぞれに適用して次のようにあらわす。

$$N = \frac{4\pi V}{3} \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \nu^3 = 4\pi V \left(\frac{1}{3} \cdot \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{c_t^3} \right) \nu^3 = 4\pi V \cdot \frac{\nu^3}{\bar{c}^3} \quad (2-11)$$

異なる縦波の伝播速度 c_l と横波の伝播速度 c_t は以下の形で平均化し、平均伝播速度 \bar{c} に置き換えている。

$$\frac{1}{(\bar{c})^3} \equiv \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{c_t^3} \quad (2-12)$$

したがって、式(2-11)の右边は式(2-10)を 3 倍して $c \rightarrow \bar{c}$ と置き換えた結果に相当している。すなわち、許される各波数ベクトル k に対し 3 方向の変位の偏りを認め、等方的な伝播速度を仮定する。

単位振動あたりに含まれる波の個数を $\rho(\nu)$ とすると、これは式(2-11)の両辺を ν で微分したものである。

$$\rho(\nu) = \frac{dN}{d\nu} = 12\pi V \cdot \frac{\nu^2}{\bar{c}^3} \quad (2-13)$$

この $\rho(\nu)$ は ν^2 に比例し、放射線型の振動数分布である。また、波長が結晶の最隣接原子間距離より短くなるような波長は熱容量に寄与しないと考える。すなわち、ある最大の振動数(ν_m)より大きな振動数(ν)は無視することができる。

また、振動数分布を積分したものは振動の全自由度に一致しなければならないから

$$\int_{\nu=0}^{\nu_m} \rho(\nu) d\nu = \int_{\nu=0}^{\nu_m} 12\pi V \cdot \frac{\nu^2}{\bar{c}^3} d\nu = 3n - 6 \approx 3n \quad (2-14)$$

となる。この条件より

$$4\pi V \cdot \left(\frac{\nu_m^3}{\bar{c}^3} \right) = 3n$$

が成立する。これは式(2-11)で $\nu=\nu_m, N=3n$ とした結果である。これより許される最大の振動数 ν_m は

$$\nu_D \equiv \nu_m = \left(\frac{3n}{4\pi V} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \bar{c} \quad (2-15)$$

である。この最大振動数はデバイのカットオフ振動数(ν_D)と呼ばれる。式(2-15)から分かるように、 ν_D は式(2-12)による弾性波の伝播速度の平均値と弾性体内の粒子密度によって決まる。(2-15)を用いると、(2-13)は

$$\rho(\nu) = \frac{9N\nu^2}{\nu_D^3} \quad (2-16)$$

と書ける。図 2-4 に銅の状態密度の模式図を示す。

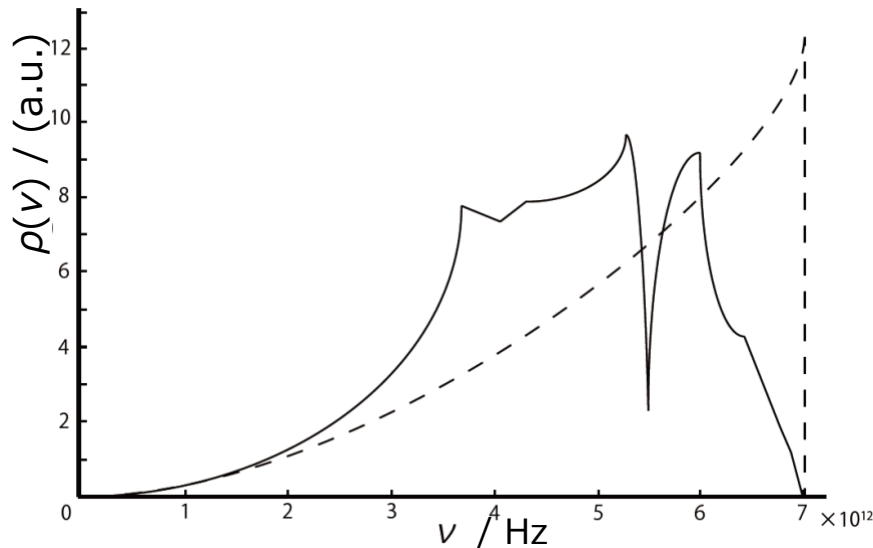


図 2-4 銅の状態密度²⁻⁴⁾

(実線: 測定値, 破線: デバイモデル)

デバイモデルでは、等方的弾性体を仮定しているが、これは波数ベクトルの空間が均一であることに対応し、状態密度は振動数の2乗に比例する。また、振動数からデバイカットオフ値まで状態密度を積分して得た値は全自由度に一致し、かつ測定値を同じ振動数領域で積分して得た値とも一致する。

結晶全体での内部エネルギーは調和振動子のエネルギー $\frac{1}{2}h\nu + \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1}$ に、振動数分布 $\rho(\nu)$ を重みとして振動数 $\nu=0$ から最大振動数 (ν_D) まで足し合わせればよい。すなわち積分すればよいので

$$\begin{aligned} C_{\text{Debye}}(T, \nu_D) &= \int_0^{\nu_D} C_{\text{Einstein}}(T, \nu) \rho(\nu) d\nu \\ &= \int_0^{\nu_D} k_B \left(\frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1\right)^2} \frac{\nu^2}{\nu_D^3} d\nu \\ &= 9Nk_B \int_0^{\nu_D} \left(\frac{h\nu}{k_B T} \right)^4 \frac{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1\right)^2} \frac{(k_B T)^3}{(h\nu_D)^3} \frac{h}{k_B T} d\nu \quad (2-16) \end{aligned}$$

デバイ温度 $\theta_D = h\nu_D/k_B$ 、 $x = \theta_D/T$ 、 $dx = (h/k_B T) d\nu$ 、変数を $\nu \rightarrow x$ に変換すると

$$\begin{aligned} C_V &= 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^x \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \\ &= 9R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^x \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2-17) \end{aligned}$$

となる。

式(2-17)がデバイモデルにおける熱容量の式であり、特徴として1つの変数 θ_D で低温から高温まで熱容量の算出ができる。実際に $\theta_D=343\text{K}$ を式(2-17)に代入し、銅の熱容量を算出した結果を図2-5に示す。 $T \rightarrow \infty$ の高温極限をとると $C_V = 3Nk_B = 3R$ となり、デュロン・プティの法則を導く。 $T \rightarrow 0$ の低温極限をとると T^3 に比例しながら0に近づく。このような極低温における熱容量の温度依存性をデバイの T^3 則という。図2-6に銅の測定値、デバイモデル及びアインシュタインモデルによる熱容量の値を示す。アインシュタインモデルでは実測の熱容量の温度依存性の特徴 (0K では0、高温では古典論に収束する) を説明することに成功したが、低温の温度変化が急激すぎた。デバイは結晶を連続体として扱うことで振動数の分布を取り入れ、低温での実験結果を正しく説明した。

また、アインシュタインモデルでは熱容量は振動子の角振動数によって決まったが、デバイモデルではカットオフ振動数(ν_D)によって決まる。カットオフ振動数は、デバイモデルの熱容量を決定するデバイ温度(θ_D)の関数である。このデバイ温度は実測の熱容量だけでなく、音速からも求めることができる。簡単な化合物では両者はよく一致する。

デバイ温度の大まかな目安としては簡単な有機物では 50 K 程度、金属で 200 K 程度、ダイヤモンドなど共有結合性結晶では 1000 K といった値になる。

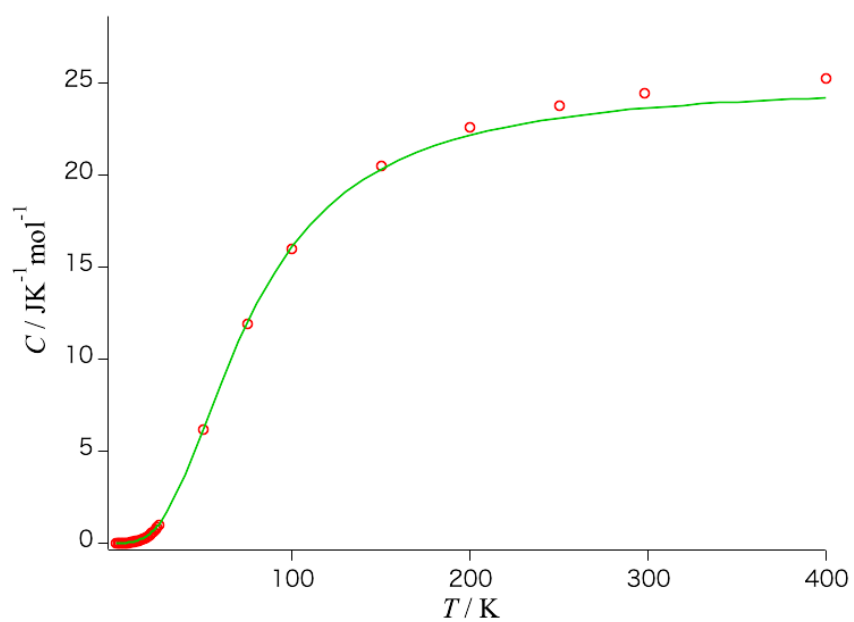


図 2-5 銅の熱容量²⁻³⁾
(赤丸: 測定値, 実線: デバイモデルによる算出値)

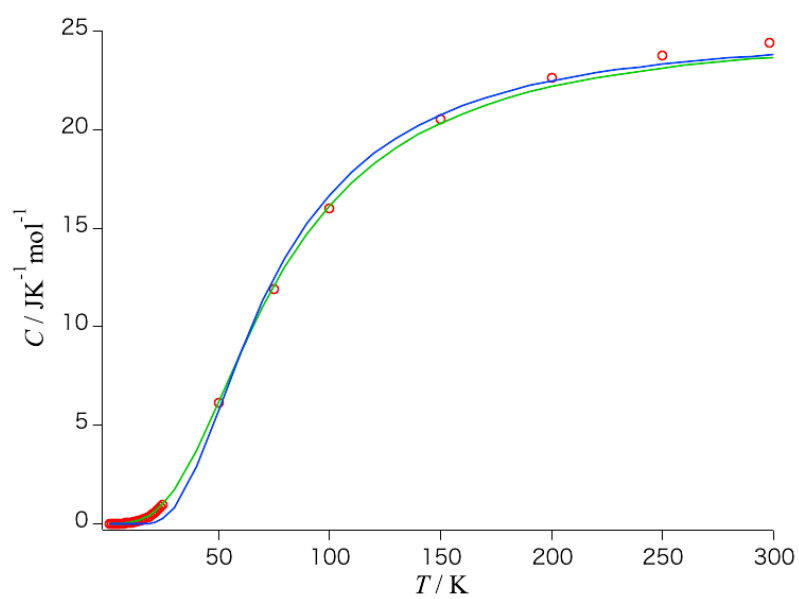


図 2-6 銅の熱容量²⁻³⁾
(赤丸: 測定値, 緑線: デバイモデルによる算出値, 青線: アインシュタインモデルによる算出値)

2-2-3 $C_p - C_V$ 補正值

これまでのモデルで得られた熱容量は定積熱容量 C_V である。一方、実験で得られる熱容量は定圧熱容量 C_p であることが圧倒的に多い。つまり、実験で得られた熱容量と、モデルによって得られた熱容量を比較するには C_V と C_p の差を補正しなければならない。これが $C_p - C_V$ 補正であるが、この補正值は熱力学的関数を用いて式(2-18)のように定義される。

$$C_p - C_V = - \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} \quad (2-18)$$

ここで固体の熱膨張率 α は、物体のモル体積 V を用いて以下の式で定義される。

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2-19)$$

圧力は一様(等方的)として圧縮率 β は以下の式で定義される。

$$\beta = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (2-20)$$

式(2-19),(2-20)を用いると式(2-18) は

$$C_p - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\beta} \quad (2-19)$$

$$A = \frac{V\alpha^2}{\beta C_p^2} \quad (2-20)$$

式(2-20)で表される材料の特性定数 A を用いると式(2-19)は式(2-21)のように書ける。

$$C_p - C_V = AC_p^2 T \quad (2-21)$$

α や β の値が不明な場合、通常は式(2-22)のネルンスト-リンデマン近似²⁻⁷⁾が使用される。

$$C_p - C_V = \frac{A_0(\text{old})C_p^2 T}{T_m}, \quad A_0(\text{old}) = 5.11 \times 10^{-3} (\text{K mol/J}) \quad (2-22)$$

式(2-22)は半経験的によるものであるが、単原子固体の熱容量に適用されている。

式(2-22)に対して、固体高分子の熱容量をよりよく算出するために方程式及び定数 $A_0(\text{new})$ を新しく定義した。

定数 $A_0(\text{new})$ の値は、広い温度範囲にわたる 22 個の固体高分子の実験的な熱膨張率と等温圧縮率に基づいて式(2-20)より、 $A_0(\text{new}) = (3.9 + 2.4) \times 10^{-3} (\text{K mol/J})$ の平均値が得られた²⁻⁸⁾。

この $A_0(\text{new})$ と $A_0(\text{old})$ を結びつけるために、式(2-23),(2-24)を定義する。 n は原子数を表す。

$$C_V = 3nR \quad (2-23)$$

$$A_0(\text{old}) = A_0(\text{new})/n \quad (2-24)$$

式(2-23),(2-24)を用いると式(2-22)は式(2-25)のように書ける。

$$C_p - C_V = 3R \frac{A_0(\text{new})C_p^2 T}{C_V T_m} \quad (2-25)$$

また、式(2-25)中の、 C_p は C_V と等しいと仮定することで、次のように式を簡略化した。

$$C_p - C_V = 3R \frac{A_{0(\text{new})} C_p T}{T_m} \quad (2-26)$$

式(2-26)が本研究で扱う高分子に与えられた C_p - C_V 補正²⁻⁹⁾である。

2-3 低分子量結晶における熱容量

銅など単一金属の熱容量については格子振動寄与のみを考慮し、デバイモデル(式 2-17)による振動解析が行われてきた。表 2-1 にいくつかの物質におけるデバイ温度を示す。

表 2-1 各物質におけるデバイ温度

	θ_D / K
Cu	343
Au	165
Ag	225
Al	428
Ni	450

金属固体など単原子分子からなる物質の熱容量は格子振動寄与のみを考えればよいが、多原子分子の固体は格子振動とは別に、分子内で独自に振動運動するモードが存在するので熱容量は格子振動に加え局所的に起こる分子内振動の寄与を考えなくてはならない。したがって、多原子分子の熱容量の振動解析には以下の式を用いる。

$$C_{p,cal} = C_{V,skeletal} + C_{V,group} + (C_p - C_V) \quad (2-27)$$

右辺の第 1 項、第 2 項、第 3 項はそれぞれ、格子振動寄与の熱容量(式 2-28)、分子内振動寄与の熱容量(式 2-29)、補正值(式 2-21)である。単一金属の場合、格子振動寄与のみを考慮すれば良いので物質が持つ自由度(N_{all})は全て格子振動寄与の自由度(N_{sk})に与えられる。しかし、多原子分子の場合、格子振動寄与と分子内振動寄与の 2 種類を考慮しなくてはならないので自由度を分ける必要がある。この自由度の見積もりは熱容量の値に大きく影響するため非常に重要である。

物質が持つ全自由度(N_{all})は $3n$ で与えられる。 n は原子数を表す。次に格子振動の自由度(N_{sk})と分子内振動(N_{gr})の自由度に分ける。1 種類の分子内振動毎に 1 つの自由度を持つので、赤外及びラマン分光で基準振動が帰属されているものの総数が分子内振動の自由度である。したがって、格子振動の自由度は全体から分子内振動を引いた数となる。

$$N_{all} - N_{gr} = N_{sk}$$

式(2-27)、第 1 項の $C_{V,skeletal}$ にはデバイモデルを用いるが、式(2-17)で与えられていたデバイモデルは全自由度が($N_{all}=3$) 格子振動に寄与すると仮定しているのに対して、多原子分子からなる固体固体では一部の自由度(N_{sk})が格子振動の熱容量に寄与しているので式(2-17)を以下の式に書き直す。

$$C_{V,skeletal} = N_{sk} \cdot 3R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^x \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2-28)$$

N_{sk} は上述した手順で求めた格子振動の自由度である。したがって θ_D が唯一のパラメータである。式(2-27)、第 2 項の $C_{V,group}$ にはアインシュタインモデルを用いるが、デバイモデルと同様に全自由度が振動に寄与すると仮定しているので以下の式に書き直す。

$$C_{V,\text{group}} = \sum R \frac{\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right) - 1\right]^2} \quad (2-29)$$

1 種類の分子内振動毎に 1 つの自由度かつ 1 つのアインシュタイン温度(θ_E)を持つので、赤外吸収測定やラマン散乱から得られる N_{gr} 個の基準振動数をそれぞれの振動数に対応する θ_E に換算し、1 つの θ_E に対して熱容量を算出し、 N_{gr} 個の分子内振動の熱容量を足し合わせることで熱容量($C_{V,\text{group}}$)を算出することができる。これら分光の測定値がない場合や基準振動の帰属がなされていない物質については、計算値や関連化合物の値を代用してもそれほど大きな誤差を生じない。

式(2-27)、第 3 項の補正值には式(2-21)を用いる。

$$C_p - C_V = AC_p^2 T \quad (2-21)$$

式(2-27)を用いて熱容量を評価した例としてフェロセン $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ を挙げる。フェロセン $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ は有機化合物の代表例として多彩な研究がなされた化合物であり、分子内振動に関する帰属もなされている。まず、 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 分子は 21 原子から成るので、 $N_{\text{all}}=63$ を得る。その中で 57 自由度は N_{gr} に対応し、赤外及びラマン分光ですべての基準振動が帰属されているのでその値を用いた。残りの 6 自由度は格子振動寄与に対応し、100K 以下の温度領域の熱容量を式(2-28)で回帰分析することで θ_0 を得た。補正值は相転移の影響を無視できると思われる 100K 以下及び 230K 以上の測定値に一致するようにして式(2-21)中の係数 A を決定した。その結果を図 2-7 に示す。

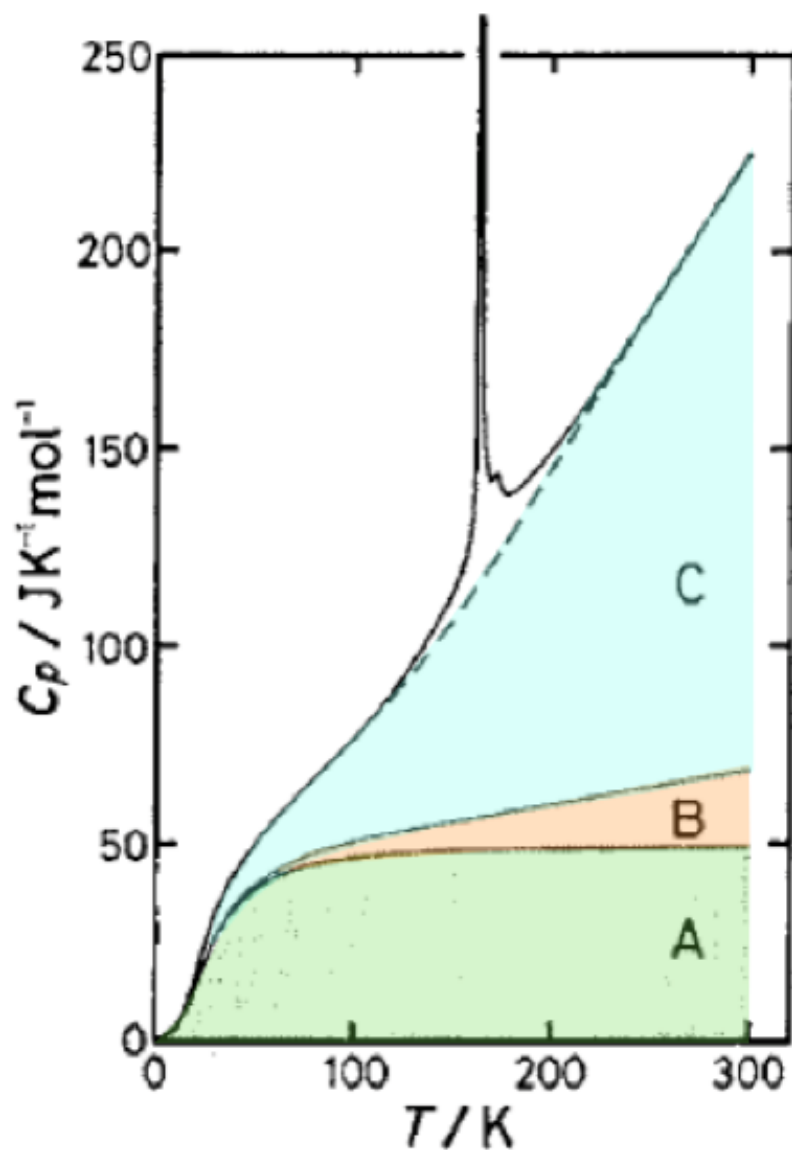


図 2-7 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 熱容量²⁻¹⁰⁾

実線: 測定値

A: $C_{V,\text{skeletal}}$ (6 自由度, $\theta_D=118\text{K}$)

B: $(C_p - C_v)$ 補正 ($A=1.43 \times 10^{-5} \text{ K mol J}^{-1}$)

C: $C_{V,\text{group}}$ (57 自由度)

破線: A+B+C

2-4 高分子における熱容量

単一金属の熱容量はデバイモデル(格子振動)によって、多原子分子の熱容量はデバイモデル(格子振動)とアインシュタインモデル(分子内振動)によってそれぞれ満足がいく説明がなされた。しかし、高分子は単一金属など簡単な構造の物質と異なり、同じ構造分子でも立体規則性の違いから結晶性の高い試料であったり、非晶質(アモルファス)性の高い試料であったりと違いがでる。その特徴は格子振動部分に反映されるために新たなアプローチを行う必要があり、次の 2-4-1 節で説明するタラソフモデル²⁻¹¹⁾を用いる。タラソフモデルは簡潔に説明すると、3 次元の振動数分布に 1 次元(もしくは 2 次元)の分布を加えたデバイモデルであり、格子振動の熱容量を式(2-30), (2-31)であらわす。

$$C_{V,\text{skeletal}} = N_{\text{sk}} \left[D_1 \left(\frac{\theta_1}{T} \right) - \left(\frac{\theta_3}{\theta_1} \right) \left[D_1 \left(\frac{\theta_3}{T} \right) - D_3 \left(\frac{\theta_3}{T} \right) \right] \right] \quad (2-30)$$

$$D_m \left(\frac{\theta_m}{T} \right) = 3mR \left(\frac{T}{\theta_m} \right)^m \int \frac{\frac{\theta_m}{T} x^{m+1} e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2-31)$$

実際に例として、結晶性ポリエチレン熱容量²⁻¹²⁾に 3 次元デバイモデルとタラソフモデル(1,3 次元デバイモデル)を用いて格子振動モードの算出行ったものを図 2-8 に示す。ポリエチレンは $N_{\text{all}}=9$, $N_{\text{gr}}=7$ なので $N_{\text{sk}}=2$ である。式(2-28)の 3 次元デバイモデルによる熱容量は 0~10K の温度領域は再現できるが、10K 以上の温度領域では全く再現できない。しかし、式(2-30), (2-31)のタラソフモデルによる熱容量は 0~100K 程度の温度領域を再現していることが分かる。

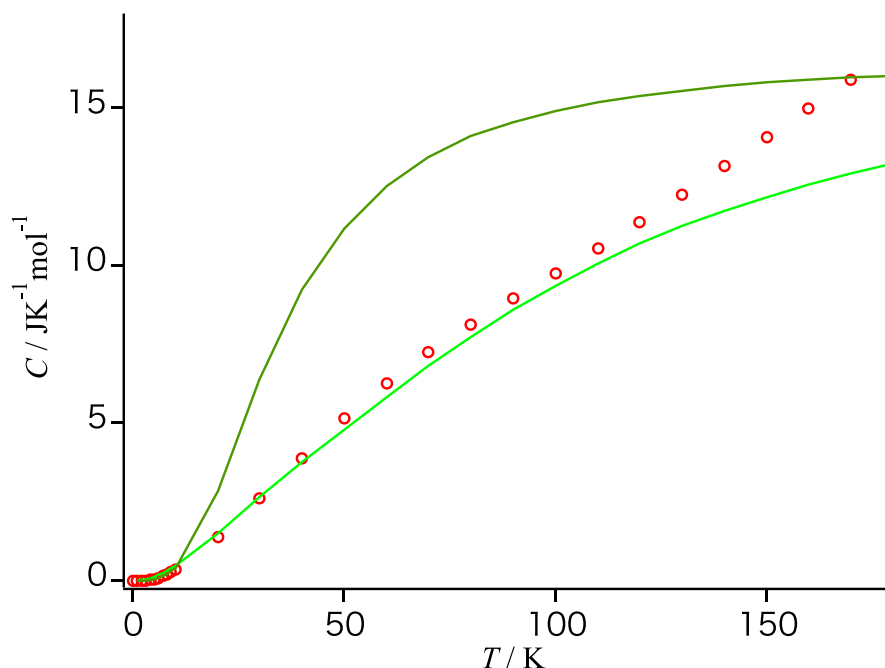


図 2-8 結晶性ポリエチレン熱容量

赤丸: 測定値²⁻¹²⁾

緑線 A: 3 次元デバイモデルによる格子振動モード($N_{\text{sk}}=2$, $\theta_3=146\text{K}$)

緑線 B: 1,3 次元デバイモデルによる格子振動モード($N_{\text{sk}}=2$, $\theta_1=547\text{K}$, $\theta_3=146\text{K}$)

したがって、高分子熱容量の格子振動部分の寄与はタラソフモデルを、 $(C_p - C_V)$ 補正值には式(2-26)を用いるので高分子熱容量の振動解析で扱う式は以下のものとなる。

$$C_{p,cal} = C_{V,skeletal} + C_{V,group} + (C_p - C_V) \quad (2-27)$$

$$C_{V,skeletal} = N_{sk} \left[D_1 \left(\frac{\theta_1}{T} \right) - \left(\frac{\theta_3}{\theta_1} \right) \left[D_1 \left(\frac{\theta_3}{T} \right) - D_3 \left(\frac{\theta_3}{T} \right) \right] \right] \quad (2-30)$$

$$D_m \left(\frac{\theta_m}{T} \right) = 3mR \left(\frac{T}{\theta_m} \right)^m \int^{\frac{\theta_m}{T}} \frac{x^{m+1} e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2-31)$$

$$C_{V,group} = R \frac{\left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right) - 1 \right]^2} \quad (2-29)$$

$$C_p - C_V = 3R \frac{A_0 C_p T}{T_m} \quad , A_0 = 3.9 \times 10^{-3} (\text{K mol}) / \text{J} \quad (2-26)$$

2-4-1 タラソフモデル

高分子の格子振動寄与による熱容量部分を説明するために、タラソフは格子振動の振動数分布にデバイモデル以上の広がりを持たせた。特定の数の振動子数 N_1 (振動数範囲: $\nu_1 \sim \nu_2$: $\nu_1 > \nu_2$)は1次元連続体の法則に従って分布していると仮定すると

$$g_1(\nu)d\nu = \frac{N_1}{\nu_1 - \nu_2} d\nu \quad (2-32)$$

となる。

次に N_2 振動子数(振動数範囲: $\nu_2 \sim \nu_3$: $\nu_2 > \nu_3$)は2次元連続体の法則に従って分布しているとすると

$$g_2(\nu)d\nu = \frac{2N_2\nu}{\nu_2^2 - \nu_3^2} d\nu \quad (2-33)$$

となる。

残りの N_3 振動子数については次のように表される。

$$N_3 = N - N_1 - N_2 \quad (2-34)$$

N_3 振動子数(振動数範囲 $\nu_3 \sim 0$: $\nu_3 > 0$)はデバイモデルの3次元連続体の法則に従って分布する。

$$g_3(\nu)d\nu = \frac{3N_3\nu^2}{\nu_3^3} d\nu \quad (2-35)$$

以上の振動数分布から全体のエネルギーは

$$U_{1,2,3} = \int_{\nu_2}^{\nu_1} \frac{h\nu}{(e^{h\nu/k_B T} - 1)} \frac{N_1}{\nu_1 - \nu_2} d\nu + \int_{\nu_3}^{\nu_2} \frac{h\nu}{(e^{h\nu/k_B T} - 1)} \frac{2N_2\nu}{\nu_2^2 - \nu_3^2} d\nu + \int_0^{\nu_3} \frac{h\nu}{(e^{h\nu/k_B T} - 1)} \frac{3N_3\nu^2}{\nu_3^3} d\nu \quad (2-36)$$

である。

線型連続体の振動子数は以下の式から求めることが出来る。

$$N_1 = \int_{\nu_2}^{\nu_1} N \nu_1^{-1} d\nu = N \left(1 - \frac{\nu_2}{\nu_1} \right) \quad (2-37)$$

2次元連続体の振動子数 N_2 は式(2-34)に(2-37)を代入し

$$N_2 + N_3 = N - N_1 = N \frac{\nu_2}{\nu_1} \quad (2-38)$$

と表し、このとき $N_2 = N_3$ とする。

$$N_2 = \int_{\nu_1}^{\nu_2} 2 \frac{\nu_2}{\nu_1} N \frac{\nu}{\nu_2^2} d\nu = N \left(\frac{\nu_2}{\nu_1} - \frac{\nu_3^3}{\nu_1 \nu_2} \right) \quad (2-39)$$

N_3 振動子数についても同じく式(2-34)に式(2-37)と式(2-39)を代入し

$$N_3 = N - N_1 - N_2 = N \frac{\nu_3^3}{\nu_1 \nu_2} \quad (2-40)$$

を得た。

求めた各振動子数の式(2-37), (2-39), (2-40)をエネルギーの式(2-36)に代入し、温度 T で微分すると熱

容量が得られ、特性温度 $\theta_m = \frac{h\nu_m}{k_B}$ と $x = \theta_m/T$ で置き換えると高分子の格子振動の熱容量の温度依存

性を説明するタラソフモデルによる、格子振動の熱容量を表す式が得られる。

$$C_{1,2,3} = R \frac{T}{\theta_1} \int_{\theta_2/T}^{\theta_1/T} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx + 2R \frac{T^2}{\theta_1 \theta_2} \int_{\theta_3/T}^{\theta_2/T} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx + 3R \frac{T^3}{\theta_1 \theta_2 \theta_3} \int_0^{\theta_3/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2-41)$$

また、式(2-41)を簡潔にまとめるためにそれぞれを

$$D_1 \left(\frac{\theta_1}{T} \right) = R \frac{T}{\theta_1} \int_0^x \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2-42)$$

$$D_2 \left(\frac{\theta_2}{T} \right) = 2R \left(\frac{T}{\theta_2} \right)^2 \int_0^x \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2-43)$$

$$D_3 \left(\frac{\theta_3}{T} \right) = 3R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^x \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2-44)$$

と表すことにより(2-41)は

$$C_{1,2,3} = D_1 \left(\frac{\theta_1}{T} \right) - \left(\frac{\theta_2}{\theta_1} \right) \left[D_1 \left(\frac{\theta_2}{T} \right) - D_2 \left(\frac{\theta_2}{T} \right) \right] - \frac{\theta_3^2}{\theta_1 \theta_2} \left[D_2 \left(\frac{\theta_3}{T} \right) - D_3 \left(\frac{\theta_3}{T} \right) \right] \quad (2-45)$$

となる。このときの振動状態密度の振動数分布を模式的に図 2-9 に示す。

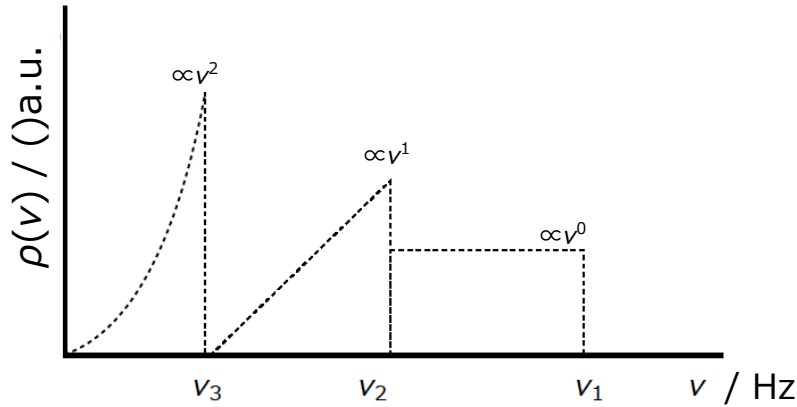


図 2-9 1,2,3 次元連続体による振動数分布の模式図

固体高分子の低温部分の熱容量に式(2-45)を適用して回帰分析することによりデバイの特性温度が鎖状高分子では $\theta_2 = \theta_3$ 、層状高分子では $\theta_2 = \theta_1$ といった結果となることが知られている²⁻¹¹⁾。鎖状高分子とは枝分かかれはあるものの基本的には分子が1本の鎖状になっているものを指し、層状高分子とは平面構造をとる分子結合が、積層しているものを指す。

先程の結果を踏まえると、鎖状高分子の熱容量は

$$C_{1,3} = D_1 \left(\frac{\theta_1}{T} \right) - \left(\frac{\theta_3}{\theta_1} \right) \left[D_1 \left(\frac{\theta_3}{T} \right) - D_3 \left(\frac{\theta_3}{T} \right) \right] \quad (2-46)$$

とあらわせる。

層状高分子の熱容量は

$$C_{2,3} = D_2 \left(\frac{\theta_2}{T} \right) - \left(\frac{\theta_3}{\theta_2} \right)^2 \left[D_2 \left(\frac{\theta_3}{T} \right) - D_3 \left(\frac{\theta_3}{T} \right) \right] \quad (2-47)$$

とあらわせる。

タラソフモデルにより、異方的な結晶についても格子振動寄与の熱容量を説明することが可能になった。しかし注意すべきことは、タラソフモデルが格子振動寄与による熱容量のモデルであることである。つまり、高分子の熱容量の部分で再現出来るのは物質によって異なるがせいぜい 150K 程度までの低温領域である。それ以上の温度では一般に熱容量の分子内振動寄与が無視できなくなる。

2-5 ショットキーモデル

アインシュタインモデル、デバイモデル、タラソフモデルは各粒子が無数個の離散的な量子準位を持つ系の熱容量を表すのに対して、各粒子が有限個の離散的な量子準位を持つ系の熱容量を表すのがショットキーモデル²⁻¹³⁾である。

まず N 個の粒子からなる体積一定の孤立系を考える。1 番簡単な系として、粒子間の相互作用は無く、一つ一つの粒子の量子状態は基底状態と励起状態の 2 つだけであり、励起状態では基底状態よりもエネルギーが ε 大きいとする。このような孤立系は 2 準位系と呼ばれている。

この孤立系のエネルギーを U とすると、励起状態にある粒子の数は

$$n = \frac{U}{\varepsilon} \leq N \quad (2-48)$$

であり、総粒子数 N を越えることはない。つまり、 N 個の粒子のうちで n 個だけが励起状態にあり、残りの $N-n$ 個は基底状態にある。

この系の量子状態の数と統計力学的エントロピーを求める。

エネルギーが U であるような量子状態の数は、 N 個の粒子から n 個の粒子を選び出す場合の数なので

$$\Omega(U) = \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (2-49)$$

である。 $\Omega(U)$ は $U=0$ (すなわち $n=0$) あるいは $U=N\varepsilon$ (すなわち $n=N$) の場合に最小値 1 をとる。 $\Omega(U)$ が最大になるのは、 N が偶数なら $n = \frac{N}{2}$ の時であり、 N が奇数なら $n = \frac{N \pm 1}{2}$ の時である。

統計力学的エントロピーはボルツマンの関係式により

$$S(U) = k_B \log \Omega(U) = k_B \log \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (2-50)$$

である。これは、負になることが無く、 $n=0$ あるいは $n=N$ の場合に $S(U)=0$ である。

1 粒子あたりの統計力学的エントロピーは(2-50)から

$$\frac{S(U)}{N} = \frac{k_B \log \Omega(U)}{N} = \frac{k_B}{N} \log \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (2-51)$$

である。

しかし、統計物理学の対象となる系の粒子数 N は非常に大きく、アボガドロ数程度のことが多いので、 N がもっと大きい場合を考える。

大きい数の階乗を計算するにはスターリングの公式を用いる。

$$\sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n < n! < \left(1 + \frac{1}{12n-1}\right) \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n$$

n が非常に大きい場合、良い近似で

$$n! \cong \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n$$

となる。したがって

$$\log n! \cong (\log n - 1)n + \frac{1}{2}\log n + \log\sqrt{2\pi} \quad (2-52)$$

となる。

N と n と $N-n$ とが十分大きい場合を考える。(2-52)のスターリングの公式の最も粗い近似 $\log n! \cong n\log n$ を用いると

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \log \frac{N!}{n!(N-n)!} &= \frac{\log N! - \log n! - \log(N-n)!}{N} \\ &= \log N - \frac{n}{N} \log n - \left(1 - \frac{n}{N}\right) \log(N-n) \\ &= -\left(1 - \frac{n}{N}\right) \log\left(1 - \frac{n}{N}\right) - \frac{n}{N} \log \frac{n}{N} \end{aligned}$$

となる。したがって左辺を(2-51)に代入すると

$$\frac{S}{Nk_B} = -\frac{n}{N} \log \frac{n}{N} - \left(1 - \frac{n}{N}\right) \log - \left(1 - \frac{n}{N}\right) \quad (2-53)$$

と書ける。この時、 $\frac{n}{N} = \frac{1}{2}$ で $\frac{S}{Nk_B}$ は最大値をとる。

次に統計力学的温度を求める。平衡状態にある孤立系では、温度 T が存在し

$$\frac{1}{T} \equiv \frac{\partial S}{\partial U}$$

であり、ここで S は熱力学エントロピー、 U はエネルギーである。

この系のエネルギーは

$$U = n\varepsilon = \frac{n}{N} N\varepsilon$$

である。 N が充分大きい場合には、 $\frac{n}{N}$ を実数に対応させても問題ないので

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{\partial \frac{n}{N}}{\partial U} \frac{\partial S}{\partial \frac{n}{N}} = \frac{1}{N\varepsilon} \frac{\partial S}{\partial \frac{n}{N}} \quad (2-54)$$

となる。(2-53)を $\frac{n}{N}$ で微分すると

$$\frac{\partial}{\partial \frac{n}{N}} \frac{S}{Nk_B} = \log\left(1 - \frac{n}{N}\right) - \log \frac{n}{N}$$

となるので(2-54)に代入すると

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial S}{\partial n} \cong \frac{k_B}{\varepsilon} \log\left(\frac{N}{n} - 1\right) \quad (2-55)$$

この式を変形すると

$$\frac{n}{N} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) + 1} \quad (2-56)$$

となる。 $\frac{n}{N}$ は温度の増加関数ということがわかる。

エントロピーの温度依存性を求める。(2-56)を(2-53)に代入すると

$$\frac{S}{Nk_B} = \log \left[1 + \exp \left(-\frac{\varepsilon}{k_B T} \right) \right] + \frac{\frac{\varepsilon}{k_B T}}{\exp \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right) + 1} \quad (2-57)$$

となる。

したがって熱容量は

$$\begin{aligned} \frac{C}{Nk_B} &= \frac{T}{Nk_B} \frac{\partial S}{\partial T} = \left[\frac{\frac{\varepsilon}{k_B T}}{\exp \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right) + 1} \right]^2 \exp \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right) \\ C &= Nk_B \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right)^2 \frac{1}{\left[2 \cosh \frac{\varepsilon}{2k_B T} \right]^2} \end{aligned} \quad (2-58)$$

となる。

この式で与えられる熱容量をショットキー熱容量と呼ぶ。ショットキー熱容量には温度の関数として極大が存在する。図 2-10 にショットキー熱容量の温度依存性を示す。

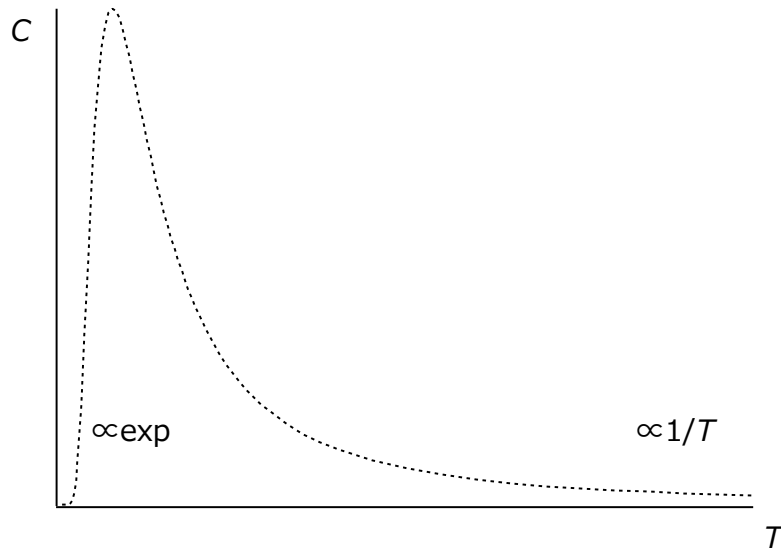


図 2-10 ショットキー熱容量の温度依存性

2-2-1 節で述べたアインシュタインモデルは 1 つの調和振動子のみを考えているので 2 準位系の仲間であるが、熱容量は温度の単調増加でありショットキー熱容量とは振る舞いが異なる。

$$C_V = 3R \frac{\left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \exp \left(\frac{\theta_E}{T} \right)}{\left[\exp \left(\frac{\theta_E}{T} \right) - 1 \right]^2} \quad (2-9)$$

また、アインシュタインモデルによる熱容量では、ボルツマン分布則の制約は受けるが励起状態にある振動子の数には上限がない。一方で、ショットキー熱容量では励起状態に上限があるので、平衡状態を考えている限り励起状態にある粒子数 n には上限がある。 n の上限は $\frac{N}{2}$ であり、これは 2 準位の存在確率が同じになる高温極限での状態である。この違いを反映してアインシュタインモデルは温度の上昇とともに熱容量は一定の値へと近づくが、ショットキーモデルは温度上昇と共に指数的に熱容量が増大し、ある温度で熱容量の極大値を取った後に、今度は温度上昇と共に温度は $1/T$ に比例して減少して、高温極限では熱容量は 0 になる。

2-6 参考文献

- 2-1) Gopal ESR. Specific heats at low temperatures. Springer Science & Business Media; 2012.
- 2-2) Reif F. fundamental of statistical and thermal physics. Waveland Pr Inc ;2008.
- 2-3) 日本化学会(2004)『化学便覧』丸善出版株式会社
- 2-4) Einstein, A., Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme. *Annale der Physic* **1907**, 327 (1), 180-190.
- 2-5) Debye, P., Zur Theorie der spezifischen Wärmen. *Annale der Physic* **1912**, 344 (14), 789-839.
- 2-6) Jacobsen,E.H.; Elastic Spectrum of Copper from Temperature-Diffuse Scattering of X-Rays. *Phys.Rev.* **1955**, 97 (3), 654-659.
- 2-7) Nernst, W., Lindemann F. A., Spezifische Wärme und Quantentheorie. *Zeitschrift für Elektrochemie* **1911**, 17 (18), 817-827.
- 2-8) Grebowicz, J., Wunderlich, B., On the C_p to C_v conversion of solid linear macromolecules. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **1985**, 30,229-236.
- 2-9) Pan, R., Nair, M., Wunderlich, B., On the C_p to C_v conversion of solid linear macromolecules II. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **1989**, 35 (3),955-966.
- 2-10) 徂徠道夫、松尾隆祐『初心者のためのカロリメトリー』Netsusokutei **1984**,11(3),119-129
- 2-11) Tarasov, V. V.; Yunitskii, G. A., Theory of heat capacity of chain and layer structures. *Russian Journal of Physical Chemistry* **1950**, 24, 111-112.
- 2-12) Wunderlich, B., Motion in Polyethylene. II. Vibrations in Crystalline Polyethylene. *Journal of Chemical Physics* **1962**, 37 (6), 1207-1216.
- 2-13) Schottky, W., The rotation of atomic axes in solids (with magnetic, thermal and chemical applications). *Physikalische Zeitschrift* **1922**, 23, 448-455.
- 2-14) 菅宏(1999)『はじめての熱力学』岩波書店
- 2-15) 宇野良清他共訳(1970)『キッテル固体物理学入門 上』丸善出版株式会社
- 2-16) W・グライナー他著(2012)『熱力学・統計力学』丸善出版株式会社

第3章 炭素主鎖で構成されるアモルファス高分子のガラス転移温度以下における熱容量の解析

3-1 緒言

第1章で述べたように、固体の熱容量は分子論的な立場から考えると分子の振動運動を起源としている。さらに、第2章では測定で得られた結晶の定圧熱容量の絶対値は、格子振動と分子内振動を起源とする熱容量および定圧熱容量(C_p)と定積熱容量(C_V)との差 ((C_p-C_V) 補正)の和で表すことができることを説明した。格子振動起源の熱容量は、デバイモデル⁽³⁻¹⁾さらにはデバイモデルを拡張したタラソフモデル⁽³⁻²⁾で表すことができ、分子内振動起源の熱容量は、個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⁽³⁻³⁾で表す。また、 (C_p-C_V) 補正はネルンスト-リンデマン近似⁽³⁻⁴⁾で表すことができる。これら固体の定圧熱容量を、格子振動、分子内振動、および (C_p-C_V) 補正の和で表す方法を分子振動解析と呼ぶ。2章でも挙げたが、分子振動解析は単体金属から機金属化合物や無機化合物などの複雑な結晶性固体で適用できることが明らかになっている⁽³⁻⁵⁻³⁻¹⁰⁾。

第3章では、分子振動解析の方法が、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ていく。

現時点で調べた限りでは熱容量の絶対値はおよそ 50 あまりの高分子化合物について 70K 以下の低温領域から測定されている⁽³⁻¹¹⁻³⁻¹²⁾。そのうち実際に分子振動解析を適用した高分子固体は、Wunderlich および Pyda らによって解析された例が 10 種類程度⁽³⁻¹³⁻³⁻¹⁵⁾、Yoshida らによって解析された例がポリエーテル類で 3 種類⁽³⁻¹⁶⁻³⁻¹⁸⁾、報告がある。本論文では上記の研究者らによる分子振動解析がなされていない 29 種類の主鎖型高分子固体について解析を行った。解析を行った高分子試料は大きく分けて 2 つの目的に分類できる。

1. アモルファス高分子固体への適用

従来の研究では分子振動解析の対象とされた高分子固体は結晶性高分子であった。分子振動解析がアモルファス高分子に適用できるか否かは、適用範囲を広げる上で重要である。対象となる高分子の種類としては、ポリアルケン類、ポリビニル類、ポリアクリレート類およびポリメタクリレート類の 16 種類である。

2. モノマー中の官能基が系統的に変化する高分子への適用

これらの解析により、モノマー中の原子の数が増えてより複雑になる高分子への適用の可否や、熱容量への官能基の影響を明らかにすることができる。対象となる高分子の種類としては、ポリエステル類およびポリエーテル類の 13 種類である。

3-2 実験

3-2-1 本解析に用いた試料

第1の目的で T_g 以下での分子振動解析を行ったのは、炭素主鎖を持つ 16 個のアモルファス主鎖型高分子である。試料はポリイソプレン(PIP)⁽³⁻¹⁹⁾、ポリ 1-ブテン(PBE)⁽³⁻²⁰⁾、ポリ 1-ヘキセン(PHE)⁽³⁻²¹⁾、ポリイソブチレン(PIB)⁽³⁻²²⁾、ポリプロピレン(PP)⁽³⁻²⁰⁾、ポリ塩化ビニル(PVC)⁽³⁻²³⁾、ポリ(1,1 ジクロロエテン)(PVC2)⁽³⁻²⁴⁾、ポリフッ化ビニル(PVF)⁽³⁻²⁵⁾、ポリ(1,1 ジフルオロエテン) (PVF2)⁽³⁻²⁵⁾、ポリトリフルオロエチレン(PVF3)⁽³⁻²⁵⁾、ポリフッ化ビニリデン(PVF4)⁽³⁻²⁶⁾、ポリアクリロニトリル(PAN)⁽³⁻²⁷⁾、ポリ(メチルアクリレート)(PMA)⁽³⁻²⁸⁾、ポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)⁽³⁻²⁸⁾、ポリ(メタクリル酸)(PMAA)⁽³⁻²⁹⁾、ポリメタクリルアミド(PMAM)⁽³⁻²⁸⁾を扱った。モノマー構造、 T_g 、文献で測定した熱容量の温度範囲、特性、および各試料の測定手法を表 3-1 に、それぞれの構造を図 3-1 に示す。また、これらのポリマーは次の 4 つのタイプに分類される。

- (1) ポリアルケン類 : PIP, PBE, PHE, PIB, PP
- (2) ポリビニル類 : PVC, PVC2, PVF, PVF2, PVF3, PVF4, PAN
- (3) ポリアクリレート類 : PMA
- (4) ポリメタクリレート類 : PMMA, PMAA, PMAM

赤外分光法(IR)測定に使用した PVC(平均モル質量=約 22,000)は Monomer-Polymer & Dajac Laboratories 社から購入した。

また、第2の目的で T_g 以下での分子振動解析を行ったのは、炭素に加え酸素の骨格を持つ、13 個の主鎖型高分子固体である。試料はポリ(グリコリド)(PGL)⁽³⁻³⁰⁾、ポリ(プロピオラクトン)(PPL)⁽³⁻³¹⁾、ポリ(ブチロラクトン)(PBL)⁽³⁻³¹⁾、ポリ(バレロラクトン)(PVL)⁽³⁻³¹⁾、ポリカプロラクトン(PCL)⁽³⁻³¹⁾、ポリウンデカノラクトン(PUDL)⁽³⁻³¹⁾、ポリトリデカノラクトン(PTDL)⁽³⁻³¹⁾、ポリペンタデカノラクトン(PPDL)⁽³⁻³¹⁾、ポリ(オキシプロピレン)(POP)⁽³⁻³²⁾、ポリ(オキシメチレン-オキシエチレン)(POMOE)⁽³⁻³³⁾、ポリ(オキシメチレン-オキシテトラメチレン)(POMO4M)⁽³⁻³⁴⁾、ポリ(オキシ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)(PODMP)⁽³⁻³⁵⁾、ポリ(オキシ-2,2-ビス(クロロメチル)トリメチレン)(PBCMO)⁽³⁻³⁶⁾を扱った。モノマー構造、 T_g 、文献で測定した熱容量の温度範囲、特性、および各試料の測定手法を表 3-2 に、それぞれの構造を図 3-2 に示す。これらのポリマーは、次の 2 つのタイプに分類される。

- (1) ポリエステル類: PGL, PPL, PBL, PVL, PCL, PUDL, PTDL, PPDL
- (2) ポリエーテル類: POP, POMOE, POMO4M, PODMP, PBCMO

表 3-1 16 個のアモルファスポリマーの物性値

Abbreviations	sample	structure of repeat unit	$T_g(K)$	temperature range(K)	characterization	experimental technique
poly(alkene)s	PIP	$\text{CH}_2-\text{CCH}=\text{CH}-\text{CH}_2$	200	2~360	cis	adiabatic(0.05% above 15K)
	PBE	$\text{CH}_2-\text{CHC}_3\text{H}_5$	249	22~310	isotactic $w_c=0.44$	adiabatic(1%)
	PHE	$\text{CH}_2-\text{CHC}_4\text{H}_9$	233	20~290	$N_n=350,000$ $N_w=1,050,000$ $w_c=0$	adiabatic(0.4%)
	PIB	$\text{CH}_2-\text{CCH}_2\text{CH}_3$	200	14~380	atactic $M_w=1,560,000$ and 1,350,000	adiabatic
	PP	$\text{CH}_2-\text{CHCH}_3$	260	22~310	atactic $w_c=0.1$	adiabatic(1%)
poly(vinyl)s	PVC	CH_2-CHCl	354	8~370	quenched sample	adiabatic(0.1%)
	PVC2	CH_2-CCl_2	255	60~300	$w_c=0.4$	adiabatic(0.5%)
	PVF	CH_2-CHF	314	80~340	semicrystalline	adiabatic(0.3%)
	PVF2	$\text{poly}(1,1\text{-difluoroethene})$	233	5~340	semicrystalline $w_c=0.53$	adiabatic(5% below 15K, 1% above 15K)
	PVF3	$\text{polytrifluoroethylene}$	304	25~304	no reported	adiabatic
	PVF4	$\text{poly(vinylidene fluoride)}$	-	5~365	Teflon annealed	adiabatic
	PAN	polyacrylonitrile	378	60~300	$M_c=140,000$	adiabatic(0.2%)
poly(acrylate)s	PMA	$\text{poly(methyl acrylate)}$	279	60~300	$M_c=162,000$	adiabatic(0.5%)
poly(methacrylate)s	PMMA	$\text{poly(methyl methacrylate)}$	378	16~250K, 290K~430K	amorphous	adiabatic (0.5% above 290K)
	PMAA	$\text{poly(methacrylic acid)}$	-	60~300	amorphous	adiabatic(0.5%)
	PMAM	$\text{polymethacrylamide}$	-	60~300	amorphous	adiabatic(0.5%)

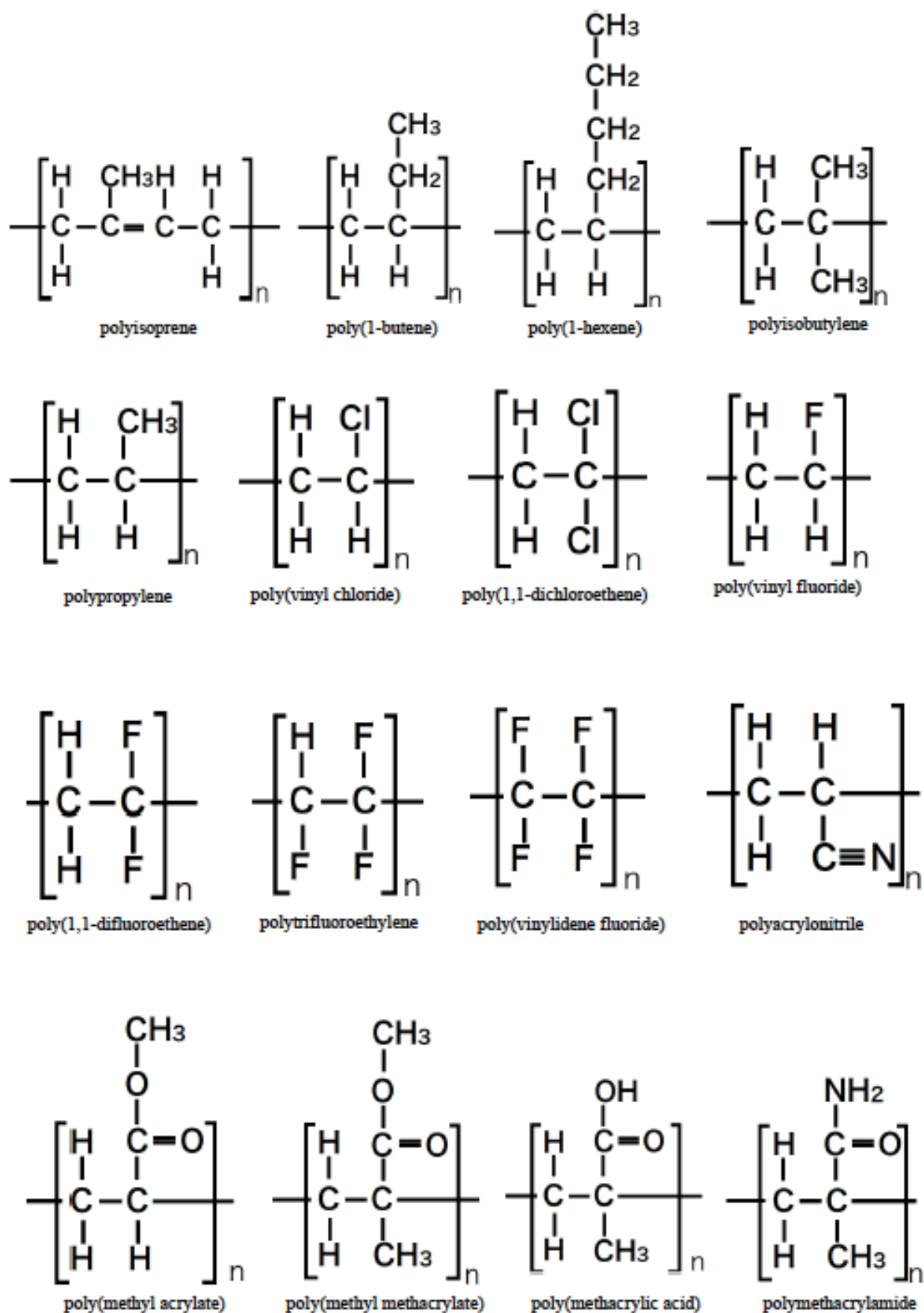


図 3-1 16 個のアモルファスポリマーの構造図

表 3-1 13 個のポリマーの物性値

Abbreviations		sample	structure of repeat unit	$T_g(K)$	temperature range(K)	characterization	experimental technique
poly(ester)s	PGL	polyglycolide	$((CH_2)_4COO)$	318	13-550	$M_n=38000$, $w_c=0.67$	adiabatic($\geq 1\%$)
	PPL	poly(propiolactone)	$((CH_2)_5COO)$	249	13-400	$M_n=3 \times 10^4$, $M_w=8 \times 10^4$, $w_c=0.7$	adiabatic($\geq 1\%$)
	PBL	poly(butylolactone)	$((CH_2)_6COO)$	214	13-350	$M_n=3 \times 10^4$, $w_c=0.67$	adiabatic($\geq 1\%$)
	PVL	poly(valerolactone)	$((CH_2)_7COO)$	207	13-400	$M_n=3.6 \times 10^4$, $M_w=1.4 \times 10^5$, $w_c=0.7$	adiabatic($\geq 1\%$)
	PCL	polycaprolactone	$((CH_2)_8COO)$	209	13-350	$M_n=29000$, $w_c=0.63$	adiabatic($\geq 1\%$)
	PUDL	polyundecanolactone	$((CH_2)_{10}COO)$	227	13-400	$M_n=3.4 \times 10^4$, $M_w=1 \times 10^5$, $w_c=0.7$	adiabatic($\geq 1\%$)
	PTDL	polytridecanolactone	$((CH_2)_{12}COO)$	229	13-370	$w_c=0.7$	adiabatic($\geq 1\%$)
	PPDL	polypentadecanolactone	$((CH_2)_{14}COO)$	251	13-370	$w_c=0.7$	adiabatic($\geq 1\%$)
Poly(ether)		polyoxypropylene	CH_2CHCH_2O	198	80-360	amorphous	adiabatic(1%)
	POMOE	poly(oxyethylene-oxyethylene)	$(CH_2)_3O-CH_2O$	209	80-390	semicrystal, $M_n=2800$	adiabatic
	POMO-4M	poly(oxyethylene-oxytetramethylene)	$(CH_2)_6O-CH_2O$	189	80-360	semicrystal, $M_n=72000$	adiabatic
	PODMP	Poly(oxy(2,6-dimethyl-1,4-phenylene))	$[(C_6H_3)(CH_2)_2]_nO$	482	80-550	$M_n=40000$	adiabatic(0.5%)
	PBCMO	poly(3,3-bis(chloromethyl)oxetane)	$(CH_2)_3C(CH_2Cl)_2O$	278	22-310	commercial sample penton(hercules)	adiabatic(1%)

3-2-2 赤外分光測定

PVC についてはアインシュタイン温度(θ_E)を決定するための赤外吸収スペクトルデータがなかったため、室温で PVC の IR 測定を行った。PVC 粉末の IR スペクトルの取得には、島津製作所の Fourier-Transform Infrared 8100 spectrometer を使用した。詳細は 3-3 章の結果で後述するが、その他の試料のアインシュタイン温度(θ_E)は、文献より振動運動が帰属されている IR 吸収およびラマン散乱スペクトルの基準周波数(ν_E)から $\theta_E = h\nu_E/k_B$ を用いて算出した。

3-2-3 アモルファス高分子の T_g 以下の熱容量の算出

結晶性高分子の熱容量を表すモデルについては 2-4 節で述べた。本節では本章で行う解析方法についてより具体的に述べる。

($C_p - C_V$)補正項を除く振動寄与のみを含む T_g 以下の定積熱容量(C_V)は、分子内振動熱容量($C_{V, \text{group}}$)と格子振動熱容量($C_{V, \text{skeletal}}$)に分けられる。したがって、 T_g 以下のアモルファス高分子の定圧熱容量($C_{p, \text{cal}}$)は、次の式で与えられる。

$$C_{p, \text{cal}} = C_{V, \text{group}} + C_{V, \text{skeletal}} + (C_p - C_V) \quad (3-1)$$

右辺の第1項はアインシュタインモデル⁽³⁻³⁾ (式(3-4))によって決定される分子内振動寄与の熱容量、第2項はタラソフモデル⁽³⁻²⁾ (式(3-2),(3-3))によって決定される格子振動寄与の熱容量、第3項は、ネルンスト-リンデマン近似⁽³⁻⁴⁾ (式(3-5))による補正項である。これにより、振動の総数($3N$)は N_{gr} (分子内振動の自由度)と N_{sk} (格子振動の自由度)に分けられる。 $3N = N_{\text{sk}} + N_{\text{gr}}$ (N はモノマー単位の原子の総数であり、 N_{gr} と N_{sk} は自然数)

低温における主鎖型高分子熱容量は、式(3-2),(3-3)に示す 1,3 次元のタラソフモデル⁽³⁻²⁾によって決定される格子振動寄与熱容量と一致する。

$$C_{V, \text{skeletal}} = N_{\text{sk}} \left[D_1 \left(\frac{\theta_1}{T} \right) - \left(\frac{\theta_3}{\theta_1} \right) \left[D_1 \left(\frac{\theta_3}{T} \right) - D_3 \left(\frac{\theta_3}{T} \right) \right] \right] \quad (3-2)$$

$$D_m \left(\frac{\theta_m}{T} \right) = 3mR \left(\frac{T}{\theta_m} \right)^m \int \frac{\frac{\theta_m}{T} x^{m+1} e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (3-3)$$

式(3-2),(3-3)には、 N_{sk} , θ_1 , θ_3 の3つのパラメーターが存在し、それぞれ格子振動の自由度、1次元デバイ温度、3次元デバイ温度を表す。各デバイ温度は、 $\theta_m = h\nu_m/k_B$ に従って、振動状態密度の最大周波数(ν_m)、いわゆるデバイカットオフ周波数に対応している。ここで h はプランク定数、 ν_m は m 次元($m = 1, 3$)の振動状態密度、 k_B はボルツマン定数である。

各分子内振動寄与の熱容量は、式(3-4)から得られる。

$$C_{V, \text{group}} = R \frac{(\theta_E/T)^2 \exp(\theta_E/T)}{[\exp(\theta_E/T) - 1]^2} \quad (3-4)$$

分子内振動の数と種類は、試料の化学構造から導き出せる。アインシュタイン温度(θ_E)は、IR 吸収およびラマン散乱スペクトルから得られる基準周波数(ν_E)から $\theta_E = h\nu_E/k_B$ より算出される。

式(3-2)–(3-4)で算出する熱容量は、 C_V であり、式(3-5)で表す。

$$C_V = C_{V, \text{skeletal}} + C_{V, \text{group}} \quad (3-5)$$

一般に、 C_p と C_V の差は次の式で表す。

$$C_p - C_V = TV \alpha^2 / \beta \quad (3-6)$$

ここで、膨張率 α と圧縮率 β とは温度 T の関数であり、 V はモル体積である。 α と β の値が不明な場合、通常はネルンスト-リンデマン近似⁽³⁻⁴⁾ が使用される。

$$C_p - C_v = (3RA_0C_pT)/T_m \quad (3-7)$$

ここで、 A_0 は式(3-7)を固体高分子に適用することによって決定される普遍的な定数($= 3.9 \times 10^{-3} \text{ K mol J}^{-1}$)⁽³⁻³⁷⁾であり、 T_m は融解温度、 R は気体定数である。

3-3 結果

3-3-1 ポリアルケン類、ポリビニル類、ポリアクリレート類、ポリメタクリレート類 についての T_g 以下の熱容量解析

ポリビニル類の一例としてポリ塩化ビニル(PVC)熱容量について得られた結果を図 3-3 に示す。図 3-3 においてそれぞれ、白抜き丸は文献の測定値(C_p (exp))、線(A)は分子内振動熱容量($C_{V, \text{group}}$)、線(B)は格子振動熱容量($C_{V, \text{skeletal}}$)、線(C)は定積熱容量の算出値(C_V)、線(D)は定圧熱容量の算出値($C_{p, \text{cal}}$)である。また、図 3-3 の挿入図は誤差であり、 $[\text{error} = (C_p(\text{exp}) - C_{p, \text{cal}}) / C_p(\text{exp})]$ にて求めた。354 K での熱容量の大きな変化は、ガラス転移によるものと考えられる。約 10 K-350 K の温度範囲において、式(3-1)で表される定圧熱容量の算出値($C_{p, \text{cal}}$)は、PVC 熱容量をよく再現しており、誤差範囲は約 $\pm 2\%$ であった。

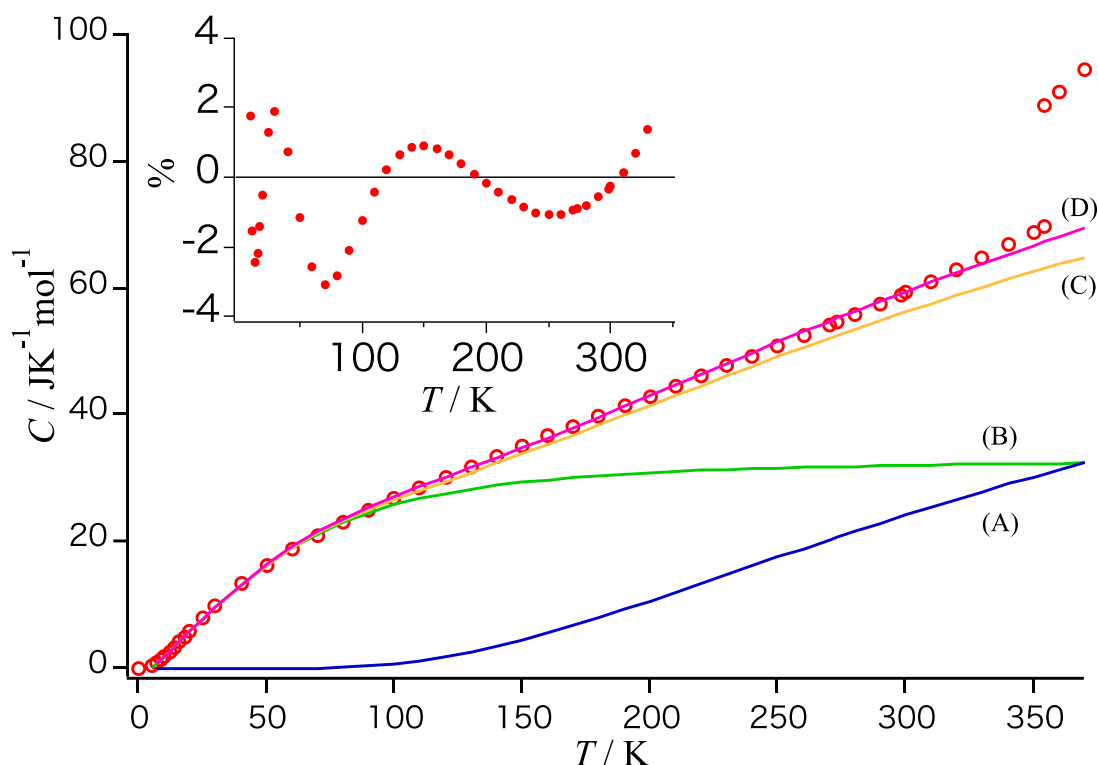


図 3-3 PVC(ポリ塩化ビニル)の熱容量

PVC の繰り返し単位($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$)には 6 個の原子が含まれているため、自由度の総数は 18(=6 個 \times 3 自由度)である。14 自由度は、式(3-4)のアインシュタインモデルで与えられる分子内振動寄与に対応する。1 自由度ごとに 1 つの振動運動が割り当てられるため、分子内振動の周波数と振動運動は 400 \sim 4000 cm^{-1} 領域での IR 分光測定の結果と理論計算からの振動の割り当てから決定した^(3-38, 3-39)。PVC には 1500 \sim 2800 cm^{-1} の領域で振動運動がないため^(3-38, 3-39)、この領域については考慮しなかった。14 自由度のアインシュタイン温度 θ_E は、周波数から換算した。図 3-4 に、室温で測定した 400 \sim 3000 cm^{-1} の PVC 振動スペクトルを示す。14 自由度に対応する 14 個の分子内振動周波数(ν_E)は点線で表した。表 3-3 に、14 自由度分の分子内振動周波数(ν_E)とアインシュタイン温度(θ_E)の値を示す。図 3-3 の線(A)で表した分子内振動熱容量($C_{V, \text{group}}$)は、14 自由度分の熱容量である。これは、各アインシュタイン温度(θ_E)を式(3-4)に代入することにより算出した。

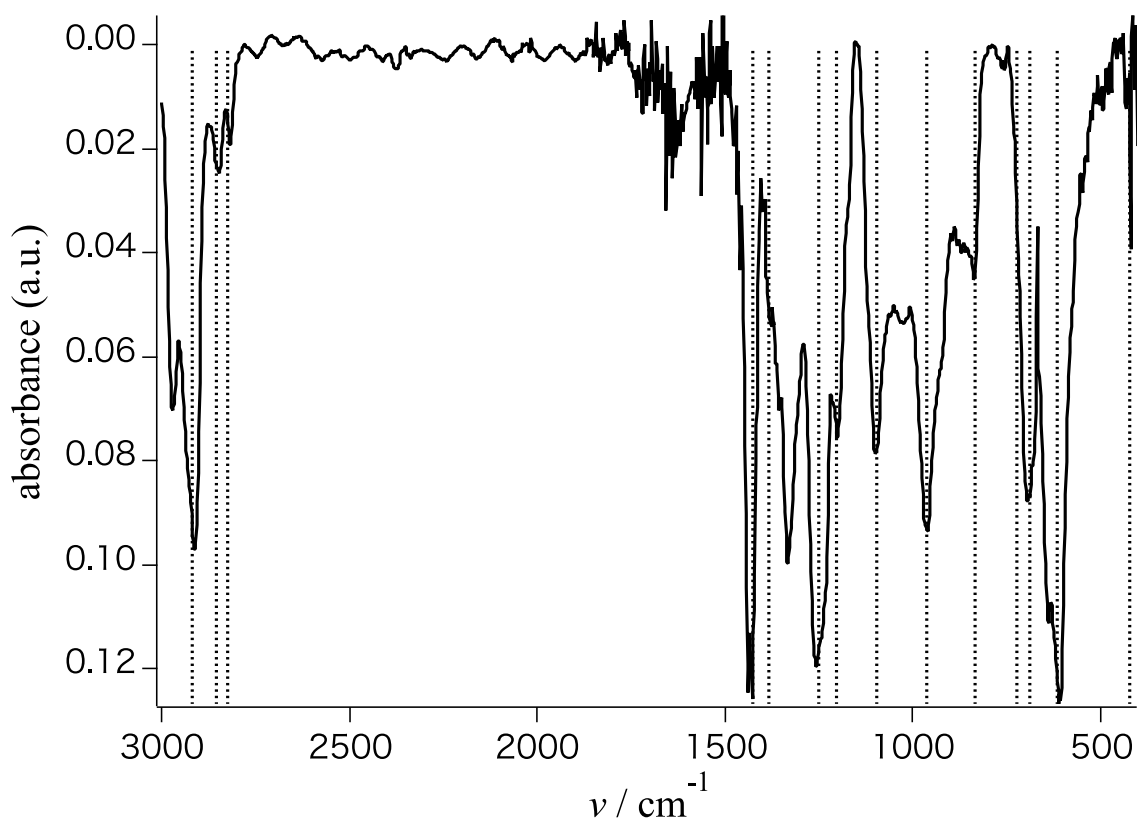


図 3-4 PVC(ポリ塩化ビニル)の振動スペクトル

表 3-4 PVC(ポリ塩化ビニル)の分子内振動周波数(ν_E)と
アインシュタイン温度(θ_E)の値

ν / cm^{-1}	θ_E / K	assignment*
430	619	γ (CCl)
615	886	δ (CCl)
688	991	ν (CCl)
720	1037	δ (CH ₂)
833	1200	C-C
963	1387	γ (CH ₂)
1095	1577	C-C
1200	1728	γ (CH)
1250	1800	δ (CH)
1380	1987	γ (CH ₂)
1427	2055	δ (CH ₂)
2823	4065	ν (CH)
2855	4111	ν (CH ₂)
2919	4203	ν (CH ₂)

格子振動の自由度は PVC の自由度の総数 18 自由度から分子内振動の自由度($N_{gr}=14$)を引いた $N_{sk}=4$ を式(3-2)に代入し、低温(~100K)の PVC 熱容量に対して式(3-2),(3-3)で示すタラソフモデルを用いてフィッティングすることで、 $\theta_1=321\text{K}$, $\theta_3=60\text{K}$ を得た。図 3-3 の線(B)で表した骨格振動熱容量($C_{V, \text{skeletal}}$)は、式(3-2),(3-3)に $N_{sk}=4$, $\theta_1=321\text{K}$, $\theta_3=60\text{K}$ を代入することにより算出した。

(C_p-C_V)補正項は式(3-7)で算出し、 $A_0=3.9 \times 10^{-3} \text{ K mol J}^{-1}$ 、 $C_p=C_p(\text{exp})$ 、 $T_m=546\text{K}$ を使用した。

PIP、PBE、PHE、PIB、PP、PVC2、PVF、PVF2、PVF3、PVF4、PAN、PMA、PMMA、PMAA、PMAM の T_g 以下の熱容量解析は、PVC と同じ手順で行った。しかし、分子内振動による熱容量は、各高分子で異なる周波数^(3-39~3-47)を持つので、換算した θ_E も各高分子で異なる値である。図 3-4 および図 3-5 は、それぞれポリアルケン類およびポリメタクリレート類の例として、PP および PMMA 熱容量の解析結果を示す。どちらのサンプルでも、分子振動解析から測定結果が再現され、この温度領域での誤差範囲は $\pm 2.5\%$ であった。

表 3-4 に、分子振動解析によって得た 16 個のアモルファス高分子の T_m 、総自由度(N_{all})、分子内振動の自由度の数(N_{gr})、格子振動の自由度の数(N_{sk})、パラメーター θ_1 および θ_3 を示す。

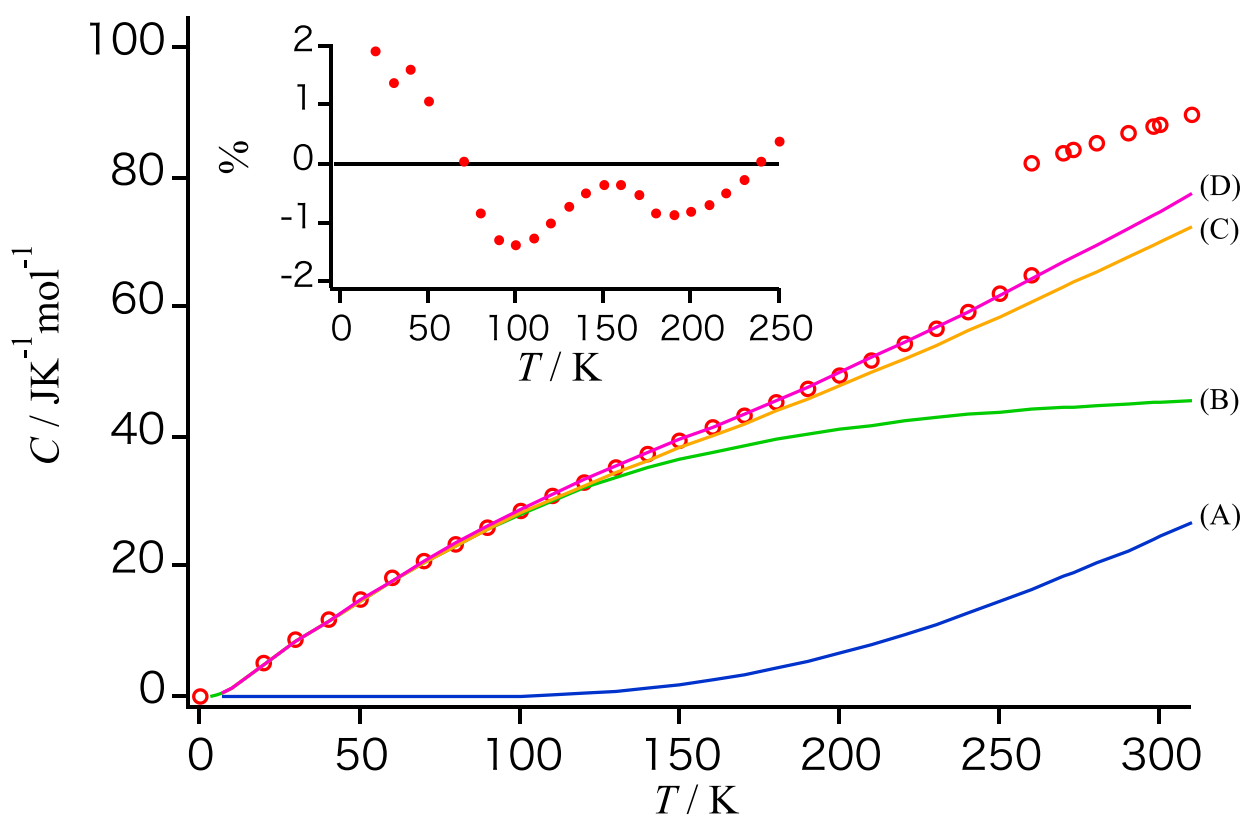


図 3-4 PP(ポリプロピレン)の熱容量

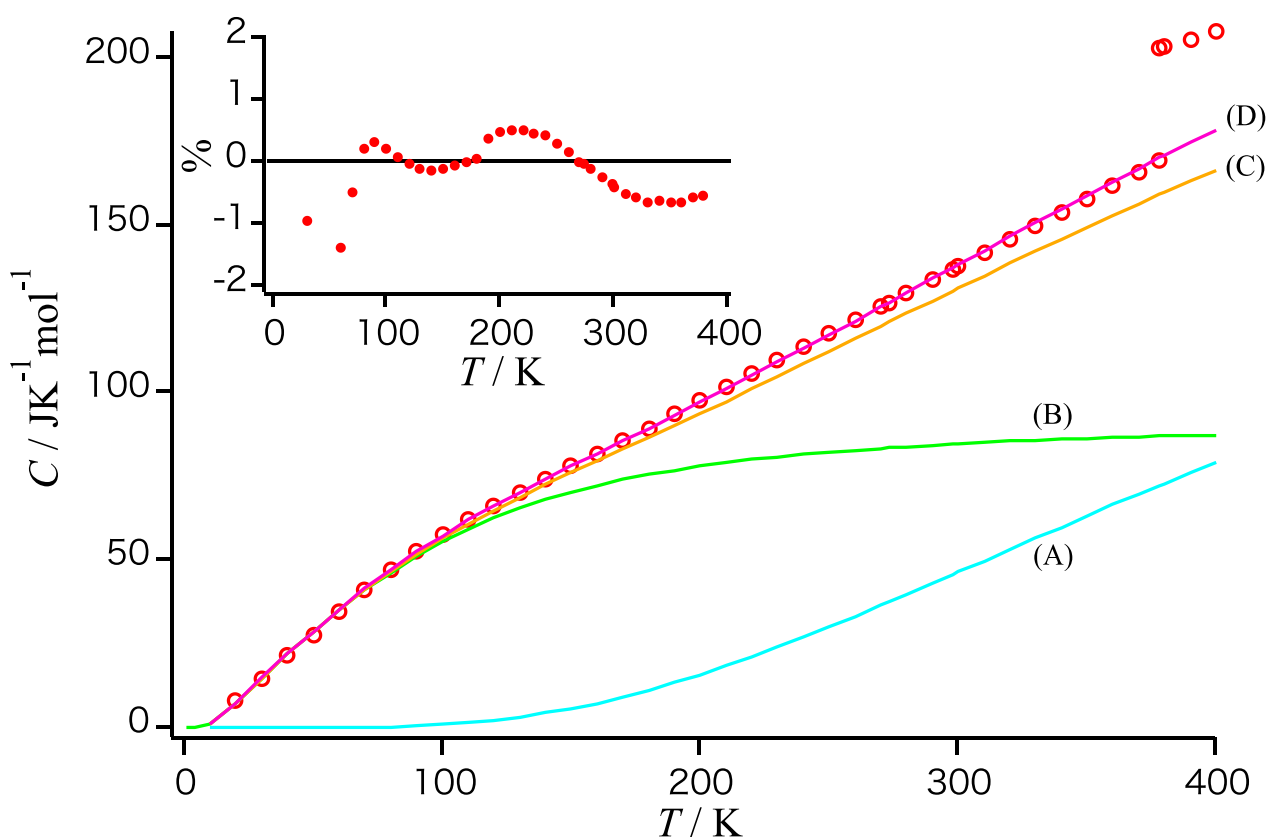


図 3-5 PMMA(ポリメチルメタクリレート)の熱容量

表 3-4 16 個のアモルファスポリマーのフロッティング結果

Abbreviations	sample	$T_m(K)$	reference	$N_{\#}$	N_{Δ}	$\theta_1(K)$	$\theta_3(K)$
poly(alken)s	PIP	301	3-48	30	9	507	59
	PBE	411	3-49	28	8	545	94
	PHE	411*	-	42	12	521	88
	PIB	300**	-	29	7	668	75
	PP	460	3-50	21	6	526	73
poly(vinyl)s	PVC	546	3-50	14	4	321	60
	PVC2	463	3-50	12	6	383	145
	PVF	473	3-50	14	4	522	129
	PVF2	433	3-51	12	6	537	66
	PVF3	495	3-52	12	6	446	141
	PVF4	600	3-51	10	8	538	53
	PAN	590	3-51	15	6	459	191
poly(acrylate)s	PMA	473*	-	26	10	451	147
poly(methacrylate)s	PMMA	473	3-53	34	11	481	116
	PMAA	473*	-	26	10	579	115
	PMAM	473*	-	30	9	413	208

$A_0 = 3.9 \times 10^{-3} \text{ K mol} / \text{J}$ [in Reference 37]

* T_m is the value of polymer having a similar structure. T_m of PHE is that of PBE. T_m of PMA, PMAA, and PMAM is that of PMMA.

** T_m of PIB is set to 300 K by applying the well-known empirical and approximate relation $T_g = 2/3 T_m$ rule [3-54, 3-55],

indicating the relationship between the glass transition temperature T_g and the melting temperature T_m .

また、16 個のアモルファス高分子を分子振動解析した結果、得られたパラメータから算出した熱容量を表 3-5 および表 3-6 に示す。表 3-5 は、10 K 毎の 10 K～80 K の温度範囲における熱容量である。表 3-6 は、 T_g が 300K 以上の PAN、PMAA、PMAM を除いた、80 K から T_g までの熱容量を 7 次の多項式で表した際の各次数の前に定めた定数である。

7 次多項式は以下の式を使用した。

$$C_p(T) = A_0 + A_1T + A_2T^2 + A_3T^3 + A_4T^4 + A_5T^5 + A_6T^6 + A_7T^7$$

分子振動解析から算出した熱容量と表 3-6 の 7 次多項式から算出した熱容量間の誤差は $\pm 0.5\%$ 以内である。

図 3-5 16 個のアモルファス高分子の算出熱容量

	PIP	PBE	PHE	PIB	PP	PVC	PVC2	PVF
T / K	$C_p / JK^{-1}mol^{-1}$	$C_p / JK^{-1}mol^{-1}$	$C_p / JK^{-1}mol^{-1}$	$C_p / JK^{-1}mol^{-1}$	$C_p / JK^{-1}mol^{-1}$	$C_p / JK^{-1}mol^{-1}$	$C_p / JK^{-1}mol^{-1}$	$C_p / JK^{-1}mol^{-1}$
10	2.545	1.051	1.780	1.092	1.324	1.780	0.4805	0.3346
20	8.443	5.391	8.808	4.505	4.980	5.943	3.436	2.348
30	13.84	10.27	12.72	7.866	8.645	9.764	8.406	5.612
40	18.93	14.81	16.50	10.99	11.70	13.28	13.67	9.010
50	23.86	19.11	23.64	13.98	14.85	16.47	18.58	12.17
60	28.64	23.23	30.37	16.91	17.93	19.24	22.95	15.01
70	33.18	27.16	36.72	19.79	20.90	21.60	26.73	17.49
80	37.41	30.85	42.62	23.58	23.74	23.63	29.94	20.26

	PVF2	PVF3	PVF4	PAN	PMA	PMMA	PMAA	PMAM
T / K	$C_p / JK^{-1}mol^{-1}$	$C_p / JK^{-1}mol^{-1}$	$C_p / JK^{-1}mol^{-1}$	$C_p / JK^{-1}mol^{-1}$	$C_p / JK^{-1}mol^{-1}$	$C_p / JK^{-1}mol^{-1}$	$C_p / JK^{-1}mol^{-1}$	$C_p / JK^{-1}mol^{-1}$
10	1.414	0.4351	2.495	0.2330	0.6628	1.227	0.8471	0.3405
20	5.142	5.139	7.352	1.811	4.769	7.208	5.200	2.671
30	8.637	7.390	11.733	5.156	11.77	14.81	11.00	7.858
40	11.90	11.92	15.913	9.352	19.27	22.08	16.62	14.66
50	15.06	16.21	20.00	13.65	26.41	28.63	21.91	21.73
60	18.12	20.15	24.01	17.73	32.99	35.00	26.94	28.38
70	21.06	23.71	27.86	21.48	38.94	41.50	31.74	34.35
80	23.82	26.86	31.51	24.87	44.22	47.18	36.27	39.57

表 3-6 16 個のアモルファスポリマーの 80K からガラス転移温度までの熱容量を表す 7 次多項式係数

sample	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7
PIP	-1.3427	0.38513	6.5884×10^{-3}	-1.1987×10^{-4}	8.9501×10^{-7}	-3.3728×10^{-9}	6.3449×10^{-12}	-4.7389×10^{-15}
PBE	-0.96897	0.28167	4.4165×10^{-3}	-5.8178×10^{-5}	3.3063×10^{-7}	-9.5317×10^{-10}	1.3746×10^{-12}	-7.9005×10^{-16}
PHE	-4.9856	0.62289	6.0177×10^{-3}	-1.1594×10^{-4}	8.4466×10^{-7}	-3.0401×10^{-9}	5.5045×10^{-12}	-4.0297×10^{-15}
PIB	-1.9626	0.36942	-2.5161×10^{-3}	4.0455×10^{-5}	-2.7630×10^{-7}	9.3849×10^{-10}	-1.5886×10^{-12}	1.0706×10^{-15}
PP	-0.92250	0.27182	2.1383×10^{-3}	-3.4173×10^{-5}	2.0621×10^{-7}	-6.2421×10^{-10}	9.5545×10^{-13}	-5.9171×10^{-16}
PVC	-2.5726	0.44487	-3.3534×10^{-4}	-3.2450×10^{-5}	3.1681×10^{-7}	-1.2813×10^{-9}	2.4315×10^{-12}	-1.7844×10^{-15}
PVC2	-0.71412	-0.14726	1.8708×10^{-2}	-2.4508×10^{-4}	1.5116×10^{-6}	-4.8889×10^{-9}	8.0060×10^{-12}	-5.2410×10^{-15}
PVF	-1.4996	9.6419×10^{-2}	7.6384×10^{-3}	-1.1596×10^{-4}	7.8616×10^{-7}	-2.7727×10^{-9}	4.9968×10^{-12}	3.6450×10^{-15}
PVF2	-2.0622	0.35823	5.1260×10^{-4}	-2.3546×10^{-5}	1.8968×10^{-7}	-6.9181×10^{-10}	1.2058×10^{-12}	-8.1646×10^{-16}
PVF3	-2.1081	0.16389	8.4036×10^{-3}	-1.2776×10^{-4}	9.1659×10^{-7}	-3.5565×10^{-9}	7.2188×10^{-12}	-5.9904×10^{-15}
PVF4	-1.0243	0.23814	-1.8119×10^{-4}	-3.5588×10^{-6}	3.6575×10^{-8}	-1.5744×10^{-10}	3.1346×10^{-13}	-2.3791×10^{-16}
PAN*	-4.0311	0.14885	8.7593×10^{-3}	-1.2605×10^{-4}	8.0580×10^{-7}	-2.6908×10^{-9}	4.5865×10^{-12}	-3.1498×10^{-15}
PMA	-5.2976	0.42537	8.8210×10^{-3}	-1.2759×10^{-4}	7.4432×10^{-7}	-2.1964×10^{-9}	3.2481×10^{-12}	1.9160×10^{-15}
PMMA	-0.29226	6.9788×10^{-2}	1.5442×10^{-2}	-2.3382×10^{-4}	1.7614×10^{-6}	-7.2098×10^{-9}	1.5268×10^{-11}	-1.3092×10^{-14}
PMAA*	-2.8179	-3.3588×10^{-2}	2.0336×10^{-2}	-2.7815×10^{-4}	1.8941×10^{-6}	-7.0913×10^{-9}	1.3925×10^{-11}	-1.1205×10^{-14}
PMAM*	-5.1701	0.55660	6.2778×10^{-3}	-1.0402×10^{-4}	6.5287×10^{-7}	-2.0361×10^{-9}	3.1670×10^{-12}	1.9663×10^{-15}

$$C_p(T) = A_0 + A_1 T + A_2 T^2 + A_3 T^3 + A_4 T^4 + A_5 T^5 + A_6 T^6 + A_7 T^7 \text{ (Units; } C_p / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}, T / \text{K})$$

* The C_p of PAN, PMAA and PMAM is applicable from 80 K to 300 K.

3-3-2 ポリエステル類、ポリエステル類の熱容量解析

ポリエステル類の一例としてポリ(グリコリド)(PGL)熱容量について得られた結果を図 3-6 に示す。図 3-6 中における記号はそれぞれ、白抜き丸は文献の測定値($C_p(\text{exp})$)、線(A)は分子内振動熱容量($C_{V,\text{group}}$)、線(B)は格子振動熱容量($C_{V,\text{skeletal}}$)、線(C)は定積熱容量の算出値(C_V)、線(D)は定圧熱容量の算出値($C_{p,\text{cal}}$)である。また、図 3-6 の挿入図は誤差であり、 $[\text{error} = (C_p(\text{exp}) - C_{p,\text{cal}})/C_p(\text{exp})]$ にて求めた。318 K での熱容量の大きな変化は、ガラス転移によるものと考えられる。約 13 K~318 K の温度範囲において、定圧熱容量の算出値($C_{p,\text{cal}}$)は、PGL 熱容量をよく再現しており、誤差範囲は約 $\pm 2\%$ であった。

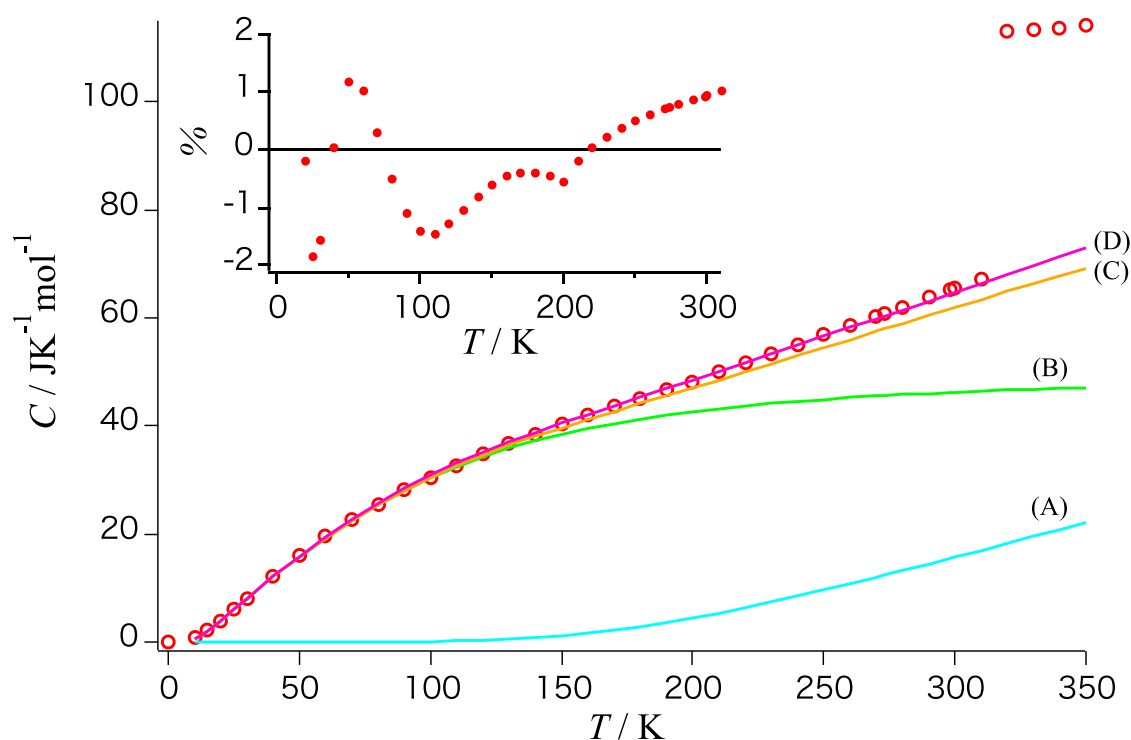


図 3-6 ポリ(グリコリド)(PGL)の熱容量

PGL の繰り返し単位($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$)には 6 個の原子が含まれているため、自由度の総数は 18 である。12 自由度は、式(3-4)のインシュタインモデルで与えられる分子内振動寄与に対応する。1 自由度ごとに 1 つの振動運動が割り当てられるため、分子内振動の周波数と振動運動は $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 領域での IR 分光測定の結果と理論計算からの振動の割り当てから決定した⁽³⁻⁵⁶⁾。PGL には $1800\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ の領域で振動運動がないため⁽³⁻⁵⁶⁾、この領域については考慮しなかった。12 自由度のインシュタイン温度 θ_E は、周波数から換算した。図 3-6 の線(A)で表したグループ振動熱容量($C_{V,\text{group}}$)は、12 自由度分のインシュタイン温度から換算した熱容量を足し合わせた熱容量である。これは、各インシュタイン温度(θ_E)を式(3-4)に代入することにより算出した。

格子振動の自由度は PGL の自由度の総数 18 自由度から分子内振動の自由度($N_{\text{gr}}=12$)を引いた $N_{\text{sk}}=6$ である。この自由度を式(3-2)に代入し、低温($\sim 100\text{ K}$)の PGL 熱容量に対して式(3-2),(3-3)で示

すタラソフモデルを用いてフィッティングすることで、 $\theta_1=490\text{K}$, $\theta_3=107\text{K}$ を得た。図 3-3 の線(B)で表した格子振動熱容量($C_{V, \text{skeletal}}$)は、式(3-2),(3-3)に $N_{\text{sk}}=6$, $\theta_1=490\text{K}$, $\theta_3=107\text{K}$ を代入することにより算出した。

(C_p-C_V)補正項は式(3-7)で算出し、 $A_0=3.9 \times 10^{-3} \text{ K mol J}^{-1}$ 、 $C_p=C_p(\text{exp})$ 、 $T_m=506\text{K}$ を使用した。

PGL、PPL、PBL、PVL、PCL、PUDL、PTDL、PPDL、POP、POMOE、POMO4M、PODMP、PBCMO の T_g 以下の熱容量解析は、PGL と同じ手順で算出した。しかし、分子内振動による熱容量は、各高分子で異なる周波数を持つので、換算した θ_E および、それから算出した分子内振動寄与による熱容量も各高分子で異なる値である。ポリエステル類は、最小モノマーユニット(PGL)とメチレン基(CH_2) の繰り返しで構成される。したがって、PGL とメチレン基の振動周波数から、グループ振動に寄与する熱容量 θ_E が得られる。ここで、ポリエステル類のメチレン基の振動は、ポリエチレンのメチレン基の振動と同様と仮定した⁽³⁻⁵⁷⁾。ポリエステル類: POP、POMOE、POMO4M、PODMP、PBCM の θ_E は、同じ官能基を持つ高分子の振動数から得た⁽³⁻⁵⁸⁾。

図 3-7、図 3-8 はポリエステル類の例として PCL および PPDL 熱容量の解析結果を示し、図 3-9 はポリエーテル類の例として PBCMO 熱容量の解析結果を示す。3 つすべてのサンプルで、 T_g 以下の測定結果は分子振動解析によって再現され、誤差範囲は PPDL で $\pm 2.0\%$ 、PCL および PBCMO で $\pm 4.0\%$ であった。

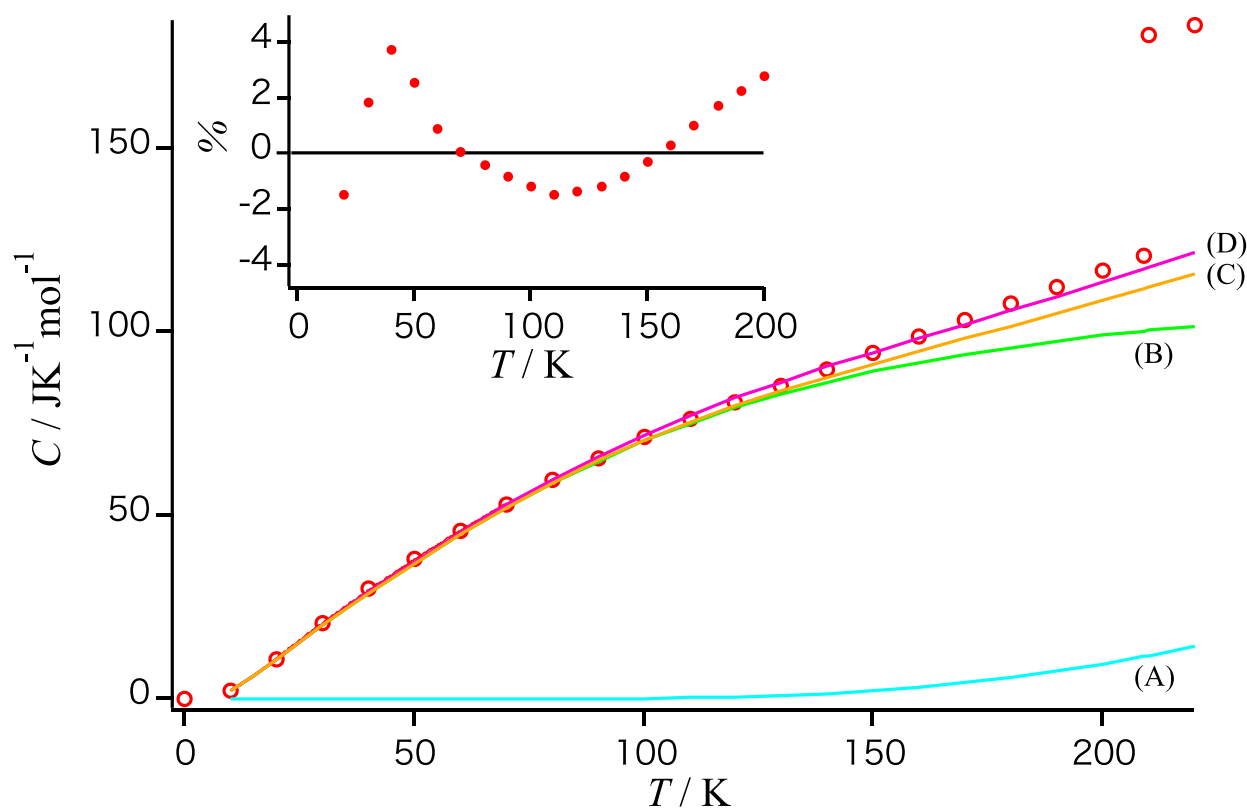


図 3-7 ポリカプロラクトン(PCL)の熱容量

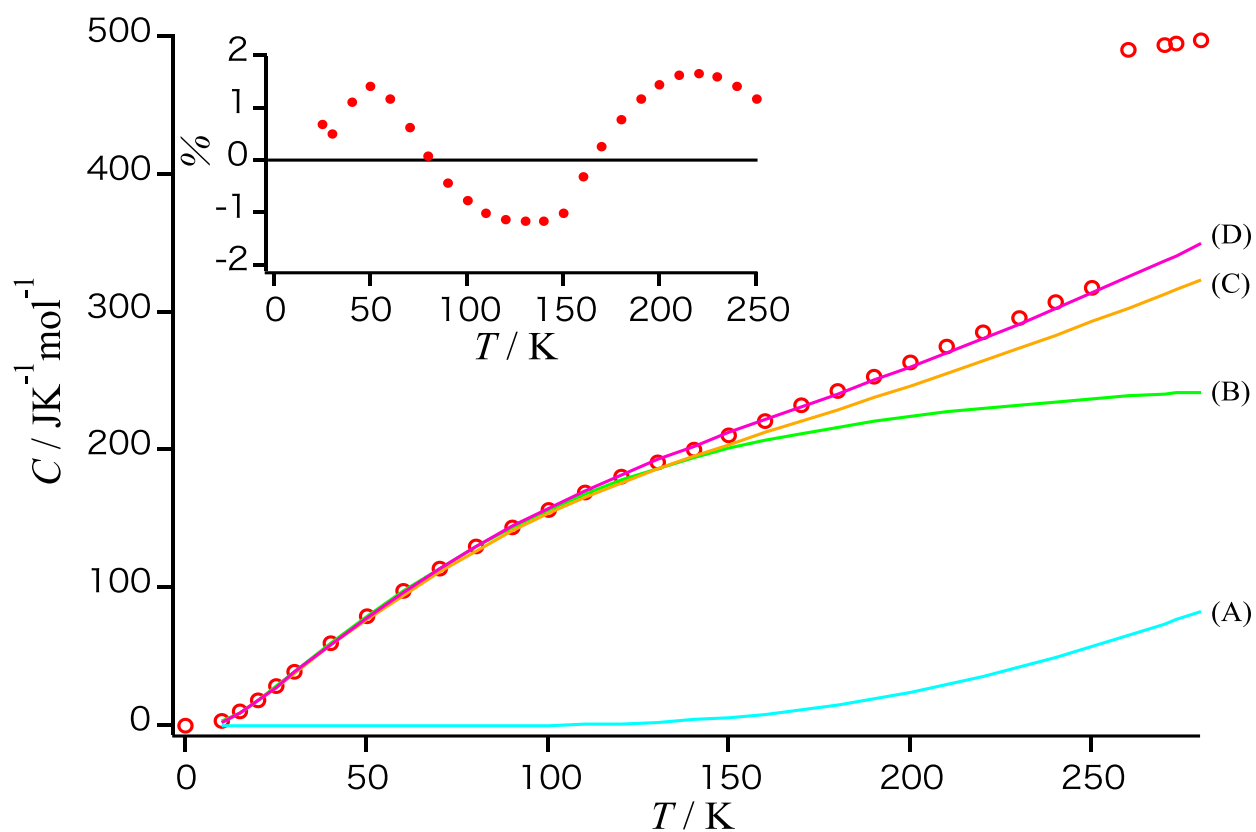


図 3-8 ポリペンタデカノラクトン(PPDL)の熱容量

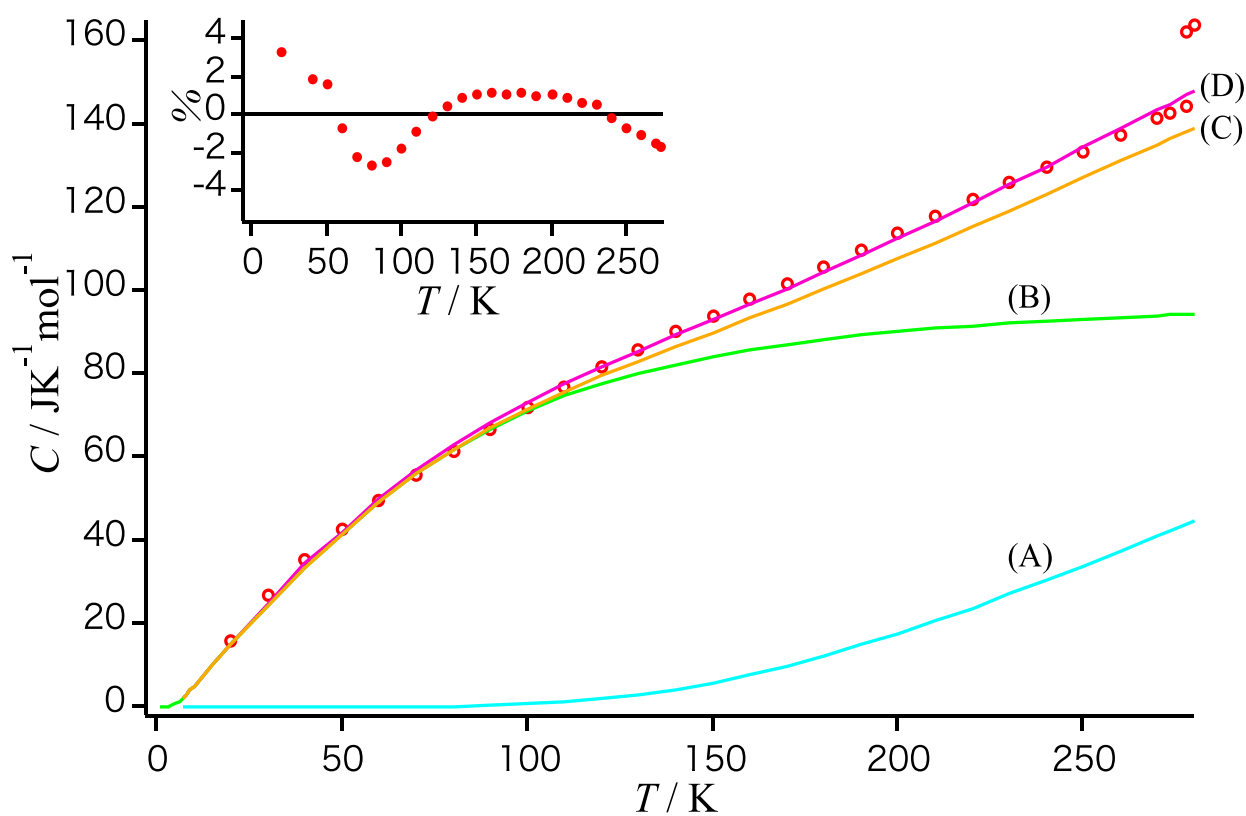


図 3-9 ポリ(オキシ-2,2-ビス(クロロメチル)トリメチレン) (PBCMO)の熱容量

表 3-7 に、分子振動解析によって得た 13 個の主鎖型高分子固体の T_m 、総自由度 (N_{all})、分子内振動の自由度の数 (N_{gr})、格子振動の自由度の数 (N_{sk})、1 次元および 3 次元デバイ温度のパラメーター θ_1 および θ_3 を示す。PGL、PPL、PBL、PVL、PUDL、PTDL、PPDL、POP、POMOE、POMO4M、および PODMP の誤差範囲は $\pm 2.0\%$ 未満であり、PCL、PPDL、および PBCMO の誤差範囲は $\pm 4.0\%$ 未満であった。これは Wunderlich や Pyda によって得られた結晶性高分子の誤差範囲と同程度である (3-13~3-15, 3-58)。

図 3-7 13 個のポリマーのフッティング結果

poly(ester)s	Abbreviations	sample	$T_m(K)$	reference	N_{total}	N_A	N_B	$\theta_1(K)$	$\theta_3(K)$
	PGL	polyglycolide	506	3-59	18	6	12	490	107
	PPL	poly(propiolactone)	366	3-60	27	8	19	497	95
	PBL	poly(butylolactone)	337	3-60	36	10	26	470	90
	PVL	poly(valerolactone)	331	3-60	45	12	33	483	107
	PCL	polycaprolactone	342	3-60	54	14	40	498	88
	PUDL	polyundecanolactone	365	3-60	99	24	75	512	110
	PTDL	polytridecanolactone	368	3-60	117	28	89	511	118
	PPDL	polypentadecanolactone	370	3-60	135	32	103	547	116
Poly(ether)	POP	polyoxypropylene	348	3-61	30	7	23	440	161
	POMOE	poly(oxyethylene-oxyethylene)	328	3-62	33	8	25	500	103
	POMO4M	poly(oxyethylene-oxytetramethylene)	296	3-63	51	12	39	490	117
	PODMP	poly(oxy-2,6-dimethyl-1,4-phenylene)	535	3-64	51	14	37	567	65
	PBCMO	poly(3,3-bis(chloromethyl)oxetane)	453	3-65	48	12	36	400	57

また、13 個の高分子固体を分子振動解析して得たパラメータ (θ_1, θ_3) から算出した熱容量を表 3-8 および表 3-9 に示す。それぞれポリエステル類 8 個とポリエーテル 5 個を 10 K~ T_g までの熱容量を 10 K ごとに算出した。

表 3-8 8 個の高分子の算出熱容量

	PGL	PPL	PBL	PVL	PCL	PUDL	PTDL	PPDL
T / K	$C_p / JK\cdot mol^{-1}$	$C_p / JK\cdot mol^{-1}$	$C_p / JK\cdot mol^{-1}$	$C_p / JK\cdot mol^{-1}$	$C_p / JK\cdot mol^{-1}$	$C_p / JK\cdot mol^{-1}$	$C_p / JK\cdot mol^{-1}$	$C_p / JK\cdot mol^{-1}$
10	0.6847	1.113	1.638	1.389	2.226	2.527	3.066	3.319
20	3.987	5.832	8.095	8.099	10.87	14.81	17.62	18.46
30	8.145	11.23	15.15	16.56	20.27	30.39	35.70	38.69
40	12.11	16.26	21.71	24.66	29.04	45.28	52.93	58.99
50	15.85	21.01	27.88	32.28	37.37	59.33	69.21	78.19
60	19.37	25.50	33.70	39.46	45.33	72.66	84.72	96.42
70	22.65	29.70	39.09	46.15	52.85	85.26	99.41	113.7
80	25.67	33.57	44.00	52.29	59.82	96.99	113.2	129.8
90	28.42	37.07	48.38	57.84	66.21	107.8	125.8	144.7
100	30.90	40.13	52.25	62.78	71.99	118.1	137.3	158.4
110	33.14	43.05	55.63	67.16	77.23	126.9	147.6	170.9
120	35.18	45.71	58.57	71.03	82.01	135.4	156.9	182.4
130	37.07	48.19	62.15	74.43	86.40	143.5	167.2	193.1
140	38.84	50.56	65.35	77.43	90.52	151.3	176.5	203.2
150	40.52	52.85	68.49	80.09	94.46	158.9	185.6	212.9
160	42.15	55.38	71.59	82.44	98.28	167.1	195.3	222.3
170	43.74	57.86	74.91	84.53	102.1	175.2	205.1	231.7
180	45.32	60.34	78.23	86.40	105.8	183.4	214.8	241.1
190	46.90	62.83	81.55	88.08	109.6	191.5	224.5	250.7
200	48.48	65.31	84.87	89.60	113.5	199.6	234.2	260.5
210	50.07	67.79	88.18	-	117.1	207.8	243.9	270.5
220	51.67	70.27	-	-	-	215.9	253.6	280.9
230	53.28	72.75	-	-	-	-	-	291.6
240	54.91	75.23	-	-	-	-	-	302.7
250	56.55	-	-	-	-	-	-	314.0
260	58.19	-	-	-	-	-	-	-
270	59.85	-	-	-	-	-	-	-
273.15	60.37	-	-	-	-	-	-	-
280	61.50	-	-	-	-	-	-	-
290	63.16	-	-	-	-	-	-	-
298.15	64.51	-	-	-	-	-	-	-
300	64.81	-	-	-	-	-	-	-
310	66.46	-	-	-	-	-	-	-

表 3-9 5 個の高分子の算出熱容量

	POP	POMOE	POMO4M	PODMP	PBCMO
T / K	$C_p / JK^{-1}mol^{-1}$	$C_p / JK^{-1}mol^{-1}$	$C_p / JK^{-1}mol^{-1}$	$C_p / JK^{-1}mol^{-1}$	$C_p / JK^{-1}mol^{-1}$
10	0.3949	0.9601	1.152	3.167	4.864
20	2.958	5.424	7.235	11.37	15.23
30	7.751	10.88	15.58	19.03	24.65
40	13.20	16.08	23.76	26.20	34.56
50	18.52	20.98	31.49	33.14	42.03
60	23.45	25.65	38.78	39.91	49.85
70	27.91	30.04	45.59	46.46	56.85
80	31.87	34.11	51.86	52.70	63.02
90	35.34	37.83	57.55	58.53	68.43
100	38.37	41.18	62.65	63.91	73.24
110	40.99	44.17	67.19	68.80	77.58
120	43.26	46.84	71.22	73.34	81.62
130	46.04	49.21	74.80	77.68	85.47
140	48.77	52.54	79.38	82.24	89.23
150	51.42	55.13	83.78	86.51	92.97
160	53.99	57.87	87.96	90.66	96.74
170	56.49	60.62	92.46	94.90	100.6
180	58.90	63.51	97.05	98.89	104.5
190	61.24	66.54	-	103.3	108.5
200	-	70.40	-	107.6	112.6
210	-	-	-	111.7	116.8
220	-	-	-	116.0	121.1
230	-	-	-	119.9	125.4
240	-	-	-	124.1	129.8
250	-	-	-	128.3	134.3
260	-	-	-	132.6	138.9
270	-	-	-	136.5	143.4
273.15	-	-	-	137.8	144.9
280	-	-	-	140.7	-
290	-	-	-	145.7	-
298.15	-	-	-	148.3	-
300	-	-	-	149.7	-
310	-	-	-	153.6	-
320	-	-	-	157.9	-
330	-	-	-	162.1	-
340	-	-	-	166.2	-
350	-	-	-	170.2	-
360	-	-	-	174.5	-
370	-	-	-	178.6	-
380	-	-	-	182.7	-
390	-	-	-	186.8	-
400	-	-	-	190.5	-
410	-	-	-	194.5	-
420	-	-	-	199.2	-
430	-	-	-	201.3	-
440	-	-	-	204.7	-
450	-	-	-	208.1	-
460	-	-	-	211.6	-
470	-	-	-	215.0	-
480	-	-	-	218.4	-

PGL を最小ユニットとした、メチレン基の数が系統的に変化するポリエステル類の場合、分子振動解析により、格子振動による熱容量に対するモノマーあたりのメチレン基の数の影響が明らかになると考えた。

図 3-6~3-8 において 120 K 付近の熱容量は格子振動に支配されていて、ほぼ一定値である。したがって、100 K 以上の熱容量の増加は主に分子内振動に起因し、固体状態の熱容量の特性は主に低温領域(100 K 以下)に現れると示唆される。表 3-10 に 100 K でのポリエステル類の算出熱容量($C_p(\text{exp})$)、格子振動寄与の熱容量($C_p(\text{sk})$)、格子振動の自由度の数(N_{sk})を示す。表より、100K での熱容量はほとんど格子振動寄与であることが分かる。8 つのポリエステル類において 100K における 1 自由度あたりの格子振動寄与の熱容量を算出すると、 $C_{V,\text{sk}}(100\text{K})/N_{\text{sk}} = 5.0 \pm 0.1 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ を得た。ポリエステル類の格子振動寄与の熱容量は、1 次元および 3 次元デ바이温度よりも格子振動の自由度の影響がより強いと言える。

1 つのメチレン基を追加すると、モノマーに 3 つの原子が追加されるため、9 (3 原子×3 方向)自由度増加する。9 自由度は分子内振動用に 7 自由度、格子振動に 2 自由度に分別され、熱容量算出に用いられる。分子内振動の熱容量と($C_p - C_V$)補正項が無視できる。100 K ($C_{p,\text{exp}}(100\text{K})$) で測定された熱容量は、表 3-10 より PGL(1 つのメチレン基を持つ)は $30.47 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 、PCL は $71.18 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ (5 つのメチレン基を持つ)、PPDL は $157.2 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ (14 のメチレン基を持つ) であり、ポリエステル類間でメチレン基を 1 つ追加すると $10.0 \pm 0.8 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ (平均) 増加することが分かった。また、メチレン基を 1 つ追加すると格子振動の自由度は 2 つずつ増加するので、1 自由度あたりのメチレン基の格子振動寄与の熱容量は $5.0 \pm 0.4 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ である。この値は上記の $C_{V,\text{sk}}(100\text{K}) / N_{\text{sk}}$ の値と一致することより、格子振動による熱容量は自由度によってのみ決定され、官能基の種類には依存しないことも確認された。

図 3-10 100K での熱容量

		$C_p (\text{exp})$	$C_V (\text{sk})$	N_{sk}
PGL	polyglycolide	30.47	30.37	6
PPL	polypropiolactone	40.13	40.04	8
PBL	polybutyrolactone	51.76	51.13	10
PVL	polyvalerolactone	61.11	61.06	12
PCL	polycaprolactone	71.18	70.32	14
PUDL	polyundecanolactone	117.8	117.6	24
PTDL	polytridecanolactone	137.2	135.4	28
PPDL	polypentadecanolactone	157.2	153.7	32

また、1 自由度あたりの格子振動寄与の熱容量の影響について、ポリエステル類である 3 つのポリエーテルを扱った Yoshida らの研究が挙げられる^(3-16~18)。ポリエーテルでは、1 つのメチレン基を追加すると、100 K での格子振動寄与の算出熱容量が $10.6 \pm 1.3 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 増加する。1 自由度あたりの 100 K での格子振動寄与の熱容量は $5.3 \pm 0.7 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ とある。

以上より、官能基に関わらず格子振動の 1 自由度あたりの熱容量は一定($5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)であると推察する。

3-4 まとめ

29 種類の高分子固体の分子振動解析を行い、ほとんどの試料で $\pm 2.5\%$ 以内、最大でも $\pm 4\%$ 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ることができる。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 の3つのパラメーターが熱容量の再現には必要である。

また、本章の結果は測定されていない主鎖型高分子固体の熱容量の絶対値は、1次元および3次元デバイ温度、格子振動および分子内振動が持つ自由度、分子内振動寄与の熱容量から予測できることを示唆している。

従来熱容量の絶対値が測定されてきた高分子試料は主鎖型がほとんどであるため、主鎖型高分子に限定して3章では解析を行った。しかし、側鎖が発達した高分子試料やポリマーアロイ化(2種類以上の高分子を混合)した試料等の解析を行うことで、より一般的かつ普遍的な高分子への分子振動解析の手法が確立され则认为る。

3-5 参考文献

- 3-1) Debye P. Zur theorie der spezifischen wärmen. Ann der Phys. 1912;344:789–839.
- 3-2) Tarasov VV, Yunitskii GA. Theory of heat capacity of chain and layer structures. Russ J Phys Chem. 1965;39:1109–11.
- 3-3) Einstein A. Die Plancksche theorie der strahlung und die theorie der spezifischen wärme. Ann der Phys. 1907;327:180–90.
- 3-4) Nernst W, Lindemann FA. Spezifische wärme und quantentheorie. Z Elektrochem. 1911;17:817–27.
- 3-5) Haida O, Matsuo T, Suga H, Seki S. Calorimetric study of the glassy state X. Enthalpy relaxation at the glass-transition temperature of hexagonal ice. J Chem Thermodyn. 1974;6:815–25.
- 3-6) Tajima Y, Matsuo T, Suga H. Calorimetric study of phase transition in hexagonal ice doped with alkali hydroxides. J Phys Chem Solids. 1984;45:1135–44.
- 3-7) Kume Y, Muraoka H, Yamamuro O, Matsuo T. Deuteration-induced phase transition in ammonium hexachloroplumbate. J Chem Phys. 1988;108:4090–7.
- 3-8) Miyazaki Y, Wang Q, Sato A, Saito K, Yamamoto M, Kitagawa H, et al. Heat capacity of the halogen-bridged mixed-valence complex $\text{Pt}_2(\text{dta})_4\text{I}$ ($\text{dta} = \text{CH}_3\text{CS}_2^-$). J Phys Chem B. 2002;106:197–202.
- 3-9) Yamamura Y, Nakajima N, Tsuji T, Koyano M, Iwasa Y, Katayama S, et al. Low temperature heat capacities and Raman spectra of negative thermal expansion compounds ZrW_2O_8 and HfW_2O_8 . Phys Rev B. 2002;66:014301.
- 3-10) Matsuo T, Maekawa T, Inaba A, Yamamuro O, Ohama M, Ichi-kawa M, et al. Isotope-dependent crystalline phases at ambient temperature: spectroscopic and calorimetric evidence for a deuteration-induced phase transition at 320 K in $\alpha\text{-DCrO}_2$. J Mol Struct. 2006;790:129–34.
- 3-11) Jianye W. Heat capacities of polymers in physical properties of polymers handbook. In: James E. Mark, editor. New York: Springer; 2007. p. 145–54.
- 3-12) Domalski ES, Hearing ED. Heat capacities and entropies of organic compounds in the condensed phase. Volume III. J Phys Chem Ref Data. 1996;25:1–525.
- 3-13) Wunderlich B. The ATHAS database on heat capacities of polymers. Pure Appl Chem. 1995;67:1019–
- 3-14) Wunderlich B. Thermal analysis of polymeric materials. Springer Science & Business Media; 2005.
- 3-15) Pyda M, Bartkowiak M, Wunderlich B. Computation of heat capacities of solids using a general Tarasov equation. J Therm Anal. 1998;52:631–56.
- 3-16) Yoshida S, Suga H, Seki S. Thermodynamic studies of solid polyethers. II. Heat capacity of poly(oxacyclobutane), $[-(\text{CH}_2)_3\text{O}-]_n$, between 1.4 and 330°K. Polym J. 1973;5:11–24.
- 3-17) Yoshida S, Suga H, Seki S. Thermodynamic studies of solid polyethers. III. Poly(tetrahydrofuran), $[-(\text{CH}_2)_4\text{O}-]_n$. Polym J. 1973;5:25–32.
- 3-18) Yoshida S, Suga H, Seki S. Thermodynamic studies of solid polyethers. IV. Poly(octamethylene

oxide), $-\text{[(CH}_2\text{)}_8\text{O]}-n$. Polym J. 1973;5:33–40.

- 3-19) Chang SS, Bestul AB. Heat capacities of cis-1, 4-Polyisoprene 425 from 2 to 360 K. J Res Natl Bur Stand A Phys Chem. 1971;75A:113–20.
- 3-20) Dainton FS, Evans DM, Hoare FE, Melia TP. Thermodynamic functions of linear high polymers: part I—polyoxymethylene. Polymer. 1962;3:263–321.
- 3-21) Bourdariat J, Berton A, Chaussy J, Isnard R, Odin J. Influence of cooling rate on the heat capacity and thermal transitions of amorphous polyhexene-1. Polymer. 1973;14:167–70.
- 3-22) Furukawa GT, Reilly ML. Heat capacity of polyisobutylene from 0 to 380 K. J Res Natl Bur Stand. 1956;56:285.
- 3-23) Chang SS. Heat capacity and thermodynamic properties of poly (vinyl chloride). J Res Natl Bur Stand. 1977;82:9–17.
- 3-24) Lebedev BV, Rabinovich IB, Busarina VA. Heat capacity of vinyl chloride, polyvinylchloride and polyvinylidene chloride in the region of 60–300°K. Polym Sci USSR. 1967;9:545–52.
- 3-25) Lee WK, Choy CL. Heat capacity of fluoropolymers. J Polym Sci. 1975;13:619–35.
- 3-26) Furukawa GT, McCoskey RE, King GJ. Calorimetric properties of polytetrafluoroethylene (Teflon) from 0 to 365 K. J Res Natl Bur Stand. 1952;49:273–8.
- 3-27) Lebedev BV, Rabinovich IB, Martynenko LYa. The heat capacity and thermodynamic functions of acrylonitrile and poly-acrylonitrile. Polym Sci USSR. 1967;9:1841–9.
- 3-28) Rabinovich IB, Lebedev BV. Thermodynamics of vinyl mono-mers and polymers. V. Measurement of heat capacity and a calculation of the thermodynamic functions of poly (methyl acrylate), poly-(methyl methacrylate), poly (methacrylamide), poly (α -methylstyrene) and poly (vinyl alcohol). Tr Khim Tekhnol. 1967;2:36.
- 3-29) Pavlinov LI, Rabinovich IB, Okladnov NA, Arzhakov SA. Heat capacity of copolymers of methyl methacrylate with methacrylic acid in the region 25–190 °C. Polym Sci USSR. 1967;9:539–44.
- 3-30) Lebedev BV, Evstropov AA, Kiparisova EG, Belov VI. Thermodynamics of glycolide, polyglycolide and glycolide polymerization process in temperature-range 0–550 °K. Vysokomol Soedin A. 1978;20:29–37.
- 3-31) Lebedev B, Yevstropov A. Thermodynamic properties of polylactones. Makromol Chem. 1984;185:1235–53.
- 3-32) Beaumont RH, Clegg B, Gee G, Herbert JBM, Marks DJ, Roberts RC, et al. Heat capacities of propylene oxide and of some polymers of ethylene and propylene oxides. Polymer 1966;7:401–17.
- 3-33) Clegg GA, Melia TP. Thermodynamics of polymerization of heterocyclic compounds part V. The heat capacity, entropy, enthalpy and free energy of 1,3-dioxolan and poly-1,3-dioxolan. Polymer 1969;10:912–22.
- 3-34) Clegg GA, Melia TP. Thermodynamics of polymerization of heterocyclic compounds Part VI. The heat capacity, entropy, enthalpy and free energy of 1,3-dioxepan and poly-1,3-dioxepan. Polymer

1970;11:245–52.

- 3-35) Karasz FE, Bair HE, O'reilly JM. Thermodynamic properties of poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether). *J Polym Sci. Part A-2: Polym Phys.* 1968;6:1141–8.
- 3-36) Dainton FS, Evans DM, Hoare FE, Melia TP. Thermodynamic functions of linear high polymers. *Polymer* 1962;3:263–321.
- 3-37) NIST Chemistry WebBook SRD69. 100 Bureau Drive Gaithersburg, MD 20899, 301-975-2000. 1901. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C106989&Units=SI&Mask=80#IR-Spec>. Accessed 7 Nov 2019.
- 3-38) Stromberg RR, Straus S, Achhammer BG. Infrared spectra of thermally degraded poly (vinyl chloride). *J Res Natl Bur Stand.* 1958;60:147–52.
- 3-39) Krimm S. Infrared spectra of high polymers. *Fortschr Hochpolym Forsch Bd.* 1960;2:51–172.
- 3-40) Nallasamy P, Mohan S. Vibrational spectra of cis-1, 4-polyisoprene. *Arab J Sci Eng.* 2004;29:17–26.
- 3-41) NIST Chemistry WebBook SRD69. 100 Bureau Drive Gaithers-burg, MD 20899. 1901. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C592416&Type=IR-SPEC&Index=1#IR-SPEC>. Accessed 7 471 Nov 2019.
- 3-42) Adams MA, Gabrys BJ, Zajac WM, Peiffer DG. High-resolution incoherent inelastic neutron scattering spectra of polyisobutylene and polyisoprene. *Macromolecules.* 2005;38:160–6.
- 3-43) Hong JW, Lando JB, Koenig JL, Chough SH, Krimm S. Normal-mode analysis of infrared and Raman spectra of poly (vinyl fluoride). *Vib Spectros.* 1992;3:55–66.
- 3-44) Nallasamy P, Mohan S. Vibrational spectroscopic characterization of form II poly (vinylidene fluoride). *Indian J Pure Ap Phys.* 2005;43:821–7.
- 3-45) Adams CJ, Downs AJ. The vibrational spectra and structures of selenium tetrafluoride and tellurium tetrafluoride: including a matrix-isolation study. *Spectrochim Acta A.* 1972;28:1841–54.
- 3-46) 袁Liang CY, Krimm S. Infrared spectra of high polymers. VII. Polyacrylonitrile. *J Polym Sci.* 1958;31:513–22.
- 3-47) Willis HA, Zichy VJI, Hendra PJ. The laser-Raman and infra-red spectra of poly (methyl methacrylate). *Polymer.* 1969;10:737–46.
- 3-48) Wei-Fang S. Principles of polymer design and synthesis. Wei-Fang Su, editor. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag; 2013. 53.
- 3-49) Bares V, Wunderlich B. Heat capacity of molten polymers. *J Polym Sci.* 1973;11:861–73.
- 3-50) Alger M. Polymer science dictionary. Springer Science & Busi-ness Media; 1996. 463.
- 3-51) PolymerProcessing.com. 66 Buckskin Drive Weston, MA 02493 USA. 2001. <http://www.polymerprocessing.com/index.html>. Accessed 7 Nov 2019.
- 3-52) Yagi T. Heat of fusion and crystallization kinetics of Poly(tri-fluoroethylene). *Polym J.* 1980;12:9–15.

- 3-53) Wunderlich B, Gaur U. Differential scanning calorimetry of flexible, linear macromolecules. ACS Polymer preprints. American Chemical Society. Div Polym Chem. 1981;22:308.
- 3-54) Kauzmann K. The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures. Chem Rev. 1948;43:219–56.
- 3-55) Angell CA, Choi Y. Crystallization and vitrification in aqueous systems. J Microsc. 1986;141:251–61. 508
- 3-56) Kister G, Cassanas G, Vert M, Morphology of poly (glycolic acid) by IR and Raman spectroscopies. Spectrochim Acta Part A. 1997;53:1399–403.
- 3-57) Krimm S. Infrared spectra of high polymers. Fortschr Hochpolym Forsch Bd. 1960;2:51–172.
- 3-58) Pyda M, Nowak-Pyda E, Mays J, Wunderlich B. Heat capacity of poly (butylene terephthalate). J Polym Sci. 2004;42:4401–11.
- 3-59) Lebedev BV, Evstropov AA, Kiparisova EG, Belov VI. Thermodynamics of glycolide, polyglycolide and glycolide polymerization process in temperature-range 0–550 °K. Vysokomol Soedin A. 1978;20:29–37.
- 3-60) Lebedev B, Yevstropov A. Thermodynamic properties of polylactones. Makromol Chem. 1984;185:1235–53.
- 3-61) Beaumont RH, Clegg B, Gee G, Herbert JBM, Marks DJ, Roberts RC, Sims D. Heat capacities of propylene oxide and of some polymers of ethylene and propylene oxides. Polymer 1966;7:401–17.
- 3-62) Clegg GA, Melia TP. Thermodynamics of polymerization of heterocyclic compounds part V. The heat capacity, entropy, enthalpy and free energy of 1,3-dioxolan and poly-1,3-dioxolan. Polymer 1969;10:912–22.
- 3-63) Clegg GA, Melia TP. Thermodynamics of polymerization of heterocyclic compounds Part VI. The heat capacity, entropy, enthalpy and free energy of 1,3-dioxepan and poly-1,3-dioxepan. Polymer 1970;11:245–52.
- 3-64) Karasz FE, Bair HE, O'reilly JM. Thermodynamic properties of poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether). J Polym Sci. Part A-2: Polym Phys. 1968;6:1141–8.
- 3-65) Vairon J-P, Spassky N, Industrial cationic polymerizations: An overview. In: Matyjaszewski K, editor. Cationic Polymerizations: Mechanisms, Synthesis and Applications. CRC Press;1996. p. 683–741.

第 4 章 主鎖型高分子固体の分子構造式からの熱容量予測

4-1 緒言

第 3 章において 29 個の高分子固体の分子振動解析を行うことで、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再現できる一般的な方法であると結論付けた。先行研究と 3 章から以下の点は、物質の熱容量を再現する上で適用範囲の広い普遍的な性質だと考えられる。。

1. 原子は 1 個あたり 3 つの運動の自由度を持つ。
2. 固体の運動は振動運動のみを考える。
3. 固体の振動は格子振動と分子内振動に分ける。
4. 自由度 1 つについて熱容量の絶対値の温度依存性を与えることができる。
5. 物質の熱容量は自由度 1 つの持つ熱容量の和で表せる(物質の持つ自由度の数だけ熱容量を足し合わせる)。

これらの事実は、測定されていない主鎖型高分子固体の熱容量の絶対値は、1 次元および 3 次元デバイ温度、格子振動および分子内振動が持つ自由度、分子内振動寄与の熱容量から予測できることを示唆している。

第 4 章では、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する。熱容量予測の手法を、ポリアルケン類：ポリ(4-メチル-1-ペンテン)⁽⁴⁻¹⁾、ポリビニル類：ポリ安息香酸ビニル⁽⁴⁻²⁾およびポリアクリレート類：ポリ(1,4-アジピン酸ブチレン)⁽⁴⁻³⁾に適用した。予測した熱容量と測定された熱容量を比較することにより、熱容量予測の手法の妥当性を検証することを目的とする。

4-2 熱容量の予測方法

4-2-1 T_g 以下の高分子熱容量の算出

3-2-3 節と同様の式であるが、熱容量予測にも必要な式なので再掲する。

$(C_p - C_V)$ 補正項を除く振動寄与のみを含む T_g 以下の定積熱容量(C_V)は、分子内振動熱容量($C_{V, \text{group}}$)と格子振動熱容量($C_{V, \text{skeletal}}$)に分けられる。したがって、 T_g 以下のアモルファス高分子の定圧熱容量($C_{p, \text{cal}}$)は、次の式で与えられる。

$$C_{p, \text{cal}} = C_{V, \text{group}} + C_{V, \text{skeletal}} + (C_p - C_V) \quad (4-1)$$

右辺の第 1 項はアインシュタインモデル⁽⁴⁻⁴⁾(式(4-4))によって決定される分子内振動寄与の熱容量、第 2 項はタラソフモデル⁽⁴⁻⁵⁾(式(4-2),(4-3))によって決定される格子振動寄与の熱容量、第 3 項は、ネルンスト-リンデマン近似⁽⁴⁻⁶⁾(式(4-5))による補正項である。これにより、振動の総数($3N$)は N_{gr} (分子内振動の自由度)と N_{sk} (格子振動の自由度)に分けられる。 $3N = N_{\text{sk}} + N_{\text{gr}} = N_{\text{total}}$ (N は繰り返し単位の原子の総数であり、 N_{gr} と N_{sk} は自然数)

およそ 100K 以下の低温における主鎖型高分子熱容量は、式(4-2),(4-3)に示す 1,3 次元のタラソフモデルによって決定される格子振動寄与の熱容量と一致する。

$$C_{V, \text{skeletal}} = N_{\text{sk}} \left[D_1 \left(\frac{\theta_1}{T} \right) - \left(\frac{\theta_3}{\theta_1} \right) \left[D_1 \left(\frac{\theta_3}{T} \right) - D_3 \left(\frac{\theta_3}{T} \right) \right] \right] \quad (4-2)$$

$$D_m \left(\frac{\theta_m}{T} \right) = 3mR \left(\frac{T}{\theta_m} \right)^m \int \frac{\theta_m}{T} \frac{x^{m+1} e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (4-3)$$

式(4-2),(4-3)には、 N_{sk} , θ_1 , θ_3 の 3 つのパラメーターが存在し、それぞれ格子振動の自由度、1 次元デバイ温度、3 次元デバイ温度を表す。各デバイ温度は、 $\theta_m = h\nu_m/k_B$ に従って、振動状態密度の最大周波数(ν_m)、いわゆるデバイカットオフ周波数に対応している。ここで h はプランク定数、 ν_m は m 次元($m = 1, 3$)の振動状態密度、 k_B はボルツマン定数である。

各分子内振動寄与の熱容量は、式(4-4)から得られる。

$$C_{V, \text{group}} = R \frac{(\theta_E/T)^2 \exp(\theta_E/T)}{[\exp(\theta_E/T) - 1]^2} \quad (4-4)$$

分子内振動の数(N_{gr})と種類は、試料の化学構造から導き出せる。それら振動の種類に対応するアインシュタイン温度(θ_E)は、赤外線吸収およびラマン散乱スペクトルから得られる基準周波数(ν_E)から $\theta_E = h\nu_E/k_B$ より算出される。

式(4-2)~(4-4)で算出する熱容量は、 C_V であり、式(4-5)で表す。

$$C_V = C_{V, \text{skeletal}} + C_{V, \text{group}} \quad (4-5)$$

一般に、 C_p と C_V の差は次の式で表す。

$$C_p - C_V = TV \alpha^2 / \beta \quad (4-6)$$

ここで、膨張率 α と圧縮率 β とは温度 T の関数であり、 V はモル体積である。 α と β の値が不明な

場合、通常はネルンスト-リンデマン近似⁽⁴⁻⁶⁾が使用される。

$$C_p - C_v = (3RA_0C_pT)/T_m \quad (4-7)$$

ここで、 A_0 は式(4-7)を固体高分子に適用することによって決定される普遍的な定数($= 3.9 \times 10^{-3} \text{ K mol J}^{-1}$)⁽⁴⁻⁷⁾であり、 T_m は融解温度、 R は気体定数である。

4-2-2 T_g 以下の主鎖型高分子熱容量の予測

第3章で扱った29個の高分子に、分子振動解析の報告例^(4-8~4-11)がある5個の高分子を加えた、34個の高分子の熱容量の再現から得られた結論を以下に示す。

- I. 固体状態にある主鎖型高分子の熱容量は、モノマー単位で再現できる。
- II. モノマーに結合した官能基または原子の分子内振動の自由度の数(n_{gr})および格子振動の自由度の数(n_{sk})は、試料によって変化しない。つまり、モノマーの分子式が判明すれば高分子の分子内振動の自由度の数(N_{gr})と格子振動の自由度の数(N_{sk})が得られる。
- III. モノマーに結合した官能基または原子の分子内振動寄与の熱容量は、試料によって変化しない。つまり、モノマーの分子式が判明すれば、分子内振動寄与の熱容量を算出できる。

上記の結論に基づいて、主鎖型高分子固体の熱容量を下記の手順で予測できると考えた。

1. 高分子を構成するモノマーの全自由度を求める。 $(N_{total}=3 \times \text{原子数})$
2. N_{total} を分子内振動の自由度(N_{gr})と格子振動(N_{sk})の自由度に分割する。ここで N_{gr} と N_{sk} は、モノマーに中の各官能基または原子に割り当てられた n_{gr} と n_{sk} から決定する。
3. 格子振動の1自由度における熱容量の絶対値は1,3次元のタラソフ式で表す。デバイ温度は、34個の高分子熱容量の分子振動解析から得られたデバイ温度の平均値、 $\theta_{1,ave}$ および $\theta_{3,ave}$ を用いる。
4. 分子内振動の1自由度における熱容量はアインシュタイン式で表す。アインシュタイン温度(θ_E)は赤外吸収およびラマン散乱の測定および量子力学的な計算から換算($\theta_E = h\nu_m/k_B$)する。測定および計算の値がなくとも、これまでの結果から各官能基または原子ごとの熱容量の算出値があるので、その熱容量を用いる。
5. C_p-C_V 補正はネルンスト・リンデマンの式を用いる。式中の A_0 は平均値($3.9 \times 10^{-3} \text{ K mol J}^{-1}$)を用いる。

手順2で使用する、モノマー中の官能基と原子の全自由度を分子内振動の自由度の数(n_{gr})および格子振動の自由度の数(n_{sk})に分けた一覧を表4-1に示す。表4-1は34個の高分子から決定した。つまり、分子内振動の自由度と格子振動の自由度を表4-1のように割り当てると34個の高分子の熱容量を高い精度で再現できる。

図4-1に、34個の高分子の1次元デバイ温度(θ_1)および3次元デバイ温度(θ_3)を示す。縦軸は $\theta_3(\text{K})$ 、横軸は $\theta_1(\text{K})$ を表す。それぞれのマークは、□:ポリアルケン類、△:ポリビニル類、□:ポリアクリレート類およびポリメタクリレート類、□:ポリエステル類、○:ポリエーテル類、□:分子振動解析の報告例^(4-8~4-11)がある5個の高分子(PE,PS,POCB,PTHF,POMO)を示し、これら34個の高分子の平均値をとったデバイ温度を赤のアスタリスク(*□)で示す。平均値は、 $\theta_{1,ave}=492 \pm 13 \text{ K}$ (標準偏差=72K)、 $\theta_{3,ave}=99 \pm 7 \text{ K}$ (標準偏差=41K)である。式(4-2),(4-3)に示す1,3次元のタラソフモデルに $\theta_{1,ave}=492 \text{ K}$ 、 $\theta_{3,ave}=99 \text{ K}$ を代入することで、手順3にある格子振動の1自由度における熱容量の絶対値を算出できる。図4-2はタラソフ式にデバイ温度(θ_1, θ_3)を代入して算出した格子振動1自由度当たりの熱容

量の温度依存性である。実線は $\theta_{1,\text{ave}} = 492\text{K}$ 、 $\theta_{3,\text{ave}} = 99\text{K}$ を算出した値($c_{V,\text{sk(ave)}}$)、赤破線は各デバイの平均値に標準偏差値を加算することによって得られる値($c_{V,\text{sk (ave + stdev)}}$)、および青破線は、各デバイの平均値に標準偏差値を減算することによって得られる値($c_{V,\text{sk (ave - stdev)}}$)をそれぞれ表す。分子振動解析で扱った高分子のうち 70%は上下の破線の範囲内にある。

$[(c_{V,\text{sk(ave)}}) - (c_{V,\text{sk (ave + stdev)}})] / (c_{V,\text{sk(ave)}})$ および $[(c_{V,\text{sk(ave)}}) - (c_{V,\text{sk (ave - stdev)}})] / (c_{V,\text{sk(ave)}})$ で表す熱容量の誤差は図 4-3 に示す通り、低温で最大となる(5K で 130%)が、温度上昇とともに減少する(40K:30%、100 K:10%、200 K:4%、300 K:2%)。また、 $[(c_{V,\text{sk(ave)}}) - (c_{V,\text{sk (ave + stdev)}})]$ 、 $[(c_{V,\text{sk(ave)}}) - (c_{V,\text{sk (ave - stdev)}})]$ で表す熱容量差は図 4-4 に示す通り、80 K で最大となり(0.62 JKmol⁻¹)、この値も温度上昇とともに減少する(150 K:0.42 JKmol⁻¹、200 K:0.28 JKmol⁻¹、300 K:0.14 JKmol⁻¹)。

表 4-1 モノマー中の官能基と原子の全自由度(n_{all})、
分子内振動の自由度の数(n_{gr})、格子振動の自由度の数(n_{sk})

parts	Number of atoms	n_{all}	n_{gr}	n_{sk}
CH ₃	4	3×4=12	10	12-10=2
CH ₂	3	3×3=9	7	9-7=2
CH	2	3×2=6	4	6-4=2
C	1	3×1=3	2	3-2=1
C ₆ H ₅	11	3×11=33	31	33-31=2
CO	2	3×2=6	3	6-3=3
COO	3	3×3=9	5	9-5=4
COOH	4	3×4=12	7	12-7=5
O	1	3×1=3	2	3-2=1
CHCl	3	3×3=9	7	9-7=2
CCl ₂	3	3×3=9	5	9-5=4
Cl	1	3×1=3	2	3-2=1
CHF	3	3×3=9	7	9-7=2
CF ₂	3	3×3=9	5	9-5=4
CN	2	3×2=6	4	6-4=2
NH ₂	3	3×3=9	7	9-7=2

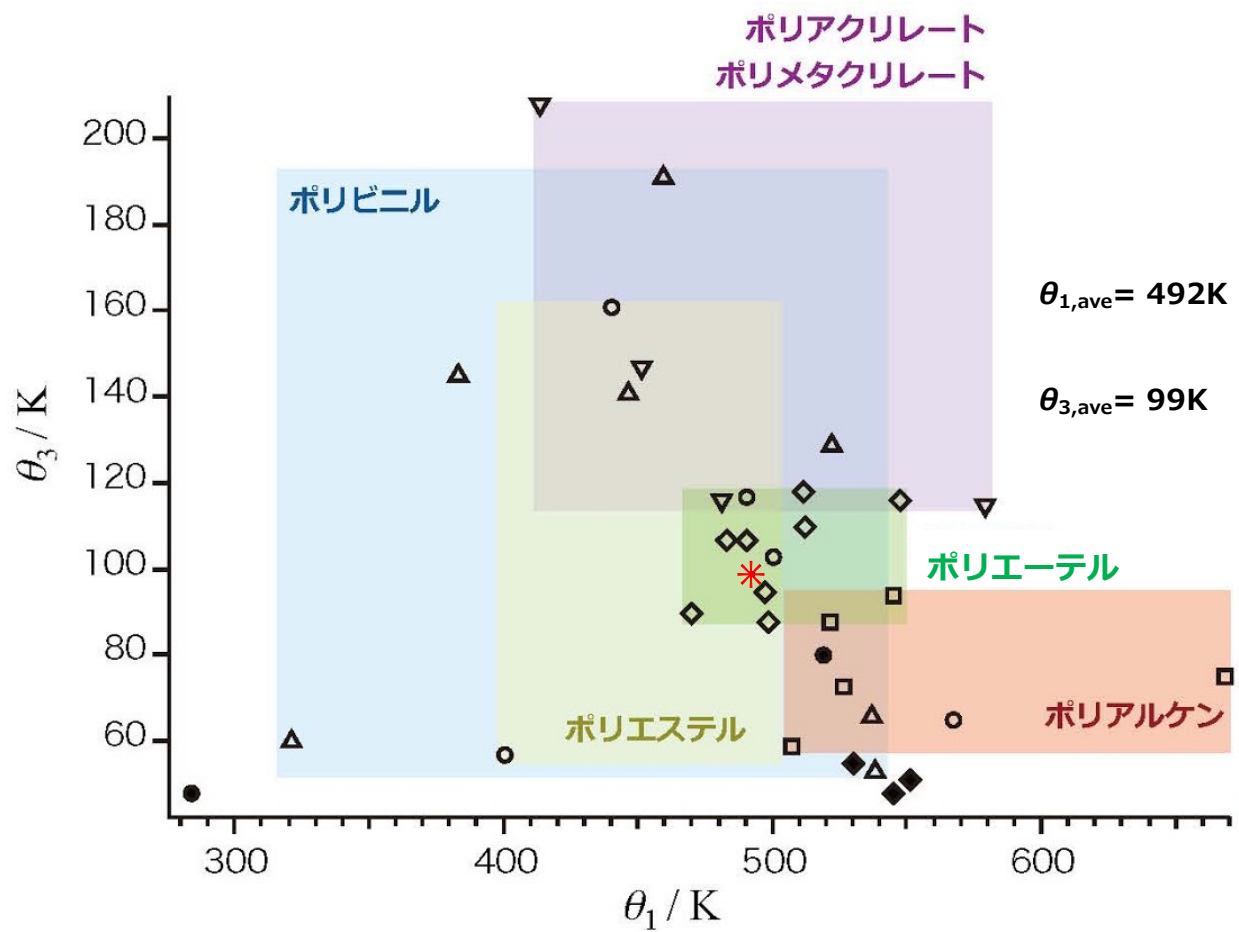


図 4-1 分子振動解析の結果得られた 34 個のポリマーのデバイ温度(θ_1, θ_3)

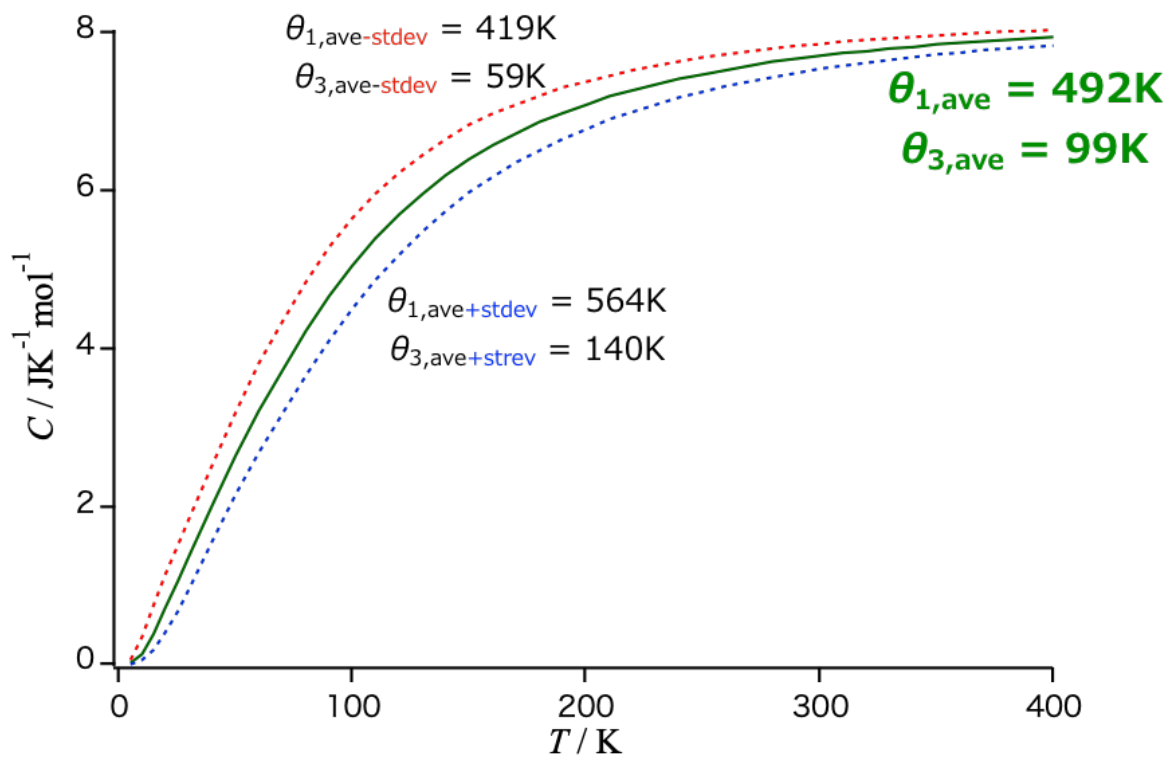


図 4-2 タラソフ式から得られた格子振動 1 自由度あたりの熱容量の温度依存性

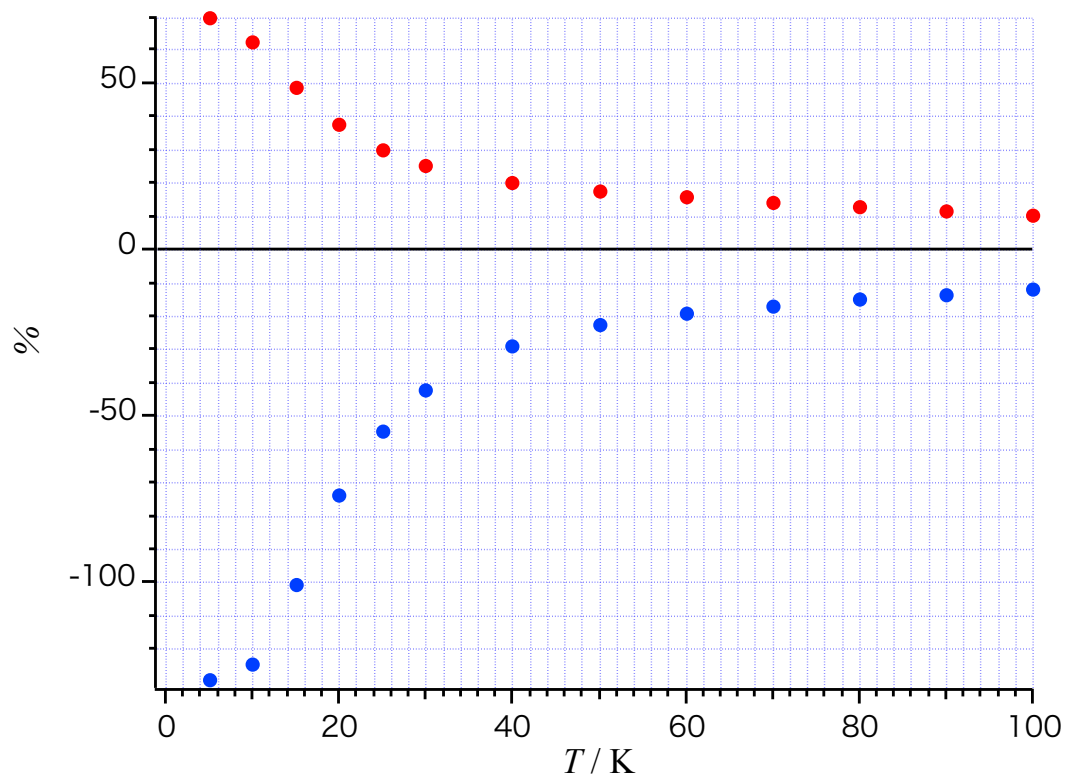


図 4-3 平均値の熱容量と標準偏差値の熱容量の誤差

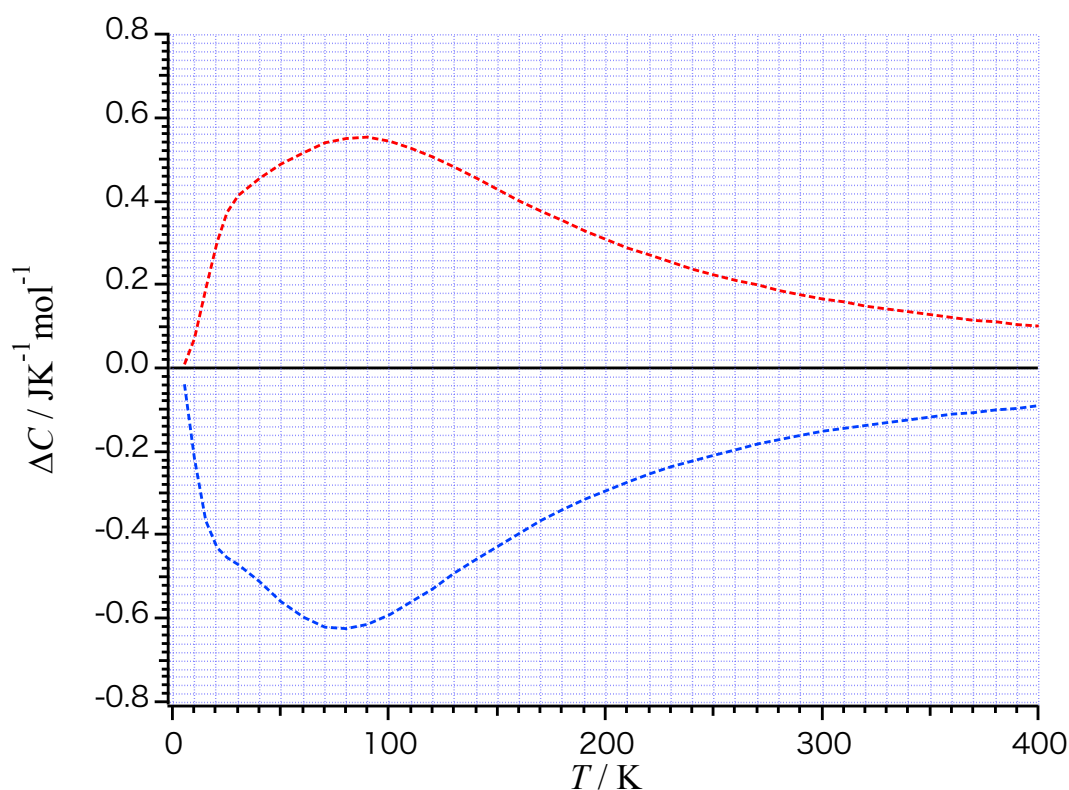


図 4-4 平均値の熱容量と標準偏差値の熱容量の熱容量差

手順(4)で使用する、モノマー中の官能基と原子の各分子内振動に対応するアインシュタイン温度 (θ_E)をそれぞれ式(4-4)のアインシュタイン式に代入して、各官能基 1 組またはモノマー中の原子 1 個あたりの分子内振動寄与の熱容量を算出した値($c_{V,gr}$)を図 4-5~4-7 に示す。また、熱容量の算出に使用したアインシュタイン温度を表 4-2~4-4 に示す。

まず、図 4-5 は、炭素、水素、酸素を含む官能基および原子の分子内振動寄与の熱容量($c_{V,gr}$)を示す。図 4-5 中の実線で表す、炭素と水素を含む官能基および原子の分子内振動寄与の熱容量の値は 100K 未満では無視できるほど小さく、100K 以上で徐々に増加する。一方、図 4-5 中の破線で表す酸素を含む官能基の分子内振動寄与の熱容量は、100K 未満でも無視できない値を持つ。したがって、酸素を含む官能基の振動熱容量は炭素と水素を含む官能基および原子の分子内振動熱容量よりも全体の熱容量に影響があると言える。次に、図 4-6 はハロゲンを含む官能基および原子の分子内振動寄与の熱容量($c_{V,gr}$)を示す。図 4-6 中の熱容量は 100K 未満でも無視できない値を持ち、図 4-5 中の炭素、水素、酸素を含む官能基の寄与よりも大きく熱容量に影響する。図 4-7 にフェニル基の分子内振動寄与の熱容量($c_{V,gr}$)を示す。フェニル基もハロゲンを含む官能基と同様に、100K 未満で無視できない値を持つが、他の官能基と比較すると約 70 K において 2~3 倍の熱容量を持つ。

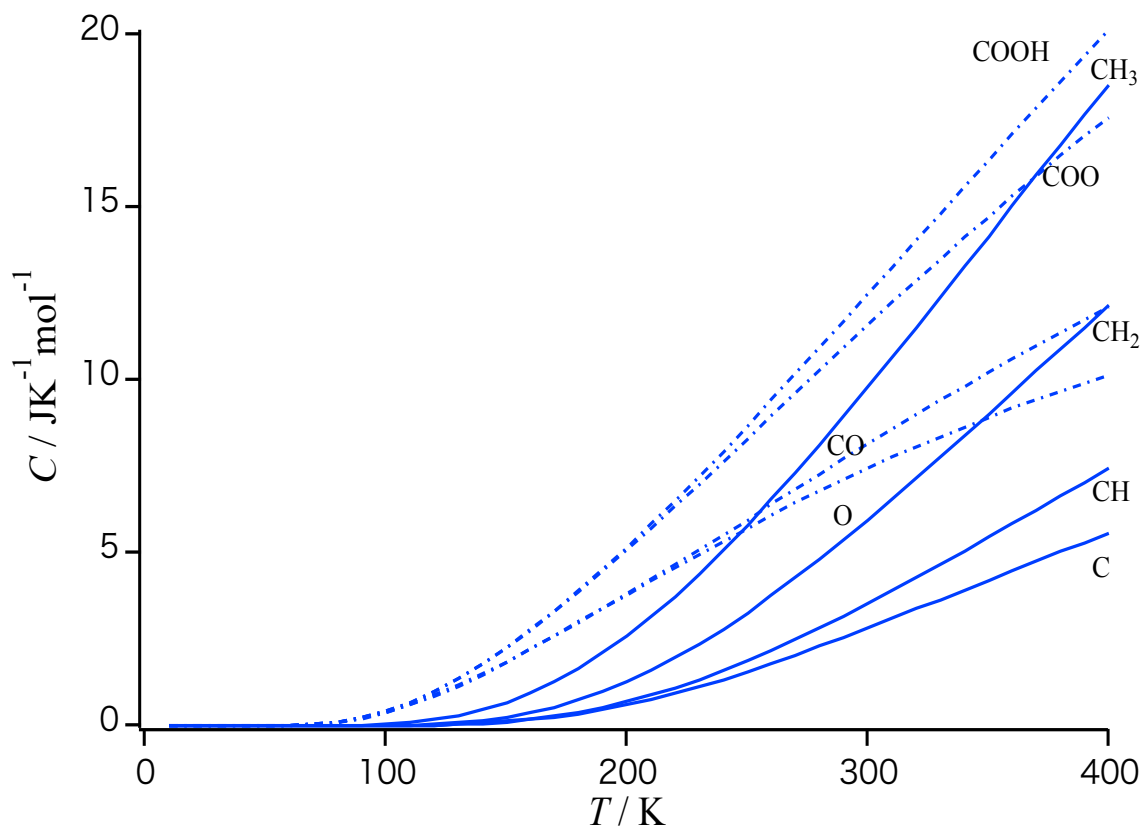


図 4-5 モノマー中の官能基と原子の分子内振動寄与の熱容量(C,H,O グループ)

表 4-2 モノマー中の官能基と原子の分子内振動寄与のアインシュタイン温度
(C,H,O グループ)

C	CH	CH ₂	CH ₃	O	CO	COO	COOH
$\theta_E(\text{K})$	$\theta_E(\text{K})$	$\theta_E(\text{K})$	$\theta_E(\text{K})$	$\theta_E(\text{K})$	$\theta_E(\text{K})$	$\theta_E(\text{K})$	$\theta_E(\text{K})$
1305	4018	4208	4259	1305	1610	2498	2500
1000	1888	4126	4244	900	1440	1610	2498
	1757	2134	4147		693	1440	1800
	1000	1984	2102			1040	1610
		1771	2091			693	1440
		1268	1983				1040
		1200	1590				693
			1403				
			1295				
			1000				

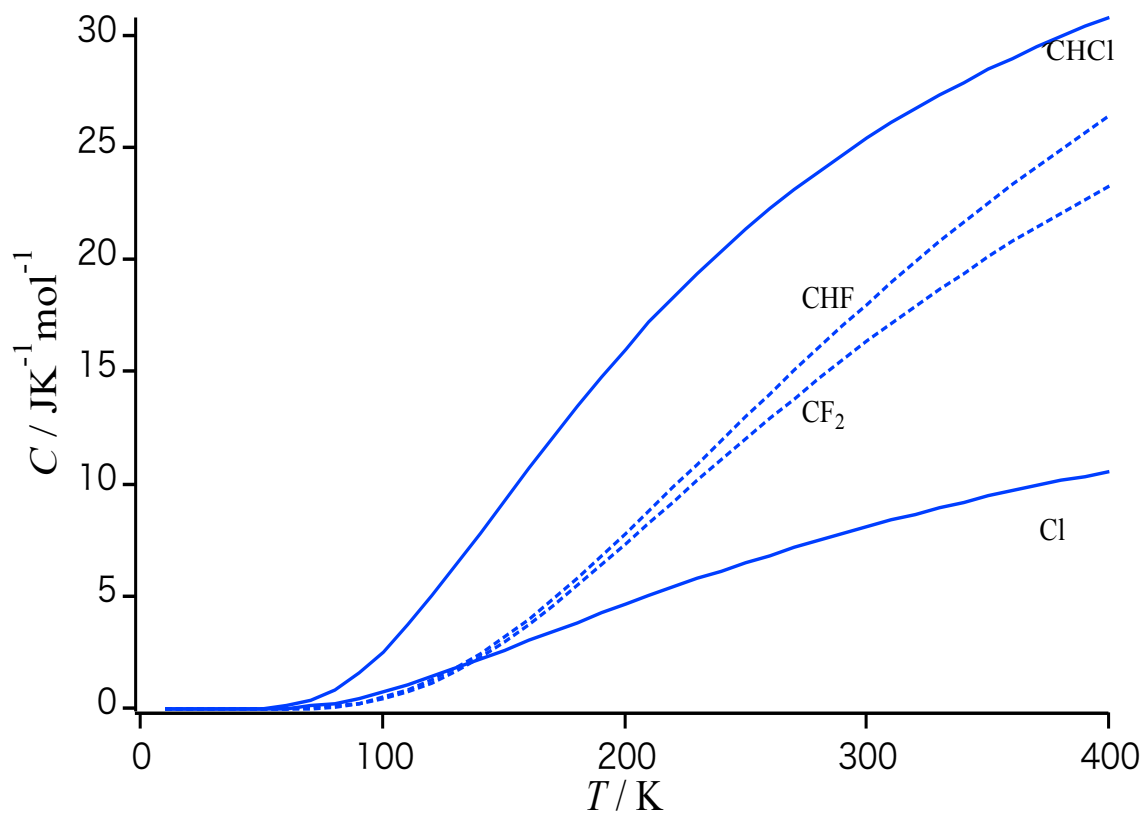


図 4-6 モノマー中の官能基と原子の分子内振動寄与の熱容量(ハロゲングループ)

表 4-3 モノマー中の官能基と原子の分子内振動寄与のアインシュタイン温度
(ハロゲングループ)

Cl	CHCl	CHF	CF ₂
$\theta_E(K)$	$\theta_E(K)$	$\theta_E(K)$	$\theta_E(K)$
1300	4103	4100	1659
600	4061	1800	1296
	4018	1440	919
	2051	1200	900
	1100	1020	743
	998	900	
	619	720	

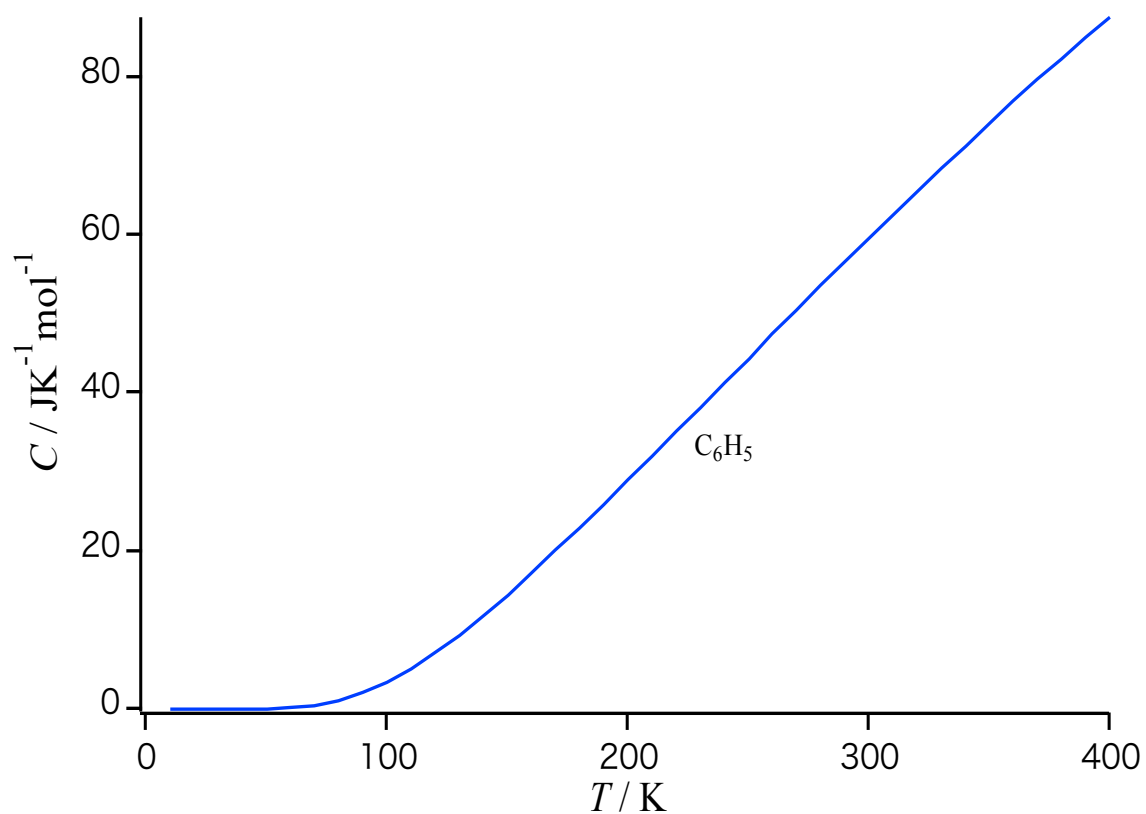


図 4-7 モノマー中の官能基と原子の分子内振動寄与の熱容量(フェニル基)

表 4-3 モノマー中の官能基と原子の分子内振動寄与のアインシュタイン温度
(フェニル基)

C_6H_5	
$\theta_E(\text{K})$	
	4515
1539	4436
1478	4404
1413	4397
1388	4358
1304	4316
1211	4280
1093	4200
1007	2305
845	2280
803	2148
780	2086
641	1911
600	1885
600	1719
590	1660

4-3 結果と考察

4-2-2 節で提案した主鎖型高分子固体の熱容量の予測手順に従って、ポリアルケン類であるポリ(4-メチル-1-ペンテン) (P4M1P)の熱容量の絶対値を予測した。図 4-8 に示す P4M1P の構造図より、P4M1P のモノマーの繰り返し単位は(CH₂=CHCH₂CH(CH₂)CH₃)である。したがって、P4M1P のモノマーは、3 つのタイプの官能基に分けられる[2 個の CH₃、2 個の CH₂、2 個の CH]。表 4-1 から、 $n_{\text{gr}}(\text{CH}_3)=10$ 、 $n_{\text{gr}}(\text{CH}_2)=7$ 、 $n_{\text{gr}}(\text{CH})=4$ が得られ、P4M1P の分子内振動(N_{gr})の自由度の数は

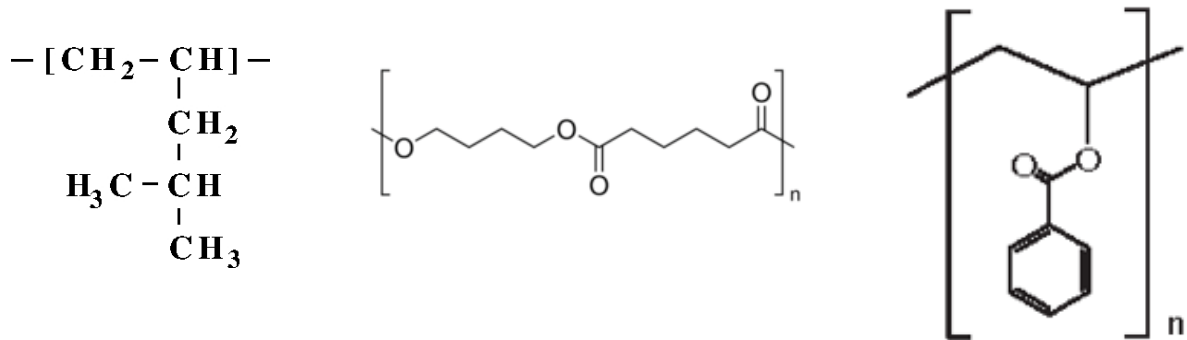
$$N_{\text{gr}}(\text{P4M1P}) = 2 \times n_{\text{gr}}(\text{CH}_3) + 2 \times n_{\text{gr}}(\text{CH}_2) + 2 \times n_{\text{gr}}(\text{CH}) = 2 \times 10 + 2 \times 7 + 2 \times 4 = 42$$

と決まるので、

$$C_{V,\text{gr}}(\text{P4M1P}) = 2 \times c_{V,\text{gr}}(\text{CH}_3) + 2 \times c_{V,\text{gr}}(\text{CH}_2) + 2 \times c_{V,\text{gr}}(\text{CH})$$

が P4M1P の分子内振動寄与の熱容量である。

格子振動の寄与の熱容量($C_{V,\text{sk}}$)は、 $C_{V,\text{sk}} = N_{\text{sk}} \times c_{V,\text{sk}}$ で表される。P4M1P の全体の自由度 54 から上記の分子内振動の自由度の数 42 を引くと $N_{\text{sk}}=12$ と定まる。さらに、 $\theta_{1,\text{ave}}=492\text{K}$ 、 $\theta_{3,\text{ave}}=99\text{K}$ をタラソフ式に代入して格子振動の熱容量の絶対値を算出した。



poly(4-methyl-1-pentene): P4M1P

poly(1,4-butylene adipate): PBAG

poly(vinyl benzoate): PVB

図 4-8 3 個のポリマーの構造図

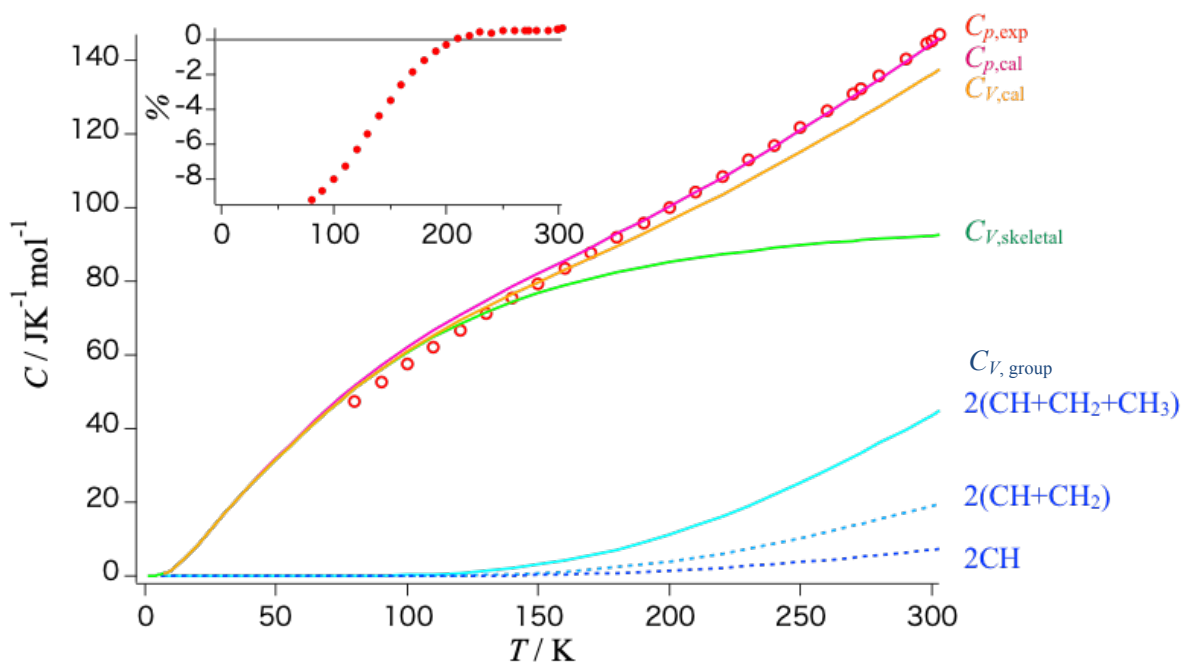


図 4-9 ポリ(4-メチル-1-ペンテン)(P4M1P)の熱容量⁽⁴⁻¹⁾

図 4-9 に P4M1P の熱容量を示す。図 4-9 中の記号はそれぞれ、白抜き丸は文献の測定値($C_p(\text{exp})$)、青線は分子内振動熱容量($C_{V,\text{group}}$)、緑線は格子振動熱容量($C_{V,\text{skeletal}}$): $N_{\text{sk}}=12$, $\theta_{1,\text{ave}}=492\text{K}$, $\theta_{3,\text{ave}}=99\text{K}$ 、橙線は定積熱容量の算出値(C_V)、桃線は定圧熱容量の算出値($C_{p,\text{cal}}$)である。また、図 4-9 の挿入図は誤差であり、 $[\text{error} = (C_{p,\text{exp}} - C_{p,\text{cal}})/C_{p,\text{exp}}]$ にて求めた。170 K を超えると、算出した熱容量は文献の測定値を十分に予測し、170 K $\sim T_g$ 領域での誤差範囲は約 $\pm 2.0\%$ である。一方、170K 未満では、温度が低下するにつれて誤差が増加した。低温領域は格子振動寄与の熱容量が支配的な温度領域であるため、今回デバイ温度の平均値を用いて算出した部分が原因となり熱容量の予測の精度が低くなった。図 4-10 は図 4-1 と同様の図であるが、アルケン類だけで計算したデバイ温度の平均値を用いて算出した熱容量である。図 4-10 中の赤い範囲がポリアルケン類を示しており、白抜きの四角はその平均値は $\theta_{1,\text{ave}}(\text{alkene})= 553\text{K}$, $\theta_{3,\text{ave}}(\text{alkene})= 78\text{K}$ である。その値に対して、平均値は赤のアスタリスクで示す $\theta_{1,\text{ave}}= 492\text{K}$, $\theta_{3,\text{ave}}= 99\text{K}$ である。デバイ温度の設定が P4M1P の熱容量の低温領域における値への影響を確かめるために、タラソフ式に $\theta_1 = 553\text{K}$, $\theta_3 = 78\text{K}$ を代入して P4M1P の熱容量を上記のデバイ温度以外に変更せずに再計算した。

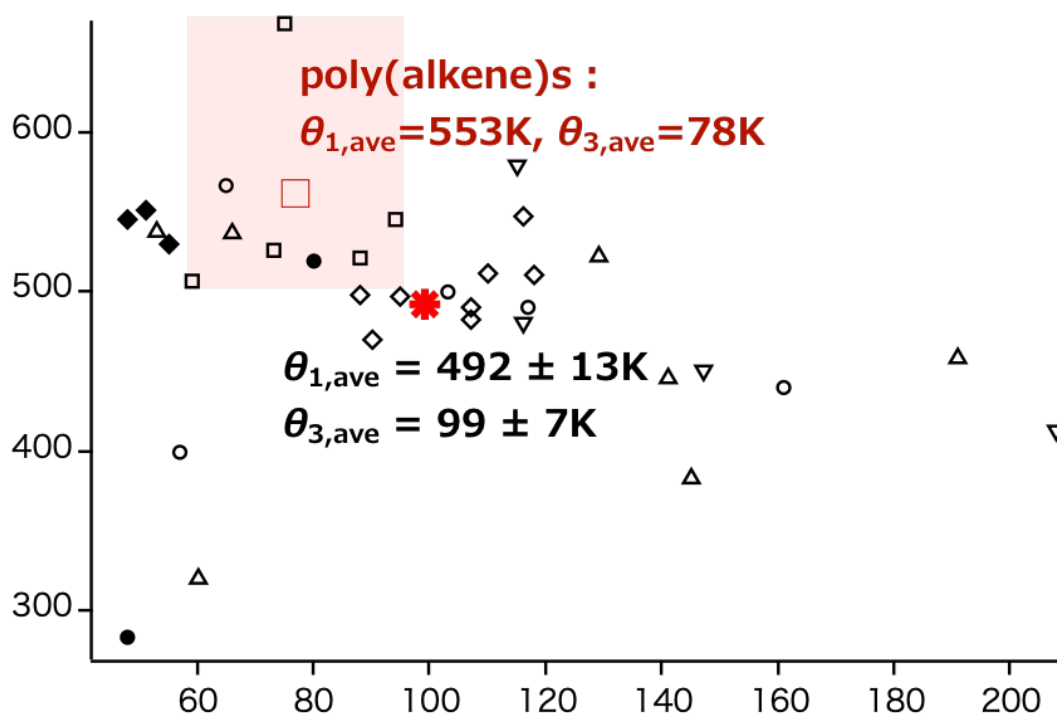


図 4-10 分子振動解析の結果得られたポリアルケン類のデバイ温度の平均値($\theta_{1,\text{ave}}$, $\theta_{3,\text{ave}}$)

図 4-11 にタラソフ式へ $\theta_{1,\text{ave}}(\text{alkene})=553\text{K}$ 、 $\theta_{3,\text{ave}}(\text{alkene})=78\text{K}$ を代入して、P4M1P 熱容量を再算出した結果を示す。図 4-11 の挿入図の誤差を見ると、 T_g までの全温度領域において $\pm 2.0\%$ 以内と図 4-9 と比較してかなり精度が高くなった。これは、低温においてはデバイ温度の影響がかなり大きいことを再認識させるとともに、150~170K を越える高温領域では、格子振動寄与の熱容量が温度変化しても少ししか変化しないために、高分子でのデバイ温度の変化程度ではあまり変わらないことを示している。

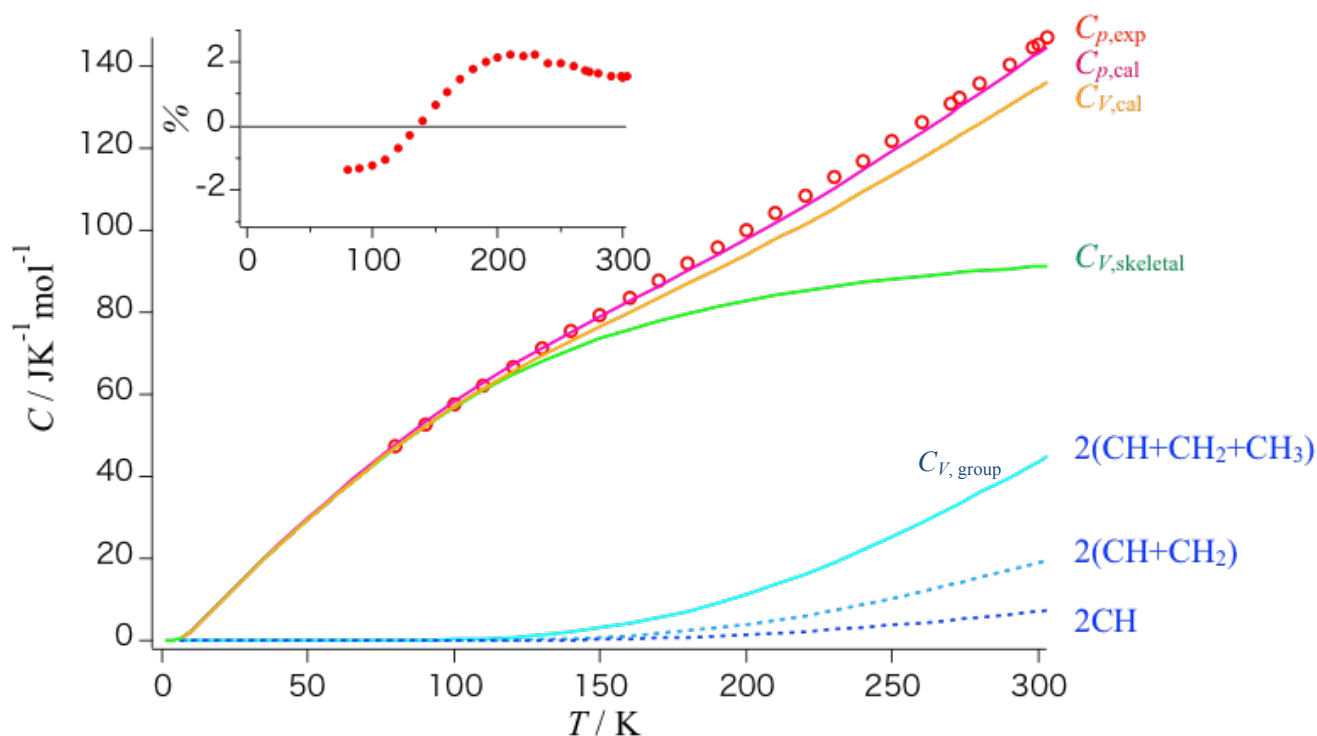


図 4-11 ポリ(4-メチル-1-ペンテン)(P4M1P)の熱容量⁽⁴⁻¹⁾(再計算)

2 つ目の例として、ポリビニル類であるポリ安息香酸ビニル(PVB)の熱容量の絶対値を予測した。図 4-8 に示す PVB の構造図より、PVB のモノマーの繰り返し単位は $(\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_6\text{H}_5)$ である。したがって、PVB のモノマーは、4 つのタイプの官能基に分けられる[1 個の C_6H_5 、1 個の CH_2 、1 個の CH 、1 個の COO]。表 4-1 から、 $n_{\text{gr}}(\text{C}_6\text{H}_5)=31$ 、 $n_{\text{gr}}(\text{CH}_2)=7$ 、 $n_{\text{gr}}(\text{CH})=4$ 、 $n_{\text{gr}}(\text{COO})=5$ が得られ、PVB の分子内振動(N_{gr})の自由度の数は

$$N_{\text{gr}}(\text{PVB}) = 1 \times n_{\text{gr}}(\text{C}_6\text{H}_5) + 1 \times n_{\text{gr}}(\text{CH}_2) + 1 \times n_{\text{gr}}(\text{CH}) + 1 \times n_{\text{gr}}(\text{COO}) = 1 \times 31 + 1 \times 7 + 1 \times 4 + 1 \times 5 = 47$$

と決まるので、

$$C_{V,\text{gr}}(\text{PVB}) = 1 \times c_{V,\text{gr}}(\text{C}_6\text{H}_5) + 1 \times c_{V,\text{gr}}(\text{CH}_2) + 1 \times c_{V,\text{gr}}(\text{CH}) + 1 \times c_{V,\text{gr}}(\text{COO})$$

が PVB の分子内振動寄与の熱容量である。

格子振動の寄与の熱容量($C_{V,\text{sk}}$)は、 $C_{V,\text{sk}} = N_{\text{sk}} \times c_{V,\text{sk}}$ で表される。PVB の全体の自由度 57 から上記の分子内振動の自由度の数 47 を引いて $N_{\text{sk}}=10$ と定まる。さらに、 $\theta_{1,\text{ave}}=492\text{K}$ 、 $\theta_{3,\text{ave}}=99\text{K}$ をタラソフモデルに代入して格子振動の熱容量の絶対値を算出した。

図 4-12 に PVB の熱容量を示す。図 4-12 中の記号はそれぞれ、白抜き丸は文献の測定値($C_p(\text{exp})$)、青線は分子内振動熱容量($C_{V,\text{group}}$)、緑線は格子振動熱容量($C_{V,\text{skeletal}}$): $N_{\text{sk}}=10$, $\theta_{1,\text{ave}}=492\text{K}$, $\theta_{3,\text{ave}}=99\text{K}$ 、橙線は定積熱容量の算出値(C_V)、桃線は定圧熱容量の算出値($C_{p,\text{cal}}$)である。350K での熱容量の大きな変化は、ガラス転移によるものと考えられる。また、図 4-123 の挿入図は誤差であり、 $[\text{error} = (C_{p,\text{exp}} - C_{p,\text{cal}})/C_{p,\text{exp}}]$ にて求めた。図より算出した熱容量は文献の測定値を十分に予測していることが分かる。測定されている 200 K から T_g までの温度領域での誤差範囲は $\pm 2.0\%$ であった。

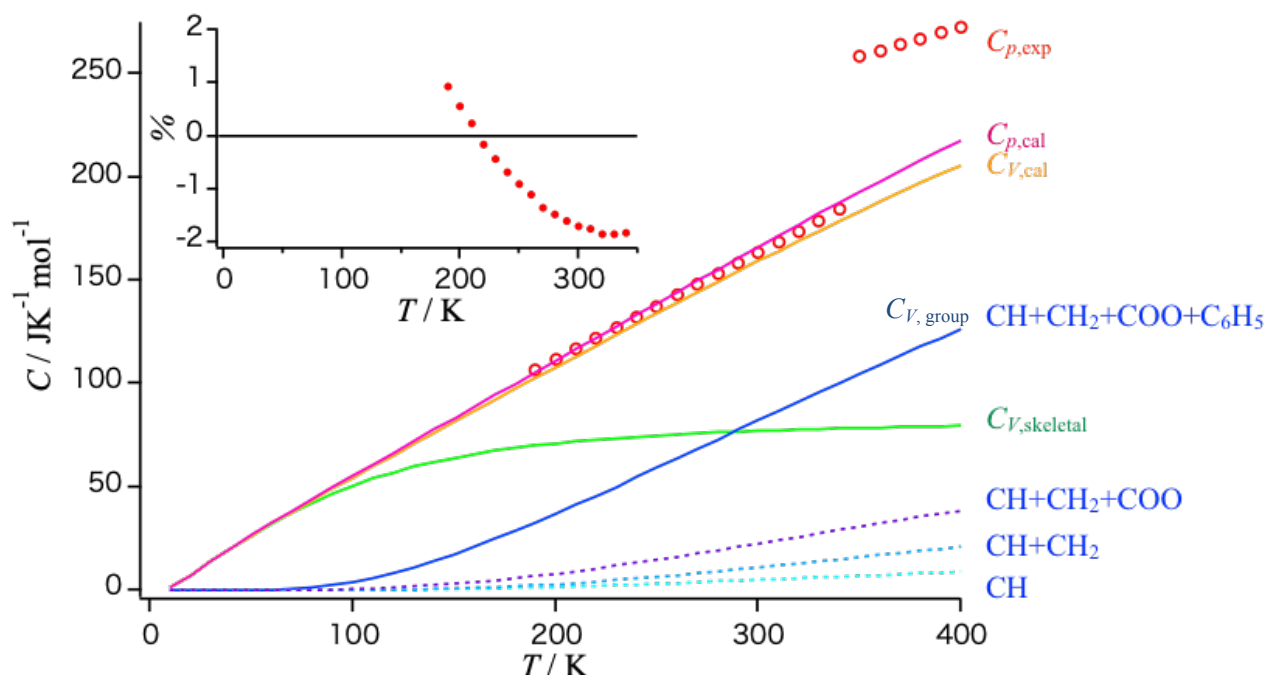


図 4-12 ポリ安息香酸ビニル(PVB)^(4,2)の熱容量

3 つ目の例として、ポリエステル類であるポリ(1,4-アジピン酸ブチレン)(PBAG)の熱容量の絶対値を予測した。図 4-8 に示す PBAG の構造図より、PBAG のモノマーの繰り返し単位は $(\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO})$ である。したがって、PBAG のモノマーは、2 つのタイプの官能基に分けられる[8 個の CH_2 、2 個の COO]。表 4-1 から、 $n_{\text{gr}}(\text{CH}_2)=7$ 、 $n_{\text{gr}}(\text{COO})=5$ が得られ、PBAG の分子内振動(N_{gr})の自由度の数は

$$N_{\text{gr}}(\text{PBAG}) = 8 \times n_{\text{gr}}(\text{CH}_2) + 2 \times n_{\text{gr}}(\text{COO}) = 8 \times 7 + 2 \times 5 = 66$$

と決まるので、

$$C_{V,\text{gr}}(\text{PBAG}) = 8 \times c_{V,\text{gr}}(\text{CH}_2) + 2 \times c_{V,\text{gr}}(\text{COO})$$

が PBAG の分子内振動寄与の熱容量である。

格子振動の寄与の熱容量($C_{V,\text{sk}}$)は、 $C_{V,\text{sk}} = N_{\text{sk}} \times c_{V,\text{sk}}$ で表されるので、PBAG の全体の自由度 90 から上記の分子内振動の自由度の数 66 を引いて $N_{\text{sk}}=24$ と定まる。さらに、 $\theta_{1,\text{ave}}=492\text{K}$ 、 $\theta_{3,\text{ave}}=99\text{K}$ をタラソフモデルに代入して格子振動の熱容量の絶対値を算出した。

図 4-13 に PBAG の熱容量を示す。図 4-13 中の記号はそれぞれ、白抜き丸は文献の測定値($C_p(\text{exp})$)、青線は分子内振動熱容量($C_{V,\text{group}}$)、緑線は格子振動熱容量($C_{V,\text{skeletal}}$): $N_{\text{sk}}=24$, $\theta_{1,\text{ave}}=492\text{K}$, $\theta_{3,\text{ave}}=99\text{K}$ 、

橙線は定積熱容量の算出値(C_V)、桃線は定圧熱容量の算出値($C_{p,cal}$)である。200K での熱容量の大きな変化は、ガラス転移によるものと考えられる。また、図 4-13 の挿入図は誤差であり、 $[\text{error} = (C_{p,exp} - C_{p,cal})/C_{p,exp}]$ にて求めた。測定されている 80 K から T_g までの温度領域の誤差範囲は $\pm 2.0\%$ であったことより、算出した熱容量は文献の測定値を十分に予測していることが分かる。

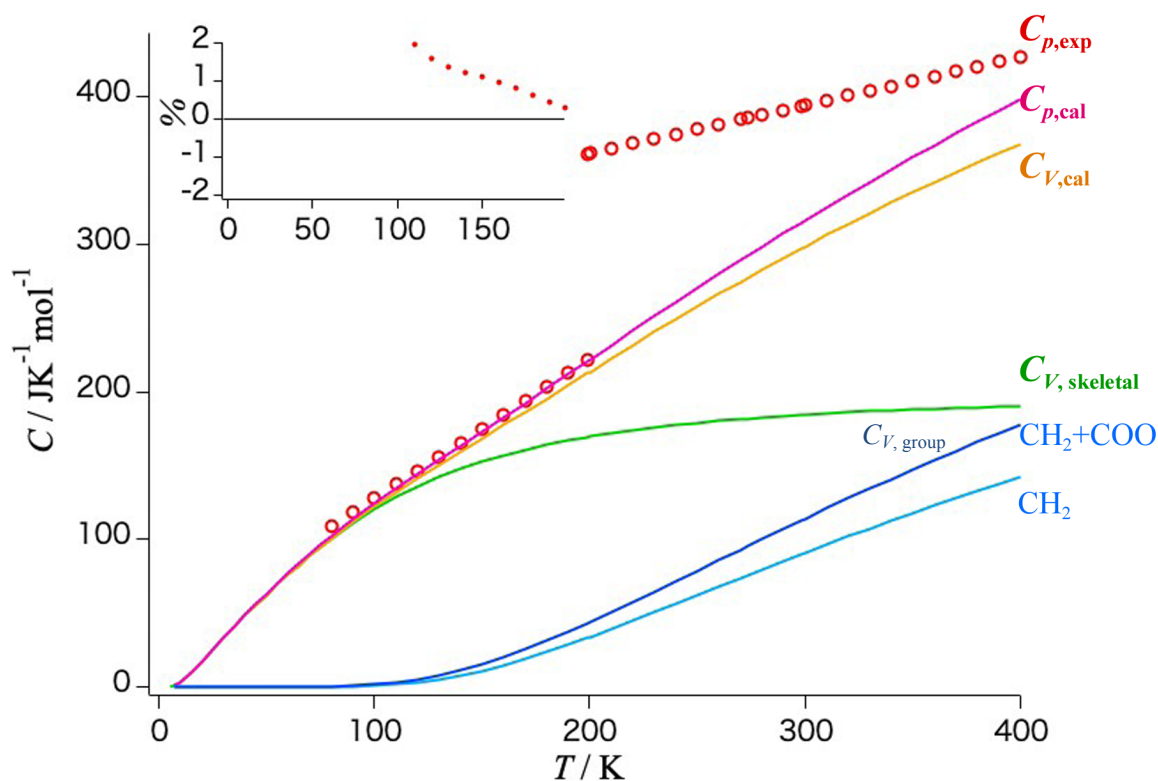


図 4-13 ポリ(1,4-アジピン酸ブチレン)(PBAG)の熱容量⁽⁴⁻³⁾

4-4 まとめ

第4章では、主鎖型高分子のモノマーあたりの分子式から T_g 以下の熱容量の絶対値を予測した。適切な自由度およびデバイ温度の設定方法に加えてタラソフ式、アインシュタイン式、 C_p - C_v 補正を組み合わせた熱容量予測の手法を、ポリ(4-メチル-1-ペンテン)、ポリ安息香酸ビニルおよびポリ(1,4-アジピン酸ブチレン)に適用した。170Kを超える温度領域ではどの高分子も $\pm 2.0\%$ 以内の誤差で熱容量を再現できた。また、低温でもデバイ温度を適切に選べば、高い精度で熱容量を予測できることが明らかとなった。今後は、表4-1において自由度の分類に記載がない、モノマー中の官能基と原子を持つ高分子の熱容量を解析することによって、さらに適用可能な高分子の範囲を拡大したいと考えている。

4-5 参考文献

- 4-1) Karasz FE, Bair HE, O'Reilly JM. Thermodynamic properties of poly-4-methyl-pentene-1, *Polymer* 1967;8:547–60.
- 4-2) M. Pasquini, Melia TP, Marchetti A. Thermal properties of some substructured poly(vinyl benzoates), *Therm. Anal. Proc. Int. Conf.*, 4th 1974;2:65.
- 4-3) Rabinovich IB, Nistratov VP, Babinkov AG, Shvetsova KG, Larina VN. Thermodynamic properties of polybutyleneglycol adipate, *Polym. Sci. U.S.S.R.* 1984;26:826–31.
- 4-4) Einstein A. Die Plancksche theorie der strahlung und die theorie der spezifischen wärme. *Ann der Phys.* 1907;327:180–90.
- 4-5) Tarasov VV, Yunitskii GA. Theory of heat capacity of chain and layer structures. *Russ J Phys Chem.* 1965;39:1109–11.
- 4-6) Nernst W, Lindemann FA. Spezifische wärme und quantentheorie. *Z Elektrochem.* 1911;17:817–27.
- 4-7) NIST Chemistry WebBook SRD69. 100 Bureau Drive Gaithersburg, MD 20899, 301-975-2000. 1901. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C106989&Units=SI&Mask=80#IR-Spec>. Accessed 7 Nov 2019.
- 4-8) Pyda M, Nowak-Pyda E, Mays J, Wunderlich B. Heat capacity of poly (butylene terephthalate). *J Polym Sci.* 2004;42:4401–11.
- 4-9) Yoshida S, Suga H, Seki S. Thermodynamic studies of solid polyethers. II. Heat capacity of poly(oxacyclobutane), $[-(\text{CH}_2)_3\text{O}-]_n$, between 1.4 and 330°K. *Polym J.* 1973;5:11–24.
- 4-10) Yoshida S, Suga H, Seki S. Thermodynamic studies of solid polyethers. III. Poly(tetrahydrofuran), $[-(\text{CH}_2)_4\text{O}-]_n$. *Polym J.* 1973;5:25–32.
- 4-11) Yoshida S, Suga H, Seki S. Thermodynamic studies of solid polyethers. IV. Poly(octamethylene oxide), $[-(\text{CH}_2)_8\text{O}-]_n$. *Polym J.* 1973;5:33–40.

第5章 アモルファスポリスチレン熱容量における末端基の影響

5-1 緒言

第3章では高分子固体の分子振動解析を行うことで、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。第4章では、分子振動解析に基づいて主鎖型高分子のモノマーあたりの分子構造式から T_g 以下の熱容量の絶対値を予測し、測定された熱容量と比較することにより、熱容量予測の手法の妥当性を検証した。第3章および第4章では解析および予測する高分子の種類を広げることで、分子振動解析手法の適用範囲の拡大をした。第5章では高分子を理解する上では重要な分子量に着目した。

同じ構造式でも、一般に分子量が異なると物質の性質は大きく変化する。例として、もっとも単純な構造の高分子であるポリエチレンは $(C_2H_4)_n$ の構造を持ち、 $n=1$ の時は沸点=184Kなので室温では気体、 $n=5$ の時は沸点=447Kなので室温では液体、 $n=10$ 以上で室温では固体状態となる。特に、低分子量では物質の性質が著しく変化することから、5章では、 $n=10$ 未満の低分子量のアモルファスポリスチレン2種類の熱容量の絶対値を測定および解析を行い、高分子量アモルファスポリスチレンの熱容量と比較することを目的とした。

5-2 実験

5-2-1 本解析に用いた試料

熱容量解析には PS-A300 と PS-A500 (Tosoh 社製)に加えて、文献の高分子量ポリスチレン⁽⁵⁻¹⁾を扱った。断熱型熱容量測定には PS-A300 と PS-A500、中性子散乱測定には PS-A300 と PS-A500 に加えて、高分子量ポリスチレン PS-F20 (Tosoh 社製)を扱った。4 種類のポリスチレンの物性値を表 5-1 に示す。

表 5-1 ポリスチレンの物性値

	T_g / K	M_w	M_w / M_n
PS-A300	219	4.53×10^2	1.17
PS-A500	237	5.89×10^2	1.14
PS-F20 ⁽⁵⁻¹⁾	373	1.90×10^5	1.04
h-PS	373	$3 \times 10^5 - 9 \times 10^6$	-

図 5-1 に PS-A300、PS-A500 ポリスチレンの分子構造を示す。メチル基と C_3H_6 のアルキル鎖から成る末端基を持つ。

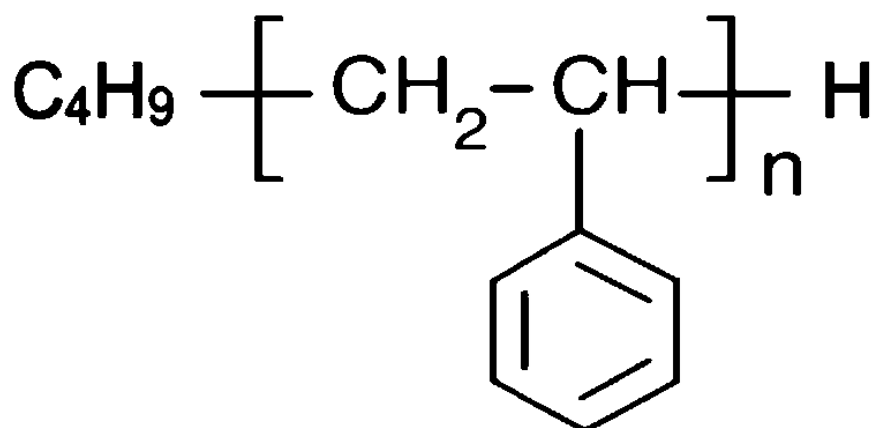


図 5-1 ポリスチレンの分子構造

5-2-2 断熱型熱量計による熱容量測定

熱容量測定には当研究既設の、冷凍機付きトップローディング式断熱型熱量計を用いた(図 5-2)。この熱量計の精度は同様のタイプの熱量計について報告されたものと同じ精度で、その誤差は測定温度範囲で平均 $\pm 0.4\%$ であった⁽⁵⁻²⁾。PS-A300 は 4.20698 ± 0.00001 g、PS-A500 は 4.44025 ± 0.00001 g を容量の 1cm^3 のセルに封入し、ヘリウムガス(室温で $1.0 \times 10^3 \text{hPa}$)で満たした。300~60K の温度領域は少量のヘリウムガスを断熱シールド領域に充填することで冷却を行い、ガラス転移温度付近は両試料共に 3.0 K/min の冷却速度にて冷却を行なった。断熱シールド領域でヘリウムガスを排出した後、PS-A300 は 60~219K、PS-A500 は 60~237K で熱容量を測定した。

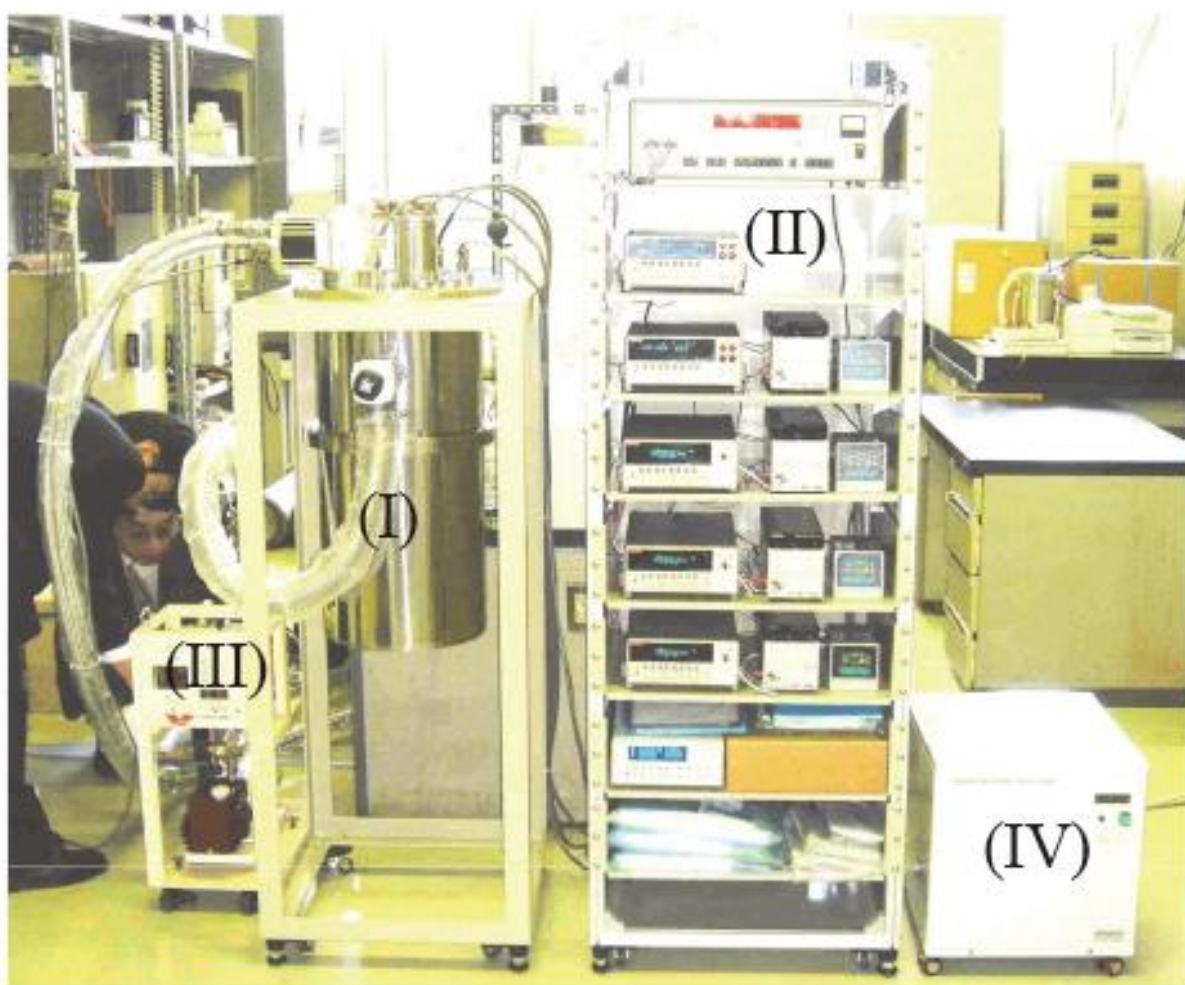


図 5-2 冷凍機付トップローディング式断熱熱量計の全体写真

- (I): クライオスタットの本体
- (II): 測定システム (断熱制御と温度と入力エネルギーの測定)
- (III): ポンプシステム (機械式ポンプとターボ分子ポンプ)
- (IV): 冷凍機のコンプレッサー

5-2-3 赤外分光測定

PS のアインシュタイン温度(θ_E)を決定するために、室温で PS の IR 測定を行った。PS の IR スペクトルの取得には、島津製作所の Fourier-Transform Infrared 8100 spectrometer を使用した。

5-2-4 非弾性中性子散乱測定

非弾性中性子散乱は、高エネルギー物理学研究所(筑波)の LAM-D⁽⁵⁻³⁾を使用して測定された。LAM-D のエネルギー分解能は 0.40 meV である。これは、バナジウムスペクトルから評価された弾性ピークの半値全幅の値であり、測定エネルギー範囲は 0~100meV である。PS-A300、PS-A500、および PS-F20 の測定温度は、19 K であった。

5-3 結果と考察

PS-A300、PS-A500、および高分子量ポリスチレン⁽⁵⁻¹⁾の熱容量を図 5-3 に示す。図中の円、正方形、および三角形は、それぞれ PS-A300、PS-A500、および高分子量ポリスチレン熱容量の測定値を示す。PS-A300 では 219K、PS-A500 では 237K に現れる熱容量の大きな変化は、ガラス転移によるものである。PS-A300 では 185～219 K、PS-A500 では 190～237 K に、熱容量測定中にエンタルピー緩和によって生成される熱の変化が確認できる⁽⁵⁻⁴⁾。対照的に、70～150 K で PS-A300 および PS-A500 で高分子量ポリスチレンと比べて過剰熱容量が検出されたが、エンタルピー緩和または他の現象による吸熱現象は確認できなかった。この結果は、PS-A300 および PS-A500 が 70～150 K (過剰熱容量部分) で熱力学的に平衡状態にあることを示している。図 5-3 中の実線は、高分子量ポリスチレンの分子振動解析の結果である。この温度範囲で算出値と文献の測定値との誤差は±2%であり、これは高分子量ポリスチレンについて正確に熱容量が再現されていることを示している。この結果は、PS-A300 および PS-A500 の熱容量に寄与する振動モードは、高分子量ポリスチレンの熱容量に基づく分子振動分析では考慮されないことも意味する。以下に示す通り、分子振動解析はこれまでの章と同様の手順で行った。

($C_p - C_V$)補正項を除く振動寄与のみを含む T_g 以下の定積熱容量(C_V)は、分子内振動熱容量($C_{V, \text{group}}$)と格子振動熱容量($C_{V, \text{skeletal}}$)に分けられる。したがって、 T_g 以下のアモルファス高分子の定圧熱容量($C_{p, \text{cal}}$)は、次の式で与えられる。

$$C_{p, \text{cal}} = C_{V, \text{group}} + C_{V, \text{skeletal}} + (C_p - C_V) \quad (5-1)$$

右辺の第1項はアインシュタインモデル⁽⁵⁻⁵⁾ (式(5-4))によって決定される分子内振動寄与の熱容量、第2項はタラソフモデル⁽⁵⁻⁶⁾ (式(5-2),(5-3))によって決定される格子振動寄与の熱容量、第3項は、ネルンスト-リンデマン近似⁽⁵⁻⁷⁾ (式(5-5))による補正項である。これにより、振動の総数($3N$)は N_{gr} (分子内振動の自由度)と N_{sk} (格子振動の自由度)に分けられる。 $3N = N_{\text{sk}} + N_{\text{gr}}$ (N は繰り返し単位の原子の総数であり、 N_{gr} と N_{sk} は自然数)

低温における線状高分子熱容量は、式(5-2),(5-3)に示す 1,3 次元のタラソフモデル⁽⁵⁻⁶⁾によって決定される格子振動寄与熱容量と一致する。

$$C_{V, \text{skeletal}} = N_{\text{sk}} \left[D_1 \left(\frac{\theta_1}{T} \right) - \left(\frac{\theta_3}{\theta_1} \right) \left[D_1 \left(\frac{\theta_3}{T} \right) - D_3 \left(\frac{\theta_3}{T} \right) \right] \right] \quad (5-2)$$

$$D_m \left(\frac{\theta_m}{T} \right) = 3mR \left(\frac{T}{\theta_m} \right)^m \int \frac{\frac{\theta_m}{T} x^{m+1} e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (5-3)$$

式(5-2),(5-3)には、 N_{sk} , θ_1 , θ_3 の3つのパラメーターが存在し、それぞれ格子振動の自由度、1次元デバイ温度、3次元デバイ温度を表す。各デバイ温度は、 $\theta_m = h\nu_m/k_B$ に従って、振動状態密度の最大周波数(ν_m)、いわゆるデバイカットオフ周波数に対応している。ここで h はプランク定数、 ν_m は m 次元($m = 1, 3$)の振動状態密度、 k_B はボルツマン定数である。

各分子内振動寄与の熱容量は、式(5-4)から得られる。

$$C_{V,\text{group}} = R \frac{(\theta_E/T)^2 \exp(\theta_E/T)}{[\exp(\theta_E/T) - 1]^2} \quad (5-4)$$

分子内振動の数と種類は、試料の化学構造から導き出せる。アインシュタイン温度(θ_E)は、IR 吸収およびラマン散乱スペクトルから得られる基準周波数(ν_E)から $\theta_E = h\nu_E/k_B$ より算出される。

式(5-2)~(5-4)で算出する熱容量は、 C_V であり、式(3-5)で表す。

$$C_V = C_{V,\text{skeletal}} + C_{V,\text{group}} \quad (5-5)$$

一般に、 C_p と C_V の差は次の式で表す。

$$C_p - C_V = TV \alpha^2 / \beta \quad (5-6)$$

ここで、膨張率 α と圧縮率 β とは温度 T の関数であり、 V はモル体積である。 α と β の値が不明な場合、通常はネルンスト-リンデマン近似⁽⁵⁻⁷⁾が使用される。

$$C_p - C_V = (3RA_0C_pT)/T_m \quad (5-7)$$

ここで、 A_0 は式(3-7)を固体高分子に適用することによって決定される普遍的な定数($= 3.9 \times 10^{-3} \text{ K mol J}^{-1}$)⁽³⁻⁸⁾であり、 T_m は融解温度、 R は気体定数である。

PS の繰り返し単位(C_8H_8)には 16 個の原子が含まれているため、自由度の総数は 48 である。42 自由度は、式(3-4)のアインシュタインモデルで与えられる分子内振動寄与に対応する。1 自由度ごとに 1 つの振動運動が割り当てられるため、分子内振動の周波数と振動運動は $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 領域での IR 分光測定の結果と理論計算からの振動の割り当てから決定した^(5-9, 5-10)。42 自由度のアインシュタイン温度 θ_E は周波数から換算し、各アインシュタイン温度(θ_E)を式(5-4)に代入することにより 42 自由度分の分子内振動熱容量($C_{V,\text{group}}$)を算出した。格子振動の自由度は PS の自由度の総数 48 自由度から分子内振動の自由度($N_{\text{gr}}=42$)を引いた $N_{\text{sk}}=6$ を式(5-2)に代入し、低温($\sim 100\text{K}$)の PS 熱容量に対して式(3-2),(3-3)で示すタラソフモデルを用いてフィッティングすることで、 $\theta_1=270\text{K}$, $\theta_3=56\text{K}$ を得た。格子振動熱容量($C_{V,\text{skeletal}}$)は、式(5-2),(5-3)に $N_{\text{sk}}=4$, $\theta_1=321\text{K}$, $\theta_3=60\text{K}$ を代入することにより算出した。 (C_p-C_V) 補正項は式(5-7)で算出し、 $A_0=3.9 \times 10^{-3} \text{ K mol J}^{-1}$ 、 $C_p=C_p(\text{exp})$ 、 $T_m=516\text{K}$ を使用した。以上より、図 5-3 中の実線である総熱容量($C_{p,\text{cal}}$)は、式(5-1)を使用して算出した。

図 5-4 に、分子振動解析で算出した高分子量ポリスチレン($C_{p,\text{cal}}$)と PS-A300 および PS-A500 の熱容量差を示す。高分子量ポリスチレンと PS-A300 および PS-A500 の熱容量差を計算する際、分子内振動とモノマーあたりの格子振動の熱容量は変化しないと仮定した。この仮定は、第3章で示す、熱容量の絶対値が得られた多くの高分子熱容量が、上記のモノマーごとの分子振動解析によって十分に再現されているという事実から、このような仮定を行った。図 5-4 中の青の円と緑の四角は、それぞれ PS-A300 および PS-A500 の過剰熱容量の値である。約 90 K を超えると、熱容量差は温度とともに増加し、両試料共に約 150K でピークに達し、その後徐々に減少する。温度の上昇に伴う熱容量のこの変動は、励起状態に上限がある振動の典型である。したがって、ショットキーモデル^[33]を使用して過剰熱容量の算出を行った。ショットキーモデルによって与えられる熱容量 $C_{V,\text{schottky}}$

は式(5-8)で与えられる。

$$C_{V,sc} = N_{sc} k_B \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right)^2 \frac{1}{\left[2 \cosh \frac{\varepsilon}{2k_B T} \right]^2} \quad (5-8)$$

ショットキーモデルには N_{sc} , ε の 2 つのパラメーターが存在し、それぞれ自由度、励起状態のエネルギーを表す。第 2 章でも説明したが、ショットキーモデルによる熱容量の特徴として低温では温度の増加関数だが、高温では温度の減少関数として振る舞う。よって、ショットキーモデルによる熱容量には、極大値を示す温度がある。

過剰熱容量にショットキーモデルで回帰分析を行った結果、図 5-4 中で示す PS-A300 では青色点線の曲線と PS-A500 の緑色実線の曲線がそれぞれ得られた(パラメータは PS-A300: $N_{sc}=4.2$, $\varepsilon=5.2 \times 10^{-21}$ J, PS-A500: $N_{sc}=3.2$, $\varepsilon=5.3 \times 10^{-21}$ J)。PS-A300 の N_{sc} と PS-A500 の N_{sc} の比率が 1.6、PS-A300 の過剰熱容量は PS-A500 の 1.6 倍であることから、自由度(N_{sc})は過剰熱容量を反映していると言える。ここで、過剰熱容量が末端基によるものと仮定する。PS-A300 は 3 つのモノマー単位ごと、PS-A500 は 5 つのモノマー単位ごとに平均 1 つの末端基を持つ。分子あたりの末端基の比率 = 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 であり、上記の N_{sc} 比とほぼ同じ値を持つ。したがって、過剰熱容量は末端基由来であると結論付ける。

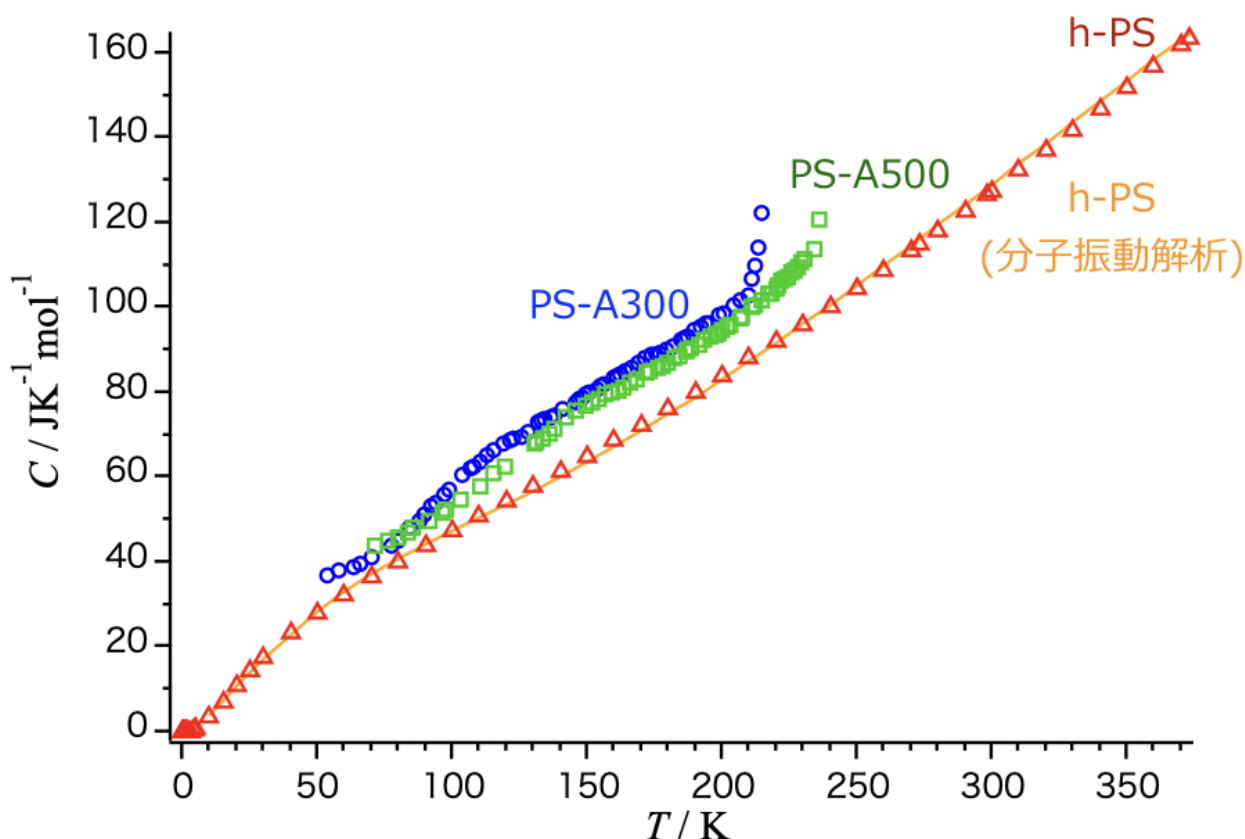


図 5-3 PS-A300、PS-A500、高分子量ポリスチレンの熱容量

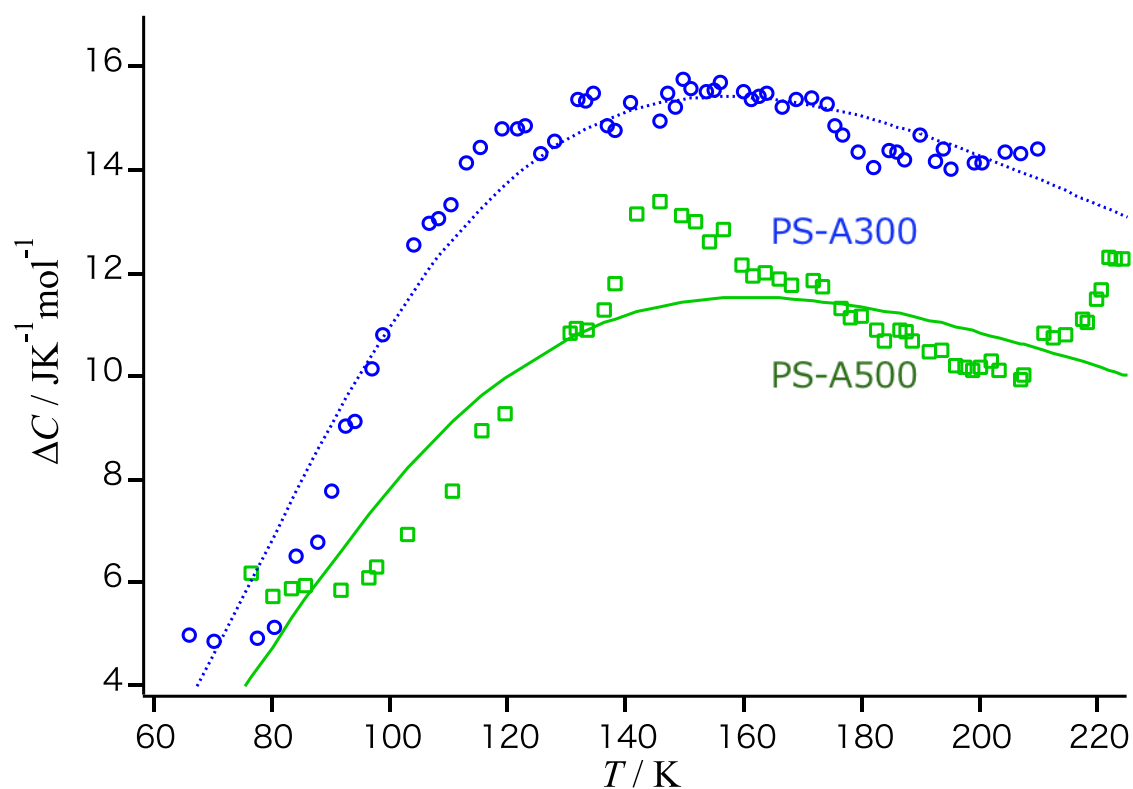


図 5-4 高分子量ポリスチレンに対する PS-A300、PS-A500 の熱容量差(記号)
熱容量差に対するショットキーモデルの回帰分析結果(線)

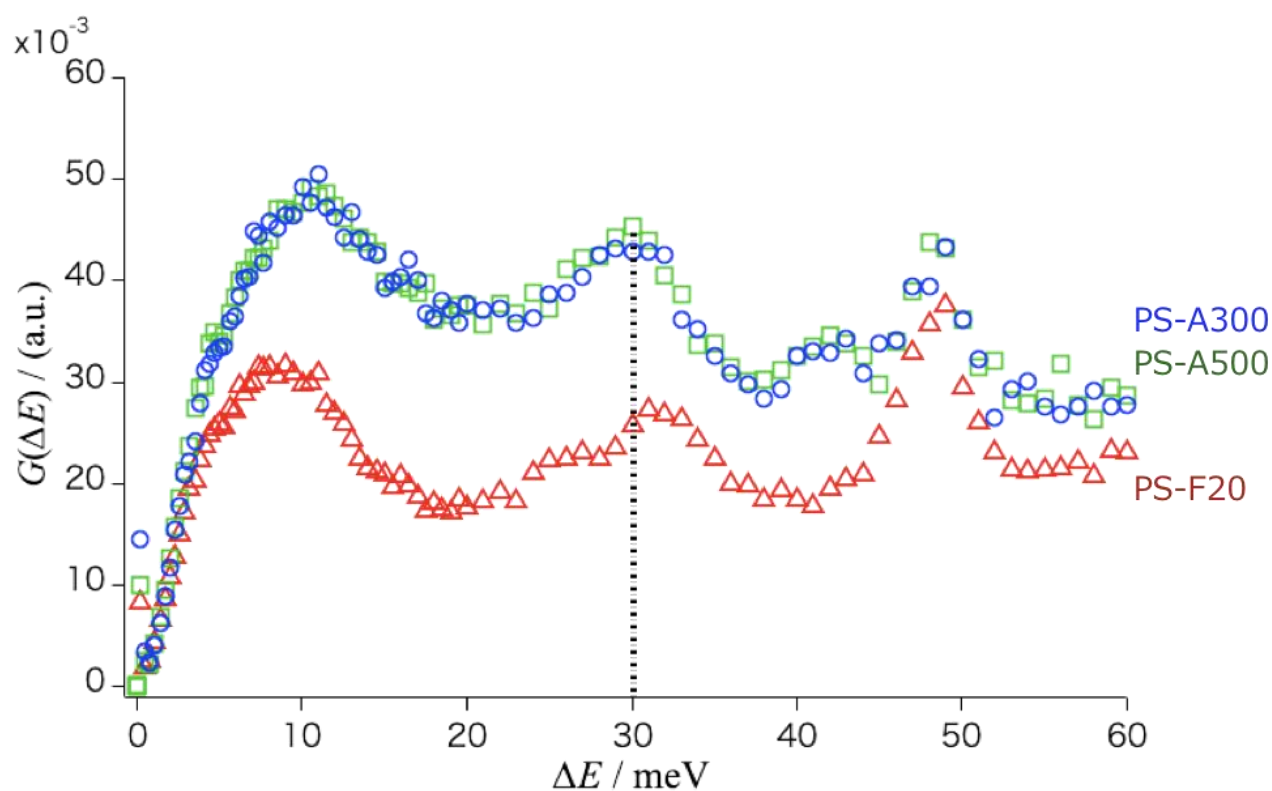


図 5-5 20K における PS-A300、PS-A500、PS-F20 の状態密度の振動数分布

ショットキーモデルに基づく過剰熱容量の回帰分析の妥当性を確認するために、非弾性中性子散乱測定で得られた結果と比較した。図 5-5 にポリスチレンの非弾性中性子散乱から得られたエネルギーの関数としての状態密度を示す。図 5-5 中の円、正方形、および三角形は、それぞれ PS-A300、PS-A500、および F-20 に対応している。すべての試料で約 30 meV (垂直の破線) に現れる状態密度が比較的大きい値を示し、過剰熱容量の回帰分析から得られた励起エネルギー値 $\epsilon = 5.2 \times 10^{-21}$ J を換算した、31 meV の値とほぼ同じ値を持つ。30 meV での励起は、主にポリスチレン鎖の末端のメチル基のねじれモードに起因していると考えられる。Kubota ら⁽⁵⁻¹¹⁾によって同装置 LAM-D を使用して *n*-アルカンの結晶の状態密度が得られ、27~31 meV (215~250 cm⁻¹) のエネルギー範囲に現れた比較的大きなピークをメチル基のねじれモードに割り当てた。したがって、回帰分析から得られた励起エネルギー値 $\epsilon = 31$ meV は非弾性中性子散乱測定で得られた結果を考慮すると、末端のメチル基のねじれモードによるものと結論付ける。

5-4 まとめ

5 章では、低分子量のアモルファスポリスチレン 2 種類の熱容量の絶対値を測定および解析を行い、高分子量アモルファスポリスチレンの熱容量と比較した。

PS-A300 では 219K、PS-A500 では 237K にそれぞれガラス転移に伴う熱の増大が見えた。また、70～150 K で PS-A300 および PS-A500 で過剰熱容量が検出された。この過剰熱容量部分は、高分子量ポリスチレンの分子振動解析の結果から算出し、さらにショットキーモデルを用いて回帰分析を行った。この解析によって得られた自由度および励起状態のエネルギーは、それぞれ末端基の比率および非弾性中性子散乱測定によって得られた励起エネルギーと一致した。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末端のメチル基の振動由来であることが示唆される。

また、高分子量ポリスチレンで末端基効果に伴う過剰熱容量が観測されていないのは、高分子量になるほどモノマー単位に対する末端基の比率が小さくなり、末端基の振動に由来する熱容量がモノマー単位で表したときの熱容量の誤差の中に含まれてしまうためと考えられる。

5-5 参考文献

- 5-1) Gaur, U., & Wunderlich, B. Heat capacity and other thermodynamic properties of linear macromolecules. V. Polystyrene. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1982, 11(2), 313-325.
- 5-2) Tsukushi, I., Yamamuro, O., Sadanami, K., Nishizawa, M., Matsuo, T., & Takeda, K. Construction of a top-loading adiabatic calorimeter and enthalpy relaxation of glassy (1,3-propanediol)_(0.5)(1, 2-propanediamine)_(0.5). *Review of scientific instruments*, 1998, 69(1), 179-184.
- 5-3) Inoue, K., Kanaya, T., Kiyonagi, Y., Shibata, K., Kaji, K., Ikeda, S., et al. A crystal analyzer type inelastic spectrometer using the pulsed thermal neutron source. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 1993, 327(2-3), 433-440.
- 5-4) Fujimura J, Nishiyama E, Tsukushi I, Shibata M. Enthalpy relaxation of low-molecular-weight amorphous styrene oligomers measured with an adiabatic calorimeter. *J Therm Anal Calorim*. 2019;135:1813–7.
- 5-5) Einstein A. Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme. *Ann der Physic*. 1907;327:180–90.
- 5-6) Tarasov VV. Heat capacity of anisotropic solids. *Zh Fiz Khimii*. 1950;24:111–28. Tarasov VV, Yunitskii GA. Theory of heat capacity of layered- chain and structures. *Russ J Phys Chem*. 1965;39:1109–11.
- 5-7) Nernst W, Lindemann FA. Spezifische Wärme und Quantentheorie. *Z Elektrochem* 1911;17:817–27.
- 5-8) NIST chemistry WebBook SRD69. 301-975-2000, 100 Bureau Drive Gaithersburg, MD 20899. 1901. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C106989&Units=SI&Mask=80#IR-Spec>. 434 Accessed 7 Nov 2019.
- 5-9) Krimm S. Infrared spectra of high polymers. *Fortschr Hochpolym* 436 Forsch 1960;Bd.2:S.51–172.
- 5-10) Karasz FE, Bair HE, O'reilly JM. Thermal properties of atactic and isotactic polystyrene. *J Phys Chem*. 1965;69:2657–67.
- 5-11) Kubota H, Kaneko F, Kawaguchi T. Inelastic neutron scattering study on the polytypism of even-numbered n-alkanes. *J Cryst Growth*. 2005;275:e2181–86.

総括

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 章で構成した。

第 1 章の序論では、1610 年代の気体温度計の発明からはじまった熱力学の歴史、現代の熱測定の利用について工業利用を視点にしてまとめた。また、分子振動解析の背景について説明し本研究の目的について述べている。本研究の第 1 の目的は分子振動解析の高分子固体への適用範囲を明らかにすることである。そのために、第 3 章で主鎖型高分子の中でもアモルファス状態にある試料に着目して分子振動解析による熱容量の再現性について評価した。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による熱容量の再現性の普遍性について言及した。次に得られた知見から、本研究の第 2 の目的として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第 4 章で提案した。第 3 の目的として、分子振動解析では再現できないアモルファススチレンオリゴマー熱容量の過剰熱容量の原因を第 5 章で明らかにした。

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 $(C_p - C_v)$ 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、 $(C_p - C_v)$ 補正はネルンスト-リンデマン近似で表すことができる。また、分子振動解析を単体金属、結晶化合物、結晶性高分子に適用した例を挙げた。

第 3 章では、主鎖型高分子の中でもアモルファス状態にある試料に着目して分子振動解析による熱容量の再現性について評価した。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による熱容量の再現性の普遍性について言及した。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、ポリエステル類、ポリエー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 $\pm 2.5\%$ 以内、最大でも $\pm 4\%$ 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。

第 4 章では、第 3 章で明らかになった知見に基づいて、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。3 個の高分子に予測の手法を適用したところ、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 $\pm 2.0\%$ 以内の誤差で熱容量を再現できた。したがって主鎖型高分子の熱容量予測に対して有用な手法であると結論付けた。

第 5 章では、アモルファススチレンオリゴマー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は従来の分子振動モデルでは再現できない。したがってショットキーモ

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: $N_{sc}=5.2$, $\varepsilon=5.2\times 10^{-21}$ J、PS-A500: $N_{sc}=3.2$, $\varepsilon=5.3\times 10^{-21}$ 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 $\varepsilon=5.2\times 10^{-21}$ 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、分子振動解析では再現できないアモルファススチレンオリゴマー熱容量の過剰熱容量の原因は、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。

研究業績

① 学位論文を構成する有審査論文 (2 件)

1-1: Marika Yokota, Eri Nishiyama, Jun Fujimura, Itaru Tsukushi “Excess heat capacity for low-molecular-weight amorphous polystyrene below the glass-transition temperature: influence of end groups”, *Polymer Journal*, online DOI: <http://doi.org/10.1038/s41428-020-0310-4>, 10 February 2020, Springer Nature (impact factor 2.826)

1-2 Marika Yokota, Kaito Sugane, Itaru Tsukushi, Mitsuhiro Shibata “Evaluation of the heat capacity of amorphous polymers composed of a carbon backbone below their glass transition temperature”, *Polymer Journal*, online DOI: <https://doi.org/10.1038/s41428-020-0317-x>, 05 March 2020, Springer Nature (impact factor 2.826)

1-3 Marika Yokota, Itaru Tsukushi “Heat capacities of polymer solids composed of polyesters and poly(oxide)s, evaluated below the glass transition temperature”, *Polymer Journal*, online DOI: <https://doi.org/10.1038/s41428-020-0364-3>, May 2020, Springer Nature (impact factor 2.826)

1-4 Marika Yokota, Itaru Tsukushi “Prediction of the heat capacity of main-chain-type polymers below the glass transition temperature”, *Polymer Journal*, online DOI: <https://doi.org/10.1038/s41428-020-0365-2>, Jun 2020, Springer Nature (impact factor 2.826)

② 学術雑誌等又は商業誌における解説、総説 (1 件)

2-1: 筑紫格, 西山枝里, 藤村順, 横田麻莉佳, “冷凍機付トッブローディング式断熱型熱量計の開発 “、*Netsu Sokutei* 42 (4), 130-134 (2015)

③ 国際会議における発表 (8 件)

3-1: ○Marika Yokota, Eri Nishiysama, Jun Fujimura, Itaru Tsukushi, “Analysis of amorphous styrene oligomer using an adiabatic calorimeter as an ultra-low frequency spectrometer” The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, Hawaii Convention Center, Hawaii, USA, (2015.12).

3-2: ○Marika Yokota, Eri Nishiysama, Jun Fujimura, Itaru Tsukushi, “Heat capacity analysis of amorphous polyisobutylene based on molecular vibrations” The 11th SPSJ International Polymer Conference (IPC2016), Fukuoka International Congress Center, Fukuoka, JAPAN (2016.12).

3-3: ○Marika Yokota, Eri Nishiysama, Jun Fujimura, Itaru Tsukushi, “Influence of molecular structure of amorphous polymers on heat capacity below glass transition temperature” The 8th International and 10th Japan-China Joint Symposium on Calorimeter and Thermal Analysis (CAT-2017), Fukuoka University, Fukuoka, JAPAN (2017.11).

3-4: ○Marika Yokota, Itaru Tsukushi, “Molecular vibration analysis of amorphous poly(alken)s, poly(ester)s and poly(vinyl)s on heat capacity below glass transition temperature” International Symposium of Structural Thermodynamics for Young Thermodynamicists (ISST-YT), Osaka University, Osaka, JAPAN (2018.6).

3-5: ○Marika Yokota, Itaru Tsukushi, “Prediction of heat capacity of main-chain amorphous polymer” The Seventh International Symposium on the New Frontiers of Thermal Studies of Materials, Tokyo Institute of Technology, Yokohama, JAPAN (2019.11).

他 3 件

④ 国内学会における発表 (30 件)

- 4-1: ○横田麻莉佳、西山枝里、藤村順、筑紫格、ポリスチレン熱容量の分子振動による解析(1)、第 63 回高分子討論会、長崎大学、長崎 (2014.9)
- 4-2: ○横田麻莉佳、筑紫格、アモルファスポリスチレンにおける低温熱容量の解析、第 63 回高分子学会、札幌コンベンションセンター、北海道 (2015.5)
- 4-3: ○横田麻莉佳、西山枝里、藤村順、筑紫格、アモルファススチレンオリゴマー熱容量の低温における分子振動解析、東京大学物性研究所短期研究会 東京大学、千葉 (2015.7)
- 4-4: ○横田麻莉佳、西山枝里、藤村順、筑紫格、アモルファススチレンオリゴマーの低温熱容量の解析、第 64 回高分子討論会、東北大学、宮城 (2015.9)
- 4-5: ○横田麻莉佳、西山枝里、藤村順、筑紫格、アモルファススチレンオリゴマー熱容量のガラス転移温度以下における分子振動解析、第 51 回熱測定討論会、東京電機大学、埼玉 (2015.10)
- 4-6: ○横田麻莉佳、木村翔太郎、西山枝里、藤村順、筑紫格、アモルファスポリイソブチレン熱容量の分子振動解析、第 65 回高分子年次大会、神戸国際展示場、神戸 (2016.5)
- 4-7: ○横田麻莉佳、木村翔太郎、西山枝里、藤村順、筑紫格、アモルファス状態にある鎖状高分子(ポリイソブチレン)熱容量の分子振動解析、第 52 回熱測定討論会、徳島大学、徳島 (2016.9)
- 4-8: ○横田麻莉佳、西山枝里、藤村順、筑紫格、異なる側鎖が与えるアモルファス高分子熱容量への影響、第 66 回高分子討論会、愛媛大学、愛媛 (2017.9)
- 4-9: ○横田麻莉佳、鬼塚秋生、筑紫格、酸素ナノバブル水の融解熱測定による安定性の評価、第 53 回熱測定討論会、福岡大学、福岡 (2017.11)
- 4-10: ○横田麻莉佳、西山枝里、藤村順、筑紫格、アモルファス高分子熱容量の振動解析、東京大学物性研究所短期研究会、東京大学、千葉 (2018.5)
- 4-11: ○横田麻莉佳、筑紫格、アモルファス poly(alkene)s, poly(ester)s, poly(vinyl)s, poly(oxide)s, poly(acrylate)s のガラス転移温度以下での熱容量における分子振動解析、第 66 回高分子討論会、北海道大学、北海道 (2018.9)
- 4-12: ○横田麻莉佳、筑紫格、アモルファス高分子の構造が与えるガラス転移温度以下の熱容量の影響、第 54 回熱測定討論会、東京工業大学 神奈川 (2018.10)
- 4-13: ○横田麻莉佳、西山枝里、藤村順、筑紫格、分子量が異なるアモルファススチレンオリゴマーにおけるガラス転移温度以下の熱容量の振動解析、第 67 回高分子討論会、福井大学、福井 (2019.9)
- 4-14: ○横田麻莉佳、筑紫格、主鎖型高分子の熱容量の予測、第 55 回熱測定討論会、近畿大学、大阪 (2019.10)
- 他 16 件

⑤ 特許等

なし

⑥ その他

今後の発表(採択済)

- 6-1: ○Marika Yokota, Itaru Tsukushi, “Prediction of heat capacity of main-chain-type polymer based on molecular vibration analysis” The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2020, Hawaii Convention Center, Hawaii, USA, (2020.12).

付録

第3章にて行った29個の主鎖型高分子固体の熱容量の振動解析のうち、3章には掲載しなかった22個の結果を以下に示す。

- (1) ポリアルケン類 : PIP, PBE, PHE, PIB, PP(3章掲載済み)
- (2) ポリビニル類 : PVC(3章掲載済み), PVC2, PVF, PVF2, PVF3, PVF4, PAN
- (3) ポリアクリレート類 : PMA
- (4) ポリメタクリレート類 : PMMA(3章掲載済み), PMAA, PMAM
- (5) ポリエステル類: PGL(3章掲載済み), PPL, PBL, PVL, PCL(3章掲載済み), PUDL, PTDL, PPD(3章掲載済み)
- (6) ポリエーテル類: POP, POMOE, POMO4M, PODMP, PBCMO(3章掲載済み)

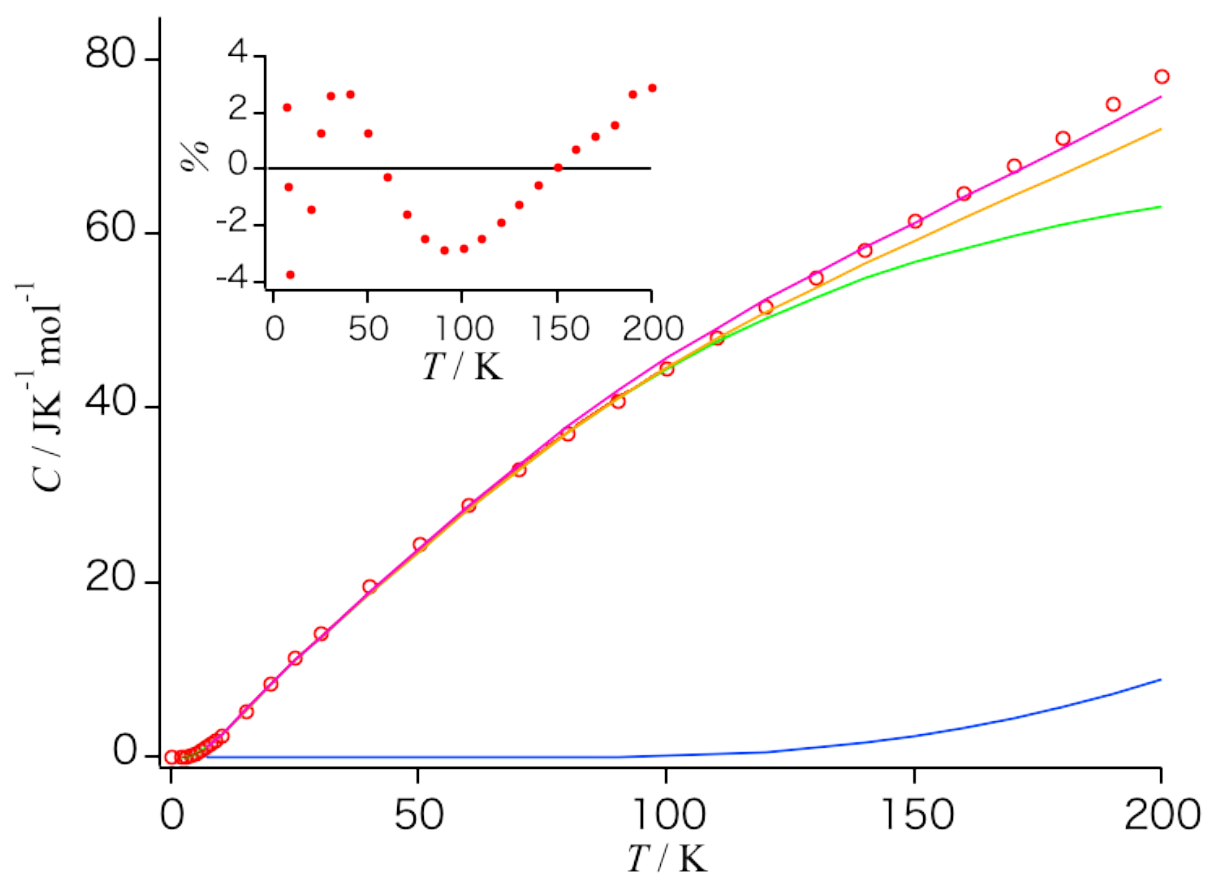


図 1 PIP の熱容量

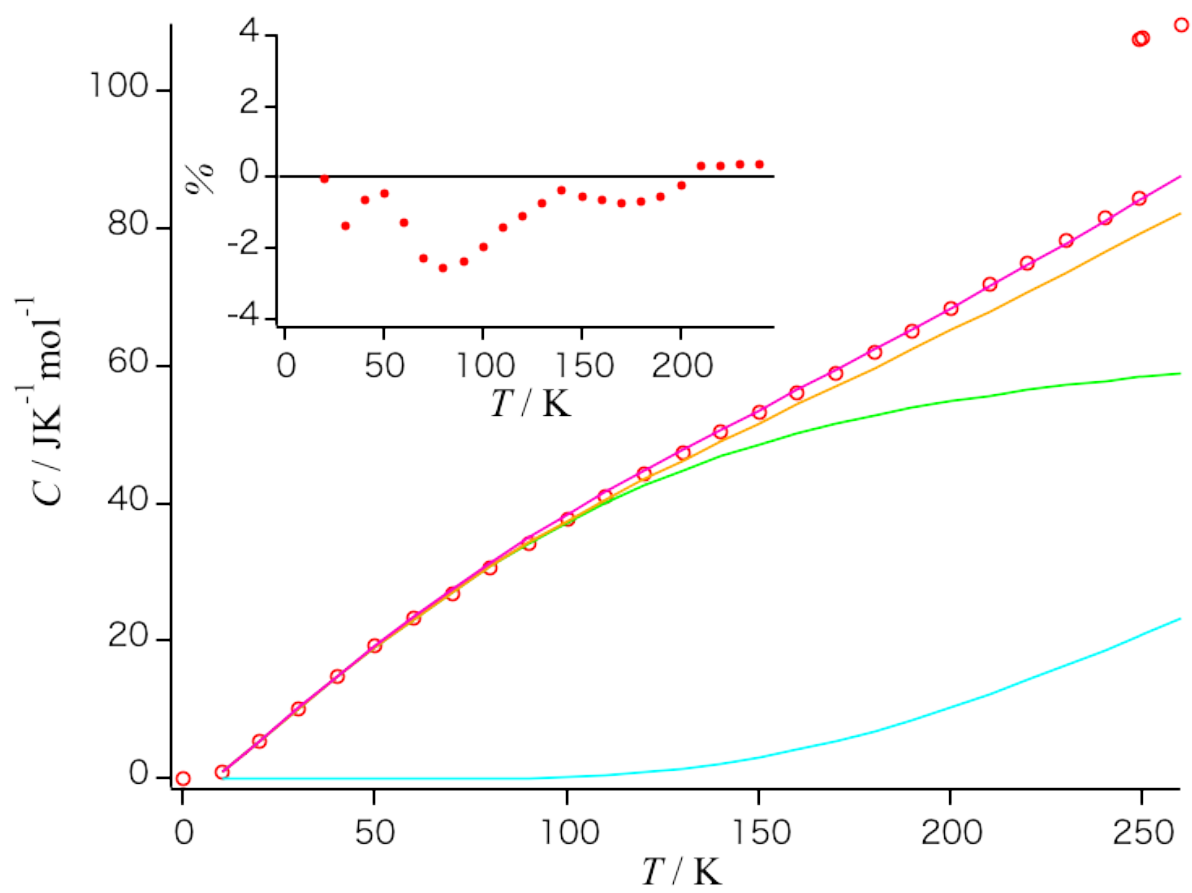


図 2 PBE の熱容量

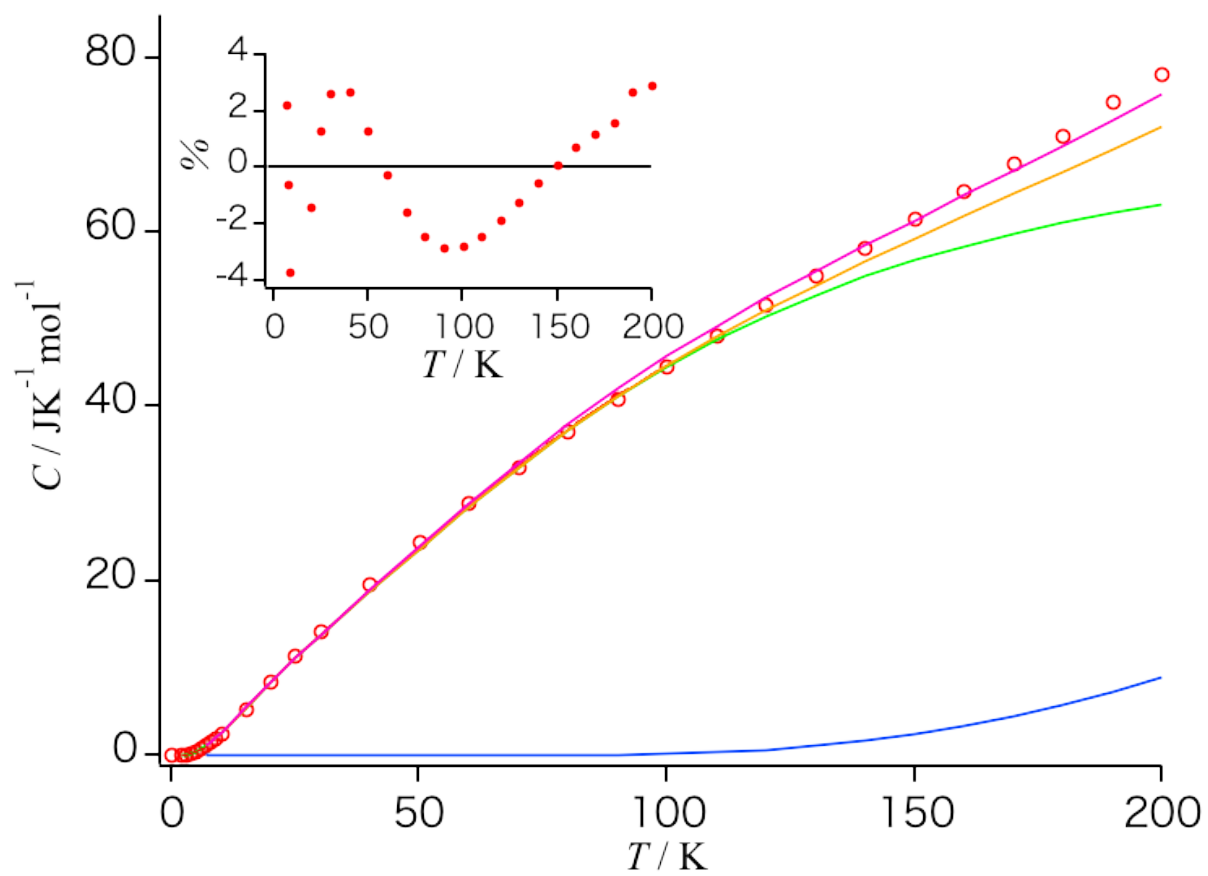


図 3 PHE の熱容量

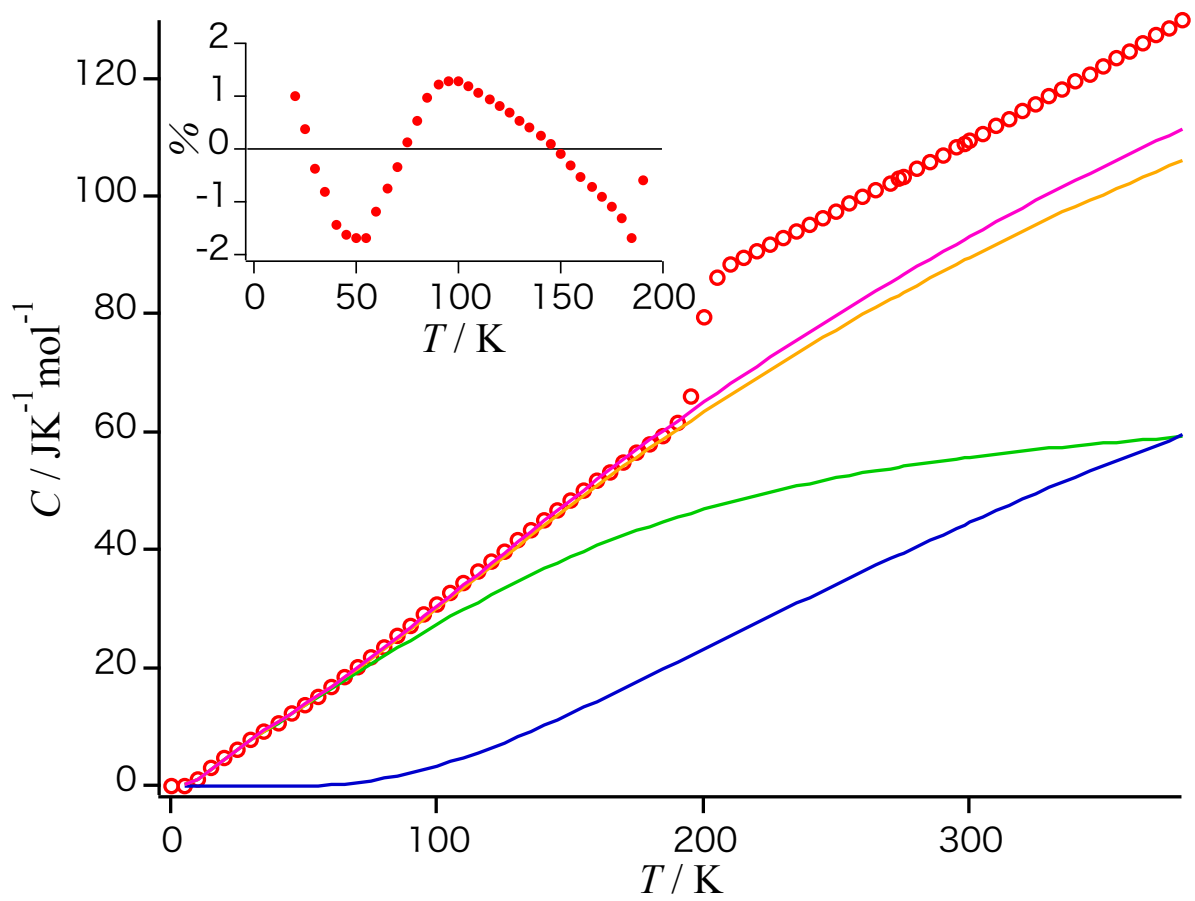


図 4 PIB の熱容量

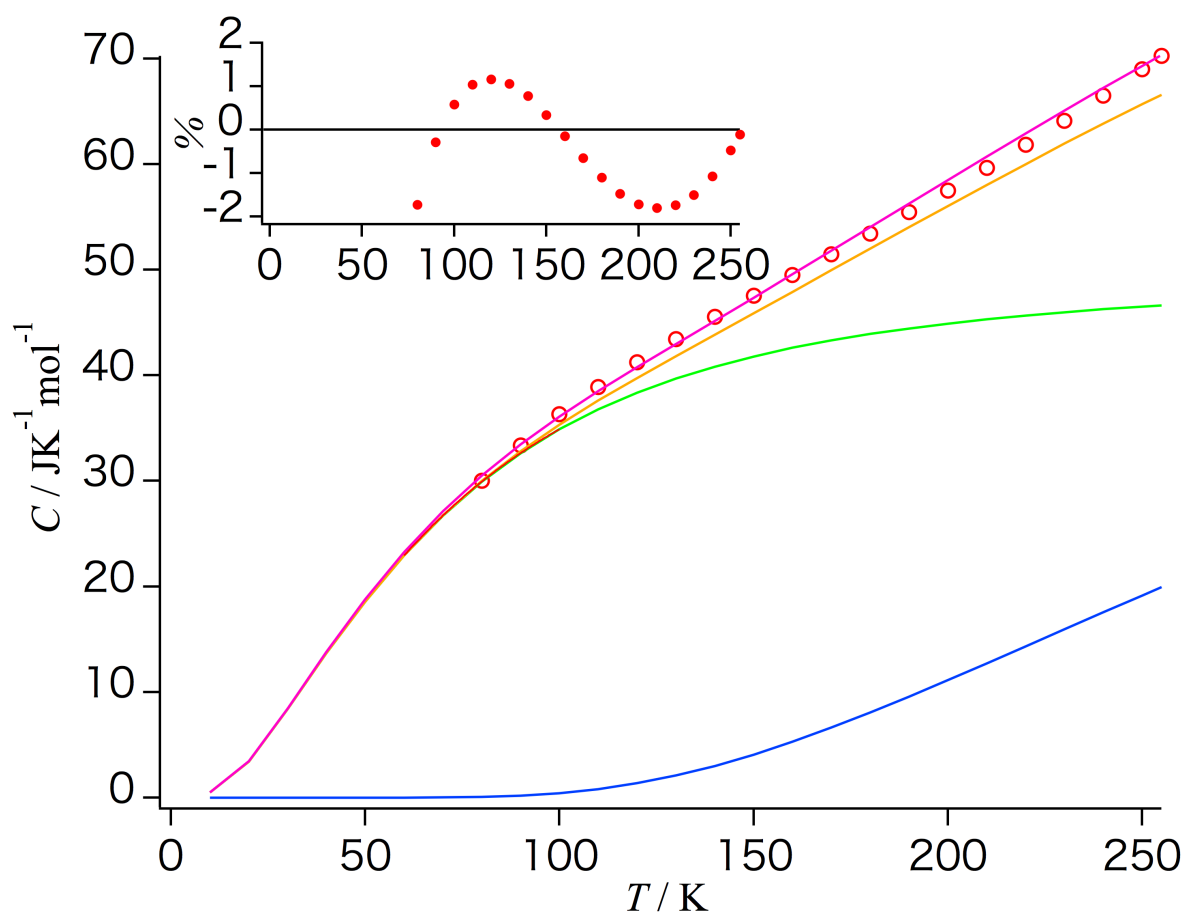


図 5 PVC2 の熱容量

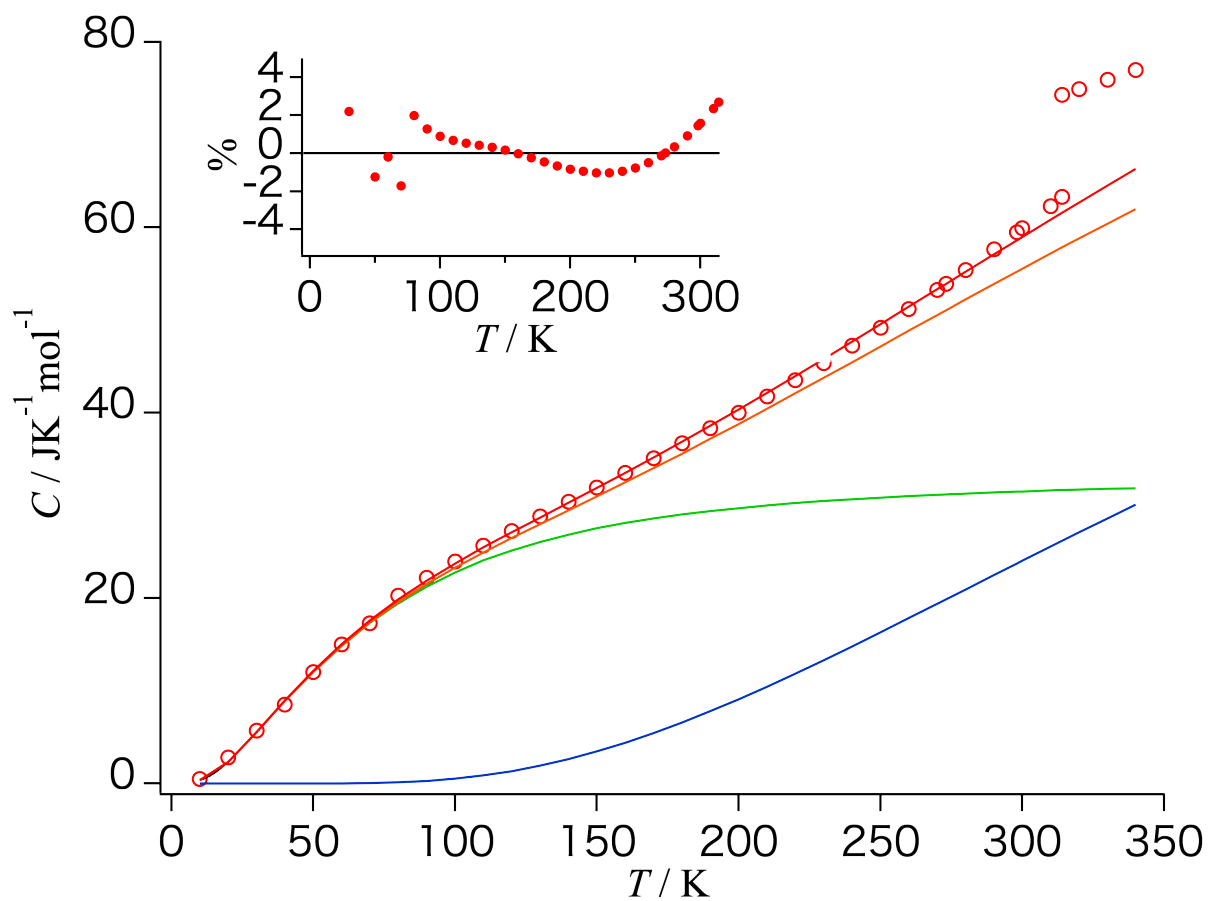


図 6 PVF の熱容量

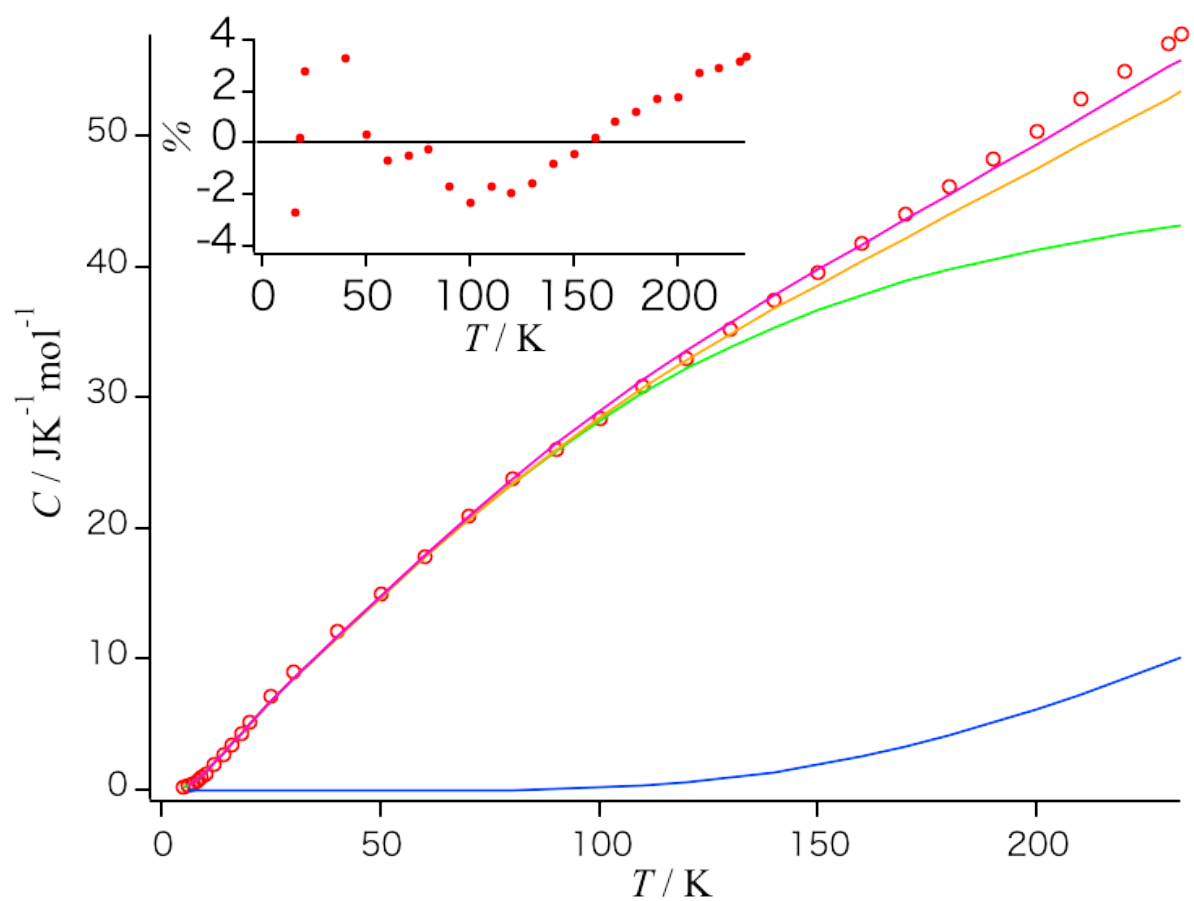


図 7 PVF2 の熱容量

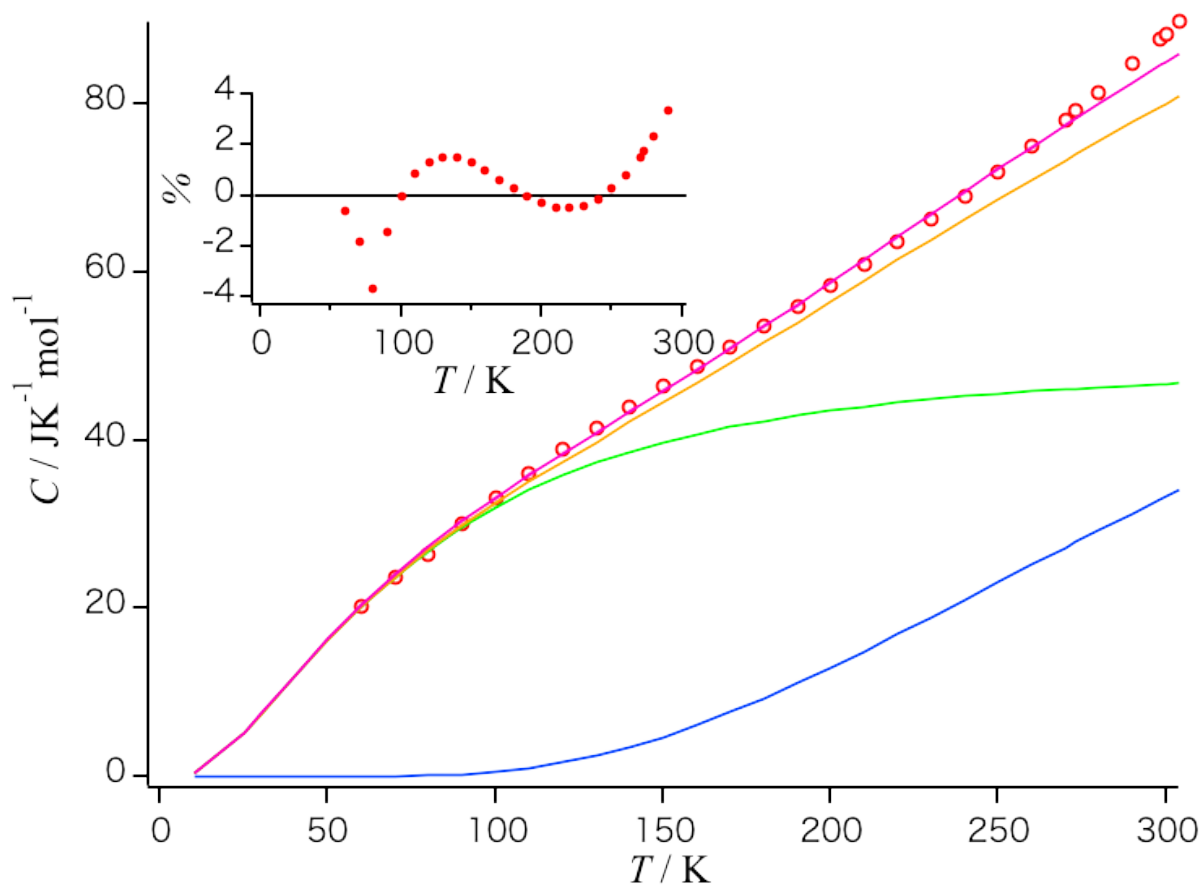


図 8 PVF3 の熱容量

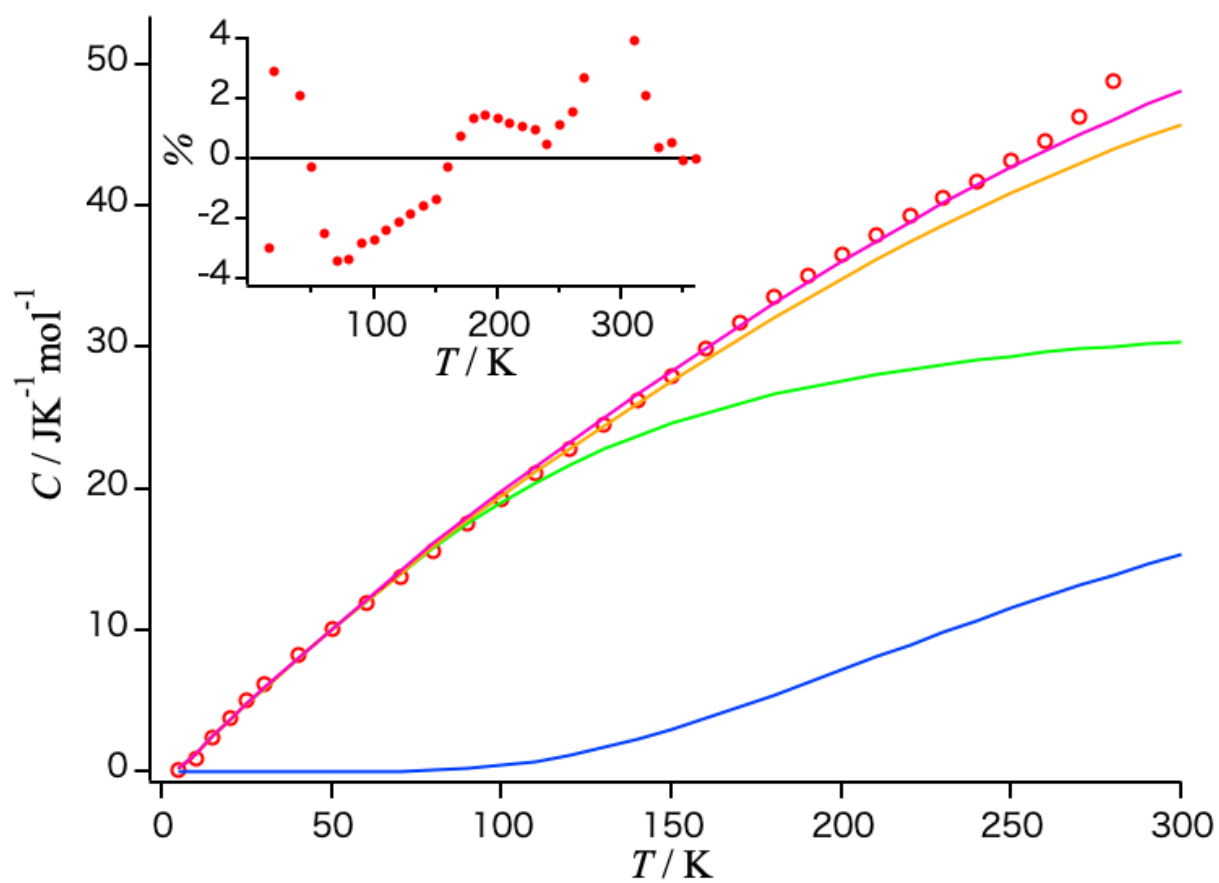


図9 PVF4 の熱容量

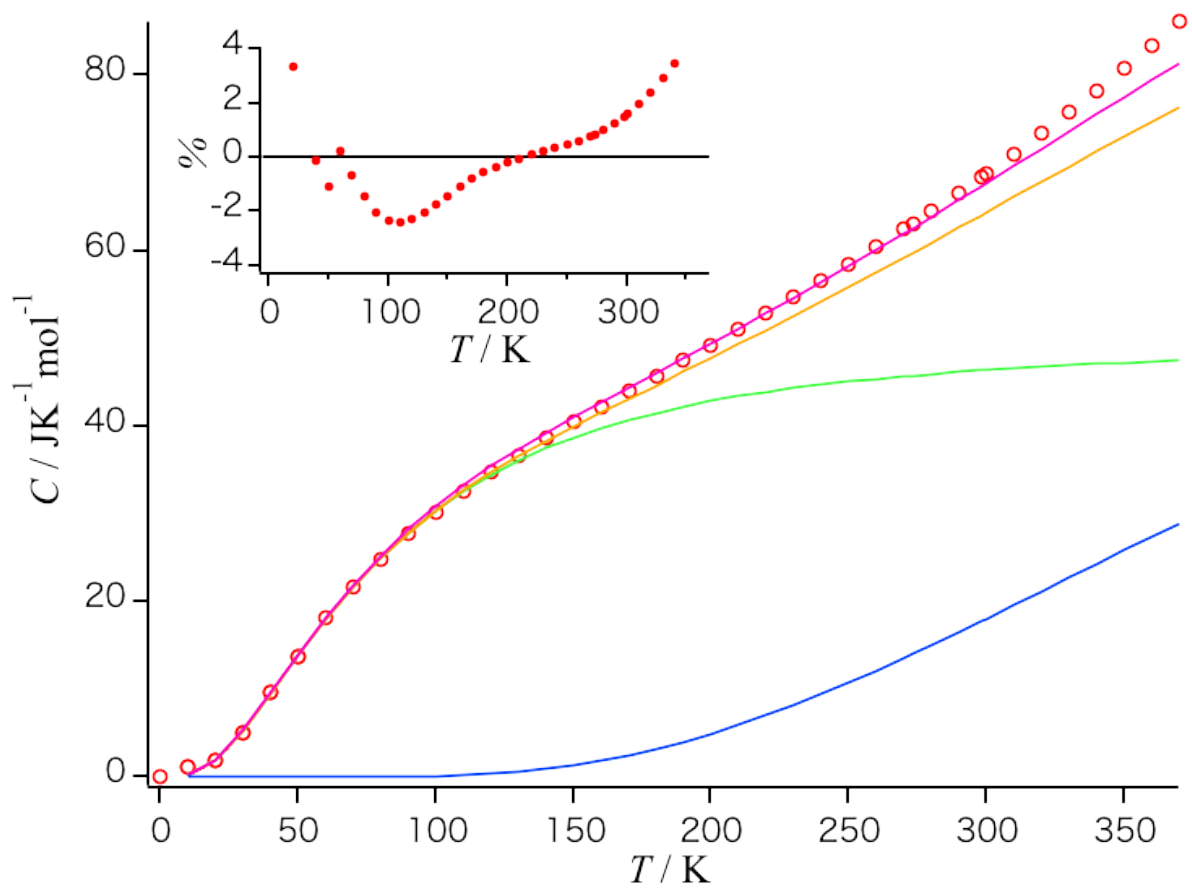


図 10 PAN の熱容量

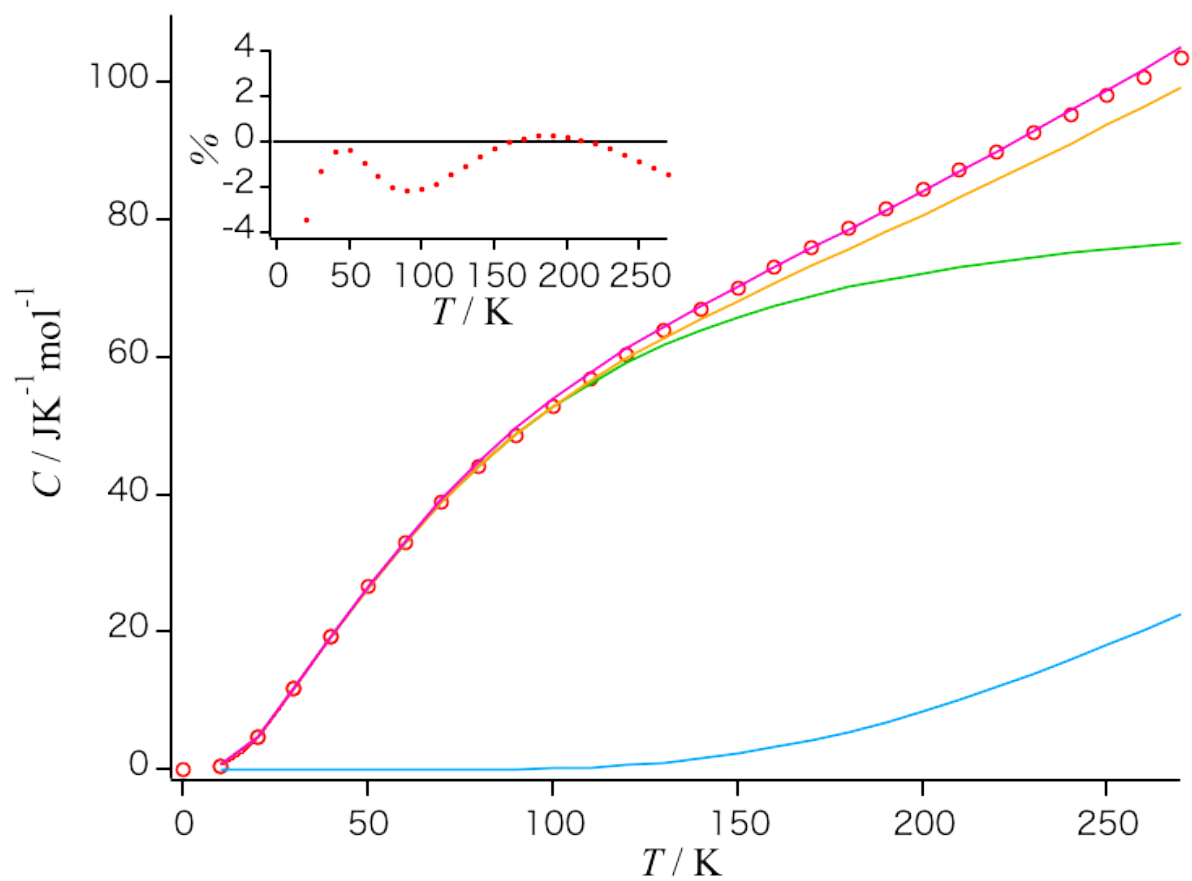


図 11 PMA の熱容量

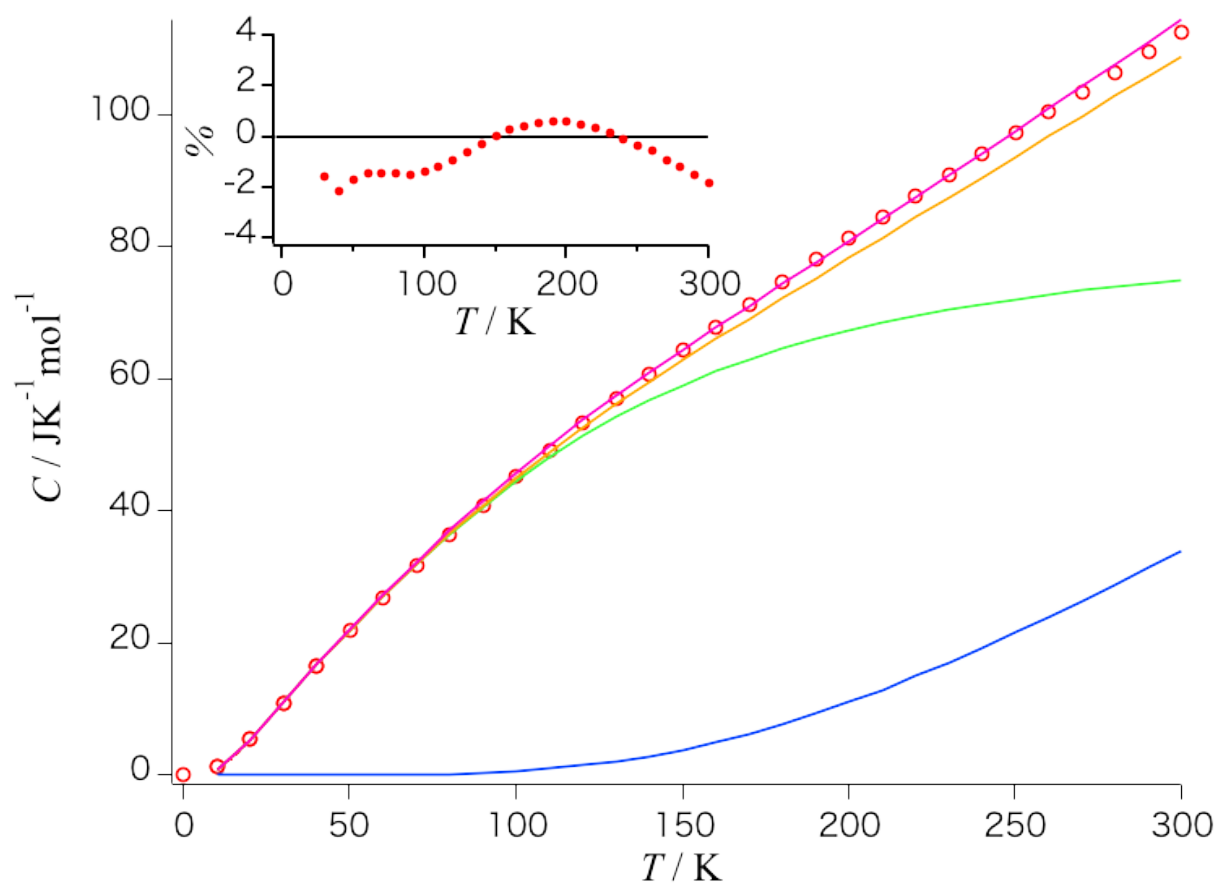


図 12 PMAA の熱容量

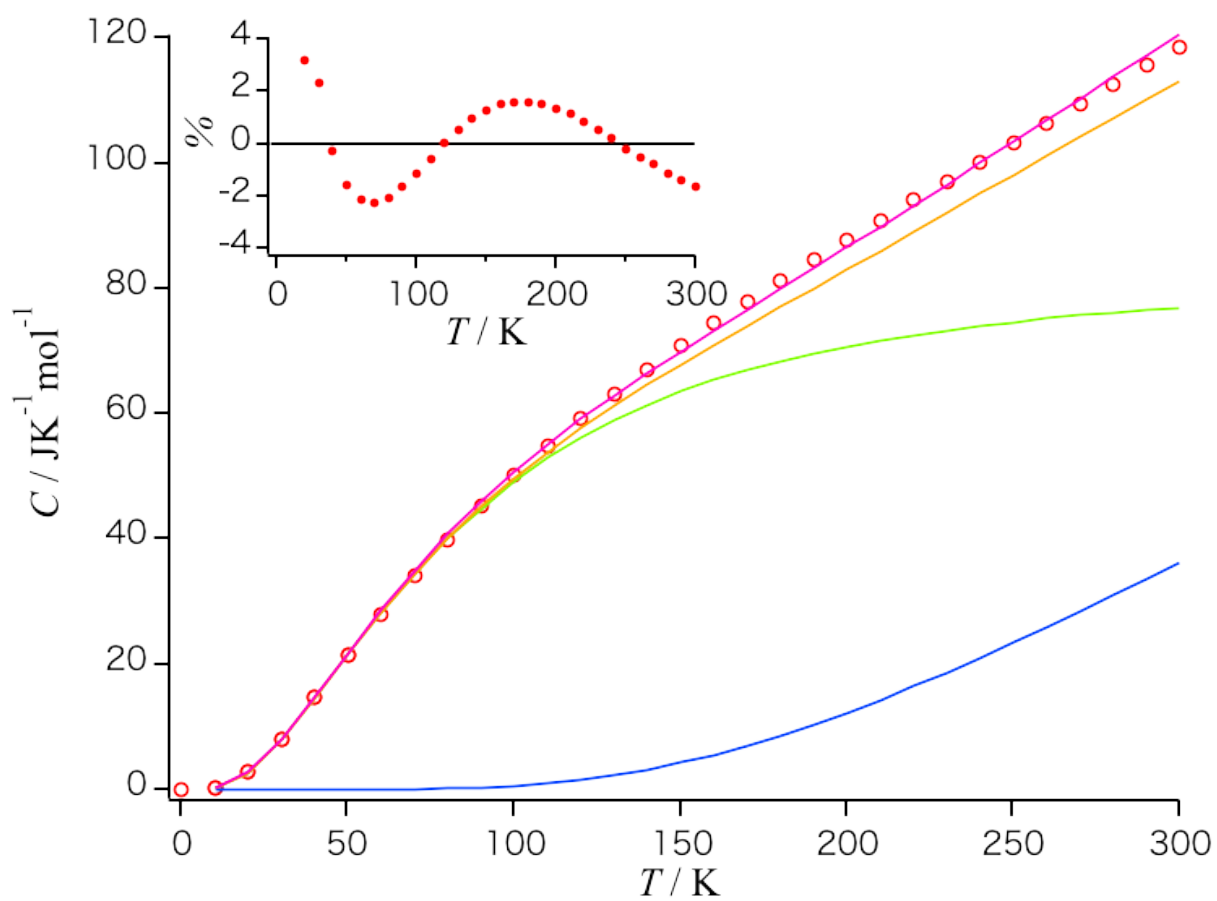


図 13 PMAM の熱容量

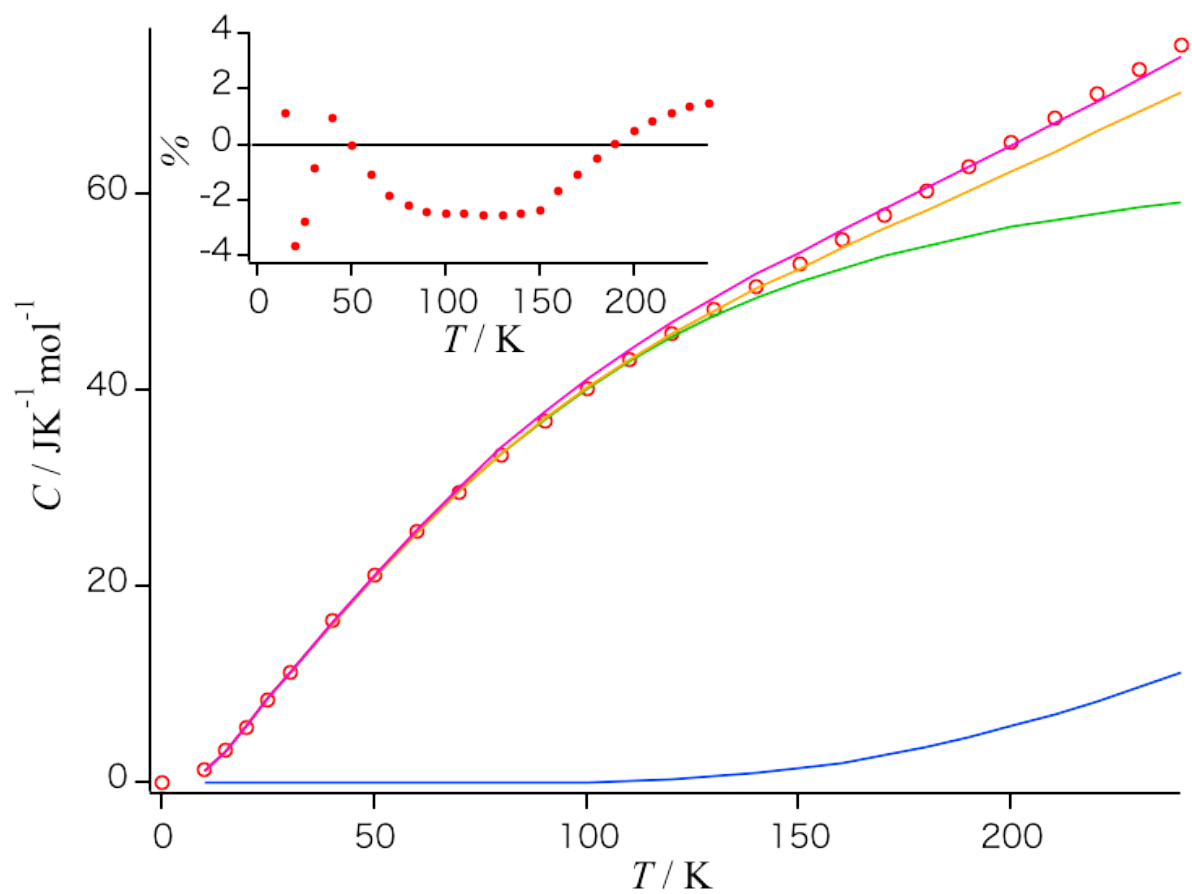


図 14 PPL の熱容量

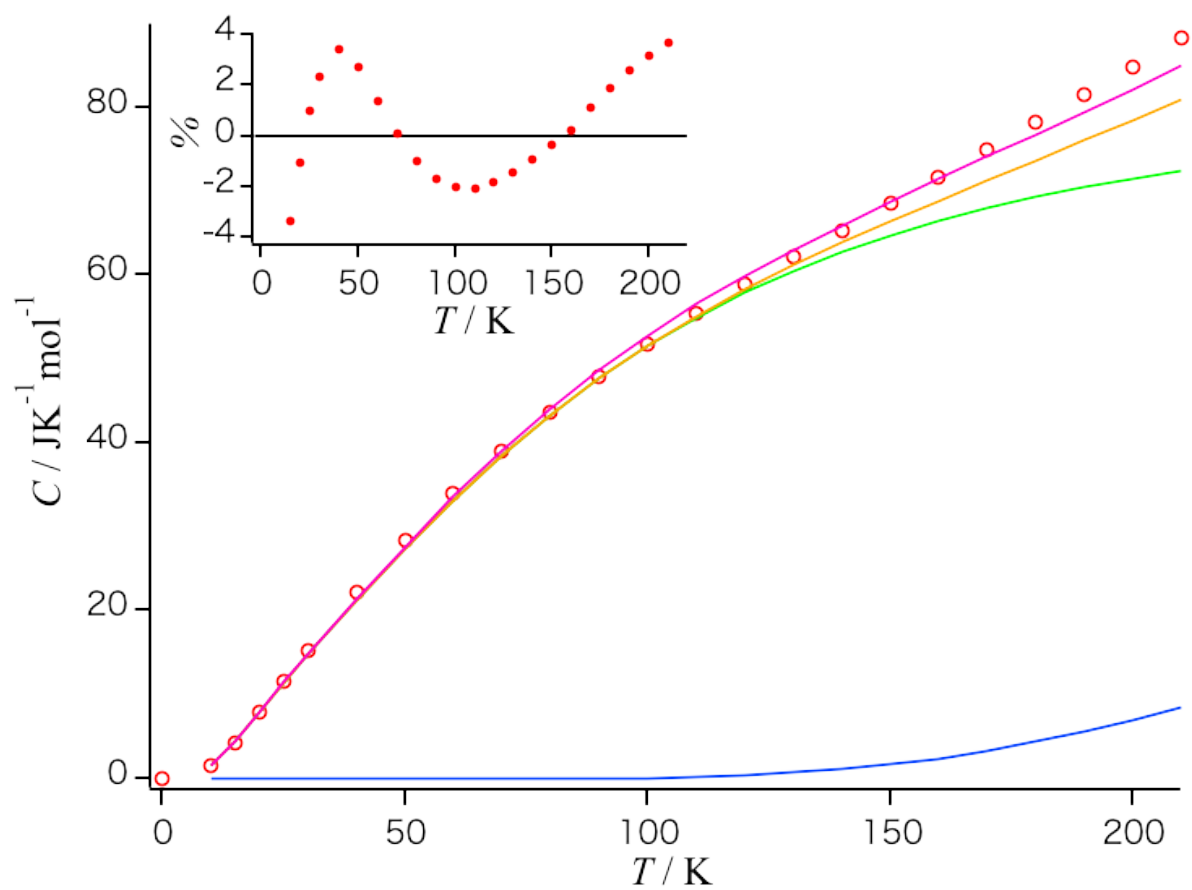


図 15 PBL の熱容量

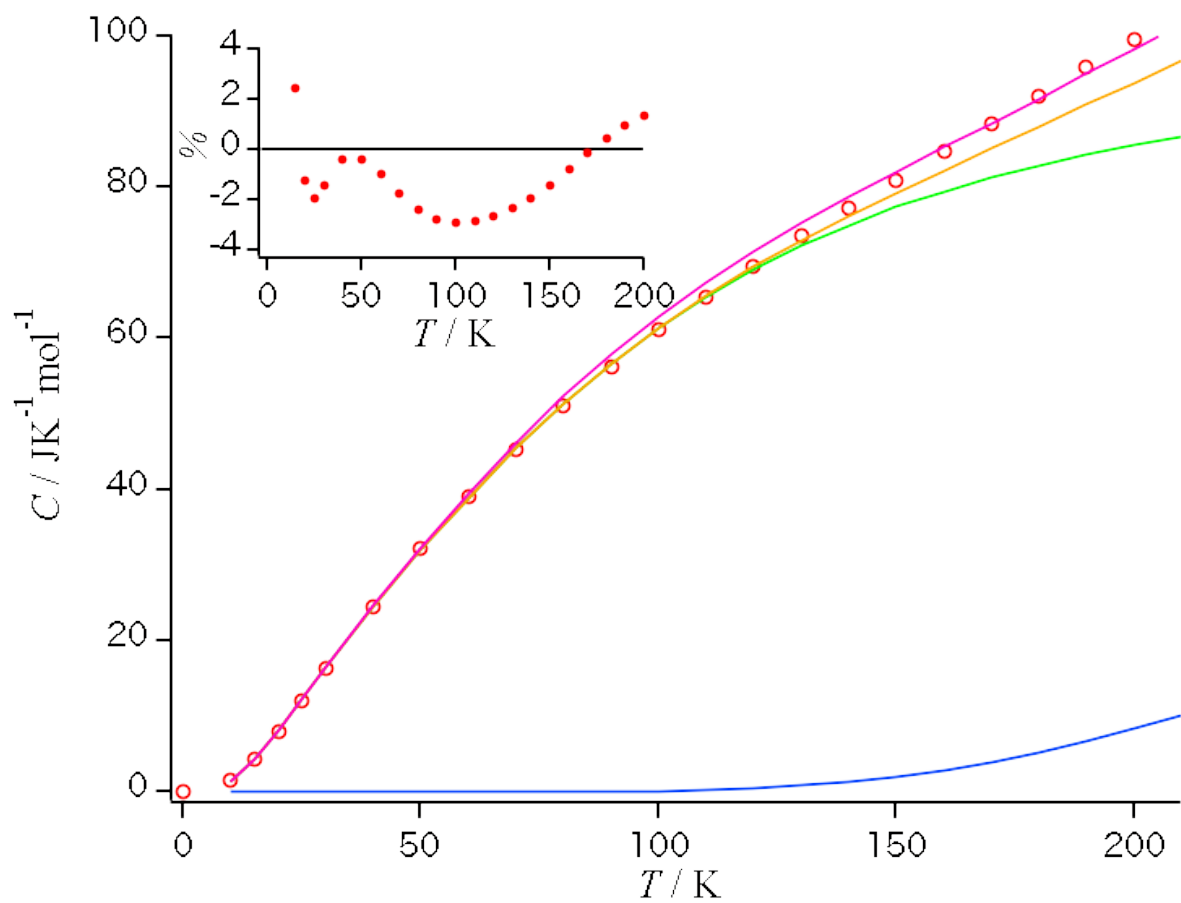


図 16 PVL の熱容量

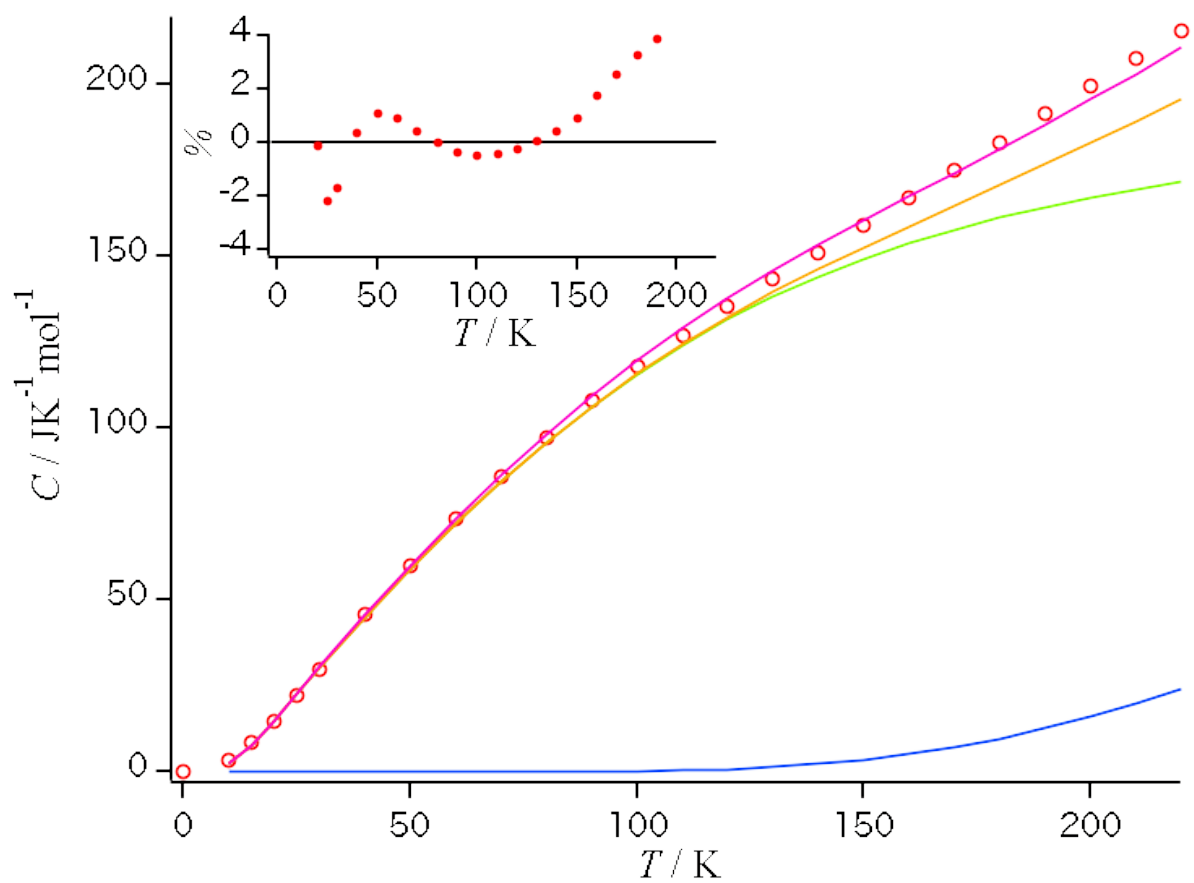


図 17 PUDL の熱容量

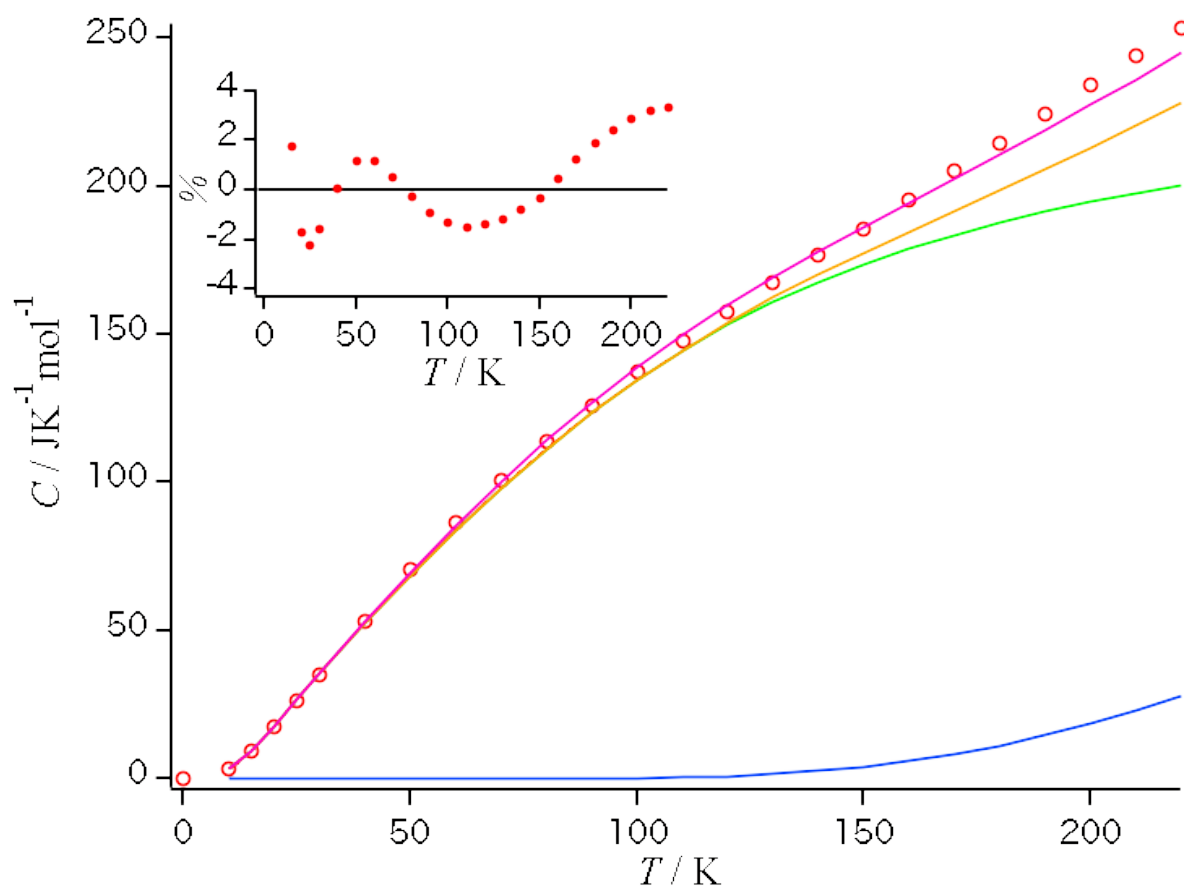


図 18 PTDL の熱容量

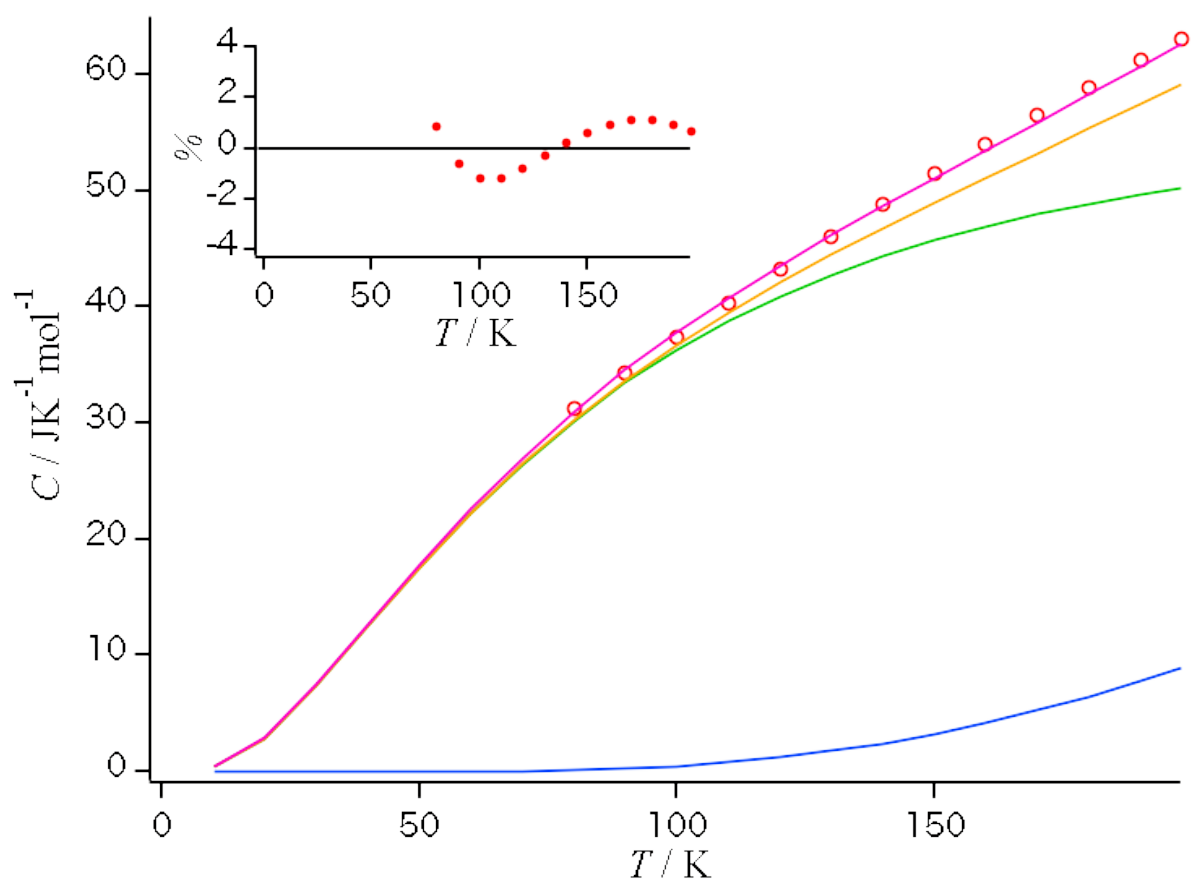


図 19 POP の熱容量

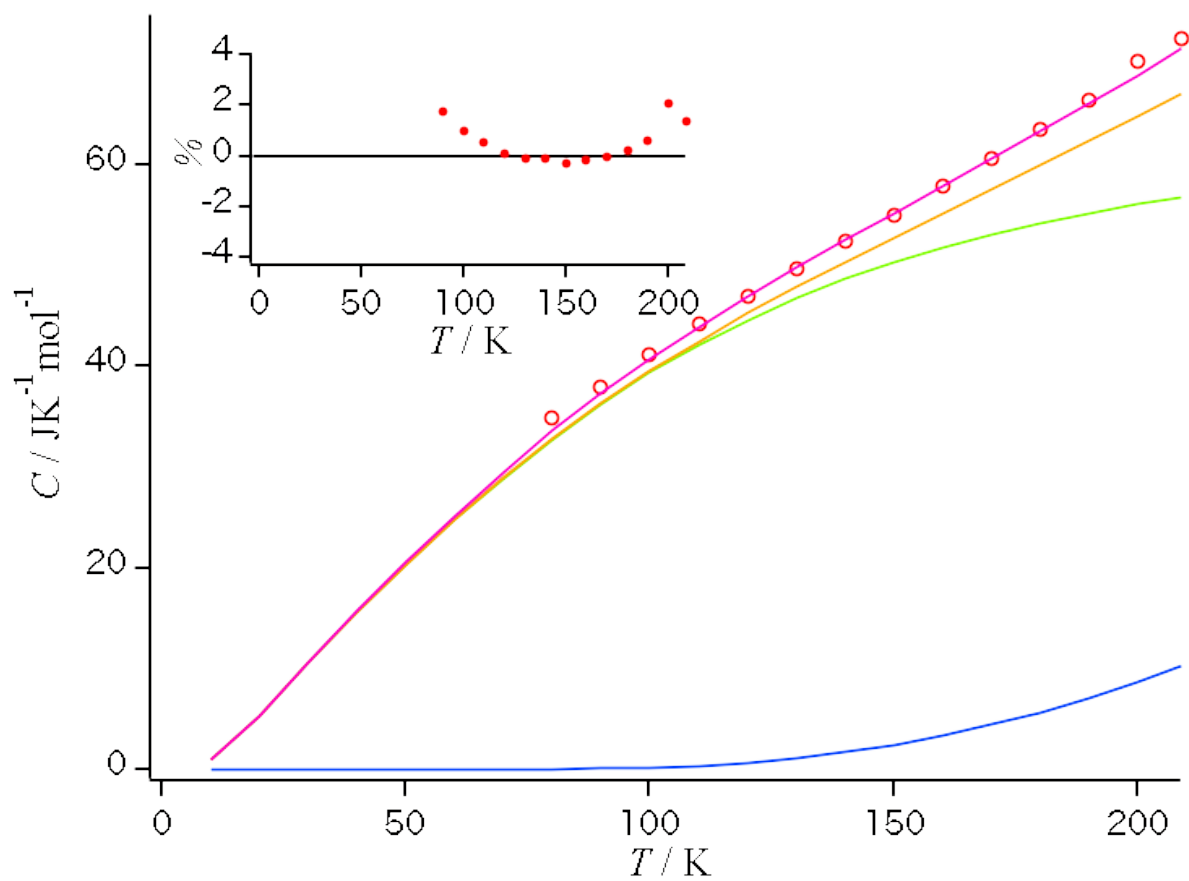


図 20 POMOE の熱容量

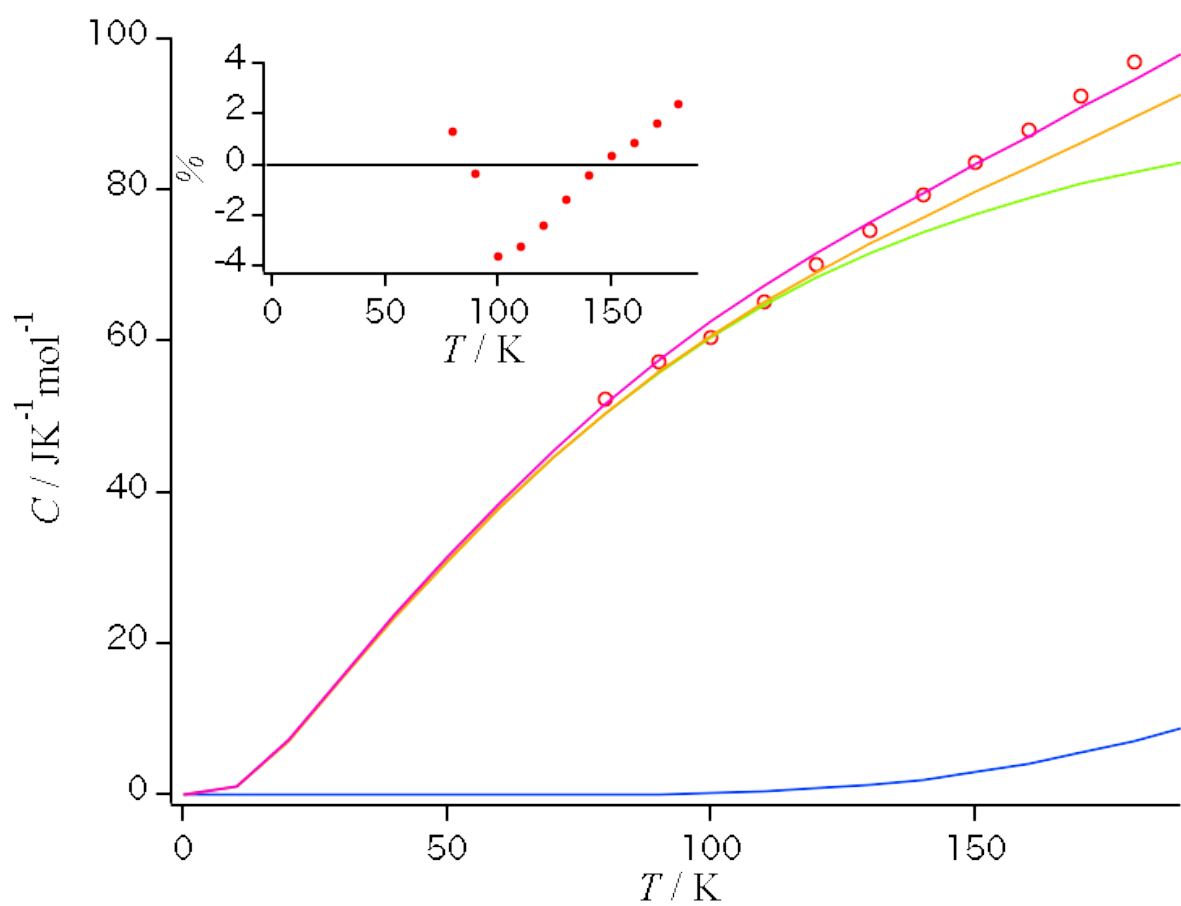


図 21 POMO4M の熱容量

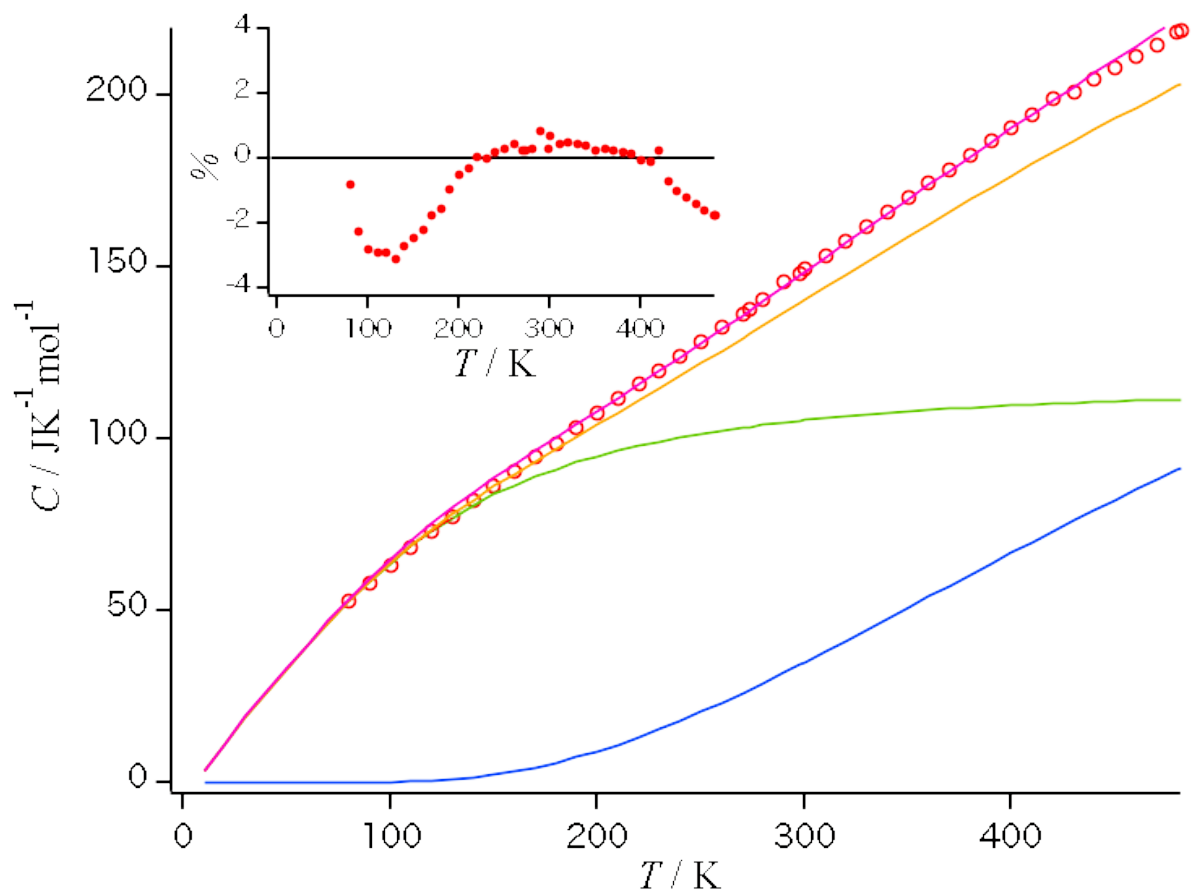


図 22 PODMP の熱容量

謝辞

本研究を円滑に行うにあたり、終始熱心なご指導、ご鞭撻を頂きました指導教官の筑紫格教授に感謝の意を表します。筑紫教授には学問的なことだけではなく、多面的な見方や考え方を教わりました。

柴田充弘教授、松澤秀則教授、寺本直純教授、山本典史准教授には、日常の議論を通じて多くの知識や示唆を頂きました、ここに感謝いたします。

教育センター 半沢洋子教授、山下基準教授には研究するにあたっての心構えや、取り組み方をご指導頂きました。この場を借りてお礼申し上げます。

研究の実施に際しては当研究室の学部生および柴田研究室の菅根海人君には主に赤外線吸収スペクトルデータの取得に関してご協力を頂きました。

最後に、国土舘大学教務助手の西山枝里氏、大阪大学特任研究員の藤村順氏には常に刺激的な議論を頂き、精神的にも支えられました。御二方のおかげで本論文の完成に至っています。ありがとうございます。

諸先生ならびに諸氏諸兄のご検討を祈りまして謝辞に代えさせていただきます。