

氏名（本籍）	西山 枝里（東京都）
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	乙第 89 号
学位授与の日付	令和 4 年 9 月 13 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文題目	トップローディング方式による冷凍機付断熱型熱量計の開発と高分子のガラス転移温度以上の配置熱容量に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 筑紫 格 (副査) 教授 柴田 充弘 教授 松澤 秀則 教授 寺本 直純 教授 柴田 裕史

学位論文の要旨

トップローディング方式による冷凍機付断熱型熱量計の開発と高分子のガラス転移温度以上の配置熱容量に関する研究

本論文は従来よりも測定準備やサンプルセットを簡便にした、トップローディング方式による冷凍機付断熱型熱量計の開発および性能評価と、ガラス転移温度以上の熱容量から算出した配置熱容量の特徴について記述したもので、全 6 章で構成している。

物質の性質をエネルギー的な側面から理解する場合、熱容量は様々な熱力学諸量を求めることができる非常に重要な物理量である。断熱型熱量計はサンプルセル周辺を断熱状態にし、熱容量を測定する測定装置の一種で、特徴として高精度、高確度で熱容量の絶対値を測定することができる。熱容量の絶対値によって物性の理論やモデルの検証ができるため、その重要性は今でも失われていない。また、断熱状態下では微妙な熱の出入りを観測できるため、ガラス転移現象の研究に関してもとても強力な装置である。高分子固体は結晶といってもすべての部分が結晶ではなく、結晶部分とアモルファス部分(ガラス部分)が混在している。そして、高分子化合物の多くは、ガラス転移温度(T_g)を境にして物性が変化するため、高分子物性の理解にはガラス転移を考慮することが不可欠だといえる。

本研究で私は、トップローディング方式によって、断熱型熱量計のサンプルセットを簡便化し、冷凍機を取り付けることによって、液体窒素や液体ヘリウムのような寒剤の補充が不要なトップローディング方式による冷凍機付断熱型熱量計を開発した。そして、開発をした断熱型熱量計に

ついて性能評価を行った。性能評価したトップローディング方式による冷凍機付断熱型熱量計を用いて分子量の異なる、アモルファスポリスチレンオリゴマーの熱容量測定を行った。この測定から得られた熱容量と文献で得られた高分子量のポリスチレンの熱容量より、ガラス転移温度以上で観測される熱容量の増加部分、つまり、配置熱容量を算出した。算出した配置熱容量は、いずれも温度の上昇に伴って減少する傾向を示した。この傾向がその他の高分子物質でも示され、一般的な傾向であることを明らかにした。また、配置熱容量の温度依存性を表せる関数を明らかにした。

第1章は序論であり、熱容量や精密測定の重要性、熱容量の解析方法について説明をし、本論文の研究の動機となった背景や本研究の目的について述べている。

第2章では断熱型熱量計の原理や測定方法、開発したトップローディング方式による冷凍機付断熱型熱量計の構造について述べている。断熱型熱量計は市販されている測定装置ではないため、自作しなければなりません。今回、開発をした断熱型熱量計の製作過程についても述べている。

第3章では開発したトップローディング方式による冷凍機付断熱型熱量計の性能評価について述べている。空セルの熱容量と標準物質である安息香酸の熱容量を、開発した装置で測定した。その結果から開発した装置の精度と確度を評価している。精度は 20~50K で $\pm 0.8\%$ 、50~130K で $\pm 0.3\%$ 、130K~300K で $\pm 0.2\%$ で、従来の断熱型熱量計とほぼ同等であった。確度については、20~100 K で約 $\pm 1.1\%$ 、100~300 K で約 $\pm 0.9\%$ で、従来の断熱型熱量計の確度と比較して、多少、悪い確度となった。原因として、測定確度が総熱容量に占めるサンプルの熱容量の割合に依存していることが考えられる。

第4章はポリスチレンおよび、そのオリゴマーの T_g 以上の熱容量についての解析や特徴を述べている。前章で開発し、性能評価をしたトップローディング方式による冷凍機付断熱型熱量計を用いて、分子量の異なる3種類のアモルファスポリスチレンオリゴマー (PS A-300、PS A-500、PS A-1000)の熱容量を測定した。この測定結果と高分子量のポリスチレン(h-PS)、ポリスチレンのモノマーであるエチルベンゼンの熱容量から、分子振動解析を用いて T_g 以下の熱容量を再現した。そして、 T_g 以下の振動熱容量を T_g 以上に外挿することにより、 T_g 以上で観測される熱容量の増加部分、つまり配置熱容量を算出した。算出した配置熱容量の温度依存性は、今までに知られている単純な分子構造をもつ分子性ガラスと同じ傾向を示した。また、温度が上昇するにつれて、配置熱容量が減少し一定値に近づいていく傾向は妥当であることも考察している。

第5章ではポリイソブチレン、イソブチレン、2,2,4-イソメチルペンタンの文献の熱容量値を用いて、前章のポリスチレンと同様の解析から、配置熱容量を算出した。また、算出した配置熱容量の結果より、その特徴を第4章のポリスチレンとそのオリゴマーと比較をしている。そして、ポリイソブチレン系、ポリスチレン系の配置熱容量の温度依存性は物質の臨界点近傍の振る舞いを説明する Landau 理論に基づいて、指数と対数の関数で表すことを示している。

第6章は第4章、第5章と同様の手順で6種類の直鎖状高分子、8種類のエステル系高分子、7種類の酸化物系高分子の合計21種類について分子振動解析を行い、配置熱容量を算出した。そして、配置熱容量の温度上昇に伴い減少する傾向が、一般的な性質であることを述べている。第5

章と同様にして、配置熱容量の温度依存性は指数と対数の関数で表せることを示している。

以上のことより、トップローディング方式による冷凍機付断熱型熱量計を開発、性能評価を行った。そして、 T_g 以上で観測される熱容量の増加部分である配置熱容量を様々な高分子に対して算出し、配置熱容量の温度依存性の傾向が一般的な性質であり、その傾向を関数で表せることを明らかにした。これらの結果は、 T_g 以上の物性やガラス転移について理解することにつながり、将来的には新しい物質を作る際の指標になると考えている。

審査結果の要旨

本学位論文は従来よりも測定準備やサンプルセットを簡便化した、トップローディング方式による冷凍機付断熱型熱量計の開発および性能評価と、ガラス転移温度(T_g)以上の熱容量から算出した高分子材料の配置熱容量の特徴について記述したもので、全6章から構成されている。

第1章は序論であり、熱容量や精密測定の重要性、熱容量の解析方法について説明し、本学位論文の研究の動機となった背景や研究の目的について述べている。

第2章では断熱型熱量計の原理や測定方法、開発したトップローディング方式による冷凍機付断熱型熱量計の構造について述べている。断熱型熱量計は市販されていないため、自作する必要がある。今回、開発をした断熱型熱量計の製作過程についても詳述している。サンプルセットを簡便化し、寒剤の補充が不要であることにより、今までは限られた人でしか扱うことができなかったが、より一般の研究者にも断熱型熱量計での測定がしやすくなり、装置の汎用化に近づいた。

第3章では開発したトップローディング方式による冷凍機付断熱型熱量計の性能評価について述べている。空セルの熱容量と標準物質である安息香酸の熱容量を、開発した装置で測定した。その結果から開発した装置の精度と確度を評価した。精度は20~50Kで $\pm 0.8\%$ 、50~130Kで $\pm 0.3\%$ 、130~300Kで $\pm 0.2\%$ で、従来の断熱型熱量計とほぼ同等であった。確度に関しては、20~100Kで約 $\pm 1.1\%$ 、100~300Kで約 $\pm 0.9\%$ で、従来の断熱型熱量計の確度と比較し、多少、悪い確度であった。しかし、熱容量の絶対値を議論するには十分な性能であることを明らかにした。確度の悪い原因として、測定確度が総熱容量に占めるサンプルの熱容量の割合に依存していることが考えられる。

第4章ではポリスチレンおよび、そのオリゴマーの T_g 以上の熱容量について解析や特徴を述べている。前章で開発し、性能評価をしたトップローディング方式による冷凍機付断熱型熱量計を用いて、分子量の異なる3種類のアモルファススチレンオリゴマー(PS A-300、PS A-500、PS A-1000)の熱容量を測定した。この測定結果と高分子量のポリスチレン(h-PS)、ポリスチレンのモノマーであるエチルベンゼンの熱容量から、分子振動解析を用いて、 T_g 以下の熱容量を再現した。そして、 T_g 以下の振動熱容量を T_g 以上に外挿することにより、 T_g 以上で観測される熱容量の増加部分、つまり配置熱容量を算出した。算出した配置熱容量の温度依存性は、今までに知られている単純な分子構造をもつ分子性ガラスと同じ傾向を示した。また、温度上昇に伴って、

配置熱容量が減少し一定値に近づいていく傾向は妥当であることを考察した。

第 5 章ではポリイソブチレン、イソブチレン、2,2,4-イソメチルペンタンの文献の熱容量を用いて、前章のポリスチレンの同様の解析から、配置熱容量を算出した。また、算出した配置熱容量の結果より、その特徴を第 4 章のポリスチレンとそのオリゴマーの結果と比較した。また、ポリイソブチレン系、ポリスチレン系の配置熱容量の温度依存性は物質の臨界点近傍のふるまいを説明する Landau 理論に基づいて、指数と対数の関数で表せることを明らかにした。

第 6 章では第 4 章、第 5 章と同様の手順で 6 種類の直鎖状高分子、8 種類のエステル系高分子、7 種類の酸化物系高分子の合計 21 種類について分子振動解析を行い、配置熱容量を算出した。そして、配置熱容量の温度上昇に伴って減少する傾向が、一般的な性質であることを示した。さらに、第 5 章と同様にして、配置熱容量の温度依存性が指数と対数の関数で表せることを示した。

以上のことより、トップローディング方式による冷凍機付断熱型熱量計を開発、性能評価を行った。そして、 T_g 以上で観測される熱容量の増加部分である配置熱容量を様々な高分子に対して算出し、配置熱容量の温度依存性の傾向が一般的な性質であり、その傾向を関数で表せることを明らかにした。これらの結果は、 T_g 以上の物性やガラス転移について理解することにつながり、将来的には新しい物質を作る際の指標になると考えている。また、パラメーターの物理的な意味やよりよく再現する関数を見いだすことができれば、液体状態の物性を理解することにつながる。多くの高分子化合物では、 T_g を境にして物性が大きく変化するため、液体の熱容量や配置熱容量を知ることによって、 T_g 以上の物性の制御が可能になり、成型時の温度設定や熱容量の予測、液体状態の分子設計、より精度の高い材料創成の指標になると考えている。

以上述べたように、本学位論文は、精度や確度を落とすことなく、サンプルのセットを簡便化し、寒剤の補充が不要な、トップローディング方式による冷凍機付断熱型熱量計を新たに開発した。また、高分子の熱容量の絶対値から配置熱容量を算出し、傾向とその傾向を関数で表せることを明らかにするという斬新かつ独創的な研究であり、物性物理や材料化学分野の発展のために極めて重要な知見を含む価値のある業績である。これらの結果は、熱力学的な面からの液体状態の物性の理解、より精度の高い材料創成の指標になることが期待される。

したがって、学位申請者の西山枝里は、博士(工学)の学位を得る資格があると認める。