

氏名	みやざきつかさ 宮崎 つかさ
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	工博第 2322 号
学位授与の日付	平成 15 年 9 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工学研究科高分子化学専攻
学位論文題目	Structural Studies on Thin Polymer Films by X-ray and Neutron Reflectivity (X線および中性子反射率による高分子薄膜の構造研究)
論文調査委員	(主査) 教授 金谷利治 教授 福田 猛 教授 伊藤紳三郎

### 論文内容の要旨

本論文は、高分子薄膜の構造を X 線および中性子反射率測定により評価した結果をまとめたものであって、3 編 10 章から成っている。第 1 編は、論文の背景と実験技術をまとめたものであり、第 2 編では、高分子薄膜のガラス転移挙動に関する研究をまとめている。第 3 編では、炭化水素ガス分離に応用されるポリイミド膜のガスによる膨潤挙動に関する研究をまとめている。各章の要旨を以下に述べる。

第 1 章は序論であり、本研究の背景がまとめられている。前半では、最近の高分子薄膜のガラス転移挙動についての研究が概観された。シリコン基板やガラス基板上のポリスチレン薄膜のように、膜と基板との相互作用がない場合、膜厚の低下とともにガラス転移温度  $T_g$  が低下することに関しては共通の認識ができています。しかし、ガラスやメルト状態での熱膨張係数の膜厚依存性や負の膨張係数など未解決な問題も多い。本章では、これら高分子薄膜のガラス転移研究における問題点を明らかにしている。後半では、近年石油留分ガスの分離膜として高分子膜を検討する動きが活発化している現状が述べられた。高分子膜のガス透過性やガス選択性を明らかにするには、膜内へのガスの吸着や膜表面の解析が不可欠であり、X 線および中性子反射率測定がその目的に有用であることが述べられている。

第 2 章では、X 線および中性子反射率測定の原理が示され、この原理にもとづき著者が開発した測定技術および解析技術に関して詳述されている。

第 3 章では、高分子薄膜  $T_g$  に関する矛盾する結果や異常現象の原因の一つが、膜の熱処理条件にあるとし、シリコン基板上のポリスチレン薄膜について、熱処理条件が薄膜のガラス転移に与える影響を詳細に検討した。その結果、高分子薄膜の緩和過程には速い過程と遅い過程の 2 種類あり、速い過程での緩和が十分進んでいないと見かけ上、負の膨張係数が観察されることを実証した。一方、遅い過程は、バルクの  $T_g$  よりも高い温度で活性化され、膜厚を減少させるが、過程速度が非常に遅いため、薄膜の  $T_g$  や熱膨張係数の測定には影響がないことを示している。しかしながら、膜を室温付近の温度で数日以上置くと、これら 2 つの過程により減少した膜厚は、元に戻り、この“若返った”膜では、昇温過程で再度負の膨張係数が観察されることが示された。

第 4 章では、十分な熱処理を施したポリエチレン薄膜について、 $T_g$  と熱膨張係数の膜厚依存性が詳細に調べられている。その結果、 $T_g$  は 40nm 以下の膜厚で低下するが、約 10nm 以下では 355K で一定になることを見出した。これより、膜の表面にバルクよりも 20K 低い  $T_g$  を持つ厚さ約 10nm の層が存在することが明らかとなった。

また、ガラス状態の熱膨張係数は薄膜の厚さが高分子鎖の慣性半径以下になると顕著に低下することが明らかとされた。このことより熱膨張係数低下の原因は、分子が基板に拘束されるために運動性の低い層が界面に形成されることにあるのではなく、分子が膜厚方向に扁平になるためであると予想された。

第 5 章では、この膨張係数低下の原因を明らかにするため、基板との界面がない自己支持膜の熱膨張係数の膜厚依存性が調べられた。その結果、膜厚が分子の慣性半径程度以下になると、熱膨張係数が低下したことから、この原因は分子鎖が膜

厚方向に扁平になるためであると確証された。

第6章では、炭化水素選択透過性をもつポリイミドについて、ブタンとブタジエンによる膨潤挙動が調べられ、ブタジエンによる膜膨潤がより大きいことが明らかとされた。この結果から、ブタン/ブタジエン混合ガスの透過において、理想分離係数に比較してブタジエンの分離性が大きく低下する原因は、ブタジエンによる膜の大きな膨潤にあることが示された。

第7章では、プロピレンによる膜の膨潤挙動と透過性の関係が詳細に調べられている。その結果、高圧では膜表面にガスの吸着層が形成されることが示され、吸着層の形成に合わせて透過速度が急激に増大することが明らかにされた。

第8章では、コントラストを強化するため重水素化プロピレンを使用した中性子反射率測定が行われ、表面層がガス吸着層であることが確証された。

第9章では、プロパン、プロピレンおよびプロパン/プロピレン混合ガスの膜表面での吸着等温線と膜の膨潤が評価され、それぞれのガスの透過性、分離性との関係について議論されている。プロピレンに比べてプロパンおよび混合ガスの表面吸着層の膜厚は、比較的低压から急激に大きくなることがわかった。このことから、プロパンの方がプロピレンに比べて膜への親和性が高いことが示された。またプロパンと混合ガスの吸着等温線が一致したことから、混合ガス吸着層中にはプロパンが選択的に存在していることが示された。また、ガス透過係数の立ち上がりと吸着層の形成との相関および高圧側での透過係数の連続的増大より吸着層と膜の膨潤の効果が合わさってガスの透過係数を決めていることが明らかとなった。

第10章では、膜の気体透過性における分子運動の効果が調べられている。準弾性中性子散乱測定を重水素化プロピレン中でのポリイミドに対して行い、圧力増大に伴うガス透過係数の立ち上がりに対応して、分子の運動性が向上することを示した。その結果、膜の体積膨張によってガスの通り道が広がるだけでなく、分子の運動性の向上により門が開くような効果でガス透過係数が増大することが明らかとなった。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、X線および中性子反射率を用いて行った高分子薄膜のガラス転移挙動および炭化水素ガス分離に応用されるポリイミド膜のガスによる膨潤挙動についての研究成果を取りまとめたもので、得られた成果の概要は以下の通りである。

1. 高分子薄膜のガラス転移挙動については、いくつかの研究がなされているにもかかわらず、多くの未解決問題が存在する。本論文では、ポリスチレン薄膜のガラス転移挙動を詳細に調べ、幾つかの未解決問題に決着を着けている。まず薄膜構造の熱処理の影響について調べ、今までに報告されている薄膜の負の膨張係数の原因が、熱処理不足による薄膜の非緩和構造にあることを明らかにした。同時に、十分な熱処理を施すと膜厚が10nm以下の膜についてもガラス転移温度と熱膨張係数を正確に決定することができることを示し、ガラス転移温度と熱膨張係数の膜厚依存性を広い範囲にわたり決定した。その結果、ガラス転移温度は膜厚が約40nm以下で減少を始めるが、約10nm以下では355Kと一定になることを示した。これより、薄膜にはガラス転移温度がバルクよりも20K低い表面層が約10nm存在していることが明らかとなった。また膜厚が高分子鎖の慣性半径以下になると、熱膨張係数は減少することを明らかにした。基板との相互作用のない自己支持膜(freely standing film)の測定より、この原因が基板との相互作用ではなく、高分子鎖が膜厚方向に扁平になるためであることを示した。

2. ポリイミド膜の炭化水素ガスの透過性と選択制の原因を明らかにするため、ガスによる膜の膨潤についてX線および中性子反射率を用いて調べている。ブタンとブタジエンガスによる膨潤においては、ブタジエンによる膜膨潤が大きく、これが選択性を低下させる原因であることを明らかにした。また、膜中でブタジエンが液密度程度に凝集することも示した。プロパン、プロピレンおよびプロパン/プロピレン混合ガス中では膜の膨潤のみならず、膜表面にガスの吸着層が生成し、これによりガス透過性が著しく増大することを明らかにした。さらに、ガスの吸着等温線とガス透過試験結果から、プロピレンよりもプロパンの方が膜への親和性が高いことも示した。ガスの透過挙動には吸着層の成長のみならず、ガスによる膜の膨潤や分子鎖の運動性の向上も大きく影響していることも明らかとなった。

以上、要するに本論文は、高分子薄膜のガラス転移挙動は十分に熱処理を施すことにより初めて正確な評価ができることを示すと同時に、十分に熱処理を施した膜のガラス転移挙動から、膜表面に内部と比べてガラス転移温度が約20K低い層が存在することを明らかにした。また、応用上重要な気体透過性高分子膜の研究においては、ガス種による膜の膨潤性が膜

の気体選択性を支配していることを明らかとすると同時に、膜表面にできたガス吸着層がその透過挙動に大きな影響を与えることを示した。本研究によって得られた成果は、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は、博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成15年8月11日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。