

(続紙 1)

京都大学	博士 (人間・環境学)	氏名	阪辻 和希
論文題目	非晶性高分子のエンタルピー緩和と記憶効果		
(論文内容の要旨)			
<p>本学位申請論文は、ガラス転移領域において非晶性高分子の熱測定を行い、測定結果と現象論モデルによる計算結果を比較することにより、エンタルピー緩和の機構解明を目的として行った研究の成果をまとめたものである。ガラス形成物質を冷却すると、狭い温度幅で系の粘性が何桁も変化するが、ガラスの構造は液体の瞬間的な構造とほとんど区別がつかない。構造を維持したままで分子の運動性がなぜ大きく変化できるのかは、物性物理の未解決問題の一つであり、問題の解決に向けて多くの実験、理論、シミュレーションによる研究が進められている。ガラス形成物質を高温の液体状態からガラス状態に冷却する過程では階段状の比熱の減少が観測される。一方、ガラス状態から昇温すると、ガラス転移領域の高温側に冷却過程では観測されない比熱の極大が観測され、エンタルピー緩和と呼ばれている。</p> <p>本論文は7章から成り、第1章では研究の背景と目的を述べている。ガラス転移とエンタルピー緩和を概説し、エンタルピー緩和についてのこれまでの実験的、理論的研究を紹介した後、過去の研究における問題点を整理した。本研究で用いる、与えられた温度履歴に対してエントロピーの時間発展を記述する現象論モデルについて説明し、研究の動機と目的を挙げ、問題解決方針を示した。</p> <p>第2章では用いた3種の非晶性高分子試料と、測定装置である示差走査熱量計、および、温度変調測定とエンタルピー緩和の温度履歴依存性測定について説明している。また、温度変調測定より複素比熱を求める方法について解説した。</p> <p>第3章ではアタクチックポリスチレンの測定と計算結果の比較、および、解析結果について詳説している。複素比熱の解析から、液体状態とガラス状態での比熱の温度依存性と、緩和時間の温度依存性、緩和関数を求めた。ポリスチレンでは比熱の極大が1つだけ観測される。条件を揃えた昇温過程における比熱の冷却速度依存性と、ガラス転移温度以下での熱処理条件依存性測定結果を示し、エンタルピー緩和の温度履歴依存性の特徴をまとめた。測定より求めた緩和パラメータを用いて、測定と同じ温度履歴で3種の計算を行い、測定結果と比較し、エンタルピー緩和機構について議論した。系の緩和時間は配置のエントロピーで決まるとしており、配置エントロピーは、第1の計算では各瞬間の温度で決まる平衡のエントロピーと仮想的なガラス状態のエントロピーとの差より与えられ、第2の計算では、非平衡状態では各瞬間のエントロピーとガラスエント</p>			

ロピーとの差より与えられると仮定した。第3の計算では、自由エネルギーランドスケープ理論を基に修正したガラスエントロピーを用いて配置エントロピーを決定した。

測定と計算の比較においては、昇温時の比熱の極大値と極大を示す温度の、熱処理時間・熱処理温度依存性に着目した。ある熱処理温度領域の測定では、熱処理時間の増加とともに、比熱極大温度は最初低下した後に上昇し、比熱極大値は単調に増加する。比熱極大値の単調増加はいずれの計算でも定性的に説明できるが、平衡の緩和時間を用いた第1の計算では、比熱極大温度は単調に低下するのみであり、緩和時間に非平衡性を考慮した第2の計算では、比熱極大温度は単調に上昇するのみであった。第2の計算結果を検討し、測定との不一致は配置エントロピーの値にあることを指摘した。自由エネルギーランドスケープ理論が予想する余剰比熱の寄与を取り入れ、配置エントロピーを再評価した第3の計算により測定結果の特徴はすべて説明することができ、定量的にも測定結果が再現できることを示した。詳細な検討により熱処理には、熱処理中にエントロピーが緩和することと、緩和時間がべき乗則に従って長くなることの2つの効果があり、前者が比熱極大温度低下の、後者が上昇の原因であり、これらの現象のクロスオーバーが比熱極大温度の熱処理時間に対する極小として観測されることを明らかにした。

第4章ではアタクチックポリメタクリル酸メチル、第5章ではポリ塩化ビニルにおける温度変調測定とエンタルピー緩和の温度履歴依存性測定の解析について述べている。これらの物質は温度履歴に依存して昇温過程で比熱が1つまたは2つの極大を示すことが特徴である。誘電測定や力学測定ではガラス転移領域で2つの緩和が観測されており、比熱が示す2つの極大との関連が議論されてきた。複素比熱の解析から、熱測定では1つの緩和しか観測されないことを示した後、比熱の極大が1つと2つの場合の温度履歴条件を示し、それぞれの場合について議論を行った。極大が1つのときは、ポリスチレンと同様に考察された。比熱極大が2つ観測されるとき、高温側の比熱極大の値・温度とも熱処理時間には依存しないが、低温側の極大は熱処理時間とともに高温に移動し、極大値は大きくなる。各物質の緩和パラメータを用いた計算により、比熱極大が2つ再現されることを示し、比熱極大が2つ観測されることはガラス転移領域に2つの緩和が存在することとは異なる原因によることを指摘した。計算結果の解析により、比熱極大が2つ現れるのは、熱処理温度がガラス転移温度より十分低く、熱処理中の緩和の程度が適当な範囲にある場合であることを明らかにした。

第6章では3種の非晶性高分子の測定・解析結果を比較し、統一的理解を得ることを試みている。特に、比熱極大の数に関して支配的な要因は熱処理中の緩和の程度であることを指摘し、緩和関数を吟味した結果、緩和時間の分布が広い物質ほど比熱極大が2つ観測できる温度履歴条件の範囲が広いことを示唆した。

最後に、第7章ではこの論文の結論と今後の展望を述べている。

(論文審査の結果の要旨)

本学位申請論文は、ガラス転移において「記憶」をもつ現象としてエンタルピー緩和をとり上げ、熱測定とモデル計算によるエンタルピー緩和機構の解明に関する研究成果をまとめたものである。過去の情報を保持する物体としては、ビットメモリをはじめ、電池や形状記憶物質などがあるが、結晶固体も等方液体から異方結晶状態への変化の記憶をもっていると考えられることができる。複雑な記憶としては遺伝子をもつ進化の記憶や、脳の記憶などがあり、言語・社会も記憶という視点からとらえることができる。記憶への物理的なアプローチとしては、記憶をもつ状態ではその内部構造に過去の情報がどの程度、どのような機構によって保持されているのか、また、その情報はどのような方法によって書き込み・読み出し・消去・更新ができるのかを問題にする。非平衡状態は一般に記憶をもっており、ガラス状態はその凍結構造に記憶を保持している。ガラス状態がもつ記憶は少数の変数によって記述されるのではなく、構造が凍結されつつあるときの変化の歴史を記憶していると考えられており、エンタルピー緩和研究はガラス状態がもつ記憶の解明、さらにはガラス転移現象の理解につながるものである。

エンタルピー緩和では、ガラス転移温度よりも十分低温に冷却されるとき履歴が系の状態に記憶として書き込まれ、液体状態へと昇温されるときその記憶が読み出される。これまでの研究では、数種のモデルが提案され、測定結果を定量的に再現すると報告されているが、いずれも緩和を記述するパラメータに物理的意味が不明瞭な変数が導入されており、全ての緩和パラメータを測定結果に合うようにフィッティングして決定するという方法が採用されていた。このため、エンタルピー緩和の理解やその機構解明が困難であった。本研究では、測定により決定した緩和パラメータを用い、線形レオロジーを拡張したモデルによりエントロピーの時間発展を計算し、記憶読み出し時の比熱測定結果と比較して解析を行い、エンタルピー緩和の解明を目指した。本研究の成果は以下のように要約できる。

(1) 緩和時間が温度のみで決まるとした計算では、昇温時に比熱が極大を示す温度は冷却過程におけるガラス転移温度以下での熱処理時間とともに低下するのみであり、これは熱処理中にエントロピーが平衡値へ向かって緩和するためであることを示した。また、熱処理中の緩和時間の変化を考慮に入れた計算では、熱処理時間とともに比熱の極大温度は上昇し、これは熱処理により緩和時間が長くなり、エントロピーが平衡値へ向かって緩和する温度が高くなるためであることを示した。フィッティングパラメータを含まない計算により、このようなエンタルピー緩和について基本的で重要な知見を得たことは高く評価できる。

(2) 自由エネルギーランドスケープ理論が予想する余剰比熱の寄与を取り入れた計算により、測定結果を定量的に再現し、熱処理時間にべき乗則に従って緩和時間が増加し始める時間が、一定の熱処理温度において比熱極大温度が極小を示す熱処理時間に対応することを示した。物理的に明瞭な意味をもつ量を導入して、測定結果を定量的に再現したことはエンタルピー緩和研究への大きな貢献とみなすことができる。緩和時間の熱処理時間に対するべき乗則は古くから知られているが、べき乗則の開始時間についての示唆は重要な意味をもつと評価できる。

(3) 比熱極大が2つ現れるのは、ガラス転移領域に2つの緩和が存在することや、熱処理中に緩和時間が増加することとは異なる原因であると指摘し、熱処理温度がガラス転移温度より十分低く、熱処理中の緩和の程度が適当な範囲にある場合であることを示した。これは、先行研究における懸案の解決と、エンタルピー緩和の新たな解釈であり、高い価値があるものである。

(4) 測定を行った3種の非晶性高分子の比較より、緩和時間の分布が広い物質ほど比熱極大が2つ観測できる条件の範囲が広がると提案した。この提案は今後の研究に新たな方針を示しており、より多くの成果が得られるものと期待できる。

本研究では、エンタルピー緩和において、熱処理の履歴が時間軸を含めて記憶されていることを実験的に示した。また、力学系で有効なモデルを用いると、この熱履歴記憶が応力履歴記憶と同形式の現象論を通して半定量的に説明できることを明らかにした。この発見はガラス状態が熱的および力学的な記憶を保持する共通の微視的な機構の存在を強く示唆しており、本研究の注目すべき成果である。

以上のように、申請者は実験的研究に基づき、モデル計算とその解析によって、エンタルピー緩和について多くの知見を得、新しい解釈を提案した。これらのことから、本学位申請論文は、外的刺激による応答のメカニズムの解明とその制御法の確立を目指す相関環境学専攻物質相関論講座にふさわしい内容を備えたものである。

よって、本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また平成26年1月24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。

なお、本論文の一部は学術誌へ投稿予定であり、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、出版刊行までの間当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公表可能日： 平成 26 年 3 月 24 日以降