

氏 名	かわ ぐち たつ や 川 口 辰 也
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 1756 号
学位授与の日付	平 成 10 年 5 月 25 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	Neutron Scattering Studies on Dynamics of Amorphous Polymers (非晶高分子のダイナミクスに関する中性子散乱研究) (主査)
論 文 調 査 委 員	教 授 梶 慶 輔 教 授 山 岡 仁 史 教 授 堀 井 文 敬

論 文 内 容 の 要 旨

非晶状態にある高分子のダイナミクスを明らかにすることは高分子の物性制御・材料設計において極めて重要である。本論文は、非弾性および準弾性中性子散乱法を用いて調べた、ガラス状態およびガラス転移温度近傍での非晶高分子のダイナミクスについての研究成果をまとめたものであり、8章からなっている。

第1章は序論であり、非晶高分子のダイナミクスの研究に関する歴史的背景と問題点の概要をまとめている。

第2章では、本研究の主たる測定手段である中性子散乱法の基礎原理、測定原理について解説し、本論文の実験結果の解釈に対する基礎を与えた。さらに、中性子散乱分光器の開発に参加し、完成させた $10^{-13} \sim 10^{-11}$ 秒および $10^{-12} \sim 10^{-10}$ 秒の時間領域を測定できる中性子分光器LAM-40およびLAM-80ETについて述べている。

第3・4章では、非晶高分子のみならず非晶物質に普遍的に観測される異常比熱の因になる、いわゆる「低エネルギー励起」の問題を調べている。すなわち、非晶物質では、1 K以下と5～20 Kの2つの低温領域において、結晶物質に比べ異常な過剰比熱が観測される。1 K以下の過剰比熱は非対称2重底ポテンシャル中のトンネル励起により説明されているが、5～20 Kの過剰比熱の原因についてはいくつかの研究はあるものの、未解決である。第3章では、ポリブタジエン (PB) とポリクロロブレン (PCP) という比較的単純な構造を持つ主鎖型高分子について非弾性中性子散乱測定により、「低エネルギー励起」を直接観測した。励起エネルギーや強度の散乱ベクトル依存性を詳細に解析することにより、その原因が、非晶構造中の歪んだ構造により作り出される非対称2重底ポテンシャル中の音子 (フォノン) により助けられたトンネル励起で説明できることを示した。4章では、ポリ (メタクリル酸メチル) (PMMA) を種々の条件下でアニールリングすることにより異なる構造を持つ非晶PMMAを調製した。それぞれについて「低エネルギー励起」を中性子非弾性散乱により測定するとともに、構造因子 $S(Q)$ を広角・小角中性子散乱測定より求め、その比較より、「低エネルギー励起」に関わる運動の空間スケールが数nmであることを明らかにした。

第5・6・7・8章では、ガラス転移領域での非晶高分子の緩和過程を、エネルギーと運動量を同時に測定できる準弾性中性子散乱法を用いて調べた。すなわち、ガラス転移にともない、ピコ秒領域の「速い過程」とサブナノ秒領域の「遅い過程」と呼ばれる2つの緩和過程が出現することを見いだした。第5章では、主鎖型高分子であるPBとPCPの「速い過程」について詳細に調べ、「速い過程」はガラス転移温度より約50 K低い、いわゆるVogel-Fulcher温度から出現することを見いだし、ガラス転移の前駆現象であることを直接示した。さらに、「速い過程」の緩和時間の温度・散乱ベクトル依存性を詳細に解析し、PBとPCPでは、「速い過程」は主鎖の減衰振れ振動に帰属できることを明らかにしている。第6章では、側鎖にフェニル基を有するポリスチレン (PS) について調べ、「速い過程」がガラス転移温度よりも約170 K低い200 K付近から出現することを見いだした。側鎖のフェニル基を重水素化した試料の測定から、この「速い緩和」はフェニル基の運動に基づく副緩和に対応しており、主鎖の運動に基づく「速い過程」はPSにおいてもVogel-Fulcher温度から出現し、「速い過程」がガラス転移の前駆現象であることを明らかにした。

第7章では、サブナノ秒に観測される「遅い過程」について主鎖型高分子であるPBとPCPを用いて調べ、「遅い過程」がガラス転移温度直上で出現し、その活性化エネルギーが主鎖のC-Cボンドの振れ運動の回転障壁（8～13kJ/mol）の高さと一致することを見いだした。さらに緩和時間の散乱ベクトル依存性を詳細に解析することにより、「遅い過程」は高分子鎖のコンホメーション変化の素過程であることを明らかにした。第8章では、PSの「遅い過程」を調べ、PSの「遅い過程」の出現温度がガラス転移温度よりも約30K高く、またその活性化エネルギーが50kJ/molとPBやPCPに比べて著しく大きいことを見いだした。これはPSでは大きなフェニル基が局所的なコンホメーション変化を阻害していることを示している。最後に、全編を通じての総括と、研究結果の要旨がまとめられている。

論文審査の結果の要旨

ガラス転移は、材料の物性を支配する重要な現象であるが、その機構についてはまだ解明されておらず、固体物理における重要な未解決問題の一つである。本論文は、非晶高分子のガラス転移とそれに関連した低温異常比熱について、非弾性および準弾性中性子散乱法を用いて研究した結果をまとめたものであり、主な成果は以下の通りである。

1. 非晶物質に普遍的に観測される5～20Kの結晶に対する過剰比熱は、フォノンの過剰な状態密度、すなわち「低エネルギー励起」に起因するが、その原因が歪んだ非晶構造を特徴づける非対称2重底ポテンシャル中で生じるフォノンに助けられたトンネル励起で説明できることを、ポリブタジエン（PB）とポリクロロブレン（PCP）の主鎖型高分子について示した。

2. 「低エネルギー励起」に関わる運動の空間スケールが数nmであることを、ポリ（メタクリル酸メチル）（PMMA）のアニーリング効果の実験から明らかにした。

3. 非晶高分子では、ピコ秒領域の「速い過程」と呼ばれる緩和過程が、ガラス転移温度より約50K低い、いわゆるVogel-Fulcher温度から出現することを見だし、ガラス転移の前駆現象であることを示した。また、この過程は主鎖の減衰振れ振動に帰属できることを明らかにした。

4. 側鎖を有する高分子では、「速い過程」が側鎖の副緩和温度から出現することを示した。

5. 非晶高分子では、サブナノ秒領域の「遅い過程」と呼ばれる緩和過程が、ガラス転移温度直上で出現することを見だし、これが高分子鎖のコンホメーション変化の素過程であることを明らかにした。

以上、本論文は非晶高分子の低温過剰比熱とガラス転移機構に関し有用な知見を与えたものであり、学術上、實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して認める。また、平成10年4月20日、論文内容とそれに関連した事項について諮問を行った結果、合格と認めた。