



| | |
|--------------|---|
| Title | Molecular Dynamics and Orientation in Mixtures of Low-mass Molecules and Polymers |
| Author(s) | Nobukawa, Shogo |
| Citation | 大阪大学, 2011, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/24878 |
| rights | |
| Note | |

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

| 【57】 | | | | |
|---------------|---|----|-----|---|
| 氏 名 | のぶ | かわ | しょう | こ |
| | 信 | 川 | 省 | 吾 |
| 博士の専攻分野の名称 | 博 士（理 学） | | | |
| 学 位 記 番 号 | 第 2 4 3 5 2 号 | | | |
| 学 位 授 与 年 月 日 | 平 成 23 年 3 月 25 日 | | | |
| 学 位 授 与 の 要 件 | 学位規則第4条第1項該当 理学研究科高分子科学専攻 | | | |
| 学 位 論 文 名 | Molecular Dynamics and Orientation in Mixtures of Low-mass Molecules and Polymers (低分子/高分子混合系における分子運動と配向) | | | |
| 論 文 審 査 委 員 | (主査) 教 授 井上 正志 (副査) 教 授 佐藤 尚弘 准教授 金子 文俊 准教授 四方 俊幸 講師 浦川 理 | | | |

論 文 内 容 の 要 旨

ガラス転移は分子運動と密接に関係しており、分子性液体に共通の現象である。その起源は運動性に関わる分子間の相互作用が重要であると言われている。特に高分子液体のガラス転移には分子間相互作用の他に、鎖の連結性による分子内での回転ポテンシャルも影響する。また多成分系では分子間相互作用が増えるため、ガラス転移は純成分系よりも複雑な挙動を示す。棒状分子は運動の自由度が低く、高分子のような分子内での回転ポテンシャルの影響を考慮する必要がない。したがって、棒状分子を高分子中に混合したとき、ガラス転移は高分子との分子間相互作用のみを反映すると考えられる。これを踏まえ、私は二成分系のガラス転移のモデル系として、棒状低分子/高分子均一相溶系を採用し、その成分ダイナミクスを分子構造やサイズを変えて検討した。さらに棒状分子の回転と成分間の配向相関の関係も調べた。以下で具体的な研究内容を述べる。

高分子にはポリスチレン（PS）を、棒状低分子には 4-ベンチル-4'-シアノビフェニル（5CB）と 4-ベンチル-4"-シアノテルフェニル（5CT）を用い、それらを均一混合した系について誘電緩和測定および動的粘弾性測定を行った結果、両成分の緩和時間の温度依存性が一致した。これは 2 つの棒状低分子は PS 鎖と協同的に運動する、すなわち二成分が協同的にガラス転移することを示している。過去のトルエンと PS の系の結果と比較すると、協同的なガラス転移を示すには成分間のサイズの類似性が必要であることが示された。棒状分子の回転緩和と高分子のガラスの緩和で緩和時間の絶対を比較し、回転拡散理論を用いて考察したところ、高分子のガラス転移に関わる協同的運動の空間スケールは、および 3~4 nm と見積もられた。この値は熱測定で得られた空間スケールと同じオーダーであった。一方、5CB は協同的な運動成分に加えて、PS 鎖とは独立に運動する揺らぎモードも観測された。この揺らぎモードは 5CB 周りのケージサイズ（自由体積）を反映することがわかった。

次に私は協同的運動が分子間の配向相関が関与していると考え、複屈折測定により高分子と棒状低分子間に生じるネマチック相互作用の大きさを見積もった。二成分では複数の種類の配向相関を考慮する必要があるため、文献を参考にしてネマチック相互作用に関する理論を導き、PS/5CB および PS/5CT 系における配向相関を定量的に評価した。その結果、ネマチック相互作用パラメータは PS-5CB 間で 0.06、PS-5CT 間で 0.08 であり、長い 5CTの方が僅かに強い相互作用を示したが、PS-PS 間の 0.26 に比べると弱くなった。5CB や 5CT は PS のセグメント

サイズよりも小さいことから、私は成分間の配向相関は純粋にサイズが関係すると結論付けた。このネマチック相互作用パラメータはゼロ複屈折高分子材料を作る際に重要であり、この研究で導いた理論は光学材料の設計に対しても有用にはたらくと考えられる。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

信川省吾君は、力学緩和測定、複屈折測定、および幅広い時間域における誘電緩和測定を用いて、ガラス転移近傍における高分子ー低分子間の協同運動性の発現機構について調べた。特に、協同運動性に及ぼす分子構造やサイズの影響について検討し、その成果は以下にまとめることができる。

1. 高分子/低分子混合系について、低分子の回転運動を誘電緩和測定から評価し、また、高分子鎖の分子運動を力学緩和測定から評価した。低分子のサイズが高分子の屈曲性を表す Kuhn のセグメントサイズに近い場合（サイズ比が 0.55 以上）には、低分子の回転運動と高分子鎖の運動を特徴付ける二つの緩和時間の温度依存性が一致することから、両者に協同性が発現することを見出した。さらに、サイズ比が 0.8 以下の場合には、協同的な運動モードに加え、非協同的な運動モード（論文中ではケージ内での揺らぎに帰属）が観測されること、さらにサイズ比が 0.8 以上になると非協同的な運動モードが消失することを実験的に見出した。

2. 上記で観測された低分子の協同的回転運動は、高分子の Rouse セグメントの運動よりも一桁以上速いこと、また回転緩和時間は低分子の長軸の長さの 3 乗に比例することを明らかにした。この結果は、高分子の運動と低分子の運動を支配する運動の素過程が存在することを強く示唆するものであり、ガラス領域の分子ダイナミクスを理解するうえで重要な結論である。

3. 低分子のサイズが協同性の発現に強く影響することから、高分子のガラスモードの運動スケールを見積もった。この値は高分子によって異なるが、Kuhn セグメント長とは相関がなく、熱容量測定で得られるガラスの協同運動領域のサイズに近いことを初めて明らかにした。

4. 分子間の配向相関（ネマチック効果）は、分子間の協同性発現の一つの要因と考えてきたが、複屈折測定から高分子と低分子間の分子配向相関を評価したところ、高分子間の相関の半分以下であることを世界に先駆けて明らかにした。この結果から、配向相関は高分子/低分子混合系における協同運動性に、直接的影響しないことを示した。

以上の成果に示されるように、同君は本論文で高分子中に分子分散した低分子の運動や、配向に対するマトリックス高分子の影響を明確にし、高分子のガラス転移領域の分子ダイナミクスに関して重要な知見を得ている。また、高分子ガラスの研究手法として、低分子をプローブとして用いるプローブ法が用いられているが、同君の得た研究結果は、プローブ法が根拠とする協同運動性の仮定について、その妥当性と限界を明瞭に与えるものである。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。