

論文の内容の要旨

論文題目 ミクロな概念に基づく新規自由体積理論の構築
及び高分子中の分子拡散性予測

氏名 大橋 秀 伯

本研究においては、高分子中の分子の拡散性を予測する理論的なモデルの構築を行った。

高分子はその長鎖構造に起因する興味深い物性を様々に示す分子であり、高分子中の分子拡散性も物理学的な興味を引きつけている。また、高分子中の分子拡散性は分離膜や塗布乾燥プロセスなど様々なデバイス・システムの効率・特性に影響を与えるなど、化学工学的にも重要な物性である。高分子中の分子拡散性は混合物性であり、それゆえ実験的に全ての物質・条件（温度や組成）の組み合わせをスクリーニングするのは実質的に不可能である。このため高分子を含む系における分子拡散性予測モデルの必要性が高まっている。予測モデルとは、純成分系のパラメータのみを用いてフィッティングパラメータを用いること無しに混合物性としての拡散性を推算できるモデルであり、予測モデルの構築を目指して様々な拡散モデルの提案・検討が行われてきた。しかしながら十分な定量性と汎用性を併せ持つモデルの提案は現在までになされておらず、本研究においてはこれに対し、高分子中の予測モデルの構築を行うことを目的とした。

第1章においてはまず、従来の高分子系拡散モデルの研究を調査・レビューすることで、既往のモデルにおけるアプローチの問題点を調べた。既往のモデルは拡散現象の捉え方によって障害物モデルや摩擦モデル、自由体積モデルなどが提案されているが、科学に対する目的に関してこれらを分類しなおすと、物理モデルと化学工学モデルの2種類に分類される。物理モデルは分子拡散現象を数学的に厳密に取り扱うモデルであり、分子移動現象のミクロな描像から出発するモデルである。しかしながら鎖状高分子の数学的な取り扱いなどが困難であるため、分子物性をモデル中に含めたり、拡散性を定量的に予測するのが困難である。対して化学工学モデルは分子拡散性の定量的な表現を目的として提案されるモデルであり、分子物性を導入することも可能であるが、実験値を再現するためにモデル中に物理的意味の薄いフィッティングパラメータを含み、予測性能が充分ではない。以上をまとめると、現在までに実用的な高分子中の分子拡散性予測モデルは提案されていない。本研究では、特に化学工学モデルにおける物理的意味の薄

いフィッティングパラメータの原因は、分子拡散のミクロな描像が十分に勘案されていないことに起因することを見い出した。このことからミクロな分子拡散の概念を既往の化学工学モデル中に導入することで高分子中の分子拡散性を定量的且つ汎用的に予測するモデルが構築できる可能性を提案した。

第2章においては分子移動のミクロな描像である「分子衝突」・「ランダムウォーク」の2つの概念の自由体積モデルへの導入を行った。自由体積モデルは高分子・溶媒・ガラスなど様々な物質における拡散性や粘弾性特性・ガラス転移挙動などの動的物性を定量的に表現するのに用いられてきた化学工学モデルの1つである。本研究においては高分子系の自由体積モデルにおける2つの未知パラメータ、「1分子あたりの自由体積」及び「前因子」に対してそれぞれ、「分子衝突」を表現するshell-like free volumeの概念及び「ランダムウォーク」に対応する自由体積孔へのランダムウォークの概念を導入した。shell-like free volumeは分子衝突によって作り出される分子周りの自由空間を表す概念であり、自由体積孔へのランダムウォークは、自由体積が充分にあるとしたときの仮想的な分子のランダムウォーク運動を表す概念である。これらのミクロな概念の導入の結果、自由体積モデル中の2つの未知パラメータを純成分系パラメータのみからフィッティングパラメータを用いること無しに算出することが可能となった。

第3章においては第2章で提案した2つのミクロな概念を自由体積モデルに実装することで、様々な高分子系中における分子の拡散係数を予測する式の構築を行った。高分子-溶媒系中における溶媒分子の拡散性や高分子-気体系中における気体分子の拡散性、高分子-溶媒-溶質系中の溶媒・溶質各分子の拡散性、高分子溶液中におけるオリゴマーの拡散性など種々の2成分系・多成分系における分子拡散性予測式の提案を行った。特に高分子溶液中の溶質分子拡散に対しては、系に含まれる溶質分子が少ないときに、溶質分子の実験値を用いること無しに拡散性を予測することのできる式の提案を行った。本式は新規分子を合成した際に、実験を行うことなしにその拡散性を予測可能な化学工学的に重要な式といえる。また、実際の系における分子拡散性予測には純成分系のパラメータとして分子表面積・分子体積・自由体積のパラメータが必要であることを示した。本章においてはまた、導出した本モデルの予測式と既往の自由体積モデルの比較を示し、既往モデルのフィッティングパラメータの本モデルによる物理的な解釈を示している。

第3章の予測式を用いて高分子中の分子拡散性の予測を行うためには、純成分系パラメータとして分子表面積・分子体積・自由体積が必要となる。第4章においては、これらのパラメータの提案を行った。まず分子表面積は半経験的量子化学計算により算出した。またab initio法の一つである汎関数密度法の推算結果との良い一致が見られること、計算にかかるコストが小さいことから半経験的手法の1つPM3法を用いて分子表面積の算出を行っている。計算の絶対誤差が大きくなりやすい高分子に対しても安定に信頼性の高い分子表面積を算出する方法を提案した。次に分子体積は半経験的量子化学計算

(QC法)及び原子団寄与法(GC法)の2つの手法を用いて算出を試みた。QC法により求められる分子体積と、GC法により求められる分子体積の概念の差を示し、双方の比較を行った。最後に、自由体積は純物質の粘弾性特性と分子体積を組み合わせることにより値を得た。この方法では分子体積の定義によって求められる自由体積に差が生じる。既往の研究においては自由体積をGC法の分子体積を用いて求めているが、原理的にGC法は立体分子や特殊な原子を含む分子には適用することができず、現行のパラメータでは拡散性の予測範囲が制限されてしまう。そこで本研究ではより複雑な分子に対しても汎用的に適用できるQC法の分子体積を用いた自由体積を提案した。これにより種々の分子に対して汎用的に拡散性を求めるパラメータシステムの構築に成功した。新しいパラメータ群は従来のパラメータ群と比べて予測精度は同等であり、予測精度を損なうことなくモデルの適用範囲を広げること成功した。

第5章においては第3章の予測式及び第4章のパラメータを用いて実際の様々な高分子系中における分子拡散性の予測を行った。この結果、本予測モデルが様々な2成分系・多成分系において、球状分子から鎖状分子まで種々の分子の分子拡散性の温度依存性・組成依存性を適切に予測でき、化学工学的に重要なモデルであることを示した。この結果は、shell-like free volumeの概念と自由体積孔へのランダムウォーク運動の2つの概念の妥当性を表しており、同時に「分子衝突」と「ランダムウォーク」のミクロな概念が高分子中においても分子移動現象を司る重要な要因になっていることを示していると言え、高分子中の分子拡散現象に対して物理学的な寄与をしたと考えられる。また3章で提案した高分子中に含まれる溶質分子の量が少ない場合の予測モデルを用いることで、溶質分子の拡散性を溶質分子の実験値を用いることなく予測できることを示した。この予測性能は第4章で提案した汎用的なパラメータシステムと組み合わせることによって、従来適用範囲外だった分子の拡散性の推算をも可能にしている。また、本章においては本モデルの理論的な限界についても考察し、高分子と溶質の間に水素結合などの特殊な相互作用を持つ系や不均一になるガラス転移点以下の温度領域では、本モデルで用いている仮定が満たされないために、予測性能が充分でないことを示している。また、本モデルのsensitive analysisを行うことで、本モデルが従来モデルと比べてパラメータの不確定性に対してロバストであること、本モデルに含まれるパラメータの中では、実験値から求めている自由体積パラメータが予測誤差の最大の原因であることを示唆した。

第6章においては第1章から第5章までの総括を示すと共に、高分子系中の分子拡散性予測を可能とするもう一つの手法、分子シミュレーションをレビューし、計算コスト・精度等の観点から、これに対する本研究のモデルの立場を明らかにした。すなわち両者は相補的な関係になりうることを示した。また、本章では本モデルの今後の更なる展開を示した。具体的には第一に、本モデルはミクロな分子衝突とランダムウォーク運動を記述する理論であることから、本モデルを高分子溶液の粘度など他の動的物性の予

測モデルに応用できる可能性を示した。第二に、混合による自由体積変化や水素結合の形成確率、高分子網目による篩効果などを本モデルに取り込むことによって、現在は適用範囲外である強い相互作用を持つ系や、高分子ゲルを含む系などに対しても本モデルを応用できる可能性を示した。最後に、本モデルをもう一つ上の階層のモデル（拡散微分方程式など）と組み合わせることで、系が複数の構成要素からなる材料（ミクロ構造を有する材料など）中などにおいても拡散性を予測できる可能性を示した。