

# 第3回高分子物理学研究会

2013年8月24日(土)、25日(日)

立命館大学びわこ草津キャンパス  
エポック立命21 K310号室

京滋ソフトマター研究会

## はじめに

私たちの日常生活において高分子は非常に重要で、汎用性のあるマテリアルとして利用されている。その機能性・成形性・経済性・エコロジー性など様々な観点から改良が加えられ、より良いマテリアルとして改良され続けている。しかし、そのような応用の基礎となる高分子鎖の物理的な理解というのは驚くほど進んでいない。「高分子物理学」という古くからの物理学の一分野が存在する意義がそこにあると思われる。近年、ソフトマター物理という幾分軽薄な名前で一括りにされている液晶、コロイド、エマルジョン、粉体などの諸分野の中でも高分子物理学の重要性は抜きん出ている。そのような高分子物理学の諸問題を様々な競争的な資金による縛りのもとで研究するのではなく、各人の興味に従って、自由に探索するのは研究者としての無情の喜びではないだろうか。このような自由な高分子物理学の研究者が集い、自由に議論を戦わす、時には、言いたいことを言い放つ、そのような研究会を開催することの重要性を認識し、第1回高分子物理学研究会を滋賀で開催したのは3.11の直後の2011年9月であった。その後、山口での第2回を経て、今回、再度滋賀の地で第3回高分子物理学研究会を開催できることとなった。資金面でのご支援をいただいた立命館大学理工学研究所には心より感謝申し上げたい。

第3回高分子物理学研究会

世話人代表 深尾浩次

世話人 田口健

# プログラム

8月24日(土)

セッション1 (座長: 深尾 浩次)

- O1 13:00-13:25 山本 隆 (山口大院理工)  
高分子結晶化のモレキュラーダイナミクス:十分に長いモデル鎖を用いた再検討
- O2 13:25-13:50 小西 隆士 (京大院人・環)  
ポリブチレンテレフタレートを用いた結晶化機構の探索
- O3 13:50-14:15 阪辻 和希 (京大院人・環)  
ポリスチレンとポリメタクリル酸メチルのエンタルピー緩和
- O4 14:15-14:40 漆谷 雅弘 (京工織大院高分子)  
温度変調誘電測定法の開発とガラス転移への応用

14:40-14:50 休憩

ポスターセッション (座長: 田口 健)

14:50-15:50

- P1 林 達彦 (立命館大理工)  
PMMA 積層薄膜のガラス転移ダイナミクス
- P2 南 圭佑 (京工織大院高分子)  
X 線小角および広角散乱と熱容量の同時測定 :Poly (ethylene oxide)および polyoxymethylene の等温アニーリング
- P3 佐藤 健太 (立命館大理工)  
iPS/aPS 混合系の結晶化と構造形成
- P4 高木 寛和 (立命館大理工)  
高分子多層膜における  $\alpha$ -ダイナミクス
- P5 安田 剛大 (立命館大理工)  
ラポナイト懸濁液のゾル-ゲル遷移の静的光散乱を用いた研究

セッション2 (座長: 山本 隆)

- O5 15:55-16:20 小山 暁 (豊田高専)  
高専の物理・応用物理実験に対する学生の関心度
- O6L 16:20-17:10 宮本 嘉久 (京大院人・環)  
ポリイソプレンゴムの大変形下の線形粘弾性と粘弾性応力

懇親会 18:00-20:00

松乃荘 〒520-0853 滋賀県大津市石山螢谷 3-31

TEL 077-537-0069: FAX 077-537-1027

ディスカッションセッション (座長: 猿山 靖夫)

20:30-22:00

宮本 嘉久、山本 隆、戸田 昭彦、田口 健、深尾 浩次 他

テーマ: 高分子結晶成長とガラス転移 —現状と今後の展望—

## 8月25日(日)

セッション3 (座長: 戸田 昭彦)

07 9:00-9:25 田口 健 (広大院総合科学)

ポリ(4-メチル-1-ペンテン)超薄膜の結晶成長

08 9:25-9:50 橋本 雅人 (京工織大院工芸科学)

cavity 等から成長した高分子球晶の構造

09 9:50-10:15 丹澤 和寿 (名工大)

ガラス転移点直上における中間状態を経由した PPS の等温結晶化挙動

010 10:15-10:40 川口 昭夫 (京大原子炉)

高分子の「疑似溶媒」化とヨウ素化合物の「動的両親媒性」

10:40-10:50休憩

セッション4 (座長: 宮本 嘉久)

011 10:50-11:15 貞包 浩一郎 (立命館大理工)

流動場が誘起する水/有機溶媒/塩混合溶液の高分子ゲル的な振舞い

012 11:15-11:40 武仲 能子 (産総研)

界面活性剤集合体による高アスペクト比金ナノロッドの長さ制御

013L 11:40-12:30 猿山 靖夫 (京工織大院工芸科学)

ガラス転移温度近傍における速い温度変化に対する緩和時間の応答

# # 1

## 高分子結晶化のモレキュラーダイナミクス ：十分に長いモデル鎖を用いた再検討

山口大院理工 山本隆

**【緒言】** 巨大分子の結晶化における詳細な分子過程は古くから大きな関心が持たれている。我々は、モデル高分子系での結晶化の振る舞いを、分子動力学 (MD) 計算によって研究してきた。比較的鎖長が短い (鎖長 100 原子) モデル・ポリエチレン (PE) に対しては、一次核形成、結晶成長、ガラスからの結晶化など様々な結晶化過程を明らかにすることが出来た<sup>1,2</sup>。しかし、C100 では結晶化に際して分子鎖は 1, 2 回折り畳まれるだけであり、長い分子鎖が幾度も折り畳まれながら結晶を作り上げていく興味深い分子過程は再現できない。最近我々は、高分子結晶化の明確な分子シナリオの確立を目指して、十分に長い高分子の融液結晶化の MD シミュレーションを始めた。

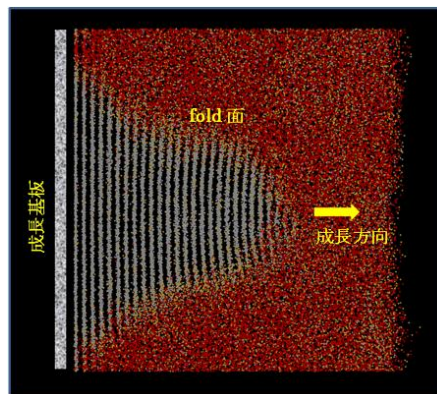


Fig.1 Typical images of a growing lamella at  $T_c=360\text{K}$ .

**【モデルと計算】** 分子鎖は、従来のモデル PE で鎖長を 5 倍ほど長くしたものを考え、各分子鎖は結晶化において 10 回程度の折り畳みが観測されるようにした。この鎖が 252 本からなる系を考え、この系での (1) 折り畳み結晶の定常的な成長過程、(2) 一次核形成過程、(3) ガラスからの結晶化、及び (3) 結晶の融解過程などを調べている。ここでは (1) に関して記述する。

**【結果】** 図 1 は 360K で成長している折り畳み結晶のスナップショットである。結晶外形は C100 の場合とほとんど同じであり、成長先端はテーパ状に尖っている。

図 2 は結晶化度の時間変化である。後述するように、 $T_c=360\text{K}$  では、結晶化の初期には、基板近傍での速い rough surface growth が支配的であるが、十分時間が経過し定常的な成長を示すようになる 200ns 以降では成長面は平坦になり smooth な成長面での結晶化が観測された。結晶化の進行速度は、結晶化度の増加と結晶先端位置の前進速度で評価できる。図 2 には、二通りの指標で評価した結晶化速度が描かれているが、両者は良く対応する。ただし、結晶先端の前進速度が、間欠的に進行していることが観測され ( $T_c=370\text{K}$  で特に顕著である)、その機構は非常に興味深い。成長先端が停止している間でも、結晶化度は単調に増加しており、これは結晶の厚化成長が絶え間なく進行していることを示している。

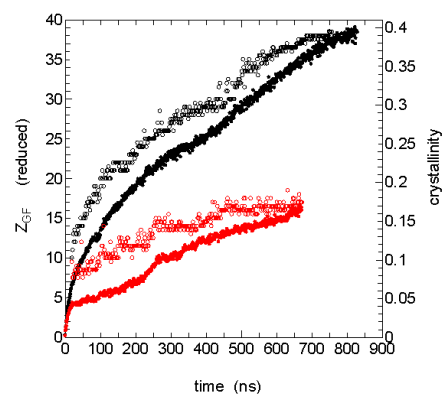


Fig.2 Development of the crystallinity during 0.6 $\mu\text{s}$  of simulation. Development of the crystalline regions is estimated by two measures, the crystallinity  $\chi_c$  (filled circles) and the position of the growth front  $Z_{GF}$  (open circles) at  $T_c=360\text{K}$  (black) and  $370\text{K}$  (red). Rapid crystallization in the early 0.1 $\mu\text{s}$  is found due to the rough surface growth, whereas the latter linear growth represents the smooth surface growth.

### Emergence of crystalline order from supercooled melt; a molecular dynamics simulation

Takashi Yamamoto (Department of Physics and Informatics, Yamaguchi University, Yamaguchi 753-8512, Japan). Tel: 083-933-5693, FAX: 083-933-5693, E-mail: yamamoto@mms.sci.yamaguchi-u.ac.jp

**Key Word:** polymer crystallization/ molecular dynamics simulation / final molecular scenario

**Abstract:** We have been studying the molecular mechanisms of crystallization in simple polyethylene-like polymers by molecular dynamics simulation. Our previous simulations were limited to relatively short chains of length 100 atoms. We here revise our polymer model to much longer chains aiming at establishing the final molecular scenario of the chain-folded crystallization in model polymer systems. We here report on

steady-state growth of the chain folded growth and on other important aspects of polymer crystallization.

$T_c=360\text{K}$  での、速い初期結晶化速度の起源を探るために、結晶先端の表面構造を調べた。図3は、結晶を分子軸方向から観察したときの、成長先端の様子である (a:  $T_c=360\text{K}$ , b:  $T_c=370\text{K}$ )。図から明らかなように、 $T_c=360\text{K}$  の場合、結晶化の初期 (200ns 程度まで) は成長先端は非常に荒れていることが分かる。図2と比較することにより、表面が rough であることにより結晶化が促進されていることが示唆される。

このような速い結晶化において、どのようなフォールド面が形成されるのかは、結晶化の分子過程と絡んで非常に興味深い。既に、極めて高速な結晶化においても、adjacent-reentry が支配的であることが実験的にも示唆されており大きな謎である [4]。図4は、我々が観測した非常に速い結晶化におけるフォールド面の統計的な構造である。ここでも、58%以上が、adjacent-reentry 或いは next-nearest-entry であることが分かる。非常に速い結晶化において、どのようにしてこのような秩序性の高い表面構造を形成することが出来るのか？

その謎を解く鍵を求めて、分子鎖の折り畳み過程を詳細に観察した。図5は、成長先端に吸着し、厚化しながら、結晶ラメラを構成する分子鎖の代表的な軌跡を示す。成長先端では、短いセグメントが結晶ステムとして先ず吸着し、吸着鎖は大規模な構造再編 (厚化成長) を経て最終的な厚みの結晶を形成している。しかし、折り畳み結晶化の素過程には、教科書にしばしば描かれているような過程 (図5(i)) は殆ど観測されず、分子セグメントが対になった hair-pin 構造を基本として結晶化が進行していることが極めて明瞭である。

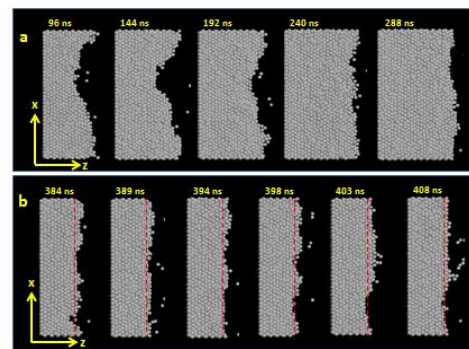
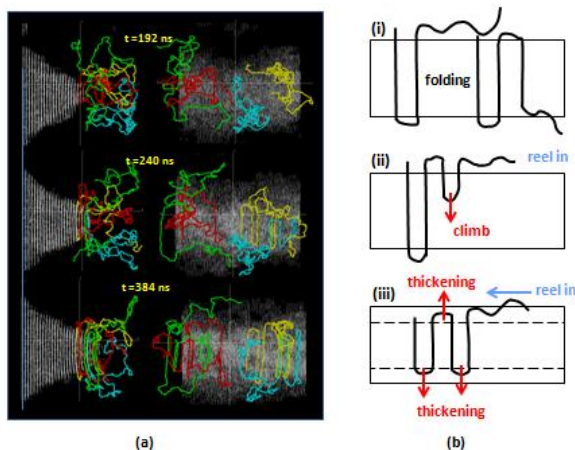


Fig. 3 Evolution in the growth surface of the chain-folded lamella (a) at  $T_c=360\text{K}$  and (b) at  $T_c=370\text{K}$ . Each small circle represents crystalline stem viewed along the y-axis. The fast growing lamella at 360K has initially a rough surface, which becomes smooth after around 200ns. On the other hand, the growth surface is always flat and smooth during much slower growth at 370K. Kinetic process of chain attaching and detaching is clearly noticed on the flat surfaces.

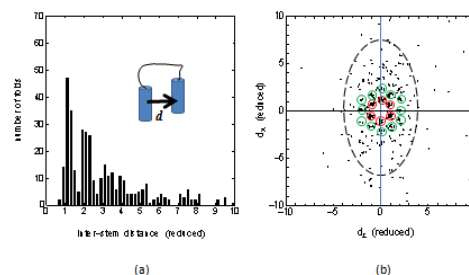


Fig. 4 Statistics of the chain-folding in the well-developed lamella at  $t=830\text{ns}$  at 360K; the folds are extracted from the region  $10 < z < 25$  well apart from the growth front. (a) Histogram of the number of folds vs. the inter-stem distance  $|d|$ . (b) Two dimensional map of the inter-stem vectors  $d$  in the  $(d_x, d_z)$  space, where each dot represent a fold. The dots within red and green circles are folds connecting the nearest neighbor stems, and the second and the third nearest neighbor stems, respectively. The outer dash line represents the tendency of the long fold loops to span along the x-axis direction.

Fig.5 (a) Typical trajectories of chains crystallizing at the growth front viewed along the x-axis and the z-axis. Four chains (red, yellow, green, and blue) are selected at random from those having crystalline stems around  $z=22$ , and their conformational changes are monitored between  $t=192\text{ ns}$  and  $t=384\text{ ns}$ . (b) Typical trajectories of the crystallizing chains on the growth front. The type (i) which will be a most popular image is in fact less likely. Instead the type (ii) of fold-climb and cooperative thickening of short stems are most frequently observed in the simulated trajectories, and both of which require least rearrangements of the tail segments that must be reeled during the process.

#### [参考文献]

- (1) T. Yamamoto, Polymer **50**, 1975 (2009).
- (2) T. Yamamoto, J. Chem. Phys. **133**, 034904 (2010).
- (3) T. Yamamoto, J. Chem. Phys. (in print).
- (4) P. J. Barham, D. A. Jarris, A. Keller, J. Polym. Sci. Phys. Ed. **20**, 1733 (1982).

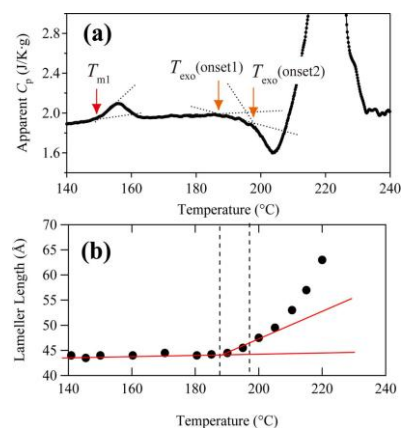
## # 2 ポリブチレンテレフタレートを用いた結晶化機構の探索

京大院人・環<sup>1</sup> 立命館大理工<sup>2</sup> ○小西隆士<sup>1</sup>・阪辻和希<sup>1</sup>・深尾浩次<sup>2</sup>・宮本嘉久<sup>1</sup>

**【緒言】** 結晶性高分子を熔融状態から結晶化させると、厚さ数十 nm 程度の結晶ラメラを形成する。ラメラ厚  $l$  と融点  $T_m$  の関係は Gibbs-Thomson の式,  $T_m = T_m^0 - 2\sigma_e T_m^0 \Delta H_m^{-1} l^{-1}$  ( $T_m^0$  : 平衡融点,  $\sigma_e$  : 折りたたみ面の表面エネルギー,  $\Delta H_m$  : 融解熱), で表すことができる。また、ある結晶温度で結晶化したときのラメラ厚は経験的に  $l_c = C_1(T_c^0 - T_c)^{-1} + \delta l$  ( $C_1$  : 定数,  $\delta l$  : 余剰厚さ,  $T_c^0$  : 無限厚さのラメラが形成される際の結晶化温度), で与えられることが知られている。高分子の結晶成長過程はこれまで Lauritzen と Hoffmann らにより提案されている二次核生成・成長を基にした結晶化モデルで取り扱われており、そのモデルでは  $T_c^0$  と  $T_m^0$  は等しく、 $\delta l$  は速度論的に決定される。ところが、いくつかの実験結果では  $T_m^0$  よりも  $T_c^0$  のほうが高い温度として見積もられる。そこで、本研究ではポリブチレンテレフタレート (PBT) を用いたメルト結晶化過程および融解過程について広角/小角 X 線散乱 (WAXD/SAXS) 法・DSC 測定法により、その結晶化機構を明らかにすることを目的とする。また、等温結晶化した高分子結晶について、示差走査型熱量 (DSC) 測定により昇温過程を測定すると、結晶転移を伴わない、複数の融解ピークや吸熱ピークが観測される。これらは多重ピークとして知られており、その起源について良く解っていない。本研究を通して、これらの起源も明らかにする。

**【実験】** 本実験では PBT (Aldrich 社製、分子量  $M_v = 38,000$ ) を用いた。平衡融点より高い 280 °C で融解させた後、様々な結晶化温度  $T_c = 140 - 230$  °C で等温結晶化させた PBT の昇温過程 (10 K/min) について DSC 測定 (Shimadzu DSC-60) 及び WAXD/SAXS 測定を行った。WAXD/SAXS 測定は SPring-8 の BL40B2 (波長 : 0.9 Å<sup>-1</sup>, カメラ距離 : 約 100mm (WAXD) / 約 2000mm (SAXS)) を利用した。

**【結果・考察】** DSC 測定の結果より、メルト結晶化により得られた結晶の融解挙動は  $T_c = 180 \sim 210$  °C においては 3 つの融解ピーク ( $T_{m1} < T_{m2} < T_{m3}$ ) が確認できた。しかし、ガラス結晶化では  $T_{m2}$  ピークは観測されなかった。SAXS 測定の結果から、ガラス結晶化の結晶サイズと  $T_m$  の関係から、330 °C 付近に平衡転移温度が確認できた。メルト結晶化の結晶ラメラサイズと  $T_m$  の関係から、平衡融点は 270 °C であった。Figure 1a に  $T_c = 147$  °C で等温結晶化させた PBT の昇温過程の DSC 曲線を示す。150 °C 付近から吸熱ピークが、188 °C 付近から発熱過程が始まり ( $T_{exo}(\text{onset1})$ )、196 °C 付近からさらに発熱過程がおこる ( $T_{exo}(\text{onset2})$ )。  $T_{exo}(\text{onset1})$  の起源について明らかにするために SAXS 測定から計算したラメラ厚の温度依存性を調べた。  $T_c = 147$  °C での結晶化 PBT の昇温過程におけるラメラ厚温度依存性を Figure 1b に示す。この図より 188 °C 付近からラメラ厚が厚くなっていることがわかる。本発表では、様々な  $T_c$  で結晶化させた PBT の DSC と SAXS の結果から、我々の提案するラメラシックニングを伴う高分子の結晶化モデルにより  $T_{exo}$  の起源について明らかにする。



**Figure 1.** (a) The DSC curve and (b) the temperature dependence of the lamellar thickness for PBT isothermally crystallized at 147 °C during heating at 10 K/min.

### # 3 ポリスチレンとポリメタクリル酸メチルのエンタルピー緩和 京大院人間・環境 ○阪辻和希・小西隆士・宮本嘉久

【緒言】ガラス転移では試料の履歴に依存した種々の緩和が観測され、記憶効果と呼ばれている。エンタルピー緩和はその一例である。非晶性高分子を液体状態から冷却していくと比熱は階段状の現象を示すが、ガラス状態からの昇温過程ではガラス転移領域において比熱の極大が観測される。このような現象をエンタルピー緩和といい、試料の履歴に依存する。ポリメタクリル酸メチル(PMMA)は、 $T_g$ より十分低温でアニールすると、ガラス転移領域の高温側の極大に加え、低温側にも比熱の極大が現れる。これは、PMMAに特徴的なふるまいであり、ポリスチレン(PS)では観測されない。これまでPSとPMMA[1]のエンタルピー緩和における履歴の効果について、実験結果と計算結果の比較をもとに個別に議論してきた。今回は、PSとPMMAの比較を行った。

【実験】PS( $T_g$ 約100°C)とPMMA( $T_g$ 約105°C)を試料とし、示差走査熱量計(DSC-60、島津製作所)を用いて2種類の実験を行った。(i)温度 $T_0 = 30 \sim 160$ °Cを中心に、振幅0.5°C、周期 $P = 20 \sim 200$  secで温度を正弦的に変化させ、熱流束の応答を測定した。(ii)200°Cから9.5~9.7 K/minで温度 $T_a = 60 \sim 110$ °Cまで冷却し、 $t_a = 1 \sim 10^4$  minアニールした後、30°Cまで冷却し、180°Cまで同じ速度で再加熱し、比熱 $C_p(T)$ を測定した。

【結果】実験(i)より、緩和時間と比熱の温度依存性を求め、遅延関数としてKWW関数を仮定し、指数 $\beta$ を求めた。PSとPMMAのパラメータで大きな違いが出たのは $\beta$ の値で、PSでは $\beta = 0.62$ 、PMMAでは $\beta = 0.34$ で、PMMAの緩和時間の分布がPSに比べて広いことがわかった。PMMAについて、 $T_a = 75.4$  C(約 $T_g - 30$ °C)、100.1°C、 $t_a = 10 \sim 3 \times 10^3$  min、 $1 \sim 3 \times 10^3$  minについて、実験(ii)の結果をそれぞれ図1a、2aに示す。 $T_a = 75.4$ °Cでは、 $t_a \geq 10^2$  minで比熱の極大が2つ現れ、 $T_a \geq 100.1$ °Cでは、比熱の極大は1つしか現れなかった。実験結果を次のようにまとめる。(I)比熱の極大が2つ現れる条件では、低温側の極大値と極大温度は $t_a$ の増加に伴い増加したが、高温側の極大値と極大温度は変化が見られなかった。(II)比熱の極大が1つのみ現れる条件では、 $t_a$ の増加に伴い極大値は増加し、極大温度は初め減少した後増加した。PSについて、 $T_a = 71.2$ °C(約 $T_g - 30$ °C)、 $t_a = 10 \sim 10^4$  minの結果を図3aに示す。比熱の極大は1つのみで、PMMAの $T_a = 100.1$ °Cと同様の変化(結果II)をした。PMMAで観測された低温側の比熱の極大は、PSについては、本研究で行った実験の範囲内では観測されなかった。線形のリオロジーを拡張した現象論モデルをエンタルピー緩和に応用し、実験(i)より得られたパラメータを用い、実験(ii)と同じ履歴を与えて比熱を計算した。ここで、緩和時間は配置エントロピー $S_c$ で決まると仮定し、配置エントロピーの取り方について2種類の計算を行った。(1)平衡の緩和時間で非平衡状態をどの程度まで記述できるか調べるために、緩和時間は全温度領域で平衡の緩和時間をとると仮定し、 $S_c$ は平衡のエントロピー $S^{eq}$ と仮想的なガラスのエントロピー $S^g$ の差 $S^{eq}(T) - S^g(T)$ と定義した。(2)非平衡性を導入し、アニール中に緩和時間が長くなる効果を入れるために、 $S_c$ を各時刻のエントロピー $S(t)$ と $S^g$ の差、 $S(t) - S^g(T)$ と定義した。PMMAについて計算(1)の結果を図4a

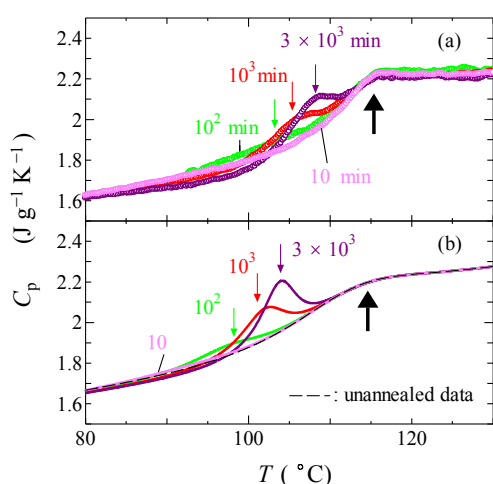


Fig. 1: Specific heat of PMMA against temperature on heating after annealing at  $T_a = 74.5$  °C for  $t_a = 10 \sim 3 \times 10^3$  min. (a) Experimental results and (b) calculation 3. The thin and thick arrows show the higher and the lower maxima of specific heat, respectively. The numbers in the figure represent  $t_a$ .

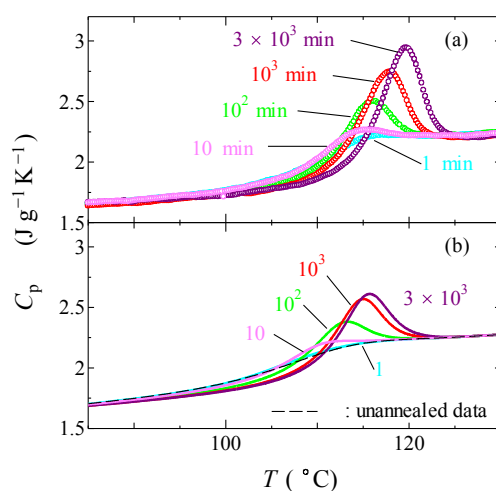


Fig. 2: Specific heat of PMMA against temperature on heating after annealing at  $T_a = 100.1$  °C for  $t_a = 1 \sim 3 \times 10^3$  min. (a) Experimental results and (b) calculation 3. The numbers in the figure represent  $t_a$ .



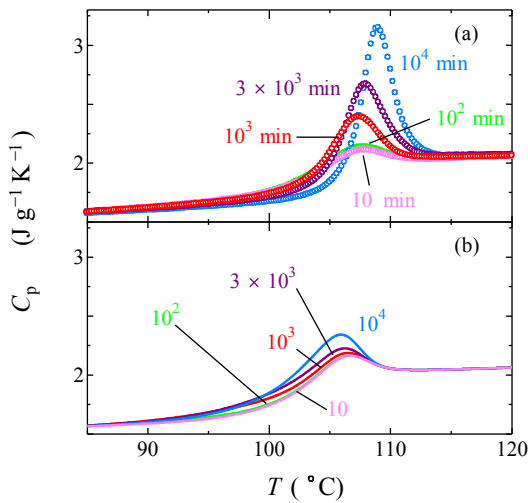


Fig. 3: Specific heat of PS against temperature on heating after annealing at  $T_a = 71.2^\circ\text{C}$  for  $t_a = 10 \sim 10^4$  min. (a) Experimental results and (b) calculation 3. The numbers in the figure represent  $t_a$ .

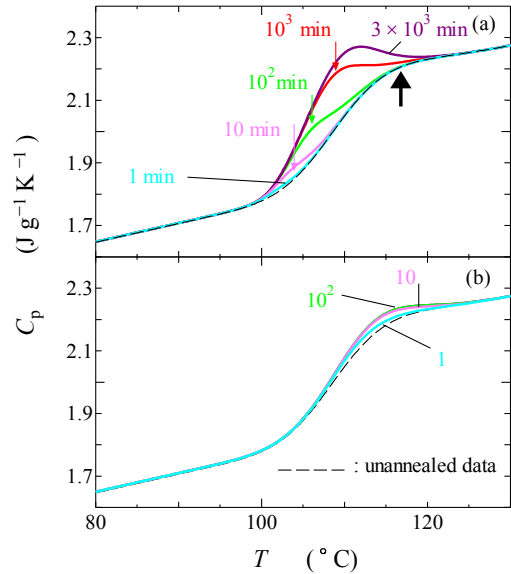


Fig. 4: Specific heat of PMMA by the calculation 1 on heating after annealing at  $T_a =$  (a)  $100.1^\circ\text{C}$  and (b)  $110.0^\circ\text{C}$  for  $1 \sim 3 \times 10^3$  min. The thin and thick arrows show the higher and the lower maxima of specific heat, respectively. The results for  $T_a = 110.0^\circ\text{C}$  and  $t_a = 10^3$  and  $3 \times 10^3$  min are not shown in the figure because they are almost identical with that for  $t_a = 10^2$  min.

と 4b に示す。計算(1)で結果(I)と(II)を再現できるか調べるために、計算(1)において比熱が 2 つと 1 つ現れる場合の例として、それぞれ  $T_a = 100.1^\circ\text{C}$  と  $110.0^\circ\text{C}$  を選んだ。 $T_a = 100.1^\circ\text{C}$  では、極大が 2 つの場合に特徴的な実験結果(II)を定性的に再現できた。一方、 $T_a = 110.0^\circ\text{C}$  については、比熱が 1 つのみの場合の実験結果(II)を再現できなかった。この計算結果は、極大が 2 つ現れる要因はアニール中の緩和時間の増加ではないということ、極大が 1 つのみのときに観測される、極大温度が  $t_a$  の長いところで増加するのは、緩和時間が長くなる効果によって引き起こされることを示唆している。計算(2)では、実験結果との定量的な一致が得られなかったので、計算(2)においてガラスのエントロピーを再評価した計算[1]を行った(計算(3))。結果を図 1b、2b、3b に示す。アニール条件の変化に伴う極大の変化を定性的、 $t_a \geq 10^2$  min では定量的にも再現できた。計算(1)の結果より、PS と PMMA のエンタルピー緩和の違いである、低温側の比熱の極大の有無は、アニールが生み出す 2 つの効果[2]、エントロピーの減衰(単純な緩和の効果)とアニール中に緩和時間が長くなる効果のうち、前者が影響していると考えられる。そこで、計算(3)を用いて、PS と PMMA について、平衡との差  $\delta S(t) = S(t) - S^{\text{eq}}(T(t))$  を計算した。図 5 は、PS(破線)と PMMA(実線)についてアニール中の  $\delta S(t)$  の変化を示している。 $T_g - T_a = 0 \sim 40^\circ\text{C}$  を選んだ。PS に比べて PMMA は減少の始まりが早く、 $\delta S$  の減少がゆるやかである。これらの結果をもとに、どのパラメータが PS と PMMA のエンタルピー緩和におけるアニール効果の違いの要因となるのかについて議論する予定である。

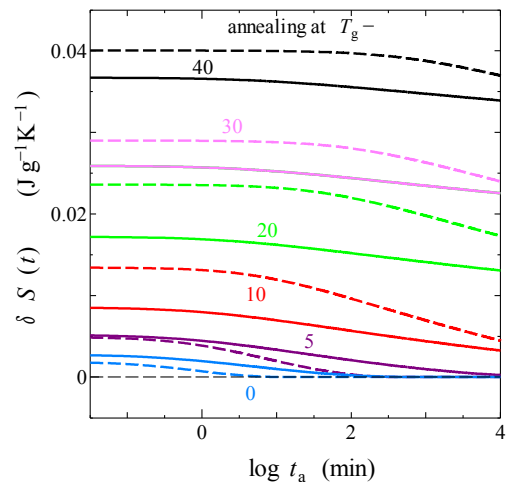


Fig. 5: Variation in  $\delta S(t)$  by the calculation 3 during annealing for  $T_g - T_a = 0 \sim 40^\circ\text{C}$ . The numbers in the figure represent  $T_g - T_a$ . Solid and dashed curves represent the results for PMMA and PS, respectively.

[1] W. Sakatsuji, *et al.*, J. Therm. Anal. Calorim., 2013, 10.1007/s10973-012-2908-z

[2] 阪辻、小西、宮本 第 61 回高分子学会年次大会 2Pb048 (2012)

# # 4

## 温度変調誘電測定法の開発とガラス転移への応用

京工織大高分子 ○漆谷雅弘・及川孝・八尾晴彦・猿山靖夫

**緒言** ガラス転移温度域において、物性量が外部からの刺激に対して遅れを示し、その緩和時間は温度によって大きく変化することが知られている。本研究は、緩和時間が速い温度変化に対して遅れを示すかを、実験的に調べることを目的としている。Fig.1 に段階的な温度変化に対する緩和時間 $\tau_\alpha$ の応答を示す。 $\tau_{\alpha g}$ は $\tau_\alpha$ の緩和の応答の速い成分であり、温度変化に対して遅れずに応答する。そこから $\tau_\alpha$ はその温度における平衡値へと収束する。このときの緩和時間を $\tau_r$ として図に示した。本研究では温度変調誘電測定という新たな測定方法を開発し、 $\tau_\alpha$ の温度変化に対する複素感受率 $\sigma_r^*$ の解析方法について計算を行った。

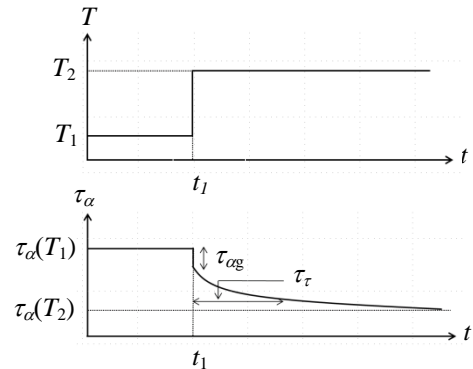


Fig.1 Time dependence of  $\tau_\alpha$  induced by a stepwise temperature change.

**実験** 温度変調誘電緩和測定装置の回路図を Fig.2 に示す。

試料の温度を周波数 $f_T$ で正弦波的に変化させながら、周波数 $f_E$ の電場をブリッジに印加した。このとき試料の両端には周波数 $f_E$ 成分以外に、 $f_E + f_T, f_E - f_T$ 成分の応答が表われる。非線形電気容量 $C_+^*$ を $f_E + f_T$ の極板電荷と周波数 $f_E$ の電場の比と定義すると、 $C_+^*$ と、Fig.2 のロックインアンプで測定される周波数 $f_E + f_T$ の電圧 $A_{\Delta+}^*$ は、次式で関係づけられる。

$$C_+^* = \frac{A_{\Delta+}^*}{A_V^*} \frac{(1 + i(\omega_V + \omega_T)C_0^*(\omega_V)R)(1 + i\omega_V C_0^*(\omega_V)R)}{i(\omega_V + \omega_T)R} \exp(-i\omega_T t) \quad (1)$$

$A_V^*$ はブリッジに印加した電圧の複素振幅、 $R$ は抵抗、 $C_0^*$ は線形電気容量である。また、 $\tau_r$ の存在を仮定して、温度変調と試料を含むコンデンサーの非線形電気容量の関係を求めると、次のようになる。

$$C_+^* = -\frac{i}{2} \frac{\omega_V}{\omega_T} (C_0^*(\omega_V + \omega_T) - C_0^*(\omega_V)) \sigma_r^* A_T^* \exp(-i\omega_T t) \quad (2)$$

$\sigma_r^*$ は緩和時間の温度変調に対する複素感受率である。(1)、(2)より、 $\tau_r$ と測定量の関係式が得られる。

**結果** その結果 $\tau_\alpha$ の緩和時間の存在が明らかになった。また $\tau_r$ の温度依存性について検討を行った。

### Development of a New Technique of Temperature Modulated Dielectric Measurement and Application to Glass Transition

M. URUSHIDANI, T. OIKAWA, H. YAO and Y. SARUYAMA, (Kyoto Inst. of Tech., Sakyo, Kyoto 606-8585) Tel/Fax: 075-724-7738, E-mail: saruyama@kit.ac.jp

**Key Word:** glass transition, temperature modulated dielectric measurement, relaxation time

**Abstract:** A new experimental technique, temperature modulated dielectric measurement, has been developed. A kinetic study on the response of the relaxation time to quick temperature change has been carried out.

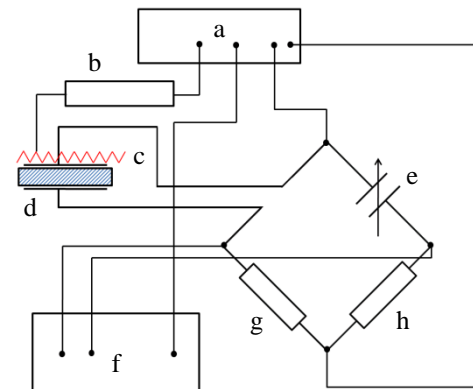


Fig.2 A diagram of the measurement system: a: function generator, b: power amplifier, c: heater, d: sample, e: electric capacitor, f: lock-in amplifier, g and h: electric resistance.

## # 5 高専の物理・応用物理実験に対する学生の関心度

小山 暁 豊田工業高等専門学校 471-8525 愛知県豊田市栄生町2丁目1番地

豊田高専では過去30数年間にわたって、全学生に対して物理・応用物理実験の授業を行っている。これまで、実験授業の問題点把握と改善を目的に、過去2回のアンケート調査を実施した。今回、2006年度後期と2007年度前期に新たにアンケート調査を実施し、過去の調査結果と比較した。その結果、2006年度から実施したレポート作成指導に関する新たな取り組みによって、実験を終えた後の達成感が向上したことが分かった。一方、この取り組みが予習などの自発的行動に繋がっていないことが明らかになった。

キーワード：高等専門学校、実験、レポート、アンケート、関心度

### 1. 豊田高専の物理・応用物理実験

高等専門学校は実践的技術者の育成を目的に全国に設立され、実験実習を重んじた教育がなされてきた。豊田高専でも、過去30数年間にわたって、第2学年後期に「物理実験」、および、第3学年前期に「応用物理実験」を全学科(2008年現在、機械工学科、電気電子システム工学科、情報工学科、環境都市工学科、建築学科の5学科)に対して実施してきた。これは、高校生と同年代の学生に、実際の“もの”に触れる機会を多く与えることで、手を動かすことを厭わない技術者の育成を目的としている。

豊田高専では物理実験・応用物理実験で表1に挙げた28テーマの実験を実施している。「Borda振り子」「Young率の測定」などのテーマ名は、4年制大学理工系学部の学生が共通教育科目として受講する物理実験のものと変わらないが、内容と授業の形態は大きく異なる。一般に、大学での



写真1. 添削したレポートを返却する様子。再提出の指示・改善点の指摘・質問への返答を口頭で行っている。

物理実験の授業は1テーマにつき2コマ(180分)から3コマ(270分)で行われることが多く、学生は実験テキストに沿って自主的に実験を行う。一方、本校の実験授業は1テーマにつき1コマ(90分)で行うので、大学と比較すると授業時間が圧倒的に少ない。そのため、内容を簡略化するとともに、授業のはじめに教員が実験原理と手順を説明している。また、学生の質問にすぐ対応できるように、実験室内を巡回し、進行状況を見て回る。こうすることで、1テーマに掛ける時間を短くし、多くのテーマを経験できるようにしている。

実験テーマは四半期で入れ替え、授業が進むにつれて難易度を上げていく。また、講義に先行した内容や、講義では学習しない内容のテーマも含めている。学生は毎週1テーマの実験を行い、結果をレポートにまとめ、実験日の2日後に提出する。教員はレポートを添削・評価し、次回実験時間に再提出の指示、改善点の指摘、質問への返答を各学生に対して口頭で伝えている(写真1)。添削・評価の教員1名、実験指導の教員1名、および、技術指導員1名の計3名で、1学科当たり40~50名の実験授業を担当している。

### 2. 関心度調査の目的

さて、これまで豊田高専物理学教室では、実験授業における問題点の把握と改善を目的としたアンケート調査を、1980年および1987年に実施した。過去の調査では、当時の社会変化に伴う学生の気質の変化や技術の進歩を背景に、個別の実験テーマがどのように認識され、認識のされ方がどのように変化したかが明らかになった<sup>1,2)</sup>。前回の調査から20年が経過した現在、学生から見た実験授業の位置を確認し、今後のあり方を検討するために、今回再調査を行った。本報告では、個別のテーマの調査結果には言及せず、

表 1. 物理実験・応用物理実験で行う実験テーマ。学生は 1 回の授業で 1 テーマ、四半期で 7 テーマ、合計 28 テーマの実験を行う。

物 理 実 験		応用物理実験	
2 年後期 前半	2 年後期 後半	3 年前期 前半	3 年前期 後半
力学台車・自由落下	Borda の振り子	Young 率の測定 <sup>※</sup>	弦の共振
液体の密度測定	湿度の測定	慣性モーメントの測定	電球の光度の測定
Young 率の測定 <sup>※</sup>	気柱の共鳴	水の表面張力の測定	レーザー
摩擦係数の測定	固体の比熱測定	水の粘性係数の測定	銅ボルタメータ
線膨張率の測定	光の干渉	熱電対	地磁気の水平分力
レンズの焦点距離	電磁誘導	Newton 環	電磁波の実験
オシロスコープ	電力量計	分光器	電子の比電荷の測定

※ Young 率の測定は、物理実験では Searle の方法、応用物理実験では Ewing の方法で行う。

物理実験・応用物理実験で扱った全てのテーマに対する学生の意見を総合した結果を紹介し、過去の結果と比較する。

ところで、以前は、実験日当日に前週分のレポートを学生に提出させ、教員 1 名が実験時間中に別室で添削・評価を行っていた。2006 年度後学期からレポートの質向上を目標に、教員が実験授業の前に添削・評価を行って、実験時間中にレポート作成指導を行うよう変更した。本稿では、このレポート作成指導に関する新たな取り組みの効果も検討する。

### 3. 調査方法

表 1 の個々の実験テーマに関して、「1. あらかじめ内容を知っていたか」、「2. このテーマに興味があったか」、「3. 新しい発見があったか」、「4. 実験時間は十分だったか」、「5. 実験操作が複雑だったか」、「6. このテーマは講義に比べて高度だったか」、「7. 実験前にテキストを読んできたか」という 7 つの質問を行った。これらに対して、肯定 (○)、否定 (×)、はっきりいえない・分からない (△)

のいずれかの返答を求めた。質問項目は、学生に配布しているレポートの表紙に印刷し、レポート提出の際毎回返答をするよう求めた。調査は 2006 年度後学期に第 2 学年の全学生 218 名、2007 年前学期に第 3 学年の全学生 207 名を対象に行った。

### 4. 結果

今回の調査結果と、過去 1980 年および 1987 年に行った調査結果をまとめて当日報告する。

### 引用文献

- 1) 岡田克彦, 渡邊興作, 高野銀朗, 豊田工業高等専門学校研究紀要 第 14 号, pp71-76 (1981)
- 2) 岡田克彦, 知念清哲, 渡邊興作, 高専教育 第 10 号記念号, pp35-40 (1987)

# # 6L ポリイソプレンゴムの大変形下の線形粘弾性と粘弾性応力

京大人・環 ○宮本嘉久、小西隆士、広大院総科 田口健、Paris第7大MSC 関本 謙

[目的] 液体がガラス転移温度  $T_g$  付近に冷却されると、外部変数の変化に追従できなくなり、ガラス転移に特徴的な緩和や応答が観測される。このような挙動の原因は、緩和が非単一指数緩和であること、構造緩和時間が（非平衡状態にある）系の構造に依存することなどにあると考えられている。これまでに、各瞬間の緩和強度と緩和時間の制御変数依存性を考慮し、応答の重ね合わせが成立するとした現象論モデルを用いて、応力緩和[1]やエンタルピー緩和[2]についての解析を行ってきた。図1は  $T_g$  付近での伸長における公称応力  $\sigma_N$  と歪の関係であり、温度の低下とともに、平衡のゴム弾性応力に粘弾性応力が加わり（ $-51^\circ\text{C}$ ）、巨視的には一様であるが降伏的な応力-歪曲線を示す変形（ $-61^\circ\text{C}$ ）から、ネック形成を伴う不均一な変形（ $-70^\circ\text{C}$ ）へと変形様式が変化する。本報告では、線形粘弾性測定により求めた緩和パラメータの温度・歪依存性と緩和関数を解析的に表し、ガラス転移温度領域における大変形での応力-歪関係、応力緩和の解析を試みた。

[実験] 架橋イソプレンゴム（東洋ゴム工業(株)提供、 $T_g = -65 \sim -60^\circ\text{C}$ ）を試料として用いた。線形粘弾性測定はRheologel-E4000(UBM製)により一軸伸長静歪  $\gamma_s = 1.05 \sim 5$  に動歪を重ね、温度  $T = -70 \sim -5^\circ\text{C}$ 、周波数  $f = 0.03\text{Hz} \sim 1.0\text{kHz}$  でYoung率  $E^*(f)$ 、伸長compliance  $D^*(f)$  を求め、 $E^* D^* = 1$  の関係を用いて解析した[3]。  $T_g$  付近での応力-歪曲線測定はエタノール浴中で行った。

[結果] 図2に緩和パラメータの温度・静歪依存性を示す[3]。図2aの基本緩和・遅延時間は極大周波数の逆数より定めた。基本緩和時間  $\tau_x^{(0)}$  の静歪依存性は小さく、基本遅延時間  $\tau_D^{(0)}$  は静歪とともに小さくなる。基本緩和時間の静歪依存性を無視するとVFT式  $\tau_x^{(0)}(T) = \tau_\infty \exp(-U/(T-T_0))$  (1) にしたがい、 $\tau_\infty = 5.2 \times 10^{-12} \text{ s}$ ,  $U = 935 \text{ K}$ ,  $T_0 = 178 \text{ K}$  となる。ゴム状態のYoung率  $E_0 = 1/D_0$  は静歪とともに

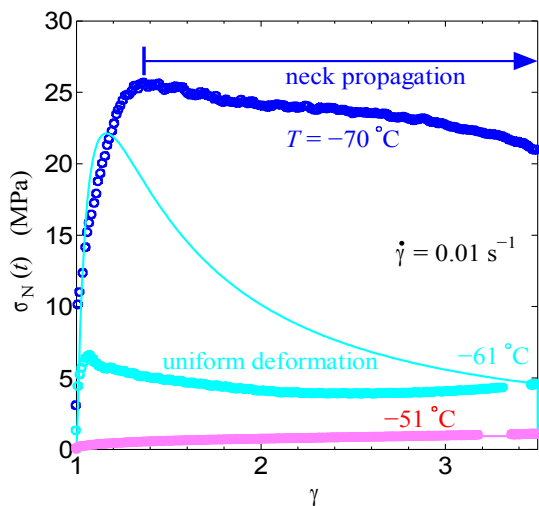


Fig.1 Stress-strain curve at various temperatures. Symbols: experiment, curves: calculation.

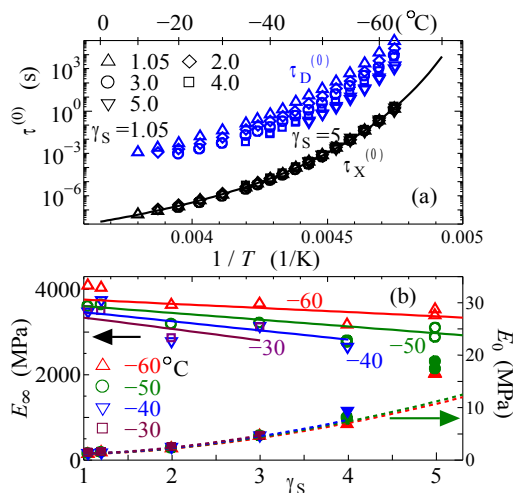


Fig.2 Dependence of relaxation parameters on  $T$  and  $\gamma_s$ .

Linear viscoelasticity under large deformation and viscoelastic stress in polyisoprene rubber, Yoshihisa MIYAMOTO, Takashi KONIHI(GSHES, Kyoto Univ. 606-8501 JAPAN), Ken TAGUCHI(GSIAS, Hiroshima Univ. JAPAN) and Ken SEKIMOTO(MSC, Univ. Paris 7, Paris, FRANCE),  
phone: 075-753-6784, fax: 075-753-6805, e-mail: miyamoto.yoshihisa.4z@kyoto-u.ac.jp

Key Word: glass transition / viscoelasticity / stress relaxation / memory effect

Abstract: The viscoelasticity of cis-1,4-polyisoprene rubber is studied in the glass transition region by dynamic mechanical spectroscopy under uniaxial deformation. The temperature and strain dependence of relaxation function is obtained in an approximate but analytical form, and is applied to the viscoelastic behaviour in a large deformation and subsequent stress relaxation.

に約1MPaから17MPaに増加し、ガラス状態のYoung率  $E_\infty=1/D_\infty$  は4~2.5GPaと減少する。 $E_\infty$  は近似的に温度の逆数と静歪に比例し、温度と静歪について1次式  $E_\infty(T, \gamma_s) = A_\infty^0 + B_\infty^0/T + (A_\infty^1 + B_\infty^1/T)\gamma_s$  (2) で近似できる ( $A_\infty^0 = 1.84$  GPa,  $A_\infty^1 = -1.47$  GPa,  $B_\infty^0 = 570$  GPaK,  $B_\infty^1 = 290$  GPaK、図2b実線)。 $E_0$  は絶対温度にほぼ比例し、Mooneyモデルから  $E_0(T, \gamma_s) = 2C_1(2\gamma_s^2 + 1/\gamma_s) + C_2(\gamma_s + 2/\gamma_s^2)$  (3) とすると、図2bの  $\gamma_s = 5$  を除いて近似でき、破線で示した ( $C_1 = 4.5 \times 10^{-5} T$  MPa,  $C_2 = 0.11$  MPa)。

各静歪において、種々の温度での極大周波数と緩和強度で規格化した複素 Young率と複素伸長 compliance より規格化緩和・遅延スペクトルを求め、これらより計算した規格化緩和・遅延関数  $\Psi^E(\hat{t})$ ,  $\Psi^D(\hat{t})$  を図3に示す。規格化緩和関数の静歪依存性は小さく、遅延関数には短時間領域で静歪依存性が見られる。規格化緩和関数の静歪依存性を無視すると、 $\Psi^E(\hat{t})$  の主緩和領域はKWW関数  $\Psi_{\text{KWW}}^E(\hat{t}) = (1 - \Delta\Psi_L) \exp(-(\hat{t}/\hat{\tau}_k)^{\beta_k})$  (4) で近似され ( $\beta_k = 0.43$ ,  $\hat{\tau}_k = 0.70$ ,  $\Delta\Psi_L = 5.1 \times 10^{-3}$ 、図3、破線)、クロスオーバー時間  $\hat{t}_L$  以上ではべき的な挙動  $\Psi_{\text{power}}^E(\hat{t}) = \Delta\Psi_L(\hat{t}/\hat{t}_L)^{-b_0}$  (5) となり ( $\hat{t}_L = 93$ 、点線)、 $\Psi^E(\hat{t}) = \Psi_{\text{KWW}}^E(\hat{t}) + \Psi_{\text{power}}^E(\hat{t})$  (6) と表される (太い実線)。

図4に  $-56^\circ\text{C}$  での歪3.5までの公称応力-歪曲線を示す。歪速度  $\dot{\gamma}$  の増加とともに、粘弾性応力が増加し、 $\dot{\gamma} \geq 0.1 \text{ s}^{-1}$  では降伏的な挙動を示すが、変形は巨視的には一様である。図1, 4の結果を以下のように解析した。式(1)では基本緩和時間の歪依存性を無視したので、一定温度での伸長中の真応力 (非圧縮性を仮定すると  $\sigma_t = \gamma \sigma_N$ ) は、弾性率の温度・歪依存性を考慮した重ね合わせの式、

$$\sigma_t(t) = \sigma_R(\gamma(t), T(t)) + \int_{-\infty}^t \overline{\Delta E}(\gamma(t), \gamma(t'); T(t)) \frac{\partial \Psi^E((t-t')/\tau_x^{(0)}(T(t)))}{\partial t'} dt' \quad (7)$$

$\sigma_R$  は平衡のゴム弾性応力、 $\overline{\Delta E}(\gamma(t), \gamma(t'); T(t))$  は  $\gamma(t)$  と  $\gamma(t')$  の間の平均の  $\Delta E = E_\infty - E_0$  である。緩和関数の式(6)と式(1~3)の緩和パラメータを用いて、一様な変形が観測された実験条件の温度・歪と歪速度に合わせて式(7)を計算した結果を図1, 4に実線で示す。高温・低歪速度では定量的にも粘弾性応力を再現し、歪速度が大きいときの降伏的な応力の極大 (図1の  $-61^\circ\text{C}$ 、図4の  $\dot{\gamma} = 0.1 \text{ s}^{-1}$ ) も定性的に説明できる (図4の  $\dot{\gamma} = 1.0 \text{ s}^{-1}$  では計算は歪1.3で約50MPaの極大を示した)。計算結果は公称応力で示したが、これらの条件では真応力も極大を示す。図2bのガラス状態のYoung率、すなわち  $\Delta E = E_\infty - E_0$  が歪とともに減少することが、このような応力の極大の一因と考えられる。計算と測定の定量的な不一致は、非平衡状態においても式(7)で平衡の緩和時間である式(1)を用いたためと考えられ、これらの点や、[1]で報告した極大・極小を示す緩和についても検討を行う予定である。参考文献 [1,3] 宮本他、第58, 60回討論会、2E-12(2009), 2G17(2011)、[2] 阪辻他、第62回年次大会、2D23(2013)

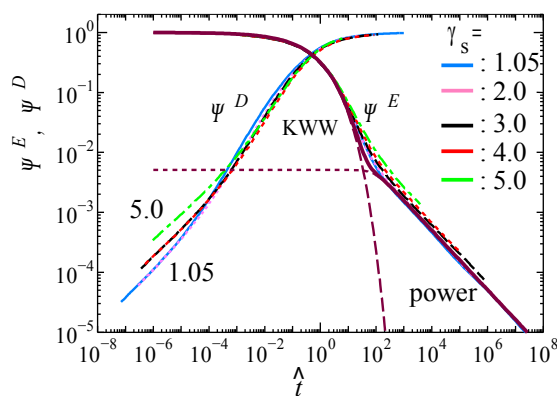


Fig.3 Variation of normalized relaxation and retardation functions with  $\gamma_s$ .

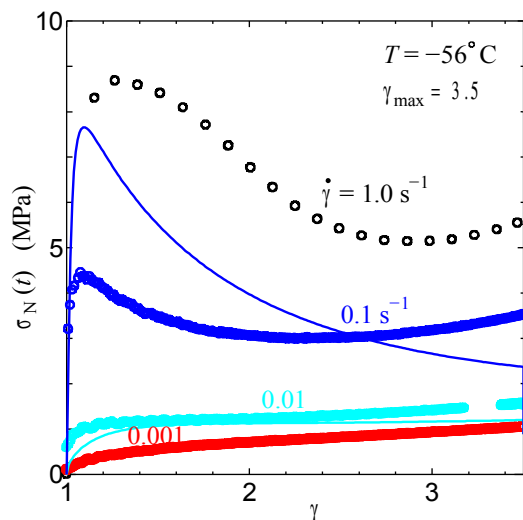


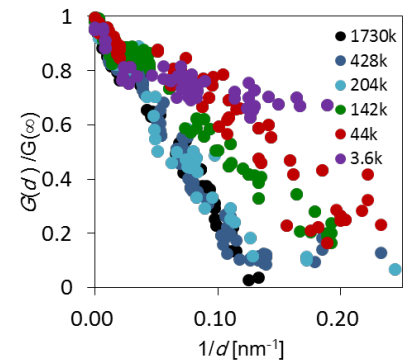
Fig.4 Stress-strain curves at  $-56^\circ\text{C}$ . Symbols: experiment, curves: calculation.

**【緒言】** 結晶性高分子薄膜の物理的性質は薄膜中の結晶配向・モルフォロジー等に左右されるので、薄膜中における結晶成長機構を理解することは重要である。これまで報告されている種々の高分子薄膜における結晶成長過程では、概して超薄膜領域における結晶成長速度の低下や、樹枝状晶のような分岐構造や同心リング状形態などバルクと異なる興味深いモルフォロジーが観測されている。成長速度の低下は高分子薄膜における分子鎖易動度の低下を示唆し、モルフォロジーの変化は物質拡散・輸送過程が高分子薄膜結晶成長における重要な役割を担っていることを意味するが、そのメカニズムの詳細は未解明な部分が多く、結晶性高分子薄膜の結晶成長機構について十分な理解に達しているとは言えない。

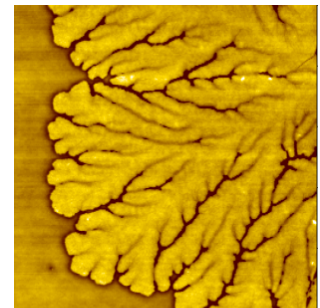
我々はこれまで、アイソタクチック・ポリスチレン (it-PS) 薄膜における結晶成長機構を、その膜厚・分子量依存性から探ってきた。その結果、絡み合い分子量以下の it-PS 薄膜においては成長速度の膜厚依存性が極めて弱くなることを見いだした (Fig. 1)。また、分岐構造 (Fig. 2) や成長速度の分子量依存性の観察結果 (Fig. 3) から、超薄膜領域においては基板に吸着した高分子鎖の2次元拡散がモルフォロジー形成過程を支配しており、分子鎖の絡み合いを通して成長速度の低下をもたらしていると考えている。

本研究ではポリ(4-メチル-1-ペンテン) (poly(4-methyl-1-pentene), P4MP1) 薄膜からの結晶成長調で得られた結果について報告する。P4MP1 はその大きな側鎖のため、室温付近で結晶密度が非晶密度よりも小さくなることが知られており[1]、そのような密度の逆転領域において高分子結晶分岐構造がどのような変化を受けるかは興味深い。

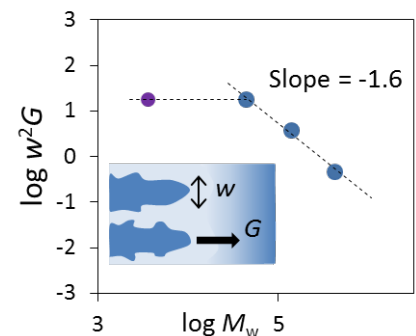
**【実験】** 試料には P4MP1 (MFI=8g/10min、Scientific Polymer Products, Inc.) を用いた。P4MP1 結晶の融点は約 245°C である[1]。0.05~0.2wt% の P4MP1・シクロヘキサノン溶液を作製し、カバーガラス基板 ( $\phi=15\text{mm}$ ) の上にスピコート法 (1500rpm、1 分間) によって厚さ 5~30 nm 超薄膜を作製した。得られた P4MP1 薄膜を 260°C で約 30 秒融解させた後、ホットステージ (Mettler FP82) によって 200°C~120°C の範囲で等温結晶化を行った。結晶成長は位相差顕微鏡法を用いてその場観察し、成長後に室温で膜厚とモルフォロジーの観察 AFM (SPI-3800N) を行った。



**Figure 1.** Growth rates ( $G$ ) at 180°C vs. inverse of film thickness ( $1/d$ ) for it-PS thin films with six different molecular weights.



**Figure 2.** AFM image ( $10\mu\text{m}^2$ ) of iPS crystal grown in 13nm thick films at 180°C.



**Figure 3.** Double logarithmic plot of  $w^2G$  vs.  $M_w$ , where  $w$  represents the width of the branch and  $G$  the growth rate of iPS crystals in ca. 10 nm thick films.

**【結果・考察】** P4MP1 は結晶化速度が速く（200℃付近で最大）、室温付近の非晶試料を得ることや、低温での結晶成長の観察がバルク試料においては通常困難である。しかし、室温でスピコート法を用いて作製した 10nm 程度の超薄膜は製膜直後に非晶状態であった。超薄膜状態においては核形成が制限され、また後述するように成長速度も低下するため、低温領域（高過冷却度領域）も含め広い温度範囲での結晶成長観察を行うことが可能となる。

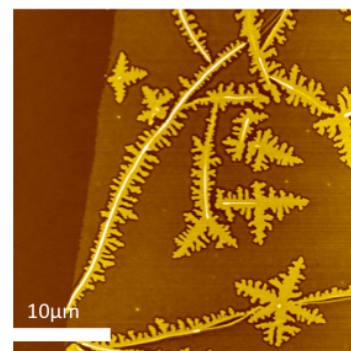
Figure 4、5 にそれぞれ約 10nm、16nm の超薄膜ににおいて結晶化温度 200℃で等温成長した P4MP1 結晶モルフォロジーの AFM 像を示す。P4MP1 超薄膜でも it-PS と同様に、超薄膜領域においては樹枝状晶が出現すること、また膜厚が薄くなるほど分岐構造が大きくなることなどの傾向が明らかになった。観察される樹枝状晶は正方晶の対称性を反映した十字型の flat-on 結晶である。また、Fig. 4 に示されるように、樹枝状晶以外にも長い線状の形態の側方に枝が生えた櫛状のモルフォロジーがしばしば観察される。中心の線状結晶は edge-on 結晶であると見られ、edge-on 結晶が初期に急速に成長した後にその周囲に flat-on 樹枝状晶結晶が成長したものと考えられる。光学顕微鏡によるその場観察からこの edge-on 結晶の成長速度は Flat-on 樹枝状晶の 20 倍近くあると見られ、超薄膜領域での結晶成長速度が flat-on と edge-on 結晶で大きく異なることが示唆される。これは成長速度低下の起源を解明する上で重要な手がかりとなる。

ラメラ結晶厚さは AFM 測定より容易に測定可能で、200℃で約 21nm、180℃で 20nm、160℃以下では約 13nm とほぼ一定となり、各温度で初期の薄膜厚さ( $d$ )にはほとんど依存しなかった。超薄膜領域（～10nm）では膜厚よりも結晶の方が厚く、Flat-on 結晶の成長にともなって初期の膜厚は低下していき、成長にともなって樹枝状晶の成長速度の低下が観測される（Figure 6）。

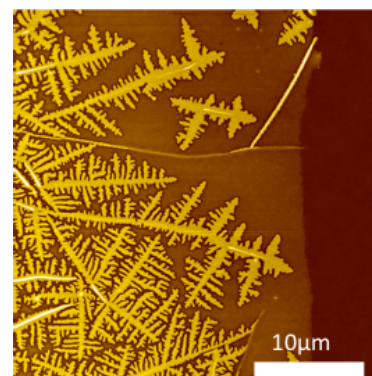
Figure 7 に、200℃において観測された flat-on 結晶の成長速度  $G$  の膜厚依存性を、膜厚の逆数( $1/d$ )に対して示す。P4MP1 でも超薄膜領域における Flat-on 結晶の成長速度は大幅に低下している。

以上の様な P4MP1 超薄膜における結晶成長の膜厚・成長温度・分子量変化の詳細な観察を通じて超薄膜結晶成長機構の解明が期待される。さらに P4MP1 では、結晶・非晶密度の差が逆転する低温領域に向けどのようなモルフォロジー変化が現れるかは興味深い。

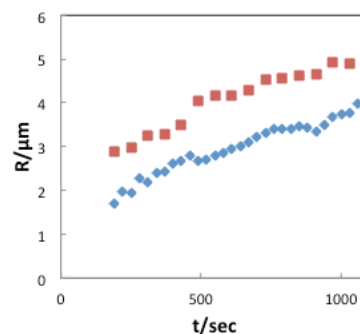
[1] Rastogi, S; Newman, M; Keller, A *Nature* 1991, 353, 55-57.



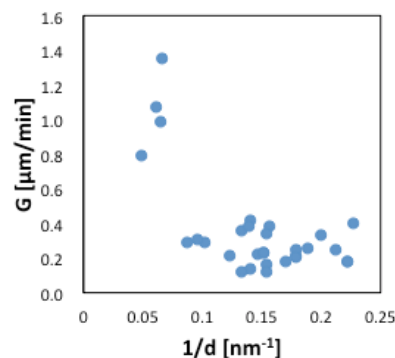
**Figure 4.** AFM image of P4MP1 crystals grown at 200C for 12 min in ca. 10 nm thick ultrathin film.



**Figure 5.** AFM image of P4MP1 crystals grown at 200C for 12 min in ca. 16 nm thick ultrathin film.



**Figure 6.** Growth of dendritic P4MP1 crystals at 200°C in ca. 10 nm ultrathin films



**Figure 7.** Growth rates ( $G$ ) vs. inverse of film thickness ( $1/d$ ) for P4MP1 ultrathin films at 200°C

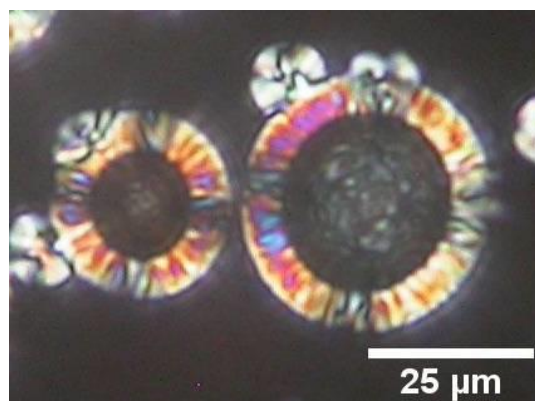


## # 8

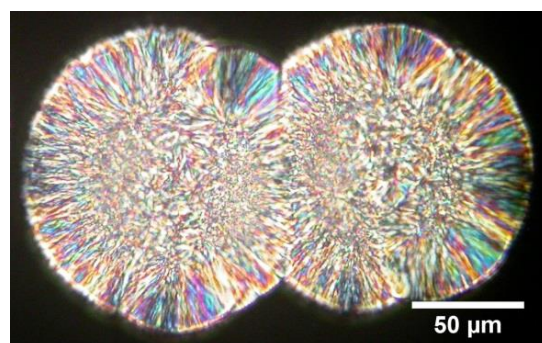
### cavity 等から成長した高分子球晶の構造

京工織大院工学科学 小野祥一、○橋本雅人、藤原 進、伊藤 孝

**【諸言】** Cavitation は負の圧力によって液体中に泡が発生する現象である。我々が得た方法で cavity を、ガラス転移温度を挟む急冷急加熱によって結晶性高分子中に作成し、それが消滅する前に融液全体を結晶化条件においてやると、その cavity を一次核として球晶（のような構造）を形成する(**Fig.1**)。また、融解記憶効果を用いて、たくさんの球晶を作製したときも、似たような球晶（のような構造）が形成される(**Fig.2**)。こういった複数の一次核、点でない一次核から成る多核球晶の構造を調べることは、球晶構造の成長のメカニズムを議論するうえで重要である。本来なら時間経過とともに消えてしまう cavity を結晶化で固定する事は cavity の構造を探る手がかりとなる。cavity の周りにはなぜ選択的に一次核が形成されるのかという核形成の面からも興味深い。そこで本研究では、結晶性高分子としてイソタクチックポリスチレン(iPS)を用いて、cavity を核とした球晶、融解記憶を利用した多核球晶を作成し、光学顕微鏡(OM)、走査型顕微鏡(SEM)、光散乱(SALS)などを用いて一つの一次核から成る球晶との違いを議論し、明らかにすることを目的とする。



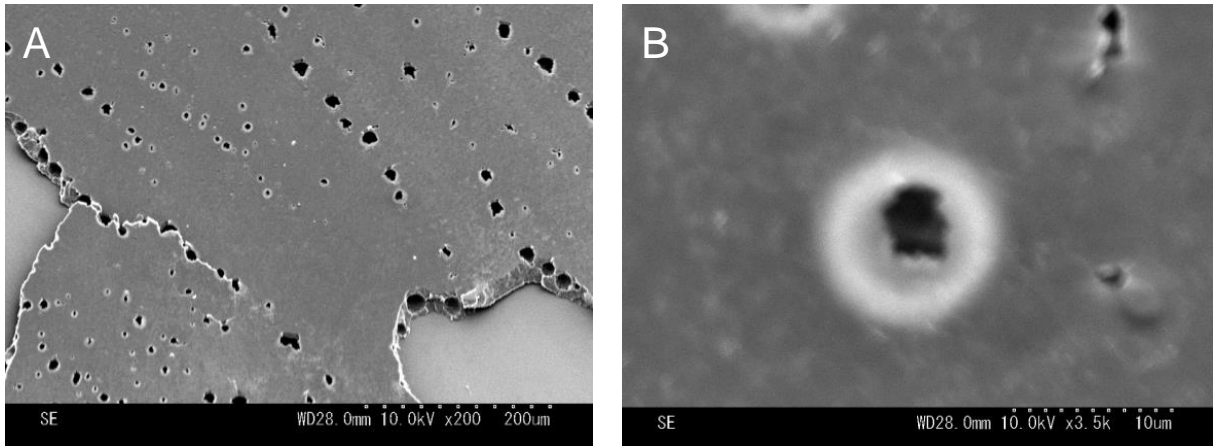
**Fig.1.** Polarized micrograph of iPS spherulite from cavity crystallized for 10 minutes at 180°C



**Fig.2.** Polarized micrograph of iPS spherulite after crystallized for 120 minutes at 180°C from remelting at 240°C

**【実験】** iPS をスライドガラス 2 枚に挟み 280°C で溶かしガラス転移温度 (90°C) 以下に急冷、180°C で cavity 発生後、30 分結晶化した試料。もうひとつは iPS をカバーガラスにはさみ、一旦 180°C 1 時間結晶化した球晶を 240°C で融解、融解記憶で核形成して 15 分、30 分結晶化した試料。この二つの試料をまずこの構造を OM で観察した。その後、スライド (カバー) グラスをはがして形状の詳細を SEM で観察した。また、この試料からの Hv 光散乱も測定した。

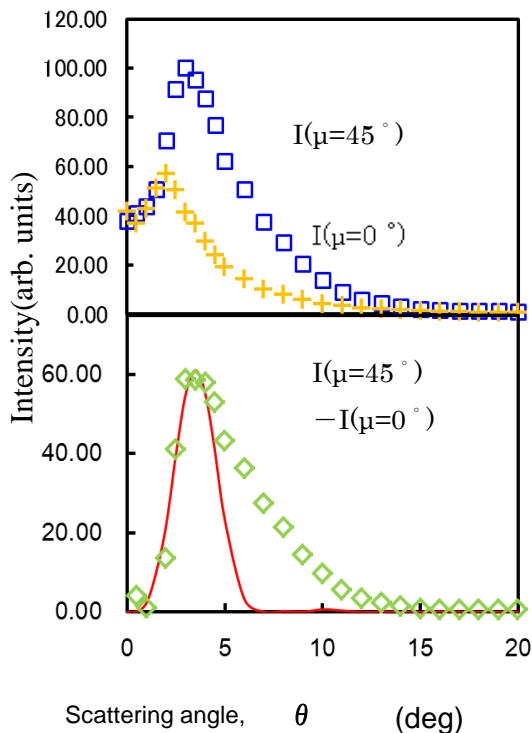
**【結果・考察】** Fig.1 に cavity から成長した球晶を示す。マルターゼクロスもしっかり見える。Fig.3.A に cavity を核とした球晶の SEM 写真を示す。穴の開いているのが cavity であり、基板の大きく割れた部分で丸い形 (真円) となっているのがわかる。Fig.3.A の拡大図を Fig.3.B に示す。周りの丸く白いのが cavity の部分が膨らんで白くなったものであり、cavity とガラスとの界面が同心円でなく、ガラス界面がへしゃげた形で接している。これはスライドガラスをはがす時にこうなったと考えられる。このことは cavity の形状を議論するうえで重要な手掛かりとなると考えられる。Fig.4 に cavity を核とした球晶の Hv 光散乱の散乱角依存性を示す。方位角  $\mu$  が 45°、0°、その差をとったものである。



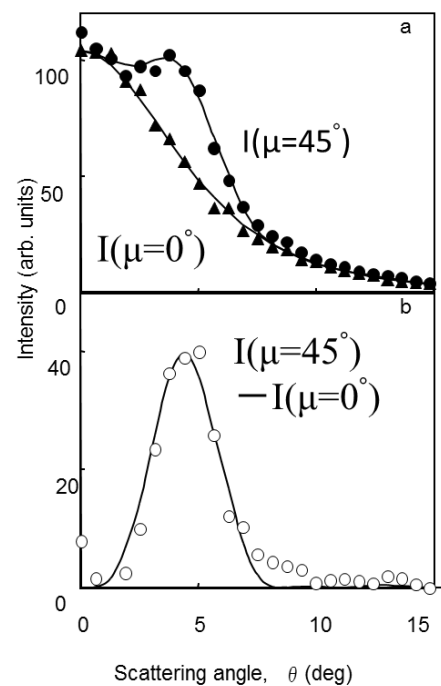
**Fig.3** SEM images of iPS spherulite from cavity crystallized for 15 minutes at 180°C

**Fig5** に iPS 球晶から  $H_v$  の光散乱を比較のために示す。まず  $\mu = 0^\circ$  での値が普通の球晶の散乱と比べて小さい。それと下に書かれた曲線は理想球晶を仮定した理論曲線であるが、差をとったものがその曲線から広角側に向かって外れている。これは、ピークは cavitation を核とした球晶に起因するものであり、広角側のずれは cavitation による球からはずれた部分の構造因子が反映されていると考えられる。

発表では、融解記憶効果で作られた球晶の構造も含めて、一つの核から成長したのではない球晶のような構造について議論する予定である。



**Fig.4.**  $H_v$  light scattered intensity from spherulites of iPS crystallized at 180°C nucleated on cavities versus  $\theta$ : (a) at  $\mu = 45^\circ$  ( $\square$ ),  $\mu = 0^\circ$  ( $\times$ ); (b) comparison between the theoretical scattering at  $\mu = 45^\circ$  (—) and the experimental values of  $I(\mu = 45^\circ) - I(\mu = 0^\circ)$  ( $\diamond$ ).



**Fig.5**  $H_v$  scattered intensity from spherulites of iPS crystallized at 180°C for 10 min versus  $\theta$ : (a) at  $\mu = 45^\circ$  ( $\bullet$ ),  $\mu = 0^\circ$  ( $\blacktriangle$ ) and fitting curve(—); (b) comparison between the theoretical scattering at  $\mu = 45^\circ$  (—) and the experimental values of  $I(\mu = 45^\circ) - I(\mu = 0^\circ)$  ( $\circ$ ).

# # 9

## ガラス転移点直上における中間状態を経由した PPS の等温結晶化挙動

名工大 丹澤和寿

**[緒言]** 通常の条件で結晶化した高分子の単結晶は分子鎖の折り畳みを伴ったラメラ晶となり、融液中などではラメラ晶の集合体である球晶として成長する。しかしながらガラス転移点に近い温度域では中間的な状態を経由した結晶化過程が存在することが報告されており、我々もポリパラフェニレンスルフィド (PPS) の超急冷下での等温結晶化過程で中間状態を経由して最終的に微結晶群が生成することを確認している。本報告はその続報であり、主に示差熱分析の結果に基づきこの中間状態の性格について議論する。

**[実験]** 実験方法は既報のとおりであり、 $\alpha$ -クロロナフタレン溶液から 250°C でキャストした試料を、320°C で 2 分融解した後、温度ジャンプ型の顕微鏡用ホットステージを用い、超急冷下での等温結晶化を行った。示差熱分析用の試料は、結晶化温度に到達してから適当な時間経過後に室温に急冷して作成し、結晶化温度に保持する時間を変えて時間依存性を調べた。昇温速度は 20K/min である。

**[結果と考察]** 超急冷条件下での等温結晶化実験は 95°C ~ 260°C の結晶化温度範囲で行ったが、およそ 105°C 前後を境として、それより高温では球晶の発達、それより低温では中間状態を経由しての微結晶群の生成が観察された。観察された球晶の形態を Figure 1 に、100°C での中間状態の生成と消滅の過程を Figure 2 に示す。この中間状態は最終的には微結晶に転移していることから熱力学的な最安定状態とは考えられず、同じ温度で両者が混在することも予想されるが、現在のところ 105°C を境にして明確に成長の過程はわかれており、105°C より下の温度では球晶の発達は確認されていない。この中間状態のドメインが発達する速度は球晶成長速度の低温への外挿線から予想されるものよりも数倍以上速く、中間状態が出現するのは平衡論的な理由よりもむしろ速度論的な理由によるものであると推測している。

320°C より結晶化温度に超急冷した後、結晶化温度での保持時間を変えて室温に急冷した試料の熱分析の結果を Figure 3 と Figure 4 に示す。

Figure 3 は DSC 曲線の結晶化ピーク温度と、ピーク面積から求めた結晶化熱の保持時間依存性を示している。球晶が成長する場合 (Figure 3a), ピーク温度は、はじめほとんど変化せず、結晶化の最終段階に近づいてわずかに低下をする。前半の振る舞いは、球晶が発達しても未転移の過冷却融液の状態がさほど変化をしていないことを意味し、最後の温度低下は、結晶化の末期段階で球晶間の分子鎖の引き合いがおきるために融液中にいくばくかの配向領域が生成され、若干結晶化が容易になるためと思われる。対して、結晶化熱は最初から大きく低下しているが、これは球晶の成長に伴い未転移の過冷却融液の割合の低下によるものである。

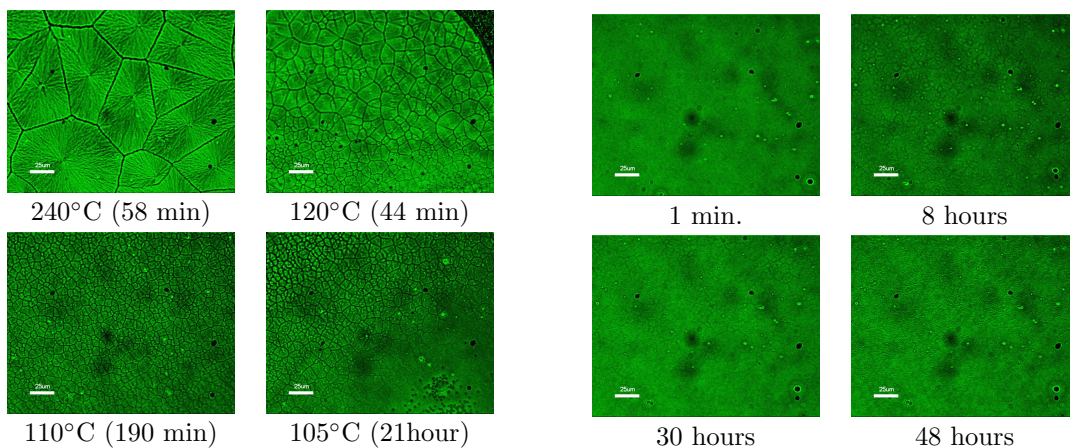


Figure 1: Spherulites of PPS grown at higher crystallization temperatures (> 105°C).

Figure 2: Development and disappearance of transient domeains at 100°C.

一方、中間状態が生成する場合の振る舞いは同じように二つの段階に分けられる (Figure 3b)。前半の段階では結晶化のピーク温度は大きく低下するものの、結晶化熱はほとんど変わらない。後半の段階ではピーク温度はそのまま低下を続け、結晶化熱も低下していく。Figure 2 の中間状態の生成消滅の過程を考え合わ

せると、この2段階の変化は前半が中間状態の発達に、後半がその後の微結晶群の生成過程に対応していると思われる。

中間状態を経由する場合、前半段階では過冷却融液と中間状態のドメインの存在比率が時間とともに変化していると推測されるが、にもかかわらず結晶化熱がさほど変化をしていないことから、過冷却融液と中間状態では熱的な差がほとんどないものと思われる。その一方で、中間状態の割合が増えるとともに結晶化のピーク温度が低下していることから、中間状態のほうが結晶化が容易で低いピーク温度を持っており、観察されている一つの結晶化ピークは、過冷却融液由来の結晶化ピークと中間状態由来の結晶化ピークが重畳しているもので、その比率が変わることで徐々にピーク温度が低下していきいると考えることができる。後半段階では微結晶が生成することから、球晶が発達する場合と同じ理由で結晶化温度、結晶化熱が低下していると思われる。

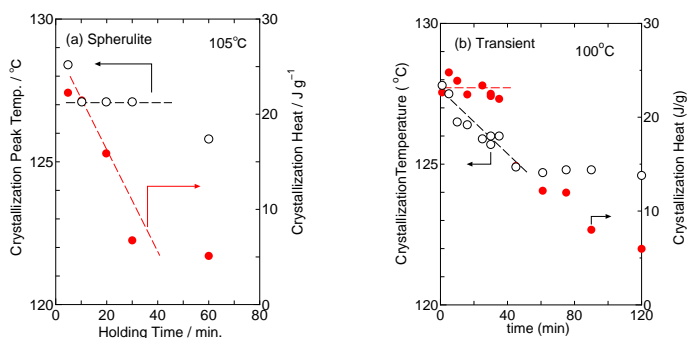


Figure 3: Holding time dependence of crystallization temperature and crystallization heat: (a) spherulites  $T_c = 105^\circ\text{C}$ , (b) via transient state  $T_c = 100^\circ\text{C}$

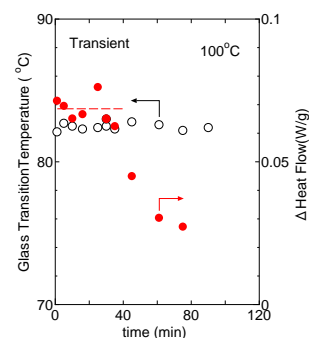


Figure 4: Holding time dependence of glass transition temperature and difference of heat capacity:  $T_c = 100^\circ\text{C}$

Figure 4は中間状態を経由する  $100^\circ\text{C}$  の場合のガラス転移温度と熱容量差の保持時間依存性で、ガラス転移温度はガラス転移が確認されている範囲では測定精度の範囲内でほぼ一定値となっているが、熱容量差は前半はほぼ一定値を取り後半に低下をする。この振る舞いは結晶化熱とほぼ同じで、球晶が発達する場合、熱容量差も保持時間とともに単調に減少する。このことから、ガラス転移に関して中間状態は過冷却融液とほぼ同じ性質を有しているものと考えられる。

以上の点を考えると、ここで見ている中間状態は過冷却融液とほとんど差がない性格のものであると思われるが、結晶化の容易さという点においては中間状態のほうが勝っていると思われる。結晶化の容易さの原因としては分子鎖の配向が可能性として考えられ、熱的にほとんど融液と差がなく配向だけが異なっている物質の状態としては液晶のようなものを想定することができる。

## #10 高分子の「疑似溶媒」化とヨウ素化合物の「動的両親媒性」

(京大・原子炉) ○ 川口 昭夫

(E-mail: akawagch@rri.kyoto-u.ac.jp; tel: 072-451-2451)

我々はこれまでにバルク状態の親水性高分子の内部にヨウ素化合物が拡散する際に形成される構造について、分子鎖配向を維持しながら同時に生じる配向転換、無配向状態から形成される「拡散誘起配向」、水洗操作が引き起こす変調構造など、秩序構造を維持(形成・変調)しながらイオン拡散が活性化される実験例を報告してきた。特に親水性高分子をマトリクスとする系ではヨウ素が比較的が多量かつ長期にわたって保持されると同時に、包接・吸着・拡散を通じて新たな構造形成やそこからの構造変調も進行する。しかしこれらの多くの系では「ポリヨウ素イオン  $I_n^-$ 」の関与が論じられることが多いが、その実体としての化学種の同定も含めて必ずしも構造確定には至っていない例が多い。その理由はヨウ素という元素にまつわる構造や挙動の多様性(=捉えどころのなさ)だけではなく、高分子内部の拡散過程や高次構造に由来する潜在的な極性など、ホストマトリクスとしての高分子鎖側の特殊性が培り出されているものと考えている。(なおここでは限定的な単体物質としての  $I_2$  ではなく、「ポリヨウ素イオン  $I_n^-$ 」やヨウ素酸  $IO_n^-$  などの化合物の可能性を含めて「ヨウ素」と略称する。また「ポリヨウ素イオン」としても  $I_3^-$  や  $I_5^-$  等の -1 価構造に限らず、 $I_4^{2-}$  や  $I^+$  なども含めた、元素としてのヨウ素の多価性の下での複数の連鎖構造や酸化数も考慮すべきことを承知の上で、記述上簡略に  $I_n^-$  とする。)

[1]

通常のゲルの構造内でのイオン拡散がマトリクスの「軟化・無秩序化」を前提とすることから非晶相でより促進されるものとするれば、秩序構造や結晶相の存在はイオン拡散を抑制する方向に働くと思われがちである。(たとえば「固体電解質」はミクロレベルの構造設計としては固相ではなく液相を指向している。)しかし実際にはポリアミド6 (PA6)の結晶相での包接構造がヨウ素の内部拡散(ヨウ素ドーブ、「1次ドーブ」と同時に形成され、そこで活性化されたイオン拡散環境の下で  $Ag^+$  イオンなどの後発的拡散「2次ドーブ」が PA6 やポ

リビニルアルコール(PVA)をマトリクスとした系で進行し、また分子鎖配向に沿った(平行・非平行の)  $I_n^-$  の配向包接やヨウ化銀 AgI 微結晶の配向析出が観測される。[2,3] つまり「高分子 + ヨウ素」系では「イオン拡散の活性化」と「マトリクス内の構造形成」という一見矛盾に見える過程が並行して進行していることになる。

さらにここに準安定な残留や過渡的な吸着まで含めると、多様なマトリクス(繊維、フィルム、布帛、微粒子、発泡構造、生体組織、等)においてヨウ素やイオン(ヨウ素ドーブ時のカウンターイオンや「2次ドーブ」イオン種を含めて)の内部拡散と構造形成が進行するだけでなく、実際に AgI などの「内部析出」を利用したハイブリッドコンポジットが実現し、その応用が図られている。[4] そこに示唆されているのはヨウ素の導入が可能な全ての高分子マトリクス系において、マトリクスがイオン拡散場として機能する可能性であり、それは高分子鎖が「疑似溶媒」化している環境といえる。[5]

つまり「溶媒」の定義を「溶質とのナノレベルでの親和性」と「溶質の拡散移動を許容する場」の2つと考えれば、溶質を拡散させる場としての「溶媒」は水やアルコールといった「液相状態の低分子」に限らずとも、ガラス転移点  $T_g$  以上の高分子が「疑似溶媒」として機能することは十分に可能であり、この  $T_g$  を低下させているのが「ヨウ素包接」をはじめとする高分子鎖とヨウ素化合物との間の相互作用であると考えられる。(ただし  $T_g$  を低下させる系がある一方で、ヨウ素との相互作用が  $T_g$  を上昇させ、「硬くなる」系もある。) 結果的に多孔性配位高分子(PCP)のように拡散空間が構造上に明示されていない系であっても、ヨウ素の介在の下で分子鎖の拘束を緩和されたマトリクス内を溶質は拡散可能となる。当然それは  $I_n^-$  の侵入のレベル(結晶構造~非晶相~ミクロな相界面~マクロ試料表面)毎に挙動が異なることになる。ただし全てのスケールレベルに共通していることは常に「空間的異方性」が存在し、高分子系ではそれを解消することが本質的に不可能という点であり、そこが「低分子・液相」の溶媒環境と決定的に異質な拡散環境ということになる。そして同時にこれは各々のスケールレベルやマトリクス毎に「化学種」や「(拡散などの)時間幅」が異なる複数の過程が並行する拡散環境でもある。

ここで重要なのは拡散と構造形成を通じてマトリクス内での拡散運動性を上昇させる「ヨウ素」の実体が、水溶液環境で多数成分のモノヨウ素イオン $I^-$ や揮発性の単体ガス $I_2$ ではなく、電荷を持ちながら連鎖・脱離・再結合・原子間距離変調などが可能な構造としての「ポリヨウ素イオン $I_n^-$ 」という点である。実際に多くの親水性マトリクス内で $I_3^-$ や $I_5^-$ が高分子鎖に対して最も相互作用しやすく内部での存在が確認できる例は多い。しかし、(導入量は親水性マトリクスよりも少ないために実測は難しいが)疎水性マトリクスに対しても水溶液から $I_n^-$ が内部に拡散し、かつ水溶液中のイオンの拡散や再溶出が進行し、いくつかの疎水性マトリクス系でヨウ素ドーブに伴う表面撥水角の変化が認められる。[6,7] つまりヨウ素が $I_n^-$ であることによって、ヨウ素原子の連鎖が動的に変化する状況(原子間距離の変調、原子間の脱離・結合による連鎖、分子間での電荷移動、1個の分子構造上での電荷の非局在や偏在、等)を通じた相互作用が、親水性と疎水性の各マトリクスに対して可能となり、それと同時に電荷構造が高分子鎖の直近に導入されることによって対イオンや「2次ドーブ」イオンの拡散も進行するものと解釈される。

このような状況はマトリクス側の極性・非極性の両方に対して電荷分布を持った化学構造が対応するという意味で「両親媒性」と呼べるものである。一般的に通常の両親媒性では1個の分子構造上に固定化された極性基と非極性基と由来する電荷分布に基づいて、その分子が極性の異なる領域(相)界面に協同的に配列することで界面エネルギーを低減することで界面を安定化させる。それに対して、 $I_n^-$ による「動的両親媒性」では1つの化学式または1個の分子であってもその中での電荷の偏在が生じ、または分子間の連鎖が動的に推移する状況によって極性分布が発現しているものと考えられる。それを可能にしているのは $I_n^-$ を受け入れる側の高分子マトリクスに極性・非極性の由来となる構造が潜在的に存在しているためであり、具体的には親水性高分子内の局所的な疎水部や、疎水性高分子の界面や(非極性)分子鎖のフォールドなどが生む極性分布が挙げられる。(これを逆説的に言うと「親水性高分子内の疎水性構造」「疎水性マトリクス内の極性」が存在することになる。)

つまりポリヨウ素イオンの「動的両親媒性」の背景には、高分子という「モ

ノマー組成（1次構造）に顕れない、高次構造に起因した極性分布が生じ得る環境」があり、ヨウ素との相互作用がそこでの潜在的な極性構造や非「三態」性を浮かび上がらせているものと解釈できる。

なお、この文章は2012年9月11日に千葉大学で開催された「第15回ヨウ素学会シンポジウム」での予稿原稿（「イオン拡散場としての高分子 - ヨウ素化合物の「動的両親媒性」 - ）に一部修正加筆したものです。（学会事務局に掲載確認済み）

[1] 川口、他 *高分子学会予稿集*, **49**, 2414. (2000); [2] 川口、他 (*同*) **53**, 3737. (2004); [3] A. Kawaguchi, *Polymer*, **35**, 2665. (1994); [4] 「ポリマー - 金属複合体の製造方法」(*特願* 2007-555959); [5] 川口、*日化*, **3**, 822. (2010); [6] 川口、*高分子学会予稿集*, **60**, 630. (2011); [7] 川口、(*同*), **61**, 3566. (2012)



### Gel-like behaviors in a mixture of water / organic solvent / antagonistic salt induced by flow

(立命館大理<sup>A</sup>, 東大物性研<sup>B</sup>, 京大化研<sup>C</sup>, KEK<sup>D</sup>)

○貞包浩一朗<sup>A</sup>, 柴山充弘<sup>B</sup>, 井上倫太郎<sup>C</sup>, 瀬戸秀紀<sup>D</sup>

K. Sadakane<sup>A</sup>, M. Shybayama<sup>B</sup>, R. Inoue<sup>C</sup>, H. Seto<sup>D</sup>

<sup>A</sup>Noji-Higashi, 1-1-1 Kusatsu, Shiga, 525-8577 Japan

<sup>B</sup>Kashiwanoha 5-1-5, Kashiwa, Chiba, 277-8561 Japan

<sup>C</sup>Gokashou, Uji, Kyoto 611-0011 Japan

<sup>D</sup>Tokai, Shirakata, 1-1-1, Naka, Ibaraki 319-1106 Japan

E-Mail to K. Sadakane: sadakane@fc.ritsumeai.ac.jp

**ABSTRACT:** The effect of an antagonistic salt, NaBPh<sub>4</sub>, on a mixture of D<sub>2</sub>O / 3-methylpyridine (3MP) is investigated by visual observation, optical microscopy, small-angle neutron scattering (SANS) and neutron spin echo (NSE). In the case that the amount of NaBPh<sub>4</sub> is smaller than 15 mM, the mixture colors in near-critical region. With increasing the amount of salt, the phase separation disappears and a single peak profile is observed at finite-*Q* by SANS. Furthermore, a structural phase transition between a disordered-phase and an ordered-lamellar-phase are confirmed in D<sub>2</sub>O-rich region. Based on these successive results, we examined the effect of shear on a mixture of water / organic solvent / antagonistic salt.

**キーワード:** (自己組織化、溶媒和、相分離、ダイナミクス、レオロジー、中性子散乱)

【はじめに】 水/有機溶媒などの2成分混合溶液に塩を添加した系は、塩濃度に応じて臨界挙動が変化するなど、古くから様々な現象が報告されているが、未解決の問題も多い。最近我々は、LCST型の臨界挙動を示す重水(D<sub>2</sub>O)/3-メチルピリジン(3MP)混合溶液に、非対称な溶媒和効果を持つ(陽イオンは親水性、陰イオンは疎水性)塩であるナトリウムテトラフェニルホウ素(NaBPh<sub>4</sub>)を加えることで、塩濃度の増加に伴い2相領域が縮小し、15mM以上では2相領域が完全に消失する、という現象を見つけた[1]。すなわち、非対称な溶媒和効果を持つ塩では、水と有機溶媒の相溶性を高める(水と有機溶媒の界面張力を低下させる)、という界面活性剤と同様の働きを持つと考えられる。これらの知見に基づき、本研究ではこの水/3MP/NaBPh<sub>4</sub>混合溶液系で形成されるラメラ構造に対する流動場の効果について調べた

【結果と考察】 まず、粘弾性装置を用いてずり速度の変化に対する粘度の変化について調べたところ、塩濃度を150mM程度、3MPの体積分率 $\phi_{3MP}$ を0.09~0.17の割合で混合させた溶液において、ずり粘稠化が観測された(Figure 1)。更に、この条件のサンプルを用いて偏光顕微鏡観察を行ったところ、静置状態ではマルチラメラベシクル構造が、流動を加えた後のサンプルでは無数の繊維状の構造が観測された(Figure 2)。すなわち、ずり流動場の影響により、マルチラメラベシクル構造が引き伸ばされ、繊維状構造へと変化していることが示唆される。また、これらの繊維同士が絡まることでずり粘稠化を誘起していると解釈できる。

本講演では、以上の結果に加え、シアセルを用いた小角光散乱、及び小角中性子散乱実験の結果も含めて詳しく議論する。

[1] K. Sadakane, et al., *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 167803 (2009).

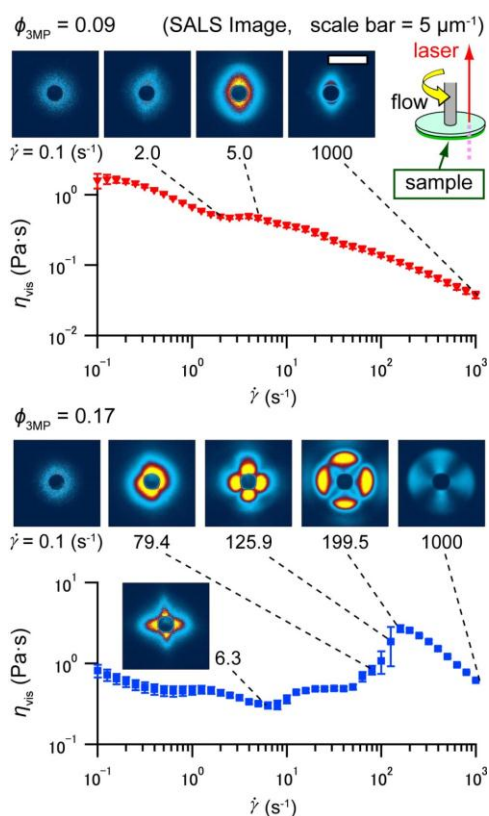


Figure 1: The results of rheo-SALS observation.

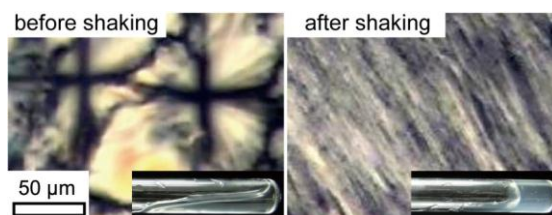


Figure 2: The results of microscopic observation.

# #12 界面活性剤集合体による高アスペクト比金ナノロッドの長さ制御

武仲能子

(独)産業技術総合研究所、ナノシステム研究部門

## [緒言]

金ナノロッドとは金の結晶で、直径数 nm～数十 nm、長さ数十 nm～数百 nm 程度の特徴的なサイズを持つものを指す。金ナノロッドは、アスペクト比 (= 長さ / 直径比) に応じたプラズモン吸収を示し、これが応用における重要な性質の一つとなっている。特にアスペクト比 10 以下の低アスペクト比金ナノロッドは、可視光～近赤外領域にプラズモン吸収波長を持つため、アスペクト比の違いによって目に見える色が異なる。さらにこのプラズモン相互作用によって吸収された光が熱に変わる性質を用いて、温熱療法のプロブとして医療応用が期待されている。一方でアスペクト比 20 以上の高アスペクト比金ナノロッドは、2000 nm 以上の赤外光を吸収する光学材料や、その形状を生かした偏光素子、電子回路、ナノギャップ電極への応用が期待され研究が進められている。このように、様々なアスペクト比を持つ金ナノロッドの応用化が期待されているにもかかわらず、高アスペクト比金ナノロッドの合成法は、低アスペクト比のそれに比べ十分には発達しておらず、サイズ制御法と高収率合成法の開発が望まれている。

そこで我々は、高アスペクト比金ナノロッドのサイズ決定メカニズムを明らかにすべく検討した。これまでに我々は、直径制御のメカニズムを明らかにしているため[1]、本研究では長さ制御に焦点を当てる。一般的に金ナノロッド合成は、界面活性剤水溶液中で金イオンを還元することによって行う。このことから(1)金がどのような状態で成長溶液中に存在しているか、また(2)どのように結晶に取り込まれるかを考える事が、金ナノロッド成長を考える際には重要であろう。(1)(2)それぞれについて先行研究はあるが、我々はここで成長の最も初期段階と考えられるカテゴリー(1)に着目する。特に、金ナノロッドに取り込まれる前の金イオンが、成長溶液中でどのように存在しているかを考える。

## [実験]

金ナノロッドは、シード法で作成した[2,3]。この方法では、最初に結晶核を作成し、そののちに結晶核を一次元成長させる。まず、界面活性剤(0.1 M, 1875  $\mu$ l)に塩化金酸(ナカライ、0.01 M, 62.5  $\mu$ l)を加え、その後  $\text{NaBH}_4$ (ナカライ、0.01 M, 150  $\mu$ l)を加えて 2 分間激しく混ぜる。この分散液を 2 時間室温で静置し結晶核分散液とする。次に界面活性剤(9500  $\mu$ l)、塩化金酸(0.01 M, 400  $\mu$ l)、アスコルビン酸(ナカライ、0.1 M, 64  $\mu$ l)を 30°C で混合した成長溶液を作成し、ここに結晶核分散液を 17  $\mu$ l 加えて静置した。臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム(HTAB)を界面活性剤として使い、6 種類の濃度の異なる界面活性剤水溶液中(100, 200, 300, 400, 500, 600 mM)で金ナノロッドの合成を行った。これら 6 種類の合成条件は、界面活性剤の濃度以外は全く同じである。合成温度は 30°C で、HTAB のクラフト点(~26°C)より高温とした。合成後、金ナノロッドを電子顕微鏡(SEM: HITACHI S-4800T)で観察した。さらに、これら 6 種類の溶液中に存在する界面活性剤の集合構造も小角 X 線散乱を用いて観察した。

## [結果・考察]

図 1 に 6 種類の界面活性剤水溶液中で合成した金ナノロッドの電顕像を示す。図 1 より成長溶液中の界面活性剤の濃度が増加するにつれて、合成される金ナノロッドの長さが長くなることがわか

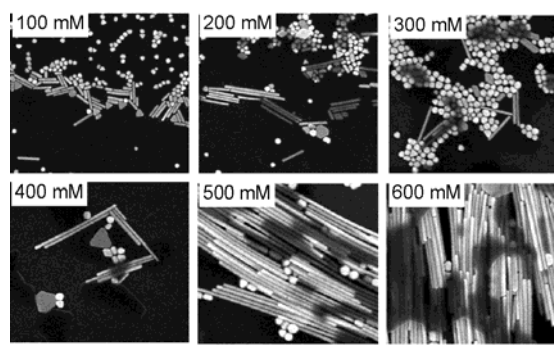


図 1：金ナノロッドの電子顕微鏡像。

る。次に、これらの水溶液中における界面活性剤の自己集合構造を SAXS で観察した結果を図 2 に示す。実験温度が HTAB のクラフト点より高温であることを反映して、すべての水溶液中で界面活性剤はミセル構造をとり、その特徴的な相互作用距離が濃度の増加と共に減少してることがわかる。

これらの結果を踏まえて、金ナノロッドの長さ決定メカニズムを明らかにするべく、以下のような考察を行う。今、合成された金ナノロッドの平均長を  $L$ 、平均直径を  $D$ 、数を  $N_{IS}$  とする。すると、初期に成長溶液内に存在している金イオン数  $N_0$ 、金イオンの実体積  $v$  について以下の関係が成り立つ。

$$N_{NR}LS = vN_0 \quad (\text{Eq.1})$$

また、1つの結晶核から1つの金ナノロッドが成長するとき、 $\alpha = 1$  として

$$\alpha N_{IS} = N_{NR} \quad (\text{Eq.2})$$

である。ここで  $N_{IS}$  は初期に投入した結晶核の数、 $\alpha$  は  $N_{IS}$  と  $N_{NR}$  の比である。Eq.1,2 より

$$\alpha N_{IS}LS = vN_0 \quad (\text{Eq.3})$$

が得られる。ここで、注目すべきは、 $N_{IS}$ 、 $S$ 、 $v$ 、 $N_0$  は定数であるという事である。今、実験結果より、 $L$  は界面活性剤濃度によって変化するので、比例定数  $\alpha$  も、界面活性剤濃度に依存して変化することがわかる。ここで以下の2つの状況を考える。つまり(A)自発核形成がない場合( $\alpha < 1$ )と(B)自発核形成がある場合( $\alpha > 1$ )である。A,B どちらの状況が実際に成長過程において起こっているのかを確認すべく、以下の追加実験を行った。

まず(A)から検討する。金ナノロッドが長くなるためには、一つの結晶核に多くの金イオンが分配される必要がある。このことから、長い金ナノロッドができるサンプルでは、最終的に金ナノロッドに成長できる結晶核の数は少なく、ほとんどは成長できずに成長溶液中に微小粒子として残っているはずである。今回の実験結果を考えると、高濃度の界面活性剤を用いたサンプルほど、長い金ナノロッドができていることから、その成長溶液中には、金ナノロッドに成長できなかった微小粒子がより多く存在していると予想される。これを確かめる為、成長終了後の各サンプルの分光測定を行った。具体的にはサンプルに遠心(5000 rpm, 5 min)をかけ、この遠心で回収できなかった微小粒子を分光測定した。微小粒子は 550 nm 付近をピークとするプラズモン吸収を持つため、粒子数の多い溶液では強い吸収が見られるはずである。その結果を図 3 に示す。図からわかるように、予想に反して、界面活性剤濃度が増加するにつれ、吸収強度は減少した。この結果より、(A)の状況は今回の実験結果を説明するにふさわしくないことが分かった。そこで次に(B)を検討する。

この場合、自発核形成が起こっているはずである。なぜ自発核形成が起こり得るのかを、溶液内の金イオンと界面活性剤ミセルとの複合体形成の平衡式から考えてみる。今、金イオンは陰イオン、界面活性剤ミセルは陽イオンであるため、これらは成長溶液内でクーロン相互作用によって複合体を形

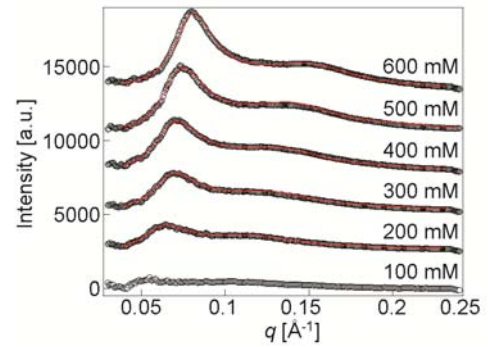


図 2：界面活性剤水溶液の SAXS プロファイル。

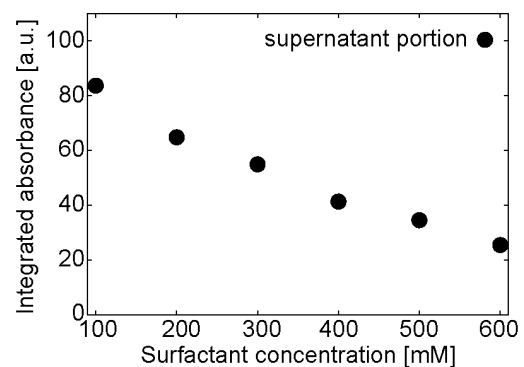
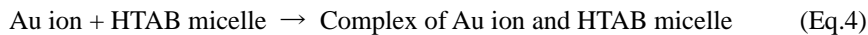


図 3：成長溶液に含まれる微小粒子の吸収強度。

成する。簡単のため複合体が 1 : 1 の比によって形成されているとすると、



が成り立つ。ここで、合成時に投入される結晶核分散液に、微小に混入している還元剤、水素化ホウ素ナトリウムに着目する必要がある。この還元剤は金イオンを瞬時に酸化数 0 まで還元する力を持つが、界面活性剤と複合体を作っている金イオンは還元できないことが報告されている[4]。このことから、成長溶液中で水素化ホウ素ナトリウムが裸の(複合体形成していない)金イオンと出会うと、還元されて微小粒子となり、それが新たな結晶核として作用する(自発核形成)ことが考えられる。(Eq.4)より、界面活性剤濃度が増加すると(Eq.4)の平衡が右に寄ることから、裸の金イオン数が減少することが予想される。つまり、界面活性剤濃度が増加した場合には自発核形成が抑制され、結晶核の総数が相対的に少なくなるため、結果として長い金ナノロッドが成長すると考えられる。これを確かめる為、実際に界面活性剤濃度の異なる成長溶液中に、ごく微量の水素化ホウ素ナトリウム( $5 \times 10^{-7}$  M)を加え自発核形成の様子を分光測定によって観察した(図 4)。図 4 より、予想通り界面活性剤濃度の増加に伴って、自発核形成が抑制されていることが分かった。以上の事より、金ナノロッドの伸長メカニズムの全貌をまとめると図 5 となる。

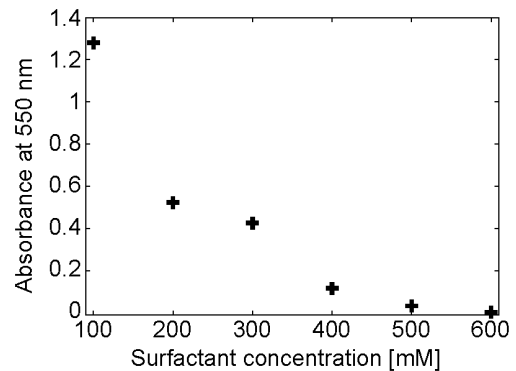


図 4 : 水素化ホウ素ナトリウムによって核形成した微粒子数。

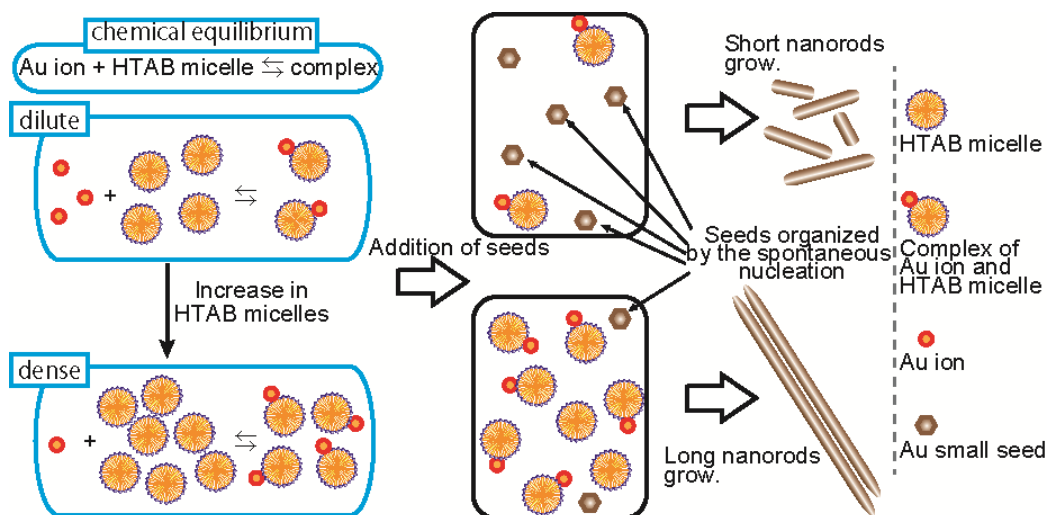


図 5: 金ナノロッドの伸長メカニズムを表す模式図。

### [謝辞]

SAXS 実験は高エネルギー加速器研究機構のフォトンファクトリー(BL6A)にて行われました。課題番号(2011G516、2011G550)

- [1] Y. Takenaka, H. Kitahata, N. L. Yamada, H. Seto, M. Hara, *J. Colloid Interface Sci.* **356** (2011) 111.
- [2] Y. Takenaka, Y. Kawabata, H. Kitahata, Y. Matsuzawa, M. Yoshida, T. Ohzono, *J. Colloid Interface Sci.* in press.
- [3] Y. Takenaka, Y. Kawabata, H. Kitahata, T. Ohzono, *Chem. Lett.* **41**, 1173 (2012).
- [4] J. Perez-Juste, L. M. Liz-Marzan, S. Camie, Y. C. Chan, P. Malvaney, *Adv. Funct. Mater.* **14**, 571 (2004).

# #13 A Kinetic Study on the Response of the Relaxation Time of the $\alpha$ Process to Quick Temperature Change around the Glass Transition

Akihiro HARADA, Takashi OIKAWA, Haruhiko YAO, Koji FUKAO<sup>1</sup>, and Yasuo SARUYAMA\*

Division of Macromolecular Science and Engineering, Kyoto Institute of Technology, Kyoto 606-8585, Japan

<sup>1</sup>Department of Physics, Ritsumeikan University, Kusatsu, Shiga 525-8577, Japan

(Received March 22, 2012; accepted April 18, 2012; published online May 18, 2012)

KEYWORDS: glass transition, relaxation time,  $\alpha$  process, temperature modulation, non-linear response

Glass transition is characterized by the relaxation time of the  $\alpha$  process ( $\tau_\alpha$ ) which increases abruptly on cooling towards the glass transition temperature. Temperature dependence of  $\tau_\alpha$  has been studied extensively.<sup>1)</sup> In experimental studies  $\tau_\alpha$  is measured after the sample temperature reaches the aimed value and becomes stable. In order to avoid temperature disturbance temperature is controlled slowly. On the other hand in this study sample temperature was changed quickly in order to investigate whether or not  $\tau_\alpha$  changed with retardation to the temperature change. It seems to be natural to consider that retardation should be observed because the atomic scale structure, on which  $\tau_\alpha$  is dependent, changes with retardation to the quick temperature change near the glass transition temperature. We carried out experiments to measure the retardation of  $\tau_\alpha$  and confirmed existence of it. However, it should have been noted that the retardation time of  $\tau_\alpha$  to the quick temperature change, written as  $\tau_\tau$  below, exhibited temperature dependence notably different from that of  $\tau_\alpha$ . This result suggested that the origin of  $\tau_\tau$  was different from that of  $\tau_\alpha$ .

The experimental technique is briefly explained below. A new technique called temperature modulated dielectric measurement (TM-dielectric measurement) has been developed in the authors' laboratory. Conventional Wheatstone bridge was utilized to measure the electric capacitance of the sample. In TM-dielectric measurement the sample temperature was modulated sinusoidally with time. A schematic diagram of the experimental system is shown in Fig. 1. According to the temperature modulation the value of  $\tau_\alpha$ , on which the complex electric capacitance of the sample was dependent, changed sinusoidally at the angular frequency of the temperature modulation,  $\omega_T$ . This led to nonlinear relationship between the voltage applied to the electric capacitor including the sample and the electric current passing through it. Consequently although the voltage applied to the Wheatstone bridge was purely sinusoidal with the frequency of  $\omega_V$ , the voltage measured with the lock-in amplifier in Fig. 1 was composed of three Fourier

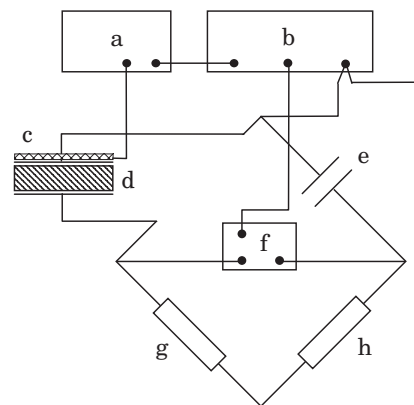


Fig. 1. A schematic diagram of the measurement system. The sample is set in the Wheatstone bridge with a heater for temperature modulation. The system is composed of a: power amplifier, b: function generator, c: heater, d: sample, e: electric capacitor, f: lock-in amplifier, g and h: electric resistance.

components with the frequencies of  $\omega_V$ ,  $\omega_V + \omega_T$  and  $\omega_V - \omega_T$  with the first order approximation. The  $\omega_V$  component was the ordinary linear response. The nonlinear components with the frequencies of  $\omega_V + \omega_T$  and  $\omega_V - \omega_T$  provided the information about the response of  $\tau_\alpha$  to the temperature modulation.

The complex amplitude of the measured voltage with the frequency of  $\omega_V + \omega_T$  is written as  $A_{\Delta+}^*$  below. The nonlinear complex electric capacitance of the sample,  $C_+^*$ , is defined by the ratio of the complex amplitude of the  $\omega_V + \omega_T$  component of the charge on the electrode to that of the purely sinusoidal voltage with the frequency of  $\omega_V$  applied to the electrode. The next equation is derived through analysis of the electric circuit of Fig. 1:

$$C_+^* = \frac{A_{\Delta+}^*}{A_V^*} \cdot \frac{(1 + i(\omega_V + \omega_T)C_0^*(\omega_V)R)(1 + i\omega_V C_0^*(\omega_V)R)}{i(\omega_V + \omega_T)R} \quad (1)$$

Meaning of the symbols are as follows;  $C_0^*$ : electric capacitance of the sample measured with the conventional dielectric measurement at the frequency given in the parenthesis,  $R$ : electric resistance in the Wheatstone bridge,  $A_V^*$ : the complex amplitude of the voltage applied to the Wheatstone bridge.  $C_+^*$  can be calculated from the dielectric coefficient of the sample which changes at the frequency of  $\omega_V$  along with  $\tau_\alpha$ . Frequency response function,  $\sigma_\tau^*$ , of  $\tau_\alpha$  to the temperature modulation is defined by the next equation.

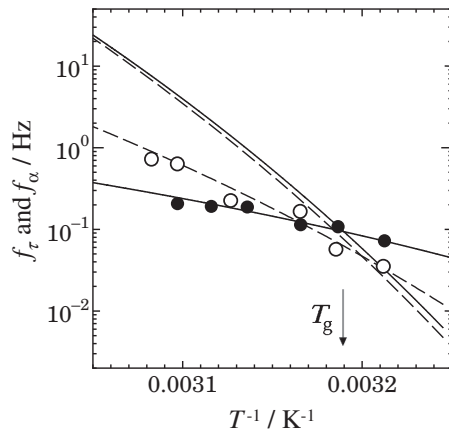
$$\sigma_\tau^* = -\frac{1}{\bar{\tau}_\alpha} \cdot \frac{A_{\tau\alpha}^*}{A_T^*}, \quad (2)$$

where  $\bar{\tau}_\alpha$ ,  $A_{\tau\alpha}^*$ , and  $A_T^*$  are the value of  $\tau_\alpha$  without the temperature modulation and the complex amplitudes of the modulated components of  $\tau_\alpha$  and the temperature, respectively. Therefore an equation connecting  $C_+^*$  to  $\sigma_\tau^*$  can be deduced. From this equation and eq. (1) next equation is obtained:

$$\sigma_\tau^* = \frac{2\omega_T(1 + i(\omega_V + \omega_T)C_0^*(\omega_V)R)(1 + i\omega_V C_0^*(\omega_V)R)}{A_V^* A_T^* \omega_V (\omega_V + \omega_T) R (C_0^*(\omega_V + \omega_T) - C_0^*(\omega_V))} A_{\Delta+}^* \quad (3)$$

The values of  $\sigma_\tau^*$  were calculated from the experimental results using eq. (3).

\*E-mail: saruyama@kit.ac.jp



**Fig. 2.** Temperature dependence of  $f_\tau$  and  $f_\alpha$ . Solid circles with a solid curve are  $f_\tau$  of the spin coat sample. Open circles with a broken curve are  $f_\tau$  of the melt press sample. Solid and broken curves without circles are  $f_\alpha$  of the spin coat sample and the melt press sample, respectively. The arrow shows the position of  $T_g$  on the horizontal axis.

The sample material was atactic poly(vinyl acetate) ( $M_w = 260,000$ ,  $T_g \sim 40^\circ\text{C}$ ). Two types of the sample were used: a melt press film and a spin coat film with the thickness of  $40\ \mu\text{m}$  and  $280\ \text{nm}$ , respectively. The spin coat sample gives better signal because of the large electric capacitance. However, attention should be paid to artifact due to the molecular orientation in the spin coat sample. The orientation effects can be checked comparing the result from the spin coat sample with that of the melt press sample. The amplitude of the temperature modulation was *ca.*  $0.8\ \text{K}$ . Measurement was carried out within the frequency range of the temperature modulation from  $0.05$  to  $0.30\ \text{Hz}$ . Frequency of the voltage applied to the Wheatstone bridge was  $10\ \text{Hz}$ . The value of  $\tau_\tau$  was estimated fitting the Cole–Cole type response function to the measured  $\sigma_\tau^*$ .

Temperature dependence of  $f_\tau = 1/2\pi\tau_\tau$  is shown in Fig. 2 together with  $f_\alpha = 1/2\pi\tau_\alpha$  estimated from the linear component of the measured signal. It can be seen that  $f_\tau$  decreased ( $\tau_\tau$  increased) notably as the temperature decreased. However, temperature dependence of  $f_\tau$  was much weaker than  $f_\alpha$ . At a temperature around  $T_g$  the curves of  $f_\tau$  and  $f_\alpha$  crossed each other. These were observed both in the spin coat sample and the melt press sample. This means that these results could not be attributed to the molecular orientation. In both samples the values of  $\tau_\tau$  around  $T_g$  were the order of  $1\ \text{s}$ . These experimental results explain why  $\tau_\tau$  has not been found, although poly(vinyl acetate),

known as a model polymer for the dielectric measurement, has been studied in detail by many researchers. The sample temperature can not be stabilized in  $1\ \text{s}$ . Therefore before the measurement at  $T_g$  or higher starts  $\tau_\tau$  already reached the equilibrium value at the temperature. On the other hand at temperatures lower than  $T_g$   $\tau_\tau$  is much shorter than  $\tau_\alpha$ . It is difficult to detect the effects of  $\tau_\tau$  in such condition. There is volume change induced by the temperature modulation<sup>2)</sup> and it leads to the non-linear response as well. Theoretical analysis shows that such non-linear response should exhibit two step change in the temperature dependence at a fixed  $\omega_T$  and  $\omega_V$ . However, such behavior has not been observed within the experimental error.

Notable difference between the temperature dependences of  $\tau_\tau$  and  $\tau_\alpha$  suggested that the former was not the structural relaxation time. It seems that  $\tau_\tau$  is essentially related to the complex dynamics in the glass forming system. Mode coupling theory<sup>3,4)</sup> has been extensively studied, but the nature of the four body correlation function included in the theory has not been elucidated experimentally. If  $\tau_\tau$  can be regarded as the correlation time of  $\tau_\alpha$  it is expected that  $\tau_\tau$  provides information about the four body correlation function. Free energy landscape picture<sup>5)</sup> was successfully applied to temperature dependence of material properties such as the specific heat. Free energy landscape characterizes the dynamics of the glass forming system and its temperature dependence. From this viewpoint  $\tau_\tau$  might be regarded as the time necessary to change from a low temperature landscape to high temperature one after a temperature jump. Dynamic heterogeneity visualized in the computer simulation<sup>6)</sup> showed that highly mobile molecules form a domain and such domains are distributed in the system. It is considered that  $\tau_\tau$  might be the time required for renewal of the domain size and/or distribution induced by a temperature jump. In any case  $\tau_\tau$  measured with TM-dielectric measurement provides useful information for studies on the dynamics of the glass forming systems.

- 1) For example, K. L. Ngai: *The Glass Transition and the Glassy State in Physical Properties of Polymers* (Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 2004) 3rd ed., Sect. 2, p. 72.
- 2) K. Takegawa, K. Fukao, and Y. Saruyama: *Thermochim. Acta* **432** (2005) 212.
- 3) W. Götze: in *Liquids: Freezing and the Glass Transition*, ed. J. P. Hansen, D. Levesque, and J. Zinn-Justin (Elsevier, Amsterdam, 1989).
- 4) G. Biroli, J.-P. Bouchaud, K. Miyazaki, and D. R. Reichman: *Phys. Rev. Lett.* **97** (2006) 195701.
- 5) T. Tao, A. Yoshimori, and T. Odagaki: *Phys. Rev. E* **66** (2002) 041103.
- 6) R. Yamamoto and A. Onuki: *Phys. Rev. E* **58** (1998) 3515.

# #P-1

## PMMA 積層薄膜のガラス転移ダイナミクス

立命館大学理工学部 林達彦

[緒言] 非晶質の固体物質を加熱すると、低温ではガラス状態と呼ばれるような流動性のない状態から、高温のある温度範囲で急速に剛性と粘性が低下し流動性が増した状態に変化する。この事をガラス転移と呼び、このガラス転移が起こる要因は、高分子鎖のセグメント運動である  $\alpha$  過程が凍結することでガラス状態になると考えられている。最近、高分子薄膜、積層薄膜のガラス転移温度がバルク状態と比較して低下するという実験報告があるが、その原因は未だに解明されていない。その原因を解明するため以下の実験を行った。

[実験] PMMA 単層薄膜を重ねることによって PMMA 積層薄膜を作製した。同じ膜厚の積層薄膜とガラス転移上でアニールした試料を示差走査熱量測定 (DSC 測定) によってガラス転移温度を求めた。また、PMMA 積層薄膜に対し誘電緩和測定を行い、膜厚・積層枚数が異なる試料に対して、PMMA 積層薄膜のダイナミクスの変化を測定するとともに、アニールを繰り返すことによるダイナミクスの変化を測定した。

### [結果・考察]

図 1 は、PMMA 積層薄膜

とバルク状態に対して行った DSC 測定の結果である。これより、PMMA 積層薄膜では、バルク状態よりガラス転移温度が低下し、さらに単層薄膜の膜厚が薄く、積層枚数が多くなるにつれてガラス転移温度が低下するという結果が得られた。このことから、積層薄膜の界面がガラス転移温度低下に影響を及ぼしていると考えられる。また、180 で 12 時間アニールした後の PMMA 積層薄膜とバルク状態の DSC 測定の結果より、積層薄膜のガラス転移温度はアニールする事により、バルク状態でのガラス転移温度に近づくという事が分かった。この事は、ガラス転移温度でアニールする事で、界面で高分子鎖の拡散が起き界面が消滅し、積層薄膜からバルク状態に変化したと考えられる。また、誘電緩和測定の結果より、単層薄膜の膜厚が薄く、積層枚数が多い場合、 $\alpha$  過程に対する複素誘電率の虚部のピーク温度  $[T_\alpha]$  はバルクと比較して低温側にシフトするのが見られる一方で、 $\beta$  過程のピーク温度  $[T_\beta]$  は変化しないことが分かった。また、積層薄膜をアニールすると、 $\beta$  過程のピーク温度  $[T_\beta]$  は変化せず、図 2 のように、 $\alpha$  過程のピーク温度  $[T_\alpha]$  は高温側へシフトし、バルクでの値に近づくことがわかった。このことから、界面作用によって  $\beta$  過程を担う側鎖の運動は影響を受けていないが、 $\alpha$  過程を担う高分子鎖のセグメント運動が影響を受け、動きやすくなっている事が考えられ、それによって  $T_\alpha$  が低下している。さらにアニールする事で界面が消滅し、 $T_\alpha$  がバルクの値へと戻ることが考えられる。

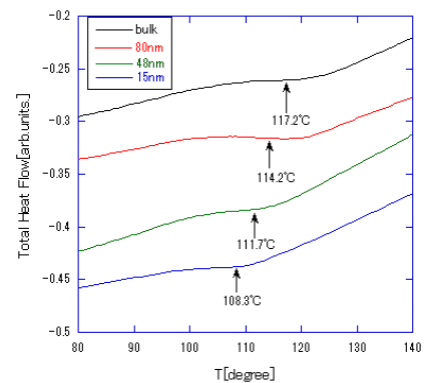


図 1: Temperature dependence of the total heat flow for stacked PMMA thin films

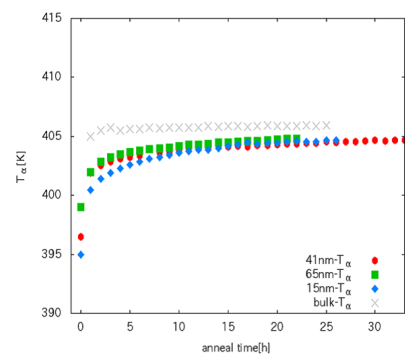


図 2: Anneal time dependence of  $T_\alpha$  for stacked PMMA thin films

## 緒言

高分子結晶は、融点近傍での等温アニーリングに伴い構造変化を起こし、熱容量の減少やX線パターンの変化を示すことが知られている。本研究では高分子結晶の融点近傍における等温アニーリングに伴う構造変化の時間依存性を、AC カロリメーターによる熱容量測定とシンクトロン放射光を用いたX線回折の同時測定により詳細に検討した。

## 実験

試料は、ポリオキシメチレン(Delrin®150N, DuPont)とポリエチレンオキシド(Aldrich Chemical Co.)を用いた。温度変調用のヒーターとして試料の両面にアルミニウム箔を張り付け、温度コントロール可能な試料セルに入れて、SPring8のビームラインBL40B2に設置して等温アニーリング測定およびアニーリング中の速い昇降温の測定を行った。

## 結果

Fig.1に53.4°Cで測定したポリエチレンオキシドの(a)熱容量、(b)長周期、(c)120面反射の積分強度の時間依存性を示す。ここでは、アニーリング全体の挙動について述べる。(a)より熱容量はアニーリング開始直前に大きく減少し、さらに長時間にわたって減少したことが分かった。長周期は昇温中に大きく上昇し、アニーリング初期も増加したが、50分程度でほぼ一定値に収束した。積分強度はアニーリング初期に大きく増加し、その後減少に転じた。以上のように熱容量とX線回折の結果は、アニーリングに伴い異なる変化を示した。従って熱容量の時間変化は、積層構造および結晶秩序の変化では十分な説明が出来ないことが明らかになった。

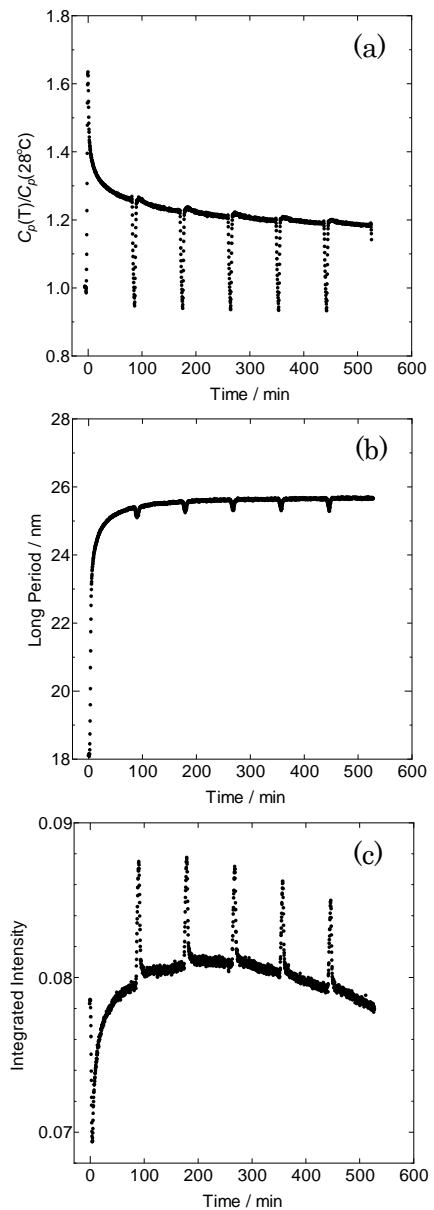


Fig.1 Time dependence of (a) heat capacity, (b) long period, and (c) integrated intensity of PEO at 53.4 °C.

### Simultaneous Measurement of Small and Wide Angle X-ray Scattering and Heat Capacity: Isothermal Annealing of Poly (ethylene oxide) and Polyoxymethylene

Keisuke MINAMI, Naoki KOYABU, Ryo SAKAKIBARA, Haruhiko YAO and Yasuo SARUYAMA, (Kyoto Inst. Tech., Sakyo, Kyoto 606-8585) Tel/Fax: 075-724-7738, E-mail: saruyama@kit.ac.jp

**Key Word:** X-ray scattering / Heat capacity / Simultaneous measurement/ Poly (ethylene oxide) / Polyoxymethylene

**Abstract:** It is known the heat capacity and X-Ray diffraction of semi-crystalline polymers notably change with time during isothermal annealing just below the melting point. We carried out simultaneous measurement of heat capacity, small angle X-ray scattering (SAXS) and wide angle X-ray diffraction (WAXD). A model for structure change during the annealing is proposed.



# #P-3 iPS/aPS 混合系の結晶化と構造形成

立命館大理工、京大人環<sup>A</sup> 佐藤健太、中村健二、小西隆士<sup>A</sup>、深尾浩次

高分子結晶は高分子鎖方向の配向と折りたたみによって板状のラメラ晶となる。また配向部分は結晶に折りたたみ部分は非晶となり、2層の繰り返しは長周期をもつ高次構造を形成する。結晶化の際、ラメラ厚は結晶化温度によって決まり、等温結晶化したものは単一のラメラ厚となる。そして、その融点も一つだけ決まると期待できる。しかし、アイソタクチックポリスチレン (iPS) をはじめ、様々な結晶性高分子に対する示差走査熱量測定 (DSC) の融解過程で、多重融解ピークが観測されてきた。また、等温結晶化過程の時分割小角・広角 X 線散乱実験 (WAXS/SAXS) から長周期の減少が観測されており、これらの結果はラメラ厚の分布に対する課題を提起してきた。本研究では、熱流束の温度依存性に特徴的な挙動を生じさせる高分子混合系を用いて、SAXS/WAXS と DSC によって等温結晶化中の高次構造の形成過程について議論していく。

DSC を用いて様々な結晶化時間に 175 °C で等温結晶化した iPS/aPS:90/10 混合系の全熱流束の温度依存性を図 1 に示した。結晶化時間によってピークの数や位置は変動し、それぞれが出現したタイミングも異なる。各ピークは結晶化の進行とともに高温から出現した。

図 2 は 175 °C で等温結晶化した iPS/aPS:90/10 混合系の SAXS の回折像の  $q$  vs  $I(q)$  一次元プロファイルである。結晶化時間の増加とともにピークが大きくなっている事がわかる。ピーク位置の  $q$  は長周期に対応した散乱ベクトルである。少しピーク位置は広角側へシフトした。構造形成の過程で構造の増加とスケールの変化は同時に進行していた。

SAXS のピーク位置は平均的なもので、図 2 の結果の原因は短い長周期構造の増加によってピーク位置がシフトした可能性と初期に形成した長周期構造そのものが短くなった可能性の 2 つある。これらを踏まえて結晶化過程を議論していく。

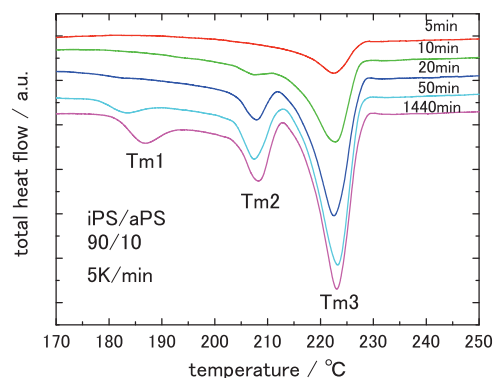


図 1 DSC を用いて 175 °C で様々な時間、等温結晶化した iPS/aPS:90/10 混合系を 5K/min で昇温した時の全熱流束の温度依存性

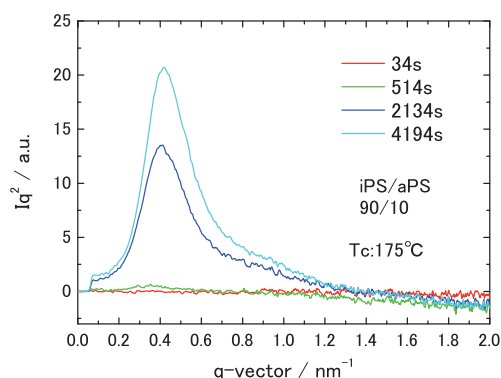


図 2 175 °C で等温結晶化した時の iPS/aPS:90/10 混合系の SAXS の回折像の  $q$  vs  $I(q)q^2$  一次元プロファイル

立命館大学 高木寛和・深尾浩次

[緒言] 高分子薄膜内での高分子鎖の運動性を理解するために、ガラス転移温度と緩和強度の異なる 2 種類の高分子からなる高分子多層膜に対して誘電緩和測定を行った。緩和強度の強い高分子薄膜を様々な位置に挿入し、それぞれの位置での薄膜のセグメント運動やガラス転移温度の位置依存性を調べ、その位置での高分子鎖の運動性について議論した。

[実験] 測定に用いた高分子は、PS, P2CS であり、それぞれ  $M_w = 2.4 \times 10^6$ ,  $M_w/M_n = 1.14$ ,  $M_w = 3.62 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 2.11$  である。これらの高分子から積層高分子薄膜を作製した。薄膜は種々の濃度のトルエン溶液よりスピンコート法を用いて作製し、積層試料の場合は水面上に展開した後、掬い上げ、積層した。誘電緩和測定はアジレント社製の LCR メータ 4384A を用いた。

[結果・考察] P2CS の緩和強度は、PS の緩和強度と比べて大きいため P2CS を 20nm 程度の膜厚にし、膜厚 200nm 程度の PS の様々な位置に挿入した。そして P2CS の高分子鎖の動きが高分子膜の種々の位置の運動に対応しているとして議論を進めていく。積層試料は 273K 423K、1K/min で昇降温させた。その結果、温度 413K における周波数分散を見ると、複素電気容量の虚部では 2 つのピークを持つ結果となった。これはそれぞれ PS と P2CS の 413K における  $T_\alpha$  におおよそ対応しており、それぞれの転移におけるシグナルであると考えられる。このデータを、2 つの Havriliak-Negami 式をコンデンサー合成した式で Fitting し、それぞれ PS と P2CS のシグナルだと思われるデータに分けた。この P2CS だと思われるシグナルから周波数ピーク  $f_{max}$  を算出し、昇降温の回数と  $f_{max}$  の変化から高分子鎖の動きを考察した。その結果、昇降温の回数とともに、 $f_{max}$  は変化し、その変化は位置によって異なった。基盤と接触している位置に P2CS がある試料では、 $f_{max}$  は昇高温回数とともに減少している。また、基盤ともっとも離れた位置に P2CS がある試料では、昇高温回数とともに  $f_{max}$  は増加している。これはそれぞれ基盤との影響により分子の運動性が低下したこと、free surface により分子の運動性が増したことを示していると考えられる。またそれ以外に PS の内部に P2CS を挿入した試料では、昇高温回数が少ないうちは  $f_{max}$  は減少しているのに対し、昇高温回数が 15 回程度から  $f_{max}$  の減少変化量が少なくなっている、あるいは増加していることが分かる。これは昇高温回数が少ないうちは P2CS の薄膜効果がなくなることで運動性は低下し、その後それぞれの位置の運動性が現れていると考えた (図 1)。当日の発表ではその P2CS の位置における依存性を挿入位置の結果と比較しながら議論する。

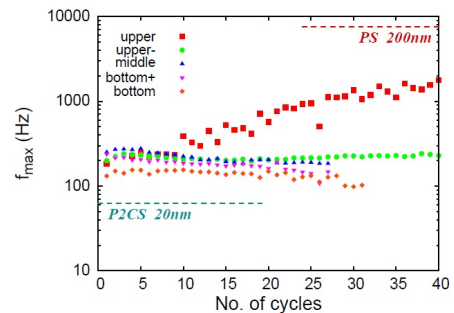


図 1 The evolution of the relaxation rate of the  $\alpha$ -process of the P2CS layer within the multi-layered thin films of PS and P2CS observed at 140C

#### Positional dependence of the $\alpha$ – dynamics of multi – layered polymer films

Hirokazu Takaki, Koji Fukao

Department of Physics, Ritsumeikan University 1-1-1 Noji-Higashi, Kusatsu, 525-8577 Japan

**KeyWord** : segment motion / dielectric relaxation / glass transition / thickness dependence / polystyrene / poly (2-chlorostyrene)

**Abstract** : To understand the motion of polymer chains in thin polymer films, we made dielectric relaxation measurements on multi-layered polymer thin films. In particular, thin polymer layer with high dielectric relaxation strength was inserted on various positions of multi-layered thin films, and then we investigated a possible positional dependence of segmental motion and glass transition temperatures in order to discuss the molecular motion of polymer chains on each position.

# #P-5 ラポナイト懸濁液のゾル-ゲル遷移の静的光散乱を用いた研究

立命館大院理工 安田剛大・井上寛子・櫻本啓二郎・深尾浩次

## [緒言]

Laponite は多層からなる合成ケイ酸塩であり、造膜剤やレオロジー調整剤に利用されている (Fig.1)。このコロイドを水に分散させるとコロイド懸濁液を形成する。この Laponite 懸濁液を放置しておくとも溶液は時間が経つにつれて粘性が増し、次第に流動性が失われる。この現象が進むことで溶液は流動性のあるエルゴディックな状態から、流動性のない固体のような非エルゴディックな状態へ転移する。この現象は Laponite 懸濁液のエージングと呼ばれており、Laponite の濃度やイオン強度、温度によって固化するまでの時間に違いが現れることがこれまでの研究で知られている。Laponite 懸濁液の非エルゴディックな状態には大きく分けて gel と glass の 2 つの状態が存在し、この 2 つの状態の構造やその形成のメカニズムは異なっているということが分かっている。最終的に試料がこの 2 つのどちらの状態をとるのかは Laponite 懸濁液の溶質の濃度や溶媒のイオン強度に依存すると考えられており、Laponite 懸濁液のエージングはレオロジー測定や X 線散乱、シュミレーションなどの手法を用いて研究が盛んに行われている。本研究では、Laponite 懸濁液のエージングにおけるイオン強度依存性を光散乱を用いて研究した。

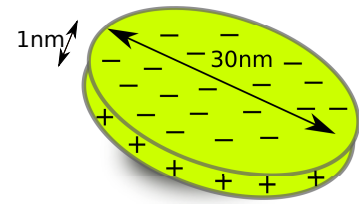


Figure.1 : The single platelet of Laponite particle. Laponite consists of crystalline platelets with a thickness of 1nm and an average diameter about 30nm.

## [実験]

試料には RockWood 社製の LaponiteXLG を、イオン強度の調整には NaCl(塩化ナトリウム)を用いた。まず NaCl を脱イオン化した水に溶かし、イオン強度を 1mM から 7mM に調節した NaCl 溶液を作成した。これに Laponite を混ぜて 30 分間攪拌した後にフィルターに通すことで Laponite 懸濁液を調節した。その後、溶液を孔径  $0.45\mu\text{m}$  フィルターに通し、その時間をエージング時間の原点  $t_a = 0$  とした。測定には ALV 社製のコレレーター (ALV/LSE-5004 Light Scattering Electronics and Multiple Tau Digital Correlater) とゴニオメーター (ALV/CGS-3 Compact Goniometer system) を用い、レーザーには He-Ne Laser ( $\lambda=632.8\text{nm}; 22\text{mW}$ , JDSU 社製) を用いた。散乱角は  $17^\circ \leq \theta \leq 150^\circ$  までの範囲で変化させて測定を行った。なお、各散乱角あたり 30sec または、100sec の測定時間に設定した。また Laponite 懸濁液の入った試験管を装置のキュベット内で回転・上下 (それぞれの速さは 0.500rpm,  $199.3\mu\text{m}$ ) させ、散乱光強度の絶対値を導出するために試料の測定の直後にトルエンの散乱光強度を測定し、補正を行うことで散乱光強度アンサンブル平均を得た。

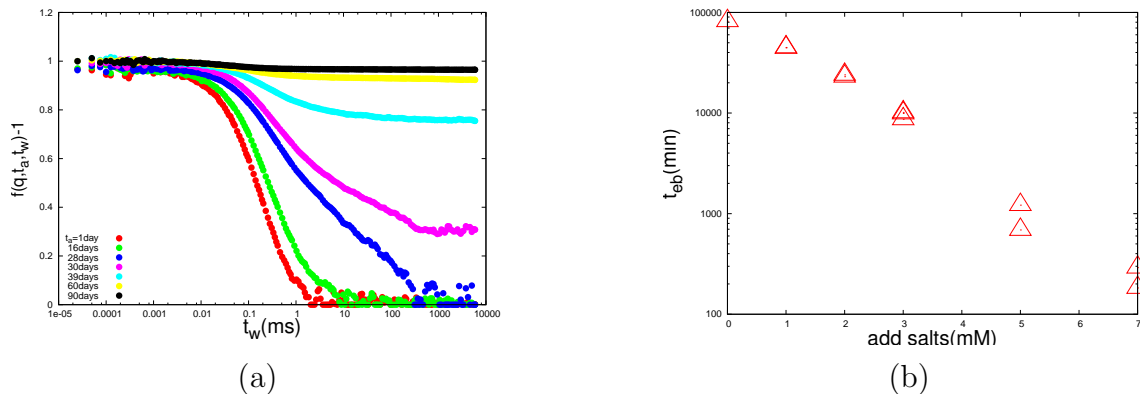


Figure.2: (a) Evolution of intermediate scattering function  $f(\mathbf{q}, t)$  for the Laponite sample of at scattering angle of  $90^\circ$ . the symbols imply the measured correlation functions at increasing aging times for 1.0wt%, 1mM and (b) the ergodicity breaking time ( $t_{eb}$ ) as a function of the ionic strength for a Laponite concentration 1.0wt%.  $t_{eb}$  decreases with adding salt.

[結果と考察]

Laponite 懸濁液が流動性のあるエルゴードックな状態から、流動性の無い非エルゴードックな状態への遷移する時間を ergodicity breaking time( $t_{eb}$ ) と呼ばれ、この懸濁液が固化する時間と与える。この試料が固まるまでの懸濁液内の Laponite 粒子の運動性を各エイジング時間で中間散乱関数を用いて評価する。ここで、中間散乱関数  $f(\mathbf{q}, t) = \sqrt{g_2(\mathbf{q}, t) - 1}$  で表すことができ、ここで  $g_2(\mathbf{q}, t)$  は散乱光の強度相関関数であり、散乱実験から得ることが出来る。中間散乱関数を見てみるとどの試料においてもエイジングの進行とともにこの関数が膨らみ、緩和時間  $\tau$  (ここでの  $\tau$  は  $f(\mathbf{q}, \tau) = f(\mathbf{q}, t_w = 0)/e$  と設定する) が増加していることから、粒子の運動性が低下していることが分かる。また、 $t_{eb}$  の動的散乱による評価により、溶媒に用いた NaCl 溶液のイオン強度の強さによって懸濁液の固化をする時間が変化することが分かり、その大きさはイオン強度に対し指数関数的に減衰していく傾向になった。しかし、イオン強度を変化させても中間散乱関数に特徴的な変化は現れなかった。

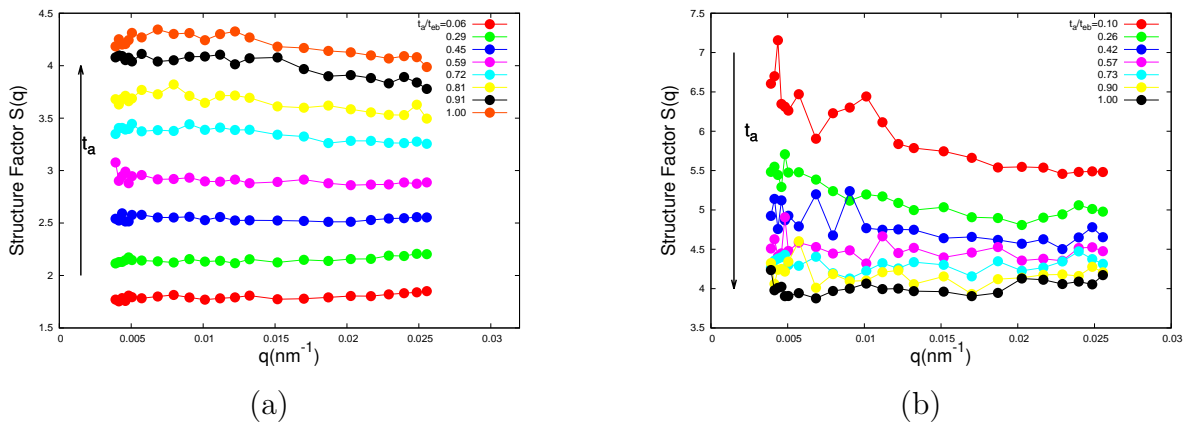


Figure.3: Scattering vector dependence of the structure factor of Laponite suspension (a)1.0wt% and (b) 3.0wt%.Both samples are added salt with 1mM.

そこで、静的光散乱の結果より構造因子を算出した。この構造因子の変化は試料内の Laponite 粒子が作る系の状態に依存している。この結果を見ると、まず低濃度と高濃度では構造因子のエイジング時間の発展の様子が異なることが分かる。低濃度の試料ではエイジング時間とともに構造因子の上昇と散乱ベクトル  $q$  の依存性が現れるのに対して、高濃度の試料では全くその逆の傾向となることが分かる。これは、低濃度 (gel) では構造が不均一に成長し、高濃度 (glass) では均一な構造が形成されていくことを示している。この結果は以前報告されている内容と一致している。さらに、gel の試料においてイオン強度の大きさを変えて比較すると、イオン強度に応じてエイジングの進行とともに構造の成長と、その不均一性が増していくことが分かる。

[結論]

- 構造因子の比較より高イオン強度かつ低濃度の試料であるほど低  $q$  側の値の上昇が大きく、不均一性の大きい構造が形成される。
- Guinier 則の fitting 結果より回転半径の成長は高イオン強度かつ低濃度であるほど大きくなる。
- 内部の微視的構造の成長に伴い、粒子の運動性が阻害されていく。

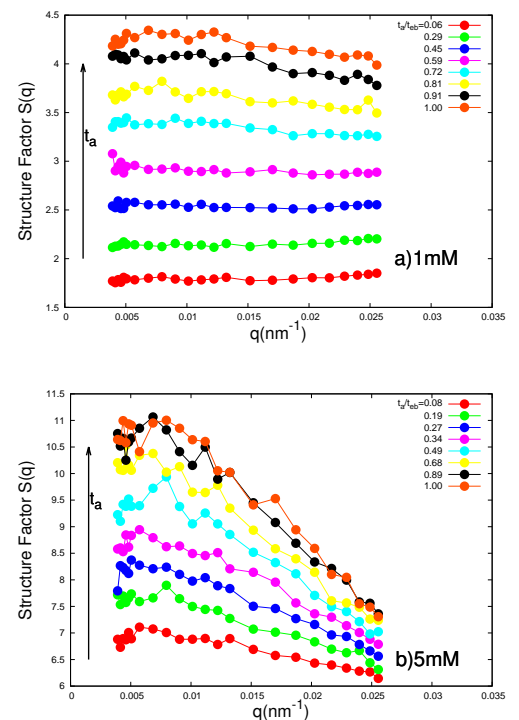


Figure.4 : This time evolution of the structure factor with aging time for 1.0wt% Laponite solution (a) 1mM NaCl (b) 5mM NaCl