

第5回 高分子物理学研究会 (2015)



日時： 2015年9月5日(土)・6日(日)

場所： **KKR** ホテル びわこ (5日)

立命館大学・びわこ草津キャンパス (6日)

エポック立命 21 K310 号室

主催： 京滋ソフトマター研究会

はじめに

現代において、いわゆるプラスチックに代表される高分子材料は私たちの日常生活において非常に重要な材料であり、汎用性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ふるまいの物理的理解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、高分子物理学は、ソフトマター物理という名前で液晶、コロイド、エマルジョン、粉体など広範な領域と一括りにされることが多いが、そ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・ソフトマター物理学の諸問題を、競争的資金に代表されるような外的制約のもとで研究するのではなく、各研究者の関心に従って自由に議論する場として、本研究会は始められた。第1回高分子物理学研究会を滋賀で開催したのは、3.11（東日本大震災）の直後の2011年9月であった。その後、第2回を山口、第3回を滋賀、第4回を京都において毎年開催し、第5回となる今回は再び滋賀に戻り開催することとなった。

本研究会は、達成すべきテーマを掲げたワークショップではなく、様々なバックグラウンドを持つ者が自由に議論を行うことが目的である。参加者には、議論への積極的な参加をお願いしたい。

第5回高分子物理学研究会

世話人 宮本 嘉久（京都大学）
深尾 浩次（立命館大学）
猿山 靖夫（京都工芸繊維大学）
田口 健（広島大学）

第5回高分子物理学研究会 (2015)

プログラム

9月5日(土) (KKR ホテル びわこ)

12:00 受付開始

宿泊者には昼食が用意されています。

セッション1 (口頭) (13:00-14:40) 座長: 深尾 浩次

- #1 13:00-13:50 瀧川 佳紀 (立命館大理工)
「せん断流下にあるコロイドの観察: コロイドの異常拡散と
生体高分子の流速場計測」
- #2 13:50-14:15 畑 加奈子 (京大理)
「溶媒膨潤した強誘電性液晶のツイスト弾性定数に対する溶媒効果」
- #3 14:15-14:40 水口 朋子 (京工繊大材料化学系)
「両親媒性分子集合体への分子結合に関する自由エネルギー解析」

14:40-15:00 Coffee Break

セッション2 (口頭) (15:00-16:40) 座長: 宮本 嘉久

- #4 15:00-15:25 蜂屋 昌樹 (立命館大理工)
「界面活性剤が誘起する水/有機溶媒混合溶液の相分離現象」
- #5 15:25-16:15 猿山 靖夫 (京工繊大材料化学系)
「温度変調非線形誘電測定法に関する基礎的考察」
- #6 16:15-16:45 谷口 菜摘 (立命館大理工)
「非晶性ポリアミド薄膜の誘電緩和挙動」

ポスターセッション (16:40-17:40) 座長： 田口 健

- # P1 鎌田 康平 (京工織大材料制御化学)
「熱応答性高分子の水和構造に関する分子動力学シミュレーション」
- # P2 高橋 雄 (京工織大材料制御化学)
「双頭型両親媒性分子自己会合の散逸粒子動力学シミュレーション」
- # P3 吉内 友章 (京工織大高分子機能工学)
「電場周波数依存性による α 過程緩和時間の温度変調に対する追従性の研究」
- # P4 上田 直輝 (京工織大材料制御化学)
「ネットワークを持つ乾燥 Tetra-PEG のガラス転移」
- # P5 中村 浩樹 (立命館大理工)
「水/有機溶媒/塩の混合系のシアシックニングと繊維構造」
- # P6 奥祐樹 (京都工織大院高分子)
「polyacrylonitrile におけるガラス転移の緩和時間の速い温度変化に対する追従性」
- # P7 樋口祐次 (東北大金研)
「ラメラ構造をもつ高分子の変形・破壊に関する粗視化分子動力学シミュレーション」

18:15-20:15 懇親会 @KKR ホテルびわこ (077-578-2020)

ディスカッション・セッション (20:30-22:00) (座長： 宮本 嘉久)

テーマ「高分子物理学の現状と今後の展望」

宮地 英紀、山本 隆、戸田 昭彦、猿山 靖夫、田口 健、深尾 浩次 他

9月6日(日)(立命館大学BKC・エポック立命21K310号室)

KKR 宿泊者は、朝食後に自動車・タクシー等にてBKCまで移動します。

セッション3(口頭)(10:30-12:10) 座長: 戸田 昭彦

- #7 10:30-11:20 山本 隆 (山口大理)
「n-アルカン混合系における結晶化の分子シミュレーション:
結晶化における相分離と分子混合」
- #8 11:20-11:45 小西 隆士 (京大人環)
「シンジオタクチックポリプロピレンの結晶化機構の解明」
- #9 11:45-12:10 田所 大輔 (京大人環)
「ポリトリメチレンテレフタレート球晶の成長速度の測定」

12:10-13:30 昼食

セッション4(口頭)(13:30-14:45) 座長: 猿山 靖夫

- #10 13:30-13:55 武仲 能子 (産業技術総合研究所)
「高アスペクト比を持つ双晶金ナノロッドの合成」
- #11 13:55-14:45 田口 健 (広大総科)
「プロピレン・ランダム共重合体薄膜から成長した
単結晶モルフォロジーと結晶系の関係」

14:45-14:55 閉会の辞

15:00 解散

#1

せん断流下にあるコロイドの観察：コロイドの異常拡散と生体高分子の流速場計測

立命理工¹・熊大医²・北大電子研³・横国大環境情報⁴・北大院工⁵
○瀧川佳紀¹、國田樹²、佐藤勝彦³、田中良巳⁴、折原宏⁵、中垣俊之⁴

本研究では、せん断印加装置と顕微鏡が一体となった装置を用いて、水中にある微粒子のブラウン運動の観察とアクチン溶液中の微粒子を観察することにより流速場を計測した。以下にそれぞれの研究について簡単な概要を述べる。

1：コロイドの異常拡散

1.1 はじめに

微粒子などの物質の拡散現象は、大気、河川、血管内などあらゆるところでみられる現象である。静止流体中では、微粒子の平均自乗変位は時間 t に比例することは良く知られているが、せん断流下では t^2 に比例する項が加わること(異常拡散)が1977年に van de Van らによって理論的に示された。これまでに光散乱法を用いた実験がなされたが、異常拡散は観測されていない。そこで本研究では、共焦点レーザー顕微鏡とレオメーターが一体となった装置を用い、せん断流下にある微粒子のブラウン運動を実空間で観察することにより、異常拡散の実験的検証を試みた。

1.2 実験および結果

せん断流下の粒子位置を観察すると、 x (せん断流)方向に関して、

$$x(t) = x(0) + \dot{\gamma}z(0)t + x_B(t) \quad (1)$$

となる。ここで $x_B(t)$ はブラウン運動からの寄与を表わし、 $\dot{\gamma}$ はせん断速度である。通常の場合平均自乗変位 $\langle (x(t) - x(0))^2 \rangle$ を計算すると流れによる寄与が圧倒的に大きく、ブラウン運動

の情報は得られない。そこで本研究ではせん断流によって生じる異常拡散[1]、

$$\langle x_B(t)^2 \rangle = 2Dt + 2Dt(\dot{\gamma}t)^2 / 3 \quad (2)$$

のみを観測するために新たな変位、

$$\tilde{x}(t) \equiv \frac{[(x(2t) - x(t)) - (x(t) - x(0))]}{\sqrt{2}} \quad (3)$$

を導入した。Langevin 方程式から $\langle \tilde{x}(t)^2 \rangle = \langle x_B(t)^2 \rangle$ を示することができる。粒径 $0.5, 1.0\mu\text{m}$ の微粒子を水中に分散させ、 x 方向にせん断を印加したときの $\tilde{x}(t)$ および $\tilde{y}(t)$ の自乗平均のグラフを図1に示す。いずれの粒径においても y 方向では時間 t に比例する通常の拡散であることがわかる。 x 方向のグラフでは、短時間領域で y 方向と近い値をとるが、長時間側では、異常拡散の影響が大きくなり、 y 方向とは明らかな違いを示す。

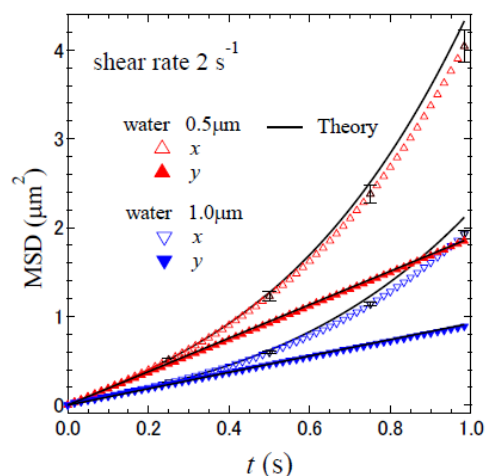


図1、粒径 $0.5, 1.0\mu\text{m}$ のせん断方向(x)及びせん断に垂直な方向(y)における、 $\tilde{x}(t)$ 、 $\tilde{y}(t)$ の自乗平均

2 : 生体高分子の流速場計測

2.1 はじめに

アクチンは、ほとんどの真核細胞に存在しているたんぱく質で、生体運動において重要な役割を果たしている。アクチンは特定の溶液条件下で長さ数 μm のフィラメント構造(F-アクチン)を形成する。これらの高分子は低濃度でもネットワーク構造を形成し、非線形なレオロジー的な性質を示す。

本研究では、定常せん断流下において F-アクチン溶液の流れ場計測を行った。また、蛍光標識したアクチン溶液を直接観察し、せん断流によるアクチンが配向変化する様子を調べた。

2.2 結果と考察

図2にせん断速度0.08 から 2 s^{-1} における流れ場プロファイルを示す。せん断速度0.16 から 1.5 s^{-1} の範囲において高せん断と低せん断領域の2相に分離し、せん断速度が 1.75 s^{-1} よりも大きくなると一様な速度勾配の流れ場になることが確認できる。それぞれの相におけるせん断速度は、印加したせん断速度に依らずおおよそ一定で、低せん断相および高せん断相のせん断速度を $\dot{\gamma}_1$ 、 $\dot{\gamma}_2$ とするとおおよそ $\dot{\gamma}_1 = 0.01$ 、 $\dot{\gamma}_2 = 1.75$ であった[2]。低せん断相の領域に着目してみると、印加するせん断速度が増加するにつれて減少していることがわかる。図3に低せん断相の幅のせん断速度依存性を示す。バンドの幅はせん断速度に対して線形に減少していくことがわかる。

蛍光アクチンを観察した結果、アクチンフィラメントはせん断によって配向しており、その度合いがバンドの相によって異なっていた。

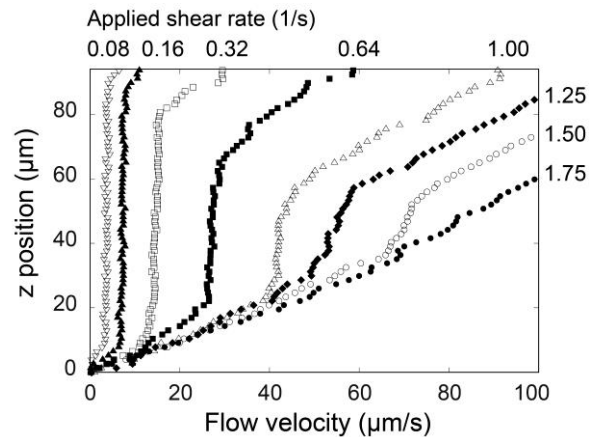


図 2. 0.6mg/ml F-アクチン溶液の流れ場プロファイル

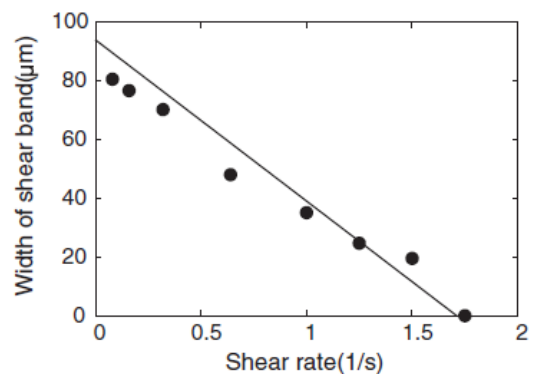


図 3. バンド幅(低せん断相)のせん断速度依存性

[参考文献]

[1] H. Orihara and Y. Takikawa, *Phys. Rev. E* 79(2011)061120.

[2] I. Kunita, K. Sato, Y. Tanaka, Y. Takikawa, H. Orihara, and T. Nakagaki, *Phys. Rev. Lett* 109, 248303 (2012).

溶媒膨潤した強誘電性液晶のツイスト弾性定数に対する溶媒効果

(京大院理^A, JST-CREST^B, DIC^C)

○畑加奈子^{A,B}・石井陽子^{A,B}・高西陽一^{A,B}・西山伊佐^{B,C}・山本潤^{A,B}

2015年9月5日

【緒言】結晶は3次元的な並進秩序を持つ状態であるのに対し、液体は、並進秩序を持たない等方的で流動性を持つ状態である。「液晶」とは両者の中間相であり、最も単純な秩序構造をもつネマチック相では、分子の重心位置は液体同様ランダムであるが、分子の向きが揃った配向秩序を持つ。また、液晶は秩序構造や発現機構により細かく分類され、温度転移型液晶(Fig.1 (i))と濃度転移型液晶(Fig.1 (iii))に大きく分けられる。温度転移型液晶は、異方性形状をもつ分子が直接衝突し、排除体積相互作用が働いて、液晶性を発現する。これに対し、濃度転移型液晶は二種類の分子の非相溶性によるマイクロ相分離が主たる発現起源である。こうした液晶における発現機構の違いは、一次元層構造をもつスメクチック相(ラメラ相)において大きな違いを生む。つまり、隣接層間分子の直接的な衝突がない濃度転移型液晶では、SmC相(Fig.1 (i))のように隣接層間で傾いた分子の配向方位を伝達する機構が存在せず、温度転移型液晶では一般的なSmC相は、濃度転移型では発現しにくいと予想される。本研究で注目した膨潤液晶(Fig.1 (ii))は、温度転移型液晶の層間に液体溶媒を挿入し、隣接層間で液晶分子の直接衝突が阻害されている点では濃度転移型と類似の特徴を持つ[1]。従ってSmC相にこの膨潤系を導入すると、溶媒濃度の増加とともに、隣接層間で分子の傾き方位であるC-directorの相関が連続的に失われ、排除体積相互作用が弱まることが予想される。本研究の目的は、排除体積相互作用に対する溶媒効果を実験的に明らかにすることである。そこで、動的光散乱測定・分極反転電流測定を用い、層間での排除体積力を直接的に反映するツイスト弾性定数の溶媒濃度依存性を測定した。

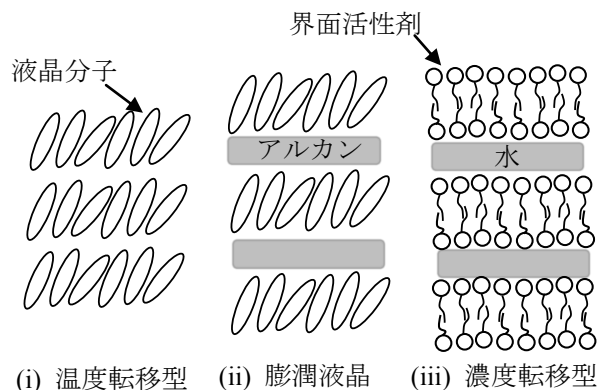


Fig.1 Schematic drawing of (i) thermotropic liquid crystals, (ii) swollen liquid crystals, and (iii) lyotropic liquid crystals.

もつ分子が直接衝突し、排除体積相互作用が働いて、液晶性を発現する。これに対し、濃度転移型液晶は二種類の分子の非相溶性によるマイクロ相分離が主たる発現起源である。こうした液晶における発現機構の違いは、一次元層構造をもつスメクチック相(ラメラ相)において大きな違いを生む。つまり、隣接層間分子の直接的な衝突がない濃度転移型液晶では、SmC相(Fig.1 (i))のように隣接層間で傾いた分子の配向方位を伝達する機構が存在せず、温度転移型液晶では一般的なSmC相は、濃度転移型では発現しにくいと予想される。本研究で注目した膨潤液晶(Fig.1 (ii))は、温度転移型液晶の層間に液体溶媒を挿入し、隣接層間で液晶分子の直接衝突が阻害されている点では濃度転移型と類似の特徴を持つ[1]。従ってSmC相にこの膨潤系を導入すると、溶媒濃度の増加とともに、隣接層間で分子の傾き方位であるC-directorの相関が連続的に失われ、排除体積相互作用が弱まることが予想される。本研究の目的は、排除体積相互作用に対する溶媒効果を実験的に明らかにすることである。そこで、動的光散乱測定・分極反転電流測定を用い、層間での排除体積力を直接的に反映するツイスト弾性定数の溶媒濃度依存性を測定した。

【実験】 液晶には、複数の液晶分子を混合した混合強誘電性液晶のSmC*相を用いた。この相では、SmC相のC-director(分子長軸の層面への射影)の方向が、層間で連続的に回転してらせん構造を形成している。この液晶試料にn-tetradecane (Aldrich)を溶媒として加え、溶媒濃度0wt%, 3wt%, 4.5wt%の膨潤SmC*相試料を作製した。膨潤SmC*相であることはX線回折による層間隔測定により確認した。この時、各溶媒濃度におけるSmC*-SmA相転移温度はそれぞれ109°C, 94°C, 87°Cとなり、溶媒混合により相転移温度は低下する傾向がみられている。作製した試料を、垂直配向処理を施した半円筒プリズムと平板ガラスの間に挟み込み動的光

散乱測定用の試料セルとした。この試料セルを用い、C-director 揺らぎの緩和時間の散乱角依存性(分散関係)を各溶媒濃度で測定し、ツイスト弾性定数 B_3 と回転粘性係数 γ の比 B_3/γ を求めた。次に、ITO 電極付きの水平配向処理を施したセルに、膨潤試料を封入し、矩形波を印加した際の分極反転電流測定から、回転粘性係数 γ の溶媒濃度依存性を求めた。

【結果・考察】 動的光散乱法により C-director の揺らぎの緩和時間の散乱角依存性(分散関係)を測定し、溶媒濃度依存性を求めた結果を Fig.2 に示す。この分散関係を流体力学方程式から予想される関係式、 $\tau^{-1} = B_3(q - q_0)^2 / \gamma$ [2] にあてはめ、 B_3/γ とらせんピッチの波数 q_0 を求めた。分散関係の極小値 q_0 は膨潤度増加により減少し、らせんピッチの伸びが示された。これは、C-director の配向相関を層間で伝達する排除体積相互作用が弱められたためと考えられる。

次に、分極反転電流測定から得られる自発分極 P_s および緩和時間 τ を、ダイレクター回転の運動方程式から導き出される関係式 $\tau = \gamma / P_s E$ (E : 電場) に代入し、回転粘性係数 γ を求めた[3]。Fig.3 に各溶媒濃度における γ の温度依存性を示す。一般的に粘性係数の温度依存性はアレニウスの式に従い、指数関数型の緩和関数で表されると考えられ、結果もそれに従っている。そこで、 $\gamma = A \exp(E / RT)$ (A : 物質依存の定数, E : 活性化エネルギー, R : 気体定数) をあてはめ γ の温度依存性の式を各溶媒濃度で求めた。

以上の実験で得られた B_3/γ と γ との積から、各溶媒濃度における B_3 の温度依存性を求めた結果を Fig.4 に示す。結果、溶媒濃度の増加に伴って B_3 の低下、すなわち、ツイスト弾性のソフトニングが明確に確認された。これは、膨潤 SmC* 相において層間に挿入された溶媒が、液晶分子の直接衝突を阻害したことにより、層間の配向相関を担う排除体積相互作用が弱められることを直接的に示した実験結果である。

参考文献 :

- [1] 横山液晶微界面プロジェクト 研究終了報告書 No.2(1999-2004)
- [2] I. Drevenšek, I. Muševič, and M. Čopič, Phys. Rev. A **41**, 923 (1990)
- [3] S. Kimura, S. Nishiyama, Y. Ouchi, H. Takezoe, and A. Fukuda, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L255 (1987).

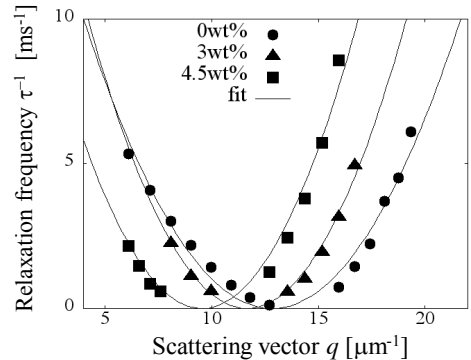


Fig.2 Dispersion relation for the twist mode of C-director fluctuations with various swollen ratio.

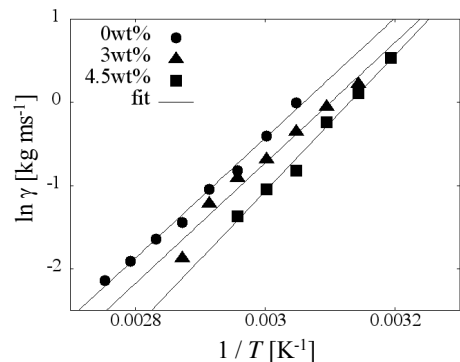


Fig.3 Temperature dependence of rotational viscosity in SmC* with various swollen ratio.

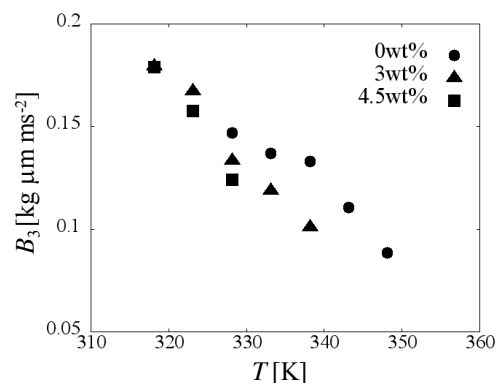


Fig.4 Temperature dependence of twist elastic constants B_3 in SmC* with various swollen ratio.

#3

両親媒性分子集合体への分子結合に関する自由エネルギー解析

京工織大¹・阪大院基礎工² ○水口朋子¹・石塚良介²・松林伸幸²

今回の講演では、以下の2つのテーマについて話をする予定である。

- (1) ミセルへの小分子取り込みに対する界面揺らぎの影響
- (2) リン脂質二重膜中でのペプチドの配置に関する自由エネルギー解析

[緒言]

(1) ミセルは両親媒性分子の集合体であり、難溶性の物質を内部に取り込んで可溶化させるという重要な働きを持つ。可溶化を制御することは工業的に大きな意味を持つため、可溶化の仕組みを原子・分子レベルで解明することが求められている。本研究では、ミセル-水界面の揺らぎに着目し、疎水性小分子の取り込みに対する影響を明らかにする。全原子モデルに立脚した分子動力学(MD)シミュレーションを実行し、ミセルの極性基に拘束を加えて動径方向の揺らぎを制御する。このとき、拘束の強さに対して小分子の平均力ポテンシャルがどのように変化するかを調べた。

(2) 細胞膜中のペプチドの配置は、膜やペプチドがその機能を発揮する上で重要な役割を果たしている。しかし、これら膜内ペプチドの安定性を決定する要因については、いまだ明らかになっていない。その原因の一つは、ペプチドの膜内配置が複雑な分子間・分子内相互作用から決定されるため、原子・分子レベルでの解析が不可欠であることに起因する。そこで、本研究では全原子MDを実行し、さまざまな配置におけるペプチドの膜への結合自由エネルギーを計算することで、膜内ペプチドの安定性を原子レベルで詳細に調べた。

[方法]

(1) ミセルを構成する分子には、ドデシル硫酸ナトリウム(SDS, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3^{-1}\text{Na}^+$)を用いた。ミセルに結合する疎水性小分子としてメタンとベンゼンを用い、ミセルの動径方向に沿った平均力ポテンシャルを計算した。水のモデルは TIP3P を採用し、SDS には CHARMM36 力場、メタンとベンゼンには CHARMM22 力場を使用した。ミセルの凝集数は、実験の値に合わせて 60 とした。MD 計算には NAMD2.9 を用い、25°C, 1 気圧の定温定圧(NPT)シミュレーションを実行した。周期境界条件を課した立方体セル中に、凝集数 60 の SDS ミセル 1 個と水 10000 分子、および溶質(メタンあるいはベンゼン)を 1 分子配置した。ミセル界面の揺らぎを制御するために、極性基に含まれる 60 個の S 原子に調和振動子型の拘束を加えた。拘束の強さ(バネ定数 k)を変化させたときに、溶質の(ミセルへの結合深さに対する)平均力ポテンシャルがどのように変化するかを調べた。

(2) 脂質分子には 1,2-dimyristoyl-*sn*-glycero-3-phosphatidylcholine (DMPC) と 1-palmitoyl-oleoyl phosphatidylcholine (POPC) を用いて、242 個の脂質分子による単成分脂質二重膜を 2 種類用意した。ペプチドには、弱両親媒性のアラメチシン(残基数 20)を用いた。水分子には TIP3P モデルを採用し、

脂質二重膜の上下に10000個の水分子を配置した。脂質分子にはCHARMM36力場、ペプチドにはCHARMM22力場を用いた。MD計算にはNAMD2.8を用い、温度303 K、圧力1気圧のNPTシミュレーションを実行した。ペプチドの結合自由エネルギー計算にはエネルギー表示法を用いた[1]。

[結果と考察]

(1) メタンとベンゼンについて、ミセルへの結合深さに対する平均力ポテンシャルを計算した。メタンの結果を図1に示す。拘束 (バネ定数 k) を大きくするに従って、ミセル中心部で溶質が安定化される傾向にあることが分かる。原因は、極性基の拘束によって、SDS分子の疎水鎖がミセル中心部を埋められないことにある。ミセル内の空洞の大きさを計算すると、拘束の増大に伴って、ミセル中心部の空洞が大きくなることが確認できた。この空間に溶質が入り込むことによって、安定化するものと考えられる。

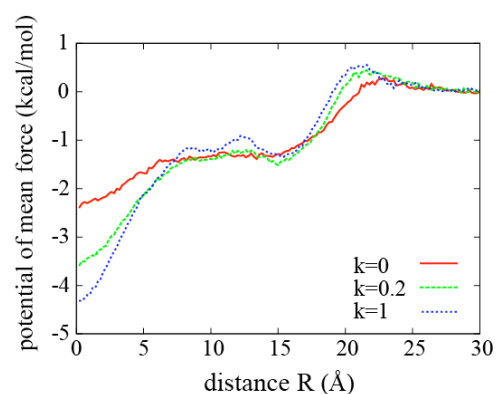


図1. メタンの平均力ポテンシャル。横軸の R はミセルとメタンの重心間距離。

(2) ペプチドをさまざまな位置・配向で膜内に配置させて、そのときの膜への結合自由エネルギーを計算した。その結果、膜を貫く向きで配置させた時 (図2のA) に加え、膜-水界面で界面と平行になる向き (図2のD) でもペプチドは安定化することが分かった。より詳細に調べたところ、ペプチドと膜および水との間の相互作用エネルギーは、ペプチドが膜内部から外部に向かうにつれて値としては減少し、ペプチドを安定化させる一方で、排除体積効果による斥力は膜外部に向かうにつれて増大する。この2つの要素の競合により、ペプチドは膜界面付近で安定化することが分かった。

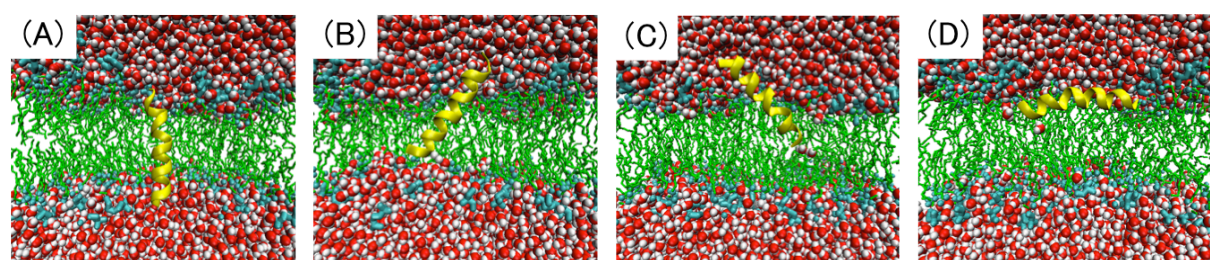


図2. ペプチドの配向を変化させて膜への結合自由エネルギーを計算した。これに加えて、ペプチドの重心位置も変化させた。

[参考文献]

[1] N. Matubayasi and M. Nakahara, *J. Chem. Phys.* 113, 6070 (2000); 117, 3605 (2002); 118, 2446 (2003) (erratum); 119, 9686 (2003).

[2] T. Mizuguchi, R. Ishizuka, and N. Matubayasi, *Chem. Phys. Lett.* 624, 19 (2015).

#4

界面活性剤が誘起する水/有機溶媒混合溶液の相分離現象

立命館大院理工 ○蜂屋昌樹・貞包浩一朗・深尾浩次

【諸言】

水/有機溶媒混合系に添加された界面活性剤分子は、異なる成分間に働く相互作用エネルギーと系のエントロピーの和で与えられる全自由エネルギーが最少となるように自発的に秩序構造を形成する。この界面活性剤分子の秩序構造の形成は、外的環境の変化に応じて溶液の相状態に影響を与える。一般に、水/有機溶媒混合系に界面活性剤を加えると混ざり合って一相混合領域が拡大する界面活性効果が知られているが、我々は、重水/アセトニトリル混合系に非イオン性界面活性剤 Pentaethylene Glycol Monododecyl Ether ($C_{12}E_5$) を添加することによって二相分離領域が拡大する“界面不活性”効果を発見した。本研究では、この“界面不活性”効果が生じる要因を構造の観点から明らかにするために、中性子小角散乱実験 (SANS) および動的光散乱実験 (DLS) を行って、溶液中で $C_{12}E_5$ 分子が形成するナノスケールの構造を検証した。

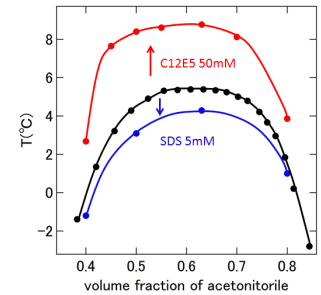


Fig.1 Phase diagram of D_2O / acetonitrile mixture with or without surfactants.

【結果と考察】

Fig.1 に示すように、UCST 型の相図を持つ重水/acetonitrile 混合系に対して、イオン性界面活性剤 SDS を加えると臨界点が下方にシフトして界面活性効果を示すが、非イオン性界面活性剤 $C_{12}E_5$ を加えると濃度 200mM までは上方へシフトして“界面不活性”効果を示すことが観測された。 $C_{12}E_5$ 200mM 以上の濃度では、二相分離領域が縮小していき、300mM では再び一相混合領域が拡大して界面活性効果を示すことも分かった。SANS の結果から、 $D_2O/C_{12}E_5$ (50mM) 系では、紐状ミセルの構造を示唆している (Fig.2(a))。ところが、中性子コントラストマッチング法を用いた $D_2O/H_2O/AN-d_3/C_{12}E_5$ 系に対する解析によると、温度に依らず慣性半径 R_g が 15\AA の球形ミセルを作っていることが示された (Fig.2(b))。また、SANS の結果から、溶液の濃度揺らぎが臨界点付近で大きくなることも明らかとなった。一方、DLS から得られた結果によると、 $C_{12}E_5$ 分子の形成する構造は、 D_2O /acetonitrile 溶液中で臨界点に近づくにつれて R_g が大きくなることが確認された。

これらのことから、 D_2O /acetonitrile 溶液中で $C_{12}E_5$ 分子自体は温度に依らない大きさを持つ球形ミセルを形成しており、そのミセル表面の親水基側に優先的に水分子を引き付けていると考えられる。このミセル表面への水の優先的な引き付けが、“界面不活性”効果を引き起こす駆動力であると解釈している。

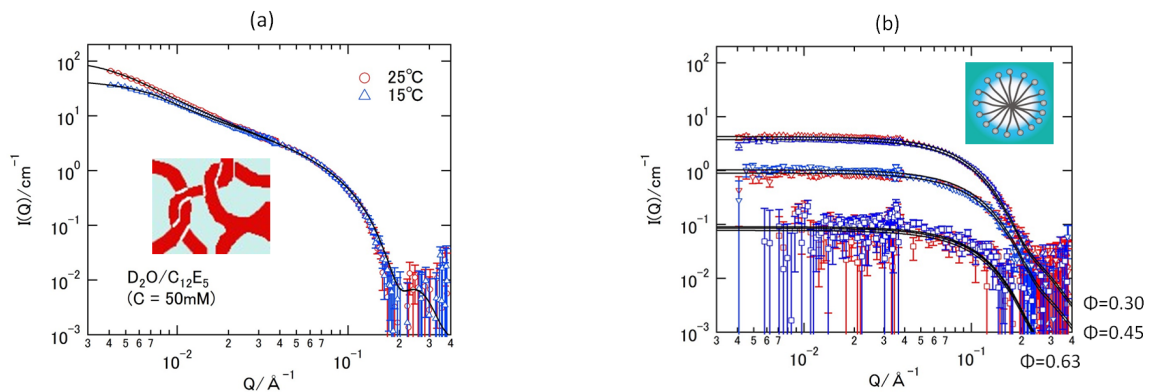


Fig.2 The SANS profiles for a mixture of (a) $D_2O/C_{12}E_5$ and (b) $D_2O+H_2O/AN-d_3$ mixture with $C_{12}E_5$ (the concentration of both samples are 50mM). The solid lines are the fit results according to the model scattering function of wormlike micelle for (a) and sphere micelle structure for (b).

#5

温度変調非線形誘電測定法に関する基礎的考察

京都工芸繊維大学大学院材料制御化学専攻

猿山靖夫

ガラス転移は、分子の形態変化・位置交換などの大振幅運動 (α 過程) の速度が、温度低下に伴って急激に低下することが原因である。その速度低下のメカニズムを明らかにすることが、ガラス転移研究の重要な目的の一つである。運動速度の低下は、実験的には緩和時間の温度依存性として測定され、いわゆる分散マップとして整理されることが多い。しかしながら、分散マップには時間の要素は含まれておらず、緩和時間は各瞬間の温度で決まることを前提としている。このことは、ガラス転移では α 過程に関わる現象および性質は速度論的に扱う必要があるという、広く受け入れられている考え方には馴染まない。分散マップに時間の要素を入れるには、温度ジャンプ等の速い温度変化に対して、緩和時間が遅れなく変化するかを調べるのが、最も基本的な方法であると考えられる。

本研究では、このことを実験的に測定するために、温度変調非線形誘電測定法を開発した。

[1] これまでに次のことが明らかになっている。(図 1^[2])

1. α 過程の緩和時間 τ_α は、速い温度変化に対して遅れを示す。
2. 1の遅れを表す緩和時間 τ_τ の温度依存性は τ_α よりも弱い。
3. 分散マップでは τ_τ と τ_α の曲線は互いに交叉する。
4. τ_τ の温度依存性は Arrhenius 型に近い。

今回の報告では、温度変調非線形誘電測定法の基礎理論と共に、上記の実験結果に基づいて、 τ_τ の解釈、過去の研究との比較、理論モデルとの関係、などについての考察を行う。

[1] A.Harada, T. Oikawa, H. Yao, K. Fukao, Y. Saruyama, J. Phys. Soc. Jpn, 81 (2012) 065001

[2] 漆谷雅弘、2014年度修士論文、京工繊大高分子機能工学専攻

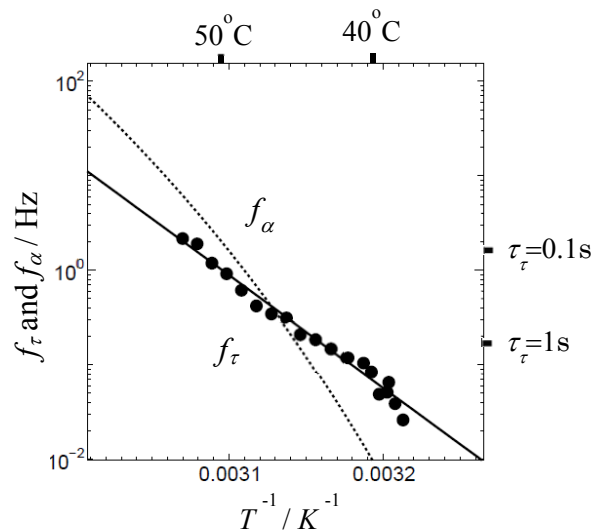


Fig.1 Temperature Dependence of τ_τ and τ_α of PVAc

<はじめに>

一般的に、非晶性物質を液体状態から冷却すると、分子の運動性のみが凍結され、ランダムな分子構造を持つガラス状態へと転移する。高分子の場合は部分鎖のセグメント運動である α 過程が凍結されると考えられており、多くの研究がなされてきた。一方で、高分子薄膜においては、薄膜の低下に伴ってガラス転移温度 (T_g) が変化することが知られている。基板との相互作用や薄膜の表面効果、高分子鎖の confinement 効果など、様々な原因が考えられているが、その原因は未だ解明されていない。そこで、ガラス転移のダイナミクスを調べるために、より極性の強いアミド結合を持つナイロンを用いて種々の膜厚に対して誘電緩和測定を行い、分子の運動性を調べた。その結果について以下で議論したい。

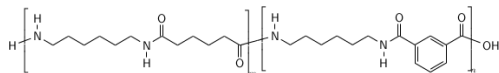


Fig. 1: A structural formula of PA6,6/6I

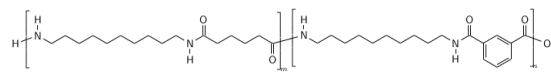


Fig. 2: A structural formula of PA10,6/10I

<実験>

非晶性ランダム共重合体である polyamide6,6/6I40/60 % ($M_w = 1.4 \times 10^4$)(Fig.1) と polyamide10,6/10I 40/60 % ($M_w = 1.7 \times 10^4$)(Fig.2) を試料とし、1,4-ブタンジオールとクロロホルムを溶媒とした溶液を作成し、Al の下部電極を蒸着させたガラス基板上にスピコート法を用いて高分子薄膜を作製した。160 °C で 12 h アニール後、真空蒸着法を用いて Al の上部電極を取り付け、コンデンサを作製した。作製したコンデンサを昇降温させ、誘電緩和測定 (Agilent, LCR meter E4980A, Novocontrol, Alpha-AKB analyser) を行った。

<結果・考察>

誘電緩和測定の結果より、どちらの試料でも 4 つの緩和過程 (電極分極, α, β, γ) を持つことが明らかとなった。ガラスダイナミクスを調べるために、今回はガラス転移に直接関連していると考えられる α 過程と、緩和強度の大きい電極分極過程に注目した。ここで、電極分極 (Electrode Polarization(EP)) 過程とは、charge carrier の移動に関する分極である。その EP 過程と α 過程に関する誘電損失ピークは温度が低下すると共に低周波側へシフトすることがわかった。この周波数分散ピークを Havriliak-Negami 式を用いて EP 過程と α 過程に分離した。それぞれのピーク周波数を Arrhenius plot に表すと、Fig.3 のように、どちらも Vogel-Fulcher-Tammann(VFT) 式に従っていることがわかった。経験的に α 過程は VFT 則に従うということが知られている。今回は EP 過程も VFT 則に従うという事から、EP 過程にも α 過程の寄与が含まれていると仮定し、そこからこの系の T_g や理想的なガラス転移温度である Vogel 温度 (T_0)、fragility index などと評価した。膜厚の低下に伴って T_g, T_0 ともにわずかに低下することがわかった。これはポリスチレンなどの比較的極性の弱い高分子などで知られている傾向と一致したが、緩和時間の温度依存性の強さを表す fragility index は膜厚の低下と共に上昇し、ポリスチレンとは逆の依存性を示した。

次に、EP 過程のピーク周波数の膜厚依存性を評価すると、緩和時間 $\tau (= \frac{1}{2\pi f})$ は膜厚に比例することがわかったが、100nm 程度の膜厚以下になると、その傾きに変化が生じた。また、charge carrier の拡散係数の温度依存性を見てみると、約 100 nm 以上の膜厚では膜厚依存性が見られず、同じ関数で fit 出来るのに対して、約 100 nm 以下では温度依存性の膜厚依存性が見られた。これらのことから、100 nm 程度以下では何らかの運動性の変化が見られるため、バルクとは異なった振る舞いをするのではないかと考えられる。

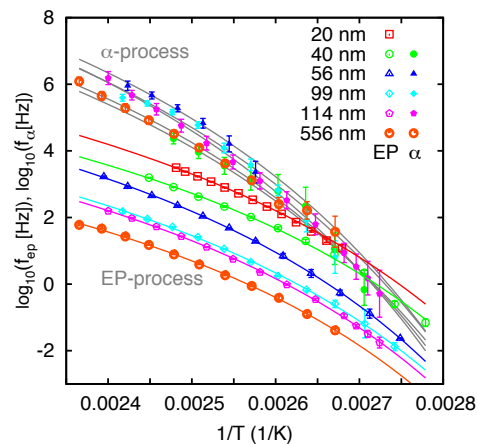


Fig. 3: The dispersion map of relaxation rate of EP- process with various thicknesses from 20 nm to 556 nm of PA6,6/6I.

熱応答性高分子の水和構造に関する分子動力学シミュレーション

京工織大¹ 福井大院工² ○鎌田康平¹・藤原 進¹・橋本雅人¹・水口朋子¹・青木隆史¹・玉井良則²

【緒言】

下限臨界共溶温度 (LCST)をもつポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド) (PNiPAM) 等の熱応答性高分子は、LCST 以下の温度では、高分子鎖がランダムコイル状に広がるのに対して、LCST 以上の温度では、グロビュール状に凝集する。これまで、アタクチック PNiPAM の水和構造に関するシミュレーション研究は行われているが^[1-3]、他の立体規則性を有する PNiPAM の水和構造についてはほとんど調べられていない。本研究では、PNiPAM の水和構造及び、水和構造に及ぼす立体規則性の影響を調べるため、水中での単一 PNiPAM 鎖の分子動力学(MD)シミュレーションを行った。

【シミュレーション】

MD シミュレーションは、系を構成している全ての粒子一つ一つの運動について、運動方程式を時間に沿って数値的に解くことによりその運動の軌跡を直接追跡する統計力学的手法である。高分子の分子モデルとして、アタクチック、イソタクチック、シンジオタクチックの立体規則性を持つ PNiPAM を用いた。高分子の初期構造はランダムに生成し、10 種類用意した。重合度 20 の 1 本の高分子鎖の周囲に水 2000 分子をランダムに挿入した。力場として、高分子には OPLS-AA、水には TIP4P を用いた。クーロン相互作用の計算は Ewald 法を用いた。NPTアンサンブルを用い、時間刻み 1fs で運動方程式を数値的に解いた。また、圧力は 1 気圧とし、3 次元周期境界条件を適用した。まず、250K で 200ps の平衡化シミュレーションを行い、4ns のサンプリングを行った。その後、250K でのサンプリング後の配置を初期構造として 300K、350K、400K でそれぞれ 4ns のサンプリングを行い、水和構造を解析した。本シミュレーションでは、MD シミュレーションプログラム PAMPS^[4]を用いた。

Molecular Dynamics Simulation on Hydration Structure of Thermoresponsive Polymers

Kohei Kamada¹, Susumu Fujiwara¹, Masato Hashimoto¹, Tomoko Mizuguchi¹, Takashi Aoki¹, and Yoshinori Tamai²

(¹Graduate School of Engineering, Kyoto Institute of Technology, Hashigami-cho 1, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, Japan, ²Graduate School of Engineering, University of Fukui, 3-9-1 Bunkyo, Fukui 910-8507, Japan)

¹Tel: +81-75-724-7859, Fax:+81-75-724-7859, E-mail: m5617007@edu.kit.ac.jp

Key Word: lower critical solution temperature / poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNiPAM) / thermoresponsive polymer / hydration structure / molecular dynamics simulation

Abstract: As for thermoresponsive polymers with a lower critical solution temperature (LCST) such as poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNiPAM), polymer chains are in an expanded random-coil state below LCST, whereas they are in a compact globular state above LCST. Although several computer simulation studies have been carried out on the hydration structures of an atactic PNiPAM, there have been few simulation studies on those of a PNiPAM with different stereo regularity. In this study, we conducted a molecular dynamics simulation of a single PNiPAM chain in water, in order to investigate hydration structures of a PNiPAM and effects of stereo regularity on hydration structures.

[結果・考察]

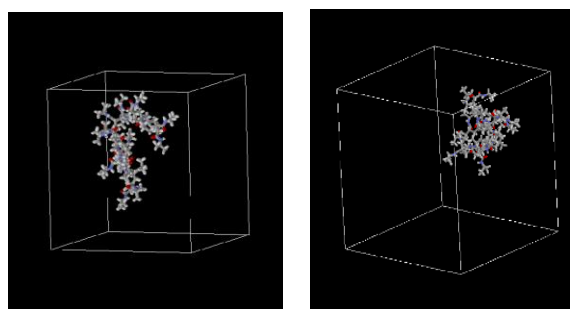
250K 及び 400K におけるアタクチック PNiPAM の水和構造のスナップショットを Fig.1 に示す。この図から、250K では高分子鎖がランダムコイル状に広がっているのに対して、400K ではグロビュール状に凝集していることが分かる。これは、250K では水が高分子の親水基部分と水素結合しているのに対して、400K ではこの水素結合が切断されて、水が高分子の外部へ放出されているためであると考えられる。

250K 及び 400K におけるアタクチック PNiPAM の慣性半径 R_g の時間変化の一例を Fig.2 に示す。この図から、400K の方が 250K よりも R_g の揺らぎが大きいことが分かる。これは、高温では内部回転がしやすい故、立体配座の転移が起りやすいためであると考えられる。

アタクチック、イソタクチック、シンジオタクチック PNiPAM の慣性半径 R_g の温度依存性を Fig.3 に示す。アタクチックとイソタクチックでは温度に対して R_g は減少している。一方、シンジオタクチックでは上記 2 つに比べて全ての温度で R_g は大きく、温度に対して減少していない。これは、シンジオタクチックではトランス配位における隣接側鎖間の立体障害が小さい故、疎水性相互作用が弱いためであると考えられる。

各温度でのポテンシャルエネルギーの平均値は立体規則性による違いはほとんどなく、ポテンシャルエネルギーは温度に対して、直線的に増加している。

発表では、動径分布関数や水素結合の解析結果についても議論する予定である。



(a) 250K

(b) 400K

Fig.1 Snapshots of hydration structures of an atactic PNiPAM (a) at 250K and (b) at 400K.

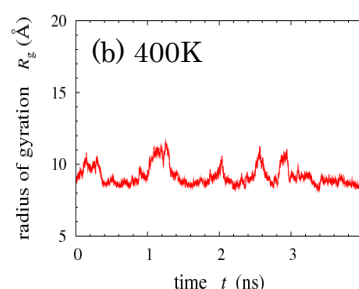
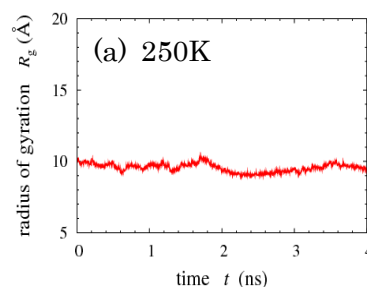


Fig.2 Radius of gyration R_g vs. time t for an atactic PNiPAM (a) at 250K and (b) at 400K.

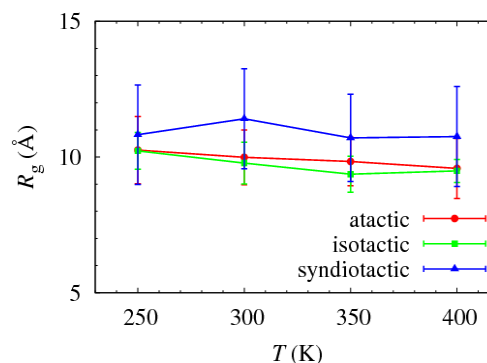


Fig.3 Temperature dependence of the radius of gyration R_g for atactic, isotactic, and syndiotactic PNiPAMs.

[1] S. A. Deshmukh, S. K. R. S. Sankaranarayanan, K. Suthar, and D. C. Mancini, *J. Phys. Chem. B* **116**, 2651 (2012).

[2] Y. Tamai, H. Tanaka, and K. Nakanishi, *Macromolecules* **29**, 6750 (1996).

[3] Y. Tamai, H. Tanaka, and K. Nakanishi, *Macromolecules* **29**, 6761 (1996).

[4] 福井大学大学院工学研究科 玉井良則准教授が作成されたプログラム。

[緒言]

水中において両親媒性分子は、疎水効果によりミセルやベシクルなどの様々な自己会合構造を形成する。その構造は温度や濃度、分子間相互作用によって変化する。本研究では両端に親水部を、その間に疎水部を持つ双頭型両親媒性分子の散逸粒子動力学(DPD)シミュレーションを様々な粒子間相互作用の強さに対して行い、自己会合構造の形成過程について解析を行う。

[シミュレーション]

DPDシミュレーションとは、特性時間の大きく異なる溶媒と溶質を同時にシミュレートするためにいくつかの粒子をひとまとめにした「散逸粒子」として扱う計算手法である。本シミュレーションでは双頭型両親媒性分子を親水性粒子 A、C と疎水性粒子 B から構成される $A_1B_3C_1$ 分子でモデル化した。また、溶媒粒子 S は 1 個の親水性粒子でモデル化した(Fig. 1)。

両親媒性分子の共有結合は、結合伸縮ポテンシャルで記述する。非結合相互作用は三つの項、すなわち保存力、散逸力、ランダム力から成る。保存力における粒子間の反発相互作用パラメータ a_{ij} を Table.1 のように設定する。このとき、2 種類の親水性粒子 A と C が分離するようにするため、疎水性粒子と親水性粒子の間の反発相互作用パラメータの値と同じく、粒子 A と粒子 C の間の反発相互作用パラメータを大きな値 $a_{AC}=200$ とした。また、粒子 C 同士の反発相互作用は $a_{CC}=30$ で固定した。双頭型両親媒性分子 1000 個と溶媒粒子 40,000 個をランダムに配置し、周期境界条件を用いた。温度は $T^*=0.64$ 、時間刻みは $\Delta t^*=0.04$ とした。本研究では、粒子 A 同士の反発相互作用パラメータ a_{AA} の値を様々な値に変化させ、DPD のシミュレーションを 1,000,000 ステップ行い、その結果得られる凝集体の形態変化の過程を解析した。

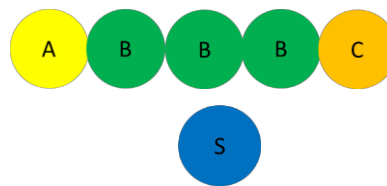


Fig.1 Coarse-grained model of a bolaamphiphile $A_1B_3C_1$ and a solvent particle S. A and C are hydrophilic particles, B is a hydrophobic particle and S is a hydrophilic particle.

Dissipative Particle Dynamics Simulation for Self-Assembly of Bolaamphiphilic Molecules

Takahashi Yu, Ikebe Hiroki, Fujiwara Susumu, Mizuguchi Tomoko and Hashimoto Masato (Department of Macromolecular Science and Engineering, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, Japan)

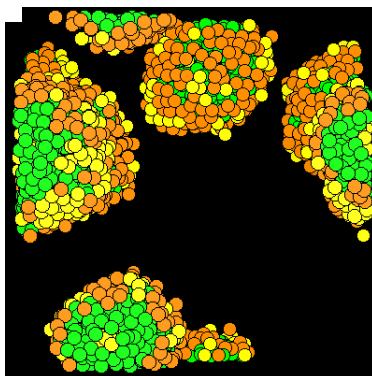
Tel: +81-75-724-7859, Fax: +81-75-724-7859, E-mail: m3614002@edu.kit.ac.jp

Key Word: dissipative particle dynamics simulation / bolaamphiphilic molecule / structure formation / micelle / vesicle

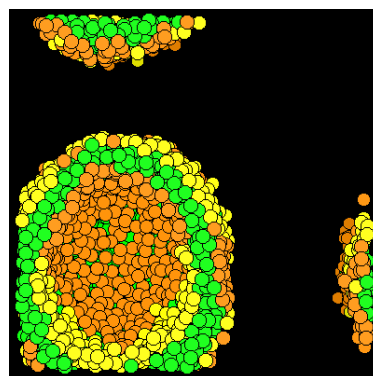
Abstract: The bolaamphiphilic molecule consists of a hydrophobic stalk and two hydrophilic ends, and spontaneously self-assembles into various structures such as micelles and vesicles in water. Dissipative particle dynamics simulations of bolaamphiphilic molecules are carried out for various values of the interparticle interactions, to investigate the formation processes of self-assembled structures. By changing repulsive interaction parameter a_{AA} between particles A, our simulations show that various self-assembled structures such as worm-like micelles and vesicles are obtained. It is also found that the bolaamphiphilic molecules self-assemble into spherical vesicles when Δa is small while those self-assemble into worm-like micelles when Δa is large.

Table.1 The repulsive interaction parameter a_{ij} between particles i and j .

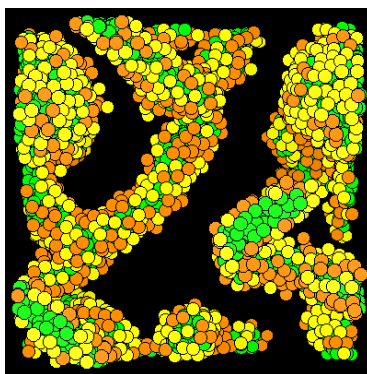
粒子種の組合せ (ij)	反発パラメータ (a_{ij})
AA	30.0~150.0
AB	200.0
AC	200.0
AS	25.0
BB	25.0
BC	200.0
BS	200.0
CC	30.0
CS	25.0
SS	25.0



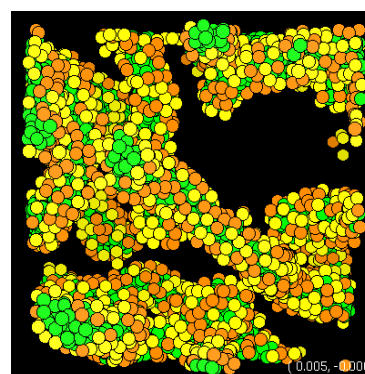
(a) $a_{AA} = 20, \Delta a = -10$



(b) $a_{AA} = 30, \Delta a = 0$



(c) $a_{AA} = 40, \Delta a = 10$



(d) $a_{AA} = 50, \Delta a = 20$

[結果・考察]

粒子 A 同士に働く反発相互作用の強さ a_{AA} を変化させることで、様々な形態の凝集体が得られた。本シミュレーションで得られた凝集体のスナップショットの例を Fig.2 に示す。この図から $\Delta a = a_{AA} - a_{CC}$ が小さいときは球状のベシクルを形成するのに対して、 Δa が大きくなると細長いひも状ミセルを形成すること

が分かる。これは Δa が大きくなるにつれて、粒子 A 同士の反発力が粒子 C 同士の反発力よりも大きくなるため、双頭型両親媒性分子-水界面の曲率が大きくなるからだと考えられる。今後はポテンシャルエネルギーや配向秩序パラメータ等を計算し、凝集体の形成構造を詳しく調べる予定である。

Fig.2. Snapshots of self-assembled structures obtained by bolaamphiphilic molecules (a) for $a_{AA}=20$ ($\Delta a = -10$), (b) for $a_{AA}=30$ ($\Delta a = 0$), (c) for $a_{AA}=40$ ($\Delta a = 10$) and (d) for $a_{AA}=50$ ($\Delta a = 20$). Solvent particles are not displayed for clarity. The difference Δa is defined by $\Delta a = a_{AA} - a_{CC}$

参考文献：

[1] X. Li, I. V. Pivkin, H. Liang and G. E. Karniadakis, *Macromolecules* **42**,3195 (2009).

電場周波数依存性による α 過程緩和時間の温度変調に対する追従性の研究

○吉内友章・漆谷雅弘・辰巳創一・八尾晴彦・猿山靖夫

京工織大高分子

【緒言】ガラス転移温度域における α 過程緩和時間 τ_α の温度依存性はこれまで様々な方法で調べられてきたが、この温度依存性は τ_α が各瞬間の温度で決まった値を取る事を前提としている。本研究室では、急な温度変化に対しても τ_α は瞬間的に決まった値を取る事が出来るのかについての研究を行ってきた。結果 τ_α は温度変化に対して遅れて変化し、平衡値に達することが分かった。この遅れを τ_τ と呼ぶ。 τ_τ の温度依存性を本研究室で開発した温度変調誘電測定装置で測定することに成功した。測定としては、周期的な温度変化による、 τ_α の変化を誘電率の変化として測定することで、非線形誘電測定を行う。先行研究では、温度変化に影響を与える、温度変調の周波数(f_T)に注目した測定を行うことで、 τ_τ の温度依存性を知る事が出来た。^[1]これに対し、本研究ではより多くの情報を得る為、より広い周波数域で変化可能である電場周波数(f_E)に注目した測定に変更した。この測定では、 τ_τ だけではなく、式(3)で表す応答関数 σ_τ^* を知る為に十分な情報を含んでいると考える。

【実験】Fig.1 に描いた様な回路を用いる。回路全体に f_E で電圧を加え、試料を含んだコンデンサに f_T で温度変調を加える。これにより f_E+f_T の周波数に非線形応答が表れ、これを測定する。試料は Poly(vinyl acetate)(PVAc)を使用し、試料を含んだコンデンサの詳細を Fig.2 に示す。

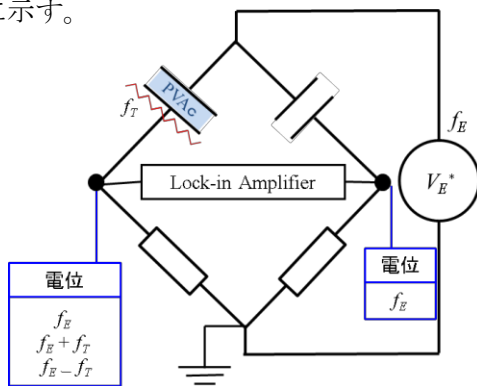


Fig.1 A schematic diagram the temperature modulated dielectric measurement system.

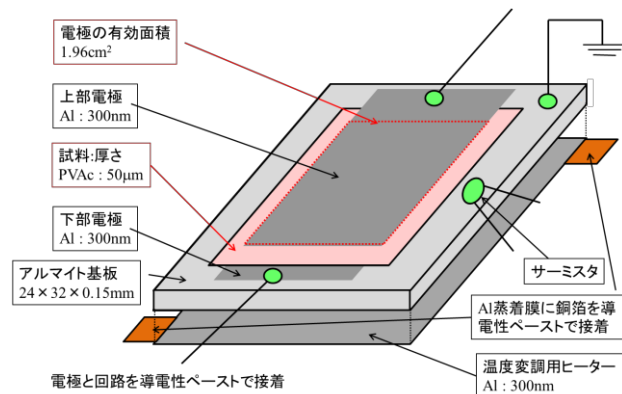


Fig.2 Detail of the sample cell.

電場周波数に注目した測定条件

電場周波数、電圧振幅	0.1Hz - 100Hz, 1V
温度変調周波数、温度振幅	0.30Hz (固定), ~0.1K
測定周波数 (f_E+f_T)	0.4- 100.3Hz

【結果・考察】電場周波数に注目した測定結果について以下に述べる。理論計算上の C_+^* ((1)式)を Fig.3 に示す。(1)式の σ_τ^* としては(1)'のように Debye 型を仮定した。(1)'式において $\sigma_{\tau g} / \sigma_{\tau e} = 0.4$ とし、 τ_τ の温度依存性は文献[1]の結果を使用する。

ω_E, ω_T :それぞれの交流に対応する角周波数、 C_0^* :線形の誘電測定によって求めた電気容量、 A_T :温度変調振幅、 θ_T :温度変調の位相、 R :ブリッジにおける抵抗、 A_{VE} :ブリッジ全体にかける交流電圧振幅

$$C_+^* = \frac{i}{2} \cdot \frac{\omega_E}{\omega_T} (C_0^*(f_E + f_T) - C_0^*(f_E)) \sigma_\tau^* A_T \exp[i(\omega_T t + \theta_T)] \quad (1)$$

$$\sigma_\tau^* = \sigma_{\tau e} \left[\frac{\sigma_{\tau g}}{\sigma_{\tau e}} + \left(1 - \frac{\sigma_{\tau g}}{\sigma_{\tau e}} \right) \frac{1}{1 + (i\omega_T \tau_\tau)} \right] \quad (1)'$$

また、測定された非線形電気容量 C_+^* ((2)式)の結果を Fig.4 に示した。 C_+^* とロックインアンプで測定した電圧 $A_{\Delta+} \exp(i\theta_{\Delta+})$ との関係を示す。

$$C_+^* = \frac{\{1 + i(\omega_V + \omega_T)C_0^*(f_E)R\} \{1 + i\omega_V C_0^*(f_E)R\} \cdot A_{\Delta+} \exp(i\theta_{\Delta+})}{i(\omega_V + \omega_T)R A_{VE}} \quad (2)$$

Fig.3 と Fig.4 はスケール因子を除いてよく一致している。

また、(1),(2)式より(3)式が得られる。(3)式右辺は実験的に測定可能である。

σ_τ^* ((3)式)の測定結果を Fig.5 に示す。 σ_τ^* は電場周波数に依存しないとの予想に反する結果が得られた。

これらの結果について議論したい。

$$\sigma_\tau^* = \frac{-2\omega_T (1 + i(\omega_E + \omega_T)C_0^*(f_E)R)(1 + i\omega_E C_0^*(f_E)R)}{V_E^* A_T \omega_E (\omega_E + \omega_T)R (C_0^*(f_E + f_T) - C_0^*(f_E))} V_{\Delta+}^* (f_E + f_T) \quad (3)$$

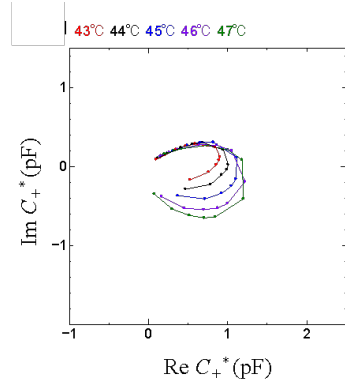


Fig.3 Cole-Cole plots of C_+^* calculated from eq.(1)

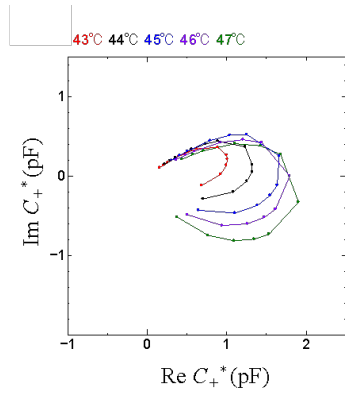


Fig.4 Cole-Cole plots of C_+^* measured from eq.(2)

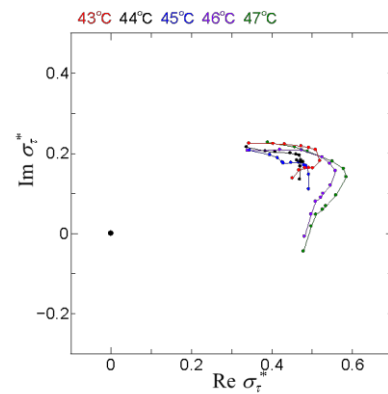


Fig.5 Cole-Cole plots of σ_τ^* measured from eq.(3)

ネットワークを持つ乾燥 Tetra-PEG のガラス転移

京工織大院高分子 ○上田直輝 辰巳創一 酒井崇匡 八尾晴彦 猿山靖夫

【緒言】 本研究で用いた Tetra-PEG はその生成過程において通常の高分子ゲルで見られるような不均一性を排除しており、均一網目構造を有している。(Fig.1 に示したのは Tetra-PEG の作製方法の模式図である。)このように高分子ゲルの物性を議論する上で高分子の持つネットワーク構造の均一性は重要な指標だがこうした均一構造が系の非晶部に対して及ぼす影響については明らかではない。本研究会においては温度変調可能な熱示差分析装置 (DSC) を用いて乾燥 Tetra-PEG のモノマー同士の結合率、または融液状態からの冷却速度を変えることによる熱物性値の影響を報告した。今回の発表では Tetra-PEG のモノマー分子量を変えることにより、結節点間の分子鎖の長さや非晶部の性質との相関について、熱測定を通じて詳細に検討した。

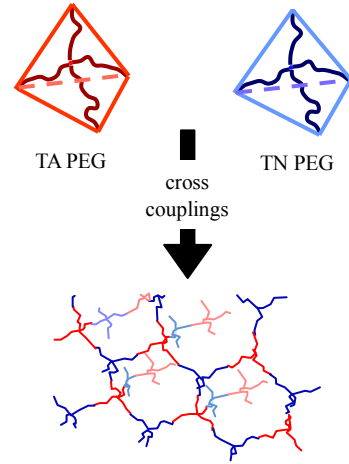


Fig.1 Schematic view of preparation method for Tetra-PEG

【実験】 モノマー分子量 ($M_w=5000$ 、 10000)、ネットワーク結合率 ($p=0.9$ 、 0.8 、 0.7 、 0.6) を操作した Tetra-PEG を $120\text{ }^\circ\text{C}$ で真空乾燥させたものを用いた。それぞれに対して $100\text{ }^\circ\text{C}$ で融解させ、装置内で冷却 ($10\text{ - }20\text{ K/min}$) した試料と、スラッシュ室素を用いて急冷 ($100\text{ - }1000\text{ K/s}$) した試料を、研究室既設の DSC2920 (TA Instruments 社製) を用いて、直線的な昇降温に伴う熱流変化を測定する従来型の DSC 測定と、周期的な温度変調に伴う熱流変化から求まる可逆熱容量に着目する温度変調 DSC 測定を行った。本研究会では、各結合率、各モノマー分子量において得られた (1) 装置内冷却試料を用いた従来型 DSC での 10 K/min 昇温測定結果 (2) 急冷試料を用いた従来型 DSC での 10 K/min 昇温測定結果 (3) 急冷試料を用いた温度変調 DSC (温度変調周期 60 s 、温度変調振幅 1 K) での 0.5 K/min 昇温測定結果を示す。

【結果・考察】 (1) の解析により融点、ガラス転移温度が結合率にほとんど依存しない一方で結晶化度は結合率の低下に対応してわずかながら減少することがわかり、このことは結合率の低下に伴う Tetra-PEG の結晶化度の減少は結晶ラメラの薄化によるものではなく結晶箇所の減少に起因していることを示している。

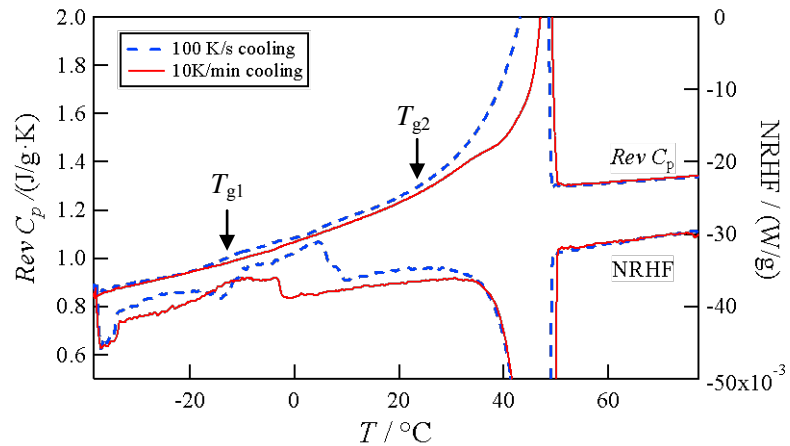


Fig.2 Reversing heat capacity and non-reversing heat flow with $p=0.7$ sample obtained by temperature modulated DSC with heating.

その一方で、(2) では急冷に伴うガラス転移のステップの増幅と、融点、結晶化度が共に小さくなることも見出しており、これは急冷より、結晶量と結晶厚みのともに減少し、非晶部が増加したことを明らかにした。

以上の性質は、(3) の温度変調型 DSC 測定により更に詳細に調べることが出来る。得られた DSC 曲線を Fig.2、Fig.3 に示す。また各測定法、冷却速度で得られるガラス転移温度は Tab.1 にまとめた。Fig.2 からガラス転移は T_{g1} 、 T_{g2} の二か所で確認でき、 T_{g1} でのステップは急冷試料のみ、 T_{g2} でのステップは各試料共に確認できる。 T_{g1} は急冷により不凍化した非晶部の緩和に由来すると考えられる。また T_{g2} は従来型 DSC での転移と対応しており、転移温度の違いは昇温速度の違いに起因しており、結節点周りの分岐鎖の緩和現象に由来すると考えられる。以上のことは Fig.3 のガラス転移温度の結合率依存性とも整合的である。実際、ガラス転移温度の結合率依存性は、 T_{g1} では減少しており、これは不均一性により、急冷非晶部の動きうる空間が増加したことに対応する。一方、 T_{g2} では結合率依存性は弱く、結合率の低下が結節点周りの分岐鎖の緩和現象に及ぼす影響が小さいことに対応している。本講演では以上の現象を、モノマー分子量依存性も含めて非晶部の構造について詳細に検討した結果について発表する。

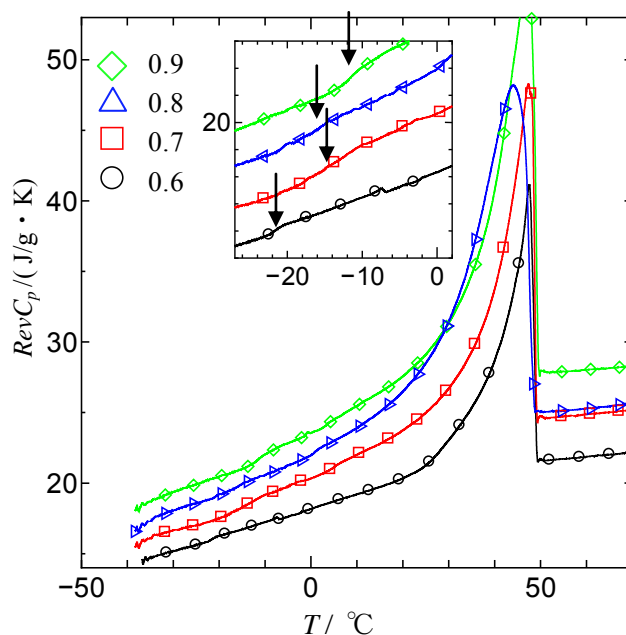


Fig.3 Temperature dependence of reversing heat capacity with $p=0.6, 0.7, 0.8, 0.9$. Inset show reversing heat capacity around T_{g1}

Tab.1 The glass transition temperature in each cooling rate with $p=0.7$

Heating Rate	Cooling Rate	Method	T_{g1}	T_{g2}
10 K/min	20 K/min	DSC	No	15 °C
10 K/min	100 K/s	DSC	No	18 °C
0.5 K/min	100 K/s	TM-DSC	-14 °C	25 °C

【緒言】

水と有機溶媒の混合溶液に拮抗的なイオン（親水性の陽イオンと疎水性の陰イオン）からなる塩を加えた系は、その臨界挙動や相分離の観点から盛んに研究が行われている。この系において、特定の塩と有機溶媒の濃度領域において、数十 μm の大きさを持つ多重膜球構造(Fig.1)を形成することを近年我々は発見している。この溶液にせん断を印加するとその構造は容易に変化し、繊維状になり、溶液全体としてゲル的な振る舞いを示す[1]。この粘度変化は構造変化に由来すると考えられるが、まだ実験的には確認できていない。そこで、本研究では、重水/3-メチルピリジン/テトラフェニルほう酸ナトリウムの三種混合系の、内部構造変化に起因したレオロジー的性質に着目し、粘性測定とせん断印加前後におけるモルフォロジー変化の観察を行った。その結果について以下で議論する。

【実験】

I) 試料 重水(D_2O)/3-メチルピリジン(3MP)/テトラフェニルほう酸ナトリウム(NaBPh_4)の三種混合系を、 NaBPh_4 のモル濃度が150 mM、3MPの体積分率が $\phi_{3\text{MP}}=0.12$ となるように試料を作製した。

II) 定常流粘性測定 コーンプレート型レオメーターを用いて25°Cの恒温槽内で試料の粘性を測定した。1つのせん断速度に対して20分間計測を行い、定常状態へ至るまでの粘度変化と定常せん断粘度を測定した。

III) 偏光観察 せん断印加の前後における内部構造の変化を調べるために、偏光顕微鏡を用いて溶液の直接観察を行った。顕微鏡観察では、せん断印加前の試料に外力が加わらないように、150 μm の厚みをもたせたセルを使用した。また、せん断印加直後のサンプルも同様のセルを用いて観察を行った。

Shear thickening and fiber structure of ternary mixtures of water/organic solvent/salt

Hiroki Nakamura¹, Koichiro Sadakane², Naoki Tsuduki¹, Takikawa Yoshinori³, Koji Fukao³

(¹Grad. Sch. of Sci. and Eng., Ritsumeikan Univ., ³Dept. of Physics, Ritsumeikan Univ., 1-1-1 Noji-Higashi, Kusatsu, Shiga 525-8577, Japan, ²Faculty of Life and Medical Sciences, Doshisha Univ., 1-3 Tatara-Miyakodani, Kyotanabe, Kyoto 610-0394, Japan)

Tel & Fax: +81(0)-77-561-5842, E-mail: rp0022vs@ed.ritsumei.ac.jp

Key Word: Shear thickening / antagonistic salt / fiber structure / rheology

Abstract: We investigated rheological property of the ternary mixture of water, organic solvent, and antagonistic salt. The mixture showed shear thickening in a specific shear rate region. The relaxation time was found to become shorter with increasing shear rate. In addition, a change from a spherical structure to a fiber structure after shearing was observed by polarizing microscope. Furthermore, the spherical structure is transformed into a fiber form after extension induced by shear deformation, and a possible origin of shear thickening in this ternary mixture will be discussed.

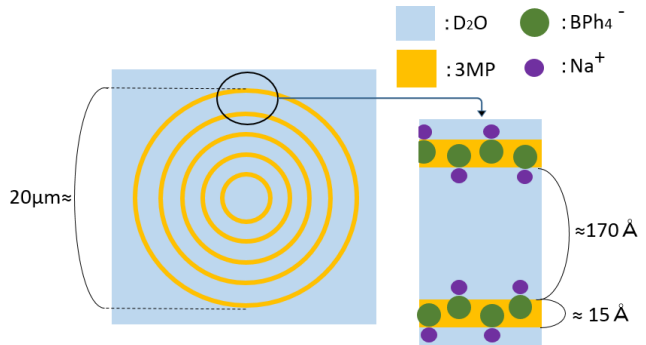


Fig.1 Multilamellar structure model.

[結果と考察]

I) 定常流粘性測定 定常せん断流下における粘度の時間変化をFig.2に示した。低せん断速度では、時間に対して粘度はほぼ一定の値をとるが、せん断速度が大きくなるにつれて、粘度が時間に対して変化する様子が確認できる。せん断印加直後の粘度に着目すると、印加したせん断速度に依存して粘度が異なる値をとることが確認できる。これは、せん断印加直後の内部構造の違いに起因していると考えられる。また、粘度が定常に至るまでの時間が印加するせん断速度に依存し、せん断速度が大きくなるにつれ、定常へ至るまでの時間が短くなることが分かった(Fig.3)。次に、定常状態での粘度のせん断速度依存性をFig.4に示した。その結果、 $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ から粘度の上昇が見られ、およそ $\dot{\gamma} = 30 \text{ s}^{-1}$ まで粘度が上昇することがわかった。さらにせん断速度を大きくすると、粘度が低下していくことがわかった。

II) 偏光観察 偏光顕微鏡観察の結果をFig.5に示した。せん断印加前はマルタクロスを示すことがわかった(Fig.5(a))。一方で、せん断印加後は、せん断印加前のマルタクロスは見られず、無数の繊維状の構造がランダムに配向している様子が確認できた(Fig.5(b))。このことから、せん断により球状構造が繊維状に引き伸ばされ、シアシックニングに起因している可能性が示唆された。

当日はシアシックニングの溶液濃度や温度依存性について詳細に報告する。

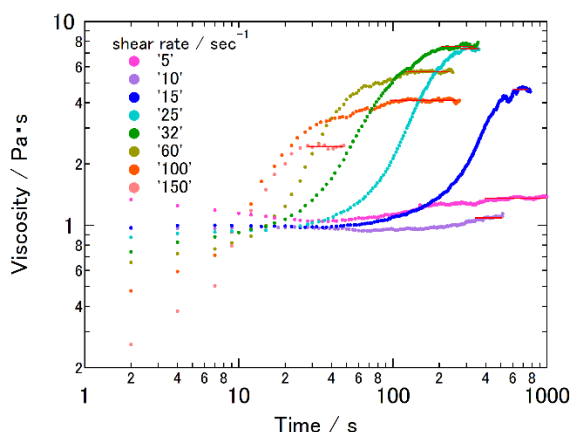


Fig.2 Time evolution of viscosity in steady shear flow at 298 K.

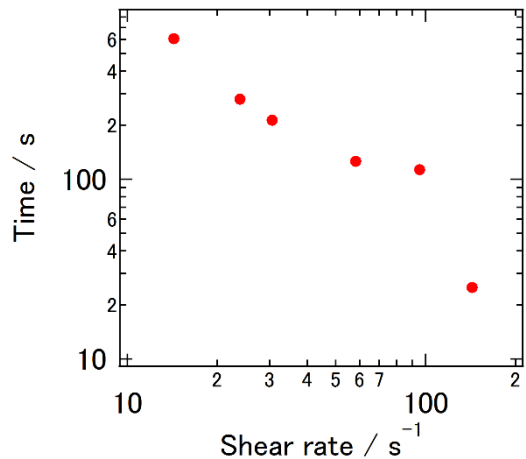


Fig.3 Shear rate dependence of the time required for reaching a steady state at 298 K.

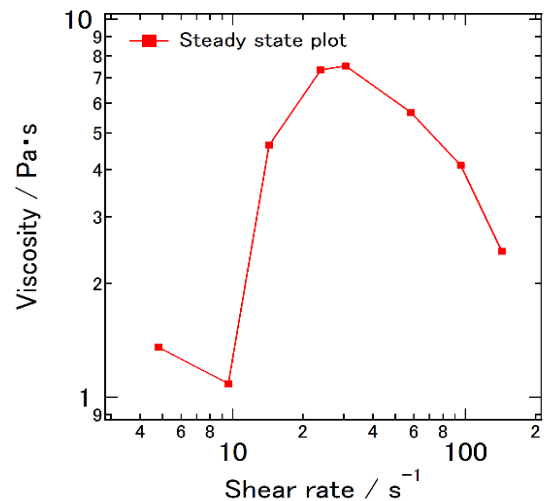


Fig.4 Dependence of shear viscosity on shear rate for ternary mixture.

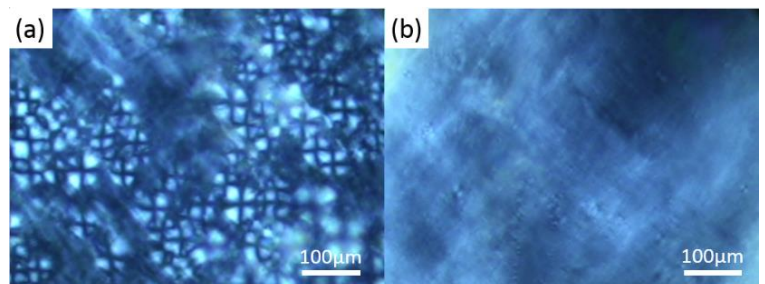


Fig.5 Polarizing microscopic observation (a) before and (b) after shearing.

[Reference]

[1] K. Sadakane, A. Onuki, K. Nishida, S. Koizumi, and H. Seto, Phys. Rev. Lett., **103**, 167803 (2009).

Polyacrylonitrile におけるガラス転移の緩和時間の速い温度変化に対する追従性

京工織大高分子 ○奥祐樹・辰巳創一・八尾晴彦・猿山靖夫

【緒言】

ガラス転移温度域における緩和時間 τ_α の温度依存性は、経験則として Vogel-Fulcher 則が存在するなど、これまでよく調べられてきた。しかし、この温度依存性は τ_α が温度のみで決まることを前提としており、緩和時間 τ_α が温度を素早く変えた際に、各温度での値に素早く変化できるかについては、これまで注目されてこなかった。そこで、本研究室では、この緩和時間 τ_α の速い温度変化に対する追従性に焦点を当て研究を進めてきた。これまでに、温度変調誘電緩和測定法を新たに開発し、Poly(vinyl acetate) (PVAc)について緩和時間 τ_α の温度変化に対する変化の遅れを τ_τ として算出することに成功した。^[1]そして、この τ_τ の温度依存性が τ_α とは異なることがわかり、 τ_τ には α 過程とは異なる分子運動が反映されているものと考えられる。これらの結果を受けて、PVAc 以外の試料として Polyacrylonitrile (PAN) について同様の測定を行い、 τ_τ の温度依存性について比較を行った。

【実験】

Fig.1 に示すような回路を作成し、試料に交流電場を周波数 f_E で、温度変調を周波数 f_T で同期させて印加する。このとき、ブリッジ中には周波数 f_E, f_E+f_T, f_E-f_T 成分の応答が表れる。ここで、温度変化に対する緩和時間変化の感受率を σ_τ^* と定義すると、 σ_τ^* と測定値の関係は、

$$\sigma_\tau^* = \frac{2\omega_T(1+i(\omega_E+\omega_T)C_0^*(\omega_E)R)(1+i\omega_E C_0^*(\omega_E)R)}{V_E^* A_T^* \omega_E (\omega_E+\omega_T)R(C_0^*(\omega_E+\omega_T)-C_0^*(\omega_E))} V_{A+}^*(\omega_E+\omega_T)$$

と表すことが出来る。^[2]ここで、 ω_E, ω_T はそれぞれ交流電場および温度変調の角周波数、 C_0^* は通常の誘電測定によって求めた線形電気容量、 V_E^* は交流電場の振幅、 A_T^* は温度変調の振幅、 V_{A+}^* は Fig.1 中のブリッジの両端にかかる非線形成分である。測定においては、各温度について、 $f_E=10$ Hz で固定し、 $f_T = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$ Hz の場合についての σ_τ^* を算出する。本測定では、試料の温度分布等の問題から、広域の温度変調周波数に対する σ_τ^* を測定することが困難である。そこで、この6つの温度変調周波数における σ_τ^* の Cole-Cole Plot を作成し、6点のプロットに直線をフィッティングする。(Fig.2) デバイ緩和を仮定し、この直線を接線を持つ円弧を考えると、 τ_τ は以下の式から算出できることが分かる。

$$\tau_\tau = \frac{1}{\omega_T} (a + \sqrt{a^2 + 1})$$

ここで、 a は接線の傾きである。

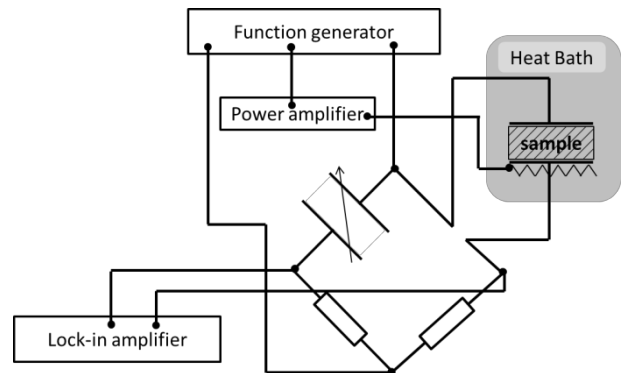


Fig.1 A schematic diagram of the experimental system of temperature modulated dielectric measurement

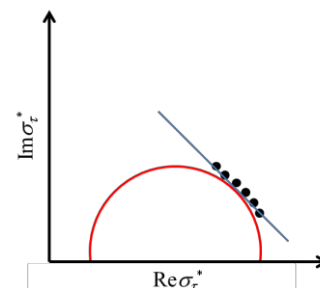


Fig.2 A schematic drawing of a Cole-Cole plot and a tangential line

試料としては、Polyacrylonitrile (PAN) [Scientific Polymer Product社 Approx $M_w = 150,000$]を使用した。粉末状のPANを 1.8×10^7 Pa で加圧して、厚さ300 μm 程度の板状に押し固めた後、150 $^{\circ}\text{C}$ で3 時間静置した。そして、この板状のPANの両面にAlを300 nm 蒸着し、PAN を誘電体とするコンデンサを作成した。さらに、厚さ0.15 mm のカバーガラス(松浪社, NEOカバーガラス, 24mm \times 32mm \times 0.12-0.17mm) の片面に、Al を300 nm 蒸着し、これをシリコン製の両面テープ(信越化学TC-10SAS, 厚さ 0.1mm) で PAN のコンデンサに貼り付け、温度変調用ヒータとした。Fig.3 にディテクタの構造を示した。

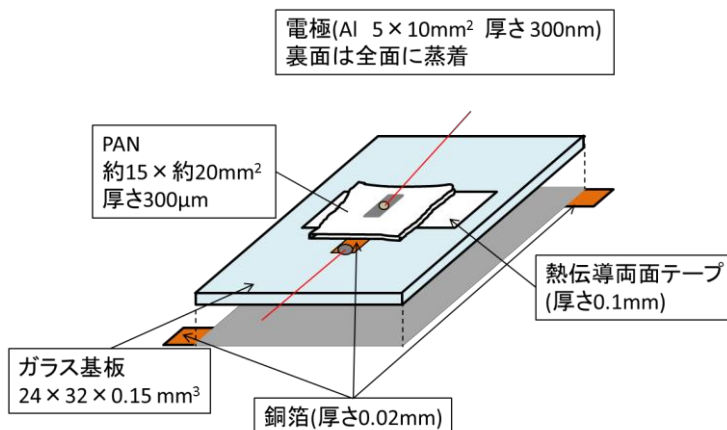


Fig.3 A schematic drawing of the detector containing a sample

過去の研究から、PANは半結晶性高分子であり、ガラス転移に関する緩和として α 過程以外に中間域の緩和である α' 過程が存在することが分かっている。^[3] 今回は、この α' 過程に対して測定を行い、 τ_r を算出した。

【結果と考察】

Fig.4 に、PVAc 及び、PAN の分散マップを示した。両者を比較すると、 τ_α 及び $\tau_{\alpha'}$ の傾きの方が、 τ_r の傾きと比較すると急であることがわかる。この点では、両者の傾向は一致しているといえ、 τ_r は τ_α や $\tau_{\alpha'}$ に比べて弱い温度依存性を示すことがわかる。このことから、 τ_r は構造緩和との関連性が低い分子運動を反映した新しいタイプの緩和過程であると考えられる。そして、複数の試料において、温度依存性に関して同傾向の結果が得られたことから、この新しいタイプの緩和過程はガラス転移現象において普遍的に存在するものと推察される。当日は、 τ_r と τ_α 及び $\tau_{\alpha'}$ のより詳細な比較・検討を行い、その結果について報告する。

参考文献

- [1] A. Harada, T. Oikawa, H. Yao, K. Fukao, Y. Saruyama, J. Phys. Soc. Jpn., 81(2012) 065001
- [2] 漆谷雅弘, 京都工芸繊維大学修士論文 (2014)
- [3] 和田八三久, 高分子の固体物性, p.390, 培風館 (1971)

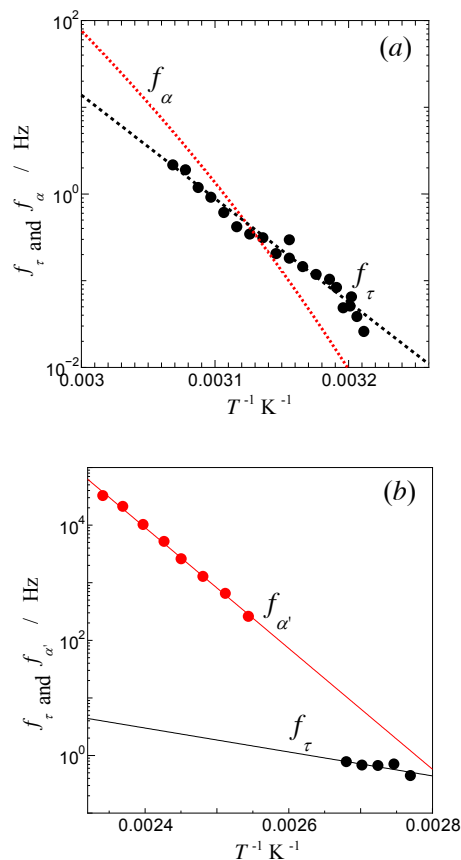


Fig.4 Dispersion maps of the τ_α or $\tau_{\alpha'}$ and τ_r . (a) is PVAc, and (b) is PAN.

ラメラ構造をもつ高分子の変形・破壊に関する粗視化分子動力学シミュレーション

東北大金研^A, JST さきがけ^B

樋口 祐次^{A, B}, 尾澤 伸樹^A, 久保 百司^A

工業製品によく用いられているポリエチレンの衝撃や伸張に対する耐久性向上のためには、マクロなスケールだけではなく、分子スケールにおける破壊プロセスの解明が必要である。ポリエチレンは結晶層とアモルファス層から構成されるラメラ構造をとっており、シミュレーションでは構造の再現が難しく、破壊プロセスも解明されていなかった。本研究では、バネ・ビーズ模型を用いた粗視化分子動力学法によりラメラ構造を作成し、その破壊プロセスに分子スケールから迫った。

初めに、三次元周期境界条件で、ゴーシュ型の構造をもつ高分子鎖を凝集することでラメラ構造を作成した。周期的に配向する力をかけることで、ラメラ構造の作成を促進した。その後、緩和計算を行い、構造が安定するか観察した。計算規模を大きくし、モノマーの数 $N=2000$ の高分子鎖 500 本から構成することでラメラ構造が安定化した。次に、二軸固定、一軸伸長の条件で、結晶方向に伸張した結果を図 1 に示す。伸張すると、アモルファス層やアモルファス層と結晶層の間に空孔が生成する様子が観察された(図 1(b))。密度の小さい欠陥部分から優先的に空孔が生成したと考えられる。その後、アモルファス層に沿って空孔が成長していった(図 1(c))。さらに伸張すると、ラメラ構造が残ったまま壊れていく様子が観察された(図 1(d))。このプロセスは電子顕微鏡像で観察されている破壊プロセス[1]と良く似ていることから、今回のシミュレーション結果は実験結果をよく再現できていると考えられる。空孔が成長していくプロセスにおいて、結晶層が一定のサイズのブロック状で安定に存在していることから、ラメラ構造を安定化させるには限界サイズがあると考えられる。

伸張した際の応力を実験結果 [2]と比較したところ、定性的に結果が一致しなかった。これは実験で観察されているネッキング現象をシミュレーションで再現できていないことが原因

だと考えた。そこで、結晶方向と垂直な軸方向に対して真空相を設けることで表面を作成し、高分子を結晶方向に伸張した(図 2)。真空相方向に高分子が縮んでいることから(図 2(b))、表面を作成することで変形プロセスを観察することができた。さらに伸張していくと空孔が生成した(図 2(c))。この時の応力は表面のないモデルに比べて実験結果 [2]をよく再現しており、ネッキング現象を再現できたと考えられる。

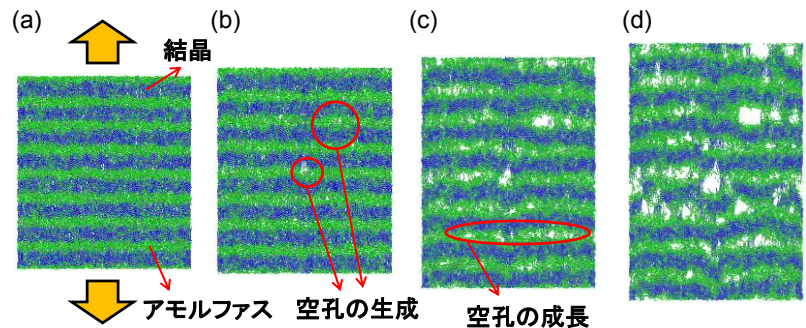


図 1 ラメラ構造の破壊プロセス (青: 結晶 緑: アモルファス)

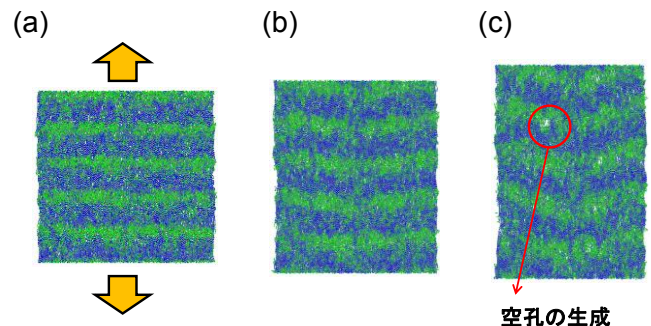


図 2 ラメラ構造の変形プロセス

[1] W. Adams, D. Yang, and E. Thoma, *J. Mater. Sci.* **21**, 2239 (1986).

[2] H. Zhou and G. L. Wilkes, *J. Mater. Sci.* **33**, 287 (1998).

#7

n-アルカン混合系における結晶化の分子シミュレーション ：結晶化における相分離と分子混合

山口大院理工 山本 隆

< 緒言 >

n-アルカン (C_nH_{2n+2} ; C_n と略記) は最も単純な鎖状炭化水素であり、様々な生体脂質やポリエチレンなどの基本構成要素である。その構造や物性は 100 年近く研究されてきたが、多くの基礎研究は鎖長の揃った純粋な n-アルカンを対象としてきた。しかし現実の系は、例えば Wax や生体膜に見られるように、様々な長さの n-アルカンが混在した複合系であり、長さの異なった n-アルカン分子の混合が構造や物性に大きな影響を与えることは古くから知られている¹⁾。

二種類の鎖長の異なる n-アルカン $C_n, C_{n'}$ の二元混合系 (binary mixture) では、鎖長の差 $\Delta n = n - n'$ が小さいときは均一に混合した固溶体を形成するが、 Δn が大きくなると相分離を示すことが知られている (図 1)。しかし、均一な固溶体でもその構造を詳細に調べると、分子レベル (電子顕微鏡スケール) ではマイクロ相分離をしていることも示唆されており¹⁾、混合系の構造は予想よりもはるかに複雑なようである。また、 Δn が大きくなると結晶状態では交じり合うことが出来ないことが分かっているが、結晶化条件によって相分離の程度や構造はかなり変化し、熱処理による動的なマイクロ相分離過程も研究されている。長鎖分子の混合系ではどのような結晶化過程を経て固溶体あるいは相分離組織を形成するのか？ 分子鎖が結晶内を長距離拡散することは光学的に直接観測されている²⁾ が、どのような分子メカニズムで結晶内を運動するのか？ などなど依然大きな謎が残されている。

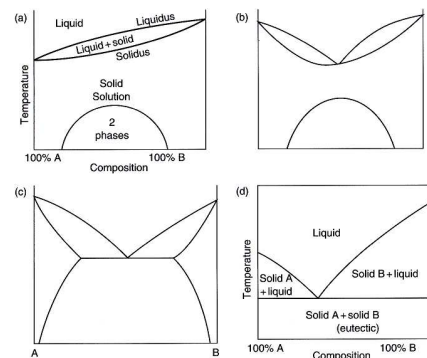


Fig.1 Typical phase diagrams in binary mixtures of n-alkanes due to differences in Δn .

n-アルカン結晶化の分子シミュレーションを用いた研究もかなり古くから行われてきたが、それらは以下の三種類の系に分類することが出来る。 (1) 周期境界条件 (PBC) を用いた無限に大きな系での均一核形成 … 観測されるのが均一核形成であり、非常に大きな過冷却のもとで結晶化する。混合系の結晶化を議論する時には、これは大きな問題を引き起こす。 (2) 固体界面 (結晶化の基板) からの不均一核形成 … PBC 下での結晶化に比べて、熱平衡に近い状態で結晶化の観測が可能であり、混合系の研究には好都合な面がある。 (3) 液体の自由表面を不均一核形成サイトとする単分子膜形成 (Surface-Freezing; SF) … n-アルカンは融点以上の温度で液相-気相界面で特異な結晶性の単分子膜が形成されること (SF) が知られており、計算機を用いた研究でも SF が再現された⁴⁾。ここでは主に、後者の二つのケース 2 と 3 での結晶化に注目する。

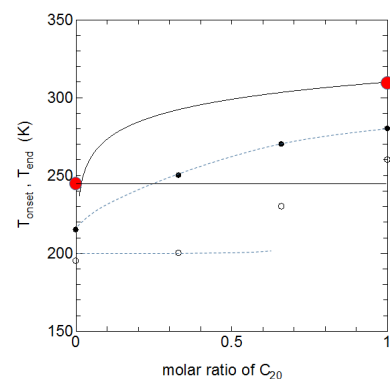


Fig. 2 Phase diagram of the C10/C20-mixtures. Red circles represent experimental data points, and the black and open circles are the start and end temperatures from the MD simulation. Solid line is a theoretical interpolation.

< モデルと計算方法 >

n-アルカンには通常の united-atom モデルを採用し、力場も一般的な Rigby-Roe のものを用いた。分子骨格のメチレン基 (CH_2) と末端メチル基 (CH_3) も共に CH_2 として扱った；分子末端 CH_3 基の影響は十分小さい。鎖長としては C_{20}, C_{10}, C_{25} などを考え、それらの混合系での結晶化を研究した。基板としては、以前の研究と同様に平坦な引力基板 (Lenard-Jones) を用い³⁾、自由表面での結晶化でも、以前の研究と同様な系を考えた⁴⁾。分子動力学計算には、OCTA の COGNAC を用いた⁵⁾。

<計算結果と考察>

1. 周期的境界条件下での均一核形成と成長

三次元的に無限に大きな系での C20/C10 二元系での均一核形成・成長過程調べた。一定速度での冷却過程における非結合エネルギーの温度変化より、結晶化の開始温度と終了温度を組成 (C20 のモル分率) の関数として図 2 に示す。実験的な結晶化温度 (赤丸) と比べて、MD 計算では結晶化は非常に大きな過冷却下で観測される (尚、実測値を結ぶ実線は融点の理論的な内挿値である)。この大きな過冷却は、均一核形成であることや冷却速度が非常に速い (5K/2ns) ことに起因すると思われる。実験的には 250K 程度で共晶反応を経て固体組織が形成されると思われるが、MD 計算では (特に C20 分率が小さい場合) 大きな過冷却のためにこの温度を下回る温度で結晶化しており、結晶組織の形成時に強制的な分子混合が起きている可能性が大きい。事実、計算された結晶構造でも、C20 と C10 が分子レベルで混合し、見かけ上は共結晶化しているように見える。

2. 固体基板からの結晶成長

上記とは対照的に、結晶基板の存在下で優先的に結晶化が起きる (エピタキシャル成長)。図 4 に示すように、結晶化の開始温度は、実測の結晶化温度 (アルカンの場合融点に極めて近い) と非常によく対応し、過冷却はほとんど観測されない。観測される結晶化過程も、特に C20 分率が大きい場合は、先ず C20 が高温で優先的に結晶化し、C10 は融液領域に排斥されていく。結晶化の後期過程で C20 分率が小さくなってくると、結晶化温度が共晶点に近くなり、C20 と C10 が結晶内で分子混合するようになる。混合結晶化状態は熱力学的には不安定で、結晶内拡散過程を経て析出・相分離が進行すると期待されるが、今のところ直接的な分子動力学計算ではこれらの非常に緩慢な過程を観測することは出来ない。

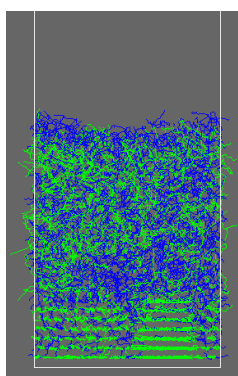


Fig.3 A molecular image of crystallization with fractionation in C10/C20 mixture.

は、図 3 に示すように基板から

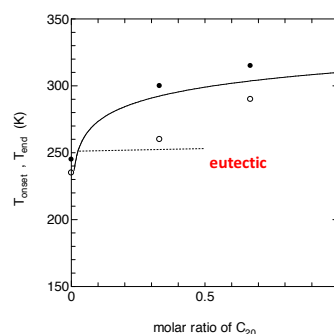


Fig.4 Phase diagram in the system crystallizing from the solid substrate; good correspondence with experimental ones is noticed.

3. 混合系での Surface-Freezing

図 5 に示すような、系の上下に自由表面を持つ薄膜系では、気-液界面で結晶性の単分子膜が観測される (SF)。混合系での SF の知見は多くないが、今回の MD 計算は C20 がほぼ単独で単分子膜を形成する様子が観測された (図 6)。固体基板からの結晶化に比べるとわずかな過冷却が観測されるが、かなり実測に近い結晶化過程が再現されていると考えられる。自由表面の存在は、ある種の”不均一核形成”の場を提供し、速い結晶化が観測される。

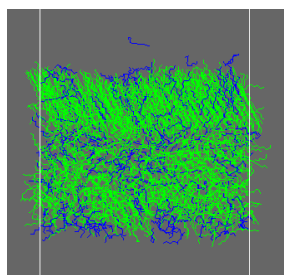


Fig.5 A molecular image of crystallization in a thin film of C10/C20 with free surfaces (upper and lower surfaces of the figure).

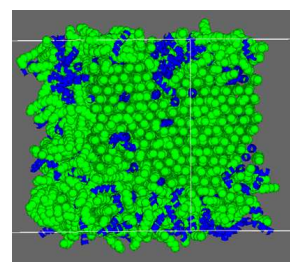


Fig.6 An image of fractionated crystallization within the surface monolayer on the free surface.

[参考文献]

- (1) D. L. Dorset, *Crystallography of the polymethylene chain*, Oxford University Press (2005).
- (2) T. Yamamoto, H. Aoki, S. Miyaji, and K. Nozaki; *Polymer*, **38**, 2643-2647 (1997)
- (3) T. Yamamoto, K. Nozaki, A. Yamaguchi, N. Urakami, *J. Chem. Phys.* **127**, 154704(1-10) (2007)
- (4) H. Z. Li and T. Yamamoto; *J. Chem. Phys.* **114**, 5774-5780 (2001)
- (5) Integrated simulation system for polymeric material design OCTA; http://octa.jp/index_jp.html.

#8

シンジオタクチックポリプロピレンの結晶成長機構の解明

京大院人・環 ○小西隆士・田所大輔・阪辻和希・宮本嘉久

【緒言】 結晶性高分子を熔融状態から結晶化させると、数十 nm 程度の厚さのラメラ構造が形成され、それらが積層することにより、数十 μm 程度の球晶を形成する。このラメラ厚 ℓ と融点 T_m の関係は Gibbs-Thomson の関係より、

$$\ell = \frac{2\sigma_e T_m^0}{\Delta H_m (T_m^0 - T_m)} \quad (1)$$

となる。ここで、 σ_e : 折りたたみ面の表面エネルギー、 ΔH_m : 潜熱、 T_m^0 : 平衡融点。また、ラメラ結晶の厚さは結晶化温度 T_c が高くなると厚くなり、経験的に以下の式

$$\ell = \frac{C}{(T_m^0 - T_c)} + \delta\ell \quad (2)$$

に従うことが知られている。ここで、 C : 定数、 $\delta\ell$: 余剰長さ。また、球晶の成長速度は温度が融点に近づくと遅くなり、また、ガラス転移温度に近づいても遅くなる。このような高分子結晶成長機構は二次核形成成長のモデルである Lauritzen- Hoffman モデル (LH モデル) で説明されており、成長速度 u の温度依存性については以下の式

$$u = u_0 \exp\left(-\frac{D_0 T_V}{T - T_V}\right) \exp\left(-\frac{K T_m^0}{k_B T (T_m^0 - T)}\right) \quad (3)$$

で表される。ここで、 T_m^0 : 結晶の平衡融点、 T_V : Vogel 温度、 K : 核形成因子、 D_0, u_0 : 定数。

LH モデルに代表されるような熔融状態から直接結晶二次核が生成する結晶成長過程に対して、ある温度 (T_x) 以下で中間状態を経由する機構の存在が Keller や Strobl らによって提案された[2,3]。この中間相を経由する結晶化モデルは、 T_x 以下の結晶ラメラの厚さの温度依存性から見積もられる平衡融点 T_m^0 が、 T_x 以上の依存性から見積もられる平衡融点よりも十分に高くなる実験結果に基づいている[2,3]。さらに Strobl らは中間相を経由することで結晶成長速度の温度依存性から見積もられる平衡融点は実際の平衡融点よりも低くなるとしている[3]。

我々もこれまでポリブチレンテレフタレート (PBT) を用いて結晶化の実験を行ってきた[4]。その中で、結晶サイズの温度依存性から、PBT でも T_x 以下で中間相を経由する結晶化機構が存在する可能性を示し、 $T_x = 208^\circ\text{C}$ となることを示した。また、成長速度でも T_x を境に変化することを確認している。本発表では、シンジオタクチックポリプロピレン (sPP) を用いて、メルト結晶化過程および融解過程について、光学顕微鏡観察・広角/小角 X 線散乱 (WAXD/SAXS) 法・DSC 測定法を用いることで、ラメラ厚の温度依存性と結晶成長速度の温度依存性に着目した実験を行い、結晶化機構を明らかにすることを目的とする。

【実験】 本実験では sPP (Aldrich 社製) を用いた。各試料は平衡融点より高い温度 (200°C) で融解させた後、様々な結晶化温度 T_c ($50\text{--}110^\circ\text{C}$) で等温結晶化させ、その等温過程を光学顕微鏡 (Nikon ECLIPSE ME600) により観測した。また、等温結晶化させた試料の昇温過程 (10 K/min) について DSC 測定 (Shimadzu DSC-60) および広角/小角 X 線散乱 (WAXD/SAXS) 測定を行った。WAXD/SAXS 測定は SPring-8 の BL40B2 (波長: 0.9 \AA , カメラ距離: 約 100mm (WAXD) / 約 1500mm (SAXS)) を利用し

た。

【結果・考察】

Figure 1 に sPP の球晶の成長速度の T_c 依存性を示す。また、式(3)は以下の式

$$\ln u / D = \ln u_0 - \frac{KT_m^0}{k_B T (T_m^0 - T)} \quad (4)$$

のようになる。ここで、 $D = \exp(-D_0 T_V / (T - T_V))$ 。sPP の成長速度の温度依存性に対する $\ln (u/D)$ vs. $1/T(T_m^0 - T)$ プロットを Figure 2 に示した。成長速度の T_c 依存性を解析するために、SAXS より求めたラメラ厚の温度依存性を調べ、式(1)より平衡融点を求めると 150°C となり、また、 $D_0 T_V = 1500 \text{ cal/R}$ 、 $T_V = T_g - 30 \text{ K} = -30^\circ\text{C}$ とした。(R : 気体定数、 T_g : ガラス転移温度)。Figure 2 より $T_m^0 = 150^\circ\text{C}$ の場合には $T_c > 100^\circ\text{C}$ しか直線を示せず、 $T_c < 100^\circ\text{C}$ の場合には $T_m^0 = 130^\circ\text{C}$ を仮定すると、もっともらしい直線が二本引くことができた。この二本の直線は $T_c = 80^\circ\text{C}$ で交差する。

Figure 2 の解析結果より成長速度を計算したものが Figure 1 の曲線であり、実験結果をよく再現している。本発表ではこれらの結果の原因について、ラメラ厚の温度依存性の実験結果も含めて、中間相を経由する結晶化モデルを用いて考察をする予定である。

【謝辞】 本研究の一部は科学研究補助金（若手研究(B)）(21740311)により実施された。

[1] Hoffman, J. D.; Davis, G. T.; Lauritzen, J. I., Jr. The rate of crystallization of linear polymers with chain folding. In *Treatise on Solid State Chemistry*; Hannay, N. B., Ed.; Plenum: New York, 1976; Vol. 3, Chapter 7, pp 497.

[2] Keller, A. et al. *J. Mater. Sci.* **1994**, *29*, 2579–2604

[3] Strobl, G; Cho T. Y. *Eur. Phys. J. E* **2005**, *18*, 295.

[4] Konishi, T.; Sakatsuji, W.; Fukao, K.; Miyamoto, Y. *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 132102.

[5] Konishi, T.; Sakatsuji, W.; Miyamoto, Y. *Polymer Preprints, Japan* **2014**, *63*, 5087

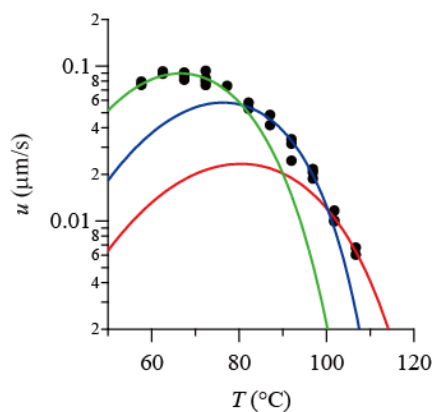


Figure 1. Temperature dependence of the growth rate of the isothermally crystallized sPP.

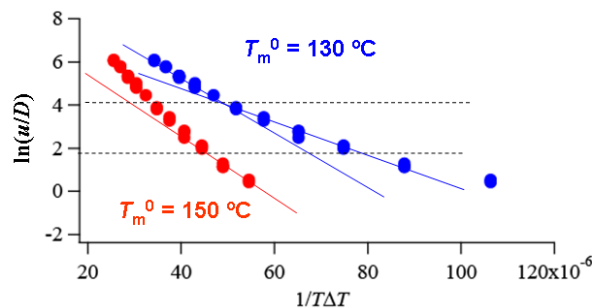


Figure 2. $\ln (u/D)$ vs $1/T(T_m^0 - T)$ plot for the growth rate of the isothermally crystallized sPP.

#9

ポリトリメチレンテレフタレート球晶の成長速度の測定

京大・人環・高分子グループ ○田所大輔、小西隆士、宮本嘉久

ポリトリメチレンテレフタレート (PTT) は PET に 1 つメチレン基を足したモノマーを持つ。結晶化温度 170°C で、同心円状に揃った縞模様を持つバンド球晶が観察される。また近年に、170°C と 190°C のバンド球晶において、ラメラの振れ方がキラルの関係にあると報告され興味深い (Rosenthal, 2014)。

本研究では、①成長速度の測定②平衡融点の外挿③ラメラ厚の計測を行い、高分子結晶の成長速度の温度依存性のモデルとして知られている Lauritzen-Hoffman モデル (Lauritzen, Hoffman, 1960) へ適用した (LH プロット)。

ラメラ厚の計測は SPring-8 で行った。ラメラ厚の逆数と温度の関係が Figure 2 である。この実験データは Gibbs-Thomson の関係式に対応している。約 195°C を境に転移線が変化している。結晶と熔融体の間の自由エネルギーを持った中間相が存在し、それぞれ LC 転移線、MC 転移線を表している (Keller, 1994)。つまり、転移温度以下では中間相を経由した結晶化が起きている。また、この図より平衡融点を外挿され、PTT の平衡融点は 300°C である (文献値 237°C : Pyda, 1998)。

Figure 3 に LH プロットを示した。ここでも、結晶化温度 192.5°C を境にそれより低い結晶化温度で直線からズレていることが見て取れる。LH モデルでは中間相を経由するという多段階成長の結晶化を考慮に入れていないことが原因でこのズレが現れていると我々は考えている。

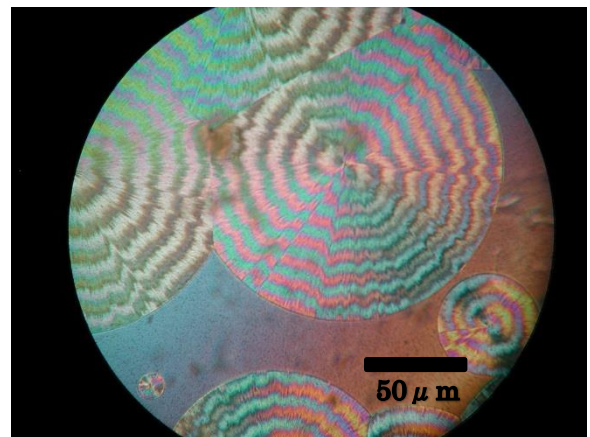


Figure 1 PTT 球晶 : 170°C での等温結晶化

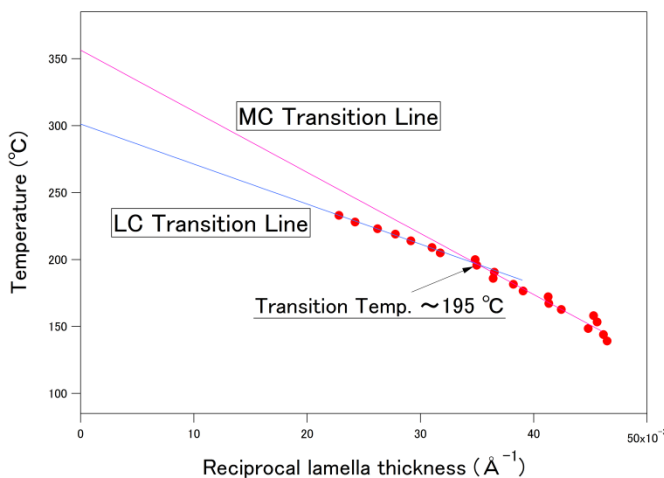


Figure 2 結晶化温度 vs ラメラ厚の逆数

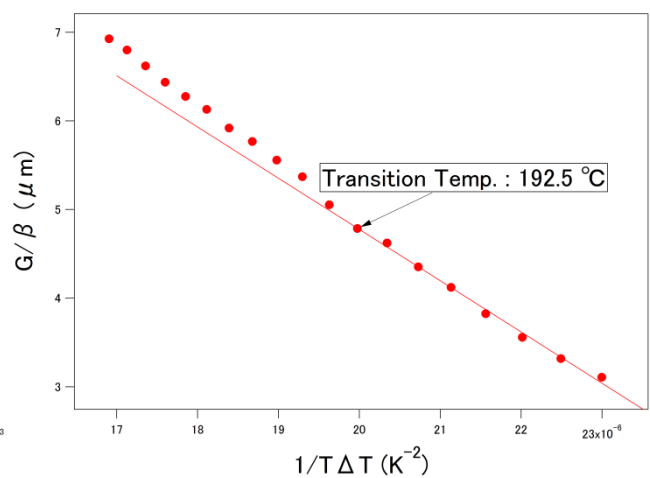


Figure 3 成長速度データの LH モデルへの適用

#10

高アスペクト比を持つ双晶金ナノロッドの合成

武仲能子

(国研) 産業技術総合研究所 機能化学研究部門、JST さきがけ

棒状の金ナノ粒子である金ナノロッドは、単結晶、あるいは双晶のいずれかの構造を持つ。単結晶金ナノロッドは、端面、側面共に複数の結晶面が共存しているが、双晶金ナノロッドでは、端面に(111)面のみを持ち(Fig. 1a)、側面には(110)面もしくは(100)面を持つ[1]。そのため結晶面の違いによる分子の結合定数の差を利用して、端面と側面を修飾仕分けることが出来る。このように異方的に表面修飾された金ナノロッドは、基板との異方的な相互作用を利用して、基板上に配列させたり、基板上での運動を取り出せる可能性がある。そこで、マニピュレーションが容易な $1\ \mu\text{m}$ を超える双晶金ナノロッドを高収率に合成できる方法の開発が望まれていた。

双晶構造を持つ金ナノロッドは、Ag イオンを含む界面活性剤水溶液中で、クエン酸保護の結晶核を多段階成長させることによって得られる[2]。この方法で収率よく合成される金ナノロッドの長さは 500nm 程度であり、より長い金ナノロッド合成には、更なる多段階の手順やオーバーグロースが必要であった。一方、界面活性剤保護のシードを界面活性剤のゲル中で成長させると、 $1\ \mu\text{m}$ を超える金ナノロッドが 90% 以上の高収率で合成できることが知られていた[3]。そこで本研究では、クエン酸保護の結晶核を界面活性剤のゲル中で成長させることで、 $1\ \mu\text{m}$ を超える双晶金ナノロッドを高収率に簡便に合成することを目指した。

用いた界面活性剤はヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド $0.1\ \text{M}$ とオクタデシルトリメチルアンモニウムブロミド $0.075\ \text{M}$ の混合界面活性剤水溶液で、Wet Chemical 法によって合成した[4]。その結果、一段階の反応のみで、 $1\ \mu\text{m}$ を超える高アスペクト比金ナノロッドを 60% 程度の比較的高い収率で合成することに成功した(Fig. 1b)。この金ナノロッドの端面の電子回折像を観察した結果、双晶であることが分かった。発表では、従来言われてきたナノロッドの伸長メカニズムと対照し、最も高収率に長い金ナノロッドが得られる条件を、主に成長溶液中の硝酸イオン濃度と結晶核数密度の観点から検討する。

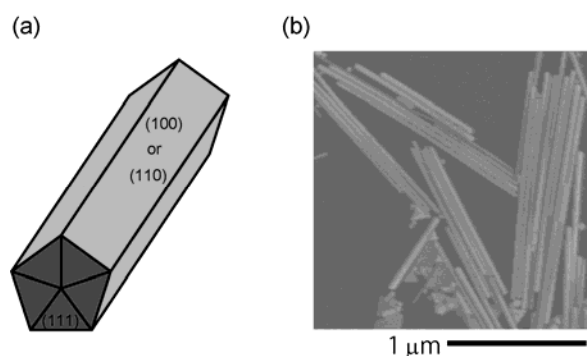


図 1(a) 双晶金ナノロッドの概念図。
(b) 合成した高アスペクト比双晶金ナノロッドの電子顕微鏡像。

[1] Johnson et al., J. Mater. Chem., 2002, 12, 1765–1770.

[2] Smith et al., Langmuir 2009, 25, 9518–9524.

[3] Takenaka and Kitahata, Chemical Physics Letters 2009, 467, 327–330.

[4] Takenaka, RSC Advance, 2015, 5, 34690-34695.

#11

プロピレン・ランダム共重合体薄膜から成長した単結晶モルフォロジーと結晶系の関係

広大院総科¹・東洋紡² ○田口 健¹・藤川 知典¹・戸田 昭彦¹・今井 徹²・山田 浩司²

【緒言】 アイソタクチック・ポリプロピレン (iPP) は結晶化条件によって複雑な結晶多形挙動を示す。大気圧下で融液から冷却して結晶化させると、通常 α 相と呼ばれる結晶相が形成されるが、高圧下で結晶化させた場合には γ 相という結晶多形が出現することが知られている。 γ 相の結晶内では、分子鎖軸をほぼ直交させたレイヤーが交互に積層しており、通常の高分子結晶には見られない特異な結晶構造を有している[1]。 γ 相の結晶 (γ 晶) は折り畳み鎖ラメラ晶を形成するのか、するとすればどのように形成するのかは大変興味深い問題である。 γ 晶が形成されるのは高分子量 iPP 試料においては高圧下においてのみだが、低分子量オリゴマーや、高分子量でも少量のエチレン成分をメタロセン触媒で共重合したランダム共重合体試料では常圧下でも γ 晶を形成することが知られている。

本研究では、メタロセン触媒を用いて合成されたプロピレン-エチレン・ランダムコポリマー試料 ((P-E)RCP) を用いて γ 晶の結晶成長機構を研究する。結晶成長の研究には、成長速度とともに単結晶形態の観察が欠かせない。通常、バルク試料を融液結晶化するとラメラ晶の集合体である球晶が形成されるため単結晶形態の観察が困難となるが、厚さ数 μm 以下の薄膜を用いることで iPP の α 晶単結晶の成長とその形態変化を詳細に観察することが可能となることが報告されている[2]。そこで本研究においても、(P-E)RCP 薄膜からの等温結晶化における結晶成長過程と単結晶形態の詳細な観察を行い、その成長温度変化から、コポリマー試料における結晶多形形成機構、特に γ 相の結晶化メカニズムを明らかにしたい。

【実験】 試料には (P-E) RCP試料 ($M_w = 260 \times 10^3$, $M_n = 68 \times 10^3$, エチレン分率=4.7 mol%)を用いた。1.0wt%のp-キシレン溶液をガラス基板上にスピコートして140°Cで溶媒を揮発させ、厚さ50nm程度の薄膜を作製した。薄膜をホットステージ (Mettler FP-82) 上で180°C2分間融解させた後、結晶化温度 (100°C~120°C) で等温結晶化させた。成長過程は光学顕微鏡 (Nikon LV-100) の位相差顕微鏡法を用いてその場観察を行った。約-30°Cで急冷して成長を停止させた後、冷却時に形成される微結晶や残った非晶部を70°C~80°Cのp-キシレン溶媒を用いて除去した。単結晶モルフォロジーの詳細を原子間力顕微鏡 (AFM、Seiko SPI3800) と透過型電子顕微鏡 (TEM、JEM-2010) を用いて調べた。また、比較のため同様に結晶化させた(P-E) RCPバルク試料のX線広角回折 (WAXD) 実験を行い γ 晶分率の結晶化温度依存性も調べた。

Morphology and crystal phase of propylene-ethylene random copolymer crystals in thin films

Ken TAGUCHI,¹ Akinori FIJIKAWA,¹ Akihiko TODA,¹ Toru IMAI,² and Koji YAMADA²

¹Graduate School of Integrated Arts and Sciences, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima 739-8521, JAPAN; ²Inuyama Films Technology Center, Toyobo Co., Ltd., Inuyama 484-8508, Japan)

Tel: +81-82-424-6538, Fax: +81-82-424-0757, E-mail: ktguchi@hiroshima-u.ac.jp

Key Word: polypropylene/ random copolymer/ thin film / crystal growth / polymorphism

Abstract: We investigate the crystal growth in thin films of high molecular weight propylene-ethylene random copolymer ($M_w = 260\text{k}$, ethylene 4.7 mol%), which in bulk state crystallizes mostly into γ -phase in slow-cooling process. In thin films crystallization, two types of crystal morphology are observed; elongated lozenge shape and curved crosshatch structure. We report the temperature dependence of these two types of morphology and discuss the relevance to the crystal polymorphism and in particular to the γ -phase fraction in the bulk samples.

【結果・考察】 Figure.1 に WAXD より決定したコポリマーバルク試料中の γ 晶分率（結晶化度%）の成長温度依存性を示す。 γ 晶分率は107°C付近でピークを示し90%以上に達する。次に、110°Cと115°Cで結晶化させた薄膜試料の光学顕微鏡像を Figure.2 に示す。薄膜から成長する結晶には主として2種類のモルフォロジーが観察される。1つは菱形状の形状をしており、iPP で観測される α 晶の単結晶[2]に似ている。もう一方は線状の結晶が多数分岐したような構造をしている。AFM で観察したこれら2種類の結晶モルフォロジーの詳細を Figure.3 に示す。

この AFM 像から、後者の分岐結晶は、曲がった針状晶が互いにほぼ直交して重なった構造をしていることが分かる。これは、iPP の α 晶間のエピタキシーを原因として現れるいわゆるクロスハッチ構造に相当すると考えられる。が、通常クロスハッチ構造は直線状結晶からなる点で異なる。曲がった針状晶からなるクロスハッチ構造はこのコポリマー試料に特有と見られる。

では γ 晶はどこに存在するのか。菱形状結晶とクロスハッチ構造の割合は結晶化温度に依存して変化する。実際、110°Cでは菱形状結晶の割合が比較的多いが (Fig.2 (a))、115°Cではクロスハッチ構造の割合が増加している (Fig.2 (b))。100~110°Cの範囲では主として菱形状結晶が観測されており、バルク試料における γ 晶分率 (Fig.1) との関連を考慮すると、菱形状結晶が主として γ 晶、曲線状クロスハッチ結晶が α 晶に対応していると見られる。実際、TEMによる電子線回折(ED) (Fig. 4) の解析から、クロスハッチ構造は α 晶、菱形状結晶は γ 晶であることが分かり、このような菱形状の単結晶的なモルフォロジーが γ 晶によってどのように構成されるのか興味深い。ED解析の詳細、結晶成長の温度変化、 γ 晶形成モデルについて報告する。

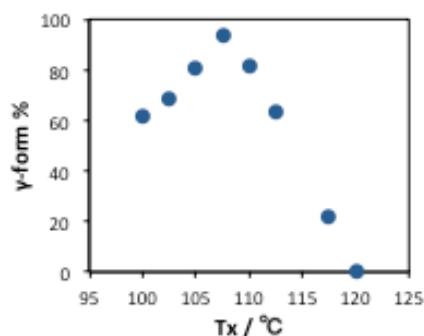


Figure.1 The percent γ crystallinity vs. crystallization temperature, T_x , determined by X-ray Diffraction for (P-E) RCP bulk samples.

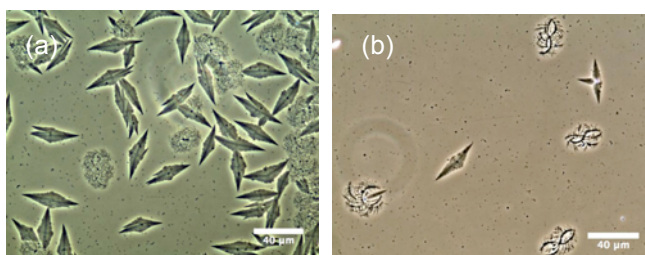


Figure.2 Phase-contrast optical microscope images of (P-E)RCP crystals grown in 50 nm thin films at (a)110°C for 1hr and (b)115°C for 4hr. Scale bars are 40 μ m.

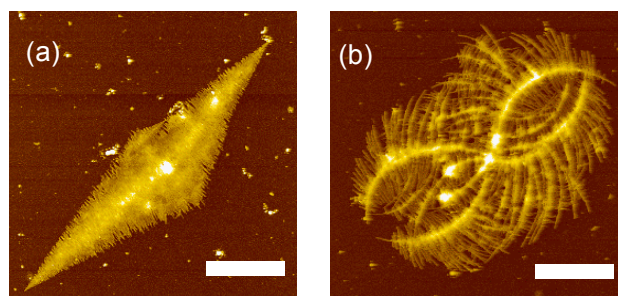


Figure.3 AFM height images of propylene-ethylene random copolymer crystals grown at 115°C for 1hr in ca. 50 nm thin film. Scale bars are 10 μ m.

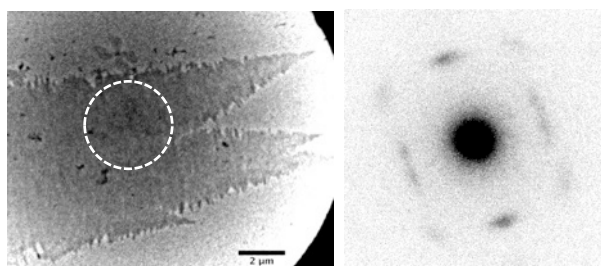


Figure.4 TEM bright image of (P-E)RCP crystal grown at 110°C in the thin films (left) and the selected area electron diffraction pattern (right). The selected area is shown in left image by a dotted circle.

[1] Brückner, S.; Meille, S. V. *Nature* **1989**, 340, 455–457

[2] Yamada, K.; Kajioka, H.; Nozaki, K.; Toda, A. *J. Macro. Sci. -Physics* **2011**, 50, 236–247