

## 軟 X 線発光分光による水溶液中の炭酸イオンの電子状態研究

(山口大院創成科学) 堀川 裕加

## 【序論】

物質の価電子状態は、その物性を決めるうえで大きな役割を果たしている。その重要性から、固体、気体分子を始めとする様々な系において電子状態観測が行われており、数多くの研究が行われてきた。大型放射光施設や測定技術の発展により、近年では溶液・液体の電子状態研究も盛んに行われるようになった。我々は溶液中に溶解している有機分子は周りからどのような影響を受けているのかという点を電子状態変化の視点から理解することを目指し、軟 X 線分光を用いた研究を進めてきた。本発表では水溶液中の炭酸イオンの電子状態観測を例に、水と炭酸の信号を含んだデータから炭酸成分を抽出する解析手法の紹介と、そこで得られた発光スペクトルを分子軌道計算結果と比較することで水溶液中での構造を探っていく試みを紹介する。

## 【水溶液中の炭酸イオンのデータ抽出】

軟 X 線領域の光は物質の透過率が低く、水に対しては侵入長が  $1 \mu\text{m}$  程度である。そのため光を入射した面と同じ面に出てきた光を測定する、従来の透過法と違った測定法を用いている。この手法では濃度が濃い試料では浅いところで光子を使い切ってしまうが、薄い試料の場合深くまで光が侵入してしまい、セル長が固定できないことから発光強度が濃度に比例しないため、単純な水成分の差分ができない。そこで吸収過程を考慮した発光強度式を求め Fitting により見積もった水成分割合で差分を行うことで炭酸イオンの信号の抽出を行った。

## 【分子軌道計算による計算発光スペクトル】

まず周りに何も配置しない 1 分子モデルでの計算を行ったところ、主なピーク形状は説明できる結果が得られた (図 1 (a)) が、高エネルギー側のピーク幅にずれがあるなど説明できない部分も残った。次に炭酸イオンの周りに水分子を配置し MD 計算を行った後、安定構造を 20 通り抜き出し分子軌道計算結果を足し合わせたところ (図 1 (b))、2 本のピーク幅も近づき、更には全体的なスペクトル形状も綺麗に再現されることが分かった。

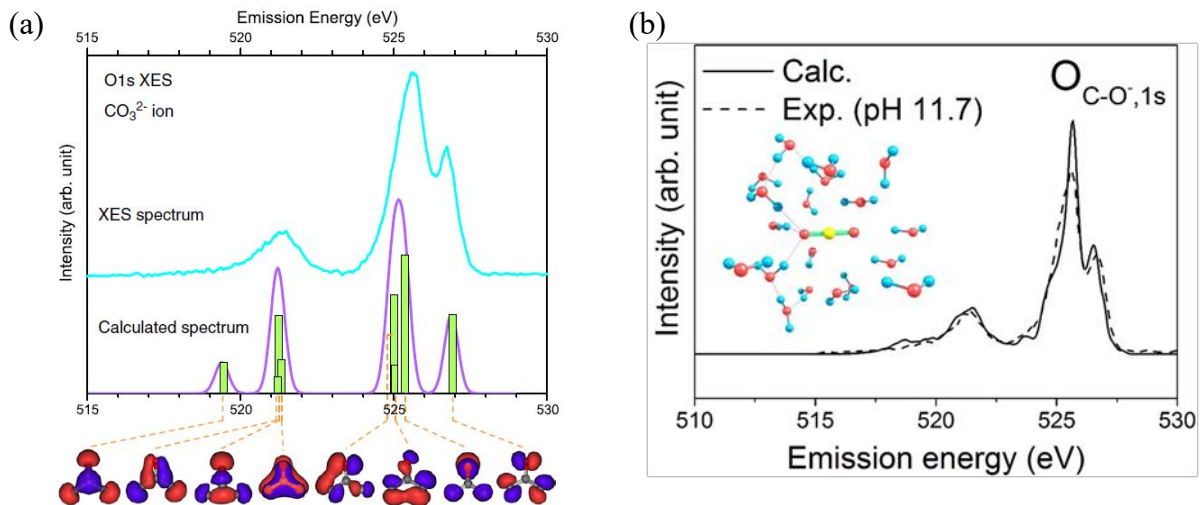


図 1 (a) 水溶液中の炭酸イオン ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) の O1s 発光スペクトルと 1 分子モデルによる分子軌道計算結果。(b) 周りに水分子を配置し MD 計算を行った後の安定構造 20 通りに対する分子軌道計算を足し合わせたもの。

# #2

## Laponite 水溶液のエイジング過程における定常ずり粘度のせん断速度依存性 Shear rate dependence in viscosity of Laponite suspensions during aging process

立命館大学大学院理工 丸山友暉・瀧川佳紀・深尾浩次

<諸言>

Laponite とは、上面と底面は正の電荷をもち、側面は負の電荷をもつ化学式  $\text{Na}_{0.7}^+[(\text{Si}_8\text{Mg}_{5.5}\text{Li}_{0.3})\text{O}_2\text{O}(\text{OH})^4]^{-0.7}$  で表される、直径約 25 nm、厚さ約 0.92 nm の円盤状の粒子である [1]。Laponite 水溶液は、攪拌静置後の時間経過とともに、はじめはさらさらの低粘度液体であるが、時間の経過とともに、粘度が増加するエイジング現象を示す。エイジングにより到達する最終的な構造は Laponite の濃度と水溶液に加える塩の濃度によって決定される。最終的な構造としては、ガラス状態、ゲル状態、液体状態などが知られており、それらの構造とダイナミクスについては、X 線小角散乱、動的静的光散乱などにより、詳しく調べられており、エルゴード・非エルゴード転移を示すガラスのモデル系と見なされている。また、これらの示す Laponite 濃度・塩濃度に対する相図は多く研究されてきた。一方で、レオロジーの観点からの Laponite 水溶液の構造研究は少ない。先行研究によると、構造形成のモデルとして "house-of-cards" ネットワークといわれる Laponite 粒子が帯電していることで生じる電気的相互作用によって凝集する不安定な構造をとると考えられている [2]。本研究では、せん断流が Laponite 水溶液の構造形成に与える影響に着目した。その影響を調べるために、Laponite 水溶液のエイジング過程に定常ずりせん断流の印加を行い、定常ずり粘度の測定を行った。その結果について以下で議論する。

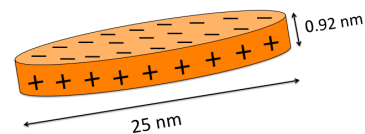


図 1 Schematic picture of a single Laponite.

<実験>

Laponite RD(ROCKWOOD 社製) を用い、2.8wt% Laponite 水溶液を作成した。この水溶液を 30 分間攪拌させ孔径 0.8  $\mu\text{m}$  のフィルターに通し、ろ過した。また、フィルターを通した時刻をエイジングの開始時刻  $t_w=0$  分とした。歪み制御レオメーター (UBM 社製 Rheosol-G2000TER) を用いて、25  $^{\circ}\text{C}$  の恒温槽内でコンプレートにより、定常ずりせん断流を印加し、粘度測定を行った。測定の開始時刻を  $t_w=45$  分とし、定常ずりせん断流として、以下の二つのモードのずりを印加して、粘度測定を行なった。一つは、せん断速度一定の条件下であり、 $\dot{\gamma}=5, 10, 50 \text{ s}^{-1}$  のせん断を印加して、粘度測定を行なった (モード 1)。もう一つは、ずり速度一定のせん断流を印加している途中で、一定時間、他のずり速度のせん断流を印加し、その後、はじめのずり速度に戻すものである (モード 2)。この間に、それぞれのずり速度のせん断流により、粘度測定を行なう。後者については、 $t_w=170$  分まで、 $\dot{\gamma}=5 \text{ s}^{-1}$  のずりを印加したのち、 $t_w=370$  分まで  $50 \text{ s}^{-1}$  のずりを印加し、その後、 $5 \text{ s}^{-1}$  に戻す場合と、同じ時間間隔で、 $\dot{\gamma}=10 \text{ s}^{-1} \rightarrow 5 \text{ s}^{-1} \rightarrow 10 \text{ s}^{-1}$  へと変化させる場合について、粘度をエイジング時間の関数として測定した。

<結果・考察>

$t_w=45$  分から測定を行ったモード 1 の定常ずりせん断流下での粘度の時間発展を Fig.2 に示す。一定のせん断速度でずりを印加している場合には先行研究で明らかにされているように、時間経過とともに粘度が増加していく様子が観測された。この時、低せん断速度領域においては、エイジング時間に対する粘度増加率が大きく、高せん断速度なるにつれて、粘度増加率は小さくなることがわかった。このように、

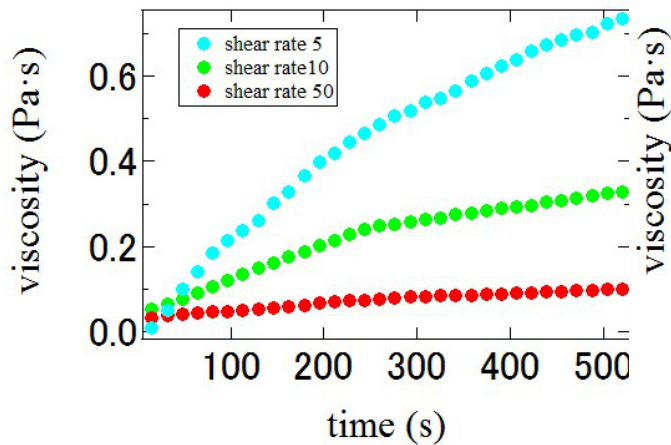


図 2 aging time dependence of viscosity at constant shear rate of  $\dot{\gamma}=5, 10,$  and  $50 \text{ s}^{-1}$ .

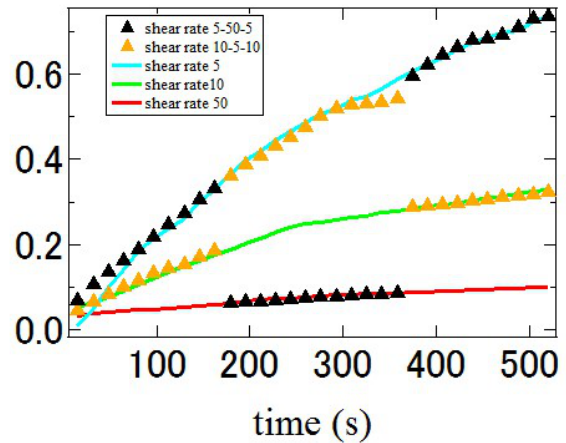


図 3 aging time dependence of viscosity at constant shear rate (lines) and step-up and step-down shear rate (triangles).

Laponite 水溶液の定常ずりせん断流下でのエイジングによる粘度変化はせん断速度に依存して、特徴的な変化をすることが明らかになった。次に、モード 2 のせん断速度での粘度測定の結果を Fig.3 に示す。図の三角形のシンボルの挙動からわかるように、 $t_w=170$  分で、低いせん断速度 ( $\dot{\gamma}=5 \text{ s}^{-1}$ ) から高いせん断速度 ( $\dot{\gamma}=50 \text{ s}^{-1}$ ) へ変化させると、粘度は急激に低下し、 $\dot{\gamma}=50 \text{ s}^{-1}$  の一定ずり速度で、はじめから粘度測定を続けた場合の曲線上にのり、その後、その曲線に沿って、時間発展を続けた。しかし、 $t_w=370$  分で再度  $\dot{\gamma}=5 \text{ s}^{-1}$  へ変化させると、粘度は急激に増加し、 $\dot{\gamma}=5 \text{ s}^{-1}$  の一定ずり速度で、はじめから粘度測定を続けた場合の曲線に戻り、その後、時間発展を続けた。逆に高いせん断速度 ( $\dot{\gamma}=10 \text{ s}^{-1}$ ) から、一定時間、低いせん断速度 ( $\dot{\gamma}=5 \text{ s}^{-1}$ ) へ変化させた場合にも、同様に、粘度の値がステップ的に変化し、変化させた後でのせん断速度に対応したエイジングによる粘度の時間発展の曲線に従って、粘度変化が進行することがわかった。

この結果では、ある一定のせん断速度のせん断流を印加している最中にも印加しているせん断速度とは異なるせん断速度で生じるはずのエイジングが見られる。つまり、せん断速度の異なる定常ずりせん断流を印加した場合でも、それぞれのせん断速度でのエイジングが独立で進行していると考えられる。以上のことより、Laponite 水溶液にはそれぞれのせん断速度ごとにモードがあり、せん断速度を変えることがモードを切り替えることに相当し、今回結果として得られたようなせん断速度を途中で瞬時に変えることにより粘度の値がジャンプし、ジャンプしたところからそのせん断速度でのエイジングが見られるのではないかと考える。また、定常ずりせん断流を印加することで”house-of-cards”構造になんらかの影響を及ぼすことが今回の結果を得られた原因ではないかと考えられる。

#### <参考文献>

- [1] S. L. Tawari, D. L. Koch and C. Cohen, J. Colloid Interface Sci., **54**, 240, (2001)
- [2] M. Dijkstra, J. P. Hansen and P. A. Madden, Phys. Rev. Lett., **75**, 2236, (1995)

## PS/P2CS/PS 積層薄膜のガラス転移とダイナミクス

立命館大院理工 ○ 鈴木康平・深尾浩次

## &lt;緒言&gt;

高分子などの非晶質物質を高温から冷却していくと、徐々に流動性を失っていき、液体状態のランダムな構造を保ったままガラス状態になる。高分子の場合、ガラス転移の直接的な原因として考えられているのは  $\alpha$  過程と呼ばれる高分子鎖のセグメント運動の凍結である。ガラス転移のメカニズムを解明するために様々な研究が行われており、高分子を薄膜状態や積層状態にすることで、ガラス転移温度  $T_g$  が低下するという結果も報告されている。(Fig.1) この原因として薄膜の表面効果や積層薄膜間の界面効果、基板との相互作用、高分子鎖の confinement 効果などが考えられているが、未だにその詳細は解明されていない。今回はそのうちの1つである界面効果に注目するために、PS/P2CS/PS の3層積層薄膜を作製し、中央のP2CSの膜厚を変化させた時のダイナミクス変化を誘電緩和測定で調べた。その結果について以下で議論する。

## &lt;実験&gt;

試料として PS( $M_w = 7.10 \times 10^6$ ,  $M_w/M_n = 1.25$ ) と、P2CS( $M_w = 3.62 \times 10^5$ ,  $M_w/M_n = 2.12$ ) を用いて、それぞれトルエン溶液とした。スライドガラスに下部電極として 40nm の Al を真空蒸着させ、その上にスピコート法で PS 薄膜を作製し、真空中 80 °C で 12h アニールした。別のスライドガラス上に作製し、大気中 50 °C で 1h アニールした P2CS 薄膜を水面展開法で下部電極上に作製した PS 薄膜の上に積層させた。同じようにして PS 薄膜も積層させ、上部電極 Al を真空蒸着させることで3層の PS/P2CS/PS 積層薄膜コンデンサを作製した。膜厚は溶液の濃度、スピコートの回転数を変更させることで調節した。積層試料の上下の PS 薄膜の作製条件は同じにして、膜厚が等しくなるようにした。上記の方法で作製したコンデンサを用いて、誘電緩和測定を行った。(上下の PS 薄膜の膜厚 15~25nm) 下部電極上にスピコート法で薄膜を作製し、80 °C で 12h アニールした単層の P2CS も誘電測定を行った。誘電測定には、Agilent 社製 LCR メーター 4284A と E4980A を用いた。(温度範囲 0~150 °C、周波数範囲 20Hz~1MHz、昇降温速度 1K/min) また、バルク状態の各試料の  $T_g$  を測定するため示差走査熱量測定 (DSC、昇降温速度 10K/min) も行った。

## &lt;結果・考察&gt;

はじめに、誘電緩和実験で測定した電気容量実部の変化から、ガラス転移温度  $T_g$  を導出した。

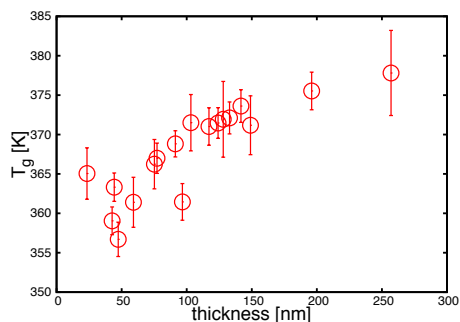


Fig.2 The dependence of  $T_g$  of PS/P2CS/PS stacked thin films on thickness of P2CS layer.

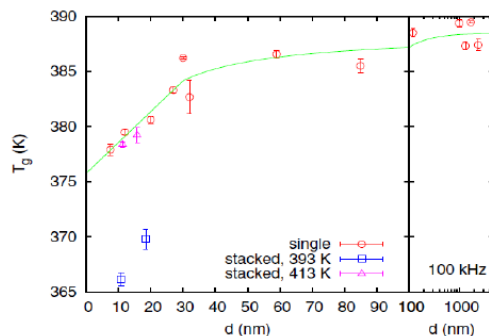


Fig.1 Thickness dependence of  $T_g$  for single thin films of P2CS and P2CS stacked thin films annealed at 393K and 413K, respectively. [1]

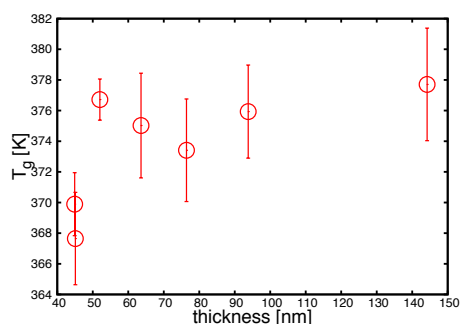


Fig.3 The dependence of  $T_g$  of single P2CS thin film on thickness.



PS/P2CS/PS 積層試料の中央の P2CS の膜厚を小さくしていくと積層試料の  $T_g$  が低下していく様子が確認できた。(Fig.2) この膜厚変化に伴う  $T_g$  の低下は、P2CS 単層薄膜の誘電緩和実験で報告されている  $T_g$  の低下と一致している。[1] P2CS 単層薄膜の  $T_g$  の変化と積層薄膜の結果を比較してみると、積層薄膜のほうが  $T_g$  の減少幅が大きく、P2CS 膜厚が同じ時の  $T_g$  はより小さいことがわかる。

次に、誘電損失の温度分散を見てみると、どれも大きく 1 つのピークを持ち、中央の P2CS の膜厚が小さくなるとピーク温度  $T_\alpha$  がわずかに低下していくのが確認できた。 $T_\alpha$  が低温側にシフトしたということは、 $\alpha$  過程が速い運動性を持つようになったということで、 $\alpha$  過程が活発であると言える。ガラス転移とは実験的に、 $\alpha$  過程が凍結してしまうことなので、 $\alpha$  過程が活発であれば  $T_g$  も低下する。この結果は、電気容量実部から得られた  $T_g$  の低下と一致する。次に、誘電損失の周波数分散を見てみる。どの試料も低周波側にピークを持ち、中央の膜厚が小さいものほどピーク周波数  $f_{max}$  は大きく、ピークが広がりを持つようになった。

誘電損失の周波数分散を、各層に Havriliak-Negami 方程式 (式 1) を適用した、積層モデルの式で fitting した。

$$\epsilon^* = \frac{\Delta\epsilon}{(1 + (i\omega\tau)^\alpha)^\beta} + \epsilon_\infty \quad (1)$$

fitting から求めた各温度のピーク周波数  $f_{max}$  と、電気容量実部から求めた  $T_g(\tau = (2\pi f_{max})^{-1} = 10^3 \text{sec})$  を Arrhenius plot に表すと、式 (2) で表される Vogel-Fulcher-Tammann(VFT) 式によく従うが確認できた。(Fig.4)

$$f(T) = f_0 \exp\left(-\frac{U}{T - T_0}\right) \quad (2)$$

さらに、Arrhenius plot から  $T_g(\tau = 10^3 \text{sec})$  での傾きを、fragility index  $m$  として導出すると、中央の P2CS の膜厚が小さくなると、fragility index  $m$  も低下していく傾向が見られた。(式 3)[2]

$$m = \left[ \frac{d(\log_{10}\tau)}{d(1/T)} \right]_{T=T_g} \quad (3)$$

以上の結果から、PS/P2CS/PS 積層薄膜において中央の P2CS の膜厚を小さくすると、 $\alpha$  過程が活発になり、ガラス転移温度  $T_g$  が低下することが確認できた。これには積層間の界面が強く影響を与えていると考えられる。また、中央の P2CS の膜厚が小さくなると、より strong なガラスに変化していくことがわかった。(Fig.5)

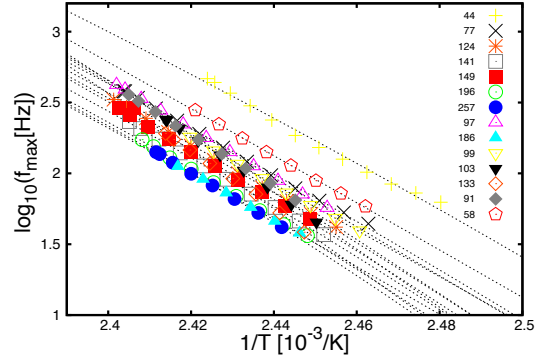


Fig.4 Dispersion map for the  $\alpha$ -process of PS/P2CS/PS stacked thin films.

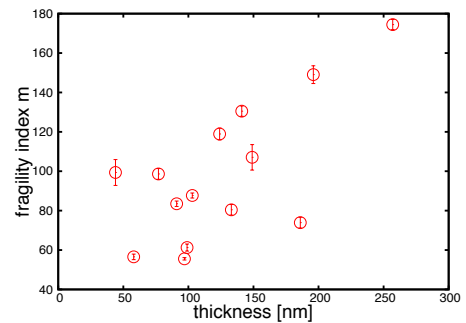


Fig.5 The dependence of fragility index  $m$  on thickness of P2CS for PS/P2CS/PS stacked thin films.

[1] K. Fukao, Y. Oda, K. Nakamura, and D. Tahara, Eur. Phys. J. Topics **189**, 165-171 (2010)

[2] K. Fukao, T. Terasawa, Y. Oda, K. Nakamura, and D. Tahara, Phys. Rev. E **84**, 041808(2011)

## 温度変調 DSC を用いた乾燥 Tetra-PEG のガラス転移の研究

(京工繊大院) ○上田 直輝 (Naoki UEDA)、中内 賢吾、辰巳 創一  
 (東大院工) 酒井 崇匡、(京工繊大院) 八尾 晴彦、猿山 靖夫  
 TEL 090-1146-9004 , e-mail m5617004@edu.kit.ac.jp

**【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である。また、その均一性は、高分子ゲルを乾燥させて高分子骨格のみにしても維持されることが示唆されており、均一なネットワーク構造を有する高分子として格好のモデル物質である。先行研究において均一構造ゆえの測定の容易さから DLS、SANS、NES 等の散乱技術を用いた微細構造の解析はすでに行われている。本研究では、熱測定という知見でこの乾燥した均一構造を有する高分子の急冷による非晶化から、理想化された均一ネットワーク高分子ガラスの物性と構造に迫ることを試みた。具体的には温度変調可能な熱示差分装置 (DSC) を用いて、モノマー分子量、モノマー同士の結合率を操作した乾燥 Tetra-PEG の熱物性値を測定することで試料の内部構造と非晶部の性質との相関を詳細に検討した。

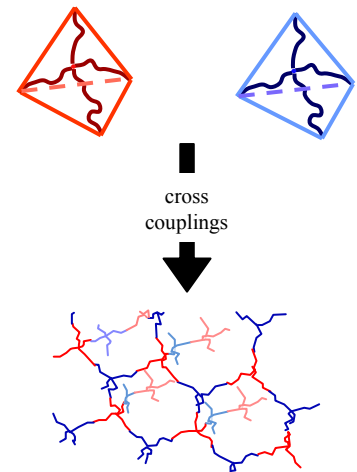


Fig.1 Schematic view of preparation method for Tetra-PEG [1]

**【実験】** モノマー分子量 ( $M_w=5000, 10000, 20000$ )、モノマー同士の末端の結合している割合である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  $80^\circ\text{C}$  で真空乾燥させたものを用いた。それぞれに対して  $100^\circ\text{C}$  で融解させ、装置内で冷却 ( $10 - 20 \text{ K/min}$ ) した試料と、スラッシュ窒素を用いて急冷 ( $100 - 1000 \text{ K/s}$ ) 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 DSC 測定と、周期的な温度変調に伴う熱流変化により可逆熱流と不可逆熱流に分離して測定することの出来る温度変調 DSC 測定を行った。従来型 DSC では融点、結晶化度、ガラス転移温度を、温度変調 DSC ではより詳細なガラス転移温度について測定した。本講演では、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  $10 \text{ K/min}$  昇温測定結果 (2) 急冷試料を用いた従来型 DSC での  $10 \text{ K/min}$  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  $60 \text{ s}$ 、温度変調振幅  $1 \text{ K}$ ) での  $0.5 \text{ K/min}$  昇温測定結果を示す。また、従来型 DSC の測定範囲は  $-45 \sim 120^\circ\text{C}$ 、温度変調 DSC の測定範囲は  $-40 \sim 80^\circ\text{C}$  で測定した。

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

Quenched Rate	Heating Rate	Method	$T_{g1}$	$T_{g2}$
20 K/min	10 K/min	DSC	No	$15^\circ\text{C}$
100 K/s	10 K/min	DSC	No	$18^\circ\text{C}$
100 K/s	0.5 K/min	TM-DSC	$-14^\circ\text{C}$	$25^\circ\text{C}$

**【結果】** (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 の結晶化度の減少が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。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、これは急冷により、結晶量と結晶厚みがともに減少し、非晶部が増加したことを示す。またモノマー分子量を操作することで融点をはじめとし、ガラス転移温度、結晶化度全ての値が大きく変化することを見出した (Fig.2)。従来型 DSC の測定結果から乾燥 Tetra-PEG の熱物性値は結合率に対してさほど影響が見られないが、モノマー分子量に対して大きな変化を示すことが考えられる。

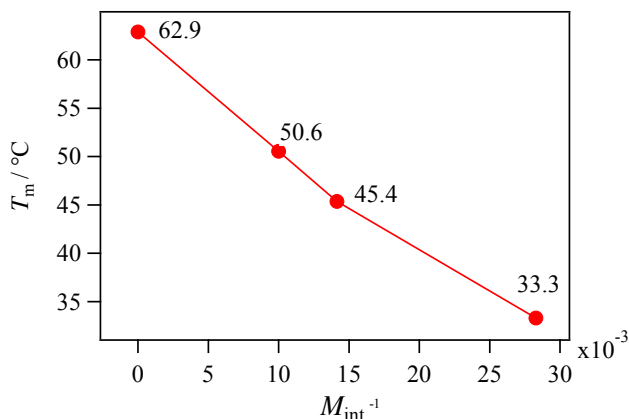


Fig.2  $M_{int}$  dependence of  $T_m$ .

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.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.3 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。以上のことは Fig.4 のガラス転移温度の結合率依存性とも整合的である。また  $T_{g2}$  は従来型 DSC で見出されたガラス転移と対応しており、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。ここで転移温度の測定法による違いは昇温速度の違いに起因していると考えられる。本講演では以上の現象と詳細な温度変調 DSC の結果から推察される試料内部の分子鎖の振る舞いや、結晶の構造について Gibbs-Thomson 効果や結節点間の分子鎖の慣性半径 ( $S$ ) を踏まえ考察する。

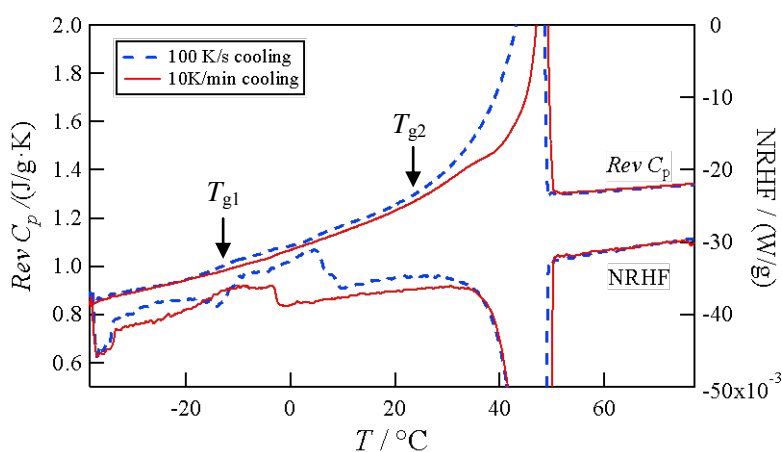


Fig.3 Reversing heat capacity and non-reversing heat flow with  $p=0.7$  obtained by temperature modulated DSC with heating.

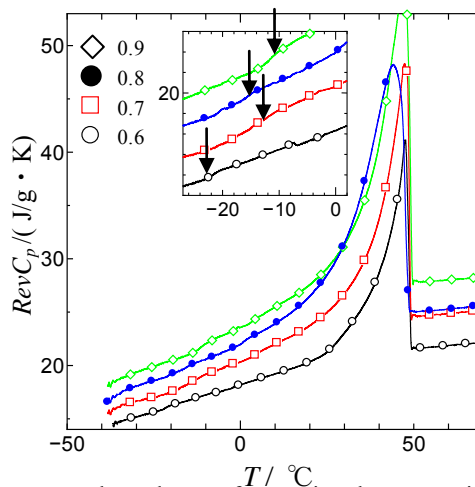


Fig.4 Temperature dependence of reversing heat capacity with  $p=0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ . Inset shows reversing heat capacity around  $T_{g1}$ .

## *n*-アルカン-楕型高分子混合系における構造形成

山口大院創成科 元村 勝登・○野崎 浩二・山本 隆 日本精蠟 西村 佳真

【緒言】ワックスに楕型高分子を少量添加することでワックスの力学物性を改質することが行われている<sup>1,2</sup>。一方、楕型高分子にワックスを少量添加した系の高次構造形成にも興味もたれている<sup>3,4</sup>。上記で用いられている楕型高分子は合成の容易さから主鎖部に極性を有するものがほとんどである。そのため、ワックスの物性改質や楕型高分子の高次構造形成が、この極性基とワックスの相互作用に支配されているのか、それとも楕型高分子の幾何学的な特徴によるものであるのかについては不明である。

そこで本研究では、鎖状分子と楕型高分子の幾何学的な特徴が混合系の構造形成に与える影響を調べるため、鎖状分子に *n*-アルカン( $n\text{-C}_N\text{H}_{2N+2}$ )、楕型高分子にポリオレフィンを用い、それら混合系の構造形成を示差熱量計分析(DSC)と X 線回折法(XRD)によって調べた。

【実験】試料の *n*-アルカンには東京化成工業社製の *n*-docosane ( $n\text{-C}_{22}\text{H}_{46}$ , (98%<)) : 以下 C22), *n*-tetracosane ( $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$ , (98%<)) : 以下 C24), *n*-octacosane ( $n\text{-C}_{28}\text{H}_{58}$ , (98%<)) : 以下 C28), *n*-triacontane ( $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$ , (98%<)) : 以下 C30), *n*-dotriacontane ( $n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$ , (98%<)) : 以下 C32), *n*-hexatriacontane ( $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ , (98%<)) : 以下 C36), を用いた。楕型高分子(以下、CLP30)は平均分子量が 33,380、主鎖の平均炭素数が 150 個程度、アルキル側鎖の平均炭素数は 30 程度であり、側鎖がアタクチックに付加しているものを用いた。炭素数 *N* の *n*-アルカンに CLP30 を *X* wt% (以下、CN-*X*CLP30 と表記) を添加した試料を  $0 \text{ wt}\% \leq X \leq 100 \text{ wt}\%$  の範囲で調製した。相転移挙動の観測は示差走査熱量分析(DSC)装置(TA instruments: DSC2920)を用いて 1°C/min で測定した。XRD プロファイルは X 線回折装置 (RIGAKU Ultima IV) を用いて試料温度を PID コントローラで制御しながら測定した。

### 【結果・考察】

Fig. 1 は C28/CLP30 の相図である。DSC 降温曲線と XRD プロファイルの降温過程の温度変化から求めた、*n*-アルカン単体結晶相と CLP30 側鎖+*n*-アルカン分子の固溶体結晶相 (β相) に相分離する共晶系の相図を示す。共晶点組成は楕型高分子の濃度 5 wt% 付近である。本研究で用いたすべての *n*-アルカンと CLP30 の混合系では基本的に同様の共晶系の相図を示した。

Fig. 2(a)-(c)は CLP30, C28 アルカンに CLP30 を 40 wt% 添加した C28-40<sub>CLP30</sub>、C28 に CLP30 を 80 wt% 添加した C28-80<sub>CLP30</sub> の室温での XRD プロファイルを示す。CLP30 の XRD プロファイルは  $2\theta = 21.4^\circ$  と  $23.7^\circ$  付近に結晶性の Bragg 反射が見られる。また、 $2\theta = 15\text{-}25^\circ$  付近には幅広い散乱が見られる。2 つの Bragg 反射はポリエチレンの斜方晶系相の 110 反射と 200 反射と同じ散乱角と散乱強度比である。CLP30 の側鎖が凝集してポリエチレンの斜方晶系相と同じ herringbone packing を形成していると考えられる。ここではこの結晶相をβ相と呼ぶ。幅広い散乱強度は非晶が残存していることを意味している。おそらく CLP30 の主鎖と側鎖の根元に使い部分が非晶として残存していると考えられる。 $2\theta = 1^\circ$  付近に散乱ピークが見られる。これは、CLP30 の側鎖の結晶領域と主に主鎖からなる非晶領域が相分離し、高次構造を形成しており、その相分離の長周期に相当する散乱ピークと考えられる。C28-80<sub>CLP30</sub> では XRD プロファイル (Fig. 2(b))、は基本的に CLP30 と同様である。非晶の散乱ピークが弱く、高次構造の長周期散乱ピークが強くなっている。Bragg 反射の位置や強度比は CLP30 と同じである。おそらく CLP30 の側鎖と C28 分子が固溶体結晶相を形成していると考えられる。基本的には CLP30 の単体と結晶構造は同じであり、β相が出現している。C28-40<sub>CLP30</sub> の XRD プロファイルでは、低角側に *n*-アルカン単体結晶相の積層長周期 Bragg 反射(00*l*)が出現している。β相の固溶限界を超えた *n*-アルカン分子が相分離して結晶化したと考えられる。

Fig. 3 は各 *n*-アルカン/CLP30 混合系の高次構造長周期 *L* の CLP30 の濃度依存性である。CLP30 の濃度が減少 (*n*-アルカン濃度が増加) するにつれ、*L* が小さくなっている。これらの長周期 *L* の振る舞いから推測した *n*-アルカン/CLP30 混合系の高次構造イメージを Fig. 4 に示す。主鎖と側鎖の根元の非晶領域を中心としてその周りを側鎖と *n*-アルカンの固溶体結晶領域が取り巻くような円筒構造体が六方晶的に配列した高次構造を形成すると推測される。



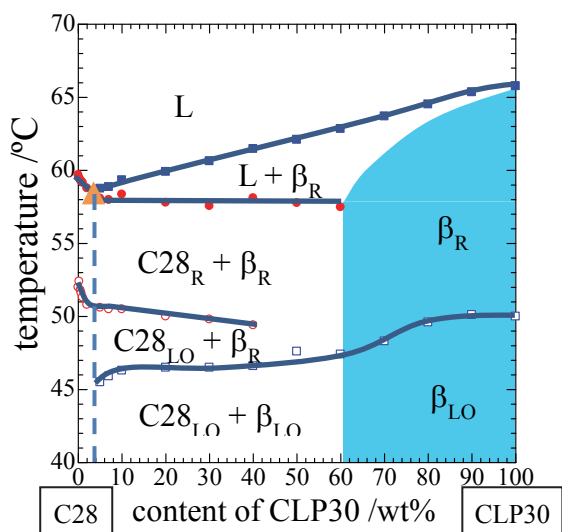


Fig. 1 Phase diagram of C28/CLP30 blends.

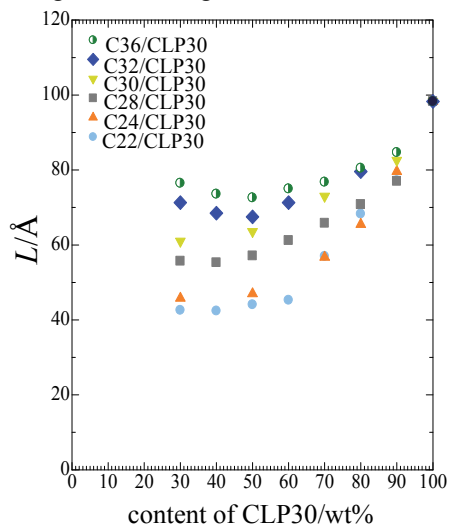


Fig. 3 Long spacing  $L$  vs. content of CLP30 of  $n$ -alkane/CLP30 blends.

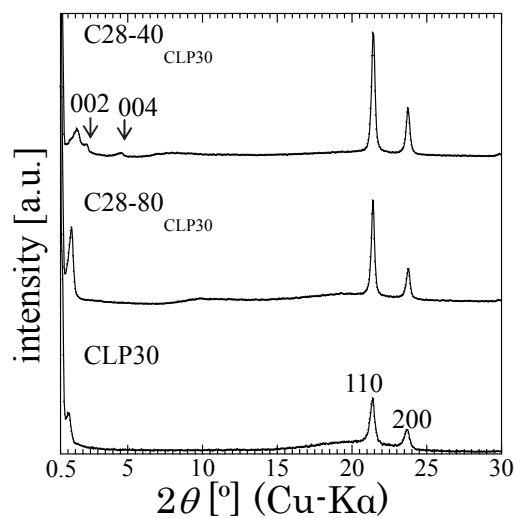


Fig. 2 XRD profile of (a): CLP30, (b): C28-40CLP30, and (c): C28-80CLP30 at room temperature.

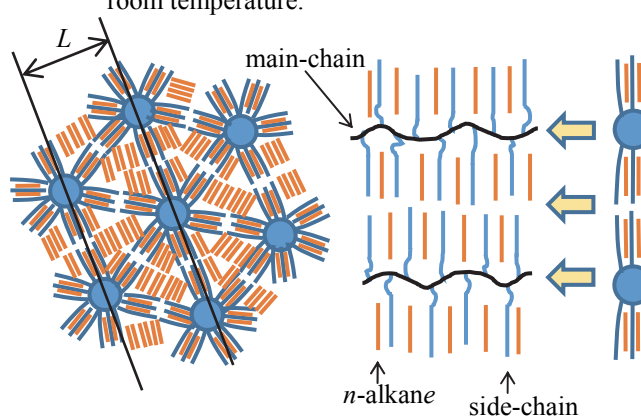


Fig. 4 Scheme of the higher-order structure of  $n$ -alkane/CLP30 blends.

1. Jun Xu, et al., Energy Fuels, 25 (2011) 573-579.
2. Jun Xu, et al., Fuel, 103 (2013) 600-605.
3. K. Inomata, et al., Polym. J. 28 (1996) 986-991.
4. K. Inomata, et al., Polym. J., 28 (1996) 992-999.

## 高分子の流動・大変形下での結晶化：分子動力学シミュレーション

山口大院理工 山本隆

**[緒言]** 高分子結晶化の分子過程の解明は現在でも挑戦的な課題である。シミュレーション技術の進歩により、ポリエチレン (PE) など比較的単純な構造を持つ高分子に対しては、かなり大きな空間スケールでの結晶化を直接に観測出来るようになった。しかし、複雑な分子構造を持つ多くの高分子では結晶化は著しく緩慢であり、計算科学的研究には未だ大きな困難がある<sup>1-3</sup>。

他方、高分子の流動場での結晶化は古くから大きな関心が持たれている。高分子融液の流動・変形によって誘起される速い結晶化は、分子シミュレーションによる高分子結晶化の“直接観察”にも恰好の研究課題を提供している。配向結晶化の分子シミュレーションに関しては既に幾つか報告されており<sup>1,4</sup>、特に PE に関しては多くの研究がなされている； 図 1 は高度に配向した液体状態からの PE 結晶化の分子過程を示す<sup>3</sup>。しかし、従来取り扱われてきた系は原子数が小さく、サイズ効果の存在、構造解析における分解能の不足、など残された課題も多い。また、現実的な興味深い分子構造を有する系（典型的ならせん高分子アイソタクチックポリプロピレン iPP など）での結晶化は、流動下においてさえも非常に緩慢でその計算科学的研究には大きな困難が残されている。ここでは、PE と iPP に焦点を絞って、流動・変形下における結晶化について、我々の最近の研究を紹介する。

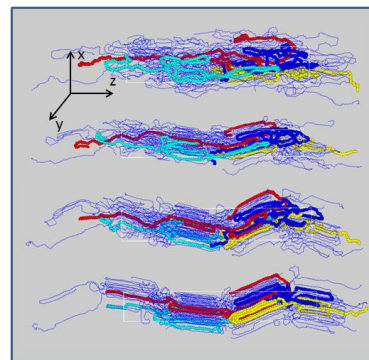


Fig. 1 Crystallizing chains from oriented states. Colored molecules (red, blue and light blue, and yellow), have originally extended, medium, and contracted conformations, respectively.

### [分子モデルと計算法]

**PE ...** 炭素数 500 の PE の 150 分子系 (75000 原子系：以前の研究<sup>3</sup>の約 7 倍のシステムサイズ) を考える。融点や結晶構造を比較的忠実に再現する united-atom model を用いる。MD 計算には OCTA の COGNAC を用いた。三次元の周期境界条件と体積一定の条件下で、360K (融点近傍) で一軸伸長を行い高度に配向した液体を作成し、様々な伸長応力状態での等温結晶化過程を観測した。

**iPP ...** 分子鎖のモデルとしては従来と同様に、united-atom model (Martin-Siepmann) を用いた<sup>1</sup>。システムとしては、50 モノマー鎖の 160 分子系 (以前の研究<sup>1</sup>の 4 倍のシステムサイズ)、および高分子量 iPP (200 モノマー鎖) の 40 分子系を考えた。以前と同様に、十分高温で等方的な液体を作成し、それを一軸 (z 軸) 延伸することによって配向非晶質状態を作成した。この配向試料を出発点として、結晶化条件の探索と結晶化の観測を行った。計算は、OCTA の COGNAC を用いて、Loose-coupling 法 (Brown-Clarke) による温度圧力制御を用いた。

### Crystallization under flow or deformation in linear and helical polymers

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 / deformation and flow / molecular dynamics simulation

**Abstract:** Molecular simulations are attracting increasing interest in these days as powerful tools to reveal the molecular mechanism of polymer crystallization. Most of the previous studies are concerned with crystallization from quiescent melt, and they treat crystallization almost exclusively in simple linear polymers such as polyethylene. The present work is about our recent challenges to the crystallization in the helical polymer (isotactic polypropylene) as well as in the linear polymer (polyethylene), both under large deformation and/or shear flow. A point of emphasis is on the transient metastable phases during the early stage of crystallization.

[結果] 等方的な液体を z 軸方向に急速に伸長させる；1ns で 2.7 倍伸長。最終状態での引っ張り応力は  $\tau_z=68\text{MPa}$  となった (図 2)。伸長過程で既に小さな秩序領域の発生が観測される。この配向液体状態を出発構造として、三通りの一定引張応力 ( $\tau_z = 0 \text{ MPa}, 15 \text{ MPa}, 45\text{MPa}$ ) での結晶化を観察した。各々の結晶化条件の下での結晶核の数やサイズの時間発展を解析した。図 3 は、 $\tau_z = 15\text{MPa}$  での核発生初期

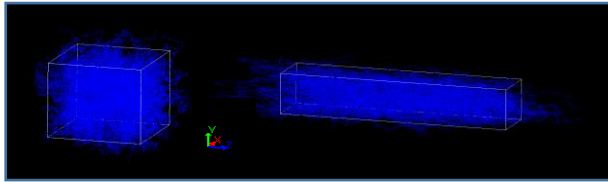


Fig.2 Uniaxial elongation of PE melt at 350K along the z-axis.

での核の様子である。この図や核の形の定量的な解析から、この条件下では核は等方的に成長していることが分かる。

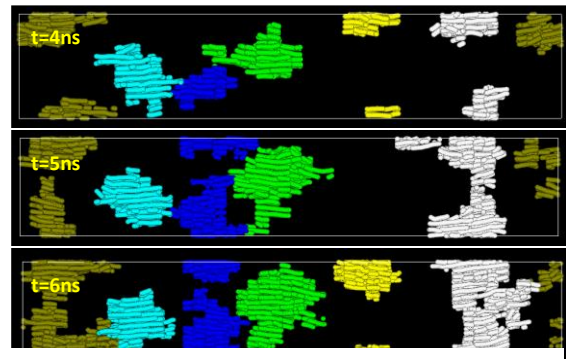


Fig.3 Initial growth of nucleating clusters (350K, 15MPa) at indicated times.

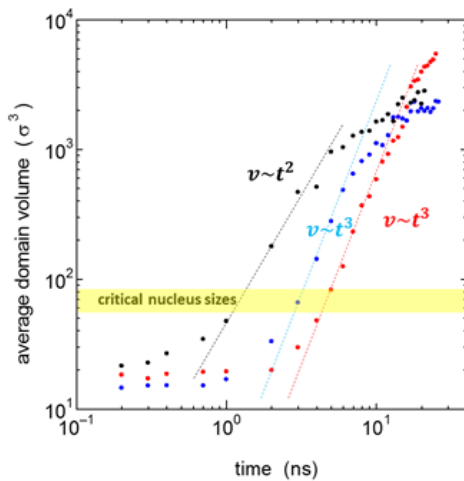


Fig.4 Growth in average sizes of the clusters during initial processes of nucleation; for  $\tau_z=45$ (black), 15(blue) and 0(red). Critical nucleation is considered to take place around the size indicated by yellow tape.

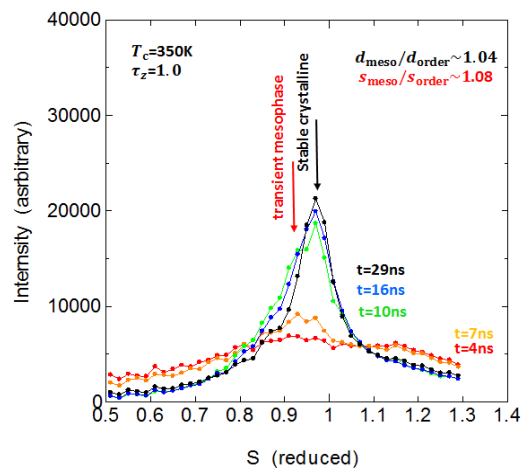


Fig.5 WAXS diffraction patterns during the initial process of nucleation at 350K and  $\tau_z=15\text{MPa}$ . During the onset of ordering the reflection due to the transient mesophase is clearly noticed.

画像処理アルゴリズムを用いて、結晶化の初期過程での核の形やサイズを定量的に解析することが出来る。図 4 は、核サイズの時間発展を表したものであり、強い伸長応力下 ( $\tau_z=45\text{MPa}$ ) での結晶化を除いて、核のサイズが時間の三乗に比例して増大していることが分かる。図 5 は、結晶化の初期における結晶構造を、X線広角反射プロフィールを用いて調べたものであり、結晶化の初期において過渡的な中間相が出現していることを示している。

iPP の研究についても、最近の研究を紹介したい。

#### [参考文献]

- (1) T. Yamamoto, *Macromolecules* **47**, 3192 (2014)
- (2) N. A. Romanos and D. N. Thoeodorou, *Macromolecules*, **43**, 5455 (2010)
- (3) T. Yamamoto, *Understanding Soft Condensed Matter via modeling and computation* (W. Hu and AC. Shi Ed. World Scientific 2011)
- (4) T. Yamamoto, *Polymer*, **54**, 3086 (2013)

## 融点近傍の成長速度についての二、三の議論

田所大輔<sup>1</sup>, 小西隆士<sup>1</sup>, 深尾浩次<sup>2</sup>, 宮本嘉久<sup>1</sup><sup>1</sup> 京都大学大学院人間・環境学研究科 <sup>2</sup> 立命館大学大学院理工学研究科)<sup>1</sup>Tel: 075-753-6775, E-mail: tadokoro.daisuke.24z@st.kyoto-u.ac.jp

キーワード: 成長速度モデル / 小角 X 線散乱測定 / ギブス・トムソンの関係式 / 平衡融点 / メソ相 / ポリトリメチレンテレフタレート

## 【諸言】

高分子の結晶化を特徴付ける重要な因子は過冷却度  $\Delta T = T_m^\infty - T_c$  ( $T_m^\infty$ : 平衡融点、 $T_c$ : 結晶化温度) であり、結晶化温度を融点からどの程度離れたところに設定するか、そしてその時の結晶化の成長機構や形態がどう変化するかが議論され続けてきた。代表的なものに、Lauritzen, Hoffman, Miller らによるレジーム I II III 転移がある。他には、Keller らによるある温度 ( $T_{tr}$ ) を境に、結晶相とアモルファス相の中間安定性を持つメソ相を通過した結晶化が起きるといふレジーム AB 転移などが知られている。

Keller によるレジーム AB 転移 (two modes of growth) は、融点とサイズの平衡線であるギブス・トムソンの関係式を出発点としている<sup>[1]</sup>。一方、レジーム I II III 転移は、Lauritzen-Hoffman の高分子結晶成長モデル (LH モデル) に従って、 $\log(G/\beta)$  vs  $1/T_c \Delta T$  ( $G$ : 成長速度  $\beta = \exp\{-U^*/(T_c - T_v)\}$ : 粘性項) をプロットし、それぞれのレジームでの傾きを  $K^I$ 、 $K^{II}$ 、 $K^{III}$  ととすると、 $K^I = K^{III} = 2K^{II}$  となりそれに対応したセグメント成長のモデルが構築されている<sup>[2]</sup>。その理論に従った実験結果が多数報告されているが、粘性項の活性化エネルギーである  $U^*$  と  $T_m^\infty$  の値をうまく調整して、 $K^I = K^{III} = 2K^{II}$  に合うようにしている論文なども見られる<sup>[3]</sup>。

我々はポリトリメチレンテレフタレートに対し、小角 X 線散乱測定を行い、Keller モデルが言うような融点とラメラ厚の関数がある値 ( $T_{tr}$ ) を境とした折れ曲がりの有無について調べた。その結果、 $T_{tr} = 215^\circ\text{C}$  を境とした折れ曲がり確認された。そしてその平衡線に従い、平衡融点  $T_m^\infty$  を小角データにより外挿した<sup>[4]</sup>。

本研究では、得られた平衡融点の値を用いて、成長速度の温度依存性の詳細解析を行う。まず  $T_{tr}$  周辺の成長速度の変化を見るために、融点近傍の成長速度を測定した。 $T_{tr}$  より上の結晶化温度では、その結晶化プロセスは LH モデルに従うと考えられる。しかし  $T_{tr}$  より下での高分子の結晶成長は、Keller の言う mode B 成長 (アモルファス相→メソ相→結晶相の多段階ステップ成長) に対応するために、LH モデルの改良が必要となる。同時に、 $T_{tr}$  を境とした関数  $\log(G/\beta)$  vs  $1/T_c \Delta T$  の傾きの変化 ( $K^I = 2K^{II}$  に取って変わるもの) をメソ相経由モデルで説明をしなければならぬ。また、mode B 成長において、 $K^{III} = 2K^{II}$  に対応する変化点の有無についても検証する必要がある。



## 【実験】

実験サンプルにはポリトリメチレンテレフタレート (PTT) を用いる。結晶厚 (ラメラ厚) は小角 X 線散乱実験 (SAXS) により行い、シンクロトロン放射光施設 SPring-8 (ビームライン: BL40B2) で測定した。カメラ長は 1500mm、X 線波長は  $\lambda = 0.9 \text{ \AA}$ 、散乱ベクトル  $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$  (計測  $q$  レンジは、 $0.01 \sim 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ ) にそれぞれ設定した。2 枚のカプトンフィルムで挟んだサンプル厚は照射前で約  $200 \text{ \mu m}$ 。融点の決定は、SAXS データと示差走査型熱量計 (DSC、SHIMADZU DSC-60) による熱収支データにより行った。成長速度の測定は、光学顕微鏡 (OM、NIKON Eclipse ME600) とそれに設置したビデオカメラ (SONY HDR-XR550V) によって行った。結晶化温度の設定は、SAXS:  $160^\circ\text{C} \sim 210^\circ\text{C}$ 、OM:  $160^\circ\text{C} \sim 225^\circ\text{C}$  である。SAXS、DSC 共に、結晶化が十分に完了したと時間から、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$  の昇温速度で昇温させその融解過程も観察した。

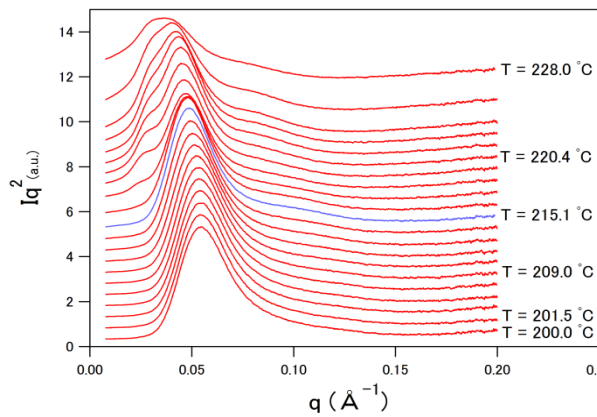
## 【結果・考察】

Fig.1 は、 $200^\circ\text{C}$  で結晶化させた PTT を  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  での昇温過程での SAXS 曲線、 $q^2 I(q)$  vs  $q$ 、の時系列変化である。Fig.2 は、同様に  $200^\circ\text{C}$  で結晶化させた PTT の  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  での昇温時の DSC 曲線とそれに対応する  $q^2 I(q)$  の積分強度 invariant  $Q$  である。Fig.2 中の矢印は、吸熱反応の開始点を示している。その開始点は、Fig.1 中の青色の SAXS 曲線に対応する。吸熱反応の途中では、高分子の融解過程特有の再結晶化も同時に始まってしまうので、吸熱反応が始まる直前 (つまり溶ける直前) を結晶の融点とした。

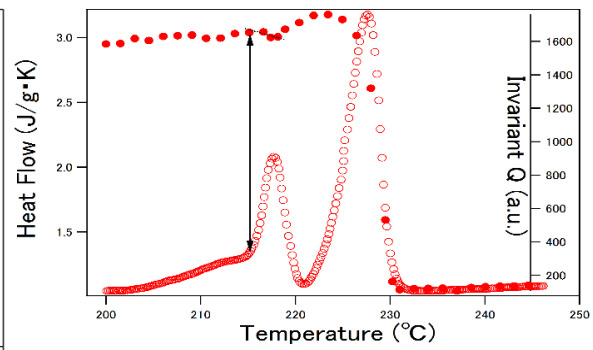
そうして決めた融点における SAXS 曲線から Strobl の方法<sup>5)</sup>によってラメラ厚を得た。結晶化条件は、 $T_c = 160, 170, 180, 190, 195, 200, 205, 210^\circ\text{C}$  で測定し、上で述べた融点でのラメラ厚をそれぞれに対して計算した。Fig.3 に示した赤色の●がそのデータである。また赤色の○と青色の○は、それぞれ  $160^\circ\text{C}$  と  $200^\circ\text{C}$  で結晶化させた PTT の昇温時の時系列 SAXS 曲線から得たラメラ厚の変化である。Fig.3 はイントロで述べたギブス・トムソンの関係式に対応しているわけだが、確かに直線の折れ曲り点が  $215^\circ\text{C}$  に見て取れる。そして Fig.3 から、PTT の結晶成長は  $T_{tr} = 215^\circ\text{C}$  を持った Keller による mode A と B を持ったモデルに従うと考えられる。

Keller モデルでは平衡融点はいくつか存在する。アモルファス相を A/a、メソ相を M/m、結晶相を C/c という記号で記すと、AC 間の平衡線を  $\ell^{-1} \rightarrow 0$  で外挿した温度が  $(T_m^\infty)_{ac}$  であり、同様にして、MC 間の  $(T_m^\infty)_{mc}$  が外挿される。 $T_c > T_{tr} = 215^\circ\text{C}$  での結晶化は、 $(T_m^\infty)_{ac} = 260^\circ\text{C}$  から計算された結晶化駆動力  $\Delta T$  を持った AC 相転移が起き、LH モデルで捉えることが出来る。

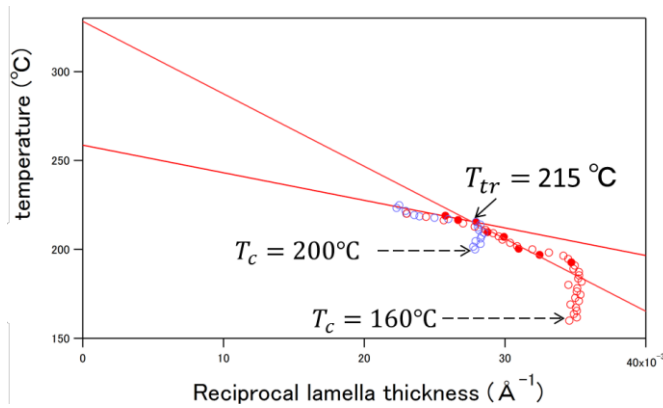
Fig.4 は、 $(T_m^\infty)_{ac} = 260^\circ\text{C}$  の値からの  $\log(G/\beta)$  vs  $1/T_c \Delta T$  プロットである。ここで、 $U^* = 1500 \text{ kcal}$ 、 $T_V = T_g - 30^\circ\text{C}$  とした。確かに、 $215^\circ\text{C}$  付近で傾きの変化が観察され、Fig.4 中に描いた実線と点線の傾きは約 2 倍違っている。更に、 $195^\circ\text{C}$  付近で、その点線からズレていることも見て取れる。本発表では、 $T_c < T_{tr} = 215^\circ\text{C}$  での結晶化において、どのように LH モデルを修正すればよいか、そしてそのとき、 $195^\circ\text{C}$  付近でのズレは現れるのか、また  $T_{tr} = 215^\circ\text{C}$  近傍での傾きの変化は如何に説明できるのか、について議論したい。



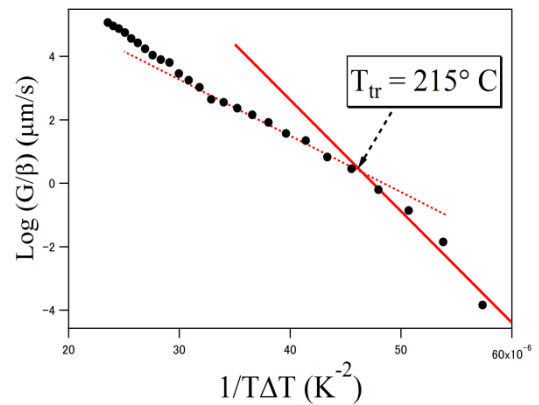
**Fig.1**  $q^2 I(q)$  during heating at a rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  after crystallization at  $200^\circ\text{C}$



**Fig.2** DSC curve and the invariant  $Q$  on heating after isothermal crystallization at  $200^\circ\text{C}$ . The arrow indicates the melting temperature. (●: invariant  $Q$  ○: Heat Flow)



**Fig.3** Gibbs-Thomson line  
●: lamellar thicknesses at melting temperature  
○: the variations of lamellar thicknesses after crystallization at  $160^\circ\text{C}$  and  $200^\circ\text{C}$



**Fig.4**  $\log(G/\beta)$  vs  $1/T_c \Delta T$   
 $(T_m^\infty)_{ac} = 260^\circ\text{C}$

- [1] A.Keller et al., J. Mater. Sci., 29, 2579, (1994).
- [2] J.I.Lauritzen Jr. and D. Hoffman, J. Appl. Phys., 44, 4340 (1973).
- [3] F.J.Medellin-Rodriguez, P.J.Phillips, J.S.Lin, Macromolecules, 28, 23 (1995).
- [4] D.Tadokoro, T.Konishi, K.Fukao, Y.Miyamoto, 65<sup>th</sup> SPSJ, Kobe Convention Center, (2016).
- [5] G.Strobl, The Physics of Polymers Third Edition, Appendix A4, Springer, (2007)

## ポリトリメチレンテレフタレート（PTT）のガラス転移温度付近での結晶化挙動について

京大院人・環 ○小西隆士・岡本大督・田所大輔・川原圭貴・宮本嘉久

**【緒言】** 結晶性高分子を熔融状態から冷却、もしくは、ガラス状態から昇温させると結晶化が進行する。その際のモルフォロジーはラメラ構造やノジュール構造などが知られており、特にラメラ構造の場合には、それらが積層することにより、数十 $\mu\text{m}$ 程度の球晶を形成する。ラメラ構造の成長過程は二次核形成成長のモデルである Lauritzen- Hoffman モデル（LH モデル）で説明されている。また、LH モデルが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も提案されている[2-4]。

このように、高分子における結晶成長過程についてはいまだ議論されているが、結晶核が生成される機構についてはもっとわかっていない。一般的には、熔融状態から臨界サイズを超えた結晶核が生成するとされているが[1]、高分子では核生成の際、どのように長い高分子鎖が折りたたまれるかについてすら、明らかにされていない。また、いくつかの高分子物質で結晶化誘導期に密度揺らぎの存在が観測されており[5]、理論[6]や計算機[7]によるアプローチも成されている。しかしこの密度揺らぎの原因については十分に理解されたとは言いがたい。

最近、ポリトリメチレンテレフタレート（PTT）のガラス状態からの結晶化誘導期において、局所的配向の存在が蛍光スペクトルにより報告され[8]、実際に、密度揺らぎの存在が小角 X 線散乱(SAXS)を用いた実験によって報告されている[9]。しかしながら、その密度揺らぎの起源については十分に理解されていない。そこで、本研究では、PTT の結晶化誘導期に起こる密度揺らぎの原因について明らかにすることを目的として、ガラス状態およびメルト状態からのガラス転移温度付近での PTT の結晶化過程を、小角/広角 X 線散乱測定(SAXS / WAXD)、示差走査型熱量測定(DSC)を用いて詳細に調べた。

**【実験】** 本実験では融点が 232  $^{\circ}\text{C}$ 、ガラス転移温度（ $T_g$ ）が 46  $^{\circ}\text{C}$ （DSC 測定）の PTT を用いた。この PTT を 280  $^{\circ}\text{C}$  で融解させた後、0  $^{\circ}\text{C}$ （氷水）にクエンチすることで、ガラス状態の PTT を得た。このサンプルの、30  $^{\circ}\text{C}$  から 280  $^{\circ}\text{C}$  までの昇温過程（10 K/min）および 50 - 70  $^{\circ}\text{C}$  でのアニール過程について、DSC 測定（DSC-60、島津製作所社製）および SAXS/WAXD 同時測定を行った。さらに、メルト状態から 59  $^{\circ}\text{C}$  での等温結晶化過程についての SAXS/WAXD 同時測定を行った。SAXS/WAXD 同時測定は SPring-8 の BL40B2 を利用し、波長 $\lambda$ : 0.9  $\text{\AA}$ 、カメラ距離: 約 100mm (WAXD) / 約 1500mm (SAXS) および波長 $\lambda$ : 1.2  $\text{\AA}$ 、カメラ距離: 約 100mm (WAXD) / 約 3000mm (SAXS) の条件のもと実験を行った。散乱ベクトルの大きさは  $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$  とした。ここで、 $\theta$  は散乱角である。

**【結果・考察】** Figure 1 にガラス PTT の昇温過程における DSC 測定の結果を示す。約 45  $^{\circ}\text{C}$  でガラス転移が、65  $^{\circ}\text{C}$  から結晶化が起こり、その結晶は最終的に 232  $^{\circ}\text{C}$  で融解する。

Figure 2 にガラス PTT の SAXS 散乱曲線  $I(q)$  の温度依存性を示す。密度揺らぎに起因するとみられる低角側の強度の立ち上がりが  $I(q)$  は 62  $^{\circ}\text{C}$  から起こり、65  $^{\circ}\text{C}$  で極大を迎えた後に減少する傾向が見える。また、この密度揺らぎの減少開始と同時に、結晶の長周期に起因するとみられるピークが広角側で観測された。Figure 3 に  $q = 0.008 \text{ \AA}^{-1}$  と  $0.08 \text{ \AA}^{-1}$  における  $I(q)$  の温度依存性を示す。この図からも、結晶化の直前に揺らぎに起因する低角側の強度増大が観測され、その低角側の散乱強度は広角側の長

周期による散乱強度の増大とともに減少する様子がはっきりとわかる。また、DSC 測定では 65 °C から結晶化が開始し、SAXS の不変量の温度依存性からも DSC と同様の依存性が確認することができる。すなわち、結晶化が開始する前に揺らぎが観測され、結晶化が開始するとその揺らぎが減少していることを示している。この揺らぎは、二相モデルでよく用いられる Debye-Bueche 式  $I(q) = A/(1+\xi^2q^2)^2$  でよくフィットできた (Figure 4)。ここで、 $A$  は定数、 $\xi$  は揺らぎの相関長である。また、メルトからの 59 °C における PTT の等温結晶化の SAXS 曲線についても、ガラス結晶化過程と同様に密度揺らぎが観測された。本発表ではガラスおよびメルトからの等温結晶化過程での SAXS 測定の結果についてより詳しい検討を行う予定である。

**【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. et al. 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.

[3] Strobl, G. et al. *Eur. Phys. J. E* **2005**, *18*, 295.

[4] Konishi, T. et al. *Macromolecules* **2016** (in press).

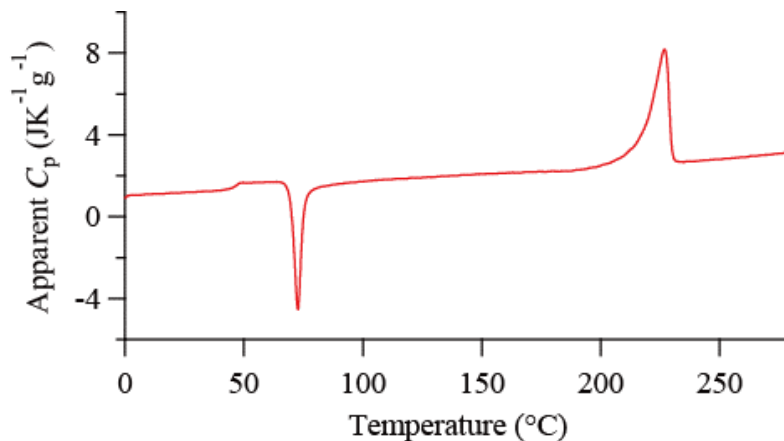
[5] Kaji, K. et al. *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *191*, 187.

[6] Olmsted P. D. et al. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 373.

[7] Gee R. H. et al. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 39.

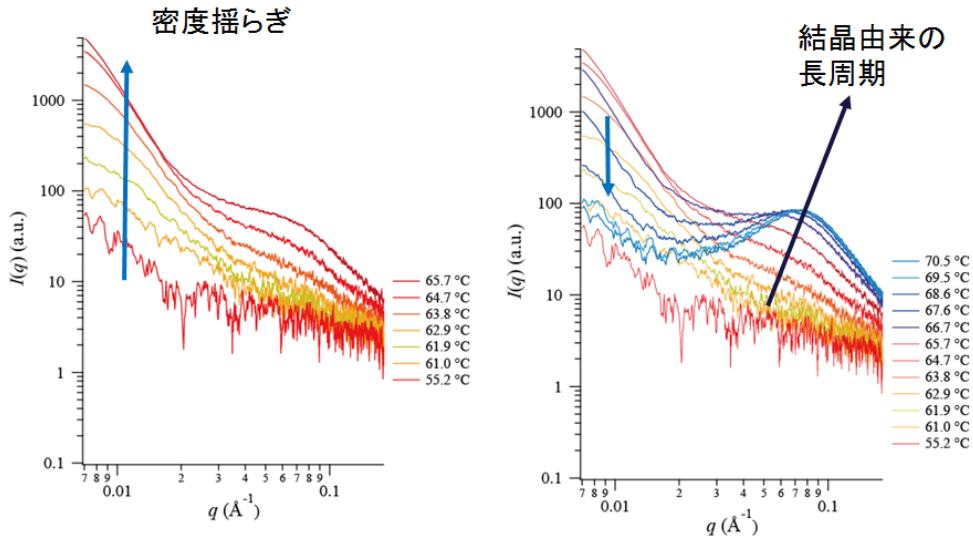
[8] Luo W. et al. *Macromolecules* **2008**, *41*, 7513.

[9] Chuang W. T. et al. *Macromolecules* **2011**, *44*, 1140.

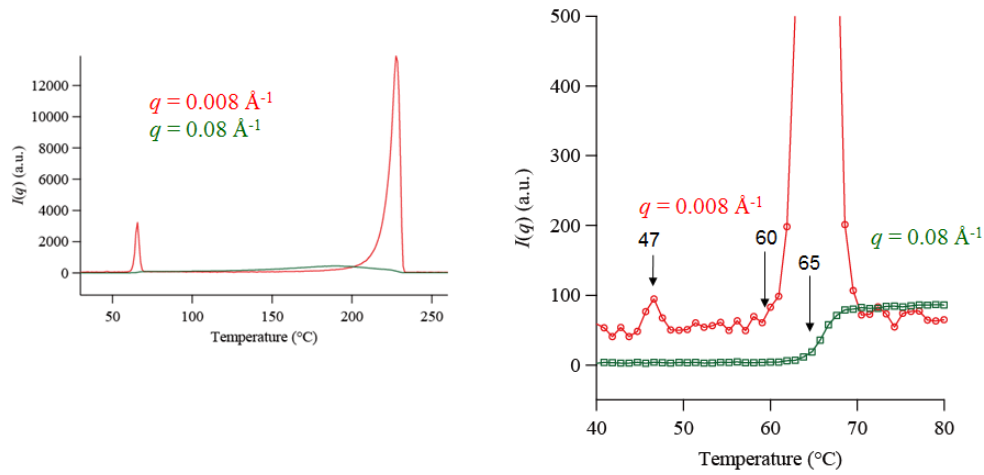


**Figure 1.** DSC curves in the heating process of glassy PTT at a heating rate 10 K/min.

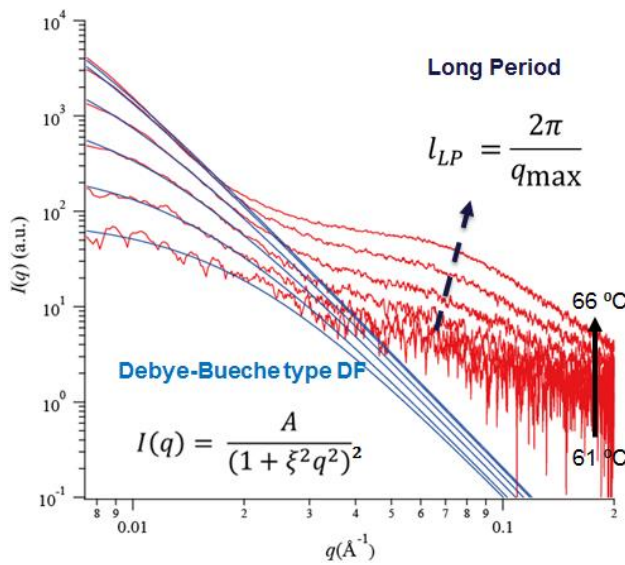




**Figure 2.** Temperature evolution of SAXS curves in the heating process of glassy PTT at a heating rate 10 K/min.



**Figure 3.** Temperature evolution of  $I(q)$  at  $q = 0.008$  and  $0.08 \text{ \AA}^{-1}$  in the heating process of glassy PTT at a heating rate 10 K/min.



**Figure 4.** Fitting curves for SAXS curves in the heating process of glassy PTT using the Debye-Bueche equation.

## ベシクルの分裂シミュレーション

山口大院創成科学 ○浦上直人

## 【はじめに】

生命現象において、細胞分裂は最も重要なプロセスのひとつである。細胞が分裂する際、これまで様々なタンパク質が関与していることが分かっている。しかしながら、近年、L型菌と呼ばれる細胞壁をもたないバクテリアは、分裂するために重要となるタンパク質が無くても分裂することが報告されている<sup>1)</sup>。こうしたL型菌の分裂形態は、初期の生命に非常に近いとされてきた<sup>2,3)</sup>。一方、シリンダー型と逆コーン型の2種類の脂質で構成したベシクルは、タンパク質が存在しなくても、温度上昇による膜面積の増加によって分裂することが報告されている<sup>2,3)</sup>。これらの実験結果は、ある物理的条件が満たされることで細胞分裂することが可能であることを示唆している。そこで本研究では、分子動力学シミュレーションによりベシクル分裂を再現し、分裂するために必要な物理的条件を明らかにすることを目的とする。

## 【シミュレーション方法】

脂質分子を親水性2粒子、疎水性4粒子をもつ直鎖上分子とし、脂質を構成する粒子の大きさを変えることで、シリンダー型と逆コーン型脂質をモデル化した。水分子は親水性1粒子とした。シリンダー型脂質分子を5,200、逆コーン型脂質分子を1,300、合計6,500の脂質分子でベシクルを構成し、水分子数211,000を配置した系で、温度・圧力一定のシミュレーションを行った。シミュレーションポテンシャルはMarkvoortら<sup>4)</sup>のものを参考にした。

## 【結果と考察】

Fig. 1 にシミュレーションで再現したベシクル分裂の様子を示す。Fig. 1(a) は初期状態であり、洋ナシ型のベシクルを使用した。ベシクル内の水分子数は13,376とし、2分子膜の外側と内側の脂質分子数差は $\Delta N = 2,384$ とし、2分子膜の内側に逆コーン型の脂質分子を多く配置した。時間経過とともに洋ナシ型のベシクルのネック部分が細くなり、ベシクル内の水分子が2つの領域に分かれ、ベシクルはstalkでつながったlimiting shapeに変化した(Fig. 1(b))。その後、stalkが切れ、ベシクルの分裂を再現することができた(Fig. 1(c))。当日は、ベシクル分裂に関する詳しい解析結果を紹介する予定である。

## 【参考文献】

- 1) M. Leaver, P. Dominguez-Cuevas, J. M. Coxhead, R. A. Daniel, and J. Errington, *Nature*, **457** (2009) 849
- 2) Y. Sakuma and M. Imai, *Phys. Rev. Lett.*, **107** (2011) 198101.
- 3) T. Jimbo, Y. Sakuma, N. Urakami, P. Ziherl, and M. Imai, *Biophys. J.*, **110** (2014) 1551.
- 4) A. J. Markvoort, *et al.*, *Biophys. J.*, **99** (2010) 1520.

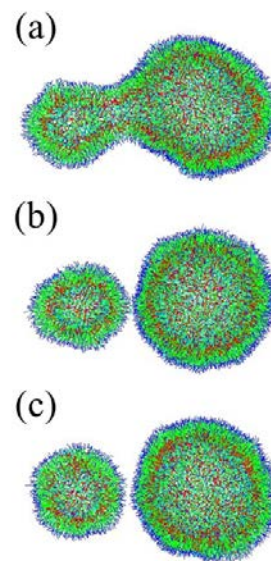


Fig. 1 Simulation snapshots for vesicle division. (a) Initial state, (b) limiting shape, (c) vesicle division.

## A lecture of energy issue using $\Delta$ (onigiri) as an energy unit.

KOYAMA, Akira

Department of General Education, National Institute of Technology, Toyota College

Eisei-cho 2-1, Toyota-shi, Aichi, 471-8525, Japan

### ABSTRACT

I introduce an energy unit of " $\Delta$ " (onigiri) which is equal to food calories of a simple rice ball of 200 kcal, in order for students to be able to consider energy issue. As the results of discussion about energy consumption at various level of human activities with the unit of  $\Delta$ , the replacement of the energy to the number of a specific food (1) is effective when one familiar to the food wants to recognize the absolute value of the consumed energy ranging from a personal use to a nation's one, and (2) does not have much meaning when one compare the values of the energies among international regions or nations. Tables to convert the energy units including  $\Delta$  are shown for convenience.

### INTRODUCTION

When we talk to students about energy issue, we have a trouble because there are various units expressing the energies. For example, the energy of power companies is expressed by kWh, the one of gas companies is done by Joule, and that of oil companies is done by toe (tonnes of oil equivalent) or boe (barrels of oil equivalent). There are not so many students or general publics who can imagine how large the energies expressed by those units are.

By the way, food-calories display has long been established. It would be easier to recognize the energies by replacing those to the number of a specific food. Because the calories of an onigiri sold at the Japanese convenience stores is about 200 kcal, I define an energy unit as

$$1 \Delta \text{ (onigiri)} \equiv 200 \text{ kcal.}$$

And I have done a lecture for students to consider the energies consumed by various human activities.

In this presentation, I show contents of the lecture, discuss them and derive conclusions. The conclusions are trivial. But the students become able to recognize the absolute values of the consumed energies with the unit of  $\Delta$ . And we also become to know that it is crucial for many people to recognize the values, for the energy issue to be solved in future.

## ポリオキサミド（ナイロンMOMD,2）の平衡融点

山口大理<sup>1</sup>・山口大院創成科<sup>2</sup>・宇部興産<sup>3</sup>・山口大先進イノベーション<sup>4</sup>

○高野学<sup>1</sup>・野崎浩二<sup>2</sup>・中川知之<sup>3</sup>・前田修一<sup>3,4</sup>・山本隆<sup>2</sup>

**【緒言】** ポリオキサミドはジアミンとシュウ酸化合物（シュウ酸を含む）の重縮合からなるポリアミドである。低吸水性で耐薬性に優れた溶融成形可能なポリマーである。最近、メチレン数が奇数の9つであるポリノナメチレンオキサミド（ナイロン-9,2）と枝分かれがあるポリ2-メチル-1,8-オクタメチレンオキサミド（ナイロン-MOMD,2）について、高分子量の材料の合成が可能となった。この2つのポリオキサミドについては、Francoや著者らによって結晶構造が決定されている<sup>1-3</sup>。これらのポリアミドは結晶において分子内のオキサミド結合部分で分子間に水素結合を形成する。水素結合は、ナイロン9,2の場合は分子鎖に沿って[110]方向と $[1\bar{1}0]$ 方向に交互に形成される。ナイロンMOMD-2の場合は、メチル側鎖の付加位置に規則性がないことが原因で、水素結合の方向のどちらか一方に形成される。著者らはこれまでに、ナイロン-9,2とナイロン-MOMD,2について、その融解挙動を調べてきた。本研究では、Fig. 1に化学構造を示すナイロンMIMD-2の融解挙動について調べ、Gibbs-Thomsonプロットから平衡融点を推測する。

**【実験】** ナイロン-MOMD,2は宇部興産製の数平均分子量 $M_n = 15,000 \sim 27,000$ を用いた。融点測定用の試料は、試料をガラス管内入れ、真空脱気後に密封し、280°Cで10 min融解させた後、目的の等温結晶化温度 $T_c$ に設定したオイルバス中に入れ、ある結晶化時間 $t_c$ で等温結晶化させることで得た。

280°C $\rightarrow T_c$ の冷却速度は200°C/min程度であった。等温結晶化後は試料を室温まで放冷した。試料の実測融点は、示差走査熱量計分析(DSC: RIGAKU DSC8230)によってN<sub>2</sub>雰囲気ですさまざまな昇温速度で測定した。結晶ラメラ厚は、X線小角散乱(SAXS)プロファイルから結晶・非晶の2相積層モデルを用いて導出した。SAXSプロファイルはイメージングプレート搭載のX線発生装置(ブルカー・エイエックスエスDIP220)を用い、露光時間6 hで測定した。試料調製中の等温結晶化後の放冷時に生成する微結晶による影響を除くために、SAXSプロファイルは試料の温度を $T_c - 10^\circ\text{C}$ まで昇温して測定した。

**【結果・考察】** Fig. 1に $T_c = 215^\circ\text{C}$ で等温結晶化させたナイロン-MOMD,2試料のDSC昇温曲線を示す。融解に伴う吸熱ピークが観測された。さらに、融解吸熱のピークトップの温度 $T_m$ の昇温速度 $\beta$ 依存性をFig. 2に示す。昇温速度 $\beta$ によって、融解吸熱のピークトップの温度が異なっている。過熱の影響で $\beta$ が大きくなると実測融点が上昇する<sup>4</sup>。これらのDSC昇温曲線の融解吸熱ピークトップからその昇温速度 $\beta$ における実測融点を求め、融点を $\beta = 0$ に外挿し、その結晶化温度で結晶化させた試料の融点 $T_{m,\beta=0}$ とした。

Fig. 3はさまざまな温度 $T_c$ で結晶化させた試料のバックグラウンド除去後のSAXSプロファイルである。このプロファイルは積層ラメラ構造からの散乱であるとし、強度プロファイルをフーリエ変換して積層ラメラ構造の積層方向 $z$ に沿った一次元電子密度の自己相関関数 $K(z)$ を求めた。 $K(z)$ の $T_c$ 依存性をFig. 4に示す。これより結晶-非晶の2相積層モデル<sup>5</sup>を仮定し結晶ラメラ厚 $l_c$ を求めた。

得られた実測融点 $T_{m,\beta=0}$ とその試料の結晶ラメラ厚の逆数 $l_c^{-1}$ の関係、いわゆるGibbs-ThomsonプロットをFig. 5に示す。 $T_{m,\beta=0} - l_c^{-1}$ の関係はおおよそ直線になる。ナイロン-MOMD,2の $l_c^{-1} = 0$ における融点、すなわち平衡融点は $T_m^0 = 273^\circ\text{C}$ となる。この値はナイロン-6,6の $T_m^0 = 275.7^\circ\text{C}$ とほぼ同程度の値となった。ナイロン-MOMD,2の結晶ラメラ厚は他の結晶性高分子よりも薄い。そのため、外挿によって得られる平衡融点値の精度はよくない。精度の高い平衡融点の値を得るためには、広い結晶ラメラ厚の範囲でGibbs-Thomsonプロットを作成する必要がある。しかし、ナイロン-MOMD,2の場合は高い結晶化温度で結晶化させても結晶ラメラ厚の厚い試料が得られない。おそらく、分子間に水素結合が存在するナイロンの場合、結晶化過程において分子のすべり拡散等による結晶ラメラの厚化が抑制されるためであると考えられる。

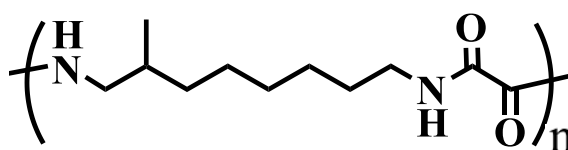


Fig. 1 Chemical structure of nylon-MOMD,2 molecule.



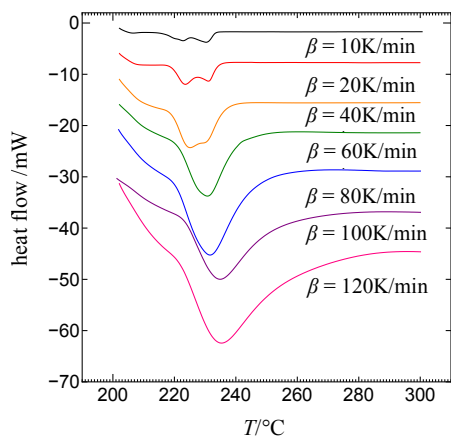


Fig. 1 DSC heating curves at various heating rates  $\beta$ s of nylon-MOMD,2 sample crystallized at 215°C.

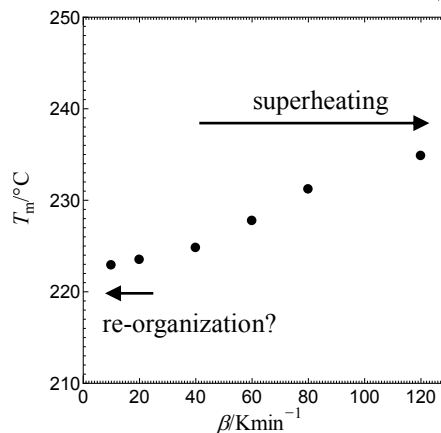


Fig. 2 Heating rate ( $\beta$ ) dependence of the melting temperature ( $T_m$ ) obtained by DSC of nylon-MOMD,2 crystal prepared at  $T_c = 215^\circ\text{C}$ .

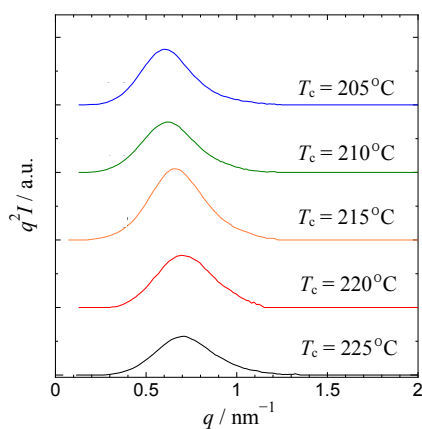


Fig. 3 SAXS profiles of nylon-MOMD,2 samples crystallized at various temperatures  $T_c$ s.

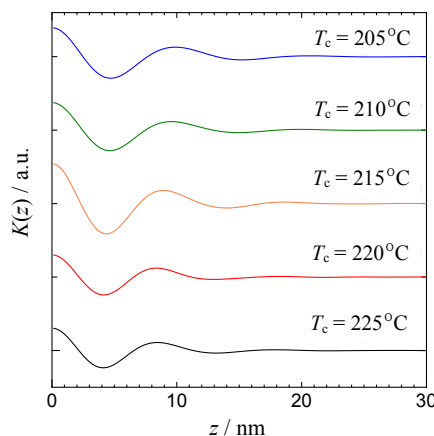


Fig. 4 Self-correlation function of 1D-electron density along the lamellar stacking,  $K(z)$  of nylon-MOMD,2 samples crystallized at various temperatures  $T_c$ s.

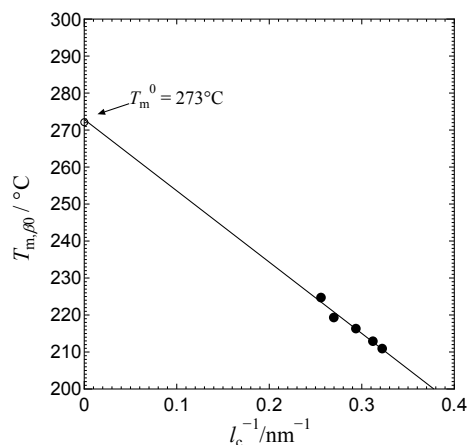


Fig. 5  $T_{m,\beta 0}$  vs.  $l_c^{-1}$  (Gibbs-Thomson plot) of nylon-MOMD,2 crystal.

- 1) L. Franco et al., *Macromolecules*, 1998, **31**, 3912-3924.
- 2) T. Nakagawa, S. Maeda, K. Nozaki, and T. Yamamoto, *Polymer* 2014, **55**, 2254-2261.
- 3) T. Nakagawa, K. Nozaki, S. Maeda, and T. Yamamoto, *Polymer* 2015, **57**, 99-104.
- 4) A. Toda, C. Tomita, M. Hikosaka, and Y. Saruyama, *Thermochim. Acta.* 1998, **324**, 95.
- 5) G. R. Strobl, M. Schneider, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed* 1980, **18**, 1343.

## 修飾シクロデキストリンの包接化合物形成

山口大院創成科学 下柘晴菜・浦上直人・山本隆

## 【はじめに】

修飾デキストリンなどの環状分子に鎖状分子が結合した分子は、鎖状部分が環状内に入ることで包接化合物を形成する。このような包接化合物は超分子デイジーチェーンと呼ばれ、環状分子と鎖状分子が結合していない場合に観察される包接化合物に比べ、複雑で多様な包接化合物の構造を形成することが知られている。そのため、超分子デイジーチェーンは新たな機能性デバイスへの利用が期待されており、その複雑な構造形成のメカニズムを調べることは重要である。そこで本研究では、ブラウン動力学シミュレーションを行うことで、修飾シクロデキストリン (mCD) による超分子デイジーチェーンの構造形成のメカニズムを調べることを目的とした。

## 【シミュレーション方法】

本研究では、 $\alpha$ -CD の粗視化モデル<sup>1)</sup>を改良し、mCD モデルを構築した。環状部分は 24 粒子で粗視化し、内側に疎水性粒子、外側に親水性粒子を配置することで、CD 内外の親水性・疎水性の違いをあらわした。また、修飾部分の高分子鎖は疎水性粒子のみを持つ鎖状分子として扱った。修飾部分の鎖状分子の長さ違いによる包接化合物の構造形成への影響を調べるため、鎖状部分のモノマー数が異なる mCD を用意し、OCTA の COGNAC<sup>2)</sup>を用いシミュレーションを行った。

## 【結果と考察】

20 分子の mCD でシミュレーションをすることで得られた特徴的な包接化合物を Fig. 1 に示す。修飾部分が他の mCD に包接した線状包接化合物(Fig. 1(a))や環状包接化合物(Fig. 1(b))を得た。さらに、修飾部分の鎖長が長くなると、鎖状部分に 2 つ以上の mCD が包接することが可能になり、より複雑な包接化合物(Fig. 1(c), (d))することが確認できた。当日は、これらの包接化合物の形成メカニズムの詳細について発表する予定である..

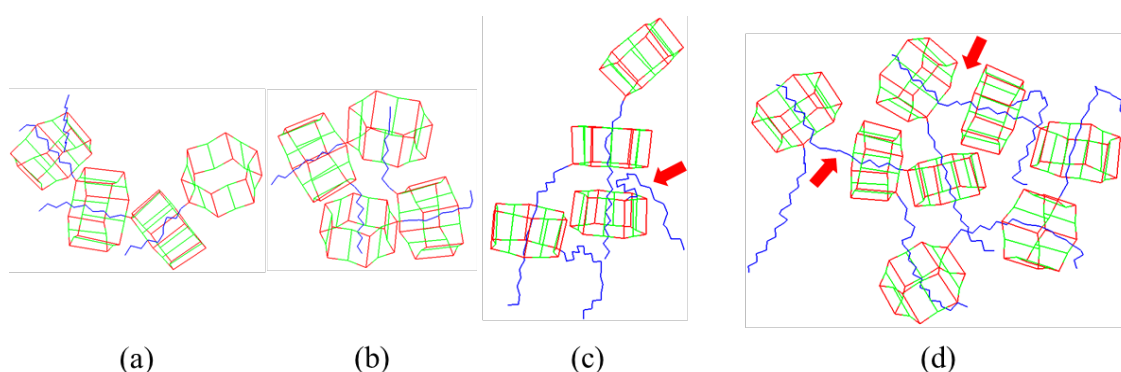


Fig. 1 Various structures of inclusion complexes. (a) Line, (b) ring, (c) branch, and (d) ring with branched points. Arrows point at branches.

## 【参考文献】

- 1) N. Urakami, J. Imada, and T. Yamamoto, *J. Phys. Chem.*, **2010**, 132, 054901.
- 2) T. Aoyagi, *et al.*, *Comput. Phys. Commun.*, **2002**, 145, 267.

## 二酸化炭素を吸収する酢酸系イオン液体の電子状態

○戸畑敦貴<sup>A</sup>、森山諒平<sup>A</sup>、梅林泰宏<sup>B</sup>、徳島高<sup>C</sup>、堀川裕加<sup>A</sup>

山口大院創成科学<sup>A</sup>、新潟大院自然科学<sup>B</sup>、理研放射光科学総合研究センター<sup>C</sup>

### [緒言]

二酸化炭素は地球温暖化の原因とされる温室効果ガスの1つであり、この対策の一つとしてCO<sub>2</sub>を分離回収し貯蔵する技術開発が進められている。この分離回収過程においてイオン液体を吸収材として用いるとコスト面から非常に有効であると言われている。CO<sub>2</sub>を大量に吸収する性質をもつイオン液体としてカチオン側にイミダゾリウム系のイオンを持ついくつかのイオン液体が発見されている。本研究ではその中の代表的なイオン液体である[1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムイオン(BMI<sup>+</sup>)] [酢酸イオン] について研究を行った。

BMI<sup>+</sup>と酢酸イオンのイオン液体にCO<sub>2</sub>を吸収させた場合に、CO<sub>2</sub>がどちらに化学結合しているかについて議論されている。説1は2011年のM. I. Cabacoらの報告で、Raman測定とDFT計算により、吸収されたCO<sub>2</sub>はBMI<sup>+</sup>イオンの2位の炭素に結合しているという主張である。説2は同時期に梅林泰宏研究室の行ったIR測定とDFT計算の結果から、吸収されたCO<sub>2</sub>は酢酸イオンに結合しているという主張である。この議論について、現在軟X線分光法によってイオン液体中のそれぞれのイオンの電子状態を選択的に観測することで、どちらのイオンとCO<sub>2</sub>が結合しているのかを解明しようとする研究が行われている。本研究でBMI<sup>+</sup>と酢酸イオンに二酸化炭素が化学結合した際の電子状態を量子化学計算から求め、計算発光スペクトルの形状を示すことで、軟X線分光法で得られた実験結果の正しい解釈を行うことを目的とした。

### [結果・考察]

図1はCO<sub>2</sub>を付加する前後の[BMI<sup>+</sup>][酢酸イオン]のN1s励起の軟X線発光スペクトルである。N原子はBMI<sup>+</sup>のみに含まれるため、この発光スペクトルはBMI<sup>+</sup>の電子状態のみを反映したものである。実験の結果を見るとBMI<sup>+</sup>にCO<sub>2</sub>を付加する前後では、ほとんどスペクトル形状に変化は見られなかった。このことからBMI<sup>+</sup>にはCO<sub>2</sub>が化学結合していないのではないかと考えられたが、その判断の検証のため量子化学計算結果からBMI<sup>+</sup>とBMICO<sub>2</sub>のN1sでの計算発光スペクトルを求め比較を行った。その結果を図2に示す。図2上がBMI<sup>+</sup>のN1s計算発光スペクトル、下がBMICO<sub>2</sub>のN1s計算発光スペクトルである。この計算発光スペクトルの結果を見ると二つのスペクトルの出方に大きな変化はなかった。よって、CO<sub>2</sub>が結合してもN1sXESには大きなスペクトル変化が出ないことが分かった。このことから、N1sXESの形状変化の観測だけからはBMI<sup>+</sup>にCO<sub>2</sub>が結合していないと判断することはできないことが分かった。発表ではO1s励起による酸素領域の発光スペクトルの測定結果と計算結果の比較についても紹介する。

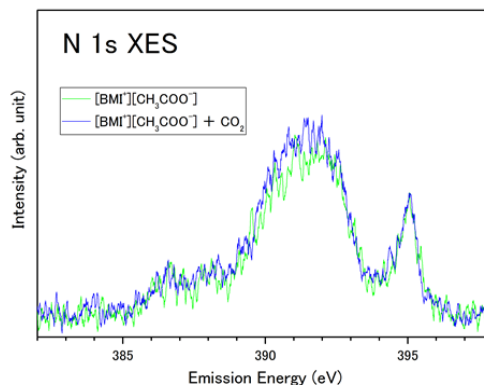


図1 BMI<sup>+</sup> N1s励起の発光スペクトル

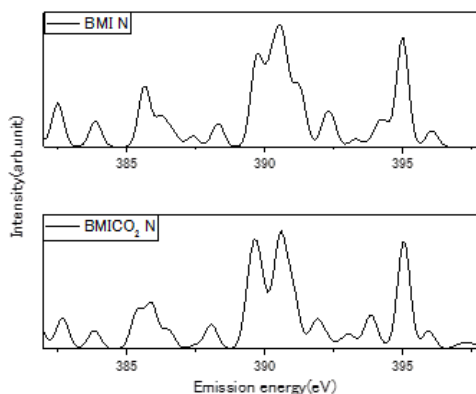


図2 BMI<sup>+</sup>, BMICO<sub>2</sub> N1sの計算発光スペクトル

## 水/有機溶媒/塩の混合系のレオロジーとダイナミクス

立命館大理工 ○中村浩樹・森駿也・瀧川佳紀・深尾浩次

同志社大生命医科学 貞包浩一朗

## [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[1]。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 $\mu\text{m}$ 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、溶液全体としてゲル的な振る舞いを示す[2]。この粘度変化は内部構造の変化に起因すると考えられるが、実験的に確認した例はない。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、内部構造の変化と、レオロジー的性質との関係に着目し、粘性測定とせん断流下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。

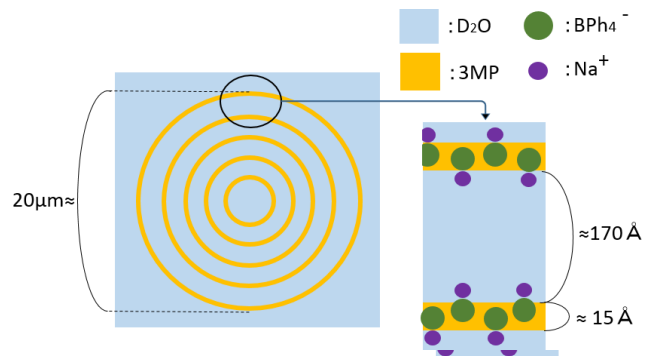


Fig.1 Multilamellar structure model.

## [実験]

**I) 試料** 重水( $\text{D}_2\text{O}$ )/3-メチルピリジン(3MP)/テトラフェニルほう酸ナトリウム( $\text{NaBPh}_4$ )の三種混合系を、 $\text{NaBPh}_4$ のモル濃度が 150 mM、3MPの体積分率が  $\phi_{3\text{MP}} = 0.09$  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度を測定した。1つのせん断速度に対して約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** せん断流下での内部構造の変化を調べるため、偏光顕微鏡を用いてクロスニコル下で溶液の直接観察を行った。試料をギャップ 150 $\mu\text{m}$ のガラス板で挟み、せん断速度が 15  $\text{s}^{-1}$  となるように上部ガラス板を回転させた。

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

Hiroki Nakamura<sup>1</sup>, Shunya Mori<sup>1</sup>, Koichiro Sadakane<sup>2</sup>, Takikawa Yoshinori<sup>1</sup>, Koji Fukao<sup>1</sup> (<sup>1</sup>Dept. of Physics, Ritsumeikan Univ., 1-1-1 Noji-Higashi, Kusatsu, Shiga 525-8577, Japan, <sup>2</sup>Faculty 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:** antagonistic salt / rheology

**Abstract:** We made rheological measurements and cross-nikoled optical microscopoe measurement under shear flow for ternary mixture of  $\text{D}_2\text{O}$ /3-methylpyridine/ $\text{NaBPh}_4$  with an antagonistic salt added, in order to clarify rheological properties and structural change of this system. Our results show that, with time course in steady flow, the solution showed an increase in viscosity and a structural change corresponding to the viscosity change. The detailed rheology and dynamics of the solution will be presented in the poster session.



## [結果と考察]

### I) 定常流粘性測定

様々なせん断速度の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。これより、数百秒の時間をかけて粘度が変化していく様子が確認できる。これは、せん断印加による内部構造の変化に起因していると考えられる。また、せん断速度の上昇に伴い、粘度が下がっていることから、このせん断速度領域ではShear thinningを起こすことが確認できた。

### II) 偏光観察

偏光顕微鏡観察の結果をFig.3に示した。赤線で囲われた部分のように、せん断印加前はマルタクロスを示し、球形構造が観察された(Fig.3(a))。一方、せん断印加して100秒後では、球形構造がせん断方向に引き伸ばされている様子が確認できた(Fig.3(b))。

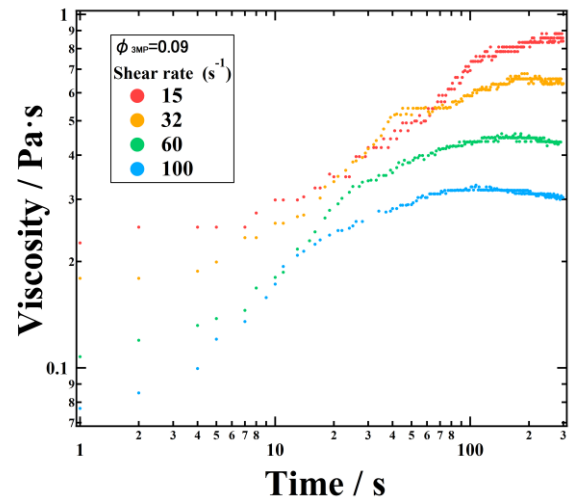


Fig.2 Time evolution of viscosity in steady shear flow at 298 K.

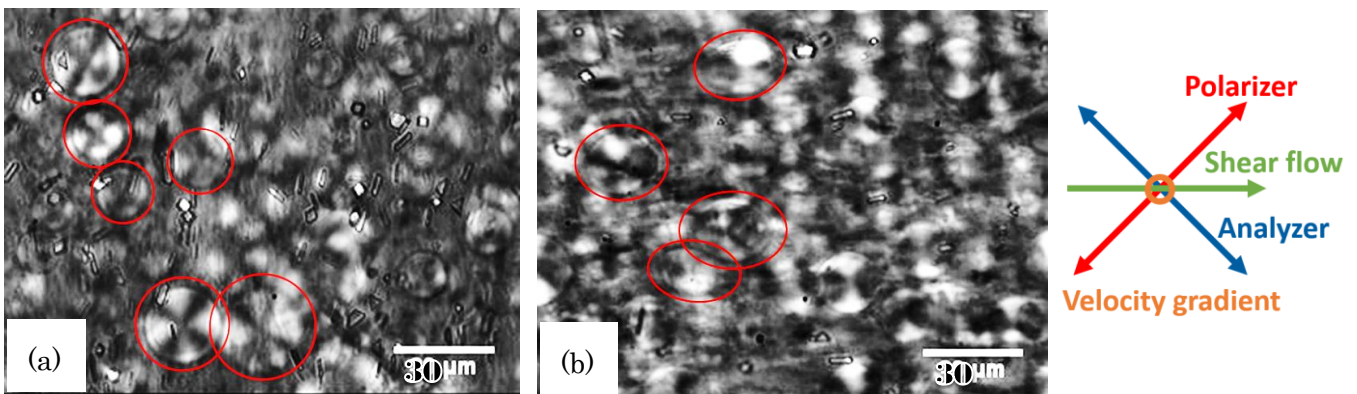


Fig.3 Polarizing microscopic observation (a) before shearing and (b) after shearing for 100 seconds.

Fig.3は速度勾配方向からの偏光観察であるため、速度勾配方向の変形は観察できていない。しかし、この偏光観察の結果とせん断流の特徴から、100秒後の形状はFig.4で示される形状であることが推測できる。また、球形構造がFig.4の形状へ変形した場合、せん断応力が上昇し、粘度が増加することが知られている[3]。これらの結果から、数十秒～数百秒にわたる粘度の時間変化が、溶液が有する内部構造の時間発展と相関があることが示された。当日はレオロジーとダイナミクスについてさらに詳細に報告する。

### [Reference]

- [1] K. Sadakane, M. Nagao, H. Endo, and H. Seto, J. Chem. Phys. 139, 234905 (2013)
- [2] K. Sadakane, A. Onuki, K. Nishida, S. Koizumi, and H. Seto, Phys. Rev. Lett. 103, 167803 (2009).
- [3] M. Doi and T. Ohta, J. Chem. Phys. 95, 1242 (1991)

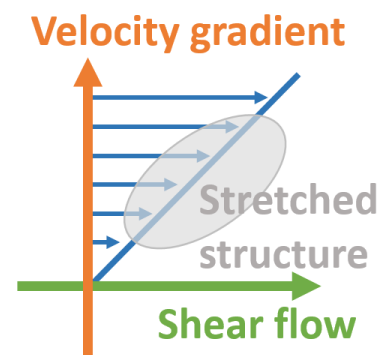


Fig.4 A possible model of the transformation of spherical structure by shear flow.

## 溶液中における双頭型両親媒性分子の自己会合構造：散逸粒子動力学シミュレーション

京工繊大 ○筒井 岳英・藤原 進・水口 朋子・橋本 雅人

## 【緒言】

両親媒性分子とは一つの分子内に水との親和性が高い親水基と親和性が低い疎水基の両方を持つ分子である。溶液中で両親媒性分子は自己会合体を形成し、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。ベシクルやチューブなどの自己会合体は、ナノスケールの鋳型として注目されている[1]。このようなナノスケールにおける自己会合体の個々の形態や形成過程を、通常の実験で解析することが困難であり、その形態やサイズを制御する決定的な方法は未だ明らかにされていない。本研究では、単頭型両親媒性分子に比べて分子膜の形態をとる傾向が強い双頭型両親媒性分子と溶媒分子からなる系の散逸粒子動力学(DPD)シミュレーションを、様々な粒子間相互作用の強さ及び分子の剛直さに対して行い、形成される自己会合体の形態及びその形成過程の解析を行う。

## 【シミュレーション】

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) [2]。本研究で使用した 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。

両親媒性分子内の共有結合は、結合伸縮ポテンシャルと結合変角ポテンシャルで記述した。非結合相互作用は三つの項、すなわち保存力、散逸力、ランダム力から成り、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

$$a_{ij} = \begin{pmatrix} & A & B & C & S \\ A & a_{AA} & 200 & 200 & 25 \\ B & 200 & 25 & 200 & 200 \\ C & 200 & 200 & a_{CC} & 25 \\ S & 25 & 200 & 25 & 25 \end{pmatrix}$$

のように設定した( $0 \leq a_{AA}, a_{CC} \leq 50$ )。このように AA 間と CC 間の反発相互作用パラメータを変化させた理由は、

$\Delta a (\equiv a_{AA} - a_{CC})$  を定義すると、この値が大きいほど A 同士の反発が C 同士の反発よりも大きくなるため、AA 間距離の方が CC 間距離よりも大きくなり、その結果、Fig.2 のように曲率を持った構造が形成されると考えられ、これによりベシクルやチューブの制御が可能と考えたからである(Fig.2)。初期配置として、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。この場合、両親媒性分子濃度は  $1/9 \approx 0.11$  である。また、温度は  $T^* = 0.64$ 、時間刻みは  $\Delta t^* = 0.04$  とした。本研究では、OCTA の COGNAC を用い[3]、親水性粒子 A 同士及び C 同士の反発相互作用パラメータ  $a_{AA}, a_{CC}$  の様々な値に対して DPD シミュレーションを 1,000,000 ステップ行った。さらに分子の剛直性を表す結合変角ポテンシャルの力の定数  $k_3$  の値を変化させ、両親媒性分子の剛直性が構造形成に及ぼす効果の解析を行った。

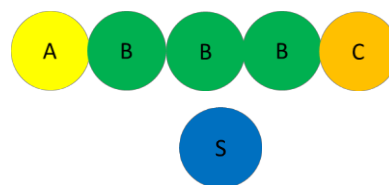


Fig.1 Coarse-grained model of a bolaamphiphile  $A_1B_3C_1$  and a solvent particle S. A and C are hydrophilic particles, B is a hydrophobic particle and S is a hydrophilic particle.

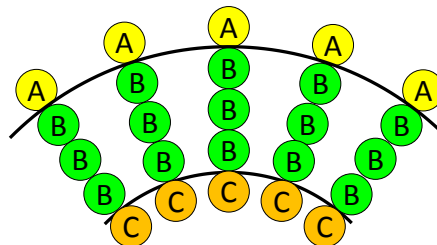


Fig.2 The effects of the difference of the two hydrophilic end particles  $\Delta a$  on the interfacial curvature in the case of  $\Delta a > 0$ .

## [結果・考察]

親水性粒子 A 同士、C 同士の反発相互作用パラメータ  $a_{AA}$ 、 $a_{CC}$  及び分子の剛直性を表す力の定数  $k_3$  の様々な値に対して DPD シミュレーションを行った結果、様々な形態の自己会合体が得られた。本シミュレーションで得られた自己会合体のスナップショットの主な例を Fig.3 に示す。この図から、自己会合体の主な形態はひも状ミセル、チューブ状ミセル、チューブ、ベシクル、板状ミセルであることが分かる。ここで、チューブ状ミセルとチューブは、チューブ内に溶媒を含むかどうかで区別した。

分子の剛直性が自己会合体に及ぼす効果を明らかにするため、 $a_{AA}$  と  $a_{CC}$  の値を固定して  $k_3$  のみを変化させて観察を行った。 $a_{AA}=a_{CC}=50$  の場合、 $k_3=0$  及び 1 ではひも状ミセル、 $k_3=2$  及び 8 では板状ミセルが観察された。これより親水性粒子 A 同士及び C 同士の反発相互作用が大きいとき、分子が剛直になるとひも状ミセルから板状ミセルに変化することが分かった。これは分子鎖が剛直になると分子鎖の有効体積が小さくなり、分子鎖同士のパッキングがよくなるためだと考えられる。また、 $a_{AA}=30$ 、 $a_{CC}=20$  の場合、 $k_3=1$ 、2、8 ではチューブが観察されたが、チューブを構成する粒子数は分子が剛直になるにつれて増加した。現在チューブに関して、ポテンシャルエネルギーや自己会合体の数、内径外径などを解析し、自己会合体の形態をより詳しく調べている。

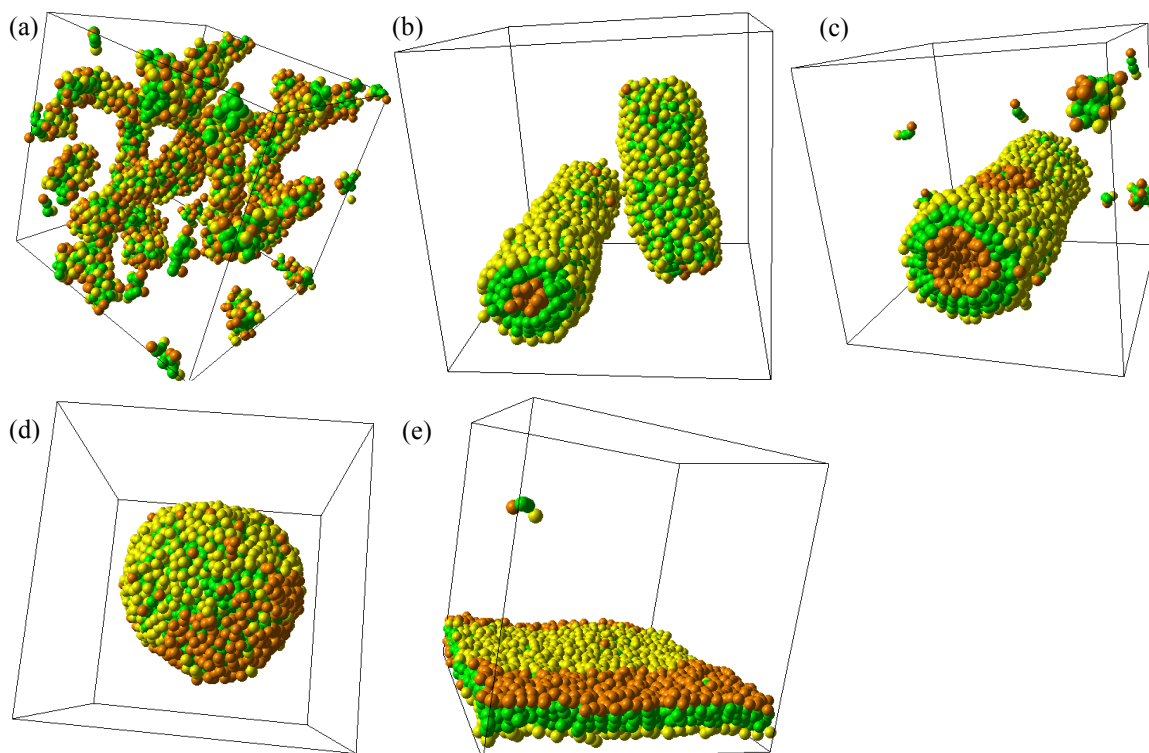


Fig.3. Snapshots of self-assembled structures obtained by bolaamphiphilic molecules (a) for  $(k_3, a_{AA}, a_{CC})=(1, 50, 50)$ , (b) for  $(k_3, a_{AA}, a_{CC})=(4, 30, 10)$ , (c) for  $(k_3, a_{AA}, a_{CC})=(8, 30, 20)$ , (d) for  $(k_3, a_{AA}, a_{CC})=(1, 20, 20)$  and (e) for  $(k_3, a_{AA}, a_{CC})=(2, 20, 20)$ . Solvent particles are not displayed for clarity.

[1] Shimizu, T.; Masuda, M.; Minamikawa, H. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1401-1443.

[2] Fujiwara, S.; Takahashi, Y.; Ikebe, H.; Mizuguchi, T.; Hashimoto, M.; Tamura, Y.; Nakamura, H.; Horiuchi, R. *Plasma Fusion Res.* **2016**, *11*, 2401073.

[3] <http://octa.jp/>.

## アイソタクチックポリプロピレン超薄膜における結晶成長

広大院総科 ○野田遥平・田口健・戸田昭彦

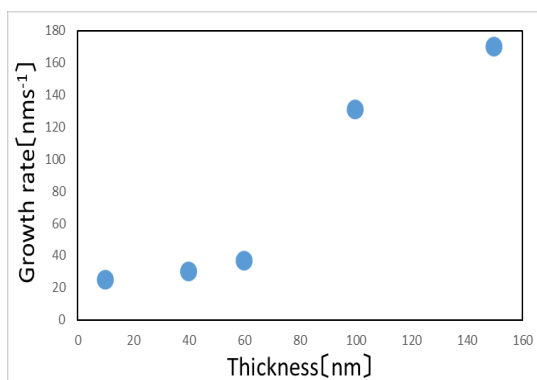
**【緒言】** アイソタクチックポリプロピレン(iPP)は、側鎖のメチル基が分子鎖軸に対して常に同じ向きに配置されている。そのため高い結晶性をもち、汎用プラスチックとして幅広い用途で使用されている。このような結晶性高分子では、結晶による高次構造が材料の物性を支配するので結晶化機構の理解は重要である。

結晶性高分子の超薄膜の結晶化では、結晶成長速度の低下やモルフォロジーの変化が観察されている<sup>1, 2)</sup>。iPPは結晶化条件により複雑な結晶多形挙動を示すことが知られており、超薄膜での結晶化の振る舞いがどうなるかは興味深い。本研究では、アイソタクチックポリプロピレン(iPP)の超薄膜領域における結晶成長速度・モルフォロジーの膜厚依存性、超薄膜中での結晶化メカニズムを明らかにすることを目的とする。

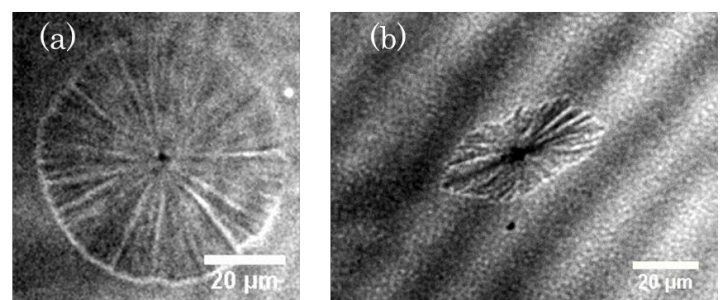
**【実験】** 試料は、iPPホモポリマー( $M_w=362,000$   $M_w/M_n=6.8$   $[mmmm]=97.8$ )を用いた。0.05wt%~1.0wt%のp-キシレン溶液をガラス基板上にスピコートし150°Cで揮発させることで薄膜を作製した。結晶成長速度・モルフォロジーおよび膜厚の測定には光学顕微鏡の位相差法、原子間力顕微鏡(AFM)、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた。結晶成長させる際には、顕微鏡用ホットステージを用いて、170°Cで1分ほど融解させたあと、結晶化温度(130°C、135°C)で結晶化させた。

**【結果・考察】** Figure. 1 に結晶成長速度の膜厚依存性を示す。iPPにおいても膜厚低下に伴い結晶成長速度が低下しているのが分かる。また、膜厚の低下に伴い、モルフォロジーの変化も観察された(Figure. 2)。また、TEMによる電子線回折の結果より、得られた円盤状の結晶(Figure. 2-a)は中心部から方位の異なる flat-on な  $\alpha$  晶単結晶が核形成し成長したものと考えられる。

膜厚の低下に伴い、溶融体中の分子鎖拡散の低下がもたらされる。その結果、バルク中とは異なる挙動を示すと考えられる。



**Figure.1** crystal growth rate vs film thickness



**Figure.2** Phase-contrast optical microscope images of iPP crystals grown (a) in 150nm thin films at 130 °C and (b) 50nm thin film at 135°C

(1)K.taguchi,et al., Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 45:1141–1147, 2006

(2)Dalnoki-Veress, et al.,Polym.Sci.,39,2615-2621(2001)