

#1

プロピレン・コポリマーの結晶多形とラメラ積層構造

広大院総科 田口 健

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

【緒言】 アイソタクチック・ポリプロピレン (iPP) にはいくつかの結晶多形が存在する。3₁らせん分子鎖軸が平行にパッキングした α 相・ β 相の他、分子鎖軸が約 80° 傾いた層が交互に積層する特異な結晶構造 (γ 相) が存在する (図 1)。 γ 晶の形成は、 α 晶の (010) 面における側鎖メチル基の交互嵌合 (interdigitation) によるエピタキシャル成長の一種と考えられているが、本質的には α 晶で観察されるクロスハッチ構造形成原因と同様と考えられる。常圧下の結晶化において γ 相が出現するのは、共重合成分や立体規則性などの少量の欠陥が分子鎖中に導入された試料においてであることが知られている。つまり、このような系における γ 晶形成には分子構造が大きな影響を及ぼしていることを示している。また、その結晶構造の特異性にもかかわらず γ 晶もラメラ構造を取ることが報告^[1]されており、分子鎖中に導入された欠陥がラメラ晶における分子鎖の折りたたみと γ 晶形成に重要な役割を果たしていると予想されているが、その詳細は未だ解明されているとは言えない。

我々は最大 90% 以上の γ 相分率を示すプロピレン-エチレン・ランダム共重合体 ((P-E)RCP) 試料を用いて γ 晶の形成メカニズムを探ってきた。薄膜からの結晶成長では、 α 針状晶の側面から垂直に針状 γ (ラメラ) 晶が成長することで菱形状の結晶が単結晶的に成長することや、edge-on α 晶が曲線状に成長しながら特異なクロスハッチ構造を形成することも見出した

(図 1) ^[2]。本研究ではこの高い γ 相分率を示す (P-E)RCP バルク試料中のラメラ積層構造を明らかにするため、小角 X 線回折 (SAXD) 測定と透過型電子顕微鏡 (TEM) 直接観察を行い、その両者の関連性を調べた。

【実験】 メタロセン触媒によって合成された (P-E) RCP ($M_w = 260 \times 10^3$, $M_w/M_n = 3.8$, エチレン分率 = 4.7 mol%) を試料として用いる。メタロセン触媒による合成では、共重合成分 (エチレン) がほぼ均等に導入されることが知られている。この試料は 65~120°C の結晶化温度 (T_x) 範囲で γ 晶が形成され、107°C 付近で γ 晶分率は 90% を超える (図 2)。カバーガラスで挟んだ熔融加圧試料を 180°C で 2 分間融解させた後に 65~120°C の範囲で等温結晶化させ、約 30°C で急冷して成長を停止させた。得られた試料の SAXD 測定 (Rigaku Nano-Viewer) を行い長周期の結晶化温度変化を調べ

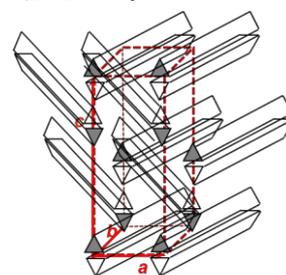


Figure.1 The crystal structure of γ phase; chain stems alternate their orientations in every two stem layers

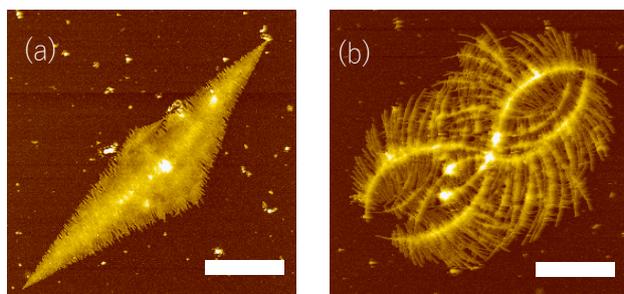


Fig. 2. AFM height images of propylene-ethylene random copolymer crystals grown at 115°C for 4hr in ca. 50 nm thin film. Scale bars are 10 μ m.

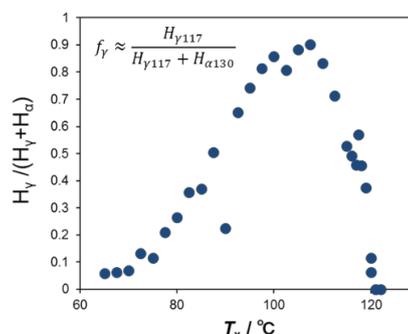


Fig. 3. The γ contents of (P-E) RCP bulk samples vs. T_x . The γ contents were estimated from the relative heights of WAXD peaks measured at $T_x - 10$ °C respectively.

た。[2]。また四酸化ルテニウムで染色した後にマイクロームで約 100 nm の超薄切片を作製し、TEM 観察 (JEOL JEM-2010) によるラメラ積層構造の直接観察を行った。

【結果・考察】 各成長温度で得られた SAXD プロファイルを図 4 に示す。また、SAXD プロファイルから計算した密度相関関数 $K(z)$ を元に二層モデルで評価した長周期 d_{ac} 、結晶厚さ d_c 、非晶厚さ d_a 、の成長温度依存性を図 5 に示す。成長温度の上昇に伴って長周期 d_{ac} と非晶厚さ d_a は増加するものの、結晶厚さ d_c は厚さ 3~4nm であまり変化の無いという結果が得られた。

超薄切片の TEM 像を図 6 に示す。 γ 晶分率が約 90% (107.5°C) の試料 (図 6 左) の TEM 像から、 γ 晶もラメラ積層構造を形成していることが分かる。高温領域では明らかに厚いラメラ積層構造が部分的に観察されることもあるが (図 6 右)、TEM 像の直接観察から決定した長周期は SAXD の結果とほぼ一致し、ラメラ結晶厚さもやはり温度にはあまり依存せず約 6~8nm であった。

本実験試料の欠陥 (エチレン成分) は 3_1 らせん軸の長さ換算で平均約 4.5nm 間隔で存在し、この長さが結晶ラメラ厚を制限していると思われる。また、結晶から排除された欠陥の存在するフォールド部分の影響でラメラ面が分子鎖軸に対して傾斜する可能性も高い。そのことが分子鎖軸の傾斜が存在する γ ラメラ晶を誘起し、また薄膜で見られる edge-on α 晶の湾曲を誘起していると思われる。

- [1] Hosier *et al.*, *Polymer* 45 (2004) 3441-3455
 [2] Taguchi *et al.*, *Polymer Preprints, Japan* 65, 2 (2016) 1Pa023

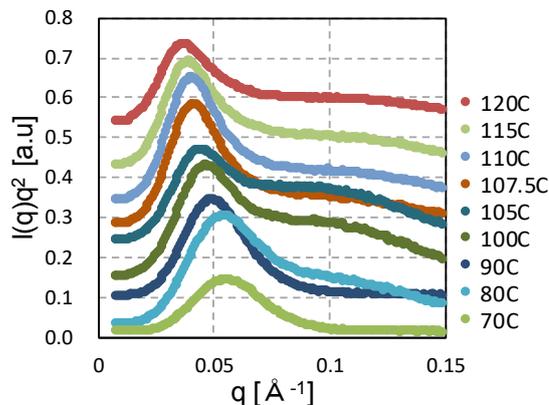


Fig. 4. SAXD profiles from (P-E) RCP bulk samples grown at indicated temperatures (T_x). The SAXD profiles were measured at $T_x - 10C$ respectively.

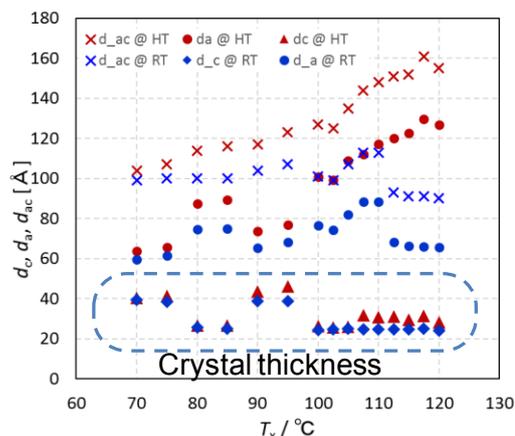


Fig. 5. T_x dependence of thickness of crystal, d_c , amorphous, d_a , and long spacing, d_{ac} , evaluated from $K(z)$ obtained by SAXD of (P-E) RCP bulk samples.

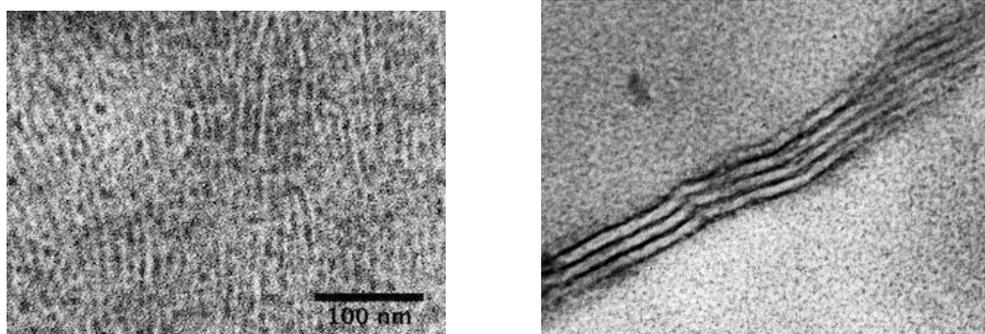


Fig. 6. TEM image of the ultra-thin section of (P-E) RCP bulk sample stained by ruthenium tetroxide. $T_x = 107.5$ °C, $\gamma \sim 90\%$ (left) and 117.5 °C, $\gamma \sim 57\%$ (right)

#2 分子動力学法による高分子ガラス低エネルギー励起の研究

豊田高専 小山 暁

1. はじめに

分子性ガラスに対する各種散乱実験の結果から、低温で低エネルギー励起 (LEE) と呼ばれるブロードなピークが動的構造関数(動的構造因子)の中に見出されることが知られている [1]。通常, LEE のピーク高さはボーズ因子でスケールすることができ, ω 方向のピーク位置 (ω_{LEE}) は温度に依存せず, 分散関係がないことから, LEE は局所的で孤立した振動に由来していると考えられている。LEE はガラス形成物質で普遍的に観測される現象であるため, 古くから物性物理学の分野で理論的・実験的研究がなされており, ガラスの比熱や熱伝導率に影響を与えることがわかっている。しかし, 具体的にどのような運動が原因でこのピークが観測されるのかははっきりとしていない。

高分子系において, LEE は T_g よりもおよそ 50 K 程度低い温度で観測される [2]。比較的高いガラス転移温度を有している高分子も多いことから, 我々が生活する温度範囲において, LEE はこれらの高分子材料の熱物性により顕著に影響を与えるものと予想される。したがって, LEE の起源を知ることは高分子材料科学の観点からも重要であると言える。しかし, 高分子系においても, LEE の原因となる分子運動の実際のイメージはいまだ明らかでない。

ところで, LEE に関する特徴的な時間は分子シミュレーションで追跡可能であるため, 分子シミュレーションによる研究も盛んにおこなわれてきた。我々は, 線形ポリエチレンの非晶状態の分子動力学 (MD) シミュレーションを行い, 松井の方法 [3] によって広範囲の q および ω に対して動的構造関数の自己相関部分 $S_S(q, \omega)$ を求めて, LEE をシミュレーション的に観測することに成功した。また, $S_S(q, \omega_{LEE})$ の q 方向のプロファイルを解析して, LEE に関連するモノマー数がおおよそ 6 個程度であることを明らかにした [4]。

今回, LEE の起源となる分子運動のイメージを得ることを目標に, 鎖状分子の鎖長を変えて MD シミュレーションを行い, $S_S(q, \omega)$ を求めて LEE への影響を調査する。

2. モデルとシミュレーション

分子モデルとして, Rigby と Roe が開発したユナイテッドアトム (UA) 線形ポリエチレンモデルを採用する。系の全 UA 数は 2048 UA に固定し, 鎖長を変えた線形鎖状分子を, 周期境界条件を課した MD セルの中に入れてバルクな状況を再現する。融点以上の高温で 100 ps の緩和シミュレーションを行い等方的な初期熔融状態を作成する。この初期状態を様々な温度に急冷し緩和シミュレーションを行う。その後, 各温度で NVE 一定のシミュレーションを 1 ns 行って, $S_S(q, \omega)$ を求める。

3. 解析方法

中間散乱関数の自己相関部分 $F_S(\vec{q}, t)$, および, そのフーリエ=ラプラス (FL) 変換である動的構造関数の自己相関部分 $S_S(\vec{q}, \omega)$ を次のように書く。

$$F_S(\vec{q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \langle f_j(\vec{q}, t + t_0) f_j^*(\vec{q}, t) \rangle_{t_0} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \langle e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_j(t+t_0) - \vec{r}_j(t))} \rangle_{t_0}$$

$$S_S(\vec{q}, \omega) = \int_0^T dt F_S(\vec{q}, t) e^{i\omega t}$$

ここで、 N は UA 数、 \vec{q} は波数ベクトル、 t は時刻、 $f_j(\vec{q}, t)$ は j 番目 UA による時刻 t での構造に関する複素散乱振幅である。また、 $\langle \dots \rangle_{t_0}$ は時刻 t_0 に関する時間平均を意味し、 T は MD シミュレーションを行った時間を表している。本研究では、MD シミュレーション中に逐次的に上の第 2 式右辺の積分を行い $S_S(\vec{q}, \omega)$ を求める。

4. 結果

図 1(a) に、1 分子が 8 UA から構成され 256 分子からなる系で温度が 63 K の場合、および、図 1(b) に、1 分子が 2048 UA から構成され 1 分子のみからなる系で温度が 66 K の場合の $S_S(q, \omega)$ の実部を示す。ここで、 $S_S(q, \omega)$ は、 $\vec{q} = (q_x, q_y, q_z)$ 空間で q_x 軸、 q_y 軸、 q_z 軸に沿った方向に対して $S_S(\vec{q}, \omega)$ を求め、それらを平均して求めている。それぞれ、矢印で示したピークが LEE である。図 1(a) で 8 UA の系では $\omega_{\text{LEE}}/2\pi = 1.7 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 、図 1(b) で 2048 UA の系では $\omega_{\text{LEE}}/2\pi = 2.5 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ であった。2 つを比べると、鎖長が長いほうが LEE のピーク位置 ω_{LEE} がわずかに大きい結果となった。 ω_{LEE} の値が異なることについて、2 つの系では鎖端の密度が異なるので、第一感として、鎖端の運動が LEE と関連していると考えうるが、これについて現在調査中である。また、 $S_S(\vec{q}, \omega)$ を求めたのと同じ方法で、分子配向に関する緩和関数の FL 変換、および、これから求められる複素アドミッタンス (複素感受率) $\chi(\omega)$ を求めている。これらについて、当日報告する。

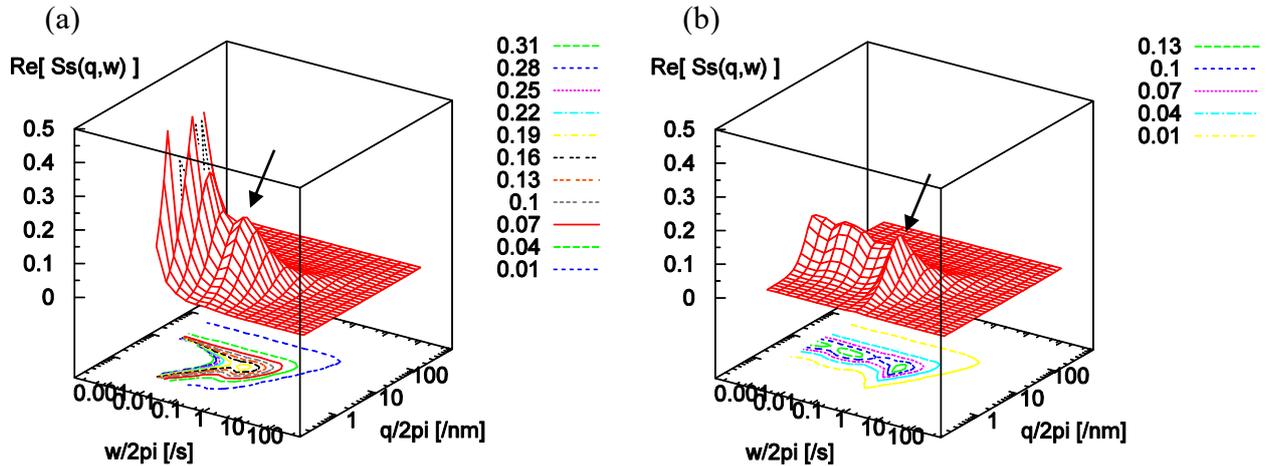


図 1. (a) 8UA-256 分子からなる系で温度が 63 K の場合、および、(b) 2048UA-1 分子からなる系で温度が 66 K の場合の $S_S(q, \omega)$ の実部。矢印の部分に LEE のピークがある。LEE の周波数方向のピーク位置 $\omega_{\text{LEE}}/2\pi$ の値は、(a) では $1.7 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 、(b) では $2.5 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ であった。

- [1] O. Yamamuro et al., *J. Chem. Phys.* **105**, 732-737 (1996); *J. Chem. Phys.* **106**, 2997 (1997)
- [2] 金谷, 梶, 固体物理 Vol **29**, No. 4, 303 (1994)
- [3] J. Matsui, T. Odagaki, and T. Hiwatari, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2452 (1994)
- [4] Akira Koyama, Takashi Odagaki, Koji Fukao: <http://jp.arxiv.org/abs/0704.2443>, Apr 19(2007)

#3

ヨウ素と高分子との相互作用と動的構造

(京大・原子炉) ○ 川口 昭夫

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

我々はこれまでに親水性高分子の結晶相、具体的にはポリアミド6 (PA6)の α 相結晶へのポリヨウ素イオンの包接構造形成を発端に、「ヨウ素と高分子の(相互作用的)構造形成」「ヨウ素存在下での高分子マトリクスへの2次的イオン拡散」を報告してきた。そこでは巨視的形状や時にはホストマトリクスとして的高分子の配向秩序を維持したままで、イオン拡散の「疑似溶媒」として機能し、溶質としてのイオンやヨウ素(化合物)の拡散が進行する。同時に、イオン拡散過程がホストマトリクスの構造に大きく依存するだけでなく、拡散過程が新たな構造を生成・誘起する「拡散誘起配向」も確認されている。

高分子とヨウ素との構造形成として最も知られているのが「ヨウ素-デンプン反応」ではあるが、初期の報告から1世紀を経てもその包接挙動や構造には新たな報告がなされている。(ただしアミロースデンプンの場合には水溶化した高分子鎖とヨウ素との包接構造形成であり、ポリマー側を「マトリクス」と呼ぶことは必ずしも適切ではない。)ここでの「ヨウ素」は単体としての I_2 も構成の一部としては含むが、実体としては(特に高分子や有機物との構造形成において)主に「ポリヨウ素イオン I_n^{m-} ($n, m: \text{int.}$)」と記述される構造を持った荷電分子である。つまりポリヨウ素イオンは「(ヨウ素という)単一の元素種からなる荷電分子」ではあるが、酸化数の変化(+VII ~-I)に伴う酸化還元反応だけでなく分子それ自体やマトリクスの構造に応じた多様な挙動を示すために直接の挙動追跡を難しくしている。このようなポリヨウ素イオンの特殊性として、

- ・高アスペクト比の分子構造の元で電荷の偏在(対称 vs. 非対称)、
 - ・脱離や(再)結合が容易に進行するヨウ素原子間の結合(ハロゲン結合、またはヨウ素結合)、
 - ・ハロゲン結合または配位としての異方性(直線性・直交性)、
 - ・電荷(一般的には陰性)に対応したカウンターイオンの存在とその拡散移動、
- などがあるために、それらの構造や挙動を厳密に把握することは予想以上に困

難である。特に有機化合物や高分子系との相互作用や構造形成は、ポリヨウ素イオンだけでなくマトリクスの高次構造に由来する不確定性によって極めて複雑な過程として進行する。更に拡散場としてのマトリクスは親水性にとどまらず、疎水的化学組成であっても水溶液系からのポリヨウ素イオンの拡散や（同時に導入されるカウンターイオンの交換による）「2次ドーピング」も進行することから、マトリクスの親・疎水性を越えた挙動が認められる。

結果的に高分子マトリクスに対する初期のポリヨウ素イオンの拡散（ヨウ素ドーピング）は調製操作としての室温下の（水）溶液処理を通じて容易に進行する一方で、化学種同定・定量化・再現性・均一化の点で未だに精密さを欠いているのが現状である。これは PA6 マトリクスや「ヨウ素-デンプン反応」だけでなく、光学偏光子としての応用が図られることから研究例も多い PVA-ヨウ素錯体についても同様の不確定さがある。このような高分子とヨウ素との相互作用に基づいた構造や挙動を理解するためには、通常は静的・固定的・安定な概念である「結晶相」「包接・配位」「親・疎水性」等の構造や物性を、動的・多層的な概念として再検証する必要がある。そこからこのようなヨウ素（またはイオン移動を許容する「疑似溶媒」化した高分子マトリクス）の挙動や特殊性を説明する概念として、前回の本研究会で報告した「動的両親媒性（仮説）」が提案されている。

この仮説概念に基づく動的構造はこれまでに確認された一見奇妙な実験結果、「親水性マトリクス内部へのポリヨウ素イオンの急速な拡散」、「（とりあえず、PA6 マトリクスに見られる）拡散誘起配向」、「疎水性マトリクスに対する水溶液系からのイオン拡散・脱離（ヨウ素ドーブ、2次ドーブ）」、「（調製水溶液中ではマイナー成分の） I_5^- の、種々の高分子マトリクス内部での存在」などの実験結果に根拠を与えるものである。と同時に、「分子鎖配向や結晶相を利用したヨウ素の配列制御」を、「マトリクスの（配向）構造制御」や「（ヨウ素以外の）イオン伝導の促進空間」、またはヨウ素の配列構造そのものを電荷移動に利用する可能性を秘めている概念と考える。 (了)

#4

アゾ混合強誘電性液晶における Slippery 界面と重合効果

(^A京大院・理、^BJST-CREST、^CDIC) ○阪辻和希 ^{A, B}・高西陽一 ^{A, B}・西山伊佐 ^{B, C}・山本潤 ^{A, B}

【はじめに】スメクチック C*相(SmC*相)は、一次元周期構造(層構造)を形成する液晶相の1つである。さらに分子長軸は層法線に対してある角度だけ傾いている。この極角方向の傾きはどの層でも同じであるが、傾く方向(方位角)はキラリティにより隣接層間でわずかにずれ、分子配向にらせん構造が生じ、層法線方向から見ると液晶分子の傾き方位をスメクチック層面上に表す C ダイレクターと呼ばれるベクトルは面内等方となる(図 1 左)。また、各層で層法線と分子長軸に垂直な方向に自発分極を持ち、層に平行な電場を印加すると、図 1 右のように自発分極を電場の向きにそろえようと液晶分子は円錐上を回転する。SmC*相は初めて強誘電性が見いだされた液晶相(FLC)である。

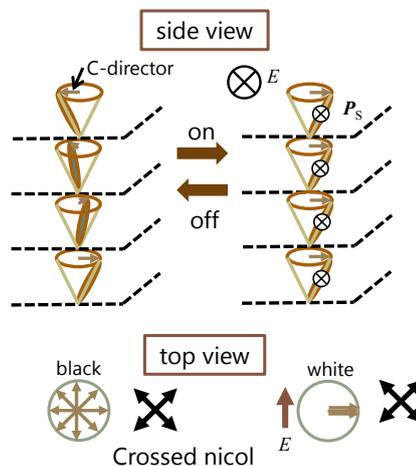


Fig.1 Schematic illustration of SmC*.

FLC を層法線が基板に対して垂直になるように配向させると、そのらせんピッチが可視光以下では、らせん軸方向からクロスニコル下で観測すると、電場 0 においては暗状態となる(図 1 左)。一方で、電場電極を用いて水平電場を印加し、クロスニコルを電場に対して 45°の向きに設定しておく、明状態への極性高速応答(< 100 μsec)を実現することができる(DH-FLC モード)。しかしながら、駆動電圧がネマチック液晶に比べて大幅に上昇する(> 10 V/μm)ことが障害となり、実用化には至っていない。そこで DH-FLC の低駆動電圧化に向けて提案されたのが Slippery 界面である[1]。アゾ色素混合 FLC に紫外光を照射すると、アゾ色素の異性化によって、等方-キラルス멕チック(I-SmC*)相分離状態が誘起され、等方相のドロップレットが発生する。アゾのシス体を含む極性の強い等方相は電極下に凝集し、液体の壁が形成される(図 2(b))。我々は、この等方(液体)相と SmC*の界面を Slippery 界面と呼び、Slippery 界面においては、液晶分子回転が容易となり、低駆動電圧で高い透過率を得ることに成功している。しかしながら、相分離領域の温度範囲が狭く、また、相分離状態が紫外光照射の停止によって消失するため、低電圧化の効果が紫外光照射下かつ狭い温度範囲に限定されることが問題であった。そこで我々は、光重合性のアゾ色素モノマーを用い、等方相の相分離領域を高分子ゲルとすることで、Slippery 界面を広い温度範囲で安定化できないかと考えた。高分子ゲル状態では、巨視的には安定な弾性体として存在するが、十分な溶媒を含む膨潤状態ではマイクロには液体と類似の状態を保ち、液晶分子

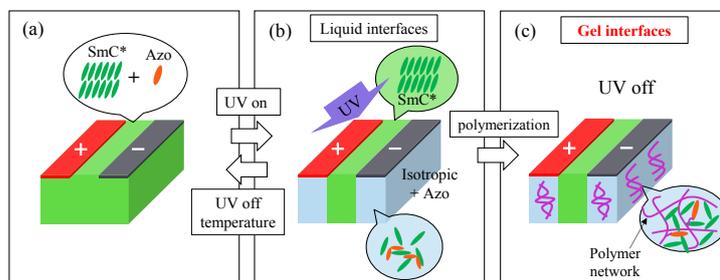


Fig. 2 Schematic diagram of FLC in the homeotropic alignment of In plane switching cell: (a) FLC without slippery interfaces, (b) azo doped FLC with liquid slippery interfaces and (c) FLC with gel interfaces.

の自由な回転運動を可能とする Slippery 界面として機能が保持されると考えた(図 2(c)).

【実験】 混合強誘電性液晶にアゾ色素と二官能モノマー(バインダー)を様々な割合で混合し、試料を作製した。アゾは、重合性官能基としてアクリル基を持つ、メタクリル酸 11-[4-(4-ブチルフェニルアゾフェノキシ)]ウンデシル、バインダーは 1,6-ビス(アクリロイルオキシ)ヘキサン(C₁₂H₁₈O₄)を、重合開始剤は IRGACURE784(吸収波長 440 nm、460 nm)を用いた。垂直配向処理を施したセル厚 2 μm の IPS セルに試料を封入した。SmA-SmC*転移点付近で試料に紫外光(以下 UV、中心波長 365 nm)を照射してアゾ色素を異性化し、Slippery 界面を形成した。この状態で青紫光(波長 400 ~ 440 nm)を照射してバインダーを重合させた。0 → +E → 0 → -E のような階段状の電場を基板面に平行に、クロスニコルに対して 45°の向きに印加し、透過光強度を測定した。

【結果と考察】 図 3 に透過率の温度依存性を示す。透過率は、得られた透過光強度 I を SmA 相のパラニコルでの透過光強度 I_{para} で割った量として定義した。アゾのみ混合した FLC に UV を照射すると、液体の Slippery 界面が形成され、 $T - T_c = -15 \sim -25$ °C の温度範囲では高い透過率を示したが、 $T - T_c \sim -25$ °C 以下では、2 相共存領域から外れるため、透過率は減少した(●印)。また、UV 照射を止めると、全温度領域で純粋な FLC とほぼ同程度まで透過率が減少した(□印(純粋な FLC)と○印(UV 照射停止後))。一方、バインダーを 3.9 wt%混合して重合した試料は、UV 照射を停止した後でも、また温度が低下しても高い透過率を維持した(青の△印(UV 照射停止後))。バインダー濃度が 5.0 wt%以上になると、重合後の透過率は急激に減少した。これは、バインダー濃度が増加することによってポリマーネットワークの架橋密度が上がり、より硬い界面が形成された結果だと考えられる。これらの結果より、バインダーを添加し重合することによって、Slippery 界面が安定化されることが示された。特に、バインダーを 3.9 wt%混合して重合した試料は、液体の Slippery 界面と同程度の高い透過率が保持されることから、ある適当な濃度のバインダーを重合することによって形成されるゲル界面においては、微視的なスケールでは液晶分子が容易に回転できるような、Slippery 界面として機能が保持されることも示された。また、高濃度のバインダーでは、透過率が純粋な FLC 近くまで減少したことより、ゲル界面がバインダー濃度の増加によって Slippery 界面としての機能を失い、液晶分子をアンカリングするような界面へと変化したと推測される。

[1]山本潤、西山伊佐、日本液晶学会討論会(2015) 3A05

【謝辞】 当研究は JST-CREST 課題(Grant 番号 JPMJCR1424)として援助を受けた研究成果です。

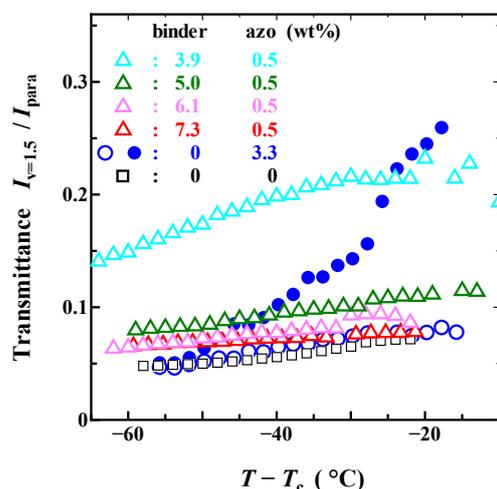


Fig.3 Temperature dependence of transmittance; pure FLC (□), azo doped FLC (○ (after turning off UV) and ● (under UV)) and FLC after gelation (△ (after turning off UV)). The concentration of an azo dye and a binder are shown in the figure. T_c is a phase transition temperature from SmA to SmC*. Applied electric field is 1.5 V/μm.

#5

3OCBの結晶化について

京大院人・環¹ 京大総人² ○川原 圭貴¹・田辺 真由美²・高島 真弘²・小西 隆士¹・宮本 嘉久¹

【序論】結晶性高分子をメルト状態もしくはガラス状態から融点とガラス転移温度の間でアニールすると結晶化が進行する。我々はその結晶成長機構について、結晶成長表面に結晶ステムが二次核生成し成長する機構[1]に加え、一旦、熱力学的に準安定な中間相が生成し、結晶相へ転移することで結晶が成長するような、中間相を経由する結晶成長機構の存在を実験的に明らかにしてきた[2]。しかし、この準安定な中間相が直接的に観測されるのはポリエチレン等少数の物質に限られている。

一方、明らかな準安定相をもつ低分子物質として 4-cyano-4'-propyloxybiphenyl (3OCB) が挙げられる。4-シアノビフェニル基をメソゲン基とする低分子液晶は、その炭化水素部分の炭素原子の数に応じて n OCB と呼ばれる。このような液晶性棒状分子において、 n が 5 以上のものについては結晶融点アイソトロピック(I)-ネマチック(N)転移温度よりも低温である。このことは結晶が 3 次元的位置の秩序を持つのにに対し N 相は方向の秩序しか持たないことを考慮すると自然なことと思われる。しかし、3OCB と 4OCB については結晶融点が I-N 転移よりも高温となっているため[3]、N 相は準安定相として存在している。本実験は準安定相としての N 相をもつ 3OCB の結晶化過程を調べることで、結晶成長における中間相の役割についてより理解を深めることを目的としており、異なる相からの結晶成長速度に焦点を当てようと考えている。

【実験】試料は 4-cyano-4'-propyloxybiphenyl(3OCB) (化学式 $C_{16}H_{15}NO$ 、分子量 237.30、和光純薬工業(株)製)を用いた。偏光顕微鏡は Nikon ECLIPSE ME600、DSC 装置は Shimadzu DSC-60 を使用した。広角 X 線回折による測定にはリガク X 線構造物性解析装置 RINT2000HFIPK、検出器は Rigaku 高速 2 次元 X 線検出器 PILATUS100K を用いた。

【結果・考察】80 °C で融解させた 3OCB 試料を 30 °C まで 10 K/min で冷却すると、光学顕微鏡では液晶相、結晶相への転移が観察され、さらに異なる 2 つ目の結晶相への転移が確認された。これらについて高温で生成される結晶を高温結晶 H、低温で生成される結晶を低温結晶 L と呼ぶ。それぞれの相転移の熱挙動を観察するため、100 °C で融解させた試料を 10 K/min で冷却する過程での熱挙動を DSC によって測定した。結果を図 1 に示す。63 °C、50 °C、44 °C 付近で液晶相、結晶 H、結晶 L への転移を示しているピークが見られた。次に、100 °C で融解させた試料を 5 K/min で 20 °C まで冷却し、1°C 刻みで広角 X 線回折を行った。その結果 64 °C から 58 °C、また 40 °C から 35 °C において回折パターンの変化が見られた。前者が結晶 H、後者が結晶 L への転移を示すピークである。以上より温度による 3OCB の相変化は図 1 のようになっている。

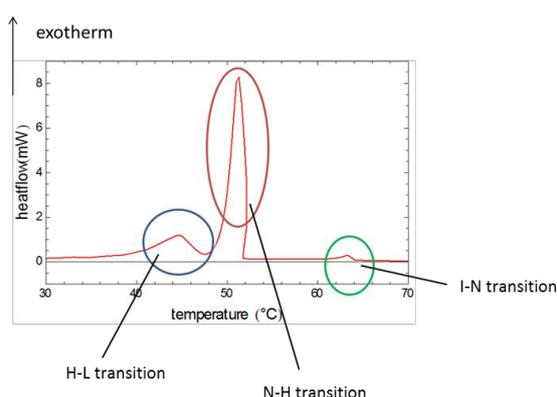


Figure1 DSC measuring of 3OCB in cooling.

光学顕微鏡により結晶 H 中で成長する結晶 L の結晶成長速度を調べた。3OCB 試料を 80 °C で融解

させたのち 90 K/min の降温速度で結晶化温度まで冷却し、各温度での結晶 L の結晶成長速度を測定した。この実験において I 相あるいは N 相から直接結晶 L が発生することはなく、すべて結晶 H が発生したのち結晶 L が発生した。2 次核生成と拡散による結晶成長速度の温度依存性は、式(1)のような形で知られている。[1]

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{T_A}{T-T_v}\right) \exp\left(-\frac{K_G}{T(T_f-T)}\right) \quad (1)$$

T_v はガラス転移に関する Vogel 温度でガラス転移点の測定より、 $-70\text{ }^\circ\text{C}$ とした。 T_f は転移温度を表している。この式に基づき 3OCB の結晶成長速度の実験結果にフィッティングした曲線を実験結果とともに図 2 に示す。フィッティングパラメータは v_0 、 T_A 、 K_G 、 T_f の 4 つである。測定と計算結果に系統的なずれが見られるが、この点については今後検討を行う。

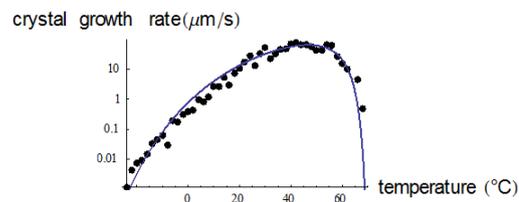


Figure2 Temperature dependence of crystal growth rate of crystal from H phase

次に、I 相から直接結晶化する際の結晶成長速度、つまり I-N 転移温度より高温における結晶成長速度を測定した。温度制御ステージ外部にあらかじめ結晶 L を生成しておき、ステージ部の温度を $100\text{ }^\circ\text{C}$ にして融解させてから測定温度まで 90 K/min で冷却し、結晶成長速度を測定した。結果を図 3 に示す。

曲線は I-結晶 L (緑) について式(1)によってフィッティングを行ったものである。ただし拡散項を考慮せず $T_A = 0$ とし、DSC 測定の結果より融点は $73\text{ }^\circ\text{C}$ と決定して、パラメータは v_0 、 T_A 、 K_G の 3 つとした。結晶 H-L 転移時の結晶 L の成長速度でのフィッティングと I-L 転移時の結晶成長速度でのフィッティングにおけるパラメータ K_G の値を比較すると、前者が 15572 K^2 、後者が 314 K^2 であった。この結果から 2 次核生成を進めるための活性化自由エネルギーの大きさは後者の方が前者より 50 倍大きいという結果になった。一方で DSC 測定から計算した I-L 転移と H-L 転移の転移熱の比は 3.6 倍であったため、転移熱のみでは成長速度の測定によって判明した活性化自由エネルギーの差を説明できない。今後転移熱とは異なる要素や I-L 転移における成長速度に(1)式を適用することの妥当性について検討する。

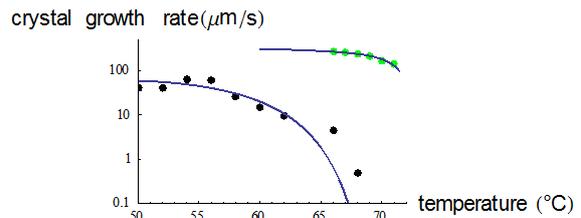


Figure3 Temperature dependence of crystal growth rate of crystal from I phase (green), and crystal from H phase (black)

【参考文献】 [1] J.D Hoffman, G.T Davis, J.I. Lauritzen, in Treatise on Solid state Chemistry, edited by N.B.Hannay, Vol 3(Prenum, 1976)p.497

[2] Konishi, T.; Sakatsuji, W.; Fukao, K.; Miyamoto, Y. Macromolecules, 2016, 49, 2272.

[3] Simaao, D.S.; Simoes, M. Phys. Rev. E. 2012, 86, 042701.

#6

イミダゾリウム基を有するイオン液晶の誘電緩和と電極分極

立命館大理工 ○山根利晴¹ 深尾浩次²

<緒言>

イオン液体は融点が低く、不揮発性、不燃性、高いイオン密度、そして高いイオン伝導率等の優れた性質を持ち盛んに研究がなされている。イオン液晶ではさらに異方性が付与されており、応用が期待されている。本研究では、液晶相を持つイミダゾリウム基とテトラフルオロホウ酸の塩(略: $[C_{16}mim][BF_4]$)で実験を行った。このイオン液晶は先行実験で誘電緩和測定が行われており、電荷キャリアの移動に起因する電極分極過程(EP過程)と分子の運動に起因する α 過程と思われる2種類の緩和が観測されている[1]。また、x線回折実験も行われており、温度を下げていくとスメクチック液晶相(Sm相)からさらに高い秩序性を持つスメクチック液晶相へ、相転移することが分かっている[1]。この高い秩序性を持つスメクチック液晶相を、ここでは低温スメクチック液晶相(LtSm相)と呼ぶ。本実験では、観測されている緩和が実際にEP過程の特徴を満たすのかを調べ、その帰属を明らかにし、さらにLtSm相でのダイナミクスを評価することを目的とした。その目的のために、EP過程の場合、電荷キャリアの極板間移動に起因して生じる強い極板間距離依存性の存在が知られているので、その点を中心に調べた。また、Sm相からLtSm相への相転移を通る温度範囲でダイナミクスの温度依存性を調べた。

<実験>

誘電緩和測定を行うために液晶用セルを用いた。液晶用セルはhomogeneous配向とhomeotropic配向処理が施されている2種類と、極板間距離は $2\mu m, 5\mu m, 10\mu m, 25\mu m, 50\mu m$ の5種類との計10種類を用意した。 $[C_{16}mim][BF_4]$ をそれぞれの液晶用セルに毛細管現象を用いて流し込んだ。液晶用セルをインピーダンスアナライザー(Novocontrol Technologies, Alpha-A High Performance Frequency Analyzer)に繋ぎ、誘電緩和測定を行った。実験条件は、周波数は2.7MHzから23mHz、電圧は0.1V、温度は、 $130^\circ C$ から $-40^\circ C$ まで変化させた。

<結果・考察>

誘電緩和測定で得た誘電損失から周波数曲線に対して、次の(1)式を用いてfittingを行った。

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

fittingによって得られたパラメーターからEP過程の緩和時間 τ と緩和強度 $\Delta\epsilon$ を求め、図1に例を示すように、極板間距離との依存性について調べた。結果、緩和時間 τ と緩和強度 $\Delta\epsilon$ の大きさのいずれもが極板間距離に比例することが確認された。また、この関係はhomogeneous配向とhomeotropic配向の両方で観測された。以上の結果から、観測された分極緩和過程は電荷キャリアによる電極分極による緩和過程だということになった。

電極分極が観測されていることが分かったので、電極間距離が一定の場合、EP過程の緩和時間 τ は電荷キャリアの拡散係数に比例するといえる。これより、EP過程の緩和時間 τ の温度依存性より、電荷キャリアの運動性の温度依存性を調べた結果から、Sm相では、電荷キャリアの運動性は温度依存性が小さく一定であるが、LtSm相への相転移を経ると急激に運動性が減少していくことが分かった。さらに、電荷キャリアの運動性を配向で比較すると、homogeneous配向の方がhomeotropic配向より運動性ははるかに高いことが分かった。これについて液晶分子の回転運動の違いが影響を与えていると考えられる。

[1] Yoko Nozaki, Keito Yamaguchi, Kenji Tomida, Natsumi Taniguchi, Hironori Hara, Yoshinori Takikawa, Koichiro Sadakane, Kenji Nakamura, Takashi Konishi, and Koji Fukao, J. Phys. Chem. B, 120 (23), pp 5291-5300(2016)

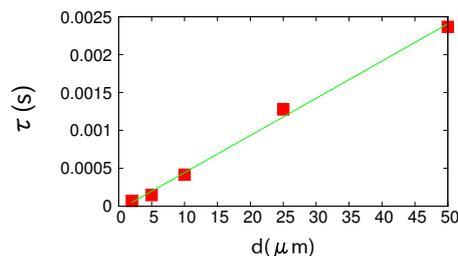


Fig. 1: Relaxation time of EP-process vs interelectrode distance for homeotropic alignment

Dielectric relaxation and electrode polarization in Imidazolium-based Ionic Liquid Crystals
Toshiharu YAMANE¹, Koji FUKAO² (¹ Grad. Sch. of Sci. and Eng., Ritsumeikan Univ., ² Dept. of Physics, Ritsumeikan Univ., 1-1-1 NojiHigashi, Kusatsu, Shiga 525-8577, Japan)

² Tel Fax: +81-77-561-2720, E-mail: kfukao@se.ritsumeikan.ac.jp

#7

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 II

広大院総科 ○野田遥平・戸田昭彦・田口健

【緒言】結晶性高分子の超薄膜における結晶化において、バルクとは異なる結晶モルフォロジーや結晶成長速度の顕著な低下が報告されている^{1, 2)}。本研究では、代表的な結晶性高分子であるアイソタクチックポリプロピレン(iPP)を用いて、結晶成長過程の膜厚依存性を明らかにし、超薄膜領域でのiPP結晶化メカニズムを実験的に解明することを目的とする。前回の報告では、p-xylene溶液からスピコート法で作製した試料において膜厚40~150nmでの結晶成長速度が、メルトプレスで作製したバルク試料の球晶成長速度より速いことが観測された。そこで、その原因を明らかにするため、融解温度、製膜条件が成長速度に与える影響について調べた結果を報告する。

【実験】試料はiPP($M_w=362,000$, $M_w/M_n=6.8$, $[\text{mmmm}]=97.8$)を用いた。薄膜試料は、p-xylene溶液(0.05wt%~2.0wt%)をガラス基板上でスピコートし、150°Cで揮発させることで作製した。作製した試料は、80°Cに設定した真空オーブンに12時間置いた。膜厚1 μm 以上の試料は、製膜条件の違いが結晶成長に与える影響を比較するために、メルトプレス膜とp-xylene溶液のキャスト膜の2種類を用意した。作製した試料は、170°Cまたは200°Cで1分間融解後、130°Cで等温結晶化させることで融解温度が結晶成長速度にあたる影響を調べた。膜厚・結晶成長速度・モルフォロジーの測定は光学顕微鏡、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて行った。

【結果・考察】Fig. 1.に結晶化温度130°Cにおいて、製膜条件が異なる試料の結晶成長速度の膜厚依存性を示す。1 μm 以上の膜では、p-xylene溶液のキャスト膜の結晶成長速度がメルトプレス膜よりも速いが、100nm付近のスピコート膜よりは依然としてやや遅い。Fig. 2.では、170°Cと200°Cで融解させた試料の結晶成長速度と膜厚の関係を示している。同じ膜厚においては、融解温度の違いより成長速度はあまり変化していない。このことから、融解温度は結晶成長速度にはあまり影響していないと考えられる。以上のことから、溶液をキャストして作製した試料には、p-xyleneが残留しており、それが結晶成長速度の増加因子として働いている可能性が考えられる。本発表では、これらの結晶成長速度の結果に加えて膜厚変化に伴うモルフォロジー変化の観察結果についても報告を行う予定である。

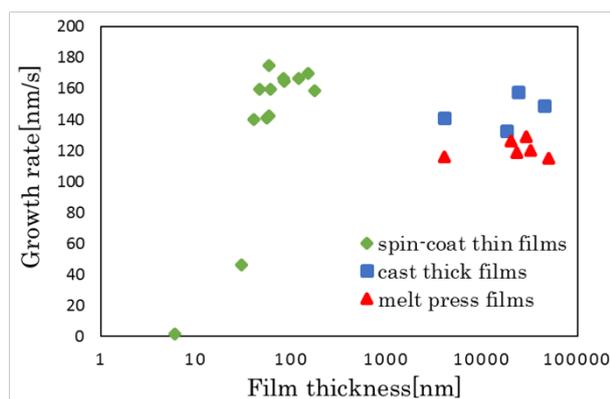


Fig. 1. Growth rate of iPP crystals vs. film thickness.

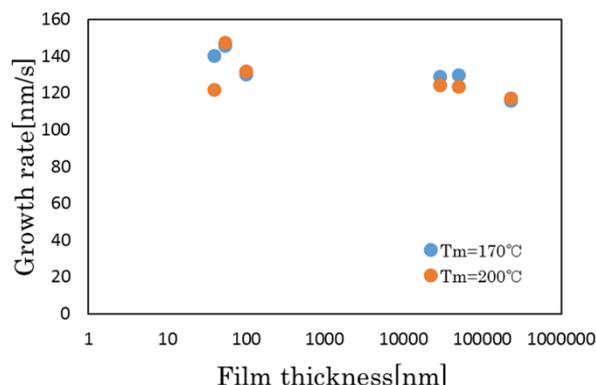


Fig. 2. Growth rate of iPP crystals grown at 130°C after melting at 170°C or 200°C.

(1)K. Taguchi, et al., J. Macro. Sci., Part B: Physics, 45:1141-1147(2006).

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

#8

Laponite 水溶液のエージング過程におけるレオロジーとゆらぎ

立命館大理工 ○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、粘度が増加するエージング現象を示す。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。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氣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 Laponite 水溶液に対して定常ずりせん断流下における粘度変化と無せん断流下での粘度変化の観察を行った。

< 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 μm 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ージングの開始時刻 $t_w=0$ 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。また、無せん断流下での粘度測定を行うため、光ピンセットを用いたマイクロレオロジー測定を行った。

< 結果・考察 >

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ージングが見られた。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ー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ー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。 "house-of-cards" 構造にせん断流が与える影響を考えるために行った、無せん断流下での結果に関しては、当日詳しく発表する。

< 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)

Rheological properties and thermal fluctuations in Lapointe suspension during aging process

Tomoki MARUYAMA¹, Yoshinori TAKIKAWA², Koji FUKAO² (¹Grad. Sch. of Sci. and Eng., Ritsumeikan Univ., ²Dept. of Physics, Ritsumeikan Univ., 1-1-1 Noji-Higashi, Kusatsu, Shiga 525-8577, Japan)

²Tel & Fax: +81-77-561-2720, E-mail: kfukao@se.ritsumei.ac.jp

<緒言>

高分子を始めとする非晶性物質の液体を高温から冷却すると、 α 過程と呼ばれる高分子鎖のセグメント運動の凍結により、液体状態のランダムな構造を保ったまま流動性を失ったガラス状態になることが知られている。ガラス転移の詳しいメカニズムは未だわかっておらず、様々な研究が行われている。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 が変化することが報告されており、この原因として、薄膜の表面効果や積層の界面効果などが考えられている。今回はそのうちの界面効果に着目し、積層薄膜の T_g 以上でのアニール過程における、界面効果によるダイナミクスの変化を調べるため、PMMA 積層薄膜の誘電緩和測定と中性子反射率測定を行った。

<実験>

・誘電緩和測定: 試料として、PMMA ($M_w = 5.4 \times 10^5$) を用いる。PMMA 薄膜はそのトルエン溶液よりスピコート法を用いて作成した。スライドガラスに下部電極として金属を蒸着させ、その上に水面展開法を用いて PMMA 薄膜を 20 層積層し、再び上部電極として金属を蒸着し、コンデンサーを作成した。誘電測定は Agilent 社の LCR メーター 4284A を用いて温度範囲 0~145 °C、周波数範囲 20Hz~1MHz の条件で行った。

・中性子反射率測定: 試料として、すべての水素が重水素化された d-PMMA ($M_w = 7,630$, $M_w = 263,000$) と重水素化されていない h-PMMA ($M_w = 323,000$) の 3 種を用いた。ガラス基板の上に d-PMMA、h-PMMA の順で薄膜を積層し、d-PMMA と h-PMMA の 2 層積層膜を作製した。このとき、d-PMMA 層は 2 種の d-PMMA のブレンドを用い、その比率を変えたものを複数作成した。中性子反射率測定は、J-Parc BL-16 (SOFIA) において行った。136 °Cでの等温アニール下で、反射率測定を行った。反射率の波数ベクトル q 依存性より、各層の膜厚や表面、界面の粗さ (roughness) の時間発展について調べた。

<結果・考察>

・誘電緩和測定

誘電緩和測定で得られた誘電損失の温度分散プロファイルでは、高温側と低温側に 2 つのピークが観測された。これらのピークは、高温側は α 過程、低温側は β 過程によるものであることが知られており、それぞれのピーク位置はアニール時間の経過とともに変化する。ここで、温度分散測定で得られる α 過程のピーク温度と周波数の関係を Fig.1 に示した。Fig.1 の縦軸は α 過程の緩和率と見なすことができ、緩和率を同じ温度で比較すると、アニールとともに、 α 過程の緩和率が下がっていることから、アニールによって α 過程の分子運動性が低下することがわかった。

・中性子反射率測定

中性子反射率測定により得られた積層薄膜の界面の粗さはアニールとともに上昇することが確認できた。こ

のことは、アニールによる積層薄膜界面での分子鎖の相互拡散が α 過程のダイナミクスの変化の原因の一つであることを意味する。これまでの測定で、アニール時間の経過とともに、d-PMMA 層の膜厚は増加し、h-PMMA 層の膜厚は減少することが観測されていた [1]。今回の測定では、逆の結果、すなわち、d-PMMA の膜厚が減少し、h-PMMA の膜厚が増加する結果も、d-PMMA のブレンド比によっては観測された。DSC で評価した T_g の値との比較より、h-PMMA の T_g と d-PMMA (ブレンド) の T_g の比に対応して、d-PMMA と h-PMMA のアニール時間依存性が変化することが確認できた。詳細については、当日議論したい。

[参考文献] [1] T.Hayashi, K.Segawa, K.Sadakane, K.Fukao, N.L.Yamada, J.Chem.Phys. 146, 203305 (2017).

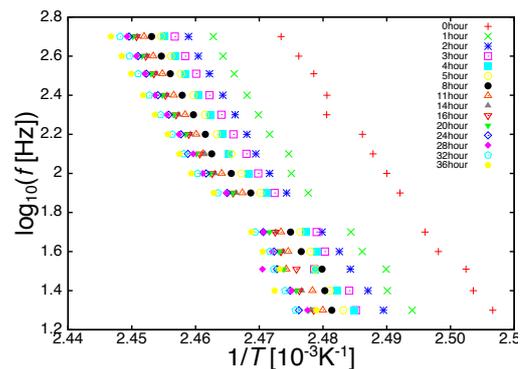


Fig.1 The Arrhenius plot of peak temperature of α -process, T_α , of stacked PMMA films

Annealing effect on the dynamics in stacked PMMA thin films

Megumi OOE¹, Kohei SUZUKI¹, Koji FUKAO¹, Koichiro SADAKANE², Norifumi L. YAMADA³
¹Grad. Sch. of Sci. and Eng., Ritsumeikan Univ., Kusatsu, 525-8577, Japan, ²Fac. of Life & Medical Sci., Doshisha Univ., ³NSD, IMF, High Energy Acceleration Research Org., Tokai, Naka 319-1106, Japan)
²Tel & Fax: +81-77-561-2720, E-mail: kfukao@se.ritsumei.ac.jp

<諸言>

CelluloseAcetate とは Cellulose から生成される合成樹脂で、グルコースの側鎖にヒドロキシ基とアセチル基を有する物質である。Cellulose は汎用有機溶媒に溶けないが、CelluloseAcetate はアセトンや水に溶けるという性質を持つ。この原因は側鎖が関係しており Cellulose の場合、側鎖のヒドロキシ基同士が強く結合しているため有機溶媒に溶けないと考えられる。CelluloseAcetate の側鎖の誘電緩和測定の研究は多く行われてきたが、先行研究によると主鎖の運動は伝導性に覆い被さり観測することができない。本研究ではヒドロキシ基の割合が異なることで側鎖の運動性がどう変化するかを試料の膜厚を変えながら調べた。また、主鎖の運動はガラス転移に起因しているので可塑剤を入れることで CelluloseAcetate の主鎖の運動の変化の観測を目的とし実験を行った。

<実験>

試料には可塑剤である Diethyl phthalate(DEP) を含み、側鎖のヒドロキシ基の割合の異なる 3 種類の CelluloseAcetate を用いて (DS2.45、2.08、1.83)、溶媒には水とアセトンを使用して溶液を作成した。スライドガラスに厚さ 40nm の Al を蒸着し下部電極を作成し、その上にスピコート法で薄膜を生成し真空中 80 °C 12 時間アニールした。その後、上に上部電極として Al を 40nm 蒸着し、コンデンサを作成した。溶液の濃度、スピコートの回転速度を変えることで薄膜の膜厚を調節した。上記の方法で作成したコンデンサを用いて誘電緩和測定を行った。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 -70° C ~ 140°C、周波数範囲 20Hz~1MHz、昇降温速度 1K/min)

<結果>

今回は、DEP 分率 20%、DS が 2.45 の試料についての結果を示す。誘電緩和測定の結果から誘電率虚部 (ϵ'') を導き出し、誘電率虚部の温度依存性を異なる膜厚で比較した。(図 1) 結果より緩和が二つ確認でき、次式で fitting を行いピークの広がりを見た。(図 2)

$$\epsilon''(T) = \sum_j \frac{\epsilon''_{max,j}}{1 + \left(\frac{T - T_{max,j}}{\Delta T_j}\right)^2}$$

ϵ''_{max} : ピークの誘電率,
 T_{max} : ピークの温度,
 ΔT : ピークの広がり
 j: 緩和過程の番号

高温に見える緩和はピークが見えておらず、250K あたりに見える緩和に注目すると膜厚が薄くなるに連れ、ピークの広がりが大きくなっていることが分かる。(ここではこの緩和を β^* とする) 先行研究では CelluloseAcetate の rich 相の β 緩和と DEP の rich 相の α 緩和が重なって現れていると書かれている。分子運動性が膜厚に依存性を持つのは α の緩和の特徴であり、薄膜の基板との相互作用が原因の一つと考えられる。本実験結果の膜厚が薄くなるに連れ β^* が高温側に広がっているのは、CelluloseAcetate の rich 相の β 緩和と DEP の rich 相の α 緩和が重なっており、DEP の rich 相の α 緩和が膜厚の低下に伴い運動性が低下し高温側にシフトしていると考え、先行研究の結果と一致する。

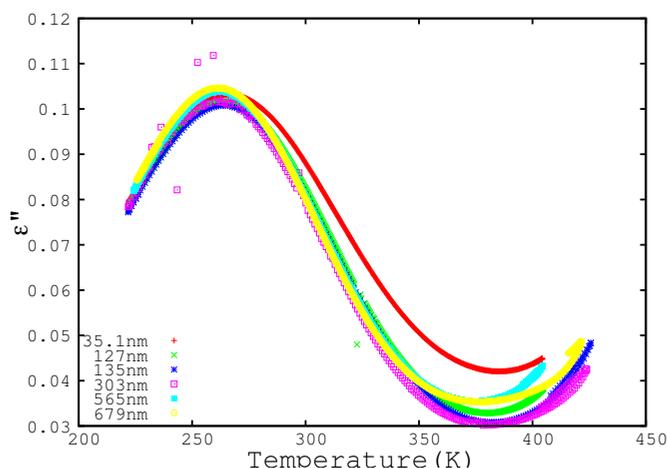


図 1 DS2.45, 20%DEP, 1kHz の温度分散の結果

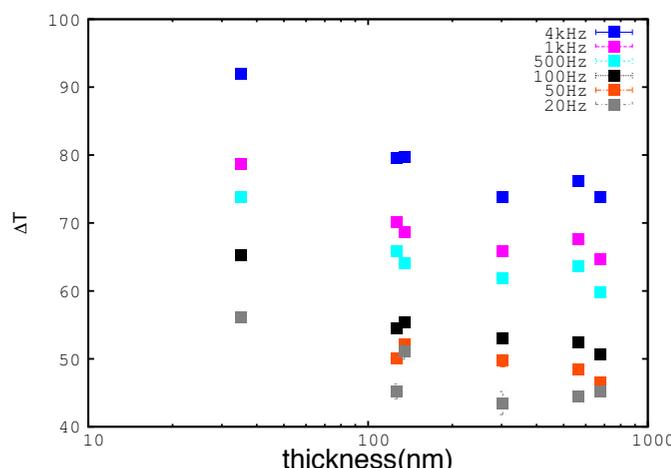


図 2 縦軸：温度分散におけるピークの広がり。横軸：膜厚

#11

双頭型両親媒性分子の自己会合に及ぼす分子の屈曲性の効果： 散逸粒子動力学シミュレーション

京工織大院工芸 ○筒井 岳英・藤原 進・水口 朋子・橋本 雅人

<緒言>

界面活性剤を代表とする両親媒性分子は、疎水効果により水中で自発的にミセルやベシクル、チューブといったナノスケールの自己会合体を形成する。これらの自己会合体は、温度や濃度、分子間相互作用により変化する。最近では、双頭型両親媒性分子によるナノチューブ形成の実験研究も行われているが、自己会合体の構造はナノスケールであるため、通常の実験で個々の自己会合体の形態や形成過程を解析することは困難である。本研究では、自己会合体の形成機構を明らかにするため、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行った。

<シミュレーション>

本研究では、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 AB_3C 分子でモデル化し、溶媒粒子 S は 1 個の親水性粒子でモデル化した[1]。両親媒性分子の共有結合は、結合伸縮ポテンシャルと結合変角ポテンシャルで、非結合相互作用は保存力、散逸力、ランダム力の 3 つで記述した。また、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

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

右の式のように設定した ($10 \leq a_{CC} \leq a_{AA} \leq 50$)。初期配置として、双頭型両親媒性分子 1,000 個と溶媒粒子 40,000 個を数密度が 3.0 となるよ

うにランダムに配置し、周期境界条件を用いた。温度は $k_B T = 0.64$ 、時間刻みは $\Delta t = 0.04$ とした。本研究では、親水性粒子 A 同士と C 同士の反発相互作用パラメータ a_{AA} と a_{CC} 、及び分子の剛直性を表す力の定数 k_b の様々な値に対して DPD シミュレーションを 1,000,000 ステップ行い、自己会合体の形状や形成過程の解析を行った。

<結果・考察>

a_{AA} 、 a_{CC} 及び k_b の様々な値に対する DPD 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を Fig.1 に示す。この図から、(a) チューブ状ミセル、(b) ベシクル、(c) チューブ、(d) ひも状ミセル、(e) 板状ミセル、(f) 内部構造を有する球状ミセルが観察されることが分かった。詳細については当日発表する。

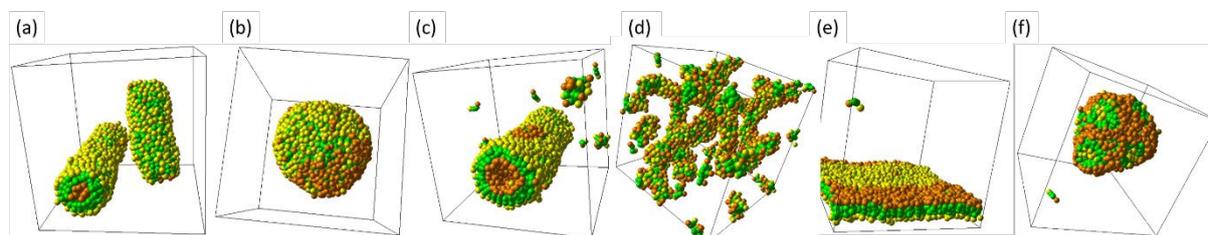


Fig.1. Snapshots of self-assembled structures formed by bolaamphiphilic molecules: (a) tubular micelles, (b) a vesicle, (c) a tube, (d) worm-like micelles, (e) a plate-like micelle and (f) a spherical micelle with internal structure. Solvent particles are not displayed for clarity.

<参考文献>

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

#12

エンタルピー緩和における熱処理効果の分子量による変化

京大院人・環 宮本嘉久、小西隆士、京大理 阪辻和希

[はじめに] ガラス形成物質をガラス転移温度 T_g より高温から冷却すると、熱容量は階段状の減少を示す。ガラス状態からの昇温過程では T_g より高温に冷却時には見られない熱容量の極大が観測され、エンタルピー緩和と呼ばれている。図1aのように冷却過程の途中に、 T_g 以下の温度 T_a での時間 t_a の熱処理過程を入れた熱履歴を用いて、 T_g に比較的近い熱処理温度 T_a について多くの研究が行われ、Moynihanらによる直感的な説明や[1]、現象論モデルによる定量的な解析が行われてきた。熱処理温度 T_a が低い場合は、熱処理過程がないときの熱容量極大 (high T peak) に加えて、 T_g 以下にも熱容量の極大が観測され、sub- T_g ピークと呼ばれているが (図1b) [2,3]、その詳細は明らかではない。異なる T_g をもつ分子量の試料についてエンタルピー緩和挙動を比較し、熱処理温度・時間依存性の機構を明らかにすることを目的として測定を行った。今回はポリメタクリル酸メチル (PMMA) のエンタルピー緩和挙動、特にsub- T_g ピークについて報告する。

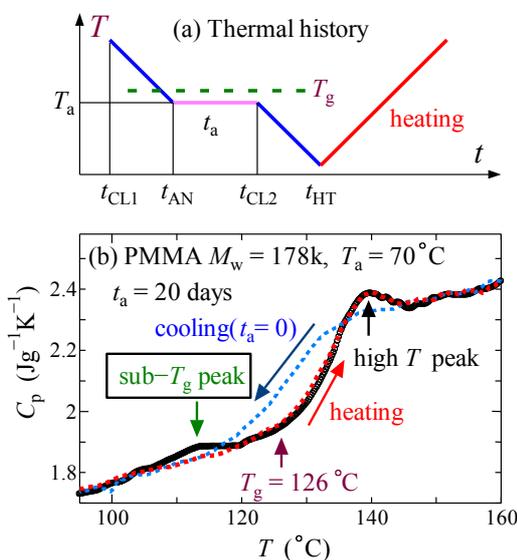


Fig.1 (a) Thermal history in enthalpy relaxation measurement. (b) Sub- T_g peak in PMMA.

[実験] 用いた試料はPMMA (分子量 $M_w=2260\sim 1991000$ 、 $M_w/M_n=1.03\sim 1.22$ 、 $T_g=62\sim 126^\circ\text{C} \propto M_w^{-1}$) である。ただし、 T_g は10K/minでの冷却過程の比熱 C_p から等面積法により求めた。熱測定装置は示差走査熱量計 (DSC-60、島津製作所) を用いた。試料を高温 (高分子量試料では200°C) に1分間保持して履歴を消去した後、図1aの熱履歴により測定を行った。昇降温速度は10K/minとした。

[結果] 図2aに $M_w=177800$ (178k、 $T_g=126^\circ\text{C}$) の熱処理温度 $T_a=105^\circ\text{C}$ について、10K/minでの昇温過程における比熱 C_p の熱処理時間 t_a 依存性を示す。熱処理をしない場合 ($t_a=0$ 、一定速度の冷却) の比熱 $C_p(t_a=0)$ の極大温度を $T_p^{H(0)}$ (140°C付近) で示した。 $t_a < 300$ minでは $T_p^{H(0)}$ にはほとんど変化がない。 $t_a=10$ minで122°C付近に比熱の極大 (肩) が現れ、低温極大 (T_g より高温まで移動するが便宜上sub- T_g ピークと呼ぶ) は t_a とともに増加しながら高温へと移動し、 $t_a > 1000$ minでは $T_p^{H(0)} \simeq 140^\circ\text{C}$ 付近の高温比熱極大と融合する様子が観測される。図2bに $M_w=178k$ の熱処理時間 $t_a=1000$ minにおける C_p の熱処理温度 T_a 依存性を示す。 $T_a=70^\circ\text{C}$ 以上ではsub- T_g ピークは、 T_a とともに増加しながら高温へと移動し、 $T_a=105^\circ\text{C}$ 以上では $T_p^{H(0)}$ の比熱極大と融合する。

図1aの昇温過程では、(1) 冷却過程の T_g 付近で緩和時間の増加のため、エンタルピーが平衡値からずれてくる過程、(2) 熱処理温度 T_a でのエンタルピーの平衡値への緩和過程、(3) 熱処理後 ($t_{CL1} < t$) の冷却・昇温過程、のエンタルピーへの寄与を考える必要がある。熱処理効果が現れる初期過程 (短い t_a 、低い T_a) では、熱処理条件の変化に対し、高温の極大温度 $T_p^{H(0)}$ はほとんど変化せず、sub- T_g ピークの温度・大きさが変化するので、 $T_p^{H(0)}$ は(1)の寄与、sub- T_g ピークは(2)の寄与である[3]。

Variation in Aging Effects in Enthalpy Relaxation with Molecular Weight

Yoshihisa MIYAMOTO¹, Takashi KONISHI¹ and Waki SAKATSUJI² (¹GSHES, ²Graduate School of Science, Kyoto Univ., Kyoto 606-8501 JAPAN)

phone: +81-(0)75-753-6784, fax: +81-(0)75-753-6722, e-mail: miyamoto.yoshihisa.4z@kyoto-u.ac.jp

熱処理時間 $t_a=1000$ minについて、図3aに熱処理温度 $T_a=80^\circ\text{C}$ 、図4aに $T_a=65^\circ\text{C}$ での分子量による変化を示す。 $M_w=4300$ (4k)、9590 (10k) については熱処理をしない場合 ($t_a=0$ 、一定速度の冷却) の比熱 $C_p(t_a=0)$ を破線で示した。図3,4bには $t_a=0$ との比熱の差 $\delta C_p = C_p(t_a) - C_p(t_a=0)$ を示した。 $M_w=2260$ (2k) では $T_a > T_g$ であり、熱処理なしとの差は観測されなかった。 $T_a=80^\circ\text{C}$ では $M_w=4\text{k}$ の比熱極大は、 $C_p(t_a=0)$ の比熱極大 ($T_p^{H(0)} \cong 104^\circ\text{C}$) より高温まで移動しており、比熱極大は1つのみ観測される。 $T_a=80^\circ\text{C}$ (図3a) では $M_w \geq 10\text{k}$ で、 $T_a=65^\circ\text{C}$ (図4a) では $M_w \geq 4\text{k}$ で T_a と $T_p^{H(0)}$ の間の比熱に肩 (sub- T_g ピーク) が観測される。このsub- T_g ピークは δC_p ではより明瞭で、その温度 (図3bでは $112 \sim 113^\circ\text{C}$ 、図4bでは $98 \sim 100^\circ\text{C}$) は T_g (分子量) にほとんど依存しないが、ピークの高さは T_g に依存した変化を示している。また、 T_g に依存する $T_p^{H(0)}$ 付近 (図3,4b、 $120 \sim 140^\circ\text{C}$) で δC_p の小さな増加が観測される。これらの結果は熱処理初期過程では、(2)の寄与が昇温過程で現れるsub- T_g ピーク温度は、 T_g 、あるいは $T_g - T_a$ で決まるのではなく、熱処理の温度 T_a と時間 t_a によって決まること、熱処理中のエンタルピー緩和量は $T_g - T_a$ に依存すること、熱処理効果は(1)の寄与にも影響を与えていることを示していると考えられる。sub- T_g ピークと高温ピーク $T_p^{H(0)}$ の融合過程、熱処理後期過程の結果についても議論する予定である。

[1] C.T.Moynihan et al., *Thermochim.Acta* 280/281(1996) 153, [2] H.S.Chen and T.T.Wang, *J.Appl.Phys.*, 52(1981) 5898, [3] W.Sakatsuji et.al., *J.Therm.Anal.Calorim.*, 113(2013) 1129, *Phys.Rev.E*, 94(2016) 0625015.

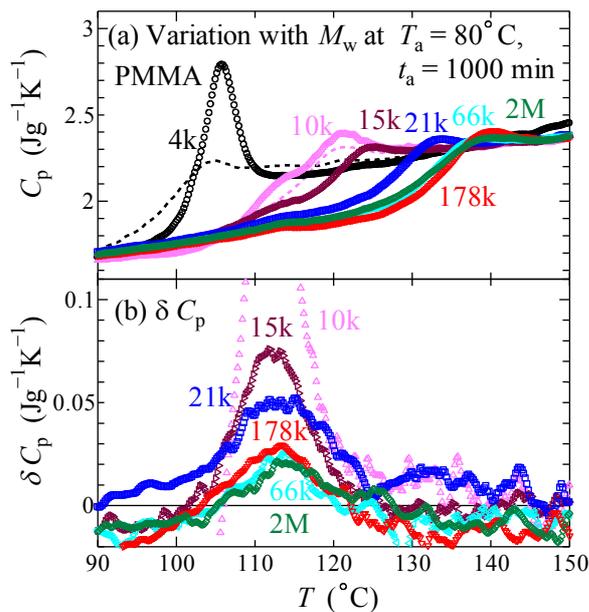


Fig.3 Variation in (a) C_p and (b) δC_p with M_w after annealing at 80°C for 1000min.

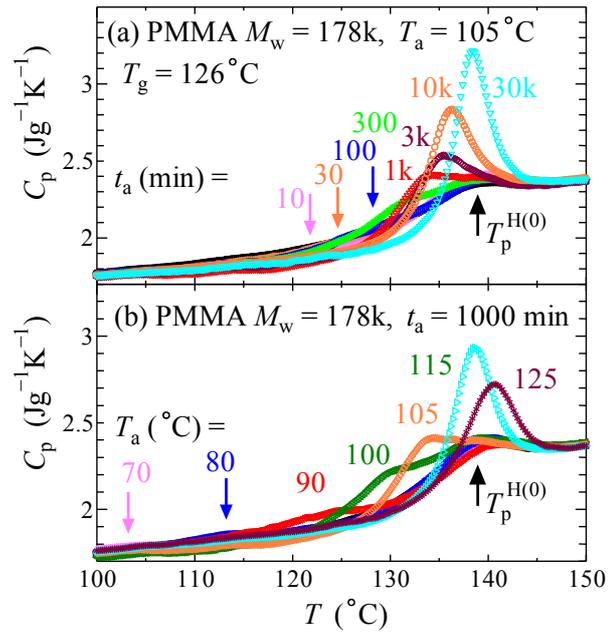


Fig.2 C_p of $M_w=178\text{k}$ in the heating process after annealing (a) at 105°C for t_a and (b) for 1000min at T_a .

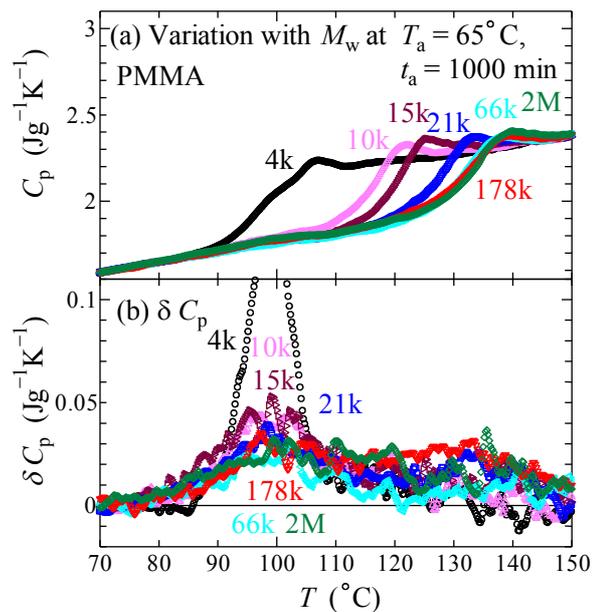


Fig.4 Variation in (a) C_p and (b) δC_p with M_w after annealing at 65°C for 1000min.

#13 n - アルカン混合系における組織・混合性・拡散過程の分子動力学シミュレーション

山口大院理工 山本 隆(Takashi YAMAMOTO)

TEL (FAX) 083-933-5709, e-mail yamamoto@mms.sci.yamaguchi-u.ac.jp

1. はじめに

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る。様々な生体脂質やポリエチレンなどの基本構成要素でもあり、その構造や物性は 100 年間近く研究されてきた。鎖長の揃った純粋な n-アルカンを対象として多くの基礎研究がなされてきたが、現実の系 (wax や生体膜など) は様々な鎖長の n-アルカンの混合系であり、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 (solid solution) を形成する。しかし、均一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が示唆されており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。 Δn が大きくなると結晶中では混合できず共晶組織 (eutectic mixture) を示すことが知られているが、相分離の程度や構造は結晶化条件によってかなり変化し、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。また、分子鎖が結晶内を長距離拡散することは光学的なその場観察でも確認されている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、依然大きな謎が残されている。本研究³⁾ では、上記の問題 (多元混合系の結晶組織、そこでの分子鎖の長距離拡散) を、分子シミュレーションを用いて明らかにしたい。

2. 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、一般的な Rigby-Roe の力場を用いた; 分子骨格のメチレン基と末端メチル基も区別せずに CH_2 として扱った。分子鎖としては C_{10} , C_{14} , C_{20} , C_{25} やそれらの混合系を考える。分子動力学計算には OCTA の COGNAC を用いた⁴⁾。

3. 計算結果と考察

3-1. 二元系での結晶化と相図

ここでは、系の片方の壁に引力基板を仮定する。すると、結晶化は基板から優先的に不均一核形成によって進行し、過冷却は小さい。図 1 に示すように、結晶化の開始温度は実験的な結晶化温度 (融点に極めて近い) とよく対応する。C20 分率が大きい場合、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 が結晶内で強制的に混合させられているように見える。C10 と C20 の混合結晶は熱力学的に不安定で、結晶内での分子拡散によって析出・相分離が進行すると期待されるが、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には成功していない。

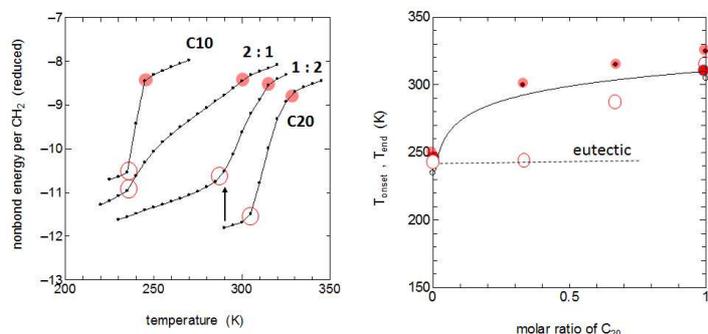


Fig.1 Nonbond energy vs. temperature during cooling from melt for C_{10} , C_{20} , and their 2:1 and 1:2 mixtures (left), and calculated phase diagram estimated from onset temperatures of crystallization (right).

3-2. 三元系および四元系結晶での特異な混合様式

上述のように、鎖長の違いが大きい二種類のアルカン分子鎖 (C10/C20) は結晶内では混合しない。しかし、wax での多くの実験から、三元系 (C10/C14/C20) では、中間鎖長のアルカンを介した安定な混合結晶が形成されると考えられる。中間鎖長の C14 が両者の混合を促すように振る舞うと期待され、*compatibilizer* と呼ばれることもある。この興味深い振る舞いは、どのような分子機構で可能なのか非常に興味深い。図2は、今回のシミュレーションで観測された三元系 (C10/C14/C20) 結晶内での分子鎖配列と二体相関関数 (動径分布関数) である。長さの近い分子鎖同士 (C10/C14, C14/C20) は互いに近づくことが可能であるが、鎖長の差が大きい分子ペア (C10/C20) は退け合うように分布していることが明確に示されている。すなわち界面活性分子のように、C14 が C10 と C20 の分子鎖を仲介して両者を結びつけていると思われる。

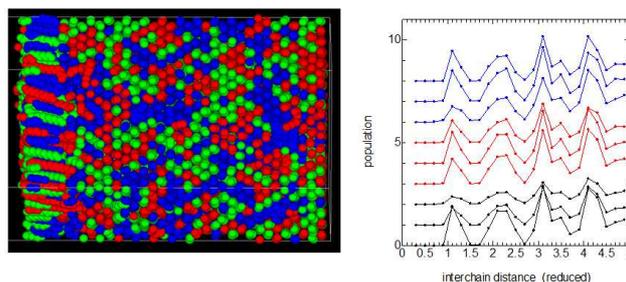


Fig.2 (Left) Typical distribution of C10(blue), C14(green), C20(red) molecules viewed along the chain axis, and (Right) the pair distributions of C10-C10 / C10-C14 / C10-C20 (black), C14-C10 / C14-C14 / C14-C20 (red), and C20-C10 / C20-C14 / C20-C20 (blue) vs. interchain separation.

3-3. 結晶内での分子鎖の長距離拡散

長鎖のアルカン分子は結晶中で長距離拡散を示す²⁾。しかし、その分子レベルでのメカニズムはほとんど解明されていない。分子シミュレーションでの直接観察が切望されるが、秩序結晶相での拡散係数は極端に小さく、分子動力学シミュレーションで直接観測するのは容易ではない。しかし、融点近傍での回転相では分子運動はかなり活発で、ラメラ内およびラメラ間方向の拡散係数が実験的に評価されている⁵⁾。我々は 100ns 程度の MD 計算から拡散係数を評価し、その結果が回転相での実験的な拡散係数と良く対応していることを確認した。更に、ラメラ間およびラメラ内で長距離拡散する

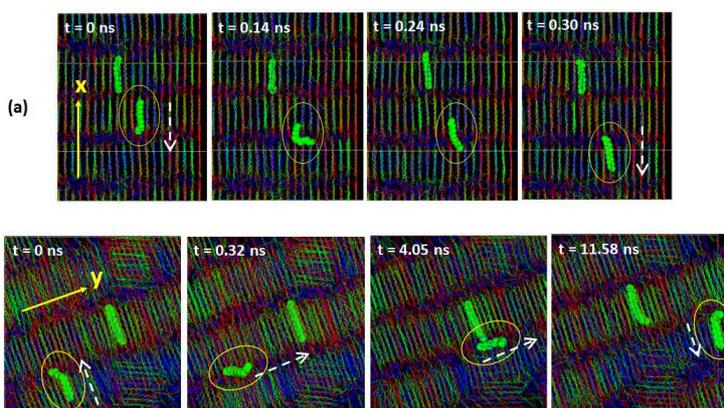


Fig.3 Thick green molecule encircled by a yellow line is a C14 chain indicating typical pathways, (a) traversing the lamella along the x-axis, and (b) traveling parallel to the lamella along the y-axis direction. The elapsed times from the start (left-most snapshots) are shown in the figures.

分子鎖の経路を調べ非常に特異な拡散様式を見出した (図3)。図3aは、分子鎖軸方向に拡散する分子鎖の経路を表し、結晶から脱出した鎖が短時間の間に隣接する結晶に取り込まれていることが分かる。また図3bは、分子軸に垂直方向 (ラメラ面内方向) に長距離を拡散する鎖の典型的な経路である。結晶を脱した鎖がラメラ間の領域で長距離の移動の後、ラメラ結晶内に再侵入していることが見出された。

4. 参考文献

- (1) D. L. Dorset, *Crystallography of the polymethylene chain*, Oxford Univ. Press (2005).
- (2) T. Yamamoto, H. Aoki, S. Miyaji, and K. Nozaki; *Polymer*, **38**, 2643 (1997)
- (3) T. Yamamoto, *Polymer*, **99**, 721 (2016)
- (4) Integrated simulation system for polymeric material design OCTA; http://octa.jp/index_jp.html.
- (5) H. Yamakawa, S. Marsukawa, H. Kurosu, S. Kuroki, I. Ando, *J. Chem. Phys.* **111**, 7110 (1999).

#14

Crystal Growth and Thermal Properties of Poly(trimethylene terephthalate)

○Daisuke Tadokoro, Takashi Konishi, Koji Fukao, and Yoshihisa Miyamoto

(¹Grad. Sch. of Human and Environmental studies, Kyoto Univ.

²Dept. of Ritsumeikan Univ.)

[introduction]

Poly(trimethylene terephthalate)(PTT) belongs to the polyester family, also known as 3GT(that is, PTT has three methylene groups in the monomer). Both poly(ethylene terephthalate)(PET)(2GT) and poly(buthylene terephthalate)(PBT)(4GT) have been intensively studied, but there were less studies performed on PTT.

There are many investigations about polymer crystallization via mesophase in this two decades. It was known the Keller's study about a mesophase as a prominent study, and they made the Keller's model of mesophase through the consideration of the Gibbs-Thomson relationship [1].

Schultz et al. reported that at 120 °C (strain=300 %) a transitional phase of PTT other than the equilibrium crystal structure forms [2].

Cavallo et al. have studied that the mesophase-mediated crystallization of poly(buthlene-2,6-naphthalate)(PBN) and they have reported that at higher cooling rates (e.g 100 K/s) a two-stage route is observed but at any cooling rates below 40 K/s it is not observed by wide angle x-ray study WAXD and flash-DSC measurement. They showed the rate of formation from the mesophase of PBN are faster than from the melt from the DSC data [3].

Furushima et al. have studied on the multiple melting behavior of PTT with the flash-DSC (from 0.1 K/s to 60,000 K/s) [4].

We first drew the Gibbs-Thomson relationship of PTT with small angle x-ray measurement SAXS and at second measured the growth rate of PTT in the way of fast cooling rates (about 100 K/s). From these two quantitative data we showed that there are the transition temperature of PTT.

[experimental]

PTT films with thickness in the range of 200 μ m are prepared for SAXS/WAXD.

Synchrotron X-ray measurements was carried out at BL40B2 of SPring-8($\lambda = 0.9 \text{ \AA}$, camera length=1500mm for SAXS).

The measurement of the growth rate are performed by using the polarized microscope (Nikon Eclipse ME600). A fast cooling rate was realized by the two hotstage temperature-jumped system; one hotstage set at 280 °C (at the melt) and another hotstage set at the crystallization temperature (from 195 °C to 225 °C) .

[results and discussions]

Fig. 1 shows the Gibbs-Thomson relationship of PTT, the dependence of lamellar thicknesses at the melting point on the melting temperature. We defined the melting temperature as the temperature just behind starting the recrystallization. To fix the melting temperature we compared between the data of DSC, invariant, the degree of crystallization,

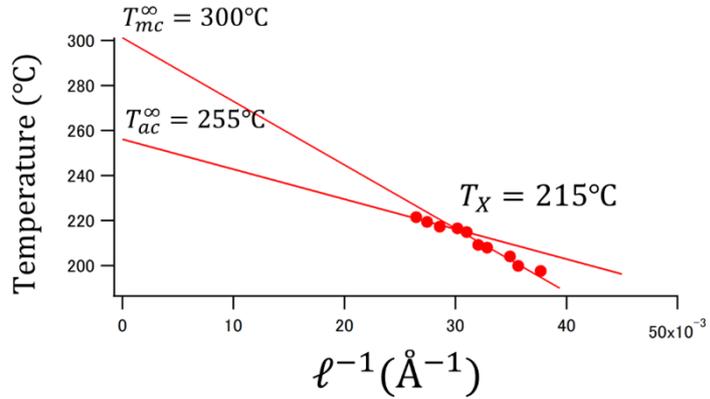


Figure 1

The Gibbs-Thomson equilibrium line of PTT.

The deviation from the equilibrium line at 215 °C.

T_{ac}^{∞} is the equilibrium melting temperature of the melt-crystal transition.

WAXD intensity peaks and the lamellar thicknesses. The lamellar thicknesses were calculated with the Strobl's method.

Fig 1 depicts the deviation from the equilibrium line at 215 °C, that is to say, we can draw two Gibbs-Thomson equilibrium lines; one means the equilibrium line of the phase transition between crystal and the melt and another means the line between crystal and the mesophase.

Fig.2 shows the temperature dependence of the growth rate, $\log(G/\beta)$ vs $1/T \Delta T$ (G: growth rate (μ m/s), β : the vicious factor, T: crystallization temperature (°C), and ΔT : the supercooling, $\Delta T = T_{ac}^{\infty} - T$. T_{ac}^{∞} is the equilibrium melting temperature, $T_{ac}^{\infty} = 255$ °C). The deviation at 215 °C is also existed. This deviation might be caused by the superiority of mesophase (the probability of the the melt-mesophase nucleation is higher than the melt-crystal.).

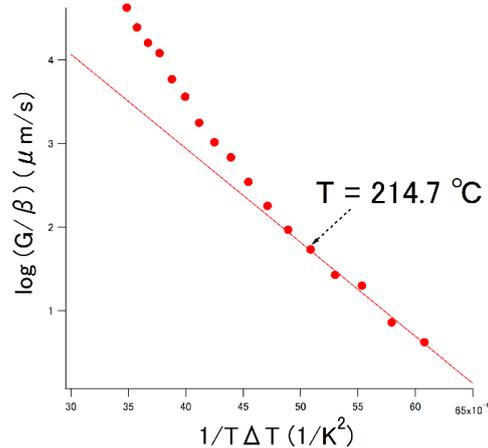


Figure 2

The temperature dependence of the growth rate, $\log(G/\beta)$ vs $1/T \Delta T$.

$$\Delta T = T_{ac}^{\infty} - T.$$

Fig.3 shows the two patterns of the temperature dependence of the growth rate, $\log(G/\beta)$ vs $1/T \Delta T$, that above 215 °C the equilibrium melting temperature is that of the melt-crystal transition ($\Delta T = T_{ac}^{\infty} - T$, $T_{ac}^{\infty} = 255$ °C), on the

other hand below 215 °C it is that of the melt-mesophase transition ($T_{am}^{\infty} = 240$ °C).

The equilibrium melting temperature of the melt-mesophase transition was calculated by the Gibbs-Thomson relationship and the empirical data of polyethylene [1].

The growth front of the lamellar growth must be the melt-mesophase transition.

K_A and K_B in Fig.3 are the slope of the temperature dependence of the growth rate, respectively K_A is the slope above 215 °C, K_B is below 215 °C. K_A and K_B equal $\sigma\sigma_e T_m^{\infty}/\Delta h$ (σ , σ_e : surface energy, Δh : heat of fusion).

In Keller's literature the deviate temperature of the Gibbs-Thomson equilibrium line requires the following equation [1].

$$\frac{K_A}{T_{ac}^{\infty} - T_X} = \frac{K_B}{T_{am}^{\infty} - T_X} \quad (1)$$

This equation implies at the transition temperature, T_X , the probability of the melt-crystal nucleation is equal to the melt-mesophase (and below T_X the melt-mesophase nucleation becomes predominant.).

The data of K_A and K_B in Fig.3 indicate a value of T_X of equation (1) close to a value of Fig.1. This is because the transition temperature of PTT is 215 °C. But to get the high accuracy result we must perform the more accurate experiments for numerical analysis.

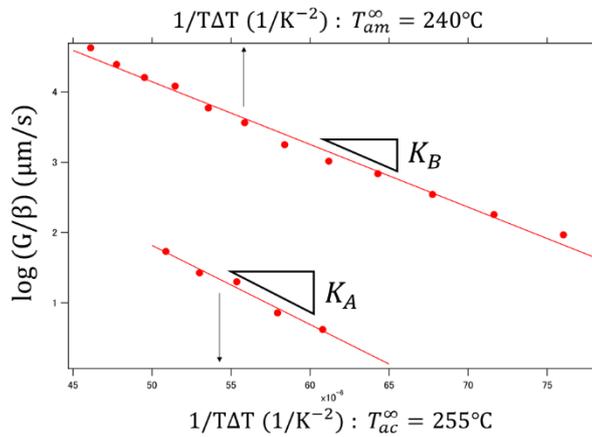


Figure 3

The two patterns of the temperature dependence of the growth rate, $\log(G/\beta)$ vs $1/T\Delta T$ above 215 °C the equilibrium melting temperature is that of the melt-crystal transition ($\Delta T = T_{ac}^{\infty} - T$, $T_{ac}^{\infty} = 255$ °C), below 215 °C it is that of the melt-mesophase transition ($T_{am}^{\infty} = 240$ °C).

- [1] Keller et al.,
J.Mater.Sci, 1994.
- [2] Schultz et al.,
Polymer, 2001.
- [3] Cavallo et al.,
Macromolecules, 2012.
- [4] Furushima et al.,
Euro.Poym., 2017.

#15

超高速熱測定とX線小角散乱でみる高分子の結晶化と融解キネティクス

広島大院総合科学¹・山口大院創成科学² ○戸田昭彦¹・田口健¹・野崎浩二²・高野学²

高分子の結晶化と融解の振舞いについて超高速熱測定とX線小角散乱(SAXS)のその場測定による研究を進めている。最安定となる伸びきり鎖結晶に比して準安定な、折り畳み鎖によるラメラ晶として結晶化することで、高分子結晶の昇温時の振舞いには以下の特徴がある。1) 伸びきり鎖結晶の平衡融点 T_m^0 より低い温度で融ける。2) 融解後に、より安定な(厚い)結晶へと再結晶化することがある。3) 融解前に、より安定な(厚い)結晶へと再組織化することもある。折り畳み鎖結晶(FCC)の融点 T_M から、結晶性高分子の最も重要な熱力学量である平衡融点 T_m^0 を決定することになるが、2), 3) のような副次的な過程により、融解過程の解釈は複雑となる。そこで、高速昇温することで、これらの副次的な過程に時間的猶予を与えず、元々の結晶の融解を測定することを試みている。このとき、高速昇温による融解キネティクスの過加熱が生じ、融解ピークは高温側にシフトする。このシフト量の定量的な評価を目的として、結晶化度 ϕ の昇温時の時間発展を、以下のような、指数 y で特徴づけられる過加熱度 ΔT 依存性を示す速度係数をもつ1次の速度式で考察する。広い融解温度域をもつ高分子結晶の融点は、主に融解ピーク温度 T_{peak} で議論されるが、この速度式に基づけば、融解ピーク温度は、指数 $y \geq 1$ で決められる指数 $z \leq 1/2$ で特徴づけられる昇温速度 β 依存性をもつことが示され、実測される昇温速度依存性によく対応する。

$$\dot{\phi} = -a(\Delta T)^y \phi \quad \text{with } y \geq 1 \qquad T_{peak} = T_M + A\beta^z \quad \text{with } z = 1/(y+1) \leq 1/2$$

そこで、融解ピーク温度 T_{peak} の β 依存性を上式でフィッティングすることで、 y 切片として T_M を決定する。 T_M は昇温速度ゼロでの FCC の融点であり、周りの熔融体と"平衡"にあるときの FCC の融点という意味で、zero entropy production (ZEP) 融点と呼ばれることもある。 T_M を用いて、以下の二つのプロットで T_m^0 が推定される。1) T_M を結晶化温度 T_c に対してプロットする Hoffman-Weeks (H-W) plot での直線 $T_M = T_c$ との交点、2) T_M を結晶厚 d_c の逆数に対してプロットする Gibbs-Thomson (G-T) plot での伸びきり鎖結晶の融点に相当する y 切片:

$$\text{H-W plot} \quad T_M - T_M^0 = a(T_c - T_M^0) \qquad \text{G-T plot (Melting line)} \quad T_M = T_M^0 - C/d_c$$

H-W プロットは熱測定データのみで行える。G-T プロットに必要な結晶厚は SAXS データから決める。熔融体からの結晶化では、臨界厚さ d_c^* の定数 γ 倍の厚化 $d_c = \gamma d_c^*$ が短時間で起こる場合が多い。この関係を前提とすることで、上式に相当する以下の熱力学的関係式が得られる。

$$\text{融解線 (G-T plot)} \quad T_M = T_M^0 - \frac{C}{d_c} \qquad \text{with } T_M^0 = \frac{\Delta h_f}{\Delta s_f} \qquad C = \frac{2\sigma_e T_M^0}{\Delta h_f} = \frac{2\sigma_e}{\Delta s_f}$$

$$\text{結晶化線} \quad T_c = T_M^0 - \gamma \frac{C}{d_c} \qquad \text{H-W plot} \quad T_M - T_M^0 = \frac{1}{\gamma}(T_c - T_M^0)$$

このようにして決められた T_M の H-W plot は、広い温度範囲にわたり直線に乗り、得られた T_M^0 は G-T plot による値とよく一致することが以下のようにポリエチレンで確認された(図1-3)。

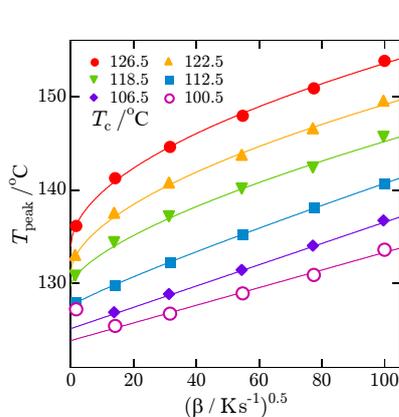


図1 PEの T_{peak} の β 依存性

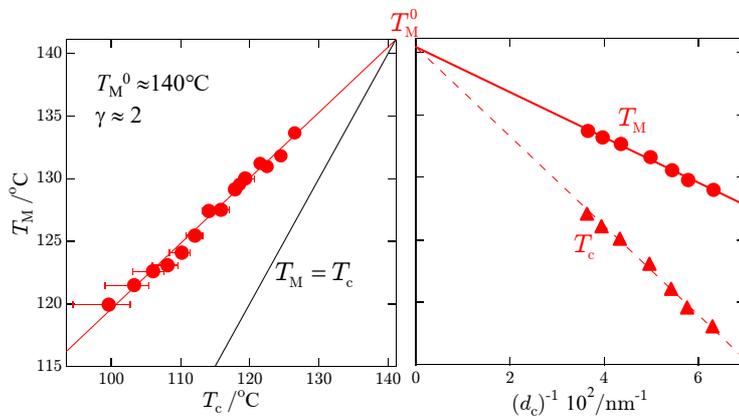


図2 PEのH-Wプロット

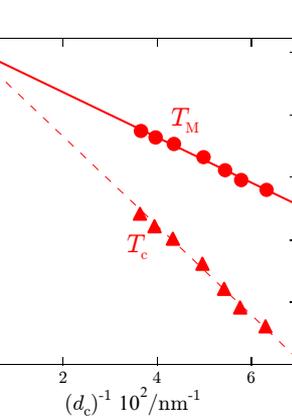


図3 PEのG-Tプロット

図4のPVDF (KF1000)では、図5のH-W plotの直線性は広い温度範囲で確認され、 $T_M^0=200^\circ\text{C}$ 程度と見積もられた。一方、図6の融解線(G-T plot)と結晶化線はどちらも曲線となった。我々は、等温結晶化時の経時変化による再組織化の影響を他の高分子で以前に報告したが、PVDFでも以下の変化が確認された。1) 等温下の二次結晶化により、融点がlog t 的に上昇した。2) その際、ラメラ厚 d_c には殆ど変化が見られなかった一方で、WAXDピーク半値幅から見積もられる微結晶サイズ D にはlog t 的な増大が確認された。なお、WAXDにより α 相の結晶化であることも確認した。以上の結果から以下の結晶化過程が推論される。1) H-W plotの直線性から、結晶化温度に依らず、結晶化直後に速やかに臨界厚さ d_c^* の定数 γ 倍の厚化が進む。PVDFでは $\gamma=1.6$ 程度であった。2) この際に形成された結晶は欠陥を多く含む乱れた結晶であり、等温下の二次結晶化により再組織化がlog t 的に進む。なお、図5のH-W plotには1次結晶化完了直後のラメラ結晶の平衡融点 T_M を用いている。3) 結晶化温度の低下と共に等温結晶化物の完全性は低下し、 Δh_f と Δs_f が減少する。このとき上式内の $C = 2\sigma_e T_M^0 / \Delta h_f = 2\sigma_e / \Delta s_f$ に基づけば、図7のように、融解線、結晶化線の傾き C 、 γC は結晶化温度の低下と共に急になり、結果的に図6の融解線や結晶化線のデータ点間の直線性は失われる。以上の考察では、係数 C が結晶化温度 T_c や結晶化時間 Δt と共に変化することを前提としている。係数 C 内の各係数は結晶成長キネティクスの表式にも表れるので、結晶成長キネティクスとの整合性を確認することに意義がある。熱測定データを併用することで、数桁にわたる範囲で結晶成長速度の過冷却度依存性を定量的に評価し、係数 C の T_c 依存性を検討できる。解析の結果、係数 C や結晶成長キネティクスを決める、折り畳み面と側面の表面自由エネルギー σ_e と σ が $T_M^0=200^\circ\text{C}$ のときに妥当な値となることが確認された。

<参考文献> A. Toda, R. Androsch, C. Schick, "Feature article: Insights into polymer crystallization and melting from fast scanning chip calorimetry" 2016, *Polymer*, **91**, 239-263.

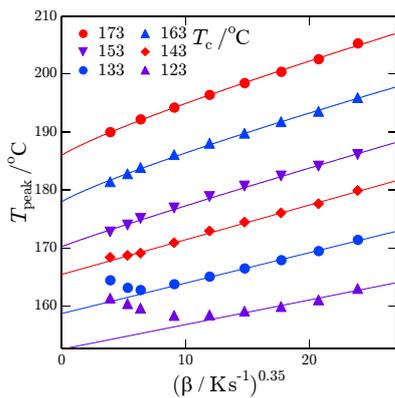


図4 PVDFの T_{peak} の β 依存性

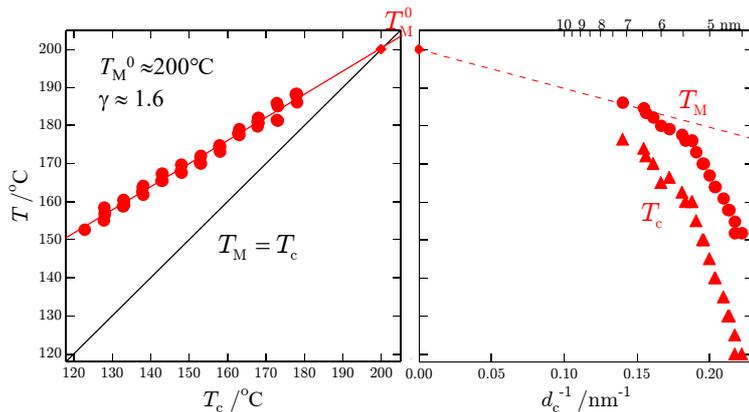


図5 PVDFのH-Wプロット

図6 PVDFのG-Tプロット

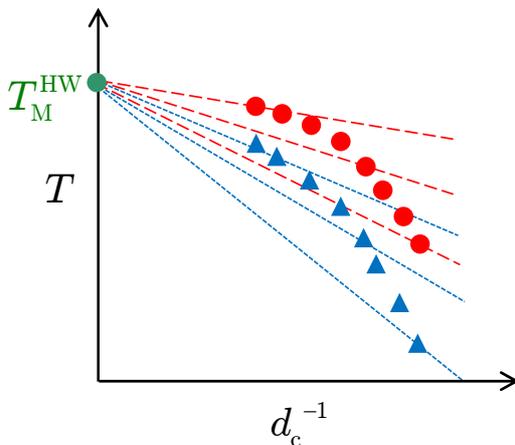


図7 PVDFの T_{peak} の β 依存性

#16

熱処理によって引き起こされる

非晶高分子薄膜中の静止融液からのキャビテーション

京工織大院工芸 永松 詳平、土井 淳嗣、○橋本 雅人、水口 朋子、藤原 進

<緒言> キャビテーションとは流体力学の用語であり、圧力差により短時間に泡（キャビティ）の発生と消滅が起きる物理的現象である。我々は、スライドガラス2枚で静止した高分子融液を挟んで薄膜にし、融解、ガラス転移温度以下への急冷・ガラス転移温度以上の加熱等処

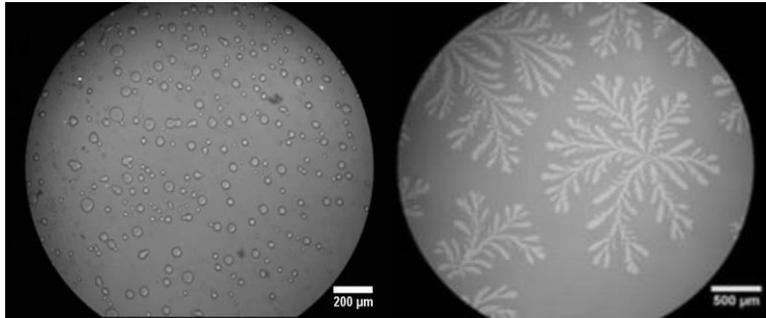


Fig.1 Optical micrographs of aPS ((a)Mw=260,000,(b)Mw=45,000) annealed at 180 °C for several seconds with cavities after quenching to room temperature.

理することにより、試料中に、負圧が発生、キャビティを生成することを見出し、その詳細を、条件を変えて色々調べてきた。このキャビティの成長には、発生までに誘導時間があることや、分子量や生成条件によってオストワルドライプニング的に小さいキャビティを大きいキャビティがくって成長をしたり、ヴィスコスフィンガリング的に枝分かれして生成・消滅を示したりするなど、非常に興味深い振る舞いをしめす。**Fig.1(a)**にオストワルドライプニング的成長をしたキャビティを**(b)**にヴィスコスフィンガリング的成長をしたキャビティを示す。このキャビティの生成・消滅のダイナミクスは、物理学的に非常に興味深い、まだその詳細は不明瞭であり詳しく調べる必要がある。今回はヴィスコスフィンガリングする分子量と、オストワルドライプニング的成長と誘導時間のアニール温度依存性を調べた。

<実験> 試料にはアタクチックポリスチレンを用いた。分子量による変化の測定には Mw=1,780、45,000、48,100、61,800、72,000、100,000、160,000、2,257,000 のものを、オストワルドライプニング的成長の測定には Mw=260,000 のものを、誘導時間の測定には Mw=45,000、260,000、2,257,000 のものを用いた。スライドガラス(厚さ約 1300mm) 2枚で aPS とスパーサー(アルミニウム箔)を挟むことにより、厚さが均一(約 30μm)になるようにして試料を融解し、種々の熱処理実験を行った。熱処理にはすべて光学顕微鏡用冷却加熱装置(LINKAM THM600)を用いた。まず、融解温度で 10 分間融解させ、一旦装置から試料を取り出して室温に急冷、その後再び冷却加熱装置を用いてアニール温度で 30 分間熱処理を行い、キャビティの発生の様子を調べた。分子量をかえてキャビテーションの振る舞いを観察した。また、オストワルドライプニング的成長の平均キャビティ径を、時間を追って測定した。観察した体積は $3.12 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ である。最後にアニール温度にしてから発生までの時間(誘導時間)を、アニール時間を変えて測定した。

<結果・考察> 1) 分子量による変化

Fig. 2 に分子量が(1)1,780、(2) 48,100、(3) 61,800、(4) 72,000 の aPS のそれぞれのキャビティの形状を示す。(1)(2)は形状がヴィスコスフィンガリング的に大きくなった。

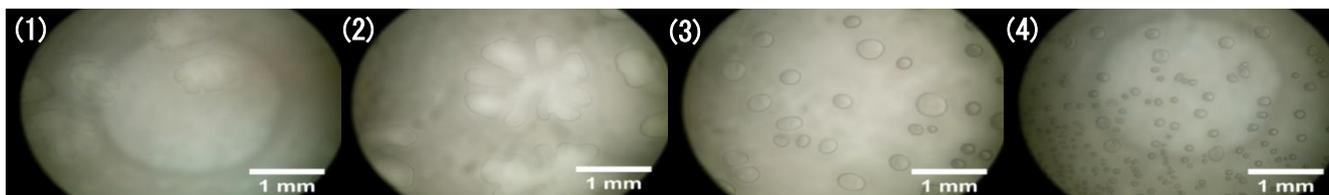


Fig.2 Optical micrographs of the cavities in aPS (Mw=(1)1,780,(2) 48,100, (3) 61,800 and (4) 72,000) annealed at 200°C, after melting at 250°C for 20 min and quenching to room temperature

一方 (4) はヴィスコスフィンガリングをせずに丸いままでオストワルドライピング的に成長した。(3) は写真ではわかりにくいですが両者の中間状態が見られた。分子量 45,000 でも枝分かれしてヴィスコスフィンガリング的に成長し、100,000、160,000、2,257,000 の分子量ではヴィスコスフィンガリングをせずに丸いままでオストワルドライピング的に成長した。上の結果から分子量 60,000 あたりに境界があり、それより分子量が大きく粘性が高いときはキャビティの形は丸くオストワルドライピング的に成長、それより分子量が小さく粘性が低いときはキャビティの形は枝分かれしてヴィスコスフィンガリング的に成長することがわかった。

2) オストワルドライピング的成長

キャビティは試料をアニーリング温度にしても少しの時間の間現れない。これを誘導時間とする。**Fig.3** にアニール温度にしてからの経過時間から誘導時間を差し引いて、キャビティが現れだしてからの時間に対する、キャビティの半径の平均値の対数-対数プロットを示す。直線を示しており、時間のべき乗則で平均半径が大きくなっていることがわかった。ただし、傾きは約 1/6 であり、もう少し解釈に検討の余地がある。ここまで、半径の平均値だけで議論してきたが、実はその分布が重要であり、いくつかの大きさをもったドメインが存在していることがわかっており、その分布を考慮する必要がある。

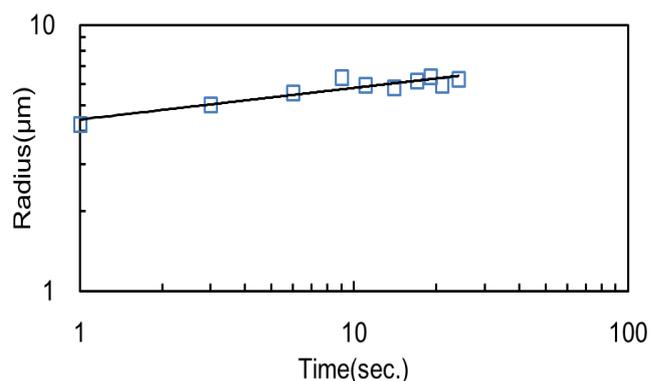


Fig.3 Annealing time dependence of the mean radius in the cavity of atactic polystyrene (annealed at 180°C)

3) 誘導時間

Fig.4 に誘導時間のアニール温度依存性を示す。ガラス転移温度で発散し高温では短くなり 0 に漸近するというように単調減少している。分子量が大きいと誘導時間も長い。分子量が異なると cavity の発生形態が異なるのであるが、この温度依存性は分子量によらずおおよそ同じような振る舞いを示す。誘導時間が加熱から発生までの時間であるので、オストワルドライピング的かヴィスコスフィンガリング的かの cavity の成長形態にはよらないのだと考えられる。この曲線を解析して以下の実験式が得られた。

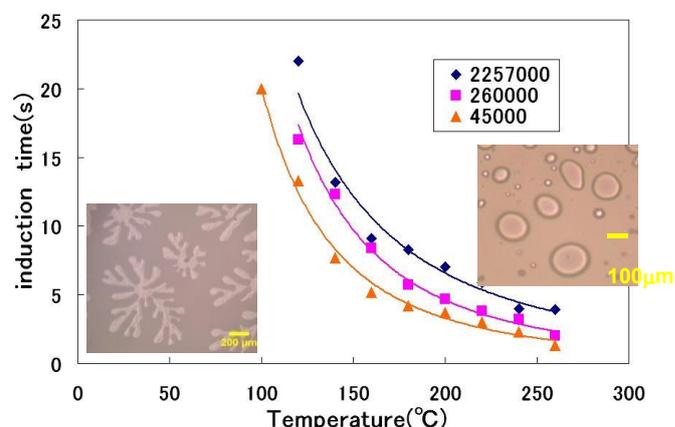


Fig. 4. Dependence of induction time on annealing temperature after quenching to room temperature for several molecular weights.

$$A \left(\frac{1}{T - T_g} - \varepsilon \right) = \tau^2 \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで A、ε は定数、τ は誘導時間、T は温度、T_g はガラス転移点である。

#17

温度変調法のいろいろな話

京都工芸繊維大学応用化学系

猿山靖夫

温度変調法は、温度変調 DSC が市販されたことで広く知られるようになったが、19 世紀後半には Ångstrom によって熱伝導率測定法として考案されており、現在でも Ångstrom 法という名前で呼ばれている。しかしながら、現在の形の温度変調法は、ロックインアンプの開発(1930 年代) と商品化(1950 年頃) 以後に確立された。温度変調法による熱容量測定である ac calorimetry (acc) が論文として発表されたのは 1960 年代である。¹⁾³⁾ 日本では、八田、生島による解説が 1970 年に出版されている。⁴⁾ マイコンあるいはパソコンが実験室に導入されるようになり、複雑な計算を測定中に行うことができるようになったことも、acc の発展に大きく寄与した。acc は平衡熱容量の測定法として発展し、液晶の臨界現象の研究などに用いられている。1980 年代に入り、温度変調法を速度論に使うという研究が行われるようになった。Birge らによるグリセリン等のガラス転移に伴う複素熱容量の測定が、1985 年に発表されている。⁵⁾⁶⁾ 一方、温度変調法を従来型 DSC (DSC は 1960 年代に PerkinElmer 社から市販品が発売された) と組み合わせるという Reading の発想をもとに、1992 年に温度変調 DSC の市販装置 (商品名 Modulated DSC) が TA Instruments 社から発売された。この装置は見た目と操作性は通常の DSC と大きく変わらずに、試料による吸発熱を原因別に分離して測定できるということで注目された。温度変調という言葉が使われるようになったのは、このときからである。

猿山が温度変調法に関わるようになったのは 1985 年頃で、光加熱型の acc を作製し、高分子や n-アルカンの測定を行った。発表では、猿山が関わるようになってから後の温度変調法の発展について述べ、今後の見通しについても考察したい。

1) Y. A. Kraftmakher, Zh. Prikl. Mekh. & Tech. Fiz. **5** (1962) 176.

2) P. Handler, D. E. Mapother, M. Rayl, Phys. Rev. Lett., **19** (1967) 356

3) P. Sullivan, G. Seidel, Phys. Rev., **173** (1968) 679

4) 八田一郎、生島明、固体物理 **5** (1970) 471

5) N. O. Birge, S. R. Nagel, Phys. Rev. Lett., **54** (1985) 2674

6) N. O. Birge, Phys. Rev., **B34** (1986) 1631