

第4回 高分子物理学研究会

2014年8月30日(土)、31日(日)

京都工芸繊維大学

60周年記念館 大セミナー室

京滋ソフトマター研究会

はじめに

私たちの日常生活において高分子は非常に重要で、汎用性のあるマテリアルとして利用されている。その機能性・成形性・経済性・エコロジー性など様々な観点から改良が加えられ、より良いマテリアルとして改良され続けている。しかし、そのような応用の基礎となる高分子鎖の物理的な理解というのは驚くほど進んでいない。「高分子物理学」という古くからの物理学の一分野が存在する意義がそこにあると思われる。

近年、高分子物理学は、ソフトマター物理という名前で液晶、コロイド、エマルジョン、粉体など広範な領域と一括りにされることが多いが、その中でも高分子物理学の重要性は抜きん出ている。本研究会は、そのような高分子物理学の諸問題を、競争的資金に代表されるような外的制約のもとで研究するのではなく、各研究者の関心に従って自由に議論する場として始められた。第1回高分子物理学研究会を滋賀で開催したのは、3.11の直後の2011年9月であった。その後、第2回を山口、第3回を滋賀で行い、今回は京都での開催となった。

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

第4回高分子物理学研究会

世話人代表 猿山靖夫

世話人 田口健

橋本雅人

プログラム

8月30日(土)

セッション1 (口頭) 座長: 猿山靖夫

1. 13:00~13:40 戸田 昭彦 (広島大学大学院総合科学研究科)

2. 13:40~14:20 貞包 浩一郎 (立命館大学理工学部)

休憩 14:20~14:35

セッション2 (口頭) 座長: 田口 健

3. 14:35~15:15 深尾 浩次 (立命館大学理工学部)

4. 15:15~15:55 小西 隆 (京都大学大学院人間・環境学研究科)

セッション3 (ポスター) 座長: 橋本雅人

15:55~16:55

5. 林 達彦 (立命館大学理工学部)

6. 谷口 菜摘 (立命館大学理工学部)

7. 荒木 惟佑 (京都工芸繊維大学高分子機能工学専攻)

8. 西田 哲 (京都工芸繊維大学高分子機能工学専攻)

18:30 懇親会 (アピカルイン京都)

8月31日(日)

セッション4 (口頭) 座長: 戸田昭彦

9. 9:00~9:25 南圭佑 (京都工芸繊維大学高分子機能工学専攻)

10. 9:25~10:05 山本 隆 (山口大学理工学研究科)

11. 10:05~10:30 阪辻 和希 (京都大学大学院人間・環境学研究科)

休憩 10:30~10:45

セッション5 (口頭) 座長: 宮本嘉久

12. 10:45~11:25 丹澤 和寿 (名古屋工業大学工学研究科)

13. 11:25~11:50 蜂屋 昌樹 (立命館大学理工学部)

14. 11:50~12:30 辰巳 創一 (京都工芸繊維大学高分子機能工学部門)

高分子の融液結晶化と融解

広島大学 戸田昭彦

高分子結晶の融解温度領域では、折り畳み鎖結晶の準安定性のために、再結晶化、再組織化等の副次過程が並行して同時進行する。これらの過程は、高過冷却下で成長した安定性の低い結晶で特に顕著に発現する。このため、結晶化時のラメラ厚等の高次構造が維持された状態で、定速昇温により融点を決定したい場合に困難が生じる。

近年、極微試料による fast-scan DSC 法の進展により[1]、高速冷却（ $\sim 1,000\text{K/s}$ ）や高速加熱（ $\sim 10,000\text{K/s}$ ）による定量的な熱測定が可能となり、高過冷却下で結晶化させた試料の、再組織化等の過程に影響されない、過加熱のみの効果による融解ピーク温度 T_{peak} を測定することが可能となっている。融解キネティクスによる過加熱の効果は(1)式のように昇温速度 β 依存性を評価することで取り除くことができるので[2]、結晶化時の高次構造由来の融点 T_M を決定することが可能となる。結晶化時の構造であるので、結晶化温度との相関をみる(2)式の Hoffman-Weeks 法により、伸びきり鎖結晶の平衡融点 T_M^0 が決定できるはずである。 T_M^0 を決定する方法としては、ラメラ厚 d_c との相関をみる Gibbs-Thomson 法（融解線）もある。融解線と結晶化線との関係に関する Strobl の議論[3]もよく知られている。

結晶化完了時のラメラ厚 d_c が、何らかの理由で臨界厚の定数倍 $d_c = \gamma d_c^*$ に保たれるとき、(2)式のように Hoffman-Weeks 法で直線関係が得られる。このとき結晶化線は(4)式のように表され、y 軸上で融解線と交わることになる。同一試料についての融解線の傾き C と(5)式の結晶化キネティクス係数との比較も、首尾一貫性を確認する上で意味がある。

今回、直鎖ポリエチレン PE について、これらの関係を検討した結果[4]を報告する。

$$\text{Melting kinetics: } T_{\text{peak}} = T_M + A\beta^z \quad z < 0.5 \quad (1)$$

$$\text{Hoffman-Weeks: } T_M - T_M^0 = \frac{1}{\gamma}(T_c - T_M^0) \quad (2)$$

$$\text{Gibbs-Thomson: } T_M = T_M^0 - \frac{C}{d_c} \quad C \equiv \frac{2\sigma_e T_M^0}{\Delta h_f} \quad (\text{Melting line}) \quad (3)$$

$$\text{Cryst. line: } T_c = T_M^0 - \gamma \frac{C}{d_c} \quad (4)$$

$$\text{Crystallization Kinetics: } V \propto \exp\left[-\frac{b}{k_B} \frac{\sigma C}{T\Delta T}\right] \quad (5)$$

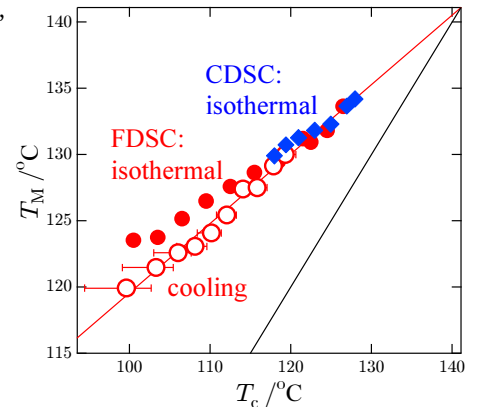


Fig. 1 Hoffman-Weeks plot of PE melting peak temperature, T_M , against crystallization temperature, T_c .

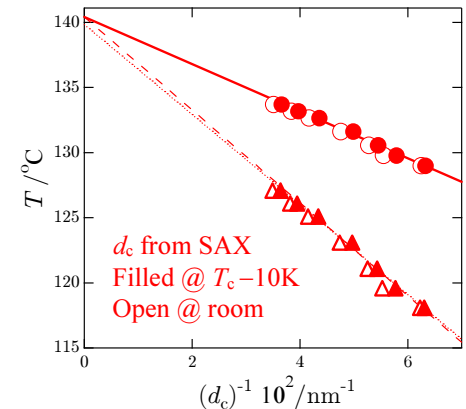


Fig. 2 Gibbs-Thomson plot of T_M against d_c and the same plot of T_c .

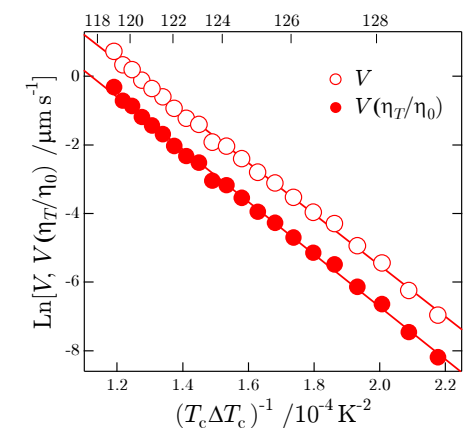


Fig. 3 Linear growth rate of spherulites plotted against $1/T\Delta T$.

[1] Minakov AA, Wurm I A, Schick C: *Eur Phys J E* **23** (2007) 43.

[2] Toda A, Yamada K, Hikosaka M: *Polymer*, **43** (2002) 1667.

[3] Strobl G: "The Physics of Polymers" Springer, Berlin, 2007, 3rd Ed.

[4] Toda A, Taguchi K, Nozaki K, Konishi M: *Polymer*, **55** (2014) 3186.

界面不活性の働きをする界面活性剤

貞包浩一朗^A、蜂屋昌樹^A、深尾浩次^A、瀬戸秀紀^A

^A立命館大学 理工学部、^BKEK 物構研中性子

1 はじめに

水と油は互いに混ざり合わないが、これに界面活性剤を加えることで両溶媒間の界面張力は著しく低下し、マクロスケールでは均一に混ざるようになる。更にナノ～マイクロメートルスケールでは、ラメラやミセルのような自己組織化構造が形成されることが知られている。このように、水/油混合系に対する界面活性剤の影響については、これまでソフトマター物理やコロイド化学の分野で広く研究され、既に多くの知見が得られている。

一方、我々はこれまで、元々互いに良く混ざり合う水/水溶性有機溶媒の2液混合溶媒に、更に溶質を加えた場合の影響について研究を進めてきた。その中で例えば、水と2,6-ルチジン（室温で水とよく混合するが、301 K以上の高温ではLCST型の相分離挙動を示す有機溶媒）からなる2成分混合溶液にNaClのような親水性の塩を添加することで、水/2,6-ルチジン間の界面張力は大きくなる（すなわち、水と3-メチルピリジンの相互溶解度は小さくなる）という結果を得ている[?]。また、水/2,6-ルチジン混合溶媒にNaBPh₄のような疎水性のイオンを含む塩を加えた場合には、水/2,6-ルチジンの界面張力が小さくなる（両溶媒の相互溶解度が大きくなる）のに加えて、ラメラ等のナノ構造が自発的に形成される、という結果も得ている[?, ?]。

このような水/有機溶媒混合系に対する溶質の影響について更に理解を掘り下げるため、本研究では、水/2,6-ルチジン混合溶媒に界面活性剤（図1(a)参照）を加えた場合に両溶媒の相互溶解度がどのように変化するか調べた。

2 実験結果

2.1 界面活性剤の添加に伴う水/有機溶媒混合系の相挙動の変化

図1(b)は溶液にイオン性界面活性剤であるラウリル硫酸ナトリウム(SDS)を加えた場合の相挙動の変化である。SDSの添加により水と3-メチルピリジンの相互溶解度が大きくなることから、SDSは界面活性の働きをしていることが分かる。これに対し、非イオン性界面活性剤であるペンタエチレングリコールモノドデシルエーテル(C₁₂E₅)を添加した場合には、水と2,6-ルチジンの相互溶解度が小さくなることが分かった(図1(c)参照)。すなわち、C₁₂E₅は水/3-メチルピリジン混合溶液に対して界面不活性の働きをしていることが示唆される。

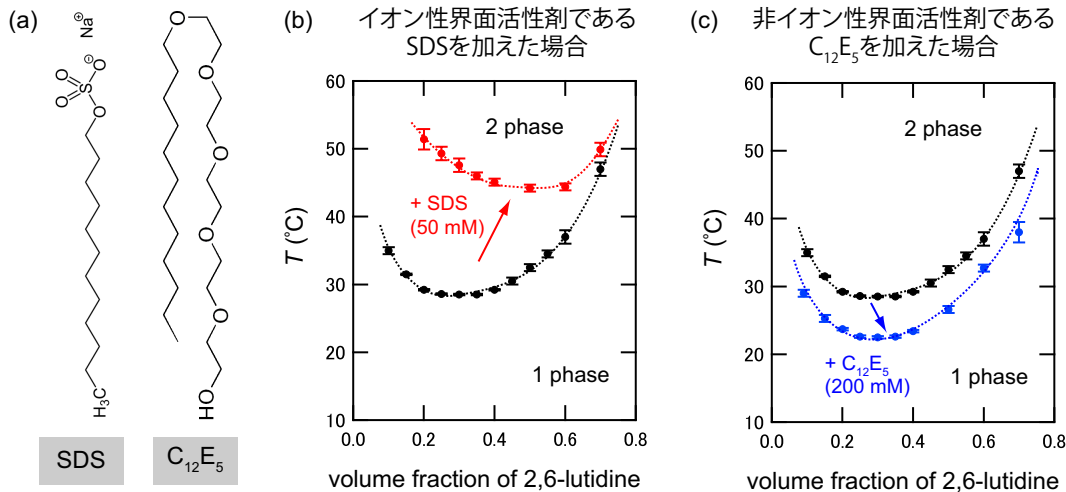


図 1: (a) イオン性界面活性剤であるラウリル硫酸ナトリウム (SDS) と非イオン性界面活性剤であるペンタエチレングリコールモノドデシルエーテル ($C_{12}E_5$) の構造式。(b) 水/2,6-ルチジン混合溶液、及びこれに 15 mmol/L の SDS を加えたときの相図。(c) 同混合溶液に 49 mmol/L の $C_{12}E_5$ を加えたときの相図。

2.2 小角中性子散乱実験の結果

水/有機溶媒混合系に対する塩の効果について調べた小貫らの理論研究 [?, ?] によると、ホモ選択的な溶媒和をする塩¹は水/有機溶媒間の界面張力を大きくする働きがあるのに対し、ヘテロ選択的な溶媒和をする塩²を加えた場合には、水/有機溶媒界面にイオン対が膜状に凝集することで、界面張力が小さくなることが示唆されている

この理論結果を界面活性剤系にも適用できると考えると、SDS 分子は水/2,6-ルチジン混合溶液中において、親水基側が水、疎水基側は有機溶媒と選択的に溶媒和することで水/2,6-ルチジン間で膜構造を形成し、それが両溶媒の界面張力を小さくしていると考えられる。また、 $C_{12}E_5$ 分子は水もしくは 2,6-ルチジンのどちらか一方とホモ選択溶媒和をすることで、両溶媒間の界面張力を大きくしていると考えられる。

これらの予想を確かめるため、我々は小角散乱実験を行い、水/2,6-ルチジン/界面活性剤の混合溶液のナノメートルスケールの構造を調べ、SDS や $C_{12}E_5$ 分子が水/3-メチルピリジン混合溶媒中においてどのように分布しているのかを調べた。結果を図 2 に示す。

水/2,6-ルチジン/SDS 混合溶液の散乱プロファイルは、Charge-Density-Wave 構造³の形成を示す Onuki らのモデル式

$$I_{OK}(Q) = \frac{I_0}{1 + [1 - \gamma_p^2 / (1 + \lambda_D^2 Q^2)] \xi^2 Q^2} \quad (1)$$

(I_0 : 前方散乱、 ξ : 濃度揺らぎの相関長、 λ_D : デバイ長、 γ_p : 理論の中で出てくる無次元パラメータ (塩がホモ選択的に溶媒和をする場合 $\gamma_p \approx 0$ 、ヘテロ選択的に溶媒和する場合、 $\gamma_p \geq 1$) で良く説明することができた (図 2(a))。すなわち、界面に凝集した SDS 分子が

¹陽イオン・陰イオンが共に水、もしくは有機溶媒の片方みの成分に選択的に溶媒和する塩

²例えば、陽イオンが水側、陰イオンが有機溶媒側というように、陽イオン・陰イオンがそれぞれ異なる溶媒と選択的に溶媒和する塩

³ここでは、SDS 分子が水/2,6-ルチジン界面に膜状に凝集してできたナノ構造

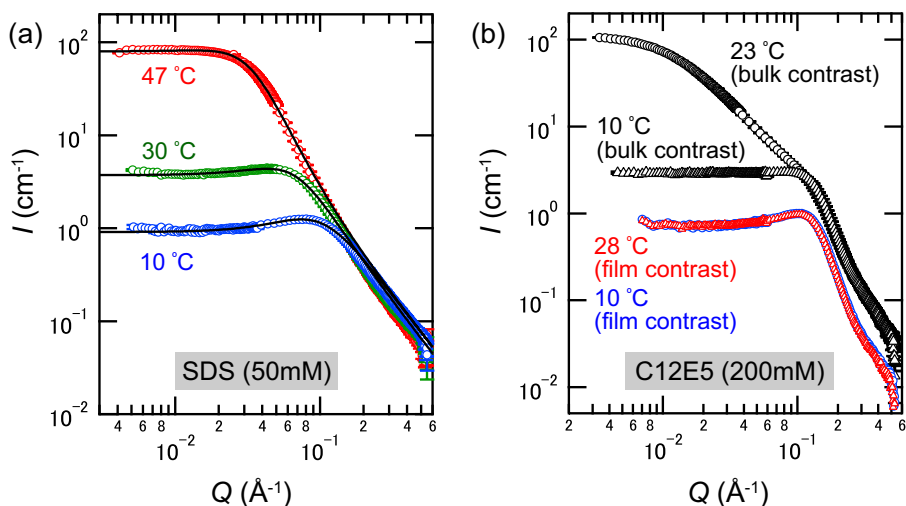


図 2: (a) 水/2,6-ルチジン混合溶液に 15mmol/L の SDS を添加した系の小角中性子散乱データが、混合溶媒中における膜構造に対して適用できる小貫らの散乱モデル [?] (実線) で良く説明できることを示す図。(b) 水/3 - メチルピリジン混合溶液に 49mmol/L の $C_{12}E_5$ を添加した系の小角中性子散乱データ。SDS の場合とは異なり、 $Q = 0.1 \text{\AA}^{-1}$ 付近に肩が存在する。

水/2,6-ルチジン間の界面張力を小さくすることで、相互溶解度を大きくしていると解釈できる。一方、水/2,6-ルチジン/ $C_{12}E_5$ 混合溶液での散乱データは $Q = 0.1 \text{\AA}^{-1}$ 付近に肩が存在するため、SDS の場合とは全く異なる構造が形成されていることが示唆される (図 2(b))。

そこで、更に中性子コントラストマッチング法を用いて、水/2,6-ルチジンの濃度揺らぎからの散乱を消して、 $C_{12}E_5$ のみの散乱プロファイル調べたところ、 $Q = 0.1 \text{\AA}^{-1}$ に一つのピークを持つデータを得た。また、このプロファイルは温度変化しない (つまり水/2,6-ルチジンの濃度揺らぎの大きさには左右されない) ことも分かった。この散乱プロファイルは、 $C_{12}E_5$ が混合溶液中でミセルもしくはスポンジ状のナノ構造を形成している場合に特徴的に見られる。今のところ、膜構造の表面 (親水基の部分) に水が強く引き付けられることにより、2,6-ルチジンから水が引き離されることが界面不活性効果の要因であると解釈している。

高分子単層および積層薄膜のダイナミクス

立命館大学 深尾浩次、谷口菜摘、林達彦、貞包浩一朗、KEK 山田悟史

研究会予稿に代えて

今回の研究会では、表記のタイトルについて、発表いたします。私自身は、最近実験をしていませんので、院生の谷口さんと林君の研究内容を紹介する形式にいたします。二人ともポスター発表を行いますので、詳細はそちらで議論していただければと思います。具体的な内容は、谷口さん、林君の予稿を参照していただければ良いかと思います。以下には、参考までに、9月に参加予定の誘電分光の会議の予稿を添付します。では、よろしくお願いいたします。(深尾)

Molecular dynamics of single and stacked thin polymer films

Koji Fukao, Natsumi Taniguchi, Tatsuhiko Hayashi

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

Glass transition and the dynamics of the α -process in thin polymer films have been widely investigated over recent years using dielectric relaxation spectroscopy. In our group, several properties of single and stacked thin polymer films have been elucidated in recent years [1,2]. In this presentation, the results of two related topics will be given.

As the first topics, the dielectric relaxation of amorphous polyamide thin films has been investigated [3]. In this polymeric system, 4 different relaxation signals such as γ , β , α and electrode polarization (EP), can be observed over a wide temperature and frequency range. The thickness and temperature dependence of the relaxation times and dielectric relaxation strength of the EP and α -processes have been evaluated. The temperature dependences of the relaxation times of both the processes have stronger temperature dependence than that of the Arrhenius type. The temperature dependence of the relaxation time of EP process can well be reproduced by the VFT law, which is usually observed for that of the α -process. This suggests that there is a strong correlation between the EP and α -processes. Because the molecular origin of EP process is related to mobility of charge carrier between the electrodes and that of the α -process is due to the segmental motion, there is a possibility of the coupling and decoupling between the segmental motion and the mobility of charge carrier, which can be discussed through the present measurements.

As the second topics, the dynamics of the α - and β -processes in stacked thin films of poly(methyl methacrylate) (PMMA) have been investigated using dielectric relaxation and differential scanning calorimetry. The glass transition temperature T_g of as-stacked thin films show a thin-film-like one, and the T_g increases with increasing annealing time for isothermal annealing. At the same time, the dynamics of the α -process changes from faster one to slower one with annealing, while the dynamics of the β -process remains almost unchanged. These results can well be explained if the interfacial interaction between thin polymer layers changes with annealing. The time evolution of density profile of the stacked PMMA thin films has been measured very recently using neutron reflectivity measurements in order to elucidate the change in the interface between thin layers. Such measurements will reveal the nature of the dynamics in thin polymer films, together with those of dielectric relaxation spectroscopy.

[1] K.Fukao et al., Adv. Polym. Sci., 25, 65-106 (2013).

[2] K.Fukao,H.Takaki,T.Hayashi, Advances in Dielectrics, Springer, Chap.9, (2014).

[3] N.Taniguchi, K.Fukao, P.Sotta, D.Long, in preparation.

ポリブチレンテレフタレート（PBT）の結晶成長過程について

京大院人・環 ○小西隆士・阪辻和希・宮本嘉久

[緒言] 結晶性高分子を熔融状態から結晶化させると、数～数十 μm 程度の球晶を形成する。この球晶は光学顕微鏡で観測することができる。また、このような球晶は厚さ数十 nm 程度の結晶ラメラが積層して形成されている。球晶の成長速度は温度が融点に近づくと遅くなり、また、ガラス転移温度に近づいても遅くなる。このような高分子結晶成長機構は二次核形成成長のモデルである Lauritzen-Hoffman モデル（LH モデル）で説明されており、成長速度 u の温度依存性については以下の式

$$u = u_0 \exp\left(-\frac{D_0 T_V}{T - T_V}\right) \exp\left(-\frac{4\sigma_e \sigma_s b T_m^0}{k_B T \Delta H (T_m^0 - T)}\right) \quad (1)$$

で示される。ここで、 T_m^0 ：結晶の平衡融点、 T_V ：Vogel 温度、 σ_e ：折りたたみ面の表面自由エネルギー、 σ_s ：側面の表面自由エネルギー、 b ：結晶ステムの幅、 ΔH ：融解熱、 D_0, u_0 ：定数。

また、LH モデルによれば成長面に対しての二次核の生成の仕方により成長様式が 3 種類に分けられ、それぞれレジーム I, II, III と呼ばれる。

最近、このような熔融状態から直接結晶核が生成する結晶成長過程に対して、ある温度 (T_x) 以下では一旦中間状態を経由する成長する機構の存在が提案された。この中間相を経由する結晶化モデルは、 T_x 以下での結晶ラメラの厚さの温度依存性から見積もられる平衡融点が、結晶の融点よりも十分に高くなる実験結果に基づいている[2, 3]。さらに Strobl らは中間相を経由することで結晶成長速度の温度依存性から見積もられる平衡融点は実際の平衡融点よりも低くなるとしている[3]。

我々もこれまでポリブチレンテレフタレート（PBT）を用いて結晶化の実験を行ってきた[4]。その中で、結晶サイズの温度依存性から、PBT でも T_x 以下で中間相を経由する結晶化機構が存在する可能性を示し、 $T_x = 208^\circ\text{C}$ となることを示した。本発表では特に結晶成長の温度依存性に着目した実験を行い、結晶化機構を明らかにすることを目的とする。

[実験] 本実験では PBT（Aldrich 社製、分子量 $M_v = 38,000$ ）を用いた。平衡融点より高い 280°C で融解させた後、様々な結晶化温度 $T_c = 140 - 230^\circ\text{C}$ で等温結晶化させ、その等温過程を光学顕微鏡（Nikon ECLIPSE ME600）により観測した。

[結果・考察]

Figure 1 に等温結晶化させた PBT の球晶の成長速度の T_c 依存性を示す。この図より 210°C 付近でわずかに温度依存性が変化していることがわかる。そこで、式(1)の両辺を拡散に関わる項で割り、対数をとった式を以下に示す、

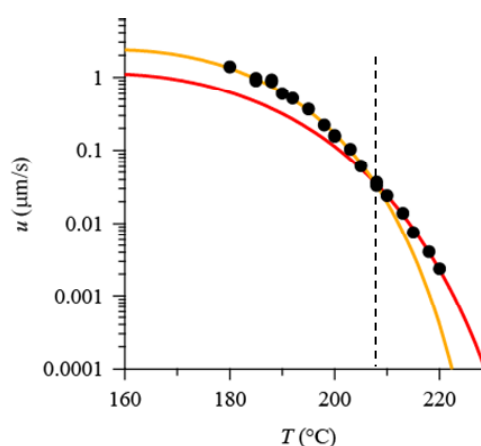


Figure 1. Temperature dependence of the growth rate of the isothermally crystallized PBT

$$\ln u + \frac{D_0 T_V}{T - T_V} = \ln u_0 - \frac{4\sigma_e \sigma_s b T_m^0}{k_B T \Delta H (T_m^0 - T)} \quad (2)$$

実際の成長速度を拡散項で割ったものを $T^{-1} (T_m^0 - T)^{-1}$ に対してプロットしたものを Figure2 に示す。ただし、誘電緩和の実験より $D_0 = 4.9$, $T_V = -3$ °C[5]、ラメラ厚の温度依存性より $T_m^0 = 270$ °C[4]を用いた。

式(2)からは $\ln u + D_0 T_V / (T - T_V)$ と $T^{-1} (T_m^0 - T)^{-1}$ の関係は直線になり、レジーム II-III 転移が起こるとその傾きの比の変化 (レジーム II/レジーム III) は 0.5 になることが期待される。Figure2 より、 $T_m^0 = 270$ °C の時には高温部分では直線となり、208 °C でその傾きが変わった。208 °C での傾きの変化は 0.5 とはならず、レジーム II-III 転移ではないことがわかる。この変化の温度(208°C)は、我々がこれまで PBT の実験で得た $T_x = 208$ °C に一致する。さらに、208 °C 以下の温度依存性が直線になるようにフィッティングにより T_m^0 を見積もると $T_m^0 = 250$ °C となった。この温度は中間相の平衡融点を示している可能性がある。本発表ではこれらの実験結果をもとに結晶化モデルについての考察を行う。

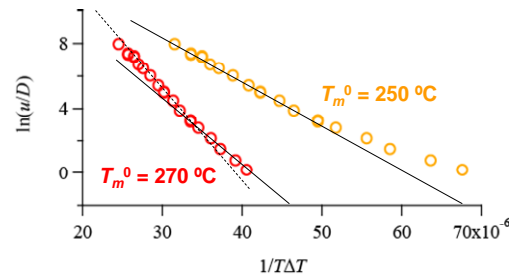


Figure 2. $\ln u + D_0 T_V / (T - T_V)$ vs. $T^{-1} (T_m^0 - T)^{-1}$ plot.

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

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

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

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

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

[5] Nogales, A. et al. *Polymer* **2006**, *47*, 7078-7084

PMMA 積層薄膜の界面が主鎖, 側鎖のダイナミクスに与える影響

立命館大理工 林達彦、貞包浩一朗、深尾浩次、KEK 山田悟史

2014年8月30日

1 はじめに

最近の研究により、高分子薄膜はバルク状態と比べ特異な性質を持つことが報告されている。特に、バルク状態と比べ、高分子薄膜のガラス転移温度の変化については様々な実験手法(誘電緩和測定, DSC 測定, エリプソメトリー, X 線・中性子反射測定 etc)を用いて研究されており、バルク状態とは異なる熱膨張率や、高分子の運動が観測されている。高分子を薄膜にすることにより、表面の割合が増加するので、バルク状態に比べると表面作用が与える影響は非常に大きくなると考えられ、また、どのような影響があるかを明らかにすることは非常に重要である。本研究では、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) を用いて高分子積層薄膜を作製する事で、その薄膜間の界面がガラス転移温度また、高分子ダイナミクスにどのような影響を与えるかを調べるために、示差走査熱量測定と誘電緩和測定を行った。また、アニール間での界面の状態の変化を観測するために中性子反射率測定法を行った。

2 実験

PMMA をトルエン溶液に溶かす事によって溶液を作製し、スピンコーターを用いる事で基板上に PMMA 薄膜を作製した。また水面展開法によって積層薄膜を作製した。その積層薄膜に対して示差走査熱量測定を行った。(温度範囲 30 K ~ 150 K, 昇降温速度 10K/min の速度で 3 回昇降温, (TAInstrument, Q200)) アニール前の PMMA 積層薄膜、180 度アニールした PMMA 積層薄膜、バルク状態の PMMA, 3 つの試料で実験を行った。また、真空蒸着法を持ちいて、ガラス基板上に金を蒸着させ、その上から水面展開法により重水素化した PMMA, 軽水素 PMMA を交互に積層させ、さらにその上から金を蒸着させ、コンデンサー状態を作り、誘電緩和測定を行った。周波数範囲は 20Hz ~ 1MHz, 温度範囲は 0 K から 140 K、速度は 1K/min、2,4,6,8,(偶数) 回目に昇温した後に 1 時間 140 K でアニールさせ、測定を行った。また、ガラス基板上とシリコン基板上それぞれに、重水素化した PMMA, 軽水素 PMMA を交互に積層させ、140 K の等温アニール間において中性子反射率測定を行った。

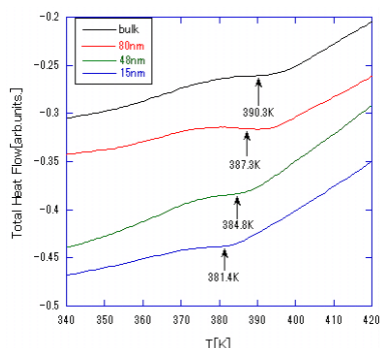


Fig.1 Temperature dependence of total heat flow for stacked PMMA thin films before annealing with various single thicknesses, from 15nm to the bulk.

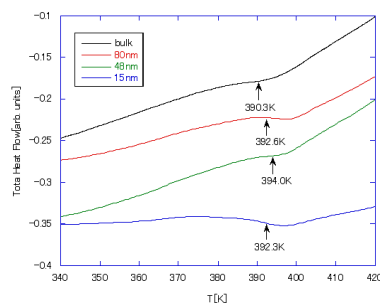


Fig.2 Temperature dependence of total heat flow for stacked PMMA thin films after annealing at 453K for 12h with various single thicknesses, from 15nm to the bulk.

3 結果と考察

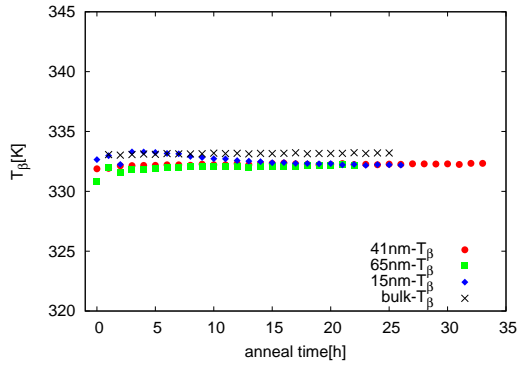


Fig.3 Annealing time dependence of T_β for respective stacked thin films.

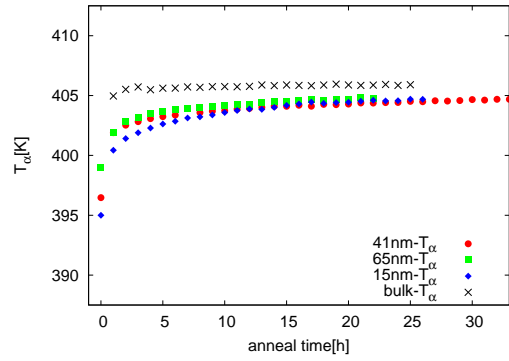


Fig.4 Annealing time dependence of T_α for respective stacked thin films.

Fig1 の DSC 測定の結果より、単層薄膜の膜厚を低下させると、 T_g が低下する事が分かった。よって、積層薄膜の界面効果がガラス転移低下に影響していると考えられる。また 180 で 12h アニールした後の PMMA 積層薄膜の T_g はバルク状態のガラス転移温度に近づいた。この事からガラス転移温度以上でアニールする事で積層薄膜の界面が消失し、バルク状態に変化したと考えられる。また誘電緩和測定の結果より、アニール間で T_β の値はバルク状態と等しく変化しない一方で、 T_α はアニール前はバルク状態の T_α より低く、アニールするにつれてバルク状態の T_α に近づく事が分かった。(Fig3,4) この結果より、高分子積層薄膜の界面は側鎖の運動には影響を及ぼさないが、 α ダイナミクスであるセグメント運動は、界面の影響によりより速い運動モードを持っていると考えられる。またアニールを続けると、バルク状態の T_α と一致した。つまり、高分子鎖が界面付近で拡散を起こし、徐々に積層薄膜の界面が消失し、さらにアニールを続けると、界面が完全に消滅しバルク状態へと変化し、PMMA 積層薄膜の α 過程から、バルク状態の α 過程に変化したと考えられる。 α 過程と β 過程の緩和強度のアニール時間依存性をプロットしたのが Fig5 である。アニール時間増加とともに $\Delta\epsilon_\alpha$ は減少し、 $\Delta\epsilon_\beta$ は増加するという相関関係が確認された。この結果から、近年報告されている β 過程と α 過程のカップリング効果が示唆される。またアニールするとともに界面の状態がどのように変化しているかを中性子反射率測定法を用いて確認した。(Fig6,7) その結果、アニール間で、積層薄膜界面のラフネスが増加していく事が分かった。この中性子反射率測定からも、アニール間で積層薄膜界面が消失していく様子が確認された。

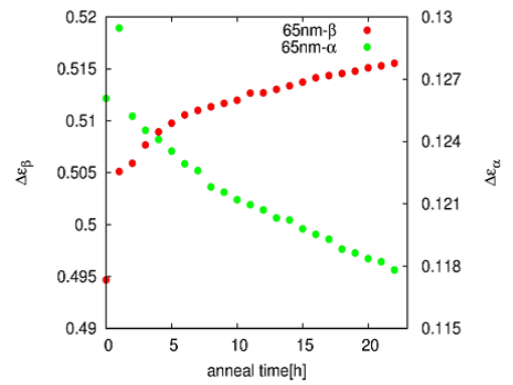


Fig.5 Annealing time dependence of the relaxation strength of the α and β process for 65nm stacked thin films.

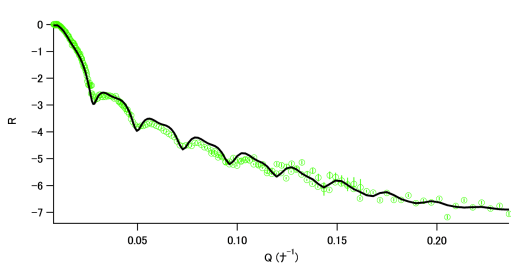


Fig.6 Neutron reflectivity profile from 2 layered PMMA thin films on Si substrate before annealing.

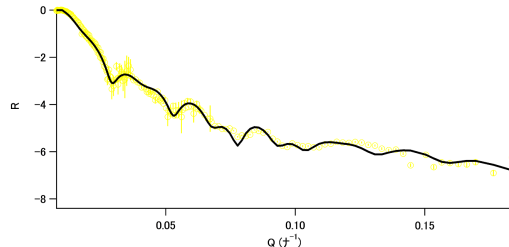


Fig.7 Neutron reflectivity profile from 2 layered PMMA thin films on Si substrate after annealing for 2 hours.

非晶性ポリアミド薄膜の誘電緩和挙動

立命館大理工 谷口菜摘・深尾浩次

[緒言]

非晶質物質を液体状態から冷却すると、分子の運動性が凍結され、ランダムな分子構造を持つガラス状態へと転移する。この際、高分子の場合はセグメント運動である α 過程が凍結されると考えられており、多くの研究がなされてきた。さらに、高分子薄膜においては、薄膜の低下に伴ってガラス転移温度が低下することが知られている。しかし、その原因は未だ解明されていない。そのガラス転移のダイナミクスを調べるために、より極性の強いアミド結合を持つナイロンを用いて種々の膜厚に対して誘電緩和測定を行い、分子の運動性を調べた。その結果について以下で議論したい。

[実験]

ランダム共重合体である非晶性ポリアミド 66/6I 40/60 % ($M_w = 1.0 \times 10^4$ g/mol)[1] に対し、1,4-ブタンジオール (沸点 228) とクロロホルム (沸点 61.2) を溶媒とした溶液を作成し、電極として Al を真空蒸着したガラス基板の上にスピコート法で薄膜を作成した。160 で 12 h アニールした後、真空蒸着法で Al 電極を付けたコンデンサーに対して昇降温させながら Agilent 社の LCR メータ E4980A 又は、Novocontrol 社の ALPHA-AKB アナライザーを用いて誘電緩和測定を行った。

[結果・考察]

誘電緩和測定から得られた複素誘電率虚部の温度分散を見ると、高温側から順に電極分極、 α 過程、 β 過程、 γ 過程の 4 つの過程が観察された。その中で最も緩和強度が大きい電極分極による緩和過程について今回は調べた。電極分極のピーク温度と緩和強度は膜厚に依存し、膜厚が薄くなるほど低下することがわかった。一定温度での電極分極による誘電損失ピークを測定したところ、ピーク周波数は低温になるほど低周波側にシフトすることがわかった。様々な膜厚について、そのピーク周波数の温度依存性を Arrhenius プロットに表すと、図 1 のようになった。図 1 から、電極分極の緩和率の温度依存性は VFT 則に従っていることがわかる。一般的に、 α 過程の緩和時間の温度依存性は VFT 則に従うことが知られている。それゆえ、電極分極による緩和過程は α 過程と強く結びついていることが期待される。ここでは、電極分極の緩和時間の温度依存性を調べることで、 α 過程を担っている分子の運動性が明らかにできるという前提で、VFT 則を用いてフィッティングを行い、Vogel 温度 T_0 を得た。Vogel 温度は膜厚が薄くなるほど、低くなっており、薄膜でのガラス転移温度の低下と同じ傾向であることがわかった。また、パルクの Vogel 温度は DSC 測定で求めたガラス転移温度 (352 K) よりも、約 50 K 低い値となっており、経験的に知られている、高分子のガラス転移温度と α 過程による Vogel 温度の関係とよい一致を示している。このことは、電極分極による緩和時間から評価した Vogel 温度が α 過程の緩和時間から求めた Vogel 温度と一致していることを示唆している。したがって、Vogel 温度の薄膜での低下は、この系の T_g の薄膜での低下に対応していると言える。

次に、この非晶性ポリアミド系薄膜のガラス転移ダイナミクスを詳しく調べるために、fragility の膜厚依存性を調べた。ガラス転移温度近傍では、 α 過程の緩和時間 τ_α と電極分極の緩和時間 f_{\max}^{-1} は等しいとみなせると考えて、電極分極の緩和時間から、fragility を評価した。様々な膜厚で評価したところ、fragility は薄膜になるほど上昇していることがわかった。このことは、非晶性ポリアミド共重合体薄膜では、膜厚の低下とともに、 α 過程の緩和時間の非アレニウス性が強くなることを示唆している。

[参考文献]

[1] M. Laurati et al. *Macromolecules*, **45**, 1676 (2012).

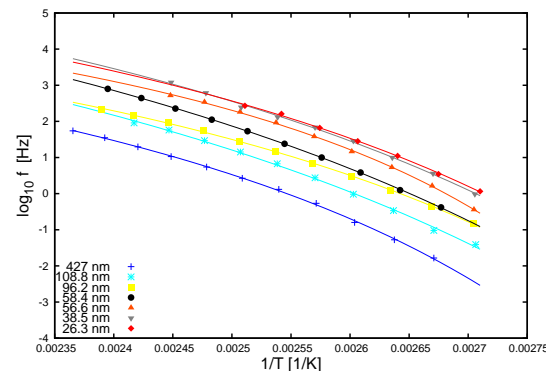


Fig. 1: Dispersion map for relaxation process due to the electrode polarization. The temperature dependence of f_{\max} with various thicknesses from 26.3 nm to 427 nm.

高感度 DSC と X 線回折同時測定によるヒト皮膚角層の細胞間脂質の相転移の研究

Study on the phase transition of intercellular lipid in human stratum corneum with simultaneous measurement of high-sensitivity DSC and x-ray diffraction

(A 京都工繊大院工芸科学、B 科学技術交流財団)

○荒木惟佑^A、沖佳祐^A、八田一郎^B、猿山靖夫^A、八尾晴彦^A

(A Kyoto Inst. of Tech., B Aichi Sci. & Tech. Fdn.)

Tadasuke Araki^A, Keisuke Oki^A, Ichiro Hatta^B, Yasuo Saruyama^A, and Haruhiko Yao^A

The phase behavior of the intercellular lipids in human stratum corneum has been investigated in detail with simultaneous measurement of x-ray diffraction and high-sensitivity DSC. Figs.1, 2 show the results of the simultaneous measurement in the second heating run. It was confirmed that the domain with the long lamellar structure transformed from orthorhombic to hexagonal phases at 40 °C and underwent the hexagonal to liquid-crystalline phase transition at 76 °C. It was found that the orthorhombic phase of the short lamellar structural domain was disappeared at -6 °C and that the hexagonal phase of the short lamellar structural domain was observed between 8 °C and 32 °C.

【緒言】皮膚角層は角層細胞と細胞間脂質のレンガモルタル構造からなる。細胞間脂質は主に脂肪酸、コレステロール、セラミドからなり、相転移することが報告されている。ところが、高感度 DSC 測定により -6 °C と 8 °C に従来報告されていない熱異常が見つかった。そこで、本研究では高感度 DSC と X 線回折の同時測定によってヒト皮膚角層の細胞間脂質の相転移について調べた。

【実験】試料はヒト皮膚角層(Biopredic International)を用いた。真空中で乾燥させた後、水分量が 0, 20, 40 wt% になるように調製し、直径 1 mm のガラスキャピラリーに約 3 mg を密封した。実験は研究室で開発した高感度 DSC と X 線回折の同時測定装置を用い、SPRING-8 の BL-40B2 において行った。X 線はイメージングプレート(リガク, R-AXIS VII)により、露光時間 60 秒で測定した。温度は 1.3 K/min で走査した。

【結果】昇温二回目の測定結果を Figs.1, 2 に示す。40 °C の熱異常は長周期ラメラ構造の斜方相から六方相への転移、76 °C の熱異常は長周期ラメラ構造の六方相から液晶相への転移であることを確認した。従来報告されていない、-6 °C の熱異常は短周期ラメラ構造の斜方相の消失に対応することがわかった。また、8 °C から 32 °C の温度領域で短周期ラメラ構造の六方相のラメラ反射が $S=0.237 \text{ nm}^{-1}$ に現れることがわかった。

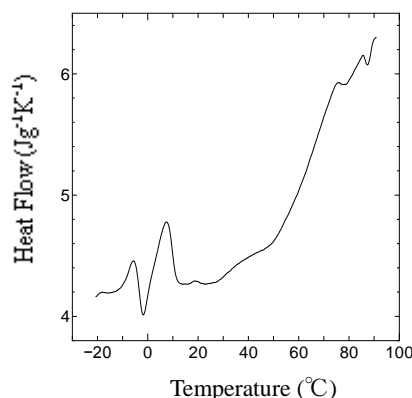


Fig.1. DSC thermogram for human stratum corneum (SC) measured simultaneously.

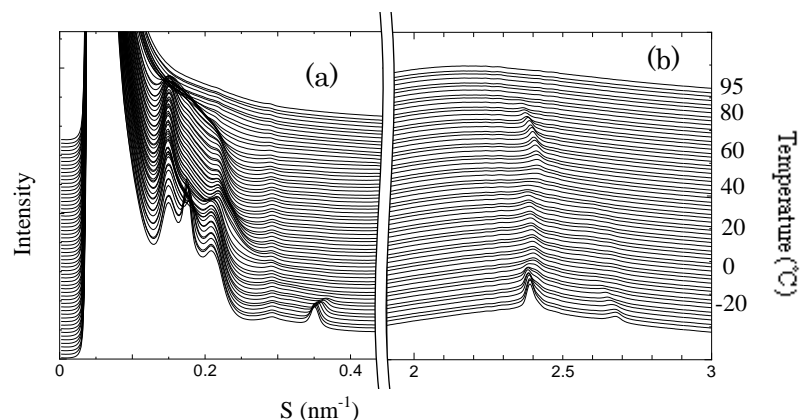


Fig.2. X-ray diffraction profiles for human SC measured simultaneously. (a) SAXS (b) WAXD

界面活性剤 HTAB の高感度 DSC と X 線回折の同時測定による研究
 Study on the phase transitions of surfactant HTAB using simultaneous measurement
 of high-sensitivity DSC and x-ray diffraction

(京都工繊大・院・工学科学) ○西田 哲、河部 聡太、猿山 靖夫、八尾 晴彦

(Grad. Sch. of Sci. & Tech., Kyoto Inst. of Tech.) Satoshi Nishida, Sota Kawabe, Yasuo Saruyama, Haruhiko Yao

Simultaneous measurement of high-sensitivity DSC and x-ray diffraction was performed to elucidate the metastability and phase sequence of HTAB at low concentration. From DSC result, thermal anomalies were observed at 9 to -5 °C and -8 °C on cooling and -1 to 9 °C and 21 to 32 °C on heating. From SAXS result, HTAB is in the micellar(I) phase at high temperature. The anomaly at 9 to -5 °C is the coexistence region of the I and lamellar(L) phases. The lamellar repeat distance(d) showed a marked increase with lowering the temperature. After the crystallization of water at -8 °C, d became 3.3 nm that was close to the thickness of bilayer membrane and then, the transition to the crystalline phase took place. As a result, the phase sequence of HTAB at a scan rate of 1 K/min was obtained.

シード法で金ナノロッドを合成する場合、hexadecyltrimethylammonium bromide (HTAB)などの界面活性剤が低温でゲル化すると高アスペクト比の金ナノロッドができると報告されている[1]。ゲル化する温度における熱力学的な安定相は結晶相なので[2]、ゲル相は準安定相であるが詳しく報告されていない。そこで本研究では HTAB の相系列を高感度 DSC と X 線回折の同時測定で調べた。

試料は HTAB を超純水に分散し、合成に使われる濃度 0.2 mol/kg の分散液を調製した。実験は研究室で開発した高感度 DSC と X 線回折の同時測定装置を用い、SPring-8 の BL40B2 において行った。X 線はイメージングプレート(リガク, R-AXIS VII)により、露光時間 60 秒で測定した。温度は 1.3 K/min で走査した。

DSC の結果を Fig.1 に示す。降温走査では 9 ~ -5 °C に幅の広い熱異常と -8 °C に水の凍結による熱異常が観測された。昇温走査では -1 ~ 9 °C に氷の融解による熱異常と 21 ~ 32 °C に熱異常が見られた。SAXS の結果から、降温走査において HTAB は 10 °C まではミセル (I) 相であるが、9 °C から準安定なラメラ(L) 相が現れた。I 相と L 相の共存は -5 °C で終わった。ゲル相は報告されているように L 相である。ラメラ周期は温度が下がるにつれて増加するが、水が凍結すると二分子膜の厚さ程度まで減少し、L 相から結晶相に転移した。昇温走査では結晶相は 21 °C から I 相に転移し始め、29 °C で結晶相が完全に消失して I 相になった。また、水の凍結の際に 4.1 nm の回折が現れたが、起源は不明である。これらの結果から、1 K/min 程度の走査速度における HTAB の相系列は、Fig.2 であることが分かった。

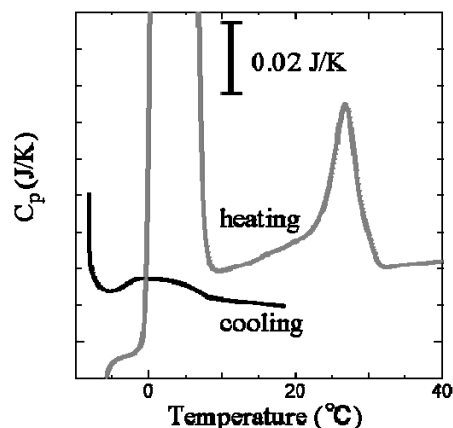


Fig.1. DSC thermograms of HTAB dispersion measured simultaneously with x-ray diffraction.

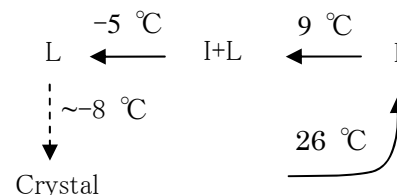


Fig.2. Phase sequence of HTAB.

[1]Y. Takenaka and H. Kitahata: Chem. Phys. Lett. **467**(2009)327.

[2]X. Auvray *et al.*: J. Phys. Chem. **93**(1989)7458.

温度変調に同期した結晶性高分子の X 線小角および広角散乱の周期的変化

京工織大院高分子 南圭佑・磯部佑太・辰巳創一・八尾晴彦・猿山靖夫

【緒言】 我々は、シンクロトロン放射光を用いた X 線回折と熱容量の同時測定装置を開発し、半結晶性高分子の融点直下におけるアニールに伴う変化を詳細に調べてきた。この装置では熱容量測定に AC カロリメトリー法を用いているため、1K 以下の微小な振幅ではあるがアニーリング中に温度変調を行っている。そこで、本研究では温度変調に同期した構造変化が存在するか否かに注目して実験を行い、十分にアニールした試料との比較等も含めて詳細に検討した。

【実験】 試料は、Polyethylene(NIST1475, 融点 126°C, $M_w=5.3 \times 10^4$)と Poly(ethylene oxide) (Aldrich Chemical Co., 融点 62°C, $M_w=2.0 \times 10^5$)を用いた。それぞれ 180°C および 100°C の真空中で 5 時間メルトプレスしてフィルム状にした。温度変調用のヒーターとして用いるアルミニウム箔で試料を挟んで、さらに 5 時間真空オーブン中で融着させ、急冷して試料とした。試料厚は共に約 0.22 mm であった。今回アニーリング中の平均温度 (T_a) は、PE 123°C、PEO 49.6°C で、温度変調周期 128s、温度変調振幅 1K とした。20°C から 5k/min で昇温させ、アニーリング温度に達してから PE 3 時間、PEO 2.5 時間アニーリング測定した。

また、同様の方法で作製した PE を 123°C で 45 時間、PEO を 60°C で 12 時間アニーリングした試料についてもそれぞれ測定した。この測定では温度変調周期を 128s 及び 16s で行い、共に温度変調振幅 1K とし、周期 128s では 64min 周期 16s では 17min の間、一定の温度で測定した。測定した平均温度 (T_a) は、PE は 123~85°C の範囲で 8 点、PEO は 60°C~40°C の範囲で 7 点とした。Fig.1 に同時測定装置用試料セルの模式図を示す。Spring-8 のビームライン BL40B2 にこのセルを設置した。

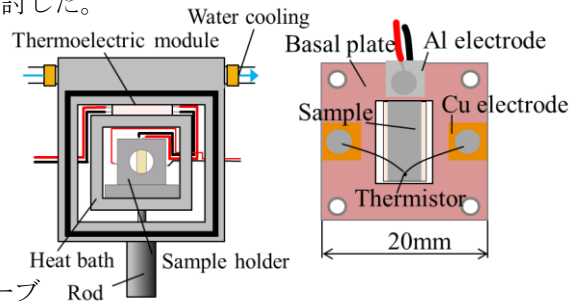


Fig.1 A schematic drawing of the sample cell and sample holder

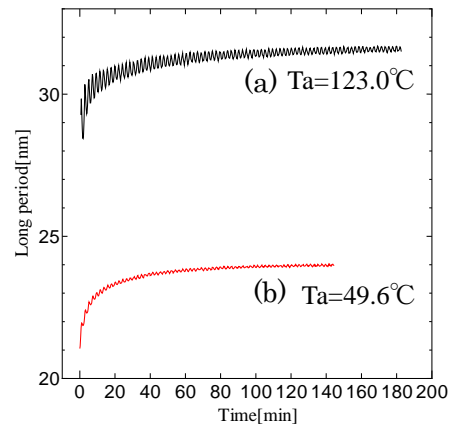


Fig.2. Time dependence of the long period (a)PE and (b)PEO

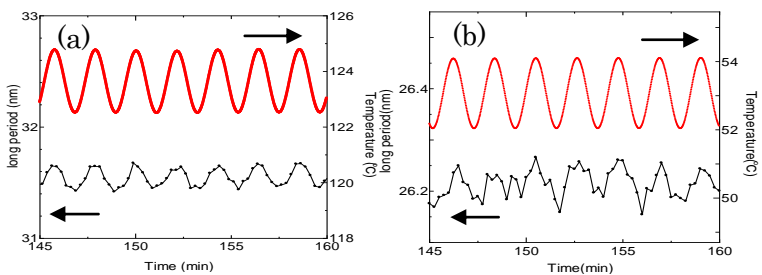


Fig.3. Time dependence of the long period and the temperature: (a)PE and (b)PEO

Periodic Change of Small and Wide Angle X-Ray Scattering of Semi-crystalline Polymers Induced by Temperature Modulation.

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

Key Word: X-ray scattering / Temperature modulation / Poly (ethylene oxide)/ Polyethylene/ annealing

Abstract: It is known that the structure of the semi-crystalline polymers is sensitive to the temperature change just below the melting temperature. We carried out measurement of periodic change of small and wide angle X-ray scattering of semi-crystalline polymers induced by temperature modulation. A model for structure change is proposed.

【結果】Fig.2に SAXS プロファイルから二相モデルを用いて得られた長周期^[1]の時間変化を示す。Fig.3は、Fig.2の拡大図を示す。それぞれの長周期の変化に対してフーリエ解析を行うと温度変調に同位相で同期していることが分かった。熱膨張(体積膨張率 PE $2.78 \times 10^{-4}/K$, PEO $1.82 \times 10^{-4}/K$)による温度変調に同期した長周期の変化は、観測された変化量に対して数%程度であるので、共に他の構造的な原因があると考えられる。結晶厚み及び非晶厚みに関しても同期した構造変化が存在した。Fig.4には長周期・結晶厚み・非晶厚みの温度変調に同期した変化の振幅の時間変化を示す。PEは長周期、結晶、非晶の厚みの振幅が全て時間とともに減少した。一方、PEOは長周期と非晶の厚みの振幅は時間とともに減少したが、結晶の厚みの振幅は時間とともに僅かながら増加した。

次にアニーリングを長時間行った試料についての結果を示す。Fig.5にアニーリングを長時間行った試料から得られた長周期の温度変調に同期した変化及び比較のためFig.3で示した長周期の変化を示す。アニーリングを長時間行った試料から得られた長周期の変化に対してもフーリエ解析を行うと、温度変調に同期した変化が得られた。PEで得られた結果として、アニーリング2.3時間のとくと比べて振幅が小さくなっていることがわかった。これはFig.4(a)の振幅時間依存性から考えられる。PEOで得られた結果は、アニーリング2.3時間と比べて振幅に変化がなかった。この振幅の変化の熱膨張による寄与は、PEが約43%、PEOが約20%である。温度変調周期依存性、および平均温度依存性の測定結果については、講演で報告する。

X線回折というのは、ラメラの積層方向の構造を捉えているので、Fig.3,4,5の変化は積層方向で起こりうる薄い結晶の生成・消滅と表面結晶化・融解の2つの現象が原因として考えられる。薄い結晶の生成・消滅とは、冷却した時にラメラ間に薄い結晶が挿入されるように結晶が成長する現象で、表面結晶化・融解とは、結晶内の乱れた領域で可逆的な速い融解および結晶化のことである。これらの現象から温度変調に同期した構造変化を詳細に検討した。

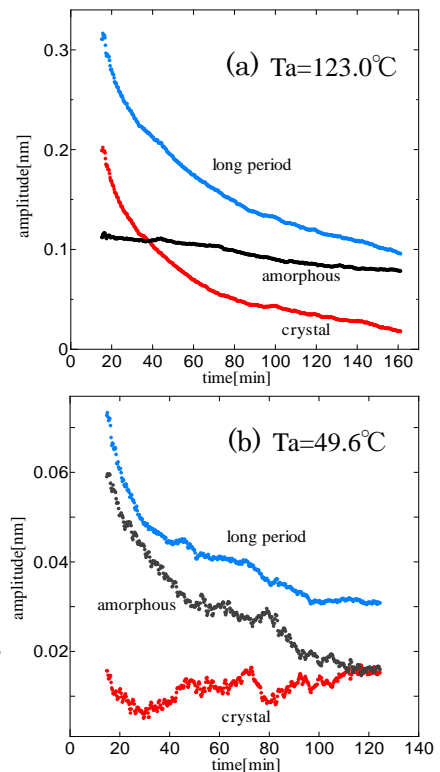


Fig.4 Time dependence of the change in amplitude of thickness;(a)PE and (b)PEO

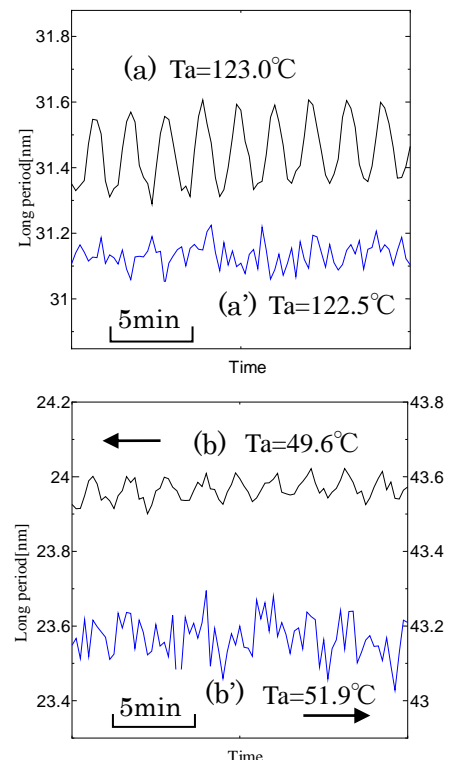


Fig.5 Structure change of long period synchronized with temperature modulation: (a)PE_anneal_2.3h (a')PE_anneal_45h and (b)PEO_anneal_2.3h (b')PEO_anneal_12h

高分子の結晶化とコンピュータ・シミュレーション

山口大院理工 山本 隆

1. はじめに

コンピュータ・シミュレーションの応用は、高分子科学のあらゆる分野で急速な広がりを見せている。海外では多くの書籍¹⁾が出版されてきたが、日本では高分子シミュレーションに特化した書籍はほとんど見られない。そういった中、今春に出版されたマルチスケール・モデリングツール (OCTA) の活用事例集²⁾は、高分子分野での様々なシミュレーション事例を紹介している。

ここでは、テーマを高分子結晶化のシミュレーションに絞ってその概要を紹介する。近年、高分子結晶化のシミュレーションも大きな関心を集めており、国内外の書籍で多くの解説が行われている³⁻⁵⁾。演者は、2009年のレビュー⁶⁾で、2008年くらいまでの研究を概観した。本講演では、主にそれ以降の研究の進歩を紹介したい。

2. 溶液・融液からの高分子結晶化の基礎的な素過程

静置場での結晶化は、最も基礎的なテーマである。分子鎖の個性 (分子構造) には依存しない普遍的な振る舞いが明らかにされ、それを統一的に説明するために様々な分子的シナリオ (高分子結晶化理論) が提唱されてきた。しかし、最新の実験手段を用いた新たな研究が次々に報告され、現在でも多くの議論が続いている。実験的手法の時間・空間分解能の制限や、高分子特有の実験的困難を克服するため、計算機を用いた素過程の研究が期待を集めている。

2.1 秩序化の開始：一次核形成

高分子結晶化のシミュレーションは、1990年代中頃の一分子鎖の折り畳み過程の研究から始まった⁶⁾が、現在では、秩序の発生過程を大規模な計算により直接的に観察することが出来るようになった。しかし、融点近傍では、一次核の発生頻度は非常に小さく、多くの研究は核発生頻度を上げるために大きな過冷却条件下で行われている。このような事情もあって、秩序化の開始が通常の古典的核形成理論で説明出来るのか、あるいは他の機構 (スピノーダル分解など) を考えなければならないのか、未だ十分には解決していない⁶⁾。少なくとも、融点近傍では古典的な核形成理論が成立していると思われるが、臨界核の直接観測や臨界自由エネルギーの評価は困難な課題である。低分子系では分子動力学法 (MD法) やモンテカルロ法 (MC法) を用いて、一次核形成過程の詳細を解明する手法が開発されてきた。最近、同様の厳密な計算手法を高分子系へ適用しようと精力的な研究がなされている⁷⁾。Rutledgeらは、短いn-アルカンから順に長い分子鎖へと研究を進展させ、ポリエチレン (C150, C1000) への応用も報告している⁷⁾。MD計算による一次核形成の直接観察とMC法による自由エネルギー計算を融合させて、ポリエチレンの一次核の実態と核の界面エネルギーの評価を行っている。一つの核形成には多くの分子鎖が参画しており、いわゆる“molecular nucleation”は妥当でないことが示唆された。また、臨界核では折り畳み構造は顕著でなく、fringed micelle 的であると主張している。

Computer simulation of polymer crystallization; Takashi Yamamoto (Department of Physics and Informatics, Yamaguchi University, Yamaguchi753-8512, Japan) Tel: 083-933-5693, FAX: 083-933-5693, E-mail: yamamoto@mms.sci.yamaguchi-u.ac.jp

Key Word: molecular simulation, polymer crystallization, self-organization

Abstract: Computer modeling is acquiring ever increasing significance in the science and technology of polymers. In this article, we review recent advances in computer simulation of polymer crystallization. We here deal with several topics of great relevance, basic elementary process of polymer crystallization, characteristic crystallization behavior of polymers having specific molecular structures, very fast crystallization during deformation and flow, and crystallization in confined spaces and interfaces with other materials. We here emphasize the great potential of the computer modeling, and the challenges for the future.

2.2 高分子結晶の成長

結晶の定常的な成長過程に関しては膨大な実験がなされてきた。高分子結晶成長の“標準モデル”も、これらの実験事実の統一的な説明を目指している。高分子結晶成長のMD計算が最初に試みられてから既に20年ほど経つが⁶⁾、現在でも幾つかの研究グループが着実な研究を続けている。図2は炭素数512のモデル・ポリエチレンの結晶成長過程である⁸⁾。十分に長い高分子鎖の結晶化過程の直接観察から、従来の描像(ランダムコイル鎖がtailを振りながら折り畳まれる)よりも、高分子鎖が局所的なヘアピンを形成し、その界面秩序化が結晶化過程の単位となっていると考えるのが自然のように思われる。また、Luoらは、高分子のセグメント間に短距離斥力だけが働く大規模系を研究し、融液中での分子鎖のクラスター形成とその吸着過程を結晶成長の基礎的な過程であると提唱している。

これらの研究は、ポリエチレンのような単純な構造を持つモデル高分子に対しては、従来の標準モデルは様々な修正が必要であることを示している。

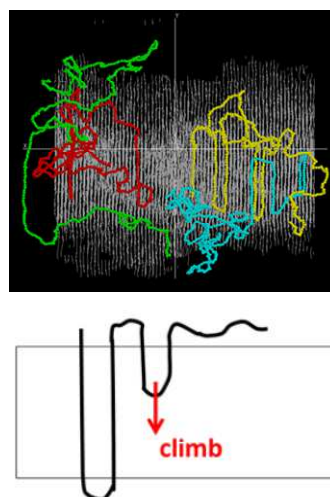


Fig.1 A proposed model for the elementary process of chain folded growth of polymer crystal.

3. 分子構造の特徴を反映した個性的な結晶化挙動

従来の高分子結晶化のシミュレーションでは、ポリエチレンに代表されるモデル高分子が示す普遍的な振る舞いの解明が主な研究目標であった。しかし、高分子の結晶化には、分子構造の特徴を反映した非常に個性的な振る舞いも多く知られている。

3.1 螺旋高分子の結晶化と分子認識

結晶性高分子では螺旋構造はありふれたものである。しかし、その結晶化においては、液体中でランダムコイル状態にある分子鎖が、右巻き螺旋(R)および左巻き螺旋(L)として空間的に規則正しく配列しなければならない。成長界面で(或いは結晶内で)厳格な螺旋認識がなされていると考えられる。筆者らは10年ほど前に、典型的な螺旋高分子であるアイソタクティックポリプロピレン(iPP)の一分子鎖が、成長界面で明瞭な螺旋センスの認識を伴った結晶化を示すことを報告したが⁶⁾、螺旋高分子の結晶化の研究は現在のところ非常に稀である。最近、iPPの結晶化と融解の大規模な研究が報告されている¹⁰⁾。しかし、そこでも、結晶化は厳しい拘束条件下(分子鎖に強制的に3/1螺旋構造を持たせる)でのみ観測が可能であることが示された。最近我々は、iPPに対して大変形下での結晶化のMD計算を行った¹¹⁾。液体状態で分子鎖を高度に配向させ、融点以下の温度に急冷すると、急速な配向結晶化が観測できることを見出した。

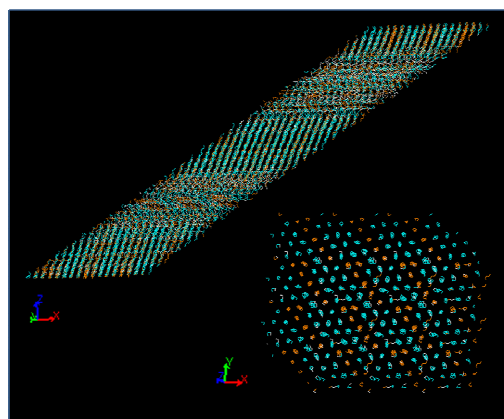


Fig.2 A simulated structure of the smectic mesophase of iPP

3.2 高分子鎖のトポロジーと結晶化

従来、高分子結晶化シミュレーションの対象は、PEやiPPのようなlinear polymerに限られていた。近年、様々なトポロジーを有する高分子が関心を集めており、このような系でも結晶化が重要な意味を持つ。例えば、ポリチオフェンはその電子的特性で世界的な関心が持たれており、計算機を用いた研究もしばしば目にするようになった。最近、ポリ3ヘキシルチオフェン(P3HT)オリゴマーの溶

液からの結晶化のシミュレーションが報告された¹²⁾。詳細な力場に基づいた全原子計算から、チオフェン環の面配向、剛直な主鎖の配向、および柔軟なアルキル側鎖の配向が、それぞれ固有の時間スケールで秩序化することが示された。また、粗視化モデルを用いた計算も報告されており、分子構造の特徴的なパラメータによって高次構造が明瞭に制御されることが示されている¹³⁾。

4. 変形場・流動場での結晶化と結晶組織の大変形

高分子の結晶化は、流動や変形により著しく加速されることが知られている。大変形下での高分子結晶化の分子過程をシミュレーションで究明しようという研究は、10年ほど前に始められた⁶⁾。配向した非晶状態から高速な結晶化が観察され特徴的な繊維構造が再現された¹⁴⁾ (図3)。近年、非平衡MD法を用いて、定常的な流動下での結晶化(剪断流動¹⁵⁾や伸長流動¹⁶⁾下でのn-アルカンの結晶化)が研究されている。

他方、結晶性高分子の固体の大変形の微視的な過程も非常に興味深い。近年、分子シミュレーションによる研究も関心が持たれている。高分子結晶では、分子軸方向と垂直方向で著しい力学的異方性があり、変形の様子も全く異なる。分子軸方向の変形は、かなり弾性的で可逆性も大きい。ポリエチレン結晶の場合、熱力学的に安定な状態では分子鎖は繊維軸方向(ラメラ面に垂直方向)から大きく傾いており、この傾き角の応力への応答が結晶の特徴的な構造変化を表す^{14,17)}。非晶領域ではなく結晶領域に特徴的な変形が見られることは大変興味深い。他方、分子鎖に垂直方向に大きく変形させた場合、分子鎖が応力方向に協同的に傾いて折り畳みが解きほぐされる様子や、固体全体としての大規模な構造破壊と構造再編も観測された¹⁴⁾。

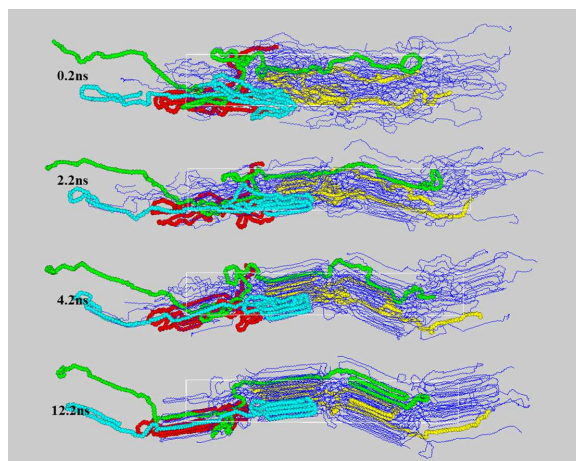


Fig.3 Trajectories of crystallizing chains. Typical four chains of specific extensions $R_{gz} \sim 18$, $R_{gz} \sim 13$, $R_{gz} \sim 9$, and $R_{gz} \sim 6$, are drawn by the space-filling in green, blue, yellow, and red, respectively.

5. 参考文献

- [1] 例えば、*Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science*, Edited by K. Binder, Oxford University Press (1995), [2] 高分子材料シミュレーション-OCTA 活用事例集-、新化学技術推進協会編、化学工業日報社 (2014), [3] *Interphases and Mesophases in Polymer Crystallization*, Edited by G. Allegra, Springer (2005), [4] *Handbook of Polymer Crystallization*, Edited by E. Piorkowska and G. C. Rutledge, Wiley (2013), [5] 高分子ナノテクノロジーハンドブック、西敏夫編、NTS (2014), [6] T. Yamamoto, *Polymer* **50**, 1975 (2009), [7] P. Yi, C. R. Locker, and G.C. Rutledge *Macromolecules* **46**, 4723 (2013), [8] T. Yamamoto, *J. Chem. Phys.* **133**, 034904 (2010), [9] C. Luo, and J. U. Sommer, *Macromolecules*, **44**, 1523 (2011), [10] N. A. Romanos, and D. N. Theodorou, *Macromolecules*, **43**, 5455 (2010), [11] T. Yamamoto, *Macromolecules*, **47**, 3192 (2014), [12] Y. Takizawa, T. Shimomura, and T. Miura, *J. Phys. Chem. B* **117**, 6282 (2013), [13] H. S. Marsh, E. Jankowski, and A. Jayaraman, *Macromolecules*, **47**, 2736 (2014), [14] T. Yamamoto, *Polymer* **54**, 3086 (2013), [15] A. Jabbarzadeh and R. I. Tanner, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **160**, 11 (2009), [16] T. C. Ionescu, C. Baig, B. J. Edwards, D. J. Keffer, and A. Habenschuss, *Phys. Rev. Letts.* **96**, 037802 (2006), [17] S. Lee, and G. C. Rutledge, *Macromolecules* **44**, 3096 (2011)

2つの比熱極大をもつエンタルピー緩和とエイジング効果

京大院人環 ○阪辻和希、小西隆士、宮本嘉久

【緒言】 ガラス転移においては試料の履歴に依存した緩和が観測され、記憶効果と呼ばれている。本研究でとりあげるエンタルピー緩和は記憶効果の一例である。非晶性高分子を液体状態からガラス状態まで冷却した後、再び液体状態へと加熱していくと、ガラス転移領域の高温側に比熱の極大が観測される。このような現象をエンタルピー緩和という。ポリメタクリル酸メチル(PMMA)やポリ塩化ビニル(PVC)などは、 T_g よりじゅうぶん低温でアニールするとガラス転移領域高温側の極大に加え、低温側にも比熱の極大が観測される。これは、PMMA や PVC に特徴的なふるまいであり、ポリスチレン(PS)では観測されない。前回は、PS、PMMA、PVC について、緩和パラメータと比熱の極大の数の関係を調べ、物質の違いによるエンタルピー緩和の違いを生じさせる要因について議論した。今回は、主にPMMA の実験結果と計算結果をもとに、2つの比熱極大の起源についてより詳細な考察を行う。

【実験】 PS($T_g = 97^\circ\text{C}$)、PMMA($T_g = 105^\circ\text{C}$)、PVC($T_g = 85^\circ\text{C}$)を試料とし、示差走査熱量計(DSC-60、島津製作所)

を用いて2種類の実験を行った。(i)温度 $T_0 = 30 \sim 160^\circ\text{C}$ を中心に、振幅 0.5°C 、周期 $P = 20 \sim 200$ sec で温度を正弦的に変化させ、熱流束の応答を測定した。(ii) 200°C (PVC は 170°C) から $9.5 \sim 9.7$ K/min で温度 $T_a = 50 \sim 110^\circ\text{C}$ まで冷却し、 $t_a = 1 \sim 10^4$ min アニールした後、 30°C (PVC は 20°C) まで冷却し、 180°C (PVC は 160°C) まで同じ速度で再加熱し、比熱 $C_p(T)$ を測定した。

【結果】 実験(i)より、緩和時間と比熱の温度依存性を求めた。また、緩和関数 $\phi(t)$ を KWW 関数 $\phi(t) =$

Two maxima in specific heat and aging effect in enthalpy relaxation

Waki SAKATSUJI, Takashi KONISHI, Yoshihisa MIYAMOTO, GSHEs Kyoto Univ., Kyoto 606-8501, Japan
Tel: 075-753-6775, E-mail: sakatsuji.waki.4u@kyoto-u.ac.jp

Key Word: enthalpy relaxation/polystyrene/polymethylmethacrylate/differential scanning calorimetry/aging effect/polyvinyl chloride

Abstract: The aging effects on enthalpy relaxation in polystyrene, polymethylmethacrylate (PMMA) and polyvinyl chloride have been studied by differential scanning calorimetry. The temperature dependence of relaxation time, that of the specific heat in the liquid and glassy states, and the relaxation parameter have been obtained from the temperature modulated calorimetry. In PMMA, for a given annealing temperature, two maxima of specific heat have been observed in the range from lower limit t_a^{low} to upper limit t_a^{up} . The specific heat under a given thermal history has been calculated by the phenomenological model. The calculations have reproduced the experimental results qualitatively and quantitatively and suggested that two maxima in specific heat appear when the increase in relaxation time during annealing is small, that is, aging effect is small.

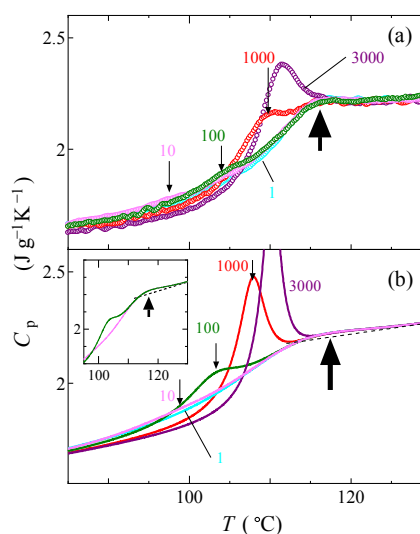


Fig.1 Specific heat against temperature on heating after annealing at 80.1°C for $1 \sim 3 \times 10^4$ min. (a) Experimental and (b) calculated results. The thin and thick arrows show the higher and the lower maxima of specific heat, respectively. The inset is a closeup specific heat in the glass transition region. The numbers in the figure represent the annealing time in minute.

$\exp(-t^\beta)$ に仮定し、比熱のマスターカーブより β を求めると、PS ($\beta_{PS} = 0.62 \pm 0.09$ [2]), PMMA ($\beta_{PMMA} = 0.34 \pm 0.06$ [1]), PVC ($\beta_{PVC} = 0.40 \pm 0.06$)が得られた。PMMAについて、実験(ii)の結果の一例を図1a、図2に記号で示す。図1aは、 $T_a = 80.1$ °C、 $t_a = 1 \sim 3 \times 10^3$ minについて、昇温過程の比熱の変化を示している。10 ≤ t_a ≤ 10³ minにおいて、比熱の極大は2つ現れ、低温側の極大温度 T_{\max}^L は t_a の増加に伴い増加したが、高温側の極大温度 T_{\max}^H は t_a が変化してもほとんど変化しなかった。図2は、 $T_a = 75.4 \sim 89.9$ °Cについて、 T_{\max} 、 T_{\max}^L 、 T_{\max}^H のアニール時間依存性を示している。ただし、 T_{\max} は比熱の極大が1つのみの場合の比熱の極大温度を示し、 T_{\max}^L と T_{\max}^H は比熱の極大が2つ現れる場合の、低温側と高温側の極大温度をそれぞれ示している。あるアニール時間、 t_a^{low} 、 t_a^{up} が存在し、 $t_a^{\text{low}} \leq t_a \leq t_a^{\text{up}}$ において、比熱の極大が2つ現れ、 t_a^{up} は T_a の増加に伴い減少した。

線形のレオロジーを拡張した現象論モデルをエンタルピー緩和に応用し、実験(i)より得られたパラメータを用い、実験(ii)と同じ履歴を与えて比熱を計算した。ここで、緩和時間は配置エントロピー $S_c = S(t) - S^e(T)$ で決まると仮定した。ただし、 $S(t)$ は時刻 t におけるエントロピー、 $S^e(T)$ は仮想的なガラスのエントロピーである。 $S^e(T)$ は、実験(i)より求めたガラスの比熱 $C_p^\infty(T)$ を温度で割って積分することによって求めた。この S_c を用いた計算では実験結果を定量的に再現できなかったため、 S^e を再評価した。 C_p^∞ に新たな寄与 ΔC を加えて $C_p^{\infty'} = C_p^\infty + \Delta C$ とし、これを温度で割って積分して $S^{e'}$ とした。計算結果を図1b、図2、図3に曲線で示す。図1b、図2より、計算結果は、 t_a に伴う2つの比熱の極大の変化を定性的、定量的に再現できることがわかった。そこで、この計算を用いて、アニール中の緩和時間の変化を計算し、2つの比熱極大との関係を調べた。計算結果を図3に示す。図2と図3を見比べると、緩和時間がべき的な増加を示し始める t_a (図中上矢印)と t_a^{up} がほぼ一致している。このことは、比熱の極大が2つ現れるのは、アニール中の緩和時間の変化が小さいアニール条件のとき、すなわち、エイジングの効果があまり効かない場合に起こることを示唆している。

[1]W. Sakatsuji, T. Konishi and Y. Miyamoto, Phys. Rev. E, **88**, 012605 (2013)

[2]W. Sakatsuji, T. Konishi and Y. Miyamoto, J. Therm. Anal. Calorim., **113**, 1129 (2013)

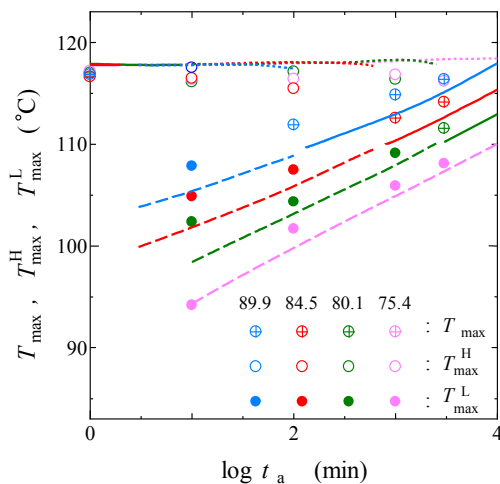


Fig. 2 Maximum temperature T_{\max} in the case of only one maximum and lower and higher maximum, T_{\max}^L and T_{\max}^H in the case of two maxima in specific heat, against annealing time for $T_a = 75.4 \sim 89.9$ °C. The symbols represent the experimental results and the curves the calculated ones. The solid, dotted and dashed curves represent T_{\max} , T_{\max}^H and T_{\max}^L , respectively. The numbers in the figure represent the annealing temperature in °C.

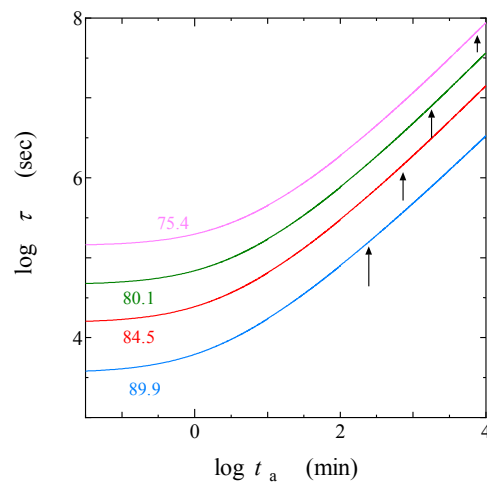


Fig. 3 Variation in relaxation time by the calculation during annealing for $T_a = 75.4 \sim 89.9$ °C. The arrows represent the annealing time at which the relaxation time begins to show the power dependence on t_a . The numbers in the figure represent the annealing temperature in °C.

ガラス転移点直上への超急冷下での PPS の等温結晶化挙動

名工大 丹澤和寿

[緒言] 結晶性の高分子は融体中からは折り畳み鎖単結晶の集合体である球晶として成長するのが一般的であるが、近年、ガラス転移点近傍で成長する場合には球晶と融体の中間的な状態を経てから結晶化する例が報告されており、我々もポリパラフェニレンスルフィド (PPS) について、中間状態を経由して結晶化することを確認している。ただし、他の報告例ではスピノーダル分解を経由していると言われていたが、我々は中間状態のドメインが時間発展しているのを確認しており、成長様式がスピノーダル分解型ではなく核形成-成長型であるため、熱力学的には不安定状態ではなく準安定状態を経由しての相転移現象である。

[実験] 顕微鏡観察には、約 0.08wt% の α -クロロナフタレン溶液から 250°C でカバーガラス上にキャストした薄膜試料を使用した。濃度とカバーガラス面積から見積もられる平均厚さはおよそ 0.4 μ m である。薄膜試料は、温度ジャンプ型の顕微鏡用ホットステージで 330°C で 2 分融解した後、結晶化温度へ超急冷した。結晶化温度は 90°C ~ 260°C の範囲で、以前は行っていなかった 90°C での等温結晶化もおこなった。中間状態のドメインは視認が困難であることも多いため、今回は一定時間結晶化温度に保持した後、球晶成長温度まで昇温することで中間状態ドメインの確認を行った。

示差熱分析用の試料は約 2mg の粉末試料をアルミパン内でキャストしたものを使用し、330°C で 2 分間融解後、結晶化温度に急冷し、適当な時間経過後に室温にさらに急冷した。昇温速度は 20K/min である。

また、熱分析と同様の手順で作成した試料について広角 X 線回折測定も行った。(X 線回折実験は広島大学の田口健准教授のご協力による。)

[結果と考察] これまでに得られている全体的な結晶化過程を整理すると、およそ 105°C を境として、110°C 以上では球晶が、100°C より低温では中間状態を経由して微結晶群が生成する。105°C はちょうど境界に相当し、温度の不確かさなどもあって、どちらに属するかは現在のところあいまいである。100°C 以下で出現する中間状態は最終的には微結晶に転移していることから熱力学的な最安定状態ではなく準安定状態と考えられることから、同じ温度で球晶と混在することも予想されたが、現在のところ 100°C 以下の温度では球晶の発達は確認されていない。この中間状態ドメインの発達速度は球晶成長速度の低温への外挿から予想されるものよりも数倍以上速い。

試料を 90°C に 1 時間 45 分保持した後、球晶成長域である 110°C に昇温したときの結果を Figure 1 に示す。90°C、および、110°C に昇温した直後は中間状態の存在を確認することは難しいが、110°C に昇温してすぐに中間状態ドメイン内で結晶化がおこりコントラストが急激に増加するためその存在がはっきり確認できるようになる。その後、その周囲で通常の球晶が成長をはじめると二重構造球晶が生成している。中間状態での未転移部分からは球晶核の形成と球晶の成長が通常と同じくおこっており、この場合は 90°C まで温度を低下させて保持しても融液相に特異な変化はおきていないことが確認できる。

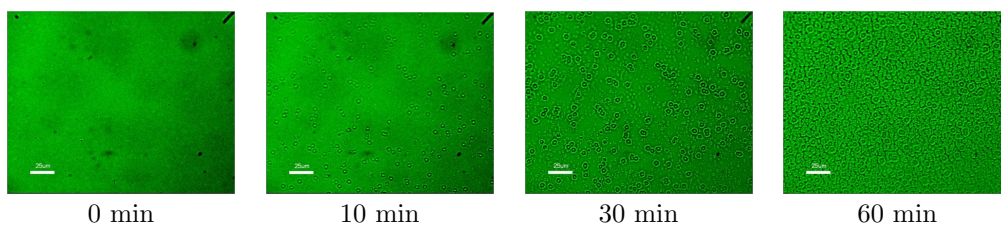


Figure 1: Double Spherulites of PPS grown at 90°C for 1h45m and re-heated up to 110°C.

The times below the figures are holding times at 110°C.

また、同じ 90°C に 30 分間保持してから 110°C に昇温した場合を Figure 2 に示すが、この場合は保持時間が短かったために 90°C では中間状態の発達が見られていないが、110°C に昇温した後に一旦中間状態が生成し、その直後に中間状態ドメイン内での結晶化が進行するというプロセスが見られている。この場合は本来球晶が成長する温度であるにもかかわらず中間状態が生成していることから、融液状態に何らかの変化があった可能性も考えられる。この成長過程は現在のところ 95°C 以上の保持温度では確認されておらず、95°C、100°C では Figure 1 とほぼ同様に 110°C に昇温後は球晶の発達が確認された。90°C の場合も、Figure 1 の場合と Figure 2 の場合が保持時間と特に相関なく観察されており、現状では詳細は不明である。

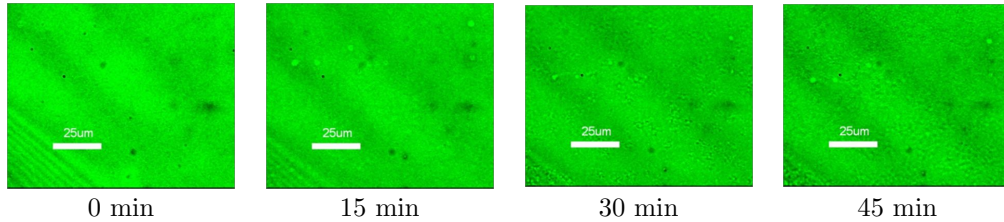


Figure 2: Simultaneous Growth of Transient domain and crystallite of PPS at 100°C. Held at 90°C for 30m and re-heated up to 110°C.

The times below the figures are holding times at 110°C.

試料を一旦 90°C に保持した後、球晶成長域である 130°C に昇温したときの結果を Figure 3~6 に示す。

Figure 3 は 90°C で 15 分保持した場合で、このときは中間状態のドメインの発達は少なくとも視覚的には認められない。130°C に昇温直後から通常の球晶の発達が見られることから、短時間 90°C に保持しても過冷却融液の状態に特に変化はなく、急冷直後にドラスティックな相転移過程が介在してはいないことがわかる。

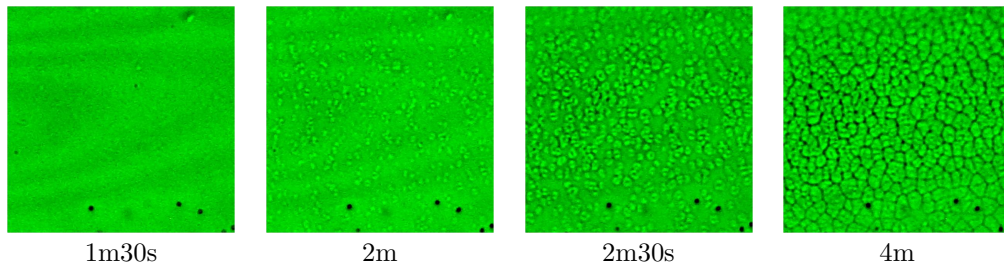


Figure 3: Spherulitic growth of PPS at 130°C after holding at 90°C for 15m.

The times below the figures are holding times at 130°C.

Figure 4~6 はそれぞれ 90°C に 30 分、1 時間、2 時間保持した場合で、いずれの場合も 130°C に昇温した直後にいきなり 90°C で発達していた中間状態ドメインが浮き上がるように出現した。写真からわかるとおり 90°C に保持している間はそのドメインの存在は光学顕微鏡では全く知覚できないが、昇温によってドメイン中が速やかに結晶化してくることでその存在が明らかになっている。130°C に昇温後はこれらのドメインは成長することなく、その外側で通常の球晶成長が進行している。このことからドメイン外側の過冷却融液相には大きな構造変化がもたらされていないことが確認でき、このことからこのドメインの発達はスピノーダルの熱力学的不安定化によるものではないことがわかる。

Figure 4~6 を順に見ていくと、90°C に保持する時間が長いほどあらわれるドメインサイズが大きくなっていることがわかる。このことは、90°C ではドメインが時間発展していることを意味しており、中間状態の成長様式は核形成-成長型であり、熱力学的不安定化はおきていないことを示している。

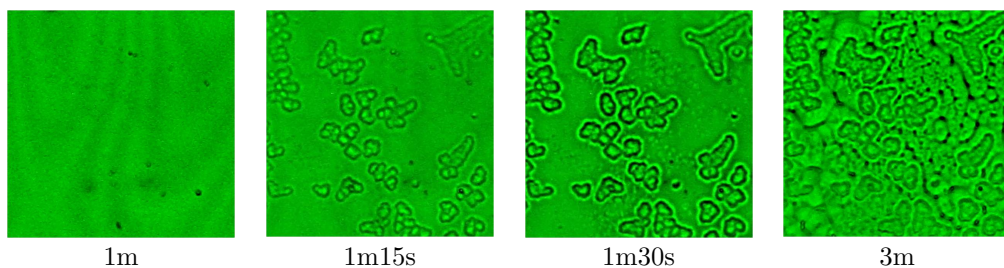


Figure 4: Appearance of transient domains at 130°C after holding at 90°C for 30m.

The times below the figures are holding times at 130°C.

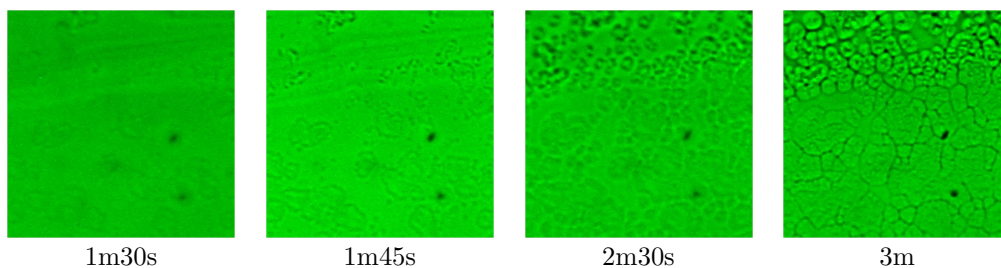


Figure 5: Appearance of transient domains at 130°C after holding at 90°C for 60 min.
The times below the figures are holding times at 130°C.

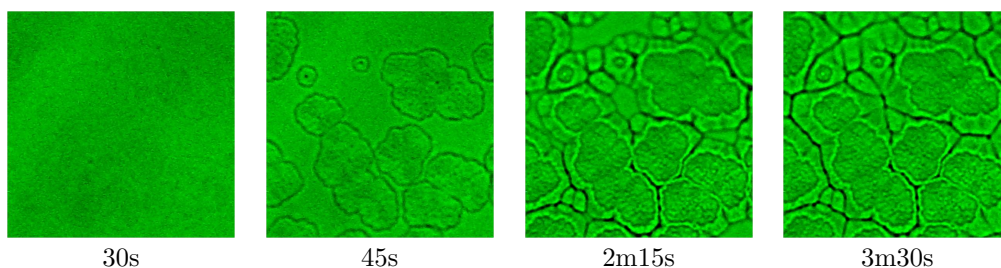


Figure 6: Appearance of transient domains at 130°C after holding at 90°C for 120 min.
The times below the figures are holding times at 130°C.

広角 X 線回折では中間状態と過冷却融液との差は認められなかったが、中間相を経由して生成する微結晶群は高温 (240°C) で成長した結晶と同一であることは確認された。

熱分析で確認される結晶化ピークは、球晶が成長する場合は (a) 結晶化温度は保持時間でほとんど変化はなく、結晶化の最終段階でやや低下する、(b) 結晶化熱は保持時間とともに低下するという結果となった。結晶化温度が変化しないことは、球晶成長中に過冷却融液相に大きな変化が生じていないことを示唆している。また、保持時間の増加とともに球晶が成長して未結晶化領域が減少しているため、結晶化熱の低下は当然の結果である。一方、中間状態を経由する場合は (a) 結晶化温度は初期段階から保持時間とともに連続的に減少する、(b) 結晶化熱は初期段階ではほぼ一定値に保たれ、後半低下するという、球晶の場合と逆の振る舞いが見られた。顕微鏡観察の結果から、結晶化の前半の段階は中間状態の発達段階であり、後半は微結晶群の成長過程であることがわかっているため、結晶化熱が初期段階で一定に保たれることは、過冷却融液相と中間状態とではその間の潜熱がほとんど発生せず、両者が熱的に非常に近いことを意味している。結晶化温度の低下は、[A] 中間状態では過冷却融液より分子鎖の平行配列部分が多く、そのため熱分析の昇温過程における結晶化温度が低下していると仮定すると、結晶化ピークが過冷却由来のピークと中間状態由来のピークの二重ピークになっており、両者の比率が変わることで過冷却融液由来の結晶化ピーク温度から中間相由来の結晶化ピーク温度へと遷移しているとして解釈が可能である。[A] の仮説については、Figure 1 において 90°C で生成した中間状態部分が周囲の過冷却融液部分よりもはるかに早く結晶化しているという事実をもって傍証とすることができる。

以上より、ガラス転移直上で出現する中間状態は熱的性質や X 線的な構造としてはほとんど過冷却融液と変わらないが、分子鎖配列の平行性はわずかに過冷却融液を上回っており、結晶化が容易になっていると考えられる。熱的性質が等方液体に近く分子が平行配列しているという液晶的なものが想起されるが、X 線的には確認できないことから、ノードが液晶的な房状ミセル構造の可能性も考えられる。

重水/アセトニトリル混合溶液中における 非イオン性界面活性剤 Pentaethylene Glycol Monododecyl Ether の振る舞い

立命館大院理工 ○蜂屋昌樹・貞包浩一朗・深尾浩次

[諸言]

水と油の混合系に界面活性剤を加えると混ざり合っ
て一相領域が拡大する界面活性効果が知られているが、
重水/アセトニトリル混合系に非イオン性界面活性剤
Pentaethylene Glycol Monododecyl Ether ($C_{12}E_5$) を
添加すると、一相領域が縮小する“界面不活性”効果が観
測された。今回の実験では、この“界面不活性”効果が
生じる要因を構造の観点から明らかにするために、中性
子小角散乱実験 (SANS) および動的散乱実験 (DLS)
を行って、溶液中で $C_{12}E_5$ 分子が形成するナノスケ
ールの構造を検証した。

[結果と考察]

Fig.1(a) にあるとおり、 $D_2O/AN/C_{12}E_5$ の系で行っ
た SANS の結果は、Ornstein-Zernike の式によるフィッ
ティングと一致した。これは、 D_2O と AN が均一に混
ざるのではなく、特徴的な大きさを持ったムラとなっ
て溶液中にランダムに分布していることを表している。
 $H_2O/AN-d3/C_{12}E_5$ の系では、慣性半径が 15\AA の球形
ミセルを作っていることが観測された (Fig.1(b))。

次に、DLS を行った。それぞれのサンプルから得ら
れたデータに対して、拡散係数 D の値を CONTIN 解
析によって算出した。この D の値とアインシュタイン・
ストークスの式から流体力学的半径 R_h の大きさを見積
もったところ、 $D_2O/AN/C_{12}E_5$ の系では、数十 \AA の大
きさを持つ構造体の存在が確認された。

粘度測定で得られたデータから相分離点を表したもの
が Fig.2 である。イオン性界面活性剤 SDS を加えると
二相領域が広がり界面活性効果を生じるのに対して、非
イオン性界面活性剤 $C_{12}E_5$ を加えると一相領域が広が
り界面不活性効果を生じていることが観測された。

[結論]

SANS と DLS で得られた構造体の大きさの違いから、
 $C_{12}E_5$ 分子は 15\AA のミセルを形成しており、その周り
に水分子を纏った構造をしていると推測される。本講演
では、この構造を仮定して“界面不活性”効果が発現す
る機構についてより深く議論する。

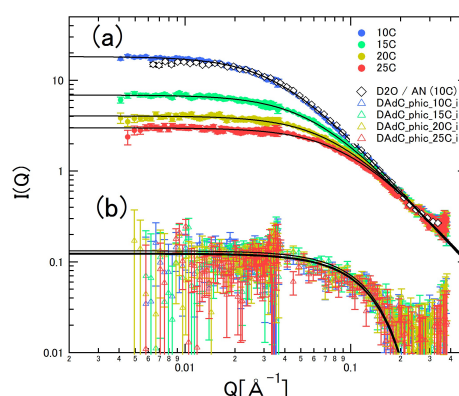


Fig.1 The SANS profiles for a mixture of (a) $D_2O/AN/C_{12}E_5$ and (b) $D_2O+H_2O/AN-d3/C_{12}E_5$. The solid lines are the fit results according to the model scattering function of concentration fluctuation for (a) and micelle structure for (b).

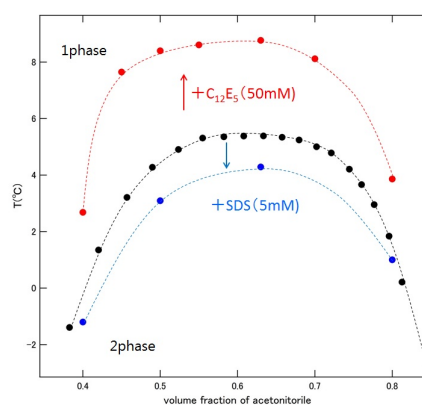


Fig.2 The phase diagram of D_2O / acetonitrile with $C_{12}E_5$ or SDS or without surfactant.

物質を結晶化させずに冷却することで、分子が乱雑な構造を保ったまま流動性を失うガラス状態へと転移する。このガラス状態においてある温度 T_k (カウツマン温度)で液体のエントロピーが結晶のエントロピーを下回る、カウツマンパラドックスの存在が示唆されている。このパラドックスに対する説明として、 T_k に達するまでになんらかの転移現象が存在する可能性が示唆されており、その候補として、水系などで見られるような液体液体転移などが提案されている。しかしながら従来調べられているような物質は、物質間相互作用が水素結合に代表されるように非常に強い物質が多い。本研究では、分子間相互作用が小さく単純なシクロヘキサンをを用い、相互作用の詳細によらない液体の性質に迫ることを試みた。

シクロヘキサンのような単純な分子は通常の冷却方法では結晶化し、過冷却液体の性質を調べるのは難しいため、本研究では分子を細孔径が数 nm の細孔中に封入することで結晶化を抑制した。試料の封入には、MCM-41, SBA-15, TMPS と呼ばれるメソポーラスシリカを用いており、細孔径を大体 2-7nm の間で系統的に変化させることによる系の性質の変化に注目した。測定は断熱型熱量計を用いた熱容量測定と自発的エンタルピー緩和測定を通じて系の転移挙動について調べると共に、X線粉末回折実験を通じて構造がどのように変化するのかについても調べている。

その結果、十分小さな細孔中のシクロヘキサンが細孔径によらず 154K で未知の相転移を起こすことを発見した(図1)。この転移は非常に小さいが極めて2次転移に近い1次転移であり、また転移温度と細孔径の逆数の関係(図2)から、従来バルク中で知られていたような結晶相への転移とは異なることが結論される。本講演では、X線回折の結果も交え、この新奇な相が液体相であると考えられる理由についても議論する。

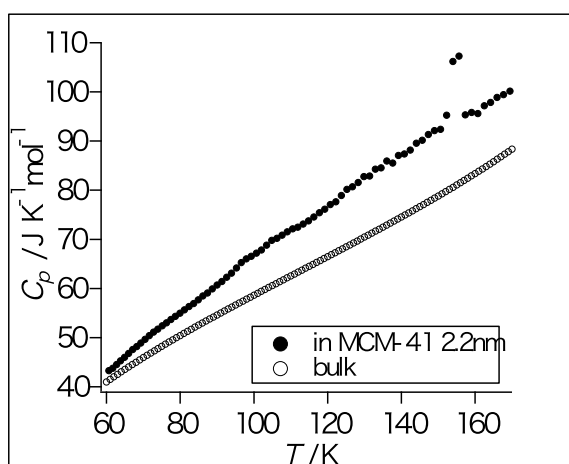


図 1 ; 細孔中シクロヘキサンの熱容量。
154 K に鋭い熱容量の飛びがみられる。

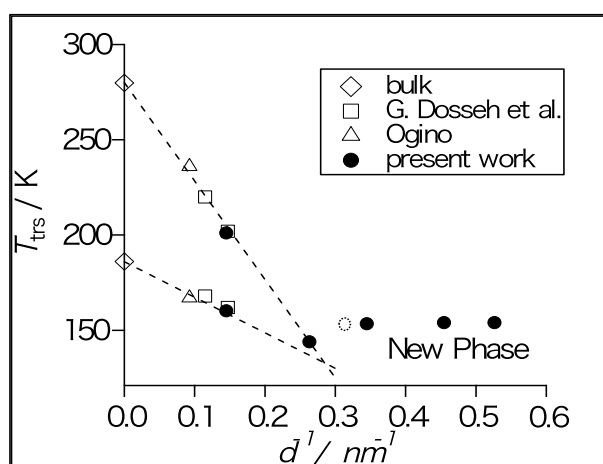


図 2 ; 細孔径の逆数と転移温度の関係。細孔径が小さくなると、バルクでみられていた結晶相と、柔粘性結晶相への転移が消失し、154 K に新しい相への転移が出現している。