第 2 回高分子物理学研究会（2012）

――　山本隆先生の還暦に際して　――

日時　2012 年 8 月 25 日（土）13:00 より、　8 月 26 日（日）12:40 まで
場所　ホテルかめ福
〒753-0056　山口県山口市湯田温泉 4－5　　電話：083－922－7000

京滋ソフトマター研究会 主催

幹事　田口 健　（広島大学）
　　野崎 浩二（山口大学）

代表　宮本 嘉久（京都大学）
　　猿山 靖夫（京都工芸繊維大学）
　　深尾 浩次（立命館大学）

第 2 回高分子物理学研究会（2012）

プログラム

8 月 25 日（土）

12:00　　受付開始

セッション 1（13:00－14:30）座長： 田口 健

＃1　13:00-13:40　丹澤 和寿（名工大院）
「超急冷下における中間状態を経由した PPS の等温結晶化挙動」 1

＃2　13:40-14:05　尾崎 敏司 （京大院 人環）
「シンジオタクチックポリプロピレンのメゾ相からの結晶化」 3

＃3　14:05-14:30　森 健太（京大院 人環）
「ナイロン 6,12 に生じる正負の球晶の構造とその発生条件」 4

14:30-15:00　Coffee Break

セッション 2（15:00－16:30） 座長： 宮本 嘉久

＃4　15:00-15:25　吉田 隆寛（山口大院 理工）
「イソタクチックポリプロピレンの秩序構造形成」 5

＃5　15:25-15:50　小西 隆士（京大院 人環）
ポリブチレンテレフタレートの多重融解挙動と結晶化機構の解釈 7

＃6　15:50-16:30　山本 隆 （山口大院 理工）
高分子の流動結晶化と大変形による高次構造変化の分子過程 8

ポスターセッション （16:30－18:30）

＃P-1　富田 賢司（立命館大院理工）
「イオン性液晶混合系の相転移とダイナミクス」 23

＃P-2　原田 梨穂子（立命館大院理工）
「非イオン界面活性剤を用いたゲルエマルションの相挙動、レオロジー挙動と感触評価」 24

＃P-3　中谷 俊克（山口大院理工）
「n-アルカン(C24)薄膜の構造と相転移」 25

＃P-4　大森 啓政（山口大院理工）
「n-アルカンミクロ分散系の相転移」 27

＃P-5　佐藤 健太（立命館大院理工）
「iPS/aPS 混合系の結晶化と構造形成」 29

18:30-20:30　夕食（懇親会）

8 月 26 日（日）

セッション３（9:00－10:30）座長：猿山 靖夫

7　09:00-9:25　河部 聡太　（京都工芸繊維大学）
「金ナノロッド成長場としての界面活性剤の構造」 10

8　9:25-9:50　田原 大輔　（豊田工業大学）
「モンテカルロ法による高分子固体の２次元小角Ｘ線散乱像の定量的解析」 13

9　9:50-10:30　深尾 浩次　（立命館・理工）
「高分子単層および積層薄膜におけるヘテロなダイナミクス」 15

10:30-11:00　Coffee Break

セッション４　（11:00－12:40）座長：　野崎 浩二

10　11:00-11:25　紙谷 泰史（京都工芸繊維大学）
「高感度 DSC によって求めた DC13PC-コレステロール混合系の詳細な相図」 17

11　11:25-11:50　真下 倫子（京都工芸繊維大学）
「延伸ポリイソプレンの複屈折：
ガラス状態のエイジングによる時間変化および温度変化に伴うヒステリシス」 19

12　11:50-12:15　阪辻 和希　（京大院 人環）
「ポリメタクリル酸メチルのエンタルピー緩和」 21

13　12:15-12:40　櫻本 啓二郎　（立命館大院理工）
「Laponite 懸濁液のエイジングとその温度依存性」 22

12:40－12:50　山本 隆（山口大院理工）：総括コメント

12:50　解散

1

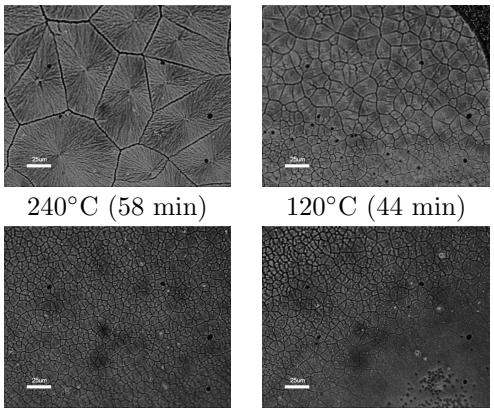
超急冷下における中間状態を経由したPPSの等温結晶化挙動

名工大　丹澤和寿

[緒言] ガラス転移点近傍での構造形成については，古くよりノジュール構造やスメクティック相の出現が報告されており，また，冷結晶化過程においては，高温からの直接の急冷過程と比較して桁違いの結晶核が生成されることも知られている．さらに近年では，これらの構造形成過程の背景にはスピノーダル分解があり，結晶化の前駆段階として関与しているという報告もなされている．しかしながら，その本性，特に構造形成過程のダイナミクスについては今だ明らかになっているとは言いがたい．我々はこれらの点を明らかにするため，自作した温度ジャンプ型ホットステージによりポリパラフェニレンスルフィド (PPS) 薄膜の超急冷下での相転移・結晶化挙動観察を近年行っている．

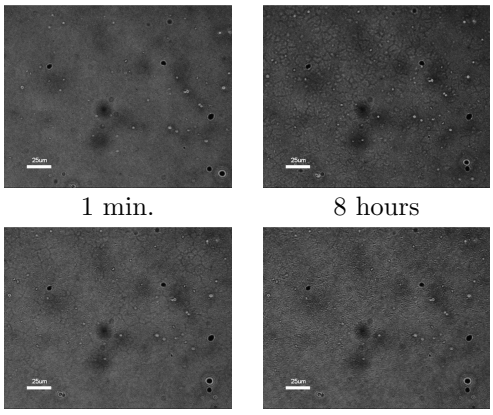
[実験] 試料とするPPS薄膜は，αクロロナフタレン溶液から溶媒キャスト法により円形カバーグラス上に作成し，偏光顕微鏡観察，Hv光散乱実験を行った，偏光顕微鏡観察では，光路内にSénarmont補償板を挿入しアナライザーを70度回転することで複屈折による濃淡を維持したままコントラストを改善している．Hv光散乱実験ではHe-Neレーザーを光源とし，スクリーンに映した散乱像をNIKON D3 14bit-rawモードで撮影した画像から散乱強度を読み取っている．また，アルミパン中に直接キャストした試料について示差走査熱量計 (RIGAKU DSC8230) による熱分析を行った，熱分析は，十分に長い時間結晶化温度に保持した試料に加え，今回は，ある時間結晶化温度に保持した後に急冷した試料でも測定を行った．使用したPPS試料のガラス転移点は78°C前後である．

[結果と考察] これまでの観察結果では，105°C以上の温度に急冷して保持した場合には通常の球晶の発達が確認されているが (Figure 1)，100°C, 95°Cへの急冷では球晶の発達は認められていない．これは，単に球晶サイズが顕微鏡分解能以下となったために観察できないということではなく，一旦中間的なドメインが核形成-成長過程により発達し，その後，その一旦形成されたドメインを破壊して安定結晶相と見られる微結晶群へと転移していくという二段階の構造形成プロセスを経るということがわかっている．Figure 2に95°Cの場合のドメインの時間発展の様子を示す．8hours当たりで認められるドメイン構造はその後の再配列によって消滅し，最終的にはドメインをともなわない安定な微結晶群へと完全に転移している．この中間的なドメインは核形成-成長型の時間発展をすることから，スピノーダル分解的な相分離とは考えにくい．これらの中間的なドメインの発達速度は通常の球晶の成長速度から予測されるものよりも数倍程度速い．このことと，保持温度がガラス転移温度に近く分子の運動性が大きく低下していることを考え合わせると，通常の折り畳み鎖結晶を生成する場合のような大がかりな分子の再配列がおきているとは考えにくく，房状ミセル構造に類するものが最初にドメイン構造をとって発達し，その後，そのミセルを核として安定結晶相へと転移するために，顕微鏡で観察可能なサイズの結晶集合体が発達しないものと予想される．



240°C (58 min)　120°C (44 min)　110°C (190 min)　105°C (21hour)

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



1 min.　8 hours　30 hours　48 hours

Figure 2: Time development of PPS crystalline domain grown at 95°C.

十分に結晶化温度に保持した試料の熱分析では，280°C 付近の高温融解ピークとほぼ結晶化温度に等しい低温融解ピークが存在し，190°C～ 220°C の範囲には中間融解ピークも存在する．Figure 3 にこれらの融解ピークの Hoffman-Weeks プロットを示す．図中の数字は勾配をあらわす．中間融解ピークは勾配が 0.36 であることから，このピークは結晶化初期厚の 2 倍に厚化した成分からの寄与と考えられ，$\delta l/l \sim 0.4$ 程度と見積もられる．これに対し，低温ピークの勾配はほぼ 1 であることから $\delta l \sim 0$ であり，中間融解ピークに寄与する成分とは別の由来を持つ特殊な成分からの寄与と考えられる．この低温融解ピーク面積の結晶化温度依存性は Figure 4 に示すとおり 170°C 以下で急激な増加を見せている．これはおそらく，温度低下に伴い分子鎖の運動性が低下することで結晶化の際に十分な再配列ができなかったことにより，結晶化可能な最小厚を持つ結晶成分が増加しているものと考えられる．Figure 4 にみえるとおり，この効果は結晶化温度が下がるにつれて大きくなり，105°C 付近で限界値を越え，通常の方法では球晶化が不可能となり，より速度論的に有利な中間層を経由する結晶化プロセスを取るものと予想している．

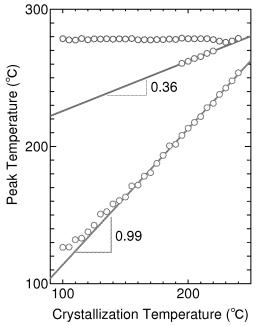


Figure 3: Hoffman-Weeks plot of PPS melting temperatures.

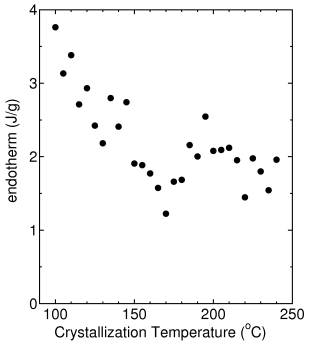


Figure 4: Temperature dependence of endotherm at the lowest melting peak.

Figure 5，6 には結晶化温度での保持時間をかえて急冷した試料の熱分析の結果を示す．Figure 5,6 では結晶化温度 105°C と 95°C の場合の結晶化ピーク温度と単位質量当たりの結晶化熱が保持時間の関数としてプロットしてある．いずれも時間とともに結晶化が進行しているので結晶化熱は時間とともに減少するが，球晶が観察されている最低の温度である 105°C の場合は，結晶化が進行してもピーク温度はほとんど動かず，結晶化の最終段階になってようやく 1K 程度の低下をするのみである．したがって，球晶が生成するような温度域では，結晶化が進行しても未結晶化領域の融液相は初期状態から大きくは変化していないと考えられる．これに対し，中間層が生成される 95°C の場合は，初期段階から結晶化ピーク温度は大きく低下をはじめており，初期の段階から未結晶領域の融液相に変化が生じていることが推測される．また，ピーク面積は中間相が生成していると考えられる時間域では変化があまり見られず，このことから中間相の熱的性質は結晶より融液に近いものと考えられ，この点は液晶の転移熱の振る舞いと類似している．

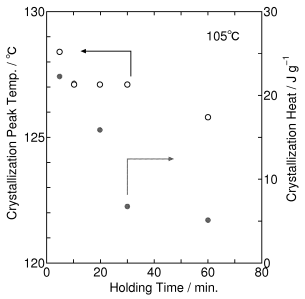


Figure 5: Holding time dependence of crystallziation peak temerature and crystallization heat. Tc = 105°C.

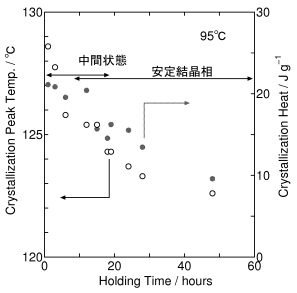


Figure 6: Holding time dependence of crystallziation peak temerature and crystallization heat. Tc = 95°C.

＃２　シンジオタクチックポリプロピレンのメゾ相からの結晶化

京大院人・環[1]　立命館大理工[2]　○尾崎敏司[1]、小西隆士[1]・阪辻和希[1]・深尾浩次[2]・宮本嘉久[1]

[緒言] 近年の研究により高分子の結晶化過程において中間状態を経由する場合が存在することが指摘されている[1]。シンジオタクチックポリプロピレン（sPP）は、四つの結晶多形と一つのメゾ相を持つことで知られている。このメゾ相は融解した sPP を、①ガラス転移温度 Tg 付近の 0°Cに急冷し長時間アニールする、②0℃に急冷した sPP を延伸する、③タクティシティの高い sPP を結晶化させ延伸する、という 3 つの方法で主に得られる[1]。このメゾ相からの結晶化機構を解明することで、sPP の結晶化の深い理解が得られると期待される。そこで本研究では sPP のメゾ相からの結晶化に着目し、主に 0℃に急冷し延伸した試料に対して広角小角 X 線散乱（WAXD ・ SAXS）法、示差走査型熱量（DSC）測定法よる実験を行った。

[実験] sPP(Aigma-Aldrich 社製)を用いて実験を行った。DSC 測定（Shimadzu DSC-60）では、ホットプレート上で融点より十分高い 200 °C で融解させた後、氷水で急冷し、氷水中で延伸した試料を、室温、60℃、80℃、100℃、120℃でアニールし、それらの試料について昇温速度 10 K/min で測定した。また、溶融状態から室温で結晶化させ延伸した試料についても DSC 測定を行った。WAXD/SAXS 測定においては、180℃で 1 分間融解させ 0 °C に急冷し延伸した後、60℃、80℃、100℃、120℃でアニールした試料について昇温速度 10 K/min で測定をした。
X線測定はSPring-8のBL40B2 (波長：0.7A−1, カメラ距離：約220mm (WAXD) /約2000mm (SAXS))を用いた。

[結果と考察] 図 1 (上段) は室温でアニーリング時間を変えた時の DSC 曲線である。40℃から 50℃の辺りに吸熱ピークが見られ、90℃で発熱ピークが見られる。また、室温で結晶化させた場合-10～0℃にガラス転移が見られるが、延伸サンプルでは見ることができない。
40～50℃の辺りの吸熱ピーク (アニーリングピーク) はアニーリング時間の増加と共にわずかに高温側に移動しているが、90℃附近の発熱ピークは動いていない。

図 1 (下段) はアニーリング温度を変化させてたものである。室温、60℃でアニールした時はアニーリング温度の約 10～15℃上にアニーリングピークが現れたが、80℃の場合、アニーリングピークは見えず、90℃での発熱ピークも見られなった。

図 2 は 40℃から 10℃/min で昇温時の WAXD/SAXS の像である。80℃あたりで、広角領域からはメゾ相からの結晶化が生じているのが分かり、また、小角領域で見えていた 4 点ピークが 2 点ピークに変化している。このことから、モルフォロジーの変化を伴う結晶化が進んでいることが伺える。

[1] A.Keller et al. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 29 (1994) 2579-2604

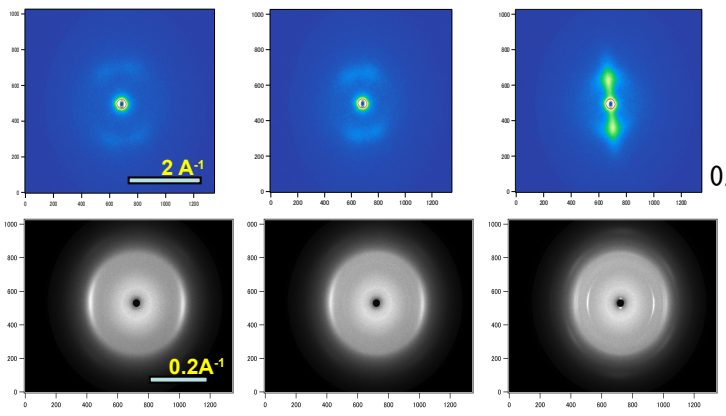
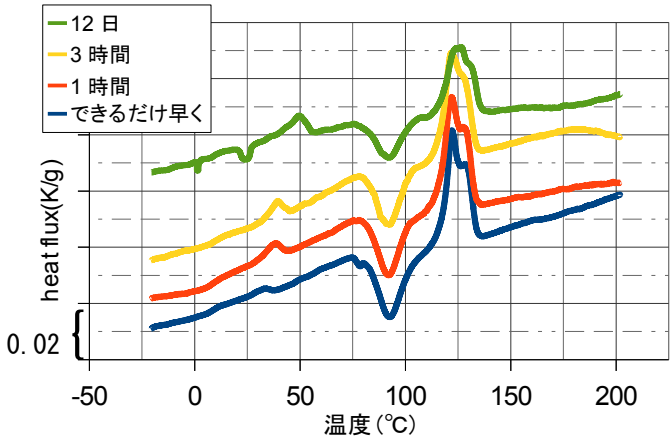


図 2：小角 X 線散乱（上段）と広角 X 線散乱（下段）の散乱像。左から 40℃、60℃、80℃の像である。



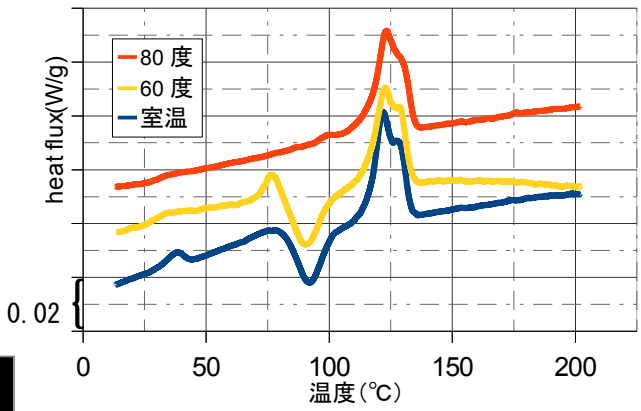


図 1：延伸した sPP の DSC 曲線。上段は室温でのアニールで、アニーリング時間を変化させたもの。下段はアニーリング時間 30 分で、アニーリング温度を、室温、60℃、80℃と変化させたもの。

３

ナイロン 6,12 に生じる正負の球晶の構造とその発生条件

京大院人・環１　立命館大理工２　○森健太[1]・小西隆士[1]・深尾浩次[2]・宮本嘉久[1]

＜緒言＞

ナイロン 6,6 やナイロン 6,12 は水素結合を持ち、それにより他のプラスチックと比べると高い耐熱性を持つ。また、ナイロン 6,6 において、通常のメルト結晶化では複屈折が正である球晶(正の球晶)が発生するが、熱履歴の残ったメルトを結晶化させると負の複屈折を持つ球晶(負の球晶)が発生することが知られている。しかし、この負の球晶の詳しい発生条件や構造などは解明されていない。

今回は、ナイロン 6,6 と似た構造を持つナイロン 6,12 の正と負の球晶について光学顕微鏡や X 線回折法を用いて実験を行い、発生条件とその構造、温度依存性を調べた。

＜実験＞

ナイロン 6,12(Aldrich 社製)を融点より十分高い 290℃でアニールすることにより結晶の熱履歴を消去した後、150℃に保持して十分に結晶化させた。これを 220℃で 2 分間保持し融解させ、213℃まで冷却し結晶を成長させた(Fig.1)。この過程を偏光顕微鏡を用いて観察し、出現した球晶の種類と温度操作との関係を調べた。この温度操作において、220℃から 213℃へと冷却する際の温度変化のみ 10℃/min とし、残りの部分は 40℃/min とした。この過程(Fig.1)に対して広角 X 線回折法(WAXD)と小角 X 線散乱法(SAXS)による測定も行った。WAXD/SAXS 測定は SPring-8 の BL45XU (波長:1.0A,カメラ距離:約 100 mm(WAXD)/約 2000 mm(SAXS))を用いた。

また、この過程のうち 150℃で結晶化させたところで温度操作を止めた試料と、最後まで過程を進め、213℃で結晶化させた試料を作った。これらの試料を 100℃から複屈折が観察できなくなるまで温度を上昇させ、偏光顕微鏡による撮影を行った。

＜結果・考察＞

熱履歴を 290℃でアニールすることにより消去したメルトを、150℃まで温度を下げた時には正の球晶(Fig.2.a)が見られた。この球晶を一度 100℃まで冷やしてから温度を上げた時、160℃から複屈折が弱くなり、185℃では正の複屈折を観察することはできなくなった。しかし WAXD の結果からは 200℃でも結晶の存在を示すピークが確認でき、220℃でメルトすることが確認できた。

温度操作を最後まで進め、213℃で保持すると 5 分程度で負の球晶(Fig.2.b)が現れた。この球晶を一度 100℃まで冷やしてから温度を上げた時、220℃まで温度を上げなければ複屈折は弱くならず、225℃まで上げても複屈折は消えなかった。

この正と負の球晶の WAXD データについて、球晶により作られたピークの分離と比較を行ったところ低角側のピークの位置が異なることを確認できた。

以上の結果から、ナイロン 6,12 の正と負の球晶について、発生条件やその構造、温度依存性の解明を目指した。

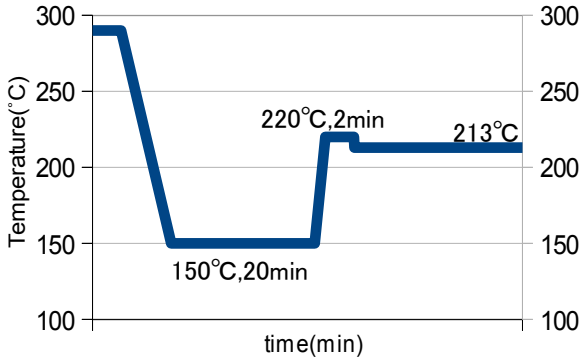


Figure1. 負の球晶を作る時の温度履歴

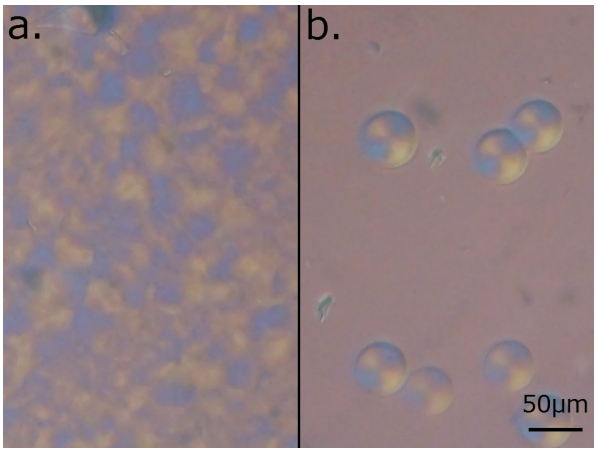


Figure2. 正の複屈折を持つ球晶(a)と、負の複屈折を持つ球晶(b)の写真

＃4　イソタクチックポリプロピレンの秩序構造形成

山口大院理工[1]・広島大院総合科[2]・サンアロマー[3]

○吉田 隆寛[1]・前田 祐欣[1]・野崎 浩二[1]・戸田 昭彦[2]・
丸山 真範[3]・田頭 克春[3]・山本 隆[1]

[緒言]

結晶性高分子であるイソタクチックポリプロピレン（iPP）は融液状態から結晶化させると、結晶化温度が低い場合はα1 相（準安定相）、高い場合はα2 相（最安定相）が生じる。また、α1 相球晶を徐々に昇温するとα2 相(最安定相)に相転移する。著者らは、依然、X線回折(XRD)法を用いて、α1 相球晶を高速昇温すると比較的低い温度でα1→α2 相転移が起こることを確認した[1]。これらの実験事実は、α1→α2 相転移が、α1 相の部分融解をきっかけに開始するとすれば説明できる。α1 の分子配列からα2 の分子配列に変化するためには、あるサイトの 3/1 螺旋分子が一旦、結晶格子から外れ、別の分子と入れ替わる必要がある。したがって、相転移が起こるためにはα1 相の部分的な融解が必要となる。高速昇温の場合、結晶の再組織化による融点上昇が抑えられ、低い温度でα1 相結晶が融解し始め、それによって相転移が開始すると推測される。本研究ではノジュール構造という特異な高次構造を持つメソ相から結晶化させたα1 相結晶を昇温してα1→α2 相転移を観測し、α1→α2 相転移がα1 相結晶の部分融解をきっかけとして開始することを検証する。

α1→α2 相転移における秩序構造形成過程を探求する上で、両相の結晶構造に関する詳細な理解は欠かせない。α1 とα2 相の結晶構造についてはその存在が明らかにされた直後にX線回折法により決定されている[2]。しかしながら、最近、著者らは両相の XRD プロファイルの違いは、今まで報告されている結晶構造の違いだけでは説明できないことを明らかにした。発表では、α1→α2 相転移における秩序構造形成過程と、両相の結晶構造の詳細に関する研究成果について紹介する。

[実験]

200−500μmt のフィルム状に成形した iPP 試料 (M_w = 362,000, M_w/M_n = 6.8, [*mmmm*] = 97.8%)を 200°C で融解させ、−80°C のアセトン中に急冷してメソ相試料を調製した。その後試料の広角X線回折プロファイルの温度変化をイメージングプレート搭載のX線回折装置(Bullker AXS, DIP220)で測定した。各温度の WAXD プロファイルから全結晶化度(χ_c)、α1 相とα2 相それぞれの結晶化度($\chi_{\alpha1}$, $\chi_{\alpha2}$)を求め、α1 相球晶試量を昇温した場合と比較した。

5mmφの DSC 用アルミパン内で溶融させた iPP 試料を 40°C と 150 ºC のオイルバス中に投下して等温結晶化させ、α1 相試料とα2 相試料を調製した。室温で放射光X線回折（SOR-XRD）を行い、α1 相とα2 相の XRD プロファイルを得た。SOR-XRD は、九州シンクロトロン光研究センター（Saga-LS）の BL11 で行った。約 0.6mmφの X 線（8.0keV）を厚さ 1-2mm のフィルム状試料に入射させ、透過法によりカメラ長 117mm の位置に設置したイメージングプレート(400 mm × 200 mm)上に X 線回折パターンを記録した。

[結果と考察]

α1→α2 相転移

Fig.1 に、メソ相およびα1 相球晶試料を昇温したときの全結晶化度、α1 相とα2 相それぞれの結晶化度の温度変化を示す。α1 相球晶の場合、全体の結晶化度の低下開始直前の高温でα2 相への相転移が開始されるが、メソ相から昇温するとまだ結晶化度が低下しない低温でα1→α2 相転移が開始する。ノジュール構造中のメソ相から結晶化したα1 結晶は小さいのに加え、ノジュール構造の特殊性から結晶の厚化等の再組織化が起こりにくく、α1 相結晶の部分融解が低い温度で開始するためと考えられる。当日は高速昇温の場合の結果を併せて議論する。

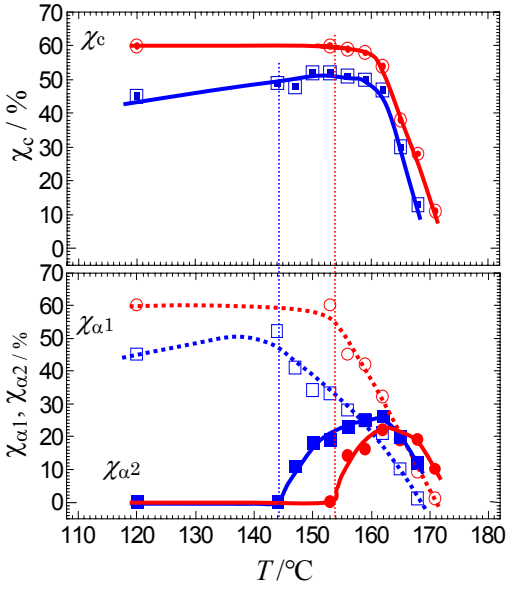


Figure. 1 Annealing temperature dependence of χ_c, $\chi_{\alpha1}$ (open), and $\chi_{\alpha2}$ (full) of iPP on heating from the meshophase (squares) and the α1 spherulite (circles).

α1 とα2 相の結晶構造の詳細

Fig.2 は 40°C(a: α1 相)と 150℃(b: α2 相)で結晶化させた iPP の、放射光X線回折での XRD プロファイルである。

α1 相とα2 相の構造は極めて類似しているので、Fig.2 に示す低角度散乱角範囲（2θ < 30°）の Bragg 反射強度には大きな違いは生じない。しかし、室温の XRD プロファイルは Bragg 反射ピークの幅が広く、さらに 040 反射の幅に対して 110、130 反射の幅が広いという特徴が見られる。一方で、試料を昇温したときの XRD プロファイルはどの Bragg 反射ピークの幅も狭くなるという特徴が見られた。通常、Bragg 反射の幅に関しては結晶子形状によって説明されることが多いが、室温のプロファイルの特徴は結晶子形状のみでは説明できない。高分子結晶の場合、Bragg 反射の幅が広がるもう一つの原因として、結晶格子配列の長距離秩序性の乱れ（パラクリスタル的乱れと呼ばれる）がある。iPP 結晶においてパラクリスタル的乱れが詳細に議論された例は過去にない。室温のプロファイルの特徴は、結晶格子配列にパラクリスタル的な乱れを導入すれば説明できると考え、パラクリスタルモデルを用いて XRD プロファイルを計算した。XRD プロファイルから、α1 相結晶は ***a*** 軸方向のパラクリスタル的な乱れが大きい構造であり、α2 相結晶はパラクリスタル的な乱れが少なく理想結晶に近い構造であることが分かった。当日は、α1 相試料を昇温したときのパラクリスタル的乱れの詳細も調べ、熱処理による結晶構造の変化についても考察する。

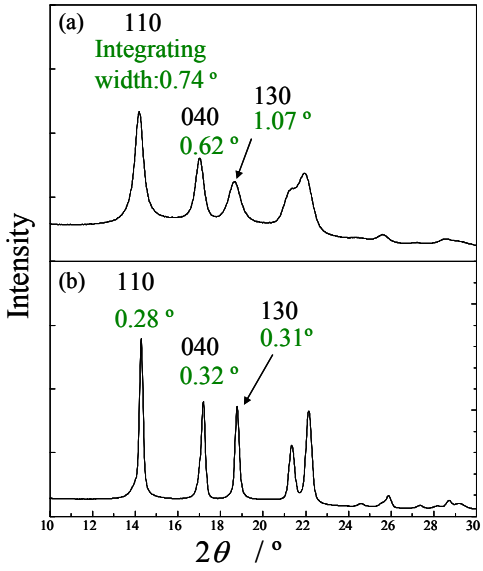


Figure.2 X-ray diffraction profiles of iPP samples crystallized in 40ºC oil bath(α1 form) and 150 ºC oil bath.

[1] K.sato et al. Polymer Preprints, Japan Vol. 60, No. 2, pp3394 (2011)

[2] M .Hikosaka and T. Seto, *Polymer J.*, **5,** 111 (1973).

＃5　ポリブチレンテレフタレートの多重融解挙動と結晶化機構の解釈

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

［緒言］ 高分子結晶化についてこれまで多くの実験がなされ、多くの場合直接結晶核が生成し、成長するモデル[1]で説明されてきた。しかし、Keller らにより一旦中間構造を経た後に結晶化が進行するモデル[2]が提案され、検証されている。我々もこれまで、中間相を経由して結晶化が進行する可能性について実験結果から指摘し、結晶化モデルを提案してきた。また、高分子結晶を昇温させると熱測定等で多重融解挙動が観測される。しかし、これらの融解挙動の起源についてはあまりよく理解されていない。そこで、本発表ではポリブチレンテレフタレート（PBT）のガラスおよびメルト結晶化試料の昇温過程について、広角/小角 X 線散乱（WAXD / SAXS）法・示差走査型熱量（DSC）測定法等により調べることで多重融解挙動について明らかにするとともに、その原因となる高分子結晶化機構について考察する。

［実験］ 本実験では PBT（Aldrich 社製、分子量 M_v = 38,000）を用いた。ガラス結晶化では、280 °C で 5 分間融解させた PBT を 0 °C に急冷し、その後室温で保存し、所定の温度 T_a (=30 ~ 220 °C) でアニールを行った。メルト結晶化では、280 °C で融解した PBT を結晶化温度 T_c (= 180 ~ 210 °C) に急冷し、等温結晶化させた。また、ガラス及びメルトから得た結晶の 280 °C までの昇温過程について、DSC 測定（Shimadzu DSC-60）、SAXS 測定、WAXD 測定を行った。WAXD/SAXS 測定では SPring-8 の BL40B2 (波長：0.9 Å^{-1}, カメラ距離：約 100mm (WAXD) / 約 2000mm (SAXS))を用いた。

［結果・考察］ DSC 測定の結果より、メルト結晶化により得られた結晶の融解挙動は T_c = 180 ~ 210 °C においては 3 つの融解ピーク（$T_{m1} < T_{m2} < T_{m3}$）が確認できた。しかし、ガラス結晶化では T_{m2} ピークは観測されなかった。SAXS 測定の結果から、ガラス結晶化の結晶サイズと T_m の関係から、 330 °C 付近に平衡転移温度が確認できた。T_c = 188℃で等温結晶化させた試料についての昇温過程でのラメラ厚の温度依存性を調べると、DSC 測定で観測された T_{m2} まではあまり変化せず、T_{m2} から大きく変化し、平衡融点の 270 °C に向けて発散することが観測された(Figure 1)。さらに、様々な T_c で得られたメルト結晶化のそれぞれの T_{m2} における結晶ラメラサイズ, ℓ_c,と T_{m2} の関係から、平衡融点は 270 °C となることがわかる(Figure 1)。これらの結果より等温結晶化により形成されるラメラ厚には 2 つの分布が存在することが示唆される。本発表ではこの 2 つの分布の原因について、結晶化モデルより考察する予定である。

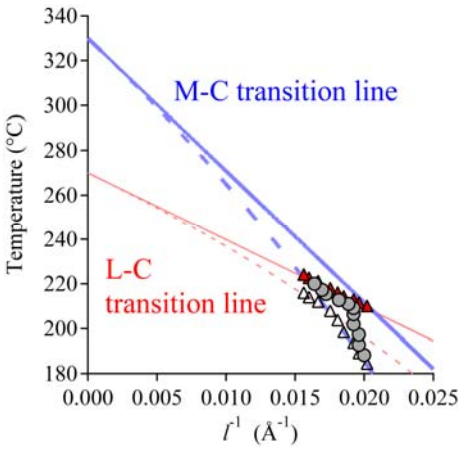


Figure 1. Relation between the inversed lamellar thickness and temperature during heating. The closed circles indicate the T-dependence of ℓ^{-1} of PBT crystallized at 188.2 °C. The open and closed triangles indicate the relations between ℓ_c and T_c and between ℓ_c and T_{m2}(onset) for the PBT isothermally crystallized at T_c, respectively

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

[1] Hoffman, J. D. et al. The rate of crystallization of linear polymers with chain folding. In Treatise on Solid State Chemistry; Hannay, N. B., Ed.; Plenum: New York, 1976; Vol. 3, Chapter 7, pp 497-614.

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

＃6

高分子の流動結晶化と大変形による高次構造変化の分子過程

山口大院理工　　山本隆

［**緒言**］　高分子の流動場での結晶化や繊維形成は古くて新しい課題である。高分子融液の流動・変形によって誘起される高度な分子配向や速い結晶化は、工学的意義はもちろん、分子シミュレーションによる“直接観察”にも恰好の研究課題を提供している[1,2]。ここではポリエチレン(PE)およびポリプロピレン(iPP)を題材に、融液からの配向結晶化の詳細、および生成された繊維試料の大変形のメカニズムと変形による高次構造変化や破壊現象などを分子動力学（MD）法によって詳細に究明する。

［**分子モデルと計算法**］PE では、分子量 7000 程度（炭素数 513）の PE（united-atom model）21 分子からなる系を考える。iPP においては、比較的短い鎖（50 モノマー）の 40 分子の系を考える。MD 計算には OCTA の COGNAC を用いた。三次元の周期境界条件の下で二軸圧縮（一軸伸長）を行い高度に配向した液体を作成した。その後、応力一定の条件で定温での結晶化を観測した。更に、PE に対しては、得られた繊維試料を分子軸方向（z 軸）および垂直方向（x-y 方向）に大変形させ、応力−歪み関係や破壊過程を調べた。この予稿では、PE に対する計算結果だけ紹介する。

［**結果**］

１．液体の伸長変形の分子過程

高温で作成した等方的液体を z 軸方向に一定の割合で伸長させた（360K で体積一定の条件下で変形）（図 1）。伸長とともに z 軸方向の引っ張り応力の増大と x-y 軸方向の圧縮応力の増大が観測された（図 2）。z 軸方向の応力は、観測した変形領域内では、C-C 結合の z 軸方向の配向秩序と良い相関を示し、光弾性則が明瞭に確認できる。また、各分子鎖の変形は、初期状態での分子鎖の広がりとも強い相関があり、アフィン的な変形をしていることが分かる。

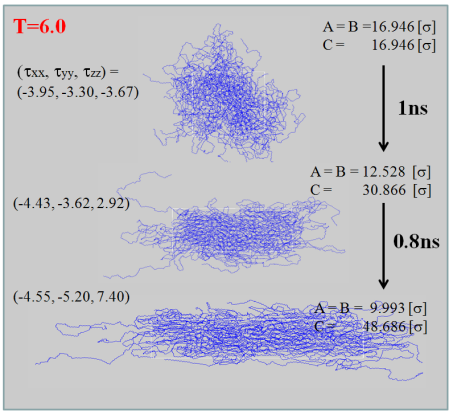


Fig.1 Uniaxial elongation of the PE-melt along the z-axis at 360K.

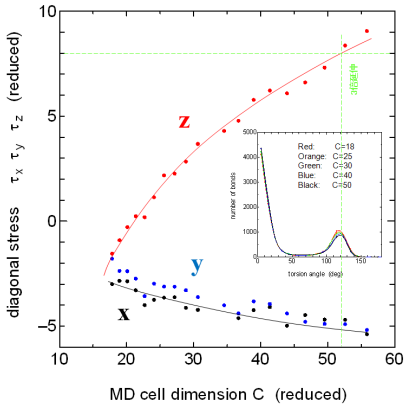


Fig.2 Diagonal components of the stress tensor vs. degree of elongation.

２．伸長液体の定応力下での結晶化（繊維形成）

配向融液を応力一定下で長時間放置すると結晶化が開始する。図 3 は Tc=360K での結晶化の様子であり、10ns 程度で急速に結晶化が進行し、明瞭な積層ラメラ構造が形成されている。Melt での R_{gz} の大きな鎖は多くのラメラを貫通して結晶化し、R_{gz} の小さな鎖は結晶組織中でもコンパクトに折り畳まれている。

空間をメッシュに細分し、メッシュ内でのボンド配向秩序度 P_2 が 0.7 以上の領域を結晶領域と定義したときの、結晶化度の時間変化を図 4 に示す。10ns 程度で結晶化度の増大は飽和し、およそ 40%程度に達する。図 4 に挿入されているグラフは、横軸に trans ボンド数、縦軸に結晶化度を表したものである。両者は良い相関を示しており、分子内秩序は

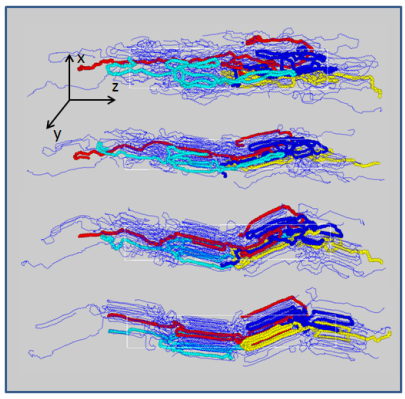


Fig.3 Chains crystallizing from the oriented melt state at 360K, with different colors according to their initial chain extensions.

結晶化度と比例して増大することを示す。更に図 5 は、非結合エネルギー（van der Waals energy : 黒丸）と内部回転エネルギー(torsion energy : 赤丸)の時間変化であるが、適当にスケールする（inset）と両者は非常に良く一致する。分子間秩序と分子内秩序（van der Waals energy の減少と torsion energy の減少）は、協同的にかつ同時並行的に進行していることを示し、結晶化前駆のような現象は観測されない。

配向液体からの秩序形成を、trans 連鎖長の分布（ラメラ厚み）の経時変化として観測すると、結晶化の初期では短い trans 連鎖の成長が観測され、結晶化の後期で徐々に trans 連鎖が長くなっていく。すなわち、初めに薄いラメラが積層構造を形成し、その後に結晶が厚化していることが見てとれる。

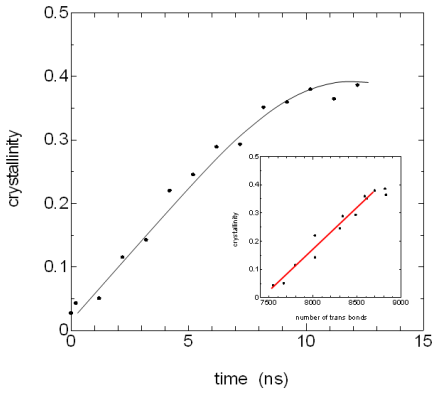


Fig.4 Crystallinity increase vs. time. Plotted also are correlation between the crystallinity and the number of trans-bonds (inset).

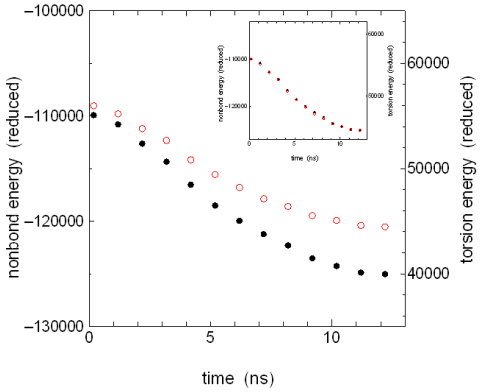


Fig.5 Development of crystalline order, where the intermolecular order (non-bond energy) and the intramolecular order (torsion energy) are plotted.

３． 繊維構造の大変形過程（繊維軸方向変形とそれに垂直方向の変形）

この様にして自発的に形成された繊維試料は、繊維構造の詳細な研究（特に結晶 - 非晶界面やラメラ間非晶領域の構造研究）に有効であると期待されるが、大変形における高次構造の応答を研究するにも便利な材料である。図 6 は、この繊維試料を z 軸方向に定速で伸長したときの応力−歪み曲線を示す。初期弾性率は 1GPa 程度で実測とも整合する。また、10%程度の変形で特徴的な降伏現象を示し、結晶内で分子鎖が分子軸方向にスリップしていることを示唆する。更に変形を続けると 40%程度の変形で応力極大（190MPa）を示した後に、破壊過程（結晶からの分子鎖の引き抜きとボイド形成）が観測された(図 7)。

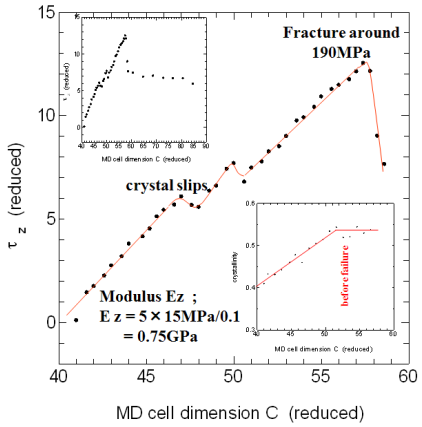


Fig.6 Stress-strain curve of the fiber sample during elongation along the z-axis.

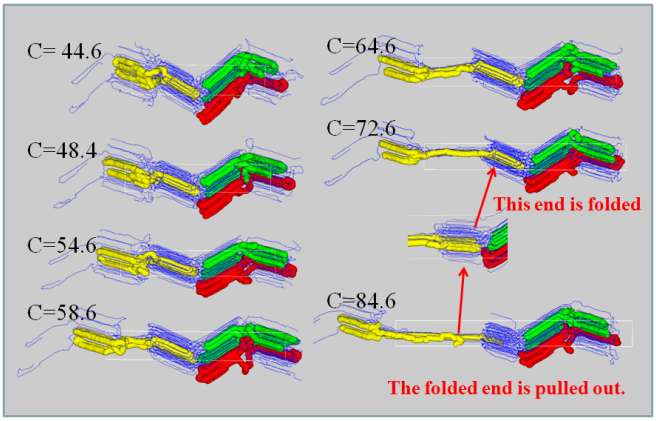


Fig. 7 Molecular processes of chain pullout and the void formation during the fracture around C=58.

［参考文献］ (1) A. Koyama et al, Phys. Rev. E **65**, 050801 (2002), (2) T. Yamamoto, Polymer **50**, 1975 (2009)

＃7

金ナノロッド成長場としての界面活性剤の構造：凍結割断法による電子顕微鏡観察

京工繊大高分子　　河部聡太、大西勇輝、猿山靖夫、八尾晴彦

緒言

金ナノロッド(gold nanorods GNR)とは棒状の金ナノ粒子であり、光吸収スペクトルにおいて短軸、長軸のそれぞれが表面プラズモン吸収に由来する吸収ピークを示す。GNR のアスペクト比を調節することにより、吸収ピークの波長を制御することが可能である。現在、こういった特性を活かしたハイパーサーミアなどへの利用研究が行われている[1]。GNR の作製法の一つに、界面活性剤水溶液中で金ナノ粒子をロッド状に成長させるシード法がある[2]。最近、武仲らはこのシード法において、成長場である界面活性剤がゲル化するとアスペクト比の高い GNR が得られると報告したが[3]、ゲル化とアスペクト比の増加との関係の詳細は十分には解明されていない。アスペクト比の制御の為には、界面活性剤のゲル状態における GNR の成長機構を明らかにすることが求められる。そこで本研究では、GNR 成長溶液の凍結割断レプリカ試料を作製し、走査透過電子顕微鏡(STEM)で GNR の成長過程の観察を試みた。

実験

シード法に用いる界面活性剤として、オクタデシルトリメチルアンモニウムブロマイド(OTAB、Fig.1)を用いた。40 ℃の OTAB 0.1 M 水溶液 470 μl と塩化金酸 0.01 M 水溶液 16 μl を混合し、更に水素化ホウ素ナトリウム 0.01 M 水溶液 38 μl を加えて、激しく攪拌することで塩化金酸イオンを還元し、金ナノ粒子の種溶液を調製した。種溶液はその後 40 ℃で 2 時間静置した。また、40 ℃の OTAB 0.1 M 水溶液 2375 μl と塩化金酸 0.01 M 水溶液 100 μl を混合し、アスコルビン酸 0.1 M 水溶液 16 μl を加え、塩化金酸イオンを還元して母液を調製した。この母液に種溶液 4.4 μl を加えて静かに撹拌し、成長溶液とした。これを 15 ℃で静置することにより、徐々にゲル化する成長溶液内部で GNR を成長させた（実験①）。また、同様の操作を各溶液(OTAB 水溶液を除く)の濃度を 10 倍したもので行った（実験②）。調製した成長溶液に対し凍結割断法を用いてレプリカ試料を作製し、STEM (日立ハイテクノロジーズ、HD-2700)で 明視野 STEM 像観察、SEM 像観察を行った。

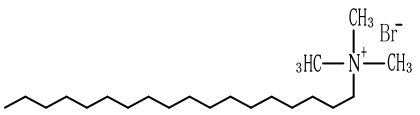


Fig.1
Molecular formula of OTAB

実験結果と考察

TEM(明視野 STEM 像観察) による観察結果、及び模式図を Fig.2 - Fig.6 に示す。実験①に於いて現在までに観察されている OTAB の構造には、ベシクル(Fig.2)、ベシクルの凝集体(Fig.3)、ラメラ構造(Fig.4)がある。これらの構造は一つの試料に於いて同時に見られることもあれば、いずれか一つしか見られないこともある。Fig.4 のラメラ構造について、試料を割断した際、ラメラ構造を構成する界面活性剤二分子膜は層に沿うように割れ、模式図(Fig.4(b))の表面の様に段差状となる。そこに白金を矢印方向から蒸着すると段になっている部分に白金がよく蒸着され、段に垂

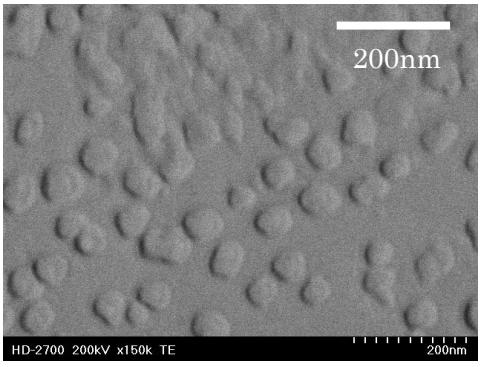


Fig.2:Freeze-fracture-TEM micrograph of OTAB 0.1M/Au 0.01M vesicles

直な平らな部分には白金があまり蒸着されない。この白金がよく蒸着されている部分が TEM で観察した際に電子密度が高い部分となる。Fig.4(a)の黒い部分が段の部分、白い部分が平らな部分に対応することになる。こういったラメラ構造中に存在している金ナノ粒子が観察された(Fig.5)。しかし、Fig.5 に観察されている金ナノ粒子はその構造中に元からあったのではなく、レプリカの洗浄過程に於いて、後から膜に吸着した可能性がある。その為、Fig.5 のようなラメラ構造が金ナノロッドの成長場であると結論づけることは出来ない。吸着か否かは金ナノ粒子、或いはロッドに白金が蒸着された際にできるシャドウィングの影の有無で判定できると考えられる。そこで、金ナノ粒子、ロッドの存在確率を上げる為、塩化金酸の濃度を以前の十倍である 0.1M に上げ、実験を行った（実験②）。その結果を Fig.6,7 に示す。Fig.6 の中心付近にあるロッド(白矢印)にはシャドウィングの影がはっきりと見える。また、Fig.7 に於ける金ナノ粒子（白矢印）にもシャドウィングによる影が観察されている。このことから、これらはレプリカの洗浄過程で後から吸着したものではなく、その位置に始めからあったと考えられる。次に Fig.6,7 のそれぞれの周りがどういった構造かを見る。Fig.6 ではベシクルが図の左上から右下に向かって直線的に、規則を持って並んでいることから、これは何らかの構造を示していると考えられる。Fig.7 について、周囲にベシクルのような構造が規則性を持って並び、何らかの構造が形成されている様子が観察されている。しかしこれらは Fig.2~5 のようにはっきりと何の構造か分類することが出来ない。これらがどういった構造なのか、今後の研究が求められる。

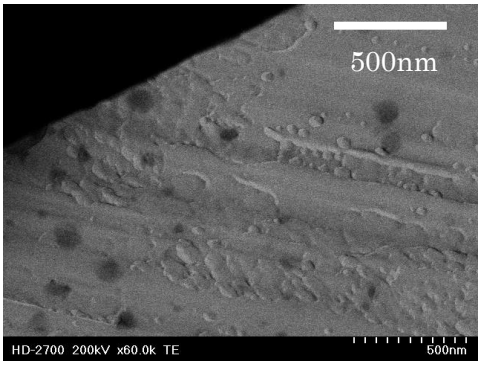


Fig.3:Freeze-fracture-TEM micrograph of OTAB 0.1M/Au 0.01M Aggregates of vesicles

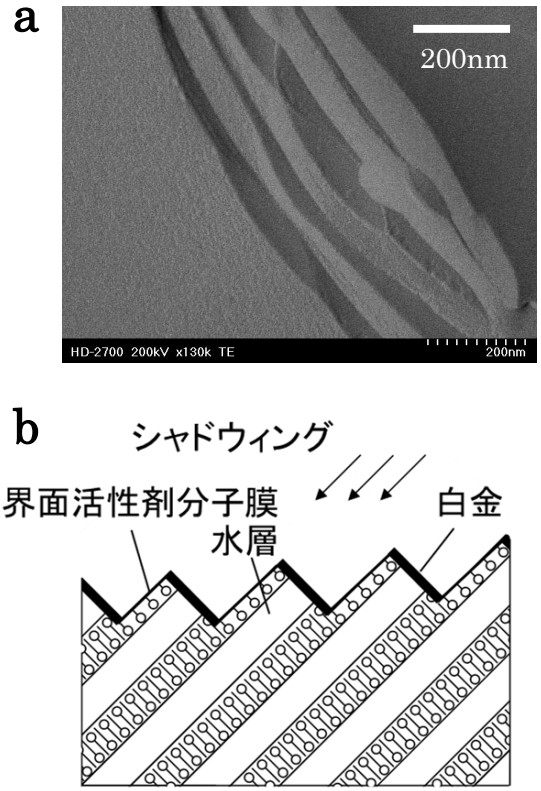


Fig.4:(a)Freeze-fracture-TEM micrograph of OTAB 0.1M/Au0.01M lamellar, (b)Structured model of lamellar

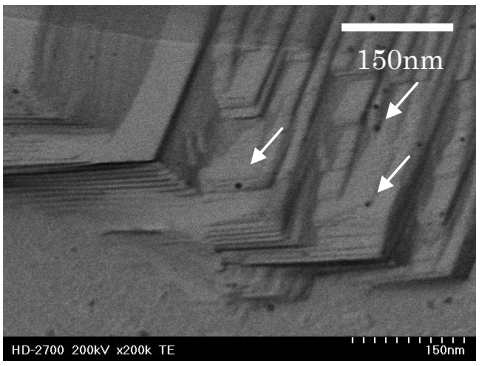


Fig.5:Freeze-fracture-TEM micrograph of OTAB 0.1M/Au 0.01M gold nanoparticles(white arrows) in lamellar?

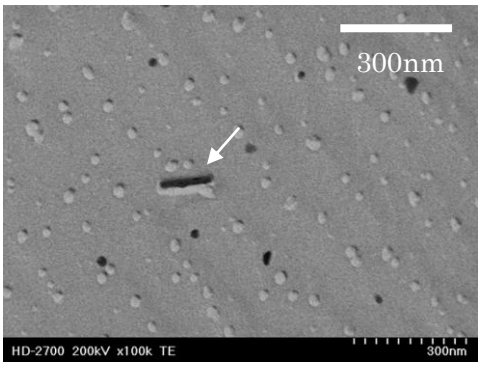


Fig.6:Freeze-fracture-TEM micrograph of OTAB 0.1M/Au 0.1MGNR(white arrows) in structures

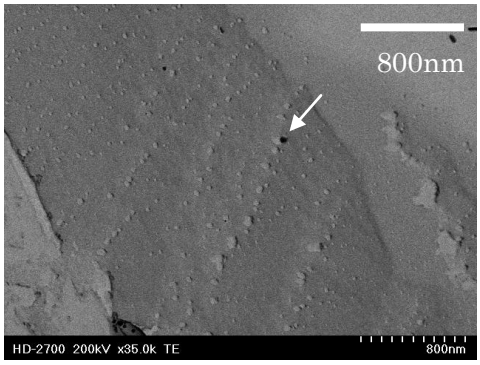


Fig.7:Freeze-fracture-TEM micrograph of OTAB 0.1M/Au 0.1M gold nanoparticles(white arrows) in structures

---

[1]近赤外光を吸収して発熱する金ナノロッドの医療分野への応用　新留琢朗

[2]N.R.Jana et al,J.Phys.Chem.B 105,4065(2001)

[3]Y.Takenaka and H Kitahata,Chem.Phys.Lett.467,327(2009)

8

モンテカルロ法による高分子固体の２次元小角Ｘ線散乱像の定量的解析

（豊田工大院工）　○田原大輔・田代孝二

[緒言] 配向した高分子固体試料の 2 次元小角 X 線散乱パターンから積層ラメラ構造を描出することは相関関数に基づく解析手法など数多く試みられているが、必ずしも満足のいく結果を与えるものではない。また数値計算に基づく試みも数多くあり、実測の散乱プロファイルをモンテカルロ法などの確率的手法を用いてシミュレートし、タンパク質[1]やアモルファスの構造[2]が推定されている。我々は、ラメラ構造を仮定したモンテカルロ法により、観測された２次元散乱パターンからラメラ積層構造を求める新しいシミュレーション法を編み出した[3]。その原理とともに実際の結果について報告する。

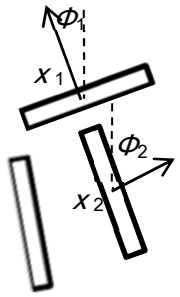


Fig.1: Definitions of the variables of lamellae in the Monte Carlo simulation 2-dimensional SAXS pattern.

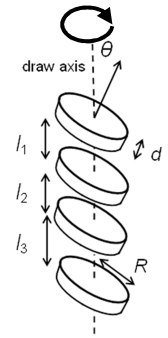


Fig.2: Definitions of the variables in the Monte Carlo simulation of 2-dimensional SAXS pattern of uniaxially-oriented polymer sample.

[シミュレーション] (原理) ある大きさの空間格子中に数多くのラメラを配置し、ラメラ内部の格子点の値を 1、外部の格子点の値を 0 とした。得られた構造についてフーリエ変換を行い散乱振幅を計算した。二重配向や逐次二軸延伸など高次の配向試料の場合は２次元格子中に矩形のラメラを 250～350 個配置した(Fig. 1)。一軸延伸試料については円盤でラメラを表し、延伸軸回りの回転平均により散乱強度を計算した(Fig. 2)。モンテカルロ法において変化させるパラメータは、３次元配向試料については位置(x)とラメラの配向方向(Φ)であり (Fig. 1)、一軸延伸試料については積層構造を仮定し、円盤半径 R、厚さ d、繊維軸に対する傾き角 θ を全てのラメラについて共通とし、ラメラ間隔を個別に変化させた (Fig. 2)。これらの構造パラメータをモンテカルロ・メトロポリス法の変数として、実測の SAXS パターンをできるだけ再現するようにシミュレーションを行った。実測と計算の一致の程度を評価するために計算と実測の強度差の 2 乗和を信頼度因子として採用し、ローカルな極小値に陥るのを避けるために温度パラメータを導入したシミュレーテッドアニーリング法による精密化を

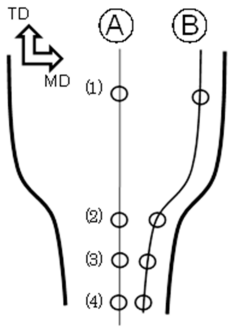


Fig.3: Positions of Observed SAXS patterns in the successive biaxially-stretched low-density polyethylene

---

Quantitative Analysis of 2-Dimensional Small-angle X-ray Scattering Patterns of Polymer Solids by Monte Carlo Simulation Method

Daisuke Tahara and Kohji Tashiro (Graduate School of Engineering, Toyota Technological Institute, Nagoya 468-8511, Japan) Tel: +81-52-809-1792, Fax: +81-52-809-1793, E-mail: tahara@toyota-ti.ac.jp

Key Word: Monte Carlo simulation / small-angle X-ray scattering / oriented polymer / polymer crystal / stacked lamellar structure /sequential biaxial drawing

Abstract: There have been reported many papers which tried to extract the suitable stacked lamellar structure in an oriented polymer solid sample from the observed 2-dimensional small-angle X-ray scattering (SAXS) pattern. However, the results are not necessarily satisfactory. In the present paper we have built up a new method using a Monte Carlo technique, by which the most plausible structure model can be extracted so that the calculated SAXS pattern can reproduce the observed one as reasonably as possible. The SAXS pattern changes in the stretching process of polyethylene were simulated successfully.

行った。

[結果と考察] Fig. 3、4 に低密度ポリエチレンの逐次２軸延伸試料からの小角 X 線散乱像を示す。実測散乱パターンは先に SPring -8 で行った実験データである[4]。Ⓐは試料中心軸に沿った変化、Ⓑはエッジ部分における流線に沿った変化を示す。(1)では *c* 軸が水平方向を向いているが、垂直方向の引張りにより最終的には(4)の状態に至る。Fig. 4 にシミュレーションで得られた散乱パターンを実測と比較しラメラ構造とともに示す。得られたラメラ積層構造モデルから、ラメラ重心間距離 *r* の対分布関数 *g* (*r*)とラメラ法線ベクトルの平均配向方向を求めた（Fig. 5、Fig. 6)。

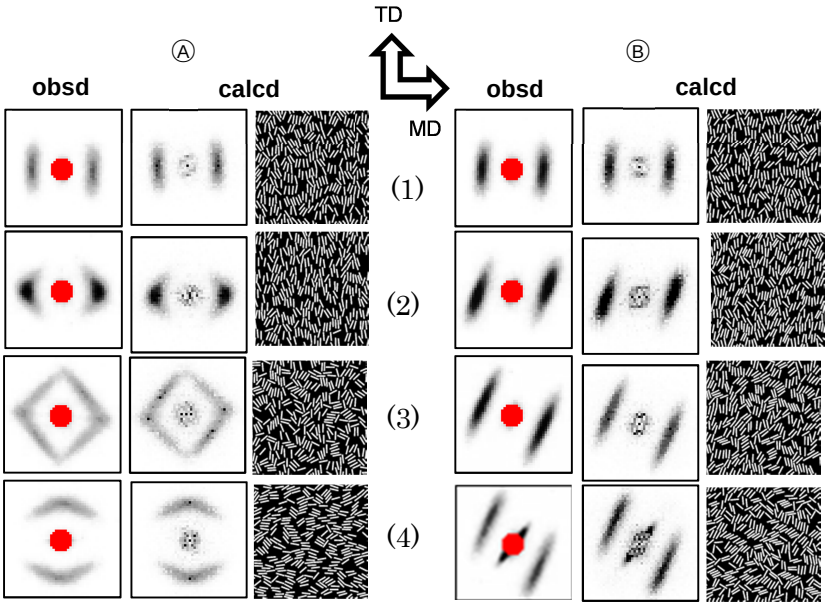


Fig. 4: Observed and calculated SAXS patterns and the corresponding models for biaxially-oriented LDPE sample: Ⓐ along center axis and Ⓑ edge of the sample.

Fig. 5 は試料の中心軸に沿った A の場合である。Fig. 5、Fig. 6 は試料のネッキングにともない、長周期が減少し、ラメラの配向方向は水平方向から、分布が広がったのち垂直方法に分布することを示している。Fig. 7 に 1 軸延伸ポリエチレン試料について観測された 2 次元 SAXS パターンとシミュレーションによって得られた散乱強度を示す。典型的な 4 点小角散乱像とその広がりが再現されている。得られたラメラ積層構造は *R*= 70Å 、*d*=17 Å 、*θ* = 45°、ラメラ間隔の長周期 *L* は 105Å であり、4 点散乱像のピーク位置から直接求めた値 *L*=107 Å、*θ* = 35° と比較すると、長周期 *L* はよく一致している。しかし、配向方向は一致せず、Fig. 2 で示されるラメラ積層のモデルでは観測される散乱を再現するには不十分であることを示唆している。本研究は文部科学省「私立大学戦略的研究基盤形成支援事業（2010－2014 年)」の支援を受けて行ったものである。

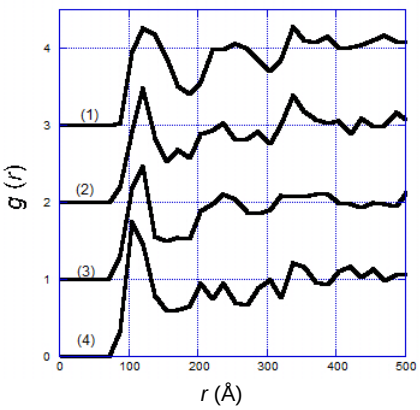


Fig.5: Pair distribution function of lamellae *g* (*r*) calculated for the models shown in Fig. 4.

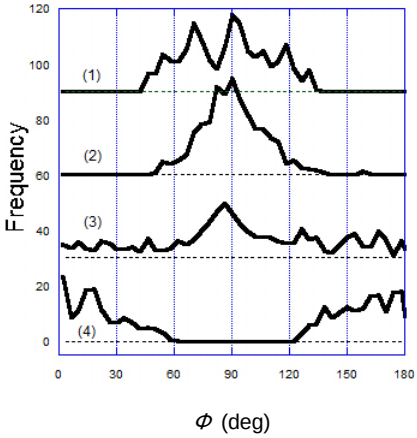


Fig.6: Distribution of lamellar orientations *Φ* calculated for the models shown in Fig.4.

[1] Chacon, P. *et al.*, *Biophys. J.* **74**, 2760 (1998)
[2] McGreevy, R. L. *et al.*, *Mol. Simu.* **1**, 359 (1988)
[3] D. Tahara *et al.*, *Polym. Prepr. Jpn,* **61**, 787 (2012)
[4] K. Tashiro *et al.*, *Polym. Prepr. Jpn*, **58**, 3737 (2009).

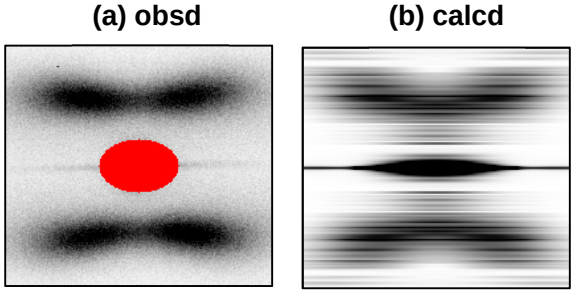


Fig.7 (a) Observed SAXS pattern of low-density polyethylene fiber. (b) Simulated SAXS pattern.

＃ 9　高分子単層および積層薄膜におけるヘテロなダイナミクス

立命館大理工 深尾浩次・高木寛和・中村健二・田原大輔

[緒言] 高分子薄膜では膜厚の低下とともにガラス転移温度がバルクの値から変化することが多くの場合に観測されている．また，それに伴ってガラス転移を担うダイナミクスもバルクからのずれが観測される．これら薄膜で観測される現象の起源の一つとして，表面・界面でのダイナミクスがバルクのダイナミクスとは異なっていることが考えられている．このように，高分子薄膜内には表面・界面からの距離に応じて変化するダイナミクス，すなわち，不均一なダイナミクスが存在し，それが薄膜全体のダイナミクスおよびガラス転移を決定しているといえる．このことを逆に考えると，表面・界面でのダイナミクスを制御することが可能であれば，高分子薄膜のガラス転移温度およびそのダイナミクスの制御が可能となる．このような視点に立って，私たちは，最近，高分子積層薄膜のガラス転移ダイナミクスを示差走査熱量測定および誘電緩和測定により調べている．その結果について，以下で議論したい．

[実験] 測定に用いた高分子は PS，P2CS，PMMA であり，それぞれ M_w=3.3×10^5，M_w/M_n=2.2; M_w=2.8×10^5; M_w=4.9×10^5，M_w/M_n=4.1 である．これらの高分子から，様々な膜厚の単一高分子薄膜および積層高分子薄膜を作製した．薄膜は種々の濃度のトルエン溶液よりスピンコート法を用いて作製し，積層試料の場合は水面上に展開した後，掬い上げて必要な毎数分スタックさせた．誘電緩和測定では積層数 10 層，DSC 測定では単層膜厚に応じて，73-400 層スタックさせた試料を用いた．DSC 測定は TA 社製の Q200，誘電緩和測定にはアジレント社製の LCR メータ 4284A を用いた．

[結果・考察]

DSC 測定には，1 枚の膜厚が 13nm から 70nm の高分子積層薄膜を準備した．なお，DSC 測定では，1mg 程度の試料が必要であるため，13nm の積層薄膜では 400 層積層させた試料を用いている．図 1(a) は as-stacked の試料に対しての測定結果であり，10 K/min の昇温過程での全熱流束の温度依存性を示している．この図より，1 枚の膜厚が 13nm の積層薄膜のガラス転移温度は 350 K であるが，膜厚の上昇とともに，ガラス転移温度が上昇し，バルクの値に近づくことがわかる．つまり， as-stacked の積層高分子薄膜では，単一高分子薄膜のガラス転移温度の膜厚依存性と類似の依存性が存在するといえる．それに対して，図 1(b) には 523 K で 10 時間アニールした後の結果が示されており，ガラス転移に伴う熱的異常が生じる温度域は膜

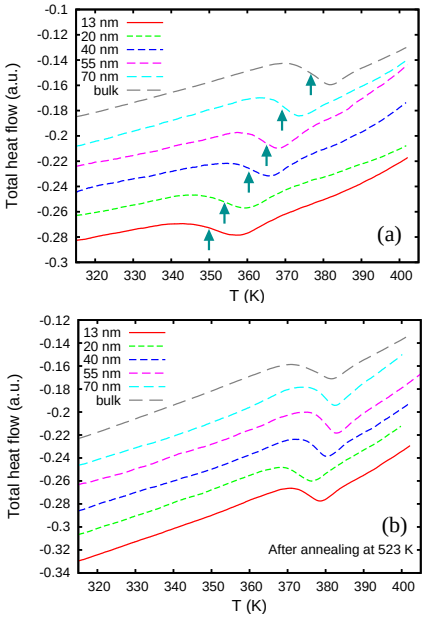


FIG. 1: Temperature dependence of the total heat flow for stacked PS thin films with various single layer thicknesses, from 13 nm to that of the bulk value, during the heating process at a rate of 10 K/min. (a) As-stacked thin PS films, and (b) after annealing at 523 K for 12 h. Each curve is shifted slightly along the vertical axis for ease of comparison.

Heterogeneous dynamics of single and stacked thin polymer films

Koji Fukao, Hirokazu Takaki, Kenji Nakamura, Daisuke Tahara (Department of Physics, Ritsumeikan University, Noji-Higashi 1-1-1, Kusatsu 525-8577, Japan)
Tel & Fax: +81-77-561-2720, E-mail: kfukao@se.ritsumei.ac.jp

Key Word: heterogeneous dynamics / thin polymer films / stacked thin polymer films / glass transition / aging dynamics

Abstract: The glass transition and aging dynamics of single and stacked thin films of polystyrene (PS) and poly(2-chlorostyrene) (P2CS) were investigated using differential scanning calorimetry and dielectric relaxation spectroscopy. The glass transition temperature T_g of as-stacked thin films of PS has a strong depression from that of the bulk samples. However, after annealing at high temperatures above T_g, the stacked thin films exhibit glass transition at a temperature almost equal to the T_g of the bulk system. The dynamics of the α-process of stacked P2CS thin films show a time evolution from single thin film-like dynamics to bulk-like dynamics during the isothermal annealing process. The relaxation rate of the α-process becomes smaller with increase in the annealing time. The time scale for the evolution of the α-dynamics during the annealing process is very long compared with that for the reptation dynamics. At the same time, the temperature dependence of the relaxation time for the α-process changes from Arrhenius-like to Vogel-Fulcher-Tammann dependence with increase of the annealing time.

厚に関わらず，バルクと同様であることがわかる．すなわち，アニールにより，バルクのガラス転移挙動へ移行したといえる．この実験結果は何を意味するのだろうか．高分子積層薄膜では，高分子薄膜の上に，さらに，何枚もの薄膜がのっている．それぞれの薄膜はもともとは一枚づつ作成しているので，ある層に属している高分子鎖ははじめの状態ではその層内にのみ存在しており，隣接した層には侵入してはいない．つまり，各層間には密度の低下した明確な界面が存在するはずである．ガラス転移温度以上でのアニールにより，この界面でのコントラストが徐々に低下し，最終的に完全に消えて，高分子積層薄膜の全膜厚に対応したバルクな膜になると考えられる．以上より，高分子積層薄膜では，界面の相互作用をコントロールすることにより，ガラス転移温度の低下量がコントロールできる可能性を示唆している．

次に、高分子積層薄膜をガラス転移温度以上でアニールした際の α 過程のダイナミクスの変化を詳しく調べるために，425 K での等温アニール過程での様々なアニール時間に対する α 過程の緩和率の Arrhenius プロットを図 2 に示す．また，ガラス転移温度 $T_{\rm g}$ で α 過程の緩和率が $1/2\pi\tau_g$ であるとして，点 $(1/T_{\rm g}, \log_{10}(1/2\pi\tau_g))$ を同じグラフにプロットしている．ただし，$\tau_g = 10^3$ 秒としている．等温アニール過程の途中で，10 時間ごとに，273 K と 425 K 間の降温・昇温過程を 2 回挟んでおり，この間に広い温度範囲での誘電緩和スペクトルの周波数分散測定を行っている．この 2 回の測定では，ほぼ同一の測定結果が得られることを確認しており，等温アニール過程での効果に比べて，途中に挟んだ降温・昇温過程のアニール効果は無視できる．したがって，等温アニール過程での実際の積算時間がそのままアニール時間と見なせる．

図 2 より，P2CS 単層薄膜の α 過程の緩和率の温度依存性は VFT 則 $f_\alpha = f_{\alpha,0}\exp(-U/(T-T_0))$ に従っており，また，一定の温度では，膜厚が小さいほど，緩和率は大きいことがわかる．それに対して，as-stacked の P2CS 積層薄膜では，図のプロットでほぼ直線的であり，Arrhenius 則が十分によい近似になっている．しかし，アニール時間とともに，α 過程の緩和率が減少し，VFT 則に近づいて行くことがわかる．この緩和率の温度依存性のアニール時間による変化を定量的に調べるために，$m = [d\log_{10}\tau_\alpha(T)/d(T/T_{\rm g})]_{T=T_{\rm g}}$ で定義される fragility 指数を評価したところ，アニール時間の経過とともに，fragility 指数は 50 から 120 へと増加することがわかった．すなわち，P2CS 積層薄膜でのダイナミクスは等温アニール過程において，strong に近い状態から，より fragile な状態へと変化することがわかる．したがって，アニール条件をコントロールすることにより，fragility の異なるガラス状態を得ることが可能であるといえる．

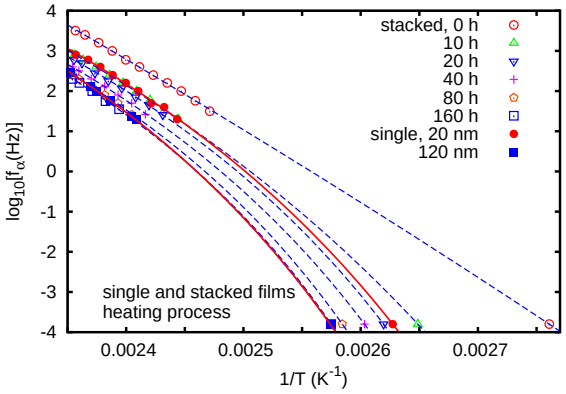


FIG. 2: Dispersion map for the α-process of both single thin films and stacked thin films of P2CS. For stacked thin films of 18 nm thick P2CS layers, the temperature dependence of f_α at various annealing times t_a=0 to 160 h are plotted. The results for single thin films with thicknesses of 20 and 120 nm are also plotted.

以上の結果から，高分子積層薄膜において，アニールにより，薄膜間界面の相互作用をコントロールすることにより，ガラス転移温度および α 過程のダイナミクスをかなりの範囲に渡って変化させることが可能であることがわかった．

ここまでは，PS および P2CS に対する結果であるが，現在，PMMA 積層薄膜に対して，類似の測定を行っている．PMMA では，誘電緩和のシグナルとして，α 過程よりは，むしろ β 過程が強く現れることが知られている．このような系で界面相互作用の変化により，ダイナミクスがどのように変化するのかは大いに興味がもたれるところである．間に合うようであれば，当日の発表では，その結果についても合わせて議論したいと考えている．

[参考文献]

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

#10

高感度 DSC によって求めた DC13PC-コレステロール混合系の詳細な相図

京都工芸繊維大学　○紙谷泰史、岡崎文洋、猿山靖夫、八尾晴彦

［緒言］

生体膜は細胞の内側と外側を区別する境界の役割だけでなく、細胞の構造や機能においても重要な役割を果たしている。その研究は、生物や化学などの分野で進められている。生体膜は脂質、コレステロール、タンパク質などから構成されており、それらの成分が微妙に異なるだけで構造が変化するという性質があり、成分と構造との詳細な関係は未だに解明されていない。我々は、リン脂質とコレステロールの二成分からなる生体膜のモデル物質を作成することで、成分と構造との詳細な関係を調べようと試みた。モデル物質を 2 成分に限定する理由は、系を単純化し、変化の原因と結果を明確にするためである。リン脂質-コレステロール混合系について、これまでいくつか測定されているが、未だ測定されずシミュレーションだけで検討されたものが多い[1]。我々は、未だ詳細な測定が行われていないリン脂質である DC13PC(1,2-ditridecanoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholine)とコレステロール混合系の性質を調べた。

DC13PC の純粋系には、L_x 相という、どの相に属しているのか分かっていない相が存在することが最近報告された［2]。一方、リン脂質-コレステロール混合系においてコレステロールを高濃度にしてゆくと ℓ_o 相（liquid-ordered phase：秩序液体相）に変化することが以前から報告されている。我々は、これまでの研究結果から L_x 相は ℓ_o 相であると仮説をたてた（Fig.1)。この仮説を実際に確かめるために、コレステロールの混合割合を連続的に変えて測定し、相図上で L_x 相と ℓ_o 相がつながっていることを証明する。試料の熱容量は、当研究室で開発した高感度 DSC によって測定し、解析することで相図にして評価した。

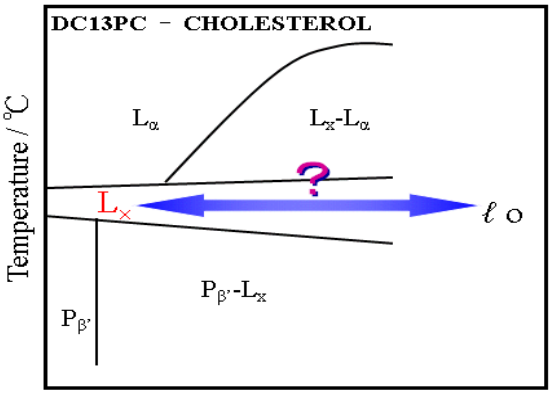


Fig1. expectation of phase diagrams of DC13PC-cholesterol mixture system.

［実験］

試料は DC13PC(Avant Polar Lipids)とコレステロール(Sigma Chemical Co.)を溶媒（クロロホルム：メタノール＝3：1）に溶かして混合した。次に超音波で攪拌しながら窒素ガスを吹き付けて溶媒を飛ばし、真空中に 12 時間置いて溶媒を除去した。その後、リン脂質濃度が 5～25 wt%になるように緩衝溶液（HEPES 50 mM、pH 7.0）を加えて試料を調製した。これを純金製のセル（直径 7.5 mm、高さ 1.8 mm）に約 4 mg 封入した。高感度 DSC によって熱容量を測定した。

［結果・考察］

＜相転移の機構＞

DC13PC 純粋系を高温にしてゆくと、リップルゲル相（$P_{\beta'}$相)、L_x相、液晶相（L_α相）に相転移する。それぞれの転移現象は主転移、L_x-L_α相転移と呼ばれている（Fig. 2)。リップルゲル相は、電子顕微鏡で観察すると表面が波のような形をしており、脂質分子の炭素鎖は傾斜していると考えられている。液晶相は生体膜における脂質の大部分と考えられており、脂質分子の炭素鎖はかなりの乱れがある。L_x相はリップルゲル相と液晶相の中間の性質を持つと考えている。

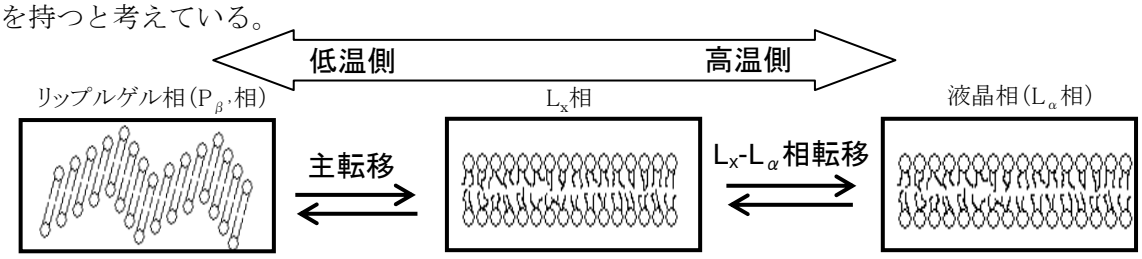


Fig2. Phase transition mechanism of pure DC13PC system.

＜DC13PC-コレステロール混合系の相図＞

各コレステロール濃度における降温過程の熱容量測定結果を Fig. 3 に示す。主転移と L_x-L_α相転移の 2 つの熱異常が観測された。コレステロール濃度を上げてゆくと主転移は低温側へ、L_x-L_α相転移は高温側へ変化してゆくという結果が得られた。熱異常の鋭さは DC13PC 純粋系が最も鋭く、コレステロール濃度が高まるにつれて熱異常は幅広くなっていることが分かった。各コレステロール濃度と転移温度をまとめた相図を Fig. 4 に示す。コレステロール濃度 21mol%を境にして L_x-L_α相転移は急激に転移温度が上昇していくことが分かった。また、コレステロール濃度 21mol%以上では主転移は測定できなかった。相図ではコレステロール濃度を連続的に変えても L_x相と ℓ_o 相を隔てる曲線は無く、最初に予想していた『L_x相は ℓ_o 相である』という仮説はほぼ証明できると考えられる。

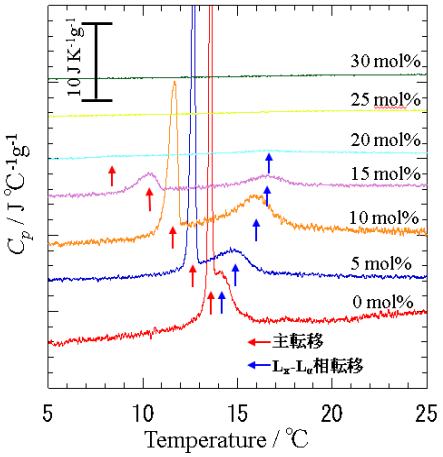


Fig3. dependency of heat capacity with each cholesterol concentrations.

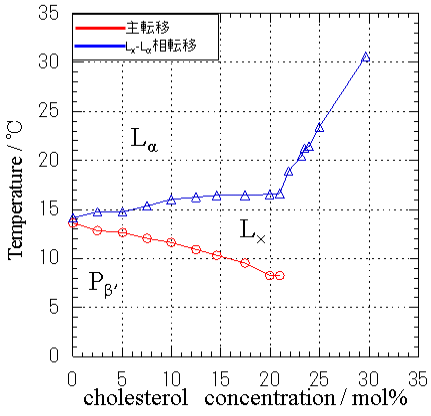


Fig4. phase diagram of DC13PC-cholesterol mixture system.

［参考文献］

[1]Ipsen et. al, J. Biochem. Biophys. Acta905, 1987, 162-172

[2]F. Okazaki, Y. Saruyama, H. Yao, Abstracts of 46th Annual Meeting of the Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis, 2010, 2B1420.

#11

延伸ポリイソプレンの複屈折：
ガラス状態のエイジングによる時間変化および温度変化に伴うヒステリシス

京工繊大高分子　○真下倫子・畑加奈子・田中康裕・荒木剛彦・八尾晴彦・猿山靖夫

[緒言]　複屈折度は分子配向に直接関係していることが知られている。本研究では、分子配向の観点から、ガラス状態におけるエイジングに伴う構造緩和の機構を解明することを目的としている。これまでに定長条件でのエイジングに関しては、ガラス転移温度以下における複屈折度の挙動を明らかにしてきた。

今回は、より詳細なエイジングの機構を明らかにするため、定張力の条件におけるエイジング効果を調べた。また、定張力条件の測定を進める中で、ガラス転移温度より高温において複屈折度に顕著なヒステリシスが見られたため、ヒステリシスの張力および温度履歴依存性についても詳細に調べた。

[実験Ⅰ]　測定には本研究室で開発した複屈折度測定装置(Fig.1)を用いた。この装置では、二枚の偏光板の間に試料を置き、アナライザを回転させながら透過光強度を測定する。この透過光強度から複屈折度を求めた。光源には波長 660nm の LED を用いた。試料には、ポリイソプレンフィルムから 40mm×10mm×1mm に切り出したものを用いた。20℃から aging 温度まで 1.2K/min で降温し、15 時間 aging した後、1.2K/min で 20℃まで昇温した。冷却時の試料の結晶化を避けるため、室温で試料を延伸比 1.5 まで延伸し、長さを固定して aging 温度まで冷却した。その後、Fig.2 (a) のように長さ固定用のピンをはずし、おもりによる定張力条件で aging を行った。

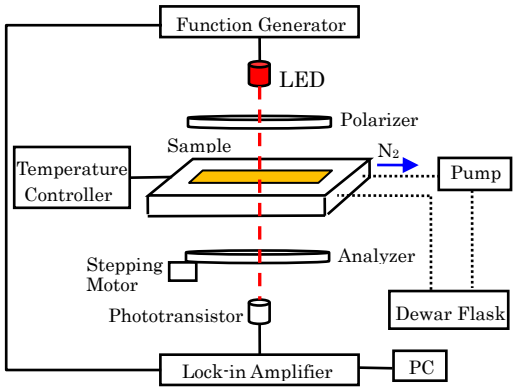


Fig.1. A schematic drawing of the instrument for birefringence measurement.

[結果と考察Ⅰ]　各エイジング温度における複屈折度の時間依存性を定張力条件で測定した。その結果を Fig.3 に示す。縦軸の目盛りは定長測定では−68℃、定張力測定では−70℃を基準とし、他の温度は重なりを避けるために、6×10^{-5}ずつ移動させた。Fig.3 (b) より−85℃、−83℃、−80℃、−78℃、−75℃では速い成分の緩和と遅い成分の緩和があると思われる。これに対して、−70℃のグラフは単調増加を示した。また aging 開始時から終了時までに試料が、変位センサの値から、−70℃では 0.50mm 伸びた。このことから、単調増加は試料がクリープ現象によりゆっくりと伸びたことが要因であると考えられる。

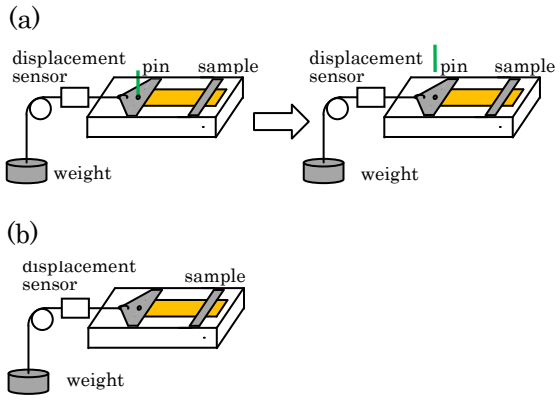


Fig.2. Schematic drawings of the instrument for fixed tension.

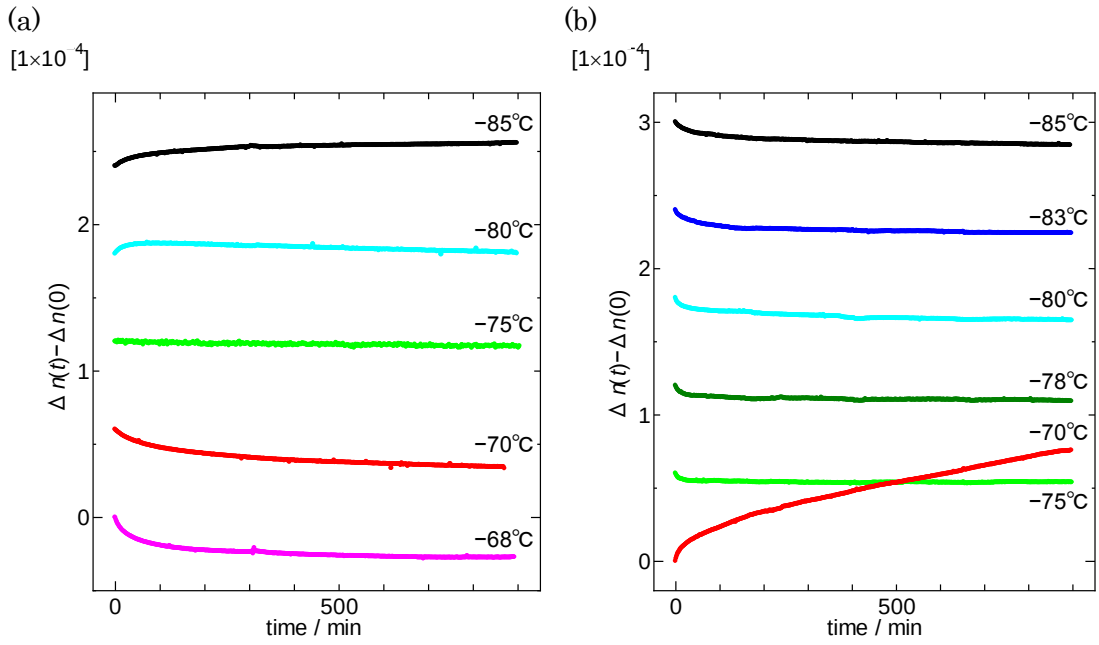


Fig.3. Time dependence of $\Delta n(t)-\Delta n(0)$ (a) during the aging at a fixed length(left) and (b) a fixed tension(right).

[実験Ⅱ]　試料であるポリイソプレンを室温で延伸し、Fig.2 (b) のようにおもりを用いて一定の張力を加え続けた。20℃から－80℃まで 1.2K/min で降温した後、1.2K/min で 20℃まで昇温した。

[結果と考察Ⅱ]　延伸比γ=1.2、1.5 で測定を行った結果を Fig.4 に示す。延伸比γ=1.2、1.5 ともにヒステリシスが見られた。しかし、延伸比γ=1.2 では－40℃でΔn が急激に増加するのに対し、延伸比γ=1.5 では－12℃で複屈折度Δnが急激に増加した。この急激な複屈折度Δnの増加は、試料の結晶化が開始したことを示唆している。今後、様々な延伸比で測定を行い、複屈折度の温度履歴依存性について明らかにしたいと考えている。

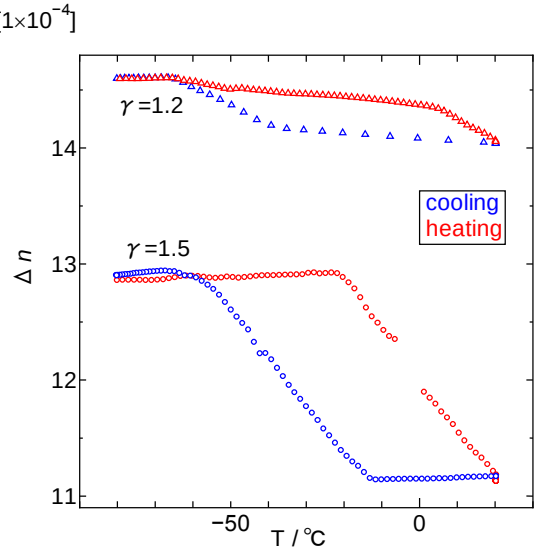


Fig.4. Temperature dependence of Δn at a fixed tension.

#12

ポリメタクリル酸メチルのエンタルピー緩和

京大院人間環境　阪辻和希、小西隆士、宮本嘉久

【緒言】ガラス転移では試料の履歴に依存した種々の緩和が観測され、記憶効果と呼ばれている。エンタルピー緩和はその一例である。今回は試料として、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)を用いる。PMMA は、T_gより十分低温で長時間アニールすると、昇温時に T_g以下で比熱の極大が現れるという特徴的な挙動が観測される。実験、モデル計算をもとに、PMMA におけるこのようなアニール効果とその機構について調べた。

【実験】PMMA(T_g=約 110 ºC)と示差走査熱量計（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 ~ 160 ºC を中心に、振幅 0.5 ºC、周期 P = 10 ~ 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 ºC から 9.7 K/min で温度 T_a = 75 ~ 110 ºC まで冷却し、t_a = 1 ~ 10^3 min アニールした後、30 ºC まで冷却し、180 ºC まで同じ速度で再加熱した。

【結果】周波数応答関数として複素比熱 $C_p^* = C_p' + i\,C_p''$ を導入し、実験(i)の結果より、各 P、T_0について比熱の実数部 C_p'と虚数部 C_p''を求めた。P = 30、100 sec について、結果を図 1 に示す。実数部の高温部と低温部のデータより、液体の比熱 C_p^0とガラスの比熱 C_p^∞の温度依存性をそれぞれ求めた。虚数部のデータは、ある温度 T_aで極大が現れた。T_aにおける緩和時間を $\tau = P/2\pi$ として、各 P ごとに T_aと τを求めた。緩和時間は Adam-Gibbs の式に従うと仮定し、T_0に対する τのプロットをフィッティングして緩和時間の温度依存性を求めた。緩和時間の温度依存性が求まったので、規格化した比熱の実数部と虚数部のマスターカーブが得られた。遅延関数を KWW 関数と仮定し、フーリエ変換によって比熱の実数部と虚数部を計算し、実験結果との比較より指数 β = 0.34 を得た。

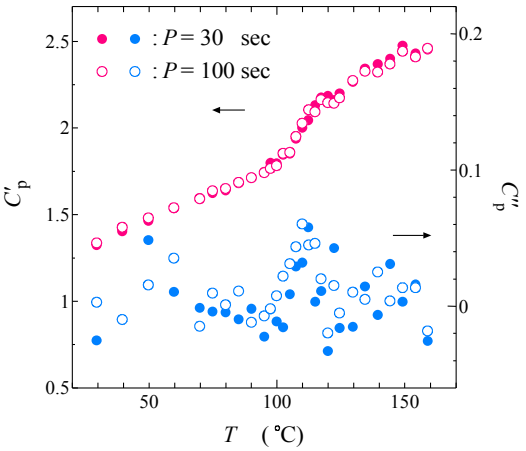


Figure 1: The real (upper) and imaginary (lower) parts of specific heat against temperature for the periods P = 30 (filled circle) and 100 sec (open circle).

T_a=75.4 ~ 95.0 ºC、t_a=10^3 min について、実験(ii)の結果を図 2a に示す。比較のために、t_a = 0 min の結果も示している。T_aの減少に伴い、T_g以上の比熱の極大値は減少し、極大温度は減少した。T_a= 75.4 ºC と 80.1 ºC では、T_g以上の極大（アニールなしの極大とほぼ一致、図の矢印）に加え、T_g以下の極大（図の太矢印）が現れ、T_aの減少に伴い、極大値と極大温度は減少した。

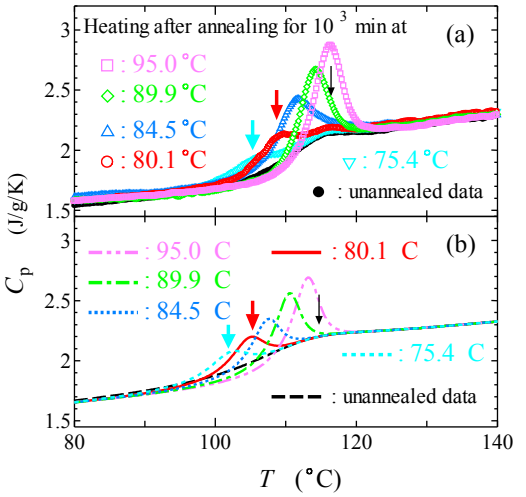


Figure 2: Specific heat on heating after annealing at T_a = 75.4, 80.1, 84.5, 89.9 and 95.0 °C for t_a = 10^3 min. (a) Experimental results and (b) calculated results. The thin and thick arrows (red corresponds to T_a = 80.1 °C and cyan to T_a = 75.4 °C) show the maximum of specific heat above and below T_g, respectively.

現象論モデル[1]を PMMA のエンタルピー緩和に応用し、実験(ii)と同じ温度履歴を与えて比熱を計算した。緩和時間のアニール時間依存性を考慮し、配置エントロピー $S_c(t)$は各時刻のエントロピー $S(t)$と仮想的なガラスのエントロピー S^gの差として定義した。$S^g(T)$はガラスの比熱 C_p^∞を温度 T で割って積分して得られる量で、T_2において平衡のエントロピー $S^{eq}(T)$と等しくなるように定義した。この計算では実験結果との定量的な一致は得られなかったので、S^gを再評価し、$S^{g\prime}$とした。C_p^∞に余剰比熱 $\Delta C(T)$を加えて $C_p^{\infty\prime}$とし、これを T で割って積分して $S^{g\prime}$とした。$\Delta C(T) = \Delta\chi_F \exp[-(T-T_F)^2/2\sigma_F^2]/T$ と仮定し、パラメータ $\Delta\chi_F$ = –0.00015 J/g·K^2、σ_F = 23 K、T_F = 378 K を選んだ。計算結果を図 2b に示す。T_aの減少に伴って T_g以上の比熱の極大値と極大温度が減少する傾向が再現できた。また、T_a= 75.4 ºC と 80.1 ºC において実験結果で見られた、T_g以上と T_g以下の２つの極大が再現でき、T_aの減少に伴って T_g以下の極大値と極大温度が減少する傾向も再現できた。実験(i)で得られたパラメータ、現象論モデルや緩和関数の妥当性と限界について検討し、現象論モデルを用いた考察より、PMMA のエンタルピー緩和における T_gの上下２つの比熱の極大の変化に対するアニール効果について議論する。

[1]Y. Miyamoto, *et al.*, Phys. Rev. Lett., 88(2002)255504

#13

Laponite 懸濁液のエイジングとその温度依存性

立命館大院理工　○櫻本啓二郎・井上寛子・深尾浩次

[緒言] Laponite とは珪酸塩からできた円盤状の合成クレイである。その懸濁液は、調整した直後は液体のように流動性のある状態をしているのに対し、それを放置すると、徐々に粘度が上がり、最終的に流動性の無い固体のような状態へ変化することが知られている。このように時間と共に変化することをエイジングと呼んでいる。ラポナイト懸濁液のエイジングにおける濃度依存性や塩濃度依存性は、動的光散乱(DLS) やレオロジー測定等を用いて盛んに研究されてきた。それに対し、ラポナイト懸濁液のエイジングの温度依存性に対する報告は数が少なく、その詳細はまだよくわかっていない。ここでは、Laponite 懸濁液のエイジングにおける温度依存性を、動的光散乱を用いて研究した。

[実験] Laponite XLG(Rockwood) を脱イオン化した水に入れ 1 時間ほど攪拌した後、フィルターに通すことで Laponite の懸濁液を調整した。ここで、試料がフィルターを通った瞬間をエイジング時間の原点 $t_a = 0$ として懸濁液を等温エイジングさせ、DLS によって規格化された散乱光強度の相関関数 $g_2(q,\tau) = \langle I(q,0)I(q,\tau)\rangle_t / \langle I(q,0)\rangle_t^2$ を測定した。緩和時間は $(g_s(q,\tau)-1)^{1/2} = (g_2(q,0)-1)^{1/2}/e$ を満たす τ として定義した。また、散乱角は $17° \leq \theta \leq 150°$、温度は 30 ℃ ~70 ℃まで変化させた。

[結果と考察] 図 1(上) に 2.5wt% の懸濁液における中間散乱関数 $f(q,\tau)$ を示した。エイジング時間 t_a と共に $f(q,\tau)$ が 0 へ減少する時間が長くなった。これは、エイジングと共に粒子の運動性が減少していったことを意味する。また、緩和時間 τ_s のエイジング時間依存性を図 1(下) に示した。なお、実線は $\tau_s = \tau_s^0 \exp\left(Bt_a/(t_a^\infty - t_a)\right)$ によるフィッティングである。全ての温度において、τ_s はエイジング時間とともに急激に増加した。これは、エイジング時間と共に粒子がクラスターを形成することで粒径が増加した結果、運動性が低下したためだと考えられる。また、温度が高いほどエイジングが速く進むことがわかった。高温ほどエイジングが促進される理由は、高温ほど拡散運動が激しく、粒子同士が衝突する確率が上がり、その結果クラスターの形成が促進されたからだと考えられる。

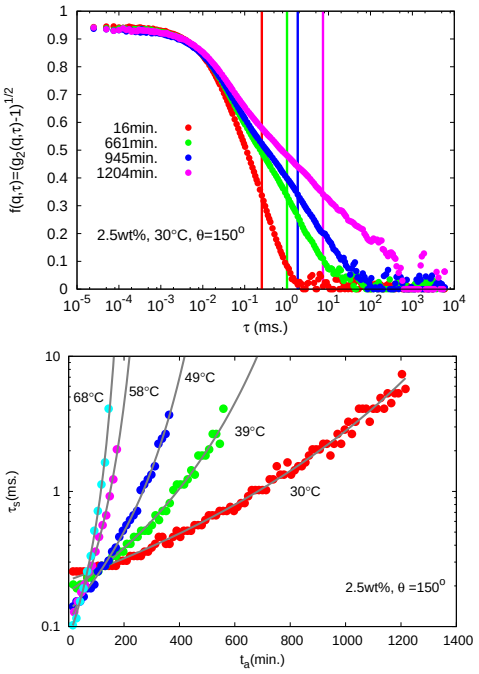


Fig. 1 The intermediate scattering function obtained at 30°C (top) and aging time dependence of the relaxation times τ_s obtained at various temperatures (bottom) for 2.5wt% laponite suspensions ($\theta = 150°$). Samples at higher temperatures aged at a faster rate than that at lower temperatures.

Temperature dependence of aging dynamics in laponite suspensions

Keijiro SAKURAMOTO, Hiroko INOUE and Koji FUKAO (Department of Physics, Ritsumeikan University,Noji-Higashi 1-1-1, Kusatsu 525-8577, Japan) E-mail: rp003078@ed.ritsumei.ac.jp

Key Word: gel/aging/dynamic light scattering

Abstract: Laponite is a disk-shaped clay particle with a thickness of about 1nm and a diameter of about 30nm. The laponite suspension is liquid-like ergodic state, but as the time goes on, the viscosity becomes higher and finally the suspension becoms solid-like non-ergodic state. This phenomenon is known as the aging. Although aging dynamics in laponite suspensions have been studied for a decade, they have not been fully understood yet. We have measured the temperature dependence of aging dynamics in aqueous suspensions of Laponite XLG using dynamic light scattering (DLS). The intermediate scattering functions obtained at various aging times (t_a) are shown on the top of Fig.1. The relaxation time τ_s was defined as the time at which $(g_2(q,\tau)-1)^{1/2}$ decayed by a factor of 1/e. Here $g_2(q,\tau) \equiv \langle I(q,0)I(q,\tau)\rangle_t / \langle I(q,0)\rangle_t^2$ is the normalized intensity correlation function. The bottom part of Fig.1 indicates the aging time dependence of τ_s obtained at various temperatures and the solid lines represent fit with $\tau_s = \tau_s^0 \exp\left(Bt_a/(t_a^\infty - t_a)\right)$. The relaxation times obtained at all temperatures increased with increasing aging time. In addition, as the temperature is increased, the crossover time from the liquid-like ergodic state to the solid-like non-ergodic one becomes shorter, i.e. τ_s increases with aging time rapidly at high temperatures. This temperature dependence of aging dynamics in laponite suspensions may be attributed to enhancement of diffusion of laponite particles.

#P-1

イオン性液晶混合系の相転移とダイナミクス

立命館大院理工　○富田賢司・中村健二・深尾浩次

[緒言]

常温でも液体状態で存在する塩はイオン液体と呼ばれている。これらは特長として高いイオン伝導性や不燃性、不揮発性を有するため電池などへの研究が行われている。このイオン液体の中でも液晶相を持つ物質はイオン性液晶または液晶型イオン液体などと呼ばれている。イオン性液晶とイオン液体を混ぜることによって液晶の持つ自己組織性とイオン液体の持つ高い伝導度を兼ね備えた機能性物質が出来上がる。今回はあまり報告がされていないイオン液体混合系での構造研究について報告する。

[実験]

対イオンとして BF_4 と PF_6 を有する 1-methyl-3-octadecylimidazolium($C_{18}mim$) と 1-methyl-3-ethylimidazolium(C_2mim) を合成した。$[C_{18}mim][BF_4]$ と $[C_2mim][BF_4]$、$[C_{18}mim][PF_6]$ と $[C_2mim][PF_6]$ をモル比を変えて混ぜた物を試料とした。まず初めにそれぞれの試料に対して偏光顕微鏡観察と DSC 測定を行い相挙動の観察を行った。SPring-8 BL40B2 にて heating と cooling における SAXS/WAXS 同時測定を行った。

[結果と考察]

Fig.1 に $[C_{18}mim][BF_4]$ と $[C_2mim][BF_4]$ をモル比 7:3 で混ぜた試料 (7/3) における DSC 測定から得られた結晶相 (Cr)⇒ 液晶相 (SmA) 転移温度 (56 ℃) 付近の SAXS プロファイル (heating 過程) を示す。50 ℃において q=2nm^{-1} 付近に見られるピークは結晶構造に起因するものであり、70 ℃において q=1.7nm^{-1} 付近で見られるピークは液晶構造に起因するものである。その間の Cr⇒SmA 相転移領域では複数の散乱ピークが確認される。これは相転移においていくつかの周期構造が形成された後、一つの周期構造のみへ変化していることを表している。液晶相転移に伴うこのような構造発展は、通常の液晶物質における液晶相転移では確認されておらず、イオン性液晶特有の相転移挙動と考えられる。

Fig.1 で確認された複数の SAXS ピークの波数 q_{max} の温度依存性を Fig.2 に示す。Fig.2 中の下矢印は DSC より得られた相転移温度表している。Cr⇒SmA 相転移温度を越えても Cr 相の構造が残っているのがわかる。また Cr⇒SmA 相転移の間に Cr 相の周期構造スケールよりも大きく SmA 相よりは小さい中間層 ($peak_1$) も確認された。SmA 相のスケールより大きいスケールの構造 ($peak_2$) が一旦形成され、これから SmA 相が形成しているように見える。

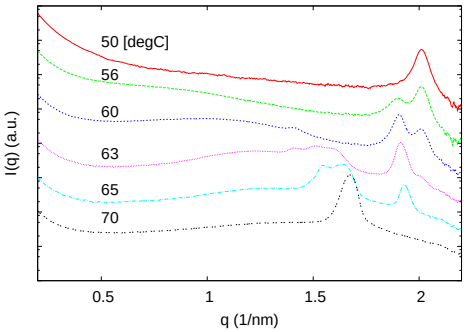


Fig. 1 Small angle X-ray diffraction pattern of (7/3) at different temperatures.

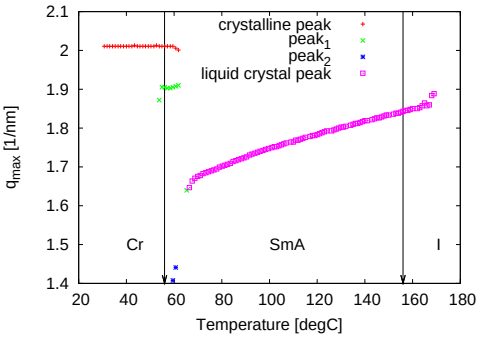


Fig. 2 Temperature dependence of the SAXS peaks obtained from (7/3)

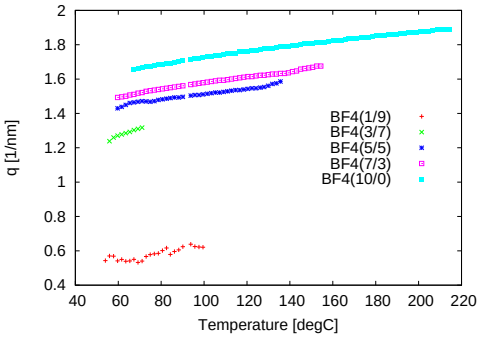


Fig. 3 Mole fraction dependence of the SAXS peaks during smecticA phase.

Fig.3 は SmA 相における SAXS ピークの波数 q_{max} の温度依存性を BF_4 の各分率ごとに表したグラフである。$[C_{18}mim][BF_4]$ のモル比が増えると q の値が大きくなっているのがわかる。つまり $[C_{18}mim][BF_4]$ の増加に伴い、より小さいスケールの周期構造を形成していることがわかる。

また DSC 測定の結果によると BF_4 を対イオンとした試料 BF_4(3/7) は液晶相転移を示さなかったが、今回の SAXS 測定では (3/7) の試料に対しても他の試料で見られる液晶由来の周期構造を確認することができた。

#P-2

非イオン界面活性剤を用いたゲルエマルションの相挙動とレオロジー挙動、感触評価

立命館大院理工・○原田梨穂子・中村健二・深尾浩次

[**緒言**] エマルションは、油と水を結びつける界面活性剤によって乳化され、安定化されている。含まれる油や界面活性剤の種類や比率によってその物性は変化する。界面活性剤水溶液の性質や特徴は、油汚れを包み込む「吸着現象」と、疎水基どうしが集まり会合体を形成する「会合現象」、全てこの 2 つの現象に帰せられる。近年、会合現象に見られる、自己組織性化合物としての界面活性剤に注目が集まっている。本研究では、非イオン界面活性剤であるポリオキシエチレンアルキルエーテルを用い、油/界面活性剤/水の 3 成分系の相挙動、レオロジー挙動について評価を行った。さらに、エマルションの物性が変わり、肌に触れた際の感触が変化することにも注目し、感触評価を行う予定である。

[**実験方法**] 界面活性剤としてポリオキシエチレンアルキルエーテル（$C_{12}EO_n$、$n = 5, 7, 9$）、脱イオン化された水、そして油としてヘキサンとドデカン、精製オリーブスクワランを使用した。試料は平衡状態にさせたのち、それぞれについて形成された構造を特定するために、目視と偏光顕微鏡で確認し、小角 X 線散乱（$SAXS$）測定を行った。さらに動的粘弾性測定を行い、形成された構造によるレオロジー挙動の変化を観察した。

[**結果と考察**]$SAXS$ 測定より面間隔を算出して 1 番目と 2 番目のピーク比を求め、それぞれの相図を作成した。形成された相はラメラ相が大半を占めていたが、$C_{12}EO_9$ を用いたときに初めてミセルキュービック相が出現した。これは、EO 鎖が長くなったことによって、形成される球状ミセルの曲率が大きくなったためと考えられる。レオロジー測定では、歪み依存性と周波数依存性を測定した。いずれも歪みの増加とともに粘弾性は大きくなった。また、油の可溶化によるミセルの膨張によって、複素粘度の値は最大値を示し、さらなる油の添加によりゲルエマルション領域では複素粘度は減少した。これは単純にミセルキュービック相（ヘキサゴナル相）の体積分率の低下と考えられる。

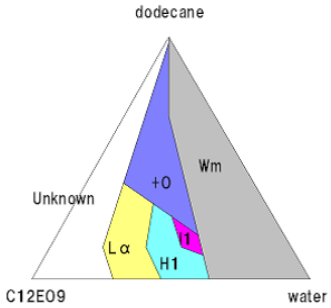


図 1 Ternary phase diagrams of dodecane/$C_{12}EO_9$/water systems at 25 ℃

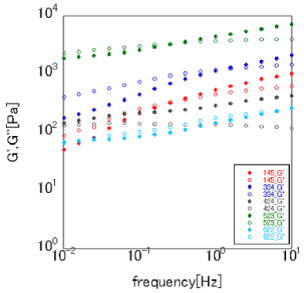


図 2 The rheological behavior of the dodecane/$C_{12}EO_7$/water systems, G'(filled symbol), G"(open symbol)

Phase Behavior, Rheology and Evaluation of Sense of gel emulsion

Rihoko HARADA , Kenji NAKAMURA and Koji FUKAO (Department of Physics, Ritsumeikan University, Noji-Higashi 1-1-1, Kusatsu 525-8577, Japan) E-mail: rp007076@ed.ristumei.ac.jp

Key Word: non-ionic surfactant/gel emulsion/micellar cubic phase/phase behavior/rheology/sense of evaluation

Abstract: A gel emulsion (high-internal-phase ratio emulsions) contains a lot of oils extremely in their internal phase rather than usual emulsion. Particularly, O/I_1 gel emulsion have attracted attention due to the formation of highly viscous and transparent emulsion for the field of drug delivery system or cosmetics. In this study, the phase behavior and the rheology of $O/X(X = I_1 or H_1)$ gel emulsion formed in water/$C_{12}EO_n$(n=5,7,9)/oils systems were investigated in order to understand the changing internal construction. In addition, the evaluation of sense to human skin of gel emulsion will be also investigated.

#P-3

n-アルカン(C24)薄膜の構造と相転移

山口大院理工　○中谷　俊克・野崎　浩二・山本　隆

［緒言］ サイズが大きく構造が異方的な有機分子の薄膜系では、バルク系とは異なる構造形成がしばしば見られる。例えば、単純な鎖状有機分子である *n*-アルカンはバルク系と薄膜系で異なる結晶相が出現する。*n*-tetracosane(C24)はバルク系では低温での最安定相は三斜晶系相(T 相)であるが、薄膜系においては準安定的に斜方晶系相(O 相)や単斜晶系相(M 相)が出現することがある[1]。このようなソフトマター薄膜系の特有の現象は広い表面・界面によって各結晶多形の自由エネルギーの関係が変化したことによると推測される。この場合、薄膜系とバルク系の境界領域の膜厚がどの程度であり、それが何に支配されているかはとてもは興味深い。本研究では、鎖状有機分子のモデル分子としてバルク系の多くの物性が明らかにされている *n*-アルカン分子を用いる。厚さの異なる C24 真空蒸着膜を作製し、出現する結晶相と相転移挙動を X 線回折法(XRD)によって調べる。バルク系からの膜厚低下に伴って出現する結晶相や相転移挙動に違いが生じる膜厚領域を把握する。さらに、それらの起源について考察する。

［実験］ 試料には、*n*-$C_{24}H_{50}$(東京化成工業社製 (>99%))を用いた。真空蒸着膜は標準的な真空蒸着装置(ULVAC PVC-260)を用いて成膜した。このとき、成膜時間を変化させることで異なる厚さの C24 薄膜を作製した。膜厚 *d* の測定は原子間力顕微鏡(S Ⅱ SPI3800N)を用いて行った。カミソリで薄膜に傷をつけ、その断面から膜厚を見積もった。出現する結晶相は試料水平型 X 線回折装置(Rigaku UltimaIV)を用いて測定した X 線回折(XRD)プロファイルから同定した。

［結果と考察］ Figure 1 に膜厚の異なる C24 薄膜の XRD プロファイルを示す。膜厚が薄い場合は、O 相の Bragg 反射(O004)のみ観測されているが、膜厚が厚い場合は、T 相の Bragg 反射(T002)や M 相の Bragg 反射(M002)も観測されている。このように、C24 薄膜に出現する結晶相は膜厚によって異なる。

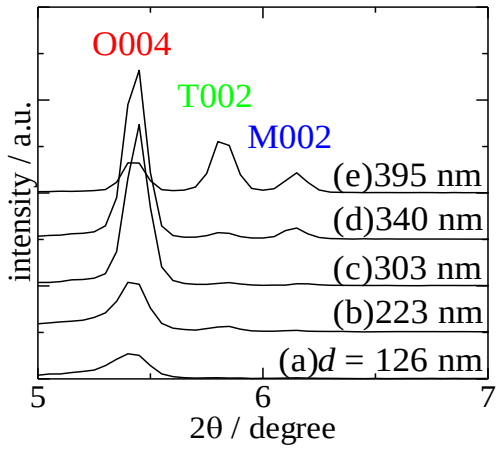


Figure 1 Thickness dependence of XRD profiles of as-grown C24 thin films with thickness of (a) 126 nm (b) 223 nm (c) 303 nm (d) 340 nm (e) 395 nm

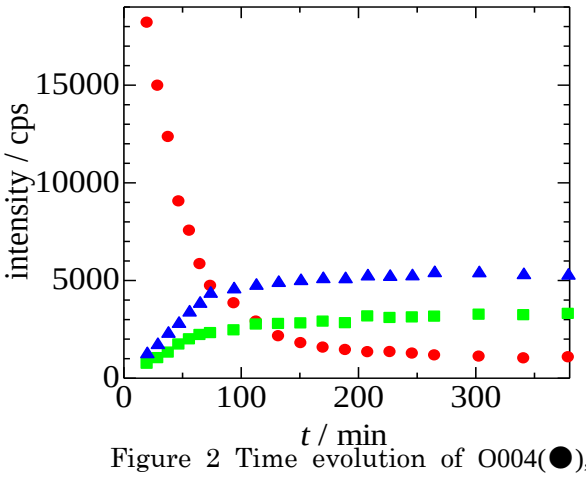


Figure 2 Time evolution of O004(●), T002(■), and M002(▲) Bragg intensities of the C24 thin film with thickness of 340 nm after the film preparation.

Figure 2 に d = 340 nm の C24 薄膜の O004、T002、M002 反射強度の成膜終了直後からの経時変化を示す。時間経過に伴って、O004 が減少し T002, M002 が増加していることから、O 相から T 相、M 相への相転移が起きていることがわかる。真空蒸着法の場合、系が非平衡状態のまま成膜が進行するので、成膜後すぐの状態は平衡論には支配されず速度論に支配されやすい。したがって、一旦、成長速度の速い O 相に秩序化し、その後、時間をかけて T 相もしくは M 相に相転移すると考えられる。

Figure 3 に各膜厚の C24 薄膜における O 相の体積分率 W_O の経時変化を示す。W_O の計算に必要な各相の結晶構造因子は、過去の論文から原子座標を予想し計算した[2][3][4]。膜厚が厚い場合は、W_O は素早く減少するが、薄い場合はゆっくり減少している。したがって膜厚によって相転移速度は異なる。

C24 薄膜における固相転移は、核生成と成長によって進行し、一次核生成律速であると仮定した場合、Figure 3 の O 相の体積分率の経時変化は $W_O = W_O' \exp(-Vt)$ に従う。W_O' は成膜直後の O 相の体積分率、V は相転移速度、t は成膜直後からの経過時間である。上記の式で Figure 3 を表し、求めた相転移速度 V を、各膜厚に対してプロットしたグラフを Figure 4 に示す。膜厚が薄いほど相転移速度 V は遅い。一次核生成律速の場合、相転移速度は各結晶相の自由エネルギーの差に支配される。したがって、膜厚が薄くなるほど O 相と T 相やM相の自由エネルギーの差が小さいと推測される。さらに、Figure 4 のプロットから外挿すると、膜厚 100 nm で相転移速度がゼロとなることから、膜厚 100 nm 以下では O 相が最安定相であることが推測される。今後、相転移速度の解析方法をさらに検討し、C24 薄膜における結晶多形の出現メカニズムについてさらに詳しく調べる。

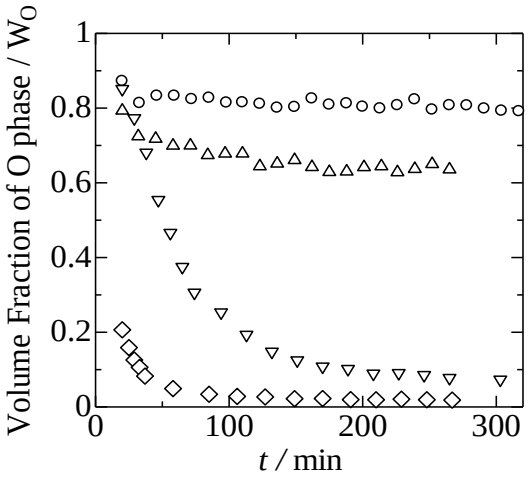


Figure 3 Time evolution of volume fraction of O phase (W_O) of the C24 thin film with thickness of 126 nm(○),223(△),340 nm(▽),and 395 nm(◇).

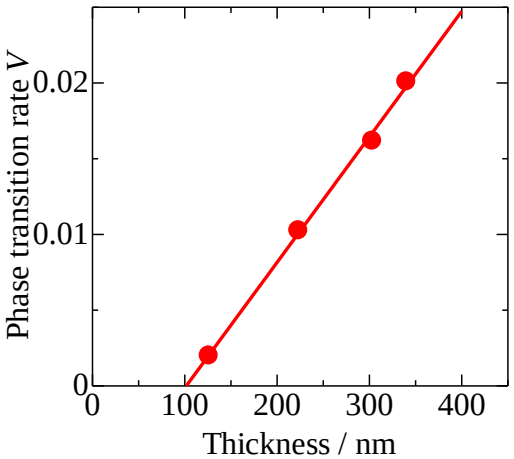


Figure 4　Thickness dependence of phase transition　rate of O phase of C24 film.

[Reference] [1] T. Nakatani, et al. Polymer Preprints, Japan (2011). Vol. 60(2), 3306

[2] P. W. Teare, Acta Cryst. (1959). 12, 294

[3] S. C. Nyburg, A. R. Gerson, Acta Cryst. (1992). B48, 103-106

[4]H. M. M. Shearer, Acta Cryst. (1956). 9, 379

#P-4

n-アルカンミクロ分散系の相転移

山口大院理工 ○大森　啓政・野崎　浩二・山本　隆

[諸言]　エマルジョン中のマイクロドロップレットなど、著しく小さなサイズに閉じ込められた物質の物性は、バルク系と異なることがある。このようなミクロの領域に閉じ込められた系の物理は興味深い。バルク *n*-アルカンの相転移挙動はよく知られている一方で、マイクロドロップレット状態での相転移挙動へのサイズ効果についての明確な知見は得られていない。

本研究ではバルク *n*-アルカンと水、スルホン酸塩型界面活性剤を原料に作製したエマルジョンを用い、*n*-アルカンのバルク系とマイクロドロップレット系(平均粒径 0.2 μ m)の相転移挙動を示差走査熱量分析(DSC)と X 線回折法(XRD)で調べた。得られた結果を比較し、系のサイズと相転移挙動の関係を明らかにし、その起源の基礎的理解を目指す。

[実験]　*n*-アルカン(*n*-$C_{24}H_{50}$:C24：日本精蝋社製)をスルホン酸塩型界面活性剤により、水中油滴(O/W)型エマルジョン化した試料(φ= 0.2 μm : e- 02)を用いた。各試料の相転移挙動を示差走査熱量分析(DSC)装置(TA instruments : DSC 2920)により 1.0°C/min で測定した。室温での XRD プロファイルは、X 線回折装置(リガク: Ultima-IV)を用いて測定した。XRD プロファイルの温度変化は、試料を銅製の試料ホルダに詰め、高温吹き付け装置を用いて温度を制御しながら、X 線回折装置(ブルカーエイエックス：DIP220)を用いて測定した。

[結果と考察]

バルクC24のDSC曲線をFig. 1に、XRDプロファイルの温度変化をFig. 2に示す。DSC昇温曲線では、46.0°Cと48.8°Cに２つの吸熱ピークが見られる。XRDプロファイルの温度変化と比較すると、それぞれ低温側から低温相(LO)→回転相(R)相転移(46.0°C)、融解(48.8°C)の吸熱ピークであることがわかる。ここで観測されたLO相は三斜晶系相（T）である。DSC降温曲線では、49.0°Cと42.0°Cに発熱ピークが見られる。XRDプロファイルの温度変化と比較すると、高温側から結晶化(49.0°C)、R→T(42.0°C)の相転移

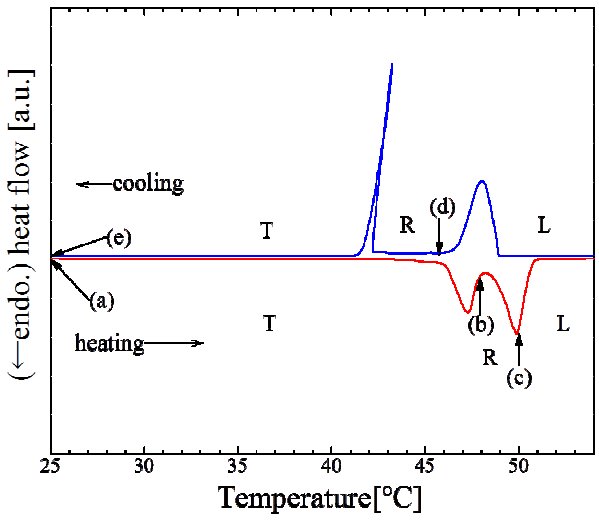


Fig. 1 DSC thermograms of C24 upon heating and cooling.

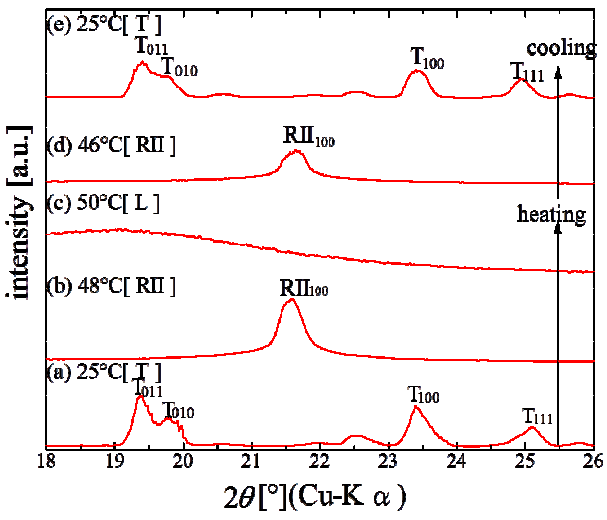


Fig. 2 XRD profiles of C24 at various temperatures on heating and cooling.

に伴う発熱ピークであることがわかる。以上の相転移挙動は、これまでに報告されているC24の相転移挙動と基本的に同じである。

Fig. 3に室温でのe-02のXRDプロファイルを示す。バルクC24のLO相であるT相のBragg反射と共に、斜方晶系相（O相）や単斜晶系相（M相）のBragg反射も観測され、室温で３つの結晶相が混在している。３つの結晶相の出現は、結晶サイズの低下によって各LO相の自由エネルギーが変化したためと予想される。実験結果から最安定相はT相であると考えている。

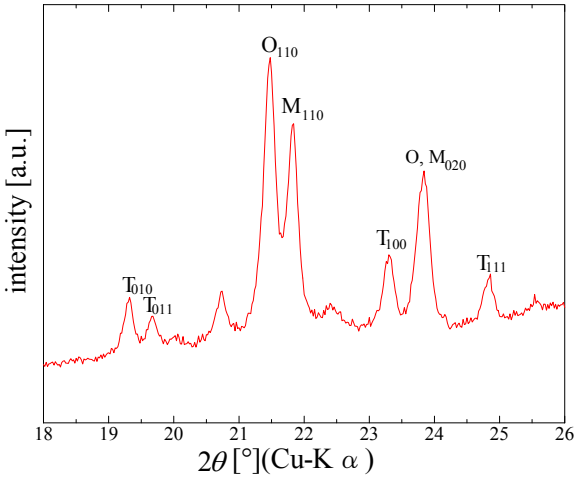


Fig. 3 XRD profile of e-02 at room temperature.

Fig. 4にe-02のDSC曲線を、Fig. 5にe-02のXRDの温度変化を示す。Fig. 4の(a)-(f)の温度でのXRDプロファイルが、Figure 5の(a)-(f)にそれぞれ対応している。DSC昇温曲線では、41.8°C, 45.0°C, 46.2°C, 48.9°C に4つの吸熱ピークが観測される。XRDの温度変化の結果と比較すると、DSC昇温曲線の４つの吸熱ピークは、低温側からそれぞれO→R相転移、M→R相転移、T→R相転移、融解に相当することがわかる。

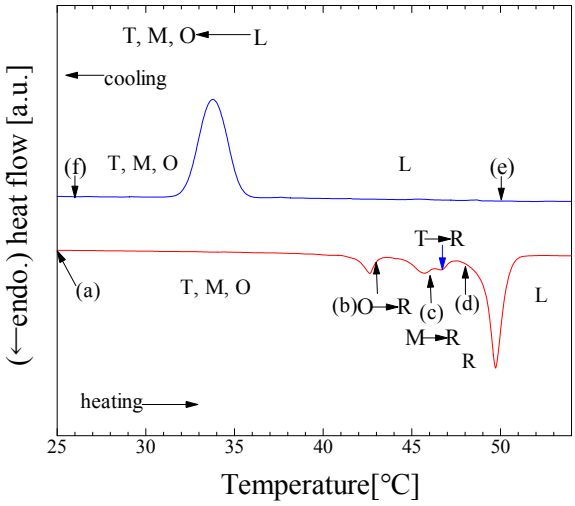


Fig. 4 DSC thermograms of e-02 upon heating and cooling.

DSC降温曲線では、35.5°Cに 1つの発熱ピークのみが観測される。このピークは、結晶化によるピークである。結晶化後のXRDプロファイル（Figure 5(f)）ではO相, T相, M相の３つの相のBragg反射が観測され、３相が共存していることがわかる。e-02は、C24バルクとは異なり、融液相が大きく過冷却した後、LO相に直接結晶化することが明らかになった。これは、ドロップレットサイズの低下に伴って、1 次核形成が不均一核形成から均一核形成へと変化したためと考えられる。[1]

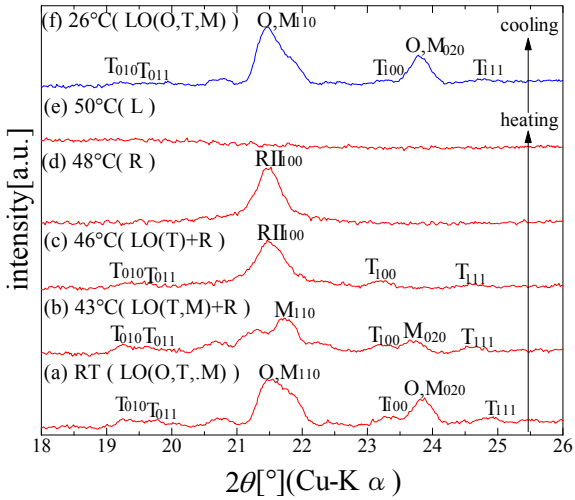


Fig. 5 XRD profiles of e-02 at various temperatures on heating and cooling.

1 . Koji Nozaki et al., Jpn. J. Appl. Phys. **40** 6918-6926 (2001).

#P-5

iPS/aPS 混合系の結晶化と構造形成

立命館大院理工　○佐藤健太・井上寛子・櫻本啓二郎・深尾浩次

＜諸言＞

結晶化された高分子のラメラ厚は結晶化温度によって決定されるので等温結晶化の際には単一のラメラ厚を持つ高次構造の形成が期待される。その場合、形成された結晶の融点はそのラメラ厚に依存して一つの値を示すだろう。しかし、示差走査熱量測定で熱流束の温度依存性は複数の融解ピークを示す。時分割 X 線散乱実験では、等温結晶化中に形成されるラメラ厚が減少する報告がされており、ラメラ厚の分布に対する課題が提起されてきた。一方、複数の融解ピークは以前より結晶化可能温度が広い事によって融解・再結晶化が昇温中に発生する事が原因とされてきた。近年、行われた超高速昇温による熱量測定では単一の融解ピークが確認された。このようにラメラ厚の分布については様々な議論がなされてきた。本研究では、熱流束の温度依存性に特徴的な挙動を生じさせる高分子混合系を用いて、時分割 X 線散乱測定と示差走査熱量測定によって等温結晶化中の高次構造について議論していく。

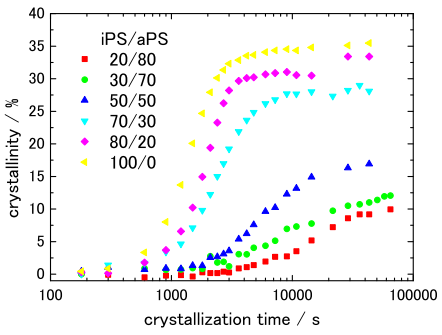


Fig. 1　Crystallinity of iPS/aPS blends crystallized for various crystallization times at 175°C.

＜実験＞

用いた試料は Polymer Source 社製の iPS(M_n=4.00×10^5) と aPS (M_n=3.95×10^5, M_w/M_n = 1.10) である。これらを乳鉢ですり合わせ、真空溶融プレスを用いてフィルム状に成形した。時分割小角・広角 X 線散乱実験 (SAXS,WAXS) は SPring-8 の BL40B2 で行なった。波長は 0.9A であった。SAXS、WAXS 測定ではフィルム状の試料を 0.8mm 厚に重ねて使用した。DSC 測定には TA 社製 Q200 を用い、X 線測定と同じ結晶化温度に設定し、様々な結晶化時間で等温結晶化させた後、室温まで冷却し、その後の昇温過程で測定を行った。

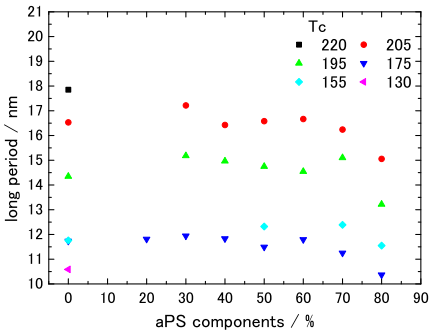


Fig. 2　Long period for iPS/aPS blends at various crystallization temperatures obtained from SAXS.

＜結果・考察＞

図 1 には融解熱から得られた結晶化度の結晶化時間依存性を示した。熱量から見る結晶化過程は aPS の増加により結晶化時間は遅くなっていた。ここで見えているものは融解熱を起こす構造の結晶化中における形成過程である。一方、実際の結晶化過程における熱量の出入りを観測しているわけではない。等温結晶化以外での測定過程で形成された結晶の発熱も含まれる。図 2 には長周期の aPS 分率を示した。aPS の増加によって長周期は減少していた。これは Cebe らの報告にあった長周期の分率依存性に対して正反対な結果を示した。先行研究で主張されていた aPS がラメラ内に残った状態での構造形成はこの結果からは考え難い。aPS をラメラの外へ排除しながら結晶が形成されているために DSC では結晶化の遅れが起き、SAXS では長周期の増加は見えなかった。

Crystallization and structure formation in isotactic polystyrene blends with atactic polystyrene

Kenta SATOH, Hiroko INOUE, Keijiro SAKURAMOTO, and Koji FUKAO (Department of Physics, Ritsumeikan University, Noji-Higashi 1-1-1, Kusatsu 525-8577, Japan) E-mail: rp004070@ed.ritsumei.ac.jp

Key Word: polystyrene / crystallization / Blends / X-ray / DSC

Abstract: We studied crystallization and structure formation in isotactic polystyrene (iPS) blends with atactic polystyrene (aPS) using time-resolved wide and small X-ray scattering (WAXS/SAXS) and differential scanning calorimetry. For iPS/aPS blends, the crystallinity obtained from the measured heat of fusion from DSC expressed the sigmoidal dependence of crystallization time. Furthermore, the rate of structure formation became slower for the iPS/aPS blends than for pure iPS. Long period for blends decreased with increasing fraction of aPS. Structure formation was disrupted by aPS during crystallization.

第 2 回高分子物理学研究会（2012）　参加者リスト

	氏名	所属
1	山本 隆	山口大学
2	野崎 浩二	山口大学
3	田口 健	広島大学
4	猿山 靖夫	京都工芸繊維大学
5	宮本 嘉久	京都大学
6	深尾 浩次	立命館大学
7	朝日 孝尚	山口大学
8	戸田 昭彦	広島大学
9	丹澤 和寿	名古屋工業大学
10	橋本 雅人	京都工芸繊維大学
11	浦上 直人	山口大学
12	小山 暁	豊田高専
13	田原 大輔	豊田工業大学
14	小西 隆士	京都大学
15	梶岡 寛	サンアロマー
16	真下 倫子	京都工芸繊維大学
17	河部 聡太	京都工芸繊維大学
18	紙谷 泰史	京都工芸繊維大学
19	櫻本 啓二郎	立命館大学
20	富田 賢司	立命館大学
21	原田 梨穂子	立命館大学
22	佐藤 健太	立命館大学
23	阪辻 和希	京都大学
24	尾崎 敏司	京都大学
25	森 健太	京都大学
26	中川 知之	山口大学
27	吉田 隆寛	山口大学
28	中谷 俊克	山口大学
29	大森　啓政	山口大学
30	安藤　太貴	山口大学
31	平田　大輔	山口大学
32	中山　秀之	山口大学