

高分子の構造形成とダイナミクス

-- What I learned from Saruyama-san and Miyamoto-san --

立命館大学理工学部 深尾浩次

1) はじめに

高分子の物性を理解する上で、高分子の構造形成とダイナミクスの関係を明らかにすることは不可欠である。私は 1984 年に修士課程での研究をスタートして以来、常にその問題に向き合ってきた。その間、猿山・宮本両氏は、常に身近な存在として、私の研究に影響を与えて続けて下さった。この講演では、私の自身の研究の流れの中で、両氏から学び、時として、“盗んだ”ことをいくつかの例を挙げて、紹介したい。

2) アダクツ中のパラフィン分子の構造、ダイナミクス、相転移

このテーマは私の修士論文、博士論文の内容そのものである。1984 年に京大物1の浅井研究室のメンバーとなり、浅井・宮地先生から与えられたものである。尿素分子がつくるチャンネル中に拘束されたアルカン分子の分子運動を X 線回折により調べることが最初のミッションであった。通常のアルカン結晶と比較して、分子間の直接的相互作用が弱くなったチャンネル内での分子運動がどうなるのか、というのが問題意識であった。実験では、この結晶が示す Bragg 反射強度の温度変化を測定する必要があった。この際に、猿山氏がシャープのパソコン MZ80 を中心に、ディフラクトメータとシンチレーションカウンターを用いて開発された測定システムが大活躍した。パソコン上の操作で、散乱角が自動で変化し、適当な位置での Bragg 反射強度を自動で計測するという優れものであった。現在では当たり前のシステムであるが、当時は画期的なものであった(と私には思えた)。このシステムを駆使して、綺麗なデータが取得できた。さらに、このデータの解析に際しては、猿山氏の学位論文 [1]を参考にした。結晶中の分子が平衡位置からずれている場合、そのずれの二乗平均と Bragg 反射強度は Debye-Waller 因子を用いて関係づけられる。この原理を用いて、X 線回折実験により、変位の大きさを定量的に評価する方法である。これにより、アダクツ中のアルカン分子の変位(分子運動)の評価に成功した [2]。その後、同じ系での相転移とダイナミクスの研究 [3]、さらには、ドイツで行った散漫散乱と相転移の関係の解明 [4]へと発展させることができた。猿山氏の作った装置で実験を始め、同氏の論文から解析方法を学んで、研究の基礎を固め、研究を発展させた例である。

3) 高分子の結晶化と α 緩和過程

私は 1989 年に平成が始まるとともに、京大教養部(現在の総人、人環)に戻ってきた。このとき、宮本氏は助手として同じ木方研究室に所属していた。学位論文が無事に終わったので、私はその後のテーマの模索を始めていた。当時は、電子ジャーナルやインターネットはまだなかったので、新たなテーマを見つけるというのは至難の技であった。そのため、身近な研究を参考にして、何か考えたいと思った。当然のごとく、同じ研究室に居られた宮本氏や木方先生の研究を参考にすることとした。当時、宮本・木方グループでは、高過冷却下での高分子の結晶化が主要なテーマとして行われていた [5]。低過冷却下での高分子の結晶成長に関しては、瀬戸、木方先生がはじめた研究を戸田氏が大きく発展させ [6]、成功を修めていたので、今度は過冷却度の大きなところまで挑戦しようとする大胆なプロジェクトであった。このプロジェクトに加わるのは簡単で良かったが、それではおもしろくないので、何か独自のものを作りたいと考えた。宮本氏は、結晶成長を始めるまでは、ポリフッ化ビニリデンの結晶中での分子運動を誘電緩和法を用いて明らかにする研究を修士・博士論文のテーマとして行われていた [7]。そこで、宮本氏の過去と現在のテーマを合わせて、私の研究テーマとすることに思い至った。内容は、成長速度の遅い isotactic ポリスチレン(i-PS)を対象として、クエンチにより得られたガラスをガラス転移温度以上、融点以下の適当な温度に保持し、結晶を進行させるとともに、非晶域の由来する α 過程(主分散)のその間の変化を追跡するという実験である。結晶化により、結晶構造が非晶の海の中に発生すると、その影響を受けて、非晶域のダイナミクスである α 過程のダイナミクスが変化することが期待される、逆に、その α 過程の結晶化過程での変化の観測を通して、高分子の結晶

成長機構の解明に繋げようというアプローチである。環境としてのガラスの研究と位置づけることができる。この実験では、透明なガラス状態のポリスチレン膜内に、球晶が発生し、そのサイズが大きくなるとともに、 α 過程が変化することが確認された。その変化は、緩和強度の減少という定量的な変化だけでなく、緩和時間、緩和関数の形が変化する定性的な変化も含んでおり、結晶化過程が結晶・非晶の2相モデルでは記述できないことを示していた [8]。宮本氏の足跡を辿り、その足跡を重ねたところに、おいしいネタが眠っていたことになる。この研究は、その後、PETを対象として、X線回折と誘電緩和の実時間同時測定へと発展し、結晶化初期過程での動的転移の発見 [9]へと繋がった。ただ、このテーマは、その当時の今井/梶両氏と彦坂氏の不毛な論争に嫌気がさし、延伸 PET の結晶化 [10]を除いて、とくに発展させることはできなかった。

4) その後のこと

2),3)での研究を経て、環境としてのガラスの方に興味が出てきたので、結晶化はやめにして、ガラス転移に大きく舵を切ることになる。結晶化により秩序構造が出来た状態での非晶域のダイナミクス、つまり、拘束条件下でのガラス転移とダイナミクスの研究のスタートである。この拘束条件の一例として、誘電緩和を用いた高分子薄膜のガラス転移の研究を行うこととなった [11]。このテーマは、私が思いついたわけではなく、宮地先生からの提案であった。普通の考えを持つ者ならば、nm スケールの超薄膜に真空蒸着で電極を付けようとは思わないだろう。この薄膜のガラス転移の研究が軌道に乗り始めるとともに、宮本、猿山両氏の研究も徐々に高分子の結晶化から派生し、ガラス転移、ガラス状態を目指す研究へとシフトして行った。宮本氏のゴムのガラス転移研究では、ガラス状態での過去の履歴をすべて引きずった結果として、そのときのダイナミクスが記述できるというもので、とても非線形な立場でゴムの力学特性の説明を試みる [12]。また、猿山氏は、 α 過程の緩和時間が温度変調に対して、緩和を示すという π 現象の実験的な評価に足を踏み入れている [13]。どちらも魅力的な研究であるので、昔のように、両氏の研究の良いところ盗りをして自分の新しい研究をしたいと考えている。通常、 α 過程を特徴づける緩和時間はある温度域での密度ゆらぎの2対相関関数の特性時間で定義される。この緩和時間が過去の温度変化の履歴に依存する、あるいは、アニール時間に依存することが、宮本・猿山両氏の主張だと考えられる。そう考えると、このような緩和現象を扱うためには、密度揺らぎの高次相関を考える必要があるように思える。しかし、とてつもなく難しい問題である。私に残された8年間では何も出来ないだろうと思ってしまう。

5) おわりに

34年間に渡って、宮本・猿山両氏からは様々なことを教えていただいた。もちろん、プラス、マイナス両面あったと思うが、一人では何も出来ないことを思うととてもありがたい存在であったと思う。浅井・宮地両先生以上に私の研究に多大な影響を与えて下さった。ここに記して感謝したいと思います。

参考論文

- 1) Y. Saruyama, *Polymer*, **24**, 135-140, 1983.
- 2) K. Fukao, H. Miyaji, K. Asai, *J. Chem. Phys.* **84**, 6360-6368, 1986.
- 3) K. Fukao, *J. Chem. Phys.*, **92**, 6867, 1990.
- 4) K. Fukao, *J. Chem. Phys.*, **101**, 7882-7892, 1994;
- K. Fukao, *J. Chem. Phys.*, **101**, 7893-7903, 1994.
- 5) H. Kiho, Y. Miyamoto, H. Miyaji, *Polymer*, **27**, 1542-1546, 1986, Y. Miyamoto, Y. Tanzawa, H. Miyaji, H. Kiho, *J. Phys. Soc. Japan*, **58**, 1879-1882, 1989.
- 6) A. Toda, H. Kiho, H. Miyaji, K. Asai, *J. Phys. Soc. Japan*, **54**, 1411-1422, 1985.
- 7) Y. Miyamoto, *Polymer*, **25**, 63-70, 1984.
- 8) K. Fukao, Y. Miyamoto, *Polymer* **34**, 238-246, 1993.
- 9) K. Fukao, Y. Miyamoto, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 4613-4616, 1997.
- 10) K. Fukao, A. Koyama, D. Tahara, Y. Kozono, Y. Miyamoto, N. Tsurutani, *J. Macromol. Sci.-Physics*, **B42**, 717-731, 2003.
- 11) K. Fukao, Y. Miyamoto, *Phys. Rev. E*, **61**, 1743-1754, 2000.
- 12) Y. Miyamoto, K. Fukao, H. Yamao, K. Sekimoto, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 225504, 2002.
- 13) A. Harada, T. Oikawa, H. Yao, K. Fukao, Y. Saruyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** (2012) 065001 (2 pages).