

分析電子顕微鏡システム利用研究成果, その VI

分析電子顕微鏡システム運営委員会*

Research works accomplished by using the electron
microscope system: VI

Committee of Electron Microscope System

Abstract

Some of the works that have been performed with the electron microscope system during the period from spring 1993 to spring 1995 are presented. They include: 1) solidification structure of surface and antiphase domain morphology in melt-quenched Ni_3Al alloy, 2) erosion test of C/C composite, 3) study of plasma polymerization process — N-containing aromatic compounds —, 4) effect of temperature on crystal growth of CeO_2 under hydrothermal condition, 5) swelling behavior of poly (N-isopropylacrylamide) gel, and 6) crystallization and thermochromism of polyolefin solution.

第1章 液体急冷した Ni_3Al 合金の表面凝固組織と 逆位相領域の形態

三井 和博

液体急冷によって形成される表面の独特な凝固組織の微細構造とその内部に形成される APD の形態について検討した。

1. はじめに

Ll_2 型の金属間化合物である Ni_3Al 合金を液体急冷した場合、通常の凝固では形成されない逆位相領域 (APD) が形成されるようになることについては、本研究 III ですでに報告した¹⁾。このような凝固過程では、試料の表面ほど冷却速度が大きく、凝固時における表面の過冷却度も大きくなる。表面では凝固組織から判断して、少なくとも 200K を越える過冷却が生じるものと推定できる。金属間化合物であるにも関わらず、大きな過冷却のため、不規則状態の初晶が析出する場合、析出後直ちに規則状態に移行する可能性が高く、APD が熱的に形成されうる。そこで本研究では、

2. 実験方法

合金試料は、高純度の Ni および Al を用い、アルゴン雰囲気中アーク溶解炉により溶製した。液体急冷試料は、インゴットから成形した 3 mm^3 の小片を用い、アルゴン雰囲気中で、アーク・ハンマ法により作製した。この薄板試料の表面組織およびその微細構造をノマルスキー型干渉顕微鏡及び走査型電子顕微鏡を用いて観察した。また、微細組織内部の APD 形態については、試料を過塩酸メタノール混液により電解研磨した後、透過型電子顕微鏡によって観察した。

3. 結果および考察

図 1-1 は、液体急冷した Ni-25at%Al 合金表面のノマルスキー型微分干渉顕微鏡写真で、液体急冷試料に特有な表面組織を示したものである。(a) では中心部の微細な凹凸から放射状に広がる凝固組織が認められ、(b) では (a) と同様な放射状に広がった凝固組織が先端部で、樹枝状晶の微細な枝になっているのが認められる。これは、凝固が中心部から外側へと進行した

1995 年 9 月 14 日受理

* 委員会の構成は次のとおり:

委員長: 本間輝武

委員: 万代敏夫, 三井和博, 三澤章博, 荻田陽一郎,
宝川幸司, 宇野武彦, 笹本 忠, 伊熊泰郎(1995
年 9 月現在)。

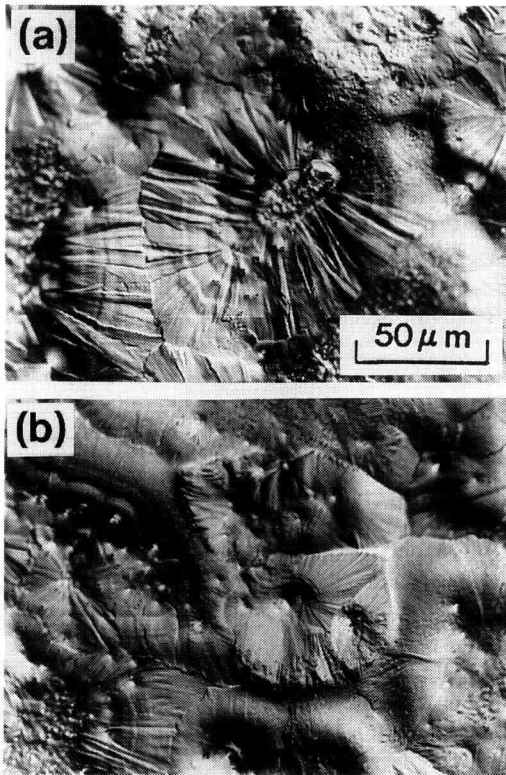


Fig. 1-1. Interference micrographs of surface of melt-quenched Ni_3Al alloys. (a) and (b) show that the solidification proceeds from a point toward the radial direction and that the dendrite without secondary arms is formed.

ことを示す。このような組織は通常の凝固過程では決して現れないことから、液体急冷試料に特有のものであることは明らかであるが、液体急冷試料の表面組織についての報告が少ないため、これが合金の種類に依存するものであるか否かについては今のところ明らかでない。しかし、本合金の組成を変化させた場合、形成される表面組織も異なってくることから、合金の種類にも依存すると考えられる。

図 1-2 は、図 1-1 で示した放射状凝固組織の走査型電子顕微鏡写真で、(b) は (a) の□で囲まれた領域を拡大したものである。写真から明らかなように、この凝固組織には光学顕微鏡では分解不可能な、微細なスジ状の下部組織があることがわかる。また、凝固が写真の左側から右側へと進行していること、および凝固が

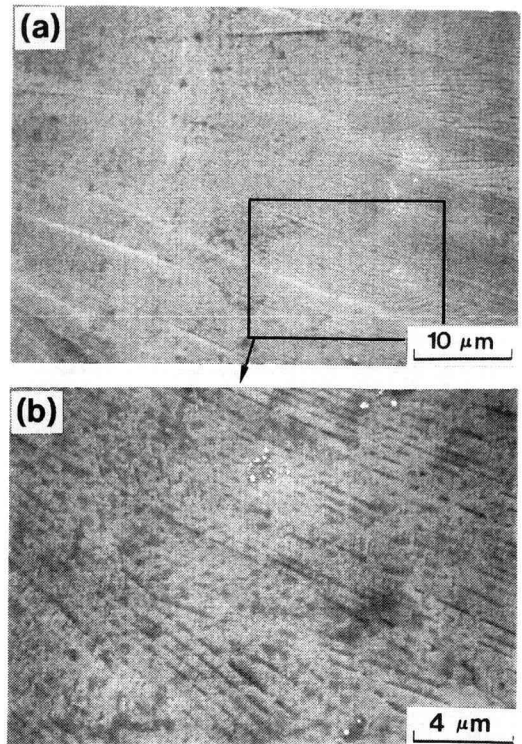


Fig. 1-2. Scanning electron micrographs of the dendrite without secondary arms. (b) is the enlarged micrograph of the region □ in (a).

進むにつれスジの幅が広がる傾向があることから考えると、このスジ状の組織は部分的な枝分かれを繰り返しながら、凝固方向に沿って放射状に形成されたことがわかる。このような組織は、2 次あるいは 3 次の枝をもたない樹枝状晶と見ることができ、大過冷却した合金の組織に見られるものと類似している²⁾。ただし、この場合の枝の幅は、通常の大過冷却合金と比べ著しく小さい。このことからすると、図 1-1 (b) で述べた樹枝状晶の微細な枝は、既に下部組織として存在していた樹枝状晶の枝が凝固の進行にともなって著しく成長したものと見ることができる。

図 1-3 は、放射状凝固組織の中心付近とその周りの葉状組織中に形成される APD の形態を示した透過電子顕微鏡写真である。いずれも規則格子斑点による暗視野像で、(a) は放射状組織の中心付近、(b), (c), (d) はいずれも樹枝状晶の微細な枝からのものであるが、それぞれ中心から順に遠ざかっている。(a) の写真では、

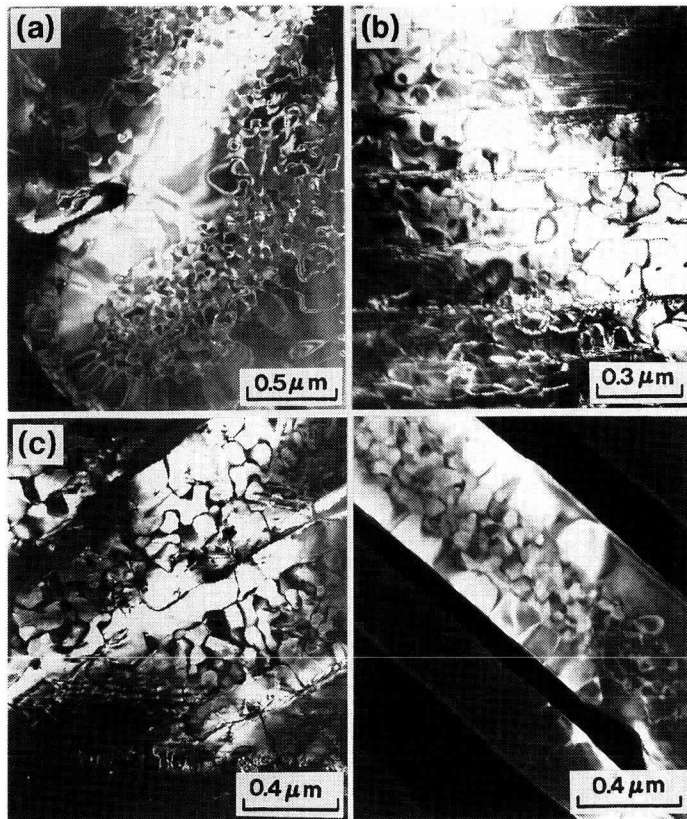


Fig. 1-3. Dark-field electron micrographs of APD formed in the solidification structure shown in Fig. 1(a). (a) shows APDs observed near the center of the structure, and (b), (c) and (d) show APDs observed in the fine dendrite without secondary arms.

丸形の swirl-like APD を囲むようにスジ状の stripe-like APD が形成されており、さらに周辺にはこの 2 種類の APD が複雑に入り組んだ部分が見られる。前報で述べたように swirl-like APD が先に形成し、続いて stripe-like APD が凝固の進行とともに形成すると仮定するならば、そのような複雑な APD は、かなり成長した樹枝状晶中に形成したと考えられる。また、(b)、(c)、(d) の写真では、樹枝状晶の微細な枝が中心から遠ざかるにつれ、太くなる傾向のあることがわかる。さらに (b) の幅の狭い枝では、swirl-like APD が樹枝状晶の枝を横切って一様に形成されるのに対し、(c)、(d) と枝の幅が広くなるにつれて、中央付近の swirl-like APD が形成される領域の外側に、枝に垂直な逆位相境界をもつ APD が成長しているのがわかる。このような APD の形態は、2 次のアームを持たない微細な枝が

不規則状態のまま 0.2~0.3 μm 程度まで成長した後、規則化が進行したことを示唆している。

参 考 文 献

- 1) 三井和博：分析電子顕微鏡システム利用研究成果 III, 神奈川工科大学研究報告 B, **16** (1992), 415.
- 2) A.J. Mcleod and L.M. Hogan, Met. Trans., **9A** (1978), 987.

第2章 C/C 複合材料のエロージョン試験

曾根 竜大*・三澤 章博*・水野 敏広*

八田 博志**・向後 保雄**

1. 緒言・目的

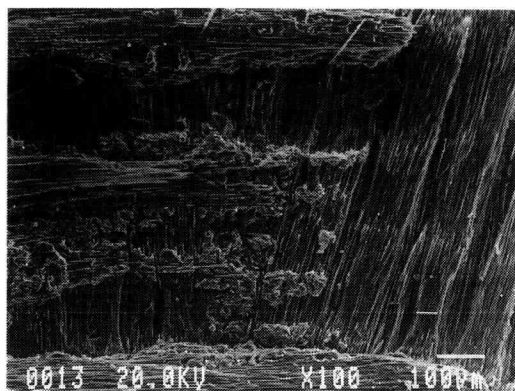
炭素繊維強化炭素 (C/C) 複合材料は、他材料にはない 2,000°C 以上の耐熱性を持っている。そのためスペースシャトルなど地球への再突入を伴う宇宙船に C/C 複合材料を用いることが検討されている。しかし、再突入時の空力加熱によって C/C 複合材料が酸化し損傷を受けることが予想されるため、ここでは再突入時の模擬実験としてエロージョン試験を行った。

2. 実験方法

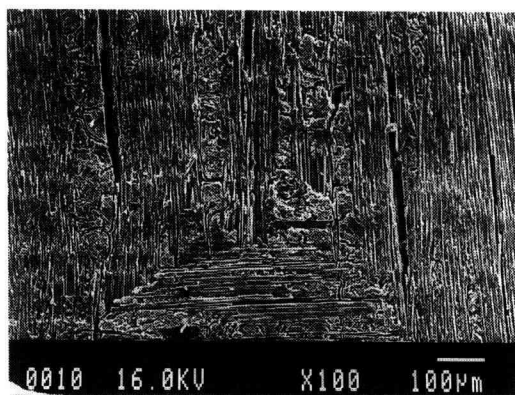
エロージョン試験はプラズマ化された 2,300°C の酸素と窒素の混合気 (混合比は大気雰囲気模擬して 4:1) が超音速 (マッハ 3) で試験片に吹き付けられる。この環境下でプラズマ・アーク電流・気体流量、ノズル・試験片間の距離を変えることで、試験片表面温度を変化させた。エロージョン試験で酸化反応が起こるのはほとんど気流の照射面で、それ以外の面 (側面を含む) は試料固定治具に接しているため酸化速度は無視できる。サンプル形状は 30×30×3 mm のものを用いた。試験終了後、試験片表面の観察を SEM で行った。

3. 実験結果

超音速のプラズマ流が吹き付けられるエロージョン試験では、静的な酸化試験とは異なる現象が生じた。重量減少は酸化試験と同様に経時時間に対して比例的に起こった。また、酸化速度は超音速で吹き付けられているにもかかわらず、酸素の供給量は酸化反応速度を満足するには至っておらず、気体中の酸素拡散が酸化反応を律速していることが解る。エロージョン試験では (1) 試験片表面付近に酸素が多量に供給される、(2) 吹き付けられる気流中の酸素は、プラズマ化されて入るため大気中より活性である、などの理由から酸化速度が酸化試験に比べて大幅に増加した。Fig. 2-1 の (a) は酸化試験後の、(b) はエロージョン試験後の材料表面状態の SEM 写真である。両者を比較すると、酸化試験では素材 (繊維やマトリックス) ごとに異なる酸化



(a)



(b)

Fig. 2-1. SEM micro graphics of C/C composite after (a) oxidation test at 1,350°C (b) erosion test at 1,660°C

速度を示すために粗く、エロージョンでは繊維とマトリックスが同時に酸化されて滑らかになる現象が観察された。このような表面は、境界層を飛び出すような突起部が流体によって飛ばされたかまたは酸化によって急速に浸食されたためと推定される。この原因としては、(1) の理由により潜在的な化学反応速度が速くなっているにもかかわらず、酸素の供給が相対的に極めて遅く酸化反応が表面のごく近傍の限定された領域のみで起こるためと予想される。

* 神奈川工科大学

** 文部省 宇宙科学研究所

第3章 プラズマ重合膜の形成過程について

— 含窒素芳香族化合物 —

相沢 洋行・田崎美智子・本間 輝武

1. はじめに

有機物薄膜成形法のひとつに低温プラズマ重合法がある。SEM による情報と合わせて、分解能が原子オーダーで得られる原子間力顕微鏡 (AFM) を利用し、プラズマ重合によって薄膜を形成していく過程を時間を追って観察した。モノマーにはプラズマにより重合し易く、機能化膜への応用が期待される含窒素芳香族化合物^{1,2)}を使用した。

2. 実験

試料 モノマーはピロール、ピリジン、アニリンの3種類を用いた。ピロール、アニリンは蒸留精製したものを、ピリジンは市販の試薬をそのまま利用した。

プラズマ重合 長さ 320 mm, 直径 60 mm のチューブ型石英ガラスリアクターを用いた。多孔質ポリプロピレン膜 (PP), マイカを支持基板としてこれらの基板上にプラズマ重合薄膜を作製した。

支持基板をモノマーガス流に対しほぼ垂直に設置し、アルゴンガスで容器内を置換した。所定圧力 (0.4 ~ 1.0 Torr) に保ち、出力 13.56 MHz でプラズマを発生させた。放電終了後、空気をリアクター内に導入し、容器内を常圧に戻し、重合膜の分析を行った。

分析方法 PP を支持基板としたものは、重合後 SEM で表面を観察した。マイカを支持基板としたものは、原子間力顕微鏡 (AFM) でスキャンエリア (5.0 $\mu\text{m} \times 5.0 \mu\text{m}$) を一定にして、膜表面を観察した。なお重合速度、重合物の構造等についても検討を行った³⁾。

3. 結果および考察

SEM および AFM 重合時間 30 分後の SEM 像を Fig. 3-1 に示した。ピロール、ピリジン、アニリンいずれのモノマーも、時間経過に伴い PP の多孔を被覆していくことがわかった。

プラズマ照射 1 秒間後の AFM 像を Fig. 3-2 に示した。いずれもマイカ基板上に重合膜を形成した。しかしピロール、ピリジンは共に、重合膜にくぼみ (膜表面よりくぼみの深さはおよそ 20 Å 程度) があり、よく似た重合膜表面形態をしているが、アニリンの重合

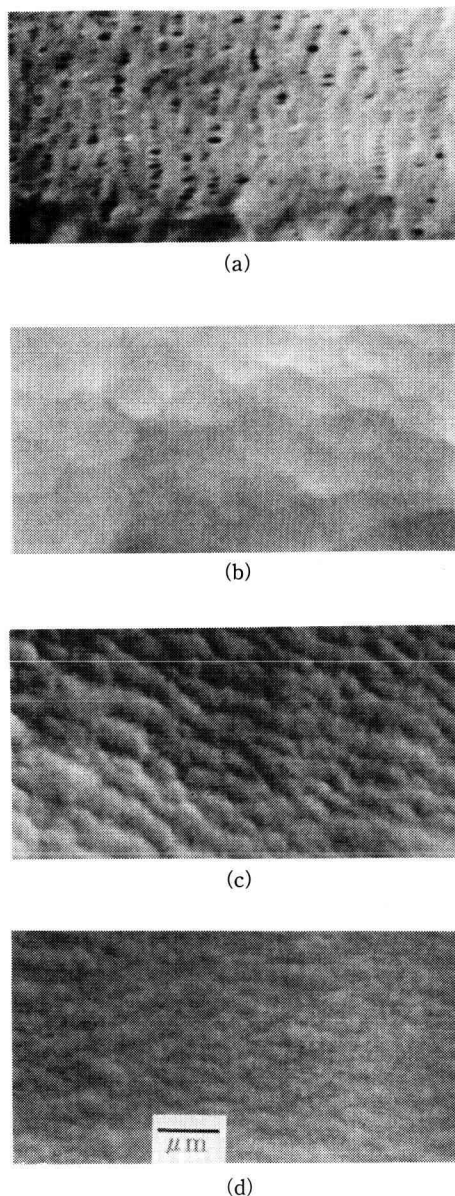
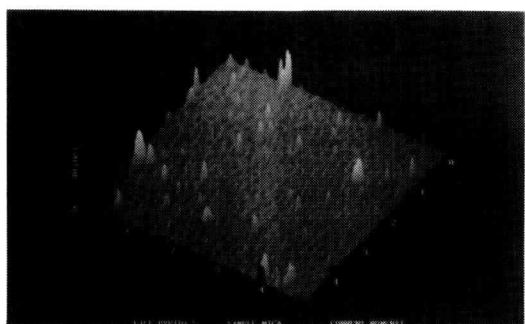


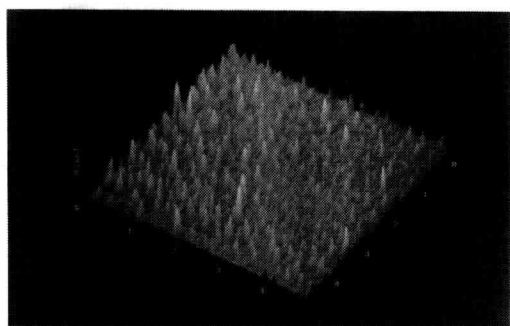
Fig. 3-1. SEM images of plasma polymerized films of nitrogen-containing aromatic compounds. (a) PP membrane, (b) Pyrrole, (c) Pyridine, and (d) Aniline. Plasma conditions: 55 W, 0.6 Torr, 30 min, Substrate: PP membrane



(a)



(b)



(c)

Fig. 3-2. AFM images of plasma polymerized surfaces of nitrogen-containing aromatic compounds. (a) Pyrrole, (b) Pyridine, and (c) Aniline. Plasma conditions: 55 W, 0.6 Torr, 1 sec, Substrate: mica

膜にはくぼみは認められず、膜上に多数の重合物の堆積層がみられた。これはアニリンは初期段階から重合形態がピロール、ピリジンと多少異なると推察される。

プラズマ短時間領域における重合膜の形成過程 プラズマ重合では1秒間で薄膜が生成できることがAFM観察から明らかになった。重合時間に伴うプラズマ重合膜の表面変化をピロールについて Fig. 3-3 に示した。照射時間1秒から5分間までのものである。照射1秒間で形成した重合膜は、徐々に膜表面がフラット化され、1分後には平均表面粗さ 8\AA となる。2分後には新たな重合物が堆積し、重合膜表面の凹凸はほとんどなくなるが、5分後は、 6\AA の平均表面粗さをもつ膜に成長していくことがわかった。このような重合膜の厚化過程は、3種類のいずれのモノマーでも初期段階の表面構造で多少の違いは認められるものの大方は同様な過程を進むものと考えられた。

プラズマ短時間領域における重合膜の形成過程を和佐らの報告⁴⁾を参考にして、われわれのAFM分析から、次のように推察した。まず、プラズマ中にモノマーが導入されると活性化される。活性化されたモノマーはマイカ基板上の格子欠損などに付着する。この基板は付着した活性化モノマーが核となり、新たな活性化モノマーが核と核との間を埋めるように付着していく。このような過程を経て、重合膜表面はフラット化していく。さらに、繰り返し表面がフラットな膜を形成し、厚化していくものと考えた。

4. ま と め

ピロール、ピリジン、アニリンの3種類を同一条件下に、プラズマ照射時間を変えて、それぞれの重合薄膜を作製した。重合薄膜の重量の変化、FT-IR³⁾等を参考にしながらSEM、AFM観察を行って、プラズマ重合の初期における重合物の堆積過程の形態の変化から薄膜が形成されて厚化していく機構について考察を行った。

プラズマ照射時間が短くプラズマ重合膜が薄い場合、特に短時間領域の薄膜の解析にAFMを用いた。いずれのモノマーでもプラズマ照射1秒間で重合物の形成が確認された。さらに、秒～分単位の時系列的に得られた像の解析から堆積速度を推定した。AFMの使用により、SEM、FT-IR等の分析手段では追跡不可能な領域での薄膜形成過程を調べることができた。

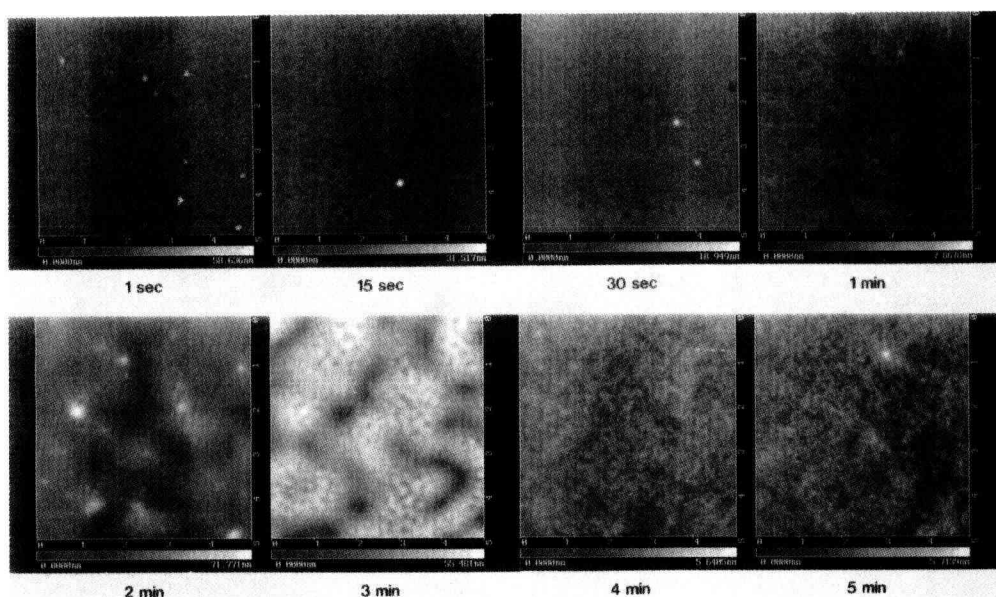


Fig. 3-3. AFM image of plasma polymerized surface of pyrrole. Plasma conditions: 55 W, 0.6 Torr, 1 sec~5 min, Substrate: mica

文 献

- 1) Y. Osada and M. Hashizume, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **19**, 369 (1981).
- 2) 穂積啓一郎, 北村啓介, 橋本博史, 高分子論文集, **38**, 649 (1981).
- 3) (a) M. Tazaki, Y. Aizawa and T. Homma, *Chem. Lett.*, **1994**, 1905.
(b) Y. Aizawa, M. Tazaki and T. Homma, *Polym. Prep. Jpn.*, **44**, 771 (1995).
- 4) 和佐清孝, 早川 茂, “薄膜化技術” 第2版 pp. 20~22, 共立出版 (1992).

第4章 水熱条件下における CeO_2 の結晶成長に及ぼす温度の影響

神谷 倫代・伊熊 泰郎

1. はじめに

酸化セリウムは、酸化数が3 (Ce_2O_3) と4 (CeO_2) の2種類が良く知られている。この CeO_2 は3価と4価のCe間の酸化還元電位が低く、種々の触媒作用を

有している。また、 CeO_2 は螢石構造で酸素拡散係数が大きいことから酸素イオン導電体としての応用も検討されている。この CeO_2 粉末の合成には各種の方法が考えられるが、ち密で数 $10\ \mu\text{m}$ の単結晶を成長させる方法に水熱処理がある。谷ら^{1,2)} は水熱条件下において CeO_2 の単結晶育成に及ぼす鉍化剤の効果を研究した。しかし、水熱温度が結晶の大きさに与える影響については知られていない。そこで、本研究では、各種温度における水熱処理によって酸化セリウムを結晶成長させ、評価した。

2. 実験方法

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (レアメタリック社 99.9%) の0.2 M 水溶液 50 ml を攪拌しながら NH_4OH 水溶液 10 ml を滴下して得られた沈殿 (CeO_2) を吸引ろ過し、純水でよく洗浄を行い、約 90°C で 48 h 乾燥し、粉末試料とした。鉍化剤である 5M- LiOH 水溶液と粉末試料を金のチューブに入れて口を三方締めで封じた後、日機装テストチューブ型ポンペ利用水熱合成装置にセットし、各種温度 ($300^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$)、一定圧力 (100 MPa) で 3 h ホールドして水熱処理を行った。このようにして得られた試料をろ過、洗浄 (純水) して約 90°C で 24 h 乾燥後、電子顕微鏡 (TEM, SEM) で観察した。電子

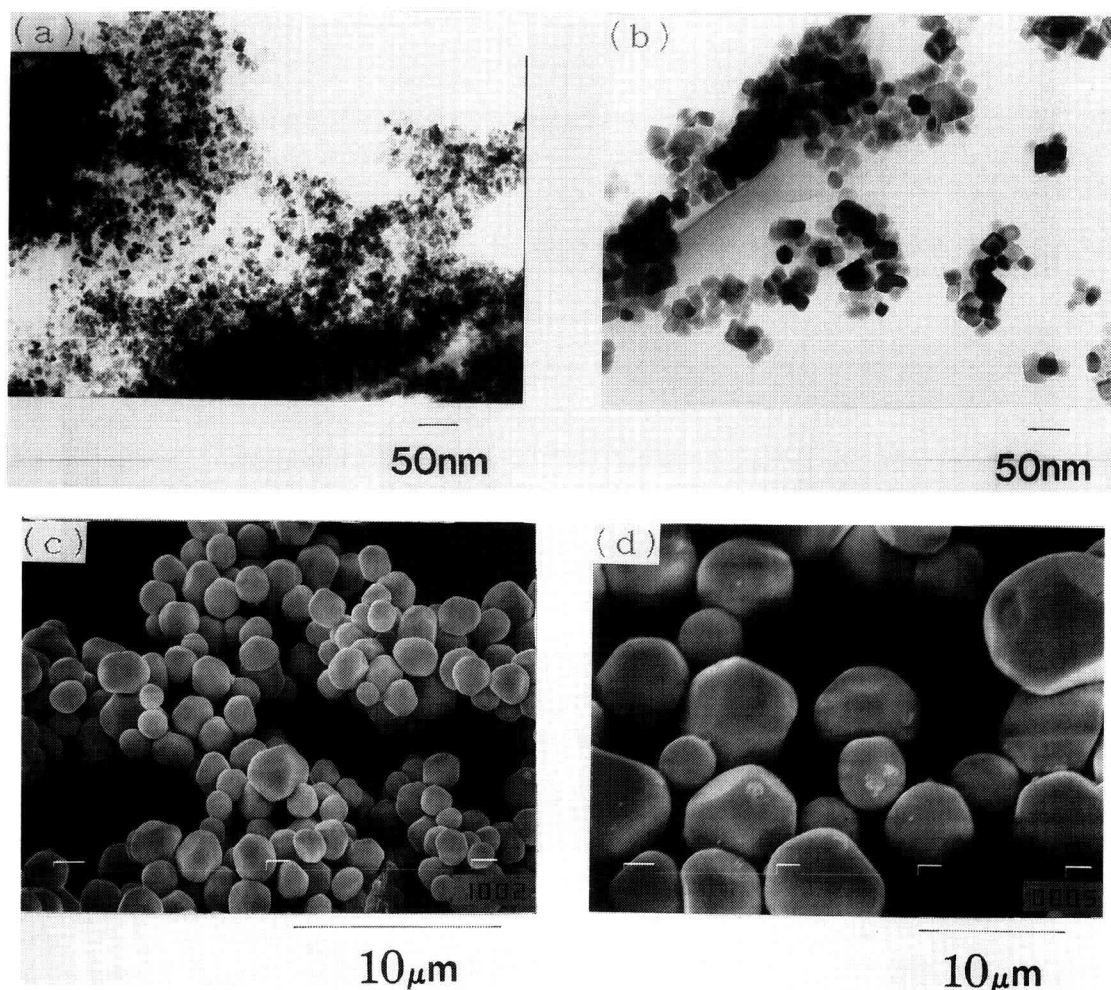


Fig. 4-1. SEM and TEM micrographs of CeO_2 powders; (a) before hydrothermal treatment (TEM), (b) after hydrothermal treatment at 400°C (TEM), (c) at 600°C (SEM), and (d) at 800°C (SEM).

顕微鏡写真上にランダムに引いた線のうち、粒子部分の長さを約20~30個計測し、その平均値を1.5倍して試料の粒径とした。

3. 結果と考察

Fig. 4-1に未処理の粉末試料, 400°C , 600°C , 800°C で水熱処理した試料の電子顕微鏡写真を示す。これらの写真から、未加熱の試料は10 nm以下の微細な粒子であったが、水熱処理を行うと 400°C で約30 nm, 600°C で約 $2.5\mu\text{m}$, 800°C で約 $8.7\mu\text{m}$ に粒成長したことが分かる。粒子の形は 300°C の水熱処理ではほとんど球形だったが、 400°C では立方体になり、 500°C で形がく

ずれ始め、 $600\sim 800^\circ\text{C}$ では形がくずれたまま大きくなった。これらのことから、水熱処理の温度が高くなるにつれて酸化セリウムの粒子は大きくなることが分かった。しかも、粒子が大きくなると平らな面が出てくることから、特定の面の表面エネルギーが小さいことが考えられる。この顕微鏡写真からは断定できないが、それらは $\{100\}$ または $\{111\}$ 面であるだろう³⁾。なお粉末試料の色は、水熱処理で変化し、未処理と 300°C の水熱処理で黄色、 400°C で淡黄色、 $500\sim 800^\circ\text{C}$ で白色となった。

粒子の成長速度は何らかの熱活性過程と関係するので、水熱処理における粒成長を詳細に知るため、 $\log d$

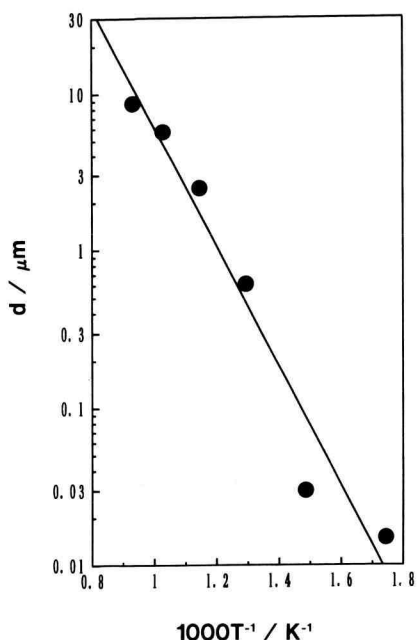


Fig. 4-2. $\log d$ vs $1/T$ of CeO_2 powder after hydrothermal treatment.

を $1/T$ に対してプロットしたグラフを Fig. 4-2 に示す。ここで d は粒径, T は絶対温度である。これらはほぼ直線にのったので, アレニウスの式を使って, Fig. 4-2 の直線の傾きから活性化エネルギーを求めると 72.3 kJ/mol であった。この見かけの活性化エネルギーが, 水熱処理におけるどの段階のものであるかは今後の検討課題である。

4. ま と め

細かい酸化セリウム粒子を各種温度で水熱処理したところ, 結晶成長し, 処理温度が高くなるほど粒径が大きくなることが分かった。そして, これに伴って粒子の形や色も変化した。この粒径のアレニウスプロットから水熱処理における見かけの活性化エネルギーを求めると, 72.3 kJ/mol であったが, これが何に対応するかは確定できなかった。

文 献

- 1) E. Tani, M. Yoshimura and S. Somiya, J. Mater. Sci. Lett., **1**, 461-462 (1982).
- 2) E. Tani, M. Yoshimura and S. Somiya, Rep. Res. Lab. Engrg. Mater., Tokyo Inst. Tech., No.

8, 47-53 (1983).

- 3) 黒田登志雄, 結晶は生きている, サイエンス社, 169-179 (1994).

第5章 化学架橋型ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)ゲルの膨潤挙動

和田 理征・岡部 勝

1. 緒 言

N-イソプロピルアクリルアミド [以後 NIPA と略記: Fig. 5-1(a) 参照] に 4 官能性の架橋剤である N, N'-メチレンビスアクリルアミド [以後 BIS と略記: Fig. 5-1(b) 参照] を導入した化学架橋型ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)ゲル (以後 PNIPA と略記) を合成した。そして, 水-アルコール混合溶媒中での膨潤挙動を調べ, この種のゲルの膨潤に及ぼす溶媒の効果を調べた。

2. 実 験

2.1 試 料

イーストマン・コダック社製の NIPA を以下のようにして精製した。ベンゼン 10 ml に約 15 g の NIPA を溶かし, 冷却した n-ヘキサン中にこの溶液を入れて, NIPA を再沈殿させた。次に, これを濾過して取り出し, 真空中で乾燥させた。このようにして精製した NIPA に架橋剤として BIS, 開始剤として α, α' -アゾ

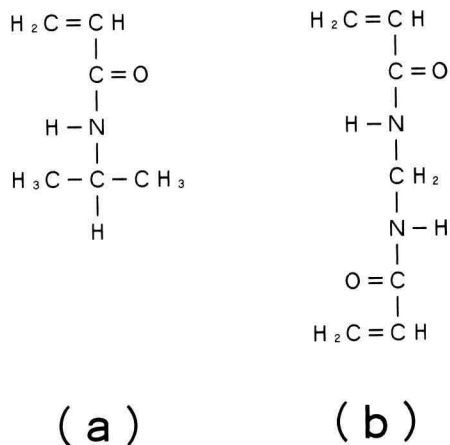


Fig. 5-1. Structural formulas of NIPA (a) and BIS (b).

ビスイソブチロニトリル (AIBN) を入れ、さらにベンゼン/アセトン混合溶媒を所定量加え、62°C の恒温槽で約 2 時間ラジカル重合させた。合成したゲルをビーカーから切り離し、これをベンゼン中に入れ暗所で未反応のモノマーを除去した(約 3 日間)。次に、ベンゼンで膨潤したゲルを 4~8 等分し、アスピレーターで減圧乾燥させ、更に真空乾燥器内で充分乾燥させて乾燥ゲルを得た。

2.2 膨潤比の測定

2.2.1 単一溶媒(水またはアルコール)中での膨潤

W_p を乾燥ゲルの重量とし、 W_s をゲル中の溶媒重量として、ゲルの膨潤比を W_s/W_p で算出した。5 種類のゲル(試料名: MBA 0.068, MBA 0.055, MBA 0.045, MBA 0.039, MBA 0.034) をそれぞれ単一溶媒中に浸し、25°C の恒温槽に入れ、1 日 1 回膨潤比 W_s/W_p を測定した。

2.2.2 混合溶媒(水-アルコール)中での膨潤

混合溶媒中での膨潤比も単一溶媒と同様に算出した。1 種類のゲル (MBA 0.045) を水-アルコール混合溶媒中(アルコール濃度 0, 20, 40, 50, 60, 80, 100 vol%) に浸して 25°C の恒温槽に入れ、約 1 カ月間放置して膨潤平衡に達したのち、膨潤比 W_s/W_p を測定した。

3. 結果及び考察

3.1 単一溶媒中での膨潤挙動

Fig. 5-2, Fig. 5-3 は重合したゲルをそれぞれ 25°C のアルコール (MeOH, EtOH, 1-PrOH, 2-PrOH), 水中に入れ、縦軸に膨潤比 W_s/W_p , 横軸に膨潤時間 t (h) をプロットして得た結果である。

Fig. 5-2 の全体的な傾向としては、水よりもアルコールの方が PNIPA ゲルをより膨潤させることがわかる。また、アルコール類について比較すると、一般的にはアルキル基の短い第一級アルコールの方が、より膨潤させるように思われる。

一方、Fig. 5-3 に示した架橋剤 (BIS) の量に着目すると、架橋剤の量が少ない MBA 0.034 の方が他のゲルより最も膨潤していることがわかる。更に Fig. 5-4 に示した SEM 像について比較すると、BIS の多い (a) と BIS の少ない (b) の表面には大きな差が見られる。架橋剤の多い (a) のゲルの表面は球状になっているのに対し、架橋剤の少ない (b) のゲル表面はフラットになっている。これは、BIS の量が増えると BIS の粒子が NIPA より成長し、BIS の粒子がより rigid な構造となり¹⁾、これが膨潤比を低下させていると考えられる。

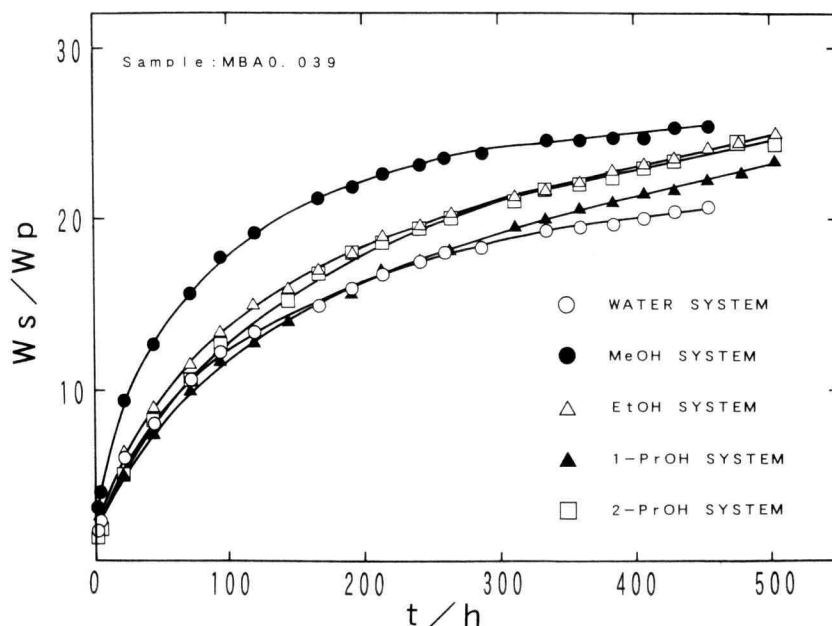


Fig. 5-2. Swelling curves of PNIPA gels in water and alcohol.

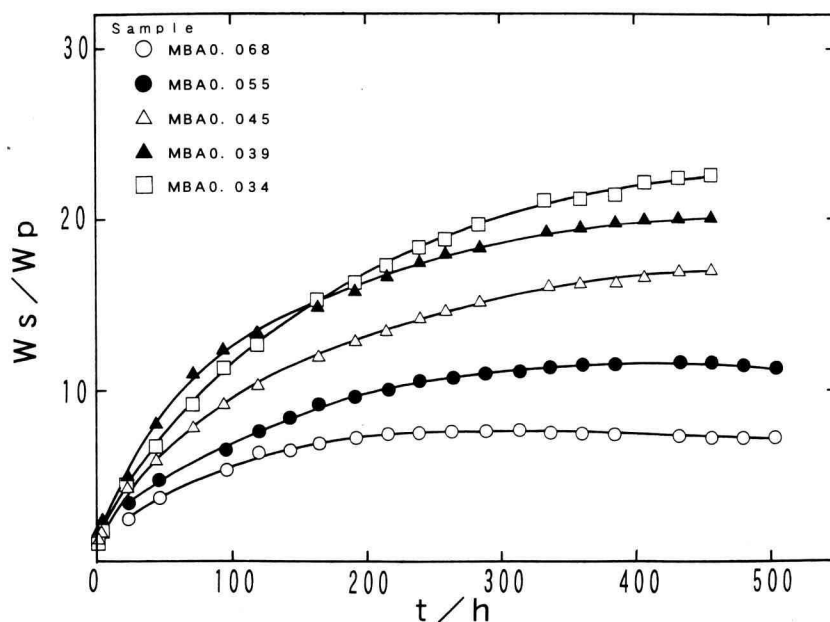


Fig. 5-3. Swelling curves of PNIPA gels in water.

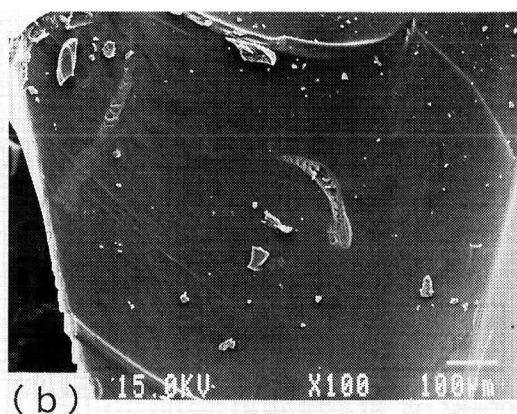
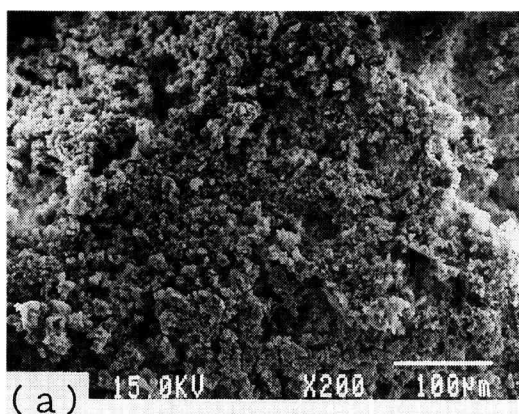


Fig. 5-4. SEM photographs of PNIPA gels:
 (a), BIS content=0.273 mol%;
 (b), BIS content=0.045 mol%.

3.2 混合溶媒中での膨潤挙動

Fig. 5-5 は重合した PNIPA ゲル (MBA0.045) を適当な大きさに切り分け、混合溶媒中 (水-アルコール) に約 1 カ月間浸し、膨潤平衡に達した後、膨潤比を測定したものである。縦軸に膨潤比 W_s/W_p をとり、横軸にはアルコール濃度 X_{AL} (vol%) がプロットしてあ

る。全体的に、アルコール濃度が約 50 vol% を境に収縮領域と膨潤領域とに分かれ、膨潤から収縮、収縮から膨潤する領域で体積相転移を起こしていることがわかる。

これは、PNIPA ゲルは電気陰性度の高い O や N の原子を含むので、ゲルが収縮する領域 ($X_{AL} < 50$ vol%)

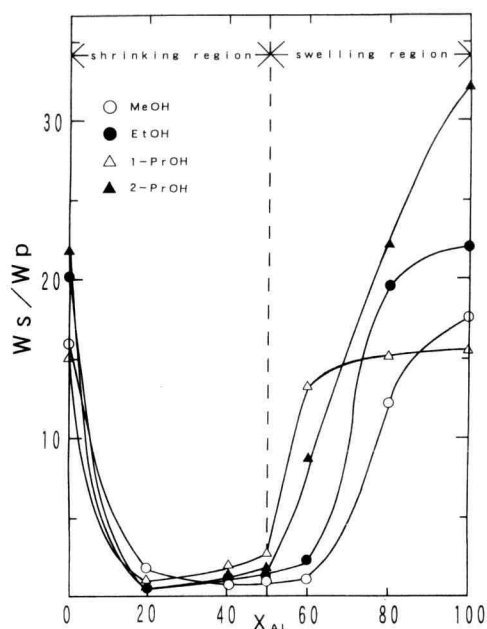


Fig. 5-5. Swelling curves of PNIPA gels in water-alcohol mixtures as a function of fraction of alcohol.

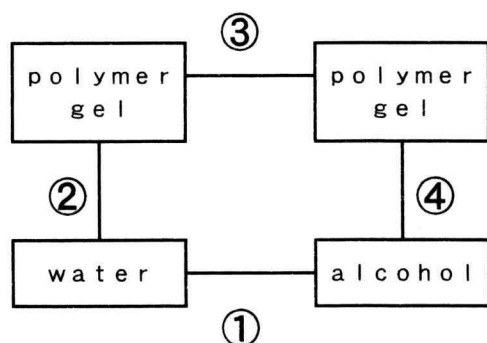


Fig. 5-6. Hydrogen bonding between polymer gel and solvents.

では、C=O による高分子間同士の水素結合が高分子-溶媒間より強く作用し、その結果、高分子はコンパクトな形態をとるようになりゲルの体積が収縮すると考えられる。つまり、Fig. 5-6 に示すように、①の水-アルコール間の水素結合が強いために、②及び④の間の水素結合が弱くなり、③の間で水素結合を形成し収縮すると考えられる。これに対し、アルコール濃

度が高くなると、①、②、③の間の水素結合が弱くなり、④の間で水素結合を形成して膨潤すると考えられる。②の水と高分子ゲルとの間にも水素結合が存在していると考えられるが、この間での水素結合は弱いので、④の間で水素結合を形成すると考えられる。これに対し、N-H による水素結合はあまり敏感に作用しないと考えられる^{2,3)}。

文 献

- 1) 上條由紀子ら, 高分子学会予稿集, **42**, 3121 (1993).
- 2) 岡部 勝, 海外高分子研究 (高分子学会編), **40**, 12 (1994).
- 3) K. Mukae, et al., *J. Phys. Chem.*, **97**, 737 (1993).

第 6 章 ポリオレフィン溶液の結晶化とサーモクロミズム

渡辺 晃史・岡部 勝

1. 緒 言

アイソタクチックポリプロピレン (iPP) などのポリオレフィン類をベンゼンなどの有機溶媒に溶解させて冷却すると、溶液からのポリマーの結晶化にともないゲル化が起こり、自然光の下で呈色現象を示す。しかも、系の温度を上昇させると青→紫→橙→黄へと色の変化が起こり、この変化は温度により可逆的である。このような現象は一般にサーモクロミズム現象とよばれているが¹⁾、現在のところ発色メカニズムの詳細は不明である。

本研究ではこの現象の知見を得るため、呈色するということから可視領域における透過光のスペクトルに着目し、その測定により発色メカニズムの検討を行った。また、iPP などのポリオレフィン類は、熱溶液からポリマーが結晶化する際、その熱処理条件に応じて(例えば、急冷操作あるいは徐冷操作によって)、種々のモルフォロジーをもつ結晶が生成することが知られている²⁾。そこで、系内に生成している結晶のモルフォロジーと本現象との相関性について調べるため、走査型電子顕微鏡による結晶のモルフォロジーの観察を行い、検討した。

2. 実 験

2.1 試料および溶媒

試料には昭和電工(株)より提供されたアイソタクチックポリプロピレン(試料名: PP-6)を使用した。この試料の物性値を Table 6-1 に示す。試料はあらかじめ還流下でベンゼンに完全に溶解させ、これを冷メタノールに入れて沈殿させた後、吸引ろ過し、真空乾燥させた。

溶媒には、その種類により呈色状態が異なるかどうかを調べるために、ベンゼンとデカリンの2種類を使用した。これらは通常の硫酸洗浄法により精製し、乾燥後、単蒸留を行った。

2.2 ゲルの形成方法および呈色状態の観察方法

ガラス管の下端を閉じたものの中に、所定の濃度となるように試料と溶媒を入れ、上端を封じた。このアンプルを湯浴中に入れ、いったん約 130°C で完全に試料を溶解させた後、0°C で 10 分間冷却した。その後、室温で 24 時間静置し、アンプル内にゲルを生成させた。

このアンプルを恒温槽に移し、温度を上昇させながら自然光の下で色の観察を行った。

Table 6-1. Typical physical properties of isotactic polypropylene^{a)}

Sample	Density g cm ⁻³	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$ (GPC)	α %	T_m^0 °C
PP-6	0.901	25.8	35.2	158.0

^{a)} \bar{M}_w , weight-average molecular weight obtained by GPC; α , degree of crystallinity estimated by DSC; T_m^0 , melting temperature of the sample determined by DSC.

2.3 分光光度計による透過率の測定

アンプル内の熱溶液をセルに移し、そのセルを 0°C で 10 分間冷却し、セル内にゲルを生成させた。この系を分光光度計で 0°C, 25°C, 35°C, 45°C, 55°C, 65°C と温度を上昇させ、透過率の測定を行った。この時、温度を変化させた後は、分光光度計の測定値が安定するまで放置し、安定してから値を採取することに注意した。

2.4 結晶のモルフォロジーの観察方法

アンプル内のゲル中に生成している結晶のモルフォロジーが呈色現象に何らかの影響を与えているのではないかと考え、走査型電子顕微鏡 (SEM) で結晶の観察を行った。第 1 段階として、溶媒の違いによるモルフォロジーの差が呈色現象に影響を与えるかを調べるために、前節の 2.2 の方法で作製したゲル(急冷操作)を凍結乾燥させ、これを SEM で観察した。

次に、冷却方法によるモルフォロジーの差が、本現象にいかなる影響を与えるかを調べるために、徐冷操作により作製したゲルについても観察を行った。上と同様に、いったん約 130°C で完全に試料を溶解した後、100°C の湯浴中で 1 時間静置した。次に、95°C の湯浴中に移し、89°C まで 0.5°C/12 h の速度で徐々に冷却した(95°C 前後で iPP の結晶化が起こり始める)。最後に、室温まで徐々に冷却し、室温で 24 時間静置しアンプル内にゲルを生成させた。これを急冷操作の場合と同様に凍結乾燥させ、SEM による観察に使用した。

3. 結果および考察

3.1 呈色状態

前節の 2.2 の方法により生成したベンゼン系およびデカリン系ゲルの呈色状態の観察を行った。ベンゼン

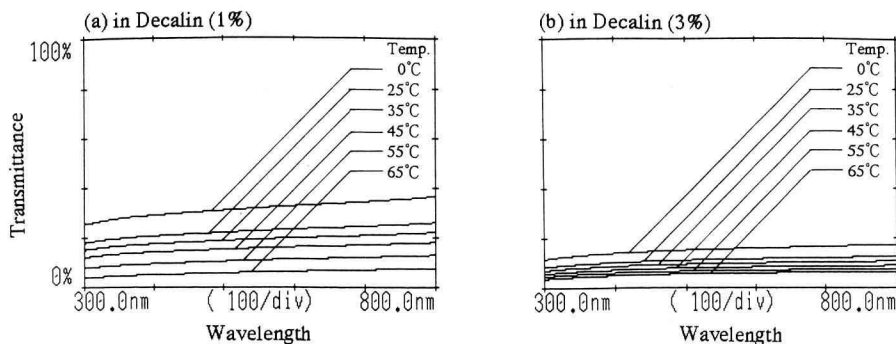


Fig. 6-1. Transmitted-light spectra of 1% iPP gel in decalin (a) and 3% iPP gel in decalin (b).

系のものは0°Cで冷却を行った結果、溶液からのポリマーの結晶化にともないゲル化が起こり、自然光のもとで青色を呈色した。さらに系の温度を上昇させると25°Cで紫、35°Cで橙、45°C以上では黄色を呈色し、この温度による色の変化は可逆的に起こった。これに対し、デカリン系のものは溶液からのポリマーの結晶化にともない白色ゲルを生成し、呈色現象を示さなかった。以上のことから、呈色現象は用いる溶媒に依存することが明らかとなった。

また、呈色現象が濃度に対して依存性があるか否かを調べるために、ベンゼン系の濃度を1%、2%、3%、6%と変化させ、呈色状態の観察を行った。その結果、この系の濃度が増加するにつれ、呈色状態の濃さは増したが、呈色する色に変化はなかった。

3.2 分光光度計による透過率の測定結果

分光光度計で測定した系の温度と透過率の結果をFig. 6-1とFig. 6-2に示す。いずれのグラフも、縦軸が

透過率で、横軸が波長である。Fig. 6-1の(a)と(b)はともにデカリン系で濃度がそれぞれ1%と3%のものである。これに対し、Fig. 6-2の(a)と(b)はともにベンゼン系で、濃度がそれぞれ1%と3%のものである。Fig. 6-1とFig. 6-2を比較すると、Fig. 6-1は波長に対し透過率がほぼ一定でなめらかな直線を示しているのに対し、Fig. 6-2では、ある特定の波長でピークが現れており、これが温度の上昇にともない低波長側へシフトしている。なお、呈色現象を示したベンゼン系のものには、そのとき呈色した色も同時に図に記載した。また、ベンゼン系に現れているピークおよびバレーの波長と透過率の値をTable 6-2に示す。Fig. 6-1の(a)と(b)では、系の温度を変えた場合、波長を変化させても透過率はほぼ一定である。これは、溶液からのポリマーの結晶化に伴い生成した白色ゲルにより光が全光散乱されているためと説明できる。

呈色現象を示したFig. 6-2では、ある特定の波長で

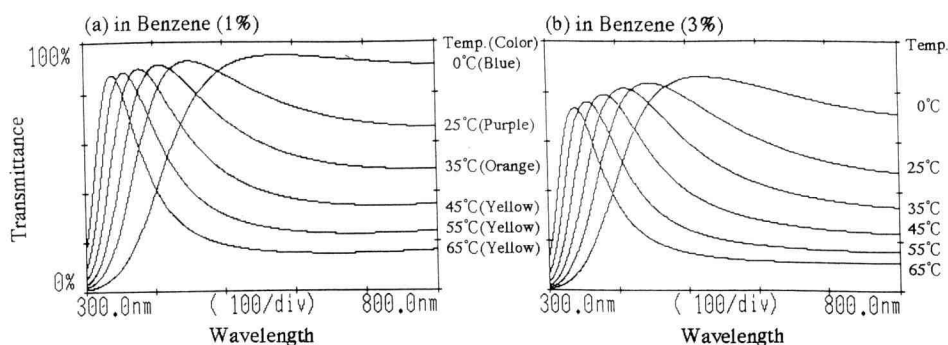


Fig. 6-2. Transmitted-light spectra of 1% iPP gel in benzene (a) and 3% iPP gel in benzene (b).

Table 6-2. Relation between transmitted-light spectra and wavelength in benzene

Temperature [°C]	Concentration 1%				Concentration 3%			
	Peak		Valley		Peak		Valley	
	Wavelength [nm]	Transmittance [%]	Wavelength [nm]	Transmittance [%]	Wavelength [nm]	Transmittance [%]	Wavelength [nm]	Transmittance [%]
0°C	579.0	95.2	—	—	517.0	86.1	—	—
25°C	453.0	92.7	—	—	450.0	83.5	—	—
35°C	410.0	91.4	—	—	413.0	81.4	—	—
45°C	380.0	89.8	726.0	34.4	383.0	78.8	—	—
55°C	358.0	88.6	690.0	23.2	359.0	76.0	—	—
65°C	341.0	87.4	640.0	15.2	342.0	73.6	—	—

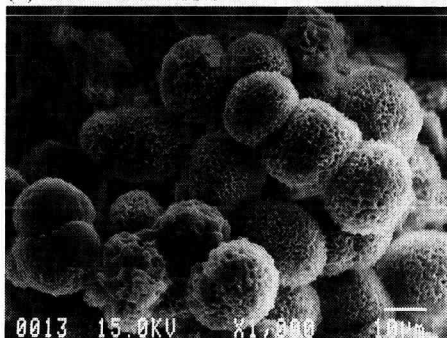
Table 6-3. Relation between wavelength and color

Wavelength (nm)	Color	Complementary Color
400~435	Purple	Yellow-Green
435~480	Blue	Yellow
480~490	Green-Blue	Orange
490~500	Blue-Green	Red
500~560	Green	Red-Purple
560~580	Yellow-Green	Purple
580~595	Yellow	Blue
595~610	Orange	Green-Blue
610~750	Red	Blue-Green
750~800	Purple-Red	Green

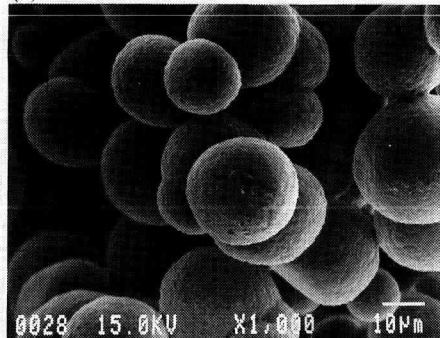
ピークが現れている。ここで、Table 6-3 に実際の色と波長の関係を示す。このように、測定されたピークの波長に対応する色と実際に観察できる色と比較すると、両者は必ずしも一致していない。この原因については不明ではあるが、呈色現象を示さないデカリン系の測定結果から説明されるように、可視領域において光が全光散乱されていないことから考えると、自然光が選択的に散乱されているためではないかと考えられる。

次に、濃度に対する依存性を調べるために、Fig. 6-1 の (a) と (b) を比較し、更に Fig. 6-2 の (a) と (b) を比較した。濃度を 1% から 3% へと上昇させると透過率は低下するが、濃度が濃い場合、薄い場合どちらも同じ挙動を示している。また、Table 6-2 に示すように、濃度が 1% のものと 3% のもののピーク位置での波長は、実験誤差と考えられる範囲で一致しており、透過

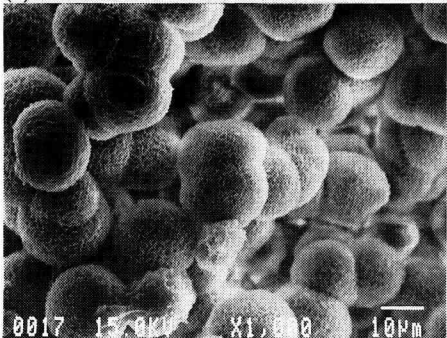
(a) in Benzene at 11%



(b) in Decalin at 11%



(c) in Toluene at 11%



(d) in Cyclohexane at 11%

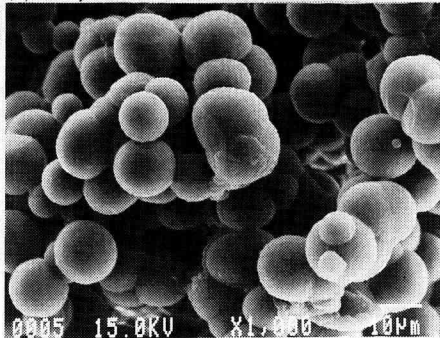


Fig. 6-3. Scanning electron micrographs of (PP-6)-benzene gel, (PP-6)-decalin gel, (PP-6)-toluene gel, and (PP-6)-cyclohexane gel with the same concentration of 11 g/100 cm³: (a), (PP-6)-benzene system; (b), (PP-6)-decalin system; (c), (PP-6)-toluene system; (d), (PP-6)-cyclohexane system.

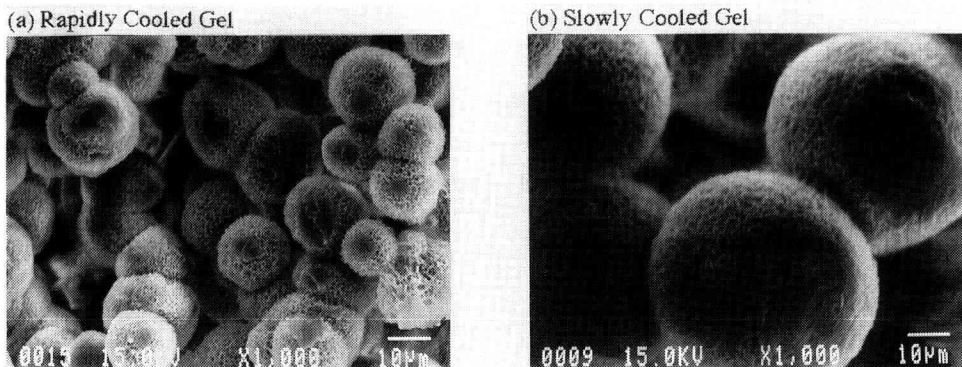


Fig. 6-4. Scanning electron micrographs of (PP-6)-benzene gels with the same concentration of 11 g/100 cm³: (a), rapidly cooled gel; (b), slowly cooled gel.

率が低下しているだけである。これらの結果は、前節の3.1で記述したように、系が呈色する色は濃度には依存しないことを定性的に示唆しているものと言える。

3.3 結晶のモルフォロジーと呈色現象の相関性

SEMで撮影した結晶のモルフォロジーの写真をFig. 6-3に示す。(a)がベンゼン系で、(b)がデカリン系である。これらの写真を比較すると、どちらも結晶サイズはほぼ同程度の球晶であることが分かる。しかし、呈色現象を示すベンゼン系の結晶表面はポーラス状になっており、呈色現象を示さないデカリン系のものとは明らかに異なっている。この結晶表面が呈色現象に影響を与えているのではないかと考えられる。そこで、他の呈色現象を示す溶媒（トルエン）と、呈色現象を示さず白色ゲルを生成する溶媒（シクロヘキサン）を用いて、上と同様に急冷操作により作製した結晶のモルフォロジーの観察をSEMにより行った。Fig. 6-3(c)に示したトルエン系の結晶表面は、Fig. 6-3(a)に示したベンゼン系のものと同様にポーラス状になっている。これに対し、Fig. 6-3(d)に示したシクロヘキサン系の結晶表面は、Fig. 6-3(b)に示したデカリン系のものと同様のモルフォロジーを示している。これらの結果から判断すると、呈色現象はある特定の溶媒による結晶表面のモルフォロジーにより起こる現象ではないかと推測される。また、呈色現象が結晶表面により起こっているとすると、温度により呈色状態が変化するのは

膨潤状態にある結晶表面が系に加えられる温度により変化するためではないかと考えられる。

次に、冷却方法のこととなる操作により作製したベンゼン系ゲルの結晶のモルフォロジーを、SEMにより撮影した写真をFig. 6-4に示す。(a)が急冷操作によるもので、(b)が徐冷操作の場合である。どちらの結晶も球晶ではあるが、徐冷操作によるものは、約3~5倍程度大きく成長している。結晶表面は、どちらもポーラス状になっている様子が観察できる。また、急冷操作および徐冷操作により作製したゲルの呈色状態を比較すると、徐冷ゲルが急冷ゲルより若干白みがかっているが、呈色している色は同じである。

急冷、徐冷いずれのゲルでも結晶表面がポーラス状であり、呈色現象を示すという事実は、本現象が結晶表面により起こるということを示唆しているといえる。また、徐冷操作によるゲルの呈色状態が急冷操作によるゲルより若干白みがかっているのは、詳細は不明であるが、結晶が大きく成長しているためであると推測される。

文 献

- 1) H. Fujimatsu and S. Kuroiwa, Colloid and Polymer Sci., **265**, 938 (1987).
- 2) 例えば、岡部 勝, 三井和博, 松田英臣, 高分子論文集, **46**, 681 (1989).