

# 分析電子顕微鏡システム利用研究成果、その VII

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: VII  
Committee of Electron microscope system

## Abstract

Some of the works that have been performed with the electron microscope system during the period from spring 1995 to spring 1996 are presented. They include: 1) a study of a composite foam of polyurethane and polypyrrole, 2) characterization of fine BaTiO<sub>3</sub> powder annealed at several temperatures, 3) sinusoidal profile decay in single crystal MgO, and 4) gelation of poly(vinylidene fluoride) in organic solvents and morphology of gel.

Keywords: polypyrrole, ferroelectrics, AFM (atomic force microscope), thermoreversible gel.

## 第1章 ビロールの重合による多孔質ポリウレタンシート の電導化

田崎美智子・本間 輝武

### A Study of a Composite Foam of Polyurethane and Polypyrrole

#### 1. 緒論

ビロール(Py)を酸化すると導電性のポリピロール(P Py)が生成する。高分子を担体として PPyとの複合体を得て高分子を電導化する試みは、各種報告<sup>1, 2, 3, 4)</sup>されているが、多孔性のゴムシートを担体としたものについてはわずかに賀ら<sup>1)</sup>のものがあるだけである。しかしその複合体についての力学的考察はなされていない。定性的部分もあるが、ここでは多孔性ポリウレタン(PU)/PPy複合体を作り、その電導性および力学的性質について検討した。特に基質の多孔体の力学的物性の変化に注目してこの実験を行った。

#### 2. 実験

#### 2.1 試料および試薬

多孔体ポリウレタン(PU)は〔株〕イノアック製多孔体シート(厚さ, 2 mm)ポロン<sup>®</sup>(H-48)比重0.48]を用いた。これは図1-1のSEM像に示す様な多孔性の弾性体である。ビロール(Py)は減圧蒸留で精製した。塩化鉄(III)(FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O), アセトンおよびアルコールは試薬特級をそのまま用いた。

#### 2.2 ビロールの重合

PU試料を減圧下で脱気してから FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>Oのエタノール溶液に浸せきし、その後常圧にもどした。圧縮して試料セル中に入った余分の FeCl<sub>3</sub>溶液を取り除いた。この試料をデシケータ中に保持し、減圧下に室温でビロール(Py)を注入して気化させた。Py注入量はPyの飽和蒸気圧を維持できる程度とした。30分放置後、常圧に戻した。生成した複合体試料は、水およびアセトンで洗浄液が着色しなくなるまで洗浄を繰り返した。減圧乾燥しPU/PPy複合体を得た。

#### 2.3 ポリウレタン/ポリピロール(PU/PPy)複合体の電導率と機械的強度の測定

ポリウレタン/ポリピロール複合体(PU/PPy)の電導率は四探針法で測定した。機械的強度は動的粘弾性測定器(レオバイブロン, DDC-II-C, (株)東洋ポールドウィン)を用いて振動数 110Hzで貯蔵弾性率(E')と損失

\* 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(1996年9月現在)。

弾性率 ( $E''$ ) および  $\tan \delta$  を求めた。PU および PU/PPy の複合体の微細構造は SEM により観察した。

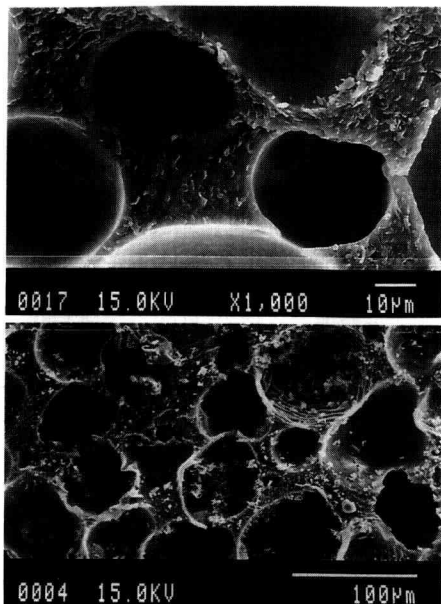


Fig. 1-1 Scanning electron micrographs of (a) porous PU and (b) PU treated with Py.

### 3. 結果および考察

#### 3.1 PU 中での PPy 生成の確認

本実験に用いた PU は 図1-1に示す様なオープンセルをもつから、 $\text{FeCl}_3$  溶液および Py 蒸気は、2.2で述べた注入法によるとすべてのセル内に分布するものと思われる。図1-1に示した SEM 像 (Py 処理前後の PU 多孔体) を調べると、オープンセル壁面に PPy とと思われる粒子の生成が認められる。その粒子について元素分析 (EPMA) を行うと Fe と Cl の存在が認められた。これらの PPy の形態も粒状から部分的にフィルム状のものが見られる (図1-2)。フィルム状の形態は別にシャーレ上で行った気液界面重合 PPy においても認められたし、宮田ら<sup>4)</sup>も報告している。粒状 PPy とフィルム状 PPy の形態的相違が重合機構とどのように対応しているのかは明かではないが、気液界面での重合において生成する PPy 膜の気相側 (つまり Py 蒸気に接している側) が外観的に平滑であることからみると、オープンセル内でセル壁面上の  $\text{FeCl}_3$  溶液と Py 蒸気の接触界面において成長した PPy の一部と見られる。このような点から本実験では PU オープンセル内において気液界面重合が行われていることが理解できる。

#### 3.2 電気伝導率 ( $\sigma$ )

木瀬ら<sup>1)</sup>は気液界面重合での PPy 生成において、 $\text{FeCl}_3$  の含量、重合時間、温度等の因子が生成 PPy の量および複合体の電気伝導率 ( $\sigma$ ) に大きく影響すると報告している。本研究でも PPy 生成量や  $\sigma$  について同様のことが考

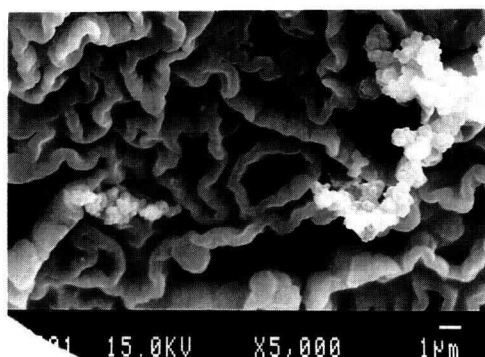


Fig. 1-2 Polymerized film PPy on the porous PU.

えられる。諸因子のうち特に大切なのはわれわれが濾紙/PPy 複合体<sup>5)</sup>の生成時に経験したことから、 $\text{FeCl}_3$  の濃度であると思われる。 $\text{FeCl}_3$  の濃度は当然生成 PPy 量に影響し同時に生成複合体の  $\sigma$  に影響するはずである。 $\text{FeCl}_3$  の濃度が 25% 付近までは、生成 PPy 量が直線的に増加するが、それ以上の高い濃度  $\text{FeCl}_3$  領域では PPy の生成の増加は緩やかであった。生成 PPy 量と  $\sigma$  の関係は生成 PPy 量 10% まで増加するが、これ以降はほぼ一定値に収斂していた。生成 PPy が一定の  $\sigma$  を示すためには連続していることが必要である。この連続性に対する障害は各セル間の連結部の開口部のクビレ部分と考えられる。SEM 像でみるとこの気孔クビレ部分での PPy の生成が認められる。したがって生成 PPy 量が PU の 10% 付近で一応の導電通路を形成してしまうものと考えられる。このような濃度が存在することは通常の高分子/導電体充填系によって観察されていた。充填剤の一定濃度を境として電導率  $\sigma$  が、すなわち濃度しきい値を越えると  $\sigma$  が一定値に収斂することは興味深い。

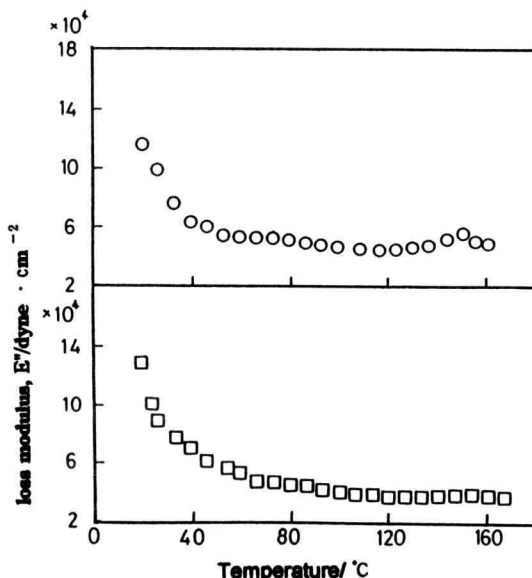


Fig. 1-3 Dynamic Young's modulus (loss modulus,  $E''$ ) of PU, (○): untreated, (□): treated with pyrrole.

### 3.3 PU/PPy複合体の力学的性質

このようにして生成した電導性PU/PPy複合体と複合前のPUの動的弾性率の測定を行った。損失弾性率をPU自体とPU/PPy複合体について図1-3に示す。図中の縦軸、つまり損失弾性率 ( $E''$ ) の値は、試料の断面積を多孔体そのものについて測ったものであるから見かけ上のものである。この状態でPUそのものとPU/PPy複合体を比較すると、PU/PPy複合体の力学的性質は複合前のとほとんど変化のないことがわかる。貯蔵弾性率と  $\tan \delta$  も同じ傾向であった。

前述した濾紙上にPPyを2.2で述べたと同じ方法で複合させると、固くなり濾紙のしなやかさはなくなる。この場合、生成したPPyをSEMで調べると、生成PPyは濾紙の繊維上に繊維を包みこむようにして密着性よくフィルム状に生成していた。しかしPU/PPy複合体の場合、モデル的に図1-4のように生成すると考えてみる。図示した(1)、(3)および(2)の部分はセルの壁面およびセルの開口連結部を示している。(1)および(3)のPPyは(2)のPPy部を介して連結しているがピンチ部である(2)でのPPyは(1)および(3)より少ないはずである。外部からの力学的刺激にたいしては(1)、(3)の部分はPPyの硬さがでて(2)の部分でその応答が柔らげられる結果、PUの初期の弾性的性質は大きく変化しないものと思われる。濾紙/PPy複

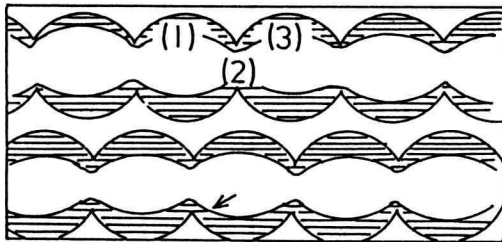


Fig. 1-4 Schematic representation of the polymerization of pyrrole on the PU cell walls.

合体のように固くならないことが理解できる。Py蒸気に本実験で使用したPU多孔体が接触すると膨潤して体積が1.5倍程度増加する。このことからみるとPU多孔体のポリウレタンはPyに親和性がある。しかし  $\text{FeCl}_3$  はPU多孔体との親和性はなく多孔体の表面に存在するだけである。したがってPPyは濾紙の場合と異なりPU多孔体壁面に存在するにとどまるはずである。したがってここで生成した多孔体PU/PPy複合体はセル壁面上で生成したPPyを多数のセル中に単純に包含しているものにすぎないと考えるべきであろう。そのような場合繰り返し力学的刺激によって  $\alpha$  の劣化がみられるであろうと考えられる。試料片を動的粘弾性試験機上で約 8 hr 連続的に 110Hz で振動歪を与え、その振動前と振動印加後の  $E'$  の変化を調べた。結果は  $E'$  はほとんど変化のないものであった。生成PPyが各セル中で外部刺激に対応して遍在していく等の変化がないためと考えられる。

### 4. まとめ

多孔体ポリウレタン(PU)のセル内部にピロールを塩化鉄(Ⅲ)を触媒として重合させて多孔体PU/PPy複合体を生成した。PU/PPy複合体の力学的性質はPU自身とほとんど同程度であったが、セル中に生成したPPyにより  $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  程度の導電率が与えられた。一般的にPPy複合体は固く脆くなるが、多孔体PU中に生成したPPyはセルの連続性のためにPUの柔軟性を保った状態で電導性を付与できた。

### 文献

- 1) 賀飛峰・尾本充・山本敏博・木瀬秀夫, 日本化学会誌, 1993, 296, 2) R.B. Bjorklund and I. Lundstrom, *J. Electr. Materials*, 13, 211 (1984) 3) 賀飛峰・尾本充・山本敏博・木瀬秀夫, 高分子論文集, 50, 665 (1993).
- 4) 小塩武明・宮田清蔵, 日本化学会誌, 1986, 348.
- 5) 本間輝武・田崎美智子, 神奈川工大研究報告B編, 18号, 291 (1994).

### 第2章

#### 加熱処理したBaTiO<sub>3</sub>微粒子の観察

#### Characterization of fine BaTiO<sub>3</sub> powder annealed at several temperatures

井川博行、竹本稔

### 1 緒言

強誘電体微粒子はその粒子サイズが小さくなると自発分極を失い、強誘電性が失われることが知られている。これを強誘電体のサイズ効果という。BaTiO<sub>3</sub>を始め、強誘電体はその大きな誘電率のため、薄膜化し半導体メモリー材料としての応用が有望視されている。このため、このサイズ効果に関する研究は強誘電体研究の中で重要な位置を占める<sup>1-4)</sup>。強誘電体の一つであるBaTiO<sub>3</sub>は室温で正方晶のペロブスカイト構造をとるが、微粒子化すると立方晶に相転移し、自発分極が消失するため強誘電性が失われると考えられている。そこで我々は様々なプロセスで調整したBaTiO<sub>3</sub>微粒子について、粉末X線回折、粒度分析、SEM観察を行い、キャラクタリゼーションを行った。

### 2 実験方法

試料は水熱合成されたBaTiO<sub>3</sub>(堺化学)を用いた。このBaTiO<sub>3</sub>粉末は球状粒子をなしており、また、強誘電性を示さない<sup>5)</sup>。そして種々の温度で4時間加熱処理して、試料とした。

試料の相の同定は粉末X線回折装置(RINT2500VHF、リガク)を用いて行った。試料粉末の粒度はレーザー回折装置(MAF5001、Malvern)を用いて分析を行った。試料粉末をエタノールとともにジルコニア製ボールミルで粉碎し測定試料とした。BaTiO<sub>3</sub>の屈折率を2.42とし、Mie散乱を仮定して解析を行った。さらに試料粉末をSEM観察し、粒子の形状を観察した。

### 3 実験結果

図 2-1 に試料の X 線回折図を示す。加熱処理をしていない試料 (文中"as received"と記載) はブロードな回折ピークを示した。この回折ピークは加熱処理温度の上昇に伴いシャープになり、さらに、加熱温度 800°C 以上では 2 つのピークに分離した。これらピークは正方晶の 002 ピークと 200 ピークであり、試料粉末は 800°C 以上に加熱すると正方晶となることが分かった。

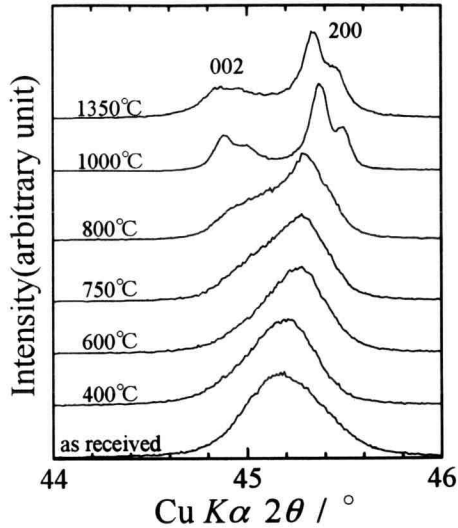


図 2-1 種々の温度で加熱処理した BaTiO<sub>3</sub> 粒子の X 線回折パターン

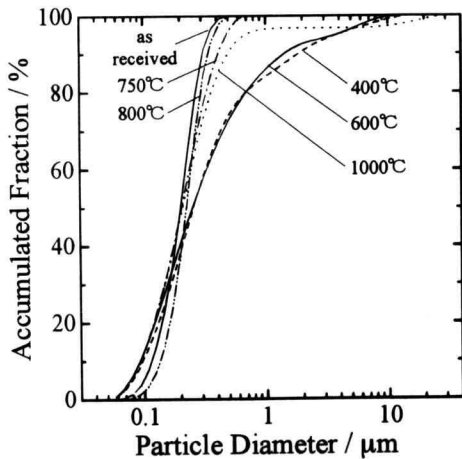


図 2-2 種々の温度で加熱処理した BaTiO<sub>3</sub> 粒子の粒度分布

図 2-2 に試料粉末の粒度の分析結果を示す。いずれの試料も粒度の最頻値は 0.20~0.27 $\mu$ m 程度であり、すなわち、一次粒子の粒径は加熱処理温度に依存せず一定であることが分かった。加熱処理温度 400°C、600°C

および 1000°C の試料で見られる、1~10 $\mu$ m 付近の幅広い粒度の分布は粒子の不完全な粉碎のためであり、十分粉碎されれば消失すると考えられる。

図 2-3(a) に"as received"試料の SEM 観察写真を示す。一次粒子が凝集し、10 $\mu$ m 程度の二次粒子を形成

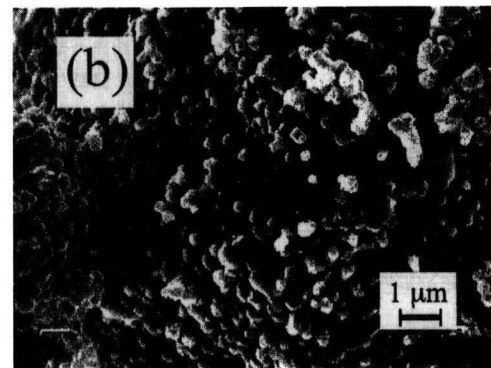
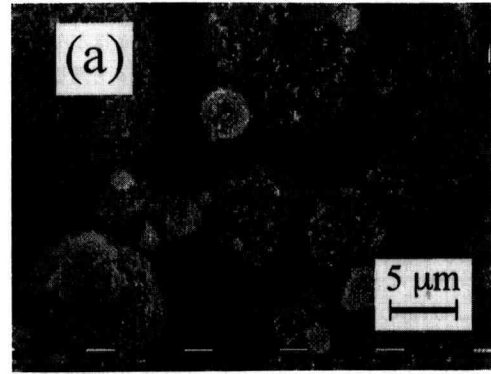


図 2-3(a) 未処理 BaTiO<sub>3</sub> 粒子 (文中"as received"と記載) の SEM 観察写真

(b) 1000°C で加熱処理した BaTiO<sub>3</sub> 粒子の SEM 観察写真

していることが分かる。図 2-3(b) に 1000°C で熱処理を行い、粉碎を行った試料の SEM 観察写真を示す。一次粒子がよく観察され、その粒子径は約 0.2 $\mu$ m であった。これは粒度測定で得られた値とよく一致した。

#### 4 考察

以上の結果から、加熱処理温度を高めたとき、BaTiO<sub>3</sub> 粒子の粒径は変化しないものの、結晶構造は立方晶から正方晶へと相転移することが分かった。これは常誘電性の非加熱処理 BaTiO<sub>3</sub> 粒子が強誘電性を持つことを意味している。すなわち BaTiO<sub>3</sub> 粒子の強誘電性発現には粒子径は関係しないことが考えられる。

#### 参考文献

- 1) H. Ikawa, p.19 in Ceramic Transactions Vol. 32, Eds. K. M. Nair, J. P. Guha and A. Okamoto, The Am. Ceram. Soc., 1993

- 2) T. Takeuchi, K. Ado, T. Asai, H. Kageyama, Y. Saito, C. Masquelier, and O. Nakamura, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (1994) 1665
- 3) S. Wada, T. Suzuki, and T. Noma, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **104** (1996) 383
- 4) S. Li, J. A. Easman, Z. Li, C. M. Foster, R. E. Newnham, L. E. Cross, *Physics Lett. A* **212** (1996) 341
- 5) K. Fukai, K. Hidaka, M. Aoki, and K. Abe, *Ceramics International*, **16** (1990) 285

### 第3章 酸化マグネシウム単結晶における多重溝の平滑化

#### Sinusoidal profile decay in single crystal MgO

伊熊泰郎、松田耕一

#### はじめに

系の過剰な表面エネルギーや界面エネルギーによって駆動される物質輸送は粉末成形体の焼結だけでなく、多重溝の平滑化、粒界溝の発達、尖った試料の先端鈍化など高温で起こる種々の現象<sup>1)</sup>を引き起こす。これらは物質の表面形状変化によって系の全表面エネルギーなどが減少して平衡状態へ移動しようとするプロセスであり、物質輸送は表面拡散、粒界拡散、体積拡散、蒸発凝固、粘性流動などによって起こる。これらの現象のうち、多重溝の平滑化<sup>2)</sup>と粒界溝の発達<sup>3,4)</sup>は今まで干渉顕微鏡を用いて研究されてきた。しかし、この方法では測定の精度とデータ処理に問題があった。本研究ではnmオーダーの測定が可能でしかも多量のデータ処理ができる原子間力顕微鏡(AFM)を用いてより精度の高い測定を行うことを目的とした。

#### 実験方法

試料としては市販のMgO単結晶(信光社、10×10×0.5mm)を用いた。これは10×10mmの面が(100)面であり、表面は鏡面仕上げされたものである。これにICの微細加工技術を応用して、周期的な保護膜を塗布した。これを5.0vol%リン酸に3~5分間浸してウェットエッチングした後、保護膜を取り除いた。これで周期的な凹凸を持つ単結晶表面が得られたが、この表面の断面形状は矩形波状であり、正弦波(sin曲線)で近似できないので、1200°Cへ2~6h加熱して正弦波で近似できるよう

な面を作成した。本研究ではいろいろな波長のパターンを用意したが適度な時間で正弦波となったのは波長が20μmのものであった。これを多重溝の平滑化用の試料とし、1100~1200°Cの温度で2~10h加熱して表面の形状をAFM(セイコー電子工業、SPI-3700)で観察した。なお、表面形状を正弦波で近似するには約150×150μmの領域を3カ所測定し、その平均を取った。

#### 結果と考察

平らな面にエッチング処理して作ったMgO単結晶表面の凹凸をAFMで測定した結果をFig. 3-1に示す。断面が矩形の表面になったことが分かる。これを1200°Cに6時間加熱して正弦波状の表面にしたものをFig. 3-2に示す。

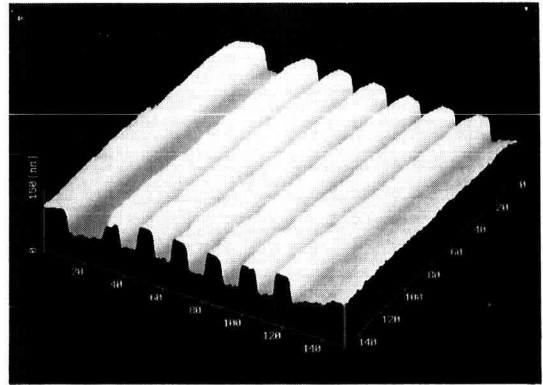


Fig. 3-1. AFM micrograph of MgO single crystal after etching by 5% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

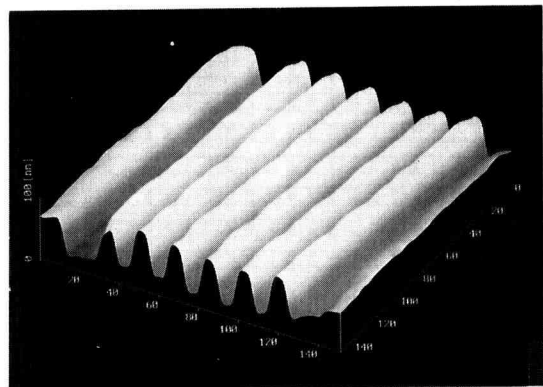


Fig. 3-2. AFM micrograph of MgO single crystal after annealing at 1200°C for 6 h showing sinusoidal profile.

この試料の面はほぼ正弦波で近似できるので  $A_0 \sin x$  とした。これを  $1100\sim 1200^\circ\text{C}$  の温度に  $2\sim 10\text{h}$  加熱して得られた試料の表面を AFM で観察して  $A \sin x$  と表したときの  $A$  を Fig. 3-3 にプロットした。 $A$  が加熱時間  $t$  とともに減少し、 $\log A$  と  $t$  の間には良い直線関係がある。これは、表面積の大きい系の全表面エネルギーが大きいため、これを減少させる方向に物質移動が起こるからで、 $A$  の減少が Mullins の理論<sup>5)</sup>に従っていることを示している。しかも、この減少速度は高温ほど早いことが分かる。Mullins の理論によると、この  $A$  の変化は物質移動に関する情報を与える。物質移動の機構を決定するには波長を変えた実験を行う必要がある。今回の実験ではその測定ができなかったため、表面拡散で物質移動が進行すると仮定して拡散係数を求めたところ、他の方法による MgO の表面

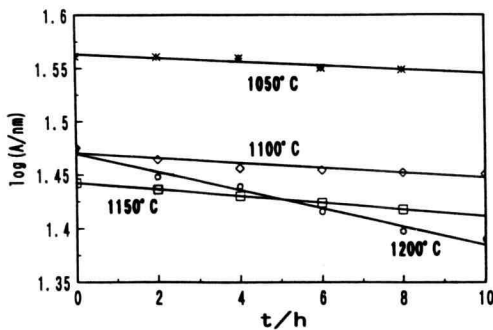


Fig. 3-3. Amplitude of sinusoidal profile vs. annealing time for various temperatures.

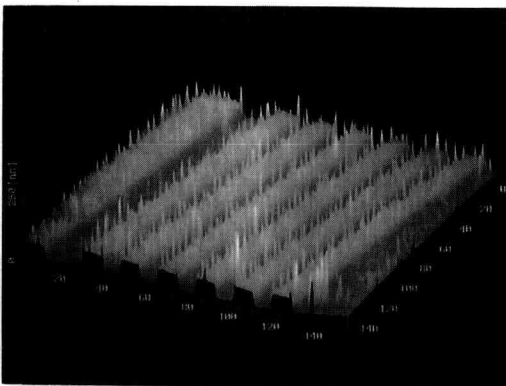


Fig. 3-4. AFM micrograph of MgO single crystal after annealing at  $1300^\circ\text{C}$  for 6 h showing many bumps on sinusoidal profile.

拡散係数より約5桁大きかった。したがって、表面拡散によってこの表面形状の変化が起こったのではないと結論できる。なお、加熱温度が高く加熱時間が長くなると Fig. 3-4 のように表面の至る所に突起が現れ、振幅の測定が困難となった。このような突起がなぜ起こるのかについては今後検討しなければならない。

## 結論

IC の微細加工技術によって MgO 単結晶の表面に正弦波状の凹凸をつけることができた。この面を加熱すると振幅の減少が見られたが物質移動は表面拡散によるものではなかった。

## 文献

- 1) 伊熊泰郎、小松和蔵、表面科学、**5** [1] 12-21 (1984).
- 2) K. Kitazawa, I. Komaki, K. Matsukawa, K. Fueki, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **88** [2] 92-99 (1980).
- 3) J. Henney, J. W. S. Jones, *J. Mater. Sci.*, **3**, 158-64 (1968).
- 4) S. A. Lytle, V. S. Stubican, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** [4] 210-12 (1982).
- 5) W. W. Mullins, *J. Appl. Phys.*, **30** [1] 77-83 (1959).

## 第4章

ポリ(フッ化ビニリデン)の有機溶媒中でのゲル化とゲルのモルホロジー

Gelation of poly(vinylidene fluoride) in organic solvents and morphology of gel

和田 理征・岡部 勝

### 1 緒言

ポリ(フッ化ビニリデン) (PVdF) は、ケトン類などの有機溶媒中で、溶液からのポリマーの結晶化にともない熱可逆性ゲルを形成する。<sup>1) 2)</sup> 本研究では、熱可逆性 PVdF ゲルの性質を調べる第一段階として、PVdF の熱溶液を急冷することによって生成するゲルのモルホロジーとゲル中に生成した結晶の構造を X 線により調べた。

### 2 実験

#### 2.1 試料

PVdF には、呉羽(株)製のクレハ W# 1100 のポリマーを使用した。ゲル化溶媒には、 $\gamma$ -ブチロラクトンとシクロヘキサノンの2種類を使用した。



## 2.2 SEM観察及びX線回折測定

PVdFをそれぞれ、 $\gamma$ -ブチロラクトン及びシクロヘキサノン中に入れ、180°Cで試料を完全に溶解させた後、30°Cの水中にアンプルを入れ急冷ゲルを生成させた。次に、これらのゲルを凍結乾燥させ、SEMによりゲルのモルホロジーを観察するとともに、X線により結晶構造を解析した。なお、X線測定には、RINT2500VHFを使用した。

## 3 結果と考察

図4-1の(d)と(e)に、ゲルを凍結乾燥させ、それを観察したSEM像を示した。(d)は $\gamma$ -ブチロラクトン系で、(e)はシクロヘキサノン系である。いずれの系の場合でも、ほぼ完全な球状形態をした典型的な球晶が観察できる。凍結乾燥させる前のゲル(つまり、アンプル中の溶媒を含むゲル)をそれぞれ肉眼で観察すると、(d)の $\gamma$ -ブチロラクトン系ではほとんど透明なゲルが生成するのに対し、(e)のシクロヘキサノン系では、白濁したゲルが生成した。その理由は、図4-1の(d)と(e)からわかるように、おそらく球晶表面のモルホロジーに起因しているのではないかと考えられる。つまり、シクロヘキサノン系で生成するゲルは、球晶表面が凹凸になっているのに対して、 $\gamma$ -ブチロラクトン系で生成する球晶の表面はフラットになっている。このような球晶表面の違いにより、光が散乱され白濁し

たゲルがシクロヘキサノン系で形成され、透明なゲルが $\gamma$ -ブチロラクトン系で生成すると考えられる。

これらの球晶の構造をX線回折により調べたところ、図4-1の(a)と(b)に示すような回折パターンが得られた。図4-1の(a)は $\gamma$ -ブチロラクトン系の凍結乾燥ゲルのもので、(b)はシクロヘキサノン系の凍結乾燥ゲルのものである。また、(c)はパウダー状のPVdF試料そのもの(原試料)の回折パターンである。

PVdFには、4種類の結晶形態が存在し、一般的にはForm II<sup>3)</sup>(コンフォメーションはTGTG)と呼ばれている結晶構造が安定であることが知られている。Form IIの結晶では、回折ピークが主に、 $2\theta=18.6^\circ, 20.5^\circ, 26.5^\circ$ 付近に現れることが知られている。図4-1の(c)に示したPVdFのパウダー試料(原試料)は、これらのピークとほぼ一致し、典型的なForm IIの結晶構造をとっていることが分かる。

一方、この(c)の原試料をシクロヘキサノン及び $\gamma$ -ブチロラクトンに溶解させてゲル化させ、それらの凍結乾燥ゲルのX線回折パターンを見ると、シクロヘキサノンからゲル化した結晶構造(b)は、文献値のForm IIとほぼ同じ角度に回折ピークが現れ、しかもPVdFの原試料(c)と同じ結晶構造をとっていることが分かる。

これに対し、 $\gamma$ -ブチロラクトンからゲル化した結晶はPVdFの原試料及びシクロヘキサノン系とは異なる

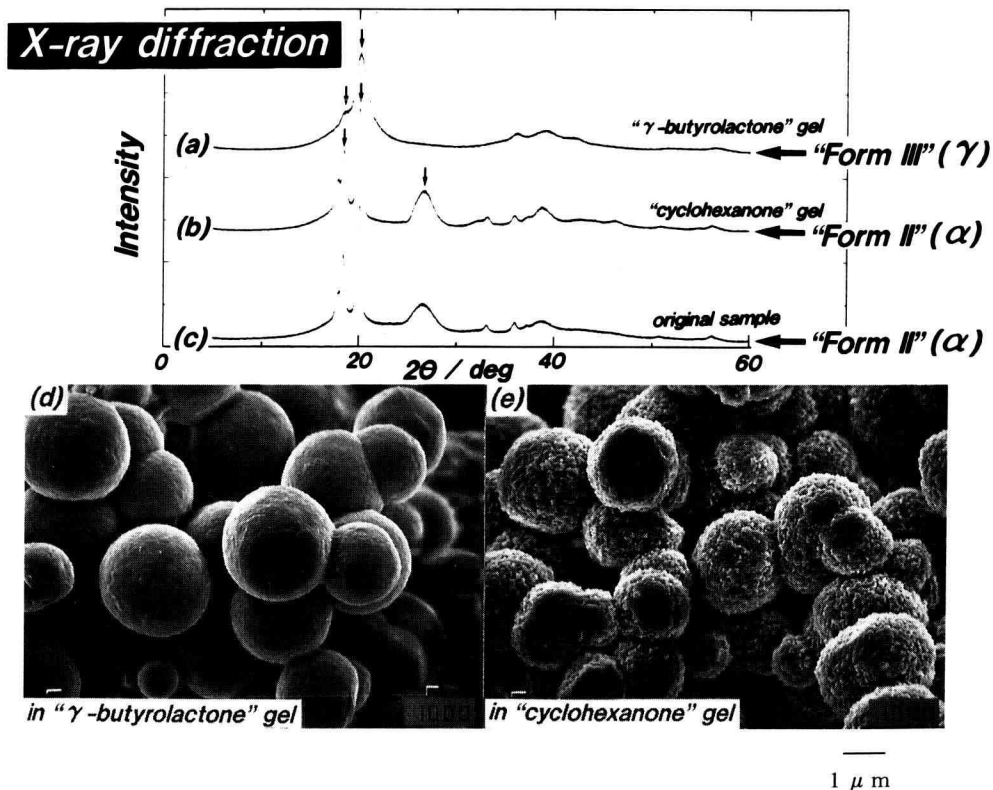


Fig.4-1. X-ray diffraction patterns (a,b,c) and morphologies (d,e) of lyophilized PVdF gels.

る構造をとっていることが図4-1の(a)から分かる。この構造はF o r m III<sup>3)</sup> (コンフォメーションはTTTGTTG)といわれる結晶構造である。F o r m IIIは基本的には、 $2\theta=20.5^\circ$ に強い回折ピークが現れ、また、 $2\theta=17^\circ\sim 19^\circ$ 付近にシヨルダーが現れることが知られている。この実験で行った $\gamma$ -ブチロラクトン系ゲルでは、文献値のこれらのピークに一致する。以上より、シクロヘキサノンをゲル化溶媒に用いると、F o r m IIの構造をもった球晶が生成し、 $\gamma$ -ブチロラクトンをゲル化溶媒に用いると、F o r m IIIの構造をもった球晶がゲル中に生成することが分かった。

ゲル化溶媒を変えると、なぜ結晶構造が異なる球晶が生成するのかは今のところ不明であるが、高分子-溶媒間の相互作用、特に水素結合力の大きさに関係しているのではないかと予想される。この問題は、今後の課題である。

#### 文 献

- 1) 田崎美智子, 小野寺亜貴子, 本間輝武, *高分子論文集*, **50**, 533 (1993).
- 2) J.W.Cho, H.Y.Song, and S.Y.Kim, *Polymer*, **34**, 1024 (1993).
- 3) R.Hasegawa, M.Kobayashi, and H.Tadokoro, *Polym.J.*, **3**, 593 (1972).