

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月1日現在

機関番号：14303

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2009～2011

課題番号：21654059

研究課題名（和文） ガラスの動的不均一性の温度変調X線回折法による直接検証

研究課題名（英文） Direct Observation of Dynamic Heterogeneity in Glass Forming Materials with Temperature Modulated X-ray Diffraction

研究代表者

猿山 靖夫（SARUYAMA YASUO）

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・教授

研究者番号：50162532

研究成果の概要（和文）：本研究では、コンピューターシミュレーションで発見された動的不均一性を、熱物性研究の方法である温度変調法をX線回折実験に応用することにより、直接的検証を行うことを試みた。実験システムとして十分に高精度なものを開発できたが、動的不均一性の検証には至らなかった。この原因は、最近になって指摘されるようになってきた、動的不均一領域の1次元形状にあったと考えられる。しかしながら、開発した温度変調X線回折法は、結晶性高分子の構造研究に非常に有用であることが明らかになった。

研究成果の概要（英文）： In this research direct observation of the dynamic heterogeneity has been tried using X-ray diffraction coupled with temperature modulation technique which has been developed as a technique for thermal analysis. An experimental system was successfully developed, however, the heterogeneity could not be observed. It has been considered that the reason of the failure was the one dimensional shape of the dynamically heterogeneous regions as proposed recently. It was found that the temperature modulated X-ray experiment was very useful in studies of the structure of semi-crystalline polymers.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,200,000	0	1,200,000
2010年度	1,100,000	0	1,100,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	240,000	3,340,000

研究分野：熱物性物理学、高分子物理学

科研費の分科・細目：物理学・生物物理・化学物理

キーワード：物性実験

1. 研究開始当初の背景

ガラス形成物質における動的不均一性は、コンピューターシミュレーションで発見され、ガラス転移の本質に関わる現象として注目された。動的不均一性の特徴は、検出可能な構造的不均一性が存在しないにも関わらず、分子の運動性に空間的不均一性が現れる

ことにある。従って、動的不均一性を静的な構造不均一として検出することは困難であった。従って実験的研究は、誘電測定などのように試料の平均的性質を調べ、その結果が動的不均一性を仮定することでより良く理解されるというものに限られていた。従って、研究開始当初には、空間的不均一性としての

動的不均一性を直接に示す実験的研究は、なされていない状況であった。

2. 研究の目的

本研究は、動的不均一性を、空間的不均一性として直接に検証することを目的とした。これが可能となれば、実際の物質における動的不均一の特徴が明らかになり、ガラス転移の機構の解明に大きく寄与することは確実である。基礎科学的にも工業技術に結びつく応用面からも、極めて大きな意義を持つものと期待される。

3. 研究の方法

本研究では、これまでに例のない方法で動的不均一性を密度の不均一性に変換し、それをX線回折法で検出することを試みた。基本的な発想は以下の通りである。

(1) 温度変調をしながら、平均温度をガラス転移に向かってゆっくりと冷却していくとする。平均温度の低下に伴い温度変調に対する体積変化の緩和時間が急激に増大するが、これが温度変調周期(典型的には10秒程度)と同程度になると体積変化に遅れが出る。

(2) 動的不均一性により体積変化の緩和時間が空間的に分布し、ガラス転移温度付近では膨張が速い領域と遅い領域ができる。即ち、温度変調によって試料内に密度分布が誘起される。この密度分布をX線回折法により検出するというのが、本研究の基本的アイデアである。

(1)の遅れが存在することは、猿山および深尾が温度変調法を使った複素膨張率の測定として、本研究の会誌以前に、既に報告しており(K. Takegawa, K. Fukao, Y. Saruyama, *Thermochim. Acta*, vol.461, 67-71 (2007))、本研究の方法は実験的に基礎付が得られていた。

上の方法で誘起される密度の不均一は非

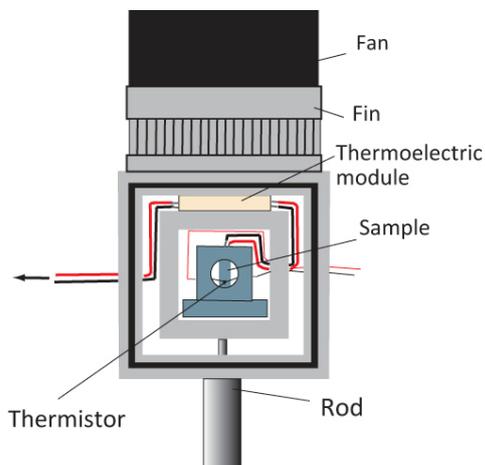


図1 温度変調X線試料ホルダー

常に小さいことが予想されるため、X線光源としてシンクロトロン軌道放射光を利用した。これにより、S/N比の高いデータが得られると共に、時間分解測定も可能であり、温度変調に対する密度不均一の応答速度に関する情報も得られると期待された。測定対象としたのは、動的不均一領域を反映した小角領域の散乱である。

4. 研究成果

温度変調X線回折は、図1に示すような試料ホルダーを作製し、これをPoton FactoryおよびSPring-8のビームラインに設置して測定を行った。試料に貼り付けたアルミニウムフィルムに交流電流を流し、ジュール加熱により温度変調を行った。X線のダイレクトビームが当たるところもアルミニウムフィルムで覆い、試料温度の正確な変調が可能となるようにした。アルミニウムからの回折は、今回の実験で測定する散乱角領域では問題にならないことは、実験的にも確認した上で測定を実施した。

試料に用いたのは、非晶性のアタクティック・ポリスチレン(Mw=200,000)である。非晶性ポリスチレンは、ガラス転移が詳細に調べられており、扱いも容易であることから、今回の試料とした。温度変調周波数は試料厚さに依存するが、今回の試料(厚さ0.3mm)では0.1Hzとした。ガラス転移温度は、約100°Cである。試料温度を120°Cまで上昇させ、その後1K/minで冷却しながら測定を行った。測定では微小な信号を検出するために、温度変調の有無を一定時間ごとに切り替えて、比較を行った。

以上の測定を、温度変調ホルダーの構造、試料状態、測定条件などを変えながら、研究期間内に6回の放射光実験を行ったが、結果的には温度変調で誘起される密度の空間的不均一性を検出することはできなかった。近年の学会等における報告では、動的不均一性の空間的ドメインは、ひも状の細長い形であるという報告がある。そのような形状の密度不均一からの回折では、小角領域にピーク等の確認しやすい回折が起こることは期待できない。これが、本研究で動的不均一性が検出できなかった理由であると考えている。現在のところ、動的不均一領域を配向させる技術は知られておらず、実験条件を改善する手立ては得られていない。

動的不均一性の直接的検証には至らなかったが、本研究で開発した温度変調X線回折法は、高分子結晶のアニーリングに伴う構造変化の研究に、非常に強力な研究手段となることが明らかになった。試料に取り付けた微小なサーミスタによる温度計測により、熱容量が精度よく測定できることが確認された。これを用いて、X線回折と熱容量の同時測定

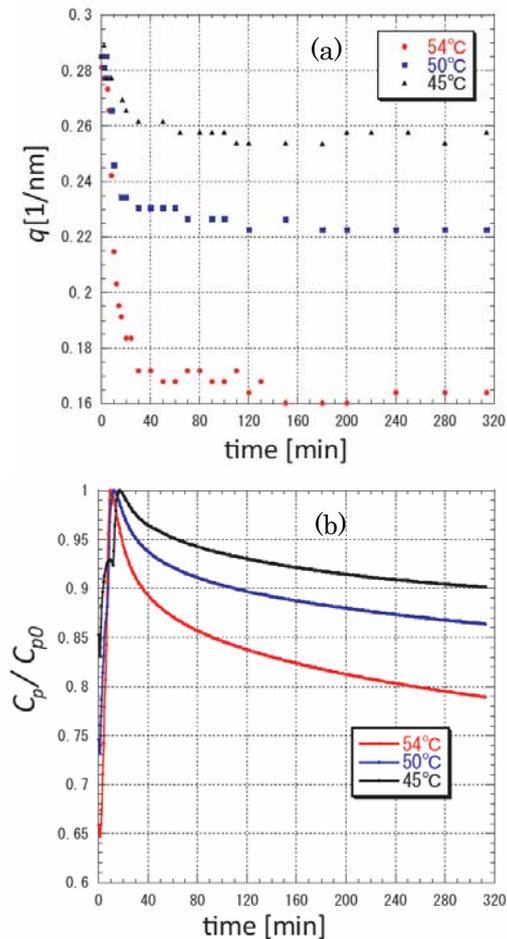


図2 ポリエチレンオキシド結晶のアニーリング中における、(a) ラメラ周期と(b) 熱容量の時間依存性。

が可能となった。しかも、温度変調を用いた熱容量測定のため、一定温度における熱容量の時間依存性が測定できるという特徴を持った方法である。

図2に、ポリエチレンオキシド結晶のアニーリングに伴う、ラメラ結晶による小角散乱のピーク位置および熱容量の時間変化を示す。このデータの詳細な解析により、ラメラ結晶の積層構造のみではなく、ラメラ結晶の側面の秩序度に関する知見が得られることが、これまでの研究で明らかになっている。これは本研究の副産物ではあるが、高分子結晶のモルフォロジー構造の研究に、大きな寄与をなし得る方法であると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計0件)

[学会発表] (計2件)

① 小薮尚紀、岡有香里、八尾晴彦、深尾浩次、猿山靖夫、「X線回折とACカロリメトリーの同時測定：ポリエチレンオキシド結晶のアニーリング効果」第47回熱測定討論会(桐生市市民文化会館) 2011.10.21-23

② Y. Oka, Y. Saruyama, H. Yao, “Novel Apparatus for Simultaneous Measurement of X-ray Scattering and Heat Capacity”, ICCT-2010 (つくば市), 2010.8.1~6

6. 研究組織

(1) 研究代表者

猿山 靖夫 (SARUYAMA YASUO)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・教授

研究者番号：50162532

(2) 研究分担者

八尾 晴彦 (YAO HARUHIKO)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・准教授

研究者番号：60212271

(3) 連携研究者

深尾 浩次 (FUKAO KOJI)

立命館大学・理工学部・教授

研究者番号：50189908