名古屋大学修士論文

ナイロン６の固化機構の解明

2018 年 3 月

名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻
応用物理学分野

平山　貴也

ナイロン６の固化機構の解明

増渕研究室　　平山貴也

樹脂材料は私達の生活に欠かせないものとなった。樹脂材料は家庭用品や包装材料をはじめ電気製品、情報機器、医療器具、自動車など幅広い分野で、様々な製品に使われている。特に工業分野では炭素繊維などと樹脂を混ぜ合わせて作られる複合材料が注目されている。樹脂材料の物性は加工途上で材料内部に固定された構造によってきまる。結晶性高分子は固化すると結晶領域と非晶領域が複雑に混じり合う高次構造を作る [1)]。溶融状態から冷却によって作られる構造は樹脂の分子構造、冷却速度、温度、分子量、分子配向性など様々な要因によって変化する [2,3)]。そのため最終的な製品の成形条件や力学特性の最適化には固化構造の構造発展を知ることが非常に重要となる。

本研究では樹脂材料の中でも広く使われるナイロン６を中心に、種々の樹脂及び炭素繊維強化剤の固化過程について条件を変えて測定することで固化機構についての議論を行った。具体的には、以下の６つの観点から固化を観測した。1. 分子鎖の違いが固化構造に与える影響 [4,6,7)]2. 固化構造の分子量依存性 3. 固化構造の冷却速度依存性 [5)]4. 分子鎖の違いが固化時の結晶成長に与える影響 [8)]5. 水素結合が固化に与える影響 [9,10)]6. シミュレーションによる固化モデルである [11)]。

得られた結果はそれぞれ次の通りである。1. 固化時に結晶化していない試料もあり、分子鎖の一次構造が異なることで固化の様子が変化した。一次構造が固化構造に影響するといえる 2. アミド基を持つナイロン６と持たないポリプロピレンでは固化時に異なる分子量依存性を示した。ここからアミド基が重要な役割を果たしていると考えられる。3. 炭素繊維強化樹脂とナイロン６で異なる固化構造を示した。固化時に炭素繊維が核の役割をして固化構造を変化させていると考えられる。4. 結晶の成長では分子鎖の一次構造による違いは見られなかった。ここから結晶以外の要因が固化に重要であると巻がられる。5. 水素結合を調べると固化時に強くなっている様子が見られた。固化には結晶ではなく、水素結合が重要な場合があるといえる。6. レプテーションを考慮に入れたシミュレーションの結果から分子量依存性の結果を説明できた。

以下、代表的な結果を示す。Fig.1(上図) ではレオロジー測定での臨界ゲル温度を測定しており、201 ℃で臨界ゲル状態になっていることが分かる。この時の温度が点線で示してある。Fig.1(中図) では熱測定による結晶化測定を表しており、点線の臨界ゲル温度では結晶化が始まっていないことが分かる。これが 1 の結果である。また Fig.1(下図) では FTIR の結果を示してあり、点線の臨界ゲル温度で水素結合がある程度進んでいることがわかった。これが 5 の結果である。

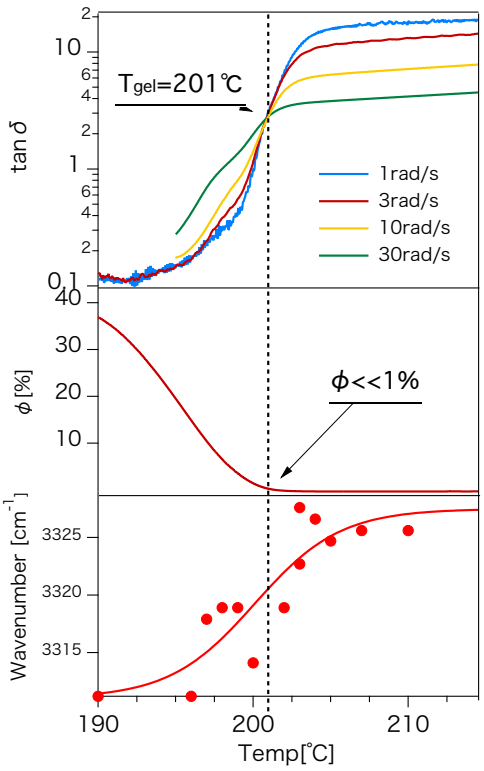

図 1 Temperature dependence of the measures: loss tangent:tan δ , crystallinity:ϕ and wavenumber of peak in infrared spectrum for nylon6 from top to bottom. Vertical dashed line indicates the critical gel temperature (T_{gel}), by using the Chambon-Winter method.

Reference

1) 高分子の構造と物性. 講談社, (2013).
2)Ichiro MIURA Kiyoichi et al. Vol.36, No.6, pp401 (1979).
3)Y. Kong et al.Vol.43,No.14, pp.3873 (2002).
4) 平山ら, 日本レオロジー学会第 43 年会,P12(2016).
5) 平山ら, 第 65 回高分子討論会,3J03 (2016).
6) 平山ら, 第 64 回レオロジー討論会,P49(2016)[優秀ポスター発表賞]
7) 平山ら,12th International Workshop for East Asian Young Rheologists. P38(2017).
8) 平山ら, 日本レオロジー学会第 44 年会,P19(2017).
9) 平山ら, 第 65 回レオロジー討論会, 3B04(2017).
10) 平山ら, プラスチック成形加工学会第 25 回秋季大会 成形加工シンポジア'17,P36 (2017)[Poster Presentation Award 関西支部長賞]
11) 平山ら,13th International Workshop for East Asian Young Rheologists. P14(2018).

目次

i

第 1 章　序論 1
1.1 はじめに 1
1.2 固化の定義について 1
1.3 レオロジーによる測定方法について 2
1.3.1 動的粘弾性試験における固化の測定について 4
1.3.2 フラクタル次元について 7
1.4 本研究の目的 7
1.5 本論文の概要 7

第 2 章　高分子の一次構造の違い及び、炭素繊維の混練による固化の様子の変化 9
2.1 序言 9
2.2 実験方法 9
2.2.1 試料について 9
2.2.2 ナイロン類の粘弾性測定用試料の作成 10
2.2.3 炭素繊維強化樹脂の測定用試料の作成 10
2.2.4 動的粘弾性測定 11
ナイロン 6 の測定条件 11
ナイロン 66,610 の測定条件 12
ポリプロピレンの測定条件 12
炭素繊維強化樹脂の測定条件 12
動的粘弾性試験の解析方法 12
臨界ゲル状態のフラクタル次元の解析 13
2.2.5 DSC 測定による結晶化度測定 13
DSC 測定の解析方法 13
2.3 結果 14
2.3.1 ナイロン 6 の結果 15
2.3.2 ナイロン 66 の結果 16
2.3.3 ナイロン 610 の結果 17
2.3.4 ポリプロピレンの結果 18
2.3.5 炭素繊維強化樹脂の結果 19
2.3.6 まとめ 20

2.4 考察 20
2.4.1 分子鎖におけるアミド基の位置が及ぼす影響 20
結晶化度の違い 21
フラクタル次元について 21
2.4.2 アミド基の有無が及ぼす影響 23
2.4.3 炭素繊維が入ることによる影響 24
2.5 結論 25

第 3 章 固化の分子量依存性 27
3.1 序言 27
3.2 実験方法 27
3.2.1 試料について 27
3.2.2 測定方法 28
3.2.3 緩和時間の分子量依存性測定 28
3.3 分子量違いの結果 28
3.3.1 ナイロン 6 の結果 28
ナイロン 6 の緩和時間の分子量依存性測定 31
3.3.2 ポリプロピレンの結果 34
3.4 考察 36
3.4.1 異なる分子量依存性 36
3.5 結論 37

第 4 章 固化の冷却速度依存性 38
4.1 序言 38
4.2 実験方法 38
4.2.1 試料 38
4.2.2 測定方法 39
4.3 結果 40
4.3.1 ナイロン 6 の冷却速度依存性測定の結果 40
4.3.2 炭素繊維強化樹脂の冷却速度依存性測定の結果 41
4.3.3 ナイロン 6 と炭素繊維強化樹脂の冷却速度依存性測定の結果比較 44
4.4 考察 47
4.4.1 臨界ゲル構造の冷却速度依存性 47
4.4.2 T_{gel} と T_{gel} での結晶化度の冷却速度依存性 47
4.4.3 粉砕試料との比較 48
4.5 結論 48

第 5 章 等温結晶化測定からみる結晶構造とフラクタル次元 50
5.1 序言 50
5.2 実験方法 50
5.2.1 等温結晶化測定 50
5.2.2 解析方法 50

5.3 結果 51
5.3.1 等温結晶化の結果 51
5.4 考察 54
5.4.1 フラクタル次元との関係 54
5.5 結論 54

第 6 章 FT-IR 測定による固化における水素結合の役割 55
6.1 序言 55
6.2 実験方法 55
6.2.1 試料 55
6.2.2 FT-IR を用いた測定 56
6.3 結果 56
6.3.1 FT-IR による測定 56
6.4 考察 61
6.4.1 臨界ゲル時にすでに水素結合が形成 61
6.5 結論 63

第 7 章 シミュレーションによるシンプルモデルの構築 64
7.1 序言 64
7.2 Monte Carlo シミュレーションについて 64
7.3 パーコレーション理論について 65
7.4 モデル 65
7.4.1 分子の表しかた 65
7.4.2 ポテンシャルの計算 66
U_{FENE} について 66
U_{HB} について 66
自分自身との水素結合を有利にしたシミュレーション 66
7.4.3 分子の動かし方 67
7.5 クラスター解析 67
7.6 結果 68
7.6.1 ラウスモーションの結果 68
7.6.2 自分自身の水素結合を有利にした結果 70
7.6.3 レプテーションモーションの結果 71
7.7 考察 73
7.8 結論 74

第 8 章 結言 75

謝辞 99

参考文献 100

第 1 章

序論

1.1 はじめに

近年、樹脂材料は私達の生活に必要不可欠な材料となった。樹脂材料は家庭用品や包装材料をはじめ電気製品、情報機器、医療器具、自動車、など幅広い分野で、さまざまな製品として使われている [1)]。樹脂材料と一口に言ってもその種類はさまざまで、それぞれの樹脂で物性も異なる。異なる物性に応じて使われている [2)]。特に工業的な分野では炭素繊維と樹脂を混ぜ合わせて作られる炭素繊維強化樹脂の利用が注目されている [3)]。炭素繊維強化樹脂が注目されている理由は軽さと強度にある [4)]。工業でよく利用される金属材料であるアルミニウムや鉄などと比べると比重は小さく、比強度も高い。この特徴から自動車、航空機と言った大型の工業製品では金属材料の代替材料として軽量化に大きく貢献することが期待される材料である [5)]。自動車では特に軽量化は重要視されている。自動車が軽量化することができれば、制動力、燃費の向上が期待される。その結果、自動車の安全性が高められ、環境への影響も小さくすることが出来る。このようにプラスチック単体での利用はもちろんのこと、炭素繊維強化樹脂といった複合材料としても広く利用される場所が増えている。

樹脂材料の物性は加工途上で材料内部に固定された構造によってきまる。結晶性高分子は結晶領域と非晶領域が複雑に混じり合う高次構造を作る [6)]。溶融状態から冷却によって作られる構造は樹脂の分子構造、冷却速度、温度、分子量、分子配向性など様々な要因によって変化する [7, 8)]。そのため、最終的な製品の成形条件や力学特性の最適化には固化構造の構造発展を知ることが非常に重要となる。もちろん今までも結晶化などについてはさまざまな研究がなされている [9)]。しかし、固化過程では分子サイズのスケールの分子運動から結晶成長による高次構造までが短い時間に起きるため未だわからないことも多い。つまりこれから先、樹脂の利用が拡大していくためには樹脂材料の固化に対する基礎研究が重要かつ必要となる。

1.2 固化の定義について

固化とは分子の運動が弱まることであるが、分子が運動しなくなる点は物質によって異なる。溶融状態から冷却をしていくときを考えると、低分子の試料（水など）では結晶化によって全体が結晶になり固化する。低分子の試料では結晶化が固化の定義であるといえる。また高分子材料の非晶性高分子（ポリカーボネートなど）ではガラス転移によって分子の運動が止まり固化する。一方、高分子材料で結晶性高分子では結晶領域と非晶領域が交じり合う構造を作る。そのため、結晶化とガラス転移によって固化温度を定義することが難しい。結晶性高分子では冷却の途中で、全分子が互いに結びつきゲル化して

パーコレート状態を作る。結晶性高分子ではこの時を固化状態であると言える。

そこで、以下ではゾルゲル転移点である臨界ゲルについて説明する。樹脂は図 1.1 にあるように高温の溶融状態から低温の固化状態へと結晶を作りながら固化していく。高温では分子鎖は互いに動いている。温度が下がるにつれて分子鎖は徐々に結晶部を作る。そして十分低温になった段階で結晶の成長が止まる。高分子の結晶を構成している部分を結晶部、結晶でない部分を非晶部と呼ぶ。

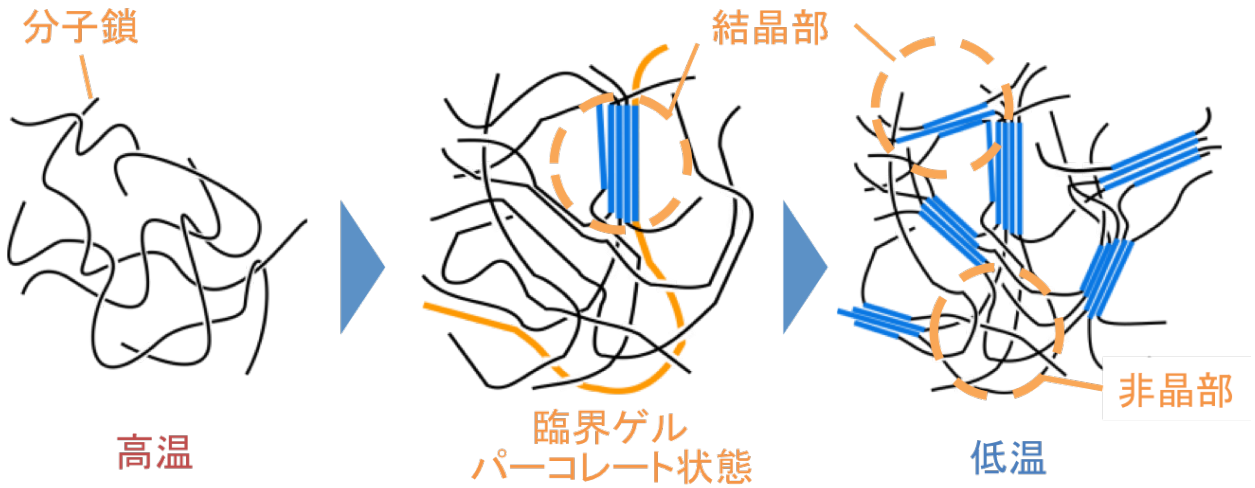

図 1.1　結晶性樹脂の状態変化。左から高温での溶融状態、臨界ゲル状態、低温での固化状態を示す。黒の細線は非晶状態にある分子鎖、青の太い直線は結晶状態にある分子鎖を示す。中央の臨界ゲル状態の図のオレンジの太線は結晶によって接続され、ゲルを形成する分子鎖を示す。

固化をする間に、流動性のあったゾルが流動性のないゲルへと変化してく。ゾルーゲル転移の間に有限の大きさを持つクラスターの集合だったゾルが結晶化によって結合していくことで、無限の大きさのクラスターを持つゲルへと変化する。一つの無限の大きさを持つクラスターができる時を転移点といい、その時の温度を転移温度、転移点におけるゲルを臨界ゲルという [10)]。

ゾルーゲル転移はパーコレーション模型で理解されている [10)]。パーコレーション理論では系の中でどのように分子が繋がっているかを扱う。そしてパーコレーションにフラクタル次元の考え方を取り入れて構造を説明している。フラクタル次元については後述 1.3.2

1.3　レオロジーによる測定方法について

物質の流動状態および固化状態を調べるにはレオロジー測定が効果的である。

そこで本題に入る前に本研究で用いたレオロジー測定である動的粘弾性試験について述べる。動的粘弾性試験では試料にたいして振動ひずみを与える。本研究で用いた実験装置の測定部分の模式図は以下の図 1.2 である。

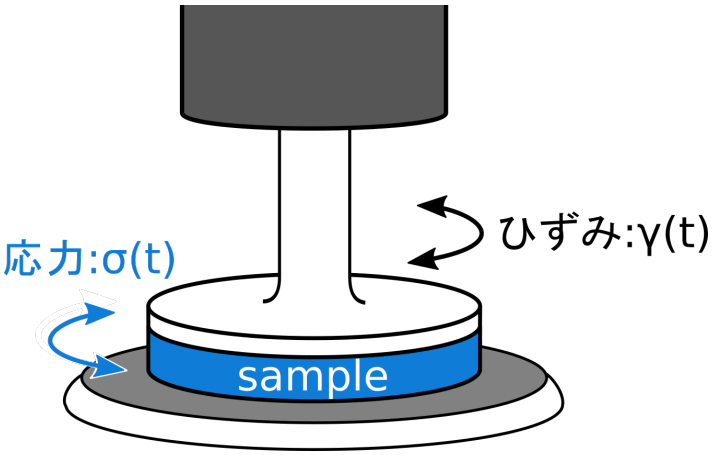

図 1.2　回転型レオメーターの模式図

振動ひずみ $\gamma(t) = \gamma_0 \cos(\omega t)$ に対して、弾性体では $\sigma(t) \propto \cos(\omega t)$、粘性体では $\sigma(t) \propto -\sin(\omega t) = \cos(\omega t + \pi/2)$ のように、それぞれひずみと同位相、または $\pi/2$ だけ位相が遅れた応力が生じる。樹脂のように弾性体と粘性体の両方の性質を持つ粘弾性体では弾性体と粘性体の中間の $0 < \delta < \pi/2$ だけ位相のずれた応力が生じる。粘弾性体の応力は

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos(\omega t + \delta) = \sigma_1 \cos(\omega t) - \sigma_2 \sin(\omega t) \tag{1.1}$$

と表せられる。この時第一項は弾性成分、第二項は粘性成分である。図 1.3 は振動ひずみと応力の時間変化を示している。弾性応答成分，粘性応答成分の強さを特徴づける量として，粘弾性関数 $G'(\omega)$(貯蔵弾性率),$G''(\omega)$(損失弾性率) を以下のように定義する [11)]。

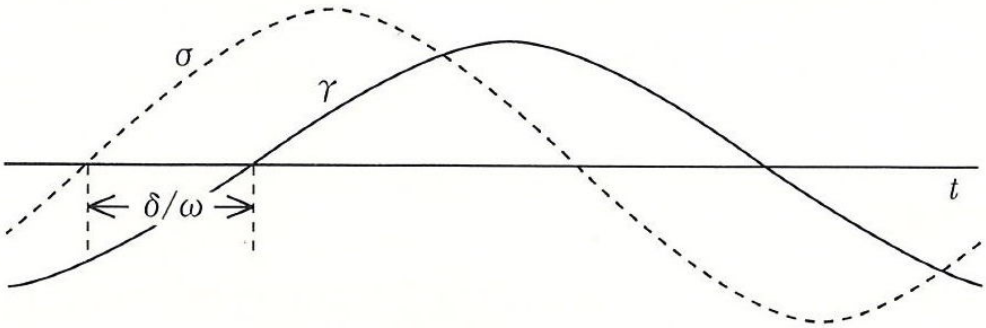

図 1.3　動的粘弾性試験におけるひずみと応力の時間変化。参考文献 11) より引用

$$G'(\omega) = \sigma_1/\gamma_0 \tag{1.2}$$

$$G''(\omega) = \sigma_2/\gamma_0 \tag{1.3}$$

式 1.2,1.3 を応力の式 1.1 に代入すると

$$\sigma(t) = G'\gamma_0 \cos(\omega t) - G''\gamma_0 \sin(\omega t) \tag{1.4}$$

となる。また、式 1.1 は

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos(\omega t + \delta) = \sigma_0 \cos(\omega t)\cos(\delta) - \sigma_0 \sin(\omega t)\sin(\delta) \tag{1.5}$$

と表されるので、G', G'' を書き直すと

$$G'(\omega) = \sigma_0 \cos(\delta)/\gamma_0 \tag{1.6}$$

$$G''(\omega) = \sigma_0 \sin(\delta)/\gamma_0 \tag{1.7}$$

と表せる。G' はエネルギーの貯蔵を表し、G'' はエネルギーの損失を表す。この二つの指標の大きさを比べる指標に $\tan\delta$(損失正接) がある。$\tan\delta$ は式 1.6,1.7 より G', G'' を使って以下のように表すことができる。

$$\tan\delta = (\sigma_0 \sin(\delta)/\gamma_0)/(\sigma_0 \cos(\delta)/\gamma_0) = G''/G' \tag{1.8}$$

$\tan\delta$ は粘性と弾性がどちらが強いかを表す指標として使われる。理想弾性体では $\delta = 0$ となるので式 1.8 より $\tan\delta = 0$ となる。理想粘性体では $\delta = \pi/2$ となるので $\tan\delta = \infty$ となる。

1.3.1　動的粘弾性試験における固化の測定について

Chambon と Winter[12, 13] によると、動的粘弾性試験を用いることで臨界ゲル状態を測定することができる。ここでは、臨界ゲル状態をどのように測定するか、また臨界ゲルを固化とすることについて触れる。粘弾性固体の状態において一定温度下の動的粘弾性測定では下の図 1.4 のような測定結果が得られる。

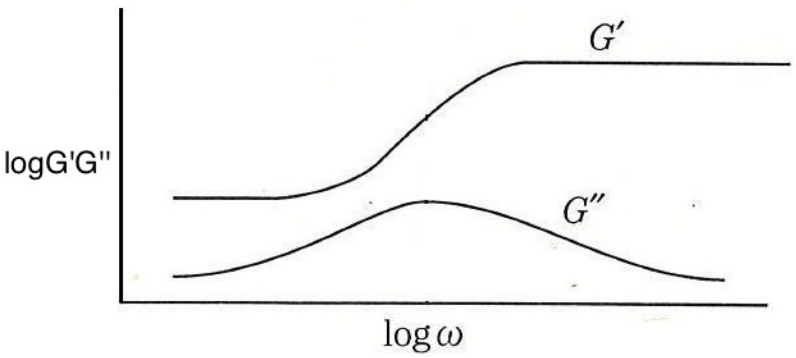

図 1.4　固体の $G'G''$ の周波数依存性。参考文献 11) より引用

図 1.4 では G' が低周波の極限で平坦になることである。これは時間によらず緩和しない成分がある、つまり固体成分の存在を示している。G'' はある周波数で極大を取る。この極大値は系内の緩和を示す。

粘弾性固体状態の時 G' はある周波数で増加する。一方を取る。また、粘弾性液体のときの動的粘弾性は下の図 1.5 のような挙動を示す。

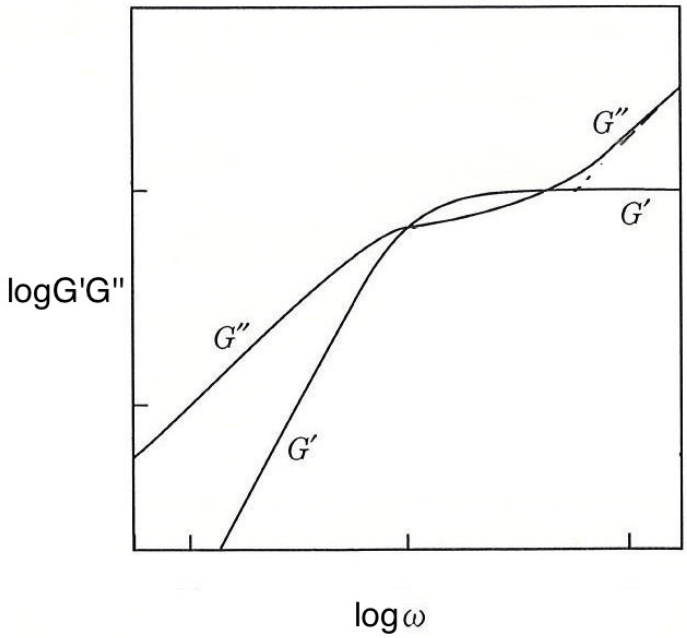

図 1.5　液体の G',G'' の周波数依存性（両対数表示）。参考文献 11) より引用

粘弾性液体状態では ω の増加とともに G', G'' は増加する。高周波数側で G' は一定値に近づく。G'' は低周波数側では流動性、高周波数側では弾性として振舞うと言える。また、図 1.4 と比較すると、図 1.5 においては低周波側で G' が大きく低下している様子が観察される。これはすべての成分が液体であり、ある緩和時間以上では流れることを示している。

液体と固体の間にゾルーゲルの転移が起きることがある。この時、図 1.4 の固体状態から図 1.5 の液体状態へと徐々に変化する。この途上で図 1.6 のような挙動が観察されることがある。図 1.4 の固体状態と図 1.5 の液体状態と比較すると、G', G'' が周波数 ω に対してベキ乗則によって単調増加する [14]。図 1.6[15] のように両対数表示のグラフ上で G', G'' が直線的になる。この挙動が現れる時、系がゾルーゲル転移を起し臨界ゲル状態であるとされる。

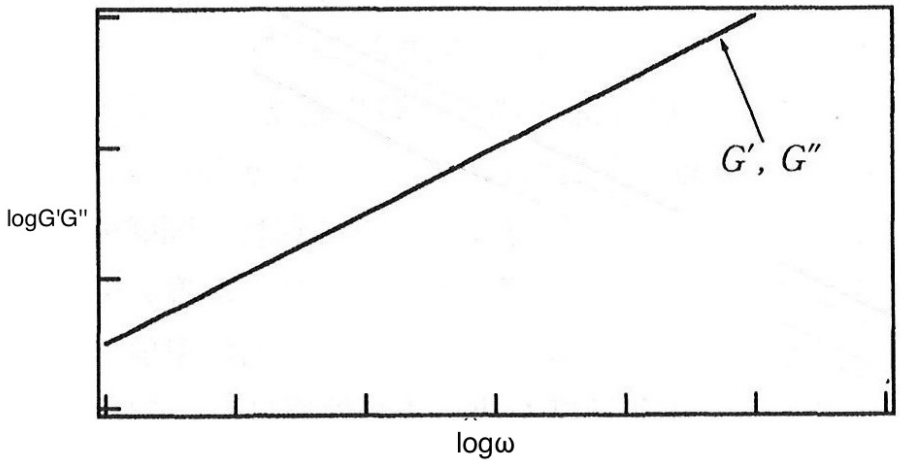

図 1.6　臨界ゲルの $G'G''$ の周波数依存性（両対数表示）。参考文献 15) より引用

この性質から本実験では、臨界ゲル状態を動的粘弾性試験から測定する。

臨界ゲルの状態では G', G'' の比が一定となり、周波数によらず $\tan\delta$ の値が一定になる。この時以下の関係があることが知られている [14]。

$$G'(\omega) \sim G''(\omega) \sim \omega^n \tag{1.9}$$

$$\tan\delta = G''(\omega)/G'(\omega) = \tan(n\pi/2) = const \tag{1.10}$$

臨界指数 n は臨界ゲル状態でのフラクタル次元を表す数とされている。この臨界指数 n とフラクタル次元の関係については 1.3.2 で述べる。

G'' が式 1.9 で表せられるならば、粘度の式からゼロせん断粘度 η が無限大となることが知られている [14]。

$$\eta = \lim_{\omega\to 0}(G''/\omega) = \infty \tag{1.11}$$

η が無限大に発散するので臨界ゲル状態は固体である．臨界ゲル状態となる転移温度を捉えることができれば固化温度と呼ぶことは妥当性がある [12]。

図 1.7 に Y.Yao らの研究 [16] でセルロースにシルクを混ぜたものにおける、臨界ゲル状態の測定の例を示す。この測定では温度を下げてゲル化を起しその過程での $\tan\delta$ の変化を調べている。測定周波数を変えると $\tan\delta$ の温度依存性が変化するが測定周波数によらず $\tan\delta$ が一定値になる温度がある。この温度では式 1.10 が満たされている。つまりこの温度で臨界ゲル状態が実現されていることがわかり、この温度が転移温度と言える [13]。

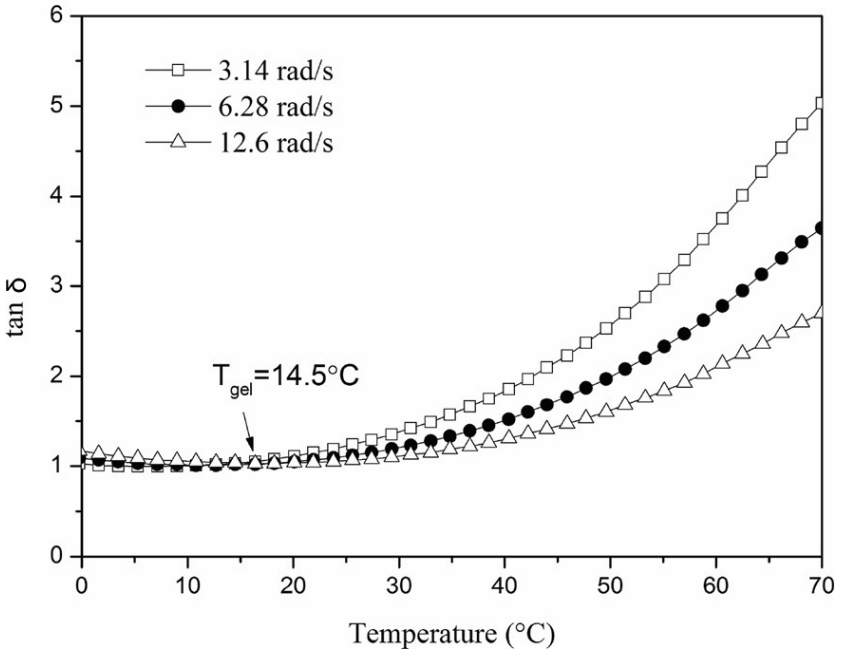

図 1.7　臨界ゲルの $\tan\delta$ の挙動。参考文献 16) より引用。それぞれの記号は周波数の違う測定を表す。転移温度 T_{gel} で周波数によらず一定の $\tan\delta$ になっていることが確認できる。

本研究ではこの方法を用いて $\tan\delta$ のクロスポイントでの温度で転移温度 T_{gel} を決定した。

1.3.2 フラクタル次元について

フラクタル次元とは自己相似構造を特徴づける値である。臨界ゲル状態はパーコレーションと関係づけて議論されることから、パーコレーションと同様にフラクタル次元についても議論されている。具体的には，式 (1.9) に示したように、G' と G'' の周波数依存性から得られる臨界指数 n と、臨界ゲル状態の構造のフラクタル次元 d_f との間に、以下の関係があることが知られている [17, 18, 19]。

$$n = \frac{d(d+2-2d_f)}{2(d+2-d_f)} \tag{1.12}$$

本研究では式 (1.12) を使いフラクタル次元を解析した。またフラクタル次元から臨界ゲル状態での構造を議論する。

1.4 本研究の目的

本研究ではナイロン 6 を中心に種々の樹脂材料及び、炭素繊維強化樹脂の固化機構を明らかにすることを目的とした。

1.5 本論文の概要

本論文は全 9 章で構成されている。以下にその概要を述べる。

第 1 章では本論文で重要な測定であるレオロジー測定である動的粘弾性試験について触れる。また研究の目的についても述べる。

ナイロン 6 の固化機構を明らかにするために、様々な観点からの測定を行った。測定は主に以下に示す 6 つの観点から行い、第 2 章から第 7 章が対応する。

第 2 章では、種々の樹脂と炭素繊維強化材料に対して、動的粘弾性測定と熱測定を行う。力学測定から分かる臨界ゲル化点と熱測定から分かる結晶化度の関係を示している。分子鎖の異なる樹脂の結果を比較することで、分子鎖が臨界ゲル、結晶化にどう影響があるのかを議論する。また樹脂と炭素繊維強化材料を比較することで炭素繊維が固化にどのような影響があるのかを議論する。従来、結晶化度が数%で固化すると考えられていたが、この章で結晶化しないで固化することが示された。ここから固化に重要な要素は何か議論している。

第 3 章では、第 2 章で調べたナイロン 6 とポリプロピレンについて分子量の異なる試料を測定をして、固化と結晶化の関係に分子量依存性があるか否かを見ていく。一般に分子量が大きくなることで分子鎖の絡み合いが増える。直感的には絡み合いによって固化がしやすくなると考えられる。ポリプロピレンではその傾向が示された。しかし、ナイロン 6 では直感的な傾向とは異なる傾向が見られた。この違いを議論していく。またシミュレーションを用いてもこの点については議論をしていて、第 7 章で取り上げている。

第 4 章では冷却速度を変化させることで固化と分子運動の関係を見ていく。第 2 章、第 3 章では試料

を変化させることで固化にどのような変化があるかに注目をしたが、第 4 章では測定条件に注目した。特に冷却速度は結晶化や固化にたいして大きな影響を与えるものである。炭素繊維強化樹脂とナイロン 6 を比較することで、炭素繊維があることで固化にどう影響があるのかを議論する。

第 5 章では結晶に注目する。第 2 章、第 3 章まででフラクタル次元が構造を表すとしていたが、結晶の構造を表しているのか全く別の構造を表しているのかを議論する。結晶の構造の評価には等温結晶化測定を使う。等温結晶化測定から結晶成長を評価することが可能である。この結果からどのように結晶が成長していくのかを考えていく。また動的粘弾性測定からわかるフラクタル次元と比較する。

第 6 章では FTIR 測定から水素結合に注目して測定を行った。第 2 章、第 5 章から固化に対して結晶化という観点で固化を評価してきたが、第 6 章では水素結合に注目する。動的粘弾性試験と熱測定、FTIR の測定を比較することで臨界ゲル化時に結晶化が重要なのか、水素結合が重要なのかを議論する。

第 7 章ではシミュレーションから分子運動で固化に重要な要素は何なのかを明らかにしてく。第 3 章で得られた直感と異なる傾向をシミュレーションを用いて議論する。分子量依存性を単純なモデルを使ったシミュレーションで再現をし、臨界ゲルの際に重要な要素は何なのかを議論していく。

第 8 章では全体のまとめと今後の展望について述べる。

第 2 章

高分子の一次構造の違い及び、炭素繊維の混練による固化の様子の変化

2.1 序言

樹脂には様々な種類があり、工業製品の広い範囲に使用されている。工業製品として使用する場合それぞれの試料に応じて成形条件の最適化を行う必要がある。しかし現状では経験に基づく設計法が多く、成形をしっかりと理解することが重要となる [20)21)]。成形コストを下げるためや材料の強度を上げるためにも種々の樹脂の固化への理解は重要である。これまでも樹脂に対して冷却によって結晶化することで物性が変化していく様子は研究されている [22)]。冷却のときに粘弾性的性質が大きく変化することは知られているが [23)]、温度を変化させながら粘弾性の測定をしている研究は少ない [24)]。

本章では種々の樹脂材料及び炭素繊維強化樹脂を用いて、結晶性高分子の一次構造が固化、固化時の結晶化度に与える影響について調べた。具体的にはナイロン 6 を基準として、ナイロンのアミド基の位置が異なるナイロン 66、610、アミド基を持っていないポリプロピレン、ナイロン 6 に炭素繊維を混ぜた炭素繊維強化樹脂の臨界ゲル状態と結晶化度をそれぞれ調べた。ここではそれぞれの試料の結果を比較し、臨界ゲル構造及び結晶化に対して分子鎖の一次構造（アミド基の分子内での位置、アミド基の有無）がどう影響するのかまた炭素繊維が混練された時どうなるのかを議論する。

2.2 実験方法

2.2.1 試料について

試料については以下の分子量、分子量分布の試料を使用した。

表 2.1　使用した試料

Sample	M_w	M_w/M_n
ナイロン 6	40k	5
ナイロン 66	70k	3
ナイロン 610	55k	3
ポリプロピレン	240k	5
炭素繊維強化樹脂	(40k)	(5)

炭素繊維強化樹脂についてはナイロン６に炭素繊維を２０%混合したものを使用した。その為 M_w、M_w/M_n はナイロン６と同程度のものであるが、実測はしていない。

2.2.2　ナイロン類の粘弾性測定用試料の作成

1. ペレット状の各試料を真空乾燥機を用いて、90 ℃で絶乾状態にした。
2. プレス機、金型を用いてペレット状の試料をコイン状に成形した。成形には東洋精機製作所の Mini Test Press MP-2FH を使用した。成形圧力は 5Mpa, 加圧時間は５分間とした。各試料の成形温度は表 2.8 に示す。

表 2.2　試料の成形温度

Sample	成形温度
ナイロン 6	224 ℃
ナイロン 66	224 ℃
ナイロン 610	264 ℃
ポリプロピレン	175 ℃

3. さらにコイン状になった試料を実験の直前まで真空乾燥機 90 ℃の中で保管、乾燥を行った。乾燥時間は 12 時間以上とった。

ナイロン６は非常に吸湿性が高い [25] ので真空乾燥機で十分に除湿した試料を使用した。
ナイロン類の試料の作成方法の概要図は以下に示す。

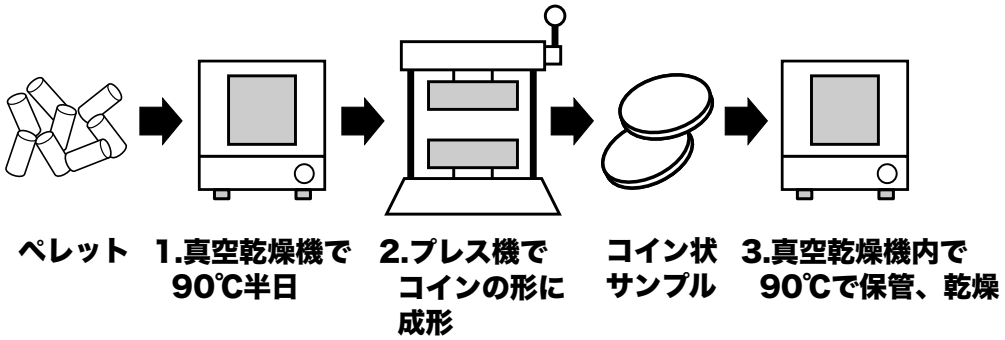

図 2.1　ナイロン類の試料の作成方法の概要図

2.2.3　炭素繊維強化樹脂の測定用試料の作成

1. 平板上の炭素繊維強化樹脂を電動ノコギリを用いて一辺 25mm の正方形に加工した。
2. 正方形に加工された試料を実験の直前まで真空乾燥機 90 ℃の中で保管、乾燥を行った。乾燥時間は 12 時間以上とった。

概要を以下に示す。

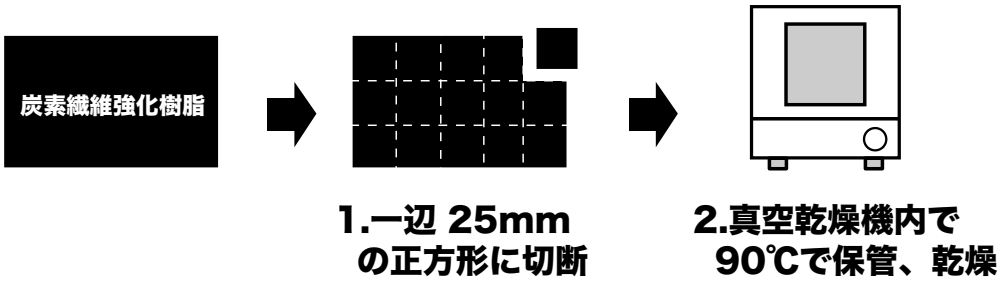

図 2.2　炭素繊維強化樹脂の試料の作成方法の概要図

動的粘弾性試験に使う試料は装置の治具の形状に合わせて円形にすることが望ましい。治具からはみ出した部分が測定に影響を与える場合があるからである。その為、ナイロン類の試料はコイン状に成形してある。一方、炭素繊維強化樹脂では加工上の点から方形にして測定を行った。

炭素繊維強化樹脂では事前に予備実験として、方形の角を落とし八角形にして円形に近いサンプルでの測定を行った。その結果、方形の試料と八角形の試料の間に顕著な差は見られなかった。具体的には方形の試料と八角形の試料の差よりも試料間のバラ付きのほうが大きい結果になった。そこで本研究では形状による測定への影響は小さいまたは、無視できる程度であると判断をして方形の試料による測定を行った。

2.2.4　動的粘弾性測定

動的粘弾性試験は Anton paar 社のレオメーター MCR-301 を使用した。

すべての測定はサンプルの劣化を防ぐこと、温度を正確にコントロールすることを目的に窒素雰囲気中で行った。また温度変化による治具の収縮は考慮していない。

ナイロン６の測定条件

表 2.3　温度変化:粘弾性試験条件 (ナイロン 6)

条件	値
治具	25mm パラレルプレート
待機時間	3h
温度変化率	1.5 ℃/min
角周波数	1, 3, 10, 30rad/s
ひずみ振幅	1%
温度範囲	240〜195 ℃
法線応力	0.5N

待機時間は予備実験として時間安定性の測定を行い、その結果から決めている。

本来、動的粘弾性試験では治具とステージの間の距離（gap）を一定にして測定を行う。本測定でも当然 gap を一定にすることが望ましい。しかし、温度を可変することによって結晶化温度近傍で結晶化による急激な体積収縮が起こり”滑り”が発生する。この問題を解決するために本研究では試料に対し一定の法線応力を加え治具を押し付けることで測定を行った。

以下の測定では法線応力を加えて gap が可変な状態で測定が行われている。

ナイロン 66,610 の測定条件

表 2.4　温度変化:粘弾性試験条件 (ナイロン 66,610)

条件	値
治具	25mm パラレルプレート
待機時間	3h
温度変化率	1.5 ℃/min
角周波数	1, 3, 10, 30rad/s
ひずみ振幅	1%
温度範囲	240〜195 ℃
法線応力	0.5N

ナイロン 66,610 もナイロン 6 と同様に時間安定性の測定を行い測定条件を決定した。

ポリプロピレンの測定条件

表 2.5　温度変化:粘弾性試験条件 (ナイロン 66,610)

条件	値
治具	25mm パラレルプレート
待機時間	5min
温度変化率	1.5 ℃/min
角周波数	1, 3, 10, 30rad/s
ひずみ振幅	1%
温度範囲	190〜125 ℃
法線応力	0.5N

ポリプロピレンは時間安定性が高かった為、待機時間を短くした。試料が均一な温度になる時間として５分を待機時間とした。

炭素繊維強化樹脂の測定条件

治具は, 上記のナイロン、ポリプロピレンで使用している 25mm パラレルプレートとは異なり,20mm パラレル/スパイクプレートを使用している。25mm パラレルプレートを使用しなかった理由としては、試料と治具の間でのスリップを防ぐためである。

動的粘弾性試験の解析方法

動的粘弾性試験の詳細な解析は前述 1.3.1 にあるように、クロスポイントから臨界ゲル温度を評価する方法を用いた。

表 2.6　温度変化:粘弾性試験条件（炭素繊維強化樹脂）

条件	値
治具	20mm パラレル/スパイクプレート
待機時間	10min
温度変化率	1.5 ℃/min
角周波数	1,3,10,30rad/s
ひずみ振幅	0.1%
温度範囲	195〜240 ℃
法線応力	5N

臨界ゲル状態のフラクタル次元の解析

臨界指数 n は前述 1.3.2 にある方法で求めた。

2.2.5　DSC 測定による結晶化度測定

DSC 測定は TA instruments 社の Q20 を使用して測定をした。

測定に使った試料は動的粘弾性試験で使用する成形した試料を切り取ったものである。降温速度、測定温度範囲は動的粘弾性試験と同じにした。

DSC 測定では測定の安定性、再現性を得るために以下のことを行った。一定降温速度の測定を３回繰り返し、十分に再現性が得られることを確認した。２回目の測定と３回目の測定でほぼ同じデータが得られたので、解析には２回目のデータを使用した。

炭素繊維強化樹脂は樹脂に炭素繊維を２０%使用したものを使用してる。DSC 測定で使用する試料重量は少ない。その為 DSC 用の試料を削り出した段階で試料の炭素繊維の体積分率が設定している値と異なる可能性がある。本測定ではこの影響については考慮していない。

DSC 測定の解析方法

DSC の実験データから結晶化度を解析した [26)]。解析方法は以下の通りである。

1. DSC 測定によって得られる熱容量のグラフにおいてベースラインを決定する。
2. 熱容量を温度で積分をして転移エンタルピーを算出する。
3. 転移エンタルピーを 1g あたりのものに変換する。炭素繊維が混合されている試料では、ナイロンの質量を求める際にナイロンと炭素繊維の密度が必要となる。その際、以下の表 2.7 の値を使った。

表 2.7　ナイロンと炭素繊維の密度

項目	密度 $[g/cm^3]$
ナイロン６	1.13
炭素繊維	1.80

4. それぞれのサンプルの 100% 結晶の融解熱の文献値を使い結晶化度を求めた。[2)]

表 2.8　種々のナイロンの成形温度

Sample	100% 結晶の融解熱
ナイロン 6	159J/g
ナイロン 66	407J/g
ナイロン 610	215J/g
ポリプロピレン	207J/g

上記解析から得られた転移エンタルピー H と 100% 結晶時の融解熱 ΔH_{100} をつかって絶対結晶化度 ϕ は以下のように計算できる。

$$\phi = \frac{H}{\Delta H_{100}} \tag{2.1}$$

以上の解析から、降温過程の各温度での結晶化度を求めた。

2.3　結果

動的粘弾性試験で $\tan\delta$ の温度変化を測定した結果と DSC 測定による結晶化測定の結果を比較する。比較した結果が下図 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, 2.7 である。図中では特に、動的粘弾性測定からわかる臨界ゲル温度 T_{gel} を縦の破線で示した。この時の温度から T_{gel} での結晶化度が評価できる。

2.3.1　ナイロン 6 の結果

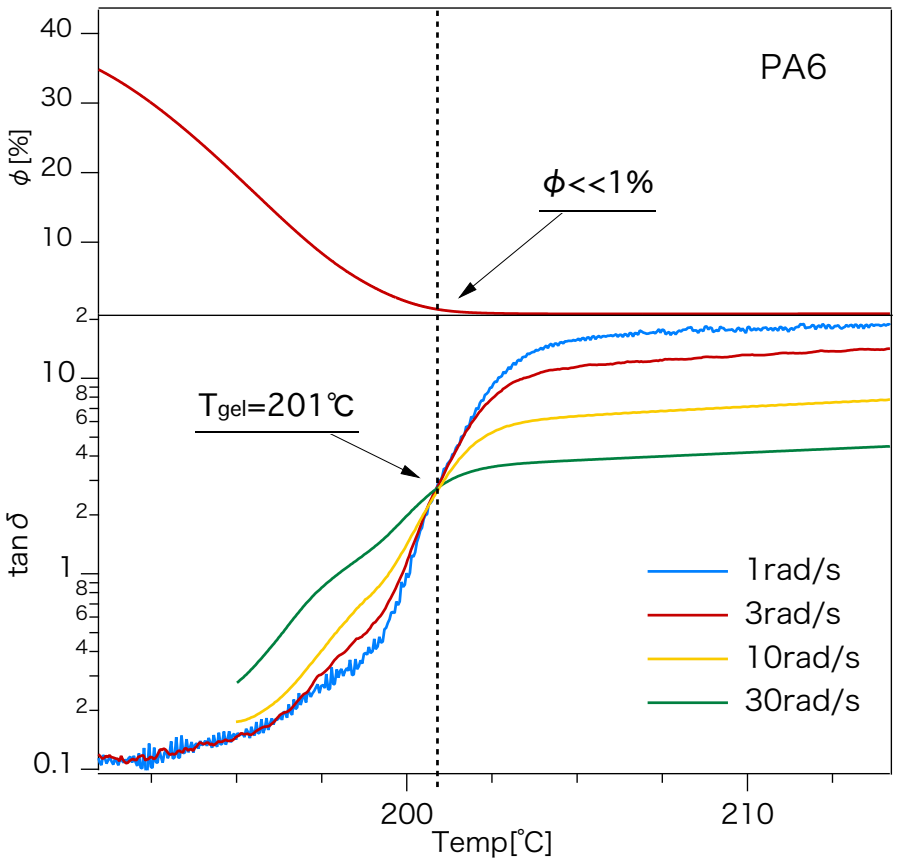

図 2.3　ナイロン 6 における結晶化度（上図）と tan δ（下図）の温度変化。両グラフを同温度軸で上下に並べた。横軸は温度、下図グラフの縦軸は tan δ を表す。tan δ の線の色の違いは測定の角周波数の違いを表し、青、赤、橙、緑の順に 1, 3, 10, 30rad/s である。T_{gel} の矢印の部分で線が交差しており臨界ゲル状態であることがわかる。臨界ゲル温度 T_{gel} を縦の破線で示した。上図グラフの縦軸は結晶化度を ϕ を表す。破線と結晶化度のグラフの交点から求めた臨界ゲル温度での結晶化度がグラフ上図に示されている。

準備した試料を使い、動的粘弾性試験で tan δ の温度変化を測定した。図 2.3（下図）はそれぞれの周波数での結果を色で分けたものである。図 2.3 を見ると角周波数によらず tan δ の値が一定値になっている温度が存在する（クロスポイント）。この温度が転移温度 T_{gel} となる。詳細については 1.3.1 を参照。T_{gel} の温度はグラフに示し、その温度で縦の破線を引いた。また、tan δ の値は高温側の方が大きく、低温側では小さい。前章で述べたように、ナイロンは高温の溶融状態では粘性体的であり、低温側の固体状態では弾性体的であると言える。ただし、T_{gel} での tan δ の値は 1 よりも大きく、臨界ゲル状態においても $G'' > G'$ である。これは臨界ゲル状態においても粘性的な効果が強く出ていることを表す。

いずれにしても、低温になることで樹脂が固化していく状態変化を図 2.3 下図はあらわしている。

臨界ゲル温度での結晶化度を見ると $\phi \ll 1$ %と非常に小さい値であることが分かる。この結果から臨界ゲル状態では結晶化していないことが分かる。

一般には結晶性高分子では結晶化度が数%以上で固化すると考えられていた。成形加工の本にも材料の固化は結晶化あるいはガラス転移によって起こると書かれている [2)]。しかし図 2.3 の結果はそのような従来の知見をくつがえす結果である。

2.3.2　ナイロン 66 の結果

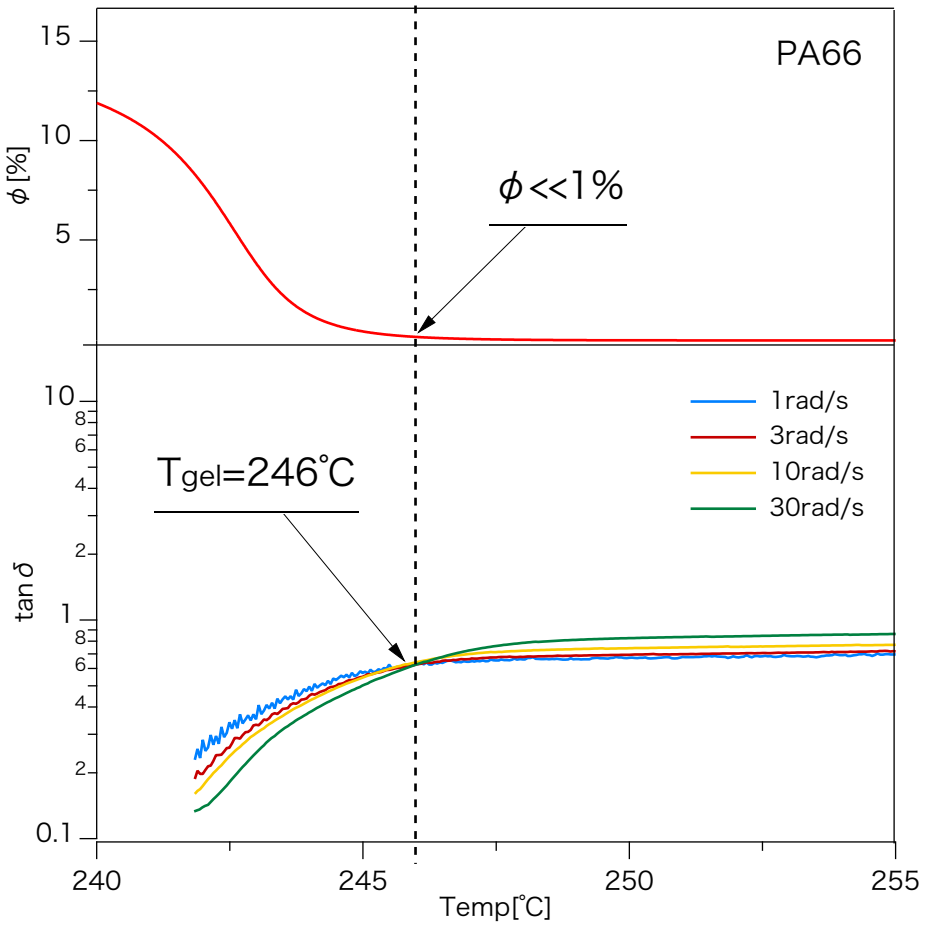

図 2.4　ナイロン 66 における結晶化度（上図）と $\tan\delta$（下図）の温度変化。両グラフを同温度軸で上下に並べた。横軸は温度、下図グラフの縦軸は $\tan\delta$ を表す。$\tan\delta$ の線の色の違いは測定の角周波数の違いを表し、青、赤、橙、緑の順に 1, 3, 10, 30rad/s である。T_{gel} の矢印の部分で線が交差しており臨界ゲル状態であることがわかる。臨界ゲル温度 T_{gel} を縦の破線で示した。上図グラフの縦軸は結晶化度を ϕ を表す。破線と結晶化度のグラフの交点から求めた臨界ゲル温度での結晶化度がグラフ上図に示されている。

次にナイロン 66 の結果を示す。ナイロン 66 ではナイロン 6 とは異なり溶融状態から $\tan\delta$ の値が 1 よりも小さい。つまり $G'' < G'$ の状態である事がわかる。これはゲル化前でも弾性的な性質が強いことを示している。

臨界ゲル温度での結晶化度を見ると $\phi \ll 1$ %と非常に小さい値であることが分かる。特に、ナイロン 6 と比べて臨界ゲル温度が結晶化が始まる温度より早いことが分かる。この結果からナイロン 6 と同じく臨界ゲル状態では結晶化していないことが分かる。

2.3.3　ナイロン 610 の結果

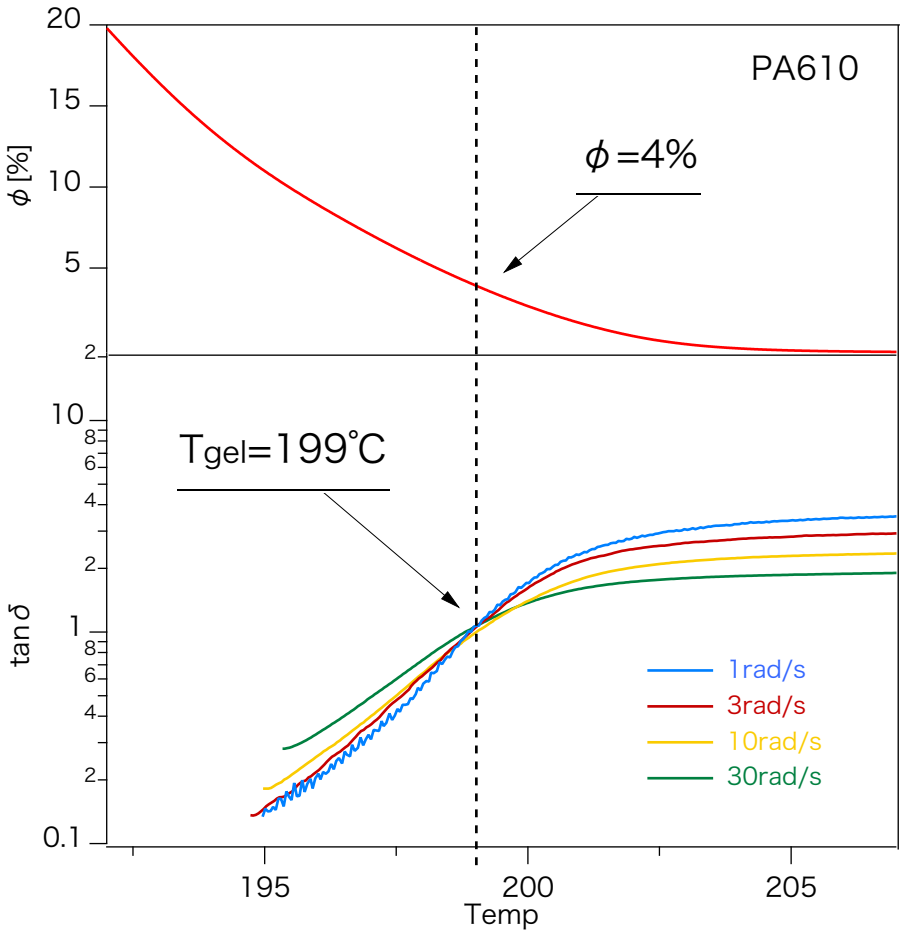

図 2.5　ナイロン 610 における結晶化度（上図）と tan δ（下図）の温度変化。両グラフを同温度軸で上下に並べた。横軸は温度、下図グラフの縦軸は tan δ を表す。tan δ の線の色の違いは測定の角周波数の違いを表し、青、赤、橙、緑の順に 1, 3, 10, 30rad/s である。T_{gel} の矢印の部分で線が交差しており臨界ゲル状態であることがわかる。臨界ゲル温度 T_{gel} を縦の破線で示した。上図グラフの縦軸は結晶化度を ϕ を表す。破線と結晶化度のグラフの交点から求めた臨界ゲル温度での結晶化度がグラフ上図に示されている。

次にナイロン 610 の結果を示す。臨界ゲル温度での結晶化度を見ると ϕ=4 %であることが分かる。tan δ の変化の様子に注目する。ナイロン６、６６とは異なり、結晶化度が上昇するに伴って tan δ の値が下がっていることが分かる。臨界ゲル状態ではある程度の結晶が存在していることが分かる。

2.3.4　ポリプロピレンの結果

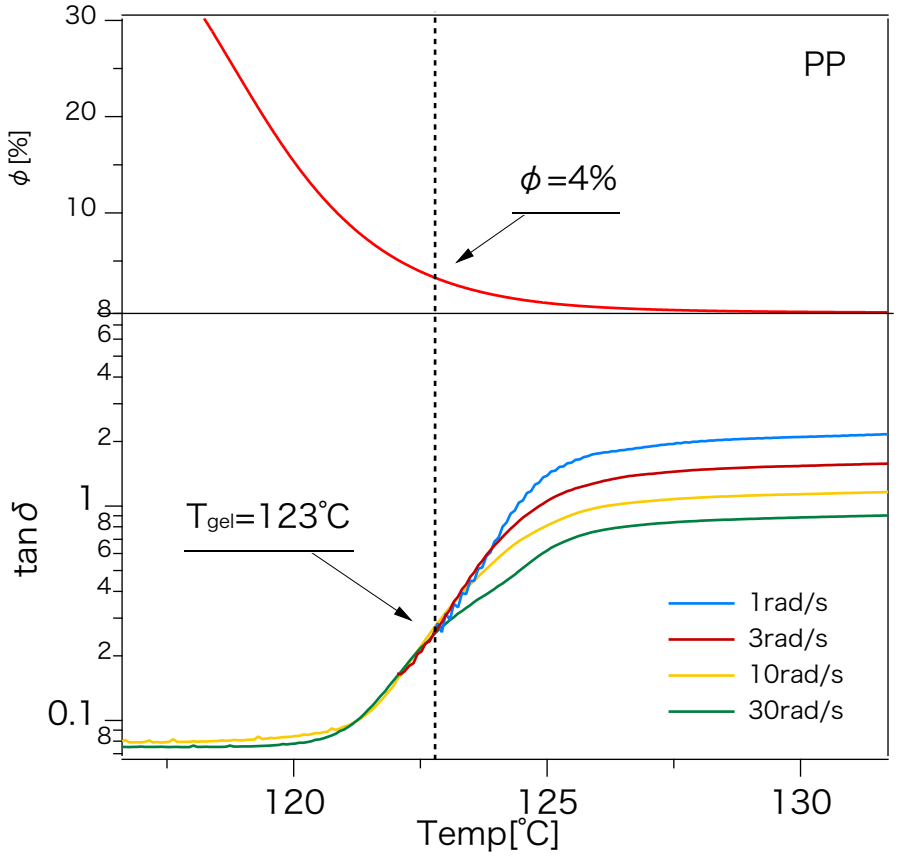

図 2.6　ポリプロピレンにおける結晶化度（上図）と tan δ（下図）の温度変化。両グラフを同温度軸で上下に並べた。横軸は温度、下図グラフの縦軸は tan δ を表す。tan δ の線の色の違いは測定の角周波数の違いを表し、青、赤、橙、緑の順に 1, 3, 10, 30rad/s である。T_{gel} の矢印の部分で線が交差しており臨界ゲル状態であることがわかる。臨界ゲル温度 T_{gel} を縦の破線で示した。上図グラフの縦軸は結晶化度を ϕ を表す。破線と結晶化度のグラフの交点から求めた臨界ゲル温度での結晶化度がグラフ上図に示されている。

次にポリプロピレンの結果を示す。臨界ゲル温度での結晶化度を見ると ϕ=4 %であることが分かる。tan δ の変化の様子に注目する。ナイロン６、６６とは異なり、結晶化度が上昇するのに伴って tan δ の値が下がっていることが分かる。この傾向はナイロン 610 に似ている。臨界ゲル状態ではある程度の結晶が存在していることが分かる。

2.3.5　炭素繊維強化樹脂の結果

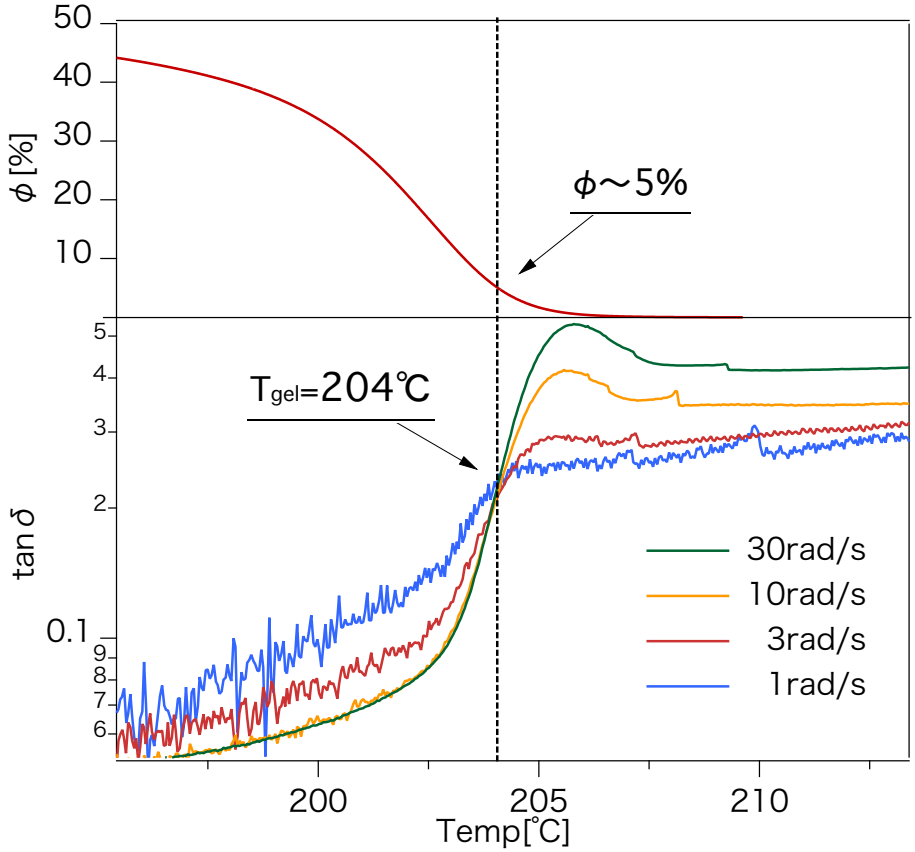

図 2.7　炭素繊維強化樹脂における結晶化度（上図）と tan δ（下図）の温度変化。両グラフを同温度軸で上下に並べた。横軸は温度、下図グラフの縦軸は tan δ を表す。tan δ の線の色の違いは測定の角周波数の違いを表し、青、赤、橙、緑の順に 1, 3, 10, 30rad/s である。T_{gel} の矢印の部分で線が交差しており臨界ゲル状態であることがわかる。臨界ゲル温度 T_{gel} を縦の破線で示した。上図グラフの縦軸は結晶化度を ϕ を表す。破線と結晶化度のグラフの交点から求めた臨界ゲル温度での結晶化度がグラフ上図に示されている。

最後に炭素繊維強化樹脂の結果を示す。今回用いた炭素繊維強化樹脂のもとになっているナイロン 6 に比べると tan δ の値が全体的に小さことが分かる。これは炭素繊維が入ることによって強度が増して弾性的な要素が大きくなっていることから妥当な結果といえる。また、転移点近傍での tan δ の値の変化にも特徴的な挙動が見られる。臨界ゲル温度になる前に tan δ の値が一度大きくなり、その後減少する。この点については後述する第 4 章冷却速度依存性で議論する。

臨界ゲル温度での結晶化度を見ると ϕ=5 %であることが分かる。ナイロン 6 と比べると臨界ゲル状態で多くの結晶があることが分かる。炭素繊維強化樹脂の臨界ゲル状態ではある程度の結晶が存在していることが分かる。

2.3.6　まとめ

以上の結果を表にしてまとめる。また、それぞれの結果から臨界指数及びフラクタル次元を計算した。

表 2.9　結果のまとめ

Sample	臨界ゲル温度 T_{gel}	T_{gel} での結晶化度	臨界指数	フラクタル次元
ナイロン 6	201 ℃	$\ll$1 %	0.77	1.6_3
ナイロン 66	246 ℃	$\ll$1 %	0.35	2.1_6
ナイロン 610	199 ℃	4 %	0.52	1.9_7
ポリプロピレン	123 ℃	4 %	0.16	2.3_6
炭素繊維強化樹脂	204 ℃	5 %	0.14	2.3_8

2.4　考察

ナイロン 6 などは結晶化をほとんどしていない状態で臨界ゲル化してることがわかった。ここから臨界ゲル化の要因が結晶化以外に存在してると考えられる。ここでは分子構造の違いから臨界ゲル化の要因、構造を議論する。

2.4.1　分子鎖におけるアミド基の位置が及ぼす影響

ナイロンにはアミド基があり、水素結合を形成する。ナイロン 6,66,610 の結果を比較することで固化に対してアミド基の分子鎖における位置がどのように影響しているのかを考察する。

ここでナイロン 6,66,610 それぞれの分子構造を示す。

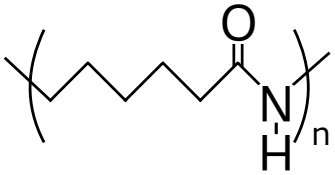

図 2.8　ナイロン 6 の分子構造

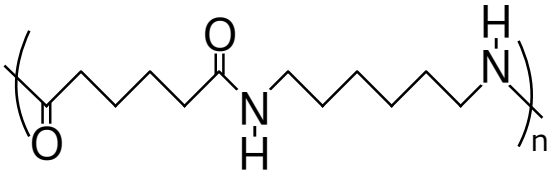

図 2.9　ナイロン 66 の分子構造

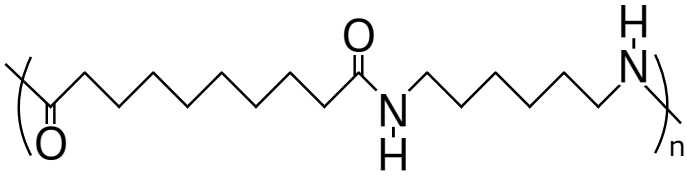

図 2.10　ナイロン 610 の分子構造

ナイロン類はアミド基の位置が違うことで名称が決まっている。具体的にはアミド基とアミド基の間の炭素（C）の数をナイロンの後ろにつけている。

ナイロン６とナイロン６６の違いは、アミド基の方向が異なる点にある。ナイロン６では CO-NH が常に同じ順番で並んでいるが、ナイロン６６では CO-NH の次には NH-CO の順で並ぶ。ナイロン６１０も同様に逆順に並ぶ。このアミド基の位置、順序に注目して以下考察を行う。

結晶化度の違い

分子構造におけるアミド基が異なることによる結晶化度の違いに注目する。

それぞれのナイロンの T_{gel} での結晶化度を比較すると、ナイロン 610 だけ結晶化度が 4 %と大きいことが分かる。これは分子全体に占めるアミド基の数密度が関係していると考えられる。

以下にそれぞれのナイロンの分子量に占めるアミド基の大きさを計算したものを示す。なお、原子量は原子量表に基づく。

表 2.10　使用した試料

Sample	分子量	分子量 100 あたりのアミド基の数
ナイロン 6	113.16	0.88
ナイロン 66	226.32	0.88
ナイロン 610	282.42	0.71

これを見るとナイロン 610 は分子全体に占めるアミド基の数が少ないことが分かる。

ナイロン６、６６はアミド基が十分に存在していて、アミド基での水素結合だけで臨界ゲル状態になることができる。そのため、臨界ゲル状態に結晶化を必要としないで T_{gel} での結晶化度が０%に近い値になっている。

一方、ナイロン 610 はアミド基の数が不十分で、水素結合だけでは臨界ゲル状態を形成することが出来無い。そのため、臨界ゲル状態になるためにはある程度の結晶を必要となる。ナイロン６、６６とは異なり T_{gel} での結晶化度が４%となっている。

フラクタル次元について

次にフラクタル次元について考察する。フラクタル次元は臨界ゲル状態での構造の様子を表してる。

測定結果のフラクタル次元を比較するとナイロン６がナイロン６６、６１０に比べ小さいことが分かる。ここからナイロン６とナイロン６６、６１０で構造の違いが予想される。

ここで図 2.11,2.12,2.13 にナイロンの水素結合する際の理想的な結合の模式図を示す。

分子の向きに注目する。分子構造が異なることで分子鎖のつながりが変わることが報告されている。[27] また、分子が順方向や逆方向に並ぶことも報告されている。[28]

ナイロン６は結合の際に隣り合う分子鎖が逆方向になって互いに結合をする。その為ナイロン６ではアミド基が規則的に存在している。

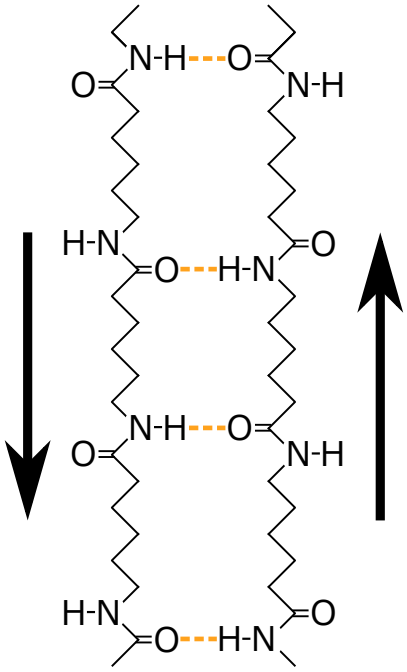

図 2.11　ナイロン 6 の水素結合の模式図

一方ナイロン６６では水素結合の際に隣り合う分子鎖が順並行になって互いに結合をする。これによってアミド基が相対的に不規則な並びとなる。

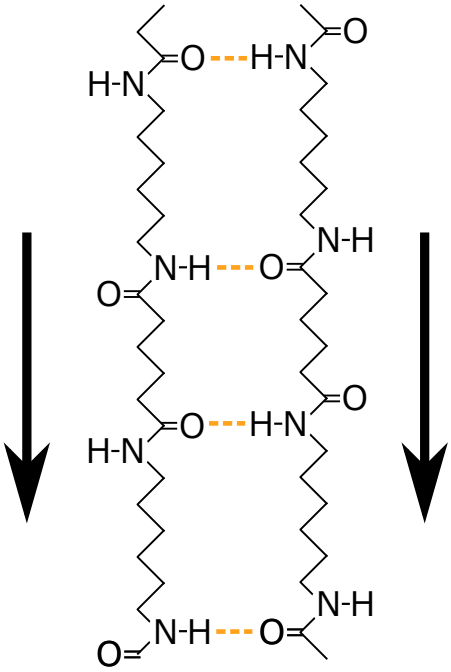

図 2.12　ナイロン 66 の水素結合の模式図

ナイロン６１０もナイロン６６同様、順並行に結合をしている。

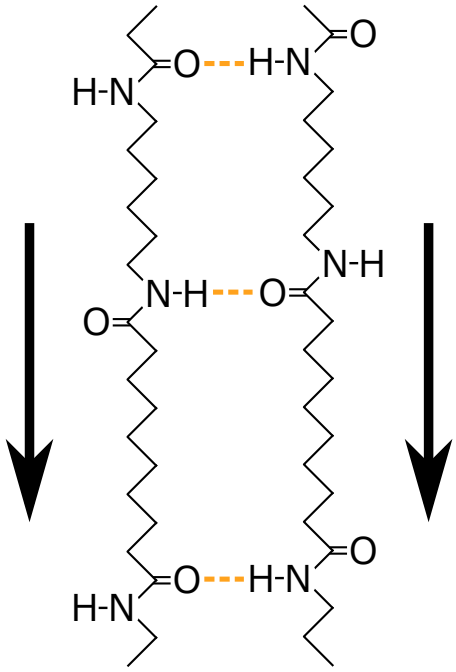

図 2.13　ナイロン 610 の水素結合の模式図

このような結合の違いが、フラクタル次元の値となって現れていると考えられる。

2.4.2　アミド基の有無が及ぼす影響

前項ではアミド基の位置について議論したが、この項ではアミド基の有無についてナイロン６とポリプロピレンを比較することで議論する。ここでポリプロピレンの分子構造を以下に示す。

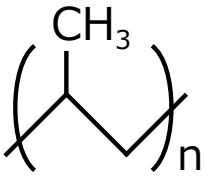

図 2.14　ポリプロピレンの分子構造

ポリプロピレンはナイロン６同様結晶性高分子である。しかしアミド基は持っていないので、水素結合を作ることが出来ない。

ナイロン６とポリプロピレンの T_{gel} での結晶化度を比較する。

ナイロン６は１％未満と結晶がほとんど無い状態で臨界ゲル状態になっている。ナイロン６の固化過程を以下のように考えた。

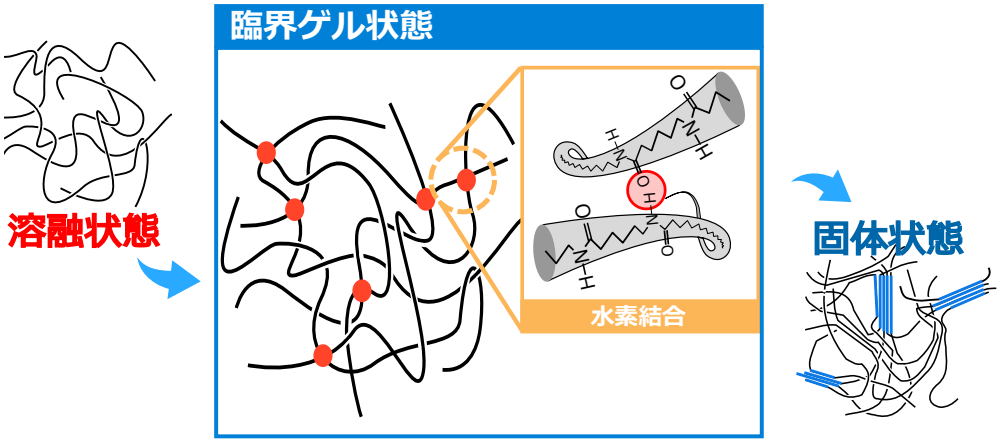

図 2.15　ナイロン 6 の固化過程の模式図

ナイロンは溶融状態では分子がそれぞれ動いている。温度が下がっていくことで分子運動が弱まり、徐々に水素結合が形成される。ある程度水素結合が形成されると全分子がつながり、パーコレートし臨界ゲル状態になる。この時の温度が T_{gel} なので結晶化まだ始まっていない。しかし、水素結合で互いの分子が近くにあり結晶化がしやすい状態になっている。更に温度が冷やされると結晶化が始まる。つまり、臨界ゲル化の主要因が水素結合であると考えられる。

一方、ポリプロピレンは T_{gel} での結晶化度が 4 %ある。水素結合が作れないポリプロピレンの固化過程は以下の図のように考えられる。

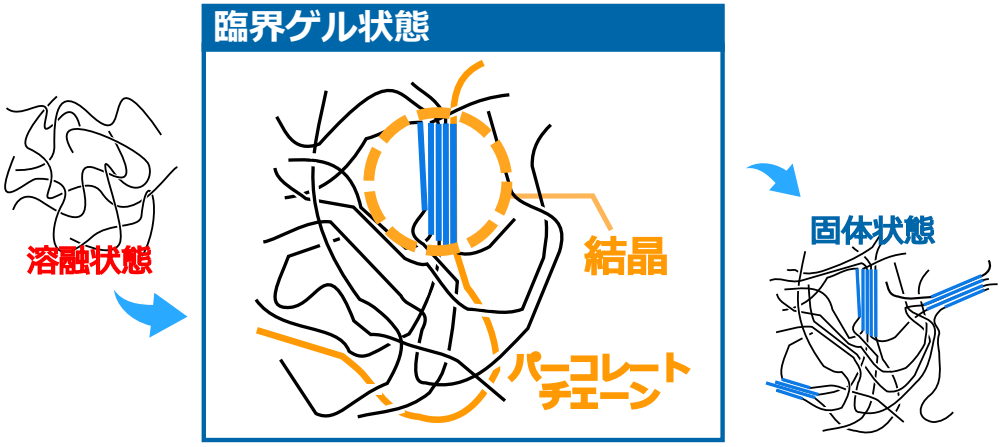

図 2.16　ポリプロピレンの固化過程の模式図

溶融状態から温度を下げていくと、分子の運動が弱まり結晶が形成される。結晶が成長し分子全体がつながったところでパーコレートする。この時、臨界ゲル状態になる。つまり臨界ゲル化の主要因が結晶によるものと考えられる。

2.4.3　炭素繊維が入ることによる影響

ここまで分子構造の違いを議論してきた。炭素繊維が入ることによる影響も考察する。

炭素繊維強化樹脂の T_{gel} での結晶化度が 5 %であった。使用しているナイロン 6 単体での測定では T_{gel} での結晶化度が 1 %未満であるので、炭素繊維によって結晶が促されていると考えられる。そこ

で、炭素繊維強化樹脂の臨界ゲル状態の様子を以下の図 2.17 のように考えた。

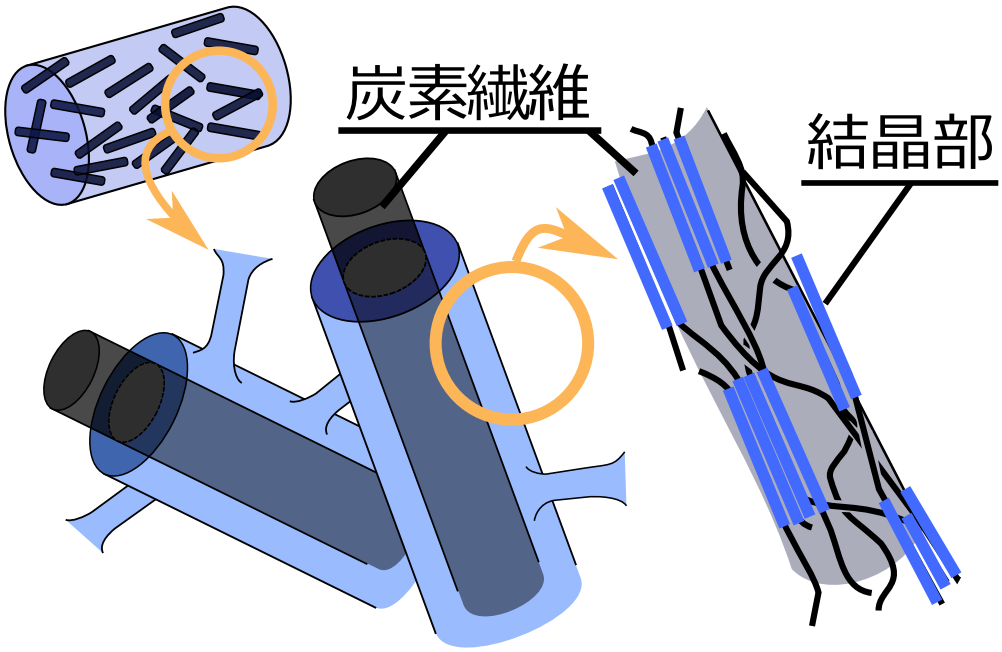

図 2.17　炭素繊維強化樹脂の臨界ゲル状態の模式図

臨界ゲル状態では炭素繊維表面にナイロン６分子が集中していると考えられる。炭素繊維表面に集まっているナイロン６分子は炭素繊維を核として結晶化をしている。それぞれの炭素繊維同士はナイロン分子がつなぐことでパーコレートしてると感がられる。その為ナイロン６単体の結果とは異なり炭素繊維表面にできる結晶の分、T_{gel} での結晶化度が大きい。

2.5　結論

本章では種々の樹脂材料及びナイロン６を母材とした炭素繊維強化樹脂を用いて結晶性高分子の一次構造が固化、固化時の結晶化に与える影響について調べた。その結果、分子構造が異なることで固化が変化することが確かめられた。

分子内でアミド基の位置が異なるナイロン類（ナイロン 6,66,610）を比べると、アミド基の数密度が低いナイロン 610 のみ固化時に結晶化が進んでいることが見られた。またフラクタル次元を見るとナイロンのアミド基の順番によって次元が異なることが見られた。また、アミド基を持たないポリプロピレンでは固化時に結晶が存在していることが確かめられた。

この結果から分子構造、特にアミド基が固化に与える影響を考察した。アミド基が固化に重要な役割をしていることが考えられる。固化時に結晶が存在するか否かは、アミド基の数密度に依存していると考えられる。ナイロン６,66 では数密度が十分であり水素結合のみで臨界ゲル構造を形成することが分かる。一方ナイロン 610、ポリプロピレンではアミド基の数密度が不十分で、水素結合のみでは臨界ゲル構造を形成することが出来ないと考えられる。その結果、結晶によって臨界ゲル構造を形成するようになると考えられる。アミド基が本研究では３種類のナイロンの測定を行った。しかしナイロンにはアミド基の位置が異なるものが多数存在しており、正確に議論をするためにはより多数のナイロンを系統的に調べることが必要である。またアミド基を持たない結晶性高分子についてもポリプロピレンの他にもポリエチレンなどが多数存在しているため、他の試料について検討することが必要である。

炭素繊維強化樹脂では固化時に結晶が存在していることがわかった。母材であるナイロン 6 ではほぼ 0 だったのにもかかわらず、異なる結果になったのは炭素繊維の影響であると考えられる。炭素繊維が核の役割をして、結晶化が促されたとかんがえられる。

第 3 章

固化の分子量依存性

3.1 序言

実際の工業分野ではその使用用途や場所、環境に応じて様々な分子量の樹脂が使われている。それぞれの分子量に応じて最適化された成形方法が必要となる。固化の分子量依存性を正確に把握することができれば、工業製品を作る際に最も適切な分子量を選択することが安易に出来るようになる。

一般に分子量が大きくなることで分子鎖の絡み合いが増え、その結果粘度が上昇することが知られている [29)]。樹脂材料の物性についての分子量依存性は様々な研究がされている [30)]。しかし、冷却によって構造発展していく際の粘弾性変化の分子量依存性についての研究はなく、未だわからないことが多い。

前章では樹脂の種類に注目したが、本章ではナイロン６とポリプロピレンについて分子量依存性に注目をした。ナイロン６とポリプロピレンの冷却過程での動的粘弾性及び結晶化の分子量依存性について調べた。分子量が変化することで固化温度、結晶化度はどのように影響するのかを示す。

3.2 実験方法

3.2.1 試料について

試料については以下の分子量、分子量分布のものを使用した。サンプルの種類、分子量に応じてそれぞれ名前をつけた。サンプル名の/の前がナイロン６（PA6)、ポリプロピレン（PP）をそれぞれ表し、/の後ろが分子量を表している。

表 3.1　M_w and M_w/M_n for the samples

Sample	M_w	M_w/M_n
PA6/40	40k	5
PA6/50	50k	4
PA6/70	70k	7
PA6/110	110k	3
PP/240	280k	5
PP/280	280k	4
PP/590	590k	5

3.2.2　測定方法

測定方法は前章と同様にして動的粘弾性試験と DSC 測定を行った。

3.2.3　緩和時間の分子量依存性測定

PA6/40 と PA6/110 の二種類の試料については緩和時間も測定した。具体的には、各温度での動的粘弾性試験の周波数依存性測定を行った。測定条件は以下の通りである。

表 3.2　温度変化:粘弾性試験条件 (ナイロン 66,610)

条件	値
治具	25mm パラレルプレート
待機時間	3h
温度変化率	1.5 ℃/min
角周波数	0.1〜100rad/s
ひずみ振幅	1%
測定温度	220,225,230,235,240 ℃
法線応力	0.5N

角周波数は対数表示で桁あたり等間隔で 6 点になるように決めた。

3.3　分子量違いの結果

3.3.1　ナイロン 6 の結果

ナイロン 6 の動的粘弾性試験の結果を以下に示す。

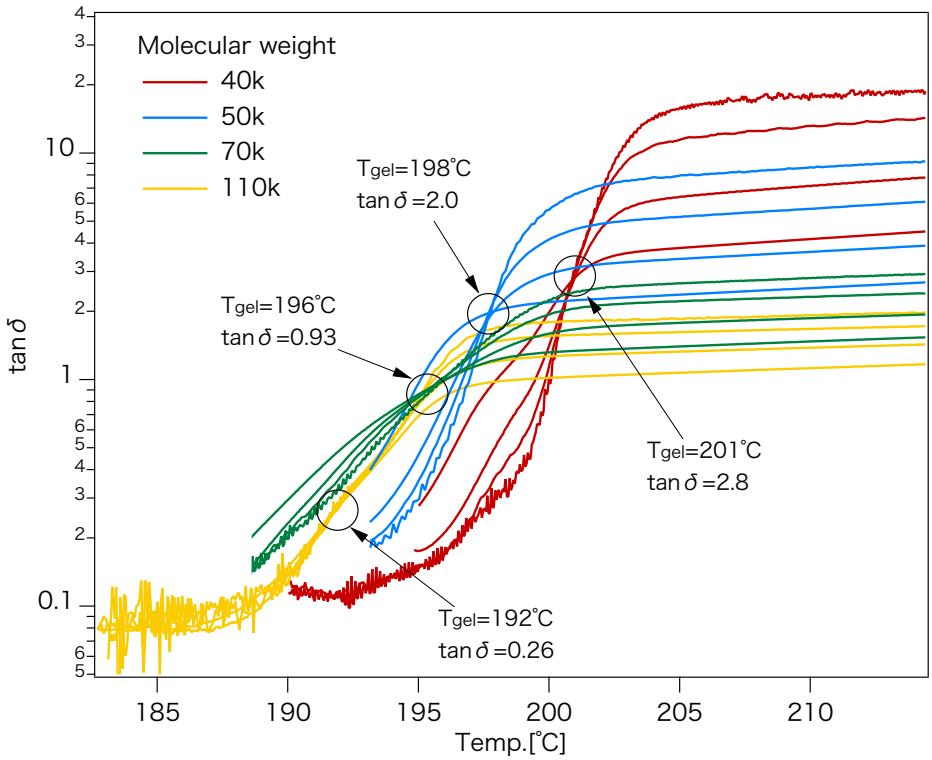

図 3.1　分子量の異なるナイロン 6 の tan δ の温度依存性。グラフの縦軸は tan δ を表す。tan δ の線の色の違いは測定した試料の分子量の違いを表し、赤、青、緑、橙の順に 40k,50k,70,110k である。同じ分子量での tan δ の各線は周波数の違いを表し、上から 1,3,10,30rad/s を表す。T_{gel} の円の部分で線が交差しており臨界ゲル状態であることがわかる。臨界ゲル状態での温度 T_{gel} と tan δ の値を合わせて示してある。

分子量が異なっても臨界ゲル状態のクロスポイントがはっきりと見えている事がわかる。分子量が大きくなるに連れて tan δ の値が小さくなっている。分子量が大きくなることで弾性率が大きくなることから妥当な結果といえる。

また、分子量が大きくなるに連れて臨界ゲル温度も低温になっている。

臨界ゲル状態での tan δ の大きさから臨界指数及びフラクタル次元を求められる。それが以下の結果である。

表 3.3　結果のまとめ

Sample	T_{gel} での tan δ	臨界指数	フラクタル次元
PA6/40k	2.8	0.78	1.6_3
PA6/50k	2.0	0.70	1.7_4
PA6/70k	0.93	0.48	2.0_2
PA6/110k	0.26	0.16	2.3_6

次にナイロン 6 の DSC 測定から得られた温度ごとの結晶化度の結果を以下に示す。

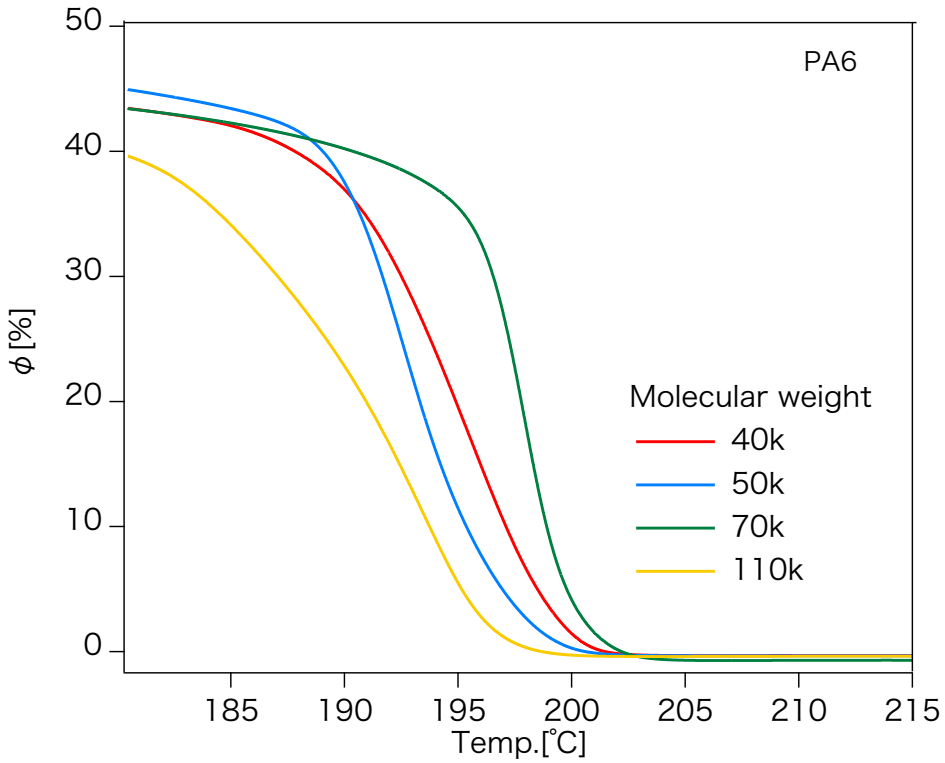

図 3.2　分子量の異なるナイロン 6 の結晶化度の温度依存性。結晶化度のグラフの線の色の違いは測定した試料の分子量の違いを表し、赤、青、緑、橙の順に 40k,50k,70,110k である。

一般に分子量が大きくなると結晶化温度が下がるが、分子量７０ｋの試料だけずれている事がわかる。これは７０ｋの分子量のサンプルだけ分子量分布が特出して大きいことが原因だと考えられる。

それぞれの分子量の試料ごとに動的粘弾性試験で $\tan\delta$ の温度変化を測定した結果と DSC 測定による結晶化測定の結果を比較する。それぞれの分子量ごとに T_{gel} と T_{gel} での結晶化度をまとめてグラフにしたのが図 3.3 である。

グラフの値を求めるために使用した各分子量での $\tan\delta$ の温度変化を測定した結果と DSC 測定による結晶化測定の結果を比較したものをが後述 Appendix の図 8.1,8.2,8.3,8.4 である。図中では特に、動的粘弾性測定からわかる臨界ゲル温度 T_{gel} を縦の破線で示した。この時の温度から T_{gel} での結晶化度が評価できる。

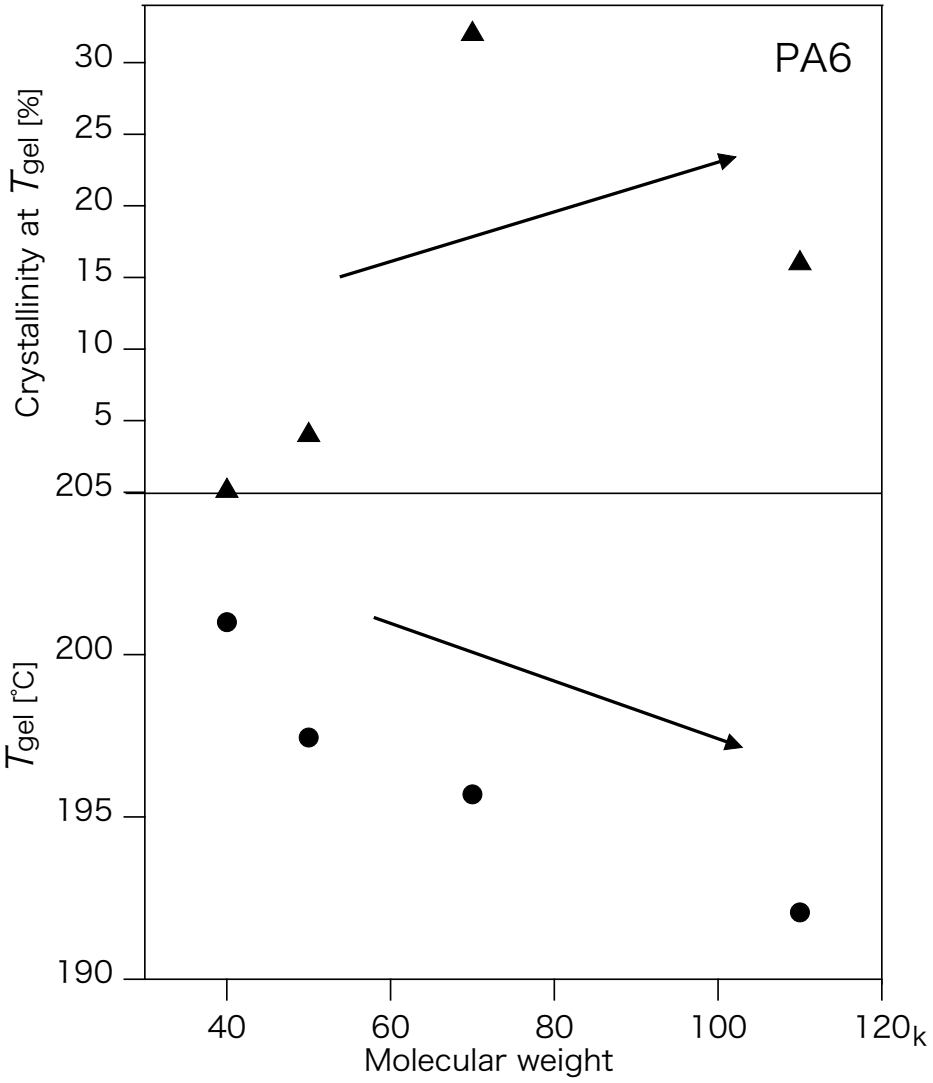

図 3.3　ナイロン 6 の T_{gel} 及び T_{gel} での結晶化度の分子量依存性。

グラフに示す矢印のように、分子量が大きくなるに連れて T_{gel} での結晶化度は大きくなる。また分子量が大きくなるに連れて T_{gel} は小さくなる傾向が見られた。DSC 測定による溶融温度測定の分子量依存性の研究でも本研究に似た傾向が報告されており、測定は妥当であると言える。[31)]70 k での T_{gel} での結晶化度の大きさが大きいのは分子量分布が大きいことが原因だと考えられる。

ナイロン 6 の緩和時間の分子量依存性測定

ナイロン 6 の動的粘弾性試験の周波数依存性測定の結果を以下に示す。

図 3.4,3.6 は周波数測定のオリジナルのデータ。図 3.5,3.7 は周波数測定のデータを角周波数方向に温度-時間換算則 [11, 32)] を適用した結果である。

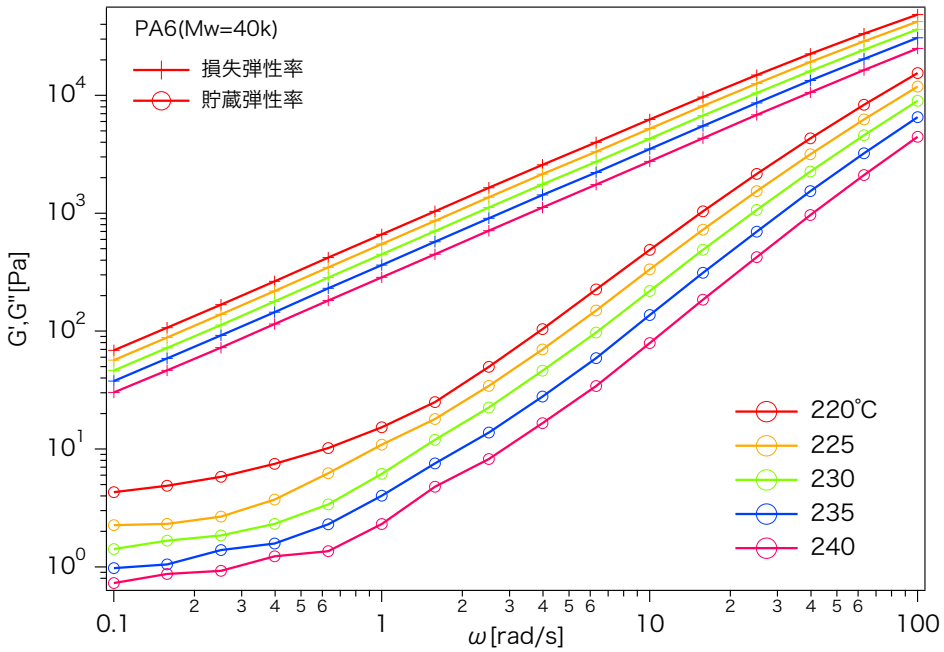

図 3.4　ナイロン 6(40k) の動的粘弾性。G', G'' の線の色の違いは測定の温度の違いを表し、220〜240 ℃である。グラフのマークが損失弾性率 (G''), 貯蔵弾性率 (G') をそれぞれ表す。

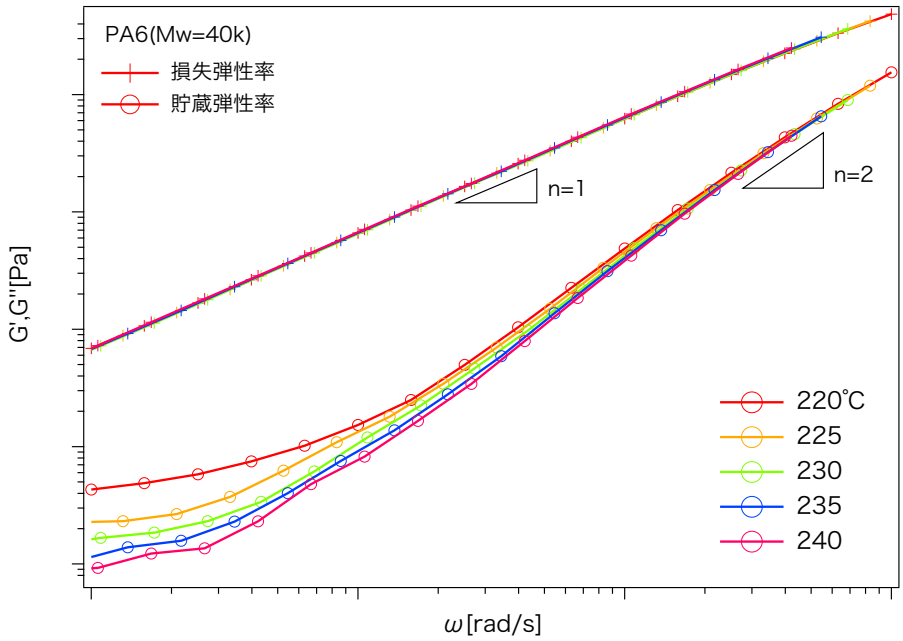

図 3.5　ナイロン 6(40k) の粘弾性に温度時間換算則を適用した結果。3.4 を角周波数方向に平行移動したもの。図中に傾きを示してある。

ナイロン 6(40k) 結果に注目する。損失弾性率では各温度での結果が重ね合わせる可能であることが分かる。一方貯蔵弾性率の方では、高周波数側では重ね合わせができる。低周波数側では緩和ベクトルが変化していることが分かる。これは低周波数側ではゲル化のシグナルが見えていることが原因だと考えられる。

緩和時間を求める際には損失弾性率、貯蔵弾性率の傾きが重要となる。損失弾性率では傾き 1、貯蔵弾性率では傾き 2 を図に示してた。

損失弾性率での傾きが 1 の直線と貯蔵弾性率での傾きが 2 の直線の交点が分子の緩和時間 τ の逆数を表す。ナイロン 6(40k) の交点の角周波数は 600[rad/s] であった。

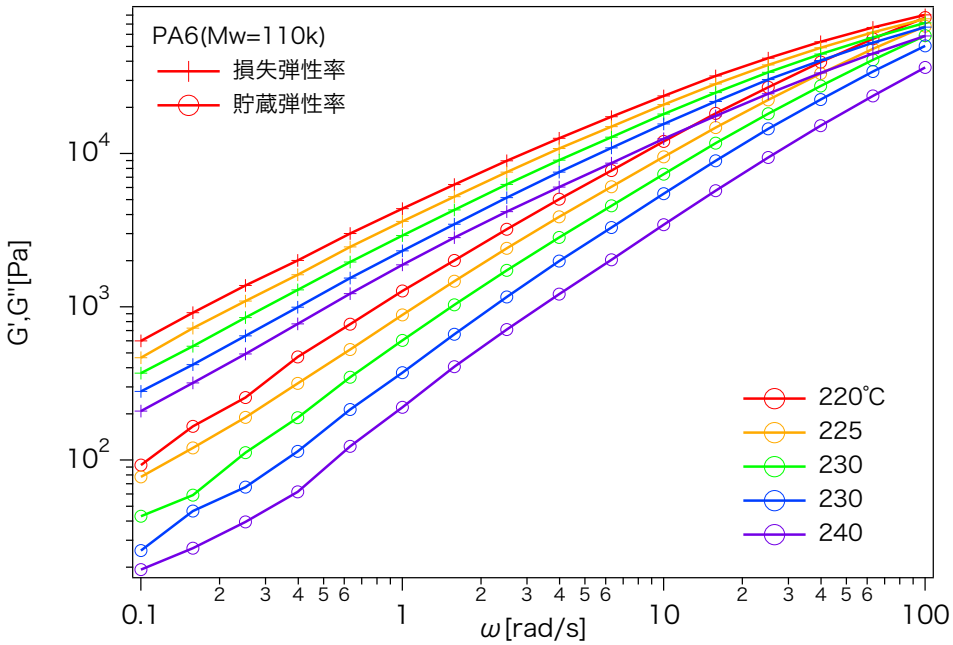

図 3.6　ナイロン 6(110k) の動的粘弾性。G', G'' の線の色の違いは測定の温度の違いを表し、220〜240 ℃である。グラフのマークが損失弾性率 (G''), 貯蔵弾性率 (G') をそれぞれ表す。

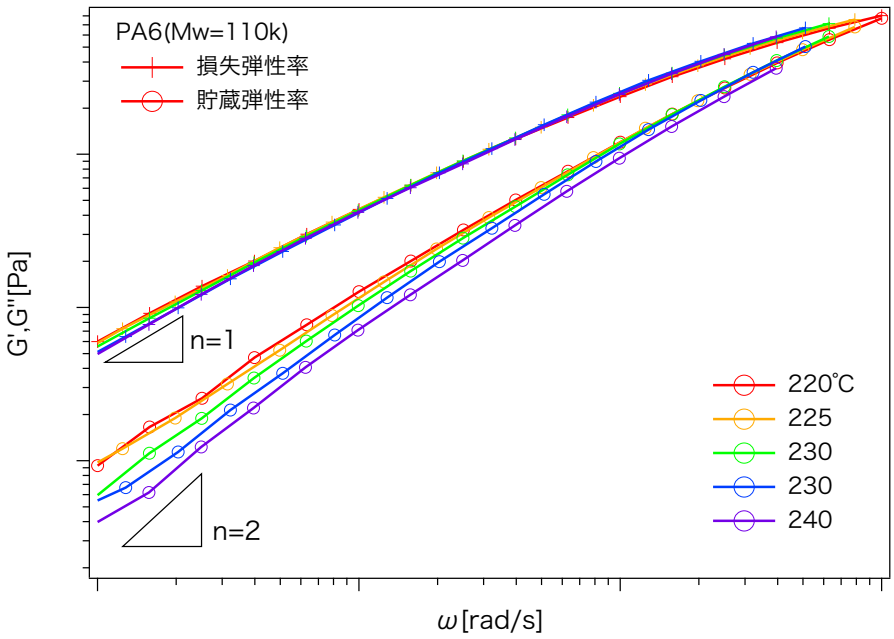

図 3.7　ナイロン 6(110k) の粘弾性に温度時間換算則を適用した結果。3.6 を角周波数方向に平行移動したもの。図中に傾きを示してある。

次にナイロン 6(110k) の結果に注目する。40k の結果と同じく損失弾性率は全角周波数で重ね合わせ可能である。一方貯蔵弾性率の方では、高周波数側では重ね合わせができる。低周波数側では緩和ベクトルが変化していることが分かる。これは低周波数側ではゲル化のシグナルが見えていることが原因だと考えられる。

また、損失弾性率では傾き 1、貯蔵弾性率では傾き 2 が図に示してある。損失弾性率の傾きが 2 になるところを低周波数側で取っている。本来であれば、マスターカーブがばらついているところで傾きを判定することは望ましくない。しかしゲル化等の要因からばらついていないところで傾きが 2 の所を見つけることが難しい。そこで多少誤差はあるが最もそれらしいところで傾きを 2 と判断した。このグラフから緩和時間 τ の逆数を求めた。ナイロン 6(110k) の交点の角周波数は 30[rad/s] であった。

3.3.2　ポリプロピレンの結果

次にポリプロピレンの動的粘弾性試験の結果を以下に示す。

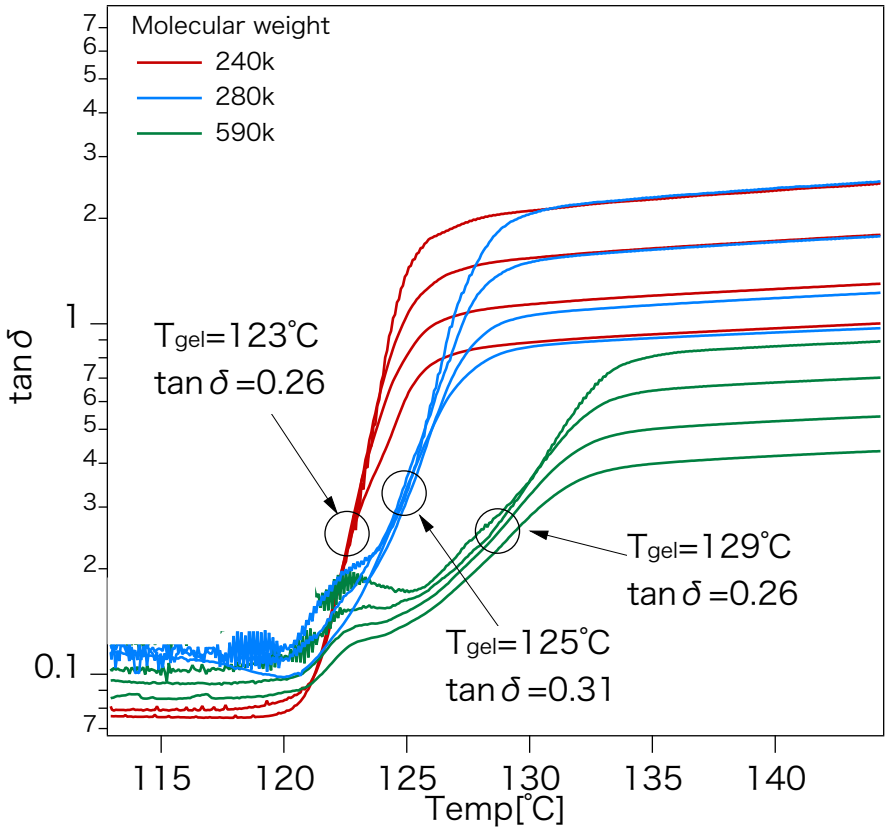

図 3.8　分子量の異なるポリプロピレンの $\tan\delta$ の温度依存性。グラフの縦軸は $\tan\delta$ を表す。$\tan\delta$ の線の色の違いは測定した試料の分子量の違いを表し、赤、青、緑の順に 240k,280k,590k である。同じ分子量での $\tan\delta$ の各線は周波数の違いを表し、上から 1,3,10,30rad/s を表す。T_{gel} の円の部分で線が交差しており臨界ゲル状態であることがわかる。臨界ゲル状態での温度 T_{gel} と $\tan\delta$ の値を合わせて示してある。

PP/240 と PP/280 ではクロスポイントが出ていることが分かる。しかし、PP/590 でははっきりとしたクロスポイントが現れない。そこで最も妥当だと思われる点でクロスポイントとし、複数回実験することで最終的な臨海ゲル温度を決定した。ナイロン 6 同様、分子量が大きくなるに連れて $\tan\delta$ の値

が小さくなっている。

またナイロン 6 の結果とは異なり、分子量が大きくなるに連れて臨界ゲル温度も高温になっている。

臨界ゲル状態での $\tan\delta$ の大きさから臨界指数及びフラクタル次元を求められる。それが以下の結果である。

表 3.4　Förster

Sample	T_{gel} での $\tan\delta$	臨界指数	フラクタル次元
PP/240	0.26	0.16	2.3_6
PP/280	0.31	0.19	2.3_3
PP/590*	(0.26)	(0.16)	(2.3_6)

* PP/590 では明確なゲル化点が観測されなかった。

次にポリプロピレンの DSC 測定から得られた温度ごとの結晶化度の結果を以下に示す。

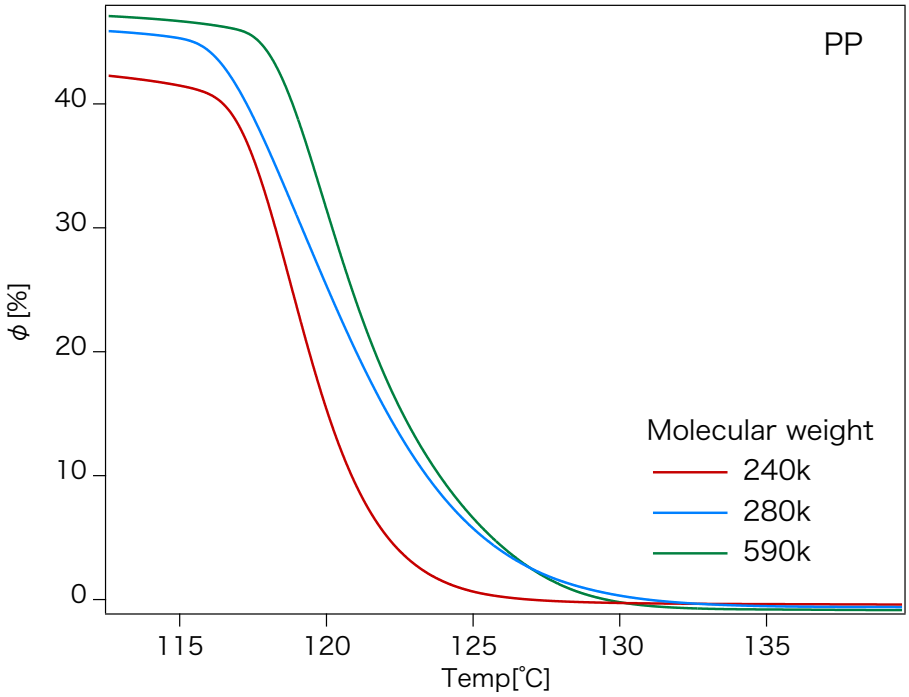

図 3.9　分子量の異なるポリプロピレンの結晶化度の温度依存性。結晶化度のグラフの線の色の違いは測定した試料の分子量の違いを表し、赤、青、緑の順に 240k,280k,590k である。

分子量が大きいほど結晶化温度が高いことが分かる。

またナイロン 6 と同じように、それぞれの分子量の試料ごとに動的粘弾性試験で $\tan\delta$ の温度変化を測定した結果と DSC 測定による結晶化測定の結果を比較する。それぞれの分子量ごとに T_{gel} と T_{gel} での結晶化度をまとめてグラフにしたのが図 3.10 である。グラフの値を求めるために使用した各分子量での $\tan\delta$ の温度変化を測定した結果と DSC 測定による結晶化測定の結果を比較したものをが後述 Appendix の図 8.5,8.6,8.7 である。

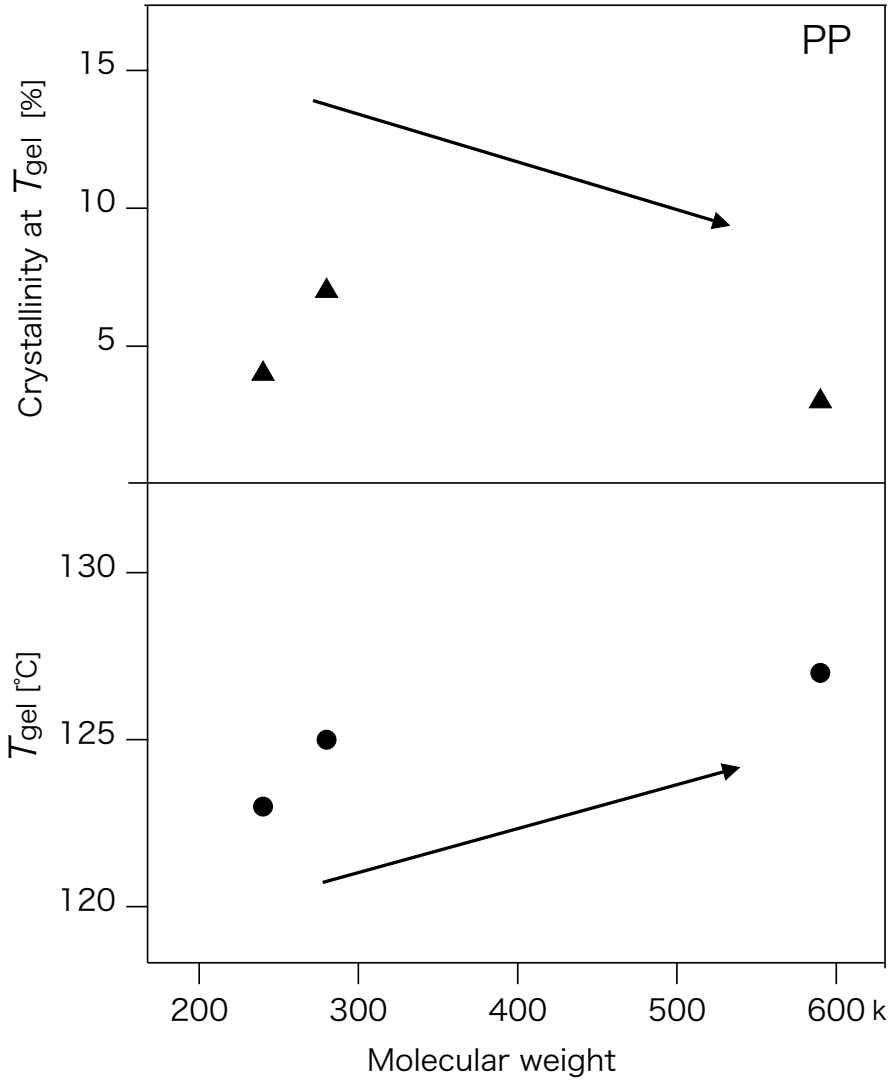

図 3.10　ポリプロピレンの T_{gel} 及び T_{gel} での結晶化度の分子量依存性。

グラフに示す矢印のように、分子量が大きくなるに連れて T_{gel} での結晶化度は小さくなる。また分子量が大きくなるに連れて T_{gel} は大きくなる傾向が見られた。この傾向はナイロン 6 とは逆の傾向となった。

3.4　考察

3.4.1　異なる分子量依存性

ポリプロピレンとナイロン６とで異なる分子量依存性が見られた。

ナイロン６とポリプロピレンの分子量依存が異なる原因は、ゲル化の主要因の違いにあると考えられる。

ナイロン６ではゲル化の主要因が水素結合であると考えられる。分子量が大きくなるに連れて水素結合だけではゲル化構造を作ることが難しくなる。その結果大きい分子量ではある程度の結晶もゲル化に必要になってくる。ゲル化に結晶が必要になるため結晶化する温度になるまで温度を下げる必要がある

ためり T_{gel} もより低温になる。

つまりナイロン６の場合、低分子量のときは水素結合のみで臨界ゲルが作られるため T_{gel} が高温で、T_{gel} での結晶化度が小さい。一方、高分子量になると水素結合だけでは臨界ゲル構造が作りにくくなる。結晶によって臨界ゲル構造が作られるようになり、T_{gel} が低温で、T_{gel} での結晶化度が大きくなる。

分子量が大きい方が他の分子との接触が多いため、接触点で架橋をすると考えると、分子量が大きいほどゲル化は容易なはずである。ポリプロピレンの実験結果ではこの考えに矛盾しない結果が得られている。しかし、ナイロン６では分子量が大きくなると水素結合でゲル構造が作りにくくなる傾向が見られた。この結果は直感的な考えとは逆である。この点に関しては第７章でシミュレーションを用いて議論する。

ポリプロピレンではナイロン６とは異なり水素結合を形成することが出来ないので、ゲル化の主要因が結晶であると考えられる。分子量が大きくなるに連れて臨界ゲル化に必要な結晶の量は減る。T_{gel} での結晶化度が小さくなっていることが分かる。その結果より高温でも臨界ゲル化するようになり、T_{gel} が高くなる。

3.5　結論

本章ではナイロン６とポリプロピレンの冷却過程での動的粘弾性及び結晶化の分子量依存性について調べた。分子量が変化することで固化温度、結晶化度はどのように影響するのかを示した。その結果、ポリプロピレンとナイロン６では異なる分子量依存性が見られることを確かめた。

ナイロン６では分子量が大きくなるに連れて臨界ゲル温度が小さくなっていることがわかった。一方ポリプロピレンでは分子量が大きくなるにつれて臨界ゲル温度が大きくなっている。つまりこの結果はナイロン６では分子量が大きくなるにつれて臨界ゲル構造が作りにくくなることを示している。この傾向は直感的な考えに逆行するものである。一方ポリプロピレンでは分子量が大きくなるに連れて臨界ゲル構造が作りやすいという直感的な傾向を示している。この違いはゲル化の主要因の違いによると考えられる。しかし、ゲル化の主要因の違いだけでは十分な議論が出来ないため、原因を詳細に検討する必要がある。この点については詳細な議論のため第７章でシミュレーションを用いて議論する。

また、ナイロン６の７０ｋの試料については予想と異なる傾向が見られた。試料の分子量分布が異なることが原因なのか同程度の分子量のナイロン６で検討する必要がある。

第 4 章

固化の冷却速度依存性

4.1 序言

成形条件に置いて冷却速度は非常に重要なパラメーターであり、冷却速度によって最終生成物も変化する [33, 34]。冷却速度は結晶化に大きく影響をし、結晶が十分に成長できると材料の強度の指標である降伏値や抗張力を高めることが出来る [35]。しかし、冷却速度が遅いと固化までに多くの時間が必要となる。そのため実際の工業分野では数百〜数千℃/min という速さで冷却をしている [36]。冷却速度は実際の現場では生産サイクルと製品強度に直接関わるため非常に重要である。ナイロン６に対して 1〜10^2 ℃/s の速さで冷却した後に構造を評価している研究も報告されている [37]。しかし、冷却によって固化していく過程についての粘弾性変化の冷却速度依存性については報告が無く、未だ不明な点が多い。

前章では冷却速度、測定方法については常に同じ条件での測定を行っていた。今章では冷却速度に注目した。ナイロン６に対して冷却速度を変化させた測定を行い、冷却速度が変化することで固化にどのような影響を与えるかを調べた。また炭素繊維強化樹脂についても冷却速度を変える測定を行い、炭素繊維が入ることで冷却速度依存性がどう変化するかについても議論する。

4.2 実験方法

4.2.1 試料

試料の準備については前述第２章の実験方法と同じ手順で準備をした。使用した試料はナイロン６は PA6/40k で炭素繊維強化樹脂は体積分率が２０％のものを使用した。

また今回は東洋精機製の混練・押出成形評価試験装置ラボプラストミルを用いて炭素繊維の樹脂に対する体積分率を４２％にして作成された試料を作成した。

以下に作成の概要を示す。

1. 東洋精機製の混練装置ラボプラストミルを使用して、ナイロン６と炭素繊維を混ぜ合わせた。炭素繊維の体積分率は４２％になった。
2. 混ぜ合わされた試料を凍結粉砕装置にかけ、直径 1mm 程度の粉末状にした。
3. 粉末状の試料を真空乾燥機を用いて、90 ℃で絶乾状態にした。
4. プレス機、金型を用いてペレット状の試料をコイン状に成形した。成形には東洋精機製作所の Mini Test Press MP-2FH を使用した。成形圧力は 5Mpa, 加圧時間は５分間とした。成形温度はナイロン６と同様、224 ℃にした。

5. さらにコイン状になった試料を実験の直前まで真空乾燥機 90 ℃の中で保管、乾燥を行った。乾燥時間は 12 時間以上とった。

4.2.2　測定方法

試験は動的粘弾性試験を用いた。ナイロンと長繊維強化樹脂の測定条件は以下の通りである。

表 4.1　粘弾性試験条件 (ナイロン 6)

条件	値
治具	25mm パラレルプレート
待機時間	3h
温度変化率	0.4, 0.8, 1.5, 2.5, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0 ℃/min
角周波数	1, 3, 10, 30rad/s
ひずみ振幅	1%
法線応力	0.5N

表 4.2　粘弾性試験条件 (炭素繊維強化樹脂 VF ２０)

条件	値
治具	20mm パラレル/スパイクプレート
待機時間	10min
温度変化率	0.4, 0.8, 1.5, 2.5, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0 ℃/min
角周波数	1,3,10,30rad/s
ひずみ振幅	0.1%
法線応力	5N

表 4.3　粘弾性試験条件 (炭素繊維強化樹脂４２%)

条件	値
治具	25mm パラレルプレート
待機時間	10min
温度変化率	1.0, 3.0, 4.0 ℃/min
角周波数	1,3,10,30rad/s
ひずみ振幅	0.1%
法線応力	5N

測定は各温度変化率に対して一回のみ行った。試料によるばらつきは考慮していない。

また、各降温速度について DSC 測定も行い、T_{gel} での結晶化度の降温速度依存性についても評価していく。

4.3 結果

4.3.1 ナイロン 6 の冷却速度依存性測定の結果

ナイロン 6 の冷却速度依存性は以下のようになった。

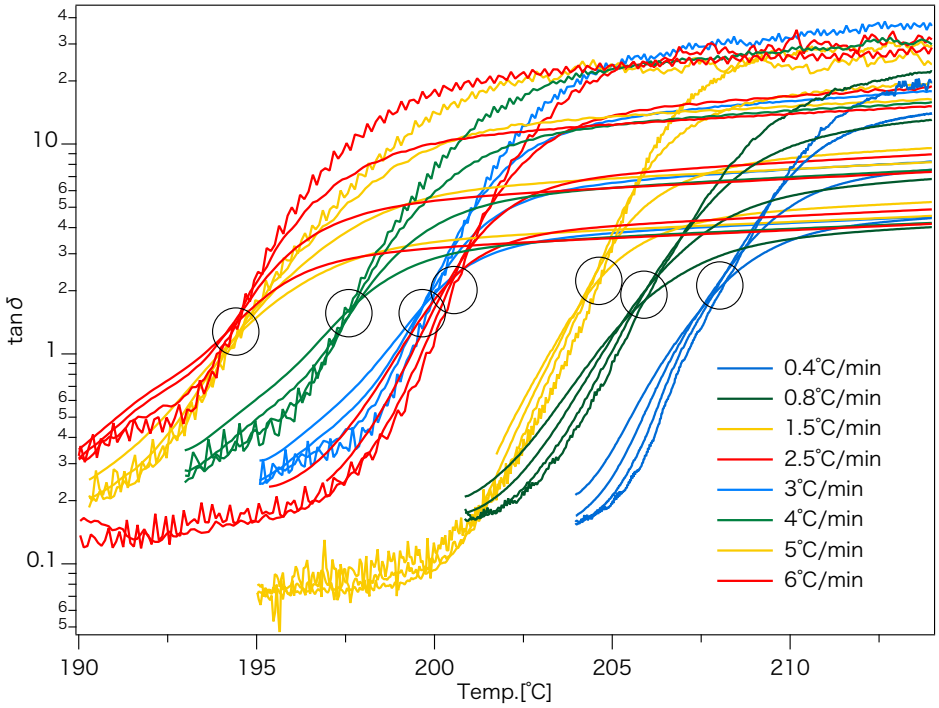

図 4.1　ナイロン 6 の冷却速度依存性。各色が冷却速度を表す。グラフにある円は臨界ゲル化を示すクロスポイントを表している。

冷却速度が大きくなるにつれて、臨界ゲル化温度が低くなっていることが分かる。温度変化による大きな $\tan\delta$ の違いは見られない。冷却速度が変わることでグラフが平行移動しているといえる。

また、動的粘弾性試験の結果から、各温度でのフラクタル次元を求めた。それが以下のグラフである。

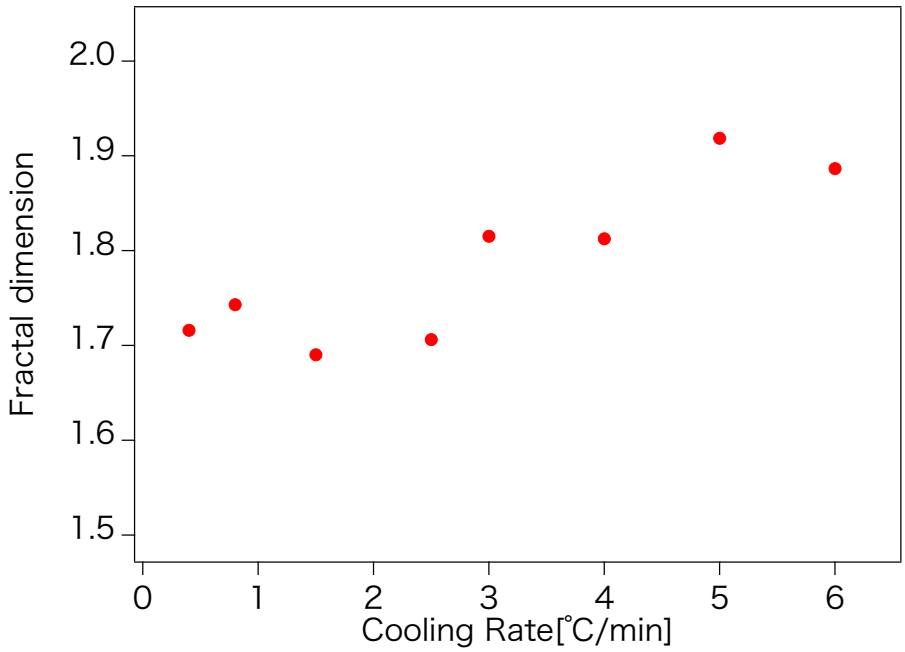

図 4.2　ナイロン 6 のフラクタル次元の冷却速度依存性

冷却速度を多大きくするにつれてフラクタル次元が大きくなっていることが分かる。

4.3.2　炭素繊維強化樹脂の冷却速度依存性測定の結果

炭素繊維強化樹脂の結果は以下のようになった。

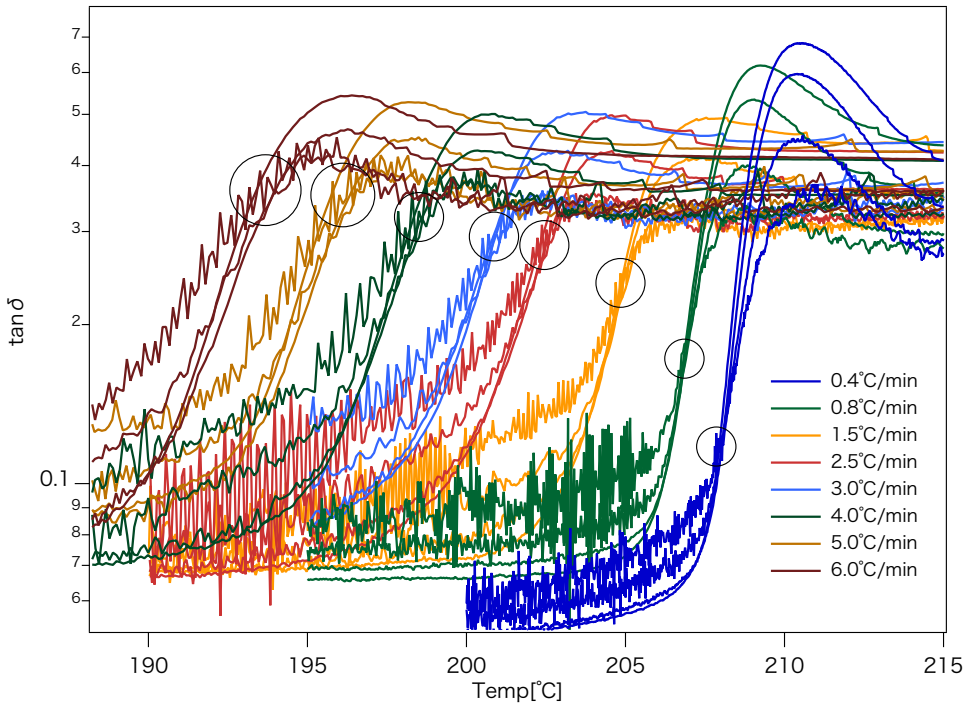

図 4.3　炭素繊維強化樹脂の冷却速度依存性。各色が冷却速度を表す。グラフにある円は臨界ゲル化を示すクロスポイントを表している。

温度の変化率が小さくなるにつれて $\tan\delta$ の値が小さくなっていることがわかる。また、変化率が小さくなると固化の前に見られる $\tan\delta$ の一時的な上昇で見られる”極大”の大きさが大きくなっていることがわかる。

動的粘弾性の結果からフラクタル次元を求めた。

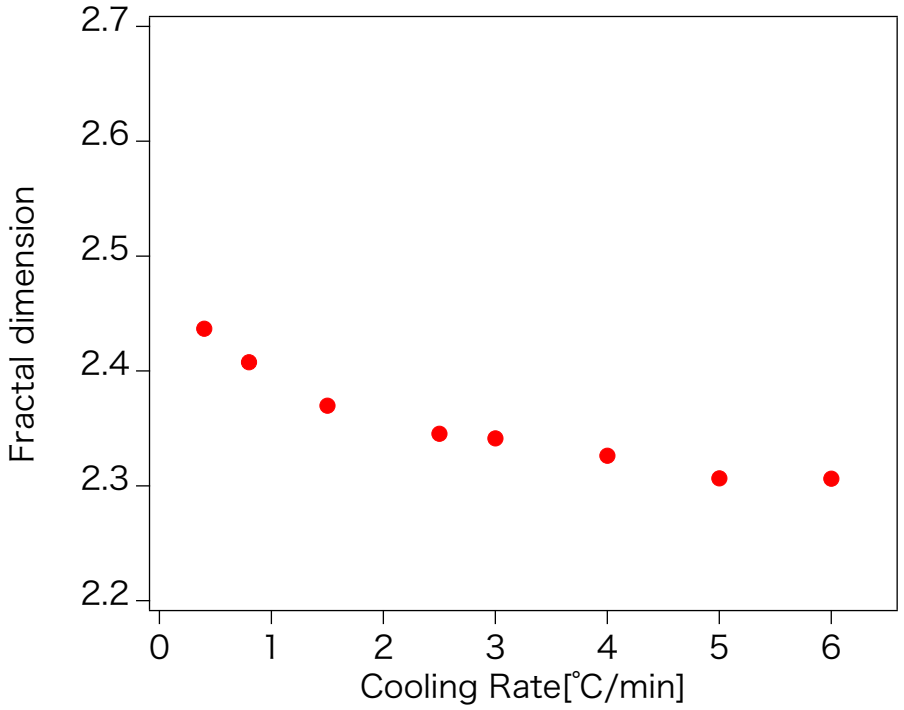

図 4.4　炭素繊維強化樹脂のフラクタル次元の冷却速度依存性

全冷却速度においてフラクタル次元が高く、冷却速度を大きくするに連れて次元が下がっていることが分かる。

次に混練機、粉砕機によって作成された炭素繊維が４２％の結果を示す。

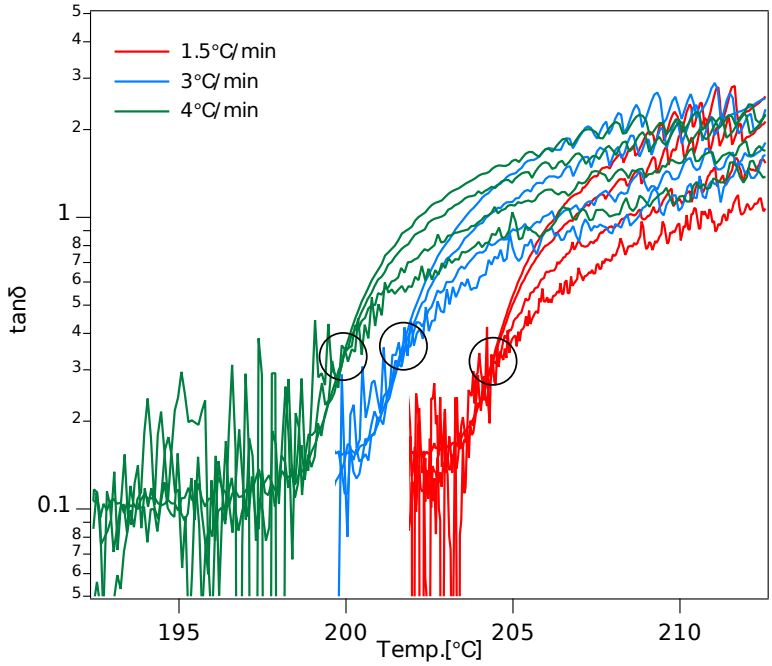

図 4.5　炭素繊維強化樹脂 (炭素繊維分率 42 %) の冷却速度依存性。各色が冷却速度を表す。グラフにある円は臨界ゲル化を示すクロスポイントを表している。

上記 2 つの試料と同様に冷却速度が大きくなるに連れて臨界ゲル温度が低くなっていることが分かる。ナイロン 6 同様 $\tan\delta$ の値に大きな変化は無い。

動的粘弾性の結果からフラクタル次元を求めた。

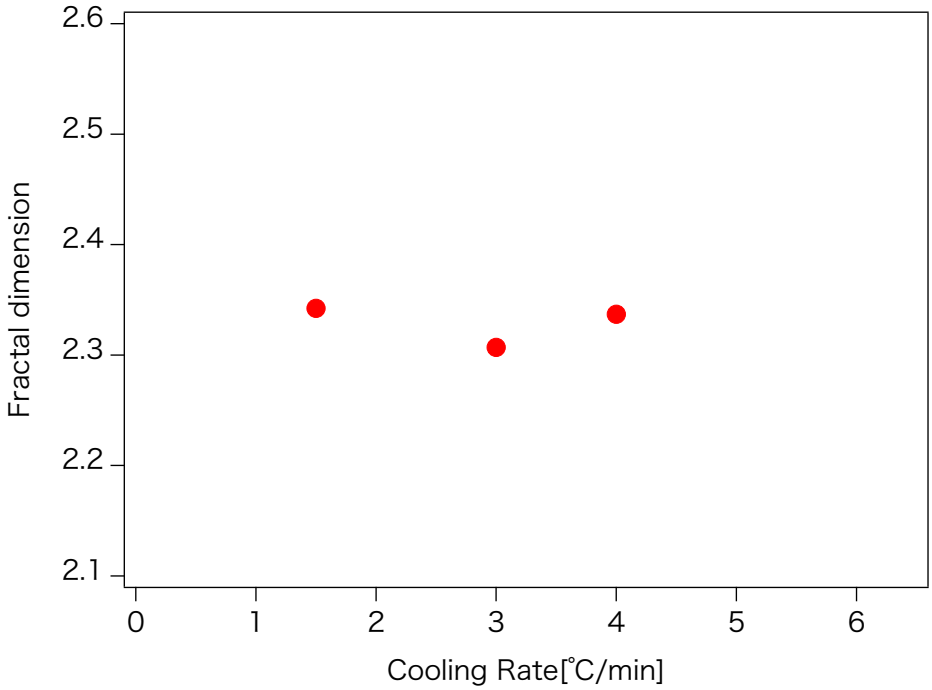

図 4.6　炭素繊維強化樹脂の粉砕試料（４２%）のフラクタル次元の冷却速度依存性

フラクタル次元はナイロン 6 に近い結果となった。大きな冷却速度依存性は見られなかった。

4.3.3　ナイロン 6 と炭素繊維強化樹脂の冷却速度依存性測定の結果比較

各試料、各冷却速度での T_{gel} の大きさを図 4.7 に示す。

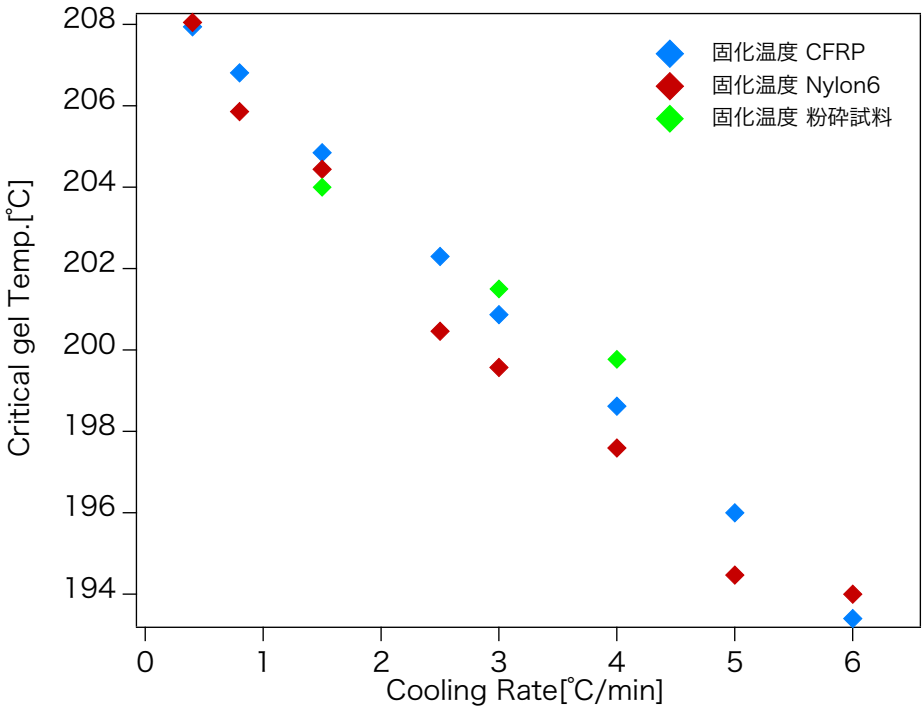

図 4.7　固化温度の比較

これを見ると冷却速度に対して T_{gel} が線形に変化していることが分かる。試料が異なることで大きな変化は見られない。炭素繊維強化樹脂とナイロン 6 を比べると炭素繊維強化樹脂のほうが T_{gel} が 1 ℃程度大きい。

T_{gel} を DSC 測定から得られた結晶化温度と比べたものが図 4.8 である。結晶化温度は DSC 測定の熱容量のグラフのピーク位置とした。

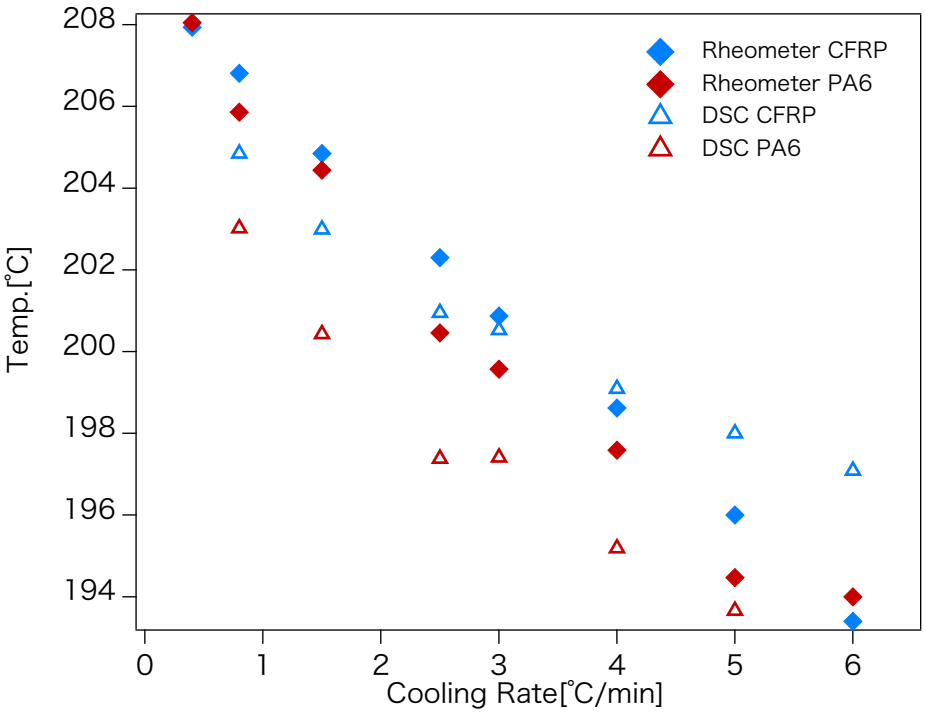

図 4.8　固化温度,DSC 測定比較

DSC 測定での結晶化温度も冷却速度に対して線形に変化していることが分かる。しかし、その傾きは動的粘弾性試験の結果よりも小さい。DSC 測定でもナイロン 6 のほうが結晶化温度が低いことが分かる。

各試料に対して、動的粘弾性試験で $\tan\delta$ の温度変化を測定した結果と DSC 測定による結晶化測定の結果を比較する。比較することで、T_{gel} での結晶化度が評価できる。図 4.9 は各冷却速度、試料の T_{gel} での結晶化度をまとめたものである。

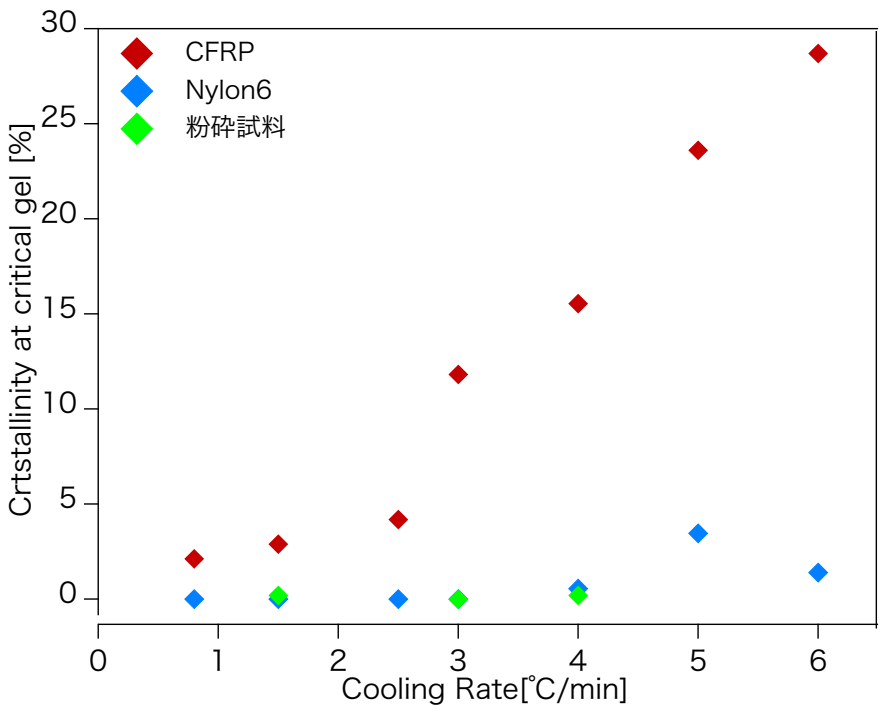

図 4.9　固化時の結晶化度比較

炭素繊維強化樹脂では冷却速度が大きくなるに連れて T_{gel} での結晶化度が大きくなっていることが分かる。一方、ナイロン 6、粉砕試料では T_{gel} での結晶化度が小さく、冷却速度にも依存していないことが分かる。

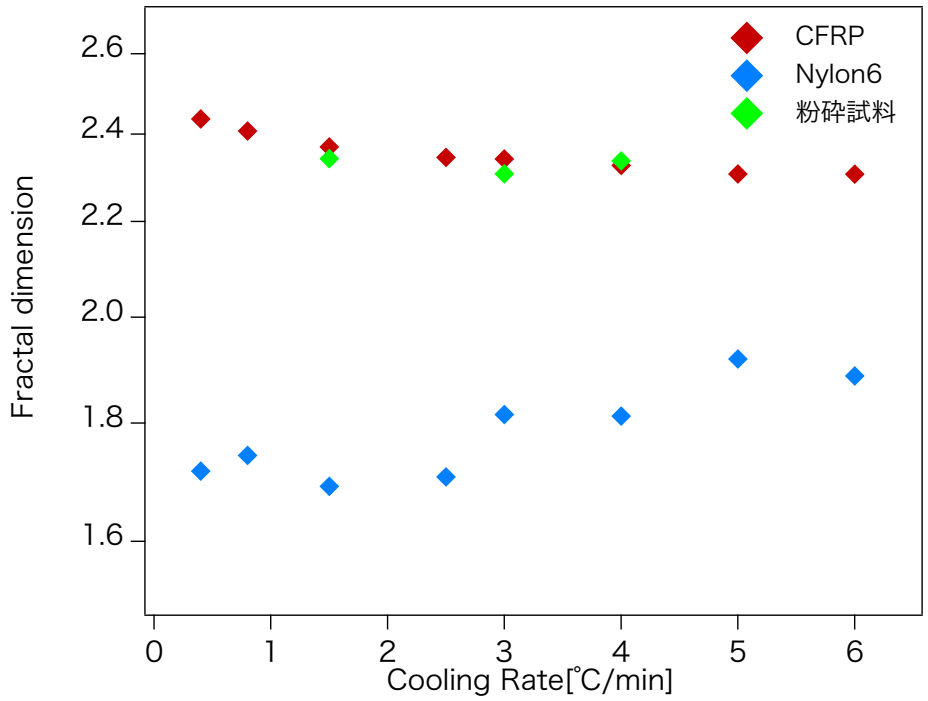

図 4.10　固化時のフラクタル次元の比較

各測定のフラクタル次元を比較する。フラクタル次元は炭素繊維強化樹脂と粉砕試料で同じような値

になっている。ここから臨界ゲル構造が似ている事がわかる。

4.4 考察

4.4.1 臨界ゲル構造の冷却速度依存性

ナイロン６と炭素繊維強化樹脂のフラクタル次元と炭素繊維強化樹脂で固化の前に見られる $\tan\delta$ の一時的な上昇”極大”の大きさに注目する。

フラクタル次元はナイロン６と炭素繊維強化樹脂で異なる傾向を見せている。これは炭素繊維が入ることによって構造発展の様子が変わったことを示唆している。

また $\tan\delta$ の一時的な上昇”極大”に注目する。この極大はナイロン６では見られない。つまりこの変化は炭素繊維によるものと考えられる。なぜ $\tan\delta$ が一時的に大きくなるのだろうか。その原因を以下のように考えた。

1. はじめ温度が冷やされるに連れて分子の動きが遅くなる。
2. 炭素繊維を核剤としてナイロン分子が集まってクラスターを作り始める。
3. 　その後クラスターの数が増えてくる。これにより $\tan\delta$ が徐々に上昇を始める。
4. 　$\tan\delta$ の極大を迎えるまでクラスターの成長が続く。
5. クラスターが互いにつながると急激に弾性率が上がり、$\tan\delta$ の値は下がる

このように $\tan\delta$ の一時的な上昇”極大”は考えられる。冷却速度が小さいと３のクラスターの数が増える時間が長くなる。それによって $\tan\delta$ の上昇も冷却速度が遅いほど、大きくなると考えられる。

ナイロン６では核剤の代わりになる炭素繊維が存在しないため、クラスターができにくい状態にある。そのため $\tan\delta$ の一時的な上昇は見られないと考えられる。

つまり冷却速度が変わると炭素繊維強化樹脂では臨界ゲルの構造発展様子も変化するといえる。

4.4.2 T_{gel} と T_{gel} での結晶化度の冷却速度依存性

次に T_{gel} と T_{gel} での結晶化度に注目をする。T_{gel} と DSC による結晶化温度の冷却速度依存性を比べると、どちらも線形性が見られるがその傾きが異なる。

また、T_{gel} での結晶化度を見ると冷却速度が遅い領域ではナイロン６と炭素繊維強化樹脂は結晶化しないで臨界ゲル状態を迎えている。ここから臨界ゲル化と結晶化は分けて考える必要があるとかんがえられる。

上記臨界ゲル構造の冷却速度依存性と合わせて炭素繊維強化樹脂とナイロン６の構造発展を以下のように考えた。

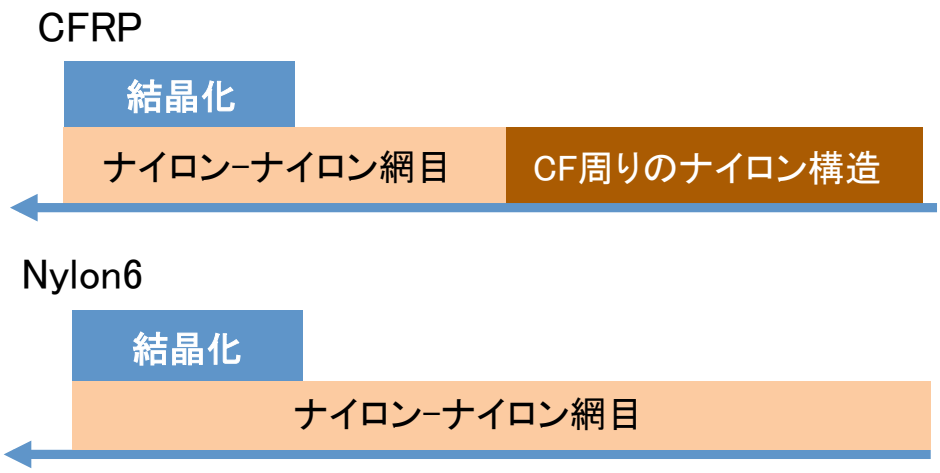

図 4.11　構造発展の模式図

固化の流れを数直線状に示した。それぞれの温度で異なる構造発展が行われていると考えられる。

炭素繊維強化樹脂ではまず炭素繊維周りにナイロンの構造ができる。これによって $\tan\delta$ の一時的な上昇も見られる。ゆっくり冷却した際はナイロンの構造が十分に成長することで臨界ゲル構造を形成することができる。炭素繊維の周りのナイロンが一部結晶化することで、遅い冷却速度でも T_{gel} での結晶化度が数%存在していると考えられる。急速に冷却をすると、炭素繊維周りの構造が十分に成長する前にナイロン同士の構造や結晶化が始める温度域に達する。その結果 T_{gel} での結晶化度が冷却速度に応じて大きくなっている。

ナイロン６では炭素繊維が無いため、ナイロン分子の網目構造のみによる。

4.4.3　粉砕試料との比較

次に粉末試料について考える。粉末試料では炭素繊維強化樹脂のような $\tan\delta$ の一時的な上昇は見られなかった。粉末試料では炭素繊維強化樹脂に比べて炭素繊維の長さが短くなっている。その為炭素繊維を核剤としたクラスター成長が鈍くなっていることが考えられる。また T_{gel} での結晶化度が小さいことからも結晶クラスターの成長が鈍くなっていることが言える。

フラクタル次元から臨界ゲルでの構造は炭素繊維強化樹脂に近いとかんがえられる。臨界ゲルでの構造自体は炭素繊維が入っているか否かが重要であると考えられる。

4.5　結論

本章ではナイロン６に対して冷却速度を変化させた測定を行い、冷却速度が変化することで固化にどのような影響を与えるかを調べた。また炭素繊維強化樹脂についても冷却速度を変える測定を行い、炭素繊維が入ることで冷却速度依存性がどう変化するかについても調べた。

その結果、臨界ゲル温度についてはナイロン６と炭素繊維強化樹脂で同様の傾向が見られることがわかった。どちらの試料も冷却速度に対して線形に変化している。固化時の結晶化度の冷却速度依存性はナイロンと炭素繊維強化樹脂で異なる傾向が見られた。炭素繊維強化樹脂では冷却速度が速くなるに連れて結晶化度が増加している一方、ナイロンではその傾向は見られなかった。更に興味深いことに粉砕試料もナイロンと同様の傾向が見られることから、固化時の結晶化度には炭素繊維の長さも関係してい

ることが示唆される。

第 5 章

等温結晶化測定からみる結晶構造とフラクタル次元

5.1 序言

結晶性高分子は溶融状態の結晶のない状態から冷却することで、結晶化が起こり、それに伴い様々な物性が変化することが知られており、前章でもその様子が観察されている。特に結晶化に注目をすると、ナイロン６の等温結晶化については様々な報告がある [38, 39]。またナイロン６の等温結晶化と動的粘弾性試験の測定は行われており、結晶と粘度についての相関が報告されている [40]。しかし、この結晶化と動的粘弾性試験で得られるフラクタル次元との関係は未だ不明な点が多い。

本章では DSC を用いて等温結晶化測定を行い、Avrami プロットから結晶の成長と固化時の構造との相関を見ていく。分子量の異なる 2 種類のナイロン 6($M_w = 40, 110$) について等温測定から結晶化様式を求めた。

5.2 実験方法

5.2.1 等温結晶化測定

等温結晶化測定は M_w が 40、110 の二種類の試料について行った。測定前に 260 ℃定温の状態で 10 分間加熱をして熱履歴をなくした。そこから 7 ℃/min の降温速度で設定温度まで温度下げ、そこから温度を一定に保ち等温測定を行った。温度は設定温度より下がらないように注意をして測定を行った。設定温度は、M_w が 40 の試料では 203.5, 204 205 ℃、M_w が 110 の試料ではでは 204 ℃で行った。

5.2.2 解析方法

等温結晶化測定は、測定結果を Avrami の式から Avrami プロットすることで結晶様式を求めた [41]。具体的には以下の式より求めた。

$$HeatFlowF \propto \frac{dC}{dt} \tag{5.1}$$

$$C(t) = \frac{\int_0^t F(t')dt'}{\int_0^\infty F(t')dt'} \tag{5.2}$$

$$\log[-\ln(1-C)] = \log Z + n \log t \tag{5.3}$$

DSC 測定から得られる HeatFlow から Eq.(5.1) を用いて $C(t)$ を求める。ここで Eq.(5.3) が Avrami プロット式となり、n が結晶の成長様式を特徴づける値となる。

5.3　結果

5.3.1　等温結晶化の結果

等温結晶化の測定結果を Fig5.1,5.2 に示す。

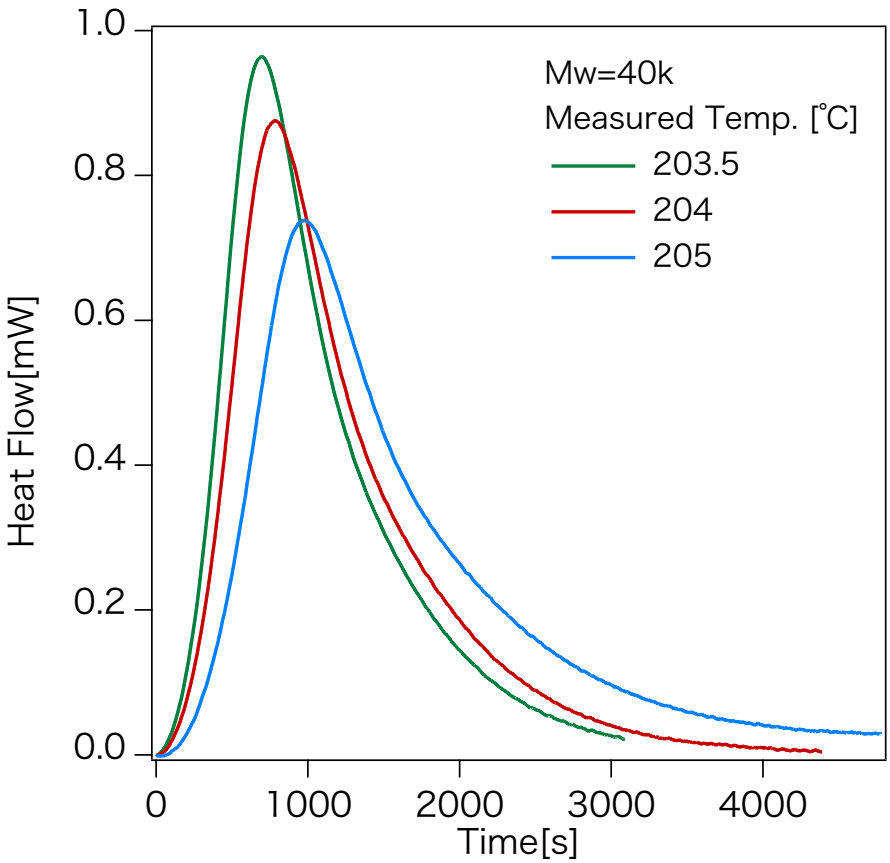

図 5.1　分子量 40k のナイロン 6 の等温結晶化測定

Fig5.1 は DSC 測定で得られた Heat Flow のグラフである。分子量 40k のナイロン 6 では温度が低いほど短い時間で結晶化していることが確認できる。分子量 110k のナイロン 6 については測定が一つの温度でしか行うことができなかった。PA6/40k と比べるとピークを過ぎてからの Heat Flow の減少の仕方が異なる。PA6/40k では比較的早い段階で 0 近くになっているのに対し、PA6/110k では減少のスピードが遅い。長時間の測定になってしまうため、PA6/110k では測定を中断している。そのため、

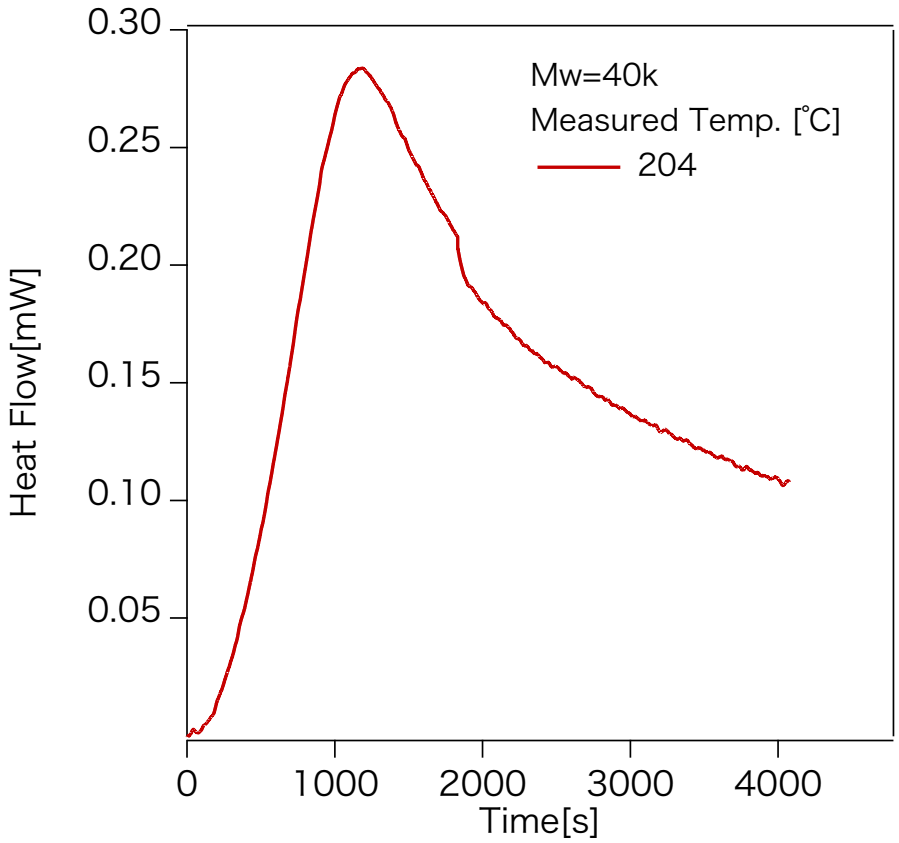

図 5.2　分子量 110k のナイロン 6 の等温結晶化測定

Eq.(5.2) の $\int_0^\infty F(t')dt'$ の値が正確な値ではなくなった。また PA6/110k のグラフでは 2000s 付近で原因不明の急な値の減少がみられる。

Fig.5.3,5.4 は Eq.(5.3) を元にアブラミプロットをしたものである。このグラフの傾きが n を表す。PA6/40k,PA6/110k の各降温速度で概ね傾きが 3 であることがわかる。ここから結晶の成長様式は球晶であることが予想される。

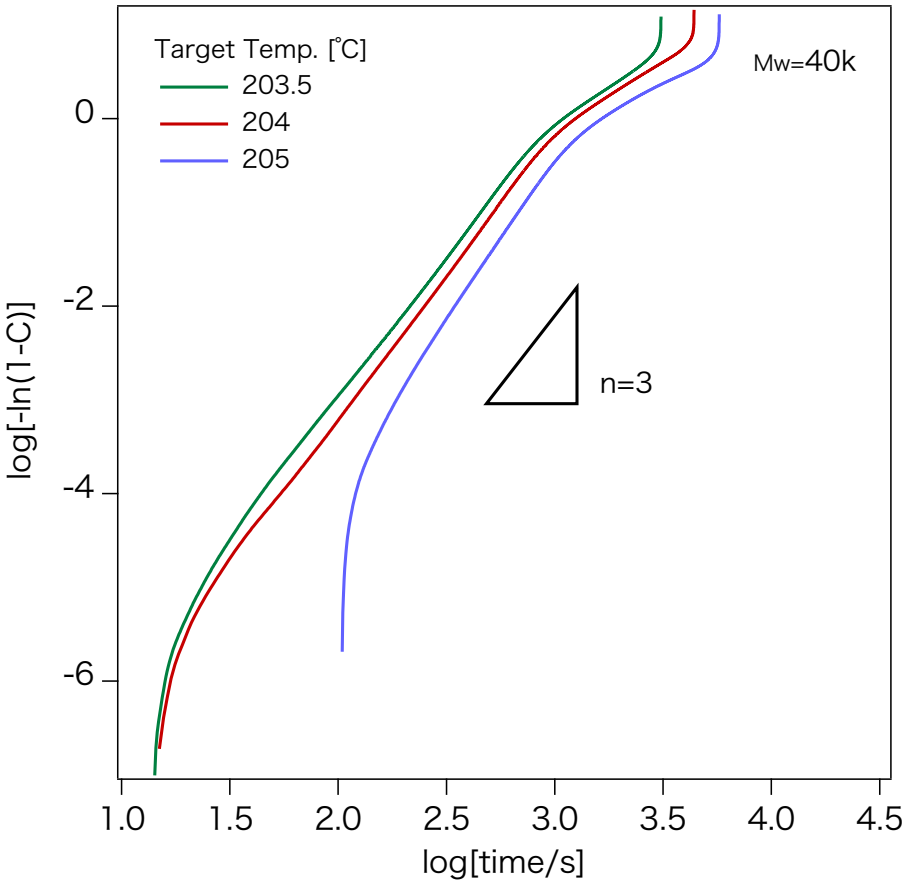

図 5.3　分子量 40k のナイロン 6 のアブラミプロット

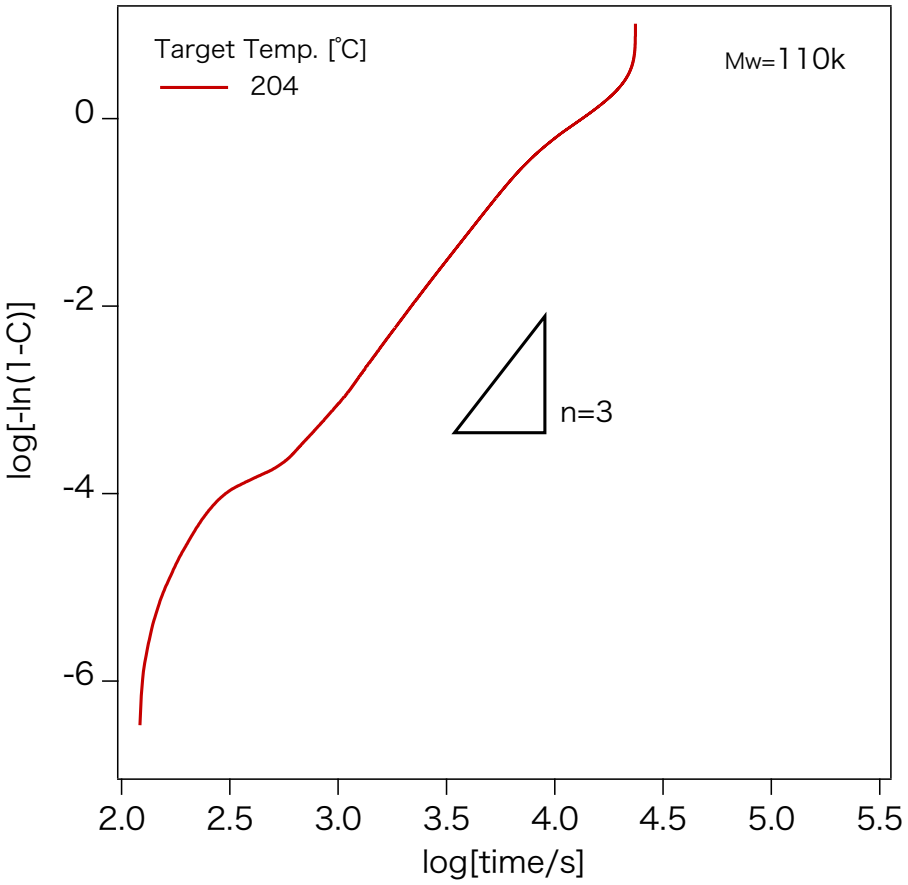

図 5.4　分子量 110k のナイロン 6 のアブラミプロット

5.4　考察

5.4.1　フラクタル次元との関係

動的粘弾性試験から臨界ゲルでのネットワークを特徴づけるフラクタル次元と等温結晶化測定からアブラミプロットによる解析で結晶成長の様式をそれぞれ求められた。その二つを見てみると、フラクタル次元は分子量の違いによって変化しているのに対して、結晶様式には変化が見られなかった。ここから、フラクタル次元は結晶の様子を見ているのではないことがわかる。つまり、臨界ゲルの段階では結晶以外のネットワークが構築されていることを示唆する結果であり、そのネットワークは全体をつなぐことができるだけの強さを持っている。臨界ゲルでの結晶化度が低いこともこの結果から理解することができる。

5.5　結論

本章では DSC を用いて等温結晶化測定を行い、Avrami プロットから結晶の成長と固化時の構造との相関を見ていった。その結果異なる分子量のナイロン 6 に成長様式に差は見られなかった。一方、動的粘弾性試験で測定したフラクタル次元については分子量依存性が見られる。このことから結晶の成長様式と臨界ゲル構造は別のものであると考えられる。

第 6 章

FT-IR 測定による固化における水素結合の役割

6.1 序言

前章では固化の主要因として水素結合の可能性を挙げてきたが、この章では具体的に水素結合を測定する。

固化の構造発展では様々な手法での測定が既に行われている。主に小角 X 線散乱（SAXS）や広角 X 線回折（WAXD）の手法が使われる [42]。また、分子サイズでの測定では赤外やラマン測定も効果的な測定方法として知られている [43]。田代らはラマン分光法を用いて溶融状態からの等温結晶化過程における赤外分光測定を報告している [44]。そこではナイロン 10/10 が溶融状態でも弱い水素結合がアミド基間で形成されていること。そして結晶化が始まる際にすでに水素結合が系全体に渡って形成されていることが明らかにされた。また一定加熱速度条件でも測定が行われており、アミド基による水素結合の変化が観察されている [45]。しかし、同様の報告がナイロン 6 ではされておらず、また一定冷却速度での固化についての報告もない。

本章では第 2 章の測定と同条件でナイロン 6 を冷却しながら FT-IR 測定を行い水素結合の形成について調べた。すでに前章で報告している動的粘弾性測定と結晶化測定の結果と FT-IR の結果を比較することで固化時の結晶化と水素結合について調べた。ここからこかに重要な要素として結晶か水素結合なのかを議論する。

6.2 実験方法

6.2.1 試料

測定には PA6/40k を使用した。

PA6/40k を 2,2,2-トリフルオロエタノール（TFEA）に溶かした。ナイロンが溶けた TFEA をアルミホイルの上に滴下し、室温で溶媒を十分に揮発させることで FT-IR 用の薄膜を得た。薄膜の厚みを均一に調整することはできなかった。

6.2.2　FT-IR を用いた測定

FT-IR は化学生命工学科の松下研究室にある日本分光の FT-IR 6100 を使用した。温度コントロールには株式会社エスティジャパン製の小型加熱ステージ Model S-100R を使用した。上記の試料を小型加熱ステージ Model S-100R にセットし 240 ℃で 10 分間加熱した。その後、1.5 ℃/min で 180 ℃まで冷却しながら FTIR 測定を行った。測定したいターゲット温度になった所で一度冷却を停止し、測定が完了した後に再度冷却を始める。この点において冷却速度は厳密な 1.5 ℃/min では無い。測定は表 6.1 の条件で行った。試料の劣化を防ぐために FT-IR 測定は全て窒素雰囲気中で行った。

表 6.1　FT-IR の測定条件

分解	1cm^{-1}
波数範囲	4000-800cm^{-1}
積算回数	16 回
温度範囲	240-180 ℃

6.3　結果

6.3.1　FT-IR による測定

FT-IR により得られた測定結果が図 6.1 である。

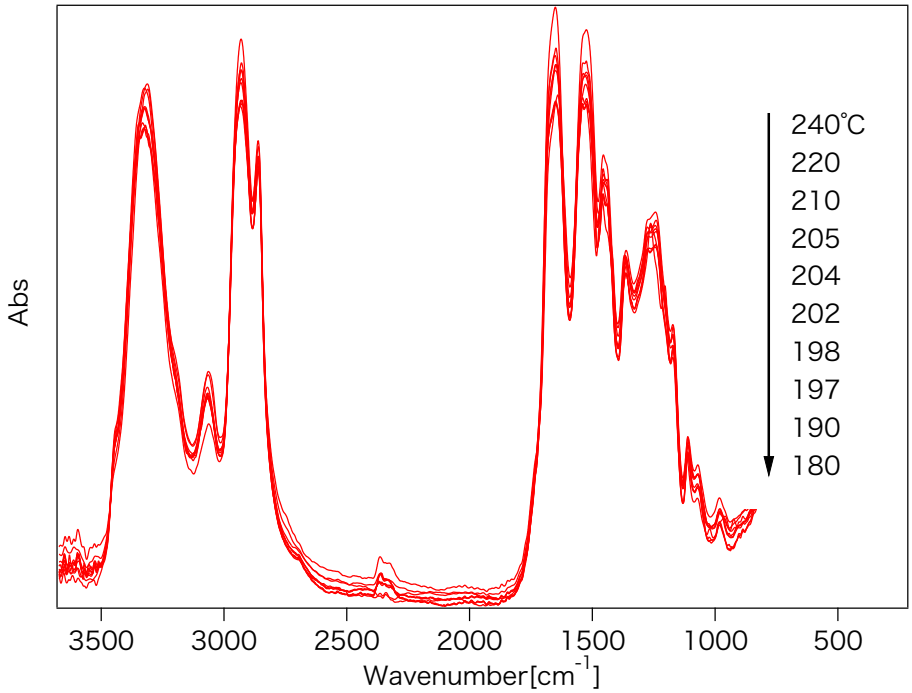

図 6.1　FTIR の測定結果

アミド基が水素結合をすると水素結合に関わる N-H と C=O のピーク波数が変化することが知られている。[46, 47] そこで C=O の伸縮バンド付近である 1650cm^{-1} 付近を拡大したのが図 6.2 である。また N-H の波数である 3300cm^{-1} 付近を拡大したものが図 6.3 である。

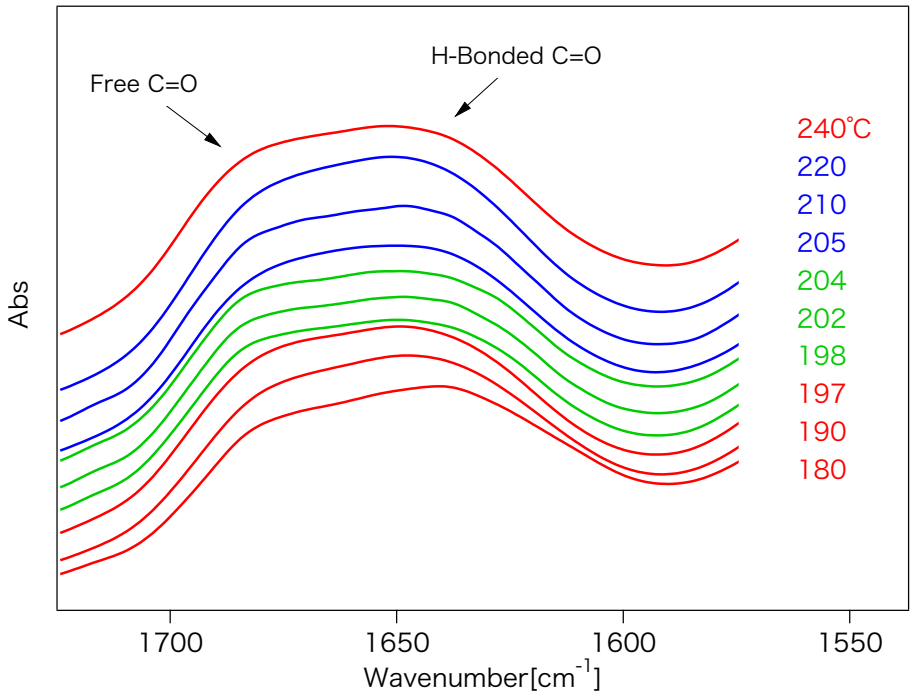

図 6.2　FTIR の測定結果　CO 近傍

グラフには、水素結合に関与していない C=O と水素結合している C=0 のピークがそれぞれ示してある。しかし、温度変化による大きなピーク波数の変化は見られなかった。

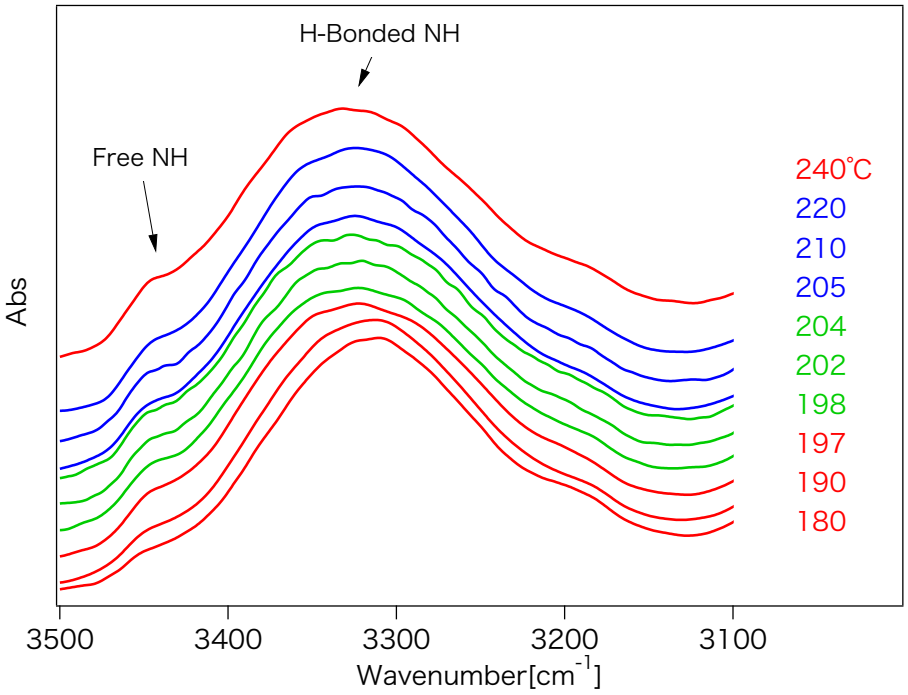

図 6.3　FT-IR の測定結果　NH 近傍

次に N-H のピークに注目する。

水素結合をしている N-H のピーク位置が低波数方向にシフトしていることが分かる。水素結合が強まると水素結合をしている N-H のピーク位置は低波数側にシフトすることが知られている。また結合していない N-H のピークの大きさが小さくなっている様子も見て取れる。次の図 6.4 は各温度での水素結合をしている N-H のピーク波数をプロットしたものである。

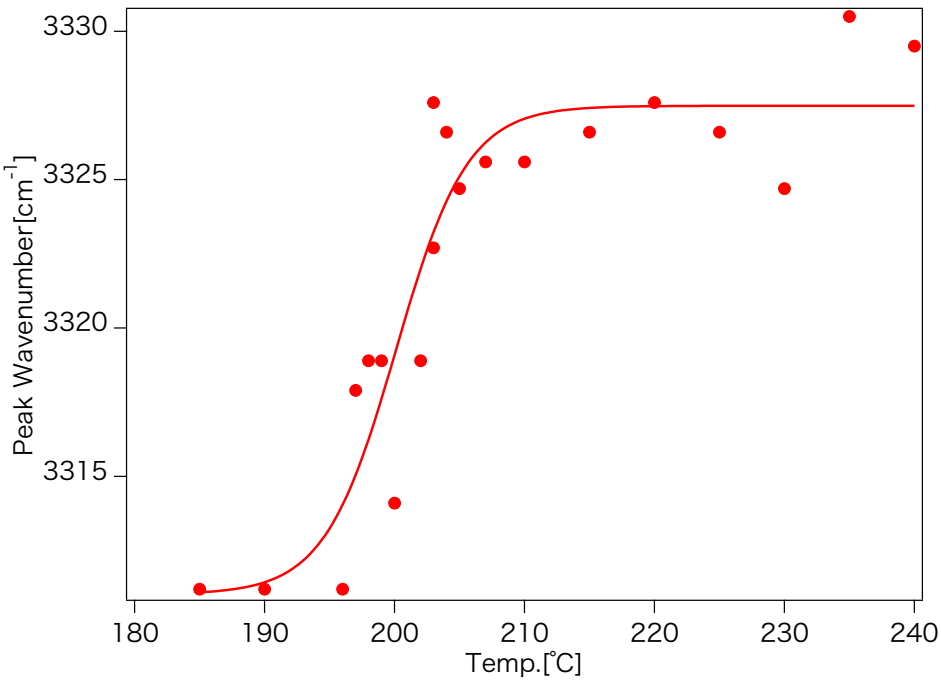

図 6.4　各温度の FTIR ピークプロット

これを見るとピーク位置に多少のばらつきがある。しかし、傾向として 210 ℃から 190 ℃にかけて波数が小さくなっていることが分かる。

またピークの波形をガウス関数を用いてフィッティングを行い、各温度での吸光度の変化を解析する。[48] 図 6.5 はフィッティングした、水素結合をしている N-H のピークと水素結合していない NH のピークを表している。

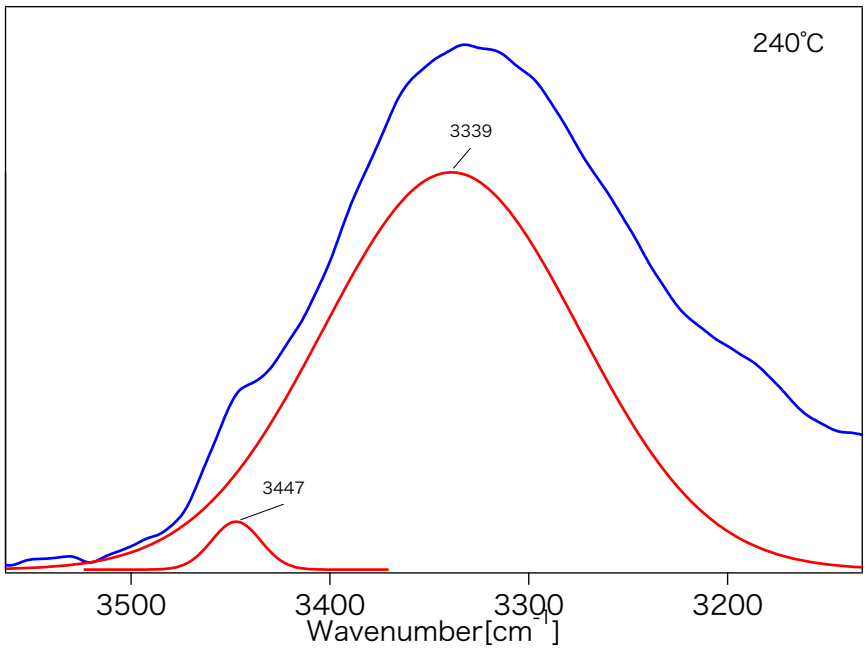

図 6.5　240 ℃の FTIR ピーク解析

各温度でそれぞれのピークの大きさを求め規格化することで水素結合をしている N-H のと Free の NH の割合を求めることができる。その解析結果が次の図 6.6 である。

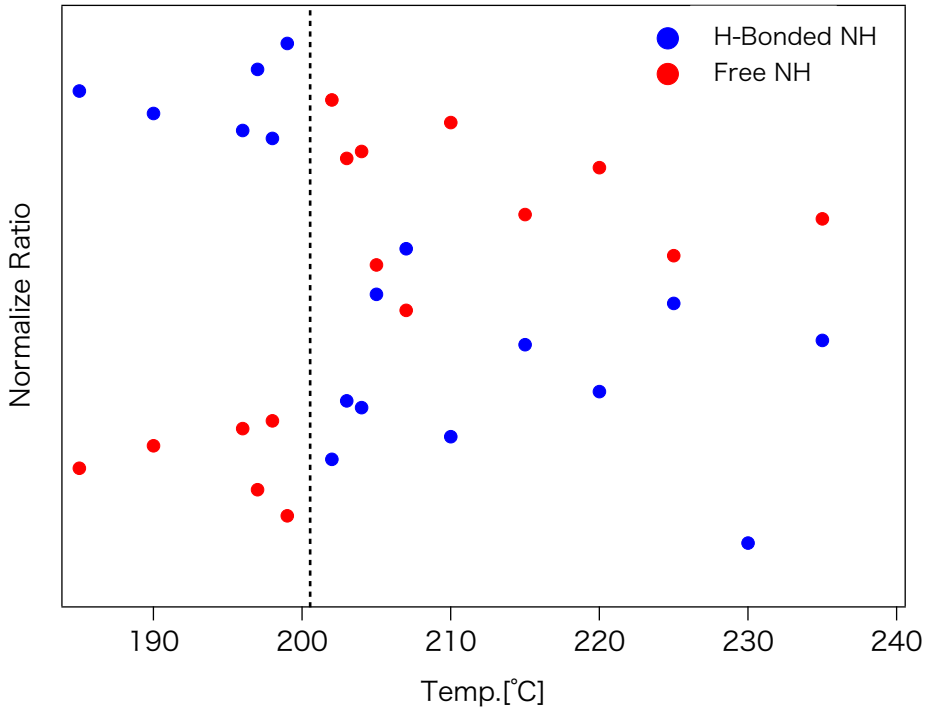

図 6.6　各温度の NH の FREE と水素結合の割合

グラフの縦線は 201 ℃を表し、動的粘弾性試験から得られる T_{gel} の温度である。この温度前後で水素結合をしている N-H のと Free の NH の割合が大きく変化していることが分かる。

しかし、今回の測定では

- 試料作成段階で薄膜の厚みを調整出来ていない。
- 薄膜が立った状態での測定のため、高温で試料がたれている。
- 温度コントロールが厳密でない

等の理由から強度は正確性が低い。

次の図 6.7 は第 2 章で得られた動的粘弾性試験と DSC による結晶化測定の結果に今回得られた FTIR の結果をプロットしたものである。

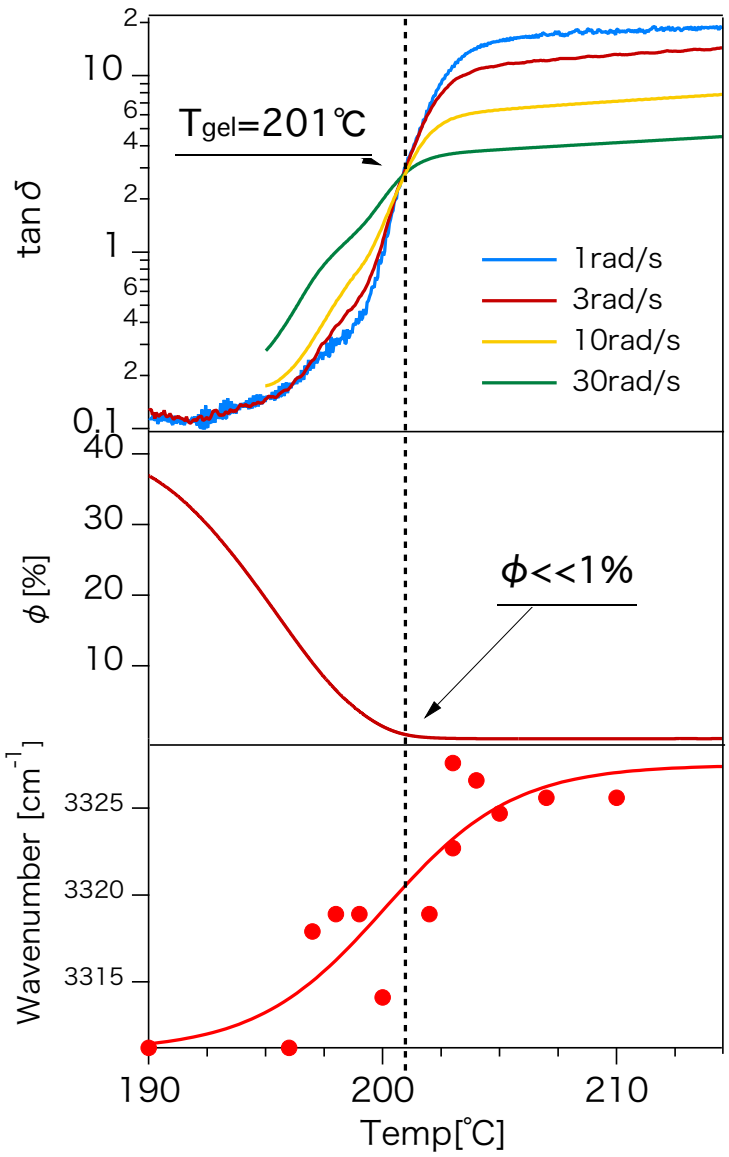

図 6.7　粘弾性測定と結晶化度・FTIR 測定の比較

これを見ると結晶化が始まるよりも早い温度で水素結合が強くなっていることが分かる。また tan δ の値の変化と水素結合をしている N-H のピーク波数の変化が同時に起きていることも見て取れる。

6.4　考察

6.4.1　臨界ゲル時にすでに水素結合が形成

測定の結果から臨界ゲル化には水素結合が重要であると考えられる。固化の初期段階では水素結合に関わる分子が増えていく。

どのように構造が作られていくのかを図 6.8,6.9,6.10 のように考えた。

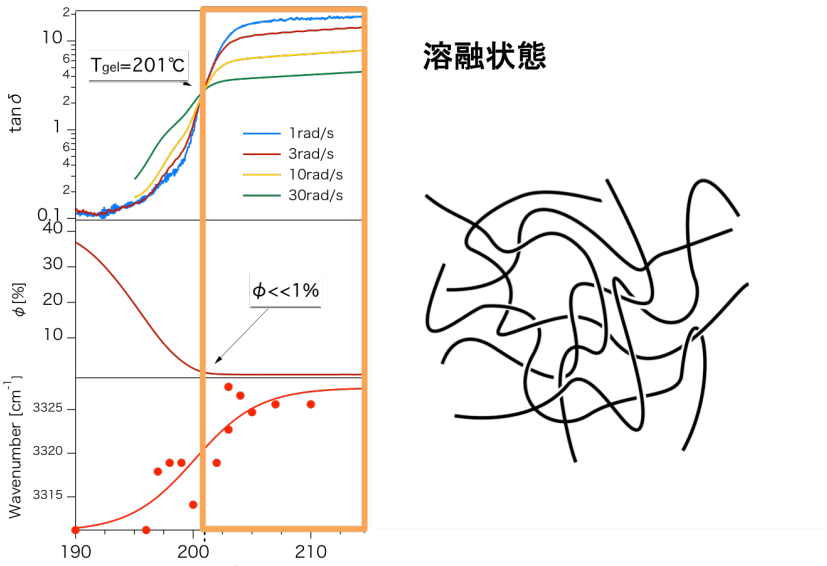

図 6.8　溶融時の分子イメージ

溶融状態では分子鎖が自由に動き、tan δ の値も大きな変化は見られない。そして結晶化度も 0 %で結晶化は始まっていない。水素結合が徐々に形成されているが系全体に及ぶほどの大きさではない。

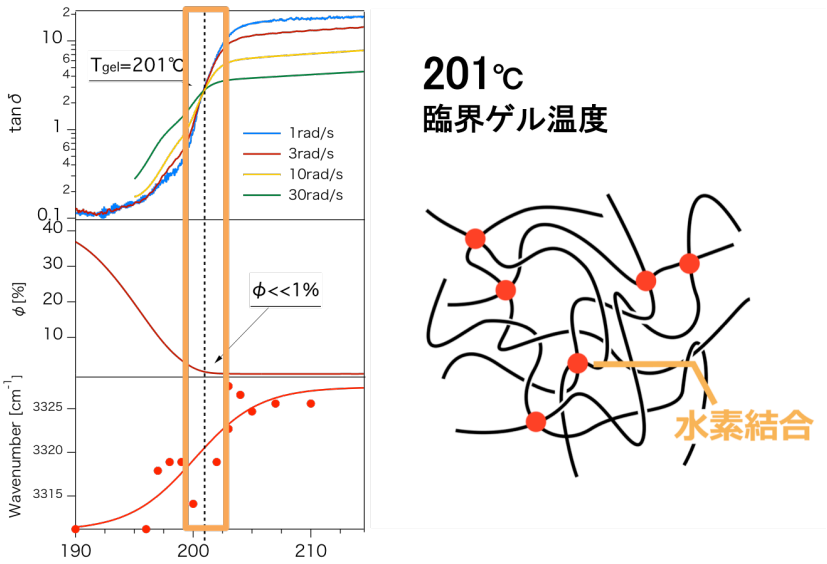

図 6.9　臨界ゲル温度での分子イメージ

臨界ゲル温度付近まで温度が下がり分子の運動が弱まってくると、次第に水素結合の量が増え系全体にネットワークが作られるようになる。結晶化がまだ始まっていないことから、この時水素結合のみで分子同士が結ばれて一つのゲル構造を作っていると考えられる。

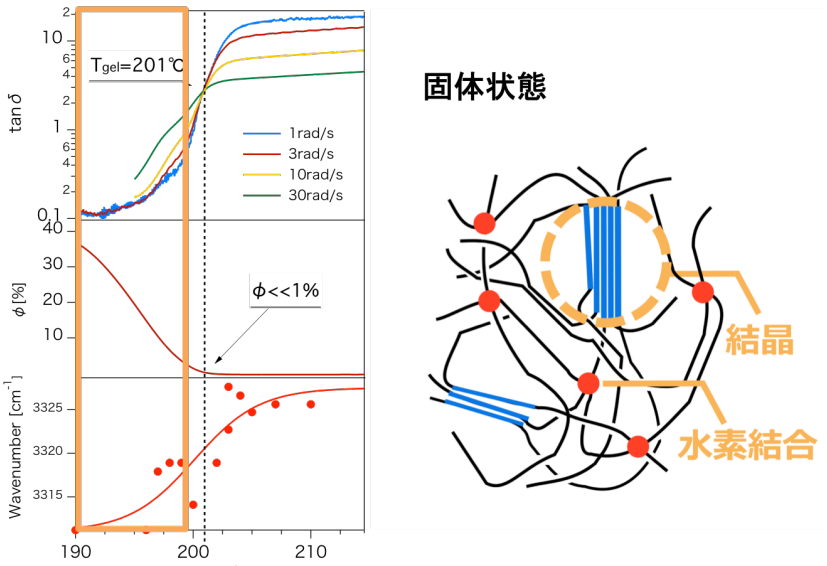

図 6.10　固体状態での分子イメージ

すでに水素結合によって分子同士が近くに存在している。その状態から更に温度が下がることで、水素結合している点を核として結晶が発生する。固化状態では水素結合と結晶が混在した構造を形成していると考えられる。

6.5　結論

本章では第 2 章の測定と同条件でナイロン 6 を冷却しながら FT-IR 測定を行い水素結合の形成について調べた。すでに前章で報告している動的粘弾性測定と結晶化測定の結果と FT-IR の結果を比較することで固化時の結晶化と水素結合について調べた。その結果、臨界ゲル時にすでにある程度の水素結合が形成されていることが確認された。ナイロン 6 では臨界ゲル時に水素結合を形成してその後その結合を核として結晶の成長が起きていると考えられる。

しかし第三章固化の分子量依存性で議論しているように、ナイロン 6 でも分子量が大きいものについては固化時に結晶が存在している。他の分子量の試料についても FTIR 測定を行い、水素結合の重要性を検討する必要がある。また、本研究では主に結晶化と水素結合についてのみ固化の検討を行ったが、分子の絡み合い、全く別の架橋の可能性もある為、その点についても十分な検討が必要である。

第 7 章

シミュレーションによるシンプルモデルの構築

7.1 序言

第 3 章において分子量依存性について議論をした。ポリプロピレンについては分子量が大きくなるに連れて固化しやすくなることが結果からわかった。一方、ナイロンの場合は分子量が大きくなるに連れて固化しにくくなることが結果として分かった。ナイロン 6 の結果は直感的なイメージとは逆の傾向であり、非常に興味深い結果となった。

そこで本研究では、コンピューターシミュレーションを用いて分子量が大きくなるに連れて固化しにくくなるようなシンプルモデルの構築を目指した。本研究で使用する Monte Carlo シミュレーションを使ってクラスター成長を評価している測定は多い [49]。しかし、多くのシミュレーションでは格子模型での評価である。分子鎖の長さを変えることでクラスターの成長が変化する様子を見るためには、自由に分子鎖の構造が変化するモデルが必要となる。

本章では、複雑なパラメーターを入れるのではなく、単純なモデルを考えることで臨界ゲルの際に重要な要素は何なのかを明らかにしていく。

7.2 Monte Carlo シミュレーションについて

今回使用したシミュレーション手法である Monte Carlo 法（MC 法) について述べる。MC 法はシミュレーションの方法として広く使われている方法である [50]。MC 法では状態間の遷移を乱数を用いて確率的に決定する手法である。MC 法ではカノニカルアンサンブルやグランドカノニカルアンサンブルなど様々な条件を安易に導入できる。

今回の MC シミュレーションではカノニカルアンサンブルを使用した。状態の遷移を行う際にカノニカル分布に従う状態を作り出すことが必要となる。カノニカル分布を実現するための方法として Metropolis 法を使用した [51]。

Metropolis 法によるシミュレーションの手法は以下のようになる。

はじめに状態 A があったとする。

1. 空間にある粒子をランダムに選択する。
2. 選択した粒子をある空間内でランダムに変異させ状態 A' を生成する。
3. 状態 A、状態 A' でのポテンシャルエネルギー $U(A)$,$U(A')$ を計算し、$\Delta U = U(A') - U(A)$ を求

める。

4. $\Delta U \leq 0$ の時、状態 A を破棄して状態 A' を採用し、1 に戻る。
5. $\Delta U > 0$ の時 [0,1) 区間の乱数 ξ を生成して以下行う。
   (a) $e^{-\beta \Delta U} > \xi$ の時、状態 A を破棄して状態 A' を採用し、1 に戻る。
   (b) $e^{-\beta \Delta U} \leq \xi$ の時、状態 A' を破棄して状態 A を採用し、1 に戻る。

以上のステップを 1 ステップとして、繰り返し行う。

なお、モンテカルロプログラムで重要となる乱数については Mersenne twister を使用した [52, 53]。

7.3　パーコレーション理論について

クラスターの成長についての解析で使用する、パーコレーション理論について述べる。

パーコレーションとは浸透という意味があり、つながりを見ていく方法として有名である。ここで扱うのはつながりが系の振る舞いの決定に重要な働きをするようなものである。森林火災や伝染病の蔓延など様々な現象に対してパーコレーションの考え方が使われている [54]。

本章では上記の MC シミュレーションで一定の確率で近接のビーズ同士をペアにして 1 つのクラスターとする。そのクラスターの持つ性質をパーコレーションを通して解析していく。

具体的にはパーコレーションをした否かを浸透確率 $P(p)$ を使って考える。サイト過程を考えた時、浸透確率は任意の格子点が無限大のクラスターに属する確率と定義される量である。この浸透確率はシミュレーションサイズが無限大に大きい場合、ある格子点数（密度）を超えたときに初めて無限大のクラスターが作られ、値を持つ。この時の格子点数を浸透閾値、あるいは臨界浸透確率と呼ぶ。本シミュレーションではこの浸透閾値を求める。

浸透閾値はシミュレーションが無限大に大きいサイズで行われている場合に求められる。しかし無限大の大きさの計算は事実上することが出来ない。そこで有限サイズスケーリング法を用いて浸透閾値を求めた [55]。具体的には有限なサイズでシミュレーションを行うと、各濃度での浸透確率 $P(p)$ は最大クラスターの大きさと系の大きさの比で近似される。

$$P(p) \simeq \frac{\text{最大クラスターの大きさ}}{\text{系の大きさ}} \tag{7.1}$$

$P(p)$ の変曲点が浸透閾値の近似値を与え、系の大きさを大きくしていくことで近似の精度があげられる。

より効率的に $N \to \infty$ を求める為スケーリング仮説を考える。$p = p_c$ ではスケーリングの関係が成り立つことが知られており、$p = p_c$ での $P(p)$ は $P(p)L^{\alpha}$（L は系の大きさ）でスケーリングすることでシミュレーションの系の大きさにかかわらず一定値を取る。本測定の α の値は先行研究の値をもとに決定した [56]。

7.4　モデル

7.4.1　分子の表しかた

各ビーズ同士がバネでつながれている。

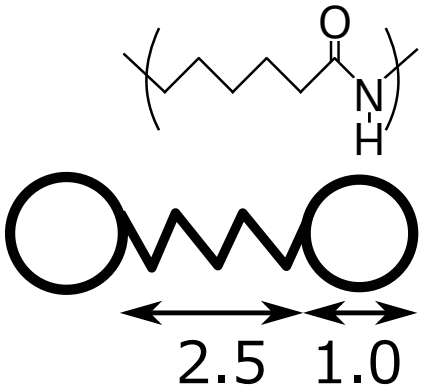

図 7.1　ビーズスプリングモデル

実際のナイロン 6 の分子をもとに、アミド基をビーズとして他の炭素鎖はスプリングで表してる。ビースの数で分子の長さを変化させる。本測定ではビーズの数が 25 個と 50 個の時を比較した。

7.4.2　ポテンシャルの計算

ポテンシャルエネルギーはビーズ間のスプリングの伸びによるバネエネルギー（U_{FENE}）と水素結合によるエネルギー（U_{HB}）の 2 種類を考えた。

U_{FENE} について

U_{FENE} の FENE は Finitely extensible nonlinear elastic の略で、平衡長を基準として有限の長さの範囲の中でバネの伸び縮みが起きるとしたエネルギーである。具体的には次に示す式で表せられる。

$$U_{\mathrm{FENE}}(l) = -\frac{1}{2}k_{bond}(l_{max}-a)^2 \ln\left[1-\left(\frac{l-a}{l_{max}-a}\right)^2\right] \tag{7.2}$$

a が平衡長を表す。l_{max} は伸び切り長で本実験では 3.0 にした。また k_{bond} はバネ係数を表している。後述の水素結合との力の差が実際のポテンシャルエネルギーに近くなるように設定した。

U_{HB} について

次に U_{HB} について述べる。水素結合のエネルギーをレナード-ジョーンズ・ポテンシャルで考えた。[57, 58] レナード-ジョーンズ・ポテンシャルは 2 分子間の相互作用を考えるときによく知られているモデルである。

具体的には次に示す式で表せられる。

$$U_{\mathrm{HB}}(r) = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \tag{7.3}$$

ϵ,σ はフィッティングパラメーターと呼ばれ、この値を変化させることでレナードジョーンズポテンシャルが決まる。本測定では $\epsilon = 10.0$,σ=1.0 としてシミュレーションを実行した。

自分自身との水素結合を有利にしたシミュレーション

上記の基準となるポテンシャルにクラスターの形を変化させるように制約を加える。具体的には水素結合のエネルギーに偏りを持たせた。下図 7.2 に示すように自分自身のビーズと繋がった時と自分以外のビーズと繋がった時で 1.5 倍エネルギーの違いを持たせた。

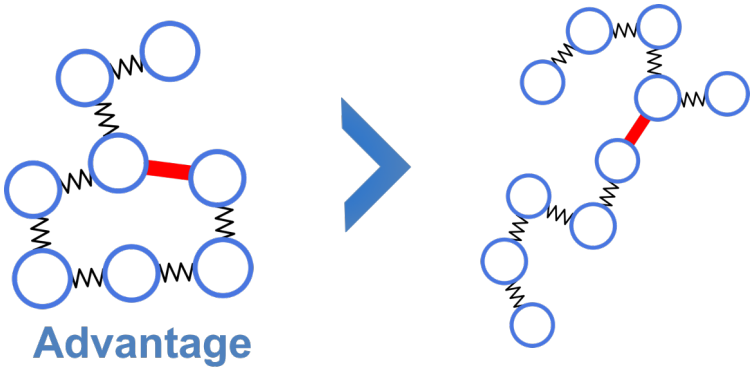

図 7.2　水素結合のエネルギーに偏り

7.4.3　分子の動かし方

ラウスモーションとレプテーションモーション [59] の 2 通りを試した。まずラウスモーションでは全ビーズが当確率で動くことができる。レプテーションモーションでは各モンテカルロステップでチェーンの末端のみが選択されるようにする。その末端が進むとき他のビーズが追従するように移動することで、レプテーションの動きを加えた。

また、本測定で使用したレプテーションを入れたプログラムを後述 Appendix に載せる。

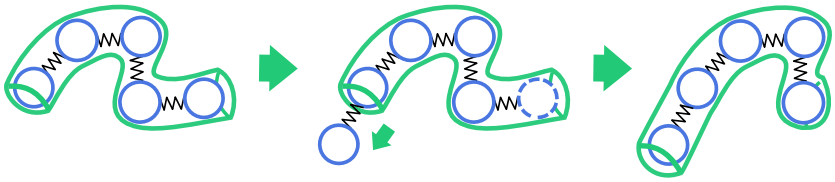

図 7.3　レプテーションでの動き方

7.5　クラスター解析

本測定では後述する U_{HB} に従って互いに近くにある 2 つのビーズ間で水素結合を形成し、クラスターを作る。

具体的には以下のような手順となる。

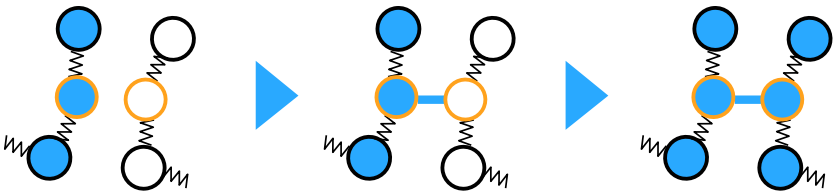

図 7.4　水素結合によるクラスター形成

1. モンテカルロのステップ中にある粒子 a と b が水素結合をした状態が新しい状態として採用さ

れる。

2. 粒子 a と b が属するチェーン A と B は同じクラスターとする

モンテカルロステップが進むと水素結合が進行していく。それに伴い、大きなクラスターが形成されるようになる。

7.6　結果

7.6.1　ラウスモーションの結果

ラウスモーションでの結果を示す

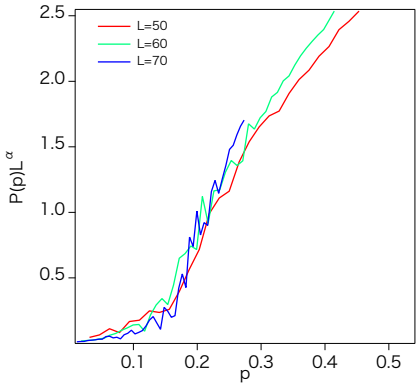

図 7.5　25 ビーズでの浸透確率

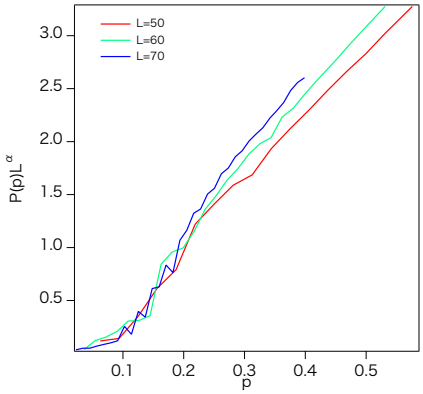

図 7.6　50 ビーズでの浸透確率

各ビーズでの浸透確率の交点から浸透閾値が求められるが、サンプル数の少なさ、系の大きさが小さいなどの理由により、正確な交点が求められない。

そこで、クラスターができる過程に注目をした。下のグラフは L = 60 のときのステップごとのクラスターの大きさをグラフにしたもので、クラスターの成長の様子を表している。

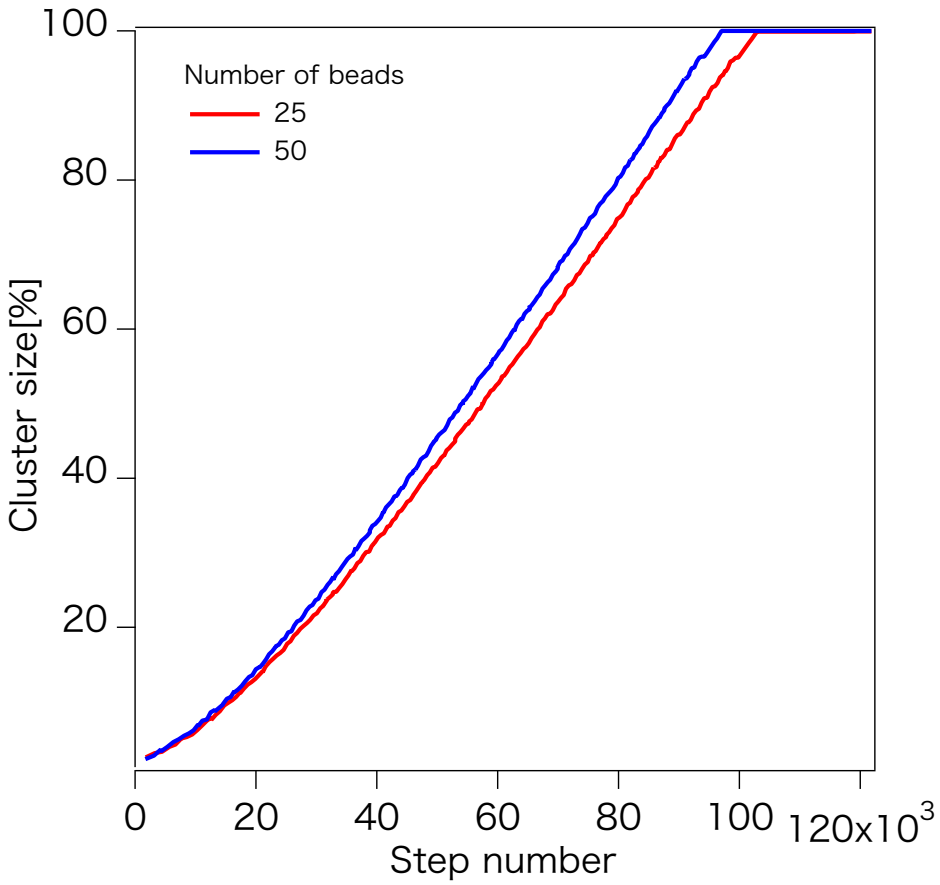

図 7.7　ステップ毎のクラスター成長

青い線が長い分子鎖を表し、ビーズが５０個つながったもの。赤い線は短い分子鎖でビーズが２５個つながったものを表す。全ステップ数において長い分子が大きいクラスターを形成してることが分かる。

図 7.8,7.9,7.10,7.11 はそれぞれ 96000 ステップ時点での分子鎖の様子を示す。

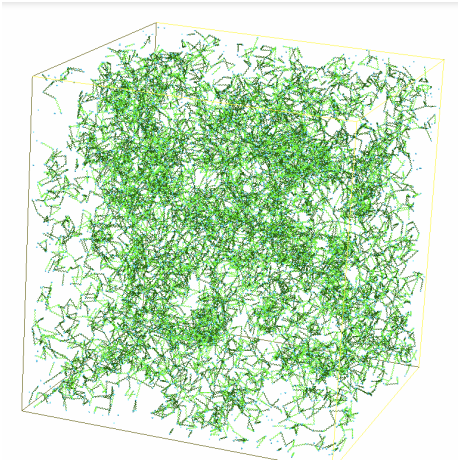

図 7.8　96000 ステップでの 25 ビーズの様子

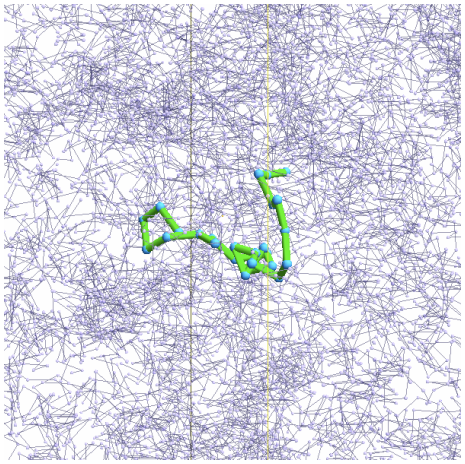

図 7.9　96000 ステップでの１つのチェーンの様子

図左がシミュレーションの箱の全体の様子を示し、右側は一本のチェーンのみ色を変えて、クラス

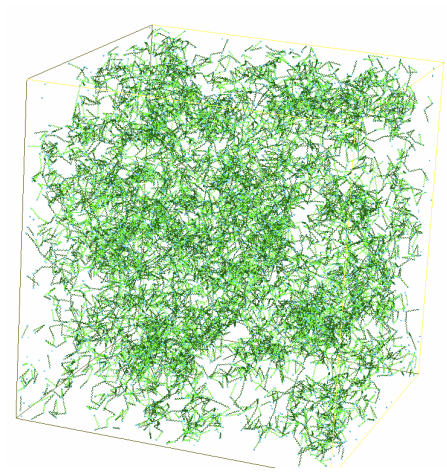

図 7.10　96000 ステップでの 50 ビーズの様子

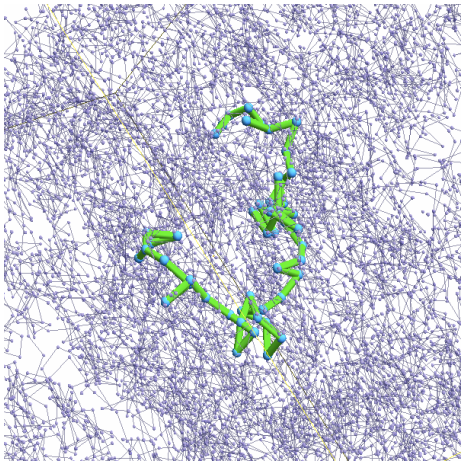

図 7.11　96000 ステップでの 1 つのチェーンの様子

ター内で分子がどのように存在しているのかを示している。長いチェーンと短いチェーンで大きな変化は見られなかった。

7.6.2　自分自身の水素結合を有利にした結果

次に自分自身の水素結合を有利にした結果を示す。

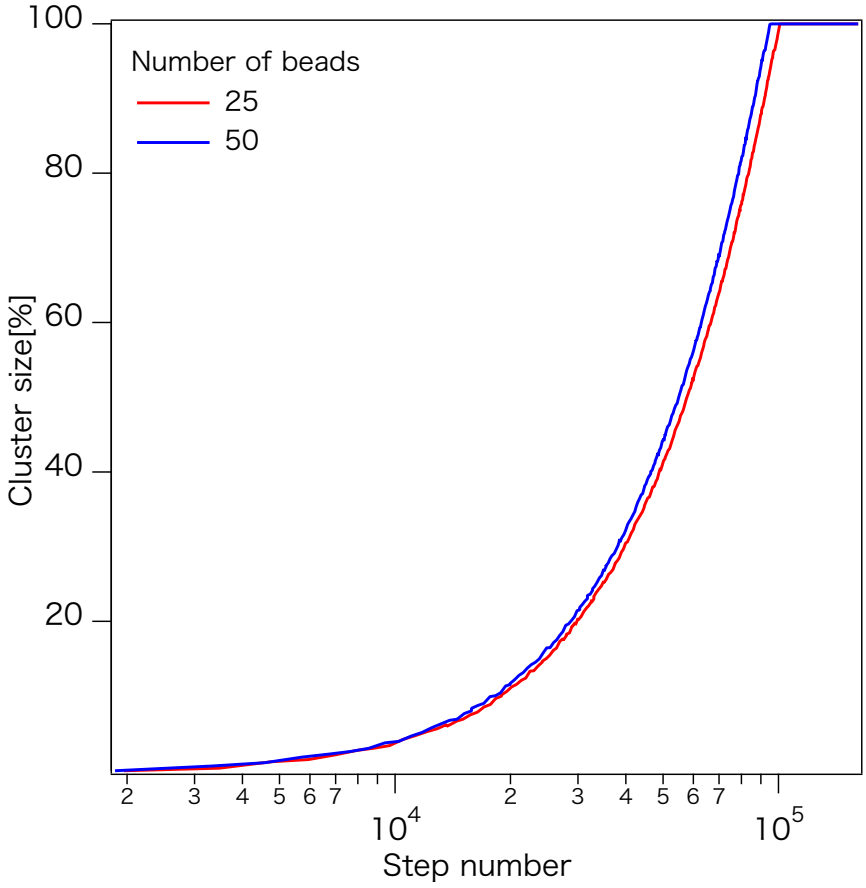

図 7.12　ステップ毎のクラスター成長

特別な効果を入れていない MC シミュレーションの結果と同じく、長い分子鎖が全ステップで大きいクラスターを形成していることが分かる。

ステップ数に注目する。特別な効果を入れていない MC シミュレーションの結果と比べると一桁大きいステップ数が必要となっている。これは水素結合にエネルギーの違いをもたせたことによって、水素結合のつなぎ直しが行われているためとかんがえられる。

7.6.3　レプテーションモーションの結果

次にレプテーションの効果を入れたときの結果を示す。

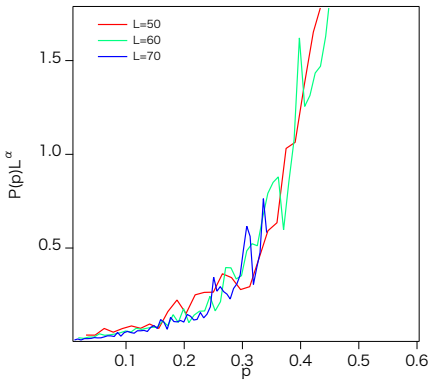

図 7.13　25 ビーズでの浸透確率

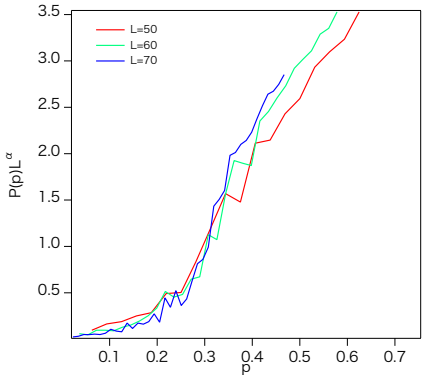

図 7.14　50 ビーズでの浸透確率

ラウスモーションでの結果と同じく、各ビーズでの浸透確率の交点から浸透閾値が求められるが、サンプル数の少なさ、系の大きさが小さいなどの理由により、正確な交点が求められない。

そこでクラスターの成長の様子に注目をする。

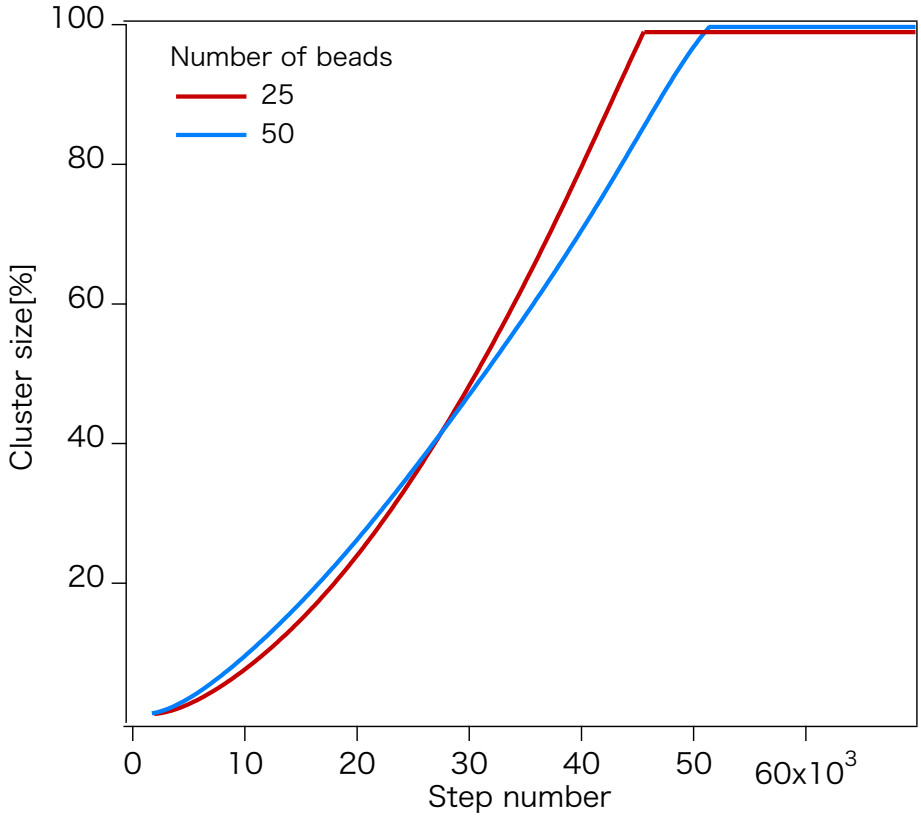

図 7.15　ステップ毎のクラスター成長

ステップの初期段階（〜30×10^3）では特別な効果を入れていない MC シミュレーションの結果と同じように長い分子鎖のほうが大きいクラスターを形成している。しかしその後のステップ（30〜45×10^3）では短い分子鎖のほうが大きいクラスターを形成するように逆転する。

図 7.16,7.17,7.18,7.19 はそれぞれ 45000 ステップ時点での分子鎖の様子を示す。

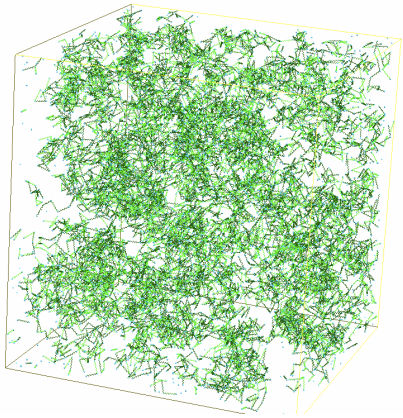

図 7.16　45000 ステップでの 25 ビーズの様子

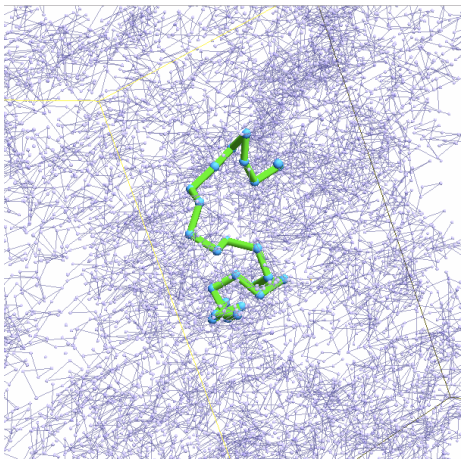

図 7.17　45000 ステップでの 1 つのチェーンの様子

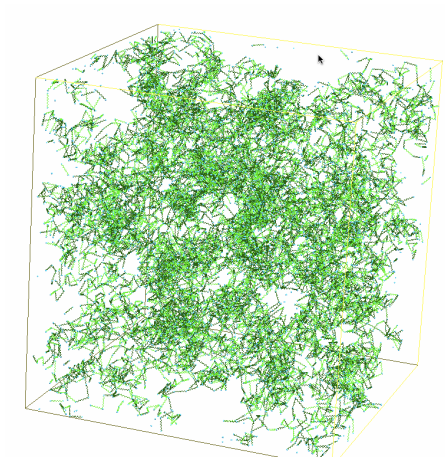

図 7.18　45000 ステップでの 50 ビーズの様子

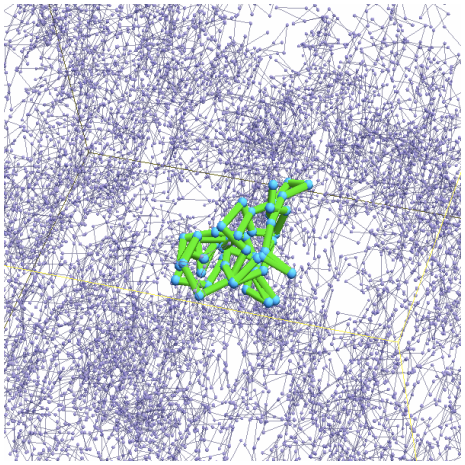

図 7.19　45000 ステップでの 1 つのチェーンの様子

図左がシミュレーションの箱の全体の様子を示し、右側は一本のチェーンのみ色を変えて、クラスター内で分子がどのように存在しているのかを示している。

25 ビーズの方は全体に一様に分子が分布しているが、50 ビーズの方では固まりが出来ていて粗密が出来ているように見える。またクラスター内で短いチェーンでは比較的広がって存在しているのに対し、長いチェーンでは固まって存在していることが分かる。

7.7　考察

クラスターの成長がラウスモーションとレプテーションモーションで異なることがわかった。なぜラウスモーションでは長いチェーンのほうが全 MC ステップでクラスターのサイズが大きいのに、レプテーションモーションでは長いチェーンのクラスター成長が鈍いのだろうか。この点について考えていく。

図 7.8,7.9,7.10,7.11 に注目する。ラウスモーションではクラスター内で 1 つのチェーンが広がって存在していることが分かる。長いチェーンでも短いチェーンでも同じように広がっている。

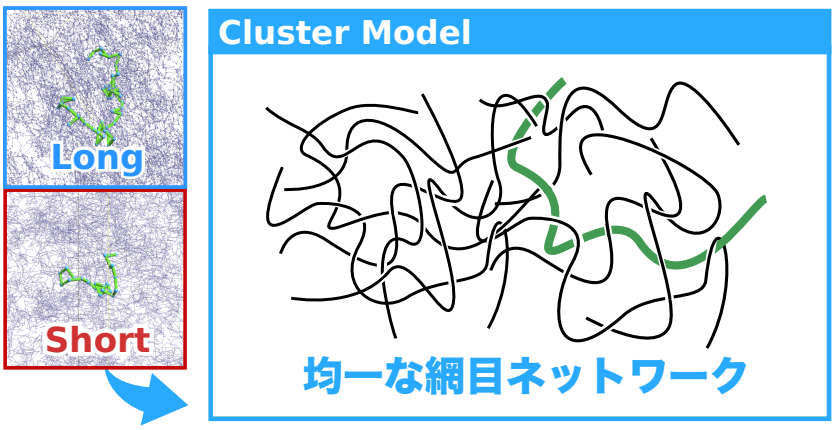

図 7.20　ラウスモーションのクラスターモデル

その結果、広がったチェーンによって均一な網目ネットワークが作られる。よって長いチェーンのほうが遠いチェーン同士つながることができるので、大きいクラスターを形成することができると考えら

れる。

一方、レプテーションモーションでは、チェーンの様子が長いチェーンと短いチェーンで異なる。図 7.16,7.17,7.18,7.19 に注目すると短いチェーンではクラスター内で比較的広がって存在していることが分かる。しかし、長いチェーンではチェーンが縮まって存在していることが分かる。

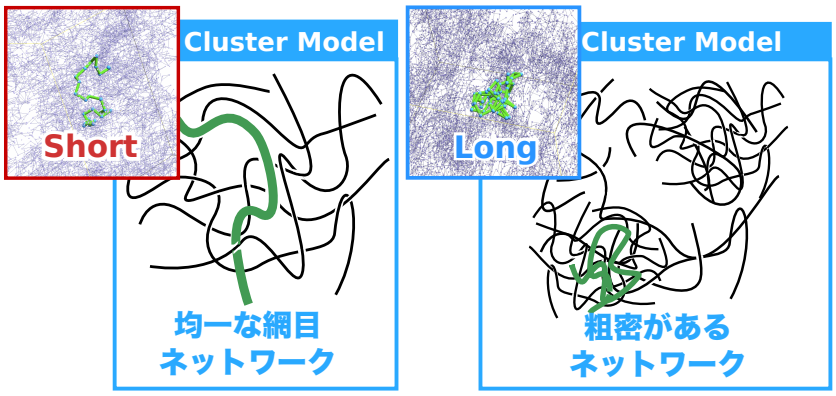

図 7.21　レプテーションモーションのクラスターモデル

その結果、クラスターの様子も異なっていると考えられる。短いチェーンではラウスモーションと同じように均一な網目ネットワークが作られているとかんがえられる。一方長いチェーンでは、縮まって存在しているため、遠くのチェーン同士を結ぶことが出来ない。その結果、ポテンシャルエネルギーを小さくする為に固まりが存在している所に集まることになる。よって粗密がある構造が作られていると考えられる。

7.8　結論

本章では、コンピューターシミュレーションを用いて分子量が大きくなるに連れて固化しにくくなるようなシンプルモデルの構築を行った。複雑なパラメーターを入れるのではなく、最も単純なモデルを考えることで臨界ゲルの際に最も重要な要素は何なのかを明らかにしていく。その結果、ラウスモーションでは再現できなっかた分子量依存性をレプテーションモーションを導入することで再現できた。得られた結果から臨界ゲルの際に最も重要な要素について考察する。レプテーションモーションを導入することでクラスターの網目構造に変化が起きる。長い鎖ではより丸まる傾向が強く現れることが原因だと考えられる。

第 8 章

結言

本研究ではナイロン６を中心に種々の樹脂材料及び、炭素繊維強化樹脂の固化機構を明らかにすることを目的とした。
この目的に対して６つの観点から実験及びシミュレーションを行った。

第 2 章では種々の樹脂材料及びナイロン 6 を母材とした炭素繊維強化樹脂を用いて結晶性高分子の一次構造が固化、固化時の結晶化に与える影響について調べた。その結果、分子構造が異なることで固化が変化することが確かめられた。特に分子内でアミド基の位置が異なるナイロン類 (ナイロン 6,66,610) を比べると、アミド基の数密度が低いナイロン 610 のみ固化時に結晶化が進んでいることが見られた。またフラクタル次元を見るとナイロンのアミド基の順番によって次元が異なることが見られた。また、アミド基を持たないポリプロピレンでは固化時に結晶が存在していることが確かめられた。この結果からナイロン 6 の固化にはアミド基が重要な役割をすることが分かった。またポリプロピレンでは結晶によって固化することが分かる。

第 3 章ではナイロン 6 とポリプロピレンの冷却過程での動的粘弾性及び結晶化の分子量依存性について調べた。分子量が変化することで固化温度、結晶化度はどのように影響するのかを調べた。その結果、ポリプロピレンとナイロン 6 では異なる分子量依存性が見られることを確かめた。具体的にはナイロン 6 では分子量が大きくなるに連れて臨界ゲル温度が小さくなっていることがわかった。一方、ポリプロピレンでは分子量が大きくなるにつれて臨界ゲル温度が大きくなっている。つまりこの結果はナイロン 6 では分子量が大きくなるにつれて臨界ゲル構造が作りにくくなることを示している。この結果からナイロン 6 とポリプロピレンではゲル化の主要因が異なることが分かる。第 2 章にもあるようにナイロン 6 ではアミド基を持つことで固化の主要因が変化することが考えられる。

第 4 章ではナイロン 6 と炭素繊維強化樹脂に対して冷却速度を変化させた測定を行い、冷却速度が変化することで固化にどのような影響を与えるかを調べた。固化時の結晶化度の冷却速度依存性はナイロンと炭素繊維強化樹脂で異なる傾向が見られた。炭素繊維強化樹脂では冷却速度が速くなるに連れて結晶化度が増加している一方、ナイロンではその傾向は見られなかった。この結果から、ナイロン 6 単体では固化時には結晶化が必要が無いが、炭素繊維など核剤となるものがあれば固化に結晶が重要となるばあいがあることがわかった。

第 5 章では DSC を用いて等温結晶化測定を行い、Avrami プロットから結晶の成長と固化時の構造

との相関を見ていった。その結果異なる分子量のナイロン 6 に成長様式に差は見られなかった。一方、動的粘弾性試験で測定したフラクタル次元については分子量依存性が見られる。この結果から臨界ゲルの時の構造は結晶化とは別のネットワークが存在することが分かる。

第 6 章では第 2 章の測定と同条件でナイロン 6 を冷却しながら FT-IR 測定を行い水素結合の形成について調べた。第 2 章で報告している動的粘弾性測定と結晶化測定の結果と FT-IR の結果を比較することで固化時の結晶化と水素結合について調べた。その結果、臨界ゲル時にすでにある程度の水素結合が形成されていることが確認された。この結果からナイロン 6 の固化に水素結合が重要な役割をしていることが示唆される。

第 7 章ではコンピューターシミュレーションを用いて分子量が大きくなるに連れて固化しにくくなるようなシンプルモデルの構築を行った。その結果、ラウスモーションでは再現できなっかた分子量依存性をレプテーションモーションを導入することで再現できた。ここからナイロン 6 の分子量依存性はレプテーションが重要な要素だと考えられた。

以上からナイロン 6 の固化には結晶化ではなく水素結合が重要であると考えられる。

Appendix

ここでは補足用データを掲載する。

第 3 章

図中では特に、動的粘弾性測定からわかる臨界ゲル温度 T_{gel} を縦の破線で示した。この時の温度から T_{gel} での結晶化度が評価できる。

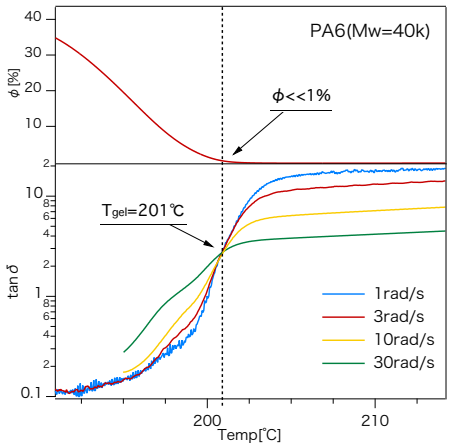

図 8.1　ナイロン 6 (40k) の結果。結晶化度（上図）と $\tan\delta$（下図）の温度変化。両グラフを同温度軸で上下に並べた。横軸は温度、下図グラフの縦軸は $\tan\delta$ を表す。$\tan\delta$ の線の色の違いは測定の角周波数の違いを表し、青、赤、橙、緑の順に 1, 3, 10, 30rad/s である。T_{gel} の矢印の部分で線が交差しており臨界ゲル状態であることがわかる。臨界ゲル温度 T_{gel} を縦の破線で示した。上図グラフの縦軸は結晶化度を ϕ を表す。破線と結晶化度のグラフの交点から求めた臨界ゲル温度での結晶化度がグラフ上図に示されている。

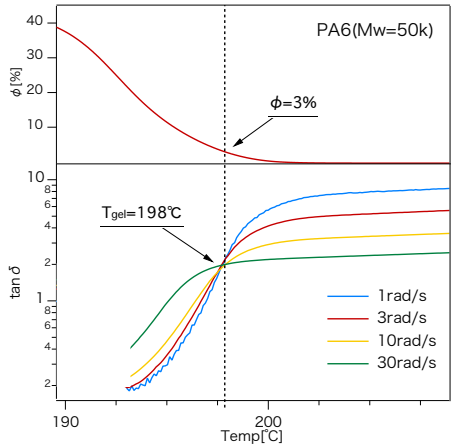

図 8.2　ナイロン 6 (50k) の結果。ナイロン 6 (40k) と同様。

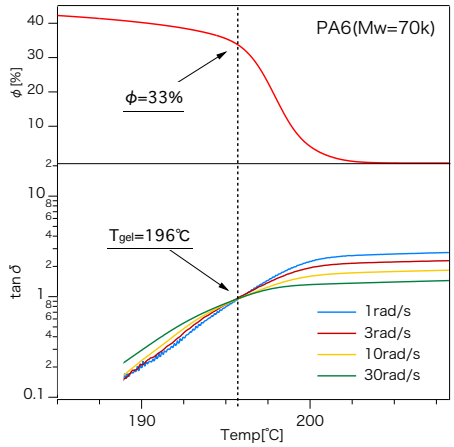

図 8.3　ナイロン 6 (70k) の結果。ナイロン 6 (40k) と同様。

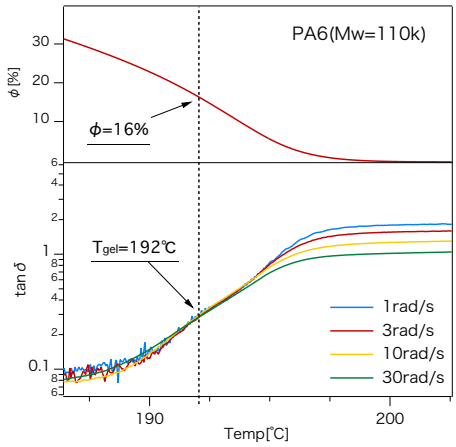

図 8.4　ナイロン 6 (110k) の結果。ナイロン 6 (40k) と同様。

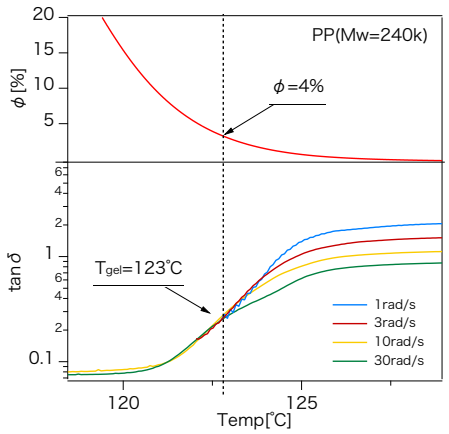

図 8.5　ポリプロピレン (240k) の結果

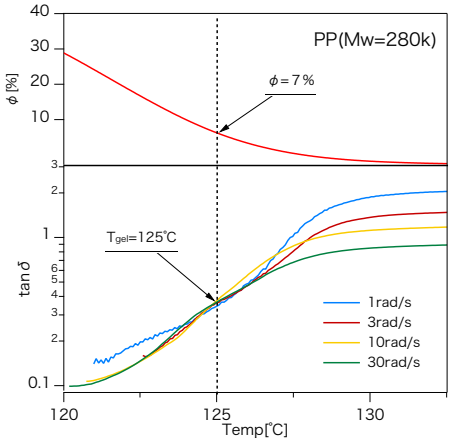

図 8.6　ポリプロピレン (280k) の結果

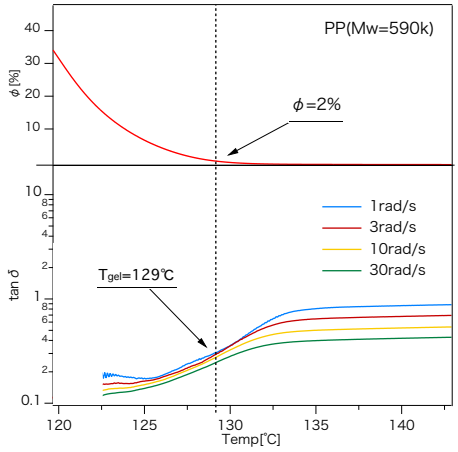

図 8.7　ポリプロピレン (590k) の結果

第 7 章

以下に第 7 章で使用したプログラムコードを載せる

```


#include <time.h>
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <math.h>
#include "mt19937ar1.h" //Mersenne Twister

#define N_MAX_MAX ポリマーの重合度25// 25or50
#define Polymer_N_MAX 200 ポリマーの数の最大値//
#define Polymer_N_min ポリマーの数の最小値10//
#define Polymer_N_MAXscan 200 ポリマーの数スキャン範囲の最大値//
#define Polymer_N_minscan 10 ポリマーの数スキャン範囲の最小値//

#define beads_length 2.5 ビーズ中心間の平均距離//
#define box_length 50 初期配置の範囲の大きさ// 50or60or70
#define HB_length 2.5 水素結合の距離の閾値//
#define HB_Epsilon 10.0 水素結合のエネルギー計算の係数ε //
#define HB_sigma 1.0 水素結合のエネルギー計算の係数σ //
#define HB_magnification 1.0 同じ分子鎖同士の水素結合のエネルギーの時の係数//

#define Temp_parameter   1//temp

#define lmax 3.0 //ポテンシャルの閾値FENE
#define lmin 2.0 //ポテンシャルの閾値FENE
#define PI 3.14159265358979

#define step_stride 10000 表示するときの刻み幅//

#define TRUE 1
#define FALSE 0

int N_MAX;
int Polymer_N;
FILE *fp1, *fp2;

float p1[Polymer_N_MAX+2][N_MAX_MAXボールの位置座標+2][3];//
float p1t[Polymer_N_MAX+2][N_MAX_MAX新しい座標+2][3];//
int index_bead_P, index_bead_N, index_bead_N_next;
int index_bead_P_near = 0, index_bead_N_near =0;
int index_bead_P_HB = 0, index_bead_N_HB =0,index_bead_P_near_HB = 0,
    index_bead_N_near_HB =0; 水素結合の相手の情報
    //
int HB[Polymer_N_MAX+2][N_MAX_MAX+2][Polymer_N_MAX+2][N_MAX_MAX水素結合に関わるボールを示す
    +2];//
int HB_Temp_info[Polymer_N_MAX+2][N_MAX_MAX+2][Polymer_N_MAX+2][N_MAX_MAX+2];
float all_Energy系全体のエネルギー;//

int cluster_number[Polymer_N_MAX+2]; クラスター番号//
int cluster_number_L[Polymer_N_MAX+2]; クラスター番号配列//L
int cluster_size[Polymer_N_MAX+2]; クラスターサイズ//
int MAX_cluster_number最大クラスター番号;//
float ave_cluster_size;// 平均クラスターサイズ(S)
float energy[10000000];
```

```
int MAX_cluster_size_his[10000000];
float ave_cluster_size_his[10000000];
float ave_cluster_size_over_his[10000000];

int trials_time, accept_time,output_time;
float accept_Percentage;

char fname[128];
char timename[128];
char fnamefolder[128];
char fnameresult[128];

int HB_time;
int HB_retime;
int HB_cuttime;
double rijt,rij;
double delta_E,delta_HB_E;
int pattern,flag_HB,flag_HB_2,end_flag,pattern_tube;

float delta_t;
float spring_constantバネの強さ;//
float ave_num[10000000];
float dev_num[10000000];

void maincalc(void);
void initialization(void);
void initialization_all(void);
void new_coordinate(void);
int check_bond(int,int);
int serch_HB(void);
int serch_HB_near(void);
int choose_pattern(void);
void serch_nearst_coordinate(void);
void make_HB(int,int,int,int);
void cut_HB(int,int,int,int);
void remake_HB(void);
void Rewriting_HB(void);
void Cluster_identification(void);
void MAX_Cluster_identification(void);
float Get_ave_cluster_size(void);
float Get_ave_cluster_size_over(void);
double Calc_rij2(double ,double ,double ,double ,double ,double );
double Calc_rij2_2(double ,double ,double ,double ,double ,double );
double Calc_U_bond(double,double ,double ,double ,double ,double );
double Calc_Delta_U_bond(int ,int );
double Calc_Delta_U_bond_forTube(int ,int );
double Calc_Delta_HBbond(int ,int ,int ,int);
double Calc_Delta_HBbondp1t(int,int,int ,int );
double Calc_Delta_HBbondp1(int ,int ,int ,int);
double Calc_HB_bond(double ,double ,double ,double ,double ,double );
double Periodic_boundary_conditions(double);
int get_cluster_number(int);
float avg(int,int);
float avg_cluster(int,int);
float avg_cluster_his(int,int);
float avg_cluster_his_over(int,int)最大クラスターをのぞいたやつ;//
float dev(int,int);

/****************************/
```

```
int main(){
    int t;
    float A1,A2,A3;
    t=(unsigned)time(NULL);
    init_genrand(t);//Mersenne の初期シードを時刻から決定Twister
    struct tm now;
    {
        const time_t t = time(NULL);
        localtime_r(&t, &now);
    }
    initialization_all()全値をゼロに初期化;//
    initialization()座標の初期化;//
    N_MAX=N_MAX_MAX;
    Polymer_N=Polymer_N_min;
    strftime(timename, sizeof(timename), "%Y%m%d_%H%M%S", &now);

    sprintf(fname,"  ",N_MAX_MAX,box_length,timename);
    fp1 = fopen(fname, "a+");

    fprintf(fp1,"N_MAX=%d, Polymer_N=%d-%d, box_length=%d, beads_length=%.2f, 係数
        HB=%.2f, seed=%d\n", N_MAX,Polymer_N_MAXscan,Polymer_N_minscan,box_length,
        beads_length,HB_magnification,t);
    fclose(fp1);

    delta_t時間間隔の初期値=1.0;//
    spring_constantバネの強さ=150;//

    for(Polymer_N=Polymer_N_min;Polymer_N<Polymer_N_MAX;Polymer_N=Polymer_N+5){
        initialization_all()全値をゼロに初期化;//
        initialization()座標の初期化;//
        N_MAX=N_MAX_MAX;
        if(Polymer_N_minscan <= Polymer_N && Polymer_N_MAXscan >= Polymer_N){
         sprintf(fnameresult,"  ",N_MAX_MAX,box_length,timename,Polymer_N);
            fp2 = fopen(fnameresult, "a+");
            while(end_flag<10){
                 maincalc();
                if (trials_time%step_stride==0){
                    A1=avg_cluster(output_time-200,output_time)最大クラスターの過去回分の平均
                        値;//200
                    A3=avg_cluster_his_over(output_time-200,output_time)最大クラスターを除
                        いた平均のサイズ;//
                    fprintf(fp2,"%d,%d,%d,%.5f,%.5f,%.5f\n", trials_time,accept_time,
                        cluster_size[MAX_cluster_number],all_Energy,A1,A3);
                }
            }
            fclose(fp2);
        }
        A1=0.0;
        A2=0.0;
        A3=0.0;
        if(Polymer_N_minscan <= Polymer_N && Polymer_N_MAXscan >= Polymer_N){
            A1=avg_cluster(output_time-200,output_time)最大クラスターの過去回分の平均値;//200
            A2=avg_cluster_his(output_time-200,output_time)平均クラスターサイズの過去回分の平均
                値;//200
            A3=avg_cluster_his_over(output_time-200,output_time)最大クラスターを除いた平均のサ
                イズ;//
        }
        fp1 = fopen(fname, "a+");
        fprintf(fp1,"%d,%.5f,%.5f,%.5f\n", Polymer_N, A1,A2,A3);
       fclose(fp1);
```

```
    }
        return 0;
}
/****************************/
void maincalc(void)
{
    int i,j,k,l;
    int accept_flag;
    float rn=0;
    int flag;
    float A1,A3;

    new_coordinate()新しい座標の決定;//
    delta_E=0.0;
    delta_HB_E=0.0;
    pattern=0;
    flag_HB=0;
    flag_HB_2=0;

    flag= check_bond(index_bead_P, index_bead_N)ボンド長のチェック;//
    if(flag==0){
        trials_time =trials_time + 1;

        flag_HB=serch_HB()選んだビーズにすでに水素結合がある時１;//
        serch_nearst_coordinate()最近接原子を探す;//
        flag_HB_2=serch_HB_near();//の最近接のビーズに水素結合がある時１P1t

        pattern=choose_pattern()どうやって水素結合をするのかを考える;//

        delta_E= Calc_Delta_U_bond_forTube(index_bead_P, index_bead_N)+delta_HB_E;
        accept_flag=FALSE;

        if(delta_E<0){
            accept_flag=TRUEエネルギーが小さいときアクセプト;//
        }
        else{
            rn=genrand_real2();
            if(exp(-delta_E)>rn){
                accept_flag=TRUE;
            }
        }
        if(accept_flag==TRUE){
            p1[index_bead_P][index_bead_N][0]=p1t[index_bead_P][index_bead_N][0];
            p1[index_bead_P][index_bead_N][1]=p1t[index_bead_P][index_bead_N][1];
            p1[index_bead_P][index_bead_N][2]=p1t[index_bead_P][index_bead_N][2];
            accept_time=accept_time+1;
            all_Energy=all_Energy+delta_E;
            remake_HB();
            Rewriting_HB()ここに水素結合のインデックスを書き換えるやつ;//
            }出力部分
    //
    if (trials_time%step_stride==0) {
        output_time=output_time+1;
        if (output_time%100==0){
            k=output_time/100;
            ave_num[k]=avg(output_time-100,output_time);
            if(ave_num[k-1]<ave_num[k]){
                end_flag=end_flag+1;
            }
```

```
        }

        accept_Percentage=100.0*accept_time/trials_time;
        Cluster_identification()クラスター同定;//
        for(i=0;i<Polymer_N;i++){
            cluster_size[get_cluster_number(i)]+=1;
        }
        MAX_Cluster_identification()最大クラスター同定;//
        energy[output_time]=all_Energy;
        MAX_cluster_size_his[output_time]=cluster_size[MAX_cluster_number];
        ave_cluster_size_his[output_time]=Get_ave_cluster_size();
        ave_cluster_size_over_his[output_time]=Get_ave_cluster_size_over();
    }
    }
}
/*************************************************************/
void initialization(void){初期位置
    //
    float rn;
    int i,j;
    float Theta_rad;
    float fai_rad;
    for(i=0;i<Polymer_N;i++){
        rn=genrand_real2();
        p1[i][0][0]=box_length*(rn-0.5);
        rn=genrand_real2();
        p1[i][0][1]=box_length*(rn-0.5);
        rn=genrand_real2();
        p1[i][0][2]=box_length*(rn-0.5); 高分子の最初のビーズの位置を決定 //

        for(j=1;j<N_MAX;j++){
            rn=genrand_real2();
            Theta_rad=rn*PI;
            rn=genrand_real2();
            fai_rad=2.0*rn*PI; 角度の決定        //


            p1[i][j][0]=p1[i][j-1][0]+beads_length*sin(Theta_rad)*cos(fai_rad);
            p1[i][j][0]=Periodic_boundary_conditions(p1[i][j][0]);
            p1[i][j][1]=p1[i][j-1][1]+beads_length*sin(Theta_rad)*sin(fai_rad);
            p1[i][j][1]=Periodic_boundary_conditions(p1[i][j][1]);
            p1[i][j][2]=p1[i][j-1][2]+beads_length*cos(Theta_rad);
            p1[i][j][2]=Periodic_boundary_conditions(p1[i][j][2])続く高分子をビーズの長さの球内に配置;//
        }
    }
}

void initialization_all(void){
    trials_time =0;
    accept_time=0;
    output_time=0;
    accept_Percentage=0.0;
    HB_time=0;
    HB_retime=0;
    HB_cuttime=0;
    all_Energy=0.0;
    end_flag=0;
    delta_t=1.0;
```

```
    pattern_tube=0;
    accept_Percentage=100.0;


    index_bead_P=0, index_bead_N=0;
    index_bead_P_near = 0, index_bead_N_near =0;
    index_bead_P_HB = 0, index_bead_N_HB =0,index_bead_P_near_HB = 0,
        index_bead_N_near_HB =0;

    all_Energy=0;
        int i,j,k,l;
    for(i=0;i<=10000000;i++){
           energy[i]=0;
        MAX_cluster_size_his[i]=0;
        ave_num[i]=0;
        ave_cluster_size_his[i]=0;
        ave_cluster_size_over_his[i]=0;
    }
    pattern=0;
    flag_HB=0;
    flag_HB_2=0;
    end_flag=0;

    for(i=0;i<Polymer_N_MAX+2;i++){
        cluster_number[i]=0; クラスター番号//
        cluster_number_L[i]=0; クラスター番号配列//L
        cluster_size[i]=0;
        for(j=0;j<N_MAX_MAX+2;j++){
            p1[i][j][0]=0;
            p1[i][j][1]=0;
            p1[i][j][2]=0;
            p1t[i][j][0]=0;
            p1t[i][j][1]=0;
            p1t[i][j][2]=0;
        }
    }

    for(i=0;i<Polymer_N_MAX+2;i++){
        for(j=0;j<N_MAX_MAX+2;j++){
            for(k=0;k<Polymer_N_MAX+2;k++){
                for(l=0;l<N_MAX_MAX+2;l++){
                    HB[i][j][k][l]=0;
                    HB_Temp_info[i][j][k][l]=0;
                }
            }
        }
    }


}
//*****************************************************************
void new_coordinate(void){
    float rn;
    float Theta_rad;
    float fai_rad;
    float beads_length_temp;変異させるセグメントの選択
    //
    rn=genrand_real2();
    index_bead_P = floor((Polymer_N)*rn);
```

```
    rn=genrand_real2();
    if (rn>=0.5) {
        index_bead_N = N_MAX -1;
        rn=genrand_real2();
        if(rn>=0.5)前進、後退を決定{//
            index_bead_N_next=N_MAX -2;
            pattern_tube=1;
        }else{
            index_bead_N_next= 0;
            pattern_tube=2;
        }
    }else{
        index_bead_N = 0;
        rn=genrand_real2();
        if(rn>=0.5)前進、後退を決定{//
            index_bead_N_next=N_MAX -1;
            pattern_tube=3;
        }else{
            index_bead_N_next= 1;
            pattern_tube=4;
        }
    }新しい座標の決定

    //
    rn=genrand_real2();
    Theta_rad=rn*PI;
    rn=genrand_real2();
    fai_rad=2.0*rn*PI; 角度の決定        //
    rn=genrand_real2();
    beads_length_temp = 2.0+rn;

    p1t[index_bead_P][index_bead_N][0]=p1[index_bead_P][index_bead_N_next][0]+
        beads_length_temp*sin(Theta_rad)*cos(fai_rad);
    p1t[index_bead_P][index_bead_N][0]=Periodic_boundary_conditions(p1t[index_bead_P][
        index_bead_N][0]);
    p1t[index_bead_P][index_bead_N][1]=p1[index_bead_P][index_bead_N_next][1]+
        beads_length_temp*sin(Theta_rad)*sin(fai_rad);
    p1t[index_bead_P][index_bead_N][1]=Periodic_boundary_conditions(p1t[index_bead_P][
        index_bead_N][1]);
    p1t[index_bead_P][index_bead_N][2]=p1[index_bead_P][index_bead_N_next][2]+
        beads_length_temp*cos(Theta_rad);
    p1t[index_bead_P][index_bead_N][2]=Periodic_boundary_conditions(p1t[index_bead_P][
        index_bead_N][2]);


}
//*************************************************************
void Rewriting_HB(void)進んだことによる座標の書き換え{//

    float temp_point[3]={};
    int temp_HB0 ,temp_HB1;
    int i,j,k,l;

    temp_HB1=0;
    temp_HB0=0;


    if(pattern_tube == 2){
        temp_point[0] = p1[index_bead_P][index_bead_N][0];
```

```
        temp_point[1] = p1[index_bead_P][index_bead_N][1];
        temp_point[2] = p1[index_bead_P][index_bead_N][2];

        for(i=index_bead_N;i>0;i--){
            j=i-1;
            p1[index_bead_P][i][0]=p1[index_bead_P][j][0];
            p1[index_bead_P][i][1]=p1[index_bead_P][j][1];
            p1[index_bead_P][i][2]=p1[index_bead_P][j][2];
        }
        p1[index_bead_P][0][0]=temp_point[0];
        p1[index_bead_P][0][1]=temp_point[1];
        p1[index_bead_P][0][2]=temp_point[2];水素結合についての書き換えパート

        //水素結合情報をプール

        //
        for(k=N_MAX-1;k>=0;k--){
        for(i=0;i<Polymer_N;i++){
                for(j=0;j<N_MAX;j++){
                    if(HB[index_bead_P][k][i][j]==1){
                        HB_Temp_info[index_bead_P][k][i][j]=1;
                        cut_HB(index_bead_P, k, i, j);
                    }
                }
            }
        }動かしたビーズに関してのみ書き換え
        //
        for(i=0;i<Polymer_N;i++){
            for(j=0;j<N_MAX;j++){
                if(HB_Temp_info[index_bead_P][index_bead_N][i][j]==1){

                    if(i==index_bead_P){
                        make_HB(index_bead_P, 0, i, j+1);
                    }else{
                        make_HB(index_bead_P, 0, i, j);
                    }
                    HB_Temp_info[index_bead_P][index_bead_N][i][j]=0;
                }
            }
        }ポリマー全体の書き換え
        //
        for(k=N_MAX-2;k>=0;k--){
            for(i=0;i<Polymer_N;i++){
                for(j=0;j<N_MAX;j++){
                    if(HB_Temp_info[index_bead_P][k][i][j]==1){
                        if(i==index_bead_P){
                            make_HB(index_bead_P, k+1, i, j+1);
                        }else{
                            make_HB(index_bead_P, k+1, i, j);
                        }
                        HB_Temp_info[index_bead_P][k][i][j]=0;
                    }
                }
            }
        }水素結合についての書き換えパート終わり


        //
    }else if (pattern_tube==3){
```

```
        temp_point[0] = p1[index_bead_P][index_bead_N][0];
        temp_point[1] = p1[index_bead_P][index_bead_N][1];
        temp_point[2] = p1[index_bead_P][index_bead_N][2];

        for(i=0;i<N_MAX-1;i++){
            j=i+1;
            p1[index_bead_P][i][0]=p1[index_bead_P][j][0];
            p1[index_bead_P][i][1]=p1[index_bead_P][j][1];
            p1[index_bead_P][i][2]=p1[index_bead_P][j][2];
        }
        p1[index_bead_P][N_MAX-1][0]=temp_point[0];
        p1[index_bead_P][N_MAX-1][1]=temp_point[1];
        p1[index_bead_P][N_MAX-1][2]=temp_point[2];水素結合についての書き換えパート

        //水素結合情報をプール

        //
       for(k=0;k<N_MAX;k++){
            for(i=0;i<Polymer_N;i++){
                for(j=0;j<N_MAX;j++){
                    if(HB[index_bead_P][k][i][j]==1){
                        HB_Temp_info[index_bead_P][k][i][j]=1;
                        cut_HB(index_bead_P, k, i, j);
                    }
                }
            }
        }動かしたビーズに関してのみ書き換え
        //
        for(i=0;i<Polymer_N;i++){
            for(j=0;j<N_MAX;j++){
                if(HB_Temp_info[index_bead_P][index_bead_N][i][j]==1){
                    if(i==index_bead_P){
                        make_HB(index_bead_P, N_MAX-1, i, j-1);
                    }else{
                        make_HB(index_bead_P, N_MAX-1, i, j);
                    }
                    HB_Temp_info[index_bead_P][index_bead_N][i][j]=0;
                }
            }
        }ポリマー全体の書き換え
        //
        for(k=1;k<N_MAX;k++){
            for(i=0;i<Polymer_N;i++){
                for(j=0;j<N_MAX;j++){
                    if(HB_Temp_info[index_bead_P][k][i][j]==1){
                        if(i==index_bead_P){
                            make_HB(index_bead_P, k-1, i, j-1);
                        }else{
                            make_HB(index_bead_P, k-1, i, j);
                        }
                        HB_Temp_info[index_bead_P][k][i][j]=0;
                    }
                }
            }
        }水素結合についての書き換えパート終わり


        //
    }
```

```


}

//*************************************************************
int serch_HB(void){
    int i,j;
    for(i=0;i<Polymer_N;i++){
        for(j=0;j<N_MAX;j++){
            if(HB[index_bead_P][index_bead_N][i][j]==1){
                index_bead_P_HB=i;
                index_bead_N_HB=j;
                return 1;
            }
        }
    }
    return 0;
}
//*************************************************************
int serch_HB_near(void){
    int i,j;
    for(i=0;i<Polymer_N;i++){
        for(j=0;j<N_MAX;j++){
            if(HB[index_bead_P_near][index_bead_N_near][i][j]==1){
                index_bead_P_near_HB=i;
                index_bead_N_near_HB=j;
            return 1;
            }
        }
    }
    return 0;
}
//*************************************************************
void make_HB(int P1,int N1,int P2,int N2){
    HB[P1][N1][P2][N2]=1;
    HB[P2][N2][P1][N1]=1;
}
//*************************************************************
void cut_HB(int P1,int N1,int P2,int N2){
    HB[P1][N1][P2][N2]=0;
    HB[P2][N2][P1][N1]=0;
}
//*************************************************************
void remake_HB(void){
    switch (pattern) {
        case 1:
            make_HB(index_bead_P, index_bead_N, index_bead_P_near, index_bead_N_near);
            break;
        case 2:

            break;
        case 3:

            break;
        case 4:
            cut_HB(index_bead_P, index_bead_N, index_bead_P_near, index_bead_N_near);
            break;
        case 5:
            cut_HB(index_bead_P, index_bead_N, index_bead_P_HB, index_bead_N_HB);
```

```
            cut_HB(index_bead_P_near, index_bead_N_near, index_bead_P_near_HB,
                index_bead_N_near_HB);
            make_HB(index_bead_P, index_bead_N, index_bead_P_near, index_bead_N_near);
            break;
        case 6:

            break;
        case 7:
            make_HB(index_bead_P, index_bead_N, index_bead_P_near, index_bead_N_near);
            cut_HB(index_bead_P, index_bead_N, index_bead_P_HB, index_bead_N_HB);
            break;
        case 8:
            cut_HB(index_bead_P, index_bead_N, index_bead_P_HB, index_bead_N_HB);
            break;
        case 9:
            make_HB(index_bead_P, index_bead_N, index_bead_P_near, index_bead_N_near);
            cut_HB(index_bead_P_near, index_bead_N_near, index_bead_P_near_HB,
                index_bead_N_near_HB);
            break;
        case 10:

            break;
    }
}
//*****************************************************************************
void MAX_Cluster_identification(void){
    int max,i;
    MAX_cluster_number=0;
    max=cluster_size[0];
    for(i=1;i<Polymer_N;i++){
        if(cluster_size[i]>=max){
            max=cluster_size[i];
            MAX_cluster_number=i;
        }
    }

}
//*****************************************************************************
float Get_ave_cluster_size(void){
    int i;
    float sum,size_sum;
    sum=0.0;
    size_sum=0.0;
    for(i=0;i<Polymer_N;i++){
        if(cluster_size[i]>=1){
            sum=sum+1;
            size_sum=size_sum+cluster_size[i];
        }
    }
    return (size_sum)/(sum);
}
//*****************************************************************************
float Get_ave_cluster_size_over(void){
    int i;
    float sum,size_sum;
    sum=0.0;
    size_sum=0.0;
    for(i=0;i<Polymer_N;i++){
        if(cluster_size[i]>=1&& i!= MAX_cluster_number){
```

```
            sum=sum+1;
            size_sum=size_sum+cluster_size[i];
        }
    }
    if(sum==0){
        return 0.0;
    }
    return (size_sum)/(sum);
}

//*****************************************************************************
void Cluster_identification(void){
    //に属するクラスター番号が出るcluster_number
    int i,j,k,l,cr1,cr2;
    for(i=0;i<=Polymer_N;i++){ 初期化     //
        cluster_number[i]=i;
        cluster_number_L[i]=-1;
        cluster_size[i]=0;
    }
    for(i=0;i<Polymer_N;i++){
        for(j=0;j<N_MAX;j++){
            for(k=0;k<Polymer_N;k++){
                for(l=0;l<N_MAX;l++){
                    if(HB[i][j][k][l]==1){
                        cr1=get_cluster_number(i);
                        cr2=get_cluster_number(k);
                        if(cr1==cr2){
                        }else if (cr1<cr2){
                            cluster_number_L[cr2]=cr1;
                        }else if(cr2<cr1){
                            cluster_number_L[cr1]=cr2;
                        }
                    }
                }
            }
        }
    }

}

//*************************************************************
void serch_nearst_coordinate(void){
    int i,j;
    rij=0.0;
    rijt=100.0;
    switch (pattern_tube) {
        case 1:
            for(i=0;i<Polymer_N;i++){
                if(i==index_bead_P){
                    for(j=0;j<N_MAX-2;j++){
                        rij=sqrt(Calc_rij2(p1t[index_bead_P][index_bead_N][0], p1t[
                            index_bead_P][index_bead_N][1], p1t[index_bead_P][
                            index_bead_N][2], p1[i][j][0],p1[i][j][1], p1[i][j][2]));
                        if(rijt>rij){
                            rijt=rij;
                            index_bead_P_near=i;
                            index_bead_N_near=j;
                        }
                    }
```

```
                }else{
                    for(j=0;j<N_MAX;j++){
                        rij=sqrt(Calc_rij2(p1t[index_bead_P][index_bead_N][0], p1t[
                            index_bead_P][index_bead_N][1], p1t[index_bead_P][
                            index_bead_N][2], p1[i][j][0],p1[i][j][1], p1[i][j][2]));
                        if(rijt>rij){
                            rijt=rij;
                            index_bead_P_near=i;
                            index_bead_N_near=j;
                        }
                    }
                }
            }

            break;
        case 2:
        case 3:
            for(i=0;i<Polymer_N;i++){
                if(i==index_bead_P){
                    for(j=1;j<N_MAX-1;j++){
                        rij=sqrt(Calc_rij2(p1t[index_bead_P][index_bead_N][0], p1t[
                            index_bead_P][index_bead_N][1], p1t[index_bead_P][
                            index_bead_N][2], p1[i][j][0],p1[i][j][1], p1[i][j][2]));
                        if(rijt>rij){
                            rijt=rij;
                            index_bead_P_near=i;
                            index_bead_N_near=j;
                        }
                    }
                }else{
                    for(j=0;j<N_MAX;j++){
                        rij=sqrt(Calc_rij2(p1t[index_bead_P][index_bead_N][0], p1t[
                            index_bead_P][index_bead_N][1], p1t[index_bead_P][
                            index_bead_N][2], p1[i][j][0],p1[i][j][1], p1[i][j][2]));
                        if(rijt>rij){
                            rijt=rij;
                            index_bead_P_near=i;
                            index_bead_N_near=j;
                        }
                    }
                }
            }

            break;

        case 4:
            for(i=0;i<Polymer_N;i++){
                if(i==index_bead_P){
                    for(j=2;j<N_MAX;j++){
                        rij=sqrt(Calc_rij2(p1t[index_bead_P][index_bead_N][0], p1t[
                            index_bead_P][index_bead_N][1], p1t[index_bead_P][
                            index_bead_N][2], p1[i][j][0],p1[i][j][1], p1[i][j][2]));
                        if(rijt>rij){
                            rijt=rij;
                            index_bead_P_near=i;
                            index_bead_N_near=j;
                        }
                    }
                }else{
```

```
                    for(j=0;j<N_MAX;j++){
                        rij=sqrt(Calc_rij2(p1t[index_bead_P][index_bead_N][0], p1t[
                            index_bead_P][index_bead_N][1], p1t[index_bead_P][
                            index_bead_N][2], p1[i][j][0],p1[i][j][1], p1[i][j][2]));
                        if(rijt>rij){
                            rijt=rij;
                            index_bead_P_near=i;
                            index_bead_N_near=j;
                        }
                    }
                }
            }

            break;

        default:
            break;
    }

}
/****************************/２点間の距離の二乗を計算
/**/
double Calc_rij2(double x1,double y1,double z1,double x0,double y0,double z0){
    if(x1-x0>box_length*0.5){
        x0=x0+box_length;
    }
    if(x1-x0<box_length*0.5*-1){
        x0=x0-box_length;
    }
    if(y1-y0>box_length*0.5){
        y0=y0+box_length;
    }
    if(y1-y0<box_length*0.5*-1){
        y0=y0-box_length;
    }
    if(z1-z0>box_length*0.5){
        z0=z0+box_length;
    }
    if(z1-z0<box_length*0.5*-1){
        z0=z0-box_length;
    }
    return (x1-x0)*(x1-x0)+(y1-y0)*(y1-y0)+(z1-z0)*(z1-z0);
}

/****************************/２点間の距離の二乗を計算
/**/
double Calc_rij2_2(double x1,double y1,double z1,double x0,double y0,double z0){

    return (x1-x0)*(x1-x0)+(y1-y0)*(y1-y0)+(z1-z0)*(z1-z0);
}
/****************************/２点間のボンドエネルギーを計算（
/*ポテンシャル）FENE*/
double Calc_U_bond(double x1,double y1,double z1,double x0,double y0,double z0){
    double rij;

    rij=sqrt(Calc_rij2(x1, y1, z1, x0, y0, z0));
    return -0.5*spring_constant*(lmax-beads_length)*(lmax-beads_length)*log(1.0-(rij-
        beads_length)*(rij-beads_length)/(lmax-beads_length)/(lmax-beads_length));
}
```

```
/****************************/ボンドエネルギーの差を計算
/**/
double Calc_Delta_U_bond(int P,int i){
    int j;
    float new_E;
    float old_E;
    new_E=0.0;
    old_E=0.0;

    if(i != N_MAX-1){
        j=i+1;
        new_E +=Calc_U_bond(p1t[P][i][0], p1t[P][i][1],p1t[P][i][2],p1[P][j][0], p1[P][j][1], p1[P][j][2]);
        old_E +=Calc_U_bond(p1[P][i][0], p1[P][i][1],p1[P][i][2],p1[P][j][0], p1[P][j][1], p1[P][j][2]);
    }
    if(i != 0){
        j=i-1;
        new_E +=Calc_U_bond(p1t[P][i][0], p1t[P][i][1],p1t[P][i][2],p1[P][j][0], p1[P][j][1], p1[P][j][2]);
        old_E +=Calc_U_bond(p1[P][i][0], p1[P][i][1],p1[P][i][2],p1[P][j][0], p1[P][j][1], p1[P][j][2]);
    }
    return new_E-old_E;
}

/****************************/ボンドエネルギーの差を計算__レプテーション用
//

double Calc_Delta_U_bond_forTube(int P,int i){
    int j,k;
    float new_E;
    float old_E;
    new_E=0.0;
    old_E=0.0;
    k=index_bead_N_next;

    if(pattern_tube==1 ||pattern_tube==2){
        j=i-1;
        new_E =Calc_U_bond(p1t[P][i][0], p1t[P][i][1],p1t[P][i][2],p1[P][k][0], p1[P][k][1], p1[P][k][2]);
        old_E =Calc_U_bond(p1[P][i][0], p1[P][i][1],p1[P][i][2],p1[P][j][0], p1[P][j][1], p1[P][j][2]);
    }else if (pattern_tube==3 ||pattern_tube==4){
        j=i+1;
        new_E =Calc_U_bond(p1t[P][i][0], p1t[P][i][1],p1t[P][i][2],p1[P][k][0], p1[P][k][1], p1[P][k][2]);
        old_E =Calc_U_bond(p1[P][i][0], p1[P][i][1],p1[P][i][2],p1[P][j][0], p1[P][j][1], p1[P][j][2]);
    }
    return new_E-old_E;
}２点間の水素結合エネルギーを計算（ファンデルワールス力）

/****************************//**/
double Calc_HB_bond(double x1,double y1,double z1,double x0,double y0,double z0){
    double rij=0.0;

    rij=sqrt(Calc_rij2(x1, y1, z1, x0, y0, z0));
    return  4*HB_Epsilon*((pow((HB_sigma/rij),12))-(pow((HB_sigma/rij),6)));
```

```
}２点間

/****************************//*(とpt1pt)の水素結合エネルギーを計算（ファンデルワールス力）*/
double Calc_Delta_HBbondp1t(int P,int N_p1t,int HBP,int HBN){
    float new_E;
    new_E=0.0;

    new_E =Calc_HB_bond(p1t[P][N_p1t][0], p1t[P][N_p1t][1],p1t[P][N_p1t][2],p1[HBP][HBN][0], p1[HBP][HBN][1], p1[HBP][HBN][2]);
    if(P==HBP){
        return new_E*HB_magnification;
    }
    return new_E;
}２点間（
/****************************//*と）の水素結合エネルギーを計算（ファンデルワールス力）ptpt*/
double Calc_Delta_HBbondp1(int P,int N_p1,int HBP,int HBN){
    float old_E;
    old_E=0.0;

    old_E =Calc_HB_bond(p1[P][N_p1][0], p1[P][N_p1][1],p1[P][N_p1][2],p1[HBP][HBN][0], p1[HBP][HBN][1], p1[HBP][HBN][2]);
    if(P==HBP){
        return old_E*HB_magnification;
    }
    return old_E;
}
/*************************************************************/
int choose_pattern(void){
    if(flag_HB==0 && flag_HB_2==0){
        if(rijt<HB_length){
            delta_HB_E= Calc_Delta_HBbondp1t(index_bead_P,index_bead_N,index_bead_P_near,index_bead_N_near);
            return 1;
        }else{
            delta_HB_E=0.0;
            return 2;
        }
    }else if(flag_HB==1 && flag_HB_2==1){
        if(index_bead_P_HB==index_bead_P_near && index_bead_N_HB==index_bead_N_near){
            if(rijt<HB_length){
                delta_HB_E= Calc_Delta_HBbond(index_bead_P, index_bead_N,index_bead_P_near, index_bead_N_near);
                return 3;
            }else{
                delta_HB_E= -1*Calc_Delta_HBbondp1(index_bead_P,index_bead_N,index_bead_P_near,index_bead_N_near);
                return 4;
            }
        }else{
            if(rijt<HB_length){
                delta_HB_E=Calc_Delta_HBbondp1t(index_bead_P,index_bead_N,index_bead_P_near,index_bead_N_near)-Calc_Delta_HBbondp1(index_bead_P,index_bead_N,index_bead_P_HB,index_bead_N_HB)-Calc_Delta_HBbondp1(index_bead_P_near,index_bead_N_near,index_bead_P_near_HB,index_bead_N_near_HB);
                return 5;
            }else{
                delta_HB_E=Calc_Delta_HBbondp1t(index_bead_P,index_bead_N,index_bead_P_HB,index_bead_N_HB)-Calc_Delta_HBbondp1(index_bead_P,
```

```
                    index_bead_N,index_bead_P_HB,index_bead_N_HB);
                return 6;
            }
        }
    }else if (flag_HB==1 && flag_HB_2==0){
        if(rijt<HB_length){
            delta_HB_E=Calc_Delta_HBbondp1t(index_bead_P,index_bead_N,
                index_bead_P_near,index_bead_N_near)-Calc_Delta_HBbondp1(index_bead_P,
                index_bead_N,index_bead_P_HB,index_bead_N_HB);
            return 7;
        }else{
            delta_HB_E=-1*Calc_Delta_HBbondp1(index_bead_P,index_bead_N,
                index_bead_P_HB,index_bead_N_HB);
            return 8;
        }
    }else if (flag_HB==0 && flag_HB_2==1){
        if(rijt<HB_length){
            delta_HB_E=Calc_Delta_HBbondp1t(index_bead_P,index_bead_N,
                index_bead_P_near,index_bead_N_near)-Calc_Delta_HBbondp1(
                index_bead_P_near,index_bead_N_near,index_bead_P_near_HB,
                index_bead_N_near_HB);
            return 9;
        }else{
            delta_HB_E=0.0;
            return 10;
        }
    }
    return 0;
}


/****************************/水素エネルギーの差を計算
/**/
double Calc_Delta_HBbond(int P,int N_HB,int HBP,int HBN){
    float new_E;
    float old_E;
    new_E=0.0;
    old_E=0.0;

    new_E =Calc_HB_bond(p1t[P][N_HB][0], p1t[P][N_HB][1],p1t[P][N_HB][2],p1[HBP][HBN
        ][0], p1[HBP][HBN][1], p1[HBP][HBN][2]);

    old_E =Calc_HB_bond(p1[P][N_HB][0], p1[P][N_HB][1],p1[P][N_HB][2],p1[HBP][HBN][0],
         p1[HBP][HBN][1], p1[HBP][HBN][2]);

    return new_E-old_E;
}
/****************************/ボンド長のチェック
 /**/
int check_bond(int P,int i){
    int j,k;
    double rij;
    k=index_bead_N_next;

    if(i != N_MAX-1){
        j=i+1;
        rij=sqrt(Calc_rij2(p1t[P][i][0], p1t[P][i][1],p1t[P][i][2],p1[P][k][0], p1[P][
            k][1], p1[P][k][2]));
        if(rij>box_length*0.5){
```

```
        }
        if(rij>=lmax || rij<=lmin) return 1;
    }
    if(i != 0){
        j=i-1;
        rij=sqrt(Calc_rij2(p1t[P][i][0], p1t[P][i][1],p1t[P][i][2],p1[P][k][0], p1[P][
            k][1], p1[P][k][2]));
        if(rij>=lmax || rij<=lmin) return 1;
    }
    return 0;
    }周期境界条件座標を修正する

/*******************()****************/
double Periodic_boundary_conditions(double x1){
    if(x1>box_length*0.5){
        return x1-box_length;
    }
    if(x1<box_length*0.5*-1){
        return x1+box_length;
    }
    return x1;
}クラスターの番号を得る


/******************************/
int get_cluster_number(int index){
    int i;
    i=index;
    while(1>0){
        if(cluster_number_L[i]==-1){
            return i;
        }else{
            i=cluster_number_L[i];
        }
    }
}
/*********************************************/

float avg( int s,int f) {
    int i;
    double sum = 0.0;
    for (i = s; i < f+1; i++)
        sum += energy[i];
    return sum / (f-s+1);
}
/*********************************************/最大クラスターの過去回分の平均値
//200
float avg_cluster( int s,int f) {
    int i;
    double sum = 0.0;
    for (i = s; i < f+1; i++)
        sum += MAX_cluster_size_his[i];
    return sum / (f-s+1);
}
/*********************************************/平均クラスターサイズの過去回分の平均値
//200
float avg_cluster_his( int s,int f) {
    int i;
```

```
    double sum = 0.0;
    for (i = s; i < f+1; i++)
        sum += ave_cluster_size_his[i];
    return sum / (f-s+1);
}
//*********************************************最大クラスターを除いた平均のサイズ
//
float avg_cluster_his_over( int s,int f) {
    int i;
    double sum = 0.0;
    for (i = s; i < f+1; i++)
        sum += ave_cluster_size_over_his[i];
    return sum / (f-s+1);
}
//*********************************************
float dev(int s,int f) {
    int i;
    double m = avg(s,f);
    double var = 0.0;
    for (i = s; i < f+1; i++)
        var += (energy[i] - m) * (energy[i] - m);
    return sqrt(var/(f-s+1));
}
```

謝辞

修士論文を提出するにあたり, お世話になった方々にこの場を借りて、お礼申し上げます

本研究を進めるにあたり、ご指導を頂いた修士論文指導教員の増渕雄一教授には、学部のときから 3 年間にわたり実験の仕方や、発表の仕方など研究全般に対して指導していただき、深く感謝いたします。田仲由喜夫教授、竹延大志教授には本論文の副査として時間を割いていただき、貴重なご意見をいいただきました。誠にありがとうございました。

また増渕研究室の山本哲也助教授、天本義史先生、Ankita Pandey 先生、日常の議論を通じて多くの知識や示唆を頂いた増渕研究室、磯田君、髙田君を始め学生の皆様にも感謝します。

山中先生には試料をご提供いただき様々なアドバイスや意見を頂きました。ありがとうございました。青木雄二先生には実験のデータや測定方法に対して、非常に多くの有益な助言をいただきました。深くお礼申し上げます。また、快く実験の実施，データの解析にご協力をいただいたばかりでなく，貴重な時間をさいて研究に対して意見をくださった，名古屋大学化学生命工学科松下研究室の野呂篤史講師、松島さんをはじめ皆様に感謝をいたします。

最後になりましたが、ここに至るまでの間、支え続けてくれた家族に、心より感謝します。ありがとうございました。

参考文献

1) 経済産業省生産動態統計. http://www.meti.go.jp/statistics/tyo/seidou/result/ichiran/08$_seidou.html$.
2) プラスチック成形加工学会. 成形加工におけるプラスチック材料. テキストシリーズプラスチック成形加工学. シグマ出版, 1998.
3) 炭素繊維の最先端技術. シーエムシー出版, 2007.
4) JRCM 一般財団法人金属系材料研究開発センター. 航空機用等の炭素繊維強化プラスチック（ＣＦＲＰ）の加工技術の開発に関するフィージビリティスタディ（報告書）. 2010.
5) 石川隆司. 炭素繊維強化プラスチック (cfrp) の次世代自動車への適用の展望 (特集拡大する炭素繊維強化プラスチックとクルマへの応用). 自動車技術, Vol. 68, No. 11, pp. 4–11, 2014.
6) 高分子の構造と物性. 講談社, 2013.
7) Ichiro MIURA Kiyoichi MATSUMOTO and Kensei HAYASHIDA. Texture of injection-molded polypropylene. *Kobunshi Ronbunshu*, Vol. 36, No. 6, pp. 401–406, 1979.
8) Y. Kong and J. N. Hay. The measurement of the crystallinity of polymers by dsc. *Polymer*, Vol. 43, No. 14, pp. 3873–3878, 2002.
9) Yasuo MURATA, Masao SUMITA, Keizo MIYASAKA, and Kinzo ISHIKAWA. Effect of crystallinity and orientation on the mechanical properties of kevlar fibers. *KOBUNSHI RONBUNSHU*, Vol. 35, No. 9, pp. 573–579, 1978.
10) 高分子架橋と分解の新展開. ファインケミカルシリーズ. シーエムシー出版, 2015.
11) レオロジーの世界: 基本概念から特性・構造・観測法まで. 工業調査会, 2004.
12) F. Chambon and H. H. Winter. Linear viscoelasticity at the gel point of a cross-linking pdms with imbalanced stoichiometry. *Journal of Rheology*, Vol. 31, No. 8, pp. 683–697, 1987. 699.
13) C. Michon, G. Cuvelier, and B. Launay. Concentration-dependence of the critical viscoelastic properties of gelatin at the gel point. *Rheologica Acta*, Vol. 32, No. 1, pp. 94–103, 1993. 140.
14) H. H. Winter and F. Chambon. Analysis of linear viscoelasticity of a cross-linking polymer at the gel point. *Journal of Rheology*, Vol. 30, No. 2, pp. 367–382, 1986.
15) 中村邦男. ゲルとはどのような状態か 食品ゲルの固体的性質と液体的性質. 化学と生物, Vol. 36, No. 1, pp. 61–65, jan 1998.
16) Y. B. Yao, X. L. Xia, K. S. Mukuze, Y. M. Zhang, and H. P. Wang. Study on the temperature-induced sol-gel transition of cellulose/silk fibroin blends in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride via rheological behavior. *Cellulose*, Vol. 21, No. 5, pp. 3737–3743, 2014. Yao, Yongbo Xia, Xiaolin Mukuze, Kanukai Susan Zhang, Yumei Wang, Huaping 1572-882x.
17) W. Hess, T. A. Vilgis, and H. H. Winter. Dynamical critical-behavior during chemical gelation and

vulcanization. *Macromolecules*, Vol. 21, No. 8, pp. 2536–2542, 1988. Hess, w vilgis, ta winter, hh Vilgis, Thomas/J-1115-2014; MPIP, Theory/I-9884-2014 Vilgis, Thomas/0000-0003-2101-7410;.

18) M. Muthukumar and H. H. Winter. Fractal dimension of a cross-linking polymer at the gel point. *Macromolecules*, Vol. 19, No. 4, pp. 1284–1285, 1986. Muthukumar, m winter, hh.

19) M. Muthukumar. Screening effect on viscoelasticity near the gel point. *Macromolecules*, Vol. 22, No. 12, pp. 4656–4658, 1989.

20) 村田泰彦, 菱田智大, 小松拓哉, 新田和男, 齊藤一男, 菊森一洋. 射出成形におけるバリ発生と金型変形との相関解析（第２報）mdash; 成形条件の影響 mdash;. 成形加工, Vol. 25, No. 6, pp. 283–289, 2013.

21) 黒崎晏夫, 佐藤勲, 石井浩一郎. 射出成形機の金型内における溶融プラスチックスの流動と固化：溶融プラスチックスの流動と固化層の成長状況の観察. 日本機械学会論文集 C 編, Vol. 56, No. 522, pp. 504–511, 1990.

22) Leo Mandelkern. *Crystallization of polymers.* New York, 1964.

23) Y. P. Khanna. Rheological mechanism and overview of nucleated crystallization kinetics. *Macromolecules*, Vol. 26, No. 14, pp. 3639–3643, 1993.

24) 柏原久彦, 高橋雅興, 瀧川敏算, 升田利史郎. ポリブテン-1 の動的粘弾性に及ぼす結晶化の影響. 材料, Vol. 46, No. 2, pp. 187–190, 1997.

25) D. J. Dijkstra. Guidelines for rheological characterization of polyamide melts. *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 81, No. 2, pp. 339–349, 2009.

26) 日本工業規格 jis 7122 (1987).

27) Y. Kinoshita. An investigation of the structures of polyamide series. *Makromolekulare Chemie*, Vol. 33, No. 1, pp. 1–20, 1959.

28) X. W. Cui, Z. J. Liu, and D. Y. Yan. Synthesis and characterization of novel even-odd nylons based on undecanedioic acid. *European Polymer Journal*, Vol. 40, No. 6, pp. 1111–1118, 2004.

29) John D Ferry. *Viscoelastic properties of polymers.* New York, 1961.

30) R. L. Ballman and R. H. M. Simon. Influence of molecular weight distribution on some porperties of polystyrene melt. *Journal of Polymer Science Part a-General Papers*, Vol. 2, No. 8PA, pp. 3557–, 1964.

31) T. D. Fornes and D. R. Paul. Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites. *Polymer*, Vol. 44, No. 14, pp. 3945–3961, 2003.

32) Arthur V. Tobolsky. *Properties and structure of polymers.* New York, 1960.

33) P. Cebe and S. D. Hong. Crystallization behavior of poly(etheretherketone). *Polymer*, Vol. 27, No. 8, pp. 1183–1192, 1986.

34) A. Jeziorny. Parameters characterizing kinetics of nonisothermal crystallization of poly(ethylene-terephthalate) determined by dsc. *Polymer*, Vol. 19, No. 10, pp. 1142–1144, 1978.

35) H. W. Starkweather, G. E. Moore, J. E. Hansen, T. M. Roder, and R. E. Brooks. Effect of crystallinity on the properties of nylons. *Journal of Polymer Science*, Vol. 21, No. 98, pp. 189–204, 1956.

36) 鎌田悟, 工藤素, 守時一, 小山清人. 射出成形による結晶性樹脂の p-v-t 特性評価に関する研究. 成形加工, Vol. 11, No. 7, pp. 627–636, 1999.

37) D. Cavallo, L. Gardella, G. C. Alfonso, G. Portale, L. Balzano, and R. Androsch. Effect of cooling rate on the crystal/mesophase polymorphism of polyamide 6. *Colloid and Polymer Science*, Vol. 289, No. 9, pp. 1073–1079, 2011.

38) M. Inoue. Crystallization kinetics of polycapramide. *Journal of Polymer Science*, Vol. 55, No. 162, pp. 753–, 1961.

39) J. H. Magill. Melting behaviour and spherulitic crystallization of polycaproamide (nylon-6). *Polymer*, Vol. 3, No. 1, pp. 43–51, 1962.

40) 柏原久彦, 高橋雅興, 浦山健治, 瀧川敏算. ナイロン 6 の等温結晶化過程の動的粘弾性. 材料, Vol. 54, No. 1, pp. 56–59, 2005.

41) M. Avrami. Kinetics of phase change i - general theory. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 7, No. 12, pp. 1103–1112, 1939.

42) B. S. Hsiao, K. H. Gardner, D. Q. Wu, and B. Chu. Time-resolved x-ray study of poly(aryl ether ether ketone) crystallization and melting behavior .1. crystallization. *Polymer*, Vol. 34, No. 19, pp. 3986–3995, 1993.

43) D.I. Bower and W.F. Maddams. *The Vibrational Spectroscopy of Polymers.* Cambridge Solid State Science Series. Cambridge University Press, 1992.

44) Kohji Tashiro, Asami Nishiyama, Sawako Tsuji, Tomoko Hashida, Makoto Hanesaka, Shinichi Takeda, Cao Weiyu, Kummetha Raghunatha Reddy, Hiroyasu Masunaga, Sono Sasaki, Kazuki Ito, and Masaki Takata. Structural evolution in the isothermal crystallization process of the molten nylon 10/10 traced by time-resolved infrared spectral measurements and synchrotron saxs/waxd measurements. *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 184, No. 1, p. 012002, 2009.

45) Y. Yoshioka, K. Tashiro, and C. Ramesh. Structural change in the brill transition of nylon m/n (2) conformational disordering as viewed from the temperature-dependent infrared spectral measurements. *Polymer*, Vol. 44, No. 20, pp. 6407–6417, 2003.

46) D. J. Skrovanek, P. C. Painter, and M. M. Coleman. Hydrogen-bonding in polymers .2. infrared temperature studies of nylon-11. *Macromolecules*, Vol. 19, No. 3, pp. 699–705, 1986.

47) M. M. Coleman, D. J. Skrovanek, J. B. Hu, and P. C. Painter. Hydrogen-bonding in polymer blends .1. ftir studies of urethane ether blends. *Macromolecules*, Vol. 21, No. 1, pp. 59–65, 1988.

48) G. A. Senich and W. J. Macknight. Fourier-transform infrared thermal-analysis of a segmented polyurethane. *Macromolecules*, Vol. 13, No. 1, pp. 106–110, 1980.

49) J. C. Gimel, D. Durand, and T. Nicolai. Transition between flocculation and percolation of a diffusion-limited cluster-cluster aggregation process using 3-dimensional monte-carlo simulation. *Physical Review B*, Vol. 51, No. 17, pp. 11348–11357, 1995.

50) K. Binder and D.W. Heermann. *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics: An Introduction.* Springer Series in Solid-State Sciences. Springer Berlin Heidelberg, 2013.

51) N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 21, No. 6, pp. 1087–1092, 1953.

52) Makoto Matsumoto and Takuji Nishimura. Mersenne twister: A 623-dimensionally equidistributed uniform pseudo-random number generator. *ACM Transactions on Modeling and Computer Simulation*, No. 1, pp. 3 – 30, 1998.

53) Mersenne Twister Home Page. http://www.math.sci.hiroshima-u.ac.jp/ m-mat/mt/mt.html.

54) D. Stauffer and A. Aharony. *Introduction To Percolation Theory.* Taylor & Francis, 1994.

55) J. W. Essam and K. M. Gwilym. Scaling laws for percolation processes. *Journal of Physics Part C*

Solid State Physics, Vol. 4, No. 10, pp. L228–, 1971.

56) J. Adler, Y. Meir, A. Aharony, and A. B. Harris. Series study of percolation moments in general dimension. *Physical Review B*, Vol. 41, No. 13, pp. 9183–9206, 1990.

57) W. L. Jorgensen. Quantum and statistical mechanical studies of liquids .10. transferable intermolecular potential functions for water, alcohols, and ethers - application to liquid water. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 103, No. 2, pp. 335–340, 1981.

58) W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, and M. L. Klein. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 79, No. 2, pp. 926–935, 1983.

59) M. Doi and S. F. Edwards. Dynamics of concentrated polymer systems .1. brownian-motion in equilibrium state. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions Ii*, Vol. 74, pp. 1789–1801, 1978.