

令和5年度 卒業論文

PEOメルトの結晶化におけるせん断とTEG添加の影響

名古屋大学 工学部 物理工学科

増淵研究室

082020272 柴田聖菜

要旨

本研究で研究対象とするポリエチレンオキシド (PEO) は、結晶性高分子の一種である。その用途は多岐に渡っており、工学分野のみならず、人工臓器用膜材料や人工関節を始めとした医療の分野等でも広く用いられている。その汎用性の高さから、近年活発に研究対象とされている物質の一つである。そのため、PEO の結晶性に焦点を当てた研究も多く行われている。しかし、2つの点に問題意識を持った。1つ目は、PEO のせん断誘起結晶化の研究例が少ないことである。2つ目は、PEO の結晶化に対する溶媒の効果が不明なことである。これら2点を調べるため、研究を行なった。

初めに静置下での結晶化について調べた。その後、予備せん断印加後の試料に対してレオロジー測定を行い、せん断誘起結晶化を調べた。顕微鏡観察でも結晶化挙動を確認した。また、添加剤の影響については、TEG 及び TEG-diMe を添加した際の等温結晶化測定を行なった。

目次

要旨	1
第1章 序論	4
1.1 結晶性高分子	4
1.2 ポリエチレンオキシド (PEO)	4
1.3 結晶化	5
1.3.1 結晶化の機構と Avrami の式	5
1.3.2 せん断誘起結晶化	5
1.4 結晶化における添加剤の影響	7
1.5 本研究の目的	8
第2章 実験方法	9
2.1 実験概要	9
2.2 試料調製	9
2.3 示差走査熱量測定	12
2.4 ひずみ分散測定	13
2.5 一定周波数下における長時間動的粘弾性測定	14
2.6 定常せん断測定	14
2.7 周波数分散測定	15
2.8 高温で保った後せん断を印加した際の粘弾性測定	15
2.9 せん断ステージによる結晶化の直接観察	16
2.10 TEG 添加による結晶化の進行の示差走査熱量測定評価	17
第3章 実験結果	18
3.1 示差走査熱量測定	18
3.1.1 融点及び結晶化点の測定結果	18
3.1.2 等温結晶化測定結果	18
3.2 ひずみ分散測定結果	22
3.3 一定周波数下における長時間測定結果	22
3.4 高温で保った後せん断を印加することでの粘弾性測定結果	23
3.5 定常せん断測定結果	24
3.6 周波数分散測定	24
3.7 せん断ステージによる結晶化の直接観察結果	25

3.8	TEG 添加による結晶化の進行への影響	26
第 4 章	考察	28
4.1	せん断下での結晶化の確認	28
4.2	せん断下で生じる変化の先行研究との比較	28
4.3	TEG 添加の影響に関する考察	30
第 5 章	結論	31
	謝辞	32
	参考文献	33

第1章

序論

1.1 結晶性高分子

熱可塑性高分子は、固化の原因から結晶性高分子と非晶性高分子に分けられる。この内結晶性高分子は、結晶化し固化する。ただし、低分子とは異なり系全体が結晶化することは不可能である。図 1.1 からわかる通り、高分子鎖は熔融状態ではランダムコイル状態と呼ばれる丸まった状態を取っている [1]。一方で、結晶状態では方向が揃った状態で周期的配列した状態となる。しかし、結晶成長時に取り残される部分は結晶化できない。結晶化しない部分は過冷却の非晶状態である [2]。

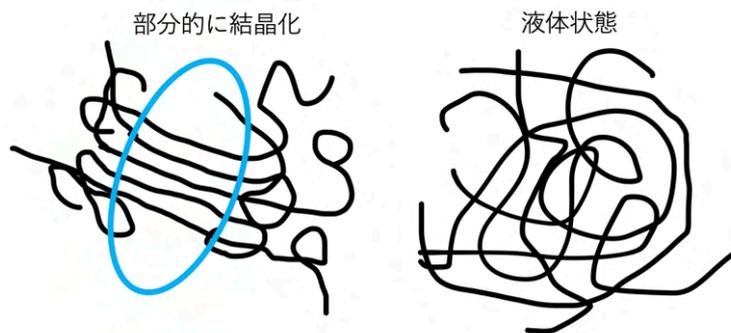


図 1.1 部分的に結晶化した高分子と液体状態

1.2 ポリエチレンオキシド (PEO)

本研究で研究対象とするポリエチレンオキシド (以下 PEO) とは、 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-$ の構造式で表される物質であり、主鎖がエーテル結合とメチレン鎖からなる。一般には分子量が 20,000 以上のものを指す。PEO は先に述べた結晶性高分子の一種である [3]。PEO は水への溶解性を持つ物質であり、溶解度は温度が低いほど大きい [4]。加えて多くの有機溶媒に溶ける。その用途は多岐に渡り、例えば固体リチウム電池の固体高分子電解質として用いられていたり [5]、増粘剤としての機能から塗料や化粧品、更には生体に対し不活性であることによる生体適合性の高さから人工臓器用膜材料や人工関節、COVID-19 ワクチン等薬剤の成分として用いられている [6]。PEO と結合した材料や薬剤の振る舞いは PEO の代謝挙動の支配が大きいとため、近年活発に研究がなされている [7]。

1.3 結晶化

1.3.1 結晶化の機構と Avrami の式

物質が、液相から固相へと転移する現象を結晶化と呼ぶ。物質は、それぞれの相の自由エネルギーが等しい温度が転移温度となり、転移温度以下では過冷却状態になり液相は準安定状態をとる。この自由エネルギーの違い (図 1.2) に駆動されて生じる熱力学的な現象が結晶化である [8]。活性化障壁が高ければ、高分子のみならず低分子試料でも過冷却状態で液相が保たれる。過冷却度に駆動されて結晶化するため、ガラス転移が近づくと高分子は動けなくなり、結晶化できなくなる。それ故、ガラス転移温度 T_g と融点 T_m の間で結晶化が最も速く生じる [9]。

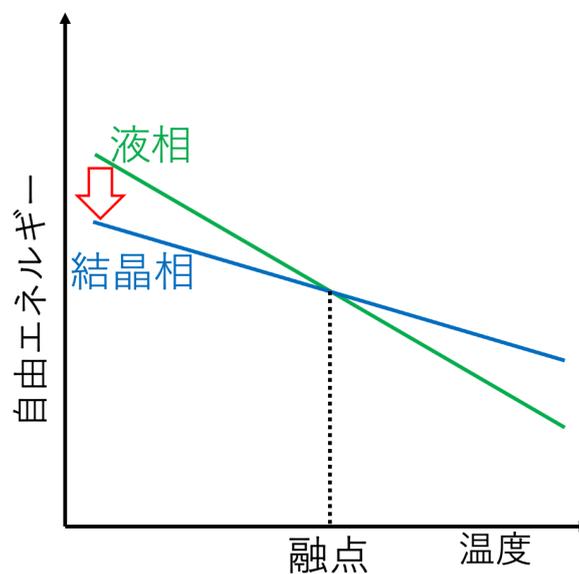


図 1.2 結晶化が駆動される仕組み

動力学的に結晶化は大きく分けて 2 つの過程があり、一次核の発生とその周囲への二次核形成による成長である [3][10]。等温結晶化で、核生成速度と核成長速度が時間依存しないとき、結晶化の進行は式 1.1 の Avrami の式で記述できる。

$$\phi_c(t) = 1 - \exp\{-kt^\beta\} \quad (1.1)$$

$\phi_c(t)$ は結晶度、 k は時間の $-\beta$ 乗の次元を持つ結晶化速度定数、 β は Avrami 指数である。 k と β は核の生成及び成長様式に依存し、温度や他の外的要因に依存する [3]。

1.3.2 せん断誘起結晶化

先に述べたように、高分子結晶化には図 1.1 に示したような両相での分子鎖の形態の違いが大きく関係している。外場の無い系において液相から固相に転移する為には、各分子がランダムコイル状態から自由エネルギー障壁を超える必要がある。このとき何らかの外場によって分子が配向すれば、転移が容易にな

る [8]。外場の一つとして、流動の印加で無配向な高分子を配向させることが出来る。このような理由で、高分子液体にせん断を印加すると結晶化が促進されると古くから報告がなされてきた [11]。図 1.3 にせん断流動の印加で配向状態への遷移が促進される様子を示す。

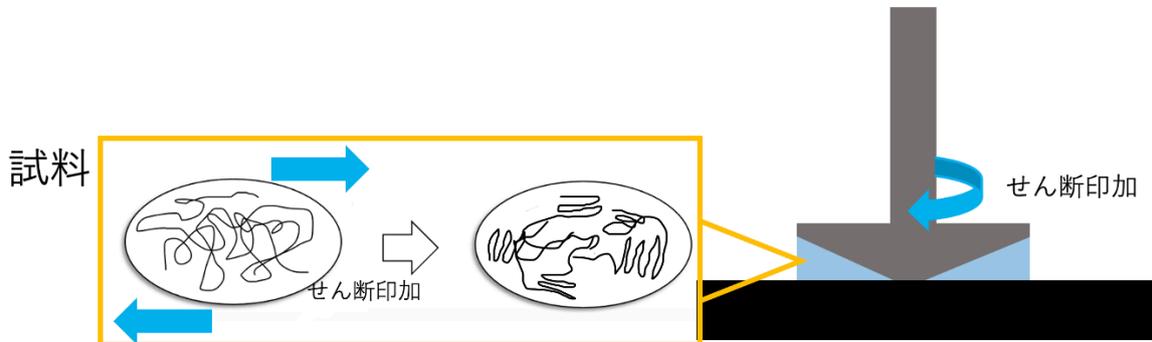


図 1.3 せん断誘起結晶化の模式図

先行研究 [12] によると、せん断下では結晶化の誘導時間が静置下よりも短く、Avrami 指数が大きくなること、更には過冷度が大きいほど指数も大きくなることが実験より得られている。

先行研究 [12] では、PEO に対して、定常せん断を与えながら結晶度の時間変化を測定していた。分子量分布 M_w/M_n が 14.8 と非常に広い PEO に対して (分子量 $M_w:395,000$) 定常せん断流動下での結晶化が直接計測されている。図 1.4 に一例を示す。せん断速度の上昇に伴い、結晶化が速くなっている。

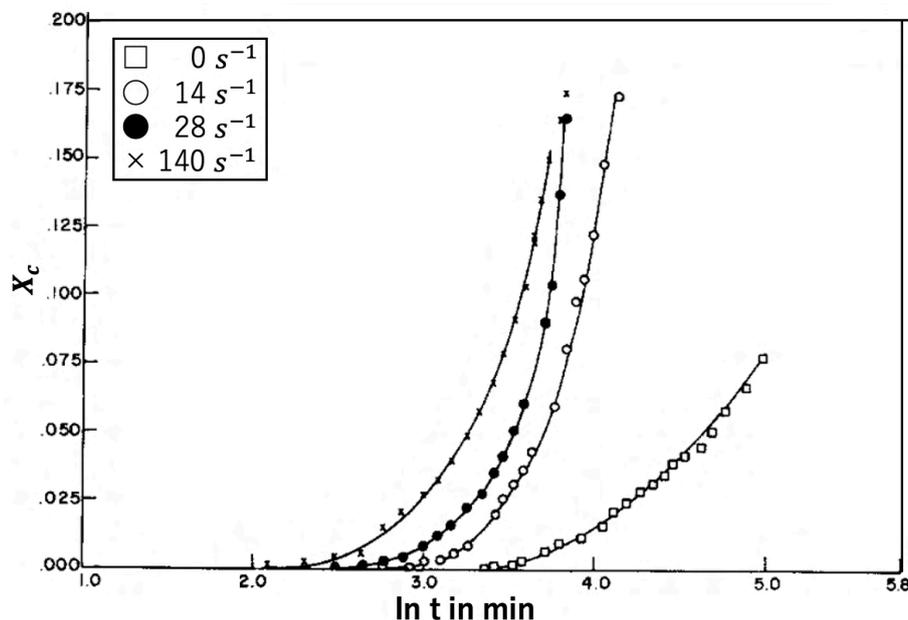


図 1.4 Avrami 指数の変化 [12]

図 1.4 中の実線が Avrami の式によるフィッティングであり、Avrami の式のパラメータがせん断速度にどのように影響されるかが議論されている。静置下では Avrami 指数がおよそ 3 であり、せん断を印加することで 5 まで上昇している。ただし、フィッティングに誘導時間は加味されていない。

また、先行研究 [13] でも、別の方法で流動が結晶化に及ぼす影響について調べている。測定には、25

mm のコーンプレート型治具を装着した ARES-G2 回転型レオメーター (TA Instruments) を用いている。ポリアミドに高速せん断を 120 秒間印加し、その後静置させて結晶化をレオロジー測定で観察している。結晶化を観察する物理量として複素粘度 η^* を用い、以下の図 1.5 にあるように、時間に伴う上昇で結晶化を議論している。また、貯蔵弾性率 G' の時間変化に基づいて Avrami の式による結晶度の変化も議論されている。結果から、Avrami 指数はせん断速度の上昇に伴い減少しており、静置下ではおよそ 3 だったものが、 10 s^{-1} の場合は 1 にまで下がっている。この結果は、先に示した先行研究の結果とは逆であった。

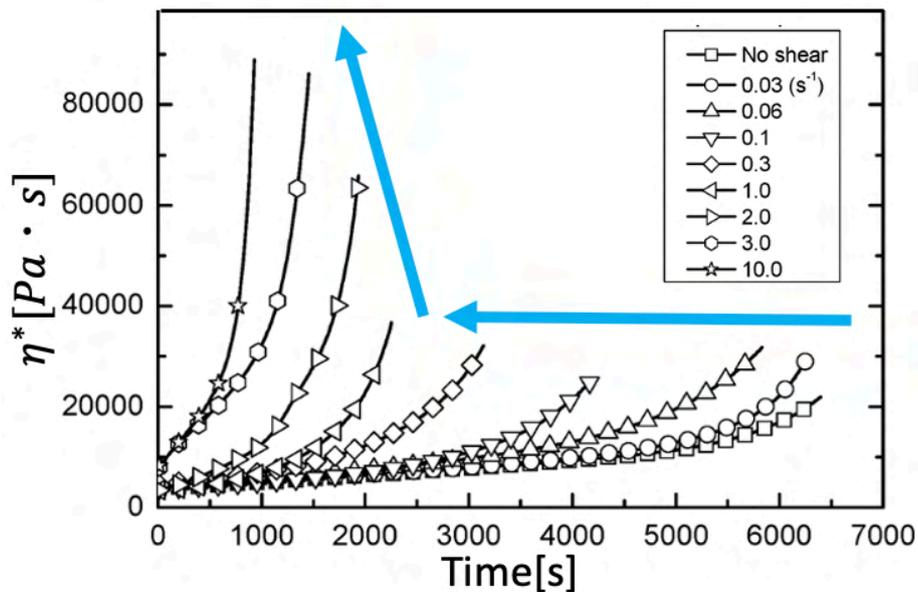


図 1.5 複素粘度 η^* の時間変化に関する先行研究 [13]

1.4 結晶化における添加剤の影響

PEO はメルトだけでなく水溶液でも結晶化する。特に、流動を印加した際の結晶化の様子が先行研究で紹介されている (先行研究 [14])。先行研究では、分子量 M_w が 1,799,000 と高い PEO に、21,500 と低分子量の PEO を 7.5:92.5 で混合した試料を、60 %の重量比で水に溶かしたものを用いた。測定は MCR301 で 25 mm の平行平板型治具を用い、ギャップは 0.5 mm としていた。定常せん断変形を与えたときの結晶化挙動を観察した。SAXS と WAXS での観察の結果を以下の図 1.6 に示す。報告によると、せん断を加え続けてある時間を超えると結晶化が生じていた。

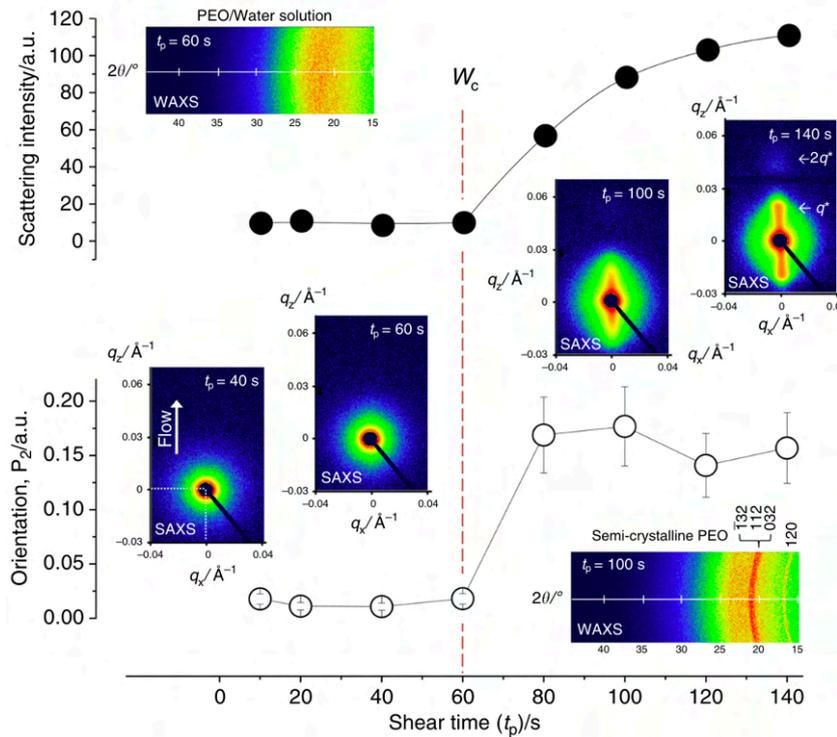


図 1.6 SAXS と WAXS での観察結果に関する先行研究 [14]

溶液の結晶化では溶媒の寄与を考慮する必要がある。PEO は水によく溶ける物質であり、このとき PEO 鎖は水和状態にあり、水和水が離脱しなければ PEO 鎖は集合できず結晶化しない。静置状態下では、水和したランダムコイル状態と結晶状態間での自由エネルギー障壁が大きいため、結晶化が起きない。流動により分子状態が結晶状態に近づいても、溶媒を排除しなければ結晶化に至らない。

水以外を溶媒とした PEO のせん断誘起結晶化に関する研究例は極めて少ないが、静置下での結晶化には報告がある。先行研究 [15] では、溶媒 N,N-ジメチルアセトアミド (以下 DMAc) とトルエン、そしてトリプロピオンを用い、分子量 M_w が 20,000 の PEO を 30 % 溶解させた試料を作成し、過冷却度を変えつつ結晶化速度の変化を調べている。報告によると、結晶化速度は DMAc 溶液で最も速く、トリプロピオン溶液で最も遅い。この結果は溶液の分子量や極性、融点等では説明できず、PEO の結晶化にどのように関わっているのか詳細がわかっていない。

1.5 本研究の目的

ここまでで見たように、PEO は結晶化に関しては多くの研究があるものの、せん断が結晶化に及ぼす影響と、溶媒及び添加剤を加えることでの影響については未だ知見が確立されていない [8]。

そこで本研究では、PEO の結晶化について研究するために、大きく 2 つの目的を定めた。1 つ目は予備せん断を加えた後の PEO の結晶化について調べることで、2 つ目は TEG を加えた際の結晶化の検証である。目的 1 では、上記の先行研究である、PEO の定常流動下での結晶化及びポリアミドでのプレせん断後の結果との比較を行う。得られた結果を Avrami 解析することによって、PEO の結晶化にせん断がどう影響するかを調べた。目的 2 では、PEO に構造に近い TEG を添加することで、溶媒と高分子間で特異的な相互作用が無い状況での結晶化を調べた。

第2章

実験方法

2.1 実験概要

初めに静置下での結晶化について調べた。まず等温 DSC 測定で比熱を測定した。続いて、同条件で複素粘度測定を実施することで、静置下での結晶化のレオロジー評価を行なった。その後、同様の複素粘度測定を予備せん断を印加し行うことで、せん断誘起結晶化の影響を考えた。顕微鏡観察でも結晶化挙動を確認した。また、添加剤添加の影響について調べるために、TEG 及び TEG-diMe を添加して等温 DSC 測定を行なった。

2.2 試料調製

初めに、用いた試料を以下に示す。

ポリエチレンオキシド (PEO)(図 2.1)

化学式： $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-$

分子量 M_w : 100,000

分子量分布 M_w/M_n : 2.27 (GPC 測定 (ポリスチレン換算) で得た)

入手元 : Aldrich

以後、この試料を PEO100k と呼称する。



図 2.1 PEO100k の粉末

テトラエチレングリコール (TEG)(図 2.2 右)

化学式： $O(CH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_2$

分子量 M_w ：194.23

入手元：東京化成工業株式会社

以後、この試料を TEG と呼称する。

テトラエチレングリコールジメチルエーテル (TEG-diMe)(図 2.2 左)

化学式： $O(CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3)_2$ 分子量 M_w ：222.28

入手元：東京化成工業株式会社

以後、この試料を TEG-diMe と呼称する。



図 2.2 用いた TEG-diMe(左) と TEG(右)

PEO メルトの測定では、上記の市販の粉末試料をそのまま測定に利用した。また、PEO に添加剤を加えて行なった測定においては、重量比が 95:5 となるように PEO に TEG 及び TEG-diMe をサンプル瓶の中で調合した後に、ベンゼンで約 10 %に希釈し溶解させた。続いて、溶液を液体窒素で冷却し、真空乾燥機内で凍結乾燥を一晩行うことで試料を調製した。凍結乾燥時の様子を以下の図 2.3 及び図 2.4 に示す。



図 2.3 凍結乾燥時のオープンの様子

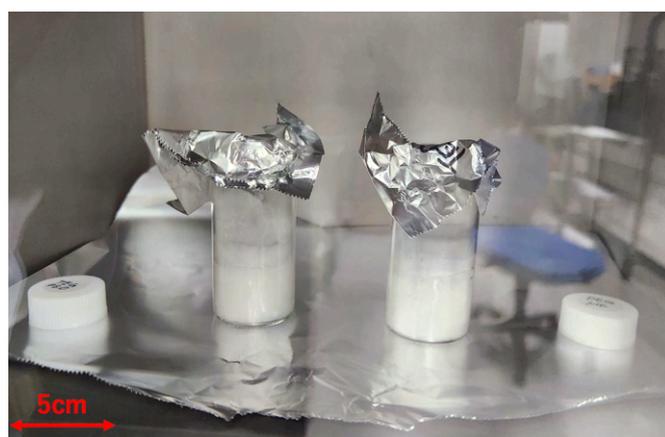


図 2.4 凍結させた試料の様子

2.3 示差走査熱量測定

用いた機器は TA Instrument 社の DSC25 であった。(図 2.5)

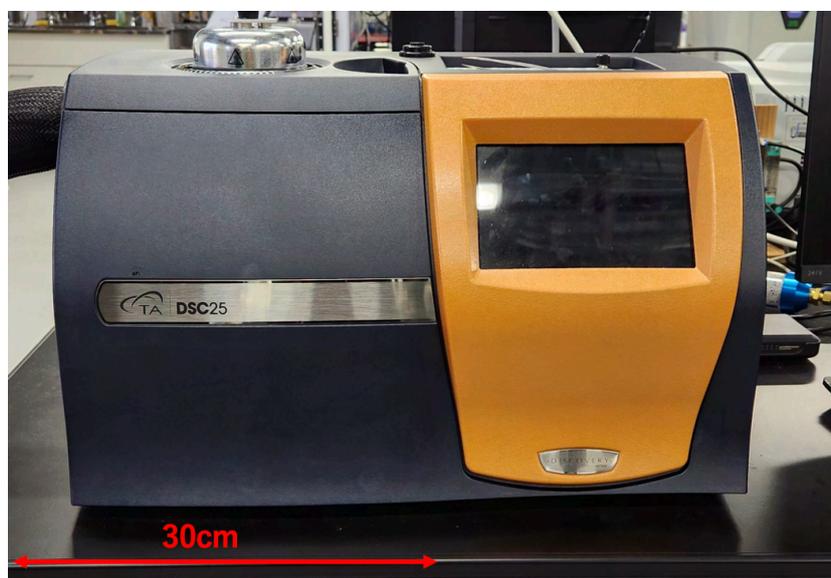


図 2.5 DSC の外観



図 2.6 サンプルパンを封入した様子

PEO100k 試料は 5.35 mg を Pan に詰め、Lid でプレス器を用いて蓋を閉めた。ここで、Pan と Lid はそれぞれ Tzero Pan、Tzero Lid(TA Instrument 社)であった。加えて、何も封入していない空のものも基準試料とするため調製した。試料の準備が完了した後、図 2.6 の通りに DSC の機器に設置した。図 2.6 上部が空の Pan、下部が試料を封入した Pan である。30 °C~80 °C を 2 °C/min の速度で昇温し、

80 °C で5 分間置いた後に、80 °C~30 °C を降温するサイクルを2 周行った。

更に、等温 DSC 測定も行った。初めに、試料の熱履歴を消すために融点よりおよそ 60 °C 高い 120 °C に昇温し、10 分間置いた。なお、保持時間を増やしても DSC プロファイルの概形に変化が生じなかったことから、10 分間としている。その後様々な温度に急冷し発熱量がベースラインで変わらなくなる時間まで等温で保持した。ここでは具体的に、先程述べた降温過程で得られた結晶化点 T_c 付近の温度である 40 °C、そして 44 °C から 2 °C 毎に 50 °C まで、60 °C での測定を行っている。得られたデータの解析を行い、Avrami の式による評価を行った。

2.4 ひずみ分散測定

線形応答の確認のため、貯蔵弾性率 G' 及び損失弾性率 G'' のひずみ依存性測定を行った。Anton Paar 社の回転式レオメータ MCR301(図 2.7) を用い、高温での測定のため H-PTD200 を空気下で使用した。治具は直径 24.949 mm、コーン角 2.007° のコーンプレート型 (Anton Paar 社) を使用した。(図 2.8)



図 2.7 MCR301 レオメーターの外観



図 2.8 25 mm 径のコーンプレート治具と H-PTD200 を取り付けした MCR301

このとき、周波数 ω を 10 rad/s に保ち、温度を 60 °C, ひずみを 0.01~100 %とした。測定で、貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' が一定となっているひずみ範囲を線形領域とみなした。

2.5 一定周波数下における長時間動的粘弾性測定

今回試料として用いている PEO は結晶性の物質であり、十分低温下ではせん断をかけずとも結晶化する。それ故温度条件によっては、測定時間内の内にせん断の影響によらず結晶化する。これを観察する為に、貯蔵弾性率 G' 及び損失弾性率 G'' を、一定周波数下で長時間測定した。用いた機器は MCR301、治具は直径 24.949 mm、コーン角 2.007° のコーンプレート型 (Anton Paar 社) で、ひずみ 1 %で周波数 10 rad/s, そして温度を 60 °C とした。

2.6 定常せん断測定

一定せん断速度条件における粘度のせん断速度依存性を調べるために、せん断速度違いでの定常せん断測定を行った。用いた機器は MCR301 で治具は直径 24.949 mm、コーン角 2.007° のコーンプレート型 (Anton Paar 社) であり実験条件は温度 60 °C でせん断速度を $0.1 \text{ s}^{-1} \rightarrow 1 \text{ s}^{-1} \rightarrow 10 \text{ s}^{-1} \rightarrow 100 \text{ s}^{-1}$ とそれぞれ約 5 分で段階的に変化させた。

2.7 周波数分散測定

線形粘弾性を概算するために周波数分散測定を実施した。2.4節のひずみ分散測定で得た線形領域内のひずみである $\gamma=3\%$ で周波数分散測定を行った。この時 MCR301、直径 24.949 mm、コーン角 2.007° のコーンプレート型治具 (Anton Paar 社) で、角周波数 $\omega:100\sim 0.1$ rad/s、そして温度を 60 °C、80 °C、100 °C としてそれぞれ測定を行った。測定後、温度時間換算則を用いて 3 点の温度での測定結果を、80 °C を基準温度として重ね合わせてマスターカーブを作成した。

2.8 高温で保った後せん断を印加した際の粘弾性測定

2.3節で、高温から融点程度に冷却することによって結晶化が生じることを得て、その過程等を見積もった。本節では、MCR301 を用いた同条件での測定を通じ、結晶化の挙動をレオロジー的に評価した。また、異なるせん断速度の変形を加えた後の測定を行い、せん断誘起結晶化の影響を調べた。

図 2.9 に温度の時間変化の概念図を示す。初めに、PEO 粉末を融点よりも約 60 °C 高温である 120 °C に保ち、熱履歴を消去した。その後、先行研究 [16] 及び [13] を参考にして、120 °C の状態で 6 分間保持した。そして、120 °C から 30 °C/min の速度で 50 °C まで冷却した後、10 s せん断を印加した。ここで加えたせん断は、せん断速度 1 s^{-1} 、 10 s^{-1} 、 100 s^{-1} 、 200 s^{-1} 、 500 s^{-1} であった。その後、ひずみ 0.1 %、角周波数 1 rad/s の条件下で長時間測定を行った。同様の測定を静置下でも行い、それぞれの結果の比較を行った。

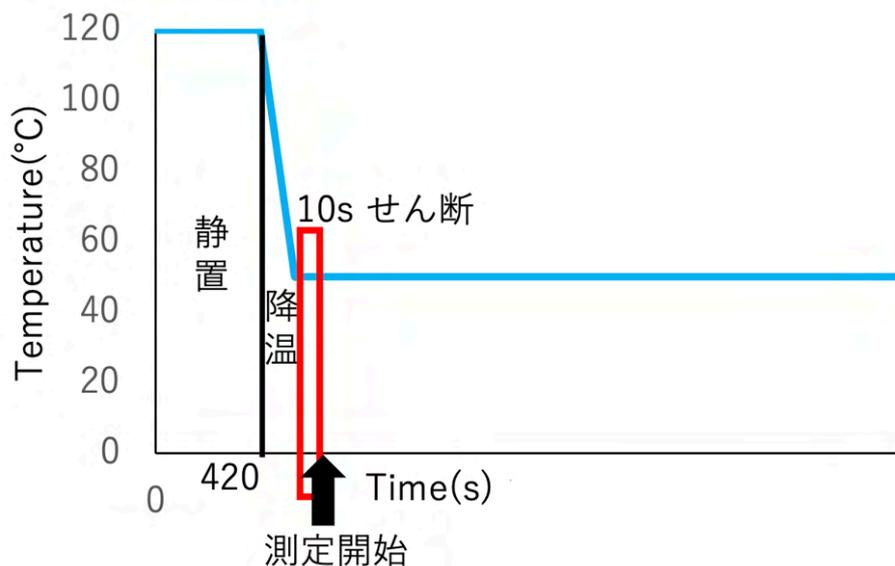


図 2.9 温度と時間の履歴に関する概念図

2.9 せん断ステージによる結晶化の直接観察

結晶化の様子を直接観察するために、せん断ステージでの顕微鏡観察を実施した。Linkam 社のせん断ステージ CSS450-W、光学顕微鏡は OLYMPUS の BX53 を用いた (図 2.10)。せん断ステージを用いた観察実験は、先行研究 [17] を参考にして行った。偏光顕微鏡は、偏光を光学的異方性を持つ試料に当てることで、複屈折等偏光を持つ性質によって振動方向が変化することをを用いた顕微鏡である。測定は、光学顕微鏡の偏光子と検光子の透過軸が直交した状態であるクロスニコル条件下とした。

本測定は、MCR を用いた測定条件に合わせて行った。試料は図 2.11 に示す通り、ステージ上にセットした。初めに、温度を室温から $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ とし、その後 10 分間程度保持することでメルト状態にした。その後せん断速度 $0.1\text{ s}^{-1} \rightarrow 1\text{ s}^{-1} \rightarrow 10\text{ s}^{-1} \rightarrow 100\text{ s}^{-1}$ の順にそれぞれ 5 分ずつせん断をかけた。また、ギャップサイズを 0.53 mm としたところ、装置の都合上せん断をかけることができなかったため、測定限界であった 0.7 mm とした。せん断をかけている際及び静置条件下での結晶化の様子をそれぞれ観察し動画及び写真撮影を行った。



図 2.10 せん断ステージの外観

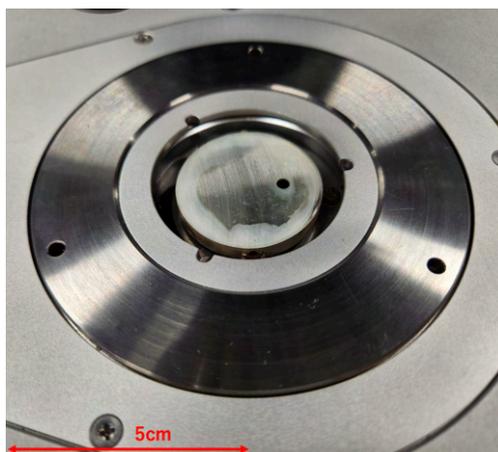


図 2.11 セン断ステージにおけるステージ部分

2.10 TEG 添加による結晶化の進行の示差走査熱量測定評価

2.3 節と同様に等温 DSC 測定を行なった。調製した PEO/TEG 試料及び PEO/TEG-diMe 試料 (図 2.12) をそれぞれ 5.14 mg、6.55 mg 計り Pan に詰め、Lid でプレス器を用いて蓋を閉めた。Pan と Lid はそれぞれ Tzero Hermetic Pan、Tzero Lid (TA Instrument 社) であった。試料の準備が完了した後、2.3 節と同条件の 30 °C~80 °C を 2 °C/min の速度で昇温し、80 °C で 5 分間置いた後に、80 °C~30 °C を降温するサイクルを 2 周行なった。



図 2.12 用いた PEO/TEG 試料 (左) と PEO/TEG-diMe 試料 (右)

第3章

実験結果

3.1 示差走査熱量測定

3.1.1 融点及び結晶化点の測定結果

DSC での昇温及び降温測定によって得られた結果を図 3.1 に示す。

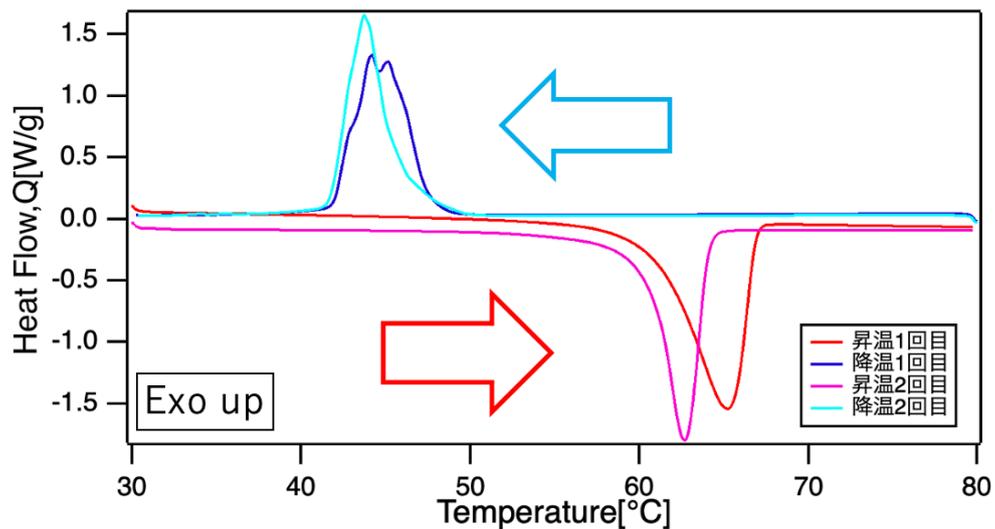
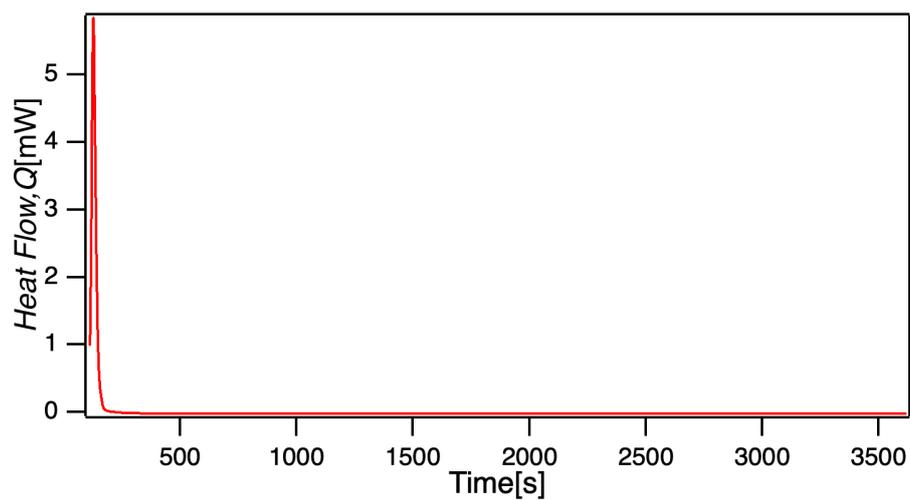
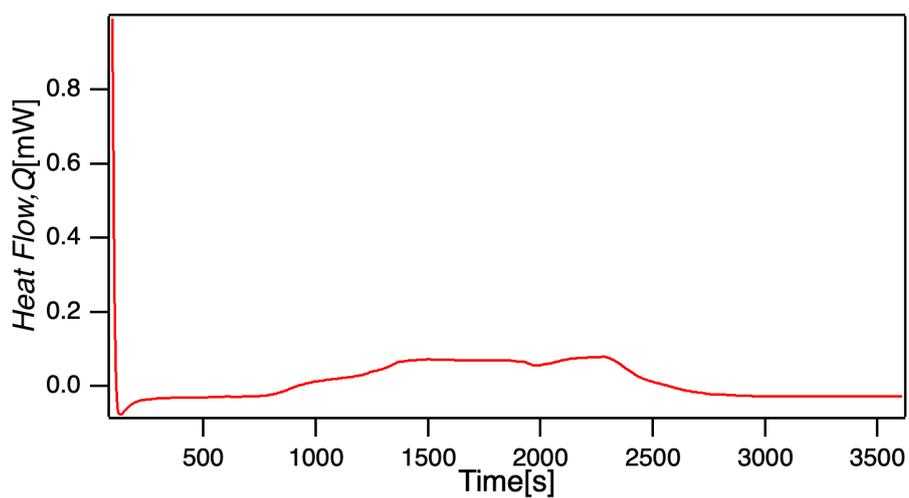
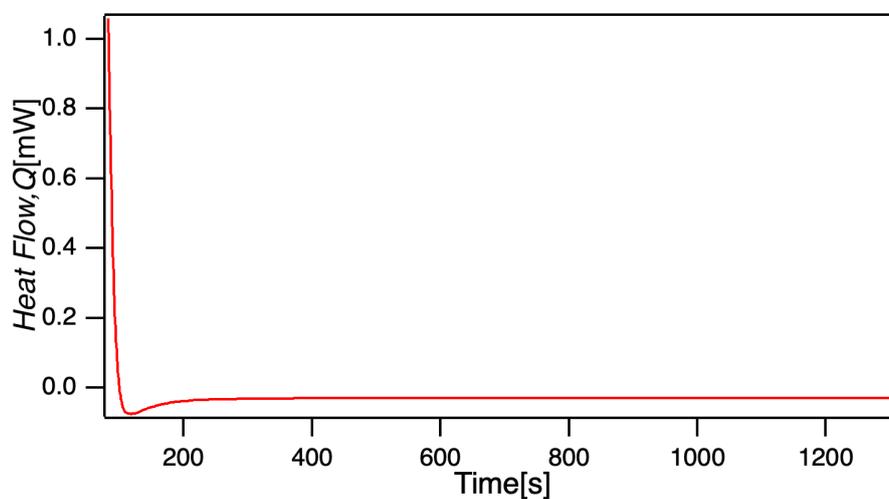


図 3.1 PEO100k の DSC 測定結果

図 3.1 に示した結果より、1 周目の昇温過程における融点 T_m はピークトップの値を読み取ることにより 65 °C、2 周目では 62 °C、そして 1 周目の降温過程より結晶化点 T_c は 44 °C、2 周目では 44 °C となった。不純物やその熱履歴を消す効果を期待し、2 周目の測定結果を参考にした。

3.1.2 等温結晶化測定結果

異なる温度での等温 DSC 測定結果を、40 °C、50 °C、60 °C のもののみ示す。

図 3.2 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ における等温結晶化過程の熱流図 3.3 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ における等温結晶化過程の熱流図 3.4 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ における等温結晶化過程の熱流

各温度となった時間を 0 s としている。急冷最中から直後に見られるピークは、どの温度域でもあり、かつどの温度でも同程度の大きさとなっていることから、装置由来のピーク或いは急冷により必ず生じる温度変化由来の熱流と考え、削除した。50 °C では、なだらかで時間幅が大きいピークが再び生じていることが読み取れる。同様のグラフは、46 °C、48 °C で得られた。60 °C では、他の温度での測定と比べ明確なピークが無かった。

DSC 測定によって得たデータから、まず結晶度 $\phi_c(t)$ を求めた。ここで、結晶度 $\phi_c(t)$ は融解エンタルピー ΔH 及び PEO の完全結晶体の融解エンタルピー $\Delta H_{(\phi_c=1)}$ を用いて、

$$\phi_c(t) = \Delta H / \Delta H_{(\phi_c=1)} \quad (3.1)$$

より求めた。PEO の完全結晶体の融解エンタルピー $\Delta H_{(\phi_c=1)}$ は、先行研究 [18] より 197.8 J/g である。図 3.2、図 3.3 及び図 3.4 でのピークの積分値、すなわちエンタルピーの大きさを見積もった結果を以下の図 3.5 に示す。

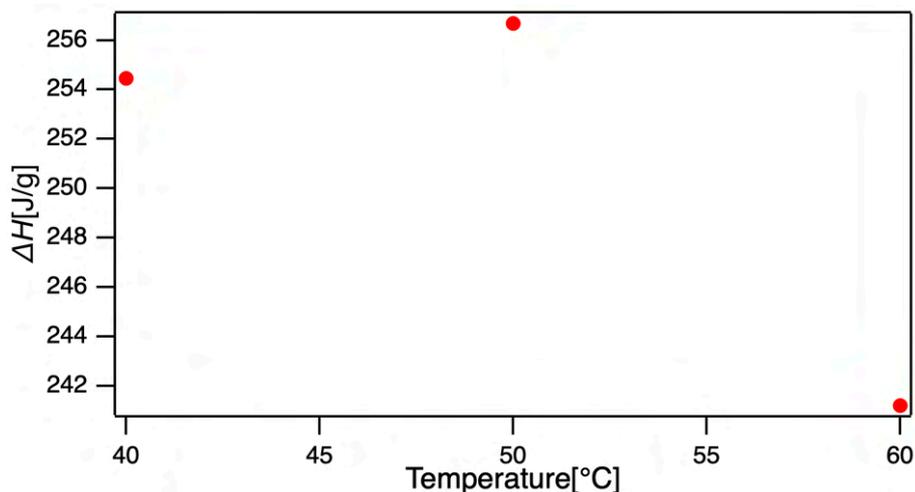


図 3.5 40 °C、50 °C、60 °C で結晶化した PEO100k の融解エンタルピー

この結果から、60 °C では結晶度が小さくなっており、図 3.4 の結果と併せて、60 °C では等温結晶化していないと言える。40 °C 近傍では急冷時とその直後で結晶化が生じ、ピーク範囲が不明であることから、46 °C 以上の温度範囲のみを考えた。

表 3.1 46 °C、48 °C、50 °C での結晶度

46 °C	48 °C	50 °C
67 %	66 %	68 %

50 °C での結晶度は、他の温度と比較して最も高い値であったために、50 °C での測定結果に対して、加えて Avrami 解析を施した。

解析は、1.2.2 項に示した Avrami の式に基づいて行った。Avrami の式の両辺対数を取り、式変形を

行うことによって以下の一次関数の式 (3.2) を得る。

$$\log[\ln(\phi_c(t) - 1)] = \log k + \beta \log t \quad (3.2)$$

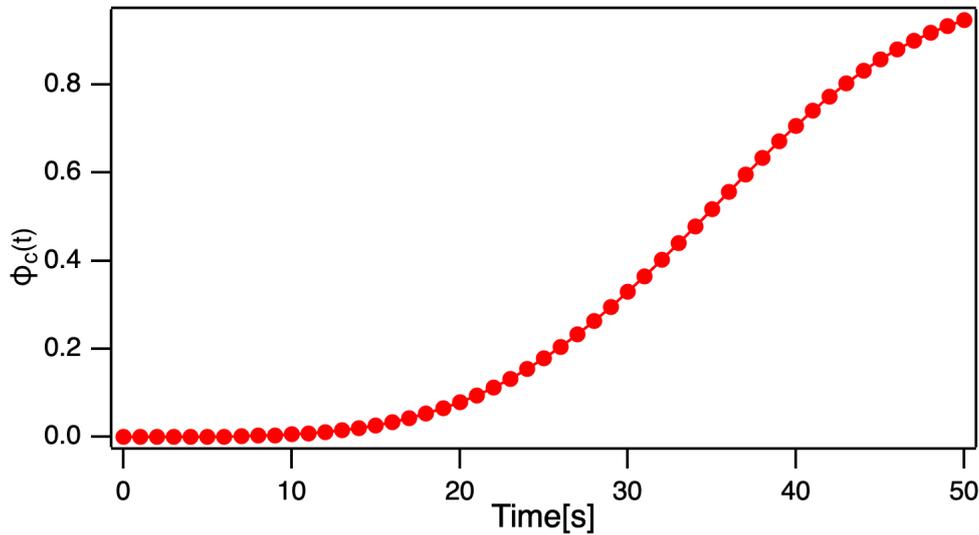


図 3.6 50 °C で結晶化した PEO100k の相対結晶度の時間発展

典型的なシグモイドカーブが得られた [10]。

また、横軸 $\log t$ 、縦軸 $\log[\ln(\phi_c(t) - 1)]$ のグラフを作成し、線形フィッティングを行うことで式 (3.2) での切片 $\log k$ 及び傾き β を求めた。フィッティングの様子 (図 3.7) を示す。フィッティングは $1.27 \leq \log t \leq 1.43$ の範囲で行った。

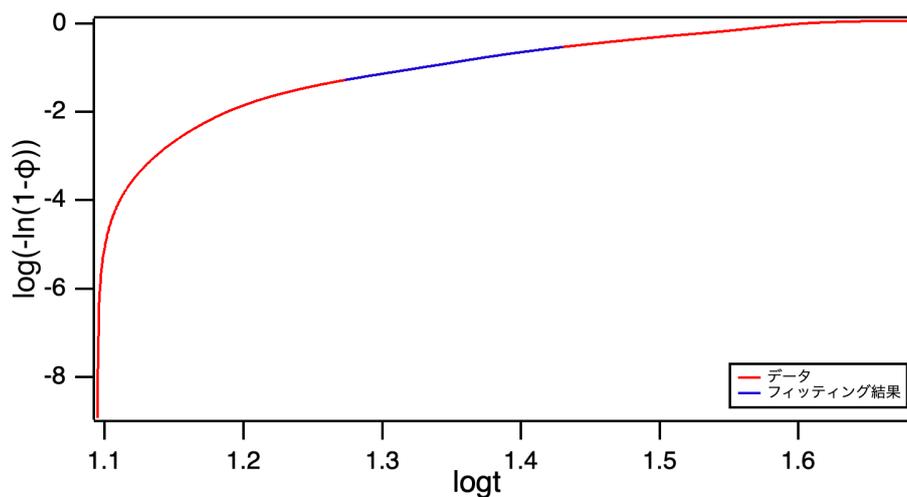


図 3.7 Avrami フィッティングの過程

Avrami 指数 β は約 3.9、速度定数 k は約 $6.8 \times 10^{-7} \text{ s}^{-\beta}$ であった。Avrami 指数によると、核生成の成長様式は三次元的であると言えた。

3.2 ひずみ分散測定結果

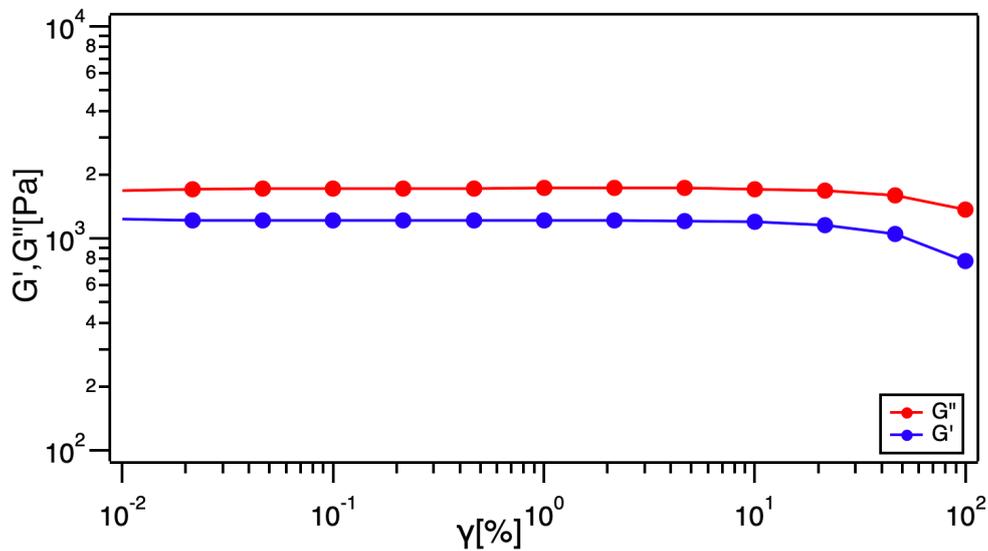


図 3.8 PEO100k の 60 °C における損失弾性率 G'' , 貯蔵弾性率 G' のひずみ依存性

図 3.8 より、ひずみ 5 % 付近まではともにほぼ一定値で線形領域になっていることがわかる。得た結果から、以後の測定のみずみの値は 5 % 以下で行うことに決定した。

3.3 一定周波数下における長時間測定結果

一定周波数下で長時間、損失弾性率 G'' ・貯蔵弾性率 G' を測定した結果を図 3.9 に示す。

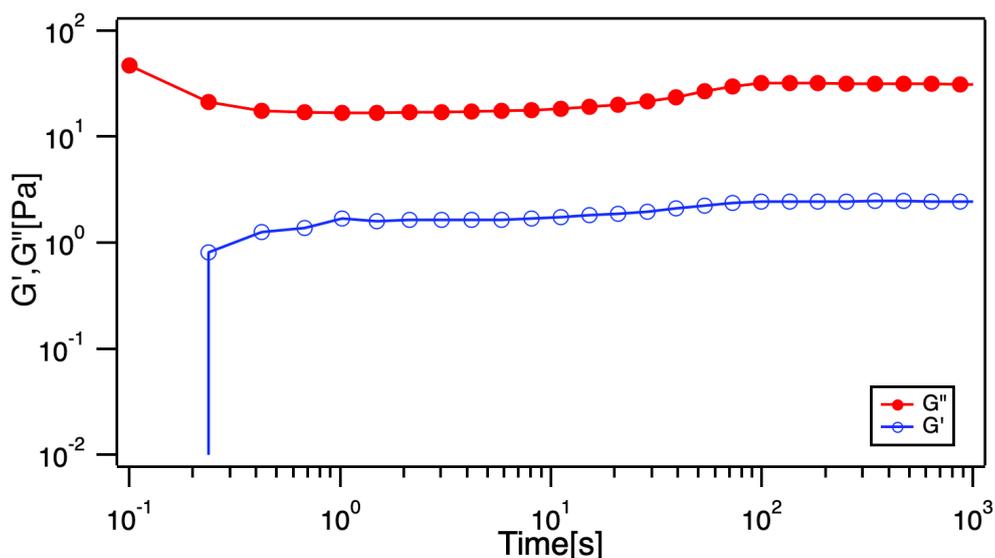


図 3.9 PEO100k の損失弾性率 G'' , 貯蔵弾性率 G' の時間依存性

図から、測定した時間範囲において常に $G'' > G'$ となっていることがわかる。また、時間に依存して

少しずつ損失弾性率 G'' 及び貯蔵弾性率 G' が上昇している。DSC 測定の結果から、60 °C では結晶化していないため、この変化は結晶化に由来するものではない。

3.4 高温で保った後せん断を印加することでの粘弾性測定結果

10 秒間せん断を印加した直後から測定を行なった、貯蔵弾性率 G' 及び複素粘度 η^* の時間依存性の結果を図 3.10 と図 3.11 に示す。

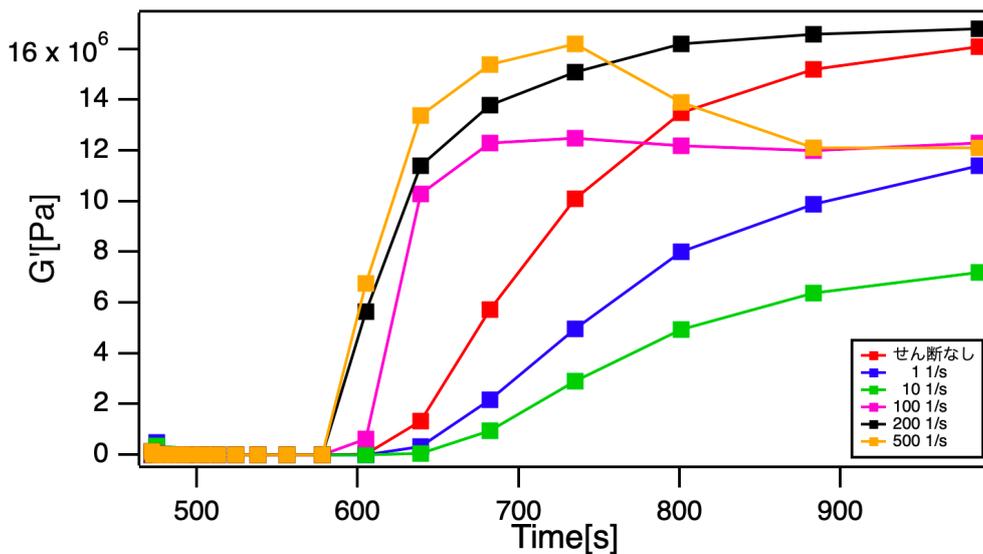


図 3.10 予備せん断印加後の貯蔵弾性率 G' の時間発展

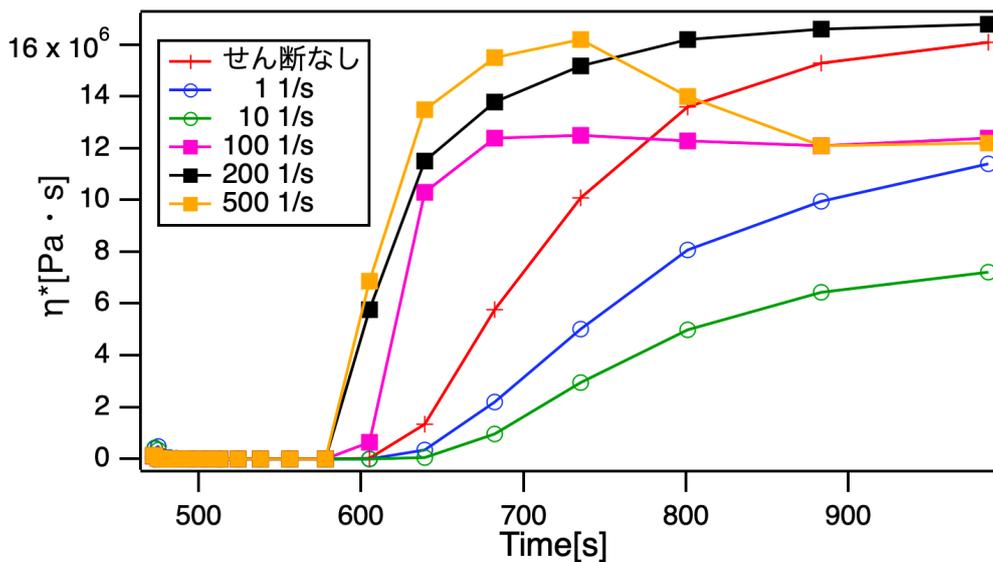


図 3.11 予備せん断印加後の複素粘度 η^* の時間発展

高温で置いた後にせん断を印加することによって、貯蔵弾性率 G' 及び複素粘度 η^* の立ち上がりの挙動が変化していることがわかる。静置下と比較して、せん断速度を 1 s^{-1} や 10 s^{-1} で加えたときには成

長速度が小さく、最終的な値も小さくなっている。対してせん断速度を 100 s^{-1} 以上で加えた際には成長速度が静置時よりも大きくなっている。また、 200 s^{-1} より大きいと値も大きくなっている。

3.5 定常せん断測定結果

定常せん断測定によって得られた結果を以下に示す。

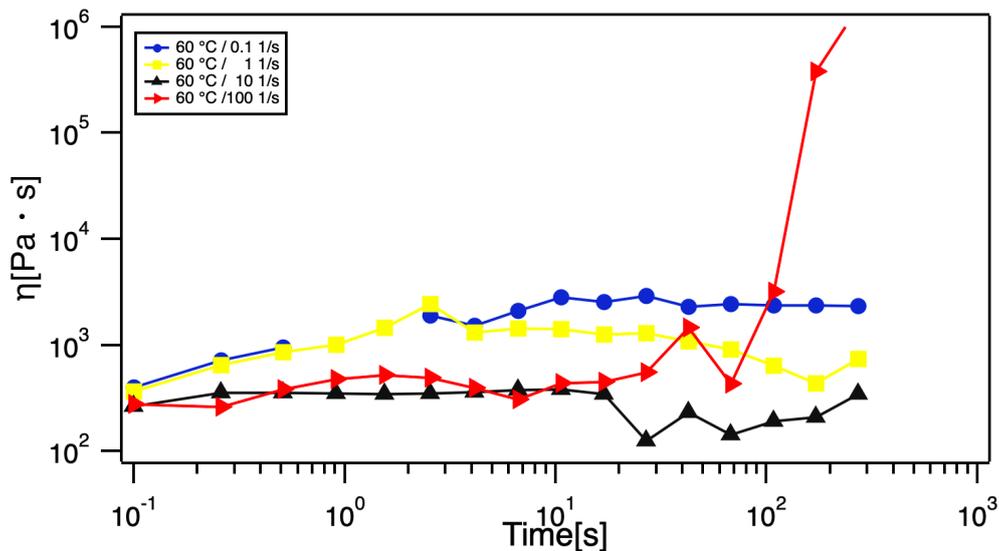


図 3.12 60 °Cでせん断速度を変えたときの粘度変化

上のグラフより、せん断速度が 100 s^{-1} のときのみ粘度が大幅に上昇した。なお、 0.1 s^{-1} の一部でデータを測定できなかった。

図 3.12 より、せん断速度を大きくするとせん断誘起結晶化による粘度上昇が生じ、レオペクシー的挙動が見られた。レオペクシーとは、流体に力を印加し続けたときに、外力によって系の状態が変化することで、時間の経過と共に粘度が上昇する現象のことである [19]。正確な原因は不明だが、高速せん断により結晶化したことが1つの可能性として示唆される。

3.6 周波数分散測定

周波数分散測定の結果から温度時間換算則を用いて作成したマスターカーブを以下に示す。

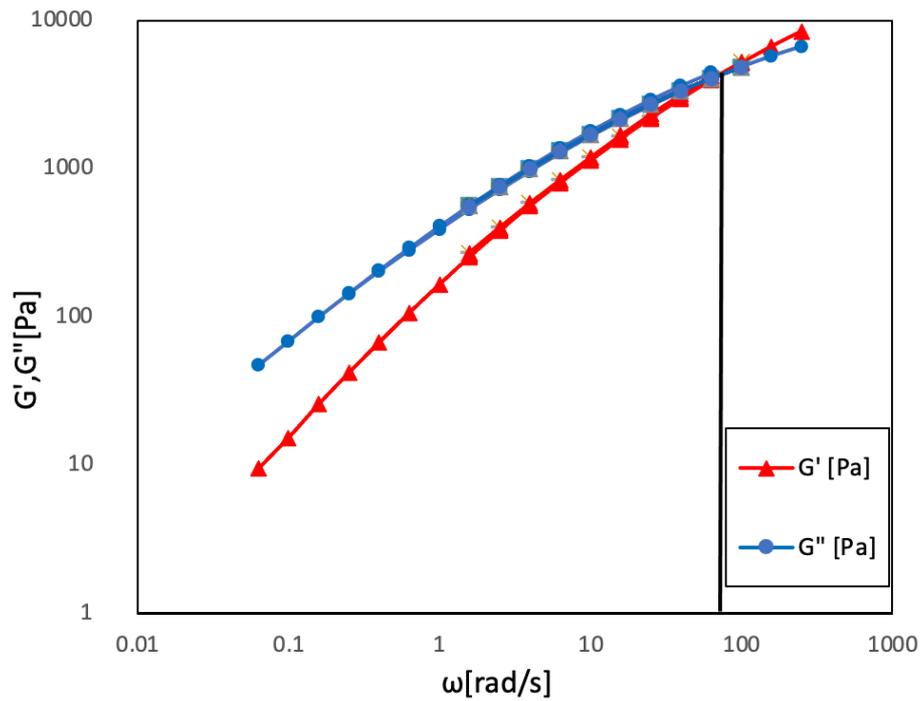


図 3.13 基準温度 80 °C として 60 °C, 80 °C, 100 °C の結果から作成したマスターカーブ

得られた結果から、ワイゼンベルグ数を見積もるために、今回は交差角周波数を目安として緩和時間 τ_d を算出した。その結果、緩和時間 τ_d は交差角周波数がおよそ 100 rad/s であるから、その逆数として約 0.01 s とした。ただし、基準温度は 80 °C である。

3.7 せん断ステージによる結晶化の直接観察結果

せん断ステージを用いて、せん断を加えながら行った観察の結果を図 3.14 に示す。

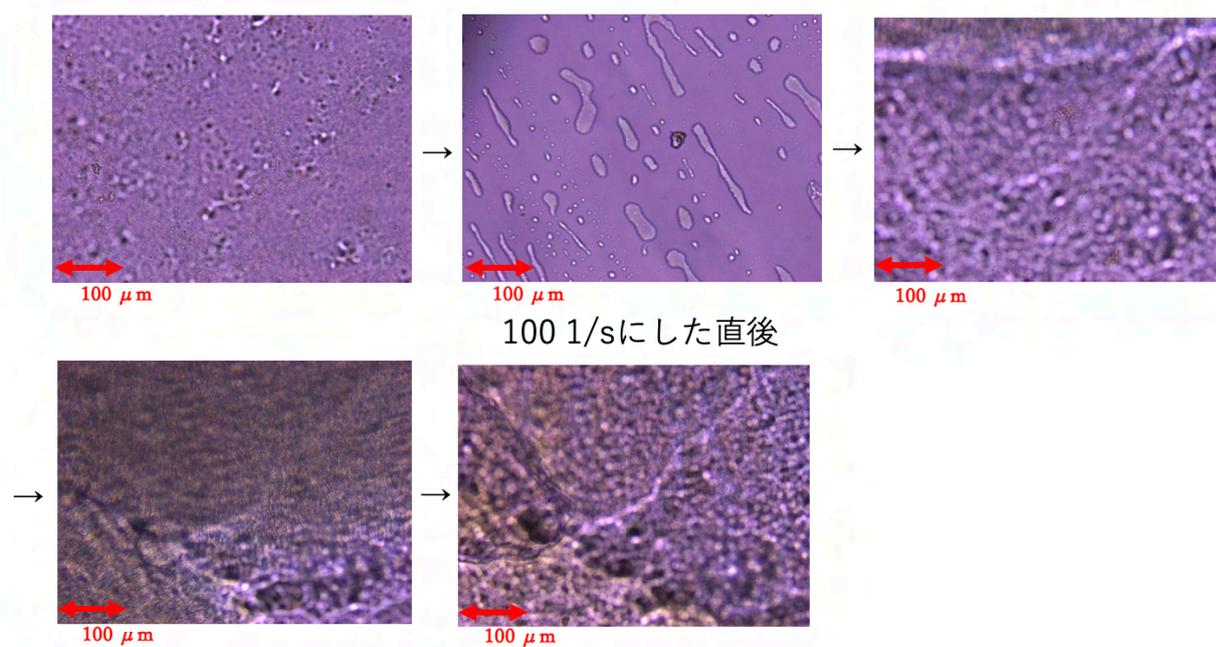


図 3.14 せん断ステージでの観察結果

試料をロードした後及び 100 s^{-1} のせん断を印加するまでは、図 3.14 での最初の写真の通り黒く微小なドメインを観察できていた。これは、試料に混入した気泡を見ていると考えられる。 100 s^{-1} として1分程度置くと、結晶を含む構造が多数生じていた。最終的に大きな膜のようなものに画面全体が包まれ反応が止まった。なお、時間スケールは 3.5 節での粘度上昇が起きた時間と概ね一致していた。

3.8 TEG 添加による結晶化の進行への影響

TEG を添加した PEO-TEG 試料で実施した DSC 測定の結果を以下に示す。

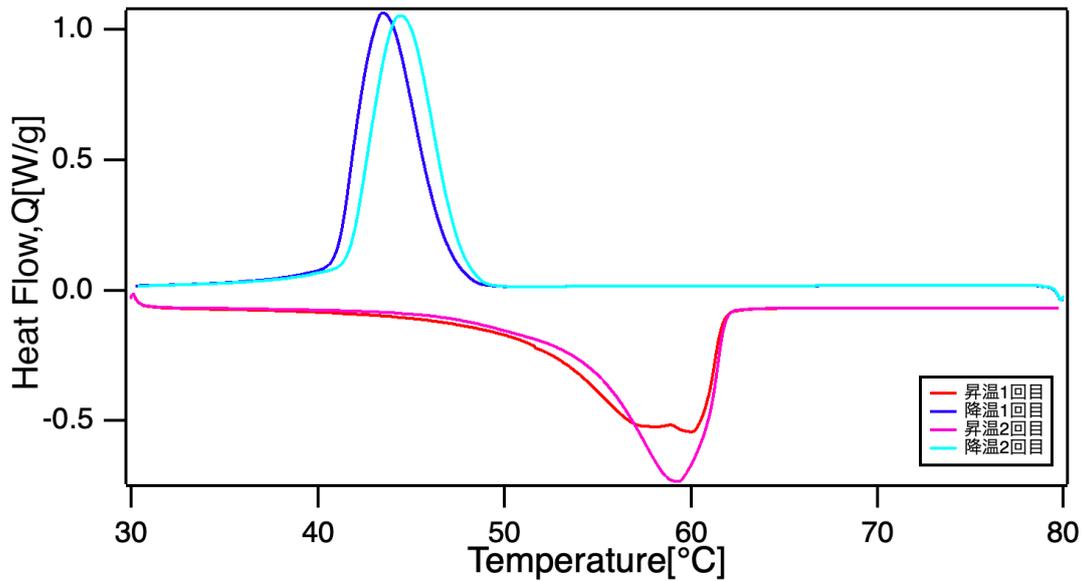


図 3.15 TEG を添加した試料の DSC 測定結果

測定の結果、1回目の昇温過程での融点 T_m は 60 °C、2 周目では 59 °C、そして降温過程での結晶化点 T_c は 1 回目で 43 °C、2 回目で 44 °C であった。この結果は、3.1.1 項の PEO メルトの結果と比較すると融点 T_m は低く、一方で結晶化点 T_c は同程度となっていた。

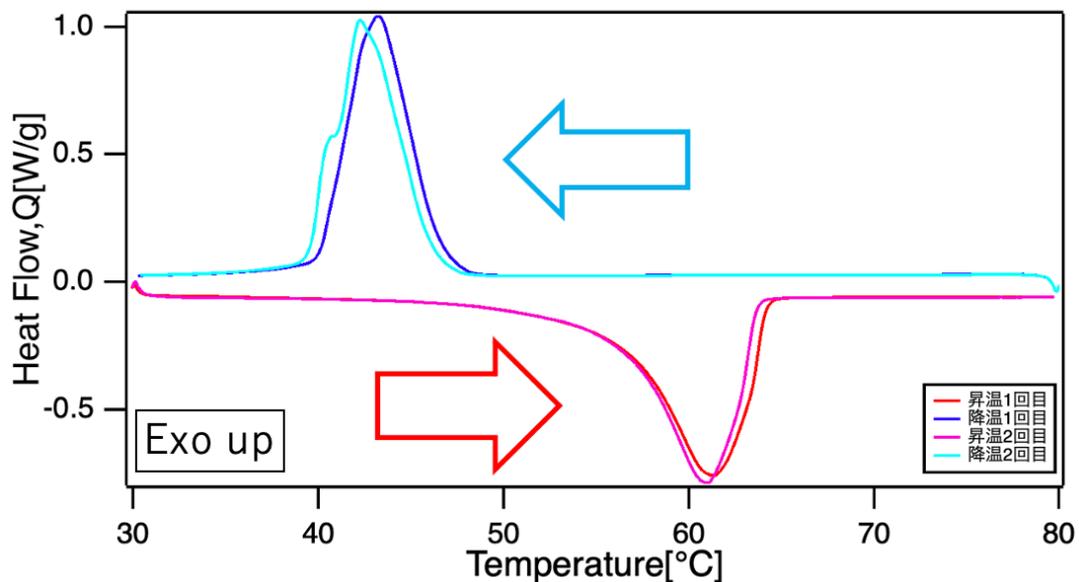


図 3.16 TEG-diMe を添加した試料の DSC 測定結果

測定の結果、1回目の昇温過程での融点 T_m は 61 °C、2 周目では 61 °C、そして降温過程での結晶化点 T_c は 1 回目で 44 °C、2 回目で 44 °C であった。この結果も、3.1.1 項の PEO メルトの結果と比較すると融点 T_m は低く、一方で結晶化点 T_c は同程度となっていた。

また、等温 DSC 測定の結果、いずれの溶液も 50 °C で図 3.3 のような結果は見られず、この傾向は 46 °C 以下で見られた。さらに、46 °C での結晶度を算出すると、TEG 溶液で 62 %、TEG-diMe 溶液で 60 % といずれも結晶度は小さくなっていた。

第 4 章

考察

4.1 せん断下での結晶化の確認

3.1.2 項において、等温 DSC 測定で静置下での結晶化を確認した。3.4 節では同条件の測定をレオメーターにより行った。結晶化をレオロジー的に評価する際に、用いるべき指標は様々あるが、今回は先行研究 [13] を参考に複素粘度を用いている。静置条件での結晶化の際に、複素粘度がどのように時間発展するのかを確認した。更に、せん断を加えて同じ測定を行うことで、せん断印加時の結晶化を比較することが出来た。その結果、せん断下でも結晶化が生じているのではないかとの考察を得た。また、3.5 節ではせん断速度が大きな領域での、定常粘度の上昇を確認することが出来た。最後に、3.7 節の顕微鏡観察で結晶の成長を確認できた [20] ことから、本研究内でせん断をかけた時に結晶化していると言って良いのではないかと考える。

4.2 せん断下で生じる変化の先行研究との比較

本稿 3.4 節で、高温で保った後せん断を印加することでの粘弾性測定を、先行研究に基づいて行った。しかし、本測定を PEO に対して行った先行研究は少ない。これは PEO の結晶化速度が非常に大きく追跡及び比較が難しいということが原因の一つであると考えられる。1.7 節に記載した通り、参考にした先行研究も他の物質に対する測定であった。そこで、本研究から PEO の結晶化について考えると、他の物質と比較して結晶化速度が大きいということが確かに考えられ、結晶化にかかる時間は図 3.11 より 100~500 s 程度であると考えられ、これは先行研究 [13] で用いていたポリアミド (PA) の結晶化速度が図 1.5 より 1000~7000 s 程度であったことから非常に大きいことが言える。

また、予備せん断停止後の貯蔵弾性率 G' または複素粘弾性 η^* の上昇を結晶化に由来するものと考えれば、 G' 、 η^* のデータから結晶化速度を見積もることが出来る。静置下での測定結果と比較して、せん断速度を $1 \text{ s}^{-1} \rightarrow 10 \text{ s}^{-1}$ と大きくする程、結晶化速度及び粘度の上昇量が小さくなっている。一方でせん断速度を 100 s^{-1} としたときには結晶化速度は、特に立ち上がりには要する時間は静置下よりも小さいが、粘度の上昇量は大きくなっている。また、せん断速度を 200 s^{-1} 以上とすると、結晶化速度と上昇量ともに静置下よりも大きくなっていると言える。

以上の結果より、せん断を印加した際と静置下では明瞭な違いが生じているということが出来る。ここからは、その原因についての考察を行う。まず、せん断速度を印加することで予期していた結果に反して、結晶化速度が遅く程度も小さくなってしまうことについてである。1 つの解釈として、粘度変化と結

晶度が直接は関係しない可能性が考えられる。結晶化をより詳細かつ確実に見られる実験手法を用いる必要があると言える。しかし、直接関係すると考えるならば、臨界核の流れによる破壊が生じているのではないかと考えた。結晶成長の為には、臨界核以上の大きさになる必要がある [21]。この臨界核が破壊されているならば、結晶化の進行は妨げられると言えるであろう。一方で、高せん断を印加することで配向を促進し、臨界核の破壊より形成が優位になり、結果的に結晶化速度が大きくなると言える。このことから、高せん断では結晶化を促進しているのではないかとこの考察を行なった。

また、3.4 節の粘弾性測定結果より、せん断印加時における貯蔵弾性率 G' から結晶度を見積もった。

$$\phi(t) = (\log G'(t) - \log(G'_{\min})) / (\log(G'_{\max}) - \log(G'_{\min})) \quad (4.1)$$

式 4.1 は、先行研究 [13] を参考にした。式 4.1 は、等温結晶化での式 1.1 に対応する。

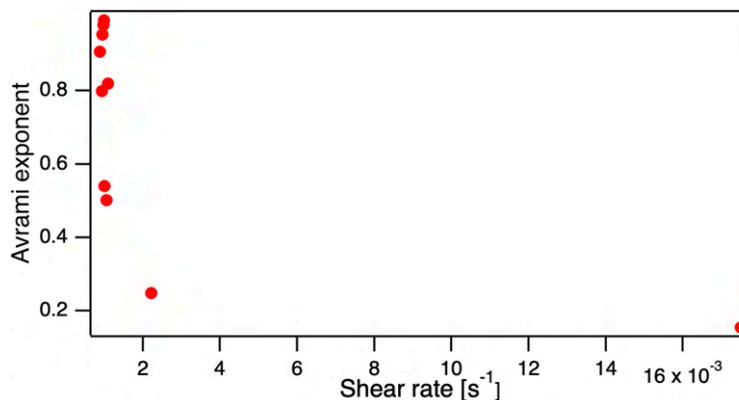


図 4.1 式 4.1 を用いて作成したせん断下での Avrami 指数

図 4.1 は、せん断速度が 1 s^{-1} での Avrami 指数である。せん断速度が大きくなるにつれて、Avrami 指数がせん断速度の増加に応じて増加するという挙動に変化した。このことは、せん断速度が小さいと Avrami 指数が小さく、逆にせん断速度が大きいと Avrami 指数が大きくなることを示唆すると考える。

以上の考察に加えて、結晶化と直接関係する物理量ではないが、ワイゼンベルグ数を導入する。初めに、ワイゼンベルグ数はレオロジーで用いられる無次元量である。これは、せん断速度と緩和時間の積として算出される値である。ワイゼンベルグ数が 1 よりも大きいと、伸長した鎖が緩和するよりも早く配向することができ、この値が大きい程非平衡になると言える。一方で、ワイゼンベルグ数が 1 よりも小さいと、逆に変形よりも緩和が早くなる [22]。本研究での測定から得た値を用いておおよその値を見積り考察を行う。本来は、終端緩和を考え緩和時間を見積もるべきであるが、今回は用いた PEO100k の分子量分布が広がってしまっていること等を理由に、図 3.13 で G' と G'' が交差しているときの交差角周波数から、先行研究 [16] を参考に交差角周波数の逆数を緩和時間とした。すると、低せん断域ではワイゼンベルグ数が 1 未満となっていた。ワイゼンベルグ数が 1 未満のときは、先に述べた臨界核の破壊の寄与の方が大きくなっている可能性があり、臨界核の持つ緩和時間との競合を考える必要があるのかもしれない。一方で、高せん断域ではワイゼンベルグ数が 1 以上であった。これらの結果から、図 4.2 に示したような高分子鎖の違いが生じており、これが結晶化速度にも影響しているのではないかと考える。

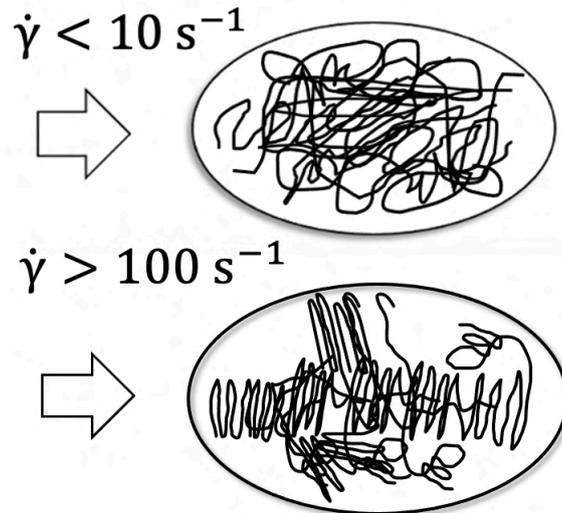


図 4.2 セン断速度の大小で生じる差異の考察

4.3 TEG 添加の影響に関する考察

3.8 節の結果を踏まえ、TEG を添加したときに受ける影響についての考察を行う。添加剤を加えることで、融点が約 $5 \text{ }^\circ\text{C}$ 低下していた。また、等温 DSC 測定でも $50 \text{ }^\circ\text{C}$ で結晶化は見られなかった。この理由を考える。理由として 2 つ考えた。1 つ目に、TEG も TEG-diMe もいずれも PEO によく解けており、理想希薄溶液とすれば融点の降下は溶質 (今の場合は TEG 及び TEG-diMe) の性質には依存せず PEO の性質のみに依る。したがって、TEG と TEG-diMe の添加による、静置下での PEO の結晶化と融解で大きな差が出なかったことは妥当な結果と言える。しかし、高分子の場合は完全結晶にはならないので、結晶化点と融点は異なっており、今回の実験においては融点のみで TEG と TEG-diMe に僅かな差が見られている。このことは、形成されている PEO 結晶のラメラ厚などのモルフォロジーが TEG 添加と TEG-diMe 添加の場合で異なることを示唆していると言えるとの考察を行なった [23]。

2 つ目に、PEO の結晶中に TEG、TEG-diMe が取り込まれた結晶を組んでいることが期待される。このような結晶は完全性が下がり、それが融点の降下に寄与している可能性が考えられる。なお、結晶の融点は他にも、1 つ目の理由でも考えていたラメラ厚等に依存することが知られており、TEG、TEG-diMe は複数の効果で融点の低下を起こしているとも考察した。

第5章

結論

本研究を通じて、PEO メルトに対するせん断と添加剤の影響を考えてきた。静置下での結晶化時のレオロジー的挙動の確認を行い、加えてせん断印加時についても同様の測定を行い対応した粘度の変化を確認した。その結果、せん断速度が結晶化の際の時間変化を決める因子の一つであり、粘度が結晶度で決まっているとすると、せん断印加が必ずしも結晶化を促進するわけではないことを見出した。また、せん断速度が比較的小さい時には、臨界核の破壊等を起こして結晶化速度がむしろ低下することも見出した。さらに、その他にも様々な測定を行い、結晶化とレオロジー挙動の関係を詳しく調べた。また、2つ目の目的として挙げていた通り、TEG を添加剤として添加することでの等温 DSC 測定を実施した。融解と結晶化挙動が、TEG 添加と TEG-diMe 添加によって変化した。これは、PEO 結晶の構造が変化した為と考えられる。

謝辞

本論文を作成するにあたり、多くの方々に非常にお世話になりました。この場で感謝申し上げます。

増渕雄一先生には、研究やレオロジーについて、更には研究や発表の仕方まで、とても幅広くご親切にご指導いただきました。ご教授いただいたこと、そして増渕研究室での経験は、社会に出てからも役立てていきたいと思っております。深く感謝いたします。畝山多加志先生には、実験機器や研究内容の説明をはじめ、専門分野について大変わかりやすく、とても多くのことを教えていただきました。困ったときには的確なご助言をいただきました。土肥侑也先生には、テーマ決めの際に「PEO 水溶液のせん断誘起結晶化の検証」というテーマを提示して下さったときから卒業論文完成に至るまで、多大なるご指導をいただきました。常に親身になって話を聞いてくださり、行き詰まった時には多くのアドバイスをしていただきました。夜遅くまで相談に乗ってくださったこともあり、感謝の気持ちでいっぱいです。石田崇人先生には、研究のモチベーションの設定の仕方をはじめとして、的確なご意見やアドバイスを沢山いただきました。また、席が隣であったこともあり、気軽に接していただきました。改めて、先生方へ厚く御礼申し上げます。

増渕研究室の先輩方にも大変お世話になりました。研究に対して真剣に向き合う先輩方を見て、私も頑張らなくてはと奮い立たされていました。博士課程の仲井さん、大石さんには、スライドの作り方や理論の展開の仕方など、沢山の的確で為になるご助言をいただきました。偉大なお二人から多くを学ばせていただいたことをとても光栄に思います。修士2年の市川さん、鈴木さん、山脇さんには、先行研究の読み方や実験機器の使い方、そして研究内容について、研究室配属直後の右も左もわからない段階から、いつも親切に沢山のことを教えていただきました。食事やランニング等にも誘っていただき、とても嬉しく思っていました。また、研究室の素敵な雰囲気を作ってくださっていました。修士1年の綾口さん、重倉さん、庄田さん、富田さんは、ゼミの前などに励ましてくださったり、研究の相談も沢山させていただきました。普段の会話もとても楽しかったです。先輩方、ありがとうございました。そして同期の、油野瑞貴くん、櫛田浩資くん、晴枝和也くん、福田悠司くん。お互いに切磋琢磨し、高め合いながら研究に向き合うことができました。共に研究に勤しみながら、食事へ行き、ご飯を作ってもらったり、そして遊んだり散歩したり、沢山話したりして、研究室生活がより一層充実したものになりました。みんなと過ごした時間は何にも変え難い大切なものです。みんなが同期で幸せです。ありがとうございます。増渕研究室の素敵な皆様のおかげで、実りある1年間を過ごすことができ、とても幸せに感じています。

最後になりますが、ここまで育て、いつも支えてくれた家族に心から感謝申し上げます。名古屋大学に通い、研究に励むことができていたのは、家族のみんながいてくれたからです。ありがとうございました。

参考文献

- [1] 牧廣. 高分子の本質 基礎化学編. 地人書館, 1982.
- [2] 高分子学会. 基礎高分子科学. 東京化学同人, 2006.
- [3] プラスチック成形加工学会編. テキストシリーズ プラスチック成形加工学 III 成形加工におけるプラスチック材料. シグマ出版, 1998.
- [4] Elena E. Dormidontova. Role of Competitive PEO-Water and Water-Water Hydrogen Bonding in Aqueous Solution PEO Behavior. *Macromolecules*, Vol. 35, No. 3, pp. 987–1001, 2002.
- [5] Jorge L. Olmedo-Martínez, Luca Porcarelli, Gregorio Guzmán-González, Itxaso Calafel, Maria Forsyth, David Mecerreyes, and Alejandro J. Müller. Ternary Poly(ethylene oxide)/Poly(L, L-lactide) PEO/PLA Blends as High-Temperature Solid Polymer Electrolytes for Lithium Batteries. *ACS Appl. Polym. Mater.*, Vol. 3, No. 12, pp. 6326–6337, 2021.
- [6] Weichao Shi and Charles C. Han. Dynamic Competition between Crystallization and Phase Separation at the Growth Interface of a PMMA/PEO Blend. *Macromolecules*, Vol. 45, No. 1, pp. 336–346, 2012.
- [7] Shohei Ishikawa, Motoi Kato, Jinyan Si, Lin Chenyu, Kohei Kimura, Takuya Katashima, Mitsuru Naito, Masakazu Kurita, and Takamasa Sakai. Molecular Weight-Dependent Diffusion, Biodistribution, and Clearance Behavior of Tetra-Armed Poly(ethylene glycol) Subcutaneously Injected into the Back of Mice. *ACS Macro Lett.*, Vol. 12, No. 4, pp. 510–517, 2023.
- [8] プラスチック成形加工学会. テキストシリーズ プラスチック成形加工学 I 流す・形にする・固める. シグマ出版, 1996.
- [9] 井上祥平, 宮田清蔵. 高分子材料の化学. 丸善株式会社, 1993.
- [10] 今井正幸. ソフトマターの秩序形成. シュプリンガー・ジャパン株式会社, 2007.
- [11] Salvatore Coppola, Nino Grizzuti, and Pier Luca Maffettone. Microrheological Modeling of Flow-Induced Crystallization. *Macromolecules*, Vol. 34, No. 14, pp. 5030–5036, 2001.
- [12] A. K. Fritzsche and F. P. Price. Crystallization of polyethylene oxide under shear. *Polymer Engineering & Sci.*, Vol. 14, No. 6, pp. 401–412, 1974.
- [13] Jiho Seo, Hideaki Takahashi, Behzad Nazari, Alicyn M. Rhoades, Richard P. Schaake, and Ralph H. Colby. Isothermal Flow-Induced Crystallization of Polyamide 66 Melts. *Macromolecules*, Vol. 51, No. 11, pp. 4269–4279, 2018.
- [14] Gary J. Dunderdale, Sarah J. Davidson, Anthony J. Ryan, and Oleksandr O. Mykhaylyk. Flow-induced crystallisation of polymers from aqueous solution. *Nat Commun*, Vol. 11, No. 1, p. 3372, 2020.
- [15] Takashi Sasaki, Akane Miyazaki, Shuma Sugiura, and Koji Okada. Crystallization of

- Poly(ethylene oxide) from Solutions of Different Solvents. *Polym J*, Vol. 34, No. 11, pp. 794–800, 2002.
- [16] Kun Li and Go Matsuba. Effects of shear temperature-controlled entanglement network on the structure evolution of Poly(ethylene oxide) in shear flow. *Polymer*, Vol. 171, pp. 8–14, 2019.
- [17] Shichun Jiang, Lijia An, and Bingzheng Jiang. Crystallization kinetics in shearing-induced oriented and stretched poly(ethylene oxide). *J Polym Sci B Polym Phys*, Vol. 42, No. 4, pp. 656–665, 2004.
- [18] Chien-Hua Tu, Martin Steinhart, Rüdiger Berger, Michael Kappl, Hans-Jürgen Butt, and George Floudas. When crystals flow. *Sci. Adv.*, Vol. 9, No. 19, p. eadg8865, 2023.
- [19] 尾崎邦宏. レオロジーの世界. 工業調査会, 2004.
- [20] Gert Strobl. *The Physics of Polymers*. Springer, 1996.
- [21] 高分子学会. 高分子科学の基礎. 東京化学同人, 1978.
- [22] 上田隆宣. 測定から読み解くレオロジーの基礎知識. 日刊工業新聞社, 2012.
- [23] 東信行, 松本章一, 西野孝. 高分子科学 合成から物性まで. 講談社, 2016.