

博士学位論文

分子集合体のメゾスケール秩序形成に関する
熱力学的研究

Thermodynamic Study on Mesoscale Ordered States of
Molecular Assemblies

近畿大学大学院

総合理工学研究科理学専攻

山本 太郎

目次

第1章 序論	1
1-1 メゾスケール構造	1
1-2 サーモトロピック液晶	3
1-3 ミセル・リオトロピック液晶	4
1-4 ずり流動化におけるメゾスケール構造	9
1-5 本研究の目的および構成	11
1-6 参考文献	12
第2章 測定原理および使用装置	13
2-1 示差走査熱量計	13
2-2 断熱型熱量計	16
2-3 回転型粘度計	19
2-4 粉末 X 線回折装置	21
2-5 参考文献	22
第3章 CTAB/水系の相挙動及び熱力学特性	23
3-1 導入	23
3-2 実験	24
3-3 DSC 測定結果	25
3-3-1 DSC 測定結果の典型例(CTAB 32 wt%)	25
3-3-2 L_{β} - L_1 , LC 転移の濃度依存性	27
3-3-3 準安定相図	29
3-3-4 L_{β} - L_1 , LC 転移の $\Delta_{\text{trs}}H$ 、 $\Delta_{\text{trs}}S$ の濃度依存性	30
3-3-5 C+solution- L_1 , LC の濃度依存性	31
3-3-6 安定相図	32
3-3-7 C+solution- L_1 , LC 転移の $\Delta_{\text{trs}}H$ 、 $\Delta_{\text{trs}}S$ の濃度依存性	33
3-4 断熱型熱量測定	34
3-4-1 断熱型熱量測定結果	34
3-4-2 C+solution- L_1 , LC 転移の濃度依存性および温度履歴依存性	37
3-5 他の鎖長の界面活性剤との比較	40
3-6 小括	41
3-7 参考文献	42

第4章 ずり機構を備えた示差走査熱量計の開発	44
4-1 導入	44
4-1-1 目的	44
4-1-2 液晶物質 8CB のずり誘起構造	44
4-2 実験	47
4-3 Shear-DSC	47
4-3-1 装置概要	47
4-3-2 温度測定機構および温度差測定機構	48
4-3-3 ずり変形機構	49
4-3-4 装置性能	50
4-4 液晶物質 8CB の測定結果	51
4-4-1 Shear-DSC 測定結果	51
4-4-2 粘性発熱の計算方法	54
4-4-3 温度遅れの考慮	57
4-4-4 過剰熱流束	59
4-4-5 相転移温度のずり速度依存性	59
4-4-6 $\Delta_{\text{trs}}H$ 、 $\Delta_{\text{trs}}S$ のずり速度依存性	61
4-5 小括	62
4-6 参考文献	63
第5章 定常ずり変形下における CTAB/水系の相挙動及び熱力学特性	65
5-1 導入	65
5-2 実験	65
5-2-1 測定条件	65
5-2-1 密封セル	65
5-3 DSC 測定結果	66
5-3-1 ずり応力の温度依存性および粘性発熱	66
5-3-2 DSC測定結果(CTAB18 wt%)	67
5-3-3 相転移温度のずり速度依存性	71
5-3-4 $\Delta_{\text{trs}}H$ 、 $\Delta_{\text{trs}}S$ のずり速度依存性	73
5-3-5 濃度依存性	74
5-4 小括	77
5-5 参考文献	78
第6章 結論	79
謝辞	

第 1 章序論

1-1 メゾスケール構造

日常で手に取るものや目にするものはマクロスケール領域 (1 μm 以上) に属している。一方、研究室で取り扱う原子や分子は、ナノスケール領域 (1-10 nm) に属している。このマクロとナノの間領域はメゾスケール領域 (10-1 μm) と呼ばれている(Fig. 1)。

原子や分子が集合することで形成される結晶は通常、ナノスケールの秩序構造がマクロスケールまで拡張された構造(長距離秩序性)を有し、メゾスケール領域においては秩序性がほとんど見られない。一方で、ミセル、液晶、高分子、コロイド、生体膜、生体分子など所謂ソフトマターと呼ばれる物質はミクロスケールの秩序構造だけでなくメゾスケールの秩序構造(メゾスケール構造)を有している。

メゾスケール構造は、構造単位の大きさから生じる二つの特徴を持っている。一つ目は緩和時間が非常に遅いということである。外部から物質に外場が加わると、一定の時間(緩和時間)が経過した後に平衡状態または定常状態が実現される(外場が静止場であれば平衡状態に、外場が動的場であれば定常状態になる)。粒子の拡散に関する緩和時間 τ のおよその値は、粒子径 L から見積もることができる^[1]。

$$\tau = \frac{6\pi\eta L^3}{k_B T} \quad (1-1)$$

ここで、 η は粘度、 T は温度、 k_B はボルツマン定数である。緩和時間は構造を特徴づける長さの 3 乗に比例する。原子や分子の大きさが 0.1 nm 程度であることから、原子分子の緩和時間は 10^{-12} s 程度である。一方で、メゾスケール構造は、10 nm から 1000 nm 程度であり、緩和時間は 10^{-6} - 10^0 s 程度である。これにより、メゾスケール構造を持つ物質の緩和時間が原子や分子と比べて 10^6 - 10^{12} 倍長いことが理解できる。二つめは、外場に対する応答のしやすさである。物質の剛性率 G は緩和時間と同様に内部構造のスケールからおよその値を見積もることができる^[1]。

$$G = \frac{k_B T}{L^3} \quad (1-2)$$

剛性率は構造を特徴づける長さの 3 乗に反比例する。金属や低分子結晶などでは剛性率の値は 10^{10} - 10^{11} Pa になる。これに対して、メゾスケール構造の場合、剛性率は 1-100 Pa と非常に小さな値を示す。

メゾスケール構造を持つ物質は大きく分けて二つある。一つ目は高分子や生体分子など構成する分子が大きい物質、二つ目は液晶やミセルのように、分子そのものは小さいが、形成された分子集合体が大きい物質である。第 1 章では以下の章で議論する液晶とミセルについて説明する。

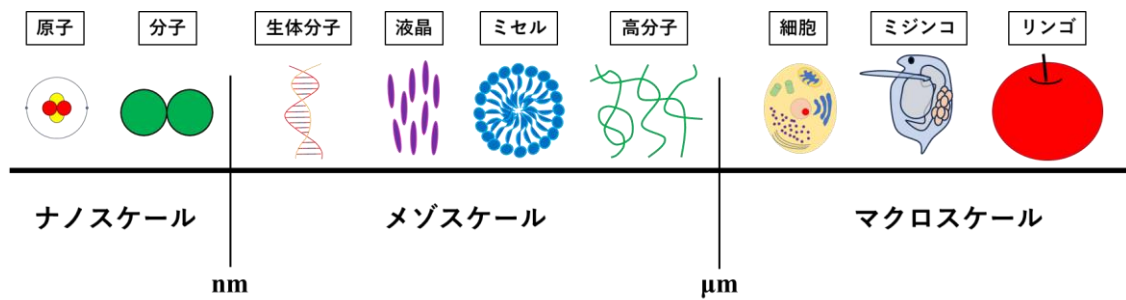
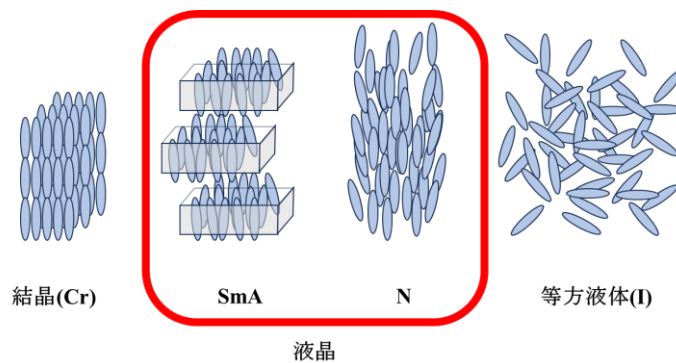


Fig. 1 各サイズ領域の物質。ナノスケール(1-10 nm)、メゾスケール(10 nm-1 μm)、マクロスケール(1 μm 以上)

1-2 サーモトロピック液晶

液晶相は大まかに二つに分けられる。一つ目は、一成分から構成され、熱や圧力の変化によって相転移するサーモトロピック液晶、二つ目は多成分から構成され、温度や濃度、圧力などの変化によって相転移を起こすリオトロピック液晶である。本節ではサーモトロピック液晶について述べる。サーモトロピック液晶は結晶と等方液体の中間相であり、結晶と比較して、分子の重心位置が乱れているが、分子の配向秩序が存在する相である(Fig.2)。サーモトロピック液晶は、重心位置の乱れから大きく二つに分類される。一つ目はネマチック(N)である。N相は、分子の重心位置は等方液相と同じで乱れているが、分子長軸方向に **director** が揃っている相である(**director** は分子の平均配向方向ベクトルである)。二つ目はスメクチック(Sm)相である。Sm相は、層構造を持つ相であり、N相とは異なり、重心位置が一部固定され、分子の長軸方向に **director** が揃っている相である。また、Sm相は層構造内の秩序によって種々の名前がつけられている。Fig.2 に示した Sm相は SmA 相と呼ばれる相であり、Sm相の中で最も無秩序な相であり、分子は層内で自由回転し、重心位置も層に対して垂直方向以外は自由に動く。

サーモトロピック液晶の構造同定は、一般的に偏光顕微鏡観察が用いられることが多い。偏光顕微鏡観察を行うと N相ではシュリーレン模様、Sm相では層構造を形成するため扇状組織模様(ファンテクスチャー)が観察される。Sm相の細かな区別を行う場合は、X線回折実験を行い、Sm相の層間隔および層内の構造を決定して行う^[2]。また、それぞれの液晶相の流動特性を調べる方法として回転型粘度計を用いた粘度測定が用いられる。液晶の粘度測定として特徴的なことは N相の粘度の低さである。特に N-I 転移近傍では N相の粘度は I相の粘度よりも低い^[3]。



	Cr	SmA	N	I
分子配向	3	1	1	0
重心位置	3	1	0	0

Fig. 2 結晶(Cr)、液晶(N、SmA)、等方液相(I)の関係性。表の数字は分子配向の配向している方向の数と重心位置の揃っている方向の数である。

1-3 ミセル、リオトロピック液晶

界面活性剤は水に一定濃度以上溶解するとミセルを形成する。この時の濃度は臨界ミセル濃度(CMC)と呼ばれている。Fig. 3 に水中でのミセル形成の概要図を示す。Fig. 3a は界面活性剤が一部界面に吸着している状態、Fig. 3b は界面全てに界面活性剤が吸着している状態、Fig. 3c は CMC 以上の濃度になり疎水基を内側に向けたミセルが形成された状態である。また、一般的に界面活性剤/水系は体積分率がおよそ 40%を超えるとリオトロピック液晶相を形成する^[4]。

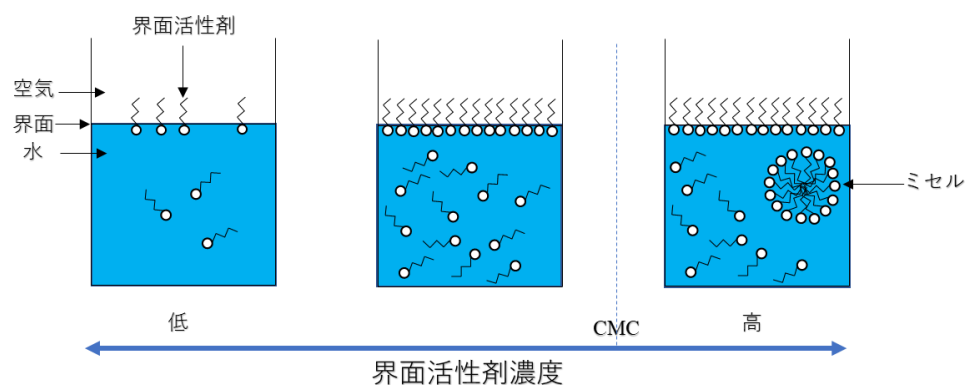


Fig. 3 (a)一部の界面活性剤が空気/水界面に吸着している。(b)空気/水界面すべてに界面活性剤が吸着している。(c)CMC を超えミセルを形成する。

界面活性剤/水系の状態変化の模式図を Fig. 4 に示す。縦軸は温度、横軸は界面活性剤濃度であり右に向かう程界面活性剤の濃度が高くなる。青線は溶解度曲線(ミセルおよびリオトロピック液晶を溶解した状態と考えた場合の溶解度曲線)を示しており、青線より低温の温度域では界面活性剤は水に不溶な状態(ゲル相、コアゲル相)を形成し相分離した状態である。また、この溶解度曲線は T_c 曲線と呼ばれることもある。青線より高温の領域を低濃度から見えていくと、まず、単量体が溶液内に分散した状態をとる。濃度を上昇させ、界面活性剤濃度がある一定の値(CMC)を超えるとミセルを形成する。更に濃度を上昇させると棒状ミセル、ネマチック、ヘキサゴナル、ラメラといった様々な分子集合状態を形成する。以下では各分子集合体の詳細について述べる。

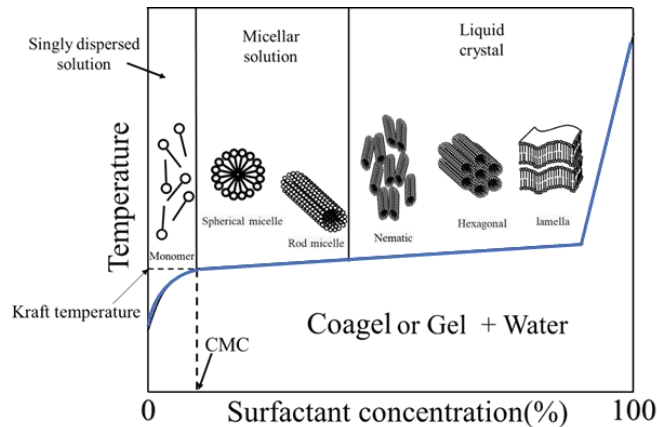


Fig. 4 界面活性剤/水系の状態図の模式図。青線は T_c 曲線を示している。CMC 以上の濃度では、分子集合体（ミセル、リオトロピック液晶）を形成する。 T_c 曲線以下の温度領域ではコアゲル(水和結晶)やゲルを形成する。

・ミセル相

Fig. 5 にミセル相の模式図を示す。ミセル相は上述した通り、CMC 以上の濃度領域において観測される分子集合状態である。ミセルの形状は界面活性剤の疎水基の鎖長の長さと同親水基の大きさに、依存して、球状、棒状、円盤状などの分子集合構造をとる（界面活性剤によっては球状から棒状に成長するものもある）。また、ミセルは溶液中で自由回転しており、等方溶液相である。ミセル相の同定は動的光散乱測定を用いた粒径測定で調べられる。

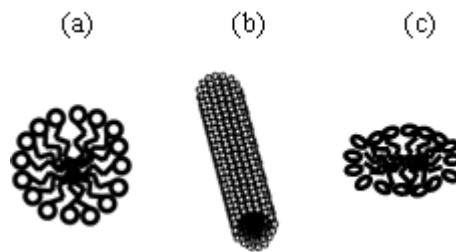


Fig. 5 ミセル相の模式図(a)球状ミセル(b)棒状ミセル(c)円盤状ミセル

・リオトロピックネマチック相

リオトロピックネマチック相はミセル配向が揃った流動層であり、分子配向の揃ったサーモトロピックネマチック相に似た分子集合体である。Fig. 6 にリオトロピックネマチック相のモデル図を示す。この相には二種類の相あり、一つ目は棒状ミセルから構成されたネマチック相で N と呼ばれる。 N はミセル溶液相(L_1)とヘキサゴナル相(H_a)の間の濃度領域で出現する。二つ目は円盤状のミセルから構成されたネマチック相で N_d と呼ばれている。 N_d はヘキサゴナル相(H_a)とラメラ相(L_a)の間の濃度領域で出現する。リオトロピックネマチック相の同定はサーモトロピックネマチックと同様に偏光顕微鏡を用いて行われることが一般的である。

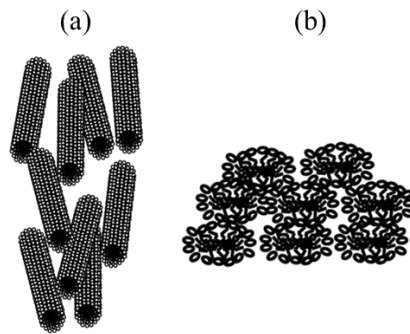


Fig. 6 ネマチック相の模式図(a) 棒状ミセルが形成するネマチック相(b)円盤状ミセルが形成するネマチック相

・ヘキサゴナル相

ヘキサゴナル相(H_a)は棒状ミセルが六方晶に充填した相である(石鹸業界ではミドル相と呼ぶこともある)(Fig. 7)。 H_a 相を形成するミセルの直径は、トランス配座時のアルキル鎖長の1.3-2.0倍の長さで、ミセル間の距離(親水部同士の距離)は8-50Åの範囲である^[5]。ヘキサゴナル相はX線回折研究によると1:1 $\sqrt{3}$:1 $\sqrt{4}$:1 $\sqrt{7}$:1 $\sqrt{12}$ の強度比を持つBragg反射が示される。また、4.8 Åにブロードなピークが観測される^[6]。

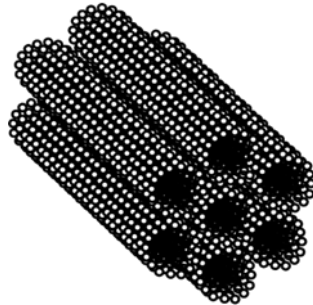


Fig. 7 ヘキサゴナル相の模式図

・キュービック相

キュービック相は名前の通り立方格子を有する分子集合状態であり、単純立方格子(sc)、面心立方格子(fcc)、体心立方格子(bcc)のいずれかの構造を持つ相である(Fig. 8)。大きな区分としてこの相には四種類の構造が存在する。ミセルが規則的に充填されることより形成される相をミセルキュービック相(I_1)と呼ぶ。ミセルキュービック相(I_1)はミセル溶液相(L_1)とヘキサゴナル相(H_a)の間の濃度領域に出現する。また、棒状ミセルの連結または、二重層構造のいずれかによって形成される多孔性で、連結した三次元構造をもつ相を両連続キュービック相と呼ぶ。両連続キュービック相(V_1)はヘキサゴナル相(H_1)とラメラ相(L_a)の間の濃度領域に出現する。

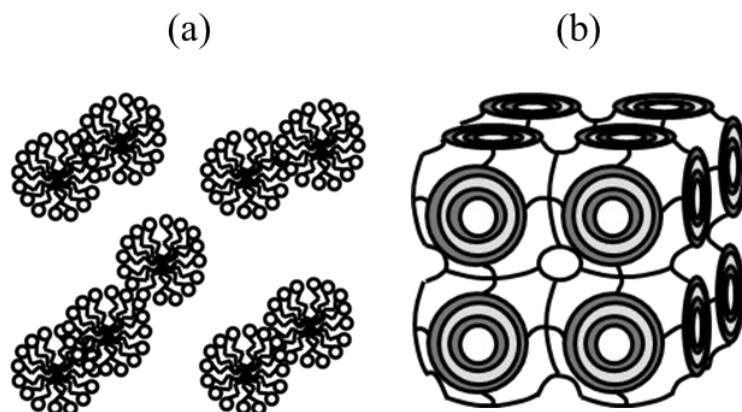


Fig.8 キュービック相の模式図(a)ミセルキュービック相(b)両連続キュービック相

・ラメラ相、ゲル相、コアゲル相

Fig. 9 にゲル相とラメラ相の模式図を示す。ラメラ相は界面活性剤液晶相の中で最も一般的な液晶相であり、石鹸業界ではニート相などと呼ばれることもある。この相は水で隔てられた二分子膜の層状構造をもつ。界面活性剤二分子膜の厚さは、トランス配座時のアルキル鎖長の 1.0-1.9 倍の範囲で変化する^[6]。この相の構造は流動的なアルキル鎖に特徴的な 4.5Å の Bragg 反射に対応する広角 X 線回折ピークによって示される^[7]。一方で水相の厚さは非常に広い範囲で変化する、8-200Å の範囲で変化する。

ゲル相はラメラ相と非常に似ており、水で隔てられた二分子膜の層状構造である。二分子膜間の水の量はラメラ相と比べて少ない。ゲル相は 4.1Å の Bragg 反射に対応するシャープな広角 X 線回折ピークによって示される^[7]。ゲル相は様々な表記法があるがここでは L_{β} と示す。また、ゲル相は層状構造を上から見ると六方晶に充填している。疎水基の流動性はラメラ相よりも低いがアルキル鎖の回転運動は可能である。

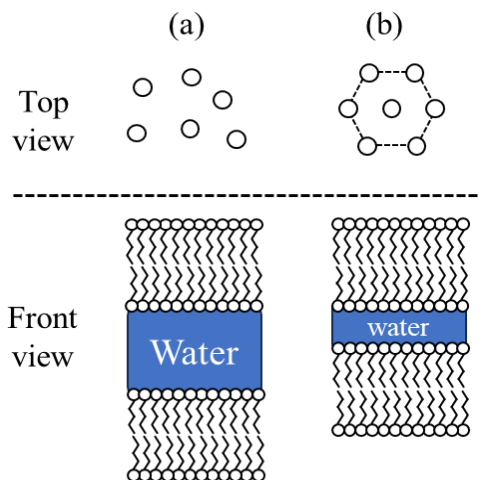


Fig. 9 ラメラ相とゲル相の模式図(a)ラメラ相。(b)ゲル相。ゲル相は層構造の上から見ると六方晶を形成している。

コアゲル相は T_c 曲線以下の領域で最安定な相で、水和結晶とも呼ばれる。コアゲル相は分子自体が傾きより密に充填した相で疎水基の流動性はない。コアゲルの構造は分子種によって異なるが一般には二分子膜に似た層構造を形成する。コアゲル相はCと記述される。ゲル相とコアゲル相の熱的研究は **Kodama** によって詳しく行われており^[8]、ゲル相とコアゲル相の大きな違いは中間水を含むかどうかということが明らかになっている。

1-4 ずり流動下におけるメゾスケール構造

1-1 で示したようにメゾスケール構造は外場に対して容易に変形し、変形した後の緩和が非常に遅い。そのため、外場においてメゾスケールの構造変化を示すことがある。外場のなかでもずり流動場におけるメゾスケールの構造変化はよく知られている^[9-11]。ずり流動場において、メゾスケール構造は容易に変形し、構造破壊や構造再配置が生じる。その結果、形成される構造はずり誘起構造(Shear Induced Structure; SIS)と呼ばれている。また、ずり変形が生じた結果相転移する現象はずり誘起相転移(Shear Induced Transition; SIT)と呼ばれている。

ずり誘起相転移は大きく分けて二種類存在する。一つ目はずり変形を止めるとずり変形前の構造に戻る可逆的な相転移、二つ目はずり変形を止めてもずり誘起構造が保たれる不可逆的な相転移である。前者の可逆な相転移は高分子溶液、ミセル、液晶でよく観測される。一般的に非ニュートン流体として紹介されている事例の大半は可逆的な相転移である。これらの相転移は基本的に相転移前後の相が流動相である。これらの相転移は内部構造が流動方向に配向することが要因である。この相転移は棒状の内部構造を持つ流体で観測される。ずり誘起構造を形成する代表例としては非イオン性界面活性剤 $C_nH_{2n+1}(OC_2H_4)_mOH(C_nE_m)$ /水の二成分系^[9]やカチオン性界面活性剤水溶液に塩を加えた CTAB/NaSal/水の三成分系^[10]が知られている。これらの構造及び流動特性は小角 X 線構造回折実験及び粘度測定を用いて行われており、前者の $C_nH_{2n+1}(OC_2H_4)_mOH(C_nE_m)$ /水の二成分系は 50 wt%でラメラ相を形成する。このラメラ相にずり変形を加えると、ラメラ相を形成する二分子膜が屈曲し、多重ベシクル膜のみで充填された構造を形成すると報告されている(Fig. 10)。このずり誘起転移は一般にラメラ-オニオン転移と呼ばれている。後者の CTAB/NaSal/ H₂O の三成分系は棒状ミセルが分子長軸方向に成長した紐状ミセルを形成す

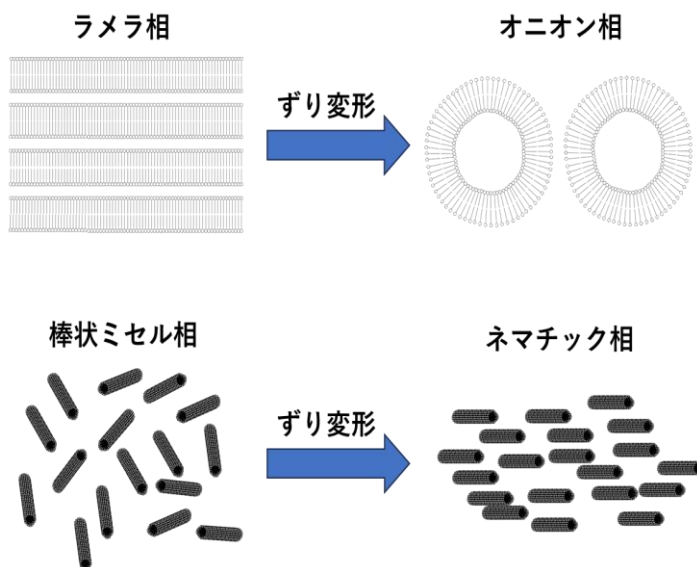


Fig. 10 ずり変形によって生じる相転移の模式図。上図; ラメラ-オニオン転移。
下図; 棒状ミセル-ネマチック転移。

る。この紐状ミセルにずり変形を加えると、紐状ミセルが流れ方向に整列し、ネマチック相を形成すると報告されている(Fig. 10)。この、ずり変形によってネマチック相を形成する転移は棒状のメゾスケール構造を有する系でよく報告されている^[10-12]。

不可逆な相転移はアモルファスや等方性溶液にずり変形を加え結晶相が生じた時に多く観測される^[13]。この現象の一般的に、ずり変形はアモルファスあるいは等方性溶液の核生成のエネルギー障壁を低下させ、結晶核を形成と結晶成長を加速させることによって生じると理解されている^[14]。この時に形成される結晶は構成成分の内部構造と秩序に対するずり変形の方角によって決定される。これらの研究はずり変形下における X 線構造回折実験によって行われている。

1-5 本研究の目的および構成

分子集合体は、温度や濃度に依存して様々なメゾスケールの秩序構造を形成することが知られている。例えば、界面活性剤/水系においては、濃度や温度に依存して棒状ミセルの方向が一軸方向に揃うネマチック相や棒状ミセル相が六方晶に充填されたヘキサゴナル相などが現れることがこれまでの研究で明らかになっている^[1-4]。しかし、このようなメゾスケールの構造変化が、ナノスケールの隣り合う分子配列や分子配置の乱れ度合が変化する「相転移」と同様の枠組みで議論することができるかという点については明確な答えは出ていない。相転移の分類については、エーレンフェストの分類法が一般に受け入れられており、この分類法では自由エネルギーの微分が不連続性を持つかどうかに基づいて評価されている。これまでにメゾスケール秩序構造変化に対する詳細な熱力学的変化の議論はあまり行われてこなかった。また、メゾスケール構造はずり流動場を印加によって顕著な変化が誘起されることが知られていたが、ずり流動場の印加によって熱力学的安定性がどのように変化するかを追求するような実験的な研究はほとんど行われてこなかった。そこで、本研究では、メゾスケールの構造変化が知られている界面活性剤 **Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)**/水系と液晶物質 **4-cyano-4'-n-octylbiphenyl (8CB)**について、詳細かつ新規の熱量測定を行い、メゾスケール構造の変化と熱力学量変化の関わりについて調査した。

本研究は3つの研究内容によって構成されている。1つ目(博士論文第3章に対応)は、分子集合体が濃度によってどのように変化するかを転移挙動の変化から明らかにすることを目的として、カチオン性界面活性剤 **CTAB**/水系について、示差走査熱量計および断熱型熱量計を用いた熱量測定を行った。2つ目(博士論文第4章に対応)は、ずり変形下で現れる秩序構造の相転移熱力学量を測定することを目的として、新しくずり機構を備えた示差走査熱量計(**Shear-DSC**)を開発し、ずり変形によって転移挙動が変化することがよく知られている液晶物質 **4-cyano-4'-n-octylbiphenyl (8CB)**について熱量測定を行った。3つ目(博士論文第5章に対応)は、開発した **Shear-DSC** を用いて、**CTAB**/水系について結晶(**CTAB** 結晶と水溶液が共存する状態)とメゾスケール秩序相(棒状ミセル相、ネマチック相)の間の転移挙動がずり流動印加によってどのように変化するかを調べた。

1-6 参考文献

- [1] T. Hajime, The University of Tokyo / UTokyo OCW The Global Focus on Knowledge Lecture Series Copyright, 2015.
- [2] C. Haege, S. Jagiella and F. Giesselmann, *ChemPhysChem*, 2019, **20**, 2466.
- [3] Ch. Gaehwiller, *Mol. Crystal. Liq. Cryst.*, 1973, **20**, 301.
- [4] T. Cosgrove, 「コロイド科学 基礎と応用 第二版」(東京化学同人,2014).
- [5] K. Himberg, et al.,[応用界面・コロイド化学ハンドブック 第一版](株式会社 NTS,2006).
- [6] Y. Kaneko, et al., *Int. J. Polym. Sci.*, 2012, 684278.
- [7] K Tanaka, et al., *Japan Oil Chemists Society*, 2015, **15**, 1.
- [8] M. Kodama, et al, *Phys. Chem.*, 1990, **94**, 815-819.
- [9] T. Kato, *Acc. Mater. Surf. Res.*, 2019, **4**, 2, 39-49.
- [10] E. Cappelaere, J. Berret, J. Decruppe, R. Cressely, P. Lindner, *Physical Review E*, 1997, **56**, 1869-1878.
- [11] R. Kadar, S. Spirk and T. Nypelo, *ACS NANO*, 2021, **15**, 7931-7945.
- [12] P. Ekwall, L. Mandell and P. Solyom, *J. Colloid Interface Sci.*, 1971, **35**, 519-528.
- [13] V. Rathee, R. Krishnaswamy, A. Pal, V. Raghunathan, M. Clerc, B. Pansu and A. Sood, *PANA*, 2013, **110**, 14849.
- [14] A. Onuki, *J. Phys. Condens. Matter*, 1997, **9**, 6119.

第2章 測定原理および使用装置

2-1 示差走査熱量計

示差走査熱量計(DSC)は、熱量測定装置の一つであり、試料の吸熱・発熱に伴う熱流の変化を検知し、物質の融解、結晶化、ガラス転移といった相転移現象をはじめ、高分子の硬化反応や重合反応といった化学反応を観測できる装置である。測定方法としては測定試料と参照物質を同じ炉内で温度環境が同じ場所に置いたうえで、温度を一定速度で変化させた時に生じる基準物質と試料の温度差を測定することで、試料が状態変化する温度(T_{trs})、状態変化に伴うエンタルピー変化($\Delta_{\text{trs}}H$)、エントロピー変化($\Delta_{\text{trs}}S$)を導出する装置である。熱量測定としてDSCが優れている点の一つとして早い走査速度で測定できることがある。速い走査速度で測定することで熱力学的に準安定な相への相転移や安定化しやすい過冷却相のガラス転移を観測することが出来る。

DSCの概要図をFig. 1に示す。測定試料が封入されているサンプルセルと基準試料が封入されているリファレンスセルを中心として、周囲をヒーターブロックで取り囲む構造となっている。サンプルセルとリファレンスセルには温度差を測定に熱電対またはペルチェ素子を取り付けられ、ヒーターブロックには温度変化させるためのヒーター線が取り付けられている。また、サンプルセルには試料温度を測定するための温度計が取り付けられている。サンプルセルとリファレンスセルの位置関係は左右対称となっており、同様の温度環境に置かれている。DSC測定の実際は以下のようにになっている^[1]。

昇温測定中の参照物質測温部(r)とヒーターブロック(h)間の熱流束(dq_r/dt)は、(2-1)になる。

$$\frac{dq_r}{dt} = C_{\text{rm}} \frac{dT_{\text{rm}}}{dt} + C_r \frac{dT_r}{dt} = \frac{1}{R_r} (T_h - T_{\text{rm}}) \quad (2-1)$$

ここで T_r は参照物質の温度、 T_{rm} は参照物質測部の温度、 C_r は参照物質の熱容量、 C_{m} は参照物質測部の熱容量、 R_r は参照物質と参照物質測温部間の熱抵抗である。(2-1)の第一項は参照物質と参照物質測部の単位時間当たりの温度変化にそれぞれの熱容量を掛けることで熱流束(dq_r/dt)をもとめており、第二項はニュートンの冷却測から熱流束(dq_r/dt)を求めている。試料側も状態変化生じていない領域では同様である。

$$\frac{dq_s}{dt} = C_{\text{sm}} \frac{dT_{\text{sm}}}{dt} + C_s \frac{dT_s}{dt} = \frac{1}{R_s} (T_h - T_{\text{sm}}) \quad (2-2)$$

ここで T_s は測定物質の温度、 T_{sm} は測定物質測部の温度、 C_s は測定物質の熱容量、 C_{sm} は測定物質測部の熱容量、 R_s は試料物質と試料物質測温部間の熱抵抗の熱抵抗、 dq_s/dt は試料物質測温部とヒーターブロック間の熱流束である。

装置の参照物質と測定物質は対称に配置できているのならば、両者の熱的環境が同じとみなせる。(2-3)と(2-4)という関係を仮定することができる。

$$C_{\text{rm}} = C_{\text{sm}} = C \quad (2-3)$$

$$R_r = R_s = R \quad (2-4)$$

したがって測定試料と参照物質間の熱流束(dq/dt)は

$$\frac{dq}{dt} = \frac{dq_r}{dt} - \frac{dq_s}{dt} = C_r \frac{dT_r}{dt} - C_s \frac{dT_s}{dt} = -\frac{1}{R}(T_{rm} - T_{sm}) = -\frac{1}{R}\Delta T \quad (2-5)$$

と表すことが出来る。ここで ΔT は T_{rm} と T_{sm} の差分であり、この値は熱電対によって計測される。熱電対のゼーベック係数を α 、起電力差を ΔV とすると

$$\Delta T = \frac{\Delta V}{\alpha} \quad (2-6)$$

と表すことができる。(2-1)(2-2)式より

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\Delta V}{\alpha R} = A\Delta V \quad (2-7)$$

ここで $A(1/\alpha R)$ は装置定数と考えることができる。

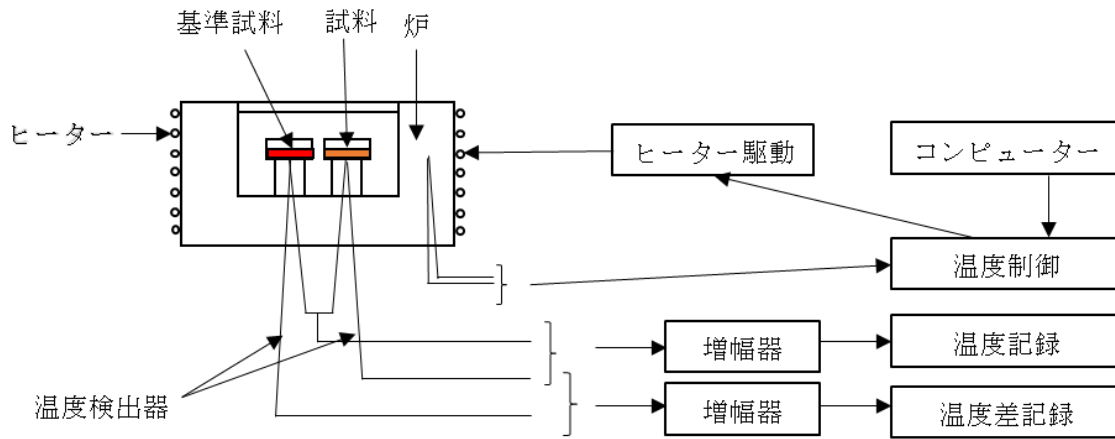


Fig. 1 DSC の概要図

以上の前提を踏まえると、参照物質と測定物質の温度差(ΔT)を熱電対によって測定した際の起電力差(ΔV)から、装置定数(A)を用いて熱流束(dq/dt)の値を得ることができる。

Fig. 2 に試料を昇温測定したときに融解挙動が起きた際の熱流束と温度の依存性 (DSC 曲線) を示す。融解開始前までは、参照物質と測定物質の温度差(ΔT)は温度に依存しない。融点付近になると潜熱のため融解が終了するまで試料温度は変化しない。そのために参照試料と測定物質の温度差(ΔT)が大きくなる。融点が終了すると、試料の温度は再び上昇を開始するが、試料温度は参照物質の温度よりも低いため、より多くの熱量が流入することになり、測定物質と参照物質の温度差が融解前と同様に一定となる。以上のプロセスによって、熱流束にはピーク状の信号が生じることになり、ここから融解に関与していない成分を取り除けば融解熱 $\Delta_{ms}H$ が求められる。相転移を特徴づける温度として DSC ピークの開始温度 T_i 、捕外開始温度 T_e 、ピークトップ温度 T_p の 3 種類がある。どの温度を相転移温度とみなすかは相転移の次数によって異なる。例えば、一次相転移の場合、試料温度が時間変化しないときが相転移温度とみなせるので、DSC 曲線が直線的に変化する部分を補正した外挿

温度(T_0)を相転移温度とみなすことが妥当であると考えられる。一方、潜熱を含まない高次転移の場合は転移が広い温度範囲にわたっている。これに伴って熱容量が連続的に変化するため相転移温度としては T_p を採用する方が妥当と考えられる。

相転移エンタルピー $\Delta_{\text{trs}}H$ 、相転移エントロピー $\Delta_{\text{trs}}S$ はベースラインを取り除いた後のピークの大きさから求められる。例として、時間範囲(t_i - t_f)でピークが観測された場合を考える。実測した熱流束(dq/dt)から相転移に寄与しない熱流束(dq_{base}/dt)の影響を取り除き、時間(t)に対して積分することで状態変化に伴う相転移エンタルピー($\Delta_{\text{trs}}H$)を得ることができる。

$$\frac{dq_{\text{trs}}}{dt} = \frac{dq}{dt} - \frac{dq_{\text{base}}}{dt} \quad (2-8)$$

$$\Delta_{\text{trs}}H = \int_{t_i}^{t_f} \frac{dq_{\text{trs}}}{dt} dt \quad (2-9)$$

ここでは相転移に寄与している熱流束(dq_{trs}/dt)である。

相転移エントロピー $\Delta_{\text{trs}}S$ の場合は熱流束を温度で除した後、時間(t)に対して成分することで求めることができる。

$$\Delta_{\text{trs}}S = \int_{t_i}^{t_f} \frac{dq_{\text{trs}}/dt}{T} dt \quad (2-10)$$

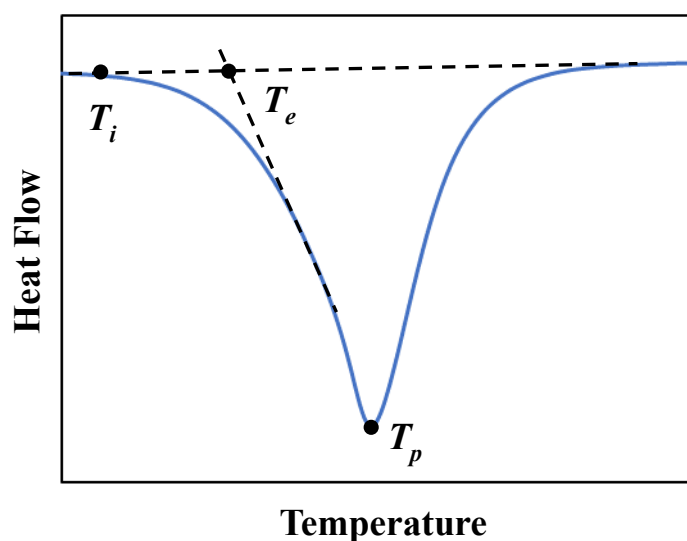


Fig. 2 DSC 曲線模式図

2-2 断熱型熱量計

断熱型熱量計は、熱量測定装置の一つであり、断熱状態に置かれた試料に熱量 Q を加え、温度上昇 ΔT を精確に測定することで、試料の熱容量 C を求める装置である。DSC と同様に物質の融解、結晶化、ガラス転移といった相転移現象をはじめ、高分子の硬化反応や重合反応といった化学反応を観測できる装置である。断熱型熱量計は後に説明するように熱量を印加した後、熱平衡状態になるまで待機する。そのため、潜熱を含む一次相転移の相転移温度はどの物理的手法よりも正確に観測することが出来る。また、熱容量を正確に測定するという点から DSC よりも高次の相転移を正確に観測することが出来る。ただし、欠点としては熱平衡状態になるまで待機すると条件から熱力学的に準安定な相の相転移を観測することは難しい。また、熱量 Q を正確に測定するという条件のため、降温測定を行うことはできない。

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \quad (2-11)$$

Fig. 3 に研究室既設の断熱型熱量計^[2]の概要図を示す。宙づりにされた試料容器と三個の金属容器（断熱シールドおよび輻射シールド）が入れ子構造をとり、真空ジャケットに入れられている。断熱シールド、輻射シールド、真空ジャケットは、いずれも試料を断熱に保つための機構である。真空ジャケットはさらにガラス製のデュワー瓶に入れられ、デュワー瓶と真空ジャケットの隙間に液体窒素を入れる。試料は試料容器になるよう封入した。温度測定は、試料容器に取り付けた Rh-Fe 抵抗温度計の抵抗値をブリッジ[ASL/F700]を用いた四端子法によって測定して校正表を基に温度に換算した。加熱はソースメーター [KEITHLEY2401] による直流加熱を採用し、印加した熱量を精確に測定するため三端子法を採用し、計測した。

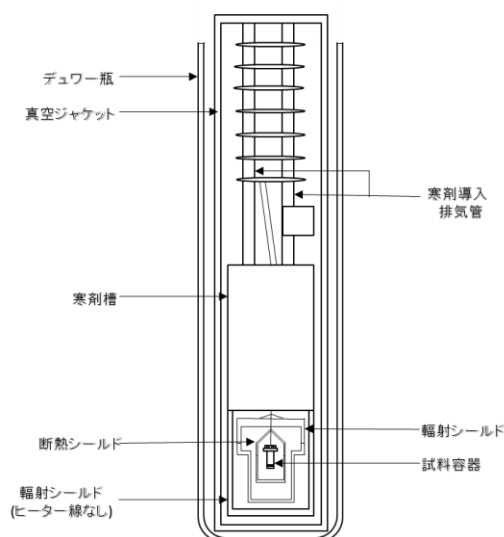


Fig. 3 断熱型熱量計概要図

測定中の試料温度の時間変化を模式的に Fig. 4 に示す。加熱前の試料は断熱条件下に置かれており、試料は温度一定の熱平衡状態にある。はじめにこの時の温度(T_1)を測定する。次に熱量(Q)を印加する。エネルギーを印加した後、再び試料が熱平衡状態に達するまで待機し、この時の温度(T_2)を測定する。断熱条件下であれば加えられた熱量(Q)はすべて試料の温度上昇に使われるので式(2.11)から熱容量 C が得られる。

$$C = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{Q}{\Delta T} \quad (2-12)$$

この時の熱容量 C は T_1 から T_2 に上げるための平均熱容量であり、近似的に $(T_2 + T_1)/2$ の温度の値とみなすことができる。

実際の測定では試料を完全な断熱状態に維持することは難しく、わずかな差の熱流入が存在するため、熱平衡状態にあっても試料温度は時間変化に伴って緩やかに下降または上昇する。この温度変化率のことを温度ドリフトという。温度ドリフトを考慮すると、 T_1 、 T_2 の取り方が変わり、加熱前後の熱平衡状態とみなせるデータ点それぞれ最小二乗法を用いて直線内挿した式に加熱時間の中間(t_m)を代入したとき得られる値を T_1 、 T_2 とみなす。試料の熱容量 C_{sample} を得るには、あらかじめ空の試料容器の熱容量 C_{empty} を測定しておいた上で、試料を入れたときの熱容量の測定値 C_{total} から C_{empty} を差し引けばよい。

$$C_{\text{sample}} = C_{\text{total}} - C_{\text{empty}} \quad (2-13)$$

相転移エンタルピー $\Delta_{\text{trs}}H$ は試料の熱容量 C_{sample} から相転移に関与しない熱容量 C_{base} を取り除いた C_{ex} を温度に対して積分することで求めることができる。

$$\Delta_{\text{trs}} H = \int_{T_i}^{T_f} C_{\text{ex}} dT \quad (2-14)$$

ここで T_i および T_f はそれぞれ相転移が開始した温度と相転移が終了した温度である。相転移エンタルピー $\Delta_{\text{trs}}H$ は相転移に寄与した熱容量 C_{ex} を温度で割った後、温度に対して積分することで求めることができる。

$$\Delta_{\text{trs}} S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_{\text{ex}}}{T} dT \quad (2-15)$$

ここで C_{base} は相転移に関与しない試料の熱容量である。

潜熱を伴う相転移の場合、相転移エンタルピー $\Delta_{\text{trs}}H$ は実測した熱容量から求めず、印加した熱量 E_{input} の総和から相転移中の熱漏れと相転移に関与しない試料容量 C_{base} および空セル C_{empty} の熱容量から求めた熱量を差し引くことで求めることができる。

$$\Delta_{\text{trs}} H = \sum_T \left(E_{\text{input}} - (C_{\text{base}} + C_{\text{empty}}) \times \frac{dT}{dt} \times \Delta t \right) - \int_{T_i}^{T_f} (C_{\text{base}} + C_{\text{empty}}) dT \quad (2-16)$$

相転移エントロピー $\Delta_{\text{trs}}S$ は(2-21)の各項を温度で割ることで求めることができる。

$$\Delta_{\text{trs}} S = \sum_T \left(\frac{E_{\text{input}}}{T} - \frac{(C_{\text{base}} + C_{\text{empty}}) \times \frac{dT}{dt} \times \Delta t}{T} \right) - \int_{T_i}^{T_f} \frac{(C_{\text{base}} + C_{\text{empty}})}{T} dT \quad (2-17)$$

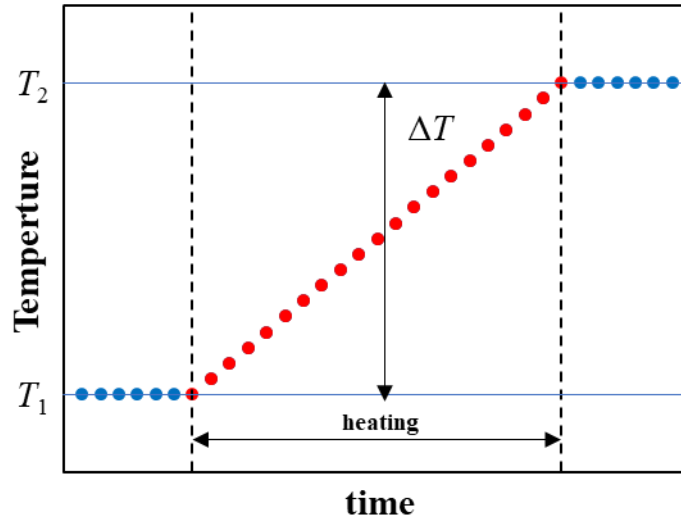


Fig. 3 理想的な断熱下における測定の概要図。熱量を印加してないとき、温度が時間に依存して変化しない。

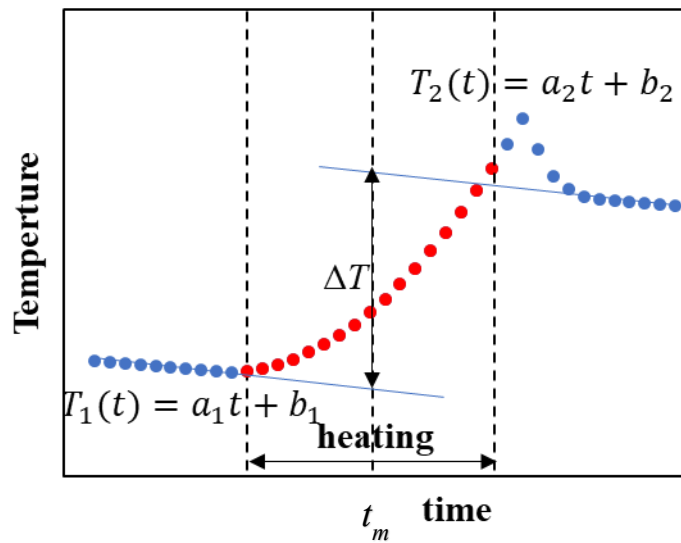


Fig. 4 実際の測定における測定の概要図。熱量を印加してないとき、温度が時間に依存して変化する。熱容量を求める際は加熱前後の熱平衡状態とみなせるデータ点それぞれ最小二乗法を用いて直線内挿した式に加熱時間の中間(t_m)を代入したとき得られる値を T_1 、 T_2 とみなす。

2-3 回転型粘度計

回転型粘度計は粘度計の一つであり、回転体を流体に浸し、一定速度で回転体を回転させその時に発生するトルクを測定することで流体の流れにくさである粘度を求める装置である。また、回転体の速度を変更することで回転速度の速さによって粘度が異なる非ニュートン流体の粘度を調べることが出来る。

本研究で用いた共軸二重円筒型粘度計の概要図を Fig. 5 に示す。内部円筒のシャフト部分は粘度を測定するためのトルクセンサーを経由してずり変形の動力となるステッピングモーターに接続している。外部円筒は熱浴に囲まれている。熱浴の温度はペルチェ素子によって制御されている。測定では外筒と内筒の間隙を測定試料で満たした状態で、内筒を回転させ流体にずり変形を加え、その時の角速度 ω と筒間に発生したトルク τ を計測することで粘度 η 、ずり応力 σ 、ずり速度 $\dot{\gamma}$ を算出している。ずり変形とは、2枚の平行平面の間に流体を挟み、下面を固定した状態で上面を下面に対して平行な方向に移動させたときに試料に加わる変形である。共軸二重円筒型粘度計の場合、上面が内筒、下面が外筒に対応する。

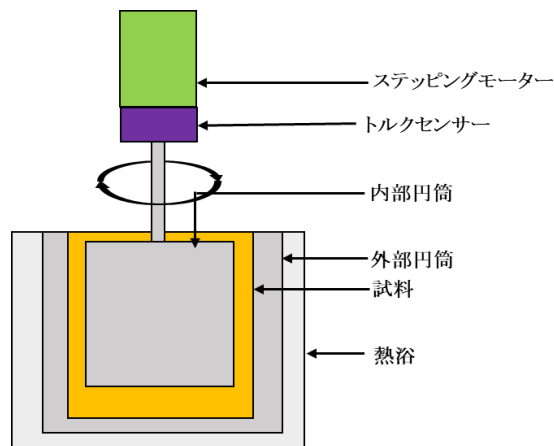


Fig. 5 共軸二重円筒型粘度計の概要図

このような変形を試料に加えると、試料は面間隔と体積を保ったまま、内筒の移動方向に引き延ばされる。このとき試料の変位量は外筒からの距離に比例する。そのため、ずり変形の尺度は上面の変位量 x を面間隔 h で除したずりひずみ γ で示される。

$$\gamma = \frac{\Delta x}{h} \quad (2-18)$$

また、ずり変形を行う際に上面の動く方向と逆方向に力が発生する。この力をずり応力 σ という。共軸二重円筒型粘度計の場合^[3]、ずり応力 σ は

$$\sigma = \frac{\tau}{2\pi R_b^2 h} \quad (2-19)$$

で表される。また、ずり流動下では物体中には面間隔方向に速度勾配が生じる。この速度勾配をずり速度 $\dot{\gamma}$ といい、共軸二重円筒型粘度計の場合

$$\dot{\gamma} = \frac{2\omega}{1 - \left(\frac{R_b}{R_c}\right)^2} \quad (2-20)$$

で表される。ここで R_b は内筒の半径、 R_c は外筒の半径である。ずり応力 σ をずり速度 $\dot{\gamma}$ を除いたものが粘度 η である。

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} = \frac{\tau}{4\pi\omega h} \left(\frac{1}{R_b^2} - \frac{1}{R_c^2} \right) \quad (2-21)$$

ここで h は円筒の高さである。

2-4 粉末 X 線回折装置

粉末 X 線回折装置(PXRD)は、結晶構造を分析するための実験装置であり、主に粉末状の結晶試料を測定対象とする。単結晶 X 線回折装置と異なり、結晶試料が単結晶である必要がない。粉末 X 線回折装置(PXRD)は、結晶中の原子配列に基づいて X 線が回折される現象を利用して、試料の結晶構造や格子定数、結晶の位相情報を取得することで結晶の周期性を調べる。

Fig. 6 に粉末 X 線回折装置の概要図を示す。X 線源と試料ホルダーと検出器の 3 つの部分で構成されている。X 線源は固定されている。その一方で試料ホルダーと検出器は測定対象に応じて可動するようになっている。測定時は測定対象となる物質を粉末状態にし、ガラスセルに乗せ、試料の表面を平滑に整えたのち試料ホルダーに配置する。測定時には、X 線が試料に照射され、サンプルホルダーと検出器が移動してサンプル面との角度が θ 、検出器との角度が 2θ になるように調整される。X 線は結晶格子面で反射され、その反射波が互いに干渉し、ブラッグの条件において光路差が波長の整数倍の時に最も強め合う^[4]。

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2-22)$$

ここで d は格子面間隔、 λ は X 線の波長、 θ はブラッグ角、 n は整数である。X 線回折強度をブラッグ角 θ に対してプロットするとブラッグの条件に合った角度がピークとして検出される。

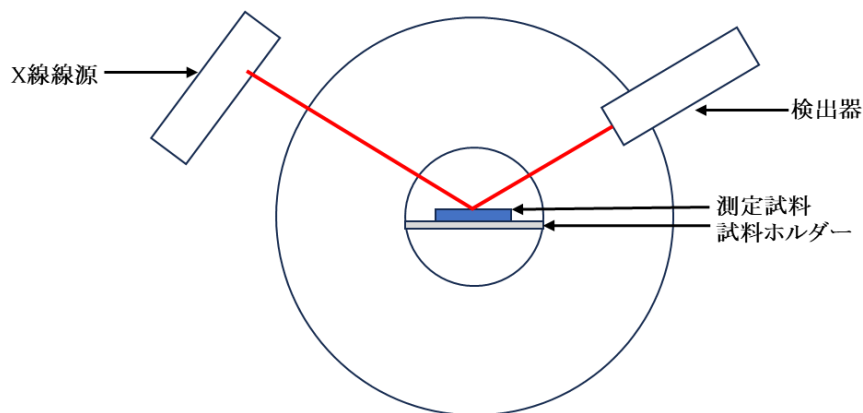


Fig. 6 粉末 X 線回折装置図

2-5 参考文献

- [1] K. Saito, T. Atake and Y. Saito, *Netsu Sokutei*, 1987, **14**, 2-11.
- [2] H. Suzuki, A. Inaba, J. Krawczyk and M. Massalska-Arodz, *J. Chem. Thermodyn.*, 2008, **40**, 1232–1242.
- [3] 日本レオロジー学会 編 「第一版 新講座レオロジー」(一般社団法人日本レオロジー学会, 2014).
- [4] Y. Sugahara, *the Chemical Society of Japan*, 2020, **70**, 3.

第3章 CTAB/水系の熱力学特性と相挙動

3-1 導入

Cetyltrimethylammonium bromide(CTAB)はカチオン性の界面活性剤であり(Fig.1)、水との二成分系において CTAB 濃度に依存して様々な分子集合体(ミセル、棒状ミセル、ネマチックなど)を形成することが知られている^[1]。これらの分子集合体は金ナノロッドやメソポーラスシリカなど特異なサイズや形状の化合物の合成に用いられており、工業的に利用されている^[2-4]。また、CTAB にサリチル酸ナトリウム(NaSal)と水を加えた 3 成分混合系では紐状ミセルという棒状ミセルが長軸方向に伸びたミセルを形成することが知られている^[5-7]。この紐状ミセルはずり流動下でネマチック相に相転移することが報告されており、そのメカニズムなど基礎化学の面でも注目されている^[8-10]。ずり流動下の三成分混合系の相挙動は作用因子が多いため、そのメカニズム解明は容易ではないが、基本的な理解としては界面活性剤と水の二成分系の熱力学的知見が主軸となる。CTAB/水系の相挙動はこれまでに様々な手法で調査されている^[11-14]。

CTAB 3.3×10^{-4} wt%(CMC;ミセルを形成する濃度)を超えると CTAB の疎水基が内側に向けて凝集した球状ミセル(L_1)を形成する^[5]。球状ミセルは動的光散乱法によるサイズ測定によって同定することが出来る。CTAB/水系が形成する球状ミセルのサイズは半径 26 \AA である。CTAB 11 wt%以上を超えると球状ミセルが一軸方向に成長し、棒状ミセル(L_1)を形成する。棒状ミセルは球状ミセルと比較すると粘度が大きいため、粘度測定によって同定することが出来る^[15-17]。CTAB 16 wt%を超えると棒状ミセルが一軸方向に配向し、ネマチック相(N)が形成される。この N 相は、偏光顕微鏡で観察されるシュリーレン模様によって同定されている。また、N 相は 319 K で L_1 (ミセル相)に転移する^[18-19]。CTAB 30 wt%を超えると棒状ミセルが六方晶に充填され、ヘキサゴナル相 (H_α) が形成される。 H_α 相は、偏光顕微鏡で観測される扇状のテクスチャや、小角 X 線散乱 (SAXS) 測定で得られる(1 0)、(1 1)、および(2 0)の Bragg 反射によって同定されている^[20]。 H_α 相は、濃度にも依存するが 50wt%では 458 K で L_1 に転移する。CTAB 78 wt%を超えると、2次元単斜晶相 (M_α : 変形六方晶相と呼ばれることもある)を形成する。 M_α 相では H_α 相で観測されていた(1 1)、(2 0)に加え(1 0)が二つに分裂した(1 0)、(0 1)の Bragg 反射によって同定されている^[20]。CTAB 83 wt%を超えると、キュービック相 (Q_α)を形成する。キュービック相は(2 2 0)および(2 1 1)の Bragg 反射によって同定されている。 M_α は 335K 以上の温度で Q_α に変化する^[20-21]。89 wt%を超えると、二分子膜で知られるラメラ相 (L_α)が形成される。 L_α 相では(1 0 0)の Bragg 反射が現れる^[20]。 T_c 曲線 (溶解度曲線)は、CTAB 濃度が 60 wt%を超えると増加する(それぞれ 78 wt%と 89 wt%で 311 K と 333 K)。 T_c 曲線 (ミセルおよびリオトロピック液晶を溶解した状態と考えた場合の溶解度曲線)以下の領域では、水と結晶の二相共存領域を形成する。この二相共存領域で形成される結晶はコアゲル相とも呼ばれる^[23-24]。

CTAB の溶解温度は、水溶液中で CTAB が結晶化する温度であり、CMC から CTAB 60

wt%の濃度範囲では 298 K でほぼ一定であるが CTAB 60 wt%を超えると徐々に増加する (78 wt%で約 311 K、89 wt%で約 333 K)。溶解温度以下では水と結晶の二相共存領域を形成する。この二相共存領域で形成される結晶はコアゲル相とも呼ばれる^[23-24]。

これまでに様々な CTAB/水系の相図が提案されてきたが^[18-25]、二相共存領域における報告がこれまでにない。本研究では、各相の熱力学的安定性が温度や濃度によってどのように変化するかを明らかにすることを目的とし、示差走査熱量計および断熱型熱量計を用いた熱量測定を行い新たな相図の作製を行った。

Br-

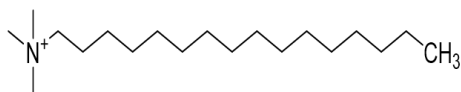


Fig. 1 Cetyltrimethylammonium bromide(CTAB)

3-2 実験

本研究では富士フィルム和光純薬より購入した CTAB(98%)と蒸留水を測定試料に用いた。CTAB は acetone と methanol の混合溶媒(6:1)を用いて再結晶した後、真空乾燥機で脱水したものを用いた。DSC 測定は、DSC8230 (リガク)を用いて、濃度範囲 2-100 wt%、温度範囲 235-395 K、走査速度 3 K min⁻¹、乾燥 N₂ flow 50 mL min⁻¹、で行った。断熱法による熱量測定は研究室既設の断熱型熱量計を用いた^[26]。測定条件は濃度範囲 2-32 wt%、温度範囲 78-330 K で行った。

3-3 DSC 測定結果

3-3-1 DSC 測定結果の典型例(CTAB 32 wt%)

DSC 測定結果の典型例として CTAB 32 wt%の結果を Fig. 2 に示す。縦軸は熱流束を CTAB の重さ当たりで規格化したもので、横軸は温度である。A の測定は 330 K から測定を開始し、270 K まで降温し、その後 330 K まで昇温した結果である。降温過程では 285 K で発熱ピーク、昇温過程では 285 K で吸熱ピークが観測された。B の測定は 330 K から測定を開始し、240 K まで降温し、その後 330 K まで昇温した結果である。降温過程では 285 K と 255 K で発熱ピーク、昇温過程では 255 K で発熱ピーク、273 K と 297 K で吸熱ピークが観測された。相転移エンタルピー $\Delta_{\text{trs}}H$ (水 1mol あたり) と相転移温度から 255 K で観測された発熱ピークと 273 K で観測された吸熱ピークはそれぞれ過冷却水の結晶化と氷の融解であると考えられる。295 K で観測された吸熱ピークは過去の相図^[25]を参考にすると結晶(C)と水の二相共存状態(C+solution)から H_{α} への相転移であると考えられる。285 K で観測された発熱ピークは 297 K で観測された吸熱ピークと比較すると転移温度が異なるだけでなく $\Delta_{\text{trs}}H$ (CTAB 1mol あたり) も半分以下であり、別の相転移であることが示唆された。A の測定では、水の結晶化が起こる前に降温測定を止めて、昇温測定を行うと 285 K の相転移が可逆的に観測されたことから、結晶化のような自発的な非平衡転移ではなく平衡相転移であることが分かる。したがって、285 K で観測された発熱ピークは何らかの準安定相への転移であると考えられる。Fig. 3 はスクリー瓶に封入した CTAB 12 wt%の試料に様々な熱処理を加えた時の写真であり、それぞれ(a)は 330 K まで昇温した試料、(b)は(a)を 273 K まで降温した試料、(c)は(b)を 1 週間静置した試料の写真である。写真を見ると(a)は無色透明、(b)は白色懸濁、(c)は結晶析出していることが分かる。これらのことから 285 K で観測された発熱ピークは H_{α} 相から準安定相への転移、297 K で観測された吸熱ピークは C + solution - H_{α} 転移であると考えられる。CTAB よりも疎水基の炭素数が 2 個長い OTAB $[(C_{18}H_{37})N(CH_3)_3Br]$ /水系でも類似した準安定相が報告されている^[27-28]。この報告による相同定を採用して準安定相を準安定ゲル相と同定していたことから本論でもこの準安定相をゲル相 (L_{β}) と称することにした。

最後に昇温時に 255 K で観測された発熱ピークについて考える。255 K で観測された発熱ピークは何らかの自発的な安定化だと考えられる。これは $\Delta_{\text{trs}}H$ の大きさから準安定相が追加的に安定化したためと考えられる。

以上の結果により、CTAB/水系 (32 wt%) の相(240-330 K)は、 H_{α} 、 L_{β} 、C + solution、C + ice の 4 種類であることが考えられ、各相の安定性の関係は Fig. 5 のようになると結論づけられた。以上をまとめると 330 K (H_{α}) から降温すると 275 K で L_{β} に転移した後に 250 K で過冷却水が結晶化し、それと同時に大部分の L_{β} は C に安定化する。240 K から昇温すると 255 K で残った L_{β} が安定化して C になり、273 K で氷が融解する。273 K 以上では C と水が共存する二相共存状態(C + solution)になり、297 K で H_{α} 相に戻る。

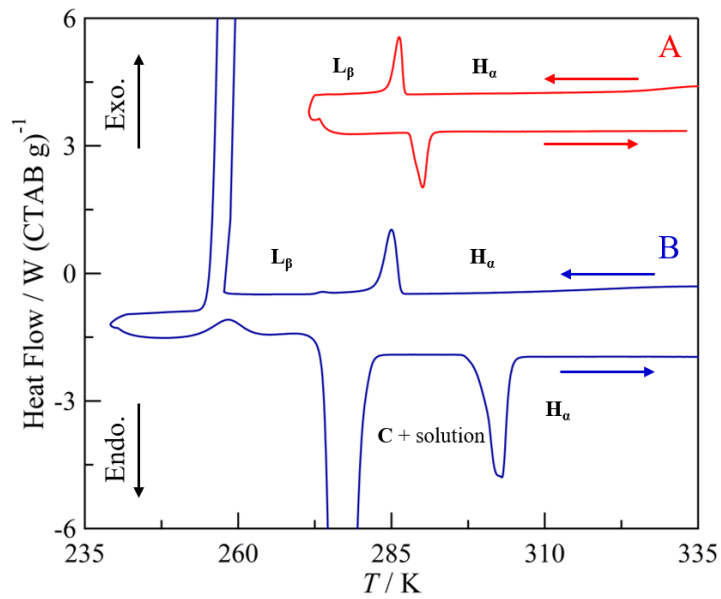


Fig. 2 CTAB 32wt%のDSC結果。Aは335 K→275 K→335 Kの温度操作によって得た結果である。285 Kと303 Kのピークは、それぞれL_β-H_α転移とC + solution-H_α転移に対応する。Bは335 K→235 K→335 Kの温度操作によって得た結果である。255 Kと277 Kの強いピークは、それぞれ水の結晶化と氷の融解に対応する。

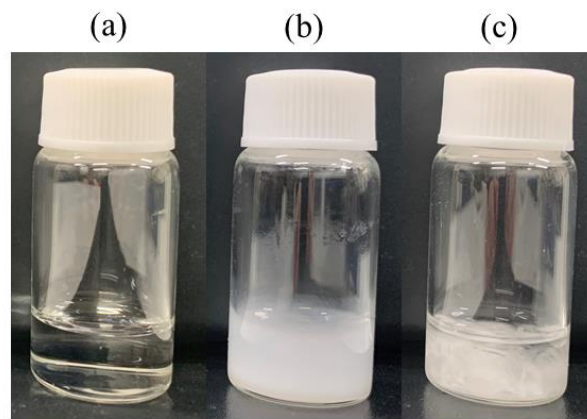


Fig. 3 CTAB 12 wt%の写真。(a);試料を333 Kまで加熱するとL₁相が得られる。(b);(a)を273 Kまで急冷すると準安定なL_βが得られる。(c);(b)を290 Kで数時間保持すると安定なC + solutionが得られる。

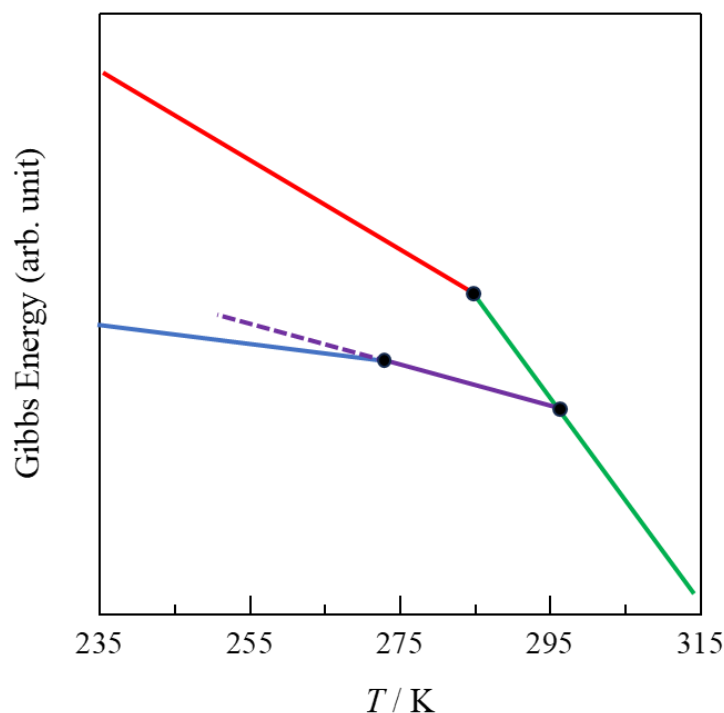


Fig. 4 CTAB 32 wt%のギブスエネルギーの模式図。H_α相を急冷すると過冷却し、準安定なL_β相に平衡転移する。準安定なL_β相を更に降温すると250 Kで水が凍りC+ice相に転移する。C+ice相を昇温すると273 Kで水が融解し、C+solution相に転移する。最安定なC+solution相を昇温にすることでH_α相に戻る。

3-3-2 L_β-L₁, LC 転移の濃度依存性

L_β-L₁ (ミセル相), LC(リオトロピック液晶相)転移のDSC曲線の変化をFig. 5にまとめて示す。L_β-L₁, LC 転移のDSC曲線は濃度に依存して複雑に変化することが明らかとなった。以下では転移ピークの変化を低濃度側から順に説明する。

2 wt%で267 Kに観測された転移ピーク i は濃度上昇とともに高温側にシフトし、10 wt%を境にして徐々にピーク面積が小さくなり14 wt%で消滅した。10 wt%以上では新たに転移ピーク ii が275 Kで観測された。このピークの転移温度は濃度に依存せずほぼ一定であった。18 wt%以上では新たな転移ピーク iii が277 Kで観測された。このピークは濃度上昇とともに転移温度が高温側にシフトした後、26 wt%を境にして転移温度がほぼ一定となった。転移ピーク iii の出現を境にして転移ピーク ii のピーク面積は徐々に減少し、28 wt%で消滅した。48 wt%以上では新たな転移ピーク iv が288 Kで観測された。このピークは濃度上昇とともに転移温度が高温側にシフトした。転移ピーク iv の出現を境にして転移ピーク iii のピーク面積は徐々に減少し始めた。65 wt%以上では新たな転移ピーク v が292 Kで観測され、このピークは濃度上昇とともに転移温度が高温側にシフトした。また、転移ピーク v の出現を境にして転移ピーク iv のピーク面積は徐々に減少し始めた。転移ピーク iii は75 wt%で消滅した。83 wt%で303 Kに、88 wt%で315 Kにそれぞれ新たなピーク (vi) および(vii)が

観測された。転移ピーク vi は濃度上昇とともに転移温度が高温側にシフトした。転移ピーク vi の出現を境にして転移ピーク v の面積が徐々に減少し始めた。転移ピーク vii は他の転移ピーク(i-vi)と異なり、出現とともに他のピーク面積が減少することがなかった。転移ピーク iv は 83 wt%で消滅した。88 wt%を超える濃度では、いくつかの新しい転移ピークが観測されるが、新たに現れた転移ピークは再現性に乏しかった、これはおそらく過冷却が起きているためと考えられる。また、後の 3-3-4 に示すように 88 wt%を超えると $\Delta_{\text{trs}}H$ 、 $\Delta_{\text{trs}}S$ が急激に増加する。したがって、もはや、 L_{β} ではなく C になっていると考えられる。

転移ピークの帰属を以下に記す。過去の粘度測定^[18]によれば、CMC-11 wt%の濃度の範囲では球状ミセルが形成され、11 wt%を超えると棒状ミセルが形成されると報告されている。従って、転移ピーク(i)(ii)は、それぞれ L_{β} - L_{1s} 転移と L_{β} - L_{1r} 転移と帰属した。粘度^[18]、NMR^[19]の報告によれば、20 wt%を超える濃度で N 相が観察されることから、ピーク(iii)は L_{β} -N 転移と帰属した。粘度^[18]、NMR^[19]、SAXS^[20-21]の報告によれば、 H_{α} は 30 wt%を超える濃度で現れる。本研究では 30 wt%では異なるピークが観測されない。近い濃度では 48 wt%を超える濃度でピーク(iv)が観測される。これは 28 wt%から 46 wt%の間のピーク(iii)が視覚的に区別つかない小さなピーク(iv)に重なっている可能性があるためだと考えられる。したがって、ピーク(iv)は L_{β} - H_{α} 転移と帰属した。また、SAXS の研究報告によれば、 H_{α} は CTAB の 78 wt%まで存在し続けることが報告されている。しかしながら本研究では 65 wt%を超える濃度で新たなピーク(v)が観測されている。これは、異なる H_{α} 相の存在を示している。ここではそれぞれの H_{α} 相を $H_{\alpha 1}$ および $H_{\alpha 2}$ とした。これらのことからピーク(iv)はそれぞれ L_{β} - $H_{\alpha 1}$ 転移および L_{β} - $H_{\alpha 2}$ 転移と帰属した。SAXS の研究報告からは、(1 0)の回折ピークに対応する間隔 d_{10} (六方晶に充填された棒状ミセルの距離) が CTAB 濃度の上昇とともに短くなることが報告されている^[20-21]。この濃度上昇に伴って、 d_{10} が短くなる現象は 60 wt%を超えるとなくなり、それ以上 H_{α} 相において d_{10} は約 41 Å でほぼ一定となる。したがって、 $H_{\alpha 1}$ はおそらく、CTAB 濃度とともに六方晶に充填されたロッド状の長いミセルの間の距離が徐々に変化する H_{α} 相に対応している可能性がある。一方で、 $H_{\alpha 2}$ はこの距離が一定である相を表していると考えられる。なお、異なる H_{α} 相を含む相図は、ドデシル硫酸ナトリウム/水系でも報告されている^[29]。SAXS^[20]の研究報告によれば、81 wt%を超えると M_{α} (二次元単斜晶相) が現れる。これはピーク(vi)の出現し始めた濃度と一致する。このことからピーク(vi)は L_{β} - M_{α} 転移と帰属した。SAXS^[20]で観測されていた Q_{α} からの転移に対応する DSC ピークは観測されなかった。これはおそらく Q_{α} は高温でのみ現れ、 M_{α} と Q_{α} の間の転移の DSC 信号は検出するには小さすぎる可能性がある。SAXS の研究報告^[20-21]によれば、88 wt%を超える濃度で L_{α} が観測される。これは DSC ピークで複数のピークが現れる濃度と一致する。

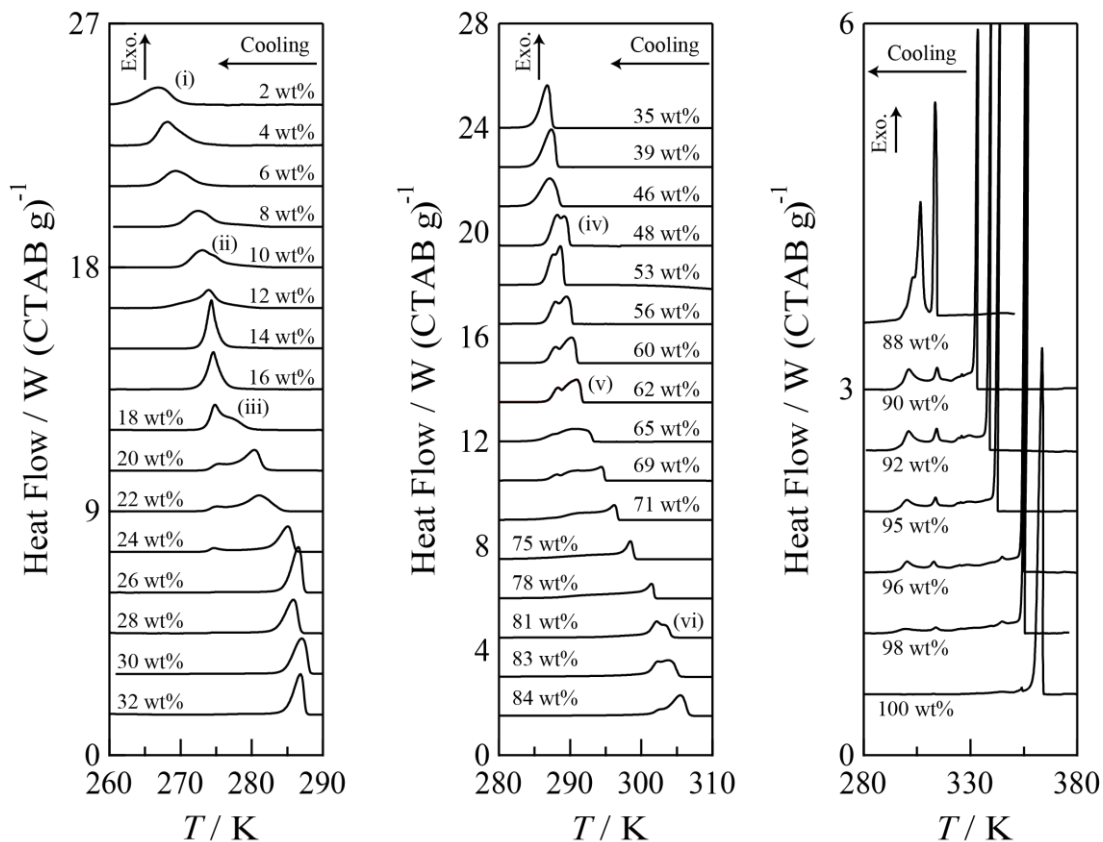


Fig. 5 CTAB 2-84 wt%濃度範囲における降温過程のDSC 曲線。観測された発熱ピークは、 L_{β} - L_1 , $LC(N, H_{\alpha}, M_{\alpha})$ 転移に対応する。転移温度とピークの形状は、濃度によって変化する。縦軸は 32, 84, 100 wt% を基準にして順次上方にシフトしている。

3-3-3 準安定相図

Fig. 6 は、降温測定結果を基に作成した準安定相図である。実線と破線の曲線は、それぞれ決定された相境界と推測された相境界を表している。球状ミセルと棒状ミセルはこの相図では区別をつけず、 L_1 と表記している。転移ピーク ii と iii が、いずれも 18-28 wt% の濃度範囲で現れるということから、この 2 つのピークの間温度では、均質な単一相ではなく、 $L_{\beta}+N$ 相という二相分離した状態であることを示している。同様に、転移ピーク (i) の温度以下の領域は、 $L_{\beta}+L_1$ 相に対応すると考えられる。転移ピーク ii は 30 wt% 以上の濃度では観察されない。これは、DSC 測定ではピークが小さすぎて検出できないか、ピークが存在しないかのどちらかである。 L_{β} 相では、界面活性剤が二分子層を形成し、その間に大量の水が存在する相である。 L_{β} 相が膨潤によって含むことができる水の量に上限がある場合、低濃度で相分離が起こる可能性がある。同様に、転移ピーク iii と iv、転移ピーク iv と v の間の領域は、それぞれ $L_{\beta}+H_{\alpha 1}$ 相と $L_{\beta}+H_{\alpha 2}$ 相に割り当てられる。

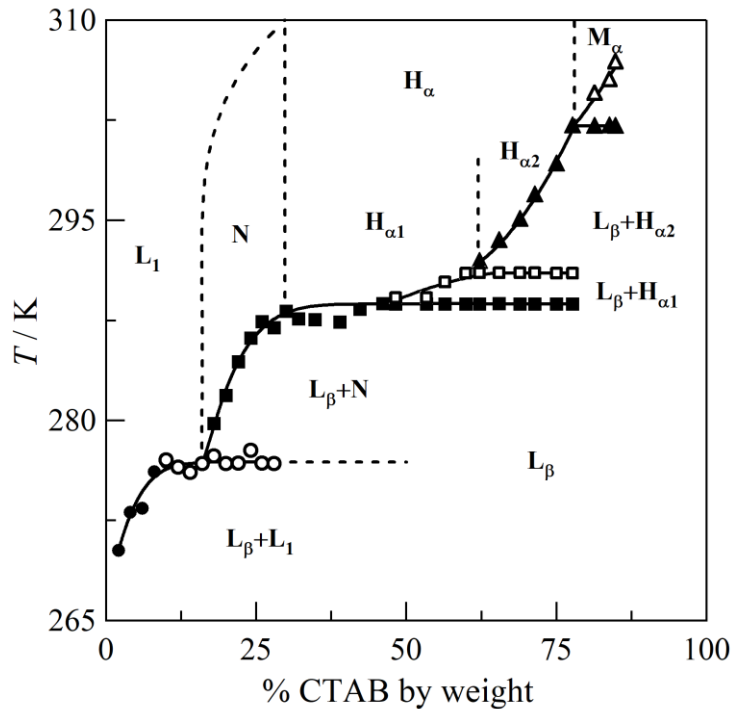


Fig.6 降温方向における DSC 測定結果から新たに作製した準安定相図。

3-3-4 L_β - L_1 , LC 転移の $\Delta_{\text{trs}}H$ 、 $\Delta_{\text{trs}}S$ の濃度依存性

Fig. 7 に L_β - L_1 , LC 転移の $\Delta_{\text{trs}}H$ 、 $\Delta_{\text{trs}}S$ の濃度依存性について示す (CTAB 1 mol あたり)。 $\Delta_{\text{trs}}H$ の値は 2-24 wt% の範囲では濃度上昇とともに増加し、24-78 wt% の範囲では濃度上昇とともに減少し、78 wt% で極小値をとったのちに急激に増加した。 $\Delta_{\text{trs}}S$ の値は 2-24 wt% の範囲では濃度に依存せずほぼ一定の値を示し、24-78 wt% の範囲では濃度上昇とともに減少し、78 wt% で極小値をとったのちに急激に増加した。

3-3-2、3-3-3 より 2-20wt% の濃度では L_β - L_1 転移が生じていると考えられることから、この濃度範囲においては、濃度上昇に伴って、球状ミセルは成長し、棒状ミセルに変化していると判断される。これは親水基間の距離が近くなり、クーロン斥力が増加することを意味しており、これが、濃度が上昇に伴って $\Delta_{\text{trs}}H$ が増加した原因と考えられる。この濃度範囲では $\Delta_{\text{trs}}S$ はほぼ一定であるため、球状ミセルと棒状ミセルではエントロピー差がほとんどないことが明らかとなった。これは両ミセルともに溶液中で自由回転しているため、配向の秩序が大きく変わらないことが原因だと考えられる。20-39 wt% の濃度で、 $\Delta_{\text{trs}}H$ と $\Delta_{\text{trs}}S$ はともに濃度の増加とともに減少したことは、 L_1 相が N 相に変化したことに関係していると考えられ N 相が L_1 相よりもエネルギー的に低くより秩序だった構造を形成していることを示している。39-60 wt% の濃度範囲では、 $\Delta_{\text{trs}}H$ と $\Delta_{\text{trs}}S$ はともに濃度に大きく依存せず、これは $H_{\alpha 1}$ 相では CTAB 濃度によって相互作用や秩序度合が変化しないことを示している。60-81wt% の濃度では、 $\Delta_{\text{trs}}H$ と $\Delta_{\text{trs}}S$ の両方が濃度の増加とともに減少し、 $H_{\alpha 2}$ 相が $H_{\alpha 1}$ 相よりもエネルギー的に低く、より秩序化した構造であることを示している。81 wt% 以上の濃度で

は、 $\Delta_{\text{trs}}H$ と $\Delta_{\text{trs}}S$ の両方が濃度とともに劇的に増加するが、これはおそらく低温相がもはや L_{β} 相ではなく、より秩序だった C 相になるためと考えられる。

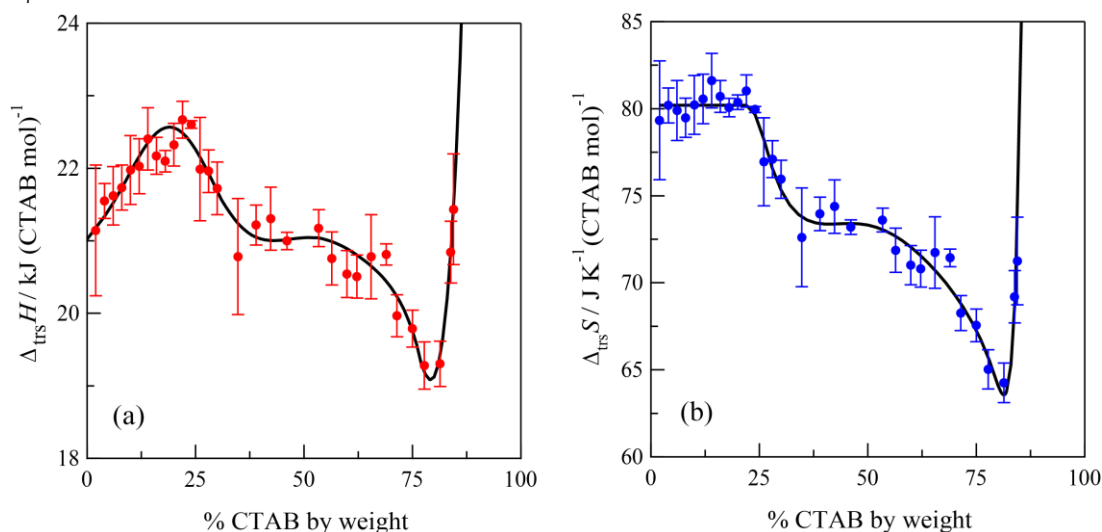


Fig. 7 CTAB 2-84 wt%の濃度範囲における L_{β} 相と L_1 相または LC 相転移の $\Delta_{\text{trs}}H$ と $\Delta_{\text{trs}}S$ 。(a)CTAB 濃度の増加に伴い、 $\Delta_{\text{trs}}H$ は CTAB 2-20wt%の間でわずかに増加し (L_{β} - L_1 転移)、CTAB 20-39 wt%の間で減少し (L_{β} -N 転移)、CTAB 39-60 wt%の間では濃度に依存せず (L_{β} - $H_{\alpha 1}$ 転移)、60-81 wt%の間で減少する (L_{β} - $H_{\alpha 2}$ 転移および L_{β} - M_{α} 転移)。(b) $\Delta_{\text{trs}}S$ は、2-20 wt%の濃度範囲 (L_{β} - L_1 転移)を除いて $\Delta_{\text{trs}}H$ と同様の傾向を示す。

3-3-5 C+solution- L_1 , LC の濃度依存性

C+solution- L_1 , LC 転移の DSC 曲線の変化を Fig.8 にまとめて示す。65 wt%以下の濃度領域では、 L_{β} - L_1 , LC 転移に対応する転移ピークと比べて CTAB 濃度に依存しないことがわかる。2 wt%で 300 K に観測された転移ピーク I の転移温度は濃度に依存せずほぼ一定であった。62 wt%で 310 K で観測された転移ピーク II の転移温度は濃度上昇とともに高温側にシフトし、78 wt%以上では濃度依存性せず一定となった。81 wt%で 321 K で観測された転移ピーク III の転移温度は濃度依存性せず一定となった。84 wt%で 325 K で観測された転移ピーク IV の転移温度は濃度上昇とともに急激に高温側にシフトした。88 wt%で 330 K で観測された転移ピーク V の転移温度と 95 wt%で 345 K で観測された転移ピーク VI の転移温度は濃度依存性せず一定となった。83 wt%で 324 K で観測された転移ピーク IV の転移温度は、濃度が 88 wt%まで上昇するが、それ以上では変化しない。88 wt%で 330 K で観測された転移ピーク V は、濃度とともに転移ピークのサイズと温度が急激に増加する。95 wt%で 345 K で観測された転移ピーク VI の転移温度は濃度依存性せず一定となった。CTAB 100 wt%の場合、転移ピーク I-IV は観測されないが、380 K と 345 K で転移ピーク (V) と転移ピーク (VI) に対応するピークが観測される。転移ピークの帰属を以下に記す。65 wt%以下の濃度領域では、 L_1 相、N 相、 $H_{\alpha 1}$ 相が形成されるにもかかわらず、DSC の昇温測定によって観測される転移ピークは転移ピーク I のみしか観測されなかったことから、 L_1 相、N 相、 $H_{\alpha 1}$ 相の熱力学

的性質が 300K 付近で類似していることを示している。したがって、転移ピーク I は C+solution- L_1 転移、C+solution-N 転移、C+solution- H_α 転移に対応する。また、転移ピークが出現した濃度から転移ピーク II、III、IV、V はそれぞれ C+solution- $H_{\alpha 2}$ 転移、C+solution- M_α 転移、C+solution- Q_α 転移、C+solution- L_α 転移と帰属した。過去の X 線回折実験の報告によると CTAB 結晶は室温では完全秩序結晶(C)、344 K でメチレン基が動き始め、383 K 以上でアルキル鎖がほぼ融解した結晶になると報告されている^[30]。そのため転移ピーク (VI) は CTAB 結晶相の固相間転移であると考えられる。本研究では低温側の結晶相を C、高温側の結晶相を C_2 とした。

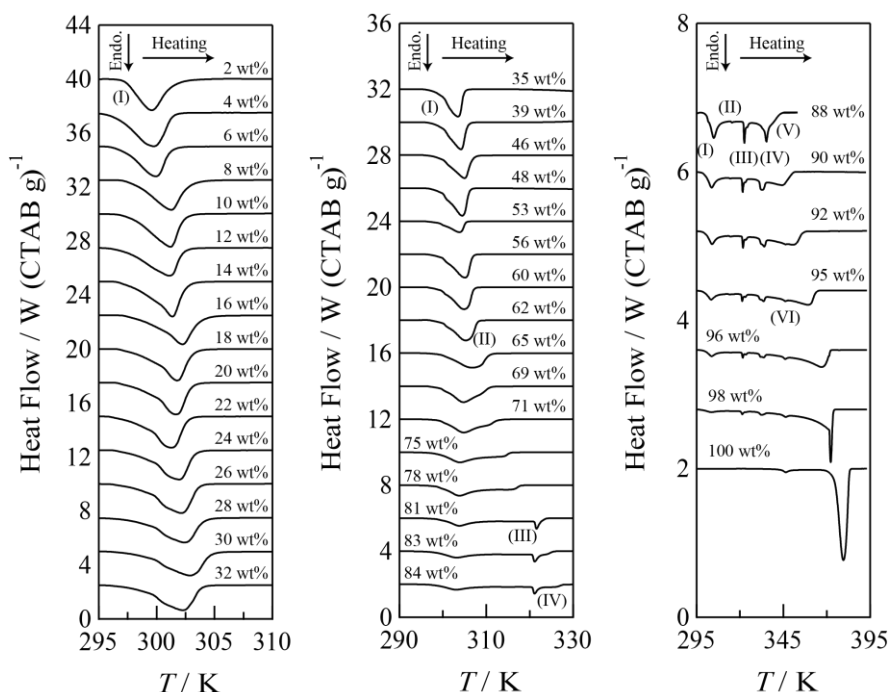


Fig. 8 CTAB 2-100 wt%の濃度範囲における昇温測定での DSC 結果。観測された吸熱ピークは、C+solution から L_1 相または LC 相 (N 、 H_α 、 M_α 、 Q_α 、 L_α) への転移に対応する。転移温度とピークの形状は、65 wt% 以下では大きく変化しないが、65 wt% 以上では劇的に変化する。縦軸は 32、84、100 wt% を基準にして順次上方にシフトしている。

3-3-6 安定相図

Fig. 9 昇温測定結果を基に作成した安定相図である。実線と破線の曲線は、それぞれ決定された相境界と推測された相境界を表している。昇温測定での転移温度の変化は降温測定と比較すると低濃度領域 (- 65 wt%) 以下の変化は小さかった。そのため C+ L_1 相、C+N 相、C+ $H_{\alpha 1}$ 相は明確に観測できなかった。一方、その他の分子集合体 ($H_{\alpha 2}$ 相、 M_α 相、 Q_α 相、 L_α 相) における二相共存状態は明確に観測された。OTAB/水系における熱測定においても同様に L_1 や N が現れる濃度領域では分子集合体変化に伴う相転移ピークの変化は観測さ

れていない。この傾向はその他のいくつかのイオン性界面活性剤における熱測定でも同様の結果である。

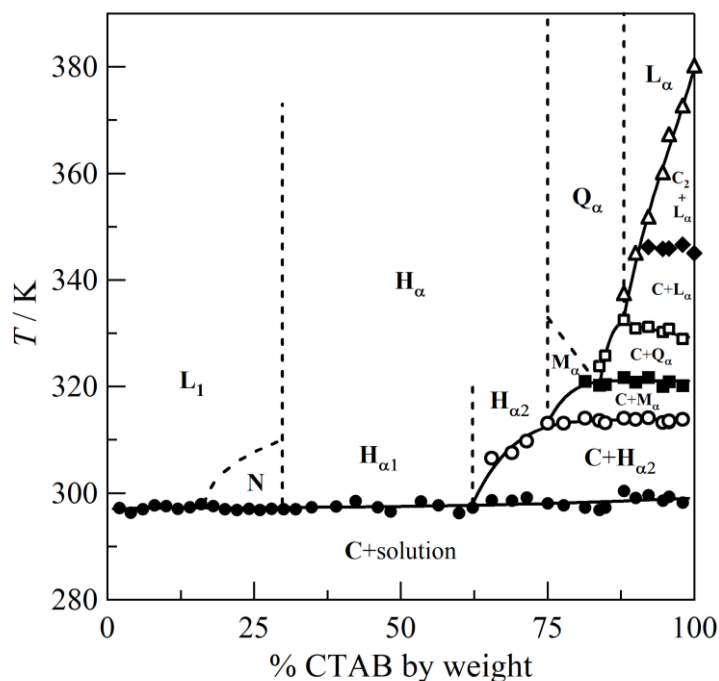


Fig. 9 昇温測定における DSC 測定結果から新たに作製した安定相図。

3-3-7 C+solution-L₁, LC 転移の $\Delta_{\text{trs}}H$ 、 $\Delta_{\text{trs}}S$ の濃度依存性

Fig. 10 に C+solution-L₁, LC 転移の $\Delta_{\text{trs}}H$ 、 $\Delta_{\text{trs}}S$ の濃度依存性について示す (CTAB 1 mol あたり)。 $\Delta_{\text{trs}}H$ は濃度に依存せずほぼ一定の値を示した。一方で $\Delta_{\text{trs}}S$ の値は 62 wt% から徐々に低下した。このことから、H_{α2} より高濃度側の LC 相(M_α、Q_α、L_α)は結晶相により近い秩序形成をしていると考えられる。C+L₁ 相、C+N 相、C+H_{α1} 相を表す二相領域が明確に観察されない理由を調べるために高精度での熱量測定を行うため断熱法^[26]による熱量測定を行った。

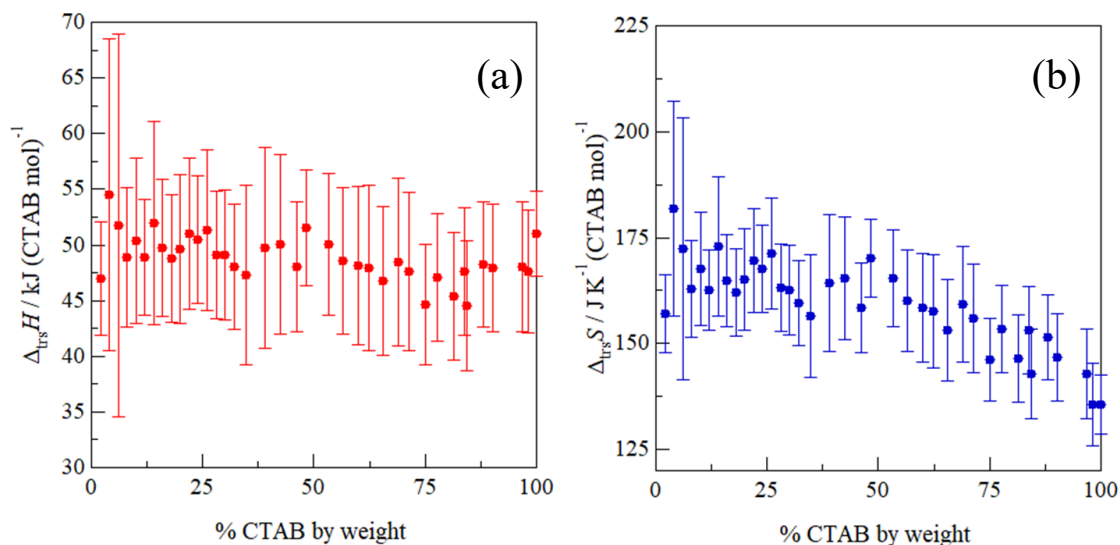


Fig.10 CTAB 2-84 wt%の濃度範囲における L_{β} 相と L_1 相または LC 相転移の転移エンタルピー $\Delta_{\text{trs}}H$ と転移エントロピー $\Delta_{\text{trs}}S$ 。(a) $\Delta_{\text{trs}}H$ は濃度に依存しなかった。(b) $\Delta_{\text{trs}}S$ は 65 wt% までは濃度に依存せずほぼ一定の値を示した。65 wt% を超えると濃度上昇とともに低下した。

3-4 断熱型熱量測定

3-4-1 断熱型熱量測定結果

Fig. 11、12、13 に CTAB4、12、25、33 wt% の断熱型熱量測定結果を示す。Fig. 11 は熱容量の温度依存性、Fig. 12 は温度ドリフトの温度依存性、Fig. 13 はエンクラティエ (C_p/T) の温度依存性である。以下では断熱型熱量測定結果について温度域ごとに説明する。

80 K < T < 230 K ; 急冷試料とアニール処理試料(260 K で 24 h 保持)の両試料について 100 K 付近でエンクラティエ (C_p/T) に小さな段が観測された。これらの変化はガラス転移特有のものであるため、この温度域ではガラス転移が起こっていると考えられる。純粋な六方晶氷 (氷 I_h) がこの温度領域でガラス転移することが知られている。このガラス転移は氷 I_h のプロトンの位置が凍結することによって生じる。そのため、ここで形成されるガラスはプロトンガラスと呼ばれる^[31]。また、急冷試料については 220 K 付近にエンクラティエに小さな段が観測されたがアニール試料では観測されなかった。これは L_{β} 由来のガラス転移に起因することが考えられる。

230 K < T < 270 K ; 急冷試料において、二段階の発熱が観測された。この二段階の発熱はアニール試料では観測されなかった。前節の DSC 結果を踏まえて考えると、この発熱は L_{β} から C に安定化したことが原因と考えられる。二段階 (240 K と 250 K) で発熱が進行した理由は、一段階目の発熱(240 K)で L_{β} 相のアルキル鎖同士が集合し、二段階目の発熱(250 K)で L_{β} 相の状態で存在していた中間水が解放され、凍結したことが原因だと考えられる。

270 K < T < 280 K ; 急冷試料とアニール試料の両試料で 273 K で大きな熱容量ピークが観

測された。273 K で観測された熱容量ピークは氷の融解であると考えられる。氷の融解エンタルピー $\Delta_{\text{fus}}H$ はどの濃度でも $6.01 \pm 0.01 \text{ kJ/mol}$ (水 1 mol あたり)であった。この値は純粋な氷の融解エンタルピーと同じであり、このことから不凍水がほとんど存在しないことが明らかとなった。

280 K $< T <$ 330 K ; 299 K で観測された熱容量ピークは C + solution- L_1 or LC 転移に起因する。次節ではこの転移の詳細について説明する。

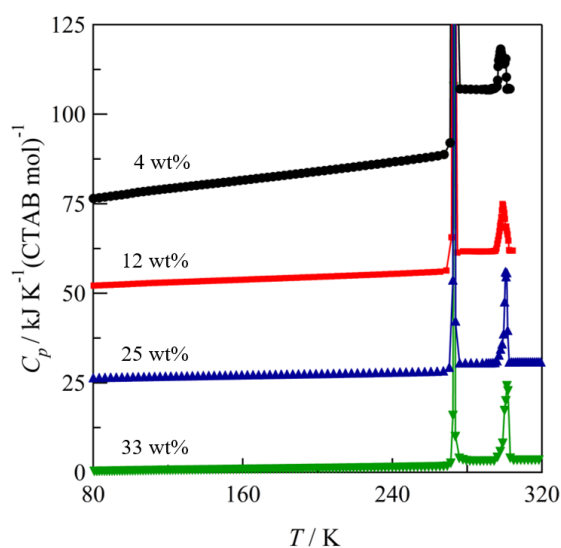


Fig. 11 温度範囲 80 – 320 K の断熱熱量測定で得られた、CTAB 4、12、25、33wt%の熱容量。273K と 300K のピークは、それぞれ氷の融解と C + solution- L_1 or LC 転移に対応する。縦軸は 33 wt% を基準としており、25、12、4 wt% の結果は、わかりやすくするために、それぞれ 10.0、18.0、23.5 $\text{kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ 上方シフトしている。

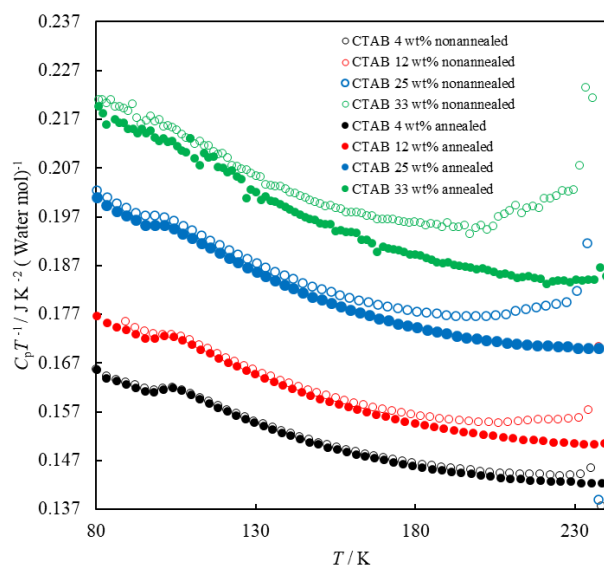


Fig. 12 ○ Series a、● Series b の測定順によって得た 4、12、25、33 wt% の C_p/T の温度依存性。Series a、b で得られた 4、12、25 wt% の結果では 110 K 付近で C_p/T に段が観測された。○ Series a の手順では 200 K 付近で C_p/T に段が観測された。一方で● Series b の手順では 200 K 付近で C_p/T に段が観測されなかった。

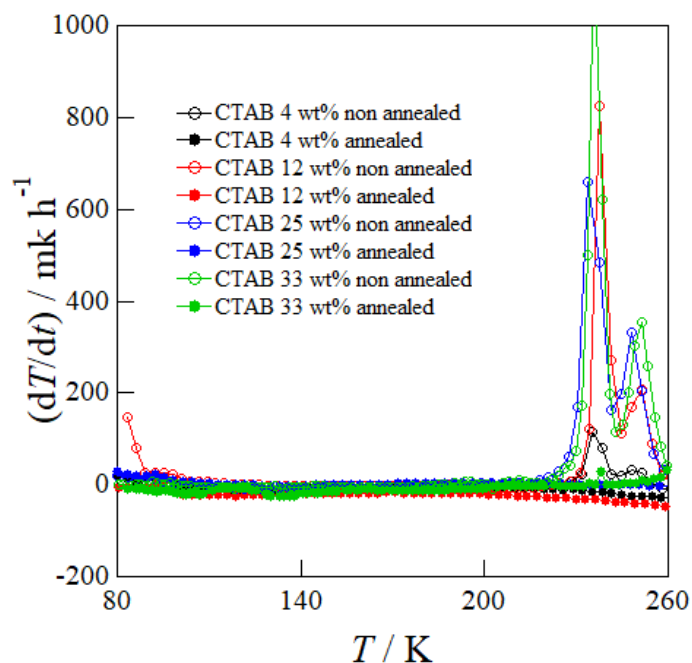


Fig. 13 ○ Series a、● Series b の測定順によって得た 4、12、25、33 wt% の温度ドリフト (dT/dt) の温度依存性。○ Series a の手順では 240、250 K 付近で大きな発熱が観測された。一方で● Series b の手順では発熱が観測されなかった。

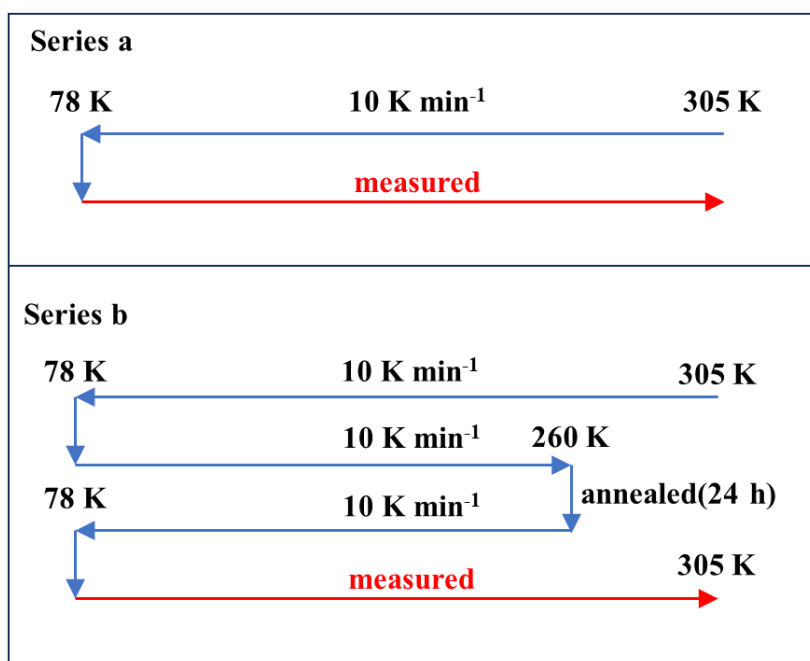


Fig. 14 series a と series b の測定手順。

3-4-2 C+solution-L₁, LC 転移の濃度依存性および温度履歴依存性

C+solution-L₁, LC 転移についての熱容量の濃度依存性を示す (Fig.15 a)。それぞれの相転移熱力学量は Table 1 に示す。C+solution-L₁, LC 転移で観測された 2 つの熱容量ピークは濃度が上昇するとともに高温側にシフトした。シフトの程度は低温側のピークの方が大きかった。 $\Delta_{\text{trs}}H$ と $\Delta_{\text{trs}}S$ は濃度にほとんど依存しなかった。また、断熱熱量測定で得られた $\Delta_{\text{trs}}H$ は 55-57 kJ mol⁻¹ で、DSC で得られた値である $\Delta_{\text{trs}}H=44-48$ kJ mol⁻¹ よりもわずかに大きくなった。このことから、DSC 実験では CTAB の結晶化が不完全であったことが示唆された。CTAB 1mol あたりの $\Delta_{\text{trs}}H$ と $\Delta_{\text{trs}}S$ は、濃度が異なっても同程度であることから L₁ 相、N 相、H₀₁ 相の熱力学的特性が類似していることが示唆された。

CTAB 4 wt% で得られた結果は、熱履歴に関して大きな効果を示した (Fig.15 b)。それぞれの相転移熱力学量は Table 2 に示す。また、各測定手順を Fig. 16 に示す。serise1 は 試料を L₁ 相の 305 K から 78 K まで 5 K min⁻¹ の速度で冷却し、その後測定した結果である。297.9 K と 300.9 K に相転移ピークが観測された。serise2 では試料を L₁ 相の 305 K から 283 K まで 5 K min⁻¹ の速度で冷却し、その後この温度で 24 時間保持すると、低温側の転移ピークは 299 K にシフトした。Serise3 では試料を 305 K から 293K まで 0.3 K min⁻¹ の速度で冷却し、その後この温度で 24 時間アニールすると、低温側の転移ピークは 299 K にシフトした。Series1、2、3 では $\Delta_{\text{trs}}H$ の値はほぼ等しかった。Serise4 では試料を 305 K から 293 K まで 0.3 K min⁻¹ の速度で冷却し、直ちに加熱方向の熱容量を測定すると、301 K に鋭いピークが観察されるのみで、対応する転移エンタルピー $\Delta_{\text{trs}}H$ は 23.4 kJ mol⁻¹ であり、これはアニールした試料のほぼ半分である。熱履歴の影響は、CTAB12、25、33 wt% の試料でも観察された。これらの結果は、C+solution-L₁, LC 転移は、2 つの連続したプロセスからなることを示して

いる。一つ目は、結晶の二分子層間に水が浸入するプロセスで、二つ目は層中の CTAB 分子が再配列し、分子集合体 (L_1 , LC) を形成するプロセスであると考えられる。また、2 段階の転移は、CTAB 濃度が高くなるにつれて小さくなり、1 段階の転移に隠れる傾向があった。

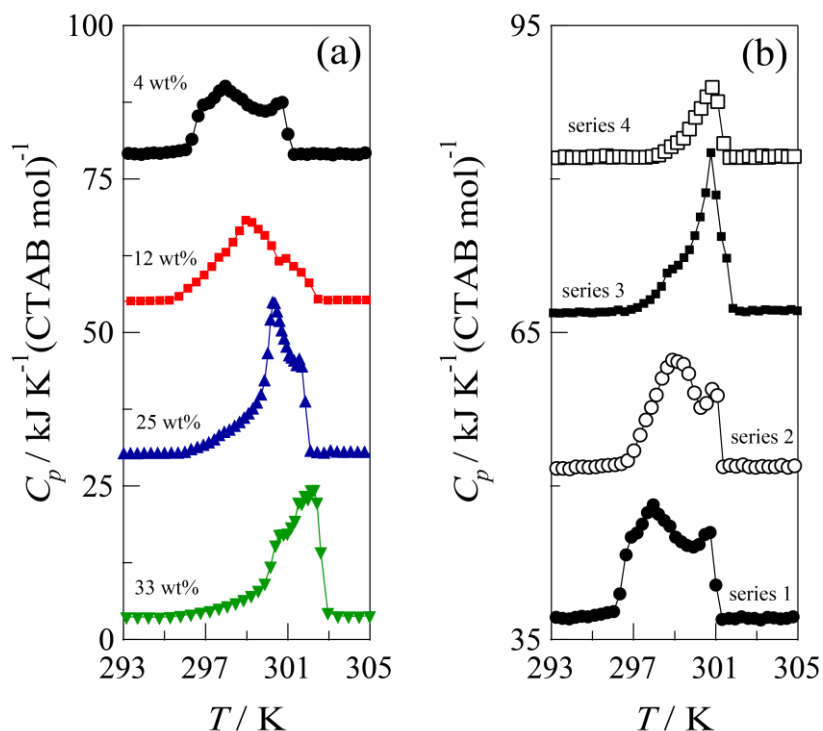


Fig.15 (a)CTAB 濃度 4、12、25、33wt%における、C+solution- L_1 or LC 転移近傍の熱容量。相転移ピークは 2 つの成分からなり、両転移ピークは濃度が高くなるにつれて高温側にシフトしている。縦軸は 33 wt%を基準としており、CTAB 25、12、4 wt%の結果は、それぞれ 24.9、43.4、43.0 $\text{kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ 上方シフトしている。(b) 徐冷試料(0.3 K min^{-1})は高温側のピークが大きく現れる傾向が観測された。縦軸は series1 を基準に、series2、3、4 の結果は、それぞれ 15.0 $\text{kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ずつ上方シフトしている。

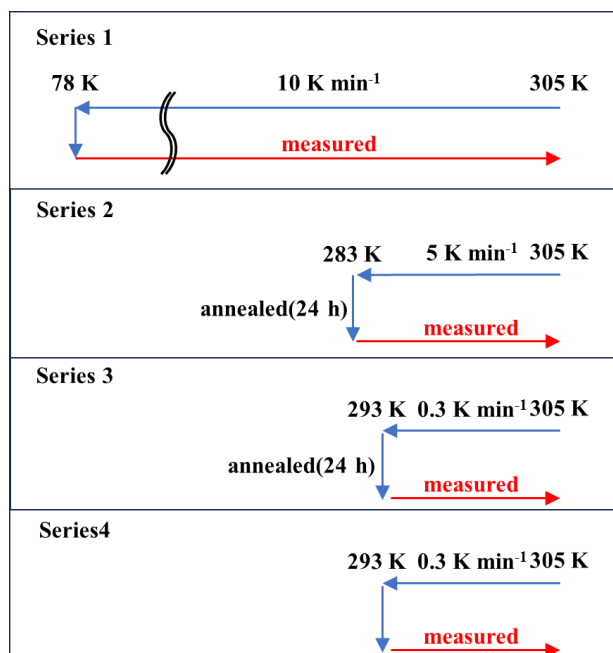


Fig. 16 series 1-4 の測定手順。

Table 1 CTAB 4, 12, 25, 33 wt%における C+solution-L1,LC 転移の相転移熱力学量。

	Mass fraction of CTAB (%)			
	4	12	25	33
T_1 / K	297.9	299.0	303.3	300.6
T_2 / K	300.7	300.9	301.6	302.3
$\Delta_{\text{trs}}H / \text{kJ mol}^{-1}$	56.74	56.98	56.63	55.53
$\Delta_{\text{trs}}S / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	190.2	190.7	188.7	184.8

Table 2 series 1-4 における C+solution-L1,LC 転移の相転移熱力学量。

	Series			
	1	2	3	4
T_1 / K	297.9	299.1	298.9	
T_2 / K	300.7	300.8	300.8	300.8
$\Delta_{\text{trs}}H / \text{kJ mol}^{-1}$	56.74	56.48	57.38	23.40
$\Delta_{\text{trs}}S / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	190.2	189.0	191.5	77.96

3-5 他の鎖長の界面活性剤との比較

この節では他の鎖長の界面活性剤との比較について議論する。Fig.17 に CTAB 20 wt% と OTAB 20 wt% のエントロピーダイアグラムを示す (CTAB はアルキル鎖の炭素数が 16、OTAB はアルキル鎖の炭素数が 18)。OTAB 20 wt% は過去の文献より引用した^[27]。CTAB 20 wt% の L_{β} - L_1 , LC 転移の $\Delta_{\text{trs}}S$ は DSC 測定によって得たものを使用し、C+solution- L_1 , LC 転移の $\Delta_{\text{trs}}S$ は断熱型熱量計で得た 12 wt% と 25 wt% の C+solution- L_1 , LC 転移の $\Delta_{\text{trs}}S$ の平均値を使用した。

CTAB 20 wt% と OTAB 20 wt% の $\Delta_{\text{trs}}S$ の鎖の原因をアルキル鎖長であると仮定すると、C+solution- L_1 , LC 転移からメチレン基一個当たりの $\Delta_{\text{trs}}S$ は、 $(205-190) \div 2 = 7.5 \text{ J/K}(\text{mol of CH}_2)$ と見積もった。この値は n -アルカンの融解時のメチレン基一個当たりの $\Delta_{\text{trs}}S$ である $10 \text{ J/K}(\text{mol of CH}_2)$ より小さい値である^[33]。C+solution- L_1 , LC 転移のメチレン基一個当たりの $\Delta_{\text{trs}}S$ が低い理由として、 L_1 , LC 相の状態ではアルキル鎖の回転運動が部分的に束縛されているか、C 相でアルキル鎖の回転運動が実際に止っていないかの二つの要因が考えられる。C 相はアルキル鎖が回転運動していないことが過去の X 線構造回折実験より報告されている^[30]。したがって L_1 , LC 相における、アルキル鎖の回転運動が液体のアルカンと比べて束縛されていると考えられる。一方で、 L_{β} - L_1 , LC 転移からメチレン基一個当たりの $\Delta_{\text{trs}}S$ を求めると $(89-80) \div 2 = 4.5 \text{ J/K}(\text{mol of CH}_2)$ であった。このことから L_{β} 相 (ゲル相) は C 相 (結晶相) と比べてアルキル鎖が $3 \text{ J/K}(\text{mol of CH}_2)$ ほど自由に回転していると考えられる。

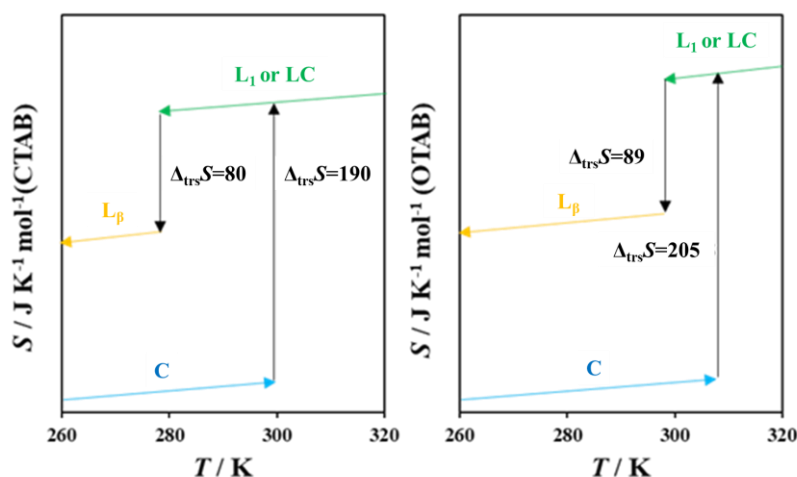


Fig. 17 CTAB 20wt% と OTAB 20wt% のエントロピーダイアグラム (A) CTAB 20wt% の L_{β} - L_1 , LC 転移の $\Delta_{\text{trs}}S$ は DSC 測定によって得たものを使用し、C+solution- L_1 , LC 転移の $\Delta_{\text{trs}}S$ は断熱型熱量計で得た 12 wt% と 25 wt% の C+solution- L_1 , LC 転移の $\Delta_{\text{trs}}S$ の平均値を使用した。(B) OTAB 20 wt% の $\Delta_{\text{trs}}S$ の値は過去の文献より引用した^[27]。

3-6 小括

本研究では、示差走査熱量測定と断熱熱量測定を用い、CTAB/水系の熱力学的性質を調べた。DSC 測定により、ミセル相 (L_1 相) またはリオトロピック液晶相 (LC 相; $N, H_{\alpha}, M_{\alpha}$ 相) を急冷することによって準安定ゲル相 (L_{β} 相) に転移することが明らかとなった。観測された L_{β} 相への転移 (L_{β} - L_1 , LC 転移) の転移温度の濃度依存性を調べることで新たに準安定相図を作成した。作製した準安定相図では濃度とともにメゾスケール構造(L_1 , N , $H_{\alpha 1}$, $H_{\alpha 2}$)が変化する様子を準安定相からの転移温度という形で明確にとらえられた。

C+solution- L_1 , LC 転移の転移温度についても同様に濃度依存性について調べ安定相図を作成した。安定相図では、過去の報告とは異なり、60 wt%以上の領域で二相共存領域を明確に観測された。一方で 60 wt%以下では、高温相のメゾスケール構造(L_1 , N , $H_{\alpha 1}$)が変化しているにもかかわらず、転移温度には明瞭な変化は観測されなかった。この結果は、 L_1 相、 N 相、 $H_{\alpha 1}$ 相が C+solution- L_1 , N , $H_{\alpha 1}$ 転移付近で熱力学的に類似していることを示唆している。

C+solution- L_1 , N , $H_{\alpha 1}$ 転移について断熱型熱量計を用いた精密熱量測定を行ったところ、DSC 測定結果と同様に転移温度には明瞭な変化は観測されなかったが、転移が2つのピークで構成されていることが明らかとなった。このことから転移は2つのプロセスを経て進行すると考えられ、1つ目のプロセスで結晶の二分子層間に水が浸入し、2つ目のプロセスでCTAB分子が再配列し、分子集合体を形成すると考えられる。また、CTABよりアルキル鎖の長さが二つ長いOTABについて $\Delta_{\text{trs}}S$ を比較したところ、 L_{β} 相 (ゲル相) はC相 (結晶相) と比べてアルキル鎖が $3 \text{ J/K}(\text{mol of CH}_2)$ ほど自由に回転していることが示唆された。

これらのことから、濃度とともに変化するメゾスケールの構造変化(L_1 , N , $H_{\alpha 1}$)が反映される場合(準安定相図)と反映されない場合 (安定相図) があることを明らかとなった。これは前者の転移温度の方が後者の転移温度よりも低いことから、温度の違いによってメゾスケール構造間の熱力学特性に差が生じることが原因だと考えられる。

4-1 参考文献

- [1] K. Holmberg, *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*, Wiley, New Jersey, 2002.
- [2] R. Fenger, E. Fertitta, H. Kirmse, A. F. Thünemann and K. Rademann, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 9343–9349.
- [3] S. Y. Moon, T. Kusunose and T. Sekino, *Mater. Lett.*, 2009, **63**, 2038–2040.
- [4] K. Wang, Y. Lin, M. A. Morris and J. D. Holmes, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 4051–4057.
- [5] T. Shikata, H. Hirata and T. Kotaka, *Langmuir*, 1987, **3**, 1081–1086.
- [6] R. Makhloufi and R. Cressely, *Colloid Polym. Sci.*, 1992, **270**, 1035–1041.
- [7] S. Lerouge and J.-F. Berret, *Polymer Characterization: Rheology, Laser Interferometry, Electrooptics*, eds. K. Dusek and J.-F. Joanny, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Heidelberg, 2010.
- [8] J. P. Decruppe, R. Cressely, R. Makhloufi and E. Cappelare, *Colloid Polym. Sci.*, 1995, **273**, 346–351.
- [9] E. Cappelare, R. Cressely and J. P. Decruppe, *Colloids Surf., A*, 1995, **104**, 353–374.
- [10] E. Cappelare, J. F. Berret, J. P. Decruppe, R. Cressely and P. Lindner, *Phys. Rev. E*, 1997, **56**, 1869–1878.
- [11] P. Somasundaran, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Third Edition*, CRC Press, Boca Raton, 2015.
- [12] E. S. Blackmore and G. J. T. Tiddy, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1988, **84**, 1115–1127.
- [13] D. Varade, K. Aramaki and C. Stubenrauch, *Colloids Surf., A*, 2008, **315**, 205–209.
- [14] T. Wörnheim and A. Jönsson, *J. Colloid Interface Sci.*, 1988, **125**, 627–633.
- [15] K. G. Götz and K. Heckmann, *J. Colloid Sci.*, 1958, **13**, 266–272.
- [16] F. Reiss-Husson and V. Luzzati, *J. Phys. Chem.*, 1964, **68**, 3504–3511.
- [17] P. Ekwall, L. Mandell and P. Solyom, *J. Colloid Interface Sci.*, 1971, **35**, 519–528.
- [18] L. Coppola, R. Gianferri, I. Nicotera, C. Oliviero and G. Antonio Ranieri, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 2364–2372.
- [19] J. S. Clawson, G. P. Holland and T. M. Alam, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 2635–2641.
- [20] X. Auvray, C. Petipas, R. Anthore, I. Rico and A. Lattes, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 7458–7464.
- [21] V. Luzzati, A. Tardieu, T. Gulik-Krzywicki, E. Rivas and F. Reiss-Husson, *Nature*, 1968, **220**, 485–488.
- [22] B. Yang and J. W. White, *Colloids Surf., A*, 2006, **277**, 171–176.
- [23] W. Wang, L. Li and S. Xi, *J. Colloid Interface Sci.*, 1993, **155**, 369–373.

- [24] S. Borsacchi, M. Ambrosi, P. L. Nostro and M. Geppi, *J. Phys. Chem. B*, 2010, **114**, 15872-15878.
- [25] I. Rico, et al., *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 7458-7464.
- [26] H. Suzuki, A. Inaba, J. Krawczyk and M. Massalska-Arodz, *J. Chem. Thermodyn.*, 2008,
- [27] M. Kodama, K. Tsujii and S. Seki, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 815–819.
- [28] M. Kodama and S. Seki, *Netsu Sokutei*, 1984, **11**, 104–114.
- [29] Beck, J. S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **1**, 14, 10834.
- [30] J. K. Cockcroft, A. Shamsabadi, H. Wu and A. R. Rennie, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, **21**, 25945–25951.
- [31] O. Haida, et al., *J. Chem. Thermodynamics*, 1974, **6**, 56.
- [32] M. Sorai, K. Tsuji, H. Suga and S. Seki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1980, **59**, 33–58.

第4章 ずり機構を備えた示差走査熱量計の開発

4-1 導入

4-1-1 目的

物質内部にメゾスケール秩序構造を有する物質にずり変形を印加すると外力によるストレスを緩和するためにメゾスケール秩序構造が変化し、非ずり変形下では観測されないような構造であるずり誘起構造を形成することが知られている。ずり誘起構造を示す物質としては液晶、高分子、コロイド、生体膜、生体分子などがよく知られている^[1-26]。なかでも、単成分でメゾスケール構造を形成することができる液晶はずり誘起構造のモデル物質としてよく用いられ盛んに研究が行われている^[1-13, 20-21]。ずり誘起構造およびずり誘起構造間の相転移機構はこれまでに粘度測定、誘電率測定、SAXSなど様々な手法で調べられている。しかしながら、これまでに熱測定による報告がない。相転移は相転移前後の自由エネルギーの入れ替わりによって生じるため、その転移機構には熱力学量の定量的な評価が必要となる。本章の研究では、定常ずり変形下での熱量測定を確立することを目的とし、ずり機構を有する示差走査熱量測定計 (Shear-DSC) を開発し、モデル物質としてずり誘起構造を示す物質としてよく知られた液晶物質4-cyano-4'-n-octylbiphenyl (8CB)の相転移熱力学量のずり速度依存性を調査した。8CBをモデル物質として選んだ理由は、第一に、単一成分であることである。これにより、物質の特性を理解しやすくし、研究の単純さを確保できる。第二に、8CBは相転移前後の相が流動相であることである。このため、相転移前後でずり変形を加えることができる。第三の理由としては、8CBのずり誘起構造の詳細が既に明らかにされていることである。Shear-DSCは新規の装置であり、実験結果を議論する上でそれぞれのずり誘起構造の詳細は必要不可欠である。4-1-2に8CBの詳細について記す。

4-1-2 液晶物質8CBのずり誘起構造

8CBは液晶相を示す化合物であり、温度とずり速度に依存して様々な構造を形成する (Fig.1)。非ずり変形下においては、294.7 Kで結晶相からスメクチックA(SmA)相へ、306.8 KでSmA相からネマチック(N)相へ、313.7 KでN相からI相へと一連の転移を起こす^[27]。8CBは定常ずり流動下ではN相とSmA相は8つの動的構造を示す。これらの動的構造については小角X線散乱回折実験(SAXS)で調べられている (Fig.2)^[1-2]。SmA相では $a'+c'$ と a' 、N相では a_c 、 $a(b)$ 、 a_s 、 a_m 、 $a+b$ 、 b が低温から高温の順に現れる。 $a(a')$ 、 $b(b')$ 、 $c(c')$ は、それぞれx軸、y軸、z軸方向にdirectorが配向している。このときy軸はずり流動方向である。 $a'+c'$ 構造は、 a' と c' の共存状態である。 a_c 、 $a(b)$ 、 a_s 、 a_m は、directorがx軸に配向していることに加えて歳差運動している。歳差運動の様式は振幅 n_{x0} 、 n_{y0} 、 n_{z0} によって特徴づけられる。 n_{x0} 、 n_{y0} 、 n_{z0} はそれぞれx軸、y軸、z軸方向の振幅である。 a_c では $n_{y0} \ll n_{z0}$ 、 $a(c)$ では $n_{y0} < n_{z0}$ 、 a_s では $n_{y0} = n_{z0}$ 、 a_m 構造では $n_{y0} > n_{z0}$ である。 $a+b$ 構造は a と b 構造の共存状態である。また、それぞれの構造の物性は粘度測定^[4-8]と誘電率測定^[6-7]によって調べられている。以下では過去に報告されたずり速度329.5 s⁻¹

1)における8CBが形成するずり誘起構造の粘度 η および誘電率 ϵ の温度依存性について記す。実験は共軸二重円筒セルの内筒と外筒に電極を付け、粘度と誘電率を同時測定している。 $T > 305.8 \text{ K}$; $a'+c'$ 構造の粘度と誘電率は温度上昇とともに徐々に低下し、 $a'+c'-a'$ 転移近傍で急激に低下する。これは a' の粘度および誘電率が c' より小さいことを意味する($\eta_{a'} < \eta_{c'}$, $\epsilon_{a'} < \epsilon_{c'}$)。 $305.8 < T < 306.2 \text{ K}$; a' 構造の粘度と誘電率は温度上昇とともに徐々に低下する。 $306.2 < T < 306.5 \text{ K}$; a_c 構造の粘度と誘電率は温度上昇とともに急激に増加し 306.4 K 付近で極大値をとった後、急激に低下する。 $306.5 < T < 307.0 \text{ K}$; $a(b)$ 、 a_s の粘度は温度に依存せずほぼ一定であるが、誘電率は温度上昇とともに徐々に上昇する。 $307.0 < T < 307.5 \text{ K}$; a_m の粘度および誘電率は温度に依存せず一定である。 $T > 307.5 \text{ K}$; $a+b$ 、 b の粘度は温度上昇とともに低下し、誘電率は温度上昇とともに上昇する。

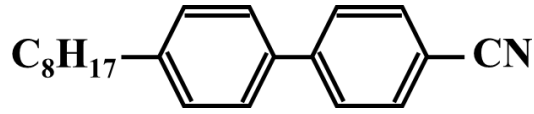


Fig.1 4-cyano-4'-*n*-octylbiphenyl (8CB)

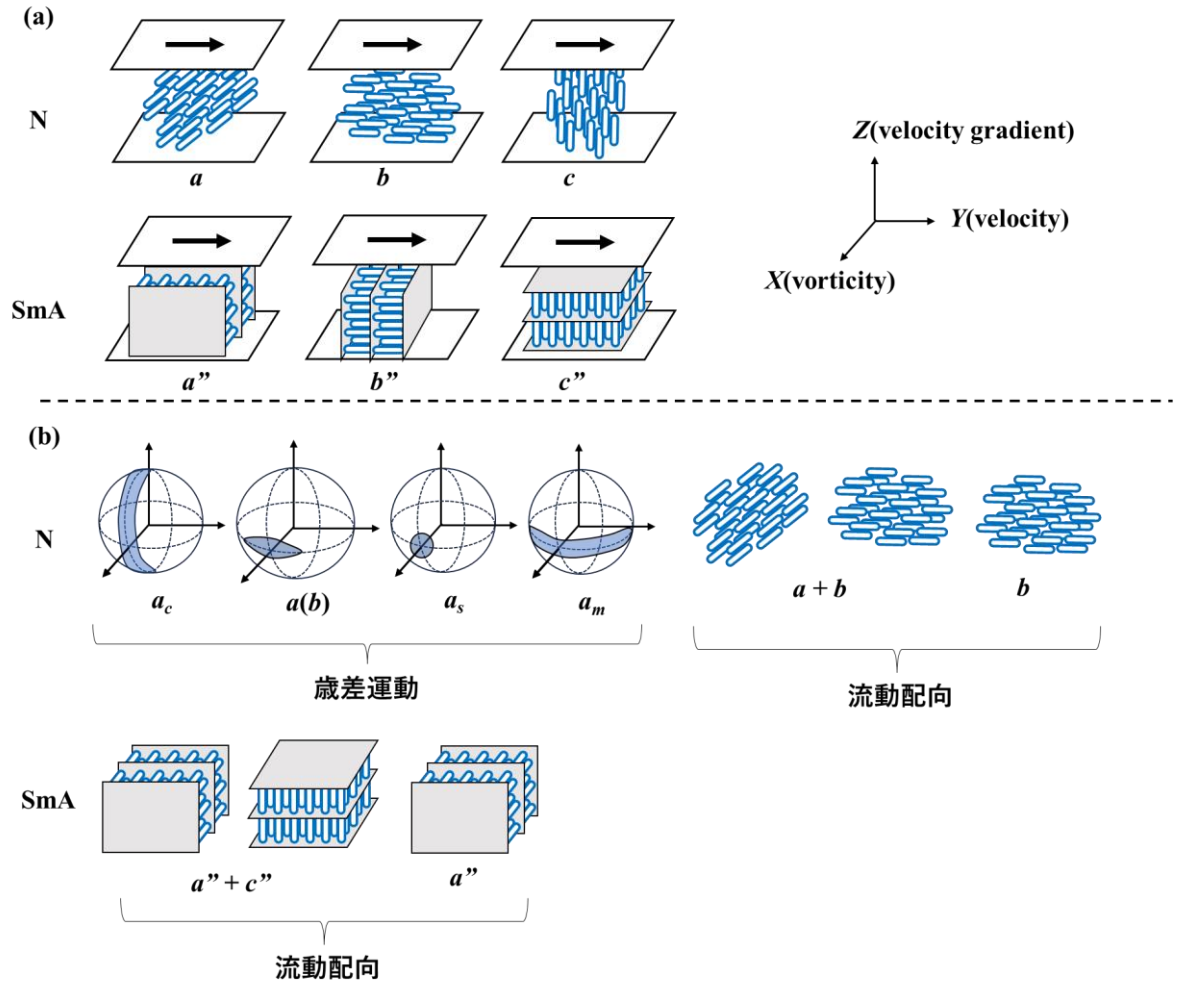


Fig. 2 (a) *Y*軸に沿ったずり流動下でのN相 (*a*, *b*, *c*) およびSmA相 (*a'*, *b'*, *c'*) の6つの基本構造の模式的図。(b) 8CBが形成するずり誘起構造の模式的図。*a_c*, *a(b)*, *a_s*, *a_m*の青い領域は歳差運動領域を示している^[2,6-7]。

4-2 実験

試料の8CBは東京化成株式会社より購入した。熱量測定は研究室で開発したずり機構を備えた示差走査熱量計(Shear-DSC)を使用した。測定条件は試料245 mg、昇温速度0.4 K min⁻¹、温度範囲295-318 K、ずり速度範囲0-400 s⁻¹で行った。粘度測定はレオシス社製の粘度計MerlinVRを使用した。測定条件は試料12 g、昇温速度0.1 K min⁻¹、温度範囲295-318 K、ずり速度範囲0-400 s⁻¹で行った。

4-3 Shear-DSC

4-3-1 装置概要

製作したShear-DSCの概要図および写真をFig. 3に示す。サンプルとリファレンスが設置された二つのアルミステージを中心として、周囲を銅およびアルミの中空円柱ブロックで取り囲み、これをさらに断熱材を取り付けたステンレス製の箱に入れた。ステージはマコール製（熱伝導率の低いセラミック）ステージ台の上に設置した。銅およびアルミブロックはサンプルとリファレンス周囲の温度環境を均一にする熱浴の役割を果たす。アルミブロックの外側にはヒーター線を巻いた。ステンレス製の箱には二つのアルミステージ真上にあたる部分にずり変形の動力となるステッピングモーターを設置した。ステッピングモーターには動力を伝達するためのマコール製シャフトを介してサンプルおよびリファレンスにずり変形を加えるアルミニウム製コーン（2°）に結合させた。サンプルとリファレンスの温度差を検出する温度センサーにはE型熱電対（クロメル-コンスタンタン）を採用した。熱電対は5対直列で繋ぎ、接合部を絶縁した上で二枚のアルミ板で挟み、ステージの下に設置した。試料温度の検出には白金抵抗温度計(Pt1000)を採用した。Pt1000はサンプル側のアルミ板の下に取り付けた(Fig. 4)。試料加熱は、アルミブロックに巻き付けたヒーターで行った。ヒーター線にはコンスタンタン線(61.98 Ω/m)を用いた。冷却機能は、乾燥空気を冷凍機で冷やした銅チューブに通した後、冷却ファンを通じて装置本体に入れることで実現した。

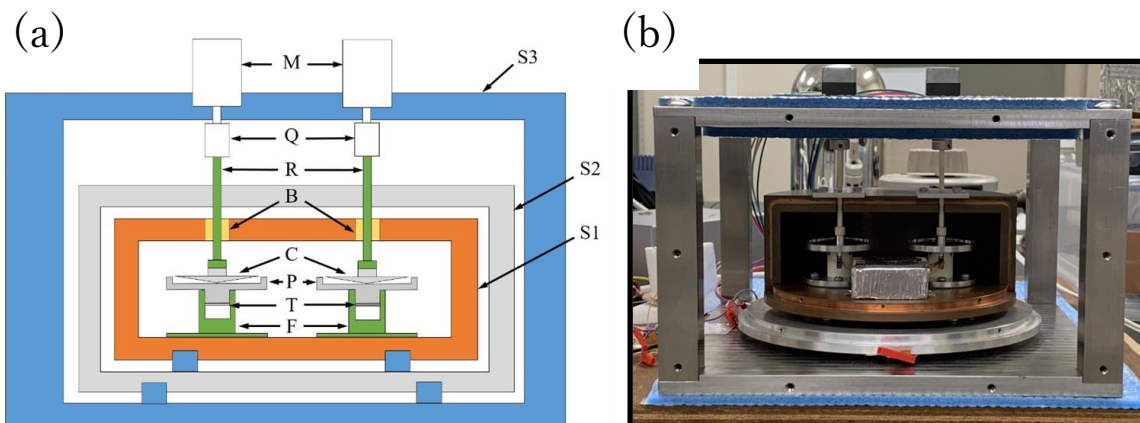


Fig. 3 (a) ずり機構を備えた示差走査熱量計(Shear-DSC)の概略図。P：サンプルステージとリファレンスステージ、F：ステージの固定ベース、T：温度計と熱電対を取り付けるアルミニウムプレート、C：アルミニウムコーン、R：シャフト、B：ベアリング、Q：フレキシブルカップラー、M：ステッピングモーター、S1：第一シールド、S2：第二シールド、S3：第三シールド。色は素材を表し、オレンジ：銅、グレー：アルミニウム、緑：セラミック MACOR[®]、青：ステンレス。(b)開発した Shear-DSC の写真。

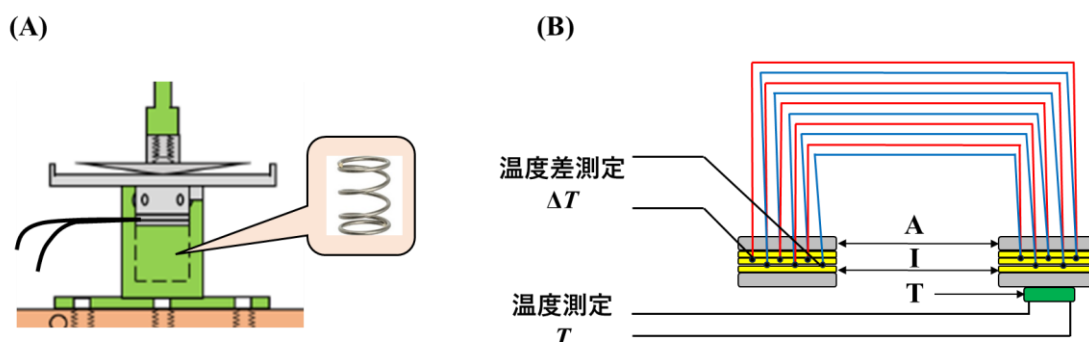


Fig. 4 Pt1000 と E 型熱電対の取り付けの詳細。(A)設置時のセルの模式図。温度計および熱電対を取り付けたアルミ板はばねによってセルと接触している。(B)5本の熱電対(E型)を直列に接続し、接合部をたばこの巻き紙で絶縁し、円形のアルミ板で挟んでいる。A：アルミ板、I：たばこの巻紙（絶縁体）、T：抵抗温度計（Pt1000）、赤線：クロメル線、青線：コンスタンタン線、黒線：銅線

4-3-2 温度測定機構および温度差測定機構

熱電対から送られた起電力差は増幅器(AM-1001;大倉電機製)で 10^5 倍増幅し、デジタルマルチメーター(Digital Multimeter7470; DCMT社製)でデジタル信号に変換後パソコンで記録した。起電力差から熱流束への変換の装置定数は校正を行うことによって得た。装置定数決定のための校正は、相転移熱力学量が既知である物質を測定し、得られた相転移エンタルピーを文

献値等と比較することで行った。本装置の校正は非ずり変形下での8CBのN-I転移によって決定した。

Pt1000からの信号は増幅せずデジタルマルチメーター(2000 MULTIMETER; KEITHLEY社製)を介してパソコンで記録した。温度は氷点基準のE型熱電対を試料に直接接触させることで校正した。温度校正を行った後、非ずり変形下で8CBのN-I転移の相転移温度(外挿捕外温度 $T_e=313.55$ K)が、過去の報告($T_{N-I}=313.47$ および 313.9 K)と一致した。抵抗値から温度への変換にはJIS C1604:2013に記載されている温度から抵抗値への変換関数式の逆関数に氷点基準のE型熱電対によって補正を加えることで得た。

$$T = \frac{-A + \sqrt{A^2 - 4B \left(1 - \frac{R}{R_0}\right)}}{2B} C + D \quad (4-1)$$

T は測定温度(K)、 R は測定した抵抗値(Ω)、 R_0 は基準抵抗値(Ω)、 A 、 B はPt1000の係数、 C と D は氷点基準のE型熱電対によって補正係数である($A=0.0039083$ 、 $B=-5.775e-7$ 、 $C=0.993716884135704$ 、 $D=1.343407281$ 、 $R_0=1000$)

4-3-3 ずり変形機構

ずり変形機構にはコーンプレート型を採用し、ずり変形の動力にはステッピングモーターを採用した。ステッピングモーターを採用した理由は回転速度がモーターに加わる回転負荷に依存しないためである。他のモーターの例として挙げられるDCモーターとACモーターは回転速度がモーターに加わる回転負荷によって変化するため、回転速度の制御が困難である。ステッピングモーターは外部から一つのパルス信号を受けると一定の角度 a ($^\circ/\text{step}$)だけ回転するモーターである。そのため、一定時間に入力するパルス信号を制御することで回転速度を制御することができる。この時、パルス信号の数によって回転角度が決まることから回転速度はモーターに加わる回転負荷の影響を受けない。ステッピングモーターの回転速度はパルス周波数に比例しており、パルス周波数(f)が高くなるとステッピングモーターの回転速度が速くなる。ここでパルス周波数は1秒あたりに出力される周期的なパルス信号の数である。

$$v = \frac{a}{360} 2\pi f r \quad (4-2)$$

ここで v (m/s)はステッピングモーターの回転速度、 a ($^\circ/\text{step}$)はステップ角、 f (Hz)はパルス周波数、 r (m)は回転体の半径である。コーンプレート型のずり速度は以下の式で求められる。

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{l} \quad (4-3)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{a}{360l} 2\pi f r \quad (4-4)$$

本装置では任意の周波数を持つ様々な電気波形を、電圧信号として出力できる信号発生器であるファンクションジェネレーター (AFG1000、Tektronix) を使用してパルス信号を生成し、モータードライバを介してステッピングモーターに入力することで、ステッピングモーターを制御し、目的のずり速度を実現した。

実際のずり速度の計算はコーン先端とプレートの間のギャップ幅 (l_{gap}) を考慮しており補正後の計算方法は以下の通りとなっている。

ギャップ幅を考慮するとコーンとプレートに挟まれている試料の厚み(h)は

$$h(r) = l(r) + l_{\text{gap}} \quad (4-5)$$

となる。ここで r はコーン中心からの距離である。したがってずり速度 $\dot{\gamma}$ は

$$\dot{\gamma}(r) = \frac{\omega r}{h(r)} = \frac{\omega r}{l(r) + l_{\text{gap}}} \quad (4-6)$$

となる。次にコーン中心から体積を分割し、 n 番目の分割部分(δV_n)に生じるずり速度を($\delta \dot{\gamma}_n$)求めると以下のように書ける。

$$\delta V_n = \pi(r_n^2 - r_{n+1}^2) \cdot h_n \quad (4-7)$$

$$\delta \dot{\gamma}_n = \frac{\frac{(r_n + r_{n+1})}{2}}{\frac{(h_n + h_{n+1})}{2}} \quad (4-8)$$

ここで r_n, r_{n+1} と h_n, h_{n+1} はそれぞれコーン中心から分割し、 n 番目の距離および高さである。最後に各ずり速度が各微小体積に与える影響を考慮した上で、平均のずり速度($\dot{\gamma}_{\text{ave}}$)を求める。

$$\dot{\gamma}_{\text{ave}} = \frac{\sum \delta V_n \delta \dot{\gamma}_n}{\sum \delta V_n} \quad (4-9)$$

r の最大値 (r_{max} ; コーンが試料にずり変形を与えている半径) は以下の式から算出した。

$$\frac{2}{3} \pi r_{\text{max}}^3 + \pi r_{\text{max}}^2 \cdot l_{\text{gap}} - V = 0 \quad (4-10)$$

ここで V は試料の体積である。

4-3-4 装置性能

作製したShear-DSCを用い、非ずり変形下で8CBの昇温測定結果をFig. 5(a)に示す。昇温測定では、306.2、313.5 Kに吸熱ピークが観測された。これらの吸熱ピークはそれぞれSmA-N転移、N-I転移に対応し、転移エンタルピーは0.13、0.91 kJ mol⁻¹、転移エントロピーは0.31、2.89 J K⁻¹ mol⁻¹であった。別途、市販のDSCで8CBの熱量測定を行った結果をFig. 5(b)に示す。Shear-DSCと同様の温度で吸熱ピークが観測された。過去に報告されている8CBの熱量測定でも同様の温度で吸熱ピークが観測されている。Table 1にそれぞれの転移エンタルピーと相転移温

度をまとめた。また、DSCのベースラインの安定性は ± 0.06 mWで市販品と同程度であった。

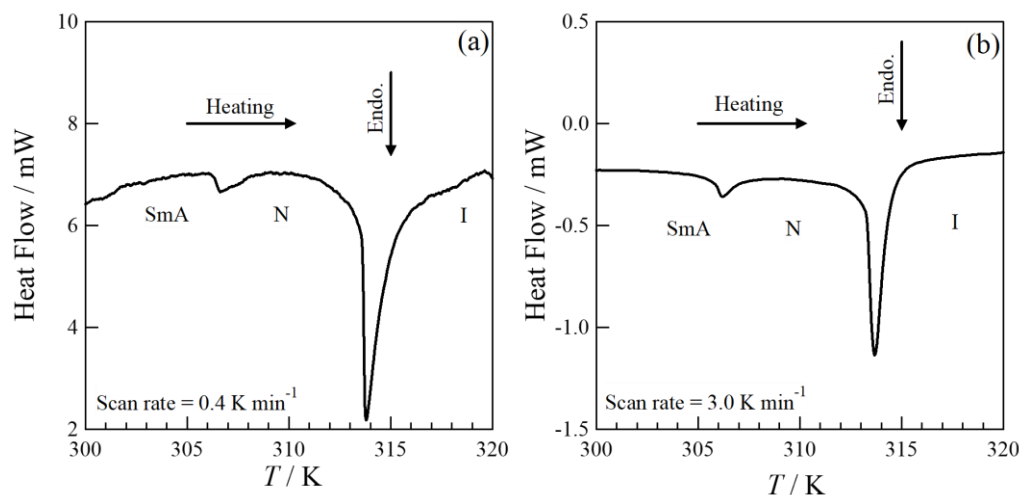


Fig. 5 非ずり変形下における 8CB の DSC 測定結果(a)Shear-DSC を用いて測定した結果 (b) DSC8230 を用いて測定した結果。306、313 K に吸熱ピークが観測された。これらの吸熱ピークはそれぞれ SmA-N 転移、N-I 転移に対応する。

Table 1 Shear-DSC、DSC8230 を用いた 8CB の測定結果および過去の DSC 測定結果^[27] の比較。(a)N-I 転移の相転移温度および相転移エンタルピー。(b)SmA-N 転移の相転移温度および相転移エンタルピー

(a)	T / K	$\Delta H / kJ mol^{-1}$	(b)	T / K	$\Delta H / kJ mol^{-1}$
Shear DSC	306.7	0.13	Shear DSC	313.5	0.91
DSC8230	306.6	0.11	DSC8230	313.0	0.91
Ref.	306.2	0.16	Ref.	313.4	0.91

4-4 液晶物質8CBの測定結果

4-4-1 Shear-DSC測定結果

8CBのShear-DSC測定結果をFig. 6に示す。DSC測定の間はずり速度は一定に固定しており、ずり速度 $\dot{\gamma} = 0 - 367 s^{-1}$ の範囲で変化させた時のDSC曲線の代表例6つを並べて示している。昇温測定では306 Kと314 KでそれぞれSmA-N転移、N-I転移に対応する吸熱ピークがに加えて、SmA-N転移より低い温度領域(306 K以下)発熱挙動が観測された。この発熱挙動はずり速度上昇とともに増大した。ずり速度200 s^{-1} 以上ではこの発熱挙動に加えて、小さな発熱ピークが観測された。これらの発熱挙動および発熱ピークは降温測定でも観測された。昇降温測定の両方で観測されたということはこれらの発熱が相転移ではないことを示している。こ

これらの発熱の原因として考えられるのは粘度によって生じる散逸熱（粘性発熱）である。

昇温方向に粘度測定を行うと306 Kで粘度の急激な低下、314 Kで粘度の増大が観測された。また、ずり速度が増加すると306 K付近に粘度ピークが観測された(Fig. 7)。この粘度変化は過去に報告されており、それぞれ306 Kで粘度が急激に低下することはSmA-N転移が原因、粘度ピークはN相の配向ベクトル(director)が速度勾配に平行な状態になることが原因、306 Kで粘度が急激に低下することはN-I転移が原因であると報告されている。

粘性発熱は回転するコーンが試料に対して行った仕事が熱に散逸した結果生じると考えられるため、相転移によるエンタルピー変化とは区別して解析する必要がある。つまり、ずり変形下のN-I転移およびSmA-N転移の相転移熱力学量（相転移温度、相転移エンタルピー、相転移エントロピー）を求めるためには粘性発熱の寄与を取り除く必要がある。以下にこの寄与を測定によって得られた dQ_{tot}/dt から差し引く手法について記す。

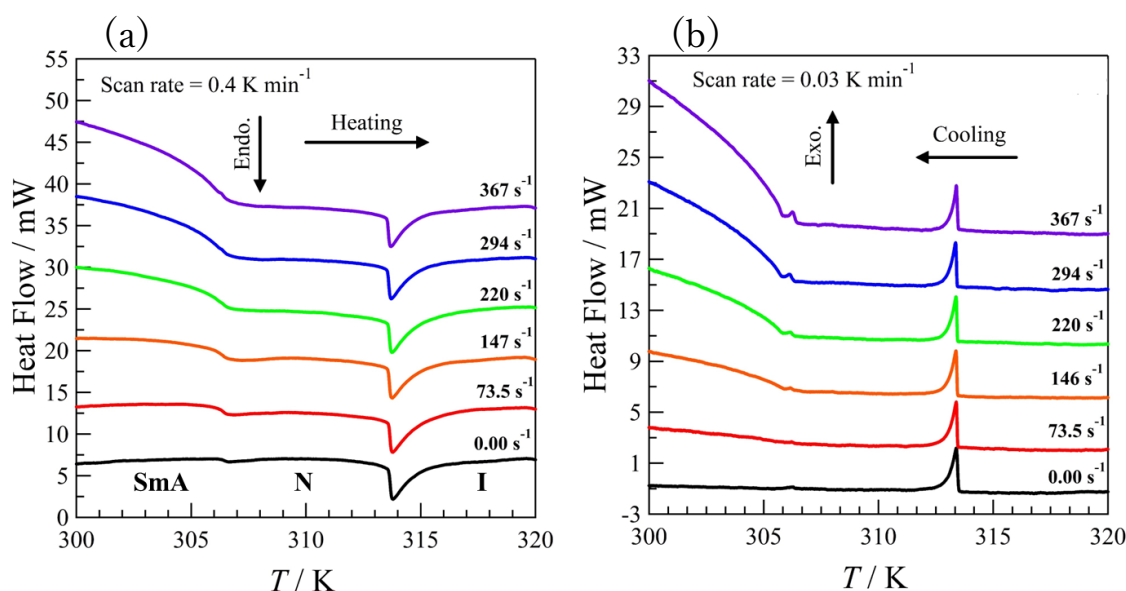


Fig. 6 ずり変形下における8CBのDSC測定結果。(a)昇温測定結果 (b)降温測定結果。縦軸は $\dot{\gamma}=0.00 \text{ s}^{-1}$ を基準にして、4 mWずつ上方シフトしている。306、313 KにそれぞれSmA-N転移、N-I転移に対応する転移ピークが観測された。両測定ともにSmA-N転移より低い温度域(306 K以下)で発熱挙動が観測された。

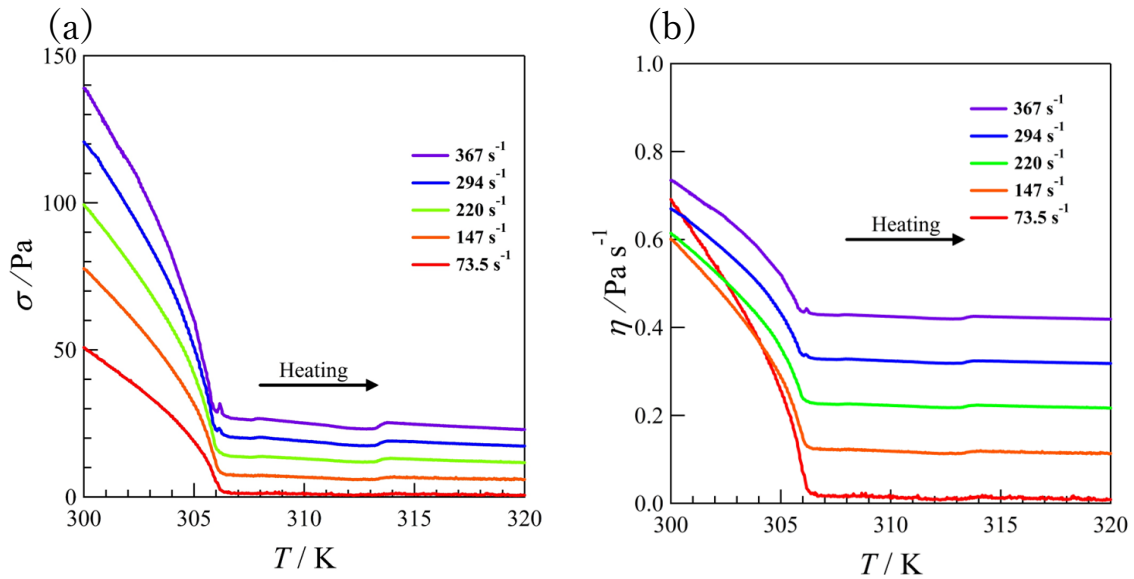


Fig. 7 ずり応力および粘度の温度依存性。(a) ずり応力の温度依存性。ずり速度 $\dot{\gamma} < 147 \text{ s}^{-1}$ ではSmA-N転移とN-I転移付近でずり応力の変化が観測された。ずり速度 $\dot{\gamma} > 147 \text{ s}^{-1}$ ではSmA-N転移とN-I転移を原因とするずり応力の変化に加えて、306 K付近でずり応力ピークが観測された。(b)粘度の温度依存性。粘度もずり応力と同様に傾向を示した。

4-4-2 粘性発熱の計算方法

非ずり変形下では系が平衡系であるため、平衡熱力学を用いて相転移熱力学量を求めることができる。一方でずり変形下は非平衡系であり、平衡熱力学のみをもちいて相転移熱力学量を求めることができない。近年、平衡熱力学を拡張して、非平衡熱力学を熱力学体系に取り込もうとする試みがなされている^[28-33]。なかでも平衡系に近い、非平衡定常系を熱力学体系に取り入れる研究が多くなされている^[28-31]。非平衡定常系の理論モデルではクラウジウスの関係式を出発点としている。クラウジウスの関係式は、熱浴との接触を保ったまま、準静的に系に変化を加えた時のエントロピー変化(dS)はそのとき発生した熱量(dQ)を熱浴の温度(T)で除した値になることを表している。

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (4-11)$$

非平衡定常状態ではクラウジウス関係式における熱量(Q)を過剰熱量(Q_{ex})に置き換えることが出来ると報告されている。ここで過剰熱量(Q_{ex})は発生した熱量の総和(Q_{tot})から定常的に発生する不可逆的な熱量(Q_i)を差し引いた熱量である。

$$dS = \frac{dQ_{\text{ex}}}{T} \quad (4-12)$$

$$dQ_{\text{ex}} = dQ_{\text{tot}} - dQ_i \quad (4-13)$$

定常ずり変形下であれば

$$dQ_{\text{ex}} = dQ_{\text{tot}} - dQ_{\text{shear}} \quad (4-14)$$

となる。ここで dQ_{shear} は定常ずり変形下によって生じた熱量である。本研究ではこの過剰熱の概念を基に相転移熱力学量を算出した。

$$\frac{dQ_{\text{ex}}}{dt} = \frac{dQ_{\text{tot}}}{dt} - \frac{dQ_{\text{shear}}}{dt} \quad (4-15)$$

ここで dQ_{ex}/dt は過剰熱流束、 dQ_{tot}/dt は実測した熱流束、 dQ_{shear}/dt は単位時間当たりに粘性によって生じた発熱量である。

コーンが試料に対して行った仕事量と粘性発熱量の関係について考える。液晶物質8CBは不揮発性であるため、測定中に試料量が変わらないため閉鎖系とみなすことができる。このとき、熱力学第一法則から

$$dU_{\text{shear}} = dQ_{\text{shear}} + dW_{\text{shear}} \quad (4-16)$$

の関係が成り立つ。ここで、 dU_{shear} はずり変形によって生じた内部エネルギー変化、 dW_{shear} はずり変形によって生じた仕事量変化である。DSCでは熱流束を議論するため、両辺を時間で微分すると、

$$\frac{dU_{\text{shear}}}{dt} = \frac{dQ_{\text{shear}}}{dt} + \frac{dW_{\text{shear}}}{dt} \quad (4-17)$$

の関係が成り立つ。今回の実験では定常状態を取り扱っているため、内部エネルギーは時間変化しないと考えることができ

$$\frac{dU_{\text{shear}}}{dt} = 0 \quad (4-18)$$

が成り立つ。したがって、

$$-\frac{dQ_{\text{shear}}}{dt} = \frac{dW_{\text{shear}}}{dt} \quad (4-19)$$

という関係が成り立ち、粘性発熱の値は回転するコーンが単位時間当たりに試料に対して行う仕事(dW_{shear}/dt)と等しいことが分かる。次に dW_{shear}/dt の値について考える。

回転運動の仕事は $W_{\text{shear}}=Nd\theta$ で表される。ここで N は力のモーメントで、 θ は角度である。両辺を時間で微分すると、

$$\frac{dW_{\text{shear}}}{dt} = N \frac{d\theta}{dt} = N\omega \quad (4-20)$$

の関係式が導かれる。ここで ω は角速度である。力のモーメント N は力 F と長さ l の外積で表され、ずり変形の場合の力 F はずり応力 σ とずり変形を加えている部分の表面積の内積で表されるので、コーンの半径 l から dl までのリング部分に作用する力のモーメント dN は

$$dN = l dF(l) = 2\pi\sigma l^2 dl \quad (4-21)$$

$$dF = 2\pi\sigma dl$$

と書くことができる。 $dF(l)$ はリング状の微小部分に作用する力であり、ずり応力 σ とリング

部分の面積 $2\pi dl$ を用いて書き換えた。

コーンの最外半径を r とすると dN を l について中央($l=0$)から外周($l=r$)まで積分すると、試料全体に加わる力のモーメント N が求められる。

$$N = 2\pi\sigma \int_0^r l^2 dl = \frac{2}{3}\pi\sigma r^3 \quad (4-22)$$

(4-19)、(4-20)、(4-22)から

$$-\frac{dQ_{\text{shear}}}{dt} = \frac{dW_{\text{shear}}}{dt} = \frac{2}{3}\pi\sigma r^3 \omega \quad (4-23)$$

となる。また、コーンとプレートに挟まれている試料の形状は円柱から円錐を取り除いた形状になっているため

$$-\frac{dQ_{\text{shear}}}{dt} = \frac{2}{3}\pi\sigma r^3 \omega = \frac{2}{3}\pi r^2 h \sigma \frac{\omega r}{h} = V\sigma\dot{\gamma} \quad (4-24)$$

と書き換えることができる。ここで V は試料体積、 h はコーンの高さである。最終的にしたがって、ずり応力 σ を測定することで粘性発熱を見積もることが出来る。

Fig. 8に dQ_{shear}/dt と実測したDSC曲線 (dQ_{tot}/dt) の比較および差し引きの結果である。青い点線は、 dQ_{shear}/dt を垂直方向にシフトしたものである。Fig. 8を見て分かるように大きな粘性発熱が生じている領域が dQ_{shear}/dt の場合、300-306 Kまでであるのに対して dQ_{tot}/dt の場合300-307 Kであり一致していない。また、(4-15)を用いて dQ_{tot}/dt から dQ_{shear}/dt を差し引いて、過剰熱流束 dQ_{ex}/dt を求めて温度に対してプロットすると305 K付近に不自然なピークが現れる。これらの結果は、測定された熱流束から粘性発熱を適切に差し引くことができていないことを意味している。原因として考えられるのは、測定によって得られる dQ_{tot}/dt に温度遅れの寄与が含まれていると考えられる。2-1で示したようにDSCは温度を走査しながらリファレンスとサンプルの温度差を測定する装置である。そのため、試料に生じた熱量変化が温度計に伝わるまでの時間の遅れ生じる。以降これを温度遅れと呼ぶ。Fig. 9に異なる走査速度で測定した結果を示す。それぞれのDSC曲線はわかりやすいように順次シフトしている。Fig. 9を見て分かるように走査速度が速いほど粘性発熱が生じている温度領域が高温側に現れる。そのため、粘性発熱の影響を取り除くためには温度遅れを考慮する必要がある。

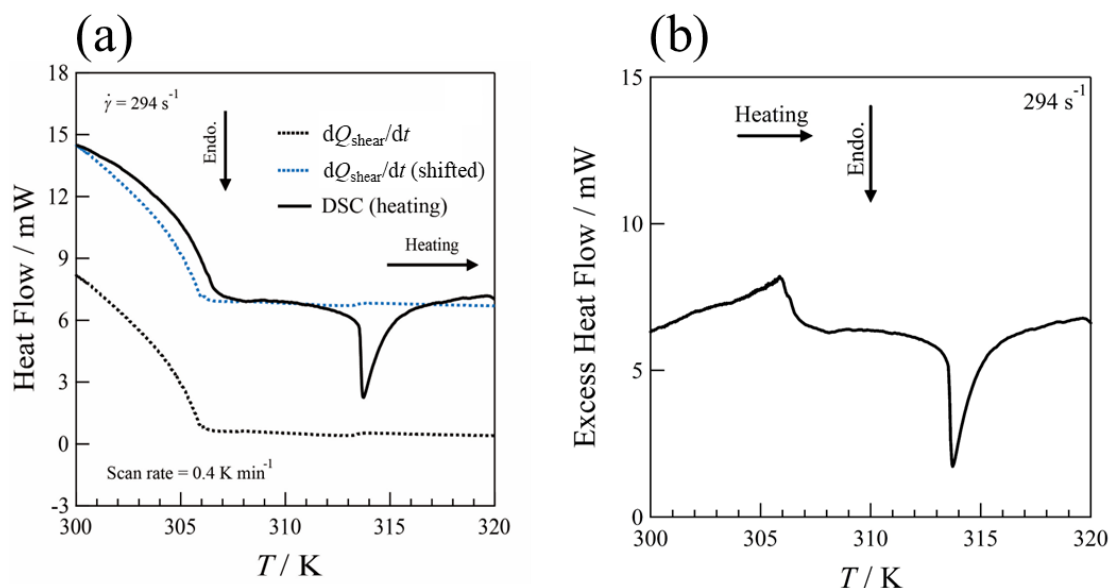


Fig. 8 ずり応力から求めた dQ_{shear}/dt と DSC 曲線の比較 (ずり速度 $\dot{\gamma} = 294 \text{ s}^{-1}$)。 (a) 点線データは dQ_{shear}/dt であり、青色の点線は、 dQ_{shear}/dt を垂直方向にシフトしたものである。300-305 K の温度範囲でシフトしたデータと測定によって得られた DSC 曲線が一致していない。 (b) DSC 測定結果から dQ_{shear}/dt を直接差し引いた結果。不自然な熱異常が 305 K 付近に見られる。

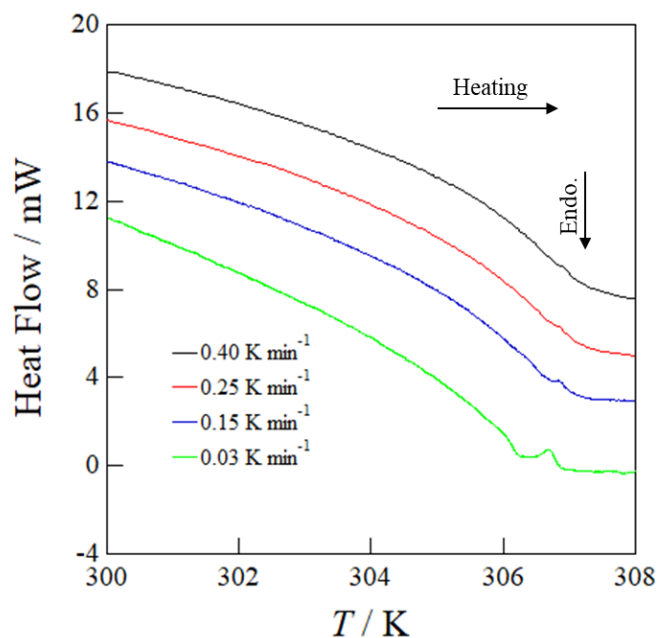


Fig. 9 異なる走査速度で測定した結果 (ずり速度 367 s^{-1})。それぞれの DSC 曲線はわかりやすいように順次シフトしている。走査速度が速いほど粘性発熱が生じている温度領域が高温側にシフトしている。

4-4-3 温度遅れの効果を考慮した補正法

本節では温度遅れの効果を考慮した補正法について述べる。この補正法では、一次相転移のエンタルピーを決定する際に用いるDSC曲線のベースライン推定モデルを活用する。(Fig. 10)^[34-36]。このモデルは、相転移が進行する際に発生するサンプルとリファレンスの温度差 (ΔT) の時間依存性を示すモデルであり、時間依存性は次式で与えられる：

$$\Delta T(t - t_i) = \left(\frac{\Delta T_s}{\omega_2 - \omega_1} \right) \{ \omega_2 \exp[\omega_1(t - t_i)] - \omega_1 \exp[\omega_2(t - t_i)] \} + \Delta T_{\text{base}} \quad (4-25)$$

ここで、 t は変化時間、 t_i は試料温度の急激な変化が起こる時間、 ΔT_s は試料に相転移が生じた際に発生するリファレンスとの温度差、 ΔT_{base} は試料と参照試料の熱容量の差によって生じる相転移の関与しないベースの温度差、 ω_1 と ω_2 は試料とリファレンスの熱容量と試料-温度計間と温度計-熱浴間の熱抵抗によって定まる定数であり、温度遅れを表す値となる。この式を用いて、 ΔT から ΔT_{base} を差し引き、 ΔT_s で規格化した温度遅れの寄与を表す関数 $g(t - t_i)$ は以下のように求められる。

$$g(t - t_i) = \frac{\Delta T(t - t_i) - \Delta T_{\text{base}}}{\Delta T_s} = \frac{\omega_2 \exp[\omega_1(t - t_i)] - \omega_1 \exp[\omega_2(t - t_i)]}{\omega_2 - \omega_1} \quad (4-26)$$

この関数を用いて dQ_{shear}/dt に対する温度遅れを補正すると、補正後の粘性発熱の熱流束 dQ_{shear}'/dt は関数 $g(t - t_i)$ を畳込み積分することによって次のように表される。

$$\frac{dQ_{\text{shear}}'}{dt} = \frac{1}{A} \left(\frac{dQ_{\text{shear}}}{dt} \otimes g \right) (t) = \frac{1}{A} \int \frac{dQ_{\text{shear}}}{dt} (t) g(t - \tau) d\tau \quad (4-27)$$

ここで A は規格化定数（粘性発熱の最大値を畳み込み積分した後の最大値で除した値）である。測定した熱流束に対して以上の計算を行って温度遅れの補正を行った結果 dQ_{shear}'/dt をFig. 11に示す。 ω_1 、 ω_2 の値は、非ずり変形下でのN-I転移のDSC曲線に(4-19)をフィッティングすることで求めた。また、この dQ_{shear}'/dt を用いて、(4-11)に代わる式

$$\frac{dQ_{\text{ex}}}{dt} = \frac{dQ_{\text{tot}}}{dt} - \frac{dQ_{\text{shear}}'}{dt} \quad (4-28)$$

を用いて求められた過剰熱流束 dQ_{ex}/dt はFig. 11(b)に示す結果となった。補正によってFig. 8で確認された大きな粘性発熱が生じている温度領域のずれがなくなり、差し引き計算によってSmA-N転移も粘性発熱と分離できたことがFig. 11(b)の下図より分かる。

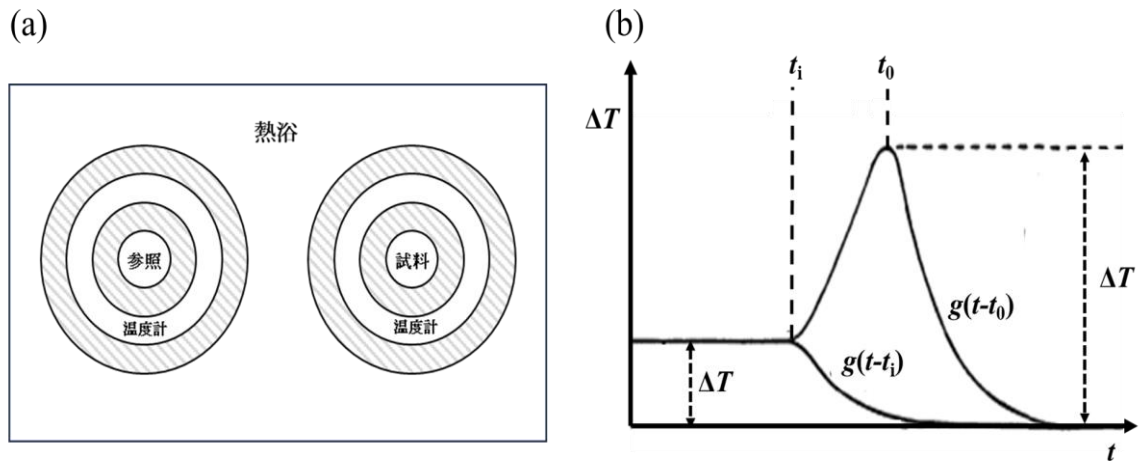


Fig. 10 一次相転移のエントルピーを決定するための DSC ベースラインのモデル。(a)Mraw モデル^[36]。DSC における熱流の時間依存性を求めるために考案されたモデル。試料または参照物質間の熱抵抗、温度計-熱浴間の熱抵抗を考慮したモデル。(b)このモデルは、一次相転移が進行する際に発生するサンプルとリファレンスの温度差 (ΔT) の時間依存性を示すモデルである^[28-29]。 t_i は相転移開始地点、 $g(t-t_i)$ は相転移のベースライン。 $g(t-t_i)$ が温度遅れの関数である。温度遅れを考慮しなければ t_i で ΔT の温度差が生じる。

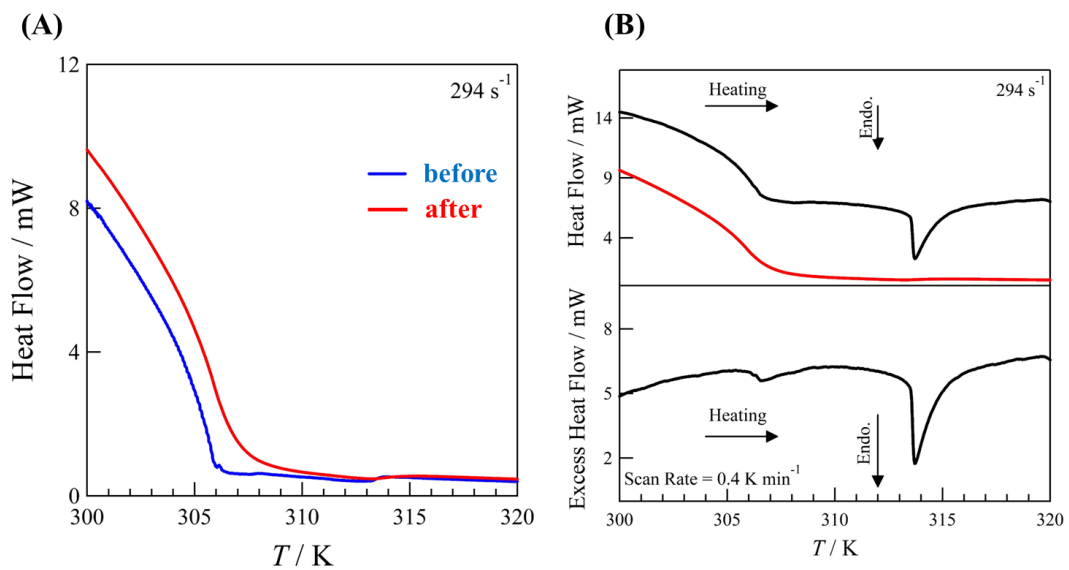


Fig. 11 温度遅れの効果を補正した粘性発熱の熱流束と測定した DSC 曲線との比較および差し引きの一例(ずり速度 $\dot{\gamma} = 294 \text{ s}^{-1}$)。 (A) before は温度遅れを考慮していない粘性発熱 dQ_{shear}/dt 。After は補正後の粘性発熱 dQ'_{shear}/dt 。 (B) 上図 黒線; Shear-DSC で実測した DSC 曲線。赤線; 温度遅れを考慮した粘性発熱 dQ'_{shear}/dt 。下図 粘性発熱寄与を差し引いた後の過剰熱流束。

4-4-4 過剰熱流束のずり速度依存性

様々なずり速度における過剰熱流束をFig. 12に示す。いずれの結果も前節で示した手法で粘性発熱の寄与を差し引いた結果である。ずり速度によらず差し引き計算が適切に行われていることが確認できる。N-I転移のピークの形状および転移温度は、ずり速度に依存性を示さなかった。一方、SmA-N転移の転移温度はN-I転移と同様にずり速度に大きく依存しなかったが、ピーク形状はずり速度上昇とともにブロードになった。

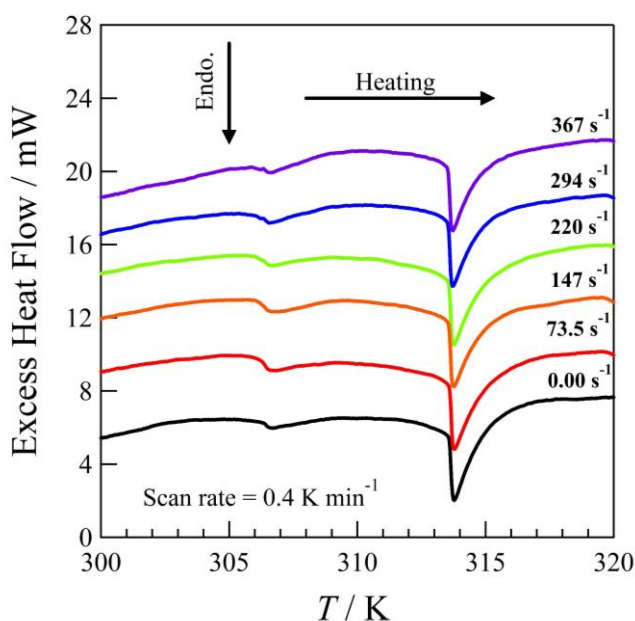


Fig.12 様々なずり速度における過剰熱流束。いずれのずり速度においても粘性発熱の寄与を適切に差し引けていることがわかる。

4-4-5 相転移温度のずり速度依存性

Fig. 13にN-I転移とSmA-N転移の相転移温度のずり速度依存性を示す。▲、■、●はそれぞれShear-DSC測定によって決定したピーク開始温度 T_i 、捕外開始温度 T_e 、ピークトップ温度 T_p である。3つの転移温度の決定方法はFig. 14に示している。一般にDSC測定で相転移を解析するとき大きな潜熱を持つ一次相転移の場合、 T_e が真の相転移温度に近いと考えられている。一方で熱容量ピークが幅広い二次以上の高次相転移の場合、 T_p が相転移温度に近い値となる。熱容量ピークが低温側に裾を引く場合、 T_i は相転移の裾が開始する温度に対応し、 T_i と T_p の温度差はピークの裾の広がりを表す。これまでの研究で8CBのN-I転移は、小さな潜熱を持つ弱い一次転移であると報告されている^[27,37-39]。一方、SmA-N転移は一次相転移か二次相転移かの議論は幾度と行われているが、潜熱が非常に小さいため、実質的に二次相転移に分類されることが多い^[27,39-44]。○、▽はずり応力測定によって決定した転移温度であり、それぞれ a - $a(b)$ 間の転移温度、 a' - a_c の転移温度である。○の▽決定方法および相の同定は過去の粘度測定報告を参考にした。過去の粘度測定およびSAXSによるとずり応力ピークが現れている範囲

^[1-2]で a_c 構造、ずり応力ピークよりも低温側の領域で a' 、ずり応力ピークより低温側の領域で $a(b)$ が現れると報告されている。N-I転移における T_i 、 T_e 、 T_p はずり速度にほとんど依存せず一定であった。また、 T_e 、 T_p はずり応力測定で決定した転移温度とほぼ一致した。SmA-N転移における T_p はN-I転移における T_i 、 T_e 、 T_p と同様はずり速度にほとんど依存せず一定であった。一方で T_e 、 T_p はずり速度上昇とともに徐々に低温側にシフトした。SAXS^[1-2]による相同定では a_c と $a(b)$ はともにN相におけるずり誘起構造であり、 a_c - $a(b)$ 転移はN相間のずり誘起構造間転移と報告されている。しかしながら、 T_p とずり応力測定で決定した a_c - $a(b)$ 転移の転移温度は非常に近い値を示したことから a_c - $a(b)$ は熱力学的にはSmA-N転移であるという結果となった。ずり応力測定では確認された a' - a_c 転移と $a'+c'$ - a' 転移は、Shera-DSCでは明確には検出されなかったがSmA-N転移のブロード化という形で検出された。

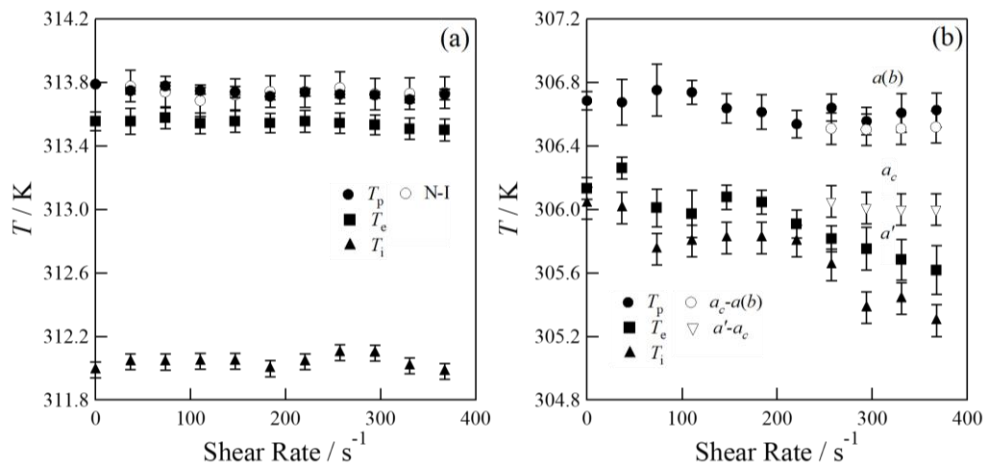


Fig. 13 種類の相転移温度のずり速度依存性(a) T_i (▲)、 T_e (■)、 T_p (●) はそれぞれ DSC 測定によって決定した N-I 転移の相転移温度である。○はずり応力測定によって決定した N-I 転移温度である。(b) T_i (▲)、 T_e (■)、 T_p (●) はそれぞれ DSC 測定によって決定した SmA-N 転移の相転移温度である。○、▽はそれぞれずり応力測定によって決定した a_c - $a(b)$ 間の転移温度、 a' - a_c の転移温度である。

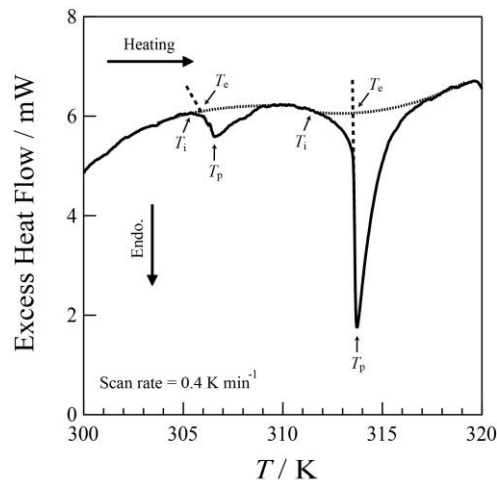


Fig. 14 各相転移温度の決定例

4-4-6 転移エンタルピー $\Delta_{\text{trs}}H$ 、転移エントロピー $\Delta_{\text{trs}}S$ のずり速度依存性

Fig. 15にN-I転移およびSmA-N転移の $\Delta_{\text{trs}}H$ 、 $\Delta_{\text{trs}}S$ のずり速度依存性を示す。N-I転移およびSmA-N転移どちらにおいても、 $\Delta_{\text{trs}}S$ 、 $\Delta_{\text{trs}}H$ はずり速度に大きく依存することはなかった。このことから分子配向秩序の程度および分子間相互作用は定常ずり変形によって劇的には変化しないことが示された。

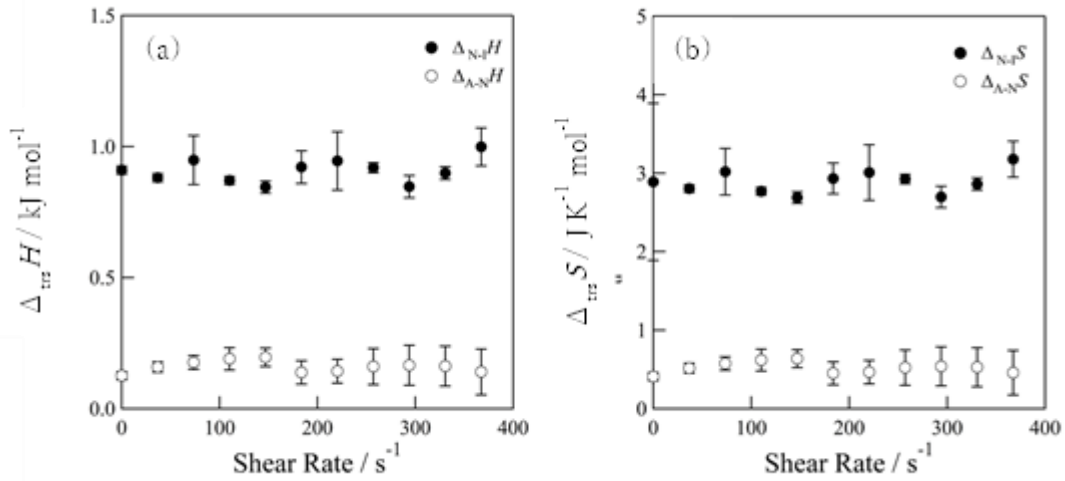


Fig. 15(a)相転移エントロピーのずり速度依存性(b)相転移エンタルピーのずり速度依存性●が SmA-N 転移、○が N-I 転移

4-5 小括

本研究では、ずり機構を備えた示差走査熱量計 (Shear-DSC) を開発し、定常ずり変形下における 8CB の SmA-N 転移および N-I 転移を、ずり速度 0-400 s⁻¹ で測定した。DSC 測定では、相転移による熱流束だけでなく、ずり変形によって生じる粘性発熱による熱流束も検出した。粘性発熱による熱流束は、別途粘度計で測定したずり応力から算出した。また、測定した熱流束データから熱流束型 DSC 固有の温度遅れを考慮した粘性発熱を差し引くことで、相転移に起因する熱流束を求め、定常ずり変形下における相転移温度 T_{trs} 、転移エントロピー $\Delta_{\text{trs}}S$ 、転移エンタルピー $\Delta_{\text{trs}}H$ を決定することに成功した。

N-I 転移における T_{trs} と $\Delta_{\text{trs}}S$ と $\Delta_{\text{trs}}H$ は、ずり速度にほとんど依存しないことが明らかとなった。ずり変形下において N 相で形成される b 構造が相転移熱力学量にほとんど影響を及ぼさないことが示された。 $a(b)$ 、 a_s 、 a_m 、 $a-b$ 構造間の相転移は、DSC ピークとして明確に検出されなかった。

SmA-N 転移の T_{trs} は、ずり速度の増加に伴って大きく変化しなかったが、相転移ピークはずり速度上昇とともにブロードになった。 a_c - $a(b)$ 間の転移は熱力学的な SmA-N 転移に対応することがわかった。 a' 構造と a_c 構造の間の転移、 $a'+c'$ - a' 間の転移は、独立した DSC ピークとして明確には検出されなかったが、SmA-N 転移のブロード化という形で検出された。 $\Delta_{\text{trs}}S$ と $\Delta_{\text{trs}}H$ はずり速度に依存しないことが明らかとなった。

これらの結果は、粘度測定などその他の実験手法で観察されるずり変形によって現れるメゾスケールの構造変化は、 T_{trs} 、 $\Delta_{\text{trs}}S$ 、 $\Delta_{\text{trs}}H$ などの相転移熱力学量にはほとんど寄与しないことを示唆している。このため、ずり変形が 8CB の熱力学的安定性に与える影響は限定的であることが示唆された。

4-6 参考文献

- [1] C. R. Safinya, E. B. Sirota and R. J. Plano, *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **66**, 1986-1989.
- [2] C. R. Safinya, E. B. Sirota, R. F. Bruinsma, C. Jeppesen, R. J. Plano and L. J. Wenzel, *Science*, 1993, **261**, 588-591.
- [3] B. Struth, K. Hyun, E. Kats, T. Meins, M. Walther, M. Wilhelm and G. Grübel, *Langmuir*, 2011, **27**, 2880-2887.
- [4] P. Pascal, A. Pascal and R. Didier, *J. Phys. II France*, 1995, **5**, 303-311.
- [5] K. Negita and S. Uchino, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2002, **378**, 103-112.
- [6] K. Negita, M. Inoue and S. Kondo, *Phys. Rev. E*, 2006, **74**, 051708.
- [7] K. Negita and H. Kaneko, *Phys. Rev. E*, 2009, **80**, 011705.
- [8] S. Fujii, S. Komura and Chun-Yi David Lu, *Materials*, 2014, **7**, 5146-5168.
- [9] C. R. Safinya, E.B. Sirota, and R. J. Plano, *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **66**, 15.
- [10] D. Davidov, C. R. Safinya, M. Kaplan, S. S. Dana, R. Schaetzing, R. J. Birgeneau and J. D. Litster, *Phys Rev. B*, 1979, **19**, 1657-1663.
- [11] M. Mizukami, N. Ohta, K. Tomita, T. Yanagimachi, Y. Shibuya, N. Yagi and K. Kurihara, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, **23**, 131-138.
- [12] W. Bras, J.W. Emsley, Y. K. Levine, G. R. Luckhurst, J. M. Seddon, B. A. Timimi, *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 4397.
- [13] R. G. Horn and M. Kleman, Observations on shear-induced textures and rheology of a smectic-A phase, *Ann. Phys.* 1978, **3**, 229-234.
- [14] R. H. Colby, L. M. Nentwich, S. R. Clingman and C. K. Ober, *Europhys. Lett.*, 2001, **54**, 269.
- [15] C. Meyer, S. Asnacios, C. Bourgaux and M. Kleman, *Rheo. Acta*, 2000, **39**, 223.
- [16] C. Meyer, S. Asnacios and M. Kleman, *Eur. Phys. J. E.*, 2001, **6**, 245-253.
- [17] C.-Y. D. Lu, P. Chen, Y. Ishii, S. Komura and T. Kato, *Eur. Phys. J. E.*, 2008, **25**, 91-101.
- [18] G. Basappa, Suneel, V. Kumaran, P. R. Nott, S. Ramaswamy, V. M. Naik and D. Rout, *Eur. Phys. J. B.*, 1999, **12**, 269-276.
- [19] L. Ramous, M. Zapotocky, T. C. Lubensky and D. A. Weitz, *Phys. Rev. E*, 2002, **66**, 031711.
- [20] M. Praveen Kumar, D. Venkata Sai and S. Dhara, *Phys, Rev, E*, 2018, **98**, 062701.
- [21] S. Fujii, O. Henrich, *Phys, Rev, E*, 2021, **103**, 052704.
- [22] E. Loizou, L. Porcar, P. Schexnailder, G. Schmidt and P. Butler, *Macromolecules*, 2010, **43**, 1041-1049.
- [23] E. Broen, N. A. Forman, C. S. Orellana, H. Zhang, B. W. Maynor, D. E. Betts, J. M. Desimone and H. M. Jaeger, *Nature Material*, 2010, **9**, 220-224
- [24] N. A. Clark and B. J. Ackerson, *Phys. Rev. Lett.*, 1980, **44**, 15.
- [25] M. Ito, Y. Kosaka, Y. Kawabata and T. Kato, *Langmuir*, 2011, **27**, 7400-7409.
- [26] D. Sato, K. Obara, Y. Kawabata, M. Iwahahi and T. Kato, *Langmuir*, 2013, **29**, 121-132.

- [27] D. Sharma, J. C. MacDonald and G. S. Iannacchione, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 16679-16684.
- [28] Y. Oono and M. Paniconi, *Prog. Theor. Phys. Supplement*, 1998, **130**, 29-44.
- [29] R. Landauer, *Phys. Rev. A*, 1978, **18**, 255-266.
- [30] T. S. Komatsu, N. Nakagawa, S. Sasa and H. Tasaki, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **100**, 230602.
- [31] C. Maes and K. Netočný, *J. Stat. Mech.: Theory Exp.*, 2019, **2019**, 114004.
- [32] D. Jou, J. V. Vazquez and G. Lebon, *Rep. Prog. Phys.*, 1988, **51**, 1105.
- [33] I. Müller and T. Ruggeri, *Rational Extended Thermodynamics*, second edition, Springer, New York, 1998.
- [34] Y. Saito, K. Saito and T. Atake, *Thermochimica Acta*, 1986, **104**, 275-283.
- [35] K. Saito, T. Atake and Y. Saito, *Netsu Sokutei*, 1987, **14**, 2-11.
- [36] S.C. Mraw, *Rev. Sci. Instrum.* 1982, **53**, 228
- [37] B. Van Roie, J. Leys, K. Denolf, C. Glorieux, G. Pitsi and J. Thoen, *Phys. Rev. E*, 2005, **72**, 041702.
- [38] D. Sharma, J. C. MacDonald and G. S. Iannacchione, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 16679-16684.
- [39] V. Rizi and S. K. Ghosh, *Il Nuovo Cimento D*, 1993, **15**, 669-674.
- [40] J. Thoen, H. Marynissen and W. Van Dael, *Phys. Rev. A*, 1982, **26**, 2886-2905.
- [41] A. Żywociński and S. A. Wiczorek, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 6970-6976.
- [42] G. A. Oweimreen, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 8417-8419.
- [43] A. Żywociński, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 11711-11712.
- [44] G. A. Oweimreen, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 11708-11710.

第5章 定常ずり変形下における CTAB/H₂O の熱力学特性と相挙動

5-1 導入

カチオン性界面活性剤 cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)/水との二成分系において棒状ミセルを形成する^[1-3]。この形成された棒状ミセル相にずり変形を加えると、低いずり速度領域ではずり速度とずり応力が比例するニュートン流体的挙動を示す。ところが、ずり速度を増加させると、ある特定の地点（臨界ずり速度）でずり速度を上昇させてもずり応力が変化しない領域（応力プラトー領域）が現れる。この応力プラトーの発生領域では棒状ミセルの一部が流れ方向に配向してネマチックに転移し、棒状ミセルとネマチックの二相共存状態が形成されていることが報告されている。ここからさらに、ずり速度を上昇させると、全ての棒状ミセルがネマチックになり再びニュートン流体的挙動を示す^[3]。

第3章では CTAB/水系について、熱量測定を行い、相図を作成した。第4章では、ずり変形下で生じるメゾスケール秩序構造の相転移熱力学量を測定することを目的として、新たに示差走査熱量計を開発し、ずり変形下での熱力学量を測定することに成功した。第5章では、これまでの研究のまとめとして CTAB/水の2成分系について、ずり変形に伴う棒状ミセル(L₁)の配向秩序の変化が熱的に検出できるかを調査した。

5-2 実験

5-2-1 測定条件

本研究では富士フィルム和光純薬より購入したCTAB(98%)と蒸留水を測定試料に用いた。CTABはacetoneとmethanolの混合溶媒(6:1)を用いて再結晶した後、真空乾燥機で脱水したものを用いた。熱量測定は4章で説明したずり機構を備えた示差走査熱量計(Shear-DSC)を使用した。測定条件はCTAB濃度4、18、26 wt%(それぞれ球状ミセル、棒状ミセル、ネマチック相を形成する)、試料全量245 mg、昇温速度0.4 K min⁻¹、温度範囲293-318 K、ずり速度範囲0-100 s⁻¹で行った。粘度測定はレオシス社製の粘度計MerlinVRを使用した。測定条件は試料12 g、昇温速度0.1 K min⁻¹、温度範囲293-318 K、ずり速度範囲0-100 s⁻¹で行った。粉末XR D測定は株式会社リガク社製のMiniFlexIIを使用した。測定条件はCTAB 18wt%、温度297 K。

5-2-1 密封セル

第4章で測定した液晶物質8CBは不揮発性であり、セルが密封されていなくても、測定中に試料量が増加しない。一方、本測定の系はCTAB/水であり、揮発しやすい水を含んでいる。そのため、揮発しやすい系を測定するために新たに密封セルを作製し測定を行った。Fig. 1に密封セルを示す。密封セルは、アルミニウム製の蓋、容器（内径; $\phi = 36$ mm）およびコーン（ $\phi = 30$ mm、 $\theta = 2^\circ$ ）で構成されている。蓋には試料には円形の孔が開けられており、この孔を通してずり変形を加えるためのコーンのシャフトが接続されている。回転するシャフトと蓋の孔の間に空隙が存在すると気密性が保持されないため、孔とシャフト

トの間には撥水性シリコンでコーティングされた密封型ベアリングを設置した。蓋と容器は4つのねじで固定し、両者の間の気密性は接合部にシリコングリースを塗布することで保持した。セルの密封性を確かめるために水245 mgを封じて323 Kの温度環境下で60 時間静置して質量変化を追跡したところ、試料量の減少は0.6 %未満であった(Fig. 2)。

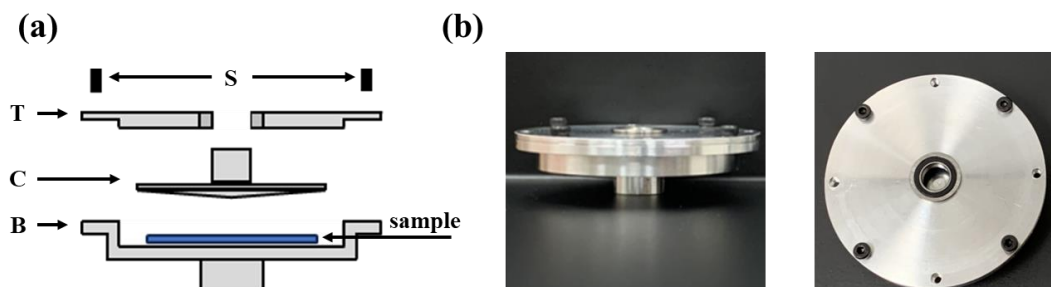


Fig. 1 密封セルの模式図および写真。(a)密封セルの模式図。S ; ねじ、T ; 蓋、C ; コーン、B ; 容器 (b)密封セルの写真。左) 横から見た写真。右) 上から見た写真

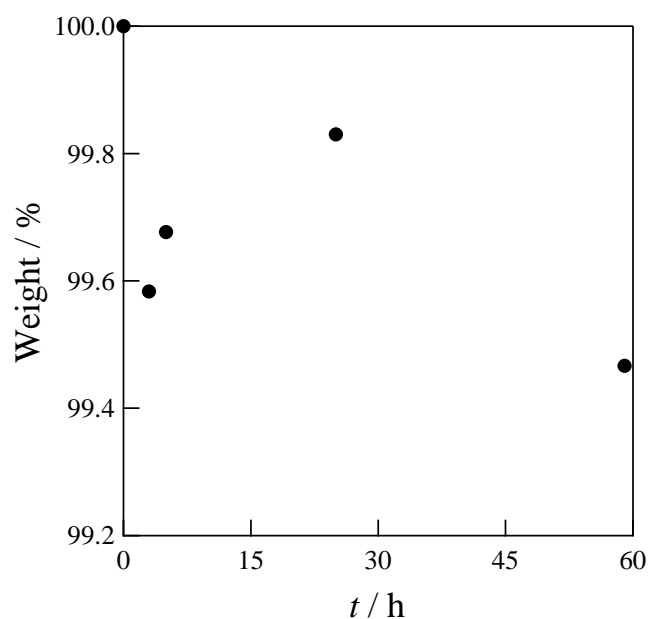


Fig. 2 密封セルの密封度。水 245 mg を密封セルに封じて 323 K の温度環境下で 60 時間静置した結果、重量変化の割合は 0.6 wt %未満であることがわかる。

5-3 DSC測定結果

5-3-1 ずり応力の温度依存性および粘性発熱

第4章で示したようにShear-DSCによる測定で、相転移熱力学量を求めるためには実測した熱流束 dQ_{tot}/dt から温度遅れを補正した粘性発熱による熱流束 dQ_{shear}/dt の寄与および相転移に関与しない試料由来 dQ_{base}/dt に熱流束を差し引き過剰熱流束 dQ_{ex}/dt を求める必要がある。Fig. 3(a)にCTAB 18 wt%、ずり速度 55.7 s^{-1} におけるずり応力の温度依存性を示す。ずり応力

は300 K付近で温度上昇とともに急激に増加し、その後なだらかに低下した。第3章で示したようにCTAB 18 wt%は295 Kでは結晶と水の二相分離状態(C+solution)を形成し、昇温すると300 K付近で棒状ミセル相に相転移する。このことから温度上昇に伴う、ずり応力の急激な増加は棒状ミセル相を形成することが原因であると考えられる。このずり応力測定結果から単位時間当たりの粘性発熱量を算出した結果をFig. 3(b)に示す。これ以降のDSC結果も断りがなければ全て粘性発熱の影響を取り除いた結果である。

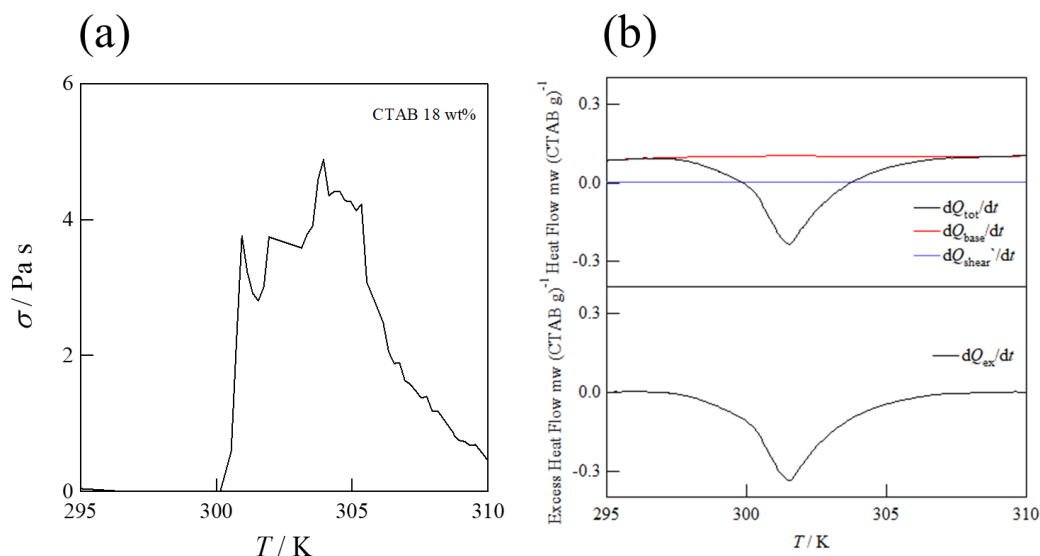


Fig. 3 (a) CTAB 18 wt%、ずり速度 55.7 s^{-1} におけるずり応力の温度依存性。ずり応力は 300 K 付近で温度上昇とともに急激に増加し、その後なだらかに低下した。(b) 粘性発熱寄与の差し引きの例。 dQ_{tot}/dt は実測した熱流束の値。 dQ_{base}/dt は相転移に寄与しない試料の熱流束 (ベースライン)。 dQ_{shear}/dt は粘性発熱によって生じる熱流束。 dQ_{ex}/dt は過剰熱流束。

5-3-2 DSC測定結果(CTAB 18 wt%)

Fig. 4(a) に CTAB18 wt%の昇温測定結果で得られた DSC 曲線を示す。Fig. 4(b)は各測定条件を示している。ここではピークトップ温度を相転移温度とした。

「Series 1」の測定手順を以下に示す。まず、測定前の準備として、ずり変形を加えず、試料を 312 K まで昇温し、棒状ミセル相に転移させた。この作業は熱履歴を消去するために行った。次に 293 K まで降温し、24 h アニールすることで C+solution (結晶と水溶液に二相共存相) に安定化させた。最後にずり変形を加えず、昇温測定を行った。「Series 1」では 302.8 K で C+solution から棒状ミセルへの転移が観測され、転移エンタルピーと転移エントロピーはそれぞれ $\Delta_{\text{tr}}H = 51.5 \pm 1.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\Delta_{\text{tr}}S = 170 \pm 3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であった。これらの値は第3章と一致している。

「Series 2」では、「Series 1」と同様の温度操作を行っているが、降温時と昇温測定時にず

り速度 $\dot{\gamma} = 55.7 \text{ s}^{-1}$ でずり変形を加えた。この測定では、ずり変形が転移に及ぼす影響を確かめるために行った。「Series2」では「Series1」と異なり、降温の途中で結晶化が生じた。過冷却液相にずり変形を印加することで結晶化が誘発されたことを示唆する。過冷却状態にずり変形を加える研究はこれまでも行われており、そのメカニズムは、ずり変形が核生成のエネルギー障壁を低下させ、安定な結晶相の成長を促進すると理解されている^[4]。

「Series1」のような 293K でのアニール処理は降温時に結晶化が生じたことから「Series2」では省略した。「Series2」の DSC 測定では吸熱ピークが 301.5 K に観察された。また、ピークの形状は「Series 1」と比べて僅かに鋭くなった。この相転移温度は「Series 1」と比較すると 1.3 K 低い値を示した。ずり変形による相転移温度の低下は、ずり変形によって C 相(結晶相)が熱力学的に不安定化したか、棒状ミセル相が安定化したことを示している。その原因を突き止めるため、異なる条件で測定を行った。

「Series 3」の測定手順を以下に示す。測定前の段階までは「Series 2」と同じ条件で行い、測定直前にずり変形を止めて測定した結果である。「Series 3」では 302.0 K に吸熱ピークが観察された。これは「Series 1」の 302.8 K と「Series 2」の 301.5 K の中間の値である。「Series 3」と「Series 1」は測定時にずり変形を加えていないため、「Series 3」と「Series 1」の L₁相が異なるとは考えにくい。したがって、ずり変形下において、転移温度が低温側にシフトした原因が、ずり変形によって形成された結晶相がアニールによって形成された結晶相よりも熱力学的に不安定であることを示している。ずり変形による結晶相の不安定化には二つの説が考えられる。

一つ目はずり変形によって異なる結晶相に転移したという説である。多くの有機化合物は結晶多形を示し、結晶によって異なる融点を持っている。例えば、(S)-4-(2-methylbutyl)-4'-cyanobiphenyl (5*CB)を示す物質の一つである。5*CB の等方液相を -7 K min^{-1} で降温し、230 K で 3.5 h アニールすると CrII に安定化する。得られた CrII を昇温し、280 K で 11 h アニールすると CrI に安定化する。CrI と CrII の融解温度はそれぞれ 290.9 K と 281.9 K であり、結晶によって相転移温度が異なる^[5]。もし、ずり変形によって多形転移が誘起されるならば、それによって相転移温度が変化する可能性がある。結晶多型の真偽を確かめるためにずり変形によって結晶化させた試料とアニール処理によって結晶化させた試料の粉末 X 線回折 (PXRD) パターンを比較したところ(得られた結晶はそれぞれ前者が「Series 3」、後者が「Series 1」に対応する)、両者に違いは見られなかった (Fig. 5)。つまり、この説を支持することができる積極的な根拠を示すことができなかった。

二つ目の説は、ずり変形によって結晶が細かく砕け、エネルギーの高い結晶表面の面積が増加したという説である。結晶が微細化すると比表面積 (1 g 当たりの表面積) が増大し、結晶表面に存在する分子 (表面分子) の割合は増加する。結晶内部に存在する分子は、周りの分子から均等に力を受ける。一方で、表面分子は周りから均等に力を受けることができないため、結晶内部もしくは外部に向かって力 (表面力エネルギー) が働く。そのため、表面分子は結晶内部の分子と比較するとエネルギー的に不安定である。これらのことから、結晶

が微細化すると結晶相が不安定化し融点が低下する。この結晶粒径に依存した融点降下は金属結晶や高分子結晶などで報告されている^[6-8]。融点降下は結晶粒径が 1 μm 程度から徐々に現れ、100 nm を超えると急激に大きくなる (Ni 結晶の場合、1 μm で 0.5 K、100 nm で 5 K 程度融点降下する)^[6]。これらを踏まえた上で水中の CTAB 結晶の場合を考える。CTAB 結晶は、疎水基同士が組み込み合い、親水基同士が向き合った層構造をしている^[9]。この層構造にずり変形を加えると層構造がはがれ、親水基部分の面がむき出しになり、共存する水分子がはがれた層構造の間に入り込む可能性がある。このようなことが起こるならば大きな結晶が溶液中に分散する微結晶に分割され、結晶の表面エネルギー効果が顕著になり融解温度が低下することが予想される。分散した微結晶は表面エネルギーが高いため、大きな結晶と比べて不安定であるので、時間がたつと結晶粒が再結合して大きな結晶に戻る傾向を示すと考えられるが、この再結合の速度が遅ければ、ずり変形を止めて結晶の微細化が終わっても熱力学的に不安定な状態が長く続く可能性が考えられる。結晶粒径を調べる手法として PXRD パターンの半値幅から見積もる方法がある。結晶サイズと半値幅の関係はシェラーの式で表される。

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad (5-1)$$

ここで D は結晶サイズ、 K は形状因子(球形結晶を仮定する場合は一般に $K=0.9$)、 λ は X 線源の波長、 B は半値幅、 θ はブラッグ角である。(5-1)を見て分かるように半値幅は結晶サイズに反比例する。そのため、結晶サイズが大きすぎる ($D > 1 \mu\text{m}$) と半値幅が非常に狭くなり、誤差の占める割合が大きくなるためシェラー式の適用が困難である。ずり変形によって結晶化させた試料とアニール処理によって結晶化させた試料の PXRD パターンの半値幅を比較したところに違いが見られなかったことから結晶粒径は 1 μm 以上程度であると考えられる。また、ずり変形を止めた後に追加でアニールを行い、DSC 測定を行ったところ追加のアニール時間を変えても相転移温度は変化しないことが確認されたことから、微結晶の再結合がアニール時間では変化しないことも明らかとなった(Fig. 6)。

「Series 4」は、測定前の段階までは「Series 1」と同じ条件で行い、測定直前にずり速度 $\dot{\gamma} = 55.7 \text{ s}^{-1}$ でずり変形を加え測定を行った結果である。これは、DSC 測定中のみにずり変形を加えた効果を明らかにするために行った。測定の結果、相転移ピークは $301.5 \pm 0.1 \text{ K}$ に観測された。この値は「Series 2」の場合と同じであった。つまり、転移温度が 301.5 K になるのは、DSC 測定中にずり変形が加えられた時に特有の現象であると考えられる。Table 1 に「Series 1-4」の条件における相転移温度、転移エンタルピー $\Delta_{\text{trs}}H$ 、転移エントロピー $\Delta_{\text{trs}}S$ の値を示す。

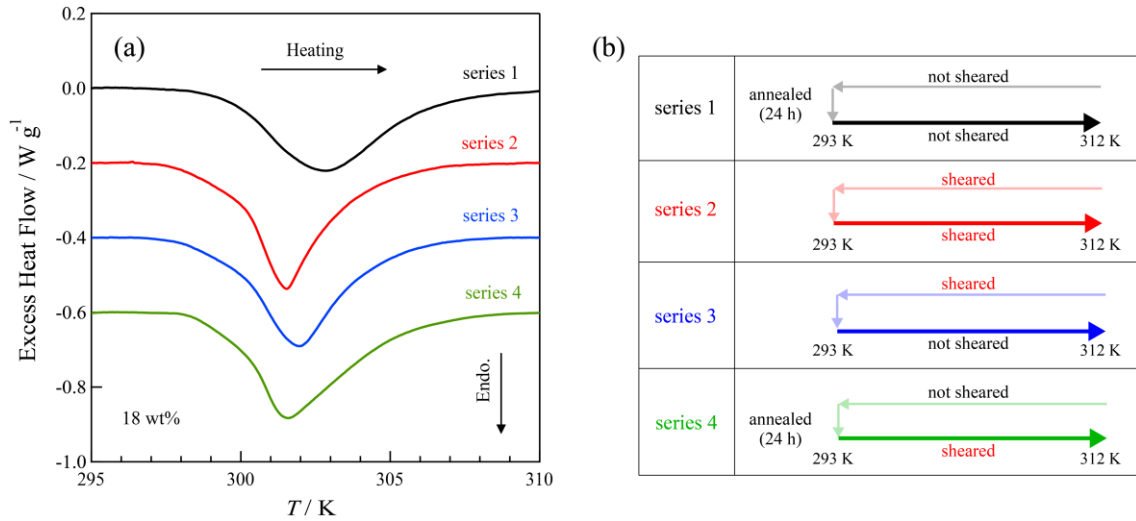


Fig. 4 (a) 測定条件の異なるで行った Shear-DSC 測定結果(CTAB 18 wt%)。 (b)各測定条件のまとめ。ずり変形時のずり速度は 55.7 s^{-1} であった。

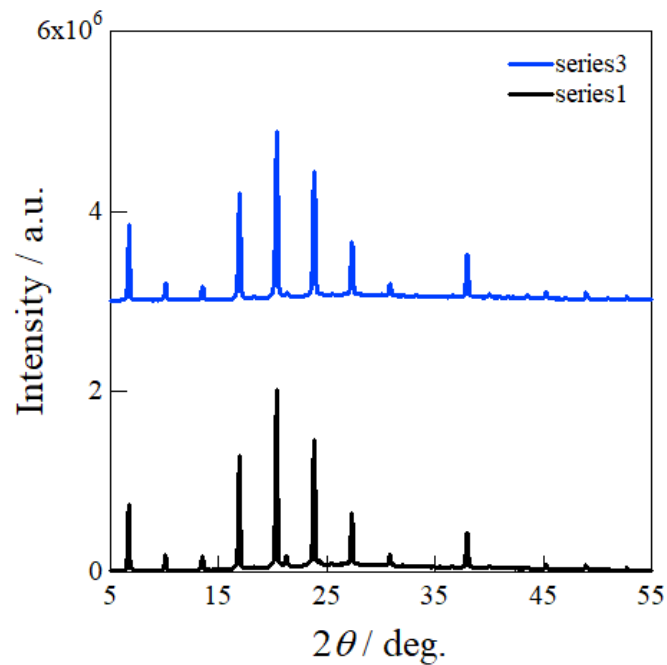


Fig. 5 CTAB18wt%の粉末 XRD 測定結果。どちらの結晶相も同様の XRD パターンを示したため、ずり変形によって異なる結晶相に転移していないことがわかる。

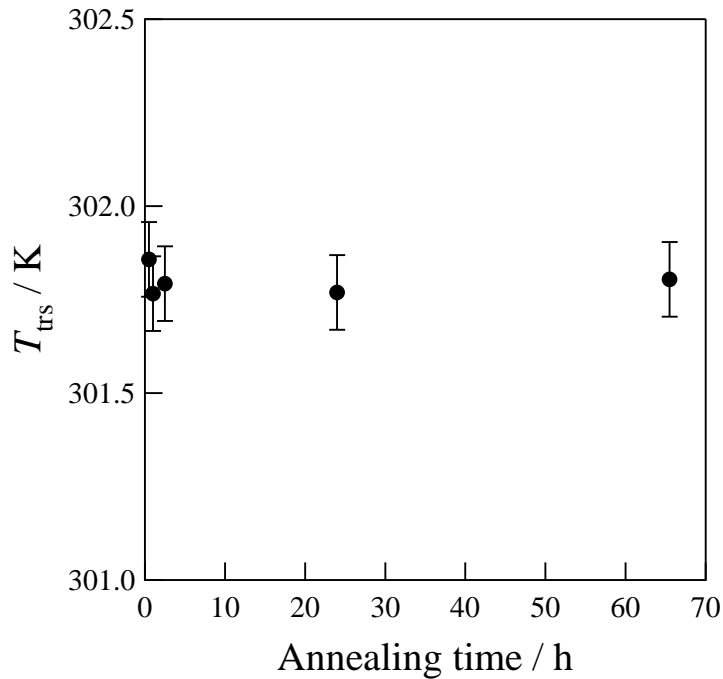


Fig. 6 series3 の手順に従って測定前に追加のアニール処理を行い、結晶化の時間を変化させた時の転移温度 T_{trs} の変化の様子。 T_{trs} が追加の結晶化の時間に依存しないことがわかる。

5-3-3 相転移温度のずり速度依存性

Fig. 7 にずり速度を変化させた時の DSC 曲線を示す。Fig. 7(a) は「Series 2」の測定条件で、降温時と昇温測定時に加えるずり速度 ($0 < \dot{\gamma} < 100 \text{ s}^{-1}$) を変えた結果である。Fig. 7(b) は「Series 3」の条件で、降温時に加えるずり速度 ($0 < \dot{\gamma} < 100 \text{ s}^{-1}$) を変えた結果である。Fig. 8 は、「Series 2」の条件で測定したときの相転移温度 T_{trs} と「Series 3」の条件で測定したときの相転移温度 T_{trs}' をずり速度 (対数目盛) に対してプロットしたものである。

Fig. 8 より T_{trs} および T_{trs}' のずり速度依存性には 4 つの異なる傾向が見られたことから以下では各傾向について個別に議論するため、ずり速度領域を 4 つの区間 (Region I、II、III、IV) に分ける。はじめに $\dot{\gamma} < 0.1 \text{ s}^{-1}$ (Region I) では、ずり速度の増加とともに T_{trs} と T_{trs}' の両方が減少する傾向が見られた。2 つのデータは同じ曲線上にあることから、この傾向は結晶相の不可逆的な不安定化によるものと考えられる。 $0.1 < \dot{\gamma} < 1 \text{ s}^{-1}$ (Region II) では、 T_{trs} は減少し続けたが、 T_{trs}' は一定の値になった。これは、常時ずり変形が行われていれば結晶相が更に不安定化することを示している。この不安定化はずり変形が止まった後 (T_{trs}') では観察されないことから、ずり変形の有無によって可逆的に変わる不安定化現象である可能性が考えられる。つまり、ずり変形を停止すると、分散した小さな結晶粒が再結合しある程度の大きさに戻るといことが考えられる。 $1 < \dot{\gamma} < 30 \text{ s}^{-1}$ (Region III) では、 T_{trs} と T_{trs}' はずり速度に依存しなかった。これは、ずり変形による結晶の不安定化が限界に達したことを

示唆する。 $\dot{\gamma} > 30 \text{ s}^{-1}$ (Region IV)では、 T_{trs} はずり速度とともに増加したが、 T_{trs}' は変化しなかった。このずり変形による T_{trs} の増加は、低温相 (結晶相) ではなく、高温相(棒状ミセル相)が不安定化したことが原因であると考えられる。なぜなら 5-1 で記したように棒状ミセル相は高いずり速度においてネマチック相へ相転移することが知られているからである^[3]。N相は棒状ミセル相より秩序だったそうであることからエントロピー低下を招き結果的に、高温相がエントロピー的に不安定化して相転移温度が上昇するに至ったと考えられる。Fig. 9は4つのずり速度区間 (region I、II、III、IV) における CTAB 18 wt%のモデル図である。

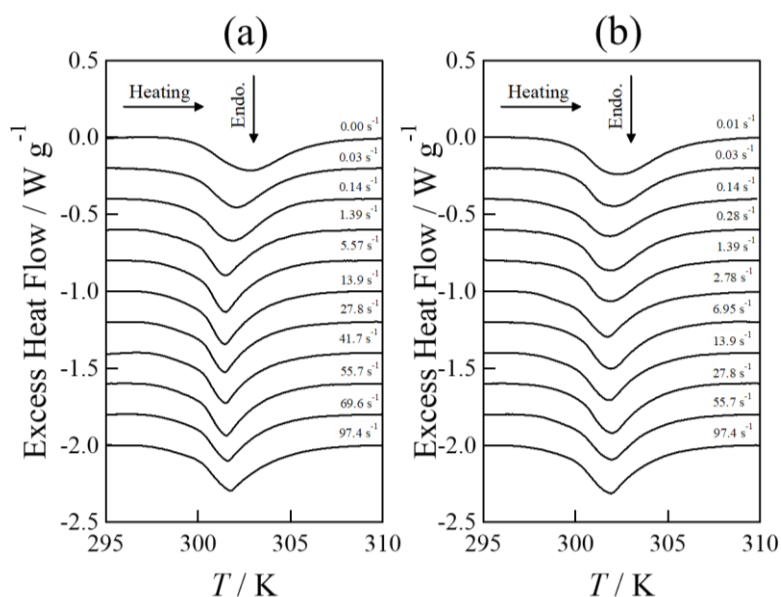


Fig. 7 種々のずり速度下で行った Shera-DSC 測定結果(CTAB 18 wt%)。 (a) seires 2 の測定条件で行った場合。 (b) seires3 の測定条件で行った場合。

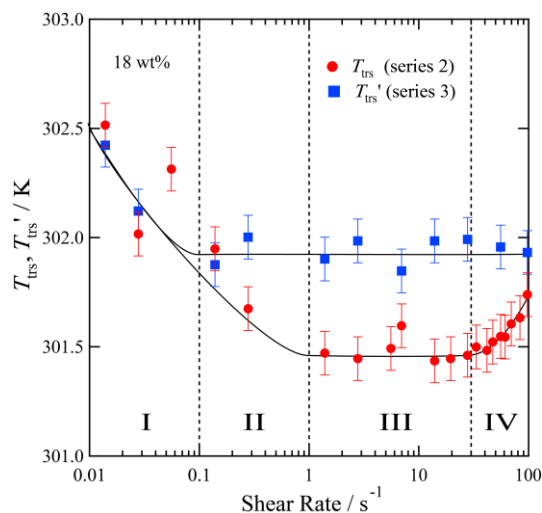


Fig. 8 CTAB 18 wt%における相転移温度のずり速度依存性。● ; series2 の測定条件で得た転移温度 T_{trs} のずり速度依存性。■ ; series3 の測定条件で得た転移温度 T_{trs}' のずり速度依存性。ずり速度によって4つの領域 (region I、II、III、IV) に区別される。

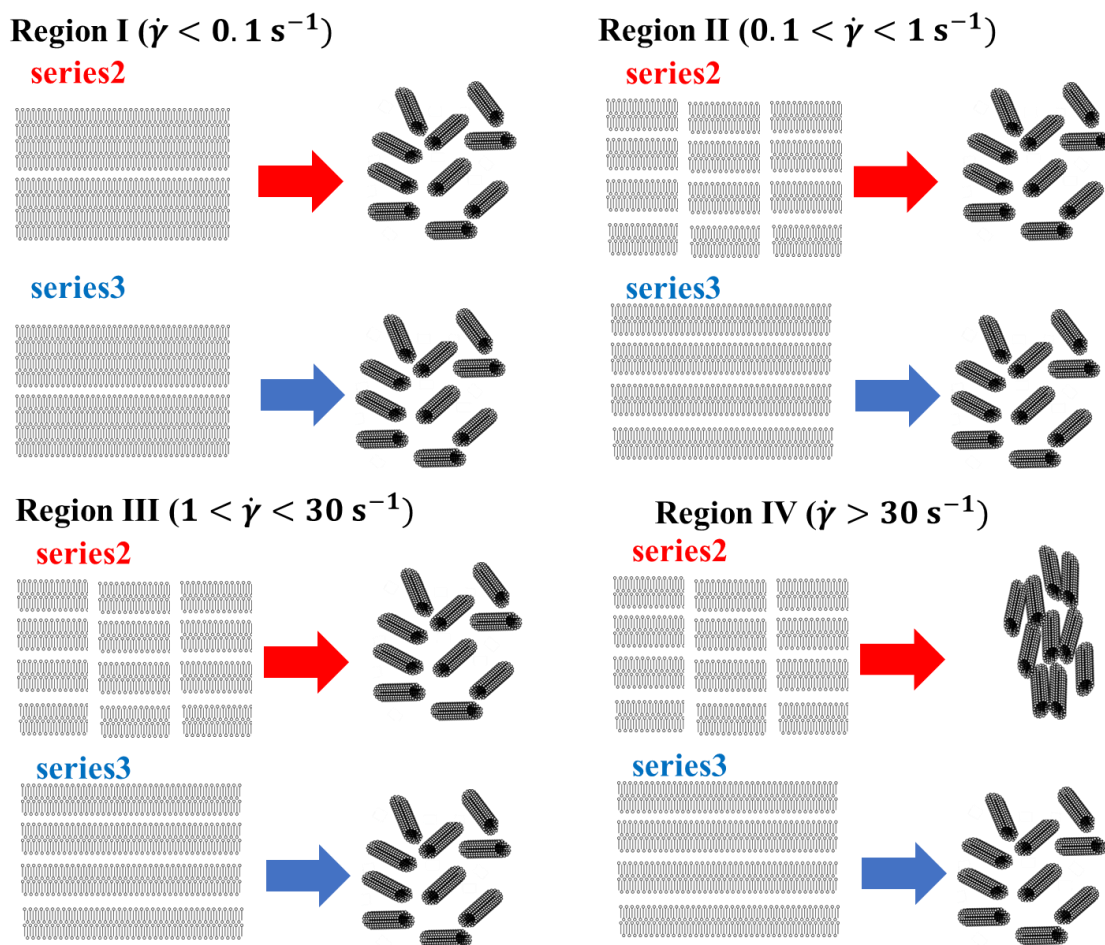


Fig. 9 各ずり速度区間 (region I、II、III、IV) における CTAB 18 wt% のモデル図。

5-3-4 $\Delta_{\text{trs}}H$ 、 $\Delta_{\text{trs}}S$ のずり速度依存性

Fig. 10 は、「Series 2」の条件で得られた $\Delta_{\text{trs}}H$ 、 $\Delta_{\text{trs}}S$ と「Series 3」の条件 $\Delta_{\text{trs}}H'$ 、 $\Delta_{\text{trs}}S'$ をそれぞれずり速度 $\dot{\gamma}$ (対数プロット) に対してしたものである。Region I、II ($\dot{\gamma} < 1 \text{ s}^{-1}$) では $\Delta_{\text{trs}}H$ 、 $\Delta_{\text{trs}}H'$ と $\Delta_{\text{trs}}S$ 、 $\Delta_{\text{trs}}S'$ はずり速度 $\dot{\gamma}$ の増加とともに増加した。Region III ($1 < \dot{\gamma} < 30 \text{ s}^{-1}$) では $\Delta_{\text{trs}}H$ 、 $\Delta_{\text{trs}}H'$ と $\Delta_{\text{trs}}S$ 、 $\Delta_{\text{trs}}S'$ はほぼ一定であった。Region IV ($\dot{\gamma} > 30 \text{ s}^{-1}$) では $\Delta_{\text{trs}}H$ 、 $\Delta_{\text{trs}}S$ はずり速度 $\dot{\gamma}$ の増加とともに減少した。一方、 $\Delta_{\text{trs}}H'$ と $\Delta_{\text{trs}}S'$ は変化せず、 $\Delta_{\text{trs}}H$ 、 $\Delta_{\text{trs}}S$ よりもわずかに大きい値を示した。

Region I、II における $\Delta_{\text{trs}}H$ と $\Delta_{\text{trs}}H'$ の増加は、一見するとずり変形下での結晶相のエネルギー的不安定化に起因する T_{trs} の減少の議論と矛盾するように考えられるが $\Delta_{\text{trs}}H$ の増加は、ずり変形によって溶液中のモノマーが配向し、新たな結晶が生成されたことが原因だと考えれば矛盾なく解釈できる。また、ずり変形を伴わない場合の結晶化の速度が非常に遅いことを考慮すると、低いずり速度でのずり変形での結晶化は不完全である可能性がある。 $\Delta_{\text{trs}}H'$ と $\Delta_{\text{trs}}S'$ の増加も同様に結晶量の増加が原因とすると説明できる。Region III のプ

ラト一領域は、結晶量が最大に達したことを示している。Region IV における $\Delta_{\text{trs}}S$ 、 $\Delta_{\text{trs}}H$ の減少は棒状ミセル相がずり変形によって流れ方向に配向が揃い一部の棒状ミセル相が N 相になることが原因と考えられ、 $\Delta_{\text{trs}}S$ の減少は、N 相の方が棒状ミセル相よりも配向秩序が高いことが原因であり、 $\Delta_{\text{trs}}H$ の減少は、棒状ミセル相が配向することによるミセル間相互作用が減少することが原因と考えられる。 T_{trs} の上昇は、高温相におけるエントロピー的不安定化の効果がエネルギー的安定化の効果を上回ったことを示唆している。

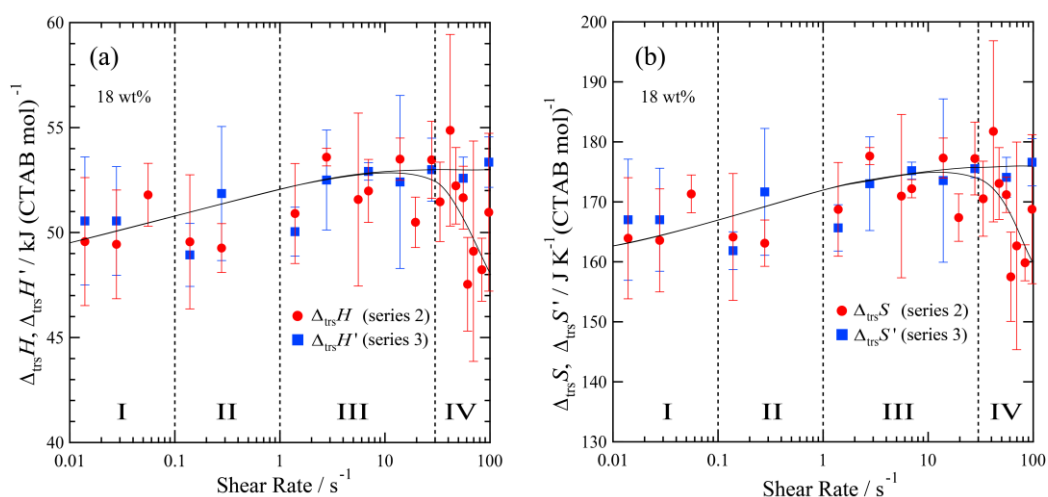


Fig. 10 (a) CTAB 18 wt%における転移エンタルピー $\Delta_{\text{trs}}H$ 、 $\Delta_{\text{trs}}H'$ のずり速度依存性。(b) CTAB18wt%における転移エントロピー $\Delta_{\text{trs}}S$ 、 $\Delta_{\text{trs}}S'$ のずり速度依存性。●series 2の測定条件における $\Delta_{\text{trs}}H$ と $\Delta_{\text{trs}}S$ 、■series 3の測定条件における $\Delta_{\text{trs}}H'$ と $\Delta_{\text{trs}}S'$ を示す。

5-3-5 濃度依存性

Fig. 11 に行った DSC 測定結果を示す ($0 < \dot{\gamma} < 100 \text{ s}^{-1}$)。Fig. 11 (a) は CTAB 4 wt% で測定した結果 Fig. 11 (b) は CTAB 26 wt% で測定した結果である。測定条件は、「series2」と同様で、降温時と測定でずり変形を加えている。Fig. 12 に CTAB 4、18、26 wt% における T_{trs} のずり速度依存性を示す。CTAB/水系の高温相は 4wt%では球状ミセル相、18wt%では棒状ミセル相、26wt%では N 相と異なる分子集合体を形成する。すべてのずり速度において、 T_{trs} は CTAB 濃度とともに増加し、これは第 3 章で得た結果と一致している。

CTAB 4 wt%では、すべてのずり速度範囲においてずり速度上昇とともに T_{trs} は低温側にシフトした。この T_{trs} の低下は、ずり変形によって CTAB 結晶が微細化され不安定化したことが原因だと考えられる。また、Region IV で T_{trs} が上昇しなかったのは、球状ミセルがずり変形によって変形していないことを示している。実際、ずり速度 $0.02\text{-}1000 \text{ s}^{-1}$ の範囲における粘度測定では、粘度がずり速度に依存して変化しないこと (ニュートン流体的挙動) が報告されている^[10]。

CTAB 26 wt%では、ずり速度上昇とともに T_{trs} は Region I と II で減少し、Region III で

は一定となり、Region IV では増加した。Region IV における T_{trs} の上昇幅は、18 wt%の場合と比べると小さく、ずり変形による高温相の不安定化の影響が小さいことを示している。これは、26 wt%では、ずり変形がない状態ですでに N 相が形成されていることが原因であると考えられる。

Fig. 13 に種々の濃度の $\Delta_{\text{trs}}H$ および $\Delta_{\text{trs}}S$ のずり速度依存性を示す。26 wt%の $\Delta_{\text{trs}}H$ および $\Delta_{\text{trs}}S$ のずり速度依存性は 18 wt%とほとんど同じ傾向であった。4 wt%の $\Delta_{\text{trs}}H$ および $\Delta_{\text{trs}}S$ のずり速度依存性は Region IV 以外ほぼ同じであった。Region IV で他の濃度と傾向が異なる理由は高温相で球状ミセル相を形成することが原因であると考えられる。

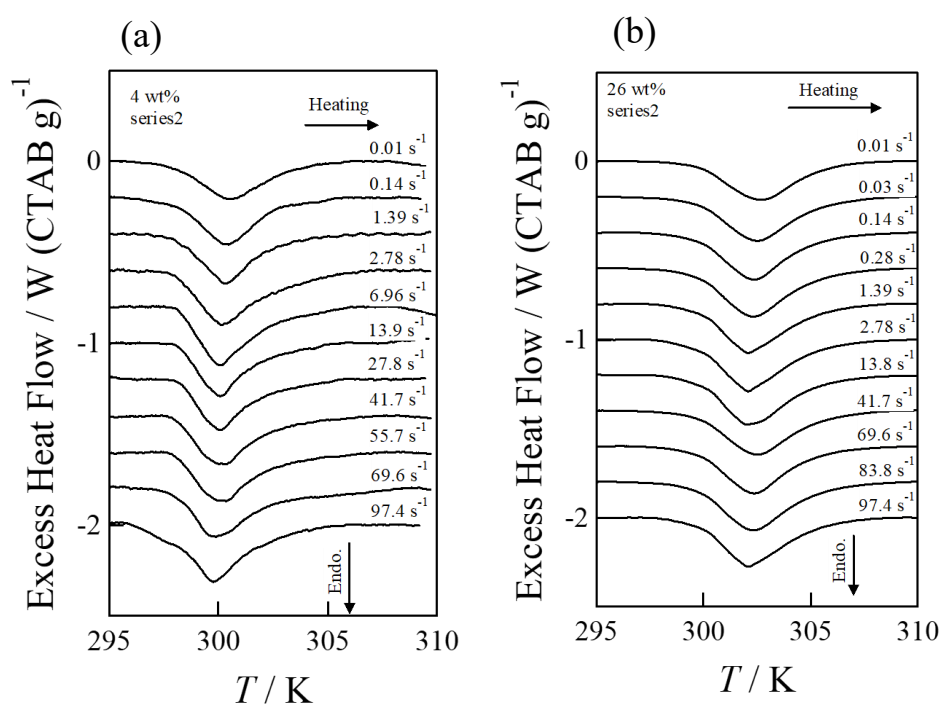


Fig.11 種々のずり速度下で行った DSC 測定結果(series 2)。(a)CTAB 4 wt%で測定した結果 (b)CTAB 26 wt%で測定した結果。

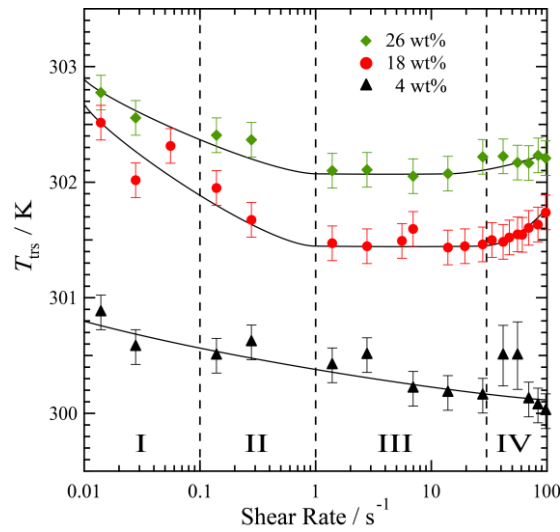


Fig. 12 異なる CTAB 濃度における T_{trs} のずり速度依存性。CTAB/水系は高温相において 4 wt% で球状ミセル、18 wt% で棒状ミセル、26 wt% でネマチックを形成する。

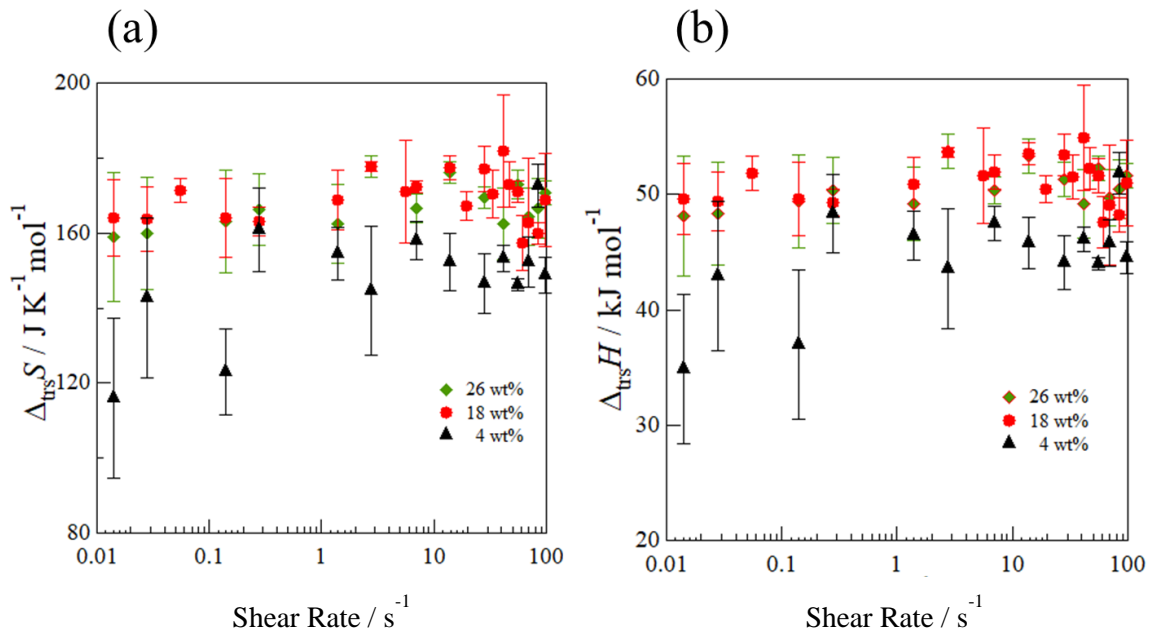


Fig. 13 (a) CTAB 4、18、26 wt% の転移エンタルピー $\Delta_{\text{trs}}H$ のずり速度依存性 (b) CTAB 4、18、26 wt% のエントロピー $\Delta_{\text{trs}}S$ のずり速度依存性。

5-4 小括

本研究では、定常ずり変形下における CTAB/水系の結晶相から分子集合体（球状ミセル、棒状ミセル、ネマチック）への相転移熱力学量を調べた。CTAB 18 wt%（高温相で棒状ミセルが形成される濃度）では、ずり変形により転移挙動が変化することが明らかとなった。また、その変化はずり速度によって4つの領域に区別されることが明らかとなった。Region I ($\dot{\gamma} < 0.1 \text{ s}^{-1}$)では、 T_{trs} (前処理と測定時にずり変形を加えた時の相転移温度)と T_{trs}' (前処理時のみずり変形を加えた時の相転移温度)はずり速度増加とともに低下する。これはずり変形によって結晶が微細化し、結晶状態が不可逆的に不安定化したためと考えられる。Region II ($0.1 < \dot{\gamma} < 1 \text{ s}^{-1}$)では、 T_{trs} は減少し続けるが、 T_{trs}' はずり速度に依存せず一定であった。結晶相の不安定化は測定中にずり変形が加えられた場合にのみ観察されることから、可逆的な不安定化である可能性がある。このことからずり変形を停止すると、微細化した結晶が再結合してある程度の大きさに戻ると考えられる。Region III ($1 < \dot{\gamma} < 30 \text{ s}^{-1}$)では、 T_{trs} と T_{trs}' はずり速度に依存せず一定の値であった。これは可逆的な結晶の微細化が完了したことを示している。Region IV ($\dot{\gamma} > 30 \text{ s}^{-1}$)では、 T_{trs} はずり速度の増加とともに増加するが、 T_{trs}' はずり速度に依存せず一定の値であった。これはずり変形によって高温相である棒状ミセルが流れ方向に配向し、N相に転移したことが原因であると考えられる。

Region I II では、 $\Delta_{\text{trs}}H$ 、 $\Delta_{\text{trs}}H'$ と $\Delta_{\text{trs}}S$ 、 $\Delta_{\text{trs}}S'$ は、ずり速度の増加とともに増加する。これは、ずり変形によってモノマーが配向し、結晶量が増加することを示している。Region III では、 $\Delta_{\text{trs}}H$ 、 $\Delta_{\text{trs}}H'$ と $\Delta_{\text{trs}}S$ 、 $\Delta_{\text{trs}}S'$ はずり速度に依存しない。Region IV では、 $\Delta_{\text{trs}}H$ と $\Delta_{\text{trs}}S$ は、ずり速度の増加とともにわずかに低下する。これはずり変形によって高温相も状態が棒状ミセル相からN相に変化しより秩序だった状態に変化したことが原因であると考えられる。

球状ミセルが形成される CTAB 4 wt%では、Region IV における T_{trs} の増加は観察されなかった。これは球状ミセル相ではずり変形によってずり誘起構造が形成されないことを示している。N相が形成される CTAB 26 wt%では、Region IV における T_{trs} の増加が 18wt%の場合よりも小さいことを除けば、傾向は 18wt%の場合と同様であった。

これらの結果は、ずり変形によって形成される N 相が熱力学的な不安定化を誘起したことを示す重要な結果と言える。一方で変化する転移温度の大きさが非常に小さいことから、結晶の微細化に伴う熱力学的安定性の変化なども反映されることが明らかとなり、ずり変形的作用が複数の側面に表れることが示された。

5-5 参考文献

- [1] K. G. Götz and K. Heckmann, *J. Colloid Sci.*, 1958, **13**, 266–272.
- [2] F. Reiss-Husson and V. Luzzati, *J. Phys. Chem.*, 1964, **68**, 3504–3511.
- [3] P. Ekwall, L. Mandell and P. Solyom, *J. Colloid Interface Sci.*, 1971, **35**, 519–528.
- [4] A. Onuki, *J. Phys. Condens. Matter*, 1997, **9**, 6119.
- [5] A. Inaba, H. Suzuki, J. Krawczyk, M. M. Arodz, *Chem. Phys. Lett.*, 2008, **463**, 90.
- [6] A. Salhoumi and P. K. Glenko, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2017, **192**, 012014.
- [7] J. Zhu, Q. Fu, Y. Xue, Z. Cui, *J. Mater Sci.*, 2016, **51**, 4462.
- [8] A. Toda, *Netu Sokutei*, 2020, **47**, 95.
- [9] J. K. Cockcroft, A. Shamsabadi, H. Wu and A. R. Rennie, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, **21**, 25945–25951.
- [10] L. Coppola, R. Gianferri, I. Nicotera, C. Oliviero and G. Antonio Ranieri, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 2364–2372.

第 6 章 結論

本研究は 3 つの柱で構成され、その主な内容は第 3 章から 5 章までに各章ずつにまとめられている。第 3 章では、メゾスケールの分子集合体の熱力学的安定性が温度や濃度によってどのように変化するかを明らかにすることを目的とし、カチオン性界面活性剤 CTAB/水系の DSC 測定を行い、2 種類の相図（安定相図と準安定相図）を作製し、分子集合体の熱力学的安定性が濃度および温度に依存してどのように変化するかを調査した。降温測定では、ミセル相(L₁)相またはリオトロピック液晶(LC)相が過冷却してから準安定なゲル(L_B)相に転移することが明らかとなった。また、この相転移温度は、降温時の分子集合状態によって変化することが示された。昇温測定では CTAB 結晶と水が共存する相 (C+solution) から L₁ 相または LC 相に転移することがわかり、この相転移温度は高温相の分子集合体が L₁、ネマチック(N)、ヘキサゴナル相(H₆₁)と変化しても明確に変化しなかった。断熱熱量測定を用いた精密熱量測定では、C+solution 相から L₁ 相、N 相、H₆₁ 相への転移のプロセスが 2 つの段階を経て進行することは示された。また、このプロセスは温度履歴に依存して相転移が変化することも明らかとなった。

第 4 章では、ずり変形下における相転移熱力学量を測定するために、ずり機構を備えた示差走査熱量計(Shear-DSC)の新規開発を行い、液晶物質 8CB の相転移熱力学量がずり速度にどのように依存するかを調査した。得られたデータ解析では熱流束型 DSC に固有の試料温度の検出遅れを考慮した粘性発熱を差し引くことで、相転移に起因する熱流束を分離して、定常ずり変形下における相転移熱力学量を求めることができた。8CB の N-I 転移および SmA-N 転移の相転移熱力学量は、ずり速度には明確に依存しなかったが、SmA-N 転移のピーク形状はずり速度上昇とともにブロードになることが明らかとなった。このことからずり変形は液晶物質 8CB の熱力学的安定性に対して大きな影響を及ぼさないことが明らかとなった。これらのことから本研究で開発した Shear-DSC によって、ずり変形下における相転移熱力学量を測定することが可能になった。

第 5 章では、第 4 章で開発した示差走査熱量計を用いて定常ずり変形下における CTAB/水系における相転移挙動を調査した。C+solution-L₁, LC 転移に注目して測定を行ったところ、CTAB 18 wt%（高温相で棒状ミセルが形成される濃度）では、ずり変形により相転移温度が僅かに降下することが明らかとなった。その変化は、ずり速度によって 4 つの領域に区別される。 $\dot{\gamma} < 0.1 \text{ s}^{-1}$ では、 T_{trs} がずり速度上昇とともに低下し、ずり変形によって結晶粒が微細化することで、熱力学的状態として C+solution が不可逆的に不安定化したことが示唆された。また、 $0.1 < \dot{\gamma} < 1 \text{ s}^{-1}$ では、 T_{trs} がずり速度上昇とともに低下したが、降温時のみずり変形を加えた場合は T_{trs} の低下が見られなかった。このことから C+solution が可逆的に不安定化したことが示唆された。 $1 < \dot{\gamma} < 30 \text{ s}^{-1}$ では、 T_{trs} はずり速度に依存せず、可逆的な結晶の微細化が完了したことがわかる。 $\dot{\gamma} > 30 \text{ s}^{-1}$ では、 T_{trs} がずり速度上昇とともに上昇した。これは、ずり変形によって高温相である棒状ミセルが流れ方向に配向し、ネマチック相

に転移したことが原因と結論づけられた。

これらのことから、本研究では濃度とずり変形を原因とするメゾスケール構造の熱力学的安定性の変化を捉えることに成功した。これにより、メゾスケールの構造変化を相転移として議論できることが示唆された。

謝辞

本博士論文における研究遂行にあたり、終始熱心なご指導を頂いた凝縮系物理化学研究室の鈴木晴准教授に深く感謝いたします。本博士論文の主査である物理化学研究室の神山匡教授、副主査である構造物理化学研究室の若林知成教授、分光物性化学研究室の森澤勇介准教授から適切なお助言を賜りました。ここに感謝の意を示します。同研究室の学生の方々に感謝の意を示します。