

解 説

定常ずり機構を備えた
示差走査熱量計 (Shear-DSC) の開発山本 太郎^{a,*}, 鈴木 晴^{b,*}アイデア・インターナショナル株式会社^a, 近畿大学 理工学部^b

(受取日: 2024 年 4 月 22 日, 受理日: 2024 年 5 月 14 日)

Development of a Differential Scanning Calorimeter
Equipped with a Steady Shear Flow SystemTaro Yamamoto^{a,*} and Hal Suzuki^{b,*}Idea International Co., Ltd.^a, Department of Chemistry, Kindai University^b

(Received Apr. 22, 2024; Accepted May 14, 2024)

A differential scanning calorimeter equipped with a shearing system was developed to reveal thermodynamic properties of fluid materials under shear flow. Using the developed calorimeter, liquid crystalline material 4'-n-octyl-4-cyano-biphenyl (8CB) and rod-like micellar system of cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) aqueous solution were investigated. The heat flow caused by the shearing was evaluated from the shear stress data, and successfully subtracted from the measured DSC curve. The shear-rate dependences of the transition peaks were investigated for both systems. For 8CB, onset temperature of the smectic-A to nematic transition was found to be lowered by the shearing, whereas no considerable change was found for the nematic to isotropic liquid transition. For CTAB/water system, the transition from CTAB crystal coexisting with its aqueous solution to the rod-like micellar state was found to shift to lower temperature with increasing shear rate at $0 < \dot{\gamma} < 1 \text{ s}^{-1}$, whereas it shifted to higher temperature at $30 < \dot{\gamma} < 100 \text{ s}^{-1}$. The former change was attributed to the decrease in the grain size of the crystallites, whereas the latter one was ascribed to the orientational ordering of the rod-like micelles due to the shearing.

Keywords: Shear differential scanning calorimetry (Shear-DSC), nonequilibrium steady state, Shear induced structure

1. はじめに

「流れる水は、静止している水よりも凍りやすいか」という問題は基礎科学として興味深い、熱力学的に検証することは容易でない。これは「流れ」という動的な場が、静水圧や静磁場などの静的な場とは扱いが異なるためである。例えば、エントロピー変化を求める場合、静止場下の物質は平衡状態とみなせるため、可逆変化に伴う熱量変化 (dQ) と温度 (T) からエントロピー変化 ($dS = dQ/T$) を得ることができるが、動的な場の下では非平衡状態になるので $dS > dQ/T$ となり、エントロピー変化を決定することができない。しかし、流れの速度が一定である「非平衡定常状態」であれば、定常流による効果を差し引くことで、あたかも平衡状態のように熱力学量を取り扱える可能性が提案され¹⁻³⁾ 流動系においても熱量測定から意味のあるデータが得られるのではないかと期待された。そこで、われわれは、定常的な流動場として「定常ずり変形」を採用し、ずり機構を有する示差走査熱量測定計 (Shear-DSC) の開発を行った。

ずり変形に注目したのは、液晶やコロイド分散系のメソ

スケール構造が、ずり変形によって変化することが知られていたため、この変化を相転移とみなすことで、転移挙動の流動速度依存性を熱量測定から明らかにするのが狙いであった。本稿では、これまでの研究の進捗状況を紹介する。はじめに「ずり変形」および「ずり誘起構造」について概説してから、開発した Shear-DSC の装置概要を説明し、最後に、開発した装置を用いて行った研究例を二つ紹介する。なお結果の詳細は、既に出版されている原著論文を参照されたい。⁴⁻⁵⁾

2. ずり変形とずり誘起構造

ずり変形 (せん断変形ともいう) とは、物質の変形形態の一つであり、2 枚の平行平面の間に物質を挟み、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物質に加わる変形を指す。変形の程度を示す指標は、上面の移動距離 (x) を面間距離 (h) で除したずり歪み ($\gamma = x/h$) で与えられ、変形の応力 (ずり応力 (σ)) は、上面にかかる力 (f) を上面の面積 (S) で除した値 ($\sigma = f/S$) となる。上面を一定速度で移動させ続けると定常ずり変形

となり、このときの変形の指標は、上面の移動速度 (v) を面間距離 (h) で除したずり速度 ($\dot{\gamma} = v/h$) で与えられる。

定常ずり変形を加える実験的な機構としては、共軸二重円筒型とコーンプレート型の2種類がよく知られている。前者では、同一中心軸をもつ2つの円筒 (外筒と内筒) の隙間を流体試料で満たし、外筒を固定した状態で内筒を一定速度で回すことによって試料に定常ずり変形を加えることができる。後者のコーンプレート型では、同一中心軸をもつ頂角の大きな円錐 (コーン) と円平板 (プレート) の隙間を試料で満たし、プレートを固定した状態でコーンを回転させることでずり変形を加えることができる。このとき、回転速度 v はコーンの外側ほど大きくなるが、コーンとプレートの間隔 h もコーンの外側ほど大きくなるため、ずり速度 ($\dot{\gamma} = v/h$) は場所に依らず一定になるという仕掛けがある。本研究で開発した装置では、後者のコーンプレート型を採用した。

流体試料に定常ずり変形を加えると、試料の粘性によってずり応力 σ が生じる。 σ は、ずり速度 $\dot{\gamma}$ が大きいほど大きくなる傾向があり、特に両者の間に比例関係が成立する物質は Newton 流体と呼ばれ、粘度はその比例係数として $\eta = \sigma/\dot{\gamma}$ の式から求められる。コロイド分散系では、Newton 流体にならない場合があり、試料によっては σ - $\dot{\gamma}$ 曲線に水平 (プラトー) 領域が出現する。この現象はレオロジーの分野で興味をもたれ、盛んに研究が進められてきたが、⁶⁻⁸⁾ 近年は X 線小角散乱 (SAXS) や中性子小角散乱 (SANS) 実験によって、メソスケール (10-1000 nm) の高次構造が、ずり変形によるストレスを緩和する過程で特有の構造 (ずり誘起構造) をとることが原因であると明らかになってきた。⁹⁻¹¹⁾ ずり誘起構造は、コロイド分散系だけでなく、液晶や高分子、生体膜、生体分子など所謂ソフトマターと称される物質群で多数観測され、その普遍性にも注目が集まっている。¹²⁻²¹⁾ 本研究では、このようなずり変化に伴う構造変化を熱的にとらえることを目的として熱量計の開発を行った。

3. 装置概要

熱量計には、熱流束型の示差走査熱量計 (DSC) を採用した。Fig.1(a)に装置の概要を示す。中心に試料セルと参照セルを対称的に配置し、周囲を均一に昇降温することで生じる両者の温度差から熱流束変化を検出する仕組みになっており、セル上部を回転させることで、ずり変形が加えられる構造を追加した。

2つのセルは、アルミニウム製の円筒容器 (P) とコーン角度 2° (頂角 356°) の下向き円錐 (C) で構成され、容器Pはセラミック (マコール) 製のステージ (F) に固定した。周囲は銅製の中空円柱 (S1) とアルミニウム製の中空円柱 (S2) で2重に取り囲み、これをさらに断熱シートを貼ったステンレス製の箱 (S3) に設置した。また、S2にはヒーター線 (コンスタンタン線; $61.98 \Omega \text{ m}^{-1}$) を巻き、これに電流を印加することで加熱を行った。S1とS2は、2つのセルを均一に昇降温するための熱浴 (加熱冷却炉) としての役割を担う。試料は、容器Pの底面 (プレート) と下向き円錐Cの円錐面 (コーン) の間に挟み、Cを一定速度で回転させることで定常ずり変形を実現した。回転動力は、箱S3の上面に固定した2個のステッピングモーター (M) から取り、フレキシブルカップリング (Q) およびマコール製シャフト (R) を介してCに動力を伝える仕組みにした。回転軸は、銅ブロックS1に取り付けたベアリング (B) で固定した。また、モーターの回転速度は、ファンクションジェネレーター (AFG1000, Tektronix) からモータードライバに送るパルス電圧信号間隔で制御した。

試料セルと参照セルの温度差は、5対直列のE型 (クロメル-コンスタンタン) 熱電対で行い、感温部は絶縁した上で2枚のアルミ板 (T1) に挟んで固定し、T1と試料容器P下部を接触させた。T1とPの熱接触は金属パネによる押し付けで行った。接着剤等を使用しなかったのは、容器の取外し操作を簡便にするためである。起電力差は増幅器 (AM-1001; 大倉電機製) で 10^5 倍増幅してから、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に取り込んだ。起電力 (温度差) は、装置定数を使って熱流束に変換した。装置定数の較正は、非ずり変形下における液晶物質4'-n-octyl-4-cyanobiphenyl (8CB) のネマチック-等方液相転移 (N-I転移) を使って決定した。試料温度の検出には、試料側アルミ板T1の下部に接着した白金抵抗温度計 (Pt1000) で行った (T2)。抵抗値はデジタルマルチメーター (Keithley2000) を介してパソコンに取り込んだ。計測プログラムはLabVIEWで作成した。

試料セルには、不揮発性試料用の開放セルと揮発性試料用の密封セルの二種類を準備した (Fig.1(b))。前者の開放セルについては、すでに説明した通りであるが、後者の密封セルでは、アルミニウム製の蓋 (L) を追加した。蓋Lの中央に孔を設け、密封型のベアリング (B') を埋め込み、ここに回転シャフトRを通すことで、気密を保ちながら回転動力を伝えられる仕組みにした。本研究では、水溶液系の測定を行ったため (2番目の研究例)、セルの密封性を水の減少量で評価したところ、323 Kで60 h静置したときの質量減少は0.6 %未満であった。密封セルは、試料の揮発を抑制できることが大きな利点であるが、蓋Lの存在によって試料熱容量寄与が小さくなることに加えて、気密ベアリングB'における発熱が欠点として挙げられる。発熱は、参照セルでも同程度起こると見なせば、両者を差し引いた温度差 (熱流束差) には影響しないが、実際にはベアリング構造やシャフト角度の僅かな違いが作用して、差分は完全にゼロにはならない。この影響は、熱流束ベースラインに反映されるため、開放セルと密封セルとは異なるベースラインが観測された。

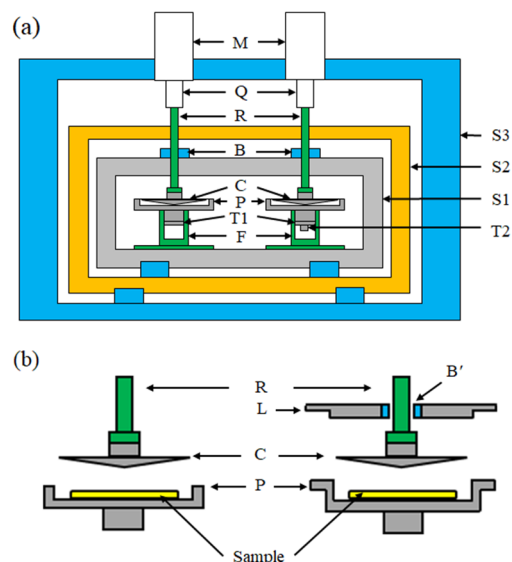


Fig.1 (a) Schematic drawing of the developed Shear-DSC. M: stepping motors, Q: flexible couplings, R: ceramic (MACOR®) rotating shafts, B: bearings, C: aluminum cones, P: reference and sample cell-plates, F: fixed base stages (MACOR®), T1: thermocouples, T2: thermometer, S1: copper shield, S2: aluminum shield, S3: stain-less steel box. (b) Schematic drawings of the open-type cell (left), and closed-type cell (right). L: lids of the cells, and B': sealed bearing.

4. 液晶物質 8CB の相転移とずり変形

以下では、開発した Shear-DSC を用いた研究例を 2 つ紹介する。はじめに、液晶物質 8CB の測定結果を示す。この物質は、温度変化に伴って結晶相 (Cr)、スメクチック A 相 (SmA)、ネマチック相 (N)、等方液相 (I) の 4 種類の相を示す代表的なサーモトロピック液晶であり、SmA-N 転移温度 ($T_{AN}=306.8\text{ K}$) と N-I 転移温度 ($T_{NI}=313.7\text{ K}$) が開発した Shear-DSC の測定温度範囲 (300–350 K) に含まれるため、装置性能の検証に適したモデル化合物として選定した。²²⁾ 加えて、8CB は (SmA 相と N 相) ずり誘起構造をもつことが報告されており、ずり変形によって転移挙動がどのように変化するかという点にも注目した。

8CB のずり誘起構造については、これまでに SAXS 実験で調べられており、Fig.2 に示すような構造になると考えられている。²³⁻²⁴⁾ Fig.2(a) に示した 6 つの模式図は、N 相と SmA 相の基本構造 (各 3 種類) であり、N 相の a 構造 (SmA 相の a 構造) は、分子長軸方向 (この平均方向を director と呼ぶ) が x 軸方向 (ずり変形方向 (y 軸方向) とずり速度勾配方向 (z 軸方向) の両方に垂直な方向) を向いており、 b 構造 (b' 構造) は director が y 軸方向を、 c 構造 (c' 構造) は z 軸方向をそれぞれ向いている。実験で示されたずり誘起構造は、これらの基本構造とその組み合わせ (N 相では $a+b$ と b 構造、SmA 相では $a'+c'$ と a' 構造) または director が歳差運動する構造 (N 相における a_c , $a(b)$, a_s , a_m 構造) になり (Fig.2(b)), SmA-N 転移近傍で低温から高温に変化させると、 $a'+c'$, a' , a_c , $a(b)$, a_s , a_m , $a+b$, b 順に変化する。対応する変化は、粘弾性測定や誘電緩和測定でも観測されており、特に $a'+c'$ 構造は粘度が大きいくことや a_c 構造が a' , $a(b)$ 構造よりも粘度が大きくなることなども明らかになっている。²⁵⁻²⁷⁾

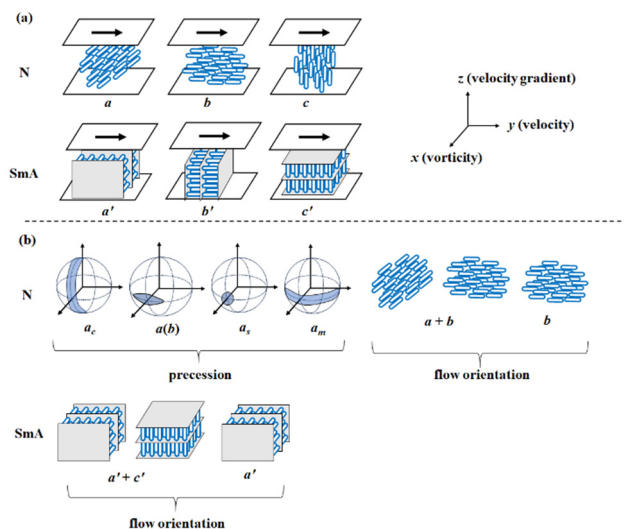


Fig.2 Schematic drawing of shear induced structures of N and SmA under steady shear flow. Shear flow is applied along y -axis. (a) Six fundamental structures and (b) ten possible structures of N and SmA phases. For the structures of a_c , $a(b)$, a_s , and a_m , the precession regions of the nematic directors are shown as blue areas.

開発した DSC を用いて行った 8CB の測定結果 (昇温方向) を Fig.3(a) に示す。ずり変形を加えない状態 ($\dot{\gamma} = 0.0\text{ s}^{-1}$) では 306.2 K 小さな吸熱ピークが、313.5 K に大きな吸熱ピークが観測された。それぞれ SmA-N 転移、N-I 転移に対応する。転移エンタルピーは $\Delta_{\text{trs}}H = 0.13, 0.91\text{ kJ mol}^{-1}$,

転移エントロピーは $\Delta_{\text{trs}}S = 0.31, 2.89\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ であり、いずれも過去の報告と一致した。²²⁾ ずり変形を加えたときの結果を見ていくと、313.5 K の N-I 転移ピークは大きく変化しないが、306.2 K の SmA-N 転移付近では、転移の低温側で発熱挙動が出現することが明らかになった。この発熱挙動は、ずり速度上昇とともに大きくなり、(図には示していないが) 降温測定でも発熱信号として観測された。したがって、この発熱は、相転移に由来するものではなく、ずり変形によって試料に加わった仕事 (力学的エネルギー) W_{shear} が発熱 Q_{shear} として散逸した可能性が考えられた。 W_{shear} はずり応力 σ と関連することから、 σ の温度依存性を回転型粘度計 (Melin VR; レオシス社製) で調べた。測定は昇温速度 0.1 K min^{-1} で行った。その結果、306 K 以下で急激な増加が観測され (Fig.3(b)), 観測された発熱が W_{shear} に由来することが確認された。なお、 σ の温度依存性の結果は過去の報告²⁵⁻²⁷⁾ と一致しており、306 K 以下で σ が大きくなるのは、SmA 相のずり誘起構造 $a'+c'$ に特有の性質と考えられている。また、Fig.3(b) では、これ以外に 306 K 付近に小さな σ のピークと 313 K 付近にステップ状の変化が観測されているが、前者は N 相の a_c 構造に特有の挙動、後者は N-I 転移に起因すると解釈されている。²⁵⁻²⁷⁾

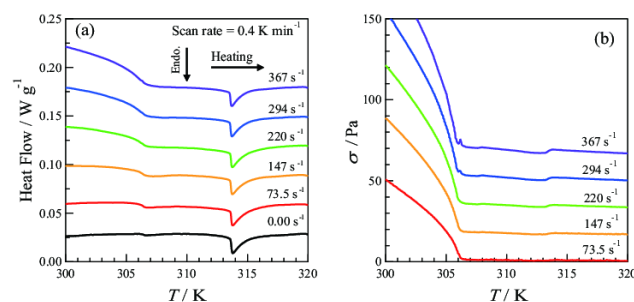


Fig.3 (a) DSC curves of 8CB under steady shear flow. (b) Temperature dependence of shear stress at various shear rates.

定常ずり変形下における転移温度 T_{trs} , 相転移エンタルピー $\Delta_{\text{trs}}H$, 相転移エントロピー $\Delta_{\text{trs}}S$ を求めるには、上述の発熱寄与 Q_{shear} を取り除く必要があるため、次に、その差し引き方法を検討した。まず、ずり変形によって生じる内部エネルギー変化 dU_{shear} と dW_{shear} , dQ_{shear} の関係に注目すると、熱力学第一法則より

$$dU_{\text{shear}} = dQ_{\text{shear}} + dW_{\text{shear}} \quad (1)$$

の関係が成り立つ。DSC で観測するのは熱流束 (単位時間当たりの発吸熱量) であるため、両辺を時間で微分すると、

$$\frac{dU_{\text{shear}}}{dt} = \frac{dQ_{\text{shear}}}{dt} + \frac{dW_{\text{shear}}}{dt} \quad (2)$$

の関係が成り立つ。定常状態では、内部エネルギーが時間変化しないと見なせるので、左辺はゼロになり、

$$-\frac{dQ_{\text{shear}}}{dt} = \frac{dW_{\text{shear}}}{dt} \quad (3)$$

となる。つまり、ずり変形による発熱流束 (左辺) は仕事率 (右辺) と等しいことを意味する。なお、式(2)の左辺がゼロになるのは、一定速度でずり変形を加えたときに、時間変化に伴う内部エネルギー変化がないことを意味しており、温度変化や相転移に伴う内部エネルギー変化がゼロという意味ではない。式(2)の dW_{shear} は試料上面 (移動面) にかかる力 f_{shear} と移動距離 dx を使って

$$dW_{\text{shear}} = f_{\text{shear}} dx \quad (4)$$

と書けるので、

$$\frac{dW_{\text{shear}}}{dt} = \frac{f_{\text{shear}} dx}{dt} = f_{\text{shear}} v = (\sigma S)(h\dot{\gamma}) = \sigma V \dot{\gamma} \quad (5)$$

と書くことができ、ずり速度 $\dot{\gamma}$ 、試料体積 V 、ずり応力 σ から dQ_{shear}/dt を見積もることができる。なお、上式で、 S は試料上面の面積、 h は試料の厚みを表す。そこで、Fig.3(b) に示した σ の値を用いて dQ_{shear}/dt を見積もり、実測した DSC 曲線 (dQ_{tot}/dt) と比較すると Fig.4(a) に示す結果となった (前者は破線、後者は実線で示している)。両者を比較しやすいように、 dQ_{shear}/dt を垂直方向にシフトしたものを破線で示している。得られた結果より、2つの結果は 306 K 以下で近い傾向を示し、Shear-DSC 測定で観測された発熱が、ずり変形による仕事に起因することが定量的にも確認された。しかし、2つの結果は温度方向に少し差が見られ、得られた dQ_{shear}/dt をベースラインとして使うには不十分であることも明らかとなった。図には示していないが、同様の比較を冷却方向の測定結果についても行ったところ、温度方向の差分は昇温方向の結果に比べて小さくなった。これは、冷却測定の走査速度が -0.03 K min^{-1} と昇温測定 (0.4 K min^{-1}) に比べて著しく遅かったことが原因と考えられ、Shear-DSC 測定によって得られる dQ_{tot}/dt には、温度遅れの寄与が含まれていることが示された。Fig.3(b) に示したずり速度 $\dot{\gamma}$ の値には、この温度遅れの効果が含まれていないため、そこから見積もった dQ_{shear}/dt は、DSC 測定による dQ_{tot}/dt と温度方向にずれが生じる結果になったと解釈され、この温度差についてさらに補正を加える検討を行った。

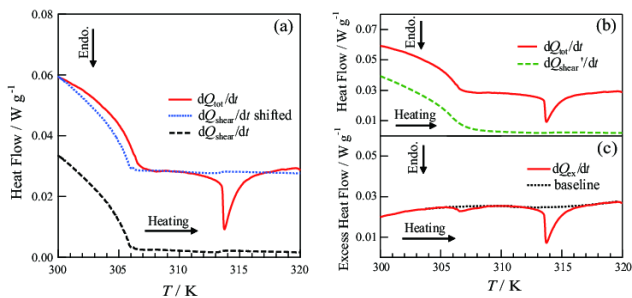


Fig.4 Estimation of the contribution of shearing heat to the DSC curve. (a) Comparison of measured heat flow dQ_{tot}/dt with the shearing heat flow dQ_{shear}/dt evaluated from the shear stress. (b) Comparison of the shearing heat flow dQ_{shear}'/dt including the effects of temperature delay with dQ_{tot}/dt . (c) The excess heat flow dQ_{ex}/dt obtained by subtracting dQ_{shear}'/dt from dQ_{tot}/dt .

温度遅れの補正には、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した。²⁸⁻³⁰ このモデルでは、転移に伴って試料熱容量 (正常熱容量) が階段状に変化する際に、試料セルと参照セルの間の熱流束差がどのように時間変化するかを推定するものである。熱流束型 DSC を前提として、熱流束差を試料セルと参照セルの温度差 (ΔT) として記述すると、時刻 $t = t_i$ で変化が起こったときの ΔT の時間依存性は、

$$\Delta T(t - t_i) = \left(\frac{\Delta T_s}{\omega_2 - \omega_1} \right) \{ \omega_2 e^{\omega_1(t-t_i)} - \omega_1 e^{\omega_2(t-t_i)} \} + \Delta T_{\text{base}} \quad (6)$$

と記述される。ここで、 ΔT_s は熱容量の階段状の変化に伴う温度差 (熱流束差)、 ΔT_{base} は変化とは無関係に存在するベースの温度差 (熱流束差)、 ω_1 と ω_2 は装置固有の熱抵抗や走査速度によって決まる定数である。この式の本質は、装置

固有の温度遅れを表す以下の関数にあり、

$$g(t - t_i) = \frac{\omega_2 e^{\omega_1(t-t_i)} - \omega_1 e^{\omega_2(t-t_i)}}{\omega_2 - \omega_1} \quad (7)$$

この関数を畳込み積分することで dQ_{shear}/dt に対する温度遅れを補正すると、補正後の dQ_{shear}'/dt は

$$\frac{dQ_{\text{shear}}'}{dt} = \frac{1}{A} \left(\frac{dQ_{\text{shear}}}{dt} \otimes g \right) (t) = \frac{1}{A} \int \frac{dQ_{\text{shear}}(t)}{dt} g(t - \tau) d\tau \quad (8)$$

となる。ここで、 A は規格化定数である。8CB に対して得られて dQ_{shear}'/dt は、Fig.4(b) に示す破線のようになり、これを実測の熱流束データ dQ_{tot}/dt から差し引くことで、最終的にずり変形由来の発熱寄与を差し引いた過剰熱流束 dQ_{ex}/dt を得ることに成功した (Fig.4(c))。なお、計算で用いた定数 ω_1 , ω_2 は、N-I 転移ピークの高温側の裾に式(7)をフィッティングすることで求めた。過剰熱流束 dQ_{ex}/dt の曲線には、これまで発熱寄与によって隠れていた小さな SmA-N 転移ピークが認められるようになり、ずり変形下における転移挙動変化の議論が可能になったことを示している。

続いて、得られた dQ_{ex}/dt を用いて N-I 転移と SmA-N 転移の転移熱力学量とずり速度依存性を求めた。Fig.5 に各転移温度のずり速度依存性を示す。転移温度は、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 の 3 種を検討した。それぞれ、異なるマーク (■, ▲, ●) で Fig.5 に示している。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く、幅広い温度範囲で連続的に転移が進行する高次相転移の場合は、 T_p が相転移温度に近い値となることが多い。転移の熱容量ピークが低温側に裾を引く場合、 T_i が相転移の開始温度に対応し、 T_i と T_p の温度差はピークの裾の広がりとして解釈することができる。

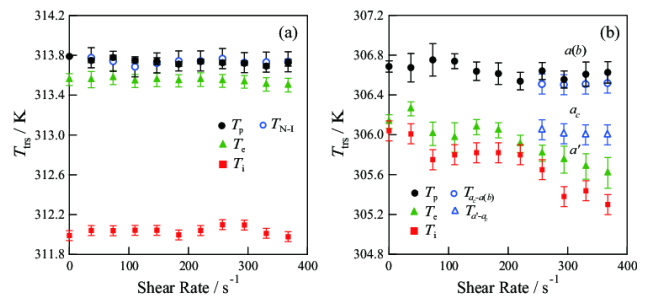


Fig.5 Shear-rate dependences of (a) N-I and (b) SmA-N transition temperatures. Three types of the transition temperatures, T_i (■), T_e (▲), and T_p (●), are plotted against the shear rate. The unfilled marks are the data obtained from the viscosity measurements.

得られた結果を見ると、N-I 転移では T_i , T_e , T_p のいずれも、ずり速度にほとんど依存せず一定であった。また、 T_p はずり応力測定で決定した転移温度 (Fig.5(a) 中の○印のデータ) とほぼ一致した。この結果は、熱的に検出される N-I 転移挙動には、ずり変形の影響が限定的であることを示唆している。一方、SmA-N 転移における T_p は、N-I 転移と同様に、明瞭なずり速度依存性は観測されなかったが、 T_i , T_e はずり速度上昇とともにわずかに低温側にシフトすることが明らかになった。ずり応力測定によって決定した a - a' 転移温度 (Fig.5(b) 中の○印のデータ) は、 T_p と良い一致を示したが、 a' - a_c 転移温度 (Fig.5(b) 中の△印のデータ) は、 T_i , T_e のいずれにも一致しなかった。8CB の SmA-N 転移については、その転移の回数に関して幾度となく議論³¹⁻³²⁾ が交わされてきたが、熱容量のピーク幅が広いことは知られており、 T_i や T_e はそのピークの開始温度と判断することができる。したがって、 T_i , T_e の低温側へのシフトは、ずり変形によって、ピークがより幅広くなったことを

示唆している。実際に、過去のずり応力測定の結果²⁵⁻²⁷⁾によれば、 $a'+c'-a'$ 転移温度はずり速度の上昇に伴って低下することが報告されており（今回の応力測定では、 $a'+c'-a'$ 転移が $a'-ac$ 転移と重なってしまい、転移温度を決定できなかったため **Fig.5(b)**には示していない）、 T_i と T_e の低温側へのシフトはこれに合致する傾向と判断できる。なお、 T_p は SmA-N 転移の境界と判断され、これまでの研究²⁷⁾で N 相に分類されてきた ac 構造が SmA に属する可能性も示唆された。

2 つの相転移の転移エンタルピー $\Delta_{tr}H$ および転移エントロピー $\Delta_{tr}S$ のずり速度依存性は **Fig.6** に示す結果となり、いずれの値も、ずり速度に大きく依存しないことが明らかになった。この結果は、ずり変形によって（少なくとも、今回の実験のずり速度の範囲内では）分子配向秩序や分子間相互作用が大きく変化しないことを示している。

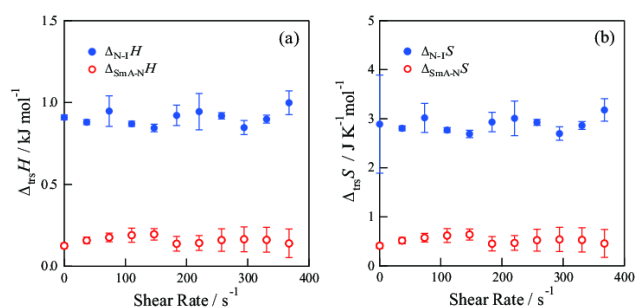


Fig.6 (a) Transition enthalpy and (b) entropy of the N-I and SmA-N transitions plotted against the shear rate.

5. 界面活性剤 CTAB/水系の相転移挙動とずり変形

最後に、界面活性剤/水系の研究を紹介する。対象としたのは、カチオン性界面活性剤 cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) で、水との混合系において様々な分子集合状態をとる。例えば、室温では球状や棒状のミセルを形成し、濃度が高くなると棒状ミセルが配向したネマチック相や六方晶系に配列したヘキサゴナル相などになる。一方、低温では CTAB 分子がより規則的に配列した状態が安定となり、準安定のゲルと呼ばれる相や、CTAB の結晶と水（水溶液）が共存する状態（これをコアゲルと呼ぶ場合もある）に変化する。³³⁾ これらの分子集合状態はずり変形によって構造が変化することが指摘されており、例えば棒状ミセルにずり変形を加えると、配向が流れ方向に揃ったネマチック相に転移することが報告されている。³⁴⁾ そこで本研究では、温度変化によって起こる「CTAB 結晶と水溶液の共存状態（以下、これを「Cr+solution」と呼ぶ）」と「棒状ミセルの分散状態」の間の転移がずり変形によってどのように変化するかを Shear-DSC 測定で調べた。

Fig.7(a)に CTAB 濃度が 18 wt% のときの測定結果（昇温測定）を示す。ここで示しているのは、8CB の時と同様の方法でずり変形による発熱寄与を取り除いた dQ_{ex}/dT である。series 1–4 は、4 つの異なる条件で測定した結果を示しており、各測定の条件は **Fig.7(b)** にまとめている。

まず、series 1 では、測定前の準備として、ずり変形を加えない状態で試料を 312 K（棒状ミセルの分散状態）まで昇温してから 293 K まで降温し（この段階では、棒状ミセル相の過冷却状態）、24 h アニールすることで CTAB を結晶化させ Cr + solution に転移させた。その後、昇温方向で DSC 測定を行った。ずり変形を加えないこの測定では、302.8 K で Cr + solution から棒状ミセルへの転移が観測された（ここでは、DSC 曲線の吸熱ピーク温度を転移温度とみ

なしている）。

次に、ずり変形の影響を調べるために series 2 の測定を行った。series 2 では、測定前の準備操作において、312 K に昇温してからずり変形 ($\dot{\gamma} = 55.7 \text{ s}^{-1}$) を加え、293 K まで降温してから、そのまま DSC 昇温測定を行った。series 2 では降温の途中で CTAB の結晶化が確認されたため、24 h アニール操作は行わなかった。結晶化が容易に進行したのは、ずり変形が核生成のエネルギー障壁を低下させたためと考えられる。³⁵⁾ series 2 の Shear-DSC 測定では、転移は 301.5 K で観測され、series 1 のときと比較すると 1.3 K 低い温度であった。

series 3 では、試料準備プロセスは series 2 と同じで（冷却時にずり変形を加えて CTAB を結晶化する）、ずり変形を止めてから DSC 測定を行った。ここでは、結晶化プロセスにおけるずり変形の影響に注目した。その結果、転移は 302.0 K に観測され、series 1 と 2 の中間の温度となった。この結果は、DSC 測定中だけでなく、測定前の CTAB の結晶化過程においても、ずり変形が熱力学的安定性に影響することを示している。転移温度が低下したことは、ずり変形によって Cr + solution の状態が熱力学的により不安定になったことを意味しており、原因としては、ずり変形によって CTAB 結晶が微細化して、結晶粒の表面エネルギー増加を誘起した可能性などが考えられる。

series 4 では、測定前の準備プロセスは series 1 と同じで、測定前にずり変形 ($\dot{\gamma} = 55.7 \text{ s}^{-1}$) を開始してから、DSC 測定を行った。この結果、301.5 K に転移が観測され、series 2 のときと同じ結果になった。これは、DSC 測定中にずり変形が加えられた時には、（結晶化時のずり変形の有無にかかわらず）転移温度が 301.5 K になることを示しており、測定中のずり変形効果の方が支配的であることを示している。

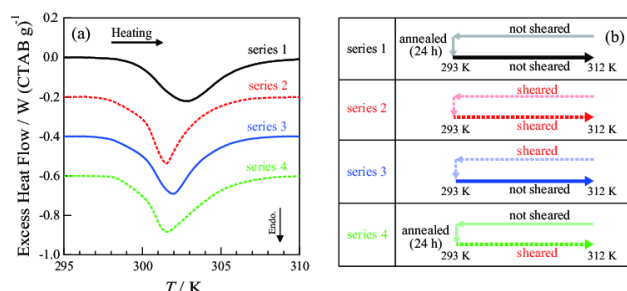


Fig.7 (a) The DSC curves of CTAB solution at 18 wt% for four different series of runs. (b) The conditions on pretreatment (cooling and annealing) and measurement (heating) of the four series of runs. The applied shear rate was $\dot{\gamma} = 55.7 \text{ s}^{-1}$.

ずり変形を加えることで転移温度が低下することが明らかになったので、続いて、ずり速度が転移温度の低下度合いにどれほど影響するかを調べた。**Fig.8** に、series 2 の転移温度 (T_{tr}) と series 3 の転移温度 (T_{tr}') のずり速度依存性（対数目盛）を示している。得られた結果より、転移温度のずり速度依存性には 4 つの異なる傾向があることが明らかとなった。**Fig.9** に、**Fig.8** の結果から推定される分子集合体構造とずり速度依存性を模式的に示す。まず、 $\dot{\gamma} < 0.1 \text{ s}^{-1}$ （以下、これを Region I と呼ぶ）では、ずり速度の増加とともに T_{tr} と T_{tr}' の両方が低下する傾向が見られ、2 つのデータは同じ曲線上に乗った。これは、転移温度低下の主要因が CTAB 結晶化時のずり変形寄与であることを意味しており、ずり変形の不可逆的な効果と解釈することができる。上述のように、転移温度の低下が結晶の微細化によるものとするれば、ずり変形を止めても結晶粒が（再結合して）大きくならなかったことを意味する。つまり、Region I では、**Fig.9(a)**から**(b)**へと構造が変化したと考えられる。

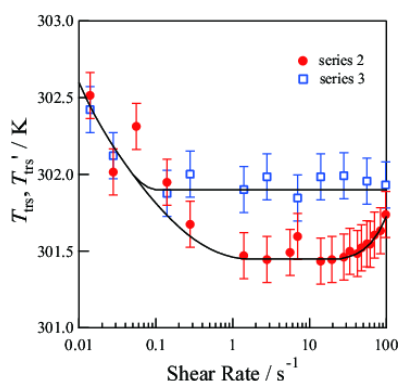


Fig.8 Shear-rate dependence of the phase transition temperature at CTAB 18 wt% under the measuring conditions of (●) series 2 and (□) series 3.

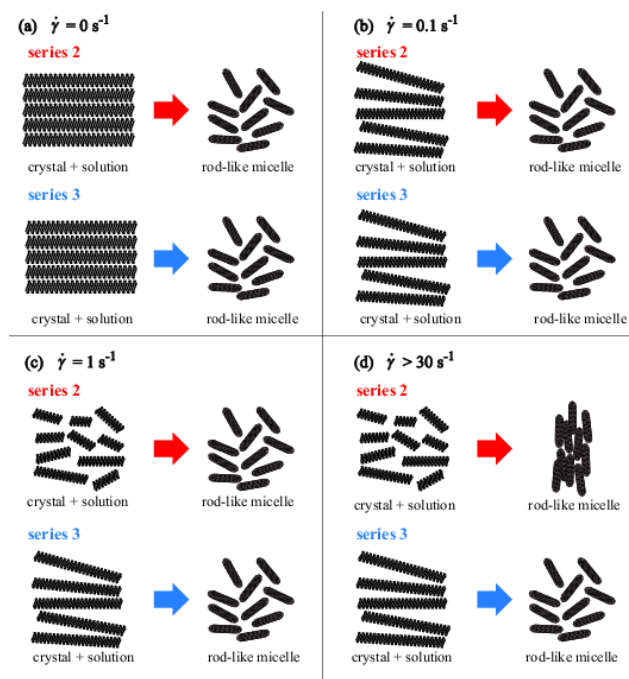


Fig.9 Schematic images of molecular aggregates at the shear rate of (a) $\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$, (b) $\dot{\gamma} = 0.1 \text{ s}^{-1}$, (c) $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$ and (d) $\dot{\gamma} = 30 \text{ s}^{-1}$.

次に、ずり速度が $0.1 < \dot{\gamma} < 1 \text{ s}^{-1}$ のときは (Region II), ずり速度を増加しても T_{trs}' は一定値に留まったが, T_{trs} はさらに低下を続けた。 T_{trs} の低下は, Region I の時と同様に, 結晶の微細化が原因と推定されるが, T_{trs}' が一定値に留まったことから, ずり変形の効果が部分的に可逆になったことが示唆される。つまり, この領域では, ずり変形を停止すると微細化した結晶粒が再結晶し, ある程度の大きさに戻る可能性が考えられる。これは, モデル図としては, Fig.9(b) から(c)の状態に対応する。 $1 < \dot{\gamma} < 30 \text{ s}^{-1}$ のとき (Region III) は, T_{trs} と T_{trs}' はともに一定値を示し, ずり変形による結晶の不安定化が限界に達したことが示された。モデル図としては, Fig.9(c)から(d)にかけての変化と考えられる。一方, $\dot{\gamma} > 30 \text{ s}^{-1}$ の高ずり速度領域 (Region IV) では, T_{trs} はずり速度とともに上昇することが明らかになった。このとき, T_{trs}' は変化せず一定であった。この効果は, 低温相 (Cr + solution) 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と考えられる。というのも, このずり速度領域において, 棒状ミセルの一部が配向してネマチック相に

転移することが報告されているからである。³⁴⁾ ネマチック相は, 棒状ミセルが配向した状態であり, 棒状ミセルが無配向に分散した状態と比較すると, より秩序だっておりエントロピーが小さくなると予想される。したがって, 高温相である棒状ミセル相がエントロピー的に不安定化したことが, 転移温度の上昇につながったと解釈できる。モデル図としては, Fig.9(d)の状態がこれに対応する。

最後に, series 2, 3 で得られた転移エンタルピーおよび転移エントロピーのずり速度依存性について議論する。

Fig.10 に series 2 の結果を $\Delta_{\text{trs}}H$, $\Delta_{\text{trs}}S$ として, series 3 の結果を $\Delta_{\text{trs}}H'$, $\Delta_{\text{trs}}S'$ として重ねて示す。横軸は, ずり速度 $\dot{\gamma}$ の対数プロットである。 $\dot{\gamma} < 1 \text{ s}^{-1}$ (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 $\dot{\gamma}$ の増加とともにわずかに増加したが, $1 < \dot{\gamma} < 30 \text{ s}^{-1}$ (Region III) では, いずれもほぼ一定の値になった。 $\Delta_{\text{trs}}H$ や $\Delta_{\text{trs}}H'$ の増加は, 上述した低温相 (Cr + solution) の不安定化という解釈と一見矛盾するが, ずり変形によって結晶化度が変化した (過飽和状態の溶液から CTAB が晶出した) と解釈すれば, 説明は可能である。一方, $1 < \dot{\gamma} < 30 \text{ s}^{-1}$ のプラトー領域では, この効果がなくなったと考えられる。また, 高ずり速度の $\dot{\gamma} > 30 \text{ s}^{-1}$ (Region IV) 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が, $\Delta_{\text{trs}}H'$ 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。上述の転移温度の上昇と併せて考えると, $\Delta_{\text{trs}}S$ の減少は棒状ミセルがずり変形によって流れ方向に配向が揃いネマチックになることが原因と説明でき, $\Delta_{\text{trs}}H$ の減少は, 同じ作用によってミセル間相互作用が変化したことが原因と解釈できる。ただし, 分子集合体である棒状ミセルの配向が, どの程度, 系全体のエントロピー変化に寄与するかは不確定であり, 今後さらに解析を進める必要がある。よりミクロなレベルの水和状態の変化などが付随して起こっている可能性も考えられる。

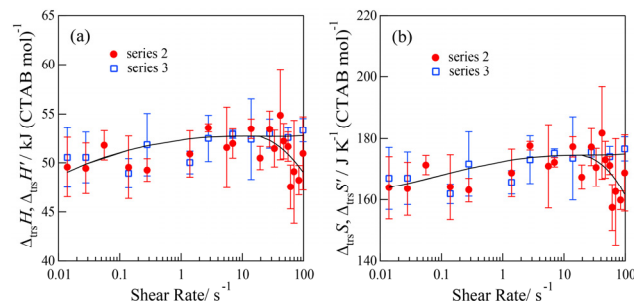


Fig.10 (a) Shear-rate dependence of the phase transition (a) enthalpy and (b) entropy at CTAB 18 wt% under the measuring conditions of (●) series 2 and (□) series 3.

6. まとめ

本稿では, ずり機構を有する熱量計の開発とその装置を用いて行った液晶物質 8CB と界面活性剤 CTAB/水系の相転移挙動の研究結果について解説した。

開発した装置は, 熱流束型の示差走査型熱量計 (DSC) を基本構造として, 試料セルと参照セルの両方にずり機構を組み込み, 2つのセルの間の熱流束 (温度差) を検出する設計にした。ずり変形による発熱寄与は, 別途測定したずり応力から仕事量を求め, 定常状態では仕事が全て発熱に変わるという仮定のもと, 発熱量を算出して DSC 曲線から差し引いた。熱流束型 DSC に固有の温度遅れの寄与も考慮して, 最終的にずり変形に伴う発熱を取り除くことに成功し, 相転移挙動のずり速度依存性が追跡できるようになった。

開発した熱量計を用いて液晶物質 8CB の 2 つの相転移 (N-I と SmA-N 転移) を調べたところ、N-I 転移については、転移温度、転移エンタルピー、転移エントロピーのいずれもずり変形の影響を受けないことが示され、SmA-N 転移では、転移開始温度が、ずり変形によって僅かに低温側にシフトすることが明らかになった。これは、ずり変形によって転移ピークの幅が広がったと言い換えられる。一方、CTAB/水系について、CTAB 結晶と水溶液の共存状態と棒状ミセル相の間の転移を調べたところ、ずり変形によって CTAB 結晶が粉碎して転移温度がわずかに低下することや、ずり速度を高くすると棒状ミセルが配向してネマチック相に変化し、これに伴って転移温度が僅かに上昇することが明らかになった。

定常的なずり変形は、定常的な発熱を伴うため、変形に起因する構造変化や温度変化による相転移を熱的に調べることは容易でない。しかし、これが可能になれば、非平衡定常状態の熱量測定へと道を拓くことができ、実験的な側面から熱力学体系の拡張が進められる。本研究は、その第一歩と位置付けられる。

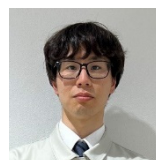
謝 辞

本稿で紹介した研究成果は、多くの方々の協力があって得ることができた。特に長江有樹氏、若林知成教授、神山匡教授、近大ものづくり工房の技術員の方々 (いずれも近畿大学) に深く御礼申し上げる。本研究の一部は、日本学術振興会の科研費基盤研究 (C) (課題番号 22K03561) の支援を受けて行われた。

文 献

- 1) Y. Oono and M. Paniconi, *Prog. Theor. Phys. Supplement* **130**, 29–44 (1998).
- 2) R. Landauer, *Phys. Rev. A* **18**, 255–266 (1978).
- 3) T. S. Komatsu, N. Nakagawa, S. Sasa, and H. Tasaki, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 230602 (2008).
- 4) T. Yamamoto, Y. Nagae, T. Wakabayashi, T. Kamiyama, and H. Suzuki, *Soft Matter* **19** (8), 1492–1498 (2023).
- 5) T. Yamamoto, T. Wakabayashi, T. Kamiyama, and H. Suzuki, *Thermochim. Acta* **730**, 179629(1-8) (2023).
- 6) H. Rehage and H. Hoffmann, *Mol. Phys.* **74**, 933–973 (1991).
- 7) A. F. Méndez-Sánchez, M. R. López-González, V. H. Rolón-Garrido, J. Pérez-González, and L. de Vargas, *Rheol. Acta* **42**, 56–63 (2003).
- 8) B. Jean-François, C. R. Denis, and P. Grégoire, *J. Phys. II France* **4**, 1261–1279 (1994).
- 9) A. P. R. Eberle and L. Porcar, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **17**, 33–43 (2012).
- 10) I. A. Kadoma and J. W. van Egmond, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5679–5682 (1998).
- 11) E. Cappelaere, J. F. Berret, J. P. Decruppe, R. Cressely, and P. Lindner, *Phys. Rev. E* **56**, 1869–1878 (1997).
- 12) B. Struth, K. Hyun, E. Kats, T. Meins, M. Walther, M. Wilhelm, and G. Grübel, *Langmuir* **27**, 2880–2887 (2011).
- 13) P. Pascal, A. Pascal, and R. Didier, *J. Phys. II France* **5**, 303–311 (1995).
- 14) D. Davidov, C. R. Safinya, M. Kaplan, S. S. Dana, R. Schaetzling, R. J. Birgeneau, and J. D. Litster, *Phys. Rev. B* **19**, 1657–1663 (1979).
- 15) S. Fujii, S. Komura, and Chun-Yi David Lu, *Materials* **7**, 5146–5168 (2014).
- 16) S. Fujii and O. Henrich, *Phys. Rev. E* **103**, 052704 (2021).
- 17) R. G. Horn and M. Kleman, *Ann. Phys.* **3**, 229–234 (1978).

- 18) R. H. Colby, L. M. Nentwich, S. R. Clingman, and C. K. Ober, *Europhys. Lett.* **54**, 269 (2001).
- 19) C.-Y. D. Lu, P. Chen, Y. Ishii, S. Komura, and T. Kato, *Eur. Phys. J. E* **25**, 91–101 (2008).
- 20) M. Ito, Y. Kosaka, Y. Kawabata, and T. Kato, *Langmuir*, **27**, 7400–7409 (2011).
- 21) D. Sato, K. Obara, Y. Kawabata, M. Iwahahi, and T. Kato, *Langmuir* **29**, 121–132 (2013).
- 22) D. Sharma, J. C. MacDonald, and G. S. Iannacchione, *J. Phys. Chem. B* **110**, 16679–16684 (2006).
- 23) C. R. Safinya, E. B. Sirota, and R. J. Plano, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1986–1989 (1991).
- 24) C. R. Safinya, E. B. Sirota, R. F. Bruinsma, C. Jeppesen, R. J. Plano, and L. J. Wenzel, *Science* **261**, 588–591 (1993).
- 25) K. Negita and S. Uchino, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **378**, 103–112 (2002).
- 26) K. Negita, M. Inoue, and S. Kondo, *Phys. Rev. E* **74**, 051708 (2006).
- 27) K. Negita and H. Kaneko, *Phys. Rev. E* **80**, 011705 (2009).
- 28) Y. Saito, K. Saito, and T. Atake, *Thermochim. Acta* **104**, 275–283 (1986).
- 29) K. Saito, T. Atake, and Y. Saito, *Netsu Sokutei* **14**, 2–11 (1987).
- 30) S. C. Mraw, *Rev. Sci. Instrum.* **53**, 228–231 (1982).
- 31) B. Van Roie, J. Leys, K. Denolf, C. Glorieux, G. Pitsi, and J. Thoen, *Phys. Rev. E* **72**, 041702 (2005).
- 32) V. Rizi and S. K. Ghosh, *Nuovo Cimento D* **15**, 669–674 (1993).
- 33) T. Yamamoto, Y. Yagi, T. Hatakeyama, T. Wakabayashi, T. Kamiyama, and H. Suzuki, *Colloids and Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **625**, 126859 (2021).
- 34) L. Coppola, R. Gianferri, I. Nicotera, C. Oliviero, and G. Antonio Ranieri, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 2364–2372 (2004).
- 35) A. Onuki, *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 6119 (1997).



山本 太郎
Taro Yamamoto
E-mail: t.yamamoto@idea-i.jp



鈴木 晴
Hal Suzuki
E-mail: h_suzuki@chem.kindai.ac.jp