ナノサイズ結晶の融解挙動 —その1. 融点の熱力学的記述と氷の融点—

十 時 稔*¹・石切山 一 彦*²

Melting Behavior of Nanosize Crystals—Part 1. Thermodynamic Description of Melting Point and Melting Point of Ice—

Minoru Todoki (Shiga Women's Junior College, Tatsugaoka 24-4, Otsu, Shiga), Kazuhiko Ishikiriya (Toray Research Center Inc., Sonoyama 3-3-7, Otsu, Shiga)

Melting of nanosize crystals of ice and polymer measured with differential scanning calorimeter (DSC) has been reviewed on the research work by the present authors. The whole article was divided into the two parts due to limitations of space. In part 1, melting of nanosize ice has been treated.

Firstly the thermodynamic aspect of melting point depression of nanosize crystals was treated briefly. The inversely proportional increase of specific surface area due to the decrease of crystal size was explained to be the origin of the melting point lowering from the equilibrium value.

Secondly the melting point of ice formed in water-saturated microporous materials such as silica gels for HPLC use and polymer hydrogel membranes for artificial kidneys revealed the depression from 0°C inherent to its crystal size. This encouraged us to establish a new technique called "Thermoporosimetry" which can measure the pore size distribution (PSD) curve of porous materials thermally. The most advantage of this technique is that it can measure the PSD curve of polymer hydrogel for which the already existing techniques such as gas adsorption method and mercuryporosimetry cannot apply because the prior freeze-drying of the hydrogel samples destroys their nanosize pores.

Key Word : DSC, Silica gel, Polymer hydrogel, Surface effect, Melting point depression, Pore size distribution curve, Thermoporosimetry

1. は じ め に

今は世を挙げてのナノ時代である。このナノなる表現は、従来のマクロに対するミクロ(微小)なる表現にもっと厳密性を与えて、マイクロ又はミクロ(10^{-6})とナノ(10^{-9})とを区別するためのものと理解される。特に都合のよいことに、ナノメートル(10 億分の1メートル)が原子、分子のサイズに近いことから、このような区別の出現とは無関係に進んでいた原子、分子レベルの物質科学や生産・制御技

術の研究開発が、ナノテクノロジー・材料と呼ばれ、持てはやされるようになったものと理解される。本稿では、氷と高分子のナノメートルサイズの結晶の融点について、主として著者らの研究内容を解説するものである。これらの研究は全く別種のテーマとして、時を違えてなされたものである。

さて、融点とは、結晶が融けて液体になる温度(厳密には結晶と液体とが共存する温度)を指す。通常、純度100%の物質からできている結晶が1気圧の下で示す融点

*¹滋賀女子短期大学生活学科(〒520-0803 大津市竜が丘24-4)教授。理博。昭和41年、九州大学理学部化学科修士課程卒業。同年東レ(株)入社。昭和53年(株)東レリサーチセンター出向。平成14年同社退職。現在に至る。専門は、高分子をはじめとする一般工業材料の熱分析。日本熱測定学会委員、高分子学会繊維材料研究会委員

*²東レリサーチセンター材料物性研究部(〒520-8567 大津市園山3-3-7)部長。理博。昭和56年、横浜国立大学工学研究科修了。同年(株)東レリサーチセンター入社。現在に至る。専門は、工業材料の熱分析。日本熱測定学会幹事。

図1 シリカ結晶の粒子サイズ(l)と比表面積(A)の関係¹⁾ 図2 液体の表面の分子と内部の分子に働く力(F は合力)

を平衡融点という。平衡融点は物質常数である。簡便な割りには比較的精度の高い融点測定器でもある示差走査熱量計(Differential Scanning Calorimeter, DSC)の温度校正は平衡融点の定点性を利用して行う。

平衡融点の熱力学式は式(1)で表される：

$$T_m^0 = \Delta H_m^0 / \Delta S_m^0 \quad (1)$$

ここで、 T_m^0 は平衡融点、 ΔH_m^0 は平衡融解エンタルピー(融解熱)、 ΔS_m^0 は平衡融解エントロピーである。 T_m^0 と同様に ΔH_m^0 と ΔS_m^0 も物質常数である。当然これらも圧力依存性を示すが、 T_m^0 に対応して、通常は1気圧の下での値が用いられる。特に、 ΔH_m^0 はDSCの熱量校正に用いられる。

一般に、融点は圧力や不純物の影響で変化するが、結晶サイズの影響はどのような理屈で、どのような形で現れて来るのだろうか？ これらについて具体的データを示して解説することが本稿の主題である。なお、紙面の都合により、本稿は「その1. 融点の熱力学的記述と水の融点」、「その2. 高分子結晶の融点」の2報に分割して掲載する。ただし、章立て、図表の番号および文献は全て連番とする。

2. 粒子サイズと比表面積の関係、表面張力、結晶サイズと融点の関係

比表面積は質量1 gあたりの表面積(cm^2)で定義される。当然粒径が小さくなるにつれて比表面積は増大する。一例を示す。図1は結晶性シリカ(密度 $\rho = 2.30 \text{ g/cm}^3$)の正方形の粒子サイズ(稜の長さ：1 cm)と比表面積(A (g/cm^2))との関係を見たものである¹⁾。図中に示すように、 A と l とは逆比例の関係にあり、 l が一桁小さくなると A は一桁大きくなる。

では、比表面積が増すとどのような事態が発生するのだろうか。物質の質量は1 gで変わらないが、その中に占

表1 ナノサイズ粒子の原子数と表面原子の割合²⁾

粒径 (nm)	原子数 (個)	表面原子の割合 (%)
10	30,000	20
5	4,000	40
2	250	80
1	30	99

める表面の原子・分子の割合が極端に増すのである。表1はその一例である²⁾。全原子中の表面原子の割合は、粒径10 nmで20%，1 nmでは実に99%にも及ぶ。すなわち、質量が同じ1 gでも表面原子の占める割合は大きく異なっている。

次に、表面原子の割合が増すとどうなるのであろうか。図2に示すように、固体や液体の内部に存在する分子(原子)は周りの分子から均等に力を受けているが、表面分子は力の受け方が不均等であるため内部に向かって F なる合力が発生する³⁾。すなわち、表面分子は内部分子よりエネルギー的に不安定であるため、余分なエネルギーいわゆる表面自由エネルギーをもつ。当然、粒径が小さくなると、全体エネルギーに占める表面エネルギーの割合が大きくなり⁴⁾、表面の影響が無視できなくなる。なお、この表面自由エネルギーを単位長さ当りで表したものが表面張力であり、測定は難度は別として実測可能な物理量となる。上記は表面についてであったが、界面についても定性的には同様であり、この場合には界面張力なる用語が用いられる。なお、結晶の融解では、融解が始まると結晶は液体に接して固-液界面を形成するので、界面張力を考えなければならない。

融点は示強変数であるので、測定可能かどうかは別として1個の微結晶で決まる値であり、質量や比表面積には関係しない。一方、融解熱や湿潤熱などの示量変数は質量や比表面積に依存する。したがって、このような示量変数を取り扱う時には、結晶粒子サイズとともに比表面積も重要になってくる。

先に、融点は圧力や不純物によって変化すると述べたが、更に結晶のサイズや格子欠陥の存在によっても変化(低下)する。結晶サイズが小さくなると不安定表面の影響が無視できなくなるから、図3に示すように結晶の自由エネルギーが高くなり、その結果融点が降下するのである。格子欠陥の影響も同様に考えればよい。この時の融点は式(1')で表される：

$$T_m = \Delta H_m / \Delta S_m^0 \quad (1')$$

ここで、 $\Delta H_m < \Delta H_m^0$ である。 ΔH_m の具体的記述は4章で例示する。

結晶サイズと融点の関係を表すわす古典的な式にThomson-Gibbs式がある⁵⁾。これによると、厚み l のラメラ(薄膜)状の鉱物結晶の融点 $T_m(l)$ は式(2)で表される：

図3 Gibbs自由エネルギー～温度図における平衡融点(T_m^0)とナノサイズ結晶の融点(T_m)

$$T_m(\ell) = T_m^0 (1 - 2\gamma/\ell \Delta H_m^0) \quad (2)$$

ここで、 γ はラメラ上下面の表面自由エネルギー、 ΔH_m^0 は単位体積あたりの値である。ラメラ結晶の側面の影響は、その面積が上下面の面積に比べて小さいとして無視されている。式(2)は、1950年代後半になって、典型的な結晶性高分子であるポリエチレンの単結晶が薄いラメラ晶の形態をとることが発見されて再び注目された経緯がある⁵⁾。式(2)を図にしたものは第4章で示すが、結晶サイズの目安の一つであるラメラ厚み ℓ が約10nm以下になると融点が急激に低下し、逆に ℓ が大きくなるにつれて $T_m(\ell)$ は T_m^0 に漸近する。従来我々が対象にしてきた結晶は、水、無機物、有機物(除・高分子)を問わず、この融点降下が無視できるサイズ、すなわち $T_m(\ell) = T_m^0$ が成立するサイズであったのである。以下では、ナノサイズの氷と高分子結晶の融解に関する著者らの研究の一部を紹介する。

3. 氷(Thermoporosimetryの確立)

3.1 経緯

水の結晶である氷も超微細化すれば融点が低下することは相当以前から知られている^{6,7)}。我々はシリカゲルおよび人工腎臓用中空糸膜(高分子ヒドロゲル)に水を含ませた系について、DSCを用いて凝結-融解挙動を精密に測定し、詳細に解析した。そして、これらの材料中の細孔に存在する氷はナノサイズであることを解明した。更に、逆の発想により、氷の融点分布曲線から細孔径分布曲線(Pore Size Distribution Curve, PSD曲線)を得る新たな手法Thermoporosimetryを確立した。本稿では、まずシリカゲルを取り上げ、次いで中空糸膜に移る。最後にThermoporosimetryの最近の応用例についても少し触れる。

3.2 シリカゲル

図4は、液体クロマトグラフィーのカラム充てん材のシリカゲル試料Aの細孔半径分布曲線を窒素ガス吸着法で測定した結果である⁷⁾。細孔半径は約3 nmを中心に約1 nmから6 nmに分布していることがわかる。なお、カタログ記載の平均半径は3.0nmである。ここで、細孔分布曲

図4 シリカゲル(試料A)の窒素ガス吸着法による細孔径分布曲線⁷⁾

図5 水分率を変えたシリカゲル(試料W)のDSC昇温曲線⁸⁾

線を求めるためにガス吸着法や水銀圧入法(Mercury-porosimetry)を適用する時には、シリカゲルには物理的な細孔が存在しており、少なくともこの細孔の一端は表面につながっている、という前提条件が暗黙の内に置かれていることに注意すべきである。シリカゲルに対してはこの前提条件はまず正しいであろうと考えられる。我々は、細孔径分布の異なった市販のシリカゲル12種について窒素ガス吸着法で細孔半径分布曲線を実測し、一部の試料については水銀圧入法も併用した⁷⁾。

図5は、シリカゲル試料Wを用いて、試料の水分率を変えてDSCで昇温曲線を測定した結果である(後述するように冷却曲線も測定した)⁸⁾。DSC装置は市販品、試料量は10mg～20mg、試料容器は水の揮発を防ぐためにアルミニウム製密閉容器、温度範囲は235～283K(−38～10℃)、昇降温速度は $\pm 0.31\text{Kmin}^{-1}$ とした。水は比熱容量が大きいためDSC測定時に温度遅れが生じ勝ちであるので、極端に遅い昇降温速度を採って温度遅れをほぼ完全に0にした。以上の測定条件は本章で示す全てのDSC測定に適用されている。詳細は文献⁷⁾を参照のこと。図5によると、水分率が小さい 0.144g g^{-1} ではDSC曲線は平らなままであるが、水分率が 0.733g g^{-1} になると0℃より低い温度域に幅広い吸熱ピークが現れ、更に 1.146g g^{-1} になると0℃にも鋭い吸熱ピークが現れる。そして、水分率が最大の 1.331g g^{-1} では0℃のピークが更に大きくなるが、低温ピークの大きさは不変である。このような現象は

図6 シリカゲル(試料A)中の水のDSC凝固・融解曲線⁷⁾ 図7 シリカゲル(試料Z)中の水のDSC凝固・融解曲線⁷⁾

別種のシリカゲルでも全く同様に起きる。そこで、上記の結果は次のように解釈される。シリカゲルに水が少量添加されると、その水はまずシリカゲルの表面や内部の細孔壁に不凍水として吸着する。次いで水は細孔内に入り(細孔水)、凍ると低融点の水となる。そして、全ての細孔が水で満たされると、余った水はシリカゲルのマクロな間隙に入ったり、DSCの試料容器にあふれ出たりするようになる。この水は普通の水(バルク水)に帰属され、これが凍ると当然0℃で融解する。すなわち、シリカゲル/水系においては3種の水が存在し、水分率が増すにつれて、吸着水(不凍水)、細孔水(低融点の水)、バルク水(普通の水)の順で現われてくる。もちろん、吸着水はDSCで直接には観測されない。

そこで、12種類のシリカゲルに十分な水を添加して凝固・融解曲線を測定した⁷⁾。実測曲線例を図6, 7に示す。なお、凝固曲線の測定には、細孔水の過冷却を防ぐために特殊な温度プログラムが採られている。更に、図8は5種のシリカゲルの融解曲線のみをまとめたものである⁸⁾。いずれにおいても2つの融解ピークが認められる。そして、細孔水の融点は細孔半径(カタログ値)が小さくなるにつれて低温に移行している。図8の結果は、図4の細孔半径分布曲線と合わせて考えると、細孔水の融点分布から、水が閉じ込められている細孔の径の分布が求まる可能性を強く示唆するものである。更に、幸いなことにDSC曲線の縦軸はその温度(正確には時間)における熱流 dq/dt (mJsec^{-1})を表しているの、ピーク面積は融解熱量を表

図8 種々のシリカゲルのDSC昇温曲線⁸⁾
 図中の()内の数字は公称の平均細孔半径を示す。
 SW27は試料Wを、SA27は試料Aを指す。

図9 円筒状細孔中の水の融解の模式図⁷⁾
 水と氷と空気が共存している。βは不凍水層の厚み。
 詳細は本文参照。

していることになる。当然、この融解熱量は水の存在量に比例する。したがって、細孔水の融解曲線から細孔径分布曲線が求まることになる。すなわち、DSC融解曲線の横軸(温度)を細孔径に、縦軸(熱流)をその細孔の存在量に換算すれば、熱分析によって細孔径分布曲線が得られることになる。以下では著者らが行った取り扱い^{7,9)}の要点をのべる。

まず、図9に示すように、シリカゲルに開いている細孔の形状をガス吸着法の場合と同様に円筒状と仮定し、これに融解途中の水と氷と空気が共存しているモデルを考える。ここで、 r は氷の半径、 β は不凍水層(吸着水層)の厚み、 $\gamma^{c,l}$ は氷と水の界面張力(界面自由エネルギー)、 $\pi - \theta^{c,l} \equiv \theta$ は氷と水の接触角を示す。したがって、細孔半径は $R = r + \beta$ となる。このようなモデルに力学的平衡条件のLaplaceの式と熱力学的平衡条件のGibbs - Duhemの式を適用することによって、最終的には融点降下度 $\Delta T = T_0 - T$ と R の関係式として式(3)が得られる：

$$R = (2 \gamma^{c,l} V_m T_0 \cos \theta) / (\Delta T \Delta H_m) + \beta \quad (3)$$

ここで、 V_m は水のモル体積、 T_0 はバルク水の融点(273.15K)、 T は細孔水の融点、 ΔH_m は水のモル融解エン

図10 図6から求めた試料Aの細孔半径分布曲線⁷⁾
比較のために窒素ガス吸着法の結果(図4)も示してある。

タルピー(融解熱)である。 V_m と ΔH_m には温度依存性を考慮した。接触角は細孔表面上に不凍水が存在するので $\theta = 0$ とおける。 γ^{cl} には過去に種々の値が報告されており、決定的なものは存在していない。したがって、 γ^{cl} と β が未確定要素として残るが、これは後でのべる方法で解決した。なお、式(3)の第1項($=r$)を変形すると式(2)と同じ形の式になる。

一方、DSCの縦軸(dq/dt)は式(4)を用いて細孔体積変化 dV/dR に変換できる⁷⁾：

$$\frac{dV}{dR} = \frac{dq}{dt} \frac{dt}{dR} \frac{1}{m \Delta H(T) \rho(T) (R - \beta)^z} \quad (4)$$

ここで、 V は累積細孔容積、 m は試料量、 ρ は氷の密度(温度依存性を考慮)、 z は形状因子(円筒状細孔では $z = 2.0$)である。

さて、この研究で用いた12種のシリカゲルは窒素ガス吸着法により細孔半径分布曲線が正確にわかっている。そこで、これらの細孔水の融解曲線から得られた細孔半径分布曲線が、ガス吸着法の各々の曲線によく一致するようにコンピュータを用いて同時繰返し最適化法にて計算して、 γ^{cl} と β の収束値を得た。その結果、 γ^{cl} は 0.02 N m^{-1} と決定された。この値は過去に報告されている最小値の 0.01 N m^{-1} と最大値 0.04 N m^{-1} の中間に位置している。式(3)によると、 γ^{cl} の値は r 、したがって R の値に大きく影響するので、正しい γ^{cl} を得ておくことは非常に重要である。我々の採った最適化法は、方法がよく認知されているガス吸着法の細孔径分布曲線に合わせるというものであるため、極めて妥当な値が得られているものと考えられる。一方、得られた β の値は試料毎に異なっているものの $0.5 \sim 1.3 \text{ nm}$ の範囲に収まっている。これは細孔水層にして2～4層に相当し、従来考えられている値によく一致している。上記の一連の計算は凝結曲線についても行い、同様の結果を得ている^{7,9)}。

そこで、上記の最適化によって求められた γ^{cl} と β およびその他の必要な値を式(3)、(4)に代入して、改めて凝

図11 図7から求めた試料Zの細孔半径分布曲線⁷⁾
比較のために窒素ガス吸着法の結果も示してある。

図12 融点・凝固点降下度 ΔT と細孔半径 R との関係図(計算図)⁷⁾
円筒状細孔を仮定。 β は不凍水層の厚み。

結・昇温曲線から細孔半径分布曲線を得た。一例として、図6、7に相当する結果を図10、11に示す。比較のため、両図には窒素ガス吸着法による結果も描かれている。当然のこととはいえ、3本の曲線はよく一致していることがわかる。特に、図11の中の凝結曲線から得られた分布曲線においては、窒素ガス吸着法の分布曲線の5 nm付近に認められる小さなピークまでが再現されている。この結果から、我々はガス吸着法が適用不可能な後述の試料の微細な細孔径分布形状を必要とする時には、凝結曲線から求めた分布曲線に注目することとしている。図12は、凝固、融解の各過程の ΔT と R の関係を、 β をパラメータにして描いたものである。 R が約10 nmを切ると急速に融点が低下することがわかる。逆に、 R が大きくなるにつれて ΔT は0に、すなわち細孔水の融点は 0°C に近づいてゆく。図12は、 β すなわち不凍水層の厚みを妥当と思われる値に置けば、融点(凝固点)を R に算するための検量線となるものである。すでに述べたように、 β は他の研究からもほぼ妥当な値がわかっている。なお、下記の3.3節では $\beta = 1.0$ (不凍水層の厚みは約3層)と置いて図12を適用して細孔半径分布曲線を求めているが、同図が示しているように β が多少ずれても R への影響は小さい。

更にその他の手法を含めた多角的な検討から、ここでのべたDSC法が極めて確度の高い結果を与えているとの結論を得て、この新たな方法をThermoporosimetryと命名

図13 人工腎臓用中空糸膜のSEM写真と円筒状細孔モデルを仮定した透析機構の模式図
(外径320 μm , 内径240 μm , 膜厚40 μm)

した⁹⁾。

3.3 人工腎臓用高分子ヒドロゲル

図13は人工腎臓用の中空糸状透析膜のSEM写真と透析機構の模式図である。糸の外径は320 μm , 内径は240 μm , 膜(壁)厚は40 μm である。糸に使われているポリマーは、アイソタクチックポリメチルメタクリレート(iso-PMMA)とシンジオタクチックポリメチルメタクリレート(syndio-PMMA)のブレンドであり、分子鎖は絡み合っただメレオコンプレックス状態にあるとされている。この糸を水に浸すと、水は中空部分のみならず膜部分にも多量浸透するためポリマーはゲル状を呈するので、高分子ヒドロゲルと呼ばれる。当時、このような糸膜の透析機構について二つの説明が存在していた。すなわち、老廃物は濃度差を利用して溶解拡散によって膜を通り抜けるという説と、膜には円筒状の細孔が開いていて老廃物はこの孔を通りぬけるという説である。後者の説にとって不都合なことは、膜がヒドロゲル状であるため、ガス吸着法や水銀圧入法などの既存の細孔径分布測定法が適用できないことである。これらの方法では、測定に先立って試料を減圧乾燥する必要があるため、細孔が存在していたとしても乾燥時に破壊されてしまうからである。電子顕微鏡で細孔を観察しようとしても同様のことが起きる。そこで我々は、逆に試料を含水状態のままで低温DSC測定を試みることにした。

図14はPMMA系の人工腎臓用中空糸の降・昇温DSC曲線を示す¹⁰⁾。測定条件は温度範囲を213~293K(-60~20℃)に広げた以外は3.2節で述べたものと同じである。シリカゲルの場合と同様に、昇温過程では273K(0℃)とこれより低温に2つの吸熱ピークが認められ、冷却過程ではこれらに対応する発熱ピークが過冷却した状態で認められる。中空部分のない平膜状の試料についても同様の測定を行ったところ、低温ピークは不変であったが0℃の吸熱ピークは完全に消失した¹⁰⁾。この結果から、図14の0℃のピークは、中空部分に存在している普通の水いわゆるバルク水の融解であると結論される。一方、低温ピークを直

図14 PMMA系中空糸膜(含水試料)の降・昇温DSC曲線¹⁰⁾

図15 各種PMMA系中空糸膜(含水状態)の昇温DSC曲線¹⁰⁾

ちにシリカゲルと同様の細孔水に帰属することはできない。というのは、高分子ヒドロゲル中の水は、蛋白質の周りの水と同じように¹¹⁾、第1層目は吸着不凍水(水分子の回転の相関時間: 10^{-6}sec)であり、2~3層目は適度に拘束された低融点水(同: 10^{-9}sec)である可能性もあるからである。ちなみに、蛋白では4層目以上は融点0℃のバルク水(同: 10^{-12}sec)とされている¹¹⁾。そこで我々も¹H-NMRを用いて水分子の回転の相関時間を測定した。その結果、低温で融解する水の相関時間は約 10^{-11}sec と決定され、この水はバルク水と同じ分子運動性をもつことがわかった¹²⁾。更にDSCを用いて低融点水の部分定圧比熱容量を測定したところ、228Kでは普通の氷の値に、298Kでは普通のバルク水の値に等しく、この水は低融点ながらバルク水と同じ熱運動性をもっていることもわかった¹³⁾。したがって、低融点を示す水は細孔に閉じ込められている自由水であり、その融点低下はシリカゲルの場合と同様に水のサイズが小さいことによるものである、との結論を得た。この結論は、人工腎臓用PMMA系高分子ヒドロゲル膜には物理的な細孔が開いていて、老廃物の透析はこの細孔を通じて行われることがわかったこと(円筒細孔説の支持と溶解拡散説の否定)と、高分子ヒドロゲルにおいても細孔径が求まるはずであるということ(含水高分子試料の細孔径分布測定法の提案)を意味している。以下では後者についてのべる。

図15は、透析性能の異なったPMMA系中空糸膜(当時の市販品)のDSC昇温曲線を比較して示す¹⁰⁾。スケールアウトはしているが、バルク水の融解ピークは当然のことながら0℃に留まっている。一方、低融点ピークは透析性の

図16 各種PMMA系中空糸膜の細孔半径分布曲線
(図15から求めたもの)¹⁰⁾
 $\beta = 1.0\text{nm}$ (不凍水層は約3層)と仮定.

順(大きな分子を通す順)に高温に移行しており、細孔サイズが大きくなっていることを示している。そこで、このピークに3.2節で確立したThermoporosimetryを適用して細孔半径分布曲線を求めた。すなわち、式(3)によって融点を円筒状の細孔半径 R に、式(4)によって熱流(dq/dt)を細孔体積変化(dV/dR)に変換した。ただし、式(3)の中の不凍水層の厚みは $\beta = 1.0\text{nm}$ (約3層)と置いた。その理由は、3.2節で述べた繰返し最適化法による β の計算には細孔壁の不凍水量を必要とし、シリカゲルでは不凍水の全量がこれに等しいとしたが、中空糸膜では、不凍水は細孔壁だけではなくポリマーマトリックス中にも多量に存在していると考えられるので、このような計算ができないためである。 $\beta = 1.0\text{nm}$ と仮定したことによる R の誤差は $\pm 0.5\text{nm}$ と見積もられ、無視できる程度である¹⁰⁾。

上記の手順によって求めた細孔半径分布曲線を図16に示す。最も左にある通常透析膜では2～5 nm、最も右の部分蛋白透過膜では5～30nmのナノサイズ細孔が存在しており、これらから不凍水層の厚みを差し引いた水も当然ナノサイズであることがわかる。また、これらの分布曲線を数学的に処理することによって求めた平均細孔半径と細孔数は、Thermoporosimetryとは全く独立にハーゲン・ポアズイユの法則に基づいて透水性能から求めた値とよく一致する¹⁰⁾。ただし、後者の方法では細孔径分布曲線そのものを求めることは出来ない。

なお、PMMA以外の人工腎臓用中空糸膜にもThermoporosimetryを適用して細孔半径分布曲線を得ている¹⁴⁾。

3.4 第3章のおわりに

図17は、ここで紹介したThermoporosimetryと既存の細孔径分布の測定法を比較したものである。2は相関長と相対分布曲線のみ、3は平均値のみが求まる。これに対して、4～6は分布曲線そのものが求まるが、含水試料に対応できるのは6のThermoporosimetryのみである。

現在、Thermoporosimetryは色々な材料に対して適用が試みられている。例えば、微多孔性ガラス¹⁵⁾、燃料電

図17 細孔径分布測定手法の比較

dV/dr は分布曲線が、 $\bar{r}$ は各種平均値が求まることを意味している。含水試料が測定可能なものは6のみ。

池用高分子電解質膜¹⁶⁾などである。今後、ナノテク材料の開発の進展とともに適用範囲が飛躍的に増加するものと期待される。

なお、続報(その2)では、高分子結晶の融点のナノサイズ性とそれに起因する特徴的な融解挙動について述べることにする。

参考文献

- 1) Moore, W. J.: "Physical Chemistry", 3rd Ed., PRENTICE-HALL/MARUZEN(1960)
- 2) 上田良二: 固体物理 別冊特集号, アグネ技術センター(1984), p.1
- 3) 北原文雄: 界面・コロイド化学の基礎, 講談社サイエンティフィック(1994)
- 4) 一之瀬昇, 尾崎義治, 賀集誠一郎: 超微粒子技術入門, オーム社(1988)
- 5) Wunderlich, B.: "Macromolecular Physics", Vol. 3, Academic Press(1980)
- 6) 例えば, Morioka, Y., Kobayashi, J., Higuchi, I.: *J. Colloid Interface Sci.*, **42**, 156(1973); Rennie, G. K., Clifford, J.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans., I*, **73**, 680(1977)
- 7) Ishikiriya, K., Todoki, M., Motomura, K.: *J. Colloid Interface Sci.*, **171**, 92(1995)
- 8) Ishikiriya, K., Todoki, M.: *Thermochimica Acta*, **256**, 213(1995)
- 9) Ishikiriya, K., Todoki, M.: *J. Colloid Interface Sci.*, **171**, 103(1995)
- 10) Ishikiriya, K., Todoki, M., Kobayashi, T., Tanzawa, H.: *J. Colloid Interface Sci.*, **173**, 419(1995)
- 11) 例えば, 上平亘: "水とはなにか", 講談社(1977)
- 12) Yamada-Nosaka, A., Ishikiriya, K., Todoki, M., Tanzawa, H.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 2443(1990)
- 13) Ishikiriya, K., Todoki, M.: *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **33**, 791(1995)
- 14) Ishikiriya, K., Sakamoto, A., Todoki, M., Tayama, T., Tanaka, K., Kabayashi, T.: *Thermochimica Acta*, **267**, 169(1995)
- 15) Ishikiriya, K., Todoki, M., Min, K. H., Yonemori, S., Noshiro, M.: *J. Thermal Analysis*, **46**, 1177(1996)
- 16) 石切山一彦, 今石有紀子, 片桐元, 瀧澤孝一, 萩原明房: 第37回熱測定討論会(2001・11: 仙台)
石切山一彦, 今石有紀子, 高橋義和, 片桐元: 第38回熱測定討論会(2002・10: 金沢)