ポリエチレングリコールの相転移における界面効果 Surface Effect on the Phase Transition of Polyethylene Glycol

辻 香菜美、 斉藤 光徳 (龍谷大理工) Kanami Tsuji, Mitsunori Saito (Ryukoku Univ.) E-mail: msaito@rins.ryukoku.ac.jp

ポリエチレングリコール(PEG)は、Fig.1(a)に示す 分子構造を持ち、常温付近で透明な液相から白濁し た固相への相転移が生じる。固相では Fig.1(b)~(d)の ような放射状ないしは同心円状の微細構造が見ら れ、散乱・白濁の原因となる。散乱強度を容易に制御 できることは光学的に有用であり、ランダムレーザ や書換え可能な 3D 造形などへの応用が検討されて いる。¹⁾ PEG のもう一つの特徴は、相転移時にヒステ リシスが生じることであり、例えば分子量 300 と 2000 の PEG を混合すると、2~38℃で透明と散乱の 状態が双安定に存在する。²⁾ このヒステリシスが試 料の体積や表面状態から受ける影響を調べるため、 PEG をシリコーンゴム中に封入して実験を行った。

Fig.2(a)に示すように、直径 2mm(または 5mm)の 突起を持つ鋳型を容器の底に置き、シリコーンオイ ルと硬化剤を混合して注ぐと、孔の配列を持つゴム が形成される。この孔の中に溶融した PEG を注入し た後、シリコーンオイルを上から注入して硬化させ ると、Fig.2(b)のような PEG の配列が得られる。温 度分布などの影響も考慮し、分子量600~6000の4種 類の PEG を一列毎に位置を変えて配列させた。PEG の体積は、直径 2mm の物が 6mm³、直径 5mm の物 が 40 mm³ であり、比較のためガラス瓶に入れた体積 800 mm³の試料も用意した。そして、これらの試料 をホットプレートまたはペルチェ式冷却器の上に置 き、20℃/h 程度の速さで加熱・冷却して融点・凝固点 を調べた。Fig.3に示すように、分子量 600 の PEG の場合、ガラス瓶内(四角)では10~23℃で双安定と なったが、シリコーン中(丸、三角)では範囲が狭くな った。一方、分子量 1000 や 2000 の PEG では、シリ コーン中で双安定の範囲が広がる傾向が見られた。



Fig. 1 (a) Melting points of various PEG types. The insets show the molecular structure and the photograph of PEGs in the liquid or solid phases. (b)–(d) Micrographs of the solid PEGs.

100 µm

100 µm

100 µm



Fig. 2 (a) Fabrication process and (b) photograph of a silicone block containing PEG dots. The clear and white dots correspond to the liquid and solid phases, respectively.



Fig. 3 Melting points $(\bigcirc, \bigtriangleup, \Box)$ and freezing points $(\bullet, \blacktriangle, \blacksquare)$ of the PEGs. The sample volume was 6 (\bigcirc, \bullet) , 40 $(\bigtriangleup, \blacktriangle)$, or 800 mm³ (\Box, \blacksquare) . The molecular weight was (a) 600, (b) 1000, (c) 2000, or (d) 6000.

M. Saito and Y. Nishimura, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 131107 (2016).
M. Saito, "Polyethylene glycol as a bistable scattering matrix for fluorescent materials," in *Recent Developments and Trends in Optics, Photonics and Laser Technologies* (Springer, 2018).