熱分析でみるガラス状高分子の非晶構造と緩和

畠山立子 大妻女子大学家政学部
Tatsuko HATAKEYAMA

1. はじめに

熱分析は非晶構造を直接的に観察するための手段ではない。高分子のガラス転移温度近傍における熱的状態の変化、すなわち、ガラス状態の比熱容量、ガラス転移温度 (T_g)、ガラス転移領域、転移に伴う過剰エンタルピーなどを系統的に調べることによって、その高分子の熱的性質を評価し、それに基づいて、間接的にガラス構造についての議論を行うのが普通である。近年、比熱容量 (C_p) の測定がソフトウェアの普及により容易となったため¹⁾、ガラス状態の緩和速度が比較的短時間で定量できるようになった。本稿においては、ポリスチレンを例として、示差走査熱量分析 (DSC) を用いたガラスの緩和量の定量および熱機械分析 (TMA) と粘弾性測定 (DMA) で得られた結果と緩和量の相関性について述べる。

2. エンタルピー緩和量

典型的なガラス状態にあるアタクチックポリスチレン ($M_n=1.0 \times 10^5$, $M_w/M_n=3.01$) を T_g ($=355$ K) より 15 K 低い 340 K (T_a) で種々の時間熱処理したのち、室温に

図1 ポリスチレンの C_p (C_p 値が重なるため y 軸はずらしてある)

熱処理温度, 340 K, 図中数字は熱処理時間 (h)

冷却し, DSC を用いて C_p を測定した結果を図1に示す。熱処理により時間 (t) が長くなるに伴い, ピークが増大していく過程が観測される。

図2に模式的に示すように, 熱処理によりできた過剰エンタルピー (ΔH_a) は, 熱処理ガラスの全エンタルピーから冷却ガラスの全エンタルピーを差し引くことによって得られる。

$$\Delta H_a = \int_{T_c}^{T_c+a} C_{pa}(T) dT - \int_{T_c}^{T_c+a} C_{pq}(T) dT \quad (1)$$

ここで $a = T_g - T_a$, C_{pa} , C_{pq} は熱処理および急冷ガラスの比熱容量である。粘性液体状態がガラスを形成せず仮想的に過冷却したとして ΔH_0 を求めると, 系の全過剰エンタルピー (ΔH_t) は,

$$\Delta H_t = \Delta H_0 - \Delta H_a \quad (2)$$

により求めることができる^{2), 3)}。図1に示す熱的挙動はエンタルピー緩和によりガラス状態が平衡に近づくことを示している。エンタルピー緩和したガラスのガラス状態における比熱容量は, 急冷ガラスより低い, その違いによって変化する ΔH_0 は無視できる値である。このため簡便法として, T_g におけるガラス状態と粘性液体の C_p の差 (ΔC_p) を用いて,

$$\Delta H_0 = \Delta C_p \times (T_g - T_a) = \Delta C_p a \quad (3)$$

図2 エンタルピー緩和を過冷却状態でのエンタルピーを仮定することにより計算する模式図

で計算している。多くの装置のソフトウェアに ΔC_p 自動計算法がついているため (3) の計算は容易である。平衡状態への緩和速度は、アレニウス型を想定すれば、

$$\Delta H_t = -\Delta H_0 \exp(-t/\tau) \quad (4)$$

から計算できる。ここで τ はアモルファスガラスがより安定した状態をとる特性時間としてとらえることができ、物質に固有な値である。想定される全緩和量の $1/2$ ($\tau_{1/2}$) を指標とすることも提案されている³⁾。ポリスチレンに比べて、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミドなどのエンジニアリングプラスチックのエンタルピー緩和速度が速いことが知られている³⁾。

3. エンタルピー緩和とローカルモード緩和

表 1 に示したポリエーテル系のエンジニアリングプラスチックを、 $T_g - T_a$ を 5 K から 20 K の範囲で熱処理し、(4) 式を用いて τ を求め、さらに、活性化エネルギー (E_a) を計算した。また DMA を用いて急冷試料の E' および $\tan \delta$ を測定した。120~520 K の温度範囲において、高温側から α, β, γ 緩和が観測され、それぞれがガラス転移、主鎖のローカルモード緩和、フェニル基の回転運動と帰属された⁴⁾。このとき、周波数依存性から計算された α, β, γ 緩和の E_a と DSC を用いてエンタルピー緩和から計算した E_a を比べると表 1 のようになる。まず熱処理温度においてはフェニル基の回転運動を伴う主鎖のローカルな分子運動は活発に行われており、さらに、エンタルピー緩和の E_a の値は β 緩和の数倍になることから、エンタルピー緩和をひき起こす分子運動の単位は、その化学構造にもよるが、熱的なデータからは主鎖 5~10 単位の分子内配置替えによると推定される。

4. 熱的緩和量と熱機械分析データ

図 1 に示したポリスチレンの急冷試料を DMA に装着し、 $T_a = 340$ K の等温状態で動的ヤング率 (E') および動的損失 (E'') を温度の関数として測定した。 E' は時間とともに増加し、 E'' は時間とともに減少した。図 3 に DSC から求めた ΔH_t と E' および E'' の関係を示す。図

図 3 ポリスチレンのエンタルピー緩和量と DMA データの関係
動的ヤング率, E' ; 動的損失, E''

からも明らかな通り、きれいな直線関係が得られ⁵⁾、試料のエンタルピー緩和量を測れば、材料の力学的なデータを推定できることをうかがわせるものである。

また、同じ試料を TMA により引っぱり型のプローブを用い、荷重一定で 10 K min^{-1} で昇温し、膨張を測定した。ガラス転移による線膨張の変曲開始温度 ($T_{gi}(e)$) およびガラス状態およびゴム状態の膨張曲線を内挿した交点の温度 ($T_g(e)$) とともに、熱処理時間が長くなるに伴い、高温側へシフトした。これらの TMA データと DSC から求めた ΔH_t とを対応づけることができた。これらの結果は ΔH_t を知ることで、力学的性質を予測できることを示唆している。

エンタルピー緩和したガラス材料の力学特性についてはすでに多くの測定が行われている⁶⁾。ガラスの熱的緩和量と力学的特性値は一義的に関係づけられることが多いので、高分子材料の温度、時間による緩和量マップをつくれば寿命予測への応用が考えられる。

文 献

- 1) JIS K 7123 (ISO 審議中)
- 2) T. Hatakeyama, F. X. Quinn: Thermal Analysis, Fundamentals and Applications to Polymer Science, John Wiley (1994), p. 84
- 3) 吉田博久: 熱測定, 13, 191 (1986)
- 4) S. Hirose, H. Yoshida, T. Hatakeyama, H. Hatakeyama: Viscoelasticity of Biomaterials, W. G. Glasser, H. Hatakeyama eds., ACS Symp. Ser. 489, Am. Chem. Soc. Washington D.C. (1989) p. 385
- 5) 畠山立子, 矢野彰一郎: 未発表データ
- 6) L. C. E. Struik: Physical Aging of Amorphous Polymers and Other Materials. Elsevier, Amsterdam (1978)

(大妻女子大学家政学部被服学科・教授, 工博, 専門=高分子物性)

表 1 エンタルピー緩和とローカルモード緩和の活性化エネルギーの比較

試料	測定法	緩和	$\tan \delta$ ピーク温度/K	E_a / kJ mol^{-1}
DMA	α	472	785
		β	275	100
		γ	172	37
	DSC		442~448	250
DMA	α	483	800
		β	273	90
		γ	172	33
	DSC		472~480	410