Effect of Physical Aging on the Stress and Birefringence Relaxation Behaviors in Polycarbonate Glass

Yoshihiro TOMONO, Hiromu SAITO, and Takashi INOUE

*Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology,
2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan*

The effect of physical aging on stress and birefringence relaxation behaviors in polycarbonate (PC) glass was investigated. The birefringence relaxed monotonically at the glass transition-to-rubbery plateau region for the non-aged PC, suggesting that chain orientation relaxes in a single relaxation process in this region. On the other hand, stepwise relaxation behavior was observed in birefringence for the aged PC. The birefringence relaxation curves at various temperatures for the aged PC could not be superimposed by horizontal shift. The complicated relaxation behavior could be caused not only by the physical aging but also by the rejuvenation of enthalpy during the relaxation measurement.

Key Words: Physical aging / Polycarbonate / Stress relaxation / Birefringence / Enthalpy relaxation

ポリカーボネートのphysical agingと 応力・複屈折緩和挙動

伴野 佳弘, 斎藤 拓, 井上 隆

(原稿受理: 1998年8月24日)

1. はじめに

非晶性高分子の応力緩和挙動は、時間・温度換算則により「ガラス領域」、「ガラス転移領域」、「ゴム状平坦領域」、「流動領域」に至る全ての時間領域において、一本の重ね合わせ曲線で表わされる¹⁾。「ゴム状平坦領域」において緩和時間は分子量の3乗に比例する。それは隣接鎖が形成する仮想のチューブの中を高分子鎖が蛇のようにほふく運動(reptation)することを仮定したチューブモデルにより説明されている²⁾。また、「ガラス転移領域」では応力緩和曲線の傾きが $-1/2$ になり、それは粘性的性質を持ったビーズと弾性的性質を持ったバネで記述したバネ-ビーズモデル(ラウスモデル)により説明されている^{3~5)}。しかし、「ガラス転移領域」における緩和については下記のphysical agingとの関連のもとに重大な未解決問題が残されている。通常「ガラス転移領域」の緩和挙動はガラス転移温度 T_g 以下での応力緩和測定の結果、特に長時間側の測定値をもとに評価されている。一方、高分子ガラスは非平衡状態にあり、 T_g 以下で熱処理するとphysical agingにより、エンタルピーが緩和したり比容積が減少(緻密化)することが知られている。なお、エンタルピーの緩和は示差熱走査熱量測定(DSC)においてagingに伴い吸熱ピークが出現することから^{6~12)}、また緻密化についてはディラ

トメトリーにおいて密度が低下すること^{13), 14)}や陽電子消滅法において自由体積が低下すること^{15), 16)}により確認されている。このphysical agingは T_g 以下での応力緩和測定中に進行するはずである。それが「ガラス転移領域の応力緩和挙動」に及ぼす影響を明らかにすることが、本研究の課題である。

一軸伸長後の複屈折緩和の結果より、分子配向の見地で緩和機構を論じることが可能である^{17~25)}。本研究ではビスフェノール Aポリカーボネート(PC)の応力緩和と複屈折緩和を同時に測定して、それらの時間・温度依存性の結果から「ガラス転移領域」での分子の配向緩和挙動を論じる。さらに、応力・複屈折緩和中のphysical agingに関する知見を温度変調DSCにより得ると共に、physical agingさせたPC試料の応力・複屈折緩和挙動も調べることにより、「ガラス転移領域」における分子配向緩和挙動とphysical agingの関係について考察する。

2. 実験

PC試料として帝人(株)社製パンライト($T_g=147$ 、 $M_w=34,600$ 、 $M_w/M_n=1.2$)を用いた。PC試料を240℃で溶融プレスして厚さ約0.5mmのフィルム状にした後、急冷してquenched試料を得た。それを約50mm×5mmの短冊状に切断した。quenched試料を、 127 ($=T_g-20$)で85時間熱処理してaged試料を得た。

Fig.1に応力・複屈折緩和同時測定装置を示す^{(18), (19)}。装置は応力測定装置と複屈折測定装置の2つの部分から成る。所定の温度に設定した恒温槽中の力ゲージの留め金に短冊状試料を固定する。パルスモーターを用いて試料を上下方向に高速一軸延伸させて、一定歪み ε を印加させた後の応力緩和測定を行った。

Fig.1 Apparatus for simultaneous measurement of tensile stress and birefringence relaxation after uniaxial stretching.

複屈折緩和と応力緩和の同時測定を行うために、試料にHe-Neレーザー（波長632.8nm）を照射した。偏光子の偏光方向と試料の伸長方向を45度に、また偏向子と検光子を90度に設定した。検光子を透過した光はフォトダイオードで検出して、応力緩和中の透過光強度 I の変化を測定した。複屈折 n は次式により求めた。

$$I = C \sin\left(\frac{\pi \Delta n \cdot d}{\lambda}\right) \quad (1)$$

ここで、 d は試料の厚みである。なお、印加歪みは温度により変えた（ T_g 以下では約0.5%， T_g 以上では約1.0%）ので、複屈折値として n を歪みで割った値 n/ε を用いた。

温度変調DSC測定はExster 6200（セイコーインスツルメンツ（株）社製）を用いて窒素ガス雰囲気中で行った。測定に用いた試料重量は約10mgである。温度変調DSC測定では次式で表わされるように、試料に一定速度の昇温過程で交流の温度波が重なるように付加的に熱が試料に印加される^{(12), (26), (27)}。

$$T = T_0 + Bt - A \sin(2\pi ft) \quad (2)$$

ここで T_0 は測定開始温度、 B は昇温速度、 t は時間、 A は温度変調の振幅、 f は温度変調の周波数である。本測定では、 $B = 5^\circ/\text{min}$ 、 $A = 2^\circ$ 、 $f = 0.02\text{Hz}$ に設定した。得られた熱量曲線をFourier変換して、求められる熱量の可逆成分からガラス転移が、不可逆成分からエンタルピー緩和の回復に伴う吸熱ピークが分離評価できる。また熱量曲線を移動平均法で平均化することにより、ガラス転移と吸熱ピークの和である全熱量曲線を求めた。これは、従来のDSC法で得られる熱量曲線と等価である。

3. 結果と考察

quenched試料の緩和弾性率 $E(t)$ をFig.2に示す。 T_g 以下の短時間域において弾性率が約 10^9Pa の平坦なガラス領域が見られる。135 から150 では $E(t)$ が 10^9Pa から 10^7Pa へと2桁ほど急激に低下するガラス転移領域が見られる。150 から160 では約 10^7Pa のゴム状平坦領域が見られる。さらに高温、長時間測定により流動領域が現れ、 $E(t)$ が再び急激に低下する。これらは非晶性高分子に典型的な応力緩和挙動である⁽¹⁾。

Fig.2 Relaxation modulus $E(t)$ of quenched PC.

Fig.2で示した応力緩和と同時に測定された緩和複屈折 $n(t)/\varepsilon$ をFig.3に示す。低温では $E(t)$ と同様に $n(t)/\varepsilon$ も平坦である。 $E(t)$ でガラス転移領域が見られる測定温度・時間において $n(t)/\varepsilon$ は緩やかに低下するが、 $E(t)$ に見られるようなガラス転移領域とゴム状平坦領域の間の明確な屈曲は見られず、連続的に低下している。 $n(t)/\varepsilon$ の緩やかな低下の後で、流動領域に特徴的な $n(t)/\varepsilon$ の急激な低下が見られる。

Fig.3 Relaxation birefringence $n(t)/\varepsilon$ of quenched PC.

$E(t)$ と $n(t)/\varepsilon$ の重ね合わせ曲線 $E(t/a_T)$ と $n(t/a_T)/\varepsilon$ をFig.4に示す．なお，シフトファクター a_T は $E(t)$ の重ね合わせにより求め，その値を用いて $n(t)/\varepsilon$ の重ね合わせを行った． $E(t)$ と $n(t)/\varepsilon$ とともに良好に重ね合わせを行うことができた．シフトファクターの温度依存性はFig.4の挿入図に示した．シフトファクター a_T の温度依存性に対してWLF式¹⁾

Fig.4 Master curves of relaxation modulus $E(t/a_T)$ and relaxation birefringence $n(t/a_T)/\varepsilon$ of quenched PC; reduced at 150

$$\log a_T = \frac{-C_1(T - T_g)}{C_2 + T - T_g} \quad (2)$$

によるフィッティングを試みたところ， T_g 以上では見事にフィッティングできた． T_g 以下でのWLF式からの逸脱は T_g 以上から以下への緩和モードの変化^{28), 29)} により説明できるであろう．Fig.4で特に注目すべき点は， $E(t/a_T)$ においてガラス転移領域とゴム状平坦領域の間に明確な屈曲が見られるのに対して， $n(t/a_T)/\varepsilon$ においてはその屈曲が見られずに連続的に緩和していることである．

応力は「歪み (distortion)」と「配向 (orientation)」の寄与により生じると考えられている^{17), 30), 31)}． $E(t/a_T)$ に見られるガラス転移領域とゴム状平坦領域の間の屈曲は，ガラス領域で支配的で高い弾性率を発現させる「歪み」が応力緩和中にガラス転移領域で解消し，その後のゴム状平坦領域においては低い弾性率しか発現させない「配向」の寄与が支配的になることによると考えられる．それに対して， $n(t/a_T)/\varepsilon$ ではガラス転移領域とゴム状平坦領域の間の屈曲が見られなかったのは，複屈折では「配向」の寄与が支配的でガラス転移領域からゴム状平坦領域に至るまで「配向」の緩和が連続的に進行することによると考えられる．

Fig.2からFig.4の結果の中には T_g 以下で数時間から十数時間応力・複屈折緩和測定を行って得られたものがあるが，その長時間の緩和測定中にphysical agingが生じると考えられる．physical agingについてはDSC測定の結果から論じることができる．

quenched試料を135 ($< T_g$) で緩和測定し，測定後の試料について温度変調DSC測定を行って，得られた熱量曲線の非可逆成分から吸熱ピークを求めた結果をFig.5に示す．同図にquenched試料を135 で熱処理 (annealed) することに

Fig.5 Nonreversing heat flow curves from oscillated DSC measurement for various PC samples; The as-quenched sample (a) was annealed at 135 for 15 min (b) and 60 min (d). It was also subjected for stress relaxation measurement at 135 for 15 min (c), 60 min (e) and 14 h (f).

よってphysical agingさせたものについての同様の結果も示す．緩和測定時間が長くなるに伴い，吸熱ピークが高温にシフトして，ピーク面積は増大している．この吸熱ピークは T_g 以下での熱処理により，緩和されたエンタルピーがDSCの昇温中に T_g 付近で回復することにより現れる．その面積はエンタルピー緩和が進行するほど，つまりはphysical agingが進行するほど大きい¹⁶⁻¹²⁾．このことから，応力・複屈折緩和測定中にphysical agingが進行していることは明らかである．また，これらの吸熱ピーク面積とピーク位置は，同じ温度で同じ時間熱処理のみを行ったannealed試料のそれらとの間にほとんど違いが見られない．これより緩和測定の際の一軸伸長の微小変形 (約1%) はエンタルピー緩和にほとんど影響を及ぼさないと考えられる．

Fig.4に示した応力・複屈折緩和測定を行った後の試料の全熱量曲線をFig.6に示す．140 以下で緩和測定した後の試料では吸熱ピークが現われ，この吸熱ピークは低温ほど大きい．140 以下での緩和測定中にphysical agingが進行し，その進行の度合いは低温ほど大きいと考えられる．Fig.4に示したように，応力緩和曲線と複屈折緩和曲線はそれぞれ良好に重ね合わせができた．これは緩和測定中にphysical agingが進行していると考えられる140 以下の低温で測定された緩和曲線と，より高温で測定された緩和曲線の重ね合わせが良好であることを意味する．つまり応力・複屈折緩和と挙動への

Fig.6 Total heat flow curves of oscillated DSC for an as-quenched PC and PC samples after stress relaxation measurement at various temperatures.

agingの影響はほとんどないと考えられる。

127 で85時間physical agingさせた試料の応力緩和と複屈折緩和の重ね合わせ曲線 $E(t/a_T)$ と $n(t/a_T)/\epsilon$ をFig.7に示す。 T_g 以下で測定された緩和曲線、特に複屈折緩和曲線はガラス転移領域付近で良好な重ね合わせができないことがわかった。さらに、quenched試料では見られなかったガラス転移領域とゴム状平坦領域の間での屈曲が見られた。この屈曲は低温ほど大きい。なお、ガラス転移領域で重なり合わなかった複屈折緩和曲線がゴム状平坦領域で再び重なり合うことは興味深い。

aged試料を、そのaging温度(127)よりも高温の135で緩和測定した後の温度変調DSC吸熱ピークを求めた結果をFig.8に示す。同図にaged試料を同温度で熱処理した(rejuvenated)ものについての同様の結果も示す。熱処理時間や緩和測定時間が長くなるに伴い吸熱ピークが低温にシフトして、その面積は小さくなっている。これは、aged試料をそのaging温度よりも高温におくと、agingによって緩和したエンタルピーの回復、つまりrejuvenation³²⁻³⁴⁾が生じた結果であると考えられる。なお、Fig.5の結果と同様に、同じ温度・同じ時間で緩和測定をした試料と熱処理のみをした試料の間に、ピーク面積やピーク位置の違いはほとんど見られなかった。これより複屈折緩和測定の際の一軸伸長の微小変形がエンタルピー緩和へ及ぼす影響はほとんどないと考えられる。

Fig.7 Master curves of relaxation modulus $E(t/a_T)$ and relaxation birefringence $n(t/a_T)/\epsilon$ for PC aged at 127 for 85 h; reduced at 150.

Fig.8 Nonreversing heat flow curves from oscillated DSC for various PC samples; PC aged at 127 for 85 h (a) was rejuvenated at 135 for 15 min (b) and 60 min (d). It was also subjected for stress relaxation measurement at 135 for 15 min (c), 60 min (e) and 16 h (f).

応力・複屈折緩和測定した試料の吸熱ピーク面積は高温で測定したものほど小さくなっている (Fig.9)。また、Fig.5のquenched試料を135で14時間応力緩和測定をした後の吸熱ピーク面積と、Fig.8のaged試料を135で16時間応力緩和測定をした後の吸熱ピーク面積はほとんど一致している。これと同様に130, 140, 145, 150においてquenched試料とaged試料を緩和測定した後の吸熱ピーク面積はほぼ一致していた (Figs.6, 9)。それらの結果から、aged試料をより高温で応力・複屈折緩和測定に供するとagingにより緩和されたエンタルピーが応力・複屈折緩和測定中に測定(熱処理)温度

に対応した、より高い平衡エンタルピー値を目指して回復すると考えられる。

Fig.9 Total heat flow curves of oscillated DSC for an as-aged PC and PC samples after stress relaxation measurement at various temperatures.

Fig.7に示したように、aged試料における緩和曲線はガラス転移領域付近で良好な重ね合わせができなかった。これはphysical agingにより試料が緻密化すること、さらに緩和測定中にrejuvenationが生じることによる複雑な構造変化に起因していると考えられる。その構造変化の影響が特に複屈折緩和に敏感に現れる理由については、現時点では明確な説明をすることができないが、高温の緩和測定においては熱履歴のほとんどが緩和初期で解消されてquenched試料に近い状態が達成された後に緩和するために良好な重ね合わせが可能であると考えられる。

4. 結 論

quenched試料では応力・複屈折緩和曲線がともに良好に時間・温度の重ね合わせができたことから、緩和測定中のphysical agingの影響はほとんど見られないと考えられる。それに対して、aged試料における緩和曲線、特に複屈折緩和曲線はガラス転移領域において良好な重ね合わせができないことがわかった。これはagingによる緻密化と、測定中のrejuvenationによるものと考えられる。さらに、rejuvenation速度は（緩和測定）温度により異なるはずであり、これらが

レオロジー的複雑性を生む原因になっていると考えられる。このレオロジー的複雑性は、何をもって高分子（例えばPC）の緩和曲線、ひいては緩和スペクトルとするかの問題につながる。つまり、PCのquenched試料をPCとするのが妥当であると考えられるべきであろうか？通常、quenched試料の熱歪みを除去するために T_g 近傍で長時間熱処理した後の試料を緩和実験に用いるのが良いとされている。さらに熱処理後は長時間をかけて室温まで徐冷するのが良いとされている。このような操作を「ていねい」にすればするほど、physical agingを進行させた試料ということになる。quenched試料をそのまま用いることで妥協すべきであろうか？physical agingが無視できる範囲で熱歪みを極力消去すべく、エンタルピー緩和の度合いや熱歪みを厳密にモニターした試料以外は応力緩和実験に用いるべきではないと考えるべきであろうか？今後の検討課題である。

参 考 文 献

- 1) Ferry JD, "Viscoelastic Properties of Polymers", 3rd ed, (1980), Wiley, New York, N.Y.
- 2) Doi M and Edwards SF, "The Theory of Polymer Dynamics", (1986), Clarendon, Oxford.
- 3) Rouse PE, *J Chem Phys*, **21**, 1272 (1953).
- 4) Lin YH, *Macromolecules*, **19**, 159, 168 (1986).
- 5) Lin YH, *Macromolecules*, **29**, 5200 (1996).
- 6) Kovacs AJ, Aklonis JJ, Hutchinson JM, Ramos AR, *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, **17**, 1097 (1979).
- 7) Berens AR, Hodge IM, *Macromolecules*, **15**, 756 (1982).
- 8) Hodge IM, *J Non-Cryst Sol*, **169**, 211 (1994).
- 9) 糸山 國義, 日本レオロジー学会誌, **22**, 90 (1994).
- 10) 糸山 國義, 日本レオロジー学会誌, **23**, 131 (1995).
- 11) Yoshida H, *Thermochim Acta*, **226**, 119 (1995).
- 12) Takahara K, Saito H, Inoue T, *Polymer*, **40**, XXX (1999).
- 13) Struik LCE, "Physical Aging in Amorphous Polymers and other Materials", (1978), Elsevier, Amsterdam.
- 14) Tant MR, Wilkes GL, *Polym Eng Sci*, **21**, 874 (1981).
- 15) Kobayashi Y, Zhong W, Meyer EF, McGervey JD, Jamieson AM, Simha R, *Macromolecules*, **22**, 2303 (1989).
- 16) Hill AJ, Jones PL, *Polym Eng Sci*, **30**, 762 (1990).
- 17) Read BF, *Polym Eng Sci*, **23**, 835 (1983).
- 18) Saito H, Takahashi M, and Inoue T, *Macromolecules*, **24**, 6536 (1991).
- 19) Saito H, Miyashita H, Inoue T, *Macromolecules*, **25**, 1824 (1992).
- 20) Shimo T, Nagasawa M, *Macromolecules*, **25**, 5026 (1992).
- 21) Hwang EJ, Inoue T, Osaki K, *Polymer*, **34**, 1661 (1993).
- 22) 岡浩孝, 黄義正, 井上正志, 尾崎邦宏, 日本レオロジー学会誌, **21**, 86 (1993).
- 23) Osaki K, Inoue T, Hwang EJ, Okamoto H, Takiguchi O, *J Non-Cryst Sol*, **172-174**, 838 (1994).
- 24) 井上正志, 尾崎邦宏, 高分子論文集, **53**, 602 (1996).

- 25) Osaki K, Inoue T, *Macromolecules*, **29**, 7622 (1996).
- 26) Reading M, Elliott D, Hill VJ, *J Thermal Anal*, **40**, 949 (1993).
- 27) Boller A, Schick C, Wunderlich B, *Thermochim Acta*, **266**, 97 (1995).
- 28) Hoffinan A, Kremer F, Fischer EW, Schonhals A, “*Disorder Effects on Relaxation Process, Glass, Polymer, Proteins*”, Richter R, Blumen A ed, (1994), Springer, Berlin Chap. 10.
- 29) Perez J, Cavaille JY, *J Non-Cryst Sol*, **172-174**, 1028 (1994).
- 30) Yannas IV, Luise RR, *J Macromol Sci, Phys*, **B21**, 443 (1982).
- 31) Koenen JA, Heise B, Killian HG, *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, **27**, 1235 (1989).
- 32) McKenna GB, Kovacs AJ, *Polym Eng Sci*, **24**, 1138 (1984).
- 33) McKenna GB, Santore MM, Lee A, Duran RS, *J Non-Cryst Sol*, **131-133**, 497 (1991).
- 34) Bauwens-Crowet C, Bauwens JC, *J Non-Cryst Sol*, **131-133**, 505 (1991).