論 文

Nonequilibrium Heterogeneous Structures in
Amorphous Poly(ethylene terephthalate) Glasses

Kuniyoshi ITOYAMA

*Toba National College of Maritime Technology
1-1, Ikegami-cho, Toba City, Mie, 517, Japan*

The effect of physical aging on excess enthalpy has been investigated for the amorphous poly(ethylene terephthalate)(PET) glasses prepared by both means of quenching the melt into liquid nitrogen(type I) and casting the melt on a rotating metallic roller at 10°C(type II). The relaxation toward the equilibrium of the enthalpy, monitored by a differential scanning calorimeter(DSC), is described by a relaxation fraction of the excess enthalpy ϕ as a function of aging time and temperature.

On the physical aging in the two PET samples, a plot of ϕ against $\log t_a$ gives an essentially straight line for the PET I sample, and the plot for the PET II sample can be divided into three distinct regimes with increasing $\log t_a$: a short-time regime where ϕ linearly decreases with $\log t_a$, a middle-time regime where ϕ takes an almost constant value, and a long-time regime showing a secondary decrease in ϕ . When the PET II is aged at 60~70°C, two endothermic peaks in a DSC scan arise in the middle and the longer regimes of the aging time. The peak positions as well as their magnitudes considerably vary with the aging time. These results for the PET II suggest that polymer-chain rearrangement during the physical aging process is a dissipative process which results in nonhomogeneous glassy structures consisting of low and high-enthalpy regions.

Key words: Polymer glass/Enthalpy relaxation/Poly(ethylene terephthalate) / Physical aging/Nonhomogeneous structure

非晶性ポリ(エチレンテレフタレート)

ガラスの非平衡不均一構造

糸山 國義*

(原稿受理: 1993年7月19日)

1. 緒 論

非晶性高分子鎖は通常、その温度によって分子鎖が活発に運動している液体状態、あるいは分子運動が凍結したガラス状態のいずれかの状態をとる。この二つの状態間の転移が起こる温度をガラス転移温度(T_g)と呼ぶ。 T_g の温度領域において、熱膨張率、圧縮率、熱容量などが不連続に変化し、ちょうど熱力学的二次転移

と類似しているが、実際に観測されるガラス転移は緩和現象と理解されている。

非平衡状態にある高分子鎖ガラス系の状態を記述するには、この系の温度、圧力以外に一つ以上の熱力学的変数(ordering parameter)を必要とする¹⁾。いいかえると、ガラス系の熱力学的示量変数の経時変化は系が測定前に受けた熱的、力学的な履歴に依存する。例えば、ガラス状ポリマーを T_g 以下の温度で熱処理すると系のエンタルピーや密度はポリマーの履歴に影響される時々刻々の内部状態に依存する速度でそれらの平衡値へ近づく。この

*鳥羽商船高等専門学校 〒517 鳥羽市池上町 1-1

緩和現象を、物理的エージング(physical aging)によるエンタルピー緩和、あるいは構造緩和と呼ぶ。

ポリマーを T_g を通じて一定速度で冷却したとき、 T_g 近傍で分子鎖を取り巻く周囲の粘性が急激に増加する。このために分子鎖の運動は緩慢なものとなり、実験の観測時間内に分子鎖は平衡状態の形態をとることができなくなる。温度がさらに低くなると、その温度で分子鎖は非平衡状態のまま凍結してしまう。しかしながら、凍結した分子鎖はその形態を少しずつ変えながら平衡状態に近づこうとする潜在的な熱力学的駆動力をもち続ける²⁾。ガラス内部では、分子鎖の易動度が著しく低下しているにもかかわらず、ある種の小さい限られた分子運動が許されれば、長い時間スケールでの観察では、熱力学的駆動力によって分子鎖形態は各種の運動障害を克服しながら平衡状態へ回復するようになる。

通常、高分子鎖の形態変化は、大別して二つの異なった時間スケールをもつ動的過程に従っている^{3),4)}。一つは、時間スケールが短く、高分子鎖微小部分のセグメント運動に関連する。この運動(運動Ⅰ)は分子の局部的化学構造に強く依存するが、分子鎖の全体としての形態や大きさ(分子量)にはほとんど影響されることはない。いま一つは、時間スケールの長い過程で、高分子鎖系に特有の運動(運動Ⅱ)である。これは高分子鎖自身の長距離範囲に及ぶ併進拡散を伴う運動であることから、分子鎖のトポロジカルな形態や分子鎖の大きさに左右される。

T_g またはそれ以下の温度のポリマーガラスでは、比較的短い時間の観察では運動Ⅱは実質的に凍結しているとみなされ、それにかわってポテンシャル障壁内での回転振動を伴うセグメント運動(運動Ⅰ)が支配的となる。ところが、物理的エージング処理のように長時間の変化を問題とするときには、分子鎖とその周辺との相互作用(coupling)による制限を受けながら比較的長距離にわたる運動Ⅱが関連してくる。Takeuchi and Roe^{5),6)} は T_g 近くでのバルク非晶ポリマーの局部的運動について分子動力学計算(molecular dynamics simulation)を行った。非晶ガラス状態において分子鎖はその主鎖のまわりに局所的束縛振動しているが、長い観察時間ではその運動は束縛から開放され、それに対応して分子鎖の形態が大きく変化することを示した。すなわち、分子鎖の局所的な小さな運動が重なりあって分子主軸方向への回転拡散運動や、周辺分子鎖との高度の協同的運動をすることによって分子鎖セグメントがその主鎖まわりに回転角度の大きい不連続な運動を起こしうることを示唆した。また、結晶性ポリマーでは、エンタルピー緩和やガラス転移が結晶化度に依存し、非晶鎖の運動が結晶部分に影響されることが報告されている^{7)~9)}。

高分子鎖ガラスの構造やエージング処理後の緩和構造はその調製、処理条件に微妙に影響される。ポリ(エチレンテレフタレート)(PET)、ポリカーボネート(PC)、ポリスチレン(PS)のガラスは必ずしも均一な構造を持っているのではなく、これを T_g 以下でエージングすると分子鎖の配列や折り畳みが促され、局所的に規則性領域が形成されることが報告されている^{10)~14)}。また、これらポリマーガラスの特性はガラス化のための冷却条件や、その後ガラスが受けた熱的、力学的な履歴によって微妙に変化することが知られている^{15),16)}。

高分子鎖セグメントとその周辺の分子鎖集団との協同的、相関的な運動による比較的長距離の分子鎖移動を伴うものがポリマーガラスの構造(エンタルピー)緩和であるとすれば、調製条件によ

るガラス内部構造の違いがエージング処理時の緩和過程に大きい影響を与えるに違いない。PET の場合、ガラス調製条件を選択することによって違ったガラス状態を実現しやすい。したがって、PET はエージング過程でのガラス内部の微細構造の効果を研究するのに好ましい材料であるといえる。

この報告では、ガラス化条件の異なる二つの PET ガラスのエンタルピー緩和過程を示差走査熱量計(DSC)を用いて追跡し、ガラス形成時に受けた熱的、機械的な履歴が緩和過程の分子鎖再配列に特異的な影響を与えることを明らかにした。

2. 実 験

2・1 試 料

固有粘度 0.68dl/g(溶媒フェノール/o-ジクロロベンゼン(60/40wt%)、温度 25℃で測定)の市販 PET は乾燥剤入りデシケータに一ヶ月以上放置して十分に室温乾燥を行った。その後、乾燥ポリマーを溶融プレスして厚み 35 μ m のフィルムを作った。このフィルムを 2 枚のアルミ箔の間にはさみ 290℃に再加熱して溶融し、その温度で 3 分間保持した後、液体窒素に浸漬・急冷した。この低温冷却 PET ガラスを試料Ⅰと呼ぶ。一方、乾燥ポリマーを 290℃で溶融して、その温度で 3 分間保持後、押し出し機の T ダイから押し出し、T ダイの直下に置いた約 10℃に水冷却した金属ロール(クロムメッキ仕上げ、直径 20cm)上にキャストして、試料を調製した。キャスト後のフィルムの厚みは約 100 μ m であった。 T_g 以下の比較的高い温度で冷却・凍結して得たこの高温冷却 PET ガラスを試料Ⅱと呼ぶ。

2・2 示差走査熱量計(DSC)、X 線回折、密度測定

DSC 曲線は DSC-2 型(Perkin-Elmer 社製)を用いて、窒素気流中で各種昇温速度で求めた。測定に用いた試料重量は 5mg である。試料密度は四塩化炭素と *n*-ヘプタンの混合溶液からなる密度勾配管を用いて 25℃で測定した。さらに、X 線回折像の測定には理学電機(株)線 X 線回折装置(Geigerflex)を用いた。

2・3 過剰エンタルピー緩和関数の決定

T_g 近くでのポリマーガラス系のエンタルピーおよび比熱の変化の概略を Fig. 1 に示す。ポリマー融液の平衡状態でのエンタルピーの温度変化は直線 AP で、また平衡状態にあるガラスのエンタルピーは直線 AP を延長した破線 PD で表される。 T_g 近くの P 点で高分子鎖の時間スケールの長い分子運動が急激に停止して、実験の時間スケールに応答できなくなる。点 P を越えて冷却すると、エンタルピーの温度変化はちょうど結晶性物質と同じように非常に小さく、直線 PB に沿って変化する。

一定速度で T_g を通ってエージング温度 T_a まで冷却したときのエンタルピー変化は APB の折れ線で表される。実験の時間スケールを小さくすると、すなわち冷却速度を大きくすると点 B でのエンタルピー $H(0, T_a)$ は増加して、ガラスは相対的に大きなエンタルピーをもつようになる。温度 T_a でガラスをエージングすると、エンタルピーは直線 BD に沿って減少する。エージング時間 t_a 後のエンタルピー $H(t_a, T_a)$ は時間とともに減少して平衡エンタルピー $H(\infty, T_a)$ に近づく。温度 T_a で一定時間 t_a だけエージングした後、一定速度で昇温すると直線 CE に沿ってエンタルピーが増加する。 T_g になると急激なエンタルピー回復が起こり、ガラス内部構造は平衡構造へ移行する。このときの吸収熱量 Q_i はエンタルピーの温度微分である定圧比熱 C_p ピーク(DSC

Fig. 1 (A) Schematic representation of the temperature dependence of the enthalpy in quenched, physically aged and liquid polymer.
(B) Scheme showing where a peak arises on a DSC heat capacity curve.

吸熱ピーク)の面積として表される。 Q_t はエージング時のエンタルピー緩和の程度に関連し、エージング時間 t_a とともに増大する。ガラスが平衡状態に達すると C_p ピークは最大になり、そのときの吸収熱量を Q_∞ とする。エンタルピー緩和関数 ϕ は

$$\phi(t_a, T_a) = \frac{H(t_a, T_a) - H(\infty, T_a)}{H(0, T_a) - H(\infty, T_a)} = \frac{Q_\infty - Q_t}{Q_\infty - Q_0} \quad (1)$$

ここで、 Q_0 はエージング未処理試料の吸収熱量である。 Q_t はPetrie¹⁷⁾に従い、Fig. 1に示すように C_p 曲線と液体比熱の低温側側への外挿直線とで囲まれる面積から計算した。 C_p ピークの分離法を模式図を使ってFig. 1に示している。 ϕ の計算において、 $Q_0 = 0$ として、また Q_∞ は C_p ピーク面積がエージング時間に依存しなくなるような長時間エージングの C_p 曲線から求めた。

3. 結果および考察

Fig. 2は290°CのPET融液を液体窒素に投入して急冷凍結した低温冷却試料(試料I)を60°Cで、図に示した時間だけエージング処理したときのDSCサーモグラムを示す。エージング時間 t_a の増加に伴って吸熱ピークの位置は高温側に移行して、そのピークの大きさは増大していることがわかる。MeneczelとWunderlich¹⁸⁾、MontserratとCortee¹⁹⁾、Petri²⁰⁾およびAref-Azarら²¹⁾はPETについて同様な結果を報告している。また、ポリ塩化ビニル(PVC)についても同様な結果が得られている^{22)~26)}。60°Cでの408時間のエージングを行った試料Iの体積結晶化度は約2%であり、同試料のX線回折は非晶特有のパターンを示した。また、PET融液を10°Cに急冷凍結した試料IIについては、60°C、700時間の処理で体積結晶化度は約2.3%で、X線回折パターンは非晶

Fig. 2 First-heat DSC scan of the glassy PET I aged at $T_a = 60^\circ\text{C}$ for the indicated aging times (hrs). Heating rate was $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

質の特徴を示した。

試料IIを60°C、70°CでそれぞれエージングしたときのDSCサーモグラムをFig. 3に示した。エージング温度 T_a が60°Cでは、24時間以下処理のときは単一吸熱ピークが現れ、Fig. 2の試料Iの結果に近いピーク形状をとっている。しかしながら、48時間処理になると、二重ピークに分離して、さらに120時間以上処理では、二重ピークの分離は一層進み、ピーク面積が増大している。一方、70°Cで試料IIをエージングしたときの結果をFig. 3Bに示している。 $T_a = 70^\circ\text{C}$ では、0.5時間のエージングですでに二重ピークが現れ、処理時間の増加に伴ってピークの大きさは増大する傾向が認められる。また、二重ピークの分離幅は処理によって大きくなったり、小さくなったりして変動している。Fig. 4には、試料IとIIの吸熱ピーク温度の処理時間による変化を示す。二重ピークが現れるところでは高温側と低温側ピーク温度をそれぞれ $T_{\max}(U)$ と $T_{\max}(L)$ として区別した。短時間領域を除いて、試料IIで二重ピークが出現する前の吸熱ピーク温度および $T_{\max}(U)$ は試料Iのピーク温度とよく一致していることがわかる。また、低温側の $T_{\max}(L)$ は最初、処理時間の増加とともに減少し、さらに最小値を通過して再び増加している。さらに、 $T_a = 70^\circ\text{C}$ では、166処理時間で吸熱ピークの成長はほぼ停止して、時間をさらに増してもピークの大きさの変化はほとんど認められなかった。これは

Fig. 3 First-heat DSC scan of the glassy PET II aged at $T_a = 60^\circ\text{C}$ (A) and 70°C (B) for the indicated aging times (hrs). DSC measurements were made under the condition of Fig. 2.

Fig. 4 C_p -peak temperature versus aging time t_a for the glassy PET I (●) and II (○) aged at $T_a = 60^\circ\text{C}$.

エージングによって試料IIが緩和エンタルピーで見たとき平衡状態に近い構造をとっていることを意味する。この処理時間は700時間近くで平衡ガラス構造にほぼ到達する $T_a = 60^\circ\text{C}$ のときと比べ、著しく短い。Fig. 5は、 $T_a = 60^\circ\text{C}$ の試料I、 $T_a = 60, 70^\circ\text{C}$ の試料IIのエンタルピー緩和関数 ϕ の変化を示している。 60°C でエージングを行った試料Iでは、 $\log t_a$ に対してほぼ直線的に ϕ が減少していることがわかる。一方、試料IIではエージングの初期において ϕ は直線的に減少しているが、 $T_a = 60^\circ\text{C}$ では50~500時間、 $T_a = 70^\circ\text{C}$ では4~100時間に ϕ の平坦領域が現れる。すなわち、この領域ではエンタルピー緩和が実質的に進みにくくなっていることを示している。また、試料IIでは、 $T_a = 60^\circ\text{C}$ と 70°C の曲線 ϕ は相互に非常に似た形状をもっており、一方の曲線を時間軸にシフトして他方の曲線にほぼ重ね合わせることができる。Montserrat¹⁹⁾は液体窒素中に急冷したPET試料の過剰エンタルピーが $\log t_a$ に対して直線的に減少するという試料Iと同様な結果を報告した。

Kovacs²⁷⁾が提唱した現象論的方程式を用いて、エンタルピーの等温緩和の速度は、

Fig. 5 Relaxation function ϕ versus aging time for the PET I (●) and II (○, □) samples. Aging temperatures are shown in the figure.

$$\frac{d\phi}{dt_a} = -\frac{\phi}{\tau(\phi)} \quad (2)$$

ここで、 $\tau(\phi)$ は ϕ に依存する緩和時間である。エンタルピー緩和過程が一つの緩和時間で表されるとして、その見掛けの緩和時間を次式で与える。

$$\tau_{\text{eff}} = -\frac{t_a \phi}{0.4343 \frac{d\phi}{d(\log t_a)}} \quad (3)$$

試料IおよびIIについて求めた τ_{eff} を ϕ に対してプロットしたのがFig. 6である。試料Iでは ϕ の減少に対して $\log \tau_{\text{eff}}$ が直線的に増加している。しかしながら、試料IIではエージングの初期 (ϕ

Fig. 6 Effective relaxation time τ_{eff} versus relaxation function ϕ for the PET I (●) and II (○, □) glasses aged at the indicated temperatures for various aging times.

$=1\sim0.35$ の領域)において $\log \tau_{\text{eff}}$ と ϕ は直線的に変化する傾向が認められるが、エージングの進行に伴って ϕ が減少して $\phi \approx 0.35$ に達すると τ_{eff} のジャンプが起こり、緩和時間が $10\sim20$ 倍に増大していることがわかる。上述したように、緩和関数 ϕ が熱レオロジー的単純性、すなわち、時間-温度の重ね合わせを示すことから、Petrie¹⁷⁾ に従い τ_{eff} を次式で与える。

$$\tau_{\text{eff}} = A \exp\left(\frac{E_h}{RT}\right) \exp(-C\phi) \quad (4)$$

ここで、 E_h は見掛けの活性化エネルギー、 A 、 C は定数である。60°C、70°C の τ_{eff} のデータから、試料Ⅱのエージング初期、すなわち $\phi = 0.35\sim1.0$ で

$$A = 10^{-30}, E_h = 55 \text{ kcal/mol}, C = 3.3 \quad (5)$$

見掛けの活性化エネルギー E_h を得るもう一つ方法として、Moynihan ら²⁸⁾ の提案がある。DSC 吸熱ピーク温度 T_{max} の昇温速度 q 依存性は次式で与えられる。

$$\frac{d \ln q}{d T_{\text{max}}} = \frac{E_h}{R T_{\text{max}}^2} \quad (6)$$

ここで T_{max} は変動する T_{max} の中点温度である。

60°C で 450 時間処理した試料Ⅱでは、Fig. 7 に示すように、吸熱ピーク温度 $T_{\text{max}}(\text{U})$ および $T_{\text{max}}(\text{L})$ は式(6)に従い、 $\log q$ に対して直線関係にあり、さらにその二つの直線はほとんど平行である (Fig. 7)。直線の勾配から、 $E_h = 49 \text{ kcal/mol}$ が得られる。エージング後期のガラスの活性化エネルギーであるこの値は、 $\phi = 1.0\sim0.35$ のいわゆるエージング初期の τ_{eff} から求めた式(5)の値とほぼ一致している。これは、緩和時間が式(4)のように温度に依存する項とガラスの内部構造に依存する項の積で表され、活性化エネルギーが内部構造に大きく影響されないことを示している。すなわち、このことは、 $\phi \sim \log t_a$ 曲線の時間-温度の重ね合わせが成立することとよく対応している。したがって、エージング処理に

Fig. 7 Cp-peak temperature versus heating rate q for the PET II glass aged at 60°C for 450 hrs.

において、ガラス中の分子鎖は相互に凝集して、その密度を高めるのであるが、処理時間の差異による凝集密度の違いがあっても、分子形態変化のための基本的な運動モードは不変で、分子鎖の局所的運動であることを示唆している。ここで求めた E_h が分子鎖の局所運動に対応するとすれば、柔軟鎖ポリマーガラスの種類や調製条件によって E_h は大きく変わることはないと推定される。事実、Petrie¹⁷⁾ はポリスチレンガラスに対して 45 kcal/mol 、Montserrat ら¹⁹⁾ は非晶性 PET ガラスに対して 75 kcal/mol を報告しており、これらの値は上述の値にほぼ一致している。

PET ガラス内部が Fig. 8A に示すように、局部的に分子鎖が配列した規則性領域 (f) とそのまわりの大多数の非晶分子鎖とからなる構造モデルを考える。このモデルで、非晶分子鎖は分子末端鎖のシリア鎖 (a)、f 間を結ぶタイ鎖 (b)、f 表面で折り畳まれたループ鎖 (c)、および f に組み込まれていない自由分子鎖 (d) からなる。f のような Yeh-Geil タイプの規則性領域は、ポリマーガラスをエージング処理するとき形成・成長することが報告されている^{29), 30)}。

前述のように、PET ガラスの調製条件、エージング条件の違いに応じてガラス転移域での DSC 吸熱ピークは単一になったり、二重になったりするが、これはガラス内部での非晶分子鎖の凝集形態を反映していると考えられる。

試料Ⅰのように単一ピークをもつ場合は、Aharoni^{31), 32)},

Fig. 8 Morphological features of the glassy PET II quenched at 10°C.

- (A) Morphological entities of PET chains: cilia chains (a), tie chains (b), loop chains (c), and free molecular chains (d) rejected from locally ordered structure (f).
 (B) Network molecular structure model of the glassy PET II. In the model the locally ordered structures are represented by the crosslinks of networks.

Meyer ら³³⁾, および Flory³⁴⁾ が主張するように PET ガラスは均一な構造をとっているものと考えられる。すなわち, 試料 I では, ランダムコイル状の自由分子鎖からなる融液を急冷凍結しているために, 分子鎖はそのまま全体として均一に充填していることは容易に推定できる。Aref-Azar ら³⁵⁾ はアルミ箔の間に厚み $30\mu\text{m}$ のフィルムをはさみこれを 277°C に昇温溶融後, すばやく氷水に浸漬凍結した PET ガラスを調製した。このガラス内部には Fig. 8 A の f のような規則性構造の存在を肯定できるような実験的事実を見出せないことを彼らは報告している。また, Ito ら³⁶⁾ は冷却ドラムに融液をキャストして得た PET ガラスが単一の DSC 吸熱ピークを示し, 均一な単一相構造をとっていることを報告した。一方, 試料 II にみられるような二重の吸熱ピーク (Fig. 3) はそれぞれ異なったタイプの分子鎖凝集構造に対応するものと考えられる。

試料 II では, 融液を金属ドラムにキャスト冷却するときのフィルム膜厚が $100\mu\text{m}$ と厚いことおよび冷却温度が 10°C と高いことから, ポリマーは比較的ゆっくりとガラス化する。また, ポリマーが直接ドラムに接しているため冷却時に複雑な熱的・機械的履歴を受けることになる。特に前者の要因から, 融液中に存在していた微小の分子鎖凝集核が冷却過程で成長してその数および大きさともかなり増大すると推定される。成長した凝集核は分子鎖の結び目になって分子鎖のネットワークを作る。このようなガラスの構造モデルを Fig. 8B に示した。Lee ら¹⁶⁾ は, PET 融液には電子顕微鏡では観察できないような微小の分子鎖凝集核がすでに存在していて, -133°C のイソペンタンに急冷した試料では凝集核の成長が抑えられているためにその存在を確認できないが, 凍結温度を 0°C にすると凝集核が電子顕微鏡で観察できる程度に成長して粒状物が観察できるようになることを報告している。

Fig. 8B のネットワークモデルにおいて, 分子鎖の結び目は Fig. 8A の f のような規則性領域であり, この規則性領域間を結ぶタイ鎖はまわりくねって, ランダムコイル状の自由分子鎖 (図 8A 中の d) に近い形態をとっている。さらに, このモデルにはシリャ鎖や自由分子鎖は存在しないものとする。このような構造モデルを使って試料 II の実験結果を以下に説明する。

$T_a = 60^\circ\text{C}$ でのエージング初期では試料 II の吸熱ピーク温度は試料 I に比べやや低い値をとるが, $t_a = 10 \sim 40\text{hrs}$ では両者はほとんど一致し, さらに同処理時間ではいずれの試料でも単一の吸熱ピークを示している (Fig. 3, 4)。これは, 試料 I の自由分子鎖と同様に, 分子運動が他から束縛をされにくく構造緩和を受けやすい非晶分子鎖が試料 II に存在していることを示唆する。すなわち, Fig. 9A のように, タイ鎖がゆるんでいると, エージング初期には, 規則性領域である分子鎖の結び目からのトポロジカルな分子運動の束縛を受けにくく, 構造緩和のしやすさにおいて自由分子鎖と区別がつきにくいためである。このために, Fig. 9B のように分子鎖再編成過程において自由分子鎖と同様に均一な構造が形成され, エージングの経過とともに一様なエンタルピー緩和が進行するものと考えられる。このことは, エージング初期には緩和関数 ϕ は試料 I と同様に, 処理時間とともに $\log t_a$ に対して一様に減少することと対応している (Fig. 5)。

しかしながら, タイ鎖の構造緩和がさらに進むと, 分子鎖が凝集しようとする力 (平衡状態の分子鎖形態に戻ろうとする力) と結び目からのエントロピー的な張力とが釣り合うようになる。このとき, 結び目は非晶分子鎖の再編成を阻害するように作用し, 全

Fig. 9 Microstructure models formed during enthalpy relaxation processes. Unaged glassy (A), uniformly relaxed (B), inhomogeneous dissipative (C), and equilibrium liquid-like (D) structures.

体としてのエンタルピー緩和は進みにくくなる。このため Fig. 5 の試料 II にみられるように緩和関数 ϕ の平坦領域が現れる。

ϕ の平坦領域では, 高分子鎖系全体としてのエンタルピー緩和は小さく, ほとんど停止しているように見えるが, 実際は Fig. 9 の B から C への再編成が分子鎖内部で引き続いて起こっていると考えられる。すなわち, 分子鎖が比較的密集し, エンタルピー緩和が進んだ高密度領域と分子鎖がゆるんだ低密度の周辺領域が同時に形成される。前者の領域は分子鎖の結び目の影響をほとんど受けることなく生成, 成長して, 試料 I の自由分子鎖の緩和構造と本質的に異なることのない内部構造をとると推定できる。すなわち, このことは高密度領域の分子鎖がエンタルピー回復する温度 $T_{\max}(U)$ は試料 I のピーク温度に一致することと対応している (Fig. 4)。一方, Fig. 9C に示すように, 分子鎖の中央部に低エンタルピー領域を形成すると同時に, その周辺分子鎖は放出されたエンタルピーの一部を取り込み, 過剰エンタルピーとして貯える。このために, エンタルピーを受け取る以前より低密度, すなわち, 高エンタルピーの領域が生成する。このような現象が起こるのは次の二つの要因に基づいていると考えられる。一つは, エンタルピーの移動が分子鎖間より分子鎖に沿った方がかなり速く, 周辺分子鎖へのエンタルピーの移動が起こりにくいことによる。いま一つは, 分子鎖の両末端が固定されているために, 分子鎖の平衡形態への緩和が著しく遅れ, もらい受けたエンタルピーを分子鎖内に長時間保存することによる。すなわち, 分子鎖の潜熱の一部が同一分子鎖の残りの部分に供給され, それを過剰

エンタルピーとして分子鎖内に保持する。したがって、低エンタルピーの領域の近隣に低密度の高エンタルピー構造をつくりだしで準安定化することになる。

試料Ⅱの上述ネットワークモデルでは、シリア鎖や、自由分子鎖が存在しないと。というのは、それらがもしかなりの数存在するとすれば、分子鎖の再配列の容易さから、上述のようなはっきりした ϕ の平坦領域は現れず、むしろ緩慢に減少するものと考えられるからである。また、Fig. 8AのCに示すような短いループ鎖が多数存在すると考えられるが、これらは規則性領域からの束縛が大きく、これらによるエンタルピー緩和は一般に非常に遅いと考えられるので、ここの議論では無視した。

エージング処理が進むに従って、エンタルピーを受け取る分子鎖はその形態をたえず変化しながらそれを貯蔵する。このために、分子鎖はエージングを受けているにもかかわらずエンタルピーが増加して、エンタルピー緩和の逆行が起こるために $T_{\max}(L)$ が低下すると考えられる。さらに、エージング時間が増すと、 $T_{\max}(U)$ に対応する高密度(低エンタルピー)領域が平衡状態を近づくに従って、分子鎖の運動が緩慢になりエンタルピー緩和速度がかなり低下していく。したがって、高エンタルピー領域に流入するエンタルピーよりも流出するエンタルピーが大きくなることから、同領域のエンタルピーは減少に向い、Fig. 4に示すように $T_{\max}(L)$ は再び増加することになると推察される。

さらに、処理時間がネットワークの結び目の運動の緩和時間に相当する時間まで増すと、結び目自身の移動と再配列が起きる。これは、 ϕ の平坦領域に続く第2の減少領域で起こると考えられる。ネットワークの結び目の再配列が進み、分子鎖が全体として液体状態に近い配座をとったときの構造モデルをFig. 9Dに示している。Fig. 3にみられるように、 $T_a=60^\circ\text{C}$ で780時間の処理でも吸熱ピークはなお二重ピークを示していることから、PETガラスが保持するエンタルピーとしては平衡値に近いにもかかわらず、この程度の処理時間ではなお、Fig. 9Dにみられるような分子鎖の平衡配座が実現されていないことを示唆している。このような散逸構造が高分子鎖ガラスの形成過程で起こりうることをLindenmeyer^{37)~39)}は熱力学的な観点から推察しているが、分子鎖内部でのエネルギーの放出と貯蔵による準安定な微細構造の形成については言及していない。

4. 結 論

ガラス化条件の異なる非晶性PETガラスを T_g 以下でエージング処理してDSCサーモグラフを調べた。 -196°C で凍結した低温冷却試料では、単一のDSC吸熱ピークを示し、これは従来の知見と一致した。しかしながら、 10°C でガラス化した高温冷却試料では、エージング処理が進むと、二重のDSC吸熱ピークが現れ、また、これに伴ってエンタルピー緩和速度が著しく低下することがわかった。これらの挙動は、ガラス化の過程においてガラス内部に微小な規則性領域を結び目とする三次元ネットワーク構造が生じて、結び目間のゆるんだ非晶タイ鎖に特異的な不均一な分子鎖凝集構造、すなわち低エンタルピー(高密度)領域と高エンタルピー(低密度)領域からなる準安定2相構造、が誘起されるという構造モデルを用いてうまく説明できる。

文 献

- 1) Kovacs AJ, Aklonis JJ, Hutchinson JM, Ramos AR, *J Polym Sci: Polym Phys Ed*, **17**, 1097 (1979).
- 2) Tant MR, Wilkes GL, *Polym Eng Sci*, **21**, 874 (1981).
- 3) Ferry JD, "Viscoelastic Properties of Solid Polymers" (1979), John Wiley and Sons, New York.
- 4) Alegria A, Macho E, Colmenero J, *Macromolecules*, **24**, 5196 (1991).
- 5) Takeuchi H, Roe R-J, *J Chem Phys*, **94**(11), 7446 (1991).
- 6) Takeuchi H, Roe R-J, *J Chem Phys*, **94**(11), 7458 (1991).
- 7) Struik CCE, *Polymer*, **28**, 1521 (1981).
- 8) Vigier C, Tatibouer J, Benatmane A, Vassoille R, *Colloid Polym Sci*, **270**, 1182 (1992).
- 9) Wissler GE, Crist JRB, *J Polym Sci: Polym Phys Ed*, **18**, 1257 (1980).
- 10) Yeh GSY, Geil PH, *J Macromol Sci Phys*, **B1**, 235 (1967).
- 11) Carr SH, Geil PH, Baer E, *J Macromol Sci Phys*, **B2**, 13 (1968).
- 12) Siegmans A, Geil PH, *J Macromol Sci Phys*, **B4**, 239 (1970).
- 13) Siegmans A, Geil PH, *J Macromol Sci Phys*, **B4**, 273 (1970).
- 14) Yeh GSY, Lambert SL, *J Macromol Sci Phys*, **B6**, 599 (1972).
- 15) Meyer M, Sande JV, Uhlmann DR, *J Polym Sci: Polym Phys Ed*, **16**, 2005 (1978).
- 16) Lee S, Miyaji H, Geil PH, *J Macromol Sci-Phys*, **B22** (3), 489 (1983).
- 17) Petrie SEB, *J Polym Sci*, Part-2, **10**, 1255 (1972).
- 18) Menczel J, Wunderlich B, *J Polym Sci: Polym Lett Ed*, **19**, 261 (1981).
- 19) Montserrat S, Cortee P, *Macromol Chem Macromol Symp*, **20/21**, 389 (1988).
- 20) Petrie SEB, *J Macromol Sci-Phys*, **B12** (2), 225 (1976).
- 21) Aref-Azar A, Biddlestone F, Hay JN, Haward RN, *Polymer*, **24**, 1245 (1983).
- 22) Choy CL, Yonug K, *Polymer*, **19**, 1001 (1978).
- 23) Foltz CR, McKinney PV, *J Appl Polym Sci*, **13**, 2235 (1969).
- 24) Gray A, Gilbert M, *Polymer*, **17**, 44 (1982).
- 25) Berens AR, Hodge IM, *Macromolecules*, **15**, 756 (1982).
- 26) Bosma M, Brinke G-T, Ellis TS, *Macromolecules*, **21**, 1465 (1988).
- 27) Kovacs AJ, *Fortschr Hochpolym Forsch*, **3**, 394 (1963).
- 28) Moynihan CT, Eastal AJ, Wilder J, Tucker J, *J Phys Chem*, **78**(26), 2673 (1973).

-
29) Yeh GSY, <i>Crit Rev Macromol Sci</i> , 1 , 173 (1972).	35) Aref-Azar A, Hay JN, <i>Polymer</i> , 23 , 1129 (1982).
30) Geil PH, <i>Polym Prep</i> , 15 , 35 (1974).	36) Ito E, Yamamoto K, Kobayashi Y, <i>Polymer</i> , 19 , 39 (1978).
31) Aharoni SM, <i>J Macromol Sci Phys</i> , B7 , 73 (1973).	37) Lindenmeyer PH, <i>J Polym Sci: Polym Phys Ed</i> , 17 , 1965 (1979).
32) Aharoni SM, <i>J Appl Polym Sci</i> , 17 , 1507 (1973).	38) Lindenmeyer PH, <i>Polymer J</i> , 11 (8), 677 (1979).
33) Mayer M, Sande JV, Uhlmann DR, <i>J Polym Sci: Polym Phys Ed</i> , 16 , 2005 (1978).	35) Lindenmeyer PH, <i>Polym Eng Sci</i> , 21 (14), 958 (1981).
34) Flory PJ, <i>J Macromol Sci Phys</i> , B12 , 1 (1976).	