プラスチック成形品の高次構造解析(10)

— 非晶構造解析 —

斎藤 拓*

1. はじめに

プラスチックの素材となる高分子は溶融状態で図1aのように各々の分子鎖は糸まり状(ランダムコイル形態)となって互いに無秩序に絡まり合っている。無定形高分子をガラス転移温度 T_g 以下に冷却すると、ランダムコイルの形態のまま凍結されて高分子ガラスとなる。例えば、繰り返し単位数が1000のポリエチレンの分子長は約250 nmであるが、ランダムコイル鎖の広がりの大きさ $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ は数10 nmである。高分子ガラスでは互いの分子鎖は完全に緻密な状態には凝集できず、自由体積と呼ばれる空隙が残存している¹⁾。

それに対して、結晶性高分子の場合には冷却時に分子鎖が折り畳まれながら規則正しく配列して、厚み10 nm前後の薄い板状結晶(ラメラ)が構築される。ラメラ間にはラメラ内に取り込まれずに不規則に凝集した分子鎖よりなる非晶領域が存在して、隣り合うラメラ同士はタイ分子により連結されている¹⁾。そのために、非晶領域中の分子鎖は束縛されている(図1b)。

一般に無定形高分子の非晶構造は、中性子散乱から得られる鎖の広がり $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ や²⁾ 広角X線散乱から得られる動径分布関数³⁾により論じられているが⁴⁾、結晶性高分子の非晶構造解析は困難である。それら散乱法に対して、エンタルピー緩和や誘電緩和から得られる分子運動に関する知見からも、定性的であるが非晶構造を論じることができ、結晶性高分子の非晶構造についても評価されている。ここでは緩和法による非晶構造の解析例を紹介する。

図1 非晶構造：(a)無定形高分子におけるランダムコイル形態、(b)結晶性高分子におけるラメラ間非晶領域中の束縛された分子鎖

2. エンタルピー緩和

2.1 physical aging とエンタルピー緩和

無定形高分子のほとんどは成形された後に T_g 以下のガラス状態で、高分子ガラスとして使用される。高分子ガラスが得られた後に数日間放置すると、延性からぜい性への材料物性の低下が見られる。例えば、ポリカーボネートを T_g 以下で熱処理することで破断ひずみ、破断応力や衝撃強さが急激に低下したり^{5)~7)}、ポリカーボネートから成る光ディスク基盤内の複屈折が増加して^{8),9)} 実用上問題になる。また、 T_g 以下で熱処理したフィルムにガスを含浸することでセル密度の低いマイクロセル発泡体が得られる¹⁰⁾。このような物理的変化の要因は高分子ガラスが非平衡状態にあることによる。つまり、 T_g 以下で熱処理すると、非平衡状態から平衡状態への緩和が生じて、熱処理時間の増加に伴い体積が減少(緻密化)したりエンタルピーが低下することによる(図2の矢印)。この緩和現象は材料の老化現象という意味で physical aging と呼ばれ、それによる緻密化はディラトメトリーにおける密度低下^{11),12)} や陽電子消滅法における自由体積の低下^{13),14)} により確認されている。また、分子鎖の配列が局所的に秩序性を増加させながら緻

図2 高分子ガラスの体積とエンタルピーの温度依存性

* Saito, Hiromu
東京農工大学工学部有機材料化学科
東京都小金井市中町 2-24-16 (〒184-8588)
2000.12.25 受理

密化することが広角 X 線散乱の結果から示唆され¹⁵⁾、緻密化の際に分子鎖が収縮して折り畳まれることを仮定した定性的なモデルも提案されている¹⁶⁾。

2.2 エンタルピー緩和の速度論と非晶構造

aging によりエンタルピーが緩和した試料を DSC において昇温させると T_g 付近でエンタルピーの回復が生じて、それにより吸熱ピークが DSC の熱量曲線に現われる。図 3 a に示すように、吸熱ピークは aging 時間の増加（エンタルピー緩和の進行）に伴い大きくなり、ピーク位置は高温側にシフトする¹⁷⁾。エンタルピー緩和の詳細を論じるためには、図 3 a で重なって観察されるガラス転移と吸熱ピークの分離評価が必要になる。それは温度変調 DSC を用いることで可能になる。

従来の DSC 法では時間 t に比例した熱を試料に印加させる ($T = T_0 + Bt$) のに対して、温度変調 DSC 法では次式で与えられるような温度変調させた熱を試料に印加させる。

$$T = T_0 + Bt - A \sin(2\pi ft) \quad (1)$$

ここで、 T_0 は開始温度、 B は昇温速度、 A は温度変調の振幅、 f は温度変調の周波数である。得られた熱量曲線をフーリエ変換することにより、ガラス転移は温度変調に追従できる可逆成分 (図 3 b) として、吸熱ピークは温度変調に追従できない非可逆成分 (図 3 c) として求められる^{18)~20)}。それにより、従来の DSC では得られなかった aging 初期

における吸熱ピークの面積を求めることが可能になる。

吸熱ピーク面積 ΔH の aging 時間 ta 依存性を図 4 に示す。 ΔH の ta 依存性は Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) 式

$$\Delta H = \Delta H_\infty \left[1 - \exp \left\{ - (ta/\tau)^\beta \right\} \right] \quad (2)$$

を用いて解析できる。ここで、 ΔH_∞ は平衡状態からのエンタルピー差 (図 2 の A 点と B 点でのエンタルピー差) である。図 4 に示された実験結果の (2) 式によるカーブフィットにより、エンタルピーの緩和速度の尺度である緩和時間 τ と τ の分布の尺度である非指数関数パラメーター β ($0 < \beta < 1$; β は τ の分布が広いほど小さい) が求められる。aging 温度の低下に伴い β は小さくなる、つまりは緩和時間の分布が広がる。なお、ポリスチレン (PS) ガラスに比べてポリメタクリル酸メチル (PMMA) ガラスの緩和時間の分布が広いことから、PMMA ガラスが PS ガラスに比べて密度揺らぎが大きく、より不均一な構造を有していると考えられる²¹⁾。なお、PMMA ではガラス転移の温度巾が aging 初期にいったん広がった後に狭くなることから (図 3 b), aging 初期にいったん大きくなった密度ゆらぎが、その後の aging に伴い小さくなり均一化することが示唆されている¹⁷⁾。

緩和時間 τ は aging 温度が高くなりガラス転移温度に近づくほど短くなる、つまり高温ほど緩和速度が速くなる。 t の温度依存性は Vogel-Fulcher 式

$$\tau \propto \exp \{ DT_V / (T - T_V) \} \quad (3)$$

により表すことができる。ここで、 T_V は Vogel 温度と呼ばれ、 T_g よりも 30–70℃ 低い温度とされている。また、 D は fragility パラメーターで、ガラスの脆さの尺度と考えられており、 D が小さいほど脆い。PMMA からポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ブチルへと側鎖が長くなるほど D が小さくなり、脆くなることが示されている²²⁾。

2.3 吸熱ピークの形状と非晶構造

PMMA では aging に伴い吸熱ピークが高温側に大きくシフトするのに対して (図 5 a), ポリスチレン (PS) ではほとんどシフトが見られない (図 5 b)。また、PMMA では PS に比べて非対称で低温側に裾を引いている。aging 温度 ta が低下すると吸熱ピークは低温側にシフトするが、PMMA では PS に比べて低温側へのシフトが大きい。このような吸熱ピークの形状に関しては、Tool-

図 3 PMMA の温度変調 DSC 曲線：(a)全熱量曲線，(b)可逆成分，(c)非可逆成分¹⁷⁾

図 4 PMMA の吸熱ピーク面積の熱処理時間依存性²¹⁾

Narayanawswamy-Moynihan (TNM) モデルにより仮想温度 T_f を求めることで考察できる²³⁾。

$$T_f(T) = T_0 + \int_{T_0}^T dT' \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\int_{T'}^{T_0} \frac{dT''}{B\tau} + \int_{T'}^T \frac{dT''}{\tau} + \int_{T'}^T \frac{dT''}{B\tau} \right)^\beta \right] \right\} + \int_{T_0}^T dT' \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\int_{T'}^{T_0} \frac{dT''}{B\tau} \right)^\beta \right] \right\} \quad (4)$$

ここで、 B は降温・昇温速度である。 ta における非平衡状態でのエンタルピー直線 (図2の点線) と平衡状態でのエンタルピー直線 (図2の一点破線) の交点の温度が T_f である。 ta でエンタルピー緩和が生じていなければ T_f は T_g に等しく、エンタルピーの緩和に伴い T_f は低下する。つまり、 T_f はエンタルピーの緩和量に対応する。比熱 C_p が $C_p = dT_f/dT$ で与えられることから、得られた昇温過程における T_f を温度微分することにより、aging 試料の DSC 曲線が再現できる。その計算結果から、PMMA の吸熱ピークが PS のそれに比べて非対称でブロードであるという実験結果が、PMMA における広い緩和時間分布 (β が小さい) によることが明らかにされている²¹⁾。それは、2.2 で述べた PMMA ガラスの PS ガラスに対する非晶構造の不均一性を支持するものである。

PS 単体では対称な吸熱ピークが現れるのに対して、その相溶性ポリマーブレンドである PS/ポリフェニレンオキシサイド (PPO) 系では低温側に裾のある非対称でブロードな吸熱ピークが出現する。このことから、ブレンドでは単体に比べて不均一な非晶構造を有していることが示唆される。また、ブレンドではエンタルピーの緩和速度が遅くなる²¹⁾。このようなブレンドにおける非晶構造の不均一性と分子運動の抑制はブレンドにおける異分子間相互作用により形成される局所的な秩序構造 (図6) を考えることで説明できる。

結晶化試料では aging により得られた吸熱ピークは非晶試料に比べて非常にブロードとなり、またエンタルピー緩和が抑制されている²⁴⁾。それは非晶領域における分子鎖がランダムコイル形態ではなく、ラメラ間をつないでいるタイ分子が存在しているために分子鎖が束縛された状態にあ

ることによる。束縛の度合いは不均一で、ラメラから離れるに伴い弱くなると考えられる。

3. 誘電緩和

3.1 誘電緩和測定法

時間的に変化する信号 (例えば、力、磁場、電場) を高分子試料に印加した際の緩和応答を調べることで、高分子の分子運動に関する知見が得られる。同じ温度であれば、低周波数の信号 (長時間の周期をもつ信号) に対してはマイクロブラウン運動などの巨視的な遅い運動の、高周波数の信号 (短時間の周期をもつ信号) に対しては側鎖運動などの局所的な速い運動の緩和応答が得られる。非晶構造の違いは分子運動に反映されるため、緩和応答に関する知見から非晶構造を論じることが可能になる。力学緩和や磁気緩和では周波数領域が3桁程度までと狭いが、電場の緩和応答として得られる誘電緩和では周波数領域が6桁以上と広いために、広いタイムスケールにおける運動の知見が得られる²⁵⁾。

高分子試料に角振動数 ω の交流電圧 $V^*(\omega)$ を印加したときに流れる電流 $I^*(\omega)$ を検出して、それぞれの比 (複素アドミッタンス $I^*(\omega)/V^*(\omega)$) を求めることで複素誘電率 $\epsilon^* = I^*(\omega)/[V^*(\omega)i\omega C_0]$ が得られる。 $I^*(\omega)/V^*(\omega)$ の測定には、一般にインピーダンスアナライザーが用いられており、周波数 $f (= \omega/2\pi)$ が 10^{-2} Hz から 10^7 Hz に至る広い周波数領域での緩和測定がなされている^{25)~27)}。なお、 10^{-5} Hz から 10 Hz における低周波数領域の測定はステップ波電圧を印加させた際の応答電流の経時変化のフーリエ変換から $\epsilon^*(\omega)$ を求める時間領域スペクトロスコピー法により、 10^6 Hz から 10^{11} Hz における高周波数領域の測定は電磁波を試料に印加させた際の入射波と反射波における電圧の時間変化のフーリエ変換から $\epsilon^*(\omega)$ を求める時間領域反射法により可能になる²⁸⁾。

3.2 相溶性ポリマーブレンドにおける局所的秩序構造

異種高分子が相溶するためには水素結合的な異分子間相互作用が必要とされている。異分子間相互作用により局所的な秩序構造 (図6) が形成されていることが偏光解消散乱法により明らかにされている²⁹⁾。図7に PMMA 単体および相溶性ポリマーブレンドである PMMA/ポリフッ化ビニリデン (PVDF) 系の誘電損失 ϵ'' の周波数 f 依存性を示す³⁰⁾。なお、 ϵ'' は複素誘電率 ϵ^* の虚部である。PMMA 単体を T_g 以上の 140°C で測定すると、緩和ピークが 10^6 Hz 付近に観察される (図7a)。このピークは主鎖と協同的に動く側鎖の運動 (β 緩和) による。また、低周波数域での

図5 PMMA と PS の熱処理 ($T_g - 8^\circ\text{C}$) による吸熱ピークの変化²¹⁾

図6 相溶性ポリマーブレンドにおける局所的秩序構造²⁹⁾

f の低下に伴う ϵ'' の急激な増加は直流伝導 (dc) に起因する。分子運動による緩和ピークは Havriliak-Negami 式で表すことができる³¹⁾。

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{[1 + (i\omega\tau)^\gamma]} \quad (5)$$

ここで、 $\Delta\epsilon$ は緩和強度、 α は緩和時間の分布の尺度 (分布が広いほど α は小さい)、 γ は分布の非対称性の尺度 (非対称であるほど γ は小さい) である。 ϵ^* の虚部 ϵ'' は (5) 式から次式のように導出されている。

$$\epsilon'' = \Delta\epsilon \frac{\sin(\gamma\theta)}{1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos(\pi\alpha/2) + (\omega\tau)^{2\alpha}} \quad (6)$$

$$\theta = \arctan \frac{(\omega\tau)^\alpha \sin(\pi\alpha/2)}{1 + (\omega\tau)^\alpha \cos(\pi\alpha/2)} \quad (7)$$

また、dc の ϵ'' は次式で与えられる³²⁾。

$$\epsilon''_{dc} = \sigma_{dc} / (2\pi f \epsilon_0) \quad (8)$$

図7 誘電損失の周波数依存性: (a) PMMA 140°C ($\Delta\epsilon = 1.73$, $\log f_{\max} = 5.16$, $\alpha = 0.59$, $\sigma/\epsilon_0 = 9.31$), (b) 80/20 PMMA/PVDF 100°C, $t_a = 218$ min ($\Delta\epsilon = 3.79$, $\log f_{\max} = 4.48$, $\alpha = 0.41$, $\sigma/\epsilon_0 = 25.8$, $\Delta\epsilon(IP) = 0.30$, $\log f_{\max}(IP) = 1.72$), (c) 80/20 PMMA/PVDF 100°C, $t_a = 1725$ min ($\Delta\epsilon = 6.27$, $\log f_{\max} = 3.05$, $\alpha = 0.26$, $\sigma/\epsilon_0 = 28.6$, $\Delta\epsilon(IP) = 1.30$, $\log f_{\max}(IP) = 1.64$)³⁰⁾

ここで、 σ_{dc} は伝導度である。図7を(6)~(8)式によりカーブフィットすることで、 α などのパラメーターが求まる。なお、 $\log \sigma_{dc}$ と温度の逆数のプロットが T_g 付近で屈曲することから、PMMA の dc はイオン伝導によることが示唆されている。

ブレンドにおいては β 緩和ピークが非常にブロードで (図7b), T_g 以上における熱処理に伴いさらにブロードになる (図7c)。図7bとcは(6)~(8)式のみでは説明できず、界面の存在による界面分極 (IP) を考慮した Maxwell-Wagner 式³³⁾

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon_{IP}}{1 + i\omega\tau} \quad (9)$$

$$\Delta\epsilon_{IP} = \frac{9(\epsilon_1\sigma_2 - \epsilon_2\sigma_1)^2}{(2\epsilon_1 + \epsilon_2)(2\sigma_1 + \sigma_2)^2} \phi_2 \quad (10)$$

を導入することで、カーブフィットが可能になる。ここで、Maxwell-Wagner 式では誘電率 ϵ_1 、伝導度 σ_1 のマトリクス中に誘電率 ϵ_2 、伝導度 σ_2 のドメインが分散していることを仮定しており、 ϕ_2 はドメインの体積分率である。相溶性ポリマーブレンドにおける界面の存在は秩序構造を有するドメインとランダムコイルから成るマトリクスとの界面によると考えられる³⁰⁾。

ポリマーブレンドにおける緩和ピーク周波数 $f_{\max}$ 、 α 、 $\Delta\epsilon_{IP}$ の熱処理時間依存性を図8に示す。 $f_{\max}$ は熱処理時間の増加に伴い低下する (図8a)。これは PMMA の側鎖運動を束縛する異分子間相互作用による PMMA 鎖と PVDF 鎖の配位が熱処理により進行することによる。 $f_{\max}$ の低下が 1800 min まで生じていることから、その配位は数十時間という極めて長いタイムスケールで進行していると考えられる。また、熱処理に伴い α が低下する (図8b) ことは、熱処理に伴い緩和時間の分布が広くなる、つまりは分子運動の不均一性が増加することを意味する。秩序領域では分子鎖同士の配位が進行して運動性が低下するために、秩序領域とランダムコイル領域との運動性の違いが増して不均一性が増加すると考えられる。さらに、熱処理時間の増加に伴う $\Delta\epsilon_{IP}$ の増加 (図8c) から、熱処理による秩序領域の増大も示唆されている³⁰⁾。

3.3 結晶性高分子の非晶構造

ポリエーテルエーテルケトン (PEEK) の ϵ'' の f 依存性において、 T_g 付近で非晶領域における主鎖のミクロブラウン運動による緩和ピーク (α_a 緩和) が観察される。 T_g 以下に急冷して得られた非晶試料とそれを T_g 以上で熱処理して得られた結晶化試料の α_a 緩和ピークが Havriliak-Negami 式を用いて解析されている。結晶 PEEK では非晶性 PEEK に比べて緩和時間 τ が長くなり、緩和時間の分布も広くなる³⁴⁾。この結果は 2.3 で述べたラメラ間非晶領域における束縛された分子鎖形態とその不均一性を支持するものである。

結晶性/非晶性ポリマーブレンドでは結晶化中に非晶性成分ポリマーがラメラ内に入り込むことができず、ラメラから排除される。非晶性成分ポリマーは均一にラメラ間非晶領域に排除されるわけではなく、その多くが結晶-非晶界面に溜まること、低周波数領域で観察される界面分極

図8 80/20 PMMA/PVDFの熱処理中(100°C)における誘電パラメーターの変化：(a)緩和ピーク周波数，(b)緩和時間分布の尺度，(c)界面分極による緩和強度³⁰⁾

による大きな緩和ピークの存在から示唆されている³⁵⁾。

4. おわりに

無定形高分子における密度揺らぎによる非晶構造の不均一性，結晶性高分子における束縛された分子鎖の存在，相溶性ポリマーブレンドにおける局所的な秩序構造を例に挙げて，エンタルピー緩和と誘電緩和を利用した非晶構造解析について述べた。プラスチック成形品では分子鎖が配向している場合が多い。配向していることによりエンタルピー緩和が促進されるという報告もなされているが³⁶⁾，その非晶構造との関係は不明である。配向試料の緩和挙動—非晶構造—物性の関係の解明は今後興味深い課題になるであろう。

参考文献

- 1) 井上 隆，斎藤 拓：材料システム学（第IV編第3章，ミクロ構造）(1997)，共立出版
- 2) 梶 慶輔：高分子，**25**，477(1976)；月刊フィジクス，**4**，588(1983)
- 3) 浅井茂雄：成形加工，**12**，710(2000)
- 4) Keinath, S.E., Miller, R.L. and Rieke, J.K.: Order in the Amorphous State of Polymers (1985), Plenum
- 5) Legrand, D.G.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 2129 (1969)
- 6) Broutman, L.J. and Krishnakumar, S.M.: *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 74 (1976)
- 7) Thakkar, B.S. and Broutman, L.J.: *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 155 (1981)
- 8) 大月敏敬：機能材料，**16**，No.12，28(1996)
- 9) 吉岡博：透明ポリマーの屈折率制御（第9章），化学総説No.39(1998)，学会出版センター
- 10) Fukasawa, Y., Weller, J.E., Kumar, V., Saito, H. and Inoue, T.: *PPS Conference*, spring (1998)
- 11) Struik, L.C.E.: *Physical Aging in Amorphous Polymers and other Materials* (1978), Elsevier
- 12) Tant, M.R. and Wilkes, G.L.: *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 874 (1981)
- 13) Kobayashi, Y., Zhong, W., Meyer, E.F., McGervey, J. D., Jamieson, A.M. and Simha, R.: *Macromolecules*, **22**, 2303 (1989)
- 14) Hill, A.J. and Jones, P.L.: *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 762 (1990)
- 15) Song, H.H. and Roe, R.J.: *Macromolecules*, **20**, 2723 (1987)
- 16) Itoyama, K.: *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **23**, 131 (1995)
- 17) Takahara, K., Saito, H. and Inoue, T.: *Polymer*, **40**, 3729 (1999)
- 18) Tomono, Y., Saito, H. and Inoue, T.: *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **27**, 43 (1999)
- 19) Reading, M.: *Trends Polym. Sci.*, **8**, 248 (1993)
- 20) Wunderlich, B., Jin, Y. and Boller, A.: *Thermochim. Acta*, **238**, 277 (1994)
- 21) 斎藤 拓，染谷淳人，伴野佳弘，井上 隆：繊維学会予稿集，G-43(1999)
- 22) Ribelles, J.L.G., Pradas, M.M., Garayo, A.V., Colomer, F.R., Estelles, J. M. and Duenas, J.M.M.: *Macromolecules*, **28**, 5878 (1995)
- 23) Hodge, I.M.: *J. Non-Cryst. Sol.*, **169**, 211 (1994)
- 24) Vigier, G. and Tatibouet, J.: *Polymer*, **34**, 4257(1993)
- 25) Runt, J.P. and Fitzgerald, J.J.: *Dielectric Spectroscopy of Polymer Materials* (1997), American Chemical Society
- 26) A.R.プライス：高分子の電気的性質(1982)，培風館
- 27) 伊藤耕三，早川礼之助：高分子，**42**，968(1993)
- 28) 野寄龍介，固体物理：**28**，505(1993)
- 29) Saito, H., Matsuura, and Inoue, T.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **29**, 1541-1546 (1991)
- 30) Aihara, T., Saito, H., Inoue, T., Wolff, H.-P. and Stuhn, B.: *Polymer*, **39**, 129-134 (1998)
- 31) Havriliak, S. and Negami, S.: *Polymer*, **8**, 161(1967)
- 32) Sasabe, H. and Saito, S.: *J. Polym. Sci., A 2*, **6**, 1401 (1968)
- 33) Wagner, K.W.: *Arch. Elektrotech.*, **3**, 83 (1914)
- 34) Nogales, A., Ezquerro, T.A., Batallan, F., Frick, B., Lopez-Cabarcos, E. and Balta-Calleja, F.J.: *Macromolecules*, **32**, 2301 (1999)
- 35) Saito, H. and Stuhn, B.: *Polymer*, **35**, 475-479(1994)
- 36) Berens, A.R. and Hodge, I.M.: *Macromolecules*, **15**, 756 (1982)