

ポリスチレンとポリメタクリル酸メチルのエンタルピー緩和

京大院人間・環境 ○阪辻和希・小西隆士・宮本嘉久

【緒言】 ガラス転移では試料の履歴に依存した種々の緩和が観測され、記憶効果と呼ばれている。エンタルピー緩和はその一例である。非晶性高分子を液体状態から冷却していくと比熱は階段状の現象を示すが、ガラス状態からの昇温過程ではガラス転移領域において比熱の極大が観測される。このような現象をエンタルピー緩和といい、試料の履歴に依存する。ポリメタクリル酸メチル(PMMA)は、 T_g より十分低温でアニールすると、ガラス転移領域の高温側の極大に加え、低温側にも比熱の極大が現れる。これは、PMMAに特徴的なふるまいであり、ポリスチレン(PS)では観測されない。これまでPSとPMMA[1]のエンタルピー緩和における履歴の効果について、実験結果と計算結果の比較をもとに個別に議論してきた。今回は、PSとPMMAの比較を行った。

【実験】 PS(T_g 約100℃)とPMMA(T_g 約105℃)を試料とし、示差走査熱量計(DSC-60、島津製作所)を用いて2種類の実験を行った。(i)温度 $T_0=30\sim 160$ ℃を中心に、振幅0.5℃、周期 $P=20\sim 200$ secで温度を正弦的に変化させ、熱流束の応答を測定した。(ii)200℃から9.5~9.7K/minで温度 $T_a=60\sim 110$ ℃まで冷却し、 $t_a=1\sim 10^4$ minアニールした後、30℃まで冷却し、180℃まで同じ速度で再加熱し、比熱 $C_p(T)$ を測定した。

【結果】 実験(i)より、緩和時間と比熱の温度依存性を求め、遅延関数としてKWW関数を仮定し、指数 β を求めた。PSとPMMAのパラメータで大きな違いが出たのは β の値で、PSでは $\beta=0.62$ 、PMMAでは $\beta=0.34$ で、PMMAの緩和時間の分布がPSに比べて広いことがわかった。PMMAについて、 $T_a=75.4$ ℃(約 T_g-30 ℃)、100.1℃、 $t_a=10\sim 3\times 10^3$ min、 $1\sim 3\times 10^3$ minについて、実験(ii)の結果をそれぞれ図1a、2aに示す。 $T_a=75.4$ ℃では、 $t_a\geq 10^2$ minで比熱の極大が2つ現れ、 $T_a\geq 100.1$ ℃では、比熱の極大は1つしか現れなかった。実験結果を次のようにまとめる。(I)比熱の極大が2つ現れる条件では、低温側の極大値と極大温度は t_a の増加に伴い増加したが、高温側の極大値と極大温度は変化が見られなかった。(II)比熱の極大が1つのみ現れる条件では、 t_a の増加に伴い極大値は増加し、極大温度は初め減少した後増加した。PSについて、 $T_a=71.2$ ℃(約 T_g-30 ℃)、 $t_a=10\sim 10^4$ minの結果を図3aに示す。比熱の極大は1つのみで、PMMAの $T_a=100.1$ ℃と同様の変化(結果II)をした。PMMAで観測された低温側の比熱の極大は、PSについては、本研究で行った実験の範囲内では観測されなかった。線形のリオロジーを拡張した現象論モデルをエンタルピー緩和に応用し、実験(i)より得られたパラメータを用い、実験(ii)と同じ履歴を与えて比熱を計算した。ここで、緩和時間は配置エントロピー S_c で決まると仮定し、配置エントロピーの取り方について2種類の計算を行った。(1)平衡の緩和時間で非平衡状態をどの程度まで記述できるか調べるために、緩和時間は全温度領域で平衡の緩和時間をとると仮定し、 S_c は平衡のエントロピー S^{eq} と仮想的なガラスのエントロピー S^g の差 $S^{eq}(T)-S^g(T)$ と定義した。(2)非平衡性を導入し、アニール中に緩和時間が長くなる効果を入れるために、 S_c を各時刻のエントロピー $S(t)$ と S^g の差、 $S(t)-S^g(T)$ と定義した。PMMAについて計算(1)の結果を図4a

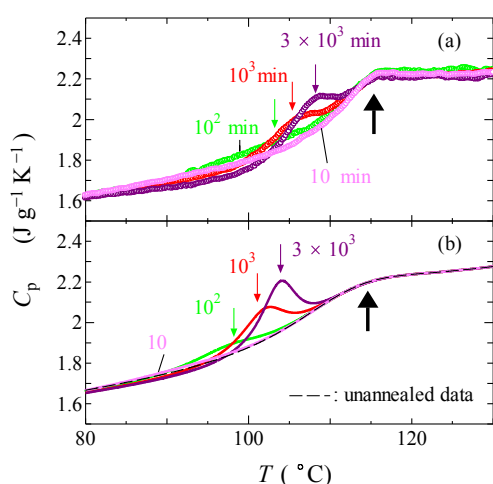


Fig. 1: Specific heat of PMMA against temperature on heating after annealing at $T_a = 74.5$ °C for $t_a = 10 \sim 3 \times 10^3$ min. (a) Experimental results and (b) calculation 3. The thin and thick arrows show the higher and the lower maxima of specific heat, respectively. The numbers in the figure represent t_a .

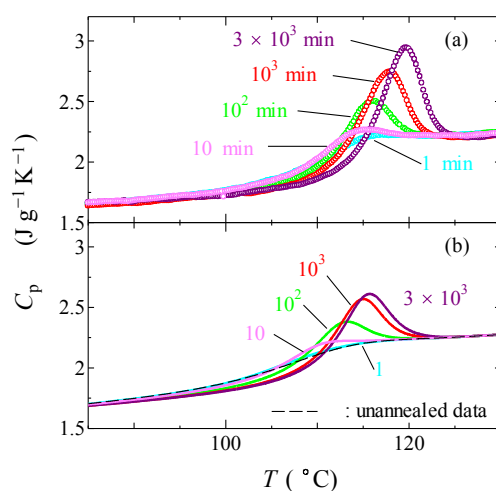


Fig. 2: Specific heat of PMMA against temperature on heating after annealing at $T_a = 100.1$ °C for $t_a = 1 \sim 3 \times 10^3$ min. (a) Experimental results and (b) calculation 3. The numbers in the figure represent t_a .

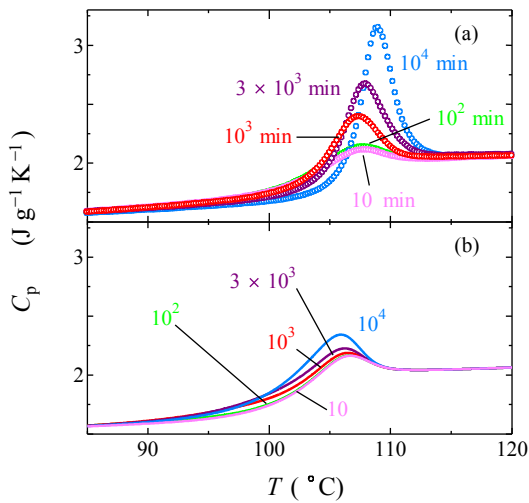


Fig. 3: Specific heat of PS against temperature on heating after annealing at $T_a = 71.2$ $^{\circ}C$ for $t_a = 10 \sim 10^4$ min. (a) Experimental results and (b) calculation 3. The numbers in the figure represent t_a .

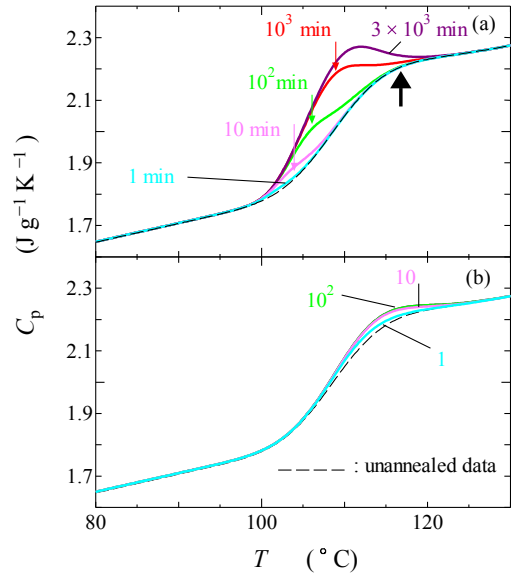


Fig. 4: Specific heat of PMMA by the calculation 1 on heating after annealing at $T_a =$ (a) 100.1 $^{\circ}C$ and (b) 110.0 $^{\circ}C$ for $1 \sim 3 \times 10^3$ min. The thin and thick arrows show the higher and the lower maxima of specific heat, respectively. The results for $T_a = 110.0$ $^{\circ}C$ and $t_a = 10^3$ and 3×10^3 min are not shown in the figure because they are almost identical with that for $t_a = 10^2$ min.

と4bに示す。計算(1)で結果(I)と(II)を再現できるか調べるために、計算(1)において比熱が2つと1つ現れる場合の例として、それぞれ $T_a = 100.1$ $^{\circ}C$ と 110.0 $^{\circ}C$ を選んだ。 $T_a = 100.1$ $^{\circ}C$ では、極大が2つの場合に特徴的な実験結果(II)を定性的に再現できた。一方、 $T_a = 110.0$ $^{\circ}C$ については、比熱が1つのみの場合の実験結果(II)を再現できなかった。この計算結果は、極大が2つ現れる要因はアニール中の緩和時間の増加ではないということ、極大が1つのみのときに観測される、極大温度が t_a の長いところで増加するのは、緩和時間が長くなる効果によって引き起こされることを示唆している。計算(2)では、実験結果との定量的な一致が得られなかったので、計算(2)においてガラスのエントロピーを再評価した計算[1]を行った(計算(3))。結果を図1b、2b、3bに示す。アニール条件の変化に伴う極大の変化を定性的、 $t_a \geq 10^2$ minでは定量的にも再現できた。計算(1)の結果より、PSとPMMAのエントロピー緩和の違いである、低温側の比熱の極大の有無は、アニールが生み出す2つの効果[2]、エントロピーの減衰(単純な緩和の効果)とアニール中に緩和時間が長くなる効果のうち、前者が影響していると考えられる。そこで、計算(3)を用いて、PSとPMMAについて、平衡との差 $\delta S(t) = S(t) - S^{eq}(T(t))$ を計算した。図5は、PS(破線)とPMMA(実線)についてアニール中の $\delta S(t)$ の変化を示している。 $T_g - T_a = 0 \sim 40$ $^{\circ}C$ を選んだ。PSに比べてPMMAは減少の始まりが早く、 δS の減少がゆるやかである。これらの結果をもとに、どのパラメータがPSとPMMAのエントロピー緩和におけるアニール効果の違いの要因となるのかについて議論する予定である。

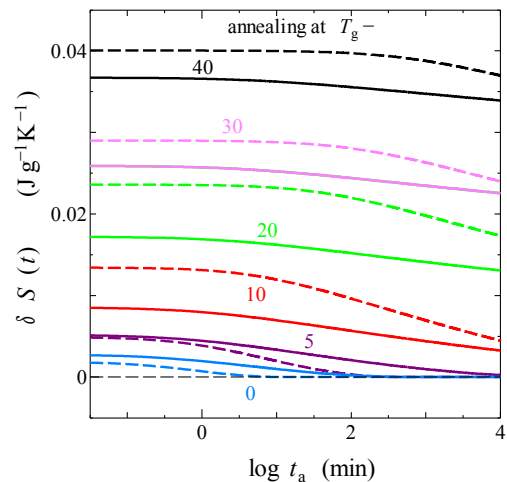


Fig. 5: Variation in $\delta S(t)$ by the calculation 3 during annealing for $T_g - T_a = 0 \sim 40$ $^{\circ}C$. The numbers in the figure represent $T_g - T_a$. Solid and dashed curves represent the results for PMMA and PS, respectively.

[1] W. Sakatsuji, *et al.*, J. Therm. Anal. Calorim., 2013, 10.1007/s10973-012-2908-z

[2] 阪辻、小西、宮本 第61回高分子学会年次大会 2Pb048 (2012)