

# 温度変調 DSC を用いた乾燥 Tetra-PEG のガラス転移の研究

(京工繊大院) ○上田 直輝 (Naoki UEDA)、中内 賢吾、辰巳 創一  
(東大院工) 酒井 崇匡、(京工繊大院) 八尾 晴彦、猿山 靖夫  
TEL 090-1146-9004 , e-mail m5617004@edu.kit.ac.jp

**【緒言】** 本研究で用いた Tetra-PEG はその生成過程において通常の高分子ゲルで見られるような不均一性を排除しており、均一網目構造を有している。(Fig.1 に示したのは Tetra-PEG の作製方法の模式図である。) このように高分子ゲルの物性を議論する上で高分子の持つネットワーク構造の均一性は重要な指標である。また、その均一性は、高分子ゲルを乾燥させて高分子骨格のみにしても維持されることが示唆されており、均一なネットワーク構造を有する高分子として格好のモデル物質である。先行研究において均一構造ゆえの測定の容易さから DLS、SANS、NES 等の散乱技術を用いた微細構造の解析はすでに行われている。本研究では、熱測定という知見でこの乾燥した均一構造を有する高分子の急冷による非晶化から、理想化された均一ネットワーク高分子ガラスの物性と構造に迫ることを試みた。具体的には温度変調可能な熱示差分析装置 (DSC) を用いて、モノマー分子量、モノマー同士の結合率を操作した乾燥 Tetra-PEG の熱物性値を測定することで試料の内部構造と非晶部の性質との相関を詳細に検討した。

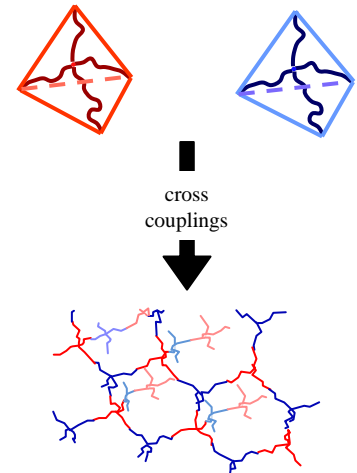


Fig.1 Schematic view of preparation method for Tetra-PEG [1]

**【実験】** モノマー分子量 ( $M_w=5000, 10000, 20000$ )、モノマー同士の末端の結合している割合であるネットワーク結合率 ( $p=0.9, 0.8, 0.7, 0.6$ ) を操作した Tetra-PEG を  $80^\circ\text{C}$  で真空乾燥させたものを用いた。それぞれに対して  $100^\circ\text{C}$  で融解させ、装置内で冷却 ( $10 - 20 \text{ K/min}$ ) した試料と、スラッシュ窒素を用いて急冷 ( $100 - 1000 \text{ K/s}$ ) した試料を、研究室既設の DSC2920 (TA Instruments 社製) を用いて、直線的な昇降温に伴う熱流変化を測定する従来型 DSC 測定と、周期的な温度変調に伴う熱流変化により可逆熱流と不可逆熱流に分離して測定することの出来る温度変調 DSC 測定を行った。従来型 DSC では融点、結晶化度、ガラス転移温度を、温度変調 DSC ではより詳細なガラス転移温度について測定した。本講演では、各結合率、各モノマー分子量において得られた (1) 装置内冷却試料を用いた従来型 DSC での  $10 \text{ K/min}$  昇温測定結果 (2) 急冷試料を用いた従来型 DSC での  $10 \text{ K/min}$  昇温測定結果 (3) 急冷試料を用いた温度変調 DSC (温度変調周期  $60 \text{ s}$ 、温度変調振幅  $1 \text{ K}$ ) での  $0.5 \text{ K/min}$  昇温測定結果を示す。また、従来型 DSC の測定範囲は  $-45 \sim 120^\circ\text{C}$ 、温度変調 DSC の測定範囲は  $-40 \sim 80^\circ\text{C}$  で測定した。

Tab.1 The glass transition temperature in each cooling rate with  $p=0.7$

Quenched Rate	Heating Rate	Method	$T_{g1}$	$T_{g2}$
20 K/min	10 K/min	DSC	No	$15^\circ\text{C}$
100 K/s	10 K/min	DSC	No	$18^\circ\text{C}$
100 K/s	0.5 K/min	TM-DSC	$-14^\circ\text{C}$	$25^\circ\text{C}$

**【結果】** (1) の解析により融点、ガラス転移温度が結合率にほとんど依存しない一方で、結晶化度は結合率の低下に対応してわずかながら減少することがわかり、このことは結合率の低下に伴う Tetra-PEG の結晶化度の減少が結晶ラメラの薄化によるものではなく結晶箇所の減少に起因していることを示している。その一方で、(2) では急冷に伴うガラス転移のステップの増幅と、融点、結晶化度が共に小さくなることも見出し、これは急冷により、結晶量と結晶厚みがともに減少し、非晶部が増加したことを示す。またモノマー分子量を操作することで融点をはじめとし、ガラス転移温度、結晶化度全ての値が大きく変化することを見出した (Fig.2)。従来型 DSC の測定結果から乾燥 Tetra-PEG の熱物性値は結合率に対してさほど影響が見られないが、モノマー分子量に対して大きな変化を示すことが考えられる。

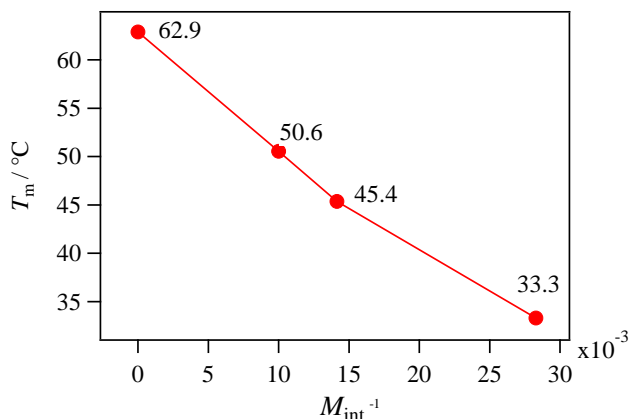


Fig.2  $M_{int}$  dependence of  $T_m$ .

以上の性質は、(3) の温度変調型 DSC 測定により更に詳細に調べることが出来る。得られた DSC 曲線を Fig.3 に示す。また各測定法、冷却速度で得られるガラス転移温度は Tab.1 にまとめた。Fig.3 からガラス転移は  $T_{g1}$ ,  $T_{g2}$  の二か所で確認でき、 $T_{g1}$  でのステップは急冷試料のみ、 $T_{g2}$  でのステップは各試料共に確認できる。 $T_{g1}$  は急冷により不凍化した非晶部の緩和に由来すると考えられる。以上のことは Fig.4 のガラス転移温度の結合率依存性とも整合的である。また  $T_{g2}$  は従来型 DSC で見出されたガラス転移と対応しており、結節点周りの分岐鎖の緩和現象に由来すると考えられる。ここで転移温度の測定法による違いは昇温速度の違いに起因していると考えられる。本講演では以上の現象と詳細な温度変調 DSC の結果から推察される試料内部の分子鎖の振る舞いや、結晶の構造について Gibbs-Thomson 効果や結節点間の分子鎖の慣性半径 ( $S$ ) を踏まえ考察する。

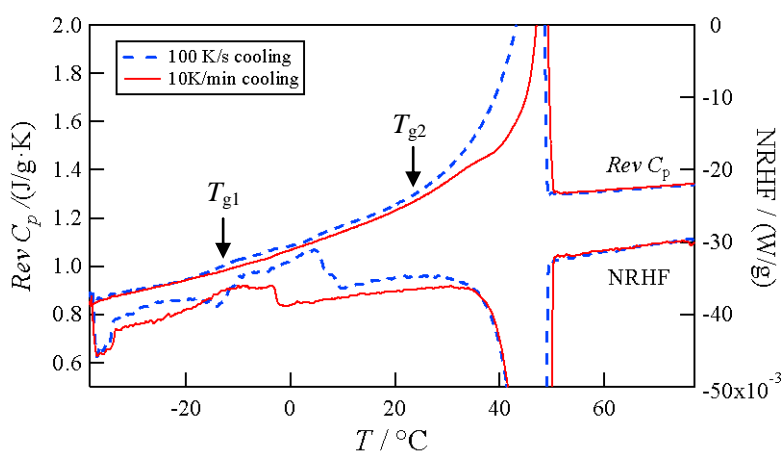


Fig.3 Reversing heat capacity and non-reversing heat flow with  $p=0.7$  obtained by temperature modulated DSC with heating.

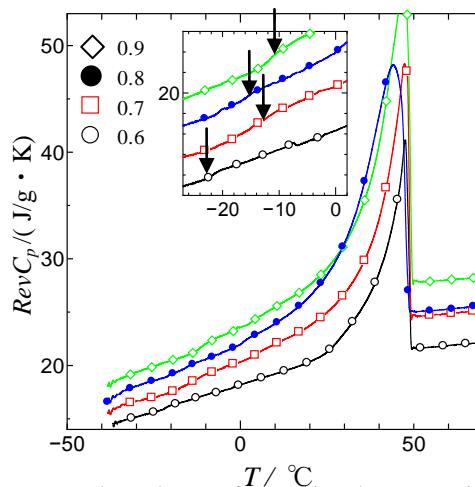


Fig.4 Temperature dependence of reversing heat capacity with  $p=0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ . Inset shows reversing heat capacity around  $T_{g1}$ .