

エンタルピー緩和における熱処理効果の分子量による変化

京大院人・環 宮本嘉久、小西隆士、京大理 阪辻和希

[はじめに] ガラス形成物質をガラス転移温度 T_g より高温から冷却すると、熱容量は階段状の減少を示す。ガラス状態からの昇温過程では T_g より高温に冷却時には見られない熱容量の極大が観測され、エンタルピー緩和と呼ばれている。図1aのように冷却過程の途中に、 T_g 以下の温度 T_a での時間 t_a の熱処理過程を入れた熱履歴を用いて、 T_g に比較的近い熱処理温度 T_a について多くの研究が行われ、Moynihanらによる直感的な説明や[1]、現象論モデルによる定量的な解析が行われてきた。熱処理温度 T_a が低い場合は、熱処理過程がないときの熱容量極大 (high T peak) に加えて、 T_g 以下にも熱容量の極大が観測され、sub- T_g ピークと呼ばれているが (図1b) [2,3]、その詳細は明らかではない。異なる T_g をもつ分子量の試料についてエンタルピー緩和挙動を比較し、熱処理温度・時間依存性の機構を明らかにすることを目的として測定を行った。今回はポリメタクリル酸メチル (PMMA) のエンタルピー緩和挙動、特にsub- T_g ピークについて報告する。

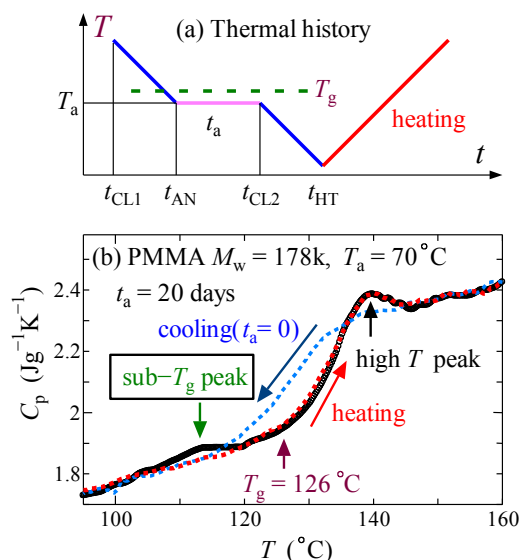


Fig.1 (a) Thermal history in enthalpy relaxation measurement. (b) Sub- T_g peak in PMMA.

[実験] 用いた試料はPMMA (分子量 $M_w=2260\sim 1991000$ 、 $M_w/M_n=1.03\sim 1.22$ 、 $T_g=62\sim 126^\circ\text{C}$ $\propto M_w^{-1}$) である。ただし、 T_g は10K/minでの冷却過程の比熱 C_p から等面積法により求めた。熱測定装置は示差走査熱量計 (DSC-60、島津製作所) を用いた。試料を高温 (高分子量試料では200°C) に1分間保持して履歴を消去した後、図1aの熱履歴により測定を行った。昇降温速度は10K/minとした。

[結果] 図2aに $M_w=177800$ (178k、 $T_g=126^\circ\text{C}$) の熱処理温度 $T_a=105^\circ\text{C}$ について、10K/minでの昇温過程における比熱 C_p の熱処理時間 t_a 依存性を示す。熱処理をしない場合 ($t_a=0$ 、一定速度の冷却) の比熱 $C_p(t_a=0)$ の極大温度を $T_p^{H(0)}$ (140°C付近) で示した。 $t_a < 300$ minでは $T_p^{H(0)}$ にはほとんど変化がない。 $t_a=10$ minで122°C付近に比熱の極大 (肩) が現れ、低温極大 (T_g より高温まで移動するが便宜上sub- T_g ピークと呼ぶ) は t_a とともに増加しながら高温へと移動し、 $t_a > 1000$ minでは $T_p^{H(0)} \simeq 140^\circ\text{C}$ 付近の高温比熱極大と融合する様子が観測される。図2bに $M_w=178k$ の熱処理時間 $t_a=1000$ minにおける C_p の熱処理温度 T_a 依存性を示す。 $T_a=70^\circ\text{C}$ 以上ではsub- T_g ピークは、 T_a とともに増加しながら高温へと移動し、 $T_a=105^\circ\text{C}$ 以上では $T_p^{H(0)}$ の比熱極大と融合する。

図1aの昇温過程では、(1) 冷却過程の T_g 付近で緩和時間の増加のため、エンタルピーが平衡値からずれてくる過程、(2) 熱処理温度 T_a でのエンタルピーの平衡値への緩和過程、(3) 熱処理後 ($t_{CL1} < t$) の冷却・昇温過程、のエンタルピーへの寄与を考える必要がある。熱処理効果が現れる初期過程 (短い t_a 、低い T_a) では、熱処理条件の変化に対し、高温の極大温度 $T_p^{H(0)}$ はほとんど変化せず、sub- T_g ピークの温度・大きさが変化するので、 $T_p^{H(0)}$ は(1)の寄与、sub- T_g ピークは(2)の寄与である[3]。

Variation in Aging Effects in Enthalpy Relaxation with Molecular Weight

Yoshihisa MIYAMOTO¹, Takashi KONISHI¹ and Waki SAKATSUJI² (¹GSHES, ²Graduate School of Science, Kyoto Univ., Kyoto 606-8501 JAPAN)

phone: +81-(0)75-753-6784, fax: +81-(0)75-753-6722, e-mail: miyamoto.yoshihisa.4z@kyoto-u.ac.jp

熱処理時間 $t_a=1000$ minについて、図3aに熱処理温度 $T_a=80^\circ\text{C}$ 、図4aに $T_a=65^\circ\text{C}$ での分子量による変化を示す。 $M_w=4300$ (4k)、9590 (10k) については熱処理をしない場合 ($t_a=0$ 、一定速度の冷却) の比熱 $C_p(t_a=0)$ を破線で示した。図3,4bには $t_a=0$ との比熱の差 $\delta C_p = C_p(t_a) - C_p(t_a=0)$ を示した。 $M_w=2260$ (2k) では $T_a > T_g$ であり、熱処理なしとの差は観測されなかった。 $T_a=80^\circ\text{C}$ では $M_w=4\text{k}$ の比熱極大は、 $C_p(t_a=0)$ の比熱極大 ($T_p^{H(0)} \cong 104^\circ\text{C}$) より高温まで移動しており、比熱極大は1つのみ観測される。 $T_a=80^\circ\text{C}$ (図3a) では $M_w \geq 10\text{k}$ で、 $T_a=65^\circ\text{C}$ (図4a) では $M_w \geq 4\text{k}$ で T_a と $T_p^{H(0)}$ の間の比熱に肩 (sub- T_g ピーク) が観測される。このsub- T_g ピークは δC_p ではより明瞭で、その温度 (図3bでは $112 \sim 113^\circ\text{C}$ 、図4bでは $98 \sim 100^\circ\text{C}$) は T_g (分子量) にほとんど依存しないが、ピークの高さは T_g に依存した変化を示している。また、 T_g に依存する $T_p^{H(0)}$ 付近 (図3,4b、 $120 \sim 140^\circ\text{C}$) で δC_p の小さな増加が観測される。これらの結果は熱処理初期過程では、(2)の寄与が昇温過程で現れるsub- T_g ピーク温度は、 T_g 、あるいは $T_g - T_a$ で決まるのではなく、熱処理の温度 T_a と時間 t_a によって決まること、熱処理中のエンタルピー緩和量は $T_g - T_a$ に依存すること、熱処理効果は(1)の寄与にも影響を与えていることを示していると考えられる。sub- T_g ピークと高温ピーク $T_p^{H(0)}$ の融合過程、熱処理後期過程の結果についても議論する予定である。

[1] C.T.Moynihan et al., *Thermochim.Acta* 280/281(1996) 153, [2] H.S.Chen and T.T.Wang, *J.Appl.Phys.*, 52(1981) 5898, [3] W.Sakatsuji et al., *J.Therm.Anal.Calorim.*, 113(2013) 1129, *Phys.Rev.E*, 94(2016) 0625015.

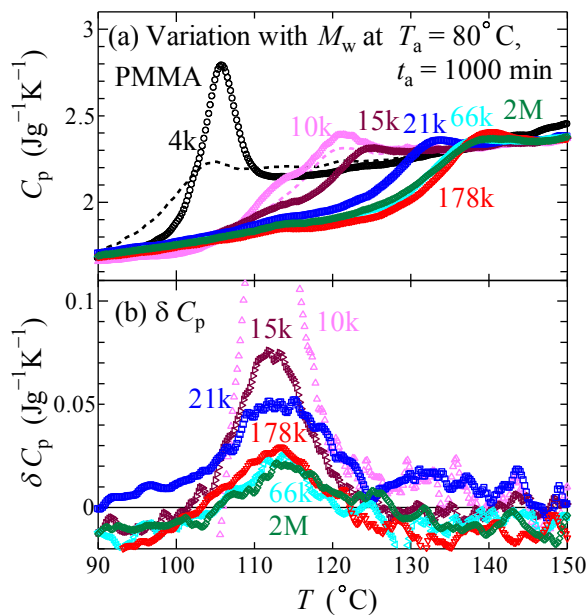


Fig.3 Variation in (a) C_p and (b) δC_p with M_w after annealing at 80°C for 1000min.

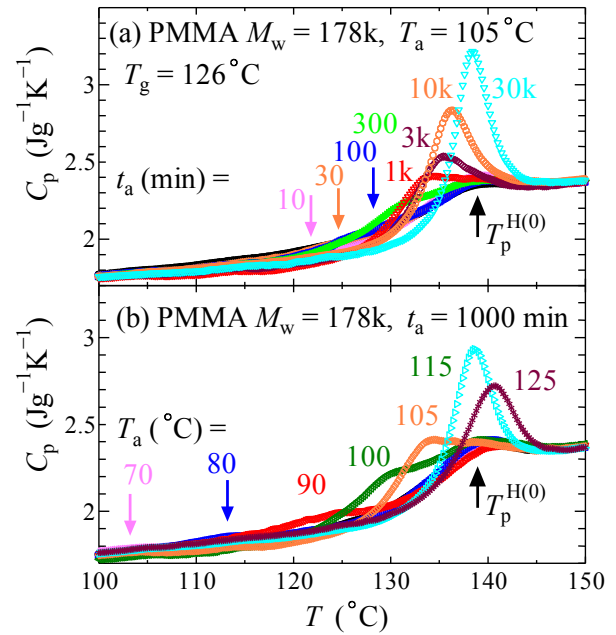


Fig.2 C_p of $M_w=178\text{k}$ in the heating process after annealing (a) at 105°C for t_a and (b) for 1000min at T_a .

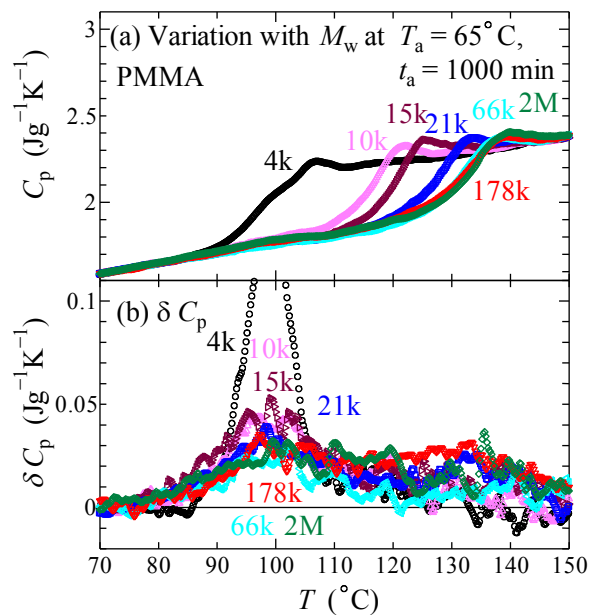


Fig.4 Variation in (a) C_p and (b) δC_p with M_w after annealing at 65°C for 1000min.