

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。今回は試料として、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)を用いる。PMMAは、 T_g より十分低温で長時間アニールすると、昇温時に T_g 以下で比熱の極大が現れるという特徴的な挙動が観測される。実験、モデル計算をもとに、PMMAにおけるこのようなアニール効果とその機構について調べた。

【実験】 PMMA(T_g 約 110 °C)と示差走査熱量計 (DSC - 60、島津製作所)を用いて2種類の実験を行った。(i)温度 $T_0 = 30 \sim 160$ °C を中心に、振幅 0.5 °C、周期 $P = 10 \sim 200$ 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 °C から 9.7 K/min で温度 $T_a = 75 \sim 110$ °C まで冷却し、 $t_a = 1 \sim 10^3$ min アニールした後、30 °C まで冷却し、180 °C まで同じ速度で再加熱した。

【結果】 周波数応答関数として複素比熱 $C_p^* = C_p' + i C_p''$ を導入し、実験(i)の結果より、各 P 、 T_0 について比熱の実数部 C_p' と虚数部 C_p'' を求めた。 $P = 30, 100$ sec について、結果を図1に示す。実数部の高温部と低温部のデータより、液体の比熱 C_p^0 とガラスの比熱 C_p^∞ の温度依存性をそれぞれ求めた。虚数部のデータは、ある温度 T_a で極大が現れた。 T_a における緩和時間を $\tau = P/2\pi$ として、各 P ごとに T_a と τ を求めた。緩和時間は Adam-Gibbs の式に従うと仮定し、 T_0 に対する τ のプロットをフィッティングして緩和時間の温度依存性を求めた。緩和時間の温度依存性が求まったので、規格化した比熱の実数部と虚数部のマスターカーブが得られた。遅延関数を KWW 関数と仮定し、フーリエ変換によって比熱の実数部と虚数部を計算し、実験結果との比較より指数 $\beta = 0.34$ を得た。

$T_a = 75.4 \sim 95.0$ °C、 $t_a = 10^3$ min について、実験(ii)の結果を図2aに示す。比較のために、 $t_a = 0$ min の結果も示している。 T_a の減少に伴い、 T_g 以上の比熱の極大値は減少し、極大温度は減少した。 $T_a = 75.4$ °C と 80.1 °C では、 T_g 以上の極大 (アニールなしの極大とほぼ一致、図の矢印)に加え、 T_g 以下の極大 (図の太矢印) が現れ、 T_a の減少に伴い、極大値と極大温度は減少した。

現象論モデル[1]を PMMA のエンタルピー緩和に応用し、実験(ii)と同じ温度履歴を与えて比熱を計算した。緩和時間のアニール時間依存性を考慮し、配置エントロピー $S_c(t)$ は各時刻のエントロピー $S(t)$ と仮想的なガラスのエントロピー S^g の差として定義した。 $S^g(T)$ はガラスの比熱 C_p^∞ を温度 T で割って積分して得られる量で、 T_2 において平衡のエントロピー $S^{eq}(T)$ と等しくなるように定義した。この計算では実験結果との定量的な一致は得られなかったため、 S^g を再評価し、 $S^{g'}$ とした。 C_p^∞ に余剰比熱 $\Delta C(T)$ を加えて $C_p^{g'}$ とし、これを T で割って積分して $S^{g'}$ とした。 $\Delta C(T) = \Delta\chi_f \exp[-(T - T_f)^2/2\sigma_f^2]/T$ と仮定し、パラメータ $\Delta\chi_f = -0.00015$ J/g·K²、 $\sigma_f = 23$ K、 $T_f = 378$ K を選んだ。計算結果を図2bに示す。 T_a の減少に伴って T_g 以上の比熱の極大値と極大温度が減少する傾向が再現できた。また、 $T_a = 75.4$ °C と 80.1 °C において実験結果で見られた、 T_g 以上と T_g 以下の2つの極大が再現でき、 T_a の減少に伴って T_g 以下の極大値と極大温度が減少する傾向も再現できた。実験(i)で得られたパラメータ、現象論モデルや緩和関数の妥当性と限界について検討し、現象論モデルを用いた考察より、PMMA のエンタルピー緩和における T_g の上下2つの比熱の極大の変化に対するアニール効果について議論する。

[1]Y. Miyamoto, et al., Phys. Rev. Lett., 88(2002)255504

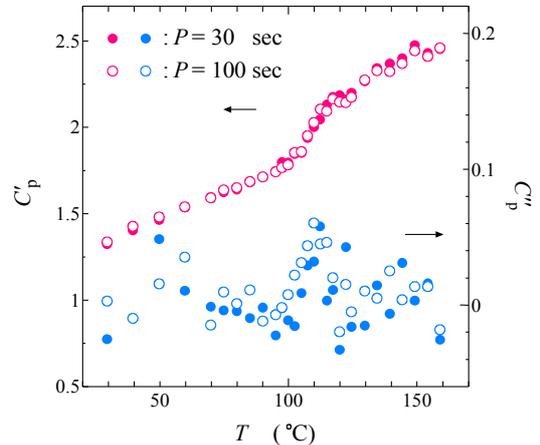


Figure 1: The real (upper) and imaginary (lower) parts of specific heat against temperature for the periods $P = 30$ (filled circle) and 100 sec (open circle).

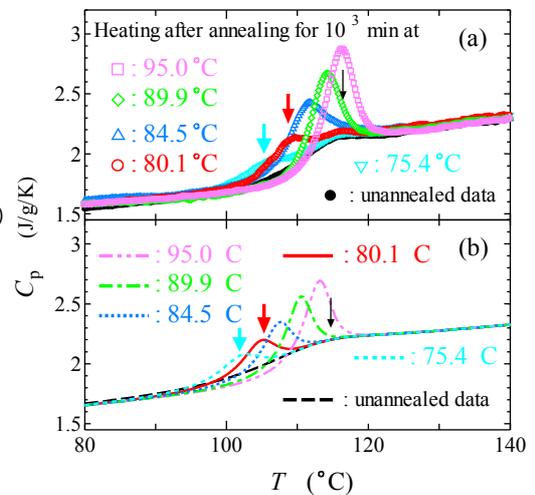


Figure 2: Specific heat on heating after annealing at $T_a = 75.4, 80.1, 84.5, 89.9$ and 95.0 °C for $t_a = 10^3$ min. (a) Experimental results and (b) calculated results. The thin and thick arrows (red corresponds to $T_a = 80.1$ °C and cyan to $T_a = 75.4$ °C) show the maximum of specific heat above and below T_g , respectively.