

ネットワークを持つ乾燥 Tetra-PEG のガラス転移

京工織大院高分子 ○上田直輝 辰巳創一 酒井崇匡 八尾晴彦 猿山靖夫

【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だがこうした均一構造が系の非晶部に対して及ぼす影響については明らかではない。本研究会においては温度変調可能な熱示差分析装置 (DSC) を用いて乾燥 Tetra-PEG のモノマー同士の結合率、または融液状態からの冷却速度を変えることによる熱物性値の影響を報告した。今回の発表では Tetra-PEG のモノマー分子量を変えることにより、結節点間の分子鎖の長さや非晶部の性質との相関について、熱測定を通じて詳細に検討した。

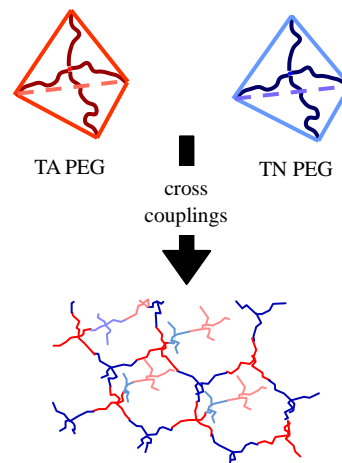


Fig.1 Schematic view of preparation method for Tetra-PEG

【実験】 モノマー分子量 ($M_w=5000$ 、 10000)、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 120°C で真空乾燥させたものを用いた。それぞれに対して 100°C で融解させ、装置内で冷却 (10 - 20 K/min) した試料と、スラッシュ室素を用いて急冷 (100 - 1000 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の DSC 測定と、周期的な温度変調に伴う熱流変化から求まる可逆熱容量に着目する温度変調 DSC 測定を行った。本研究会では、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 K/min 昇温測定結果 (2) 急冷試料を用いた従来型 DSC での 10 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 s、温度変調振幅 1 K) での 0.5 K/min 昇温測定結果を示す。

【結果・考察】 (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 の結晶化度の減少は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。

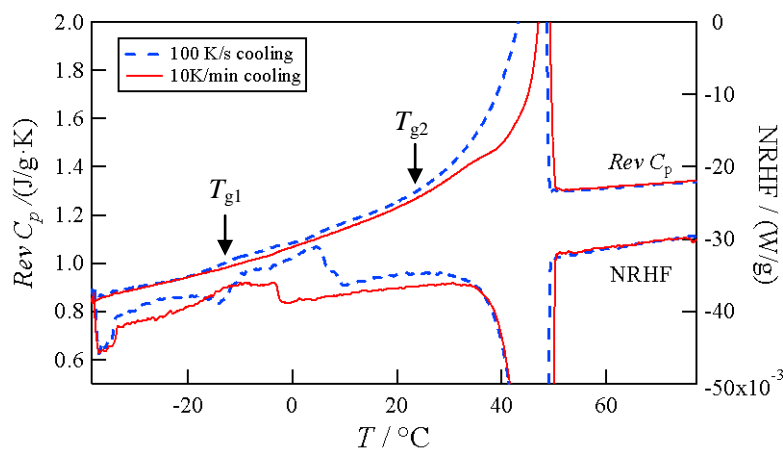


Fig.2 Reversing heat capacity and non-reversing heat flow with $p=0.7$ sample obtained by temperature modulated DSC with heating.

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ており、これは急冷より、結晶量と結晶厚みのともに減少し、非晶部が増加したことを明らかにした。

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.2、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.2 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。また T_{g2} は従来型 DSC での転移と対応しており、転移温度の違いは昇温速度の違いに起因しており、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。以上のことは Fig.3 のガラス転移温度の結合率依存性とも整合的である。実際、ガラス転移温度の結合率依存性は、 T_{g1} では減少しており、これは不均一性により、急冷非晶部の動きうる空間が増加したことに対応する。一方、 T_{g2} では結合率依存性は弱く、結合率の低下が結節点周りの分岐鎖の緩和現象に及ぼす影響が小さいことに対応している。本講演では以上の現象を、モノマー分子量依存性も含めて非晶部の構造について詳細に検討した結果について発表する。

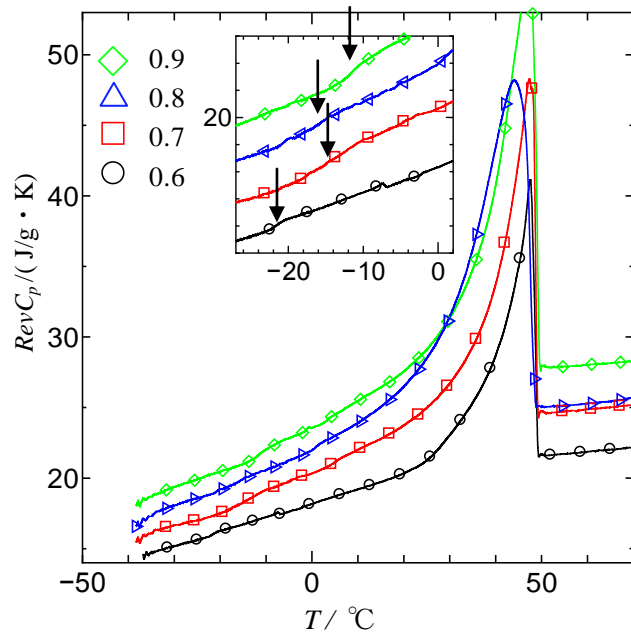


Fig.3 Temperature dependence of reversing heat capacity with $p=0.6, 0.7, 0.8, 0.9$. Inset show reversing heat capacity around T_{g1}

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

Heating Rate	Cooling Rate	Method	T_{g1}	T_{g2}
10 K/min	20 K/min	DSC	No	15 °C
10 K/min	100 K/s	DSC	No	18 °C
0.5 K/min	100 K/s	TM-DSC	-14 °C	25 °C