

Polyacrylonitrile におけるガラス転移の緩和時間の速い温度変化に対する追従性

京工織大高分子 ○奥祐樹・辰巳創一・八尾晴彦・猿山靖夫

【緒言】

ガラス転移温度域における緩和時間 τ_α の温度依存性は、経験則として Vogel-Fulcher 則が存在するなど、これまでよく調べられてきた。しかし、この温度依存性は τ_α が温度のみで決まることを前提としており、緩和時間 τ_α が温度を素早く変えた際に、各温度での値に素早く変化できるかについては、これまで注目されてこなかった。そこで、本研究室では、この緩和時間 τ_α の速い温度変化に対する追従性に焦点を当て研究を進めてきた。これまでに、温度変調誘電緩和測定法を新たに開発し、Poly(vinyl acetate) (PVAc)について緩和時間 τ_α の温度変化に対する変化の遅れを τ_τ として算出することに成功した。^[1]そして、この τ_τ の温度依存性が τ_α とは異なることがわかり、 τ_τ には α 過程とは異なる分子運動が反映されているものと考えられる。これらの結果を受けて、PVAc 以外の試料として Polyacrylonitrile (PAN) について同様の測定を行い、 τ_τ の温度依存性について比較を行った。

【実験】

Fig.1 に示すような回路を作成し、試料に交流電場を周波数 f_E で、温度変調を周波数 f_T で同期させて印加する。このとき、ブリッジ中には周波数 f_E, f_E+f_T, f_E-f_T 成分の応答が表れる。ここで、温度変化に対する緩和時間変化の感受率を σ_τ^* と定義すると、 σ_τ^* と測定値の関係は、

$$\sigma_\tau^* = \frac{2\omega_T(1+i(\omega_E+\omega_T)C_0^*(\omega_E)R)(1+i\omega_E C_0^*(\omega_E)R)}{V_E^* A_T^* \omega_E (\omega_E+\omega_T)R(C_0^*(\omega_E+\omega_T)-C_0^*(\omega_E))} V_{A+}^*(\omega_E+\omega_T)$$

と表すことが出来る。^[2]ここで、 ω_E, ω_T はそれぞれ交流電場および温度変調の角周波数、 C_0^* は通常の誘電測定によって求めた線形電気容量、 V_E^* は交流電場の振幅、 A_T^* は温度変調の振幅、 V_{A+}^* は Fig.1 中のブリッジの両端にかかる非線形成分である。測定においては、各温度について、 $f_E=10$ Hz で固定し、 $f_T = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$ Hz の場合についての σ_τ^* を算出する。本測定では、試料の温度分布等の問題から、広域の温度変調周波数に対する σ_τ^* を測定することが困難である。そこで、この6つの温度変調周波数における σ_τ^* の Cole-Cole Plot を作成し、6点のプロットに直線をフィッティングする。(Fig.2) デバイ緩和を仮定し、この直線を接線に持つ円弧を考えると、 τ_τ は以下の式から算出できることが分かる。

$$\tau_\tau = \frac{1}{\omega_T} (a + \sqrt{a^2 + 1})$$

ここで、 a は接線の傾きである。

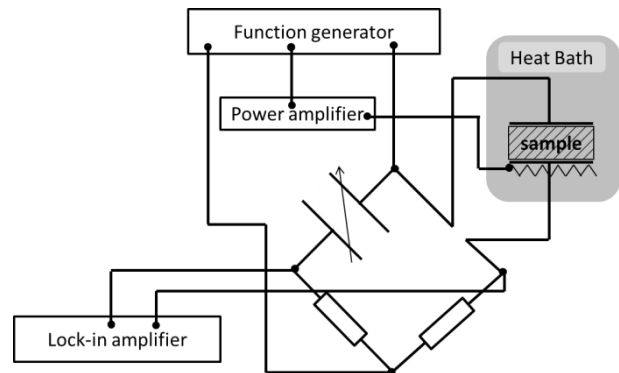


Fig.1 A schematic diagram of the experimental system of temperature modulated dielectric measurement

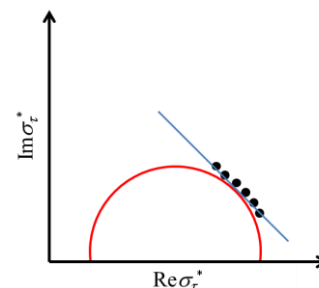


Fig.2 A schematic drawing of a Cole-Cole plot and a tangential line

試料としては、Polyacrylonitrile (PAN) [Scientific Polymer Product社 Approx $M_w = 150,000$]を使用した。粉末状のPANを 1.8×10^7 Pa で加圧して、厚さ300 μm 程度の板状に押し固めた後、150 $^{\circ}\text{C}$ で3 時間静置した。そして、この板状のPANの両面にAlを300 nm 蒸着し、PAN を誘電体とするコンデンサを作成した。さらに、厚さ0.15 mm のカバーガラス(松浪社, NEOカバーガラス, 24mm \times 32mm \times 0.12-0.17mm) の片面に、Al を300 nm 蒸着し、これをシリコン製の両面テープ(信越化学TC-10SAS, 厚さ 0.1mm) で PAN のコンデンサに貼り付け、温度変調用ヒータとした。Fig.3 にディテクタの構造を示した。

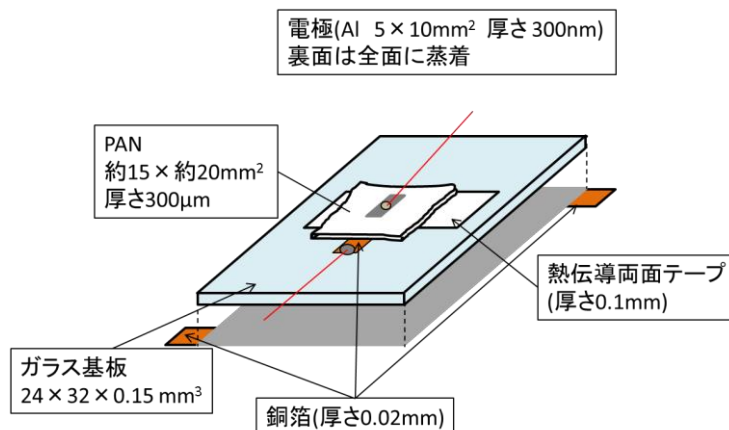


Fig.3 A schematic drawing of the detector containing a sample

過去の研究から、PANは半結晶性高分子であり、ガラス転移に関する緩和として α 過程以外に中間域の緩和である α' 過程が存在することが分かっている。^[3] 今回は、この α' 過程に対して測定を行い、 τ_r を算出した。

【結果と考察】

Fig.4 に、PVAc 及び、PAN の分散マップを示した。両者を比較すると、 τ_α 及び $\tau_{\alpha'}$ の傾きの方が、 τ_r の傾きと比較すると急であることがわかる。この点では、両者の傾向は一致しているといえ、 τ_r は τ_α や $\tau_{\alpha'}$ に比べて弱い温度依存性を示すことがわかる。このことから、 τ_r は構造緩和との関連性が低い分子運動を反映した新しいタイプの緩和過程であると考えられる。そして、複数の試料において、温度依存性に関して同傾向の結果が得られたことから、この新しいタイプの緩和過程はガラス転移現象において普遍的に存在するものと推察される。当日は、 τ_r と τ_α 及び $\tau_{\alpha'}$ のより詳細な比較・検討を行い、その結果について報告する。

参考文献

- [1] A. Harada, T. Oikawa, H. Yao, K. Fukao, Y. Saruyama, J. Phys. Soc. Jpn., 81(2012) 065001
- [2] 漆谷雅弘, 京都工芸繊維大学修士論文 (2014)
- [3] 和田八三久, 高分子の固体物性, p.390, 培風館 (1971)

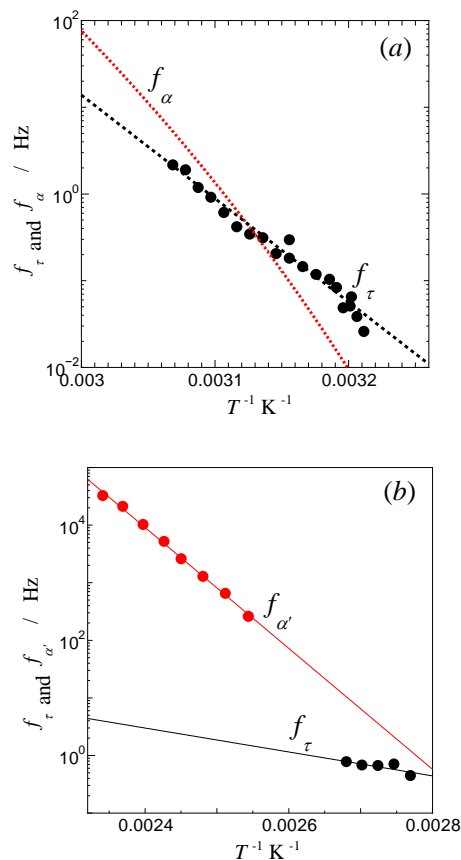


Fig.4 Dispersion maps of the τ_α or $\tau_{\alpha'}$ and τ_r . (a) is PVAc, and (b) is PAN.