

ポリスチレンの $T_{II} (> T_g)$ 転移

Boyer¹⁾は無定形ポリマーの種々の物性の温度依存性のデータを整理し、ガラス転移温度 (T_g) より高温に転移が現われ、その温度は分子量および測定周波数とともに上昇し、橋かけによって消失することを見いだした。彼はこの転移には1つの液体状態から別の液体状態への変化が関与していると考え、液体-液体転移と呼び、その温度を T_{II} と名付けた。その後、 T_{II} が存在するか否かについては議論がわかれていた²⁾。

Gillham, Boyer^{3), 4)}はアニオン重合による単分散ポリスチレン、それらのブレンドおよび熱重合ポリスチレンの分別物を用い、DTAとTorsional Braid Analysis (TBA)によって系統的研究を行い、 T_{II} の存在を確証し、DTAで T_{II} を観察するための最適条件を定め、分子量の影響を明らかにした。

$M_n < 1.11 \times 10^5$ の粒状試料を用い、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 以上で測定したとき、DTA曲線に T_{II} が観察される(図1)。フィルム試料では T_g しか認められないが、

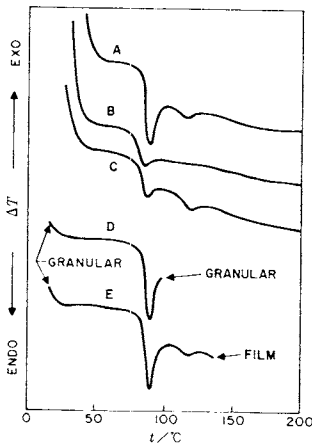


図1 アニオン重合ポリスチレン ($\bar{M}_n = 3.10 \times 10^3$) のDTA曲線 昇温速度: $30^\circ\text{C}/\text{min}$, (A), (D), (E): 粒状試料, (B): フィルム状試料, (C): (B)を粉砕

それを粉砕して測定すると T_{II} が現われる。また粒状の試料で T_{II} の直前で昇温をやめ、試料を取り出し観察すると粒状のままでは形状は変っていないが、 T_{II} を越えると流動が起こってフィルム状になる。従って T_{II} で現われる吸熱のピークは加熱によって試料が流動するにつれて試料容器との伝熱面積が増加するためである。高分子

量の試料で T_{II} が観察されないのは測定の時間/温度スケールでは試料が流動しないためであり、おそい昇温速度では形状の変化が徐々に起こるのでピークとして現われない。

TBA曲線には T_g より高温に対数減衰率 (G'') のピークが現われ、相対剛性率 (G') に変曲点が認められ、しかも昇温、降温をくり返しても可逆的にまったく同じ曲線が得られる(図2)。

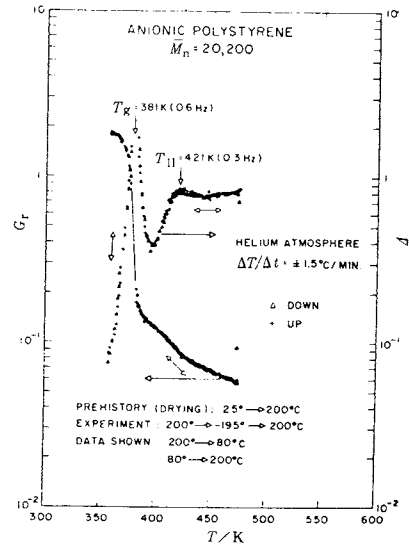


図2 アニオン重合ポリスチレンのTBA曲線

アニオン重合ポリスチレンの T_g と T_{II} を $1/\bar{M}_n$ に対してプロットすると、それぞれ2本の直線によって表わされる(図3)。 T_g の場合、交点(臨界分子量, M_c)よりも高分子量側では分子鎖間のからみ合いによりセグメントの運動が制限されるため勾配が急になると説明されているので、 T_{II} においても分子的な機構が M_c の前後で変化

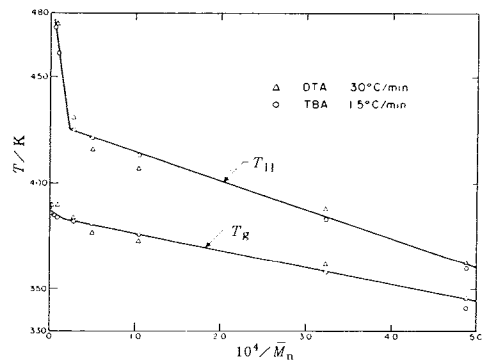


図3 アニオン重合ポリスチレンの T_g および T_{II} と $1/\bar{M}_n$ の関係

することが予想される。ブレンド試料についての実験結果を考慮に入れると、 T_{11} も T_g と同じタイプの分子運動によって支配されると考えられ、 $T_{11} > T_g$ から T_{11} に関与する分子運動はより長距離にわたる協動的なセグメントの運動による分子の移動(すべり)であり、 T_{11} 以上では測定条件下で分子のすべりが起こり、不可逆的な流動が可能となると考えられる。従って $T_{11} \sim 1/\bar{M}_n$ のプロットの M_e 以上における勾配の増加は分子のすべりが分子鎖間のからみ合いによって妨害されるためであろう。

ここで得られた $T_{11} \sim \bar{M}_n$ の関係は流動、拡散、寸法安定性に関連して、ポリマーの加工においても重要であり、Gillhamらの研究はそのような実用的な分野における熱分析の1つの応用を示したものといえる。

文 献

- 1) R. F. Boyer, *Rubber Chem. Tech.* 36, 1303 (1963)
- 2) R. F. Boyer, *J. Polym. Sci.*, C14, 267 (1966)
- 3) S. J. Stadnicky, J. K. Gillham, R. F. Boyer, *J. Appl. Polym. Sci.*, 20, 1245 (1976)
- 4) C. A. Glandt, H. K. Toh, J. K. Gillham, R. F. Boyer, *J. Appl. Polym. Sci.*, 20, 1277 (1976)

(中村茂夫)

二フッ化鉛 β - PbF_2 の相転移

PbF_2 には2つの相が存在し、市販の粉末は常温常圧で準安定な斜方晶の α 相である。この α 相を約350℃以上に加熱すると結晶構造は CaF_2 型の立方晶となり、冷却しても再び α 相に戻ることはない。これが安定相の β - PbF_2 である¹⁾。 β - PbF_2 のイオン伝導度は融点(1102 K)より数百度低い約750 Kで液体に匹敵するほどの大きな値を示すようになり、融点での伝導度の変化は極めて小さい²⁾。また電流を担うのはほとんどすべて F^- イオンである¹⁾。

最近Calvet型双子マイクロカロリーメーターを用いこの物質のエンタルピー測定がなされた³⁾。カロリーメーターを986 Kで動作させ測定した結果は図1に伝導度 σ とともに示した通りである。700 K付近で見られる相変化は点線で表わされるような一次転移と考えるより、実線のようなゆるやかな転移(diffuse transition)と見なす方が妥当である。 $C_p - \ln T$ プロットから求められた転移エンタルピーは 16.5 kJ mol^{-1} で、融解エンタルピー 16.4 kJ mol^{-1} とほぼ等しい。これに対し相転移のない PbCl_2

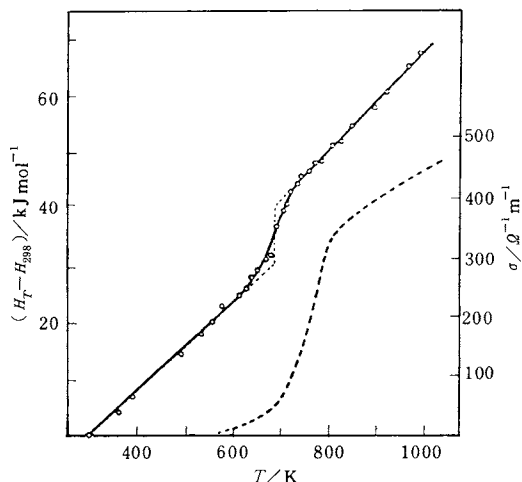


図1 PbF_2 のエンタルピー(実線)
破線はイオン伝導度

(α - PbF_2 と同じ結晶構造)の融解エンタルピーは 31.5 kJ mol^{-1} である。

いくつかのアルカリ土類金属のハロゲン化物について融解エンタルピーを比較のため表示したが、これから明らかなように、 CaF_2 型結晶構造をもつものの融解エン

化合物	$\Delta S_m / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$	結晶構造
CaF_2	17.6	CaF_2 型(立方晶)
CaBr_2	28.7	CaCl_2 型(斜方晶)
SrCl_2	14.2	CaF_2 型(立方晶)
BaBr_2	28.2	PbCl_2 型(斜方晶)

タルピーが他のものの約半分である。またこの2つだけが融点以下でdiffuse transitionを示し、液体と同程度の大きな伝導度をもつようになることが知られている⁴⁾。以上の類似性から、 β - PbF_2 においても他の CaF_2 型イオン結晶と同じく、 F^- イオンの副格子が温度の上昇とともに徐々に無秩序になる(融解する)ことが予想される。

これとは別に相転移温度の圧力依存性がDTAにより決定された⁵⁾。一次転移に比べDTAシグナルは非常に小さく、またその形も各回で異なっていたにもかかわらず、転移開始時の温度は $\pm 2 \sim 3 \text{ K}$ の不確定さで求められ、温度上昇時と下降時での値の違いは5 K以内であった。この温度を転移点とし図示したのが図2である。圧力とともに転移点の増加する傾向は SrCl_2 と同じであり、 CaF_2 とは逆であるが、これに関する詳細な議論はまだなされていない。

固体電解質の1つである β - PbF_2 の相転移に関連した熱測定の文献を紹介したが、 CaF_2 型結晶以外でも、たとえば RbAg_4I_5 の二次転移点近傍における臨界指数が

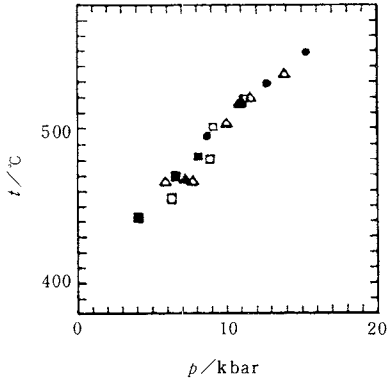


図2 β - PbF_2 の高压下における転移温度。異なる記号は異なる測定を示す(白抜きは加圧時、黒塗りは減圧時の測定値)

AC カロリメトリーにより求められ、この転移が Ising-like であることが示されている⁶¹⁾。

文 献

- 1) J. H. Kennedy, R. Miles, J. Hunter, *J. Electrochem. Soc.* 120, 1441 (1973)
- 2) C. E. Derrington, M. O'Keeffe, *Nature Phys. Sci.* 246, 44 (1973)
- 3) C. E. Derrington, A. Navrotsky, M. O'Keeffe, *Solid State Commun.* 18, 47 (1976)
- 4) C. E. Derrington, A. Lindner, M. O'Keeffe, *J. Solid State Chem.* 15, 171 (1975)
- 5) W. Klement, Jr., *J. Phys. C: Solid State Phys.* 9, L333 (1976)
- 6) F. L. Lederman, M. B. Salamon, H. Peisl, *Solid State Commun.* 19, 147 (1976)

(神本正行)

第5回国際熱分析会議発表論文

会告欄にも記載されているように、8月に開催される国際熱分析会議で発表される予定の論文が出揃った。各 Section への分類は、プログラム委員会で最終的に決めているが、その分布を国内外で比較してみると、下表のようになり、興味深い。Section No.6では、日本からの発表がきわめて多い。これは、日本の特殊性を考慮して設けられたものであるから一応除外してみても、Section No.1, 3は日本の割合が高く、Section No.4, 5では外国の割合が高い。この傾向は Section No.5で著しく、熱分析技法の応用科学分野への利用が、日本に比し、外国でとくに進められている様子が明らかである。

Section	日 本	外 国
1	17	13
2	14	30
3	14	17
4	3	7
5	6	17
6	18	6
計	72	90

外国からの90件の発表を国別でみると、ソ連20件、米国15件、ハンガリー10件、西独7件、伊6件、英国、スペイン各5件、スイス、インド各4件、オランダ、東独、ポーランド、リビヤ各2件、チェコ、ブルガリヤ、イスラエル、エジプト、シンガポール、韓国各1件となっている。英国の5件の中には、オーストラリア人の英国滞在中の発表とみなされるものが1件含まれていることを考慮すると、日本を含めて21か国からの参加が得られたこととなる。ソ連の中には、シベリアからのものがかなりの数含まれており、日本で開催される特色の一つとなっている。また、前回開催国であったハンガリーから10件の発表があったことは、この国の熱分析への傾倒の深さを示していると言えよう。これに対し、Le Chatelier, Duvalを生んだフランスからの発表がないことがさびしい。中国を初め、多数のアジア諸国からの発表が期待されたが、アジア諸国からの発表は、韓国人の日本での研究の発表を除くと、インドとシンガポールの計5件に止まった。この点で、参加者の国別分布がどのようになるか、興味深い。