

# 高分子ガラスのエンタルピー緩和

吉田 博久\*

(昭和61年7月25日受理)

## Enthalpy Relaxation of Polymeric Glasses

Hirohisa Yoshida

The excess enthalpy of polymeric glasses was determined by the use of a differential scanning calorimeter (DSC). The obtained values of excess enthalpy were used for analyzing the enthalpy relaxation process. From the relationship between enthalpy relaxation time and excess enthalpy, the relaxation times at zero ( $\tau_0$ ) and infinite ( $\tau_\infty$ ) annealing time were obtained. At glass transition temperature ( $T_g$ ), the activation energy calculated from  $\tau_\infty$  showed a good agreement of that from WLF equation. In order to compare the rate of enthalpy relaxation, the relaxation time at half of initial excess enthalpy ( $\tau_{1/2}$ ) was employed. The effects of primary and secondary structures on the enthalpy relaxation process of polymeric glasses were analyzed quantitatively. It was concluded that the enthalpy relaxation in polymeric glasses proceeded as a result of a cooperative segmental motion of a few or less than 10 repeating units. The effect of enthalpy relaxation on the physical properties of polymeric glasses were estimated. The mechanical properties of polymeric glasses, such as Young's modulus, tensile strength and the deformation form were found to be affected by the molecular mobility and the deformation rate. It was found that the diffusion process was affected by the enthalpy relaxation of polymeric glasses, due to the control of molecular mobility and the stability of glassy structure which occurred with enthalpy relaxation.

### 1. はじめに

材料をガラス状態で長時間使用すると、エンタルピー緩和や体積緩和により、材料の物性が変化することがある。これらの緩和はガラスが熱力学的に非平衡状態にあるためである。高分子材料は、ガラス転移温度( $T_g$ )が無機材料に比較して低い、これらの緩和現象が物性におよぼす影響は大きい。高分子材料が種々の機能を要求されている昨今、今までは無視することのできた遅い緩和現象の物性に対する影響が問題となってきた。同時に、長時間経過後における材料の物性変化の予測をどの様に行なうかも重要な課題となってきた。高分子のエンタルピー緩和や体積緩和がどのような分子運動によって起こる

のかを推定し、また緩和に影響を及ぼす要因を検討することは、材料設計の点からも重要である。

ガラス状態の緩和過程は、各熱処理温度における体積あるいは、エンタルピーの時間変化を測定することによって解析される。体積緩和過程に関する研究は、ディラトメトリーによるデータから詳細な検討が行なわれており、緩和の非対称性などが見い出されている<sup>1,2)</sup>。体積緩和過程の解析は、従来自由体積理論と結びついた議論がされ、実際にいくつかの定量的な解析の試みが行なわれてきた<sup>3-6)</sup>。しかし、ディラトメトリーによる測定では、試料とガラス間の熱伝導率が低いために真の値を求めるとまでに時間遅れが生じ、比較的速い緩和過程を取り扱う場合には不都合である。さらに、緩和過程に及ぼす一連の構造因子を検討するためには、測定のための時間がかかりすぎる欠点がある。

ディラトメトリーの欠点を克服するためには、示差走査熱量計(DSC)は、昇温速度の直線性、感度、時定数などの点で他の測定法に比較して優れている<sup>7)</sup>。また、

\* 東京都立大学工学部工業化学科：東京都世田ヶ谷区深沢2-1-1 〒158

Department of Industrial Chemistry  
Tokyo Metropolitan University  
2-1-1 Fukazawa, Setagaya-ku, Tokyo, 158 Japan

マイクロコンピュータの導入によって比熱容量 ( $C_p$ ) 計算などの処理能力も向上し、多数の試料の測定を行なうためには好都合の装置である。緩和過程の解析のためには、エンタルピーの絶対値を求める必要はなく、緩和前後のエンタルピー差を、DSC測定によって得られる  $C_p$  の温度積分から計算できればよい。入力補償型 DSC を用いた  $C_p$  測定については、本誌でもくわしく述べられている<sup>8)</sup>。DSCによるエンタルピー緩和の解析は、多くの研究者によって行なわれてきてはいるが<sup>9~16)</sup>、緩和過程に影響を及ぼす要因を系統的に検討した例は少ない。ここでは、高分子のエンタルピー緩和過程の DSC による測定法、ならびに緩和過程に影響をおよぼす種々の要因について述べる。

2. 過剰エンタルピー量の評価

ガラス転移付近でのエンタルピーの温度変化を模式的に、Fig. 1 (a) に示す。急冷ガラスの昇温時におけるエンタルピー変化は実線 a-e の様になり、 $T_g$  以上の温度では、実線 e-f で示される液体のエンタルピー変化になる。 $T_g$  以上の温度ではエンタルピーや体積などの熱力学量は圧力 ( $P$ ) と温度 ( $T$ ) のみで決定される。この温度領域では、非晶性高分子は液体状態であり、圧力と温度の変化によって直ちに平衡状態へ到達すると考えられる。 $T_g$  以下の温度 ( $T_a$ ) における熱処理にともなって、急冷ガラスのエンタルピーは平衡状態の値へと減少する。この平衡状態の値は、液体状態におけるエンタルピー変化を  $T_g$  以下に外挿することにより得られる点線 c-e で示される。熱処理されたガラスのエンタルピー変化は鎖線 b-e で示され、 $T_g$  以上では液体の値まで急に回復する。

Fig. 1 (b) には (a) のエンタルピー変化に対応した急冷ガラスならびに熱処理ガラスの DSC によって得られた  $C_p$  の変化を模式的に示した。急冷ガラスでは、 $T_g$  において実線で示したような  $C_p$  のジャンプのみが観察され

る。しかし、熱処理ガラスでは鎖線で示した様に比熱のジャンプだけではなくピークも観察される。この比熱のピークは  $T_g$  におけるエンタルピーの急激な回復に対応している。

等温熱処理によって生じるエンタルピー緩和過程を説明するには、平衡状態からのエンタルピー差 (過剰エンタルピー) を関数として用いるのが便利である。DSC を用いて過剰エンタルピー量を評価する方法<sup>12,16)</sup> はいくつか提案されている。Petrie<sup>12)</sup> は、ガラス転移領域で観察される熱処理ガラスの吸熱ピークと、液体状態の比熱変化を外挿したベースラインで囲まれる面積から緩和エンタルピー量を計算した。この方法で得られた値は、未熱処理ガラスのエンタルピーを実際よりも小さく見積もっているため、誤差を含んでいる。Ott<sup>16)</sup> は、Petrie の方法で得られた緩和エンタルピー量に含まれる誤差を補正する方法を示したが、 $C_p$  の温度依存性を考慮していないためにあまり適当な方法とはいえない。Lagasse<sup>16,17)</sup> は、熱処理温度から  $T_g$  以上の温度までの DSC の昇温測定中に得られる出力から、直接試料のエンタルピー差を求める方法を示した。Lagasse の方法は、試料の  $T_g$  が室温付近、あるいは室温以下である場合、そのままでは適応が困難になるが、我々は本質的にはこの方法と同様な方法で過剰エンタルピー量を評価した<sup>18)</sup>。

Fig. 1 (a) でガラス a は過冷却状態より一定速度 (例えば 10 K/min) で冷却したガラス (急冷ガラス) であるとす。ガラス a の持つ過剰エンタルピー量 ( $\Delta H_0$ ) は

$$\Delta H_0 = \Delta C_p (T_g - T_a) \tag{1}$$

で示される。ここで  $\Delta C_p$  は  $T_g$  における液体状態とガラス状態の比熱の差である。熱処理中に減少したガラスのエンタルピー (緩和エンタルピー) は、

$$\Delta H_d = \int_{T_a}^{T_f} C_{p_a}(T) dT - \int_{T_a}^{T_f} C_{p_0}(T) dT \tag{2}$$

となる。ここで  $C_{p_a}(T)$ 、 $C_{p_0}(T)$  は各々熱処理ガラスと急冷ガラスの比熱の温度変化である。 $\Delta H_d$  は両者のガラスの DSC 曲線を  $T_a$  から  $T_f$  の温度領域で積分して求めることができる。最終的に  $T_a$  で時間  $t$  だけ熱処理した試料の過剰エンタルピー量 ( $\Delta H_t$ ) は、

$$\Delta H_t = \Delta H_0 - \Delta H_d \tag{3}$$

で示される。

具体的に過剰エンタルピー量を求める方法を述べる。ポリスチレン ( $M_w : 1 \times 10^6$ ,  $M_w/M_n : 1.8$ ) を 433 K, 40 kg/cm<sup>2</sup> で加圧しフィルムに成型したものを試料とした。試料は打ちぬき器を用いてアルミパンの大きさにした。厚さは、約 0.4~0.5 mm 重量は 10~15 mg である。試料重量は 1/100 mg まで測定した。Perkin Elmer 社製 DSC II 型を用いて 10K/min の昇温速度で得られ

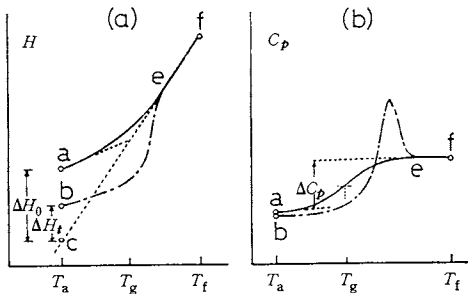


Fig. 1 Schematic representations of temperature dependence of the enthalpy (a) and the corresponding specific heat capacity (b) of quenched (solid line) and annealed (dashed line) glasses at a constant heating rate.

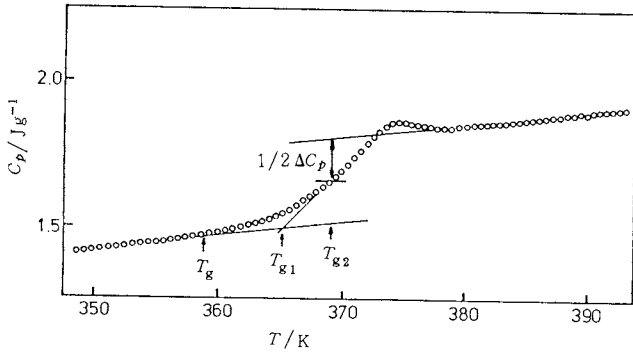


Fig. 2 Relationship between heat capacity and temperature for quenched polystyrene.

$T_g$  付近の  $C_p$  の変化を Fig. 2 に示す。試料は熱履歴を消去するために 390 K まで昇温し、その後 10 K/min で 330 K まで冷却した。ここで問題になるのは  $T_g$  の決定法である。一般に DSC 曲線から  $T_g$  を決定するには、ガラス状態の比熱変化を外挿した線とガラス状態での比熱の slope の外挿線との交点の温度 ( $T_{g1}$ ) とする場合と液体状態とガラス状態の  $C_p$  の差  $\Delta C_p$  が半分になる温度 ( $T_{g2}$ ) とする場合とがある。いずれの場合も一定の昇温速度で得られた値であるが、エンタルピー緩和現象を考える場合には、 $T_g$  の昇温速度依存性を考慮しなくてはならない。エンタルピー緩和の生じる温度領域は準静的な  $T_g$  以下の領域である。例えば Fig. 2 の試料を 365 K で熱処理しても、緩和は観測されない。緩和が観測されるのは 359 K 以下の温度領域であり、これはガラス状態の比熱のジャンプの立ち上がりの温度とほぼ一致する。このポリスチレン試料では、 $T_g$  を 359 K、 $\Delta C_p$  を 0.364 J/g とした。

この試料を 345 K で種々の時間熱処理した場合の、 $C_p$  変化を Fig. 3 に示す。熱処理時間が長くなるにともない、緩和エンタルピー量が増加している。100 時間熱処理の試料は他よりも、ガラス状態での  $C_p$  はやや小さくなっているが、他の試料はいずれも 359 K では同じ値を示している。比熱のピークが現われた後、再び  $C_p$  が同じ値を示すのは  $T_g$  よりも 20 K 程高い温度である。各熱処理温度 ( $T_a$ ) から 390 K ( $T_f$ ) まで昇温して得られた熱処理ガラスと、急冷ガラスの DSC 曲線は  $T_a$  と  $T_f$  で同じ値を示し、重ね合わせることができる。この両者の DSC 曲線で囲まれる面積を重量法により求め、熱量を計算した。この値が緩和エンタルピー量である。温度ならびに熱量補正には、インジウム (純度 99.99%) を用いた。

この方法で得られた過剰エンタルピー量は、同じ熱処理条件での 5 回の異なる測定において、誤差は 5% 以内で求めることができる。再現性の良い実験値を得るため

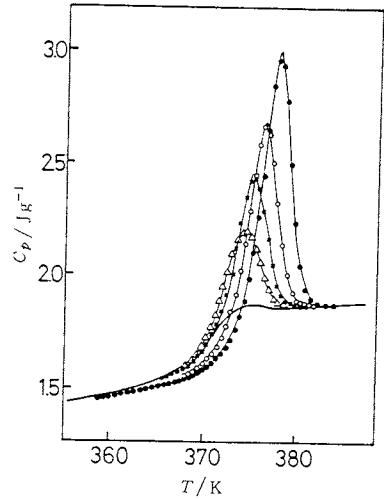


Fig. 3 Heat capacity changes with temperature for annealed polystyrene. Samples were annealed at 345 K for 1 ( $\Delta$ ), 6 ( $\blacksquare$ ), 20 ( $\circ$ ) and 100 hrs ( $\bullet$ ) after cooled from 390 K at 10 K/min.

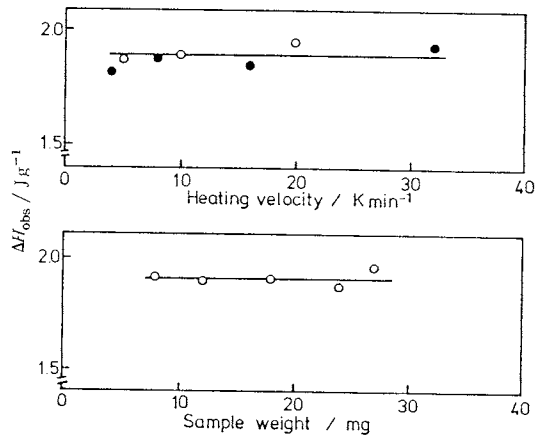


Fig. 4 Effect of heating velocity and sample weight on the obtained enthalpy. The values were obtained by the use of Perkin Elmer DSC 1B ( $\bullet$ ) and DSC II ( $\circ$ ).

には、エンタルピー量の測定にさきだち、試料の熱履歴を完全に消去する必要がある。ポリスチレンなどの非晶性高分子では、 $T_g$  よりも 30 K 高い温度まで昇温することにより熱履歴は消去される。その後は新たな熱処理が開始されるので、 $C_p$  測定までの熱履歴は熱処理時間を除いて、すべて同一にしなくてはならない。DSC を用いて緩和エンタルピー量を求める場合には、得られる値は昇温速度および試料重量によって影響を受ける<sup>14)</sup>。過

剰エンタルピー量におよぼす昇温速度と試料重量の影響を Fig. 4 に示す。試料は 335 K で 100 時間熱処理したポリスチレンである。昇温速度依存性は試料重量 15.27 mg で測定した。試料重量による影響は昇温速度 10 K/min で測定した。試料重量の上限は試料パンの大きさによって制限され、また下限は昇温速度と装置の感度によって制限される。昇温速度 10 K/min の測定では、試料重量が 8 mg 以下になると誤差が生じる。試料中の温度分布や装置の感度などを考慮すると、試料重量 10~20 mg ならびに昇温速度 10~20 K/min が適当な条件であると思われる。

3. エンタルピー緩和過程の解析

Kovacs<sup>1~4)</sup> は高分子ガラスの体積緩和を解析し、その緩和時間は温度だけでなく自由体積に依存するとした。さらに、Goldstein<sup>19)</sup> は塩化亜鉛の体積緩和を測定し、緩和過程を緩和時間の分布によって説明した。一方、Doolittle<sup>20)</sup> によればミクロブラウン運動の緩和時間は自由体積に関係しており、また Adam<sup>21)</sup> は緩和時間は温度とコンフィギュレーションエントロピーの関数であることを示した。これらの理論から、足立<sup>8)</sup> は緩和時間は温度だけでなく内部状態に依存すると仮定し、体積緩和過程を解析した。体積緩和過程が何人かの研究者によって検討されているのに対し、高分子ガラスのエンタルピー緩和の検討は少なく<sup>11, 12)</sup>、適切な緩和過程の解析方法がない。さらにエンタルピー緩和と体積緩和とは似た現象であるが、必ずしも同一の過程として取り扱うことはできない<sup>22, 23)</sup> と考えられる。

ポリスチレンの過剰エンタルピー量の熱処理時間によ

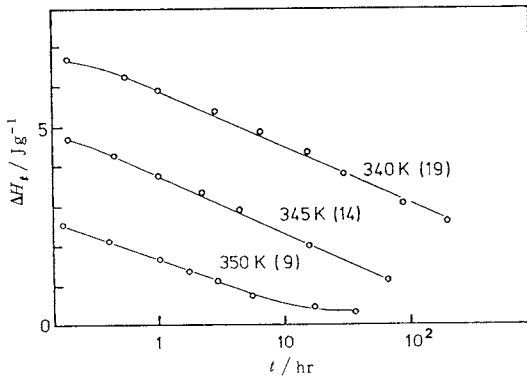


Fig. 5 Relationship between excess enthalpy and annealing time for polystyrene. Numbers show annealing temperatures. Difference between glass transition temperature and annealing temperature was shown in parentheses.

る変化を Fig. 5 に示す。図中の数字は熱処理温度を示し、カッコ内の数字は  $T_g$  と熱処理温度との差を示す。この図から、エンタルピー減少率  $(\Delta H_t / \Delta H_0)$  の対数を熱処理時間に対して示したのが Fig. 6 である。エンタルピー緩和過程では、エンタルピーの減少率の変化は時間に対して直線ではなく熱処理時間に依存しており、この緩和過程は単一緩和時間では記述できない。Fig. 5 から得られる過剰エンタルピーの緩和速度を熱処理時間に対してプロットしたのが Fig. 7 である。傾きが -1 より小さい直線関係を示して、緩和速度は熱処理時間とともに変化する。体積緩和過程<sup>6)</sup> でも、高分子ガラスの  $T_g$  付近における緩和過程は時間とともに緩和時間が変化する過程であることが知られている。この緩和過程の時間依

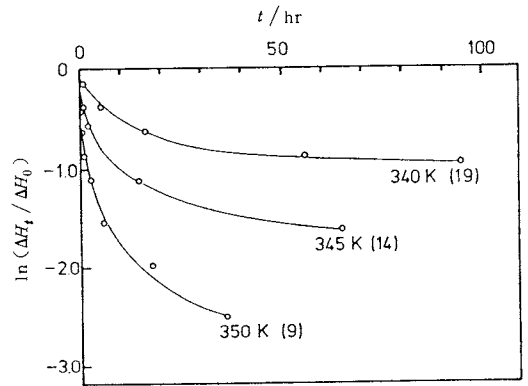


Fig. 6 Variation of  $\ln(\Delta H_t / \Delta H_0)$  with annealing time for polystyrene. Numbers show annealing temperatures. Difference between glass transition temperatures and annealing temperature was shown in parentheses.

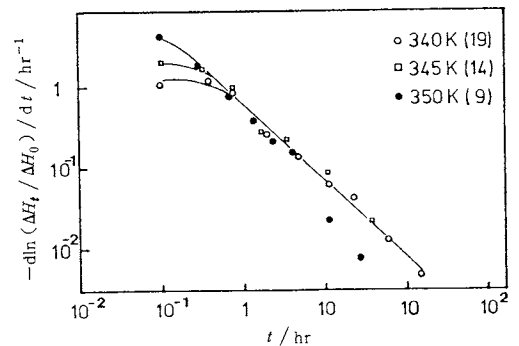


Fig. 7 Changes of enthalpy relaxation rate with time for polystyrene. Numbers show annealing temperatures. Difference between glass transition temperature and annealing temperature was shown in parentheses.

存性を、指数関数で解析する方法が用いられるが<sup>6)</sup>、初期ならびに平衡状態に近い緩和過程を十分に記述できない。

そこで、エンタルピー緩和過程の緩和時間を次式で定義する。

$$d\Delta H_t/dt = -\Delta H_t/\tau(t) \quad (4)$$

ここで  $\tau(t)$  は緩和時間、 $\Delta H_t$  は熱処理時間  $t$  におけるガラスの過剰エンタルピー量である。時間  $t$  における緩和時間を、エンタルピーの減少率から関式的に求める。すなわち時間  $t$  における緩和時間は、

$$1/\tau(t) = -d \ln(\Delta H_t/\Delta H_0)/dt \quad (5)$$

で計算される。ここで  $\Delta H_0$  は、熱処理前のガラスの過剰エンタルピー量である。各熱処理温度での測定値から計算された緩和時間を、過剰エンタルピーに対してプロットしたのが、Fig. 8 である。各温度での緩和時間の値は、多少のバラツキは見られるが直線関係がある。各温度でこの直線を外挿し、 $\Delta H_t = 0$ 、 $\Delta H_t/\Delta H_0 = 0.5$ 、ならびに、 $\Delta H_t = \Delta H_0$  の時の緩和時間、 $\tau_{(\infty)}$ 、 $\tau_{(1/2)}$ 、 $\tau_{(0)}$  を得た。図中に白丸で示したのが  $\tau_{(1/2)}$ 、 $\tau_{(0)}$  である。 $T_g$  をエンタルピー緩和時間が異なる高分子間で比較する場合の基準温度として、外挿から得られた三種類の緩和時間  $\tau_{(\infty)}$ 、 $\tau_{(1/2)}$ 、 $\tau_{(0)}$  を  $T_g - T_a$  (K) に対して Fig. 9 に示す。両者から得られたすべての緩和時間は、熱処理を行なった温度範囲内で良い直線関係を示した。これらの三種類の緩和時間、 $\tau_{(0)}$ 、 $\tau_{(1/2)}$ 、 $\tau_{(\infty)}$  は、各々異なるガラス状態における分子運動の緩和時間と考えられる。すなわち、 $\tau_{(0)}$  は一定速度で各温度まで冷却した熱処理前のガラス状態での値であり、 $\tau_{(\infty)}$  は各温度での平衡状態すなわち過冷却液体状態に極めて近いガラス状態での値を示す。 $\tau_{(1/2)}$  は熱処理前のガラスが最初に持っていた過剰エンタルピーが半分減少したガラス状態の緩和時間である。

各緩和時間の直線関係を  $T_g$  まで外挿すると、各状態の  $T_g$  での緩和時間の値が推定される。 $T_g$  における  $\tau_{(0)}$ 、 $\tau_{(1/2)}$ 、 $\tau_{(\infty)}$  は、各々  $7 \times 10^{-2}$ 、 $9 \times 10^{-2}$ 、 $1.6 \times 10^{-1}$  時間となる。これらの値は、他の方法によって測定される  $T_g$  における緩和時間<sup>24, 25)</sup> と良い一致を示す。また、 $T_g$  における  $\tau_{(0)}$  と  $\tau_{(\infty)}$  とから得た値の差は、 $T_g$  における分子鎖のミクロブラウン運動の緩和時間分布と考えられる。一方、 $T_g$  以外の温度における  $\tau_{(0)}$  と  $\tau_{(\infty)}$  の値の幅は、各温度における緩和時間の分布の外に、緩和の非線形性、すなわち、熱処理時間ともなうガラス状態の変化による緩和時間の変化を反映している。測定値より直接得られる緩和時間  $\tau_{(1/2)}$  は、各温度における分子運動の緩和時間を代表する値と考えられる。従って、 $\tau_{(1/2)}$  の値をその温度における緩和時間を代表する値として取

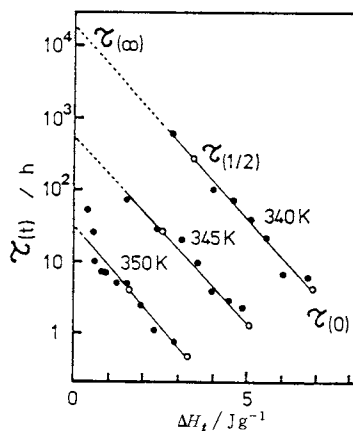


Fig. 8 Relationship between relaxation time and excess enthalpy for polystyrene. Open circles show the expected value of  $\tau_{(0)}$  and  $\tau_{(1/2)}$ .

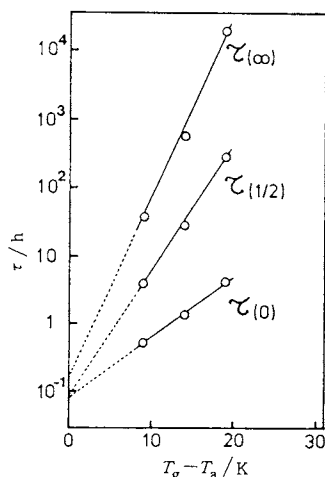


Fig. 9 Normalized plots of enthalpy relaxation times for polystyrene.  $T_g$  and  $T_a$  are glass transition temperature and annealing temperature, respectively.

り扱う。

緩和時間の温度依存性を検討するために、 $\tau_{(0)}$ 、 $\tau_{(1/2)}$ 、 $\tau_{(\infty)}$  を温度の逆数に対してプロットしたのが Fig. 10 である。緩和時間はアレニウス型の温度依存性を示し、次式で示される。

$$\tau^{-1} = A \exp(-Ea^*/RT) \quad (6)$$

ここで、 $Ea^*$  は見かけの活性化エネルギーである。各緩和時間の (6) 式より得られる見かけの活性化エネルギーの値は  $\tau_{(0)}$  からは  $212.4 \text{ KJ/mol}$ 、 $\tau_{(1/2)}$  からは  $426.2 \text{ KJ/mol}$ 、 $\tau_{(\infty)}$  からは  $625.3 \text{ KJ/mol}$  である。 $\tau_{(0)}$  から得

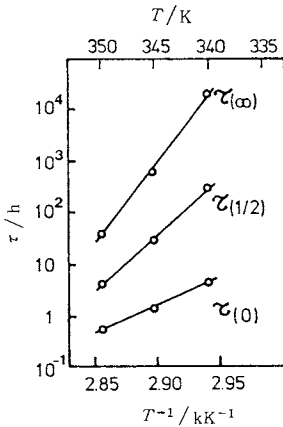


Fig. 10 Arrhenius plots of enthalpy relaxation times for polystyrene.

られる活性化エネルギーの値は、液体状態から一定速度で冷却した時に生成するガラス状態における、緩和時間の温度依存性を示す。また  $\tau_{(1/2)}$  から求められる活性化エネルギーは、各温度における過剰エンタルピーが半減したガラス状態における緩和時間の温度依存性を示している。一方、 $\tau_{(\infty)}$  から得られる活性化エネルギーの値は、過冷却液体状態における主鎖のミクロブラウン運動の緩和時間の温度依存性を示している。

通常のタイムスケールで測定される  $T_g$  以上の温度領域における、過冷却液体状態の高分子の粘弾性的性質の温度依存性は、シフトファクター:  $a_T(T)$  であらわすことができる。シフトファクター,  $a_T$  は、WLF式<sup>26,27)</sup>によって次の様に示される。

$$\log a_T = -C_1(T - T_s) / (C_2 + T - T_s) \quad (7)$$

ここでシフトファクター,  $a_T$  は、次式で定義される。

$$a_T = \eta_T / \eta_{T_s} = \tau_T / \tau_{T_s} \quad (8)$$

$\eta$ ,  $\tau$  は粘度とセグメントの緩和時間を示し,  $T_s$  は基準温度である。 $T_g$  を基準温度としたWLF式では、多くの非晶性高分子に対して同一の  $C_1$ ,  $C_2$  を与え、次式で示される。

$$\log a_T = \{-17.46(T - T_g)\} / \{51.6 + (T - T_g)\} \quad (9)$$

一方、高分子の過冷却液体状態においては、粘弾性的緩和時間に対するみかけの活性化エネルギー,  $Ea^*$ , は次式で示される<sup>28)</sup>。

$$Ea^* = Rd \ln a_T / d(1/T) \quad (10)$$

従って、WLF式が成立する温度領域では、活性化エネルギーは次式で示される。

$$Ea^* = 2.303 RC_1^g C_2^g T^2 / (C_2^g + T - T_g)^2 \quad (11)$$

一般に、活性化エネルギーの値は、温度の低下ともない急激に大きくなる。 $T_g = 359\text{K}$ における、ポリスチレ

ンの(11)式より計算される活性化エネルギーの値は835 KJ/molとなる。この値は、 $T_g$ 以下の温度における平衡状態での緩和時間,  $\tau_{(\infty)}$  から計算される活性化エネルギーとはほぼ一致する。 $\tau_{(\infty)}$  から得られる活性化エネルギーの値は、 $T_g$ 以上の温度領域での過冷却液体状態における、ミクロブラウン運動の緩和時間の温度依存性を記述しているWLF式を、 $T_g$ 以下の仮想的な平衡状態にまで拡張することが可能なことを示している。

#### 4. エンタルピー緩和過程に影響をおよぼす種々の要因

上記の方法を用いて高分子ガラスのエンタルピー緩和過程に対する化学構造<sup>18)</sup>, 分子量<sup>33)</sup>, 立体規則性<sup>34)</sup>などの一次構造と水素結合<sup>35)</sup>, 低分子量<sup>36)</sup>の影響を検討した。

高分子のエンタルピー緩和現象は主鎖のセグメント運動にもとづくガラス転移温度と、側鎖の運動あるいは主鎖の局所緩和にもとづく $\beta$ 緩和温度との間の温度領域で見出されるので<sup>37)</sup>, 主鎖のセグメント運動と側鎖運動の両方に影響をおよぼすような側鎖を持つ、メタクリル酸エステル系の試料を用いて、緩和過程への側鎖の影響を検討した<sup>18)</sup>。メタクリル酸エステル系高分子では、エステル側鎖が大きくなるにともない緩和時間は長くなる。 $\tau_{(1/2)}$ の温度依存性から計算される、見かけの活性化エネルギーの値は約200~350 KJ/molであり、側鎖の回転運動(80 KJ/mol)<sup>38)</sup>や主鎖の局所緩和(180 KJ/mol)<sup>39)</sup>の場合よりも大きい。このことからエンタルピー緩和過程をもたらす分子運動は、側鎖によるものではなく主鎖が関係したものであることが想定される。

メタクリル酸メチルのオリゴマーならびにポリマーを用いてエンタルピー緩和過程におよぼす分子量の効果を検討した<sup>33)</sup>。高分子ガラスの緩和時間は分子量の増加にともない長くなり、臨界分子量以上では一定の値を示した。緩和時間の臨界分子量は $T_g$ のそれに比較して一桁程度小さい。このことから緩和過程はガラス転移現象と同様の分子運動にもとづいてはいるが、そのセグメント運動の規模はガラス転移現象の場合よりも小さいと予想される。

高分子中に分散した剛直な低分子量物が高分子ガラスの緩和過程におよぼす影響をポリスチレン-分散染料系で検討した<sup>36)</sup>。 $T_g$ が低分子濃度の増加により低下するのに対し、緩和時間は低分子濃度が増加するにともなって長くなる。一定の濃度では低分子の長さが長いほど、 $T_g$ は低下し緩和時間は長くなる。高分子の緩和過程は自由体積理論のみでは説明されず、低分子物と高分子間の相互作用の影響を考慮する必要があることを示唆している。

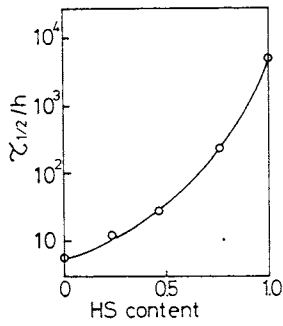


Fig. 11 Apparent enthalpy relaxation time of poly(styrene-co-hydroxystyrene) plotted against hydroxystyrene (HS) content.

スチレン(S)とその誘導体である4-ヒドロキシスチレン(HS)の共重合体は、組成比を変化させることによって、分子間水素結合間隔を変化させることが可能である<sup>40~42)</sup>、組成比の異なるS-HS共重合体を用いて緩和過程におよぼす水素結合の影響を検討した<sup>35)</sup>。Fig. 11に、各試料の過剰エンタルピーが半減した時の緩和時間、 $\tau_{(1/2)}$ 、をHS組成に対して示す。測定は同じ $T_g - T_a = 14$ Kで行なわれているにもかかわらず、試料間における緩和時間の差は大きい。HS成分が50%以下の試料では、緩和時間の変化はわずかであるが、50%以上になると緩和時間の変化は著しい。HS成分の増加にともなう緩和時間の増加は、水素結合の形成によるものである。水素結合の数の増加にともない、 $T_g$ は直線的に増加するが<sup>40)</sup>、緩和時間は指数関数的に増加する<sup>35)</sup>。全ての繰り返し単位に水素結合が形成される場合、高分子ガラスの緩和は測定されない。しかし少量の吸着水によって水素結合が切断されると緩和が観察される。水素結合がランダムに形成した場合、48%共重合体の平均水素結合間隔は繰り返し単位約8個と計算される。HS成分が50%以上の試料では、繰り返し単位8個以上の規模の分子運動は、水素結合に阻害されてほとんど起こらないと考えられる。従って、水素結合間距離から予想される緩和過程のセグメント運動の長さは繰り返し単位数個から10個程度と予測した。

アタクチックポリメタクリル酸メチル(a-PMMA)、アイソタクチックポリメタクリル酸メチル(i-PMMA)ならびにシンジオタクチックポリメタクリル酸メチル(s-PMMA)を用いて緩和過程への立体規則性の影響を検討した<sup>34)</sup>。Fig. 12に示す様に、エンタルピー緩和過程は立体規則性によって異なる。すなわちアイソタクチック( $T_g = 317$ K)試料はアタクチック試料( $T_g = 376$ K)に比較し、 $T_g$ は低いが緩和時間は長くなる。これは主鎖の分子内回転運動が側鎖の立体障害によって阻害さ

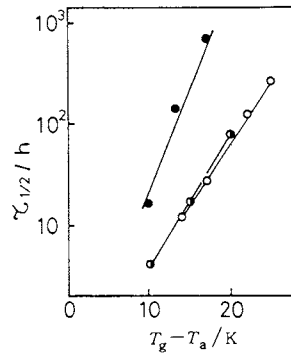


Fig. 12 Enthalpy relaxation time plotted against  $T_g - T_a$  for atactic (○), syndiotactic (○) and isotactic (●) poly(methyl methacrylate).

れるのと、立体規則性によって形成されるヘリックス構造が緩和過程に影響しているためと考えられる。

以上の緩和過程に対する一次構造と低分子物の影響から考えて、高分子ガラスの緩和過程は、ガラス転移における主鎖のセグメント運動よりも規模は小さいが、同様のセグメント運動に起因している。そのセグメント運動の大きさは繰り返し単位数個から10個程度で、主に主鎖の内部回転運動が関係していると考えられる。

### 5. エンタルピー緩和と物性との関係

高分子が $T_g$ 以下の温度で熱処理を受けると、その力学的性質が影響を受けることは、Physical Aging<sup>37, 43)</sup>として知られている。Struik<sup>37)</sup>は長時間クリープの測定結果をクリープ曲線のシフトファクターに熱処理時間依存性を考慮して検討した。同様な解析は応力緩和現象にも試みられている<sup>44)</sup>。クリープや応力緩和といった微小な歪に対する応答のみではなく、引っ張り強度<sup>45)</sup>、降伏<sup>46)</sup>、ずり弾性率<sup>47)</sup>などのマクロな現象でもエンタルピー緩和の影響を受ける。一般にはエンタルピー緩和が進行すると引っ張り強度や初期弾性率は増加するが破断歪は減少する。これはエンタルピー緩和によって主鎖の分子運動の緩和時間が長くなったことと対応しており、たとえばFig. 13に未熱処理と343Kで230時間エンタルピー緩和させたポリスチレンの初期弾性率( $E$ )を引っ張り速度に対して示す<sup>48)</sup>。引っ張り速度が遅く変形が緩和時間と同様な早さで起こると熱処理の差が明確に現われるのに対し、引っ張り速度が早く変形が緩和時間よりはるかに早く起こると差はなくなる。高分子ガラス中に水酸基などの分子間相互作用を増加させる様な置換基を導入すると、緩和過程は阻害され力学的特性は長期にわたり安定な値を示す<sup>49)</sup>。延伸試料等で観察される様に<sup>50)</sup>、

高分子ガラスの緩和過程を一次構造あるいは高次構造で制御することによって力学的性質を長時間安定させることができる。

エンタルピー緩和現象は力学的性質だけではなく高分子の他の物性にも影響をおよぼす。高分子への低分子の吸着<sup>61~63</sup>、拡散過程<sup>64,65</sup>は高分子ガラスの緩和過程の影響を受ける。ポリスチレンならびにスチレン-アクリロニトリル共重合体に対するエタノールの拡散過程は、Fick型の拡散過程として解析されるが、エンタルピー緩和の進行にともない拡散の起こるまでの遅れ時間は長くなり拡散係数も小さくなる<sup>66</sup>。各試料の拡散の遅れ時間を、DSC測定より求めたエンタルピー減少量( $\Delta H_d$ )に対して示したのがFig. 14で、 $T_g - T_a$  (K)の値を図中

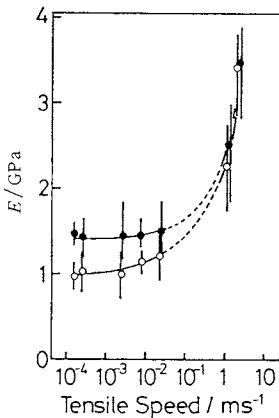


Fig. 13 Strain rate dependency of Young's modulus ( $E$ ) for original (○) and 230 hrs annealed (●) polystyrene.

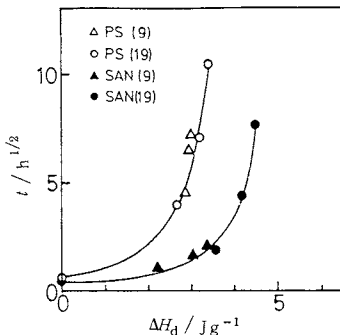


Fig. 14 Relationship between time lag ( $t$ ) and enthalpy decrease with annealing for polystyrene(PS)-ethanol and poly(styrene-coacrylonitrile) (SAN)-ethanol systems. Numbers in parentheses show difference between glass transition temperature and annealing temperature.

に示した。同種の高分子では熱処理温度が異なってもエンタルピー減少量と遅れ時間( $t$ )の間には、相関性が観察される。遅れ時間ほどではないが、拡散定数もエンタルピー現象量との間に相関性が認められた。高分子のエンタルピー緩和の進行にともない、低分子の吸着、拡散は起こりにくくなる。これはエンタルピー緩和をもたらす分子運動が拡散現象に関与している分子運動と同じ規模であるためと思われる。

## 6. 結 言

DSCを用いて高分子ガラスのエンタルピー緩和過程を解析し、緩和過程に及ぼす種々の要因を検討した結果から、繰返し単位数程度規模の主鎖の分子運動が関係していることが予測された。さらに、このような分子運動に基づく高分子の物性が、エンタルピー緩和によってどの様な影響を受けるか検討した。力学的性質や拡散現象だけでなく、高分子ガラスのエンタルピー緩和に関与するこのような小さい規模の分子運動は圧電性<sup>68</sup>、液晶形成能<sup>67</sup>、成形性<sup>69</sup>、相溶性<sup>69</sup>等の他の性質にも影響を及ぼす。高分子材料に様々な機能を持たせる場合、比較的小さい規模の主鎖の分子運動は機能を発揮する上で大きな影響を持つ。また機能性材料の長期間の安定性も十分に考慮されなくてはならない。材料のエンタルピー緩和過程を解析することは、物性値の長期予測の一つの方法として有効な手段であろう。

最後に、本稿をまとめるにあたり有益な御助言をいただいた東工大、野瀬卓平教授ならびに織高研、畠山立子博士に感謝いたします。

## 文 献

- 1) A. J. Kovacs, *J. Polym. Sci.* **30**, 131 (1958)
- 2) A. J. Kovacs, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.* **3**, 394 (1963)
- 3) J. M. Hutchinson, A. J. Kovacs, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **14**, 1575 (1975)
- 4) A. J. Kovacs, J. J. Aklonis, J. M. Hutchinson, A. R. Ramos, *ibid.* **17**, 1097 (1979)
- 5) S. Hozumi, *Polymer J.* **2**, 756 (1971)
- 6) M. Uchidoi, K. Adachi, Y. Ishida, *ibid.* **10**, 161 (1978)
- 7) E. S. Watson, M. J. O'Neill, J. Justin, N. Brenner, *Anal. Chem.* **36**, 1233 (1964)
- 8) 例えば、神本正行, 高橋義夫, 熱測定 **13**, 9 (1986)
- 9) C. R. Foltz, D. V. McKinney, *J. Appl. Polym. Sci.* **13**, 2235 (1969)
- 10) 畠山立子, 金鋼久明, 高分子化学 **27**, 713 (1970)
- 11) S. E. B. Petrie, *J. Polym. Sci., A-2* **10**, 1255 (1972)
- 12) A. S. Marshall, S. E. B. Petrie, *J. Appl. Phys.*



- 46, 4223 (1975)
- 13) S. E. B. Petrie, *J. Macromol. Sci.* **B12**, 225 (1976)
  - 14) W. Knappe, H. Ott, *Colloid Polym. Sci.* **255**, 837 (1977)
  - 15) H. Ott, *ibid.* **257**, 486 (1979)
  - 16) R. R. Lagasse, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **18**, 357 (1980)
  - 17) R. R. Lagasse, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **20**, 279 (1982)
  - 18) H. Yoshida, Y. Kobayashi, *J. Macromol. Sci.* **B21**, 565 (1982)
  - 19) M. Goldstein, M. Nakonecznyz, *Phys. Chem. Glasses* **6**, 126 (1965)
  - 20) A. K. Doolittle, *J. Appl. Phys.* **43**, 139 (1965)
  - 21) G. Adam, J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **43**, 139 (1965)
  - 22) M. Sugisaki, K. Adachi, H. Suga, S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Japan* **41**, 593 (1968)
  - 23) M. Sugisaki, H. Suga, S. Seki, *ibid.* **41**, 2586 (1968)
  - 24) O. Haida, H. Suga, S. Seki, *Proc. Japan Acad.* **49**, 191 (1973)
  - 25) O. Haida, T. Matsuo, H. Suga, S. Seki, *J. Chem. Thermodynamics* **6**, 815 (1974)
  - 26) K. Adachi, H. Suga, S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Japan* **44**, 78 (1971)
  - 27) H. Suga, S. Seki, *J. Non-Crystalline Solids* **16**, 171 (1974)
  - 28) S. Saito, *Kolloid-Z* **189**, 116 (1963)
  - 29) A. Miyake, *J. Polym. Sci.* **28**, 476 (1958)
  - 30) M. L. Williams, *J. Phys. Chem.* **59**, 95 (1955)
  - 31) M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3701 (1955)
  - 32) J. D. フェリー, 『高分子の粘弾性』, 祖父江 寛訳, 東京化学同人(1971) p. 214
  - 33) H. Yoshida, Y. Kobayashi, *Polym. Eng. Sci.* **23**, 907 (1983)
  - 34) H. Yoshida, Y. Kobayashi, *Polymer J.* **14**, 925 (1982)
  - 35) H. Yoshida, K. Nakamura, Y. Kobayashi, *ibid.* **14**, 855 (1982)
  - 36) H. Yoshida, Y. Kobayashi, *Sen-i Gakkaishi* **37**, T-458 (1981)
  - 37) L. C. E. Struik, "Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials" Elsevier, Amsterdam (1978)
  - 38) J. Heizboer, "Physics of Non-crystalline Solids" North Holland, Amsterdam (1975), p301
  - 39) E. V. Thompson, *J. Polym. Sci. A-2*, **6**, 433 (1968)
  - 40) T. Hatakeyama, K. Nakamura, H. Hatakeyama, *Polymer* **19**, 593 (1978)
  - 41) 中村邦雄, 畠山立子, 畠山兵衛, 高分子論文集 **38**, 763 (1981)
  - 42) 中村邦雄, 畠山立子, 畠山兵衛, *ibid.* **39**, 53 (1981)
  - 43) M. R. Tant, G. L. Wilkes, *Polym. Eng. Sci.* **21**, 874 (1981)
  - 44) M. Cizmecioglu, R. F. Fedors, S. D. Hong, J. Moachanin, *ibid.* **21**, 940 (1981)
  - 45) R. M. Mininni, R. S. Moore, J. R. Flik, S. E. B. Petrie, *J. Macromol. Sci.* **B8**, 343 (1973)
  - 46) C. Banwens-Crowet, J. C. Banwens, *Polymer* **27**, 709 (1986)
  - 47) J. Y. Cavaille, S. Etienne, J. Peres, L. Monnerie, G. P. Johart, *ibid.* **27**, 686 (1986)
  - 48) H. Yoshida, Y. Kobayashi, *ibid.* **24 (comm)**, 336 (1983)
  - 49) H. Yoshida, H. Kanbara, N. Takemura, Y. Kobayashi, *Sen-i Gakkaishi* **39**, T-512 (1983)
  - 50) H. Yoshida, K. Tomizawa, Y. Kobayashi, *J. Appl. Polym. Sci.* **24**, 2277 (1979)
  - 51) S. P. Chen, *Polym. Eng. Sci.* **21**, 922 (1981)
  - 52) J. M. H. Fechter, H. B. Hopfenberg, W. J. Koros, *ibid.* **21**, 925 (1981)
  - 53) S. W. Kong, G. C. Wilkes, J. E. McGrath, A. K. Banthia, Y. Mohazer, M. R. Tant, *ibid.* **21**, 943 (1981)
  - 54) H. Yoshida, R. Yoshida, Y. Kobayashi, *Sen-i Gakkaishi* **38**, T-457 (1982)
  - 55) H. Yoshida, Y. Kobayashi, *ibid.* **39**, T-146 (1983)
  - 56) Y. S. Jo, S. Tasaka, S. Miyata, Korea-Japan Joint Meeting on Textile Science and Technology (1983), p122
  - 57) 春日和行, 畠山兵衛, 畠山立子, 第21回熱測定討論会要旨集, 札幌(1985) p. 26
  - 58) 広瀬重雄, 畠山兵衛, 中村邦雄, 畠山立子, 繊維学会昭和61年度年次大会研究発表会講演要旨集, 東京(1986) p. 139
  - 59) P. H. Lindenmeyer, *Textile Res. J.* **50**, 395 (1980)