

## 第8回熱測定ワークショップ報告

—ポリマーの準安定状態を熱分析でさぐる—

第8回熱測定ワークショップが上記のタイトルで5月9日(水)日本化学会、日本分析化学会、高分子学会、繊維学会の共催でお茶の水女子大学(東京)において開催された。今回のワークショップは、熱分析装置の進歩、普及により簡単に測定データは得られるようになったが、高分子が結晶、非晶共に有し、熱履歴が物性に強く影響するなど、ポリマーの準安定状態を正しく理解し、データを正確に解析する必要があるという主旨から始まった。

谷口会長に代わって企画幹事の藤枝修子先生(お茶女大理)の挨拶で9時30分にスタートし、最初に「ポリマー準安定状態の理論的考察」というテーマで野瀬卓平先生(東工大工)から熱力学的状態の分類と状態量の理論的説明がなされ、ポリマーの熱分析は常に真の準安定状態ではない凍結状態を測定していることを認識しなければならないことを忠告された。次に「ポリマー準安定状態の実験的考察」について十時稔先生(東レリサーチセ)から、今日知られているポリマーのほとんどの平衡融点は分かっていないという話からPETの13年間の経年変化、ナイロン6の融解挙動について自分が考えていたような測定データの得られたときの感動の話まで高分子の安定状態を得ることがいかに難しいかを示された。

昼休みの後、「結晶性ポリマーと結晶化の問題」について斎藤政利先生(旭化成繊維基礎研)からセルロースのアセチル化による置換度と結晶性の違い等の問題を取り上げ、DSCによる融解挙動についてお話があった。続いて高見沢徹一郎先生(九大工)から「非晶性ポリマー(ポリマーのガラス転移)」というテーマで凍結速度とT<sub>g</sub>の関係など論理的な扱い方について詳しく説明された。次に吉田博久先生(都立大工)から「ハイドロゲル(低分子-高分子相互作用)」というテーマでヒアルロン酸ゲル中の水に3種類の状態が存在することを明かにしT<sub>g</sub>、低温結晶化、融解及び液晶相が現れ、水分率と熱履歴によりこれらの相転移が微妙に変化することを説明された。

休憩の後、前田洋治先生(織高研)から「ポリマー液晶とポリマーブレンド」というテーマでお話があり、ポリマー液晶の相転移について熱履歴が強く影響すること、さらにブレンド系の相図について条件により平衡状態が異なることを説明された。最後に橋本寿正先生(東工大工)から「ポリマー加工と熱的性質」というテーマで、ポリマーの加工条件を詳細に説明され、加工速度を考えた場合、熱分析より得られたデータでは加工条件を設定するのは非常に難しいことを訴えておられた。以上の講演の内容は、この後に詳述されるので参考にされたい。

話題提供の後、小沢丈夫先生(ダイセル化学工業)の司会により総合討論に入ったが、T<sub>g</sub>より高温側に存在するT<sub>11</sub>に話題は集中し、活発な討論も時間切れとなった。続いて行われた懇親会場でも参加者相互の情報交換が盛んに行われ非常に有意義な一日であったことと思われる。このワークショップには朝から大勢(84名)の参加者が熱心に討論に加わってくださり椅子が足りなくなる有様で今回企画したテーマが適切であり、切実な問題を抱えた人が大変多いということを知られた感じがした。

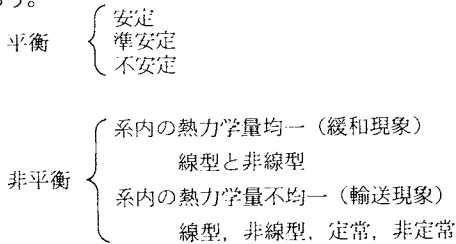
最後に、今回の大成功を納めるに当たり谷口会長、参加者、関係各位に深く感謝すると同時に、企画幹事の一人である藤枝先生の、会場の設定、学生の動員、懇親会等々多大なお骨折りの賜であることに感謝する次第であります。

(企画幹事・大妻女大家) 中村邦雄

# 1. ポリマー準安定状態の理論的考察

(東工大工)野瀬 卓平

系の状態を熱力学的に分類すると以下のように書けるだろう。



準安定状態は本来、平衡準安定状態を意味するが、広義には非平衡状態の凍結による「見掛け」の準安定状態を含めることができるだろう。ポリマー系においては、真の準安定状態ではない凍結状態である擬平衡状態の例が多く存在し、主要な問題となる。「熱」とのかかわりにおいて、この準安定状態を考えるために、まず、熱力学の基本法則を復習してみよう。

## 1.1 熱と状態量

一般に系の記述には、系を構成する粒子数に匹敵する数の変数が必要であるが、熱力学においては、平衡状態の存在の仮定の下に「独立」な変数はごく少数となる。通常たとえば、圧力  $P$ 、温度  $T$  の2変数でその状態は決まる。これが平衡の熱力学の出発点である。局所平衡を仮定しない非平衡状態ではそれらの従属変数が系の記述に必要なものとして表にあらわれてくる。この熱力学的状態量と熱とは、熱力学法則により次のように関係づけられる。

系への熱の出入り  $\delta Q$  は、仕事  $\delta W$  とともに熱力学第一法則により状態量である内部エネルギーの変化  $dE$  と  $dE = \delta Q + \delta W$  で関係づけられる。すなわち力学的平衡性を保ちながらの微小変化に対しては、不完全微分(非状態量の変化)  $\delta Q$  は完全微分量(状態量の変化)で表わされることになる。たとえば圧力  $P$  による体積 ( $V$ ) 仕事の場合には  $\delta Q = dE + PdV$  である。一方、熱力学第二法則によれば、 $\delta Q$  はまた、可逆過程で、状態量であるエントロピーの完全微分形で  $\delta Q = TdS$  と表わされる。つまり熱の出入り  $\delta Q$  は、力学的平衡条件下では状態量  $E$  と状態量から計算される仕事量とに関係づけられ、準静的(平衡状態の連続による)過程である可逆過程では、状態量  $S$  と関係づけられる。

これらのことを思い起こして、以下を考える。

## 1.2 真の平衡状態間の転移

準安定状態を含む系の平衡状態間の転移では、(1)力学的平衡下で転移するときは、熱変化  $\delta Q$  は状態量エントロピーの差として与えられ、(2)相転移点を経由しての転移では可逆過程となり  $\delta Q = TdS$  よりエントロピーも評価できる。このように真の相転移点特定できればその扱いに特別な困難はない。

## 1.3 擬平衡状態(凍結状態)と非平衡状態

ポリマーでしばしば問題となる緩和型の非平衡状態を考えよう。この場合、ある一組の  $P, T$  の下においても取り得る状態の数は無数である。凍結状態を考えるには、この無数の状態を無数の準安定状態と置き換えるのが便利である。(ただし、この状態間には一般的には相転移点が無いとする。)凍結状態はこの準安定状態とすればよい。そうすると、上と類似に(1)力学的平衡下での変化は、 $\delta Q$  はそれらの準安定状態に対応するエントロピーの差として与えられ、(2)もしある凍結状態から同じ凍結状態のまま真の平衡状態に接続させることができれば、それは可逆過程による接続となり  $\delta Q$  からエントロピーの評価も可能となる。

したがって、最も問題なのは、結局は、その状態がどのように規定されるのかという原点に戻ってくる。すなわち、完全凍結か否か、どのような変数の凍結なのか、対応する平衡状態が存在するか(平衡状態への接続)などが問題となろう。Priogine 流の書き方をすれば、秩序変数を  $\xi_i$ 、それと共役な親和力を  $A_i$  とすれば、たとえば、

$$\delta Q = TdS - \sum A_i d\xi_i$$

となり、凍結状態の扱いは適当な秩序変数が存在し、それらに対し平衡 ( $A_i = 0$ ) または完全凍結 ( $d\xi_i = 0$ ) の成立が明確であるかが鍵となろう。

結局は、準安定状態、擬平衡状態の取扱は、月並みなことではあるが、独立秩序変数を何とみるか、すなわち系の的確な記述、そして熱力学法則の正しい運用が肝要であろう。

## 2. ポリマの準安定状態の実験的考察

(關東レリサーチセンター)十時 稔

改めて言うまでもないことであるが、熱力学は系(物質)の安定性を記述する最有力の理論であり、DSCをはじめとする熱分析は、この安定性を実験的に把握するための最有力の手段である。ところで、高分子は、その構成分子が巨大であるために、特に固体と融体において熱力学的平衡状態が非常に実現されにくく、これを反映して、高分子の熱分析データが、一見熱力学的認識の枠を

越えるかのような挙動を示すことすらある。高分子の熱分析が刺激的である所以である。

このような背景のもと、標記の副テーマを仰せつかった演者は、まず熱力学パラメータとDSC曲線形状の関係をごく簡単に復習した後、演者らがDSCで測定したガラス状態、結晶、融体の各準安定性に由来する転移事象を、データ採取時の裏話を交えながら、幾つか示した。(なお、ここでは、熱力学的非平衡にあるガラス状態も便宜的に準安定状態に入れている。)

### 2.1 ガラス状態

Fig.1は、熔融紡糸されたポリエチレンテレフタレート未延伸物のガラス転移の経年変化を、13年間にわたって追跡し続けた結果である<sup>2)</sup>。詳細説明は省略するが、最上段の曲線が示す正常なガラス転移からの各曲線の変形は、ガラス状態の非平衡性に由来する安定化現象いわゆるエンタルピー緩和によるものである。そして、この変形に注目することによって、熱硬化性樹脂を含めた非晶高分子材料の経年状態や熱履歴を知ることができる(当日、実例を提示)。

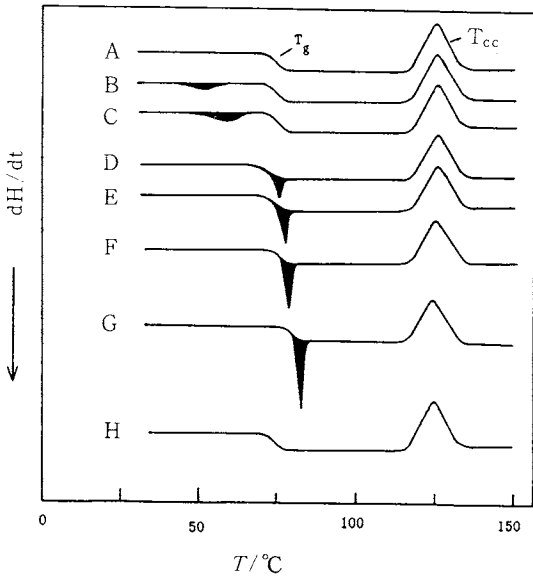


Fig.1 DSC Curves of Undrawn Poly(ethylene terephthalate) Fibers after Storage at 20°C x 65% R.H.<sup>2)</sup>

Heating Rate: 10°C/min  
 Storage Period: A: As-spun; B: 2 days;  
 C: 28 days; D: 196 days; E: 3 years 2  
 months; F: 4 years 11 months; G: 12 years  
 10 months; H: Sample G annealed at 80  
 °C for 1 min in DSC

当日の後刻、2, 3の先生方から私的に、ガラス転移以下の温度域に独立して観測される微小吸熱ピークはエンタルピー緩和に入れるべきではないのではないかとコメントをいただいた。今後の参考にさせていただき所存である。

### 2.2 結晶

高分子結晶は平衡結晶よりはるかに不完全であるため、熱力学の教えにより、不完全性に応じて融点が低下する。さて、Fig.2の曲線Bは、ごく普通の方法で測定された市販の産業用ナイロン6繊維の融解曲線であるが、ナイロン6の融点としてよく知られている220°C付近に双山の吸熱ピークを示している(試料は2mm程度の長さで切断後、サンプルパンに封入)<sup>3),4)</sup>。しかし、この曲線は、試料にもとから存在していた不完全結晶(準安定結晶)の融点を示しているのではなく、この不完全結晶がDSC測定中にアニールされて再組織化するときの熱の出入りを、見かけの融解曲線として観測しているにすぎないのである<sup>3),4)</sup>。(ただし、曲線Bの終了温度は、再組織化した結晶の融解終了温度を示しているが、これとて、まだ平衡融点には程遠い。)

そこで、試料に特殊な前処理をほどこして(今の場合は、アセチレンガス中のγ線照射による非晶部への架橋の導入)、試料に固有の不完全結晶の融点の測定を試みたのがFig.2の曲線Aである<sup>3),4)</sup>。Bより30°C以上も低く、形もシャープである。これは、室温のX線回折が観測の対象とする結晶の融点に相当している。上の方法に

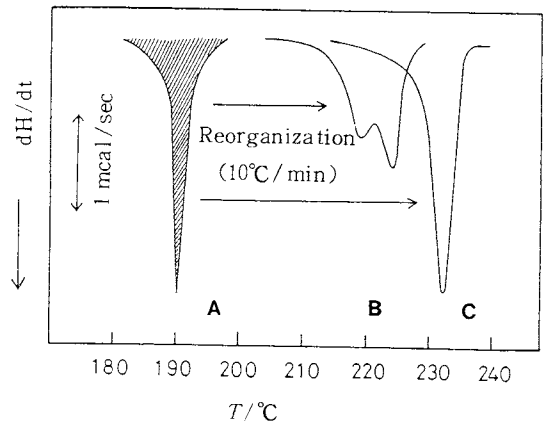


Fig.2 DSC Melting Curves of Drawn Nylon 6<sup>3)</sup>  
 A: Melting of imperfect crystal as it was  
 B: Melting of crystal reorganized during heating in DSC (conventional)  
 C: Melting of reorganized crystal into strained liquid

よる融点は、当然のことながら結晶の不完全性に応じて自在に変化するるので、試料の熱履歴を知るのにも利用できる<sup>3)</sup>。なお、曲線A、Bの意味付けには、熱機械分析としての熱収縮率測定がフルに活用された経緯がある<sup>5)</sup>。また、曲線AからBへの再組織化の様子は、Bの二重ピークの発生原因を含め、定量的に解明済みである<sup>3)</sup>。

2.3 融体

高圧下で生成したのびきり結晶がしめす融点上昇は、一時的に生成する不完全融体に原因する融解エントロピーの減少によると説明されている(単に融解速度が遅いためとする説明もある)。Fig. 2の試料はこのような特殊なものではないので、曲線Bの測定後はほぼ完全な融体が実現されていると考えられる。一方、延伸試料は熱収縮によって分子配向を失うことが一般的に知られている。そこで、DSC測定用の試料を、細断せずに長いまま金属枠に固定して、熱収縮を禁じた状態で融解させた結果が曲線Cである<sup>3),4)</sup>。Cの試料は、Aのような架橋処理はなされていないので再組織化が起きるが、BからCへの融点上昇分は一時的な不完全融体の出現によるものと考えることができる。すなわち、熱分析によって準安定融体の存在が確認できたと見てよいだろう。延伸倍率を変えることによって分子鎖の配向度を変えれば、それにつれて融点も変化するので、熱分析で試料の配向性が評価できることになる(当日、実例を提示)<sup>1)</sup>。なお、曲線AからCへの変化の様子も解明済である<sup>3)</sup>。

2.4 その他

当日は、上でのべた結晶と融体の準安定性の組合せできまる融点を総括的に整理した概念図も紹介したが、紙面の都合で割愛する。文献3のFig. 1を参照されたい。なお、該図に描かれている融体の自由エネルギー曲線群の傾きに若干の変化を与えるほうが、より厳密ではないかとのコメントを高見沢教授からいただいた。また、当日の最後に行なわれたパネル討論の席上で、午前中の話では省略した  $T_{11}$  転移(Boyerが長年にわたって存在を主張し続けている拘束融体から完全融体への転移)についても意見をのべさせていただいたが、これは熱力学的に意味のある転移ではなく、存在するとしてもせいぜい試料のレオロジー的な動きを観測しているにすぎないとする演者の見解<sup>1)</sup>に対して、 $T_{11}$  転移の存在を肯定的に考えておられる方々が大半であったことに驚いた。正否は今後の問題であるが、ワークショップならではの議論をさせていただき、その他の項目に関しても有益なコメントを戴いた方々を含めて、皆様紙面を借りて心よりお礼申上げる次第である。

参考文献

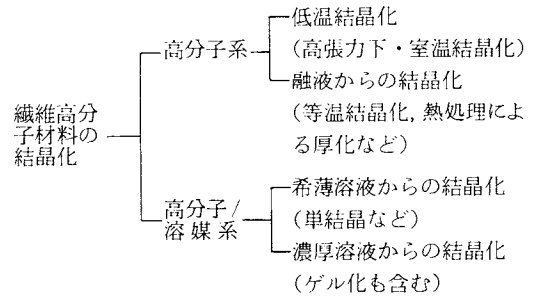
- 1) 十時稔, ゴム協会誌, 60, 644 (1987)。
- 2) 十時稔, 未発表データ, 現在編集中の(仮題)“新・熱分析”(講談社)に掲載予定。
- 3) 十時稔, 川口達郎, 熱測定, 12, 2 (1985)。
- 4) 熱測定学会編, “新熱分析の基礎と応用”(リアライズ社), p. 146。
- 5) 同上, p.154。

3. 繊維材料高分子の結晶化

(旭化成工業繊維基礎研) 齊藤 政利

現在繊維として利用されている高分子材料の多くは、高極性で分子間相互作用が強く、しかも常温では結晶部分を少なからず含む。繊維高分子は様々な状態から結晶化をおこす(Table 1)が、これらについて、最近の我々の研究結果について概説する。

Table 1 繊維高分子材料の結晶化の分類



3.1 低温結晶化

この現象は、ポリエステルやナイロンの未延伸系ではよく知られていた。最近、セルロースアセテート(CA)でも低温結晶化が起こることがDSC、及びX線法で確認された<sup>1)</sup>。ただし、CAの場合、置換度1.75以下では結晶化が起こらず、2.5以上の高置換体でも未分別物ではこの現象は観測されない。CAではガラス転移点が置換度の低下にともない高くなることから Cell-OH... H cell' 間相互作用が高分子鎖の分子運動性を抑制する。無定形相の分子間(あるいは分子内)水素結合の強さが、結晶化と深く関係する。

3.2 等温結晶化

高分子の等温結晶化を動的に解析する方法としてのDSCは有効な方法であるが、1次結晶化のみを定量化したり、結晶化過程における結晶構造の変化などを知ることにはできない。事実、分別したポリエチレン(PE)の等温結晶化におけるDSCとX線法で求めたアブラジ指数

は一致しない<sup>2)</sup>。X線PSPC法でPEの結晶化を追跡すると、時間とともにピーク位置が変化し、結晶面間隔が減少する可能性があることが示唆された<sup>3)</sup>。

### 3.3 希薄溶液からの結晶化

過去、ポリアクリロニトリル(PAN)の単結晶が存在することは多く報告されていたが、晶系や格子定数は研究者によって異っていた。アクリロニトリル-尿素包接化合物に $\gamma$ 線を照射して得られた立体規則性(トリアッドタクティシティー=70%)PANをエチレンカーボネートに低濃度で溶解し、等温結晶化させると、単結晶が得られた<sup>4)</sup>。この単結晶は、斜方晶系で、点群 $mm2$ 、空間群 $Pna2_1$ 、格子定数 $a=10.7$ 、 $b=12.1$  Åである。

### 3.4 濃厚溶液からの結晶化

この20年結晶性高分子のゲルが注目されるようになった。多くの場合、高分子溶液がゲル化する過程で結晶化が起こるため発熱する。ナイロン66-メタノール-塩化カルシウム系のゲルをDSC中で加熱すると、高分子量ナイロン66ゲルほど高温で融解し、融解熱も大きく<sup>5)</sup>、ゲル中の結晶化度が高いことが予想される。

### 3.5 その他

ナイロン66の力学的性質、例えば強伸度、ヤング率は経時的に著しく変化し、そのため紡糸巻取り後のナイロン66繊維は通常一定期間調湿された条件下で放縮する。紡糸直後の試料を約2.5年室内、外に放置し、結晶構造の変化などを調べた<sup>6)</sup>。その結果、紡糸された糸中の結晶は25日ぐらいから成長し、無定形部のタイ分子の緊張が高まる。主に水分の影響をうけ結晶域内の不完全部は一時的に大きく乱れる。更に日が経つと結晶は成長し続け、結晶の完全度も増す。このように高分子の結晶は張力・水分の影響を受け、長時間にわたって変化する。

## 文 献

- 1) K. Kamide, M. Saito, *Polym. J.*, 17, 919 (1985).
- 2) 上出健二, 香川健二, 真鍋征一, 熱測定, 4, 7 (1977).
- 3) 上出健二, 斉藤政利, 伊藤勇次, 未発表結果
- 4) H. Yamajaki, S. Kajita, K. Kamide, *Polym. J.*, 19, 995 (1987).
- 5) 上出健二, 斉藤政利, 服部真貴子, 未発表結果
- 6) 上出ら, 日化予稿集, 403-5 (1985).

## 4. 非晶性ポリマー(ポリマーのガラス転移)

(九大工) 高見沢徹一郎

ガラス転移は凍結現象であると認識されている。冷却過程での分子再配列の速度が温度の変化速度より小さく

なることによる液体構造の凍結である。本ワークショップにおいては、ガラス転移を特長づける第一義的な量であるガラス転移温度 $T_g$ に注目し、二つの話題を提供した。第一はDSC法により $T_g$ を凍結条件の関数として決定すること、第二はガラスの秩序パラメータと $T_g$ の圧力依存性とは関連させて論ずることである。

最も一般的・慣行的な定義によれば、 $T_g$ は自由エネルギー $G$ の一次微分量、例えば体積 $V$ の一定速度での冷却曲線から、その液体及びガラスの直線部分の外挿交点の温度とされる。一方、 $G$ の二次微分量に關与するDSC測定では、 $T_g$ は直接的にはとびとして検出される。この特性は長所とも、また短所ともなる。 $V$ 測定に比して極微量の試料を用いて、極めて簡便に測定が出来る。但し、安定な高感度測定のためには、比較的高い昇温速度が採用されている。 $V$ 測定による $T_g$ の定義との整合性、および昇温過程においてガラスが容易に準安定平衡液体から過熱することが問題となる。

$T_g$ はこれ迄、5~10K程度の幅をもった物質定数として取扱われてきた。 $V$ 測定に適した走査速度はK/hのオーダーであるのに対し、DSC測定ではK/minのオーダーである。 $T_g$ 値を通してガラス状態についての理解を深めるためには、 $T_g$ と凍結速度との関係について、もう少し詳細な知見を集積する必要があると考えている。

$V$ 測定と対応させるためには、DSC曲線を積分し、ガラスと過冷却液体の曲線の外挿交点を $T_g$ とすればよい。最近のDSC装置ではデータがデジタル記録されているので、この積分は容易である。また、冷却DSC曲線のとびの中間はほぼこの交点に対応する。きれいな冷却DSC曲線を得るには、試料を試料容器にきっちりと充填する。冷却速度が大きい場合には熱補償型DSCを、小さい場合には熱流束型を用いる。前者では冷却時の温度較正と試料量の零外挿が必要である。この様にして0.2から40K/minとかなり広範囲の凍結速度 $q$ にわたって $T_g$ をエンタルピー的に直接決定し得た。

冷却ディラト法により1~5K/hの範囲の $T_g$ も決定した。ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル及びポリカーボネートに対し、上記の全凍結速度範囲にわたって次の関係が成立する：

$$T_g = A + B \log q$$

係数 $B$ は2~3K/decadeのオーダーである。この線形関係は $T_g$ が決定される熱力学量、 $V$ 又は $H$ 、に無関係に成立する。その意味で、これらは秩序パラメータへの関与についてそれぞれの優先性を主張し得ない。 $q$ により $T_g$ の変化する範囲が小さいので、 $\log q$ と $1/T_g$ との関係から見掛けの活性化エンタルピーが求められ、それらの値は無機系ガラスの3~4倍であった。

熱的には直接測定できない程遅い凍結速度で得られたガラスの $T_g$ も、その試料の昇温DSC曲線から積分法で同様に決定出来る。その決定値は上記の直接関係と良い一致を示すことから、 $T_g$ 決定の一般的で、また妥当な方法と云える。

70年代から80年代の初頭にかけて、ガラス転移を支配する秩序パラメーターの数について、Prigogine-Defayの比と呼ばれる量を通して、多くの論争が行われた。この比は $T_g$ における膨張係数、熱容量及び圧縮率の差によるが、同じように凍結した試料のデータを比較するとの条件は殆ど満たされて居らず、また特に圧縮率の正確な値を得るのは困難である。この曖昧さを回避するためには、 $H$ 曲面と $V$ 曲面から定めた $T_g$ の圧力変化を直接比較するのが望ましいと考えた。常圧での上記の結果に基づいて、圧力下でも1 K/hから20 K/minの範囲で凍結した試料の $T_g$ 決定に昇温DSC積分法を適用した。我々の高圧DTAは熱流束型DSCに相応するので、データは同様に取扱得る。分子量2万の単分散ポリスチレンについて $T_g$ と $\log q$ との直線関係は550MPaまで成立するのが確かめられ、勾配は圧力とともに減少するが、最高圧力領域では飽和の傾向が見られた。見掛けの活性化エンタルピーとしては、次第に増加することになる。ほぼ等しい分子量の単分散試料について18 K/hで冷却した $V$ 測定データと比較した。常温で約4 Kの差が既に観測され、120MPaでは約9 Kと増加し、以後殆ど同じ差が維持された。常圧での差は当該試料中の低分子量不純物の混在を示唆する。その意味で、現時点では $V$ 曲面、 $H$ 曲面に拘らず $T_g$ が同一の圧力依存性を示すか否か結論出来ない。信頼の置ける $V$ データが必要である。

## 5. ハイドロゲル(低分子-高分子相互作用)

(東京都立大学工学部)吉田 博久

食品産業はもとより分離膜や医療用マイクロカプセルなど、ハイドロゲルが種々の分野で利用されている。ハイドロゲルの機能性を検討する場合に、高分子と水との相互作用についての理解が必要となり、熱分析はそのための有力な測定手段のひとつである。ハイドロゲル中の水の状態は、必ずしも不変ではなく時と場合に応じて変わりうるという意味で、準安定であると言える。しかもこの水の動的な状態変化は、直接ハイドロゲルの物性や機能に影響を与える。ハイドロゲルのガラス転移現象を通して、水の状態変化を探った一例を紹介する。

### 5.1 ハイドロゲル中の水の分類

ハイドロゲルに限らず、多くの高分子-水系の水の状態は、その熱的な挙動から不凍水(non-freezing wa-

ter)、束縛水(freezing bound water)、自由水(free water)の三種類に分類できる。不凍水は150 Kまで冷却しても一次の相転移を示さない水で、主に高分子の官能基やイオンに強く配位している。自由水は純水と同様な結晶化ならびに融解挙動を示し、高分子とは相互作用していない。束縛水は結晶化するが、その相転移温度が自由水の場合よりも低い水である。親水性高分子の場合、束縛水と自由水とは冷却過程での結晶化温度が異なるので分類することができるが、ハイドロゲルでは相転移温度が連続的に変化するので明確に両者を分類することはできない。しかし、ハイドロゲルでは融解温度が273 Kよりも低い水が存在する水分率( $W_c$ )範囲が他の多糖の場合よりも広いことから、多量の束縛水を含んでいると考えられる。結晶化熱あるいは融解熱から、不凍水量ならびに結晶化可能な水の量(束縛水+自由水)を決定できる。

### 5.2 ハイドロゲルのガラス転移<sup>1),2)</sup>

種々の $W_c$ のヒアルロン酸ハイドロゲルを10 K/minで300 Kから150 Kまで冷却し、その後昇温すると $W_c < 3$ の領域でガラス転移が観察される。他の多糖-水系でも、同様な熱履歴を持つ試料ではガラス転移現象が観察されるが、その $W_c$ 領域は多糖の種類によって異なる。ガラス転移温度( $T_g$ )の $W_c$ 依存性は、多糖の種類によらず同じ傾向を示し、次の四つの領域に分類される。

- (I) すべての水は不凍水として存在する。 $T_g$ は乾燥状態では測定できないが、微量の水が吸着すると観察されるようになる。 $T_g$ は $W_c$ の増加にともなって急激に減少する。
- (II) 不凍水に加えて束縛水が存在する。束縛水は10 K/minで冷却する場合には結晶化せずガラス状態に凍結され、昇温過程で低温結晶化を起こす。 $T_g$ は $W_c$ の増加にともなって緩やかに減少し、極小値に到達する。
- (III) 不凍水と束縛水が存在する。束縛水の一部は10 K/minで冷却すると結晶化する。昇温過程では束縛水の低温結晶化が観察される。 $T_g$ は極小値を示した後、 $W_c$ の増加にともなって徐々に増加する。
- (IV) 不凍水と束縛水に加えて、自由水が存在する。10 K/minで冷却する場合、すべての自由水と束縛水は結晶化する。したがって、昇温過程では低温結晶化は観察されない。 $T_g$ は一定の値を示し、 $W_c$ が増加するとガラス転移現象は測定が困難になる。

ハイドロゲルのガラス転移現象の分子運動機構を検討したところ、次のような機構が考えられる。(I)の現象はセルロースの様に多くの水素結合を持つ高分子で観察され、水分子による可塑効果で説明される。(II)と(III)では、昇温過程での低温結晶化熱と $T_g$ における熱容量のジャン

ブ ( $\Delta C_p$ ) から、ガラス状態に凍結されている水のガラス転移への寄与を求めることができる。その結果、(II)と(III)の領域ではハイドロゲルのガラス転移は、「多糖」、「不凍水」、「ガラス状態の水」の協同的な分子運動によることがわかった。(III)では三者の協同的な分子運動が起きているが、冷却中に生成した水が分子運動を阻害するために、 $T_g$  は増加する。(IV)では、束縛水は自由水の結晶化に影響され、もはや10K/minの冷却速度ではガラス状態に凍結されず、ハイドロゲルの $T_g$  は不凍水量で決まる値に収束する。

ハイドロゲル中の束縛水は、他の多糖-水系に比較して比較的容易にガラス状態を形成し、 $W_c$  が低い場合には不凍水的に振舞う。一方、高い $W_c$  では束縛水は自由水的な挙動を示す。ゲル中の水の状態は、必ずしも普遍的ではなく、ゲルの生成過程や熱履歴などによって変化すると考えられる。特に、不凍水や束縛水は多糖の分子運動に直接的な影響を及ぼすので、ハイドロゲルの物性や機能を測定する場合、系の水がどのような状態にあるかを考慮する必要がある。

文 献

- 1) 吉田博久, 畠山立子, 中村邦雄, 畠山兵衛, 高分子論文集 46, 597 (1989).
- 2) H. Yoshida, T. Hatakeyama, H. Hatakeyama, *Polymer* 31, 693 (1990).

6. ポリマー液晶とポリマーブレンド

(織高研)前田 洋治

6.1 はじめに

最近関心が高まっているポリマー液晶(又は液晶性ポリマー)およびポリマーブレンドの2種類の材料についてDSC及び試作高圧DTAによる熱分析でしばしば測定される現象について、副題にある「準安定状態」を中心に講演した。

A. 液晶性ポリマーは低分子液晶の場合と同様にリオトロピック液晶とサーモトロピック液晶の2種類の液晶形成プロセスがあり、衆知のようにこの中には高弾性率、高強度のエンブラ材料として工業的に有用なポリマーも含まれ、また純粋に熱測定の研究対象としても興味ある材料である。ここではサーモトロピック液晶ポリマーにしばり熱測定の立場から議論した。その熱的な特性は、ポリマーとしての挙動と高温で液晶状態の中間相をとることに集約されるが、具体的に列挙すると、

- (1) 熱的性質は冷却, 昇温速度, アニリングなどの熱履歴に依存すること。例えばPHB/PETコポリマー,

PHB/PNAコポリマー等の液晶ポリマーを熱処理すると、熱処理温度に対応した吸熱サブピークが観測され、この現象はPETの場合にも同様に観測される。

- (2) 急速冷却により液晶のガラス状態が発現する現象、液晶ポリマーの場合、液晶(ネマチック(N)相 orスメクチック(S)相)一等方性液体(I)間の相転移で、液晶相が可逆的に現われ、液晶状態から固化する場合はほとんどであり、急冷すると液晶ガラスが発現する。その一例をFig.1に示す。通常のポリマーの場合に急冷固化してえられるアモルファスガラスとは違ったガラス状態である。液晶ポリマーの場合にアモルファスガラスが生成する可能性については、全くゼロというわけではなく、実際には通常の熱分析装置でえられる冷却速度では実現しただけであると推定される。同一の液晶ポリマーで試料の調製条件を変えて、アモルファスガラスと液晶ガラスの $T_g$ を観測したという報告があり、その可能性はかなりあると思われる。
- (3) 液晶ポリエステルの場合によくみかける現象として、液晶(N相, S相)-I転移における奇偶効果があげられる。これは、剛直なメソゲン基と柔かな屈曲鎖からなる主鎖型液晶ポリエステルで屈曲鎖中のメチレン炭素数(奇数か偶数か)によって隣接するメソゲン基同士のコンホメーションが大きく影響されることに由来する効果であり、この炭素数の奇偶によりN-I転移又はS-I転移の転移温度、転移エントロピーが規則的に変化する現象である。これは液晶状態における高次構造が屈曲鎖の(メチレン)炭素数によって大きく変化する事を反映している。その一例をFig.2に示す。

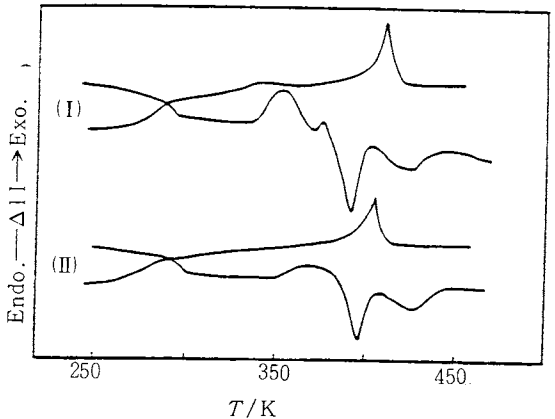


Fig.1 DSC curves of a thermotropic polyester (DDA-9,  $M_n=4,000$ ). (I) 40K/min, (II) 80K/min

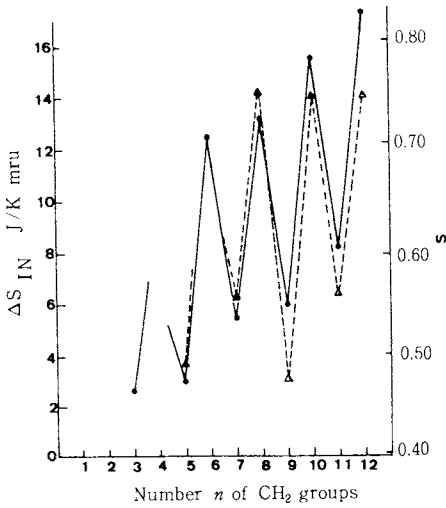


Fig.2 Odd-even effect of a thermotropic polyester.

B. ポリマーブレンドの相図の熱分析による評価

衆知のようにPPO/PSブレンド系は全ての組成域で相溶し、高温にすると相分離を引起すLCST型の相図をもつ系である。しかし、PSをハロゲン化するとPPOに非相溶となる。すなわち、PPO/PS:相溶系、PPO/ハロゲン化PS:非相溶。ここでPPOに溶解するPS成分と溶解しないハロゲン化PS成分で、P(S-co-p-XS)の、または、PPOに溶解しないハロゲン化PS成分同士で、P(o-XS-co-p-X'S)のコポリマーを合成し、PPOとの相溶性を調べると、そのブレンド系の相溶性はコポリマーの重合組成及びブレンド組成によって変化する。ここで、PPO/P(S-co-46 mol % p-FS)系とPPO/P(o-FS-co-29 mol % p-FS)系の圧力下の相図(相溶性のブレンド組成依存性)を高圧DTAで解析すると、前者の系はFig.3、後者の系はFig.4の相図がえられる。両系に共通する点は、図中上方のLCST曲線の臨界組成は圧力に依らず、 $\phi_c = 0.5$ とほぼ一定であることである。図中下側は $T_g$ 曲線である。前者の系ではLCST曲線が $T_g$ 曲線とはほぼ同様に約 $0.35^\circ\text{C}/\text{MPa}$ の初期勾配で高温ヘシフトし、 $200\text{MPa}$ の高圧下でも1気圧の場合の相溶状態の単一液相の温度幅(= $T_c - T_g$ )( $\approx 120^\circ\text{C}$ )が保たれており、この系の熱安定性は圧力に影響されないが、後者の場合、 $T_g$ 曲線は前者の系と同様に( $\sim 0.3^\circ\text{C}/\text{MPa}$ )圧力と共に高温ヘシフトするのに対して、LCST曲線はわずかに上昇するだけで $200\text{MPa}$ 以上では飽和する傾向を示し、単一液相の温度幅が高圧下で著しく狭まり(1気圧では $120^\circ\text{C}$ 、 $400\text{MPa}$ で $25^\circ\text{C}$ )、熱安定性が低下する例を示した。

このようにポリマーブレンドの圧力下の相図の評価に

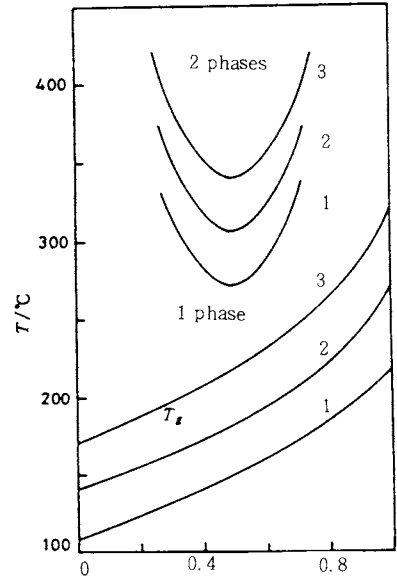


Fig.3 Phase diagram of PPO/P(S-co-46p-FS) blend system under high pressure. 1. 1 atm; 2. 100 MPa; 3. 200 MPa

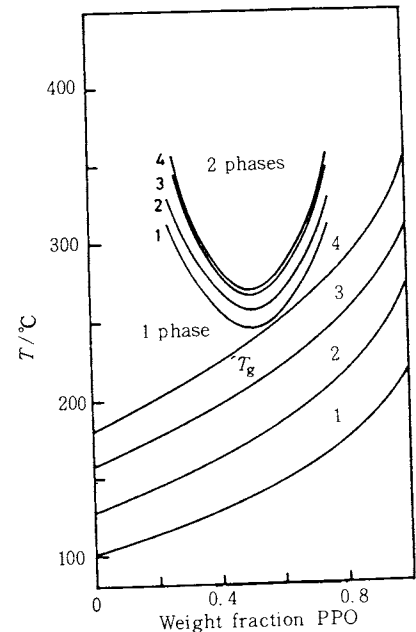


Fig.4 Phase diagram of PPO/P(o-FS-co-29p-FS) blend system under high pressure. 1. 1 atm; 2. 100 MPa; 3. 200 MPa; 4. 300 MPa

において、定性的であるが熱分析が有効であることを強調した。



## 7. ポリマー加工と熱的性質

(東工大) 橋本 寿正

### 7.1 はじめに

高分子は加工性に富んだ材料であるが、これは比較的低温で溶融、流動、賦形、固化が容易であることに基ずいている。従って、この成形加工段階では、高分子の熱的性質が際だって重要である。

高分子は、その名のとおり分子量が大きく、相転移を含む温度変化を受けたとき、有限時間内では準安定状態しかとり得ない。特に過酷な条件である、急冷やせん断力のもとで固化される現実の成形加工では、分子の凝集状態（配向や結晶性など）と熱的性質の関係が問題となる。その前提として、解析法を含む各種測定法の確立が重要である。ガラス転移、融解、結晶化、比熱容量については、示差走査熱量分析による JIS 化が実現したが、そのほかの熱的性質の測定については依然難問が残されているのが現状である。

### 7.2 流動解析と熱物性値

高分子加工の代表的方法である射出成形を例にとって、加工と熱物性について考えてみる。

近年、射出成形金型設計において、CAD・CAMの導入が実用化されている。さらに射出成形工程の樹脂流動解析 CAE が目下注目を集めている。射出成形では、溶融状態から賦形を経て製品が出来るまで、わずか数秒と短時間であるから、その流動特性は、コンピューターシミュレーション以外に知る方法がない。

しかし、ここで大きく問題となるのは、解析に当たってもっとも肝要な、樹脂のデータベースである。シミュレーションで重要なものとして、転移温度(熱)、比熱容量、粘度、圧縮率、熱膨張率、熱伝導率、熱拡散率が、あげられる。いずれも溶融状態、固化状態の両方を含む広い温度範囲でのデータが必要である。残念ながら、このデータがほとんど無いのである。

さきに述べたように、成形条件によって構造が異なり、物性もそれにつれて変化するのが高分子の宿命であるが、その点を考慮してもごく一部の高分子材料を除いて、系統的な熱データが報告されていない。

さらに、困難なことは、いま樹脂メーカーが販売している樹脂の種類が、八千とも一万とも言われている上、実際の使用に当たっては、ポリマーブレンドやフィラーを複合させることが多い。つまり、金属材料などのように共通の物性値として一括出来ないことを示唆しているように思われる。

この状況を打開するには、各樹脂について必要に応じ

て測定し、データの蓄積を試みる外はないが、問題となる熱測定は、熱伝導現象や圧力下での実験のように、従来知られている方法論では大変な手間と時間を要する測定がほとんどである。これは、コンピューター利用で、短時間のうちに材料設計するというポリシーと相入れないというべきである。

とくに射出成形のシミュレーションの面からみて、強く開発が望まれる熱物性値として、圧力-温度-体積の関係、高せん断下での結晶化と粘度、溶融状態を含む熱伝導率及び熱拡散率である。コンピューターをより有効に活用するためにも、データベース化や測定の標準化とともに、新しい測定法の開発も急務である。

### 7.3 おわりに

高分子成形加工が、より高度で精密な方向を目指す限りにおいて、それに見合った物性測定の方法論が必要となる。上に挙げた必要なデータが、高精度で得られるのは当然として、さしあたり以下の要求を満たしている必要があるのではないかと。

- 1) 少量の試料でよい
- 2) 迅速な測定である
- 3) 測定者間での偏差が少ない
- 4) 同一試料片でいくつか種類の測定値がえられる
- 5) 室温・常圧ではない、成形条件に近い状態での測定が可能

これらをクリアするには、相当の努力が必要であるが、学問的な興味と実際の応用面の各ベクトルの方向を揃えることは、十分に可能ではないだろうか。

## 8. 高分子融体の非平衡状態について

(繊維高分子材料研究所) 畠山 立子

数多くの高分子が、おもいもかけない分野において使われているのが昨今である。高分子の相転移については、無数の熱分析による論文がかかっているにもかかわらず、高分子の平衡融点の信用できる値は、二三しか報告されていないという事実を、ワークショップにおいて改めて知らされたのは、多くの参加者にとって驚きであった。さらに、高分子融体そのものが平衡状態にないことを何人かの講師が指摘し、データ解釈により複雑な要素があることについて、熱分析者の注意を喚起した。本ノートにおいては、中でも議論が集中した。“高分子融体に液体-液体転移があるのか”について、現状での問題点をまとめてみたい。

無定形高分子を DSC により測定すると、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) より、40~50 K 高温側で、ベースラインが吸熱側に大きく曲ることがある。Boyer は長年にわたって、

これの見かけの立ち上がり温度が、液体-液体転移( $T_{11}$ )であると主張してきた<sup>1)</sup>。さらに、他の熱分析の結果も援用して、 $T_{11}$ の存在の立証に努めてきたが<sup>2-4)</sup>、これには、甲論乙駁があり、十時氏は $T_{11}$ をartifactとする立場からDSCデータの説明をおこなった(Fig. 1, (a))。十時氏の指摘と討論の経緯については、小沢氏の説明にあるのでここでは省略する。桃田氏より熱測定装置の試料部の構造と $T_{11}$ の関係についての指摘があったが、 $T_{11}$ に限って見れば、いちがいに装置に責任をとらせる問題ではないような気がする。

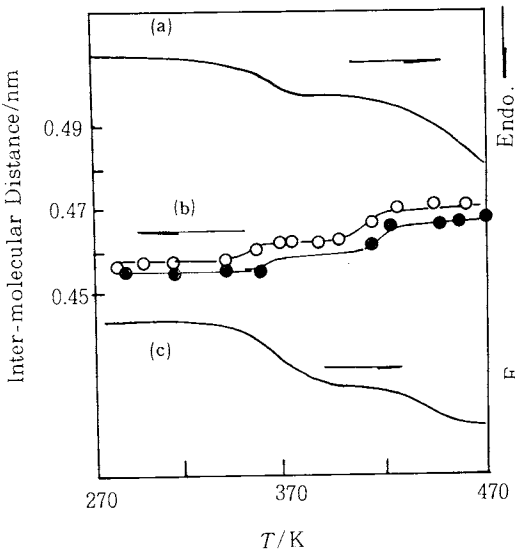


Fig.1 Schematic diagram of DSC heating curve of polystyrene (a), inter-molecular distance (b) and dynamic modulus as a function of temperature.

Fig.1 (b)に、ポリスチレンの分子間距離の温度依存性を示す<sup>5)</sup>。試料はアタックチック、分子量( $M_n=1.0 \times 10^5$ )、分子量分布( $M_w/M_n$ )が3.00(図中○)および1.01(●)であり、分子間距離はx線ハローパターンのピークから計算した。Fig.1 (c)に緩和粘弾率のマスターカーブを模式的に示す。

ワークショップ終了後の懇親会の席上において、参加者の渡辺東一氏より、次の様な指摘があった。ポリマー成形加工温度を決めるときは、氏はいつも $T_{11}$ を指標としてこれよりも高温側を用いているということである。実験室において、溶融成形で簡単にフィルムを作るときなども、 $T_g$ より50Kでいど高温で加圧しないと、ポリマーペレットの粒子の界面が残り、きれいなフィルムを作ることができないことは、よく経験するところである。実用面からはポリマーの軟化温度と $T_g$ や $T_m$ とが一致し

ないことも、このあたりのことと関連しているのではなからうか。

橋本氏が述べたように、ポリマーの製造過程は、熱的にはきわめて、不均一な状態にあり、融体も非平衡状態にあるので、実験室でとりあつかわれるような理想的な環境をのぞむべくもない。ポリマーの熱分析をおこなってきた人々は、いままで、あまり融体について、気を使っている余裕がなかったが、これからいろいろと検討しなければならぬことが多いと、改めて感じた次第である。

## 文献

- 1) R. F. Boyer, *J. Polym. Sci., Part C*, 14, 269 (1966).
- 2) S. J. Standicki, J. Gilham and R. f. Boyer, *J. Appl. Polym. Sci.*, 20, 1245 (1976).
- 3) J. K. Gilham and R. F. Boyer, *J. Macromol. Sci., -Phys.* B13, 497 (1977).
- 4) J. K. Gilham, *Polym. Eng. Sci.*, 19, 749 (1979).
- 5) T. Hatakeyama, *J. Macromol. Sci-Phys* B21, 299 (1982).

## 9. 総括

(ダイセル化学工業㈱)小澤 丈夫

初めの講演者、野瀬氏は大学の用事のため参加できなかったが、他の全講演者が参加して総合討論が行われた。討論に先立ち、司会者(筆者)より問題が次の3レベルに分けられるが、いずれのレベルの問題も質疑、討論の対象としたい旨発言があった。

- (1) 高分子が分子量が大きいため、緩和時間が長く、真の平衡が実現せず、あるいは準安定状態をとることによる問題。
- (2) 熱分析がもともと昇降温過程で測定を行っているため、平衡状態からずれていることによる問題。
- (3) 試料内外に温度分布があり、試料形状の変化が起ることなどの実験条件などにもとづく問題である。

初めに、十時氏の話題提供に対する質問があった。ナイロン6の延伸糸のDSC曲線が2つのピークとなることが、延伸糸の加熱過程における融解、再結晶化、不完全結晶の完全化を伴う融解であると説明されたが、このような二重ピークは、すでに1955年頃、未延伸糸が一つのピークを与えることと共に観測され、高分子へのDTA応用の最も早い例の一つであったことに関連し、二重ピークの原因を延伸効果と見なしてよいか、との質問である。未延伸高分子で二重ピークが見られることがあり、

延伸高分子でも一つのピークが観測されることもある。延伸糸が低温でのアニーリングにより融解挙動が変ることから、延伸の効果はより不完全な結晶を生成することであると回答された。

時間の関係で説明されなかった $T_{11}$ 、すなわち、液体液体転移の説明が十時氏に求められた。 $T_{11}$ はBoyerが長年主張しているもので、たとえば、DSC曲線で $T_g$ 以上の温度域でベースラインの折れ線状の変化が観測されるとし、比熱容量の温度依存性の変化を示すところから、液体構造の不連続的变化、すなわち、液体液体転移が主張されている。他の熱分析結果にも類似の変化が見られる。十時氏は、DSCなどで同様なことが観測されないことから、artifactの可能性があると説明した。

これに対し、畠山氏より、X線回析によるアモルファス・ハローのピークより求められるスペーシングの温度依存性が、 $T_{11}$ とされる温度で変化すると観測結果が説明された。また、吉田氏からは、TBAで $T_{11}$ 温度付近に対数減衰率のピークが観測されているが、溶融粘度低下に伴う試料の含浸組紐からの流下によるartifactと説明されていることが紹介された。十時氏からもGilhamのTBA測定結果がOHPで示された。また、装置メーカーの立場から、DSCの設計によっては、そのような結果が

得られるとの説明もあった。熱測定討論会でも、TSCで類似の観測が報告されたことがある。

このように、さまざまな観測事実が紹介され、異なる解釈が述べられた。artifactか否か、繰り返えし安定して観測されるか否か、結論は出ていない。artifactでなく、安定して観測されるものとして、次のような考え方が高見沢氏より示された。もし、測定の実験条件でこれらの物性に時間変化がなければ、野瀬氏の説明にあるように、準安定状態とみなして取扱うことができる。このような準安定状態において、物性の温度依存性に变化が見られるのであれば、これを、ガラス転移と同様に転移とみなしてよいであろう。

次に、やはり時間の制約で十分な説明がなされなかったポリマー・ブレンドの相図作成、とくに、非晶性ポリマー・ブレンドで、高温で2相分離が起る場合について、その方法が、前田氏よりやや詳しく実例を挙げて説明された。すなわち、急冷試料での $T_g$ 測定により、1つの $T_g$ が観測された場合は単一相であり、複数の $T_g$ が観測された場合は複数の相に分離していることを示すものとして、相図が作られる。ポリマー・ブレンドの相図作成や相状態の熱分析は、今後重要な課題となると思われる。