

at-ポリプロピレンのガラス 転移点近傍における動的熱容量

灰川 祐司, 猿山 靖夫

(平成3年4月5日受理)

Dynamic Heat Capacity of at-Polypropylene around the Glass Transition Temperature

Yuji Haikawa and Yasuo Saruyama

(Received April 5, 1991)

Dynamic heat capacity of at-polypropylene has been measured around the glass transition temperature. The dynamic heat capacity vs temperature curve shifted to higher temperature as the frequency of the periodic heating increased. The activation energy was estimated as 77 kcal/mol from the Arrhenius plot. It was found by comparing the results from the thick sample and the thin sample that the thermal conductivity does not exhibit anomalous behavior around the glass transition temperature.

1. 緒言

ガラス転移は合成高分子系において一般的に見られる現象であり、多くの研究が行われてきている。ガラス転移は大規模な分子運動の凍結という動的物性の異常であるため、力学分散、誘電分散といった分散現象の測定が、その研究の有力な手段として用いられてきた。ac カロリメトリ法は、試料に周期的に加えられる熱を刺激、それに伴う温度変化を応答と見た場合、線形応答理論で扱うことのできる分散現象の測定法であると考えられることができる。刺激と応答を結ぶ比例定数はこの場合動的熱容量であり、動的弾性率、動的誘電率と同様、複素数で表わされる。(動的熱容量の概念の詳細については、文献1), 2)を参照されたい。)このようにac カロリメトリ法を分散現象の測定法

と考へ、動的熱容量の周波数依存性を調べる実験が行われてきている¹⁾⁻³⁾。本研究では、ガラス転移が一般的かつ重要な物性である高分子物質について動的熱容量の測定を行うことを試みたので、実験方法および得られた結果について以下に報告する。

2. 実験

試料には市販のat*-ポリプロピレン (Scientific Polymer Products, Inc.)を用いた。装置は当研究室で製作した光加熱式のac カロリメトリ装置を使用した。熱伝導率の低い高分子物質の測定を行なうために、ディテクターはできるだけ熱容量を小さくかつ薄くする必要がある。Fig. 1に使用したディテクターの構造を示す。厚さ1mmのアルミニウム製の枠に張った、厚さ4 μ mのホリイミドフィルムに、銅とコンスタンタンをFig. 1(b)の様な形に真空蒸着した。熱電対を直列にした熱電堆としたため、大きな出力を得ることができる。電極は導電性接着剤を用いて取り出

* = アタクティック

京都工芸繊維大学繊維学部：京都市左京区松ヶ崎御所海道町〒606

Faculty of Textile Sci., Kyoto Inst. of Tech., Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606, Japan

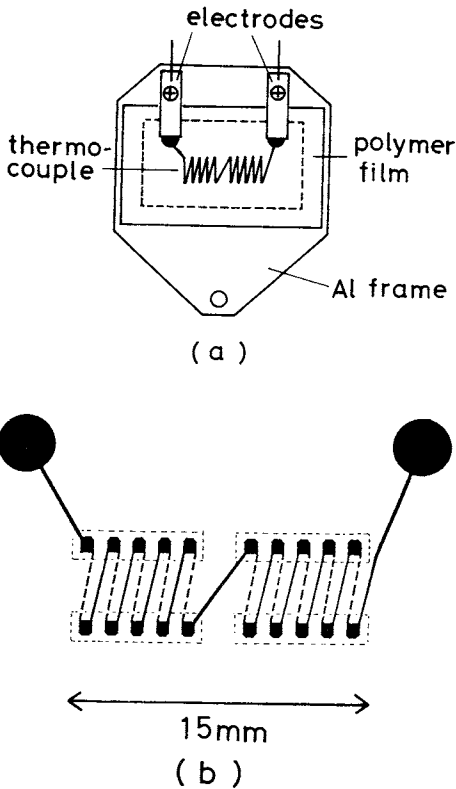


Fig. 1 (a) Structure of the detector, and (b) the pattern of the thermocouple evaporated on the polymer film. The solid lines and the broken lines show copper and constantan, respectively.

している。Fig. 1 (b) の点線で囲んだ部分のいずれか一つに測定試料を取り付け、他の三つは加熱用の光が当たらないように覆う。試料はポリイミド膜の熱電対を蒸着した方の面に取り付け、膜の反対側には光吸収用のカーボン (Aerodag G, Acheson Colloids Company) を塗布した。

測定は無限に厚いと見なし得る試料 (厚さ3mm) について詳細に行い、比較のために、試料内に温度分布が無いと見なし得る薄い試料 (厚さ12 μ m) についても行った。厚い試料はバルク試料より切り出した。Fig. 1 (b) の点線部分の一つに試料を置き、180 $^{\circ}$ Cで一時間ホールドして、溶着によりディテクターに取り付けた。薄い試料は、バルクから切り出した後、ポリイミドフィルムに挟んで190 $^{\circ}$ Cで2時間圧力をかけて整形した。ディテクターへの取り付けにはワニス (#7031, G. E.) を用いた。ワニス層の厚さは試料に比較して十分薄い。

また、測定温度領域でワニスの熱容量に異常は見られない。薄い試料では、室温において100Hzまでの範囲で、温度振幅が周波数の逆数に比例しており、試料内の温度分布が無視できることが確かめられた。

厚い試料の測定は0.1 $^{\circ}$ C/minで温度を下げながら、7分毎に周波数を切り替えて行った。測定周波数は0.6 Hz, 2.5Hz, 10Hz, 40Hz, 100Hzおよび160Hzである。但し、光を断続するメカニカルチョッパーの回転数が40倍までしか変えられないため、測定はチョッパープレートをつけかえて複数回に分けて行っている。ガラス転移域では温度振幅が複素数となる。本実験ではその絶対値と位相を測定した。現在のところ位相測定の安定性が十分ではないため、ガラス転移点より十分に高温および低温では位相が0であるとし、ガラス転移点付近については直線内挿により位相の0点を定めた。

測定される温度の複素振幅 T_{ac} は、厚い試料および薄い試料について、それぞれ次の(1)および(2)式で与えられる。

$$T_{ac} = \frac{Q}{i\omega\rho_s x_s C_s} \frac{1}{1 + i\omega\rho_d C_d d_d} \quad (1)$$

$$T_{ac} = \frac{Q}{i\omega (\rho_s C_s d_s + \rho_d C_d d_d)} \quad (2)$$

ここで Q , ω は入射光エネルギーの振幅, 角振動数, ρ_s , x_s , C_s , d_s は試料の密度, 熱伝導率, 比熱容量, 厚さ, ρ_d , C_d , d_d はディテクターの密度, 比熱容量, 厚さである。(1), (2)の両式より、厚い試料からは x_s と C_s の積が求められ、薄い試料からは C_s のみが求められることがわかる。従って、厚い試料と薄い試料の両方について測定を行うことにより、 x_s と C_s を分離することができる。薄い試料との比較は、10Hzの結果について行った。

3. 結果・考察

Fig. 2 に厚い試料の測定結果を示す。Fig. 2 では、実部と虚部の形にして示してある。力学分散等の結果と同様に、分散領域で実部の立ち上がり、および虚部のピークが見られる。また周波数の増大に伴って、実部の立ち上がりおよび虚部のピークが高温側へ移動している。これらの結果により、高分子系においても ac カロリメトリー法による分散現象の測定が可能であることが示された。

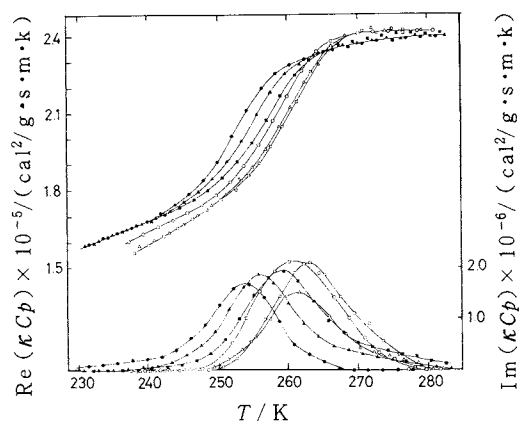


Fig. 2 Dynamic heat capacity of at-polypropylene around the glass transition temperature.
 ● : 0.6Hz, ▲ : 2.5Hz, ■ : 10Hz, ○ : 40Hz,
 △ : 100Hz and □ : 160Hz.

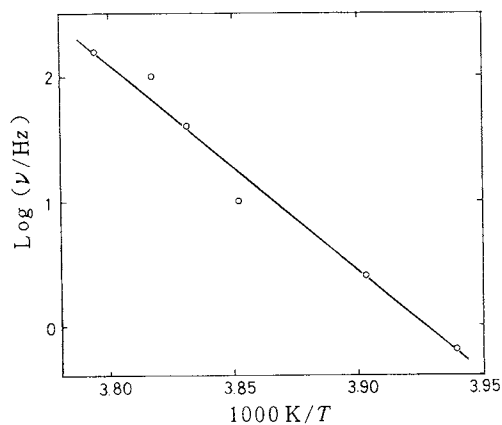


Fig. 3 Arrhenius plot of $(\log \nu)$ vs (inverse of the peak temperature of the imaginary part of Fig. 2).

Fig. 3 は周波数と、虚部の極大温度の逆数の関係を示す Arrhenius プロットである。直線性は良好であり、Fig. 2 の曲線の周波数依存性が妥当なものであることがわかる。直線の傾きから求めた活性化エネルギーは、77kcal**/mol である。後述のように、熱伝導率はガラス転移点近傍で異常を示さないため、この活性化エネルギーは熱容量の分散を特徴付けるパラメーターであると考えられる。

このように力学分散等と同様の方法で、動的熱容量

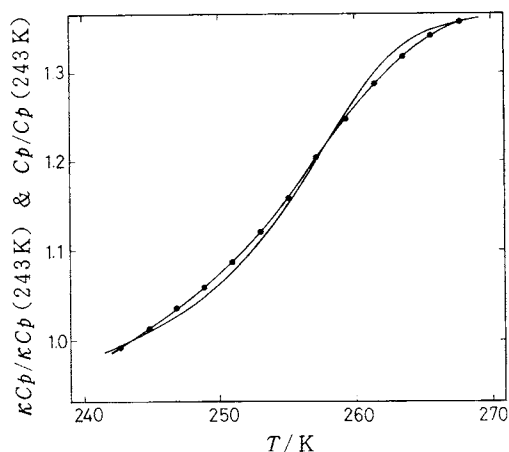


Fig. 4 Comparison of the real part of κC_p obtained from the thick sample (the curve without circles) and the real part of C_p obtained from the thin sample (the curve with circles).

の活性化エネルギーを求めることができるが、その物理的意味、力学分散等から求められる活性化エネルギーとの関係については、今後の詳細な検討が必要であろう。緩和時間分布等を調べるためには Cole-Cole プロットがよく行われるが、上に述べた位相測定的不安定さのために Fig. 2 の虚部のばらつきが大きく、現在のところそれに必要な十分な精度が得られていない。

Fig. 4 に、厚い試料から得られた比熱容量と熱伝導率の積 κC_p と、薄い試料から得られた比熱容量 C_p の実部を重ねて示す。比較のため、立ち上がりの前後で曲線が一致するようにし、243K の値を 1 として示した。全温度範囲にわたって、2 本の曲線がよく一致していることがわかる。この結果は、曲線の立ち上がりは比熱容量の異常によるものであり、熱伝導率はガラス転移領域で大きな変化を示さないことを意味している。

4. まとめ

以上のように、高分子系のガラス転移に伴う分散現象を ac カロリメトリー法により測定することができ、活性化エネルギーは 77kcal/mol と求められた。また、厚い試料と薄い試料の結果の比較から、熱伝導率はガラス転移域でも異常を示さないことが確かめられた。ac カロリメトリー法による分散測定は、ガラス転移に限らず、相転移、相分離のカイネティクスの研究

** 1 cal=4.184J

にも、有力な方法になるものと期待される。

最後に、ポリイミドフィルムをご提供頂きました、
鐘淵化学工業株式会社に感謝致します。

文 献

- 1) N. O. Birge, *Phys. Rev.* **B34**, 1631 (1986).
- 2) 八田一郎, 阿竹 徹, 熱測定 **16**, 10 (1989).
- 3) T. Inada, H. Kawaji, T. Atake and Y. Saito, *Thermochim. Acta* **163**, 219 (1990).

要 旨

at-ポリプロピレンのガラス転移点近傍における動的熱容量の測定を行った。動的熱容量の温度依存性曲線は、周期的加熱の周波数の増加に伴って高温側へ移動した。Arrheniusプロットから評価した活性化エネルギーは、77kcal/molであった。厚い試料と薄い試料の測定結果の比較から、熱伝導率はガラス転移点近傍で異常を示さないことがわかった。

国際会議のお知らせ

第12回 IUPAC 化学熱力学国際会議

会 期：1992年8月16日～21日

場 所：米国ユタ州スノーバード

主 題：Biothermodynamics

Electrolyte Solutions

Fluid Phases

Macrocycles

Methods

Nonelectrolyte Mixtures

Nuclear Materials

Solids

Surfaces & Colloids

General

連絡先：Dr. E. Woolley

Chemistry Department

Brigham Young University

Provo, Utah 84602

USA

(Telex 706448)

(Fax 801-378-5474)

12TH IUPAC CONFERENCE
ON CHEMICAL THERMODYNAMICS

• BIOTHERMODYNAMICS
• ELECTROLYTE SOLUTIONS
• FLUID PHASES
• MACROCYCLES
• METHODS
• NONELECTROLYTE MIXTURES
• NUCLEAR MATERIALS
• SOLIDS
• SURFACES & COLLOIDS
• GENERAL

SNOWBIRD-UTAH-USA-AUGUST 16-21, 1992

FOR FURTHER INFORMATION CONTACT
DR. EARL WOOLLEY, CHEMISTRY DEPARTMENT
BRIGHAM YOUNG UNIVERSITY, PROVO, UTAH 84602, USA
phone 801-378-6269 • telex 706448 • fax 801-378-5474
E-mail: WOOLLEY@JANLAB.BYU.UT

(阪 大 理 菅 宏)