解 説

エンタルピー緩和における記憶効果

阪辻 和希^a, 小西 隆士^b, 宮本 嘉久^b

^a京都大学 大学院理学研究科 ^b京都大学 大学院人間・環境学研究科

(受取日:2017年4月26日,受理日:2017年6月21日)

Memory Effects in Enthalpy Relaxation

Waki Sakastuji^a, Takashi Konishi^b, and Yoshihisa Miyamoto^b

^a Graduate School of Science, Kyoto University ^b Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University

(Received Apr. 26, 2017; Accepted Jun. 21, 2017)

The annealing effects are studied based on the comparison between the experimental results and the calculated ones by the phenomenological model equation with parameters obtained by the quasi-isothermal temperature modulated differential scanning calorimetry. We have clarified that the shift of the maximum temperature in specific heat toward low and high temperatures with annealing time originates from the two effects produced by the annealing; the decay of enthalpy toward the equilibrium and an increase in the relaxation time during annealing. We have also clarified the origin of two maxima in specific heat observed at high and low temperatures in the glass transition region in the annealing experiments in polymethyl methacrylate(PMMA). The higher maximum originates from the history of cooling and heating, and the lower one, from the annealing history. We have proposed that the apparently different behavior in enthalpy relaxation in polystyrene and PMMA is originated from the same mechanism.

Keywords: enthalpy relaxation, glassy polymers, memory effect, differential scanning calorimetry



阪辻 和希 Waki Sakatsuji E-mail: sakatsuji.waki.5n@kyoto-u.ac.jp



小西 隆士 Takashi Konishi E-mail: konishi.takashi.8c@kyoto-u.ac.jp



宮本 嘉久 Yoshihisa Miyamoto E-mail: miyamoto.yoshihisa.4z@kyoto-u.ac.jp

1. はじめに

ガラス転移は系の固有時間と我々の観測時間の交替とみ なすことができる。高温の液体状態では、系の特性時間(緩 和時間)は観測時間に比べて非常に短く、温度や歪みなど 外部の刺激に対して系は瞬間的に新しい熱平衡状態へと達 する。温度が低下すると、系の緩和時間は観測時間と同程 度になり、さらに温度が下がってガラス転移温度以下にな ると、系の緩和時間は観測時間よりもずっと長くなり、我々 の観測時間内では平衡状態へ達することができなくなる。

Fig.1(a)は、ポリスチレンにおけるエンタルピー緩和の実 験結果の一例を示している(昇降温速度は10Kmin⁻¹)。非 晶性高分子などのガラス形成物質を高温の液体状態から冷 却していくと、比熱はガラス転移領域において階段状に減 少する (Fig.1(a)の cooling) 一方, ガラス状態から加熱し ていく過程では、ガラス転移領域の高温側に冷却過程では 見られなかった比熱のピークが観測される(Fig.1(a)の heating)。このような現象は一般にエンタルピー緩和と呼ば れている。この比熱のピーク(比熱極大と表現する)の大 きさ $C_{p max}$ やピーク位置の温度 T_{max} は履歴に依存する。例 えば、降温速度や昇温速度、ガラス転移温度以下での等温 アニール条件などにより、その大きさや位置が変化する。 適当な条件を選べば, ガラス転移温度よりも低温に別の比 熱極大が現れるものもある。このように,現在時刻より前 に受けた履歴が書き込まれ、昇温過程において比熱の極大 という形で読み出される。エンタルピー緩和はガラス転移 における記憶効果の一例である。



Fig.1 (a)Specific heat against temperature in the cooling process from the equilibrium liquid state to the glassy state and heating one from the glassy state. (b) Schematic plot of enthalpy in the cooling and the heating processes from the glassy state.

エンタルピー緩和の様子をエンタルピー(あるいはエン トロピー)の変化で模式的に表したのが Fig.1(b)である。 液体状態から冷却していくと,ガラス転移領域において系 の緩和時間が長くなり,観測時間の範囲内では平衡状態に 達せなくなる。そのため,ガラス転移温度以下では平衡の エンタルピーよりも大きい値をもつ(Fig.1(b)の実線)。ガ ラス状態では系の緩和時間は観測時間に比べてずっと長い ため,系はほとんど緩和しない。その後の昇温過程(Fig.1(b) の破線)では,エンタルピーは冷却時よりも低い値をとり ながら増加していき,ガラス転移温度以上で平衡の値に向 けて回復する。このため比熱の極大が現れると考えられて いる。

ガラス状態からの昇温過程のエンタルピーがそれ以前の

降温過程のそれよりも低い値をとることについての説明は, Moynihan¹⁾らによって,いくつかの温度 step からなる昇降 温の履歴を例になされた。降温過程におけるエンタルピー が,ガラス転移温度以下では平衡値よりも大きい値をとる こと,また,ガラス状態においては,緩和時間が非常に長 く,有限の昇(降)温速度内では,平衡値に達することが できないということがこのようなエンタルピーのふるまい の原因であると考えている。

しかし、この描像だけではエンタルピー緩和において観 測されている記憶効果を説明しきれない。エンタルピー緩 和の解析には、Tool-Narayanaswamy-Moynihan²⁴⁾モデルや、 Kovacs-Aklonis-Hutchinson-Ramos⁵⁾モデルなどが提案され た。これらのモデルは広く用いられ、実験結果を定量的に 再現すると報告されている。⁶⁻¹³⁾しかしながら、これらの モデルは、物理的な意味が不明瞭なパラメータを導入し、 実験結果に合うようにフィッティングしてパラメータを決 める、というもので、エンタルピー緩和という現象の解明、 という点においては不十分であった。

本稿では、ガラス状態における記憶効果を記述する現象 論モデルを提案し、計算結果と実験結果の比較をもとに、 エンタルピー緩和における記憶効果について考察した研究 を紹介する。¹⁴¹⁰

我々は,線形応答の式を固有経過時間*モ(t,t')*という概念 を導入し,¹⁷⁾温度が有限の変化をする場合に拡張した式,

$$S(t) = S^{eq}(T(t)) - \int_{-\infty}^{t} \overline{\Delta \chi}(T(t), T(t')) \{T(t) - T(t')\} \frac{\partial \phi(\tilde{t}(t,t'))}{\partial t'} dt' (1)$$

を用いた。線形応答における刺激が式(1)における温度 *T*, 応答がエントロピー*S*(*t*),感受率 $\chi \equiv C_p/T$ に対応する。こ こで $\phi(t)$ は緩和関数である。 $\overline{\Delta\chi}(T(t), T(t'))$ は区間 [*T*(*t'*),*T*(*t*)]の平均の感受率で,液体状態の比熱を C_p^0 ,ガラ ス状態の比熱を C_p^∞ として,

$$\overline{\Delta\chi}(T(t), T(t')) \equiv \frac{1}{T(t) - T(t')} \int_{T(t')}^{T(t)} \frac{C_p^0(T'') - C_p^\infty(T'')}{T''} dT''$$
(2)

とする。ここで、エンタルピーではなくエントロピーの変 化を記述する理由は、下で述べるように、緩和時間が配置 エントロピーで決まると仮定しているので、計算にエント ロピーが必要になってくるからである。現象を理解する上 では、感受率を C_p としたエンタルピーの場合と同様である。 式(1)の緩和関数の引数の固有経過時間とは

$$\tilde{t}(t,t') \equiv \int_{t'}^{t} \frac{du}{\tau(u)}$$
(3)

で定義される,物理的経過時間 t - t'を,各時刻における 緩和時間 $\tau(u)$ で測った量である。ここに現れる緩和時間に ついて,次のように仮定する。まず,緩和時間は Adam-Gibbs 理論¹⁸⁾ に従って配置エントロピー S_c で決まると仮定し,

$$\tau(T) = \tau_{\infty} \exp\left[\frac{A}{TS_{c}}\right] \tag{4}$$

と表す。平衡の液体状態においては,

$$S_c(T) = S^{eq}(T) - S^g(T) = \int_{T_2}^T \frac{\Delta C_p(T')}{T'} dT'$$
(5)

である。ここで、 S^g は仮想的なガラスのエントロピーで、 $\Delta C_p(T) = C_p^0(T) - C_p^{\infty}(T)$ である。 T_2 は平衡のエントロピー とガラスのエントロピーが等しくなり、(4)式に従うと緩和 時間が発散する温度である。 配置エントロピーのとり方によって,次の3種類の計算 を行った。

計算 1: 配置エントロピーは $S_c(T(t)) = S^{eq}(T(t)) - S^g(T(t))$ で与えられると仮定する。つまり、緩和時間はガラス転移温度以下を含む全温度領域において平衡の値をとり、温度のみに依存し、 $\tau(T(t)) = \tau^{eq}(T)$ である。

計算 2: 配置エントロピーは $S_c(t) = S(t) - S^g(T(t))$ で与え られると仮定する。緩和時間は時間に依存し、エントロピ 一の減少とともに長くなる。

計算3:計算2と同じく,緩和時間は時間に依存するが,実 験結果との定量的な一致を向上させるために,S^gに自由エ ネルギーランドスケープ理論¹⁹⁻²¹⁾による,余剰比熱の効果 を考慮した補正項を加える。計算2と3についての詳細は 文献¹⁴⁻¹⁶⁾を参照していただくことにして,ここでは定量的 には測定結果を説明できないが,定性的考察を目的として, 主に計算1について説明する。

実験と計算結果の比較をもとに、エンタルピー緩和にお ける履歴に依存した現象を解析することを目的とした。計 算には実験的に求めた、物理的意味が明瞭なパラメータの みを用いる。まず擬等温温度変調実験の結果を示し、計算 に必要なパラメータを求める。ポリスチレンについて、比 熱極大のアニール条件依存性の実験結果および計算結果を 示し、緩和時間に対する2つの仮定の下での、アニール条 件に依存した比熱極大の変化について議論する。次に、2 つの極大が観測される場合の例としてポリメタクリル酸メ チル (PMMA)のエンタルピー緩和におけるアニール条件 依存性の実験結果および計算結果を示す。2 つの比熱極大 の起源について考察し、アニール条件に依存したポリスチ レンと PMMA のエンタルピー緩和を、同一の現象として 理解することを試みる。

2. 実験

用いた試料は, Scientific Polymer Products 社製のポリスチ レン (分子量 280000) と PMMA (分子量 75000) である。 10 K min⁻¹ での冷却過程の比熱のデータより,等面積法⁴⁾ を用いて求めたガラス転移温度はそれぞれ,97.7 ℃ と 105.0 ℃ であった。

装置は示差走査熱量計 (DSC-60, 島津製作所) を用いた。 DSC で測定される熱流束 \dot{Q} と単位時間あたりの温度変化 \dot{T} を用いて,比熱を $C_p \equiv \dot{Q}/w\dot{T}$ と定義した。ただし,w は試 料の質量である。これらの試料と装置を用いて,2 種類の 実験を行った。

(i) 計算に必要なパラメータを求める実験として,以下の ような擬等温での温度変調測定を行った。試料を T_g より十 分高温の液体状態から温度 T_0 まで冷却し, T_0 を中心に振幅 0.5 K,周期Pで温度を正弦的に変化させ,熱流束の応答を 測定した。 $T_0 = 40 \sim 160 \,^\circ C$, P = 20, 30, 50, 100, 200 sec について測定を行った。

(ii) 試料の履歴がエンタルピー緩和に与える影響を調べる実験として,次のような温度履歴のアニール実験を行った。高温の液体状態より10 K min⁻¹でアニール温度 T_a まで冷却し, t_a の時間アニールした後,ガラス状態の温度まで冷却し,その後,10 K min⁻¹で液体状態まで再加熱した。第4節、5節で示すアニール実験結果のグラフは、ガラス状態からの昇温過程における比熱の温度変化を示したものである。

3. 温度変調測定による緩和パラメータ測定

Fig.2には、周期 $P = 20 \sim 200$ sec について、複素比熱の 実数部 C_p' 、虚数部 C_p'' の温度依存性を示している。比熱の



Fig.2 Temperature dependence of the real (upper) and the imaginary (lower) parts of specific heat for polystyrene. The symbols represent the experimental data. $\circ: P = 20 \text{ sec}$, $\triangle: 30 \text{ sec}$, $\Box: 50 \text{ sec}$, $\diamondsuit: 100 \text{ sec}$, +: 200 sec. The dotted, solid and dashed curves represent C_p'' calculated for P = 20, 50 and 100 sec.



Fig.3 Temperature dependence of relaxation time for polystyrene. \circ : results in our study¹⁴, \Box^{22} , \diamondsuit^{23} , and $+^{24}$: TMDSC data. The solid curve represents Eq. 3 with $S_c(T) = S^{eq}(T) - S^g(T)$.

実数部 $C_p'(T)$ はガラス転移領域で階段状の変化を示し、虚 数部 $C_p''(T)$ はピークを示した。温度変調の周期の増加に依 存してピーク温度が低温側に観測された。実数部 $C_p'(T)$ よ り、高温における液体の比熱 $C_p^{o}(T)$ と、低温におけるガラ スの比熱 $C_p^{\infty}(T)$ が得られる。

Fig.3 は緩和時間 τ の温度依存性を示している。 τ は温度ま たは周波数に対する虚数部 C_p "の極大値より求めた。**Fig.3** の記号 \Box^{22}), \diamond^{23} , $+^{24}$ は, 温度変調 DSC によって得られ た緩和時間である。これらはガラス転移温度より上の定常 状態における測定によって求められているので, 平衡状態 の緩和時間である。**Fig.3** のデータ(〇)を, 式(5)で与え られる S_c を用いて, 式(4)でフィッティングし, τ_{∞} , A, T_2 を求めた。計算 1 で用いられる緩和時間は, ガラス転移温 度以下を含む全温度領域で **Fig.3** の曲線に従うものとして いる。

ー般に,ガラス転移における緩和は単一指数関数では記 述できず,緩和時間は分布をもつ。ここでは緩和関数とし て,引き延ばされた指数関数,

$$\phi(t) = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta}\right] \tag{6}$$

を仮定した。

Fig.4(a),(b)には, $\Delta C_p(T) \geq C_p^{\infty}(T) \geq \tau(T)$ を用いて規格化した複素比熱 $C_p^{N*}(\omega\tau) \equiv (C_p^*(\omega\tau(T)) - C_p^{\infty}(T)) / \Delta C_p(T)$ のそれぞれ実数部と虚数部を示している。緩和関数のフーリエ変換によって $C_p^{N'} \geq C_p^{N''}$ を計算し,実験データに最も合う β の値を決めた ($\beta = 0.62$)。

PMMA についても同様の測定を行い,緩和パラメータを 求めた。¹⁵⁾



Fig.4 (a) Real and (b) imaginary parts of normalized specific heat for polystyrene. $\circ: P = 20$ sec, $\triangle: 30$ sec, $\Box: 50$ sec, $\diamondsuit: 100$ sec, +: 200 sec. The solid curves represent the calculated ones by Fourier transform of $1-\phi(t/\tau)$.

4. エンタルピー緩和とアニール効果

Fig.5 はポリスチレンの典型なアニール実験結果であり、 アニール温度 T_a =86.1 °C である。アニール時間が増加する につれて比熱極大の大きさが増加した。比熱の極大温度は、 アニール時間の増加にともない初め低温側に移動し($t_a \le 30$ min), さらにアニール時間が増加すると($t_a \ge 10^2$ min)高 温側に移動した。**Fig.6(a)**には、アニール温度 95.8 °C につ いての結果を示す。**Fig.5** と同様に、アニール時間の増加に 伴い極大が増大し、極大温度は一度低温側に移動した後(t_a ≤ 10 min)、高温側に移動していき、アニール時間 10³ min と 10⁴ min ではほぼ変化はなく、平衡値($t_a \rightarrow \infty$ の値)に達し



Fig.5 Specific heat in the heating process after annealing at 86.1 °C for t_a in the range from 1 to 10^4 min for polystyrene.

た。アニール温度が上昇すると、極大温度が減少から増加 に転じるアニール時間は短時間側に移動した。このように、 極大温度は平衡値にまっすぐ向かう(高温側に移動)ので はなく、一度平衡値から離れる方向(低温側)に動いてか ら平衡値に向かった。

Fig.6(b)に、アニール温度 95.8 ℃について、<u>緩和時間が</u> 温度のみで決まると仮定した場合(計算 1)の計算結果を 示す。計算 1 ではアニール温度 86.1 ℃においては、アニ ール時間が増加しても比熱極大の変化はほとんど見られな かったため、86.1 ℃の計算結果は省略する。Fig.6(b)より、 アニール時間の増加に伴い、比熱極大の大きさは増加し、 これは実験結果と一致する。一方、極大温度については、 アニール時間の増加に伴い低温側に移動するのみで、アニ ール時間が長くなると極大温度が高温側に移動するふるま いは再現できなかった。これらの計算結果より、長時間の アニールに対して比熱極大が高温側へと移動していくふる まいは、アニール中の緩和時間の変化が関係していると推 測できる。



Fig.6 Specific heat in the heating process after annealing at 95.8 °C for t_a in the range from 1 to 10³ min for polystyrene. (a) Experimental results and (b) the results by the calculation 1.

緩和時間が温度のみで決まると仮定した場合には、冷却 過程とアニール後の昇温過程のエントロピー (エンタルピ ーも定性的には同様)は、Fig.7(a)に模式的に示すような温 度変化をすると考えられる。細い実線が平衡の液体のエン トロピー, 破線が仮想的な理想ガラス (T_2 で $S^g(T_2) =$ S^{eq}(T₂))のエントロピー,太い実線が冷却過程,点線(短 アニール時間)と一点鎖線(長アニール時間)が昇温過程 におけるエントロピーである。冷却過程の途中のある温度 T_aで等温アニールを行うと、T_aでの平衡の値に向けてエン トロピーが減少する。より長い時間アニールすると、エン トロピーはより低い値をとる。昇温過程において、T。より 十分低温のガラス状態では、ガラスのエントロピーと平行 に増加していくが、温度上昇とともに緩和時間が短くなっ ていき、観測時間程度の長さになると、平衡に向けての緩 和が始まる。アニール中のエントロピーの減少量が多けれ ば多いほど、すなわち、アニール時間が長ければ長いほど、 冷却過程とのエントロピー差は大きくなる。

アニール初期では緩和時間の変化が小さく,エントロピ ーS(t)のアニール時間依存性は Fig.7(a)で近似できる。アニ ール中のエントロピーの減少量に関わらず,すなわち,ア ニール時間の長短に関わらず昇温過程における緩和時間は ほぼ同じで,緩和時間が観測時間の範囲内になる温度,観 測時間に比べてずっと短くなる温度は同じである。その結 果,アニール中により緩和が進んでいるものほど,エント ロピーの変曲点(あるいは, S_c (*t*)- S^{eq} (*T*)が極小)となる 温度は低温に移動し,それにともない比熱極大温度も低温 側に移動する。さらに温度が上昇して観測時間より緩和時 間が短くなる温度に達したとき,平衡のエントロピーの線 に戻ると考えられる。

ー般に、アニール中に緩和時間は長くなっていき、アニール時間が長いところで、 t_a のべきで変化することが知られている。²⁵⁾ この効果を考慮してアニール時間に伴う比熱極大温度の変化を考えてみよう。Fig.7(b)には、緩和時間が各時刻のエントロピーで決まるとした場合(計算2,3)に



Fig.7 Schematic plot of entropy (or enthalpy) against temperature in the case where (a) τ is assumed to depend only on temperature, (b) τ depends on instantaneous entropy and varies during isothermal annealing. (c) Schematic entropy obtained from specific heat in the case where two maxima in specific heat are observed.

考えられる,冷却過程と加熱過程のエントロピーの温度変 化を示している。Fig.7(b)において,アニール時間が長いも のは,アニール時間が短いものに比べて,昇温過程におけ る緩和時間はより長くなっている。昇温過程において,S(t) は温度上昇にともない初めはガラスのエントロピーと平行 に増加していく。アニール時間の長い S(t)は,アニール時 間の短い S(t)よりも緩和時間が長いため,昇温時にガラス 転移領域の温度に到達したとき、アニール時間の短い S(t) に比べてエントロピーの増加が小さく、S_cの増加も小さい。 したがって、この温度領域での緩和時間の変化が小さく、 より高温側で平衡のエントロピーに向けて回復する。その 結果、比熱極大は高温側に移動する。

比熱極大温度の低温側,高温側への移動は,それぞれア ニール中のエントロピーの平衡値に向けた減少(緩和時間 の変化を伴わない,単純な緩和と呼ぶ)と,その後のエン トロピー減少にともなう緩和時間の増加の,別々の要因に よるものであると言える。アニール時間が短く,緩和時間 の変化が小さいときは、単純な緩和効果が支配的で比熱極 大は低温側へと移動する。アニール時間が長くなり,緩和 時間が長くなる効果が支配的になると,比熱極大は高温側 へ移動していく。アニール温度によって,アニール中の緩 和時間のアニール時間依存性は異なる。アニール温度が高 いほど,緩和時間がべき的に増加²⁵⁾を始める時間が早い。 ゆえに,比熱極大の温度が減少から増加に転じるアニール 時間も短くなると考えられ,Fig.5 と Fig.6(a)の結果と一致 する。

5.2 つの比熱極大をもつエンタルピー緩和

PMMA やポリ塩化ビニル (PVC) などは,通常行われる 典型的なアニール実験条件の範囲内で,ガラス転移領域高 温側の極大に加えて,それよりも低温側にもう1つ極大が 観測される場合がある。Fig.8 に,PMMA について昇温過 程における比熱の温度変化を示す。アニール温度は (a) 80 °C, (b) 85 °C, (c) 100 °C,アニール時間は $1\sim3\times10^3$ min



Fig.8 Specific heat in the heating process after annealing at (a) 80 °C, (b) 85 °C and (c) 100 °C for t_a in the range from 1 to 3×10^3 min for PMMA. The down arrows show the lower maxima in specific heat. The numbers in the figure represent the annealing time in minute.

Netsu Sokutei 44 (4) 2017

である。アニール温度 80 °C においては、 $10 \le t_a \le 10^3$ min に対して、ガラス転移領域高温側に観測される極大に加え て、それよりも低温側にもうひとつ極大(肩、という表現 のほうが適切かもしれないが、高温側の極大と対比するた め、ここでは便宜上、極大という表現を用いる)が観測さ れた。高温側の極大は、アニール時間にほとんど依存せず、 アニールをしない試料の比熱極大とほとんど同じであった。 一方、低温側に観測される極大は、アニール時間の増加に 伴い、大きさを増しながら高温側に移動した。アニール温 度が 85 °C に上がると、極大が 2 つ現れるアニール時間の 上限が $t_a = 10^2$ min となり、アニール温度 80 °C の場合より も短くなった。このアニール温度では、アニール時間の増 加に伴い、低温側の極大が高温側に移動していき、やがて 高温側の極大と融合して見かけ上ひとつの極大になった

(Fig.8(b))。さらにアニール温度が高くなると(Fig.8(c)), 極大は1つしか観測されなくなり,アニール時間の増加に 伴い,比熱極大がまず低温側に移動した後,高温側に移動 した。Fig.8cのアニール時間にともなう比熱極大温度のふ るまいは,ポリスチレンの実験結果(Fig.5, Fig.6(a))と同 様である。

Fig.8(a),(b)の短アニール時間では,高温側の極大はほとんど変化せず,アニールなしの比熱極大とほぼ一致したことから,高温側の極大は,昇降温の履歴に起因すると考えられる。一方,低温側に観測される極大は,アニール条件の変化にともない,位置や大きさが変化したことから,アニールの履歴に起因する,つまり,冷却過程において平衡値よりも大きい値を持つエントロピーが,その後のアニール温度において,平衡値へと緩和することによって現れると考えられる。



Fig.9 Specific heat by the calculation 1 in the heating process after annealing at 100 °C for PMMA. The dashed line represents the unannealed data. The down and the up arrows show the lower and higher maxima in specific heat, respectively. The inset is the close up of specific heat in the glass transition region. The numbers in the figure represent the annealing time in minute.

緩和時間が温度のみで決まると仮定した計算結果を Fig.9 に示す。アニール温度は100 ℃, アニール時間は1~3 ×10³ min である。比熱極大が2つ現れ,低温側の極大はア ニール時間の増加にともない,大きさを増しながら高温側 に移動した。一方,高温側の極大は,アニール時間に依存 せず,アニールなしの比熱極大とほぼ一致した。このよう に,アニール温度は異なるが,1 つの緩和のみを考慮した モデルで2 つの比熱極大が再現できた。この結果より, 2 つの極大が現れるためには,アニール中の緩和時間の変 化は必ずしも必要ない,ということが示された。緩和関数 の対数 log $\phi(t)$ が下に凸の単調減少関数であれば、つまり、 $\phi(t)$ がその緩和率が時間とともに減少する関数であれば ($\beta < 1$)、低温側の比熱極大が現れることを示すことがで きる。¹⁶⁾

前述の計算結果による考察を踏まえて、エンタルピー緩 和におけるアニールの効果と比熱極大の変化を考えよう。 低温側の極大は、アニール温度とアニールなしの比熱極大 温度の間に観測され、アニール時間の増加、すなわち、ア ニール中の緩和量に応じてアニールなしの比熱極大に向け て高温側へと移動する。アニール中の緩和量が大きくなり すぎると、低温側の極大は高温側の極大と接近し融合し始 める (例えば Fig.8(b)の $t_a = 10^3$ min)。この場合,もはや2 つの極大としては観測されないが、融合した比熱極大が高 温側の(アニールなしの)比熱の極大温度よりは低温側に あるため、アニールなしの比熱極大よりも極大温度は低く なる。これはポリスチレン (Fig.5, Fig.6(a)) や PMMA のよ り高温のアニール温度で(Fig.8(c)),アニール時間が短い ときに見られる比熱極大温度の低温側への移動と同じ理由 であると考えている。つまり, Fig.8(a)や(b)における比熱の 変化と, Fig.5, Fig.6(a), Fig.8(c)における比熱の変化は同じ 現象として解釈することができる。ポリスチレンでは、一 見比熱極大は一つしか観測されないが,我々が通常行うア ニール条件は、PMMA でいうと高温のアニール (Fig.8(c)) に対応していると考えられる。ゆえに、より低温でのアニ ールを行えば, PMMA の Fig.8(a),(b)のような比熱のふるま いが観測されるのではないかと予想できる。

Fig.7(c)は Fig.7(a)の T_g付近の拡大模式図で, Fig.8 あるい は Fig.9 の比熱の変化を,アニール時間が短い場合とアニ ール時間が長い場合のエントロピーの変化に模式的に書き 直したものである。Fig.7(c)の長破線はアニールなしの場合 のエントロピー変化,一点鎖線はアニール時間が比較的長 く,Fig.7(a)の一点鎖線と同様のエントロピー変化を表して いる。アニール時間が短いとき(Fig.7(c)の点線),すなわ ち,アニール中の緩和量が小さいとき,冷却,等温アニー ル後の昇温過程におけるエントロピーは,アニールなしの エントロピーに比べてわずかに低い値をたどる。この場合 エントロピーに向けて回復し,その後,平衡のエントロ ピーに向けて回復する。このような,T_g領域よりも低温で エントロピー回復が起こる原因については,未解決の点が 多く,今後の課題である。

PMMA や PVC などの特定の非晶性高分子だけでなく, ポリスチレン²⁶⁾ やカルコゲナイドガラス²⁷⁾ や無機ガラス ²⁸⁾等において,ガラス転移領域の比熱極大とは別に, sub- T_g ピークと呼ばれる低温側の極大が観測されている。これら は PMMA と同様のメカニズムであると考えられ,非晶性 高分子における低温側のエントロピー回復の解明は,この ような sub- T_g ピークの起源を明らかにする手助けになるこ とが期待される。

6. まとめ

ポリスチレンと PMMA について,アニール実験結果と 擬等温温度変調測定より求めたパラメータを用いた計算結 果の比較をもとに,エンタルピー緩和における比熱極大の 履歴依存性を調べた。ポリスチレンにおいて,アニール時 間にともなう比熱極大温度の変化は,平衡へ向けたエント ロピーの減少と,アニール中に緩和時間が長くなるという, 異なる2つの効果によって,それぞれ低温側,高温側に移 動するということを明らかにした。前者の効果は,アニー ル初期において支配的で,後者の効果はアニール中の緩和 時間の増加が生じる,アニール後期において支配的である。 エンタルピー緩和において,比熱極大が2つ現れる例と して,PMMAのアニール実験結果を取り上げ,2つの比熱 極大の起源について調べた。ガラス転移領域高温側に現れ る比熱極大は昇降温の履歴に,低温側に現れる比熱極大は アニールの履歴に起因することを実験結果および計算結果 より明らかにした。

ポリスチレン(比熱極大1つ)の比熱極大温度がアニー ル初期に低温側へ移動することと,PMMA(比熱極大2つ) では低温に比熱極大が現れ,アニール時間とともに高温へ と移動し,高温側の比熱極大と融合することは一見別個の 現象のように見える。しかし,PMMAの低温側の比熱極大 の起源を踏まえて,アニール時間依存性の実験結果を調べ た結果,アニールによって低温側の比熱極大が高温側の極 大に向けて移動していくという,1つの現象として捉える ことができると考えられる。

文 献

- C. T. Moynihan, S. K. Lee, M. Tatsumisago, and T. Minami, *Thermochim. Acta* 280/281, 153-162 (1996).
- 2) A.Q.Tool, J. Am. Ceram. Soc. 29, 240-253 (1946).
- 3) O.S.Narayanaswamy, J. Am. Ceram. Soc. 54, 491-498 (1971).
- 4) C. T. Moynihan, A. J. Easteal, and M. A. Debolt, J. Am. Ceram. Soc. 59, 12-16 (1976).
- A. J. Kovacs, J. J. Aklonis, J. M. Hutchinson, and A. R. Ramos, J. Polym. Sci. Phys. Ed. 17, 1097-1162 (1979).
- 6) I. M. Hodge, Macromolecules 16, 371-375 (1983).
- 7) I. M. Hodge, *Macromolecules* 16, 898-902 (1983).
- 8) I. M. Hodge, Macromolecules 20, 2897-2908 (1987).
- 9) J. M. Hutchinson and M. Ruddy, J. Polym. Sci. Part B-Polymer Physics 26, 2341 (1988).
- J. M. O'Reilly and I. M. Hodge, J. Non-Cryst. Solids 131, 451-456 (1991).
- J. M. Hutchinson, M. D. Ingram, and A. J. Pappin, J. Non-Cryst.Solids 131-133, 483-487 (1991).
- 12) J. L. Gómez Ribelles, M. Monleón Pradas, A. Vidaurre Garayo, F. Romero Colomer, J. Más Estellésm, and J. M. Meseguer Duenas, *Polymer* 38, 963-969 (1997).
- V. M. Boucher, D. Cangialosi, A. Alegría, and J. Colmenero, Macromolecules 44, 8333-8342 (2011).
- 14) W. Sakatsuji, T. Konishi, and Y. Miyamoto, *Phys. Rev. E* 88, 012605-1-012605-10 (2013).
- 15) W. Sakatsuji, T. Konishi, and Y. Miyamoto, *J. Therm. Anal. Calorim.* **113**, 1129-1134 (2013).
- 16) W. Sakatsuji, T. Konishi, and Y. Miyamoto, *Phys. Rev. E* 94, 062501-1-062501-10 (2016).
- 17) Y. Miyamoto, K. Fukao, H. Yamao, and K. Sekimoto, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 225504-1-225504-4 (2002).
- 18) G. Adam and J. H. Gibbs, J. Chem. Phys. 43, 139 (1965).
- 19) T. Odagaki, T. Yoshidome, A. Koyama, and A. Yoshimori, *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 4843-4846 (2006).
- T. Odagaki and A. Yoshimori, J. Non-Cryst. Solids 355, 681-685 (2009).
- A. Yoshimori and T. Odagaki, J. Phys. Soc. Jpn. 80, 064601-1-064601-5 (2011).
- 22) H. Huth, M. Beiner, S. Weyer, M. Merzlyakov, C. Schick, and E. Donth, *Thermochim. Acta* **377**, 113-124 (2001).
- 23) S. Weyer, A. Hensel, J. Korus, E. Donth, and C. Schick, *Thermochim. Acta* **304/305**, 251-255 (1997).
- 24) M. Salmerón, C. Torregrosa, A. Vidaurre, J. M. Meseguer Duenas, M. Monleón Pradas, and J. L. Gómez Ribelles, *Colloid Polym. Sci.* 277, 1033-1040 (1999).
- 25) L. C. E. Struik, *Physical Aging in Amorphous Polymer and other Materials*, Elsevier (1978).
- 26) H. S. Chen and T. T. Wang, J. Appl. Phys. **52** 5898-5902 (1981)

- 27) P. Chen, P. Boolchand and D. G. Georgiev, J. Phys.: Condens. Matter 22, 065104-1-065104-16 (2010).
- 28) C. T. Moynihan, A. J. Bruce, D. L. Gavin, S. R. Loehr, S. M. Opalka, and M. G. Drexhage, *Polym. Eng. Sci.* 24, 1117-1122 (1984).