

熱測定応用研究の頁

TSDC 法による液晶性ポリエステル
のブロードなガラス転移の研究

清水 博

TSDC Study on the Broadened Glass Transition
of a Liquid Crystalline Copolyester

Hiroshi Shimizu

1. はじめに

主鎖型液晶性ポリマー (LCP) のガラス転移は種々の測定から異常にブロードであり、その温度幅は150℃以上にも及ぶことが報告されている¹⁾。我々はガラス転移の挙動を緩和現象として捉えるため熱刺激脱分極電流 (TSDC) 法によりLCPの解析を行った²⁾。TSDC法は多様な高分子の分子運動や緩和過程を解析する上で有用な手段である³⁾⁻⁵⁾。サーマルサンプリング (Thermal Sampling: TS) -TSDC法はさらに高分解能な手法であり、詳細な緩和パラメータが得られるので緩和機構を明らかにすることができる^{6), 7)}。本稿ではポリエステル系LCPのTSDCおよびTS-TSDCスペクトルの測定から、この系のブロードなガラス転移の起源および緩和の機構を考察した例について簡潔に紹介する。

2. 実験

試料として、4-ヒドロキシ安息香酸 (HBA) と2,6-ヒドロキシナフトエ酸 (HNA) の共重合体 (HBA 73mol%, HNA 27mol%) からなるポリエステル系LCP (ポリプラスチック (株) 製) を用いた。この試料を押出成形し (Tダイ温度: 290℃)⁸⁾、得られたフィルム両面に銀を蒸着し、TSDC測定に供した。TSDCスペクトルはポーリング温度 (T_p) を280Kから410Kまで変えて測定した。さらに、TS-TSDCスペクトルの測定は5Kのサンプリング間隔 (ΔT) で315Kから410Kまで行った。

3. 結果と考察

Fig.1に引落比最小 (引落比: 1.5) の試料のTSDCスペクトルの T_p 依存性を示す。押出成形したLCPフィルムは、その引落比が大きくなるにつれて押出方向における分子鎖の平均的な配向度が増し、同時に結晶化度も増加することが分かっている⁹⁾。したがって、このスペクトルは最も結晶化度の低い試料のスペクトルに相当する。このスペクトル

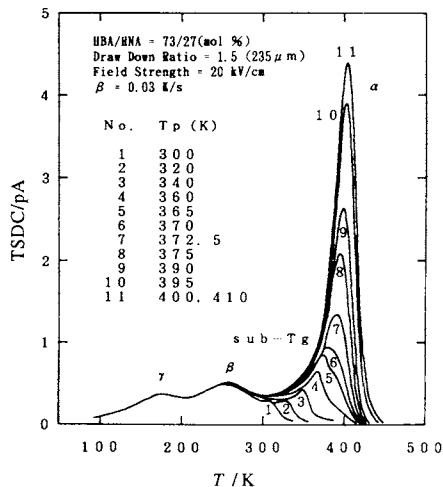


Fig.1 Global TSDC spectra of a liquid crystalline-copolyester with T_p varying from 300K to 410K.

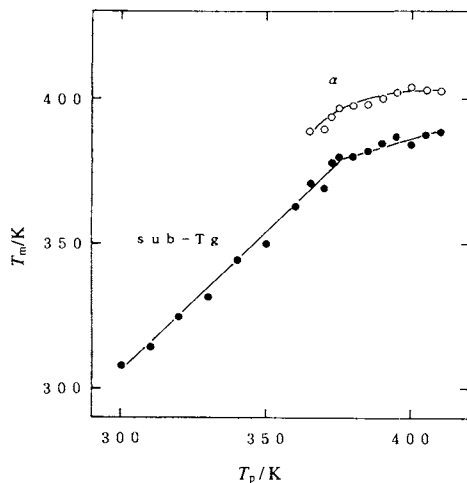


Fig.2 The T_p dependence of the peak temperatures T_m in the global TSDC spectra.

では3つの明瞭なピークが観測された。低温側175Kと250Kの2つのピークはそれぞれHBAとHNAの局所的な分子運動に起因する γ 緩和と β 緩和過程に帰属される。高温側400Kには鋭いピークが観測され、これはガラス転移に起因する α 緩和に帰属される。 γ 緩和と β 緩和は図からも明らかなように、 T_p によらず常に一定のスペクトルが得られた。さらに、この図において T_p が370K付近のスペクトルでは2つのピークが混在しているのが示唆された。一方、引落比4と8の、より大きな結晶化度 (密度) を有する試料を用いてTSDCを測定したところ、 γ 緩和と β 緩和はまったく同様であったが、 α 緩和のピーク位置はわずかに高温側に

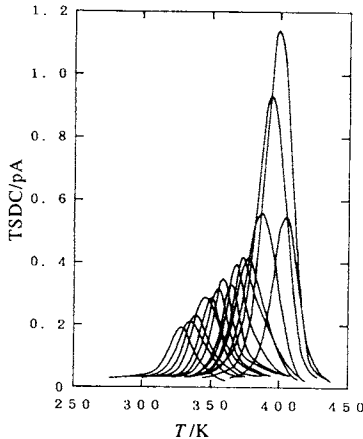


Fig.3 Elementary TSDC spectra of LCP isolated by TS experiments with ΔT and steps of 5K.

シフトした。また、これらの試料では2つのピークが混在したスペクトルは観測されなかった。そこで、**Fig.1**で重なっているピークを分離して、 β 緩和より高温側の300K以上で観測されたスペクトルのピーク温度(T_m)と T_p とのプロットを示したのが**Fig.2**である。この図から明らかなように、 α 緩和は T_p が高くなると、その T_m は400K近辺に収斂するが、より低温側のピークでは T_m が T_p に比例してシフトすることがわかった。この T_m - T_p プロットにおいて特異的な挙動を示す低温側ピークは以前我々が無定形高分子で指摘したsub- T_g 緩和⁶⁾と考えられる。 α 緩和より低温側で現れる、この緩和の存在がこの系のガラス転移のブロードニングに寄与しているものと思われる。次に、このsub- T_g 緩和の機構を明らかにするため我々はガラス転移点(T_g)近傍でTS-TSDCの測定を行い、**Fig.3**のようなスペクトルを得た¹⁰⁾。

詳細は割愛するが、これらのスペクトル群の各々をBFG解析する¹¹⁾。すなわち、緩和時間の温度依存性にアレニウス式を仮定し、個々のスペクトルから得られる緩和時間を絶対温度の逆数に対してプロットすることにより、それぞれの直線部の傾きから活性化エネルギー(E_a)が、その切片から周波数因子(τ_0)が求まる。このようにして得られたデータをプロットしたのが**Fig.4**である。このプロットにおいて α 緩和もsub- T_g 緩和も同一の直線上にのっているのがわかる。ここでの、 E_a と $\log \tau_0$ の線形関係は補償則¹²⁾の存在を示唆する。すなわち、両緩和の緩和時間の温度依存性は補償温度で規定される非アレニウス型の緩和方程式に従うことが分かった。このことから、sub- T_g 緩和はガラス転移と連動した運動様式をもつ分子運動(たとえばガラス転移の前兆現象)であることが示唆された。補償温度の物理的意味については別の機会に譲りたい¹⁰⁾。

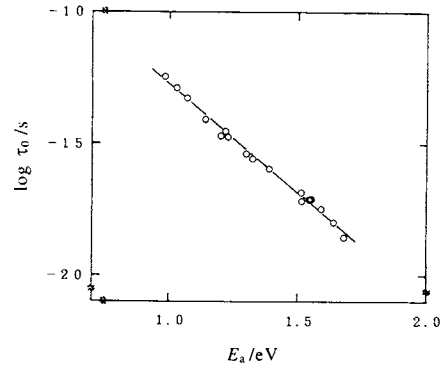


Fig.4 The plot representing $\log \tau_0$ vs. E_a .

4. おわりに

TSDCスペクトルの T_p 依存性から、 α 、 β 、 γ 緩和とは異なる付加的なピークの存在が明らかになった。このピークの T_m は T_p に比例してシフトすることから、sub- T_g 緩和と考えられる。この緩和の存在が、この系のガラス転移をブロードにしていると考えられる。TS-TSDCスペクトルの解析から、sub- T_g 緩和と α 緩和はともに、その緩和時間の温度依存性が同一の補償温度で規定された非アレニウス型の緩和方程式に従うことが分かった。sub- T_g 緩和に起因する分子運動はガラス転移と連動しているものと推察された。

文 献

- 1) M.-Y. Cao and B. Wunderlich, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **23**, 521 (1985).
- 2) H. Shimizu, T. Kitano and K. Nakayama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L231 (1996).
- 3) H. Shimizu and K. Nakayama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L1616 (1989).
- 4) H. Shimizu and K. Nakayama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L800 (1990).
- 5) 清水 博, 理学電機ジャーナル **24**, 29 (1993).
- 6) H. Shimizu and K. Nakayama, *J. Appl. Phys.* **74**, 1597 (1993).
- 7) 清水 博, 熱測定 **21**, 96 (1994).
- 8) S. Puissant, K. Nakayama and A. Kaito, 高分子学会予稿集 **42**, 4040 (1993).
- 9) A. Kaito, K. Nakayama and K. Kyotani, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **29**, 1321 (1991).
- 10) H. Shimizu, T. Kitano and K. Nakayama, to be published.
- 11) C. Bucci, R. Fieschi and G. Guidi, *Phys. Rev.* **148**, 816 (1966).
- 12) C. Lacabanne, D. Chatain, J. C. Monpagnens, A. Hiltner and E. Baer, *Solid State Commun.* **27**, 1055 (1978).