

体積法による高圧下のガラス転移の研究

虎谷, 博歳

九州大学大学院総合理工学研究科応用物理学専攻 : (株)ブリヂストン

塩川, 浩三

九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

高見沢, 徹一郎

九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

Karasz, Frank E..

Polymer Science and Engineering, University of Massachusetts

<https://doi.org/10.15017/17326>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 16 (1), pp. 1-5, 1994-06-01. 九州大学大学院総合理工学研究科

バージョン :

権利関係 :

体積法による高圧下のガラス転移の研究

虎谷 博 歳**・塩川 浩 三*

高見沢 徹一郎*・F. E. KARASZ***

(平成6年2月22日 受理)

Volumetric Study on Glass Transition under High Pressure

Hirotohi TORATANI, Kohzoh SHIOKAWA, Kanichiro TAKAMIZAWA
and F. E. KARASZ

Specific volumes of monodispersed polystyrene were measured in pressure range between 30 and 200 MPa in temperature range between 300 and 500 K. Both liquidus and glassy states were included. The cooling rates were kept 0.5 K/min for all measurements. The glass transition temperature, T_g is obtained as a function of pressure, P . It increases with pressure, and its pressure dependence is satisfactorily fitted with Simon-type equation, $T_g = T_{g0}(1 + P/a)^{1/c}$, where T_{g0} is the T_g at atmospheric pressure, and a and c are constants. The value of T_{g0} is almost the same as that obtained using high pressure DTA for the same sample. However the difference of T_g between that obtained by dilatometry and by DTA increases as pressure increases, even their cooling rates are equal. It is concluded that the number of order parameters sufficient to characterize the polymeric glass is more than one.

1. 緒 言

線状高分子はその分子形態のためガラスとなりやすく、実用で使われている高分子固体の大部分はガラス状態である。ガラス化は、平衡液体ではその温度 T 、圧力 P によって定まる秩序パラメータがガラス転移温度 T_g でその温度、圧力での値に凍結されることによって、生じると説明されている¹⁾²⁾。ガラスの物性を制御するためにはこの秩序パラメータについて理解を深める必要がある。ガラス転移を記述に必要な秩序パラメータとしては自由体積と、配位エントロピーが指摘されているが、それらが独立であるのか、またどちらかが転移を支配する因子であるのかについて、現在に到るまで明確な結論は得られていない³⁾。

この問題を議論する際に使われていた物理量は T_g の圧力依存性で、 V 曲面でのガラス転移線に沿っての全微分から

$$dT_g/dP = \Delta \kappa / \Delta \alpha \quad (1)$$

*材料開発工学専攻

**工学研究科応用物理学専攻博士後期課程 (現在(株)ブリヂストン)

*** Polymer Science and Engineering, University of Massachusetts, Amherst, MA, U. S. A.

S 曲面からは

$$dT_g/dP = T_g V_g \Delta \alpha / \Delta C_p \quad (2)$$

が得られる。ここで κ 、 α 、 C_p は等温圧縮率、熱膨張係数及び熱容量であり、 Δ はこれらの量の T_g における飛びを意味する。また V_g は T_g での容積である。

これまで、(1)、(2)式の整合性、及びこれらの式の右辺の比である Prigogine-Defay の比

$$r = \Delta C_p \Delta \kappa / T_g V_g (\Delta \alpha)^2 \quad (3)$$

について多くの議論がなされてきたが、これらの量、特にガラス領域における熱力学量を精度良く決定することは困難である。

そこで我々はより直接的な方法として、 S 曲面から決定される T_g と、 V 曲面から決定される T_g の圧力依存性 dT_g/dP を直接比較することを試みた。DTA 信号 ΔT の飛びは試料の熱容量変化に比例する量であるから、DTA 法から得られるデータは微分形ではあるが S 曲面に関する情報を与える。一方ディラトメトリーからは V 曲面に関する情報が得られる。そこで、高圧 DTA 法から得られる T_g の圧力依存性と、高圧ディラトメトリーから得られる T_g の圧力依存性

を比較すれば良いことになる。しかしながら、 T_g は圧力、試料の分子量だけでなく、試料の履歴、特にガラス化の際の冷却速度にも依存するのに対し、高圧 DTA 法と、高圧ディラトメトリーではそれぞれの装置に適した冷却速度があり、同じ冷却速度での実験は不可能である。我々は先に DSC 法による T_g の決定に対して昇温積分法を提案した⁴⁾。これは任意の冷却速度で作成したガラスを試料として DSC により昇温走査する。得られた DSC 信号を温度に関して積分することにより、エンタルピーの温度変化の求め、その折れ曲がり点から T_g を求める方法である。この方法を用いると、通常の DSC 測定では測定が不可能な、冷却速度の遅いガラスについても精度良く T_g を決定できる。またこの昇温積分法は高圧 DTA に対しても適用できることを示した⁵⁾。

本研究では単分散ポリスチレンを試料として 200MPa までの高圧ディラトメトリーを行い、比容の温度、圧力依存性から T_g の圧力依存性を調べ、同じ試料に対する高圧 DTA 測定から得られた T_g の圧力依存性と比較検討する。

2. 実 験

用いた単分散ポリスチレンは前報⁵⁾の試料と同じ(株)トソー製の標準ポリスチレン F-2 で、重量平均分子量 $M_w = 1.96 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 1.01$ である。試料は減圧下 160℃ で 2 時間加熱し、低分子量不純物を除いた。

高圧ディラトメーターは Gnomix Research 社製の“PVT Apparatus”を用いた⁶⁾。この装置は金属ペローズを用いる Bridgman 型ディラトメーターであり、試料及び充填液の体積変化はペローズの一次元的な変位として得られ、差動トランスにより検出される。試料量は約 2g、充填液体は水銀で、体積変化の検出精度は $\pm 0.001 \text{cm}^3$ である。

測定は、試料を充填後、 T_g のほぼ 60℃ 上の液体状態から一定圧力下で冷却速度 0.5Kmin^{-1} で冷却しながら行った。

3. 結果および考察

定圧冷却測定における比容の温度変化の結果の一部を Fig. 1 に示す。それぞれの実験点は、高温の液体領域、低温のガラス領域に別れ、それぞれ異なった傾きを持っている。 T_g はその折れ曲がり点に対応する。

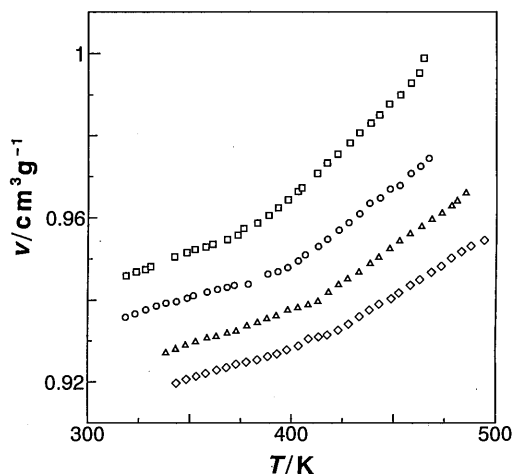


Fig. 1 Specific volumes of isobaric cooled polystyrene as a function of temperature at various pressures. □, at 50MPa; ○, at 100MPa; △, at 150MPa; ◇, at 200MPa.

熱膨張係数 α は次式で定義される。

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_p = \left(\frac{d \ln V}{dT} \right)_p \quad (4)$$

そこで、 $\ln(V)$ を T に対してプロットし、その傾きから α を求めた。この場合、液体領域、ガラス領域それぞれ直線で整理でき、その交点として T_g が求められた。測定圧力範囲内で T_g は $\pm 1.5 \text{K}$ の精度で決定できた。得られた結果を Table 1 に示す。なお常圧における値は高圧での測定値からの外挿値である。

Fig. 2 に T_g の圧力変化を示す。図中●は今回の測定

Table 1 Volumetric Data for isobaric cooled polystyrene.

| P/MPa | T_g/K | $V_g/\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ | $\alpha_l/10^{-3}\text{K}^{-1}$ | $\alpha_g/10^{-3}\text{K}^{-1}$ |
|------------------|----------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 0.1 ^a | 366.9 | 0.9718 | 0.581 | 0.215 |
| 30. | 379.4 | 0.9816 | 0.524 | 0.202 |
| 50. | 385.2 | 0.9596 | 0.487 | 0.188 |
| 75. | 391.4 | 0.9537 | 0.455 | 0.176 |
| 100. | 401.6 | 0.9491 | 0.414 | 0.172 |
| 125. | 405.4 | 0.9444 | 0.391 | 0.168 |
| 150. | 412.8 | 0.9400 | 0.379 | 0.165 |
| 175. | 418.5 | 0.9470 | 0.367 | 0.162 |
| 200. | 423.9 | 0.9360 | 0.349 | 0.160 |

^a The values at 0.1MPa are extrapolated values.

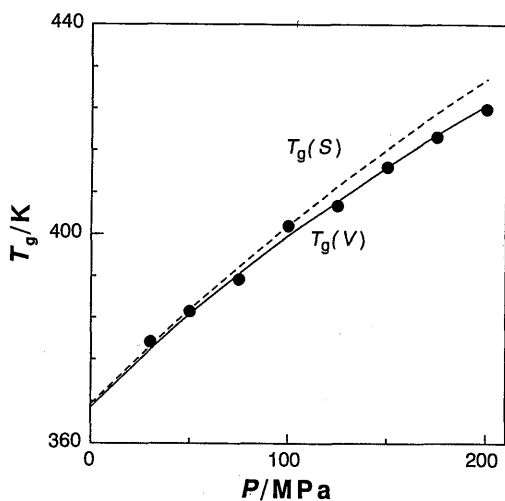


Fig. 2 Pressure dependence of T_g . ●, present data; full line, calculated using eq. 3; dotted line, data obtained with High Pressure DTA.⁷⁾

結果であり、以下 $T_g(P|V)$ であらわす。

今回用いた高圧ディラトメーターの装置上の制限から、常圧における測定はできなかった。そこで、既に報告したように⁵⁾高圧 DTA で得られた T_g と圧力の整理に用いて有効であった Simon 式 (5) を適用して常圧での T_g を推定した。

$$T_g = T_{g0} (1 + P/a)^{1/c} \quad (5)$$

ここでは T_{g0} は常圧における T_g で a, c は定数である。得られたパラメータの値を Table 2 に示す。また Fig. 2 中の実線は (5) 式からの計算値であり、実験値を良く再現していることがわかる。

Table 2 Constants of the Simon equation

| Method | T_{g0}/K | a/MPa | c |
|-------------|-----------------|------------------|-----------------|
| Dilatometry | 366.9 ± 1.4 | 195.1 ± 30.3 | 4.82 ± 0.57 |
| DTA | 367.5 ± 0.5 | 264.2 ± 13.1 | 3.60 ± 0.12 |

もし、ガラス状態を規定するのに必要な秩序パラメータが独立でなく 1 個だけであれば、同じガラス化条件で得られたガラスについては V 曲面から求まる $T_g(P|V)$ と S 曲面から求まる $T_g(=T_g(P|S))$ は全圧力範囲で一致するはずである。

Fig. 2 の点線は、同じ試料を同じ冷却速度でガラス化した試料について、高圧 DTA を用いた昇温積分法により得られた $T_g(P|S)$ の値を示している⁷⁾。 $T_g(P|V)$ と $T_g(P|S)$ を比較すると、常圧においては両者の一致は良い ($T_g(P|S) = 367.5K$)。またこの値は同じ試料について常圧での T_g の冷却速度依存性から得られた値、 $367.4K$ ⁴⁾とも良く一致している。しかしながら圧力依存性を見ると $T_g(P|S)$ の方が増加率が大きく、圧力が大きくなるに従って両者の差はしだいに大きくなり、200MPa ではその差は 5K に達する。この値は実験誤差の範囲を上回っている。

今回の実験では測定圧力範囲が狭いので、より高い圧力領域において両者の差がどうなるかを検討する必要がある。高圧ディラトメーターによるガラス転移の研究報告は多いが、ポリスチレンに対して冷却速度を規定した広い圧力範囲での実験は Oels と Rehage⁸⁾ による報告だけである。彼らの用いた試料は分子量 2.04×10^4 のアニオン重合ポリスチレンであり、冷却速度はすべて 18K/h であって、我々の結果と比較する際に分子量及び冷却速度による T_g の変化は無視できる。Fig. 3 には彼らの報告値と、我々の値の差、圧力の関数として示す。実線は $T_g(P|V)$ と Oels と Rehage⁸⁾ の報告値の差 ΔT_V を、点線は $T_g(P|S)$ との差 ΔT_S を示す。 $\Delta T_V, \Delta T_S$ は常圧においても 6K ある。この原因については、熱膨張係数等が良く一致

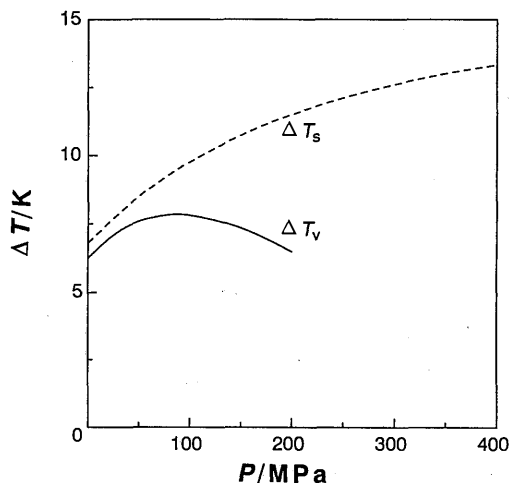


Fig. 3 Differences of T_g as a function of pressure, full line, $\Delta T_V = T_g(P|V) - T_g(OR)$; dotted line, $\Delta T_S = T_g(P|S) - T_g(OR)$; where $T_g(OR)$ is the values of T_g reported by Oels and Rehage.⁸⁾

していることなどから考えて、微量の低分子量不純物のためではないかと予想されるが、詳細は不明である。

ΔT_v は圧力が上昇してもその大きさはあまり変化しない。このことから、 $T_g(P|V)$ の圧力依存性に関しては我々の結果と Oels と Rehage の結果⁸⁾とは良く一致していることがわかる。一方 ΔT_s は圧力の増加と共に次第に大きくなり、400MPa においては約 13K となるが、一定値に漸近する傾向はないように見える。この結果からも $T_g(P|V)$ と $T_g(P|S)$ で圧力依存性が異なることが確かめられた。

Fig. 2 から求められる dT_g/dP の圧力依存性を Fig. 4 に示す。圧力の上昇と共に dT_g/dP の値は減少するが、体積測定から得られる $T_g(P|V)$ の方がもっと急激に減少する。

以上で示したように $T_g(P|V)$ と $T_g(P|S)$ の圧力依存性が異なることは、ガラスを記述するのに必要な秩序パラメータとしての自由体積と配位エントロピーは独立であることを示している。

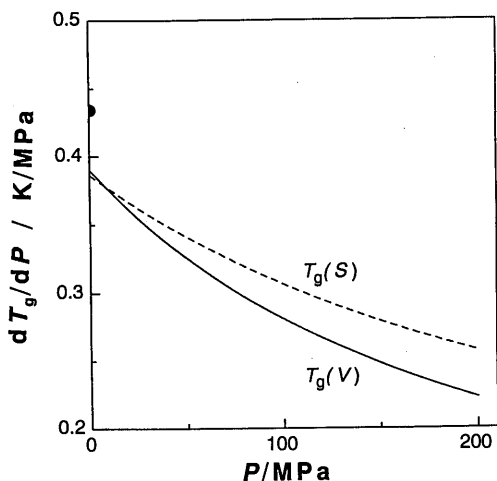


Fig. 4 Variation of the value of dT_g/dP with the pressure. full line, $dT_g(P|V)/dP$; dotted line, $dT_g(P|S)/dP$. ●, calculated using eq 2.

Fig. 5 に熱膨張係数を圧力の関数として示す。ガラス領域での熱膨張係数 α_g の圧力依存性は小さいが、液体領域での熱膨張係数 α_l は圧力の増加と共に減少する。これらの挙動は Oels と Rehage の結果⁸⁾と良く一致している。また、 $\Delta\alpha = \alpha_l - \alpha_g$ の常圧に外挿した値

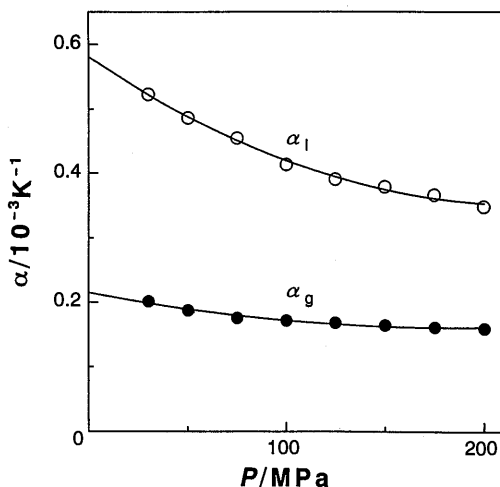


Fig. 5 Thermal expansion coefficients as a function of pressure. α_l , liquid state; α_g , glassy state.

$3.6_6 \times 10^{-4} K^{-1}$ および 200MPa での値 $1.8_9 \times 10^{-4} K^{-1}$ はいずれも彼らの報告値 (それぞれ $3.6 \times 10^{-4} K^{-1}$ と $2.0 \times 10^{-4} K^{-1}$) と良く一致している。

Fig. 4 で ● は Table 1 の値を用いて (2) 式より求めた常圧における圧力勾配の計算値を示している。 ΔC_p の値としては Oels と Rehage による報告値⁸⁾ $0.30 cal g^{-1}$ を用いた。計算値は実験値より約 10% 大きいのが、(2) 式はほぼ妥当な値を与えることが示された。しかしながら、今回見出したように $T_g(P|V)$ と $T_g(P|S)$ の圧力依存性の差は小さいから、(3) 式から求められる Prigogine-Defay の比によって秩序パラメータの数を議論することは非常に困難である。

5. 結 論

高圧ディラトメータを用いて、単分散ポリスチレンの比容を圧力及び温度の関数として測定した。等圧力下で $0.5 K min^{-1}$ の冷却速度でガラス化した試料について T_g の圧力依存性を求めた。常圧に外挿した T_g の値は同じ条件でガラス化した試料の DSC 測定から得られた T_g と良く一致した。しかしながら、圧力の増加と共に高圧ディラトメトリから得られた値と、高圧 DTA より得られた値の差は大きくなることを見出した。このことから秩序パラメータとしての自由体積と配位エントロピーは独立であることが確かめられた。

参 考 文 献

- 1) I. Prigogine and R. Defay, 妹尾学訳 “化学熱力学” みすず書房 (1966).
- 2) R. O. Davies and G. O. Jones, *Adv. Phys.*, **2**, 370 (1953).
- 3) 高見沢徹一郎, 長尾勇志, 占部美子, 九州大学大学院総合理工学研究科報告, **5**, 163 (1985).
- 4) 虎谷博蔵, 九大工学集報, **66**, 57 (1993).
- 5) K. Takamizawa, H. Toratani, and F. E. Karasz, *Thermochim. Acta*, submitted.
- 6) P. Zoller, P. Bolli, V. Pahud, and H. Ackermann, *Rev. Sci. Instrum.*, **47**, 948 (1976).
- 7) H. Toratani, K. Shiokawa, and K. Takamizawa, in preparation.
- 8) H-J. Oels and G. Rehage, *Macromolecules*, **10**, 103 (1977).