

令和元年度卒業論文

ガラス転移温度以下におけるポリスチレンの粘弾性及び
赤外分光スペクトルの温度依存性の比較

2020 年 3 月

名古屋大学工学部物理工学科
応用物理学コース 増渕研究室
学籍番号 081521249

山本直弥

要旨

非晶性高分子の、ガラス転移温度以下におけるミクロスケールの運動とマクロスケールの物性との関係は未だはっきりとしない。本研究では、赤外吸収スペクトル及び動的粘弾性測定を行うことによって、ポリスチレンでのミクロスケールのダイナミクスとマクロスケールの物性との直接比較を行った。結果、動的粘弾性測定では、90°Cで緩和時間の温度依存性がWLF型からArrhenius型に転移した。一方、赤外吸収スペクトル測定においては、90~150°Cの範囲で徐々にベンゼン環の運動性が変わった。これらの実験結果は、既存のガラス転移付近の非晶性高分子の挙動と定性的に一致する。粘弾性による緩和時間はセグメントの協同的な運動を反映していると言える。低温になると協同性が高くなるが、ある程度の温度まで下がるとそれ以上協同性が上がりなくなっていると解釈できる。赤外分光のピークシフトからはベンゼン環の運動スケールはごくわずかにしか変わっていないことになる。ベンゼン環の運動のわずかな変化が協同的に帰属されることでセグメントの特徴的な遅い運動が発現しているのではないかと考えられる。

目次

要旨	1
第 1 章 序章	3
1.1 非晶性高分子について	3
1.2 各時間スケールにおける運動単位	3
1.3 本研究の目的	4
1.4 粘弾性の基礎	4
1.5 赤外分光測定的基础	8
1.6 実験の目的	9
第 2 章 実験手法	11
2.1 ガラス転移より上の温度におけるレオメータ測定	11
2.2 固体フィルムの作成	11
2.3 DSC による測定	11
2.4 ガラス転移以下の温度におけるレオメータ測定	12
2.5 赤外吸収スペクトルの温度依存性測定	12
第 3 章 結果	13
3.1 ガラス転移より上の温度におけるレオメータ測定	13
3.2 DSC による測定	15
3.3 ガラス転移より下の温度におけるレオメータ測定	16
3.4 赤外吸収スペクトルの温度依存性測定	23
第 4 章 考察	26
第 5 章 結論	27
参考文献	28

第 1 章

序章

1.1 非晶性高分子について

本研究では非晶性高分子を対象としている。非晶性高分子の例として、ポリスチレンやポリカーボネートが挙げられ、液体状態と構造が同じであるため、弾性率が高いにもかかわらず液体のような透明性を持つ [1]。非晶性高分子はガラス転移温度の付近で、分子運動の急激な凍結を起こす。レオロジーにおいては、ガラスは緩和時間のとても長い粘弾性体と考えられている [1][2]。

1.2 各時間スケールにおける運動単位

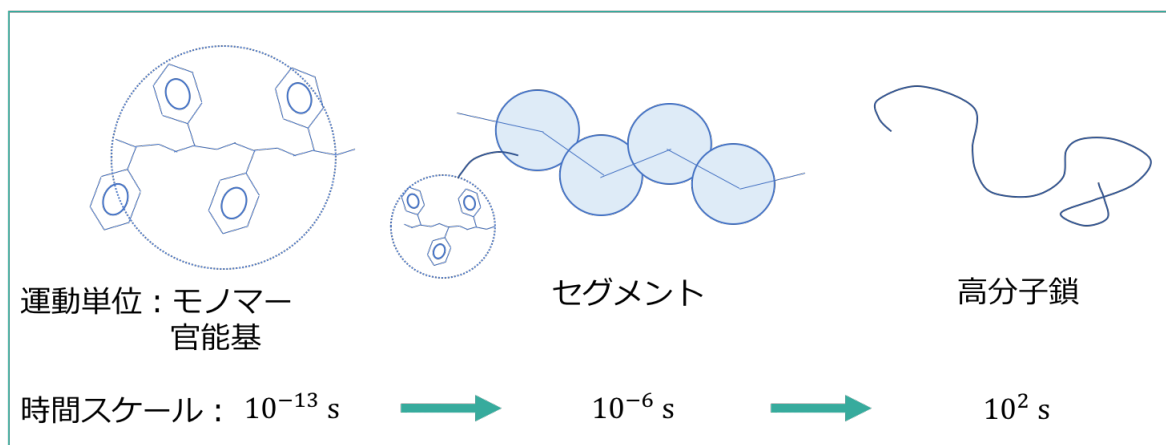


図 1.1 各時間スケールにおける運動単位

非晶性高分子の構造として、化学的な最小単位 of モノマー、モノマー数個からなるセグメント、セグメントが繋がった高分子鎖という階層構造を持つ [2]。図 1.1 は、非晶性高分子の定常状態における運動の単位が各時間スケールにより異なることを表した図である。参考として、ポリスチレンの 155°C における、平衡状態の運動の時間スケールを示した。短時間では、モノマーや官能基が運動の単位であり、長時間に進むに従い、モノマー数個からなるセグメントが協同運動を始め、さらに時間が進むとセグメントが繋がった高分子鎖全体が動くというふうに、時間スケールに応じた運動単位の違いが見られる。また、モノマースケールでは温度に対する依存性が弱く [3]、セグメントスケールでは非常に強いということがわかっている [1]。非晶性高分子のダイナミクスについては今まで多くの研究が行われている。以下に研

究の例を示す。

1.2.1 粘弾性測定による WLF 型からアレニウス型の温度依存性への変化

ガラス転移温度付近で、緩和時間の温度依存性が WLF 型 [4] からアレニウス型になるという報告がされた [5]。この実験では、ポリカーボネートが使用され、ガラス転移温度から 17°C 下まで測定されている。他にも似たような温度依存性の変化が報告されており [6][7]、ガラス転移温度の付近で緩和時間の温度依存性が変わっている。しかし、その依存性が変化する温度は試料によって変化し、DSC による熱測定によって得られるガラス転移温度との関係もそれぞれ異なる。

1.2.2 赤外吸収スペクトル測定によるベンゼン環の官能基での温度依存性

例えばポリスチレンの赤外吸収スペクトル及び基準振動の帰属は、詳しく調べられている。[8] また、その温度依存性についても調べられており [3]、フェニル基の C-H の平面外への運動については、そのピーク位置は温度の上昇と共に、低周波数側にシフトすると報告されている。また、ポリスチレンのフェニル基の平面外への振動のピークシフト挙動が DSC で測られたガラス転移温度の近くで変わるという報告もされている。[9]

1.3 本研究の目的

ポリスチレンにおいて粘弾性、赤外吸収ともに多くの測定報告がある。しかし、同一試料において、両者を直接比較する実験は、まだ行われていない。このため、モノマースケールでの運動の温度依存性が、セグメントスケールでの運動の温度依存性へどう影響するかがはっきりとしていない。そこで、本研究では、ポリスチレンの運動の温度依存性を粘弾性と赤外吸収で調べ、比較することを目的とする。

1.4 粘弾性の基礎

レオロジー的にはガラスは緩和時間の長い粘弾性体である。粘弾性挙動は分子のダイナミクスを反映しており、レオロジー測定を通して分子ダイナミクスの情報を得ることができる。[1][2]。

1.4.1 弾性体

以下、弾性体を示す物理法則を説明する。弾性体に伸長方向に引っ張るとするとすると、変形が小さい時には

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad (1.1)$$

という関係が成立する。これをフックの法則と呼ぶ。ここで、長さ L の物体を ΔL 伸ばす時、伸長歪みを $\epsilon = \frac{\Delta L}{L}$ 、単位面積あたりに印加する応力を σ と定義する。 E はヤング率と呼ばれ物質によって決まる量である。

物体の平行な平面が一定方向にずれるようなずり変形に対しても、同様のひずみと応力の線形応答が成立する。

$$\sigma = G \cdot \gamma \quad (1.2)$$

ここで、ずり歪み γ は平面の厚みとズレの比、単位面積あたりに印加する応力を σ と定義する。 G はず

り弾性率と呼ばれ、物質によって決まる量である。

1.4.2 粘性体

液体にずりをかける時以下の法則が成り立つ液体をニュートン流体と呼ぶ。

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (1.3)$$

が成立する。ここで $\dot{\gamma}$ はずり歪みの変化速度、単位面積あたりに印加する応力を σ と定義する。その比 η を粘度と呼ぶ。

1.4.3 応力緩和と粘弾性体

高分子の運動単位と時間スケールについては、1.2 で述べた通りである。平衡状態において、高分子鎖の形態分布は時間によらない。そこに、外部からひずみが与えられると、高分子鎖の形態分布は平衡状態からずれる。高分子の発生する応力は形態に依存して変わるため、熱運動によって、高分子鎖が平衡状態に戻るにつれ、形態分布のズレが解消され、応力が緩和する。結果、短時間領域では弾性体として振る舞い、長時間域では粘性体のように振る舞う。そのような振る舞いを示す物質は粘弾性体と呼ばれる。

1.4.4 線形粘弾性応答

応力緩和が、ひずみにより生じた平衡状態からのズレを緩和する高分子鎖の熱運動を反映していることを上記で説明した。高分子鎖の運動は、与えられたひずみの中での運動を反映している。時間に依存したひずみを印可する場合には、ひずみの変化する時間スケールに応じて異なる緩和挙動が見られる。これは運動スケールの異なる運動が複数あるためである。ひずみの微小な範囲において、応力は歪みに対して線形応答し、その範囲で平衡状態の運動の反映を保証する。以下、線形応答する範囲での平衡状態での鎖の運動を調べる。

1.4.5 動的粘弾性測定

粘性的及び弾性的な量を測るための実験である動的粘弾性測定について説明する。試料に時間とともに振動するひずみ $\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t)$ を印加する。ここで、 γ_0 はひずみ振幅、 ω は角周波数である。応力とひずみの関係は以下のように表すことができる。

$$\sigma(t) = \gamma_0 [G'(\omega) \sin \omega t + G''(\omega) \cos \omega t] \quad (1.4)$$

G' はひずみと同じ位相であるのに対して G'' はひずみと $\frac{\pi}{2}$ ずれた位相である。それぞれ弾性率と粘性率に対応するものであり、 $G'(\omega)$ は貯蔵弾性率、 $G''(\omega)$ は損失弾性率と呼ばれる。

1.4.6 絡み合い高分子の線形粘弾性

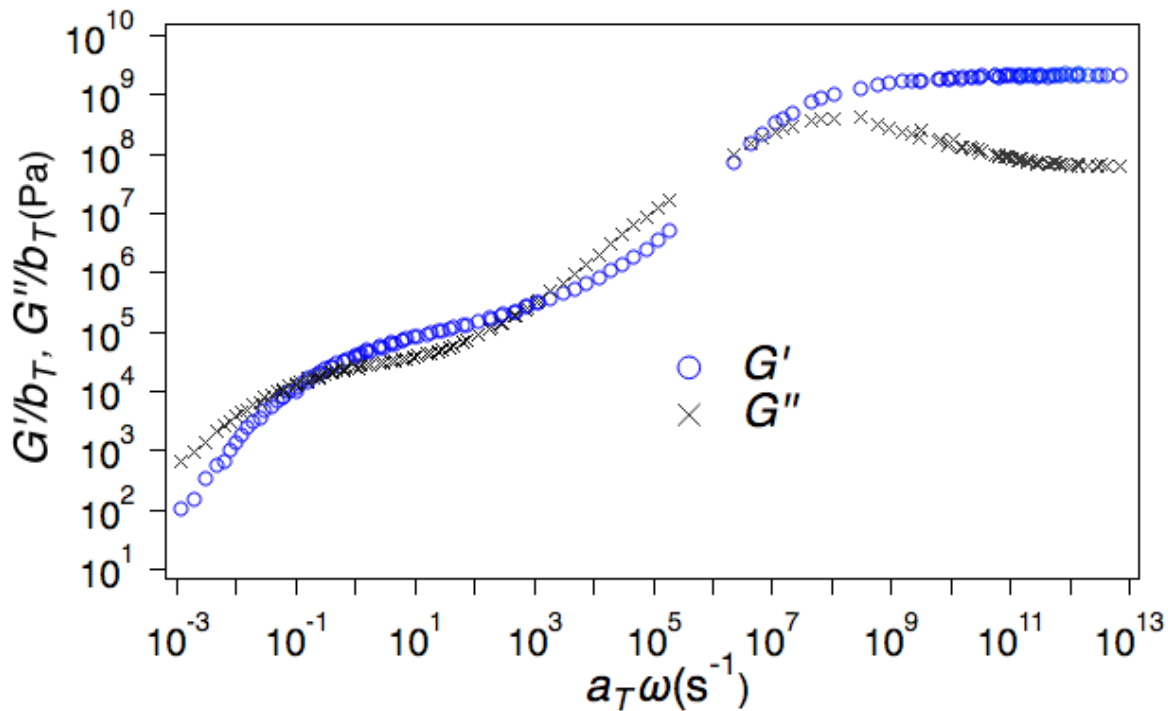


図 1.2 貯蔵・損失弾性率の周波数依存性の例

微小な振動ひずみを加えた際の貯蔵・損失弾性率の周波数依存性の概念図を図 3.12 に示す。 ω は時間の逆数であるため、低周波数領域は長時間領域に相当する。高周波数領域の弾性率は 10^9 Pa 程度であり、これはガラス緩和と呼ばれるセグメントの運動を反映する。一方、低周波数領域の弾性率は 10^6 Pa 程度であり、ゴム緩和と呼ばれる。1.2 で述べたように、短時間側の緩和は、セグメントスケールの運動を反映し、長時間スケールでの緩和は高分子鎖全体の運動を反映している。高分子鎖が絡み合うことにより、鎖の運動が拘束されるため、弾性率が周波数にほぼ依存しない挙動を示す。十分長時間では流動性を示す。

1.4.7 時間温度換算則

上記で示したような、広範な周波数での粘弾性率は、実際の測定から直接得られるものではない。温度を上げるとセグメントや高分子鎖の運動が加速される。経験則として、相状態が変化しない程温度を変え、緩和時間は変わらないまま運動が加速されることが知られている。そのため、様々な温度で測った動的粘弾性測定から、ある基準温度での、広範な周波数の合成曲線を作ることができる。しかし、ガラス転移温度以下においての成立は不明瞭である。以下、実際の合成曲線の作成法を説明する。各温度における縦軸 $G'(\omega), G''(\omega)$ 横軸 ω の図を作成する。ある基準温度を決め、各温度でのグラフを横にスライドする。その平行移動量を $\log a_T$ とする。

多くの高分子はガラス転移温度 T_g より 20K~100K 程度上の範囲で以下の WLF 型の温度依存性を示す。[1]。

$$\log a_T = -\frac{C_1(T - T_r)}{C_2 + (T - T_r)} \quad (1.5)$$

C_1, C_2 は基準温度 T_r によって決まる定数であり、高分子の化学構造にはほぼ依存しないと考えられている。この WLF 式はガラスの緩和時間を表す VFT 式と等価である。

1.4.8 緩和時間の温度依存性

緩和時間 τ とシフトファクターは次の関係を持つ。

$$\tau(T) = a_T \cdot \tau(T_{ref}) \quad (1.6)$$

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{D}{k_B(T - T_0)}\right) \quad (1.7)$$

WLF 式あるいは VFT 式はある特徴温度 T_0 において緩和時間が発散する。これは、ガラスに特徴的な非常に強い温度依存性である。物理的意味合いとしては、図 1.3 のように、ある分子が動こうとする時に周りの分子も協同的に動かなければならず、其の協同的運動のスケールが時間に依存して変わると考えられている。

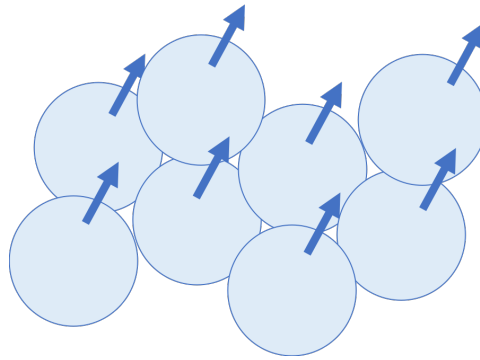


図 1.3 セグメントの協同運動

一方、多くの単純液体において、その緩和時間は以下のアレニウス型の温度依存性を示す

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (1.8)$$

これは、分子の運動の協同的運動のスケールが図 1.4 のように温度に依存しないことを示している。WLF 式は十分高温ではアレニウス式に漸近する。

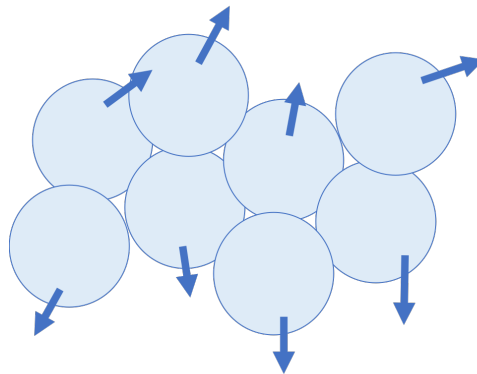


図 1.4 高温でのセグメントの運動

1.5 赤外分光測定的基础

1.5.1 赤外光のエネルギー

赤外光は電磁波の一種である [10]。電磁波は、電場と磁場の横波で、波長 λ , 振動数 ν , 光速 c とすると、次の関係を持つ。

$$c = \lambda \cdot \nu \quad (1.9)$$

赤外分光において、波長や振動数の代わりに波数 $\tilde{\nu}$ を使用する。

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (1.10)$$

波数 $\tilde{\nu}$ は赤外線のエネギーを表現するのに便利である。光子のエネギーは $\tilde{\nu}$ を用いると

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} \quad (1.11)$$

1.5.2 赤外光の吸収

試料に赤外光を当てると、赤外光が吸収される。このことを赤外吸収と呼ぶ。赤外吸収は、すべての波数の赤外光に起きるわけではなく、特定の波数の光におきる。分子の振動によるエネギーは離散的な値を持つ。そのエネギー準位の差 ΔE と吸収される赤外光の波数は次の関係を満たす。

$$\Delta E = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} \quad (1.12)$$

ある波数 $\tilde{\nu}$ の光を物質に入射し、赤外吸収が起きた場合を考える。入射する光強度を I_0 , 透過後の光強度を I とすると透過率 $T(\tilde{\nu})$ 、吸光度 $A(\tilde{\nu})$ は次の関係を持つ。

$$T(\tilde{\nu}) = \frac{I}{I_0}, A(\tilde{\nu}) = -\log T(\tilde{\nu}) = \log \frac{I_0}{I} \quad (1.13)$$

波数ごとに、透過率、吸光度が違ふ。赤外光の波数に対し吸光度をプロットしたものを赤外吸収スペクトルと呼ぶ。

1.5.3 分子の運動

分子の運動は、原子核と電子の運動からなり、原子核の運動は、並進、振動、回転からなる。多原子分子の運動は、図 1.1 左図のモノマーや官能基単位での、基準振動と呼ばれる振動を重ね合わせることからなる。基準振動は、分子を構成する原子が全て同じ振動数で振動する運動である。分子の振動による、エネギー準位は離散的な値を持つ。特定の対象性を満たす基準振動は赤外光を吸収して励起する。このとき、吸収される赤外光の波数（振動数）と基準振動の振動数は同じである。基準振動の振動数は、分子の構造、分子を構成する原子の質量、原子間の力に依存し、さらに分子間の力の影響を受ける。

1.5.4 ピーク位置の帰属

赤外吸収スペクトルには、それぞれの基準振動に帰属されたピークが現れる。本研究で使用したポリスチレンのあるピークの温度依存性を具体例として示す。

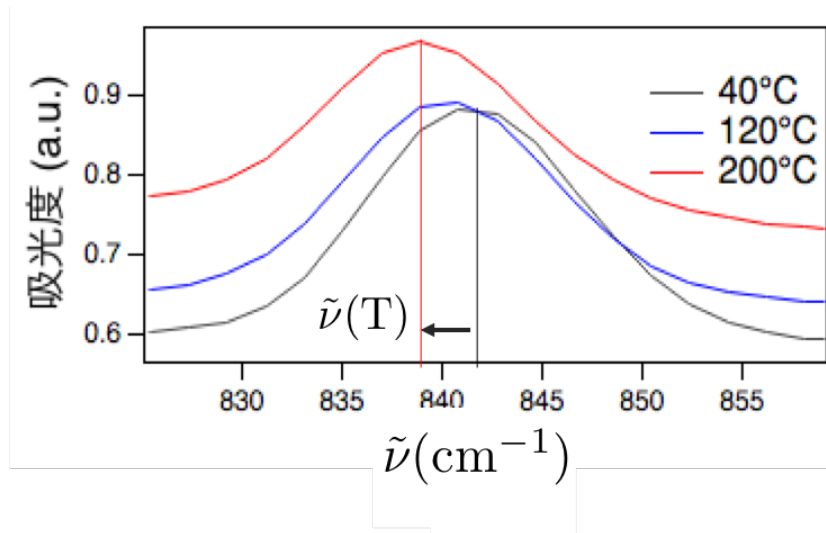


図 1.5 赤外吸収スペクトルのピークの温度依存性

温度ごとに、現れるピークの位置がずれることがわかる。ある温度でのピーク位置 $\tilde{\nu}(T)$ を最も吸光度が大きい位置の波数として定義し、ある温度で、基準温度 T_{ref} からのピーク位置の移動度であるピークシフトを次のように定義する。

$$\Delta\tilde{\nu}(T) = \tilde{\nu}(T) - \tilde{\nu}(T_{ref}) \quad (1.14)$$

1.6 実験の目的

本研究では非晶性ポリスチレンを用い、モノマースケールとセグメントスケールの温度依存性を調べ、比較する。モノマースケールの運動は赤外分光、セグメントスケールの運動はレオロジーで調べる。

1.6.1 ガラス転移より上の温度におけるレオメータ測定

ガラス転移より上の温度での線形粘弾性の温度依存性を調べる。時間温度換算則よりシフトファクターを求め、ある温度で、ポリスチレンが変形を加えてから緩和するまでにどれだけの時間がかかるかを計測する。

1.6.2 固体試料の作成

非晶性高分子を製作する上で、ガラス転移より上の温度では緩和時間が短いため容易に平衡状態となるが、ガラス転移より下の温度では、本質的に非平衡であり、作る際の熱履歴が構造に影響を及ぼす。そのため、作る際の熱履歴を変えず、再現性が取れるようにすることが重要である。本研究では高温状態で平衡状態に達した試料を急冷した固体サンプルを使用する。また、残留ひずみがないことを確認するために偏向板を用いて確認を行う。

1.6.3 DSC による測定

比熱の温度依存性の転移からガラス転移温度を測る。比熱は示差走査型熱量測定 (DSC) で求め、比熱の温度依存性の变化からガラス転移温度 T_g を見積もる。

1.6.4 ガラス転移以下の温度におけるレオメータ測定

振動ひずみと応力から線形性が成り立つひずみ、試料の厚み、温度の関係を調べる。参照温度での合成曲線を作り、ガラス転移温度以下における、時間温度換算則の成立を確認する。次にシフトファクターの温度依存性から緩和時間の温度依存性を調べる。

1.6.5 赤外吸収スペクトルの温度依存性測定

透過率の赤外吸収スペクトルを測定する。ベンゼン環の振動に帰属されたピークのうち、解析が困難な吸収の強すぎるピークや付近の強いピークと重なるものを除いたピークについて、ピークシフトの温度依存性を調べる。

第 2 章

実験手法

2.1 ガラス転移より上の温度におけるレオメータ測定

2.2 固体フィルムの作成

ポリスチレン (Sigma Aldrich 社, $M_w=192,000$) を使用した。MCR-301 (Anton Paar 社) を用いて粘性弾性物理量の周波数依存性を調べた。平行平板を用い、治具の直径は 8mm, 測定周波数は $0.1 \sim 100 \text{ s}^{-1}$ 、歪みは 0.5% ~ 1 %, 温度範囲は $120 \sim 240^\circ\text{C}$ である。

固体フィルムの作成手順

試料の作成方法としてプレス機による加圧成形を行なった。アルミ板により作られた型の間に試料を挟み、 200°C で 5 分予熱後 10 MPa で 10 分保持した。その後氷水により 0°C まで急冷し固体のポリスチレンフィルムを作成した。

試料作成

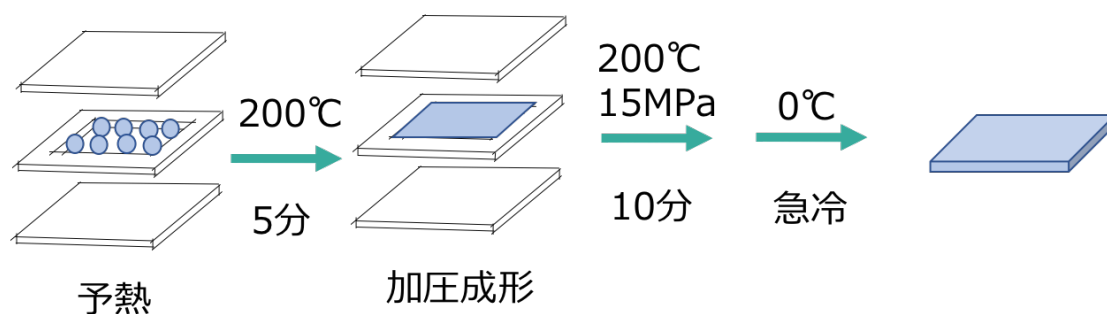


図 2.1 固体フィルムの作成手順

2.3 DSC による測定

上で作成した固体フィルムをエタノールで洗浄後、カッターナイフで切り出し試料 7.1 mg を測り取った。DSC (TA Q-20) に入れ 40°C で 10 分保持後、 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ で 150°C まで上昇させ、10 分保持した。

2.4 ガラス転移以下の温度におけるレオメータ測定

MR-500(UBM 社) の温度調整機能に問題がないか調べた。治具が常温でプレートに接する高さを 0 とし、各温度での高さを計測し治具の熱膨張係数を求めた。また、歪みや測定周波数が実験が線形性に影響を及ぼさないか確かめる実験を行なった。

2.2 で作成した固体フィルムを使用した。厚み 0.087mm の固体試料を常温でひずみ $2.4 \times 10^{-3}\%$ にて周波数 0.01Hz~10Hz の範囲で測定した。次に 0.164mm の固体フィルムを使用し、常温でひずみ $2.4 \times 10^{-3}\%$ にて周波数 0.01Hz~10Hz の範囲で測定した。その後、30°C に昇温し、10°C/min で昇温し 10°C 刻みで測定した。また、設定温度に達してからも温度が安定するまで 7 分の時間を置いた。

厚み 0.51mm の固体フィルムを使用した。測定周波数は 0.01~3s⁻¹、ひずみは $1.2 \times 10^{-3}\%$ 、温度範囲は 30~100°C、10°C/min で昇温し 10°C 刻みで測定した。また、設定温度に達してからも温度が安定するまで 7 分の時間を置いた。

2.5 赤外吸収スペクトルの温度依存性測定

2.5.1 試料

2.5.2 測定装置及び方法

FT-IR (Thermo iS10) を用いて波数 400 – 4000cm⁻¹ の範囲で赤外吸収スペクトルの温度依存性測定を行なった。温度範囲 40~200°C において、低温から昇温し 10°C 刻みで測定を行なった。各波長での測定はそれぞれ 1 分程度かかった。昇温し安定するまでに 3~4 分時間を要した。

第 3 章

結果

3.1 ガラス転移より上の温度におけるレオメータ測定

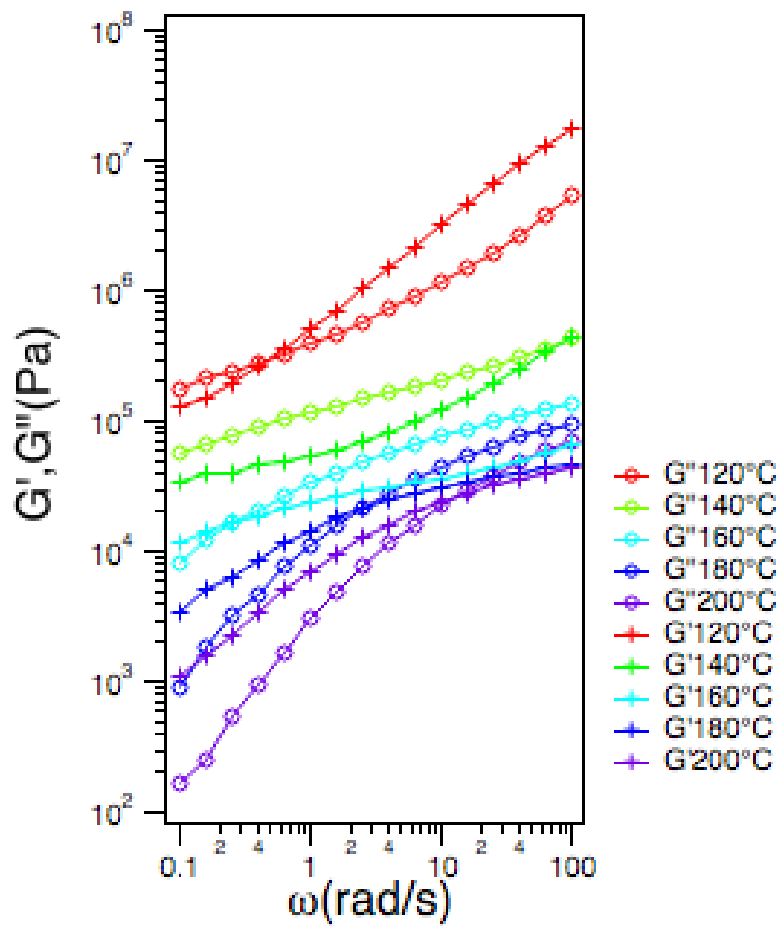
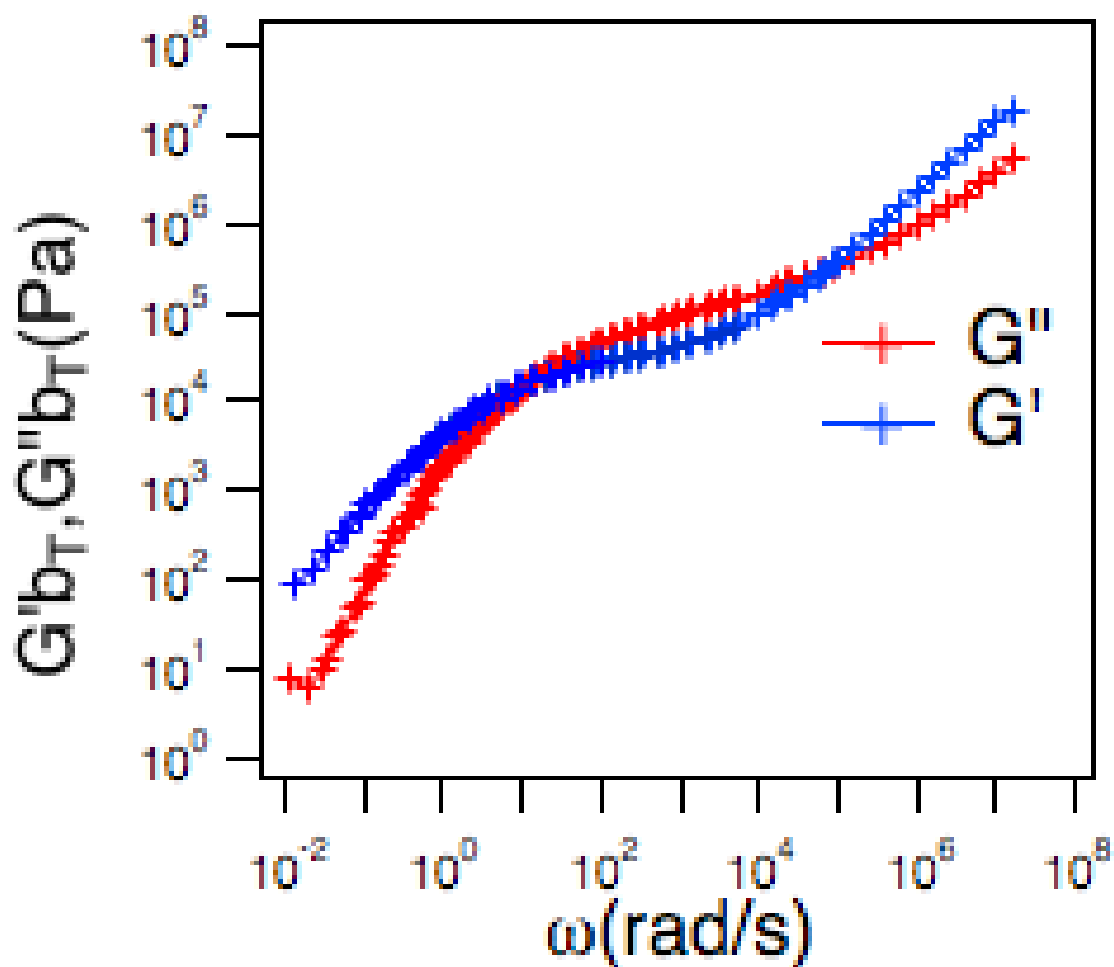


図 3.1 種々の温度でのポリスチレンメルトの G', G'' の周波数依存性

図 3.1 に溶融状態のポリスチレンの貯蔵・損失弾性率の各温度におけるデータを示す。次に時間温度換算則を用いて、200°C における合成曲線を作成した。図 3.2 に基準温度 200°C の合成曲線を示す。

図 3.2 200 度におけるポリスチレンの G', G'' の合成曲線

合成曲線を作成するために、異なる波長の G', G'' を縦、横にそれぞれシフトした。図 3.2 の合成曲線を作成するために用いた横シフトファクターを図 1.1 に示す。図 3.2 より、典型的な絡み合い高分子の線形粘弾性挙動を示していることを確認できる。また、シフトファクターは WLF 式でよく表現できる。なお図 3.2 より、200°C における緩和時間はおよそ 100sec と見積れた。

3.2 DSC による測定

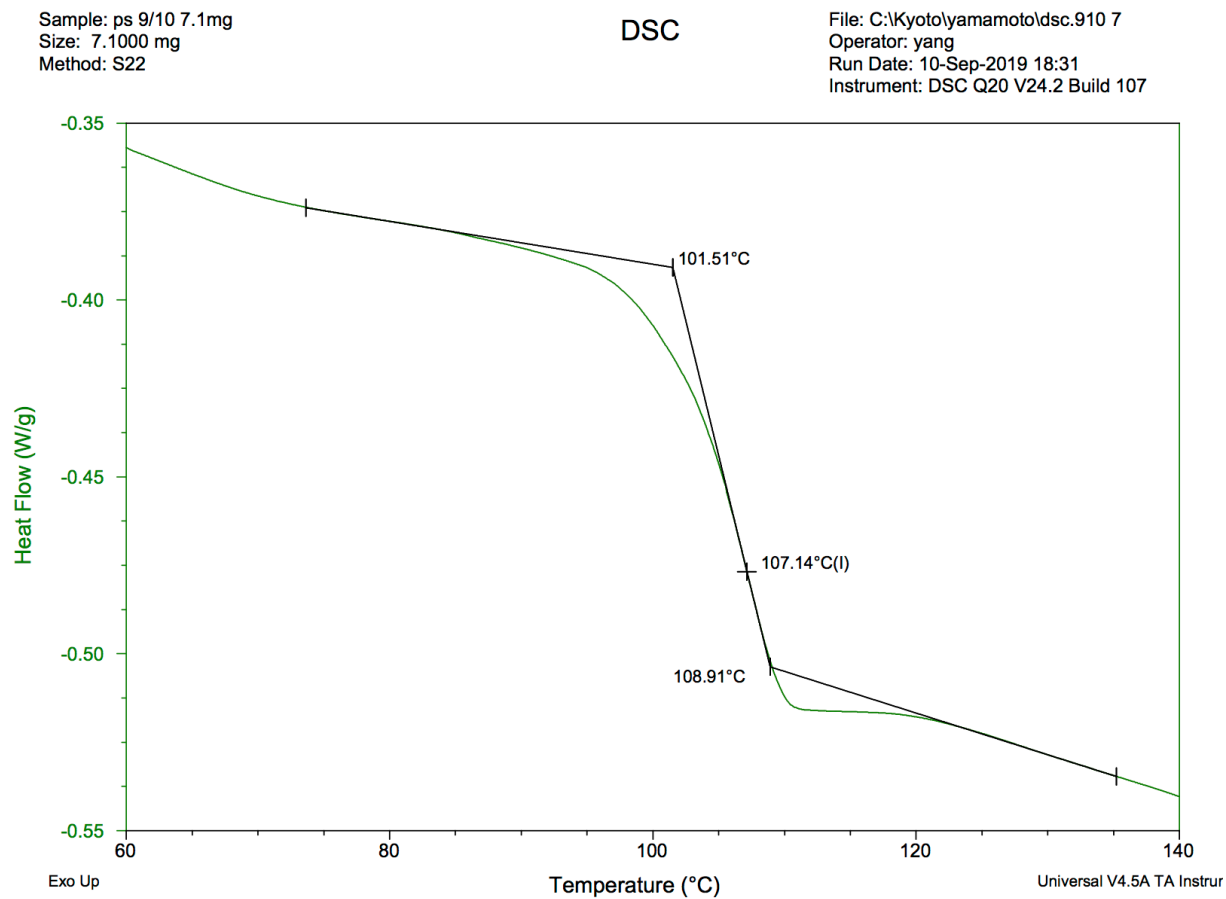


図 3.3 ポリスチレンのガラス転移温度付近の DSC 曲線

図 3.3 に、DSC 曲線の 100°C 付近を拡大したものを示す。ガラス転移温度を決定するため、低温域と高温域、100°C 周辺をそれぞれ直線にフィットした。それぞれの領域のフィッティング結果の交点を求め、2 つの交点の平均としてガラス転移温度を求めた。本研究で用いたポリスチレンのガラス転移温度が 105°C であることがわかった。

3.3 ガラス転移より下の温度におけるレオメータ測定

3.3.1 実験装置の条件設定

器具の温度調整機能の確認

まず固体粘弾性を測定する。測定温度を変化させると治具が熱膨張する。

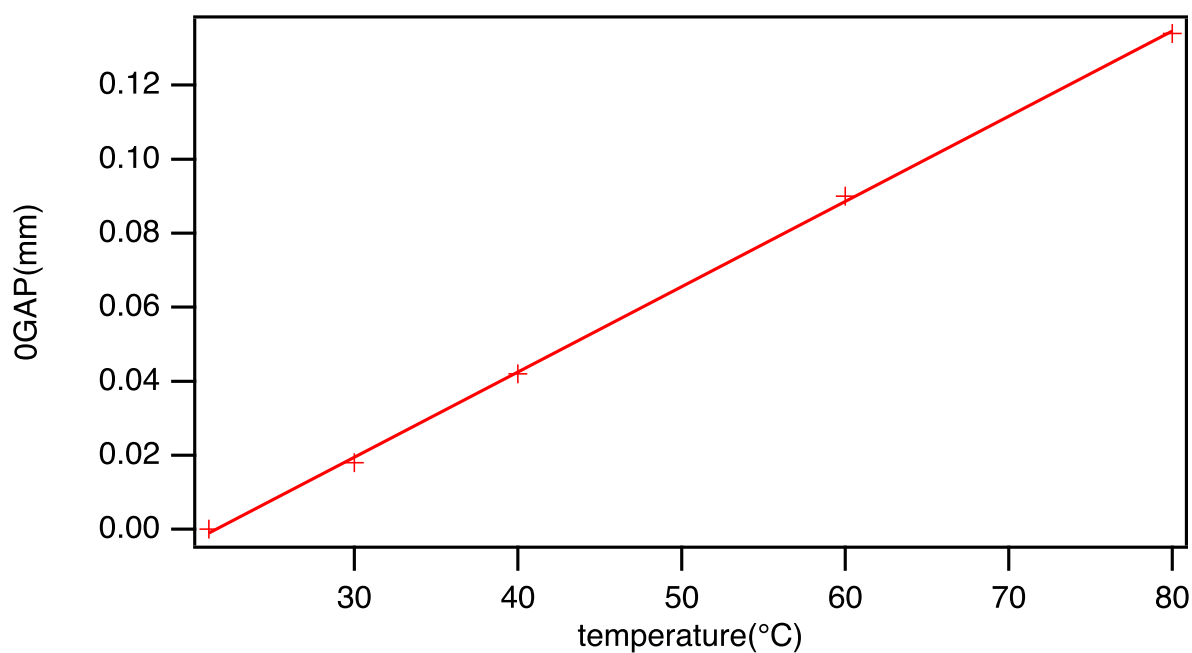


図 3.4 治具のゼロギャップ長の温度依存性

図 3.4 は温度ごとの治具のゼロ点の温度依存性データである。ゼロ点は常温で上下の治具が接する時を基準として温度を変えた時に上下の治具が接する高さである。治具が温度によって膨張するために、ゼロ点の位置は高くなる。測定範囲内ではゼロ点は温度に対して線形になっていた。図 3.4 より治具の熱膨張係数を求め、温度変化によるギャップ変化をキャンセルすることができる。

厚みが測定に及ぼす影響について

ここでは試料の厚みが固体試料の測定に及ぼす影響を調べた。図 3.5, 図 3.6 に厚さの異なるポリスチレン試料の粘弾性の測定結果の例を示す。ここでは、レオメータの測定しているトルクと変位角の関係を示す。

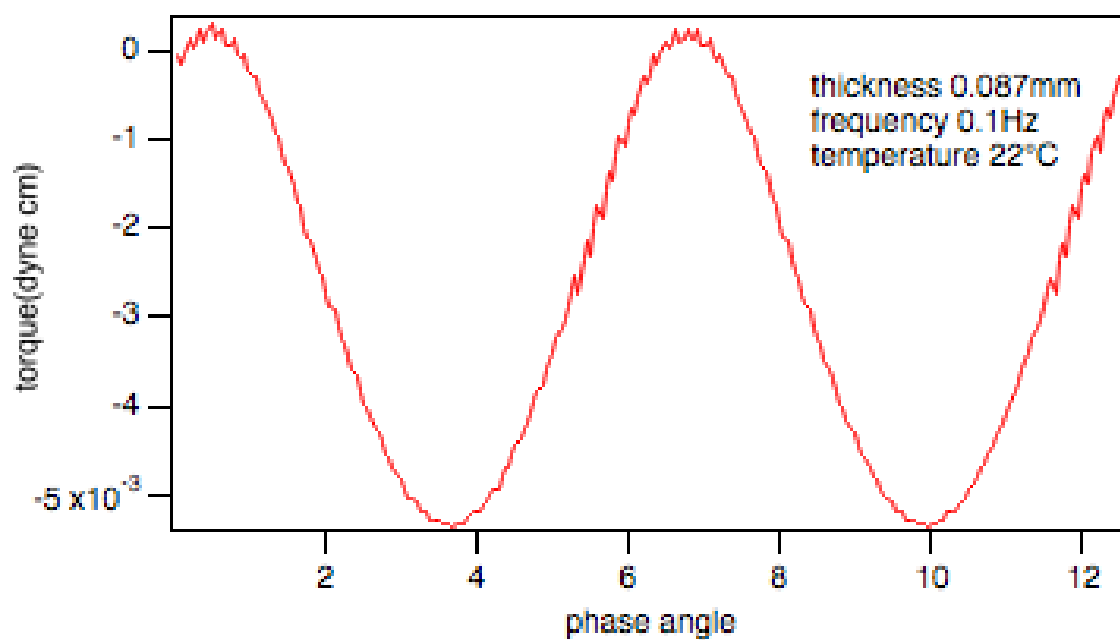


図 3.5 厚み 0.087mm の固体試料の動的粘弾性測定におけるトルクー位相図

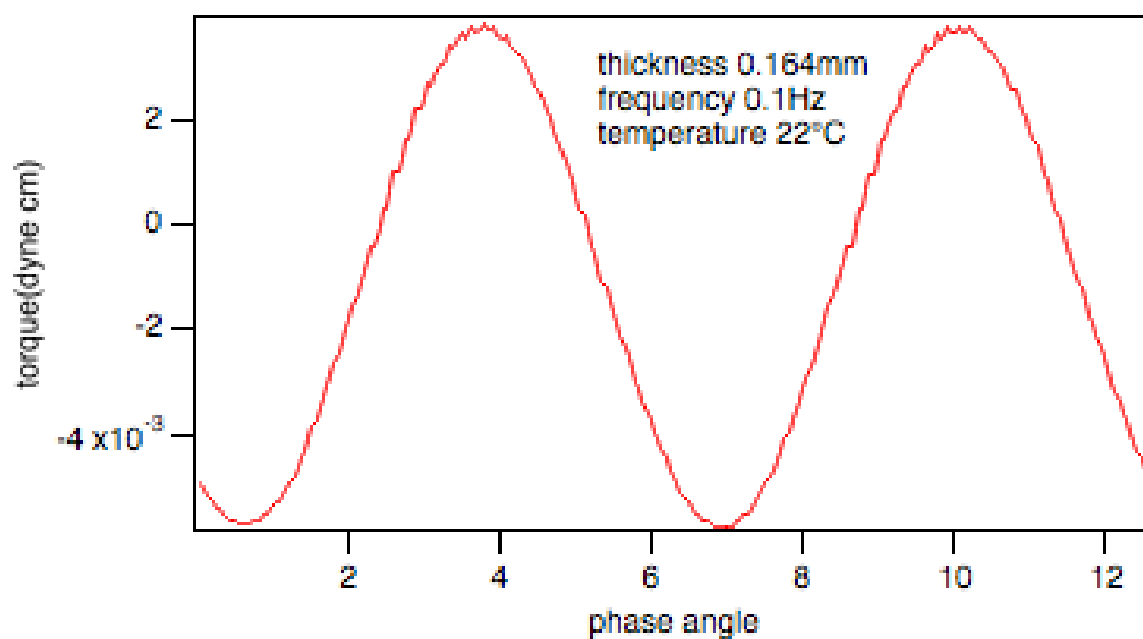


図 3.6 厚み 0.164mm の固体試料の動的粘弾性測定におけるトルクー位相図

厚みによらず、どちらの場合も同様の曲線となっている。ただし、0.087mm の厚さの試料ではノイズと思われるデータのぶれが大きい。

温度が測定に及ぼす影響について

ここでは温度が固体試料の測定に及ぼす影響を調べた。図 3.7, 図 3.8 に 30°C 及び 100°C でのトルク、変位角の挙動の例を示す。

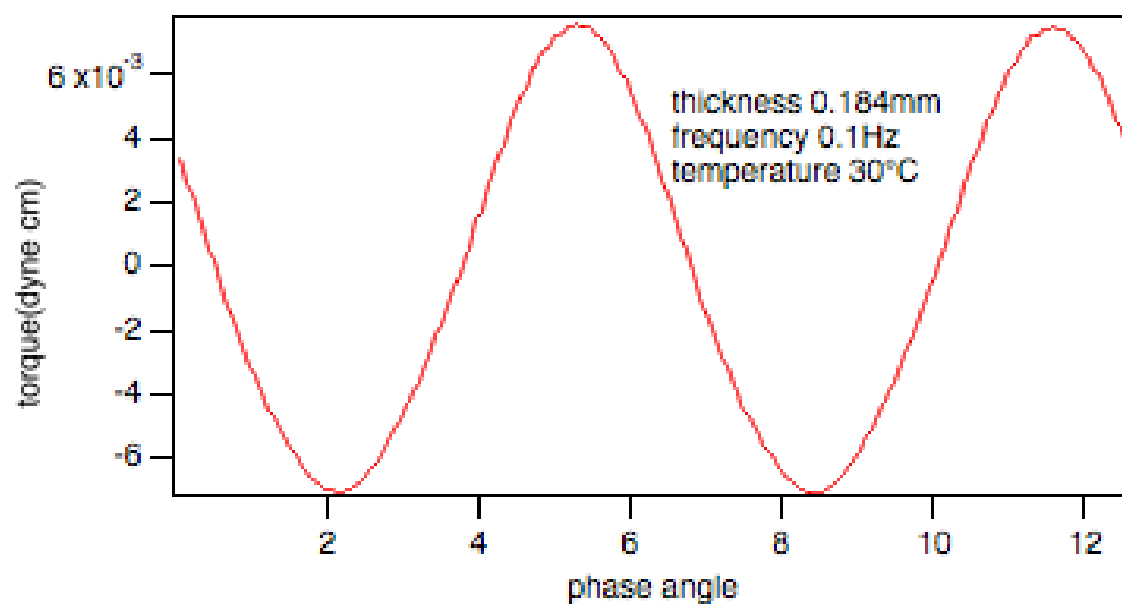


図 3.7 温度 30° の固体試料の動的粘弾性測定におけるトルクー位相図

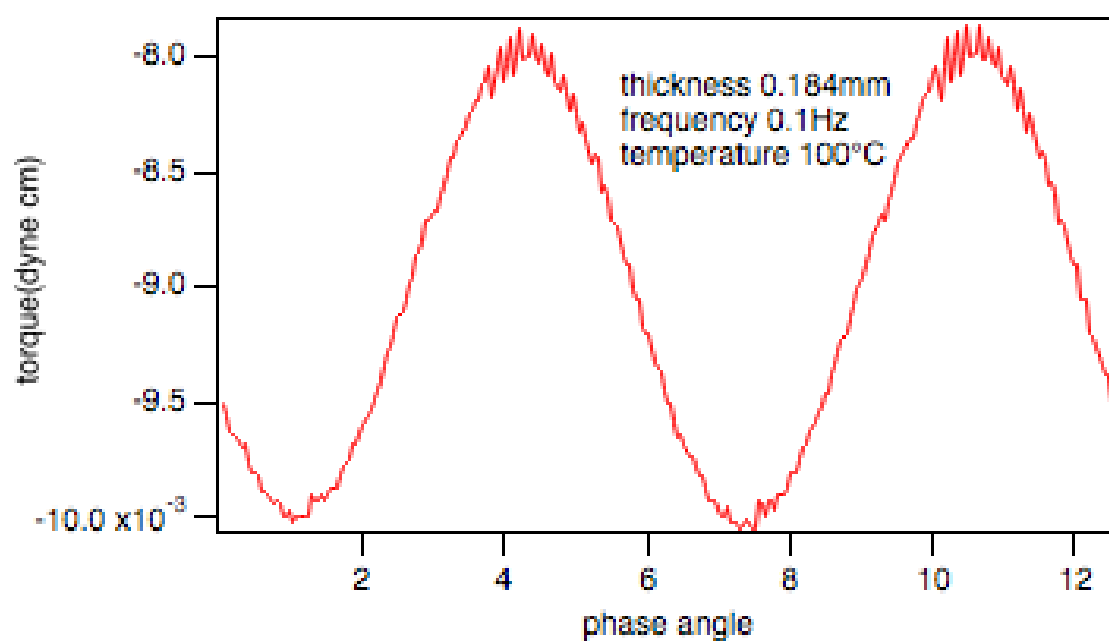


図 3.8 温度 100° の固体試料の動的粘弾性測定におけるトルクー位相図

図 3.7 と比較して、図 3.8 ではノイズの影響が大きくなっていることがわかる。したがって、高温でノイズの影響が小さいことを確かめることで、低温ではノイズが小さいことを保証できる。

各周波数が測定に及ぼす影響について

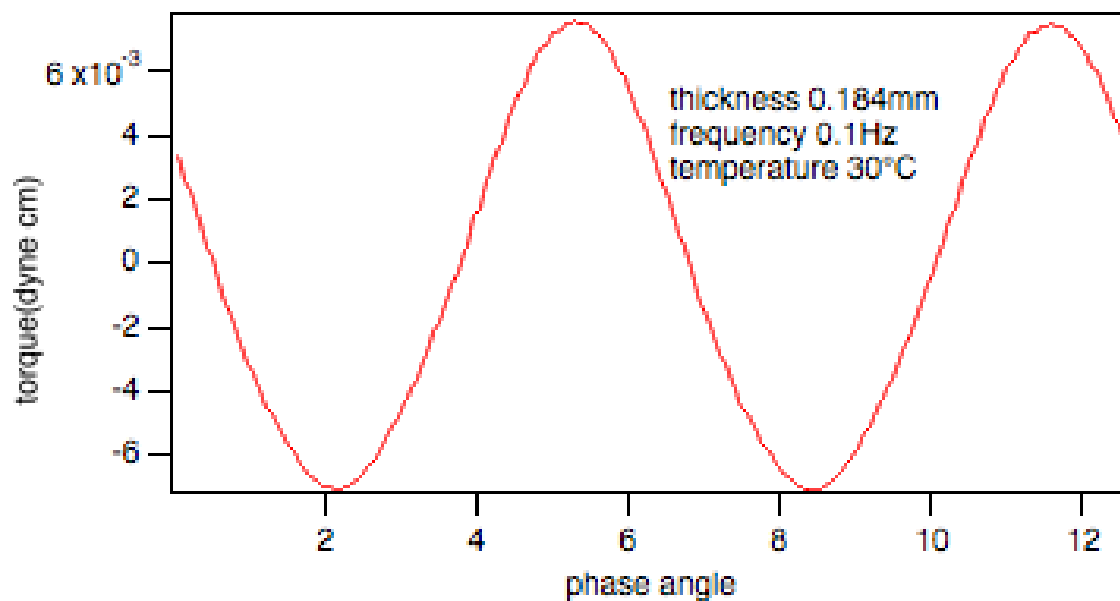


図 3.9 固体での周波数 0.1Hz での動的粘弾性測定におけるトルクー位相図

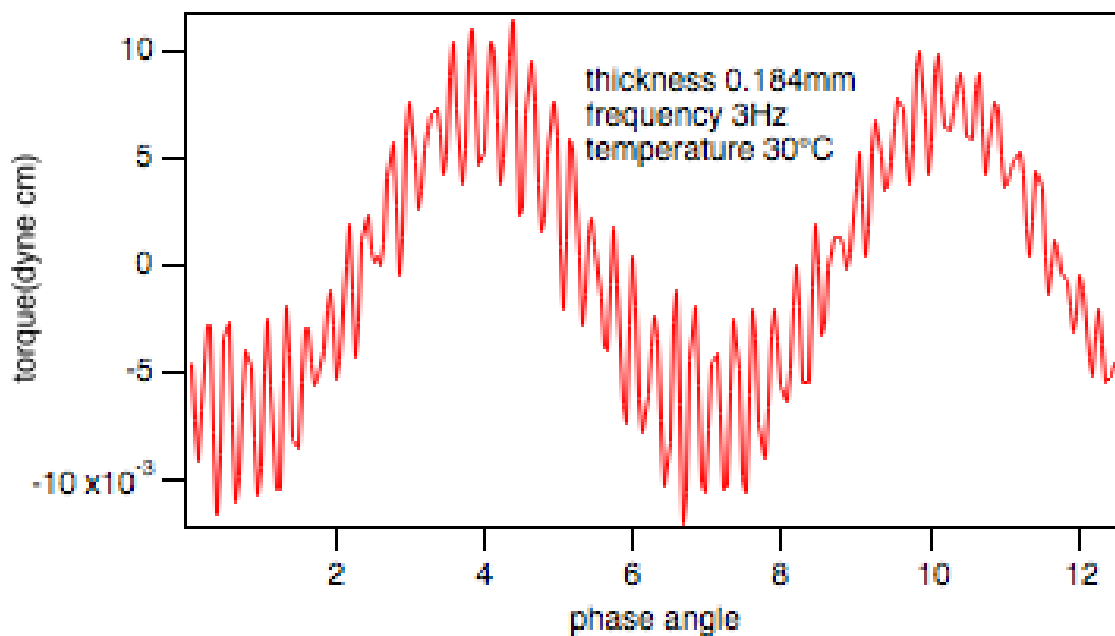


図 3.10 固体での周波数 3Hz での動的粘弾性測定におけるトルクー位相図

図 3.9 ではノイズが少なく図 3.10 ではノイズが大きいことがわかる。そのため、高周波数の測定でノイズの影響が大きいものは使用できない。

3.3.2 ガラス転移より下の温度におけるレオメータ測定

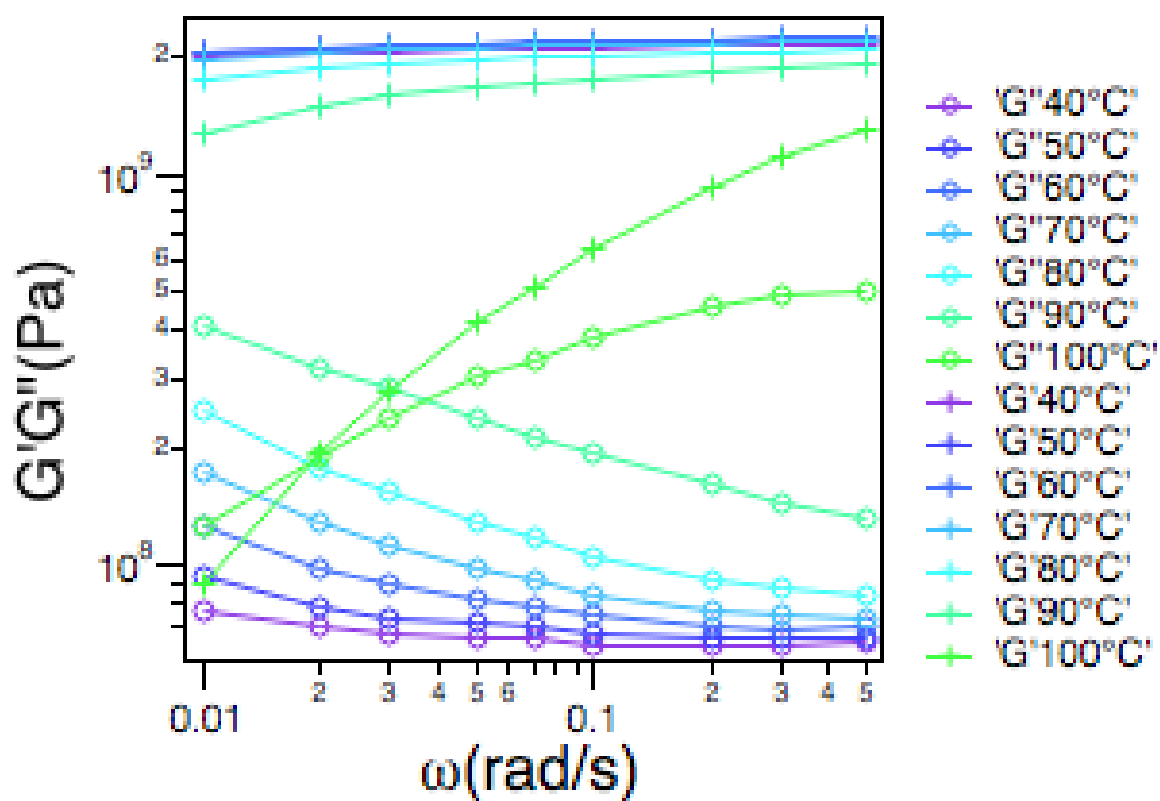


図 3.11 種々の温度での固体粘弾性の周波数依存性

以上の測定結果より、十分な精度で測定が行われる温度、周波数領域に対して、厚い試料を用いて貯蔵・損失弾性率を測定した。40°C から 100°C までの G' , G'' を図 3.11 に示す。

155 度での合成曲線

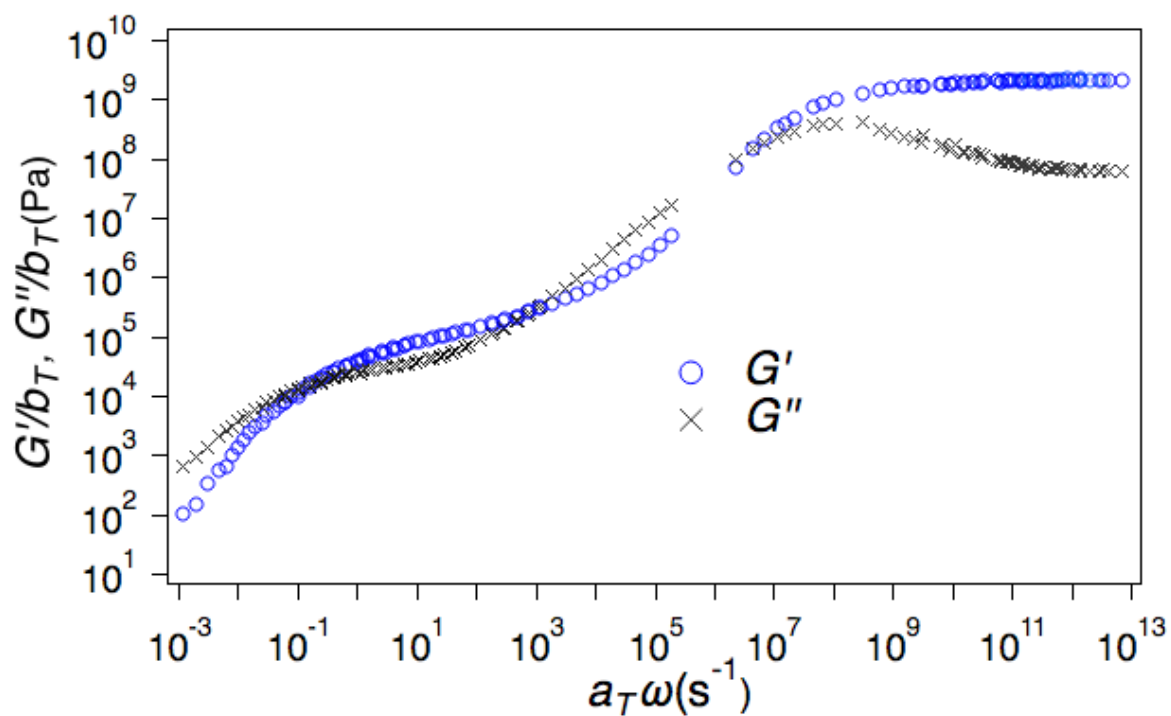


図 3.12 ガラス転移温度より高い領域、低い領域で測定したポリスチレンの G', G'' から作成した合成曲線。基準温度 T_{ref} は 155°C

図 3.1 及び図 3.11 の結果を合成した 155°C に置ける合成曲線を図 3.12 に示す。低周波数側ではからみあいによるゴム緩和モードが、高周波数側ではセグメントによるガラス緩和がみられる。図より、時間温度換算則が成立している。

水平シフトファクターの温度依存性

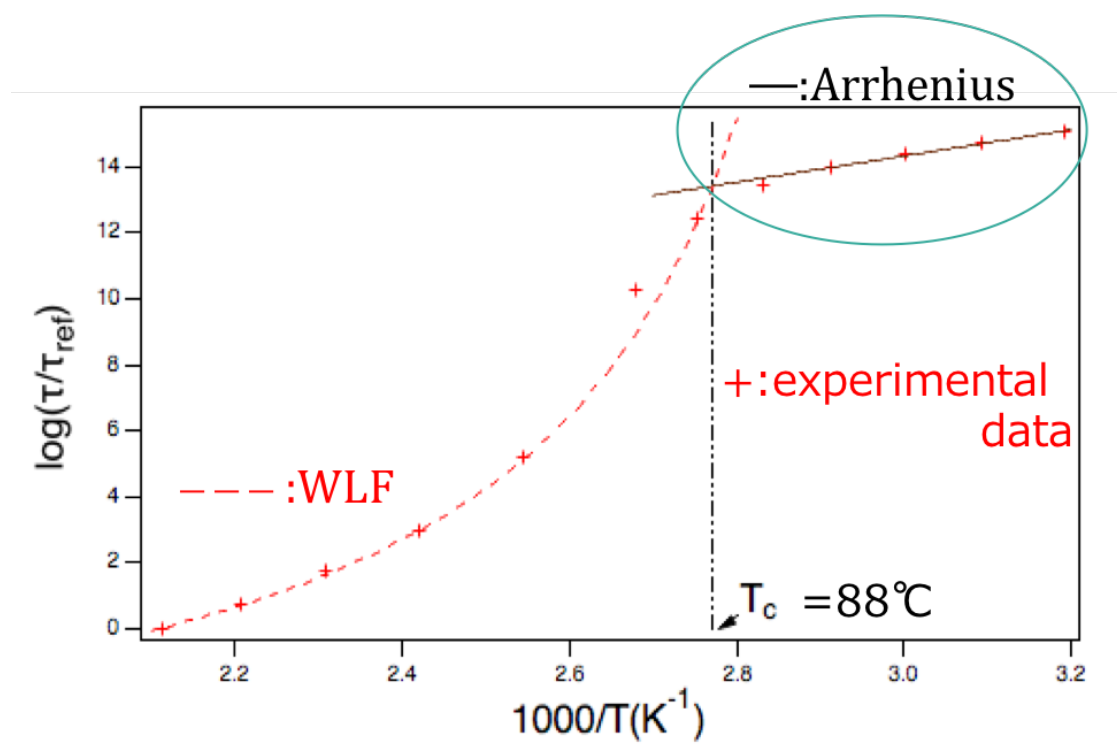
図 3.13 a_T の温度依存性のグラフ

図 3.13 に測定した温度領域のシフトファクターを示す。低温、高温において、シフトファクターはそれぞれ WLF 型、Arrhenius 型でよく表現できる。低温、高温域でのフィッティング結果を図 3.13 中に、実線、破線で示す。WLF 型と Arrhenius 型の挙動が変化するクロスオーバー点をフィッティング曲線の交点として求めた。クロスオーバー点の温度は $T_c=88^\circ\text{C}$ となった。

3.4 赤外吸収スペクトルの温度依存性測定

3.4.1 透過率のグラフ

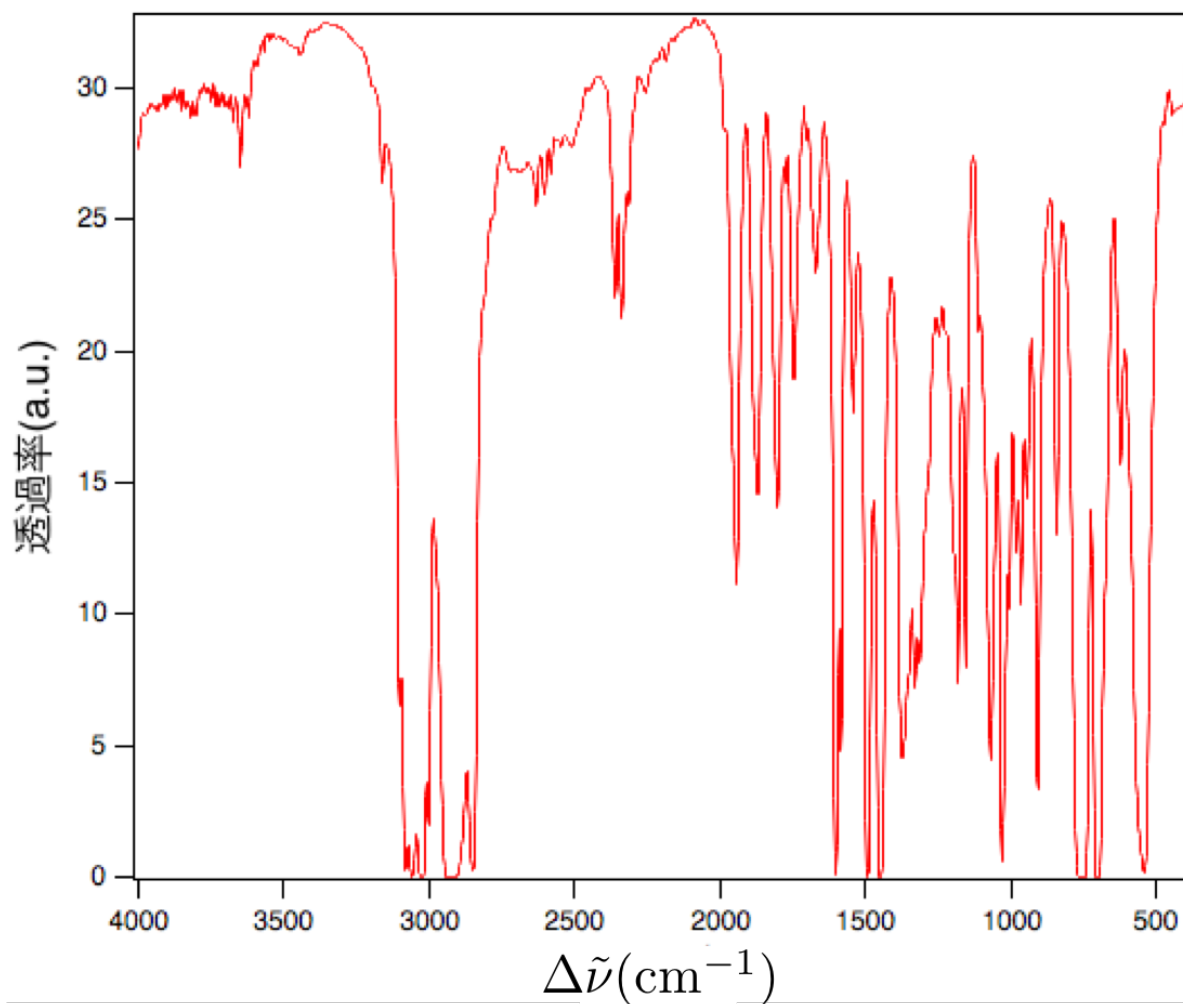


図 3.14 透過率のグラフ

40°Cにおいて測定した赤外吸収測定の結果を図 3.14 に示す。ここでは透過率のデータを示す。一部の領域において、透過率が極端に低くなっていることがわかる。これは、サンプルが厚いのに加えて一部ピークの吸収が非常に強いためである。以降の解析では、このような強い吸収ピークは用いないことにする。

3.4.2 吸光度のグラフ

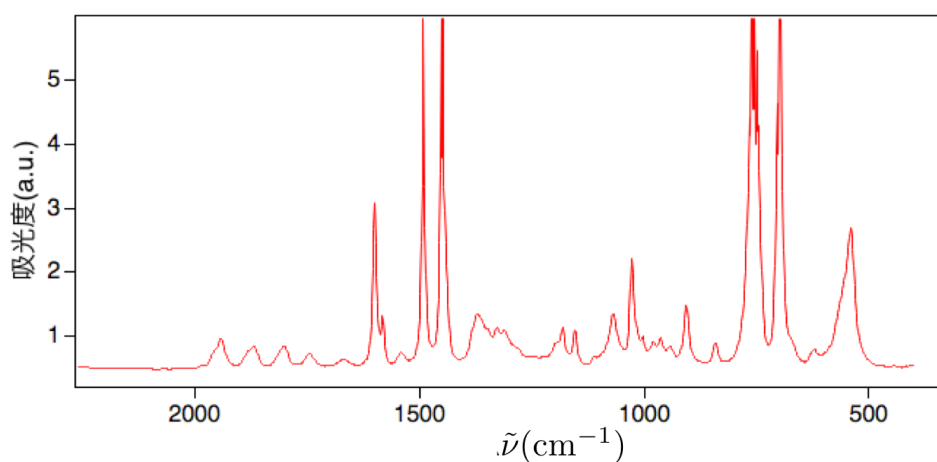


図 3.15 吸光度のグラフ

図 3.14 の透過率を吸光度に変換したものを図 3.15 に示す。既に述べたように、極端に吸収の強いピークは、解析に用いない。さらに、周囲に強いピークのあるピークについても、ピークが重なり誤差が大きくなるので、解析には用いない。本研究では、ポリスチレンのモノマーの中で最も動きづらと考えられるベンゼン環に着目する。解析に用いることができるピークのうちベンゼン環の振動に帰属されるものは 620cm^{-1} , 841cm^{-1} , 906cm^{-1} , 1154cm^{-1} の 4 つである。これらのピーク及び振動モードを図 3.16 に示す。

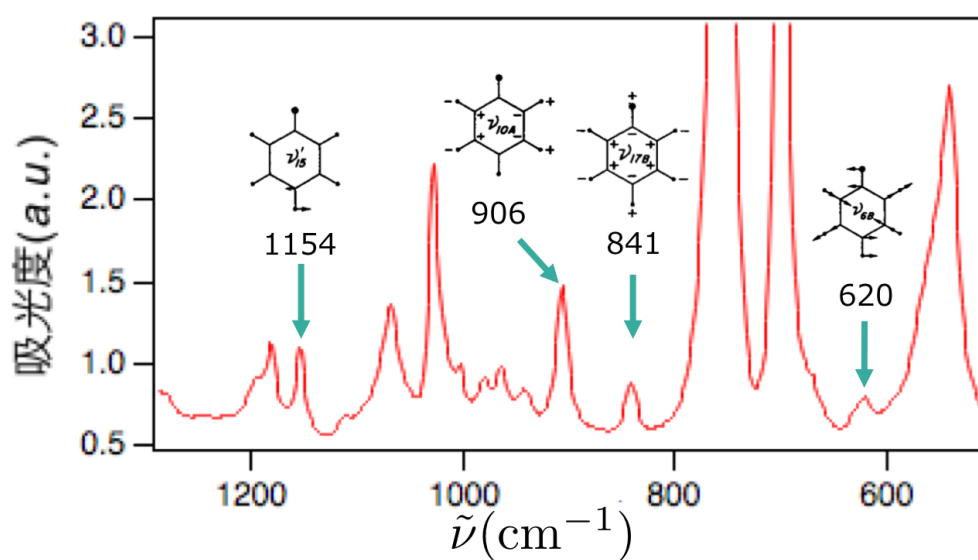
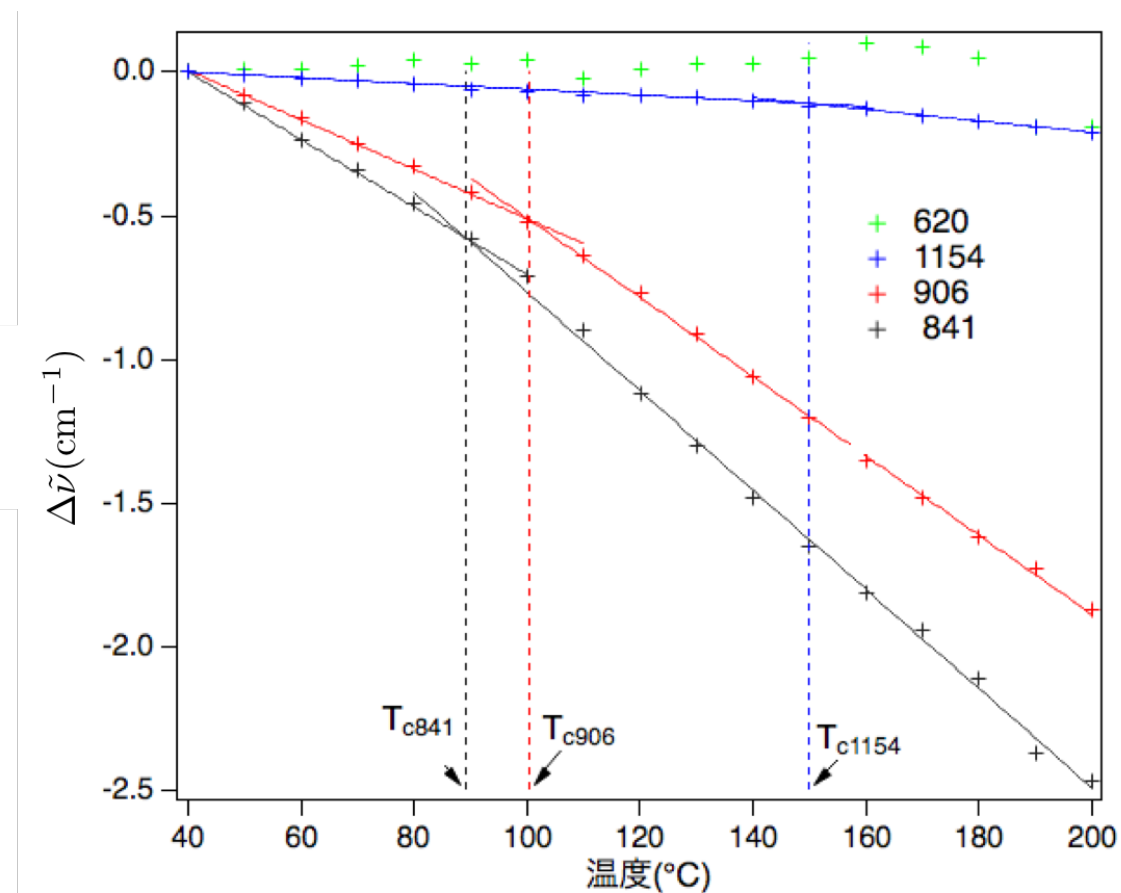


図 3.16 ベンゼン環由来の IR ピークとその帰属 [8]

3.4.3 ピークシフトの温度依存性のグラフ

図 3.17 ピークシフト $\Delta\tilde{\nu}(T)$ の温度依存性

これら4つのピークについて、温度を変えた測定を行いピーク波数を求めた。それぞれのピークシフトを図3.17に示す。各ピークごとに温度依存性が異なることがわかる。また、温度依存性が切り替わる温度を T_c とすると、 T_c はピークごとに異なる。 T_c は90℃～150℃の範囲に渡り、モノマーや官能基の運動がその温度範囲で徐々に変わると言える。 $T_{C841} = 89^\circ\text{C}$, $T_{C906} = 100^\circ\text{C}$, $T_{C1154} = 150^\circ\text{C}$ である。

第 4 章

考察

本研究で測定した範囲において、ガラス転移温度との関係によらず時間温度換算則の成立が認められる。低温域では Arrhenius 型、高温域では WLF 型でシフトファクターをよく表現できた。物理的意味合いとしては、高温から低温に移動する過程で、セグメントスケールの運動が協同的に動くスケールが大きくなっていったと言える。そして、ある温度からその協同的に動くスケールは温度によらず一定の大きさを取っていると考えられる。赤外吸収測定において、モノマーや官能基の運動が $90^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲で徐々に変わった。温度変化によるピークシフトはごくわずかであり、分子振動の時間スケールは測定した温度範囲内ではほとんど変わっていない。一方、セグメントスケールにおいては非常に強い緩和時間の温度依存性が見られた。粘弾性のシフトファクターの温度依存性から、セグメントは協同的に運動し、その協同性が温度に強く依存していることがわかる。ガラス転移は原子スケールのわずかな変化が増幅されてマクロスケールでの極めて遅いダイナミクスとなることがわかっており、ポリスチレンにおいてもミクロスケールのわずかな構造や運動の変化によってガラス転移が生じているものと考えられる。赤外吸収から得られたベンゼン環の運動の温度変化による変調はごくわずかであるものの、ごくわずかな変化が協同的に増幅されることでセグメントスケールの緩和時間の変調へと繋がっている可能性が考えられる。ベンゼン環は π 電子同士の相互作用、いわゆる π - π 相互作用のため環同士が重なるような構造で安定化しやすい。もしも環同士が重なるような構造の割合やベンゼン環同士の距離が温度によって変われば、それは赤外分光における波数の変化すなわちピークシフトに反映されるものと期待できる。本研究において、ピークシフトは $90^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 程度の温度範囲で挙動が変化しており、これがセグメントスケールのガラス転移を引き起こす構造や運動の変化の一因を見たことになっているのではないかと考えられる。

第 5 章

結論

本研究では、ポリスチレンの運動の温度依存性を粘弾性と赤外吸収で調べ、比較することを目的とした。赤外吸収測定において、モノマーや官能基の運動が 90 °C ~ 150 °C の範囲で徐々に変わった。粘弾性測定の結果、ポリスチレンはガラス転移温度の上・下でともに時間温度換算則が成立した。高温・低温ではシフトファクターがそれぞれ WLF 型、Arrhenius 型となった。粘弾性データより、温度が下がるにつれてセグメント運動の協同性が高くなること、ある温度より下では協同性はそれ以上は変わらないことがわかった。一方、赤外吸収のデータからは、ベンゼン環の運動スケールは温度を変えてもごくわずかにしか変わらなかった。ベンゼン環のわずかな運動性変化が協同的に増幅されることでセグメントの非常に遅いガラス的運動が発現しているのではないかと推測される。

参考文献

- [1] 松下裕秀. 高分子の構造と物性. 講談社, 2013.
- [2] 尾崎邦宏. レオロジーの世界：基本概念から特性・構造・観測法まで. 工業調査会, 2004.
- [3] D Olmos, E V Martí, and J Gonzá Lez-Benito. New molecular-scale information on polystyrene dynamics in PS and PS-BaTiO₃ composites from FTIR spectroscopy [†]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 16, p. 24339, 2014.
- [4] Malcolm L Williams, Robert F Landel, and John D Ferry. The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 77, No. 14, pp. 3701–3707, 1955.
- [5] Paul A. O’Connell and Gregory B. McKenna. Arrhenius-type temperature dependence of the segmental relaxation below T_g. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 110, No. 22, pp. 11054–11060, 1999.
- [6] P B Macedo, A Napolitano, and P B Macedot. Nonexponential relaxations in strong and fragile glass formers. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 49, No. 4, p. 1887, 1968.
- [7] W T Laughlin¹ and D R Uhlmann. Viscous Flow in Simple Organic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 76, p. 2317, 1972.
- [8] C. Y. Liang and S. Krimm. Infrared spectra of high polymers. VI. Polystyrene. *Journal of Polymer Science*, Vol. 27, No. 115, pp. 241–254, 1958.
- [9] Sergei Magonov, Deyuan Shen, and Renyuan Qian. Fourier transform infra-red spectroscopy of atactic polystyrene in the glass transition region. *Die Makromolekulare Chemie*, Vol. 190, No. 10, pp. 2563–2570, oct 1989.
- [10] 日本分光学会. 赤外・ラマン分光法. 講談社, 2009.

謝辞

本研究を指導してくれた増渕先生、畝山先生、山本先生ありがとうございました。畝山先生には遅くまで実験に付き合っていただいたりと、本当にお世話になりました。また一年間にわたり研究生生活を支えてくださった研究室のメンバー、M2の先輩方のふわっとした距離感すごくありがたかったです。元同期だったM1のみんなとは、この研究室に入ってから仲良くなれたので、もっと早く知り合えていたらなあと思いました。最初は距離感がよくわからなくて混乱したかもしれないけどB4のメンバーには、本当に同期のように扱ってくれて嬉しかったです。楽しい話をしてくれた河井君、時に正論で励ましてくれた榎本君、一番長く一緒に夜を過ごした福永君。ありがとう。昼の集まりでみんなと楽しく話せたことで、気持ちを切り替えて頑張ることができました。

お世話になりました。