

令和3年度卒業論文

ポリスチレンガラスの線形粘弾性の副緩和における  
エージング温度の効果

名古屋大学 工学部 物理工学科  
増淵研究室

学生番号 081820062  
市川千陽

# 要旨

高分子ガラスをガラス転移温度以下で保持することをエージングという。エージングにより、密度や粘弾性といった物性が変化することがある。本研究ではポリスチレンを対象として、ガラス状態の密度および粘弾性における副緩和へのエージングの影響を調べることを目的とした。

測定の結果、エージングによって密度と粘弾性緩和時間が増大した。緩和時間の増大はポリスチレン主鎖の局所領域における運動性の減少を意味する。この運動性の変化の原因として密度の変化が考えられる。しかし、密度の増大はごく微小であり、エージングに対する振る舞いに粘弾性とは異なる点も見られた。このことから、粘弾性に対するエージングの効果は密度変化と異なる機構を考える必要があると分かった。

# 目次

要旨	1
第 1 章 序論	4
1.1 高分子ガラスのエージング	4
1.2 高分子ガラスのエージングに関する先行研究	4
1.3 本研究の目的	7
第 2 章 実験方法	8
2.1 実験の概要	8
2.2 試料作製	8
2.3 DSC 測定	8
2.4 密度測定	9
2.5 ガラス状態の線形粘弾性測定	9
2.6 溶融状態の線形粘弾性測定	10
2.7 温度時間換算則の適用	10
第 3 章 実験結果	11
3.1 DSC 測定	11
3.2 密度測定	12
3.3 ポリスチレンガラスの線形粘弾性	14
3.4 溶融ポリスチレンの線形粘弾性測定	19
3.5 ガラス状態と溶融状態の比較	22
第 4 章 考察	23
4.1 エージングによるシフトファクターの増大について	23
4.2 密度と緩和時間の相関	23
第 5 章 結論	24
付録 A	25
A.1 高分子ガラスの基礎事項	25
A.2 高分子の粘弾性	26
謝辞	28



# 第 1 章

## 序論

### 1.1 高分子ガラスのエージング

高分子ガラスは熱力学的に非平衡である。高分子ガラスをガラス転移温度以下で保持したとき、熱力学的により安定した状態に向かって緩やかに緩和する。この現象をエージングという [1]。粘弾性 [2][3] や密度 [4] といった物性はエージングに依存することが知られている。

### 1.2 高分子ガラスのエージングに関する先行研究

#### 1.2.1 エージングによる緩和時間の変化

ポリカーボネート (PC) に対してエージングを行うと緩和時間が長くなることが報告されている [2]。図 1.1 にエージングした PC(ガラス転移温度 141.3 °C) の応力緩和測定から得られた緩和時間を示す。縦軸は基準温度と測定温度での緩和時間の比、横軸はエージング時間を表している。エージング時間が長いもしくはエージング温度が低いほど緩和時間が増大していることが分かる。この先行研究ではガラス転移温度より 17 °C低い温度までの測定を行なっている。また、ポリ酢酸ビニル (PVAc) においてもエージングに対し同様の变化を呈していることが報告されている [3]。これらの結果は、長期間もしくは低温のエージングを経るほど、分子の運動が鈍化していることを表している。

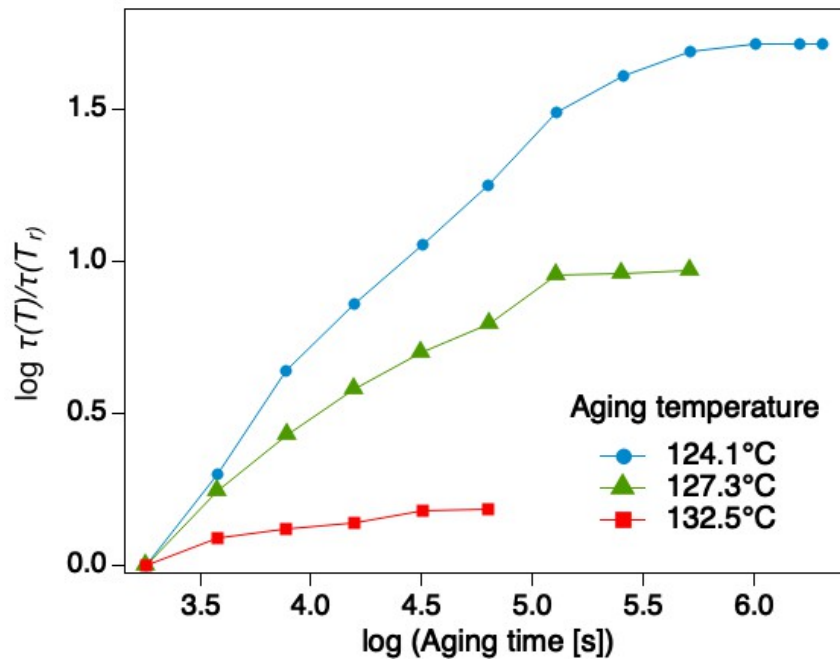


図 1.1 種々の温度でエージングされた PC の緩和時間のエージング時間依存性 (参考文献 [2])

### 1.2.2 エージングによる密度の変化

ポリメタクリル酸メチル (PMMA) に対してエージングを行なうと密度が上昇することが報告されている [4]。図 1.2 は PMMA (ガラス転移温度 108 °C) の比容積のエージング時間依存性を示している。エージング温度が高い、もしくはエージング時間が長いと比容積が減少、すなわち図 1.3 に示すように密度が増加していることが分かる。この結果は、長期間もしくは高温のエージングを経るほど、高分子が密な構造になっていることを表している。

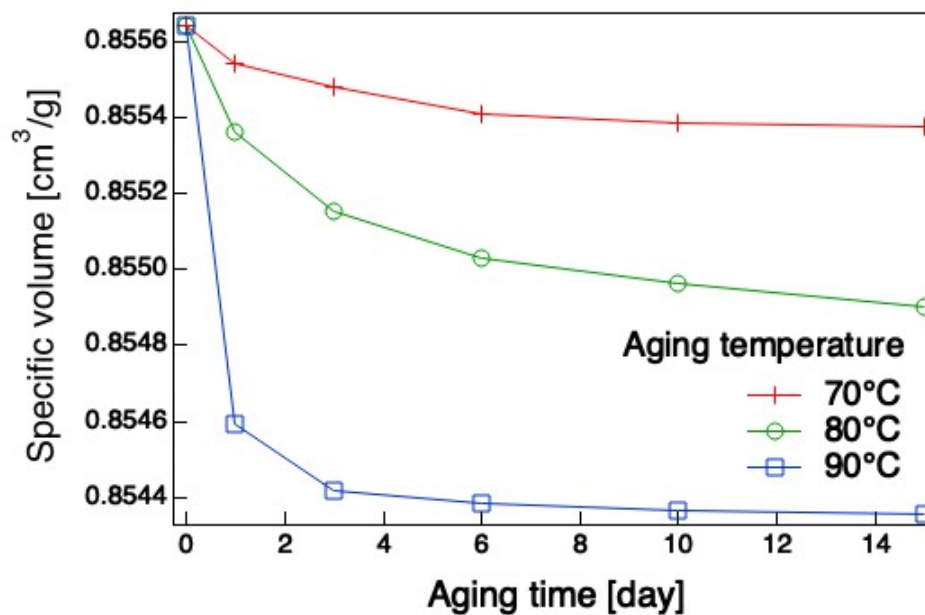


図 1.2 種々の温度でエージングされた PMMA の比容積のエージング時間依存性 (参考文献 [4])

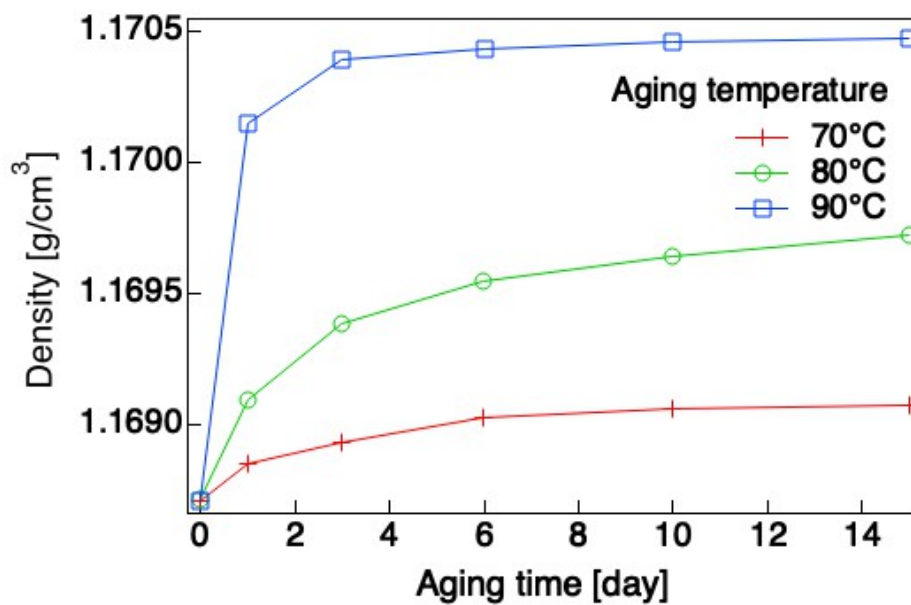


図 1.3 種々の温度でエージングされた PMMA の密度のエージング時間依存性 (参考文献 [4] より作成)

### 1.3 本研究の目的

1.2.1, 1.2.2 節の先行研究についてエージング温度による変化に注目すると、逆の結果を示しているように見える。PC ではエージング温度が低いとき緩和時間が長くなっており、すなわち分子の運動が遅くなる。一方で PMMA はエージング温度が低いとき、密度が小さい。このことから PMMA 分子の運動は遅くならないと想起される。しかし、1.2.1, 1.2.2 節の先行研究では同一試料での力学測定と密度測定の比較が行われていないので、直接比較はできない。よって、両者の結果が矛盾しているか、試料の化学的な構造の違いに起因し異なる結果が得られたのか判別できない。

そこで本研究では、同一試料での力学測定と密度測定を行う。また、PC および PMMA の粘弾性緩和は複雑であるため、高分子ガラスの中で比較的よく調べられているポリスチレン (PS) を試料とした。

以上より、本研究はポリスチレンガラスのエージングによるガラス状態の密度および粘弾性における副緩和への影響を調べ、相互の関係を議論することを目的とした。



## 第 2 章

# 実験方法

### 2.1 実験の概要

本実験では、示差走査熱量 (DSC) 測定を行い試料のガラス転移温度を調べた。また、エージング温度を変えた PS ガラスの密度測定および線形粘弾性測定を行なった。

### 2.2 試料作製

#### PS ガラスシートの成形

市販のアタクチック PS(Sigma Aldrich,  $M_w = 1.86 \times 10^5$ ,  $M_w/M_n = 1.80$ ) を試料として使用した。成形には厚さ 0.5 mm のアルミ枠を用い、ペレット状の試料を 200 °C で 5 分間加熱したのち、加圧機 (東洋精機, ミニテストプレス) を用いて 15 MPa, 200 °C で 10 分間加圧しシート状に成形した。加圧終了後、シートを氷水に浸し、0 °C まで急冷した。なお成形後の試料は、エージングを行うまで約-20 °C の冷凍庫内で保管した。

#### エージング過程

真空乾燥機 (アズワン, AVO-310V-CR) を用いて試料をエージングした。エージング時間を 16 時間、温度を 70, 80, 90 °C とした。エージング終了後に試料を再度氷水に浸し、0 °C まで急冷した。なおエージング後の試料は測定を行うまで約-20 °C の冷凍庫内で保管した。

### 2.3 DSC 測定

DSC Q20(TA Instruments) を用いて DSC 測定を行ない、試料のガラス転移温度  $T_g$  を求めた。エージングのない急冷処理のみを行なった PS ガラスシートから 10 mg 程度切り取り、Tzero Pan(TA Instruments) に詰め、Tzero Lid(TA Instruments) で蓋をした。空の Pan および Lid を基準試料とした。30~150 °C まで 10 °C/min の速さで昇温し、見かけ上の比熱を測定した。

## 2.4 密度測定

Ultrapyc5000(Anton Paar) を用いて試料の密度を測定した。直径 2.5 cm、高さ 3 cm の円柱型セルに PS ガラスシート片を 3 g 程度詰め、測定を行なった。セル内にヘリウムを流し、25 °C で測定を行なった。なお、1 サンプルに対して 10 回測定を行なった。データ処理の詳細は以下で述べる。

### データ処理の方法

はじめに、10 の測定データに対して外れ値を検討した。測定データの第一四分位数  $Q_1$  と第三四分位数  $Q_3$  を決定した。 $Q_1 - (Q_3 - Q_1) \times 1.5$  から  $Q_3 + (Q_3 - Q_1) \times 1.5$  までの範囲を超えたデータを外れ値として除外した。残ったデータに対して平均および標準誤差を求めた。

## 2.5 ガラス状態の線形粘弾性測定

回転レオメータ DHR2(TA Instruments) を用いて、PS ガラスの線形粘弾性を測定した。測定には PS ガラスシートから  $10 \times 40 \times 0.5$  mm に切り出した試験片を使用した。窒素雰囲気中で測定し、治具は図 2.1 に示すトーション治具を用いた。



図 2.1 試料およびトーション治具

### 2.5.1 ひずみ分散測定

線形領域を確認するため、ひずみ分散測定を行なった。周波数は 1rad/s、ひずみ  $10^{-6}$ ~ $10^{-3}$  %、温度は 40,70,100 °Cに設定した。試料には急冷した PS ガラスを用い、測定温度ごとに試料を取り替えた。

### 2.5.2 周波数分散測定

各エージング条件における  $G'$  と  $G''$  の周波数分散測定を行なった。測定条件は周波数 0.1~10 rad/s、温度 30~110 °C、ひずみ 0.04 %である。周波数は低周波から高周波側へ指数的に変化させ、温度は低温から高温側へ変化させた。

## 2.6 熔融状態の線形粘弾性測定

2.6 節と同様に DHR2 を用いて、熔融ポリスチレンの線形粘弾性を測定した。測定には、2.2 節で急冷処理をした PS ガラスシートから直径 25 mm の円形に切り出した試験片を使用した。窒素雰囲気中で測定し、治具は直径 25 mm の平行プレートを用い、ギャップは 1 mm に設定した。

### 2.6.1 ひずみ分散測定

線形領域を確認するため、ひずみ分散測定を行なった。周波数は 1 rad/s、ひずみは  $10^{-3}$ ~5 %、温度は 120,160,200 °Cに設定した。

### 2.6.2 周波数分散測定

ギャップは 1 mm、ひずみは 0.5 %、周波数は 0.1~100 rad/s、温度は 120~200 °Cに設定した。周波数は低周波から高周波側へ指数的に変化させ、温度は高温から低温側へ変化させた。

## 2.7 温度時間換算則の適用

温度時間換算則が成立した熔融状態の 2.6.2 節の測定データからマスターカーブを作成した。また、ガラス状態である 2.5.2 節の測定データに対して温度時間換算則の成立の可否を検討した。 $b_T$  は測定温度と基準温度の温度と密度の比  $b_T = T\rho(T)/T_r\rho(T_r)$  で与えられるが、本実験では密度比の影響は十分小さいとみなし無視した。

## 第3章

# 実験結果

### 3.1 DSC 測定

急冷したポリスチレンの DSC による測定結果を図 3.1 に示す。縦軸が見かけ上の温度、横軸が温度である。

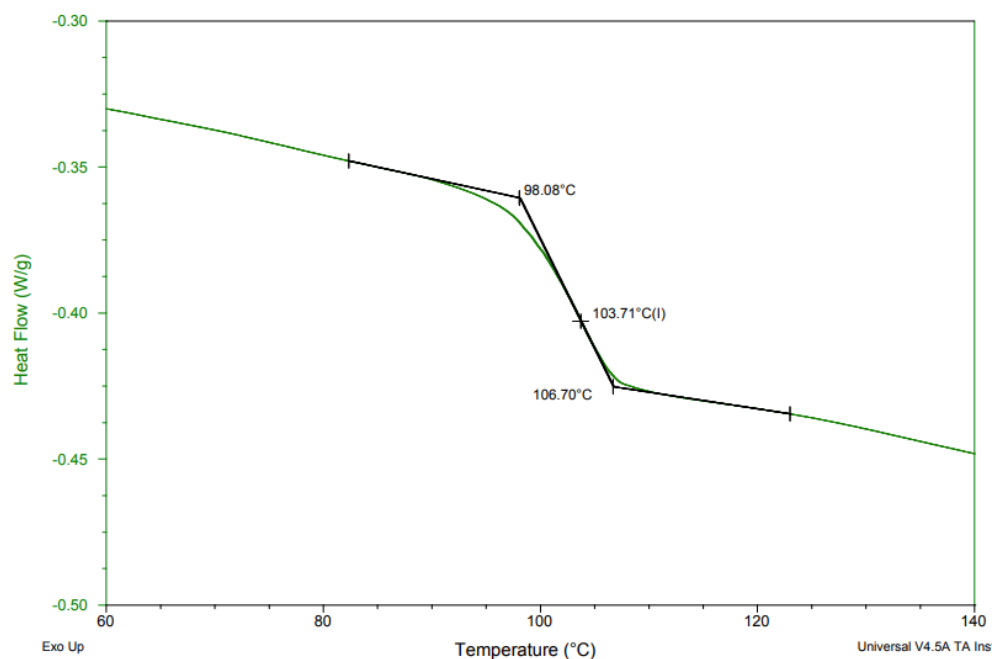


図 3.1 急冷した PS ガラスの DSC 測定結果

100 °C 周辺において、ベースラインの不連続なとびが見られた。これはエージングの効果がない試料に特有の挙動である。ベースラインのとび部分で接線の傾きの大きさが最大となる温度をガラス転移温度として、103.7 °C と求めた。この結果は文献値 100 °C [5] とは約 4 °C の差がある。

## 3.2 密度測定

各試料の密度測定の結果を表 3.1~3.4 に、3.2 節で述べた方法から求めた平均密度を表 3.5 および図 3.2 に示す。

表 3.1 急冷した試料の密度

測定回数	密度 [g/cm <sup>3</sup> ]
1	1.0693
2	1.0644
3	1.0605
4	1.0604
5	1.0615
6	1.0614
7	1.0603
8	1.0585
9	1.0583
10	1.0616

表 3.2 70 °Cでエージングした試料の密度

測定回数	密度 [g/cm <sup>3</sup> ]
1	1.0682
2	1.0643
3	1.0600
4	1.0607
5	1.0603
6	1.0610
7	1.0600
8	1.0617
9	1.0589
10	1.0594

表 3.3 80 °Cでエージングした試料の密度

測定回数	密度 [g/cm <sup>3</sup> ]
1	1.0674
2	1.0644
3	1.0637
4	1.0630
5	1.0587
6	1.0602
7	1.0606
8	1.0602
9	1.0591
10	1.0605

表 3.4 90 °Cでエージングした試料の密度

測定回数	密度 [g/cm <sup>3</sup> ]
1	1.0620
2	1.0610
3	1.0623
4	1.0639
5	1.0626
6	1.0621
7	1.0590
8	1.0587
9	1.0591
10	1.0593

表 3.5 各試料の平均密度

試料	平均密度
Quenched	1.0603 ± 0.0004
70 °C Aging	1.0607 ± 0.0005
80 °C Aging	1.0618 ± 0.0008
90 °C Aging	1.0610 ± 0.0005

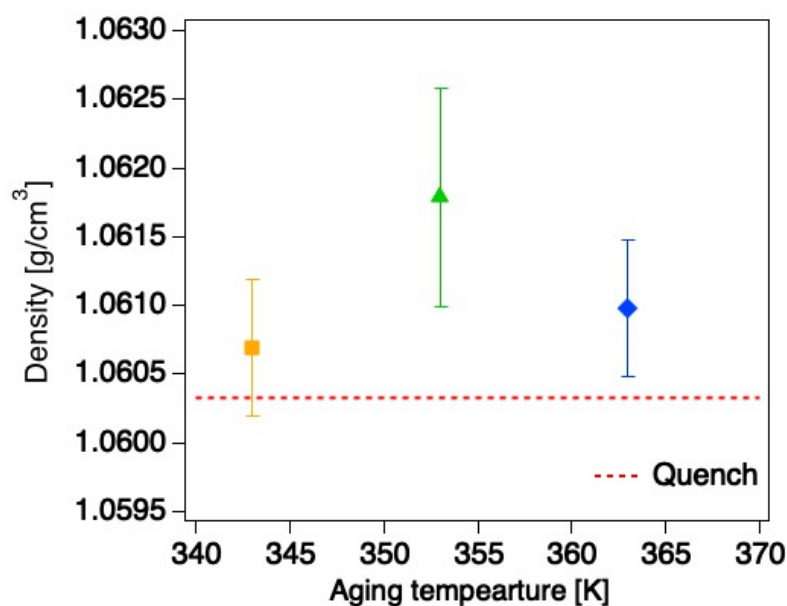


図 3.2 各試料の平均密度の比較

この結果は文献値  $1.0429 \text{ g/cm}^3$  [6] と比べて 2 % 程度大きい。これは試料を加圧成形したことに起因すると考えられる。

急冷のみのサンプルに対して、エージングを行なったサンプルの密度が増大していることが分かる。この点では 1.2.2 節に示した先行研究と同様の傾向と言える。しかしエージング温度と密度の増加量との相関は先行研究と一致しなかった。また、この結果と図 1.3 を比較するとエージングによる密度変化は同程度であることが分かる。

先行研究では最長で 15 日間のエージングであるのに対して、本研究では 16 時間のエージングである。したがって、エージングをより長期間行うとさらに密度が増大する可能性がある。

### 3.3 ポリスチレンガラスの線形粘弾性

#### 3.3.1 ひずみ依存性測定

急冷した PS ガラスにおける  $G'$ ,  $G''$  のひずみ依存性を図 3.3 に示す。

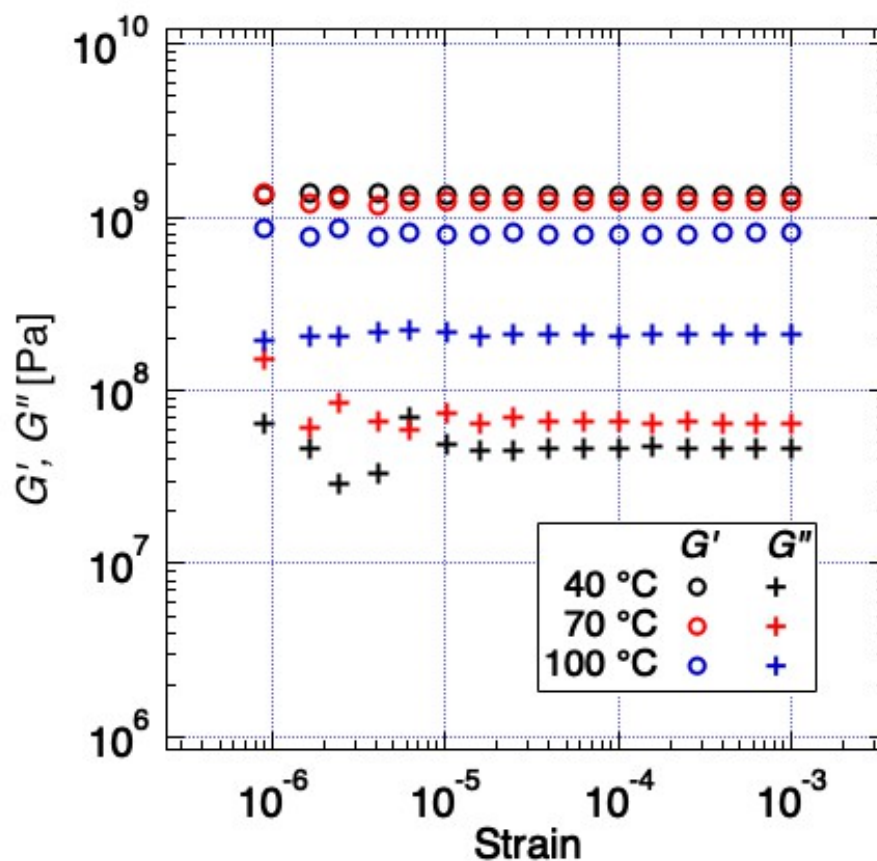


図 3.3 ポリスチレンガラスの  $G'$ ,  $G''$  のひずみ依存性

ひずみが  $10^{-5} \sim 10^{-3}$  の範囲では、いずれの測定温度においても  $G'$ ,  $G''$  がほぼ一定で、線形域であることがわかる。したがって以降の結果はひずみ 0.04 % の線形領域で測定された。

### 3.3.2 温度時間換算則の成立の確認

2.5.2 節での測定に関して、ガラス状態における温度時間換算則の成立の可否を確認した。急冷したポリスチレンガラスの周波数分散の測定データの一部を図 3.4 に示す。

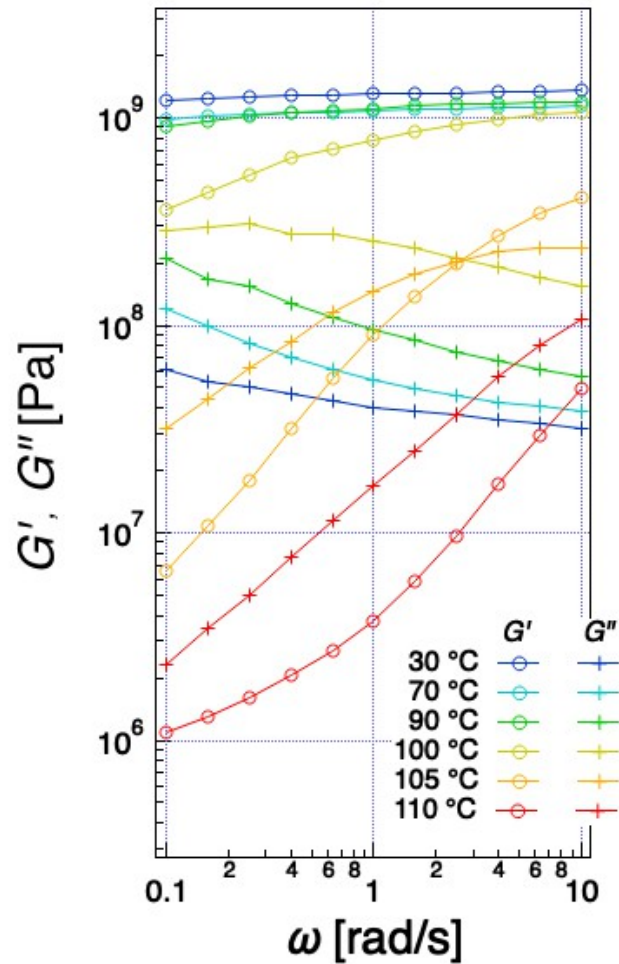


図 3.4 ポリスチレンガラスの  $G'$ ,  $G''$  の種々の測定温度での周波数依存性

図 3.4 のデータを 110 °C を基準温度として水平にシフトした結果を図 3.5 に示す。またシフト量の決定に用いた  $\tan \delta$  のマスターカーブを図 3.6 に示す



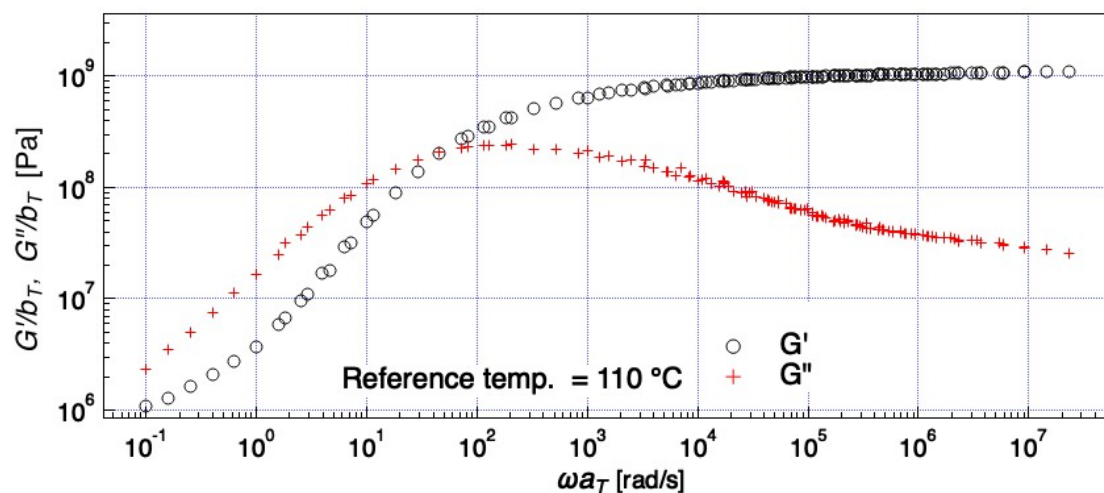


図 3.5 急冷したポリスチレンガラスの粘弾性マスターカーブ

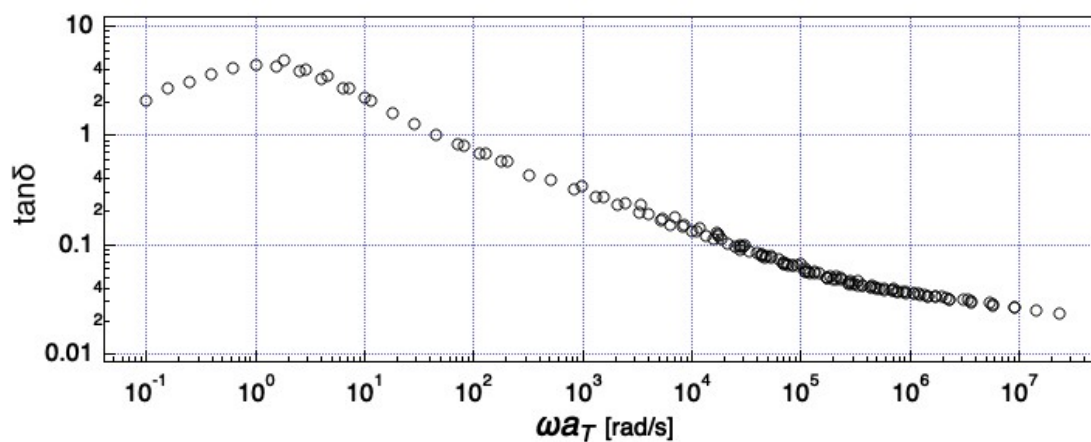


図 3.6 急冷したポリスチレンガラスの  $\tan \delta$  マスターカーブ

データが重なっていることが分かり、ガラス状態での温度時間換算則の見かけ上の成立が確認できた。また図 3.5 に関して、 $\omega = 10^2$  付近で  $G''$  のピークが見られる。これは主緩和によるものである。

### 3.3.3 エージングされた試料のマスターカーブ

各エージング条件の試料のマスターカーブを図 3.7 に示す。また水平シフト量の決定に用いた  $\tan \delta$  のマスターカーブを図 3.8 に示す。基準温度はエージングの効果が十分に消去されたと考えられる 110 °C に設定した。

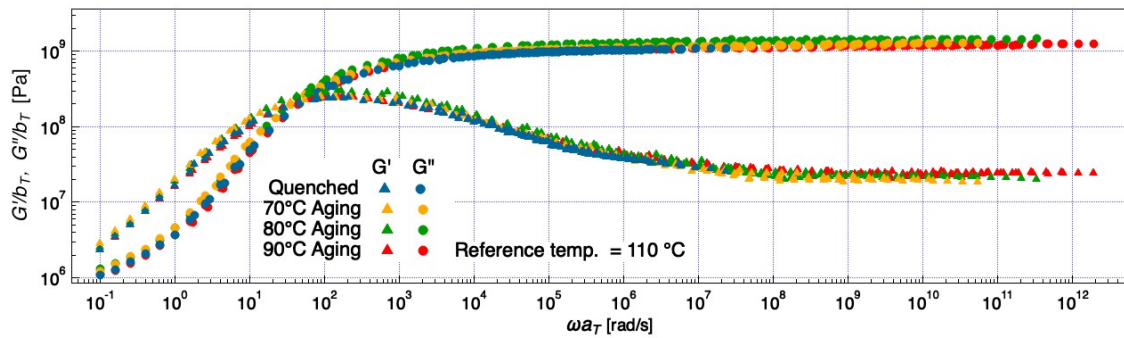


図 3.7 各エージング条件におけるマスターカーブ

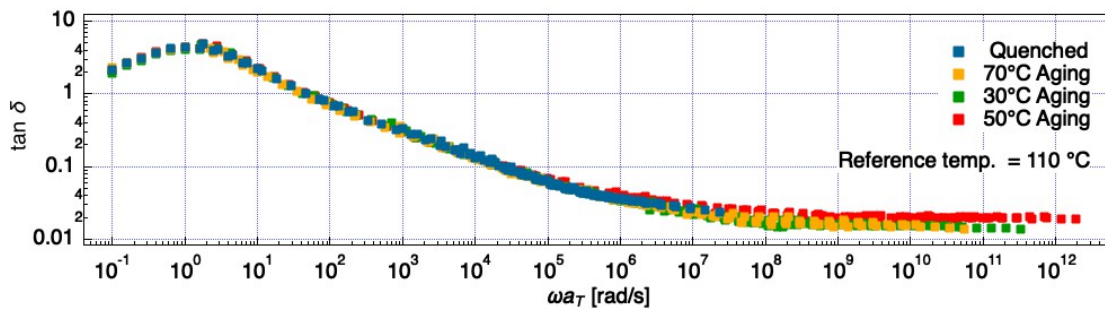


図 3.8 各エージング条件における  $\tan \delta$  マスターカーブ

図 3.7 および図 3.8 について、低周波側 (高温側) ではエージング条件による変化は見られず、高周波側 (低温側) ではエージング温度が高いほどマスターカーブが低周波側に伸びていることが分かる。この結果は低温域でシフトファクターがエージング温度に影響されていることを示している。

## 3.3.4 エージング条件ごとのシフトファクターの比較

図 3.8 から得られたシフトファクター  $a_T$  の温度依存性を図 3.9 に示す。

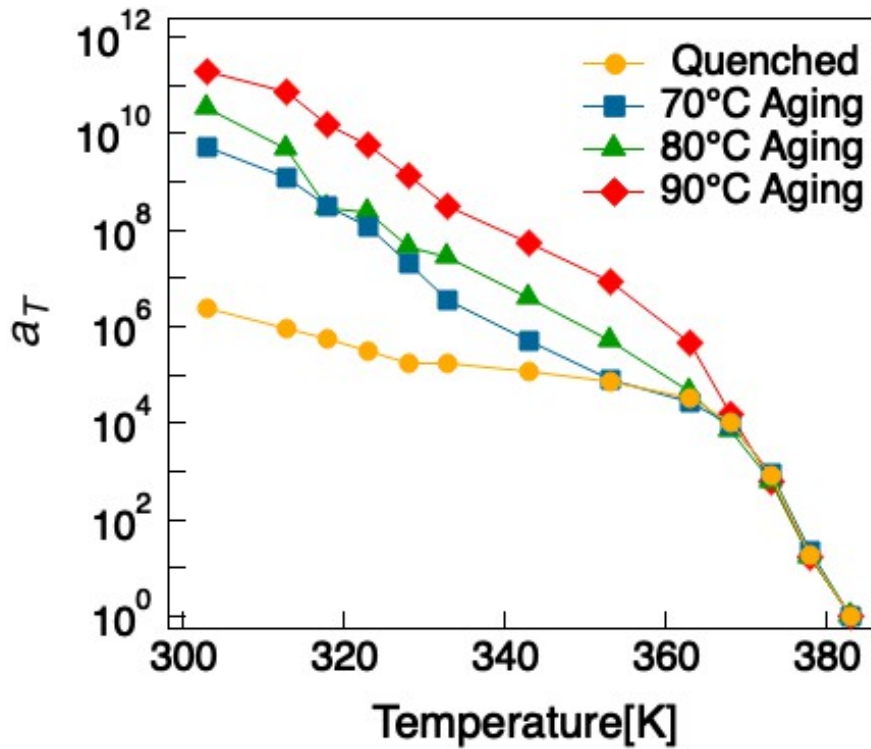


図 3.9 エージング温度が異なる試料の  $a_T$  の温度依存性

ガラス転移温度近傍ではシフトファクターの温度依存性にエージング条件による違いは見られなかった。ガラス転移温度より低温では、エージング温度が高いほどシフトファクターが増大していることが分かる。この結果は 1.2.1 節で示した先行研究と逆の結果である。

### 3.4 溶融ポリスチレンの線形粘弾性測定

#### 3.4.1 ひずみ分散測定

溶融ポリスチレンにおける  $G'$ ,  $G''$  のひずみ依存性を図 3.10 に示す。

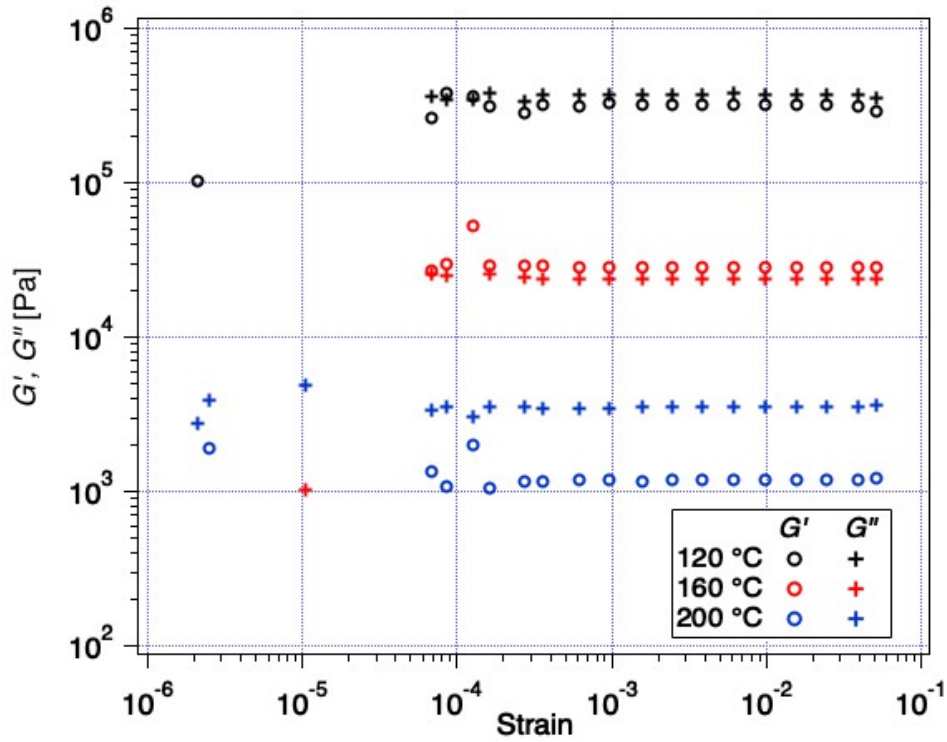


図 3.10 溶融ポリスチレンの  $G'$ ,  $G''$  のひずみ依存性

ひずみが  $10^{-4}$ ~ $10^{-3}$  の範囲では、いずれの温度においても  $G'$ ,  $G''$  がほぼ一定で、線形域であることがわかる。したがって、以降の結果はひずみ 0.5 %の線形領域で測定された。

## 3.4.2 周波数分散測定

溶融ポリスチレンの周波数分散の測定データの一部を図 3.11 に示す。

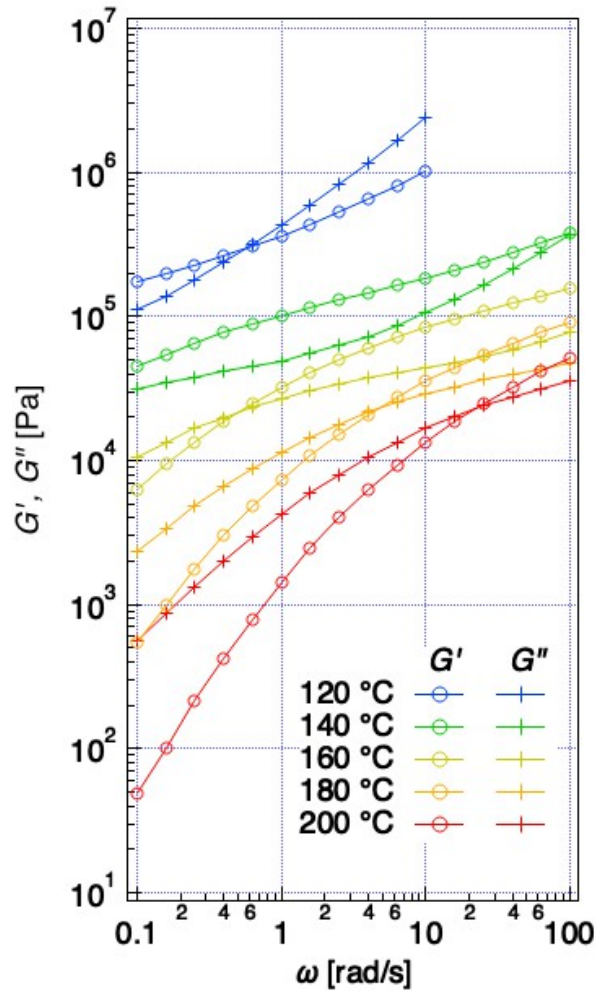


図 3.11 溶融ポリスチレンの種々の測定温度での  $G'$ ,  $G''$  の周波数依存性

温度時間換算則から、基準温度を 120 °C にとったマスターカーブを図 3.12 に示す。また水平シフト量の決定に用いた  $\tan \delta$  のマスターカーブを図 3.13 に示す

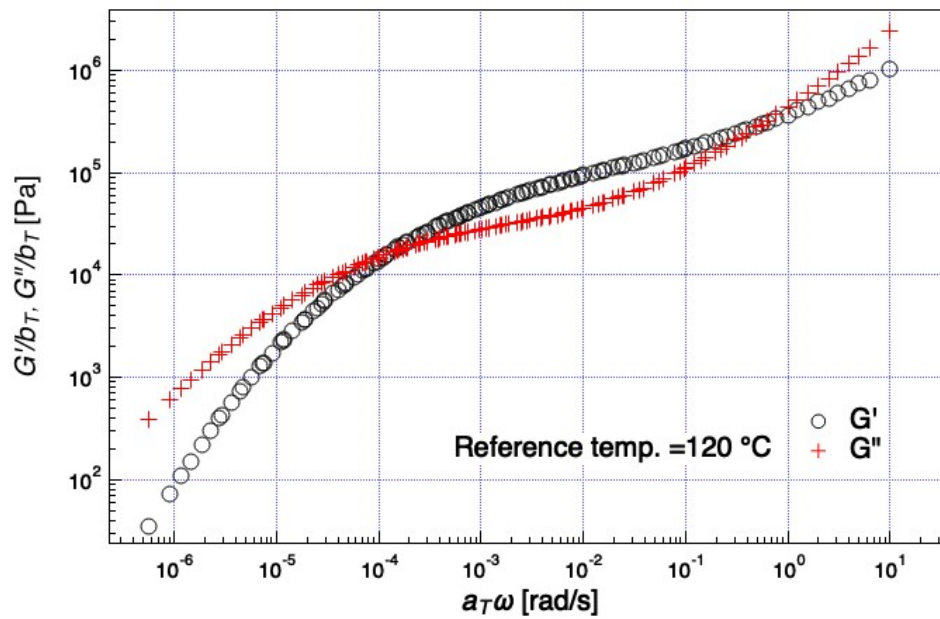


図 3.12 溶融ポリスチレンの基準温度 120 °Cにおける粘弾性マスターカーブ

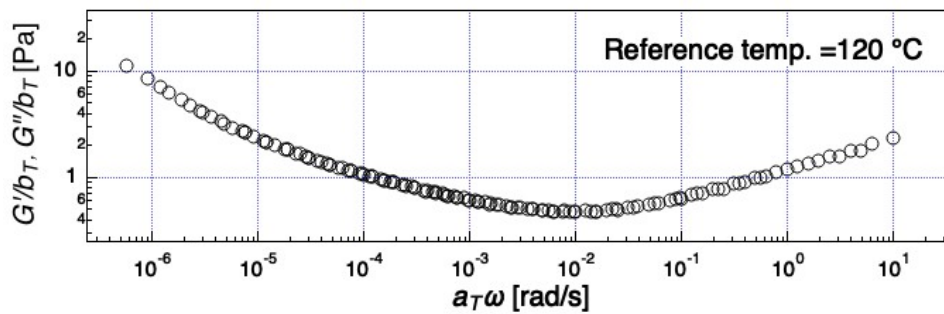


図 3.13 溶融ポリスチレンの基準温度 120 °Cにおける tan δ マスターカーブ

図 3.12 はからみ合い高分子の粘弾性挙動を示している。10<sup>-3</sup> rad/s 以下の低周波域では  $G' < G''$  となり流動領域であることを示している。10<sup>-4</sup>~10<sup>-1</sup> rad/s の領域は  $G'$  の周波数依存性が比較的小さいゴム領域を示している。10<sup>-1</sup> rad/s 以上の高周波域はゴムとガラスとの転移領域を示している。

### 3.5 ガラス状態と溶融状態の比較

基準温度 110 °Cにおいて、図 3.7 に溶融状態のマスターカーブである図 3.12 を接続したときのシフトファクターの温度依存性のアレニウスプロットを図 3.14 に示す。また図には式 3.1 に示す WLF 式 [7] によるフィッティング結果も示している。定数  $C_1$  と  $C_2$  は、式 (3.1) を式 (3.2) に変形し、 $1/\log a_T$  を  $1/(T - T_r)$  に対してプロットしその傾きおよび切片から求めた。

WLF 式と測定データを比較すると、100 °C付近において WLF 式からの逸脱が見られた。

$$\log a_T = \frac{-C_1(T - T_r)}{C_2 + (T - T_r)} \tag{3.1}$$

$$\frac{1}{\log a_T} = -\frac{1}{C_1} - \frac{C_2}{C_1} \frac{1}{T - T_r} \tag{3.2}$$

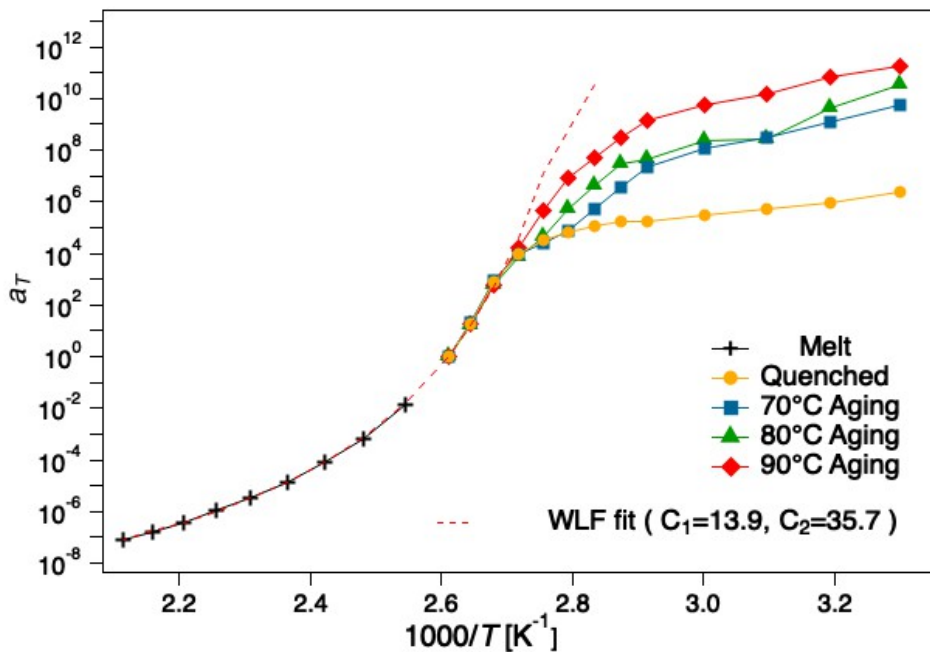


図 3.14 溶融ポリスチレンの基準温度 120 °Cにおける  $\tan \delta$  マスターカーブ

## 第4章

# 考察

### 4.1 エージングによるシフトファクターの増大について

3.3.4 節で、エージングの温度が高いとシフトファクターが増大することを示した。この結果について、エージングによるガラス状態における分子構造の変化の観点から考察する。水平シフトファクター  $a_T$  は基準温度と測定温度の緩和時間の比  $\tau(T)/\tau(T_r)$  を表す。したがってシフトファクターの増大は測定温度における緩和時間の増大を表す。ガラス状態において、セグメント運動は盛んではない。したがって、緩和時間の増大はポリスチレン主鎖の局所領域における運動性の低下を示唆している。この結果は PC を対象とした先行研究 [2] と逆の傾向であり、PC と PS の側鎖部分の構造の違いに起因するものだと考えられる。

### 4.2 密度と緩和時間の相関

3.2 節で、エージングにより PS ガラスの密度が増加することを示した。これは 4.1 節で述べた高分子の構造の緻密化と対応していることが分かる。しかし、実験から求められた密度増加は最大で 0.14 % 程度であり極めて小さい。よって粘弾性の変化に対して、密度増加の寄与は小さく別の要因があると考えられる。たとえば、エージング温度が高いほどポリスチレン側鎖の運動性が増大し、主鎖の局所領域における運動の抵抗となることが考えられる。



## 第5章

### 結論

本研究はエージングによる粘弾性と密度変化の関係を調べた。密度測定の結果、エージングによって密度が増大することが分かった。線形粘弾性測定の結果、ガラス域における温度時間換算則の成立が確認できた。エージング温度を変えた試料において、シフトファクターの温度依存性を比較したところ、ガラス転移温度近傍では変化が見られなかった。対してガラス転移温度より十分低温では、エージング温度が高いほどシフトファクターが増大した。この結果は、エージングによって緩和時間が増大したことを示している。この緩和時間の変化は密度変化では説明できない。

# 付録

## A.1 高分子ガラスの基礎事項

本研究は高分子ガラスである PS を対象としている。ここでは、高分子ガラスの基礎について述べる。

### A.1.1 ガラス転移

PS などの非晶性高分子は高温の熔融状態から冷却すると、ガラス転移温度を境に流動性を失うガラス転移を示す。ガラス転移は、温度の低下により高分子の運動が鈍化し、結晶のような長距離の秩序構造をつくる前に分子運動を凍結させる現象だと直感的に理解できるが、詳細な機構は明らかになっていない。ガラスは固体のような高い弾性率を持つにもかかわらず、液体である熔融状態と構造をほとんど変えていないことが大きな特徴である [8]。ガラスはその構造から緩和時間つまり平衡化に要する時間が極端に長いといえる。

### A.1.2 高分子ガラスの力学緩和

ガラス転移は動力的転移または緩和現象と考えられているため、緩和過程を調べることは重要である [8]。ここでは高分子ガラスに見られる力学緩和過程を示す。

#### 主緩和

ガラス転移温度近傍で見られる緩和であり、 $\alpha$  緩和とも呼ばれる。高分子鎖中のモノマー数個をひとまとまりとした運動単位であるセグメントの運動に起因する [8]。高温側からガラス転移温度近傍に近づくとき、緩和時間の温度依存性は式 A.1 に示す WLF 式 [7] に従う。 $C_1$  と  $C_2$  は定数、 $T_r$  は基準温度である。

$$\log \frac{\tau}{\tau_r} = \frac{-C_1(T - T_r)}{C_2 + (T - T_r)} \quad (\text{A.1})$$

## 副緩和

ガラス転移温度より低温で見られる、主緩和より速い緩和である。高温側から  $\beta$  緩和、 $\gamma$  緩和…と呼ばれる。高分子の側鎖の運動やねじれ運動といった局所運動に帰属されることが多いが、内部自由度を持たない系においても副緩和はみられ、Johari-Goldstein 緩和と呼ばれる [9][10]。

## A.2 高分子の粘弾性

高分子は一般に粘弾性を示す [8]。ここでは高分子粘弾性の基礎について述べる。

### A.2.1 粘弾性

高分子が変形により分子配置が平衡状態からずれたとき、平衡状態に戻ろうとする復元力がはたらく。完全弾性体や純粘性体は、分子運動が速く瞬時に平衡状態になる。対して高分子は熱運動が遅いため平衡状態に戻る時間が長くなる。このような物質を粘弾性物質という [11]。

### A.2.2 線形領域における動的粘弾性測定

高分子ガラスの粘弾性測定に動的粘弾性測定がよく用いられる。試料に角周波数  $\omega$  で振動するひずみ  $\gamma(t) = \gamma_0 \cos(\omega t)$  を印加する。この振動ひずみに対する応力は式 A.2 のようにひずみと  $0 < \delta < \pi/2$  だけ位相がずれた応力を示す。

$$\begin{aligned}\sigma(t) &= \sigma_0 \cos(\omega t + \delta) \\ &= \sigma_1 \cos(\omega t) - \sigma_2 \sin(\omega t)\end{aligned}\tag{A.2}$$

式 A.2 の第 1 項は弾性的、第 2 項は粘性的性質を反映する。応力の成分  $\sigma_1, \sigma_2$  に対して、貯蔵弾性率  $G' = \sigma_1/\gamma_0$  と損失弾性率  $G'' = \sigma_2/\gamma_0$  が定義される。また式 A.2 より

$$\tan \delta = G''/G'\tag{A.3}$$

の関係が得られ損失正接という。

### A.2.3 温度時間換算則

A.2.2 で述べた粘弾性測定は限られた周波数範囲しか実施できない。粘弾性の広範な周波数依存性を得るためには、高分子の溶融体に対して経験的に成立する温度時間換算則 [12] が有用である。ある測定温度  $T$  と基準温度  $T_r$  の貯蔵弾性率と損失弾性率の関係は以下で表されることが知られている。

$$G'_T(\omega) = G'_{T_r}(\omega a_T)/b_T$$

$$G''_T(\omega) = G''_{T_r}(\omega a_T)/b_T$$

したがって、温度  $T$  における  $G'$ ,  $G''$  を  $b_T$  で割り、周波数軸上で  $a_T$  倍にすることで、基準温度  $T_r$  における  $G'$ ,  $G''$  と対応させることができる。この操作により基準温度におけるマスターカーブが得られる。 $a_T$ ,  $b_T$  をシフトファクターという。 $a_T$  は測定温度と基準温度の緩和時間の比  $a_T = \tau(T)/\tau(T_r)$  と等しい。 $a_T$  は損失正接  $\tan \delta$  のマスターカーブから決定する方法が一般的である。

# 謝辞

本卒業論文の執筆にあたり、多くの方々にご協力いただきました。増渕雄一教授には、研究方針や学会発表のご相談を通して多大なるご指導を頂きました。畝山多加志准教授には実験や解析に関する幅広い知識をご教示頂きました。土肥侑也助教には研究のご指導だけでなく、研究室生活に関して手厚くサポートして頂きました。厚くお礼申し上げます。

研究室の先輩方におかれましては、研究に関して何も分からなかった私に親身に指導して頂き、研究への姿勢を学ばせて頂きました。また、同期である神谷君、鈴木君、山脇君、山崎君とは共に刺激し、励まし合いながら研究に取り組みました。みなさんありがとうございました。

最後に、私をここまで支えて下さった家族と友人の方々に感謝申し上げます。

## 参考文献

- [1] Daniele Cangialosi, Virginie M. Boucher, Angel Alegría, and Juamn Colmenero. Physical aging in polymers and polymer nanocomposites: recent results and open questions. *Soft Matter*, Vol. 9, No. 36, pp. 8619–8630, 2013.
- [2] G. B. McKenna P. A. O'Connell. Arrhenius-type temperature dependence of the segmental relaxation below  $T_g$ . *J. Chem. Phys.*, Vol. 110, p. 11054, 1999.
- [3] G. B. McKenna J. Zhao. Temperature divergence of the dynamics of a poly(vinyl acetate) glass: Dielectric vs. mechanical behaviors. *J. Chem. Phys.*, Vol. 136, p. 154901, 2012pre.
- [4] T. Nakasishi N. Tanio. Physical aging and refractive index of poly(methyl methacrylate) glass. *Polym. J.*, Vol. 38, No. 8, pp. 814–818, 2006.
- [5] Grulke E. A. Brandrup J., Immergut E. H. Polymer handbook fourth edition. 1999.
- [6] A. Quach and R. Simha. *J. Appl. Phys.*, Vol. 42, p. 4592, 1971.
- [7] Ferry J. Williams M., Landel R. 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.
- [8] 松下裕秀. 高分子の構造と物性. 講談社, 2013.
- [9] 講座・レオロジー. 日本レオロジー学会, 1992.
- [10] M. Goldstein G. P. Johari. Viscous liquids and the glass transition. ii. secondary relaxations in glasses of rigid molecules. *J. Chem. Phys.*, Vol. 53, pp. 2372–2388, 1970.
- [11] 尾崎邦宏. レオロジーの世界. 工業調査会, 2004.
- [12] H. Eyring A. Tobolsky. Mechanical properties of polymeric materials. *J. Chem. Phys.*, Vol. 11, p. 125, 1943.