

令和5年度 修士学位論文
エージングがポリスチレンガラスに及ぼす影響の
粘弾性/誘電緩和/陽電子消滅/赤外分光を
用いた解析

名古屋大学 大学院工学研究科 物質科学専攻

ナノ解析物質設計学講座

レオロジー物理工学研究グループ

282222043 市川千陽

エージングがポリスチレンガラスに及ぼす影響の 粘弾性/誘電緩和/陽電子消滅/赤外分光を用いた解析

レオロジー物理工学研究グループ 市川 千陽

【緒言】 ガラス転移温度 T_g 以下の温度中では、高分子ガラスの種々の物性（粘弾性、密度、破壊耐性など）が時間とともに変化する。この現象は一般にエージングと呼ばれている[1]。エージングは一種の構造緩和[1]と考えられているが、詳細な機構は未だ明らかでない。筆者はポリスチレン(PS)ガラスのダイナミクスと構造に対するエージングの影響を調べるために系統的な実験を行った。種々の実験を比較した結果、粘弾性緩和がエージングの影響を特に受けやすいことを報告した[2]。また高分子ガラスの物性(例えば T_g [3])は末端密度に大きく影響されることが知られている。このことから、粘弾性緩和のエージングに末端密度が影響することが予想される。修士論文発表では、低分子量物を添加することで末端密度を変化させた PS ガラスの粘弾性緩和がエージングから受ける影響について述べる。

【実験】 市販の PS(Sigma Aldrich)を再沈殿させたもの($M_w = 182 \text{ kg/mol}$ 、 $M_w/M_n = 1.41$ 、 $T_g = 105.9 \text{ }^\circ\text{C}$)と、1wt%の低分子量 PS (Shodex, $M_p = 2.97 \text{ kg/mol}$) をベンゼンに溶解させた。溶液を真空オープンで凍結乾燥した。回収した試料を 200°C 、10MPa で 10 分間加圧成形し、厚さ 0.5 mm のフィルムにしたのち、 T_g より $16 \text{ }^\circ\text{C}$ 低い $88 \text{ }^\circ\text{C}$ で 10 時間加熱した。この操作によってエージングが起こる。回転レオメーターDHR-2 (TA Instruments) を用いて試料の線形粘弾性を測定した。測定温度は $T_g - 31 \text{ }^\circ\text{C}$ から $T_g + 4 \text{ }^\circ\text{C}$ 、ひずみは 0.1 %、周波数は 0.1 rad/s から 10 rad/s である。温度時間換算則に基づき、実験データを重ね合わせてマスターカーブを得た。比較のため低分子量物を添加していない PS($M_w = 182 \text{ kg/mol}$)の線形粘弾性も測定した。

【結果および考察】 Fig. 1 に二峰性の分子量分布を持つ PS 試料の貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' マスターカーブを示す。温度時間換算則は良好に成立した。マスターカーブの形状に大きな変化は見られなかったことから、緩和モードの分布がエージングの影響を受けないことが分かった。Fig. 2 にマスターカーブの水平シフトファクター a_T を示す。 T_g 以下の温度域において(1) エージングすると、(2) 低分子量 PS を添加すると a_T が増加した。この結果はエージングと低分子量 PS の添加、すなわち末端密度の増加が粘弾性緩和に同様の影響を与えることを表す。分子鎖の中でも末端は比較的運動性が高いため、末端の緩和がエージングに影響を与えていることが示唆される。

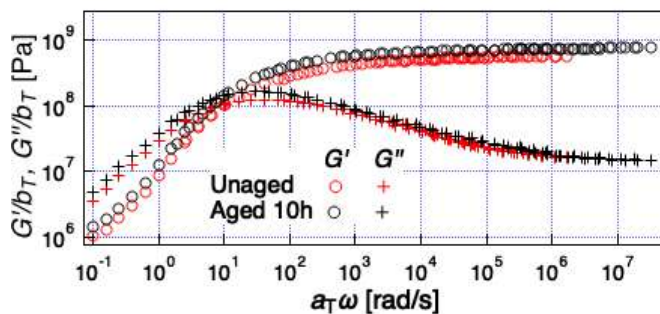


Fig.1 種々の条件でエージングした 182k+2.97k 試料の G' 、 G'' マスターカーブ。(基準温度 $T_g + 4 \text{ }^\circ\text{C}$)

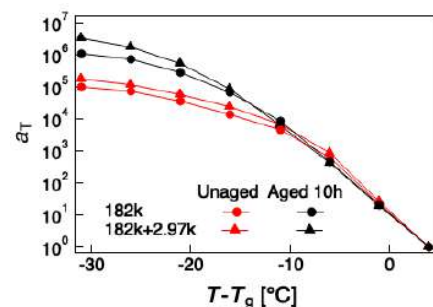


Fig.2 種々の条件でエージングした 182k+2.97k/182k 試料のシフトファクター a_T

【参考文献】

- [1] A. J. Kovacs, *et al.*, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, 17, 1097 (1979).
- [2] C. Ichikawa, *et al.*, *Proc. Rheol. Symp., Japan*, 10, P05 (2023).
- [3] T. G. Fox, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 21, 6, 581 (1950).

目次

第 1 章	序論	3
1.1	高分子ガラス	3
1.2	高分子ガラスのエージング	4
1.3	本研究の問題設定および目的	6
第 2 章	PS ガラス試料の作製およびキャラクタリゼーション	8
2.1	試料作製	8
2.2	GPC 測定による分子量の評価	9
2.3	DSC 測定	10
第 3 章	PS ガラスのダイナミクスがエージングから受ける影響 (線形粘弾性, 誘電緩和測定)	12
3.1	線形粘弾性測定	12
3.2	誘電緩和測定	15
3.3	まとめ	18
第 4 章	PS ガラスのミクロな構造とダイナミクスがエージングから受ける影響 (IR, PALS 測定)	19
4.1	フーリエ変換型赤外分光 (FT-IR) 測定	19
4.2	陽電子消滅測定	20
4.3	まとめ	23
第 5 章	二峰性の分子量分布をもつ PS ガラスの粘弾性がエージングから受ける影響の評価	24
5.1	背景	24
5.2	実験方法	25
5.3	結果および考察	25
第 6 章	レコメンデーション	29
6.1	試料表面がエージングから受ける影響	29
6.2	エージングに終端はあるのか?	29
6.3	誘電緩和がエージングから受ける影響のより詳細な調査	30
第 7 章	結言	31
付録 A	粘弾性緩和/誘電緩和/赤外分光の測定原理	32
A.1	粘弾性緩和測定	32

A.2	誘電緩和緩和測定	33
A.3	フーリエ変換型赤外分光 (FT-IR) 測定	34
付録 B	溶融 PS の線形粘弾性測定	36
B.1	実験方法	36
B.2	結果	36
付録 C	温度変調 DSC 測定 (TMDSC) によるエンタルピー緩和の評価	39
C.1	概要および原理	39
C.2	実験条件	39
C.3	結果および考察	40
謝辞		42
参考文献		43

第 1 章

序論

1.1 高分子ガラス

1.1.1 非晶性高分子のガラス転移

ポリスチレン (PS) などの高分子ガラスはプラスチックとして幅広い工業製品 (図 1.1 参照) に用いられている一方、その物理的な特性については未だ十分な理解は得られていない。非晶性高分子は高温の熔融状態だと高い流動性を示す。熔融状態から冷却していくとその粘度を徐々に増加させ、特徴的な温度 (ガラス転移温度 T_g) を境に流動性を示さなくなり固化する [1]。この現象をガラス転移と呼ぶ。高分子ガラスがもつ大きな特徴の一つとして、結晶のような長距離の秩序構造ではなく乱れた原子配列を持つことが挙げられる。高分子ガラスは結晶性固体のような高い弾性率を持つにもかかわらず、液体のような複雑な構造を持つのである [2]。このような構造やダイナミクスの複雑さが、高分子ガラスの物理が未だ十分理解されていない一因であると考えられる。



図 1.1 PS 製の CD ケース

1.1.2 高分子ガラスの緩和過程

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 [2]。高分子ガラスで観測される力学緩和過程について述べる。

主緩和はガラス転移温度近傍で見られる緩和であり、 α 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。高温側からガラス転移温度近傍に近づくと、緩和時間の温度依存性は式 1.1 に示す Williams-Landel-Ferry(WLF) 式 [3] に従うことが経験的に知られている。 C_1 と C_2 は定数、 T_r は基準温度である。 C_1 , C_2 は基準温度によって変動するが、基準温度を $T_g + 50$ K にすると高分子の種類によらずおおよそ $C_1 = 8.86$, $C_2 = 101.6$ K になることが知られている [2]。

$$\log a_T = \log \frac{\tau}{\tau_r} = \frac{-C_1(T - T_r)}{C_2 + (T - T_r)} \quad (1.1)$$

副緩和はガラス転移温度より低温で観測される、主緩和より速い緩和の総称である。緩和が遅いものから順に β 緩和、 γ 緩和…と呼ばれることもある。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でも副緩和は観測されることがあり、Johari-Goldstein 緩和 [4] と呼ばれる。

1.2 高分子ガラスのエイジング

高分子ガラスの粘弾性や密度、破壊耐性といった種々の物性は時間経過とともに変化していくことが知られている。この現象を一般にエイジング [5](Physical aging) と呼ぶ。エイジングによる物性変化は化学的な結合状態の変化に起因するものではない。したがって高分子材料でしばしば議論される熱酸化劣化や光劣化で生じる物性変化とは異なる機構をもつ。ではいったい何がエイジングを引き起こしているのか？エイジングは緩やかな構造緩和によって引き起こされていると考えられている [6][7]。高分子ガラスは熔融状態から冷却に伴いセグメント運動を凍結させた状態である。そのため短時間スケールでは、ガラスを形成する高分子の運動性は著しく低い。しかし長時間スケールで考えると高分子は緩やかに運動する。この運動による分子配置の微細な変化がエイジングを引き起こしていると考えられる。しかしながら、エイジングの詳細な機構については未だ十分な理解が得られていない。

1.2.1 エイジングが高分子ガラスに与える影響の例

先に述べたように高分子ガラスの種々の物性はエイジングによって変化する。ここでは先行研究として、高分子ガラスがエイジングからどのような影響を受けるか例を挙げる。

高分子ガラスのダイナミクスがエイジングから受ける影響

O'Connell ら [8] はガラス転移温度 T_g より 17°C 低い温度で熱処理を行いエイジングさせたポリカーボネート (PC) の応力緩和測定を種々の温度で行った。温度時間換算則 [9] に基づき得られた結果を重ね合わせたところ、シフトファクター a_T (熔融状態だと基準温度と測定温度の緩和時間の比に対応する) の温度依存性が T_g 近傍を境に低温になるにつれて、式 1.2 に示す Vogel-Fulcher-Tammann(VFT) 型 [10] や WLF 型から逸脱し、式 1.3 に示す Arrhenius 型を示すようになることを報告した。高分子ガラスの

特徴として、粘度や緩和時間が非 Arrhenius 型である VFT 型あるいは WLF 型温度依存性を示すことが知られているが、上記の特異な変化がエージングによって起こることが明らかになった。

$$a_T = \exp \left[- \frac{D}{k_B(T - T_0)} \right] \quad (1.2)$$

$$a_T = \exp \left(- \frac{E_a}{k_B T} \right) \quad (1.3)$$

式 1.2 の D は定数、式 1.3 の E_a は高分子鎖がセグメント運動をする際の活性化エネルギーである。

また、Zhao ら [11] は T_g より 16 °C 低い温度で熱処理を行いエージングさせたポリ酢酸ビニル (PVAc) のダイナミクスの T_g 近傍の温度依存性を、応力緩和測定と誘電緩和測定から調べた。実験の結果、誘電緩和シフトファクターの温度依存性が T_g 近傍で VFT(または WLF) 型から Arrhenius 型へ移行することが分かった。応力緩和測定においても同様の傾向が認められたが、誘電緩和のデータよりも弱い温度依存性を示すことを報告した。

以上のように、エージングが T_g 近傍の高分子ガラスのダイナミクスに与える影響についてはいくつか議論がなされている。

高分子ガラスの構造がエージングから受ける影響

Tanio ら [12][13] はポリメタクリル酸メチル (PMMA) ガラスの比容積がエージングから受ける影響を屈折率測定により調べた。実験の結果、経時的に PMMA の比容積が減少 (つまり密度が増加) することが分かった。さらに、 T_g より 18 °C 低い温度で熱処理したときに比容積の減少率が最大になったことを明らかにした。

Cangialosi ら [14] はポリカーボネート (PC) の自由体積空孔 (=構造中に含まれる空隙) がエージングから受ける影響を調べるため陽電子消滅測定を行った。時間の経過に伴い自由体積空孔の割合が減少することが報告されている。

1.2.2 高分子ガラスのエージングの描像：エネルギーランドスケープ理論

高分子ガラスの構造の理解のために、エネルギーランドスケープ [15][16] の考えが用いられることがしばしばある。図 1.2 にエネルギーランドスケープ理論の模式図を示す。高分子ガラスは本質的に非平衡状態であり、エネルギー的には準安定状態に一時的にトラップされているに過ぎない (図 1.2 のあるエネルギー極小に相当する)。ガラス状態のまま、長時間経過することでエネルギー極大を超え、より安定したエネルギー状態へ遷移 (すなわち緩和) する [2]。エージングとはこのようなエネルギー状態の遷移だと考えることもできる。

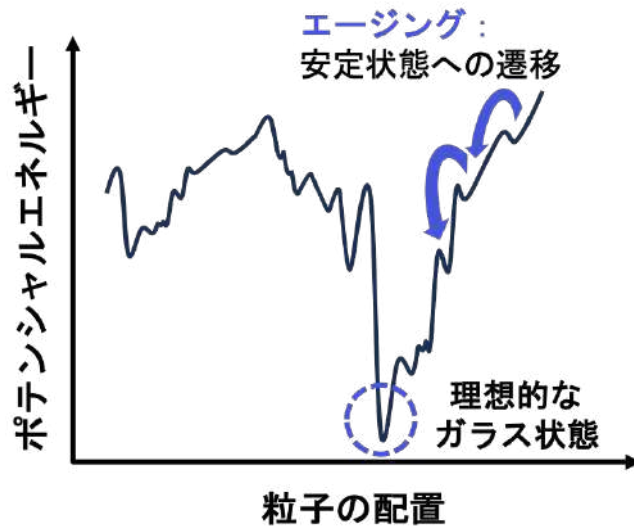


図 1.2 エネルギーランドスケープ理論の模式図 (Frank の文献 [15] をもとに作成)

1.3 本研究の問題設定および目的

先行研究では多様な試料に対して多様な測定が行われており、結果の整理がなされていない。そこで本研究では、エージングが高分子ガラスに与える影響を調査することを大目的とし、同一試料を用いて系統的な実験を実施した。異なるスケール (マイクロ～メソスケール) と観察対象 (ダイナミクス, 構造) をカバーした複数の実験 (粘弾性測定, 誘電緩和測定, 赤外分光測定, 陽電子消滅測定) を実施し、エージングが種々の物性に与える影響を評価した。得られた結果を比較して、エージングが具体的に「どのスケール」の「何」に影響を与えているのか明らかにしようと試みた。

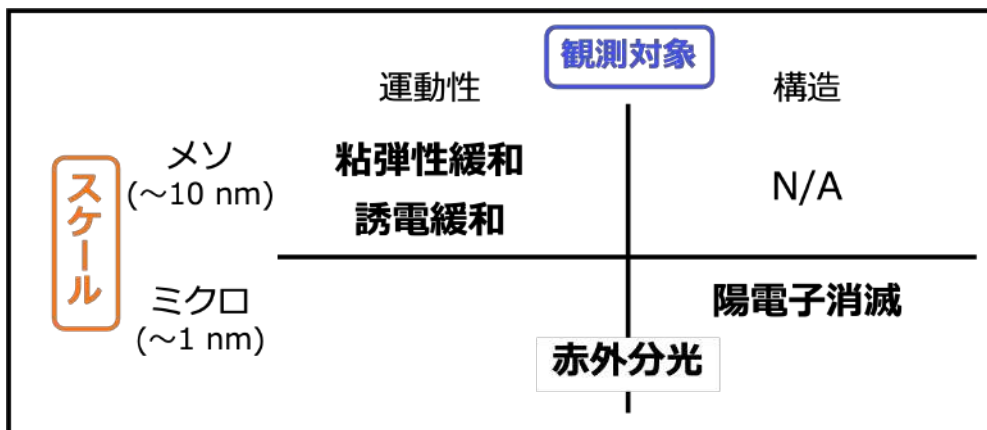


図 1.3 それぞれの測定の位置付け

先行研究で用いられている PC や PMMA といった高分子は

1. 化学構造を反映したガラス緩和に寄与する複数の異なる緩和機構がある。
2. それらが他の高分子ガラスと比べて例外的な挙動をすることが経験的に知られている。

そのため、高分子ガラス一般に拡張して議論することに適した試料ではないと考えられる。そのため高分子ガラスの中では基礎特性が比較的良好に理解されているポリスチレン (PS) を試料にし、高分子ガラスが一般にエージングからどのような影響を受けるのか議論できるようにした。

さらに得られた結果を踏まえてエージングの制御の可能性を探索した。

第2章

PS ガラス試料の作製およびキャラクタリゼーション

2.1 試料作製

2.1.1 溶解再沈殿法を用いた試料の精製

市販のアタクチック PS(Sigma Aldrich, $M_w = 1.92 \times 10^5$) を試料として使用した。試料中に含まれる酸化防止剤等の不純物を取り除くために溶解再沈殿法を用いた。PS 試料をテトラヒドロフラン (THF) に溶解させ、5 wt %の溶液を調製した。この溶液を PS の貧溶媒であるメタノール中に滴下し、PS を析出させた。溶液を濾過して析出した PS を回収したのち、真空乾燥した。

2.1.2 試料の成形と熱処理

先の操作で得られた PS を図 2.1 に示す手順に沿って、高温で加圧しシート状へ成形したのちに熱処理を行った。成形には $100 \times 100 \times 0.5$ mm のアルミニウム製スペーサーと加圧プレス機 (東洋精機, ミニテストプレス MP-2FH) を用いた。200 °C で5分間の加熱を行なったのち、15 MPa, 200 °C で10分間加圧した。加圧終了後は得られた試料を氷水に浸し急冷した。この状態を T_g 以下の熱履歴がない (つまり、エージングが起こっていない) 「Unaged 試料」と呼称する。試料は使用するときまで約 -20 °C の冷凍庫内で保管した。

真空オーブン (アズワン, AVO-310V-CR) を用いて Unaged 試料を加熱した。90 °C で1~100時間の熱処理を行った。PS のガラス転移温度は 100 °C 程度であり、 T_g 以下の熱処理を行うことによりエージングが起こる。熱処理終了後は試料を氷水に浸し急冷した。この状態をエージングが起こった 「Aged 試料」と呼称する。試料は測定に使用するときまで約 -20 °C の冷凍庫内で保管した。

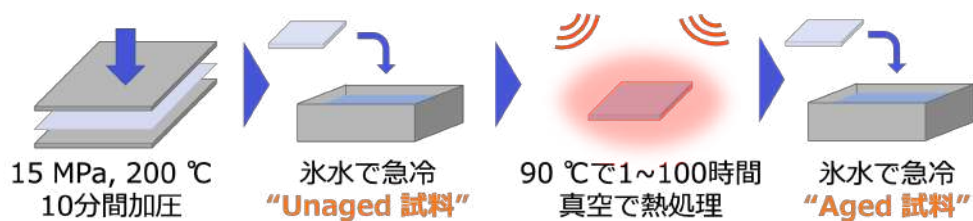


図 2.1 試料作製の概要

2.2 GPC 測定による分子量の評価

GPC(ゲル浸透クロマトグラフィー) 測定を行い、再沈前後の試料の重量平均分子量 M_w と分子量分布 M_w/M_n を比較した。

2.2.1 測定方法

島津高速液体クロマトグラフ (島津製作所, LC-20AD, CBM-20A, CTO-20A, SPD-20A および RID-20A) を測定に用いた。カラムは KW804(Shodex) を 2 本用いて、溶媒は THF を用いた。標準試料として PS(6.32~270 kg/mol, Shodex) を使用した。また解析の際は直線で較正を行った。

2.2.2 結果および考察

図 2.2 に再沈前後の PS 試料の GPC スペクトルを示す。再沈処理によって酸化防止剤などの低分子量物由来であると考えられるピークが消失していることが分かる。また標準試料による較正の結果、再沈前は $M_w = 165$ kg/mol, $M_w/M_n = 4.95$ 、再沈後は $M_w = 182$ kg/mol, $M_w/M_n = 1.41$ であった。

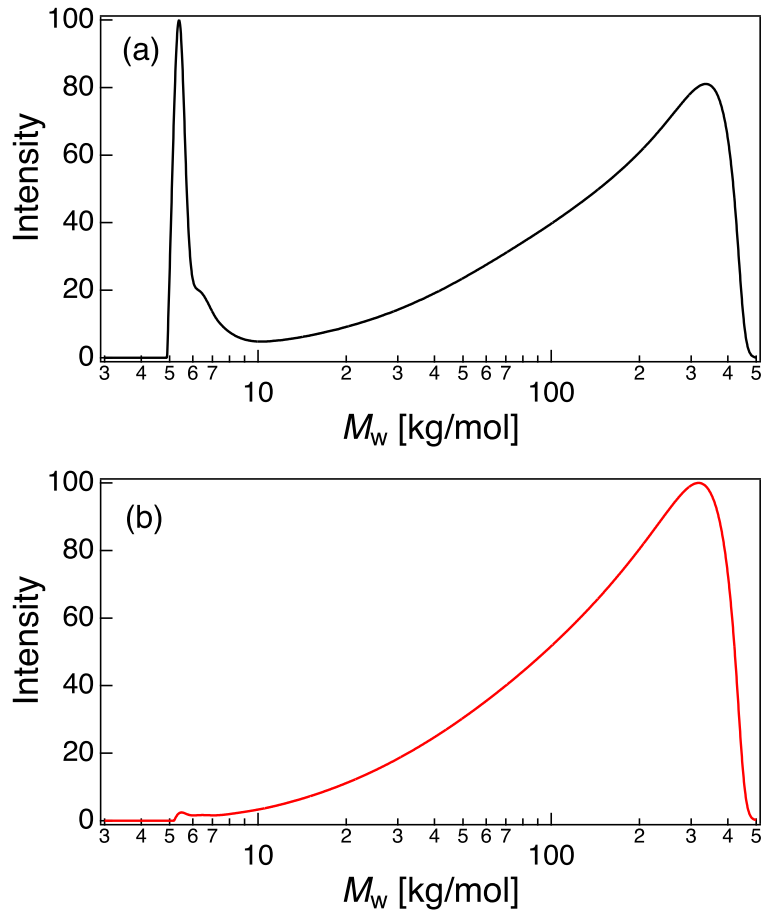


図 2.2 (a) 再沈前, (b) 再沈後の PS 試料の GPC スペクトル

2.3 DSC 測定

DSC(示差走査熱量) 測定を行い以下の評価を行なった。

1. 再沈前後の試料の T_g
2. Unaged 試料と種々の Aged 試料のエンタルピー緩和

2.3.1 測定方法

示差走査熱量計 DSC25(TA Instruments) を測定に用いた。種々の条件の PS ガラス試料から 5~10 mg 程度切り取り Tzero Pan(TA Instruments) に入れ、Tzero Lid(TA Instruments) を被せたのちにプレスして測定用セルを作製した。空のセルを標準試料とした。60~140 °C まで 10 °C /min の速さで昇温した。測定は窒素雰囲気で行われた。

2.3.2 結果および考察

図 2.3 に再沈前後の PS 試料の DSC 曲線を示す。いずれの試料においても、ガラス転移に特徴的なベースラインのシフトが見られた。ソフトウェア Trios(TA Instruments) を用いて T_g を算出したところ

(ベースラインの変化の中間点を T_g とした)、再沈前は $103.2\text{ }^\circ\text{C}$ 、再沈後は $105.9\text{ }^\circ\text{C}$ であった。再沈により酸化防止剤などの低分子量物が抜けたと考えればこの結果は妥当である。

図 2.4 に Unaged/Aged PS 試料の DSC 曲線を示す。見やすさのために、Aged 10h および 100h のデータは縦方向にシフトしてあることに注意されたい。熱処理が長時間になるにつれてエンタルピー緩和 [17] 由来の吸熱ピークが強くなっていることが分かる。これはエージングが起こった高分子ガラスに見られる典型的な挙動である。エンタルピー緩和によって吸熱ピークが出現する物理的な意味は未だ明らかになっていないが、図 2.4 の結果のようにエージングが起こった程度を確認するには有用な指標であると言える。

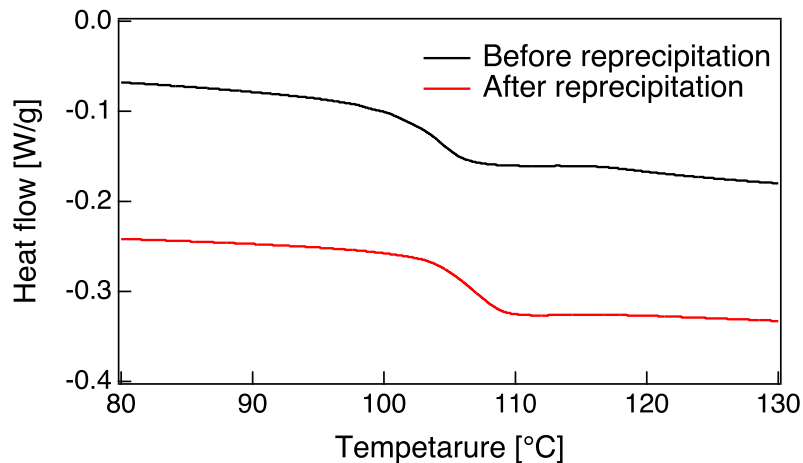


図 2.3 再沈前後の PS 試料の DSC 曲線

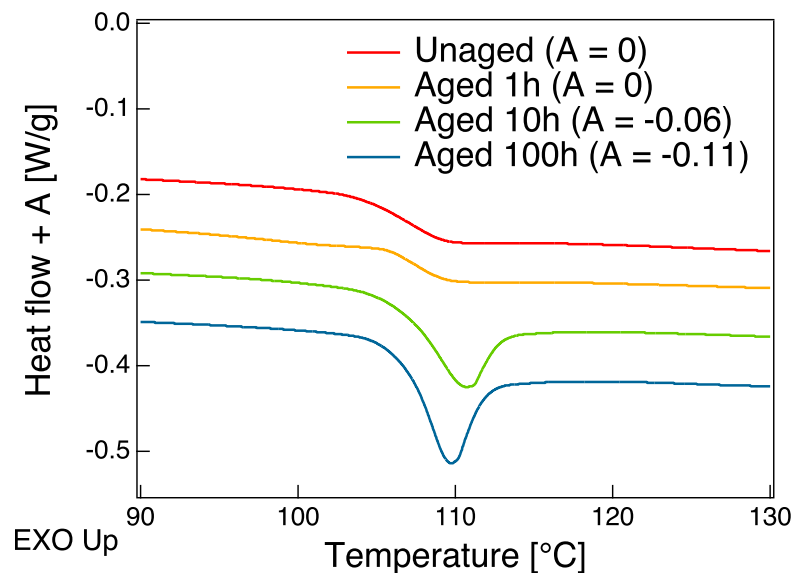


図 2.4 Unaged/Aged PS 試料の DSC 曲線 (Aged 10h および 100h のデータは縦方向にシフトしてある)

第3章

PS ガラスのダイナミクスがエージングから受ける影響 (線形粘弾性, 誘電緩和測定)

3.1 線形粘弾性測定

粘弾性緩和は応力の相関であり、セグメントの協同運動性を反映する [2]。種々の条件でエージングした PS 試料の線形粘弾性測定を行い、高分子ガラスのセグメントの協同運動性がエージングから受ける影響を評価した。測定原理の詳細については A.1 節に記載している。

3.1.1 実験方法

回転レオメータ DHR2(TA Instruments) を用いた。種々の条件でエージングさせた試料から $10 \times 40 \times 0.5$ mm に切り出した試験片を測定に使用した。窒素雰囲気中で測定し、治具は図 3.1 に示すトーション治具を用いた。ひずみは 0.1 %, 周波数は 0.1~10 rad/s, 温度は 75~110 °C まで 5 °C ごとに昇温させて測定した。



図 3.1 試料およびトーション治具 (上部のシャフトが回転することで試料にせん断を印加する)

3.1.2 結果および考察

温度時間換算則 [9] に基づいて、異なる温度で測定した G' , G'' および $\tan \delta (= G''/G')$ を縦および横方向にシフトさせ重ね合わせたマスターカーブを図 3.3, 3.2 に示す。横方向のシフト量は $\tan \delta$ を重ね合わせて決定した。横方向のシフト量を決定したのちに、縦方向のシフト量を G' および G'' を重ね合わせて決定した。なお基準温度は T_g より約 4°C 高い 110°C である。

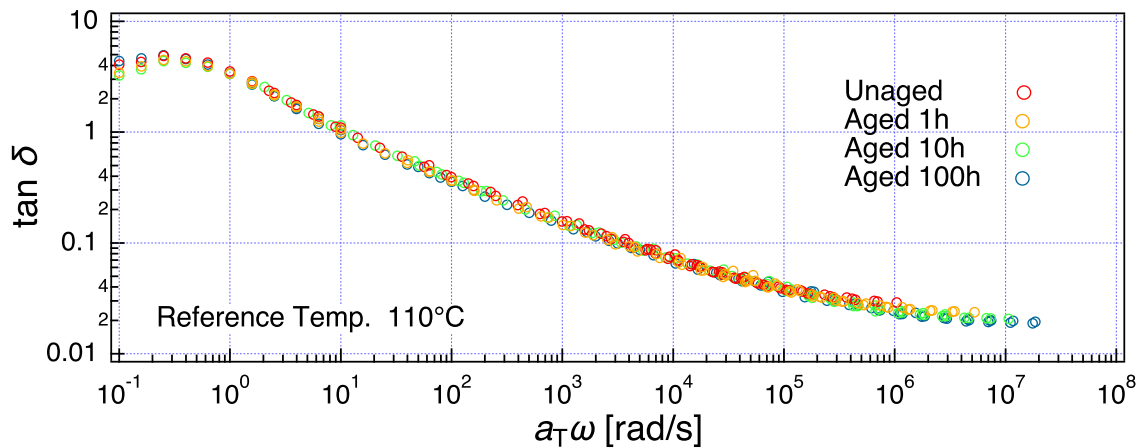


図 3.2 種々の条件でエージングした PS 試料の $\tan \delta$ マスターカーブ

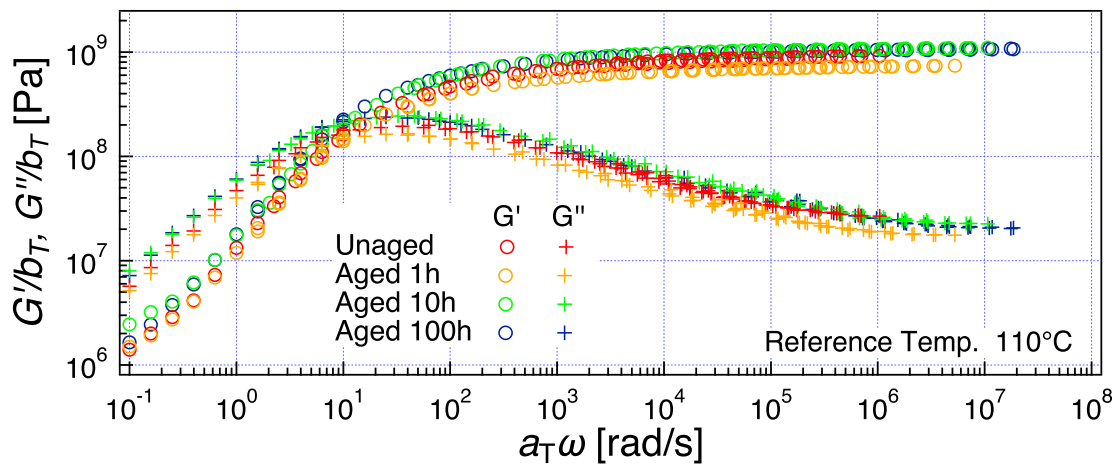


図 3.3 種々の条件でエージングした PS 試料の G' , G'' マスターカーブ

データの重ね合わせが良好にできていることが分かり、温度時間換算則がガラス状態でも成立することが確認できた。種々の試料のマスターカーブの形状がおおよそ一致していることから、エージングは粘弾性緩和の分布に大きな影響を与えないことが分かる。図 3.3 に注目すると、 $a_T \omega = 30 \text{ rad/s}$ 付近に G'' のピークが見られる。これはガラス転移に参与する主緩和である。主緩和のピークから高周波側に向かうにつれて、 G'' が緩やかに減少している。これは副緩和 (PS の場合は Johari-Goldstein 緩和 [4] だと考えられる) のピークが、主緩和のピークに混ざっていることが原因だと考えられる。

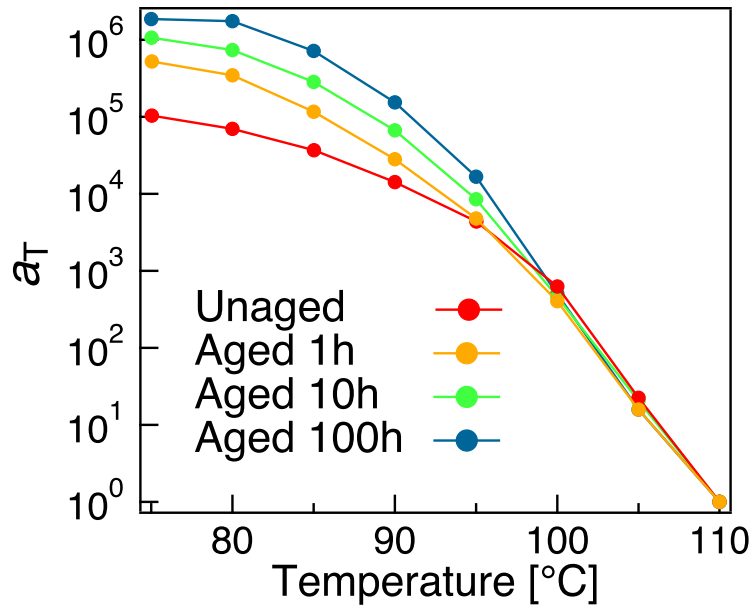


図 3.4 種々の条件でエージングした PS 試料のシフトファクター a_T

水平シフトファクター a_T を図 3.4 に示す。 T_g より低い温度領域に注目すると、長時間の熱処理を行うほど、すなわちエージングが進行すると、 a_T が増大した。マスターカーブの形状がエージングによって大きく変化していないことを考慮すると、 T_g 以下の温度で見られる緩和過程 (副緩和) の温度依存性が変化したと言える。低温になるにつれて次第に a_T の温度依存性が弱くなっていることが分かる。

また粘弾性データの重ね合わせができていたことから、一般に熔融状態で成立する温度時間換算則をガラス状態にも適応すると以下の式が成り立つ。

$$a_T = \frac{\tau(T)}{\tau(T_r)} = \frac{\eta(T)}{\eta(T_r)} \quad (3.1)$$

τ は緩和時間、 η は粘度、 T は測定温度、 T_r は基準温度である。上式より a_T の増大は系の緩和時間もしくは粘度の増大と対応づけられると考えられ、エージングの進行に伴い PS ガラスのセグメント易動度 [18] (つまり運動性) が低下したことが示唆される。

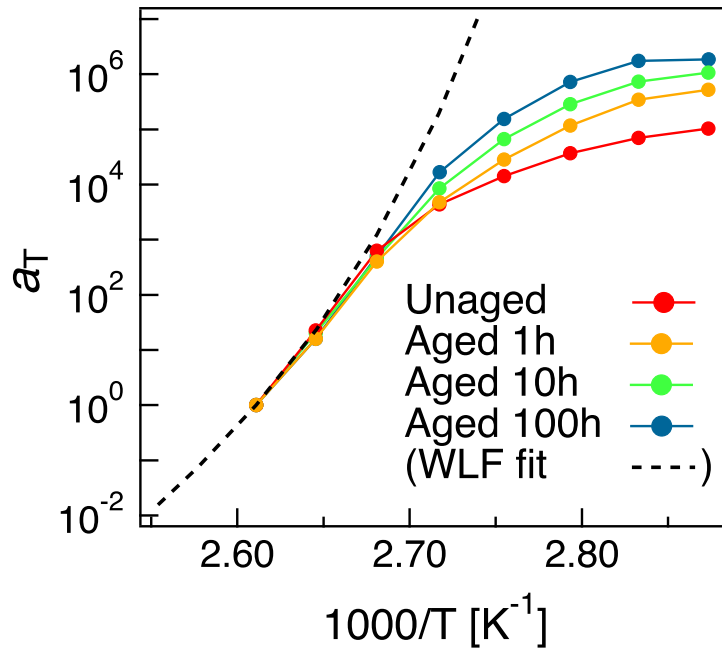


図 3.5 種々の条件でエージングした PS 試料のシフトファクター a_T (図 3.4) の Arrhenius プロット

図 3.4 の Arrhenius プロットを図 3.5 に示す。溶融状態の PS の線形粘弾性測定 (付録 B 章参照) を行い、得られた結果から算出した WLF 式を併せて示している。WLF 式の定数は $C_1 = 12.5$ 、 $C_2 = 50.5\text{K}$ である。 T_g 以上の温度領域 ($1000/T \leq 2.65$) においては WLF 式とよく一致した。 T_g 近傍の温度領域 ($2.65 \leq 1000/T \leq 2.7$) においては WLF 式から逸脱し、Arrhenius 的な温度依存性を示した。この結果は先行研究 [8][11] と同様の挙動である。 T_g 以下の温度領域 ($2.7 \leq 1000/T$) においては Arrhenius 的な温度依存性からも逸脱した。

3.2 誘電緩和測定

高分子の誘電緩和は電気双極子の分極の相関である。PS は主鎖に対して垂直な方向に電気双極子が存在する (type-B dipole[19]) ため、誘電緩和から電気双極子の協同モードについて解析が可能である。種々の条件でエージングさせた PS 試料に対して誘電緩和測定を行い、高分子ガラスの協同運動性がエージングから受ける影響を評価した。測定原理の詳細については A.2 節に記載している。

3.2.1 実験方法

自作の固体用セル (極板直径 5 cm) およびジャケット (図 3.6) に LCR メーター (IM3533-01, HIOKI) 接続して測定を行なった。温度は $75\text{ }^\circ\text{C} \sim 130\text{ }^\circ\text{C}$ まで $5\text{ }^\circ\text{C}$ ごとに昇温し、周波数は $10\text{ Hz} \sim 100\text{ kHz}$ 、印加電圧は 5 V に設定した。また直径 7 cm、厚さ 0.1 mm のフィルム状の PS 試料を測定に使用した。

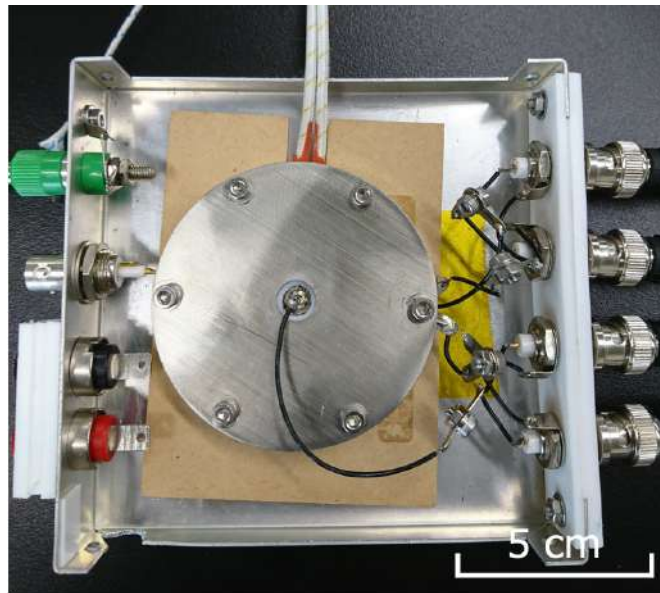


図 3.6 誘電緩和測定用のセルとジャケット (ラバーヒーターでセルを挟むことで温度を調節している)

3.2.2 結果および考察

線形粘弾性測定のとくと同様に、温度時間換算則に基づいて異なる温度で測定した $\Delta\epsilon'$, ϵ'' および $\tan\delta (= \epsilon''/\epsilon')$ を縦および横方向にシフトさせ重ね合わせたマスターカーブを図 3.7, 3.8 に示す。横方向のシフト量は $\tan\delta$ を重ね合わせて決定した。ここで $\Delta\epsilon'$ は ϵ' の低周波側の極限 $\epsilon'(0)$ と ϵ' の差、 $\Delta\epsilon' \equiv \epsilon'(0) - \epsilon'$ で定義される (詳細は A.2 節を参照)。横方向のシフト量を決定したのちに、縦方向のシフト量を、 $\Delta\epsilon''$ および ϵ'' を重ね合わせて決定した。なお基準温度は T_g より約 4°C 高い 110°C である。

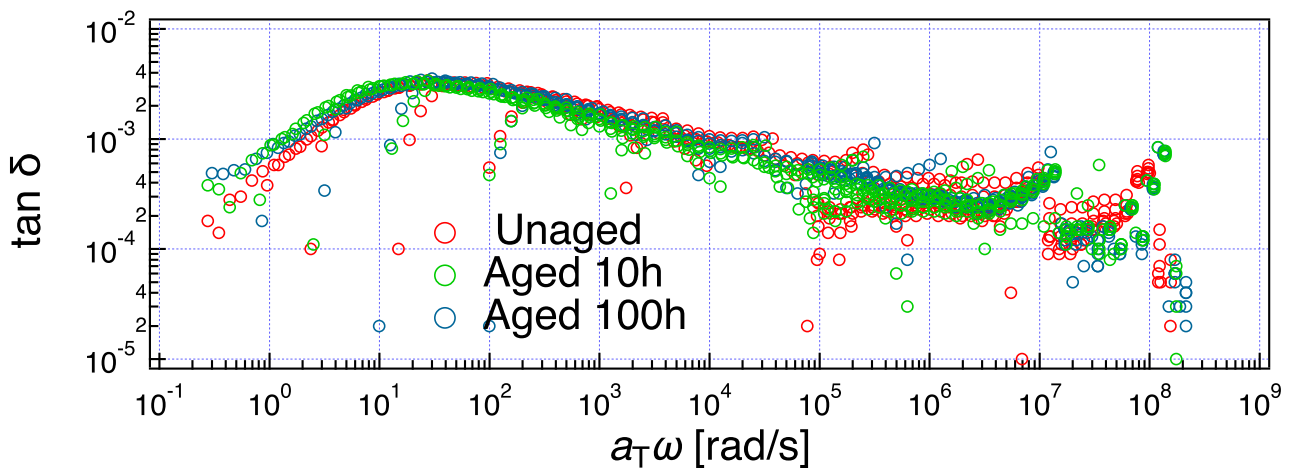


図 3.7 $\tan\delta$ マスターカーブ

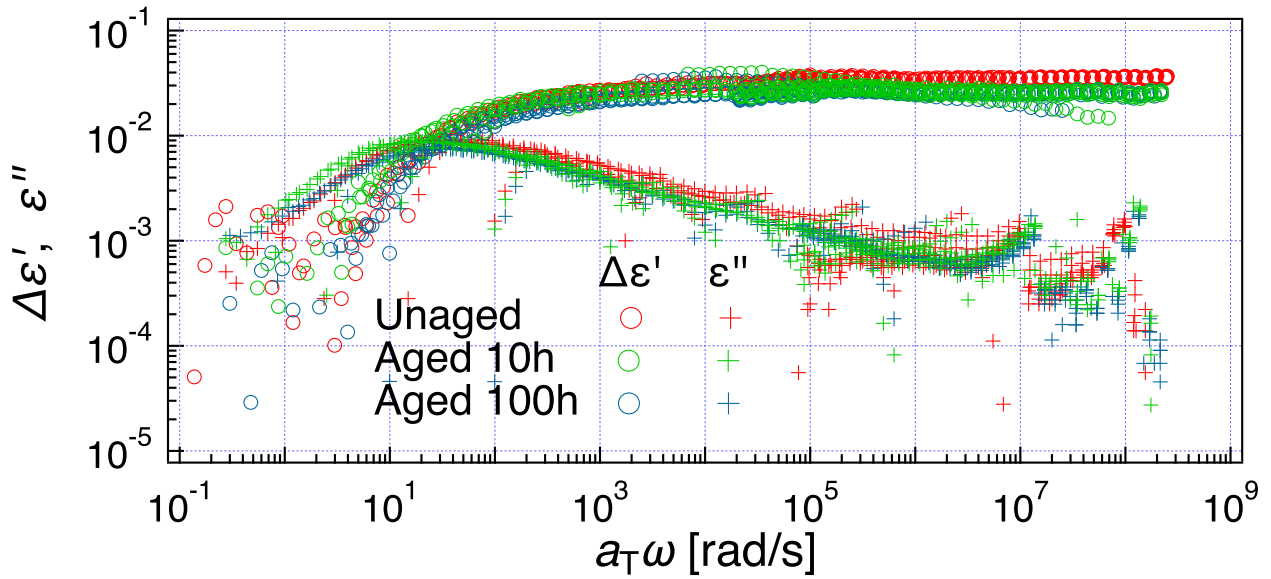


図 3.8 誘電緩和マスターカーブ

線形粘弾性測定と同様にデータの重ね合わせが良好にできていることが分かり、温度時間換算則がガラス状態でも成立することが確認できた。種々の試料のマスターカーブの形状がおおよそ一致していることから、エージングは誘電緩和の分布に大きな影響を与えないことが分かる。図 3.8 に注目すると、 $a_T \omega = 20 \text{ rad/s}$ 付近に G'' のピークが見られる。主緩和のピークから高周波側に向かうにつれて、 ϵ'' が緩やかに減少している。これは副緩和 (Johari-Goldstein 緩和) のピークが、主緩和のピークに混ざっていることが原因だと考えられる。

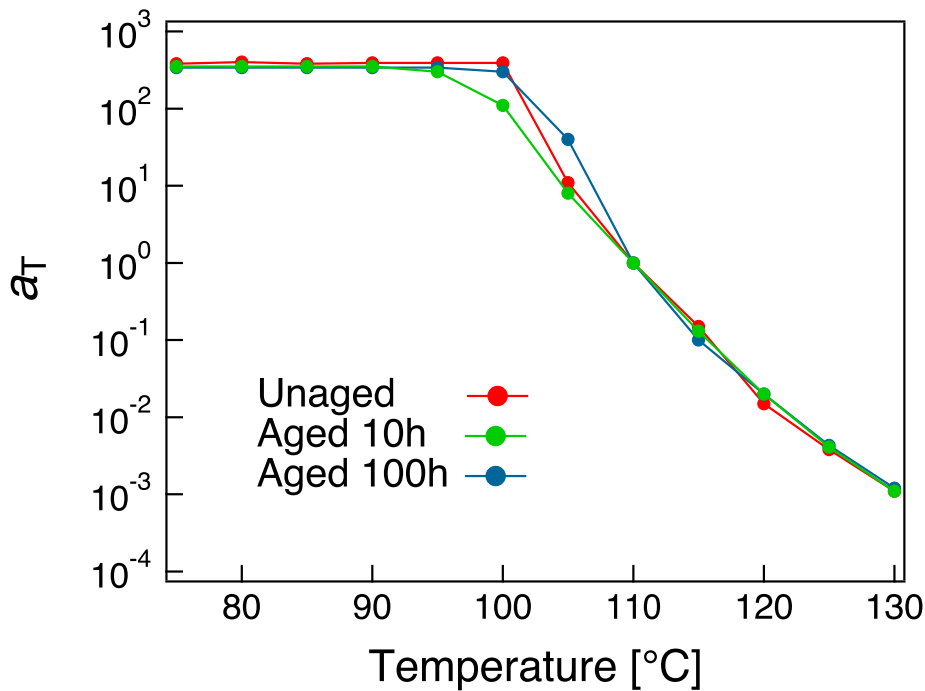


図 3.9 誘電緩和シフトファクター

横方向のシフト量 a_T (シフトファクター) を図 3.4 に示す。線形粘弾性測定との大きな違いとして、 T_g

より低い温度領域でエージングによる a_T の変化が見受けられないことが挙げられる。約 100 °C より低い領域では、いずれの試料も a_T の温度依存性がほぼ無くなっていることが分かる。

3.3 まとめ

線形粘弾性測定と誘電緩和測定はともにセグメントスケールのダイナミクスを調べる測定手法であるため、一見すると両者は同じようなものに見える。しかしながら、両者の結果を比較するとシフトファクター a_T の挙動に違いがあることが明らかになった。粘弾性緩和は応力の相関、一方誘電緩和は電気双極子の相関を見ている。そのため、これらの相関の様式に何らかの違いがあることが原因だと考えられる。

また T_g 近傍から T_g 以上の温度領域で PS の粘弾性と誘電緩和の比較を行なった先行研究 [20] によると、線形粘弾性測定と誘電緩和測定の a_T は近い値をとり、両者の測定から見積もられる協同運動の相関長は同程度になると考えられている。一方ガラス状態でエージングをさせると、先に述べたとおり粘弾性緩和だけが影響を受けるため、協同運動の相関長にも差異が生じている可能性が結果から示唆される。

第4章

PS ガラスのミクロな構造とダイナミクス がエージングから受ける影響 (IR, PALS 測定)

4.1 フーリエ変換型赤外分光 (FT-IR) 測定

フーリエ変換型赤外分光 (FT-IR) 測定は、試料に赤外光を照射しその際得られる赤外スペクトルから分子の振動状態を評価することができる [21]。測定原理の詳細については A.3 節に記載している。

4.1.1 実験方法

FT-IR 分光計 iS10(Thermo Fisher Scientific) と自作の温度調整装置 (図 4.1 参照) を用いて透過法で測定を行った。分解能は 1 cm^{-1} 、積算数は 256 回、測定波数域は 400 cm^{-1} から 4000 cm^{-1} 、温度は $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ および $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ で測定を行った。試料サイズは $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 0.1\text{ mm}$ である。

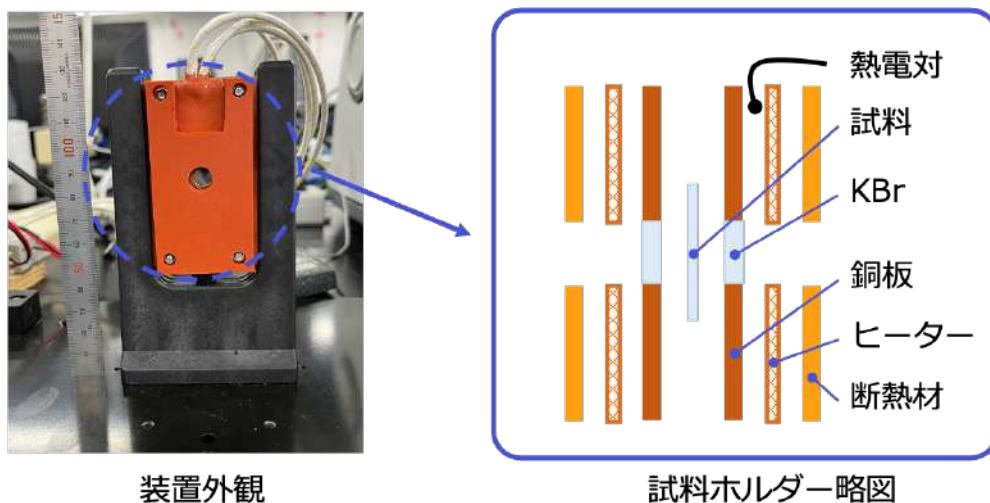


図 4.1 IR 測定用の自作温度調節装置

4.1.2 結果および考察

図 4.2 に 75 °C および 110 °C で測定した種々の Unaged/Aged 試料の IR スペクトルを示す。ここでは PS ガラスに特徴的なベンゼン環の面外/面内振動由来のピークに関して言及する。PS の IR スペクトルの各ピークはそれぞれ帰属が分かっており [22]、ベンゼン環の面外/面内振動由来のピークは図 4.2 中に青い矢印を付してある。エージングが起こっているとされる 75 °C で測定したスペクトルに着目すると、ピーク位置と半値幅に大きな変化が見られないことが分かる。このことからベンゼン環 (つまり PS の側鎖) のダイナミクスや周囲の構造はエージングの影響を受けづらいことが言える。また 110 °C で測定したスペクトルに着目すると、75 °C のときと同様にエージングによる変化が見受けられなかった。110 は T_g より高い温度なのでエージングの効果は原理的に消去されていると考えられる。そのため 110 °C におけるスペクトルに変化がなかったのは妥当な結果であると考えられる。この事実から改めて、75 °C におけるスペクトルがエージングの影響を大きく受けていないことが確認できた。

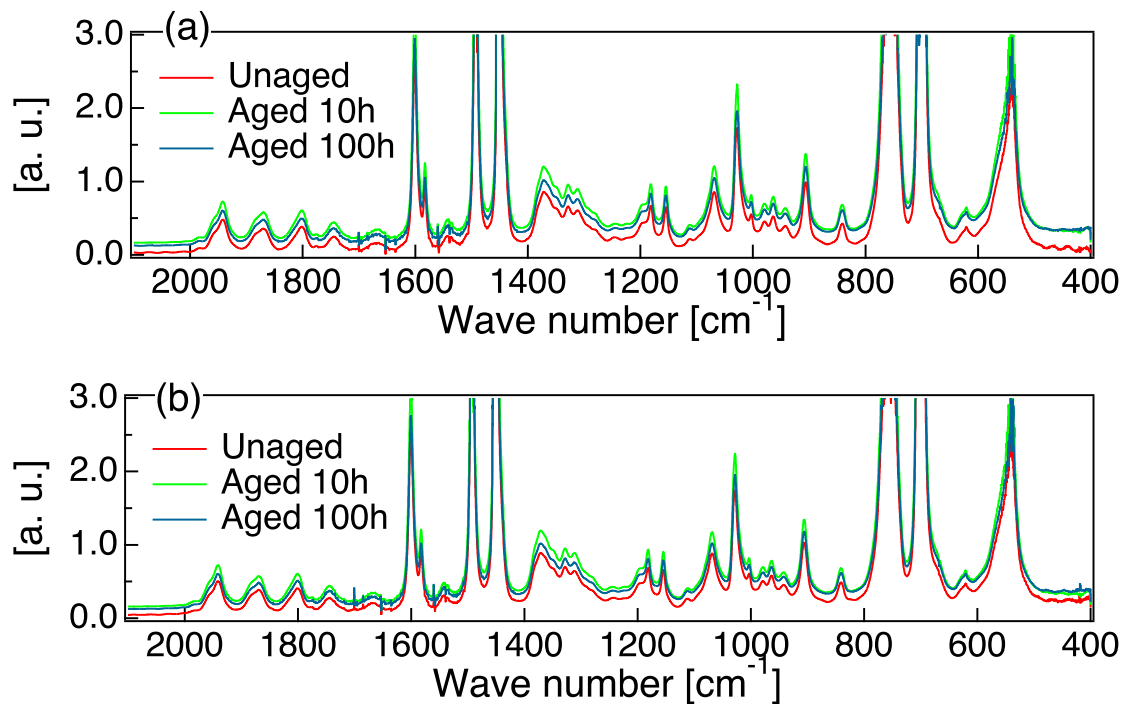


図 4.2 種々の条件でエージングした PS の (a)75 °C , (b)110 °C における IR スペクトル (青い矢印はベンゼン環の面外/面内振動由来のピークを表す)

4.2 陽電子消滅測定

陽電子消滅測定 (PALS) を用いて PS ガラスの自由体積空孔サイズ (=分子鎖中の隙間) がエージングから受ける影響を評価した。陽電子は電子の反粒子であり、陽電子と電子が衝突すると質量分のエネルギーを持った γ 線を放出して対消滅する。PALS は試料中に陽電子を打ち込んでから対消滅するまでの時間と空孔の大きさに相関があることを利用した測定手法である [23]。

試料に打ち込まれた陽電子は、運動エネルギーを失いつつ試料中を進む。そしてある空孔内で陽電子は

捕捉され、空孔壁面に存在する電子と束縛状態をとりポジトロニウム (Ps) を形成する。Ps はスピン反平行の p -Ps とスピン平行の o -Ps の2つの形態をとる。 p -Ps は形成後速やかに対消滅を起こす一方、 o -Ps は p -Ps よりも消滅に長時間を要する。また o -Ps は消滅までの間に空孔内を拡散し局在化するため、空孔内のプローブとしての役割を果たす。

4.2.1 実験方法

実験は産総研 機能化学研究部門 高分子化学グループ 萩原英昭博士にご協力いただいた。装置は図 4.3 に示すように対消滅により生じた γ 線を検知する役割をもつ光電子増倍管 (浜松ホトニクス, H3378-51) と試料で構成される。室温で測定を行い、陽電子線源は ^{22}Na 、測定の時間分解能は 0.10 ns である。陽電子消滅測定に限って、測定した試料は 2.1.1 節に示した再沈による精製を行っていないことに注意されたい。

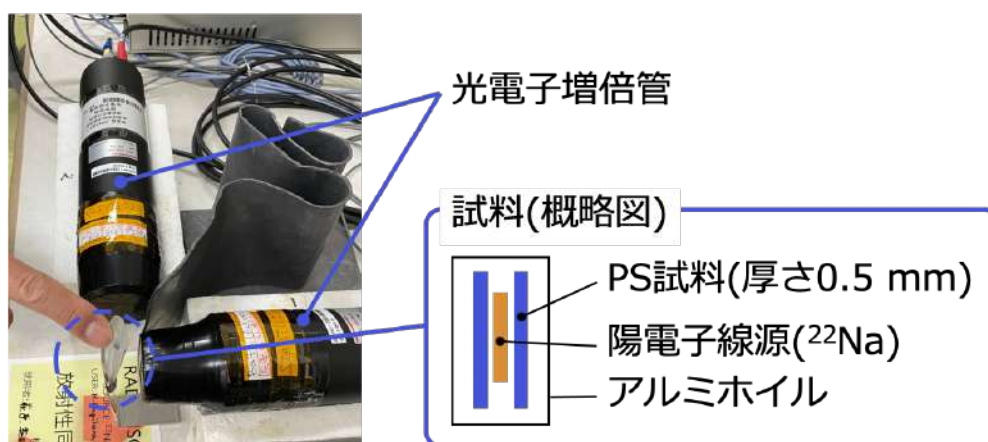


図 4.3 PALS 測定装置および試料部分の概略図

4.2.2 結果および考察

種々の条件でエージングした PS 試料における陽電子消滅スペクトルを示す。陽電子の消滅挙動はエージングによって大きく変化しないことが分かる。

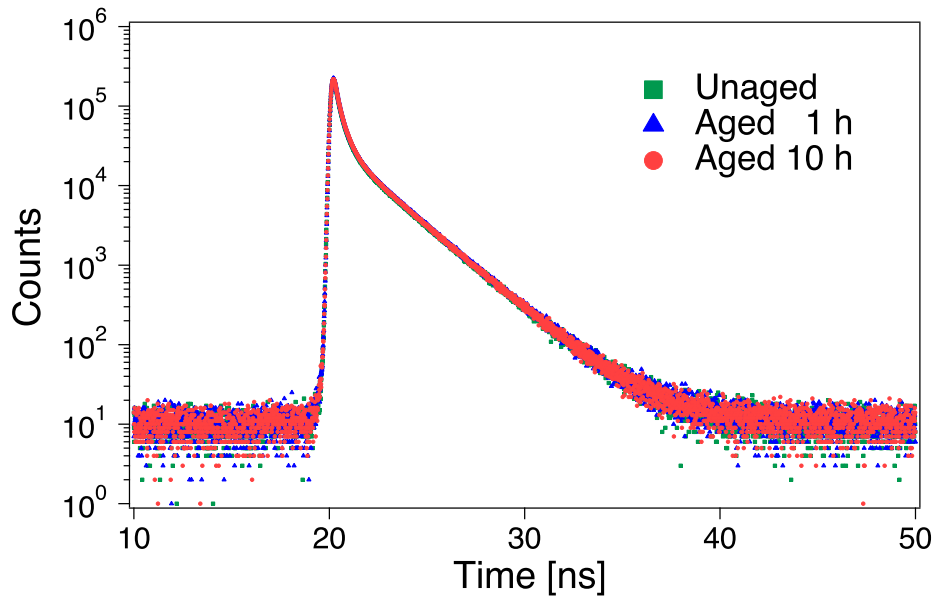


図 4.4 種々の条件でエージングした PS 試料の陽電子消滅スペクトル

実験から得られた陽電子消滅スペクトルから自由体積空孔サイズを見積もるため、ソフトウェア PALS fit3[24] を用いて解析を行った。図 4.5 に解析の一例を示す。一般に高分子材料の陽電子消滅スペクトルは 3 成分の足し合わせで記述される。

$$I(t) = \sum_{i=1}^3 \frac{I_i}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (4.1)$$

I_i は強度、 τ_i は平均寿命である。それぞれの成分は寿命が短いものから順に (1) $i = 1$: p -Ps の消滅, (2) $i = 2$: 陽電子の自己消滅, (3) $i = 3$: o -Ps の消滅を反映する。

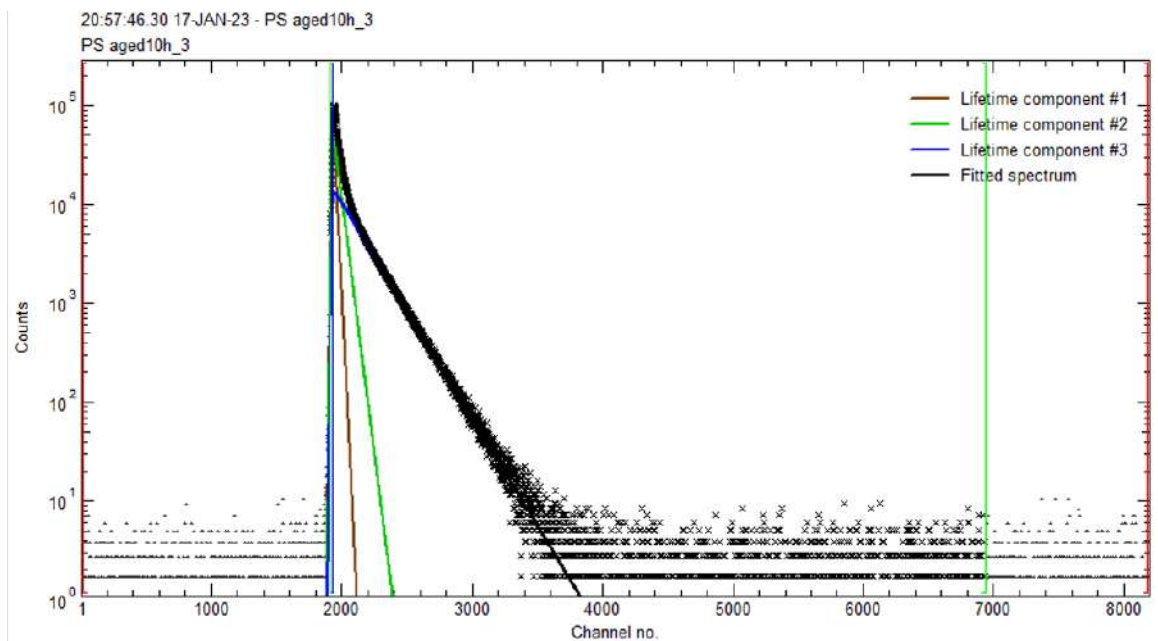


図 4.5 PALS fit3[24] によるフィッティングの一例 (データは Aged 10h のもの)

先述のとおり、自由体積空孔サイズと相関があるのは寿命が最も長い *o*-Ps の消滅由来の成分 τ_3 である。スペクトルを3本の直線でフィッティングし、その傾きから τ_3 を求めることができる。 τ_3 と球形を仮定した自由体積空孔の半径 R の関係は以下の半経験式 (Tao-Eldrup 式 [25]) で記述される。

$$\tau_3 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right]^{-1} \quad (4.2)$$

ΔR は電子層の厚みを表しており、 $\Delta R = 0.166$ nm[25] として計算した。上式から得られた R を図 4.6 に示す。計算の結果、熱処理の条件によらず $R \approx 0.29$ nm となった。この数値は C-C 単結合の2倍程度の大きさであるため、自由体積空孔は側鎖のベンゼン環に相当するような、セグメントより小さな空間スケールであることが分かる。

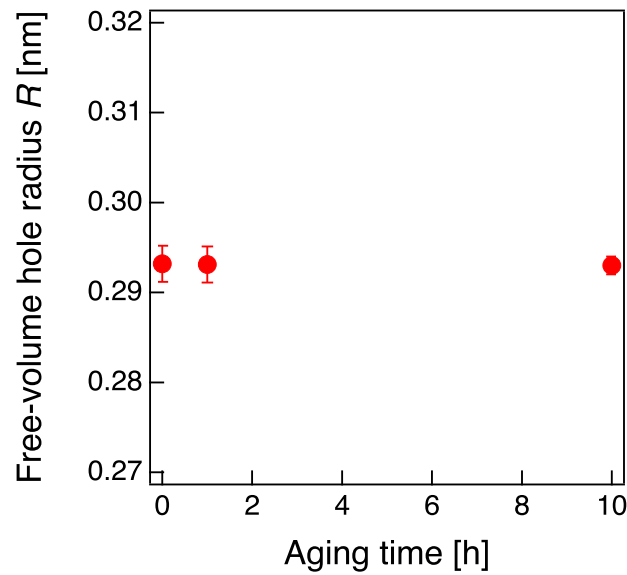


図 4.6 自由体積空孔半径 R のエージング時間依存性

4.3 まとめ

本章では PS ガラスのミクロスケール (~ 10 nm) の構造・ダイナミクスがエージングから受ける影響を調べた。赤外分光測定の結果、最大 100 時間の熱処理で PS 中のベンゼン環の振動運動に特にエージングによる影響は認められなかった。また陽電子消滅測定の結果、最大 10 時間の熱処理で PS の自由体積空孔の大きさはエージングの影響を大きく受けないことが分かった。以上の結果を総合して、PS の側鎖などに相当する局所領域の構造・ダイナミクスは本研究の実験条件ではエージングの影響を受けないことが明らかになった。

第 5 章

二峰性の分子量分布をもつ PS ガラスの粘弾性がエージングから受ける影響の評価

5.1 背景

3章でメソスケールのダイナミクス、とりわけ粘弾性緩和がエージングの影響を大きく受けることが分かった。本章では粘弾性緩和がエージングから受ける影響をより詳細に調べるため、高分子鎖の末端に着目する。高分子の末端は比較的高い運動性を持つ (図 5.1 参照)。そのため高分子ガラスのダイナミクスは末端の影響を受けることがある。Muggli らはポリエーテルスルホン (PES) の末端基に種々の修飾を施した試料を用いて、クリープ回復挙動がエージングから受ける影響を調べた [26]。実験の結果、低分子量 (=非からみあい状態) では末端の構造がエージングに影響を与えるが、からみあいの臨界分子量を超えるとエージングに対する末端構造の影響は小さくなることを報告した。

一方で高分子ガラスのダイナミクスを記述する上では、末端の密度も重要なパラメータになる。例えば T_g は以下に示す Flory-Fox 式 [27] によって経験的に記述されることが知られている。ここで、 $T_{g,\infty}$ は十分に高い分子量の高分子のガラス転移温度を示し、 B は Fox-Flory 係数と呼ばれる定数である、 M_n は数平均分子量である。

$$T_g = T_{g,\infty} - \frac{K}{M_n} \quad (5.1)$$

以上のことから、末端の密度が高分子ガラスのエージングに何らかの影響を与えることが予想される。これを検証するため、本章ではベースとなる PS に対して低分子量 PS を添加することで二峰性の分子量分布にした (=末端密度を増加させた)PS ガラスの粘弾性緩和挙動がエージングから受ける影響を評価した。

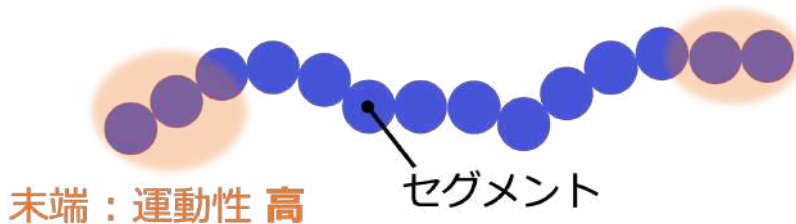


図 5.1 高分子鎖における末端セグメントの運動性

5.2 実験方法

5.2.1 試料作成

2.1.1 節の再沈 PS 試料に末端数がおおよそ同等になるような 1 wt % の低分子量 PS (Shodex standard PS, $M_p = 2.97$ k, $T_g = 73.9$ °C) を混合した。2 種類の PS とベンゼンをスクリー管ビンに入れ、濃度 10 % 程度の溶液を調製した。溶液を液体窒素で凍結させたのち、真空オーブン (アズワン, AVO-310V-CR) 内でベンゼンを揮発させた。回収した試料を 2.1.2 節に倣い、厚さ 0.5 mm のシート状に高温加圧成形したのちに真空オーブンで $T_g - 16$ °C で 1/10 時間加熱し、エージングさせた。

5.2.2 DSC 測定

低分子量 PS 単体と 5.2.1 節で作成した PS/低分子 PS 混合物の DSC 測定を行い、 T_g を評価した。測定条件は 2.3.1 節と同様である。PS/低分子 PS 混合物の測定は Unaged 試料に対して行った。

5.2.3 線形粘弾性測定

5.2.1 節で作成した試料の線形粘弾性測定を行なった。回転レオメータ DHR2 (TA Instruments) を用いた。種々の条件のシート状試料から $10 \times 40 \times 0.5$ mm に切り出した試験片を測定に使用した。窒素雰囲気中で測定し、治具は図 3.1 に示すトーション治具を用いた。ひずみは 0.1 %, 周波数は 0.1~10 rad/s, 温度は $T_g - 31 \sim T_g + 4$ °C までを 5 °C ごとに昇温させて測定した。

5.3 結果および考察

5.3.1 DSC 測定

図 5.2 に低分子量 PS 単体の DSC 曲線を示す。 T_g は 73.9 °C であった。

図 5.3 に PS/低分子 PS 混合物の DSC 曲線を示す。比較のために低分子量物が入っていない PS のデータ (2.3.2 節参照) も併せて示してある。1 wt % のデータは縦方向にシフトしてあることに注意されたい。低分子量 PS を添加すると、ガラス転移によるベースラインの変化が低温側にシフトすることがグラフから確認できる。 T_g は 103.7 °C であった。この結果は Flory-Fox 式と定性的に合い、妥当なものであると考えられる。また、低分子量 PS の T_g である 70 °C 付近から 110 °C 付近にかけて、ベースラインの変化は一箇所のみで確認できる。このことから試料は十分に混合できているといえる。

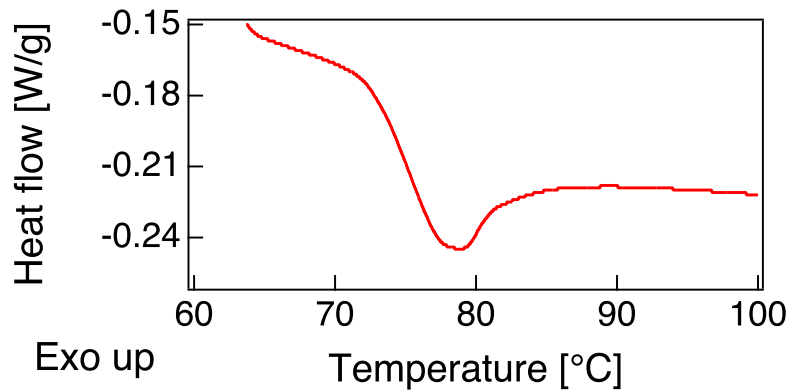


図 5.2 低分子量 PS 単体の DSC 曲線

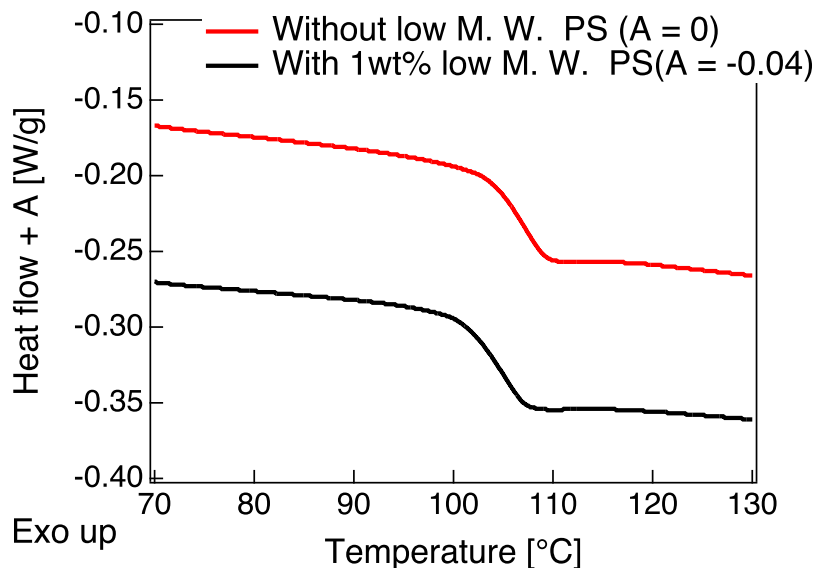


図 5.3 PS/1 wt %低分子 PS 混合物の DSC 曲線

5.3.2 線形粘弾性測定

図 5.4 に PS/低分子量 PS 混合物を種々の条件でエージングさせた試料の粘弾性マスターカーブおよびシフトファクター a_T を示す。また、図 5.5 に低分子量物を添加していない PS 試料のデータを併せて示す (3.3, 3.4 の一部データを抜粋したものであることに注意されたい)。図 5.4 のマスターカーブの作成にあたり、3.1.2 節と同様に $\tan \delta$ から横シフト量を決定したのちに、縦シフト量を決定した。PS/低分子量 PS 混合物もガラス状態において、温度時間換算則は良好に成立した。エージングの条件によらずマスターカーブの形状がおおよそ一致していることから、エージングはこの系における粘弾性緩和の分布に大きな影響を与えないことが分かる。またシフトファクター a_T の T_g より低い温度領域に注目すると、長時間の熱処理を行うほど、すなわちエージングが進行すると、 a_T が増大した。

PS/低分子量 PS 混合物と低分子量 PS を含まない PS ガラスのマスターカーブを比較すると、 G'' の主緩和ピークの位置等に差異は認められなかった。そのため低分子量 PS の添加による、粘弾性緩和の分布への影響は小さいものと考えられる。一方で両者の a_T を比較すると、 T_g より低い温度領域で PS/低分

子量 PS 混合物の a_T が低分子量物を含まない PS の a_T よりわずかに増加していることが分かる。これは低分子量 PS の添加によって、エージングが加速されていることを表す。この結果について、高分子鎖の中では比較的運動性の高い末端が先に緩和していくという描像が考えられる。エージングが進行する速度を決定づける上で、末端密度が重要なパラメータになり得ることがこの実験から判明した。

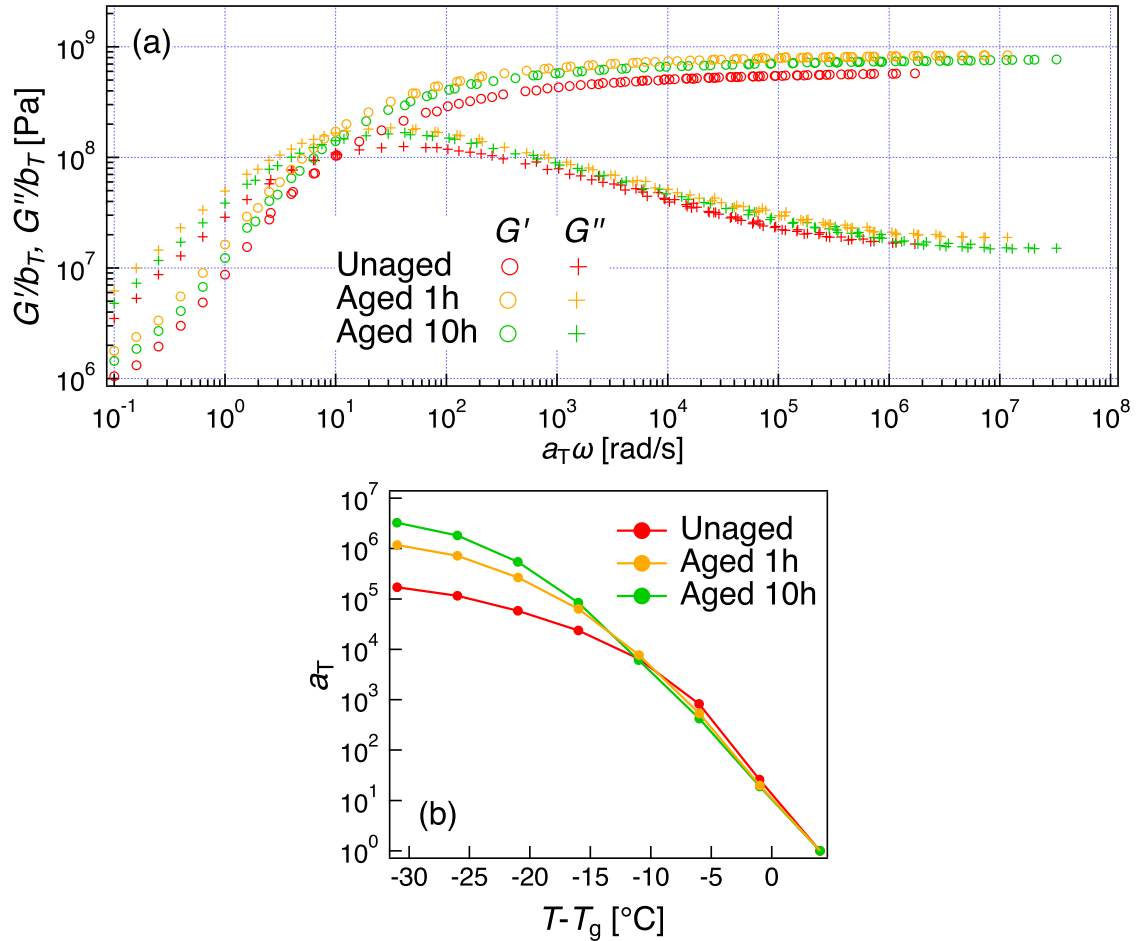


図 5.4 PS/1 wt %低分子 PS 混合物の (a) 粘弾性マスターカーブ, (b) シフトファクター a_T

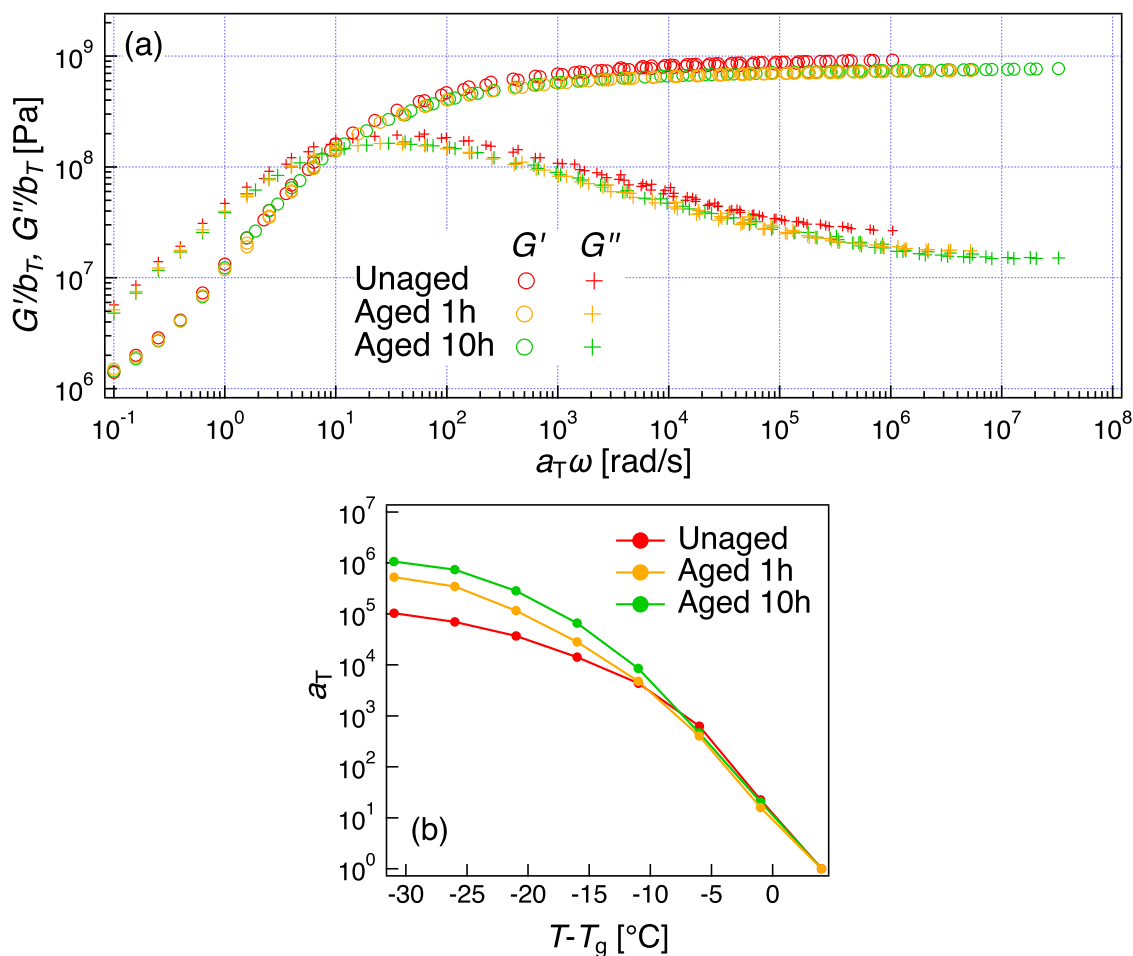


図 5.5 低分子量物を含まない PS の (a) 粘弾性マスターカーブ, (b) シフトファクター a_T (3.3, 3.4 の一部データを抜粋して示している)

5.3.3 その他の物性への低分子量 PS 混合の効果

先に述べた通り低分子量 PS を混合させると、PS の粘弾性のエージング挙動は変化する。では、他の物性のエージング挙動に対して低分子量 PS の混合は影響するのだろうか？ FT-IR 測定や陽電子消滅測定などから調べられるミクロな構造やダイナミクスは低分子量 PS の混合の影響を受けないと考えられる。1 wt % 程度の分率であれば低分子量 PS 混合の効果はバルク全体で平均化され、測定で検知することが困難であると予想される。加えて、上記の測定は低分子量 PS そのものの大きさより小さな領域を評価している点からも低分子量 PS 添加の影響は小さいものと考えられる。

対して粘弾性と同程度のスケールのダイナミクスを評価する誘電緩和測定であれば、低分子量 PS 混合の効果の評価できる可能性があるが検証は不十分である。

第6章

レコメンデーション

本章では、修士論文研究では検証しきれなかったが調べる余地があるいくつかの点について述べる。

6.1 試料表面がエージングから受ける影響

本研究で行われた実験はすべてバルク全体のダイナミクスあるいは構造がエージングから受ける影響を評価している。そのためエージングによって試料表面で特異な現象が起こっている可能性については検証が不十分である。実際、高分子ガラス表面の T_g はバルクの T_g より低くなることが一般に知られている [28]。これは試料表面に運動性の高い高分子末端が偏析しやすいためだと考えられている。5章で高分子末端がエージングに与える影響を議論したが、高分子末端がエージングを加速させるならば試料表面ではエージングが進行しやすいと考えられる。

試料表面がエージングから受ける影響を調べるためには、原子間力顕微鏡 (AFM) のタッピングモードを用いた試料表面の粘弾性測定が有用であると考えられる。

6.2 エージングに終端はあるのか？

本研究では T_g より 16 °C 低い温度で最大 100 時間の熱処理を行いエージングさせた。では、より長時間の熱処理を行うとどのような結果が得られるのだろうか？ 3.1.2 節でエージングが進行するほど、 T_g より低温の領域で粘弾性シフトファクターが増大することを報告した。熱処理時間を無限大までとったとき粘弾性シフトファクターが発散するのか、もしくはある値に収束するのか現時点では検証が十分でない。1.2.2 節で説明したエネルギーランドスケープに則るならエージングの終端 (つまり理想的なガラス状態) は存在するように思えるが、我々の時間スケールを遥かに上回る時間を要するだろう。

Zhao ら [29] は 2000 万年前の琥珀に対して応力緩和測定を行った。琥珀はガラス物質であるため、言わば 2000 万年間の熱処理を行いエージングさせたことになる。筆者が知る限りではこれが最長エージング時間の試料であるが、当然 PS ではこれに相当するような報告はない。PS の 2000 万年間のような超長時間の熱処理は現実的ではないが、温度制御次第で似たような状況を作ることができる可能性がある。溶融したガラス試料を十分に遅い速度で除冷していくと、各温度で十分に緩和できるため、エネルギーランドスケープ上を効率的に真の最小値に向けて動くことができると期待される。除冷した試料を急冷後に長時間エージングした状態に読み替えられれば超長時間エージング相当の試料を現実的な時間スケールで用意できる可能性がある。

6.3 誘電緩和がエージングから受ける影響のより詳細な調査

A.2 節で PS ガラスの誘電緩和はエージングの影響を大きく受けないことを示した。PS は type-B dipole[19] をもつため、誘電緩和は主鎖に対して垂直な方向に存在する (すなわち、側鎖に沿って存在する) 電気双極子の分極相関を見ていることになる。一方で、5 章では粘弾性緩和における末端の緩和がエージングに寄与している可能性があることを報告した。これらの結果を総合すると、末端の緩和を反映する type-A polymer[19] の誘電緩和はエージングの影響を受ける可能性が示唆される。しかし、type-A dipole に分類される高分子は、ポリイソプレンなど T_g が比較的低いためエージングをさせづらい上に誘電緩和強度が低いものが多いという実験上の懸念点がある。

誘電緩和を用いた他の手段として、強い双極子を持った低分子プローブを添加する方法が挙げられる。低分子プローブを PS に入れエージングさせた試料を作製する、試料の誘電緩和データからプローブの挙動を通して局所的な構造や運動を推測する手法が有効であると予想される。

第7章

結言

本研究は PS ガラスがエージングから受ける影響を調べるため、種々の条件でエージングされた PS に対して、構造とダイナミクスを系統的に調べた。具体的には、メソスケール (10 nm~) のダイナミクスがエージングから受ける影響を調べるために線形粘弾性測定および誘電緩和測定を行った (3 章参照)。またミクロスケール (~10 nm) の構造およびダイナミクスがエージングから受ける影響を調べるために赤外分光測定および陽電子消滅測定を行った (4 章参照)。実験の結果、粘弾性緩和のみがエージングの影響を明らかに受け、他の測定はエージングの影響を大きくは受けないことを確認した。以上のことからエージングが高分子ガラスに与える影響に関して以下のことが言える。

- (1) モノマー同士の協同的な運動に影響を与え、応力の相関状態を変化させる
- (2) (1) の協同的な運動は官能基程度の大きさでは発現しない

この結果を踏まえて、エージング挙動を積極的に制御する可能性を探索した。上記 (1), (2) より粘弾性セグメントの協同的な運動を変化させればエージング挙動は変わる。よって運動性の異なるセグメントを均一に混合できればエージングを制御できる可能性があると考えた。具体的には低分子量 PS を添加して末端密度を増加させ、PS ガラスのエージングを調べた。実験の結果、低分子量 PS の添加により粘弾性シフトファクターが T_g 以下の温度域で増加することが分かった。これは 3.1.2 節の熱処理が長時間になるほど (=エージングが進行するほど) 粘弾性シフトファクターが T_g 以下の温度域で増加するという結果と定性的に一致する傾向である。以上からエージングが末端密度の影響を受けることも併せて示され、高分子鎖の中では比較的運動性の高い末端が優先的に緩和していくという描像が考えられる。

付録 A

粘弾性緩和 / 誘電緩和 / 赤外分光の測定原理

ここでは第 3 章および第 4 の本文中で省略した種々の測定法の原理について述べる。

A.1 粘弾性緩和測定

A.1.1 概要

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熱力学的な復元力のはたらく。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。一方で高分子などの物質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体という [30][2]。

線形粘弾性測定の手法の一つに微小な振動ひずみ $\gamma(t) = \gamma_0 \cos(\omega t)$ を印加する方法がある。この振動ひずみに対する応答は応力として現れ、式 A.1 に示すように、ひずみに対して $0 < \delta < \pi/2$ だけ位相がずれる [30][31]。

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos(\omega t + \delta) = \sigma_1 \cos(\omega t) - \sigma_2 \sin(\omega t) \quad (\text{A.1})$$

簡単には、式 A.1 の第 1 項は固体的性質、第 2 項は液体的性質を反映すると考えてよい。応力の成分 σ_1, σ_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.1 より

$$\tan \delta = G''/G' \quad (\text{A.2})$$

が得られこれを損失正接 $\tan \delta$ という。

A.1.2 温度時間換算則

粘弾性測定は限られた時間スケール (= 周波数範囲) しか実施できない (我々が実験に使える時間はせいぜい 10^5 秒オーダー程度だろうか)。時には 10 桁を超える場合もある粘弾性の広範な周波数依存性を得るためには、高分子の熔融体に対して経験的に成立する温度時間換算則 [9] 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一般に知られている。

$$G'(\omega, T) = \frac{G'(\omega a_T, T_r)}{b_T} \quad (\text{A.3})$$

$$G''(\omega, T) = \frac{G''(\omega a_T, T_r)}{b_T} \quad (\text{A.4})$$

したがって、横軸 (=周波数) 上で a_T 倍にし、温度 T における G' , G'' を b_T で除することで基準温度 T_r における G' , G'' マスターカーブを得ることができる。 a_T , b_T をそれぞれ水平, 垂直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 $\tan \delta$ をシフトさせて決定する方法が一般的である。 b_T は熔融状態では式 A.5 に示す温度と密度 ρ の積の比でよく記述される [2]。ただし熔融状態における ρ の温度依存性は非常に弱いので、 $b_T = T/T_r$ としても大きな問題はない。

$$b_T = \frac{T\rho(T)}{T_r\rho(T_r)} \quad (\text{A.5})$$

A.2 誘電緩和緩和測定

A.2.1 概要

誘電緩和測定は、粘弾性測定のように高分子のセグメントダイナミクスを評価することが可能な実験手法の1つである。図 A.1 に測定の模式図を示す。試料 (ここでは高分子) に交流電場を印加すると試料内の電気双極子が電場に応答して配向し分極する。この配向は高分子鎖の運動に起因するため、分子運動の速さ (すなわち緩和時間) の分だけの時間的な遅れを伴う。印加する電場と、それに対する応答の関係から高分子鎖中の電気双極子の協同的な配向を見ることで、高分子のセグメントダイナミクスを評価する [2][32]。

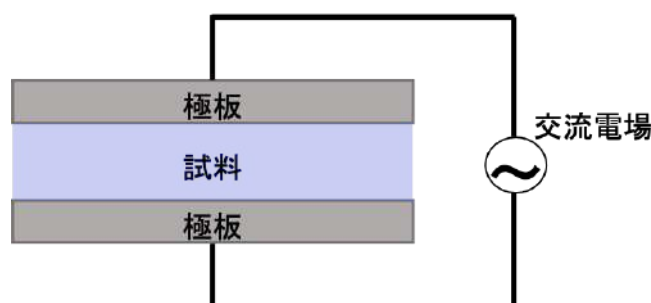


図 A.1 誘電緩和測定の模式図

A.2.2 データ処理の方法

誘電緩和測定で議論される複素誘電率 $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ は複素電気容量 C^* と以下の式で結ばれる。 ϵ_0 が真空の誘電率, S がコンデンサーの極板面積, d がコンデンサーの極板間距離である。

$$C^* = \frac{\epsilon^* \epsilon_0 S}{d} \quad (\text{A.6})$$

A.2 節で行った測定から得られる生データはコンデンサーの電気容量 C (C^* の実部) と損失正接 $\tan \delta$ である。 C と $\tan \delta$ はそれぞれ次式で表される。

$$C = \frac{\varepsilon' \varepsilon_0 S}{d} \quad (\text{A.7})$$

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (\text{A.8})$$

ε' が貯蔵誘電率, ε'' が損失誘電率, $\varepsilon_0 \doteq 0.08854 \text{pF/cm}$ [32] として計算した。

また、 ε' は低周波側になると、交流電場に対して高分子の電気双極子が追従できるようになるため、ほとんど周波数依存性を示さなくなる (図 A.2 参照)。プラトー領域の ε' を低周波側の極限として $\varepsilon'(0)$ とする。次式の $\Delta\varepsilon'$ は、線形粘弾性測定における G' と似た挙動を示すため A.2 節では $\Delta\varepsilon'$ と ε'' を示している。

$$\Delta\varepsilon'(\omega) = \varepsilon'(0) - \varepsilon(\omega) \quad (\text{A.9})$$

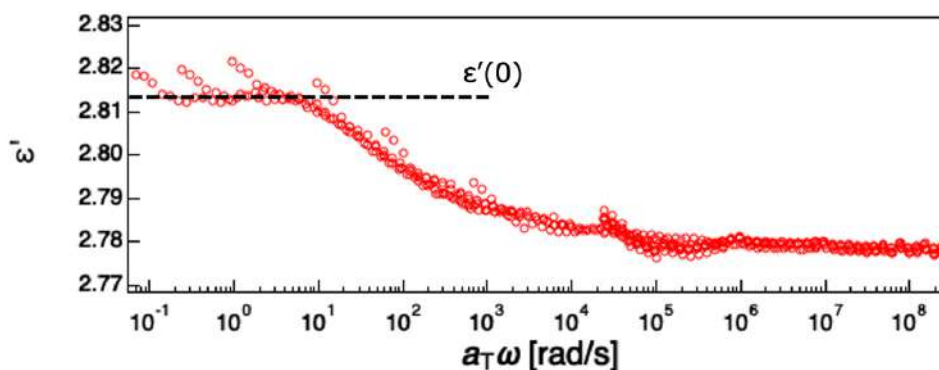


図 A.2 Unaged 試料の ε' マスターカーブ (縦軸が線形表示になっていることに注意されたい)

A.3 フーリエ変換型赤外分光 (FT-IR) 測定

FT-IR 測定は、試料に赤外光を照射しその時に得られる赤外スペクトルから分子の振動状態を評価することができる [21]。FT-IR 測定の概念図を図 A.3 に示す。光源 (He-Ne ガスレーザー) から出た赤外光はビームスプリッターで透過光と反射光に分けられる。2つの光は固定鏡と移動鏡で反射したのちに再びビームスプリッターで合成され干渉波となる。移動鏡の位置によって異なる干渉波が得られ、検出されたそれぞれの干渉波の強度をフーリエ変換によって各波数成分に分離する。

本研究では試料に赤外光を透過させる透過法を用いた。入射および透過光の赤外光強度から次式で定義される吸光度を評価する。

$$A = -\log_{10} \frac{I}{I_0} \quad (\text{A.10})$$

I が透過光の赤外強度、 I_0 が入射光の赤外強度である。また、IR スペクトルから原子のパッキング状態の変化や相変化を調べることも可能である [33]。

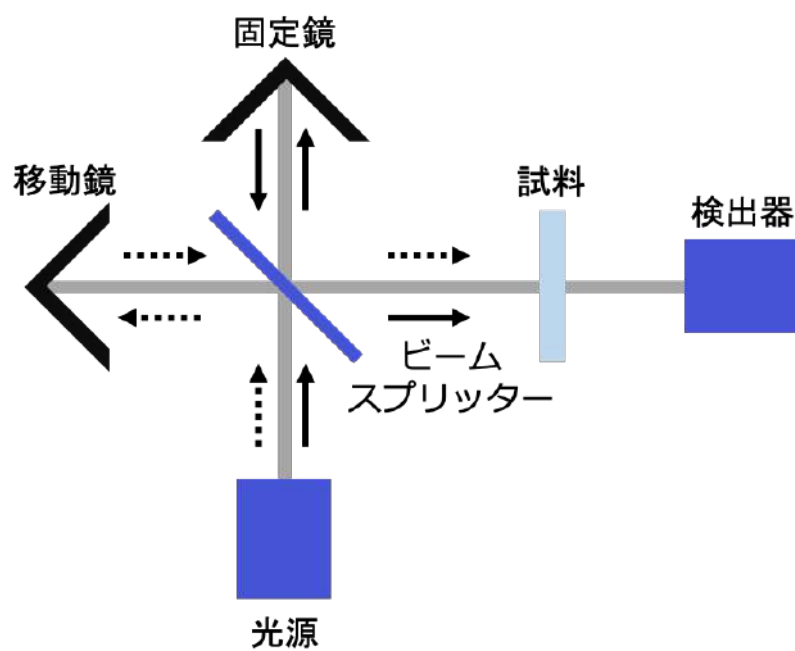


図 A.3 FT-IR 測定の概要

付録 B

溶融 PS の線形粘弾性測定

図 3.5 における WLF 式を算出するために、溶融状態の PS の線形粘弾性を測定した。

B.1 実験方法

2.1.1 節の方法で精製した PS を試料として用いた。回転レオメータ DHR2(TA Instruments) を測定に用いた。周波数は 0.1~100 rad/s、ひずみは 1 %、測定温度は 130, 140, 160, 180, 200 °C である。130 °C における測定には直径 8 mm の並行平板治具を用い、130~200 °C における測定には直径 25 mm の並行平板治具を用いた。測定は窒素雰囲気で行われた。

B.2 結果

種々の温度で測定した G' および G'' を図 B.1 に示す。図 B.1 のデータを 3.3 の結果に接続したマスターカーブを図 B.2 に示す。高分子に見られる典型的な線形粘弾性挙動が確認できた。

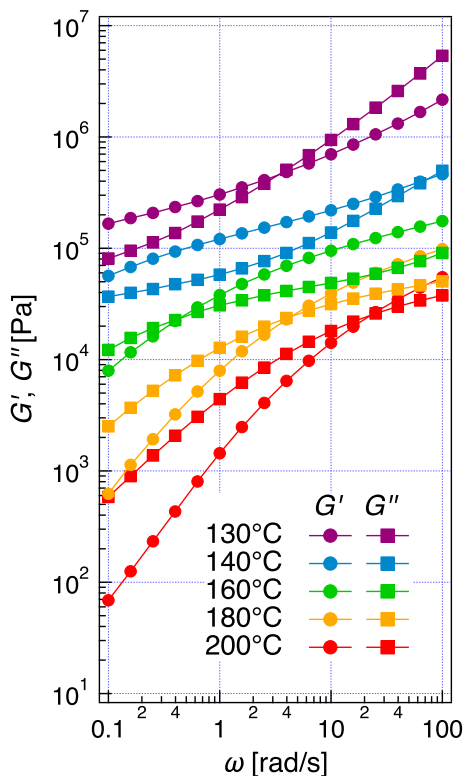


図 B.1 種々の温度で測定した PS 試料の G' および G''

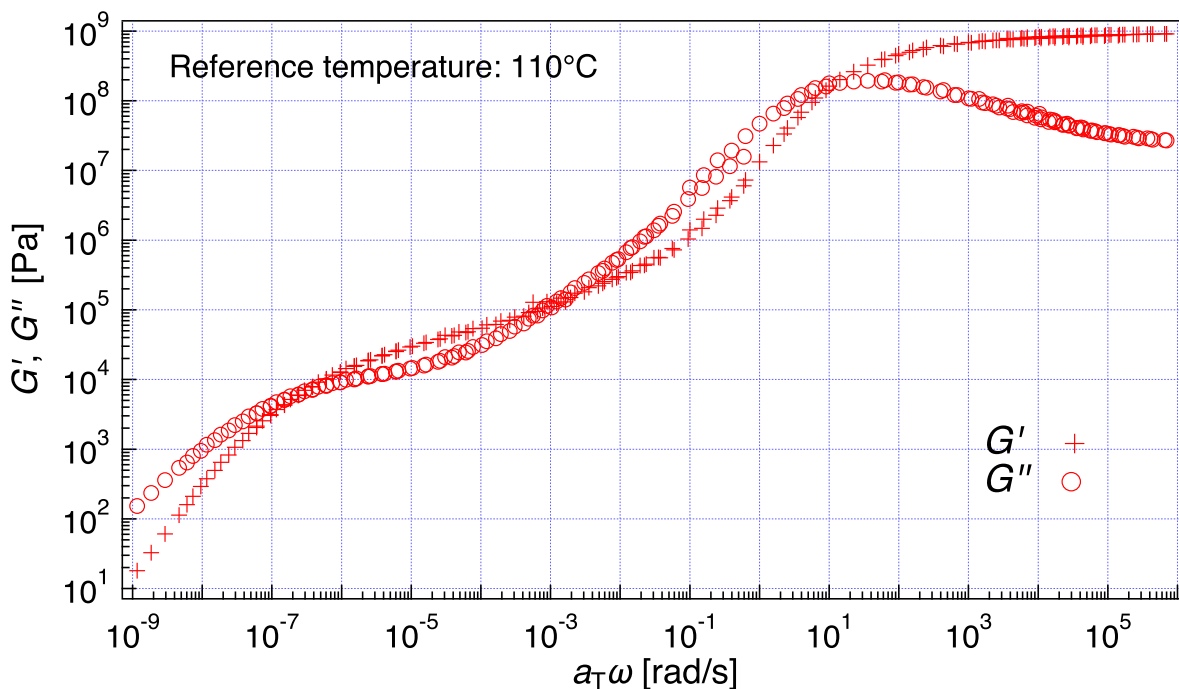


図 B.2 溶融およびガラス状態の PS 試料の G' , G'' マスターカーブ (ガラス状態におけるデータは図 3.3 の結果を接続している)

図 B.3 に図 B.2 のシフトファクターを示す。WLF 式によるフィッティングも併せてしている。WLF 式 (式 1.1 参照) の定数 C_1 , C_2 は以下の手順で決定し、 $C_1 = 12.5$, $C_2 = 50.5K$ と求められた。

1. 式 1.1 を以下のように変形する

$$\frac{1}{\log a_T} = -\frac{C_2 + (T - T_r)}{C_1(T - T_r)} = -\frac{C_2}{C_1(T - T_r)} - \frac{1}{C_1} \quad (\text{B.1})$$

2. $1/\log a_T$ の $1/(T - T_r)$ に対するプロットを作成
3. 直線の傾き $-C_2/C_1$ と切片 $-1/C_2$ から C_1, C_2 を決定

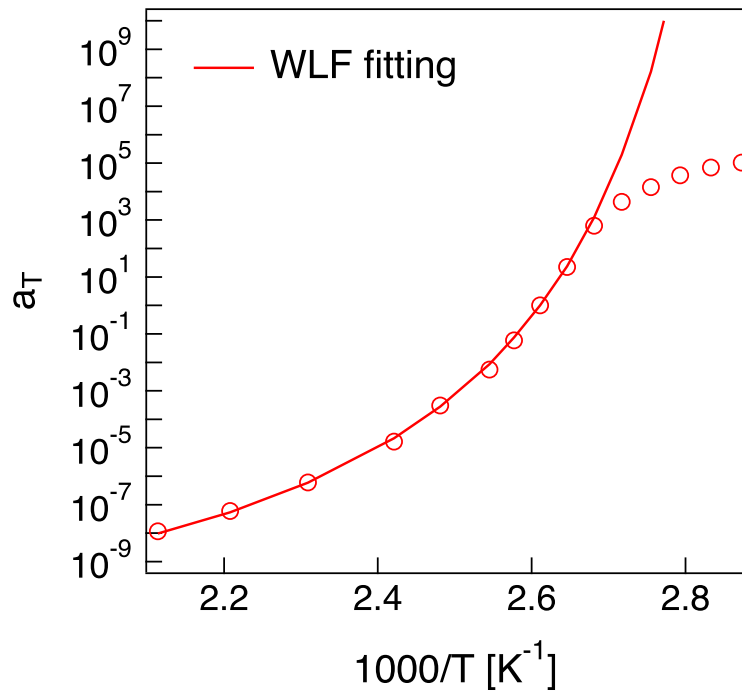


図 B.3 図 B.1 のシフトファクター a_T の温度依存性 (WLF 式によるフィッティング結果を併せて示している)

付録 C

温度変調 DSC 測定 (TMDSC) によるエンタルピー緩和の評価

C.1 概要および原理

エージングが起こった高分子ガラス試料の DSC 測定を行うと、ガラス転移由来のベースラインの変化に加えて、エージングによるエンタルピー緩和由来の吸熱ピークが T_g 付近に見られる。温度変調 DSC(TMDSC) 測定を行うと、通常重なって見えるガラス転移とエンタルピー緩和を切り分けることができる。

通常の DSC 測定は定速で昇温または降温を行い熱量を測定する。対して温度変調 DSC 測定は定速の温度変化に加え振幅の小さな振動成分を加えて温度変化させる [34]。測定から得られる熱流も定速成分由来と振動成分由来の足し合わせで記述される。定速成分由来の熱流を Reversing heat flow と呼び、ガラス転移を反映する。対して振動成分由来の熱流を Non-reversing heat flow と呼び、エンタルピー緩和を反映する。

C.2 実験条件

本章で測定されている試料は全て再沈処理を施していない PS 試料であることに留意されたい。示差走査熱量計 DSC25(TA Instruments) を測定に用いた。種々の条件の PS ガラス試料から 5~10 mg 程度切り取り Tzero Pan(TA Instruments) に入れ、Tzero Lid(TA Instruments) を被せたのちにプレスして測定用セルを作製した。空のセルを標準試料とした。60~125 °Cまでの範囲を、変調振幅 1 °C、周期 60 秒、平均速度 3 °C/min で昇温した (図 C.1 参照)。測定は窒素雰囲気で行われた。

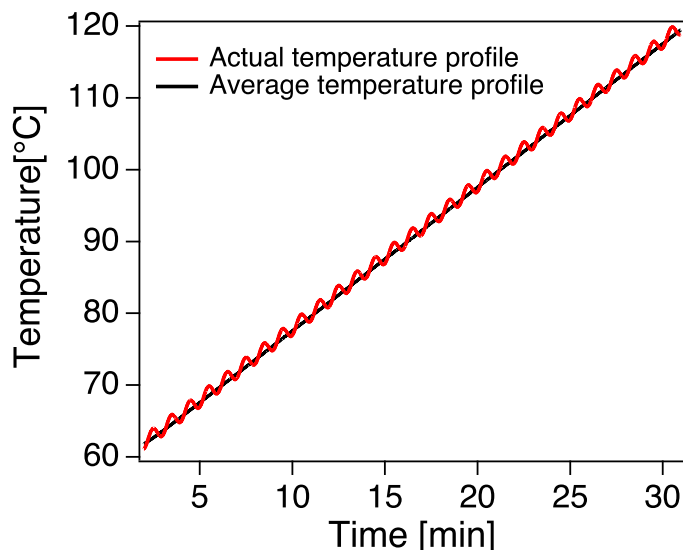


図 C.1 TMDSC 測定における温度プロファイル (赤線は実際の温度変化をしてしており、黒線が平均した温度変化である)

C.3 結果および考察

図 C.2 に Reversing, Non-reversing, 両者を合計した Heat flow を示す。ガラス転移とエンタルピー緩和がよく分離できていることが分かる。(a) に注目すると、いずれの試料においてもおおよそ同じ温度でガラス転移によるベースラインの変化が見られた。(b) に注目すると、エージングが長時間になるにつれてエンタルピー緩和による吸熱ピーク面積が増大していることが分かる。Unaged 試料は原理上エージングが起こっていないため、理想的には吸熱ピークは出現せず一直線のデータを示すと考えられるが、昇温の過程でエージングが起こったために小さなピークが出現したものと考えられる。(c) は定速 (ここでは 3 °C/min) で昇温した通常の DSC 測定と同様の結果だと考えてよい。

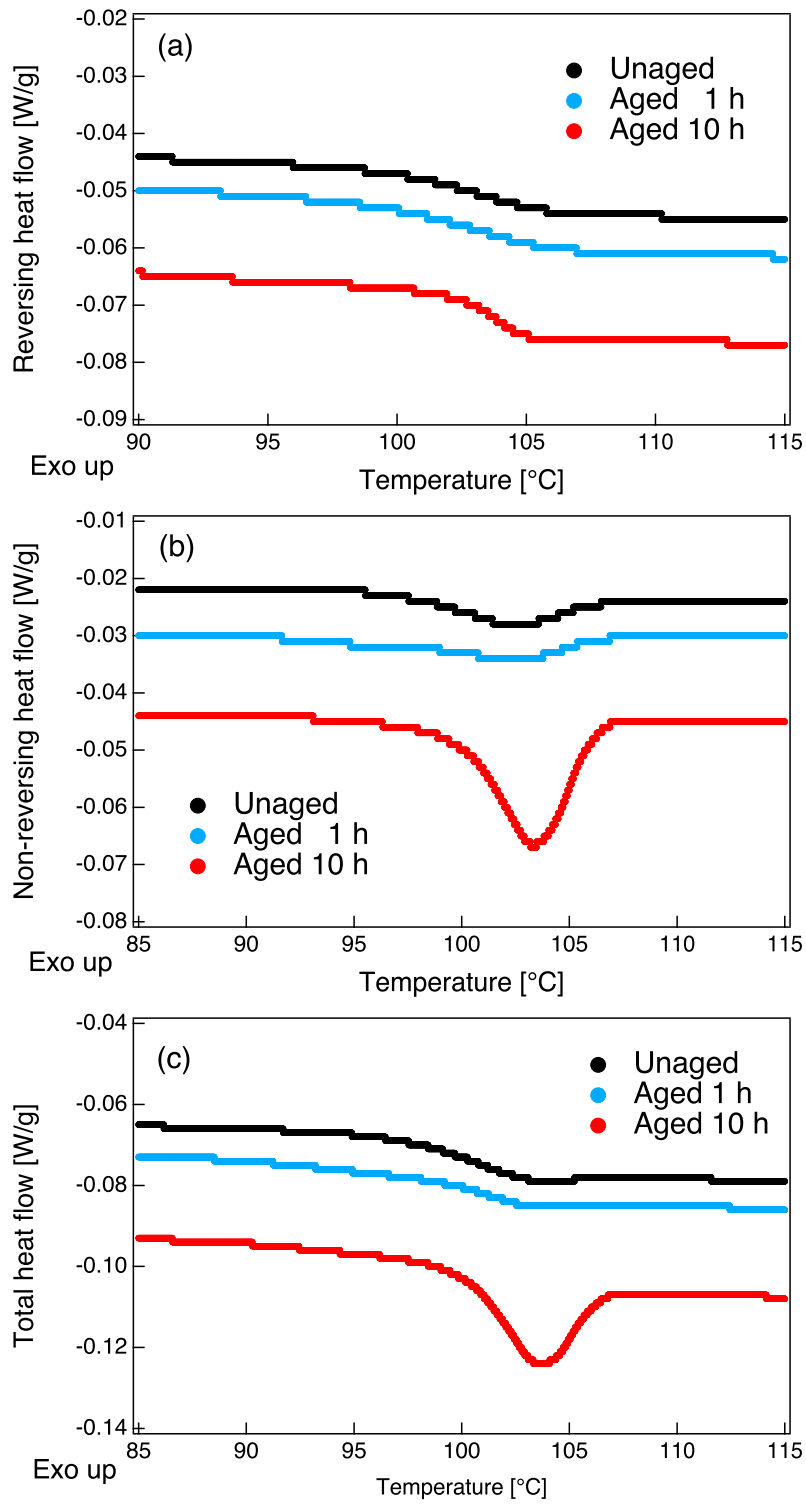


図 C.2 (a)Reversing, (b)Non-reversing, (c)Reversing と Non-reversing の合計の Heat flow

謝辞

本修士論文の執筆および、増渕研での3年に渡る研究生活を送る上でお世話になった方々へお礼申し上げます。増渕雄一教授には、研究の進め方や効果的なプレゼン方法など、私が地に足ついた研究者としてやっていけるようになるための様々なご指導を賜りました。畝山多加志准教授には、各種装置の使用法や設計・工作に関してご指導を賜っただけでなく、データの解釈や研究の方針で行き詰まった際にはいつも的確なアドバイスをいただきました。時折先生がお持ちになるお菓子をつまみながらの何気ない雑談が研究中のいい息抜きになっていました。土肥侑也助教授にはゼミ発表や日々のディスカッションを通して手厳しくも暖かいご指導を沢山賜りました。夜遅い時間帯でも実験や研究の相談に付き合ってくれたことは感謝してもしきれません。石田崇人研究員には研究全体に関わることは勿論のこと、発表スライドやポスターの言葉遣いやデータの示し方に至るまで数多のご指導を賜りました。研究だけでなく、プライベート面でも大変お世話になりました。配属当初は右も左も分からなかった私が、まだまだ未熟ながらも一研究者としてやっていけるようになったのは先生方のご指導のおかげです。誠にありがとうございました。

横井達矢講師には、お忙しい中本修士論文の副査として時間を割いていただきました。誠に感謝申し上げます。

産総研の萩原英昭博士および高分子化学グループの皆様には陽電子消滅測定の実施や関連事項のディスカッションにあたり、本研究に多大なご協力をいただきました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。

増渕研の学生の皆さんには普段の研究のみならず、プライベート面でも積極的に関わっていただき、研究生活を彩っていただきました。博士課程の先輩である仲井さん、大石さんからは議論中にキレのある指摘をいただき、冷や汗をかくことがしばしばあったことを覚えています。しかし、そのようなやりとりがあったからこそ今日の自身の研究があると今となっては痛感しています。同期の鈴木君、山脇君、(現在はR社で奮闘する)神谷君、山崎君は学部・修士を通して共に切磋琢磨するいわば戦友ともいえる存在でした。私がここまでやってこられたのは、紛れもなく君たちのおかげです。本当にありがとう。後輩の綾口君、重倉君、庄田君、富田君、山上君、油野君、櫛田君、柴田さん、晴まき(木へんに皮)君、福田君には至らぬ点が多い先輩ながらもよく慕ってくれたこと、とても嬉しく感じていました。新たな道に進む人、増渕研で更なる努力を続ける人、色々あるかと思いますが、各々のペースで無理のない範囲で頑張ってください。

最後に、修士卒業までこれまでの人生を支えてくれた私の家族に心から感謝申し上げます。

参考文献

- [1] C. A. Angell. Formation of glasses from liquids and biopolymers. *Science*, Vol. 267, No. 5206, pp. 1924–1935, 1995.
- [2] 松下裕秀. 高分子の構造と物性. 講談社, 2013.
- [3] 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, p. 3701, 1955.
- [4] G. P. Johari and M. Goldstein. Viscous liquids and the glass transition. ii. secondary relaxations in glasses of rigid molecules. *J. Chem. Phys.*, Vol. 53, p. 2372, 1970.
- [5] S. Franz. Über den zustand der unterkühlten flüssigkeiten und gläser. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, Vol. 203, No. 1, pp. 219–227, 1931.
- [6] A. J. Kovacs. *Transition vitreuse dans les polymères amorphes. Etude pénoménologique*. Springer Berlin Heidelberg, 1964.
- [7] A. J. Kovacs, J. J. Aklonis, J. M. Hutchinson, and A. R. Ramos. Isobaric volume and enthalpy recovery of glasses. ii. a transparent multiparameter theor. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, Vol. 17, No. 7, pp. 1097–1162, 1979.
- [8] P. A. O’Connell and G. B. McKenna. Arrhenius-type temperature dependence of the segmental relaxation below tg. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 110, No. 22, pp. 11054–11060, 1999.
- [9] H. Eyring A. Tobolsky. Mechanical properties of polymeric materials. *J. Chem. Phys.*, Vol. 11, p. 125, 1943.
- [10] G. S. Fulcher. Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 8, No. 6, pp. 339–355, 1925.
- [11] J. Zhao and G. B. McKenna. Temperature divergence of the dynamics of a poly(vinyl acetate) glass: Dielectric vs. mechanical behaviors. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 136, No. 15, p. 154901, 2012.
- [12] N. Tanio. Structural relaxation and refractive index of low-loss poly(methyl methacrylate) glass. *Polym. J.*, Vol. 34, No. 6, p. 466, 2002.
- [13] N. Tanio and T. Nakasishi. Physical aging and refractive index of poly(methyl methacrylate) glass. *Polym. J.*, Vol. 38, No. 8, p. 814, 2006.
- [14] D. Cangialosi, H. Schut, A. van Veen, and S. J. Picken. Positron annihilation lifetime spectroscopy for measuring free volume during physical aging of polycarbonate. *Macromolecules*, Vol. 36, No. 1, pp. 142–147, 2003.
- [15] F. H. Stillinger. A topographic view of supercooled liquids and glass formation. *Science*, Vol.

- 267, No. 5206, pp. 1935–1939, 1995.
- [16] P. G. Debenedetti and F. H. Stillinger. Supercooled liquids and the glass transition. *Nature*, Vol. 410, pp. 142–147, 2001.
- [17] A. Q. Tool and C. G. Eichlin. The absorption of heat in glass. *J. Opt. Soc. Am.*, Vol. 4, No. 5, pp. 340–363, 1920.
- [18] L. C. E. Struik. *Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials*. Elsevier, 1978.
- [19] W. H. Stockmayer. Dielectric dispersion in solutions of flexible polymers. *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 15, No. 3-4, p. 539, 1967.
- [20] Y. Matsumiya, A. Uno, H. Watanabe, T. Inoue, and O. Urakawa. Dielectric and viscoelastic investigation of segmental dynamics of polystyrene above glass transition temperature: Cooperative sequence length and relaxation mode distribution. *Macromolecules*, Vol. 44, No. 11, pp. 4355–4365, 2011.
- [21] 日本分光学会. 赤外・ラマン分光法. 講談社, 2009.
- [22] 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.
- [23] 萩原英昭. 陽電子消滅寿命測定による高分子材料の自由体積空隙サイズ測定. *ぶんせき*, Vol. 2, p. 93, 2021.
- [24] J. V. Olsen, P. Kirkegaard, and M. Eldrup. Analysis of positron lifetime spectra using the palsfit3 program. *AIP Conf. Proc.*, Vol. 2182, p. 040005, 2019.
- [25] Lightbody D. Eldrup, M. and J. N. Sherwood. The temperature dependence of positron lifetimes in solid pivalic acid. *Chemical Physics*, Vol. 63, No. 1-2, p. 51, 1981.
- [26] M. W. Muggli, T. C. Ward, C. Tchatchoua, Q. Ji, and J. E. Mcgrath. End-group effect on physical aging and polymer properties for poly(ether sulfones). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 41, No. 22, pp. 2850–2860, 2003.
- [27] T. G. Jr. Fox and P. J. Flory. Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. i. influence of molecular weight. *Journal of Applied Physics*, Vol. 21, No. 6, pp. 581–591, 1950.
- [28] G. Beaucage, R. Composto, and R. S. Stein. Ellipsometric study of the glass transition and thermal expansion coefficients of thin polymer films. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 31, No. 3, 1993.
- [29] J. Zhao, S. L. Simon, and G. B. McKenna. Using 20-million-year-old amber to test the super-arrhenius behaviour of glass-forming systems. *Nature Communications*, Vol. 4, No. 1, p. 1783, 2013.
- [30] 日本レオロジー学会. 講座・レオロジー. 日本レオロジー学会, 1992.
- [31] 尾崎邦宏. レオロジーの世界. 工業調査会, 2004.
- [32] 花井哲也. 不均質構造と誘電率. 花岡書店, 2000.
- [33] T. Hasegawa. *Quantitative infrared spectroscopy for understanding of a condensed matter*. Springer, 2017.
- [34] 猿山靖夫. 温度変調 dsc および温度変調法の基礎研究と遅い動的過程への応用. *熱測定*, Vol. 38, No. 3, pp. 86–92, 2011.

SOP24 ポリスチレンガラスの粘弾性の副緩和における エージング温度および時間の効果

(名大院工) ○市川千陽, 土肥侑也, 畝山多加志, 増淵雄一

Effects of aging temperature and duration on secondary viscoelastic relaxation in polystyrene glass

C. Ichikawa, Y. Doi, T. Uneyama and Y. Masubuchi

Graduate School of Engineering, Nagoya University

ABSTRACT

We investigated effect of the aging on viscoelastic secondary glass relaxation of a polystyrene. We conducted linear rheological measurements with various aging conditions. We found that the time-temperature superposition apparently holds for all the aging conditions. The weak secondary glass relaxation modes are observed at the high-frequency region. With increasing the aging temperature or increasing the aging time, the horizontal shift factor a_T below 95 °C increased. This result may suggest the increase of the cooperatively rearrangement region.

1. 諸言

液体の高分子ガラス形成物質を冷却すると、分子の協同運動のスケールが大きくなり、ガラス転移温度 T_g より低温では流動性を失いガラスになる。高分子ガラスの緩和過程は、モノマーの協同運動に起因する主緩和と、それより早い副緩和に大別される。

高分子ガラスを T_g 以下で保持すること(エージング)により、緩やかな構造緩和が起こる。エージングが主緩和に関係する挙動に及ぼす変化はよく調べられているが^[1]、エージングは副緩和にも影響し、これはよく調べられていない。そこで本研究は、粘弾性挙動がよく調べられているポリスチレン(PS)ガラスを対象とし、エージング温度及び時間が粘弾性副緩和に及ぼす影響を調べた。

2. 実験方法

アタクチック PS ($M_w = 186 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.80$, $T_g = 103.7$ °C, Aldrich) を試料として用いた。各種測定に用いたフィルムを 200 °C、15 MPa で 10 分間プレスした後急冷して調製した。その

後、70、80、90 °C の異なる温度で 16 時間、あるいは 90 °C で 2、5、16 時間の異なる時間でエージングした。なお、エージングは真空中で行った。

エージング温度および時間を変えた試料のガラス領域での線形粘弾性を測定した。DHR2 (TA Instruments) に、トーション治具を使用し、温度 30~110 °C、角周波数 $\omega = 0.1 \sim 10$ rad/s、ひずみ 0.04 %、窒素雰囲気下で、貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' を測定した。また各温度の測定データを縦、横にシフトさせ温度時間換算則の成立を検討した。

3. 結果

エージング温度が異なる試料の G' と G'' のマスターカーブを Fig. 1 に示す。基準温度 T_r はエージングの履歴が十分に消去されたと考えられる 110 °C に設定した。異なる温度間のデータの重なりから、ガラス状態における温度時間換算則が見かけ上成立した。マスターカーブは各試料間でおおよそ一致していることが分かる。 $\omega a_T = 100$ rad/s 付近で、主緩和による G'' ピークが見られ、ピークより高周波側で緩やかに G'' が減少した。主緩和のピーク部分を KWW 関数^[2] $G(t) = G_0 \exp[-(t/\tau)^\beta]$ でフィッティングした。 $G_0 = 1.0 \times 10^9$ Pa, $\tau = 2.0 \times 10^2$ s, $\beta = 0.38$ となった。高周波側で実験データの KWW 関数からの有意な逸脱が見られた。高周波側に見られる緩和を以降では副緩和と呼ぶ。

横シフトファクター a_T について、エージング時間が 16 時間で種々のエージング温度のときものを Fig. 2、エージング温度が 90 °C で種々のエージング時間のときものを Fig. 3 に示す。測定温度 95 °C 以下で、 a_T はエージング条件に依存して変化した。エージング温度が高い、もしくはエージング時間が長いほど a_T が増大した。どちらの場合も a_T の変化は低温側で顕著であった。

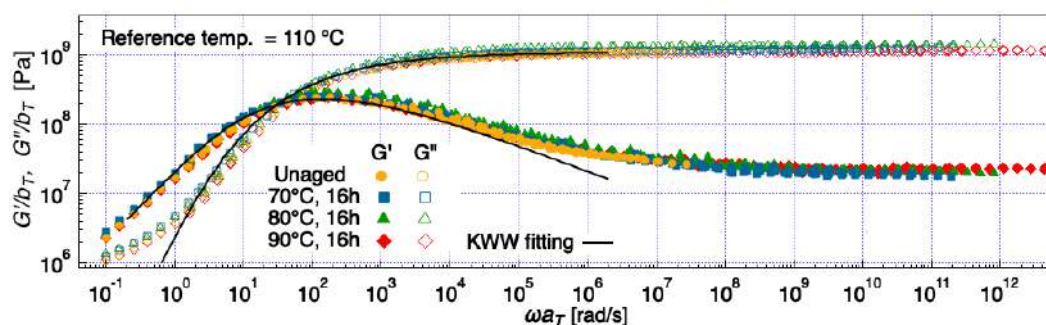


Fig. 1 : Master curves of G' and G'' for quenched and aged PS samples. For comparison, the KWW relaxation function is also shown.

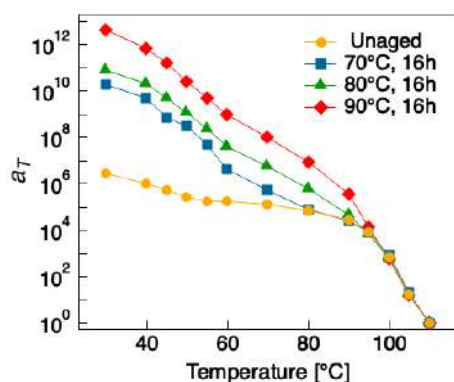


Fig. 2 : Temperature dependence of a_T for various aging temperature.

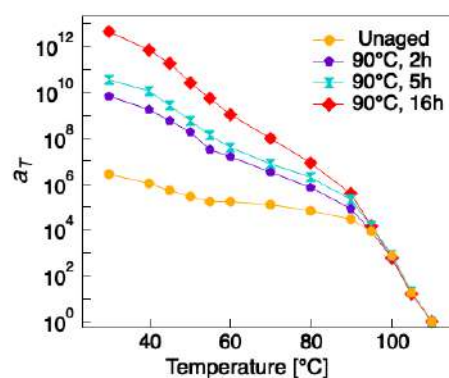


Fig. 3 : Temperature dependence of a_T for various aging time.

4. 考察

Fig. 1 より、PS の副緩和は、主緩和より小さなスケールの緩和が広い時間スケールに分布していると解釈できる。この挙動は主緩和と副緩和が融合したことに起因た、Johari-Goldstein モード^[3]に相当すると考えられ、グリセロールの誘電緩和測定^[4]からも同様の結果が得られている。

a_T が測定温度と基準温度での緩和時間の比 $\tau(T)/\tau(T_r)$ と等価だと仮定すると、Fig. 2 と Fig. 3 の a_T の増大は緩和時間の増大を表し、主緩和より小さなスケールにおける運動性の低下を示唆する。この原因として、分子構造が緻密化したことが挙げられる。分子構造の変化を調べるため、試料の密度測定も行なったところ、エージング無しの試料に対してエージングした試料の密度が増加することが確認できたが、密度の増加量は最大で 0.3 % 程度と僅かであった。そのためエージングによる密度変化が緩和時間に及ぼす影響は小さく、分子の共同運動領域が広範になった影響が主であると予想されるが、詳細は明らかでない。

5. 結言

本研究では、エージングが高分子ガラスの粘弾性副緩和に及ぼす影響を調べることを目的とし、種々の条件でエージングした PS ガラスの線形粘弾性を測定した。ガラス状態で、温度時間換算則が見かけ上成立した。いずれのエージング条件においても、主緩和の G'' ピークの高周波側で KWW 関数からの逸脱が見られ、これは Johari-Goldstein 型の副緩和と解釈できる。種々の条件間で a_T を比較すると、エージング温度が高い、もしくはエージング時間が長いほど粘弾性緩和時間が増大した。この結果は、エージングにより分子の共同運動領域が広がったことに起因すると考えられる。

参考文献

- [1] D. Cangialosi et al., *Soft Matter*, 9, 8619 (2013)
- [2] G. Williams, D. C. Watts, *Trans. Farad. Soc.*, 66, 80 (1970).
- [3] G.P. Johari, M. Goldstein, *J. Chem. Phys.*, 53, 2372 (1970)
- [4] P. Lunkenheimer et al., *J. Non. Cryst. Solids.*, 307, 336 (2002).

SOP24

ポリスチレンガラスの粘弾性の副緩和における エージング温度および時間の効果

名大院工

○市川千陽, 土肥侑也, 畝山多加志, 増淵雄一

1

背景 | 高分子ガラス 1/10

高分子のガラス転移

高温 溶融体 → ガラス転移 (ガラス転移温度 T_g 以下まで冷却) → 低温 ガラス

高分子ガラスの緩和過程

主緩和: セグメントの運動に起因する

副緩和: 主緩和より速い緩和

- 側鎖/主鎖の内部自由度に帰属されることが多い
- 内部自由度によらない **Johari Goldstein 緩和**^[1] も存在

ポリスチレン分子 (セグメント (協同運動するモノマーのまとまり))

[1] G.P. Johari, M. Goldstein, J. Chem. Phys. 53, 2372 (1970).

2

背景 | 高分子ガラスのエージング 2/10

エージング: 高分子ガラスを T_g 以下で保持すること

エージングにより分子の微細構造が変化

▶ 熱容量^[2]、粘弾性など物性に変化を及ぼすことがある

PSの昇温過程での熱容量の変化

[2] H. Yoshida, Netsu Sokutei, 13, 4(1986)

3

目的 3/10

高分子ガラスにおいてエージングが粘弾性主緩和に及ぼす影響は盛んに調べられている^[3]

対して
エージングは副緩和にも影響、その変化はよく調べられていない

目的
エージング温度及び時間がポリスチレンガラスの粘弾性副緩和に及ぼす影響を調べる

[3] D. Cangialosi et al. Soft Matter, 9, 8619 (2013).

4

実験方法 | 試料作成 4/10

対象: ポリスチレン (Aldrich)

分子量: $M_w = 186 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.80$ (GPC測定)

ガラス転移温度: 104 °C (DSC測定)

加圧成形 (200 °C, 15 MPa) → 急冷 (0 °C) → 真空中で所定の温度/時間 エージング → 急冷 (0 °C)

エージングなし

エージングあり

- 種々の温度 (70, 80, 90 °C) で 16 時間
- 90 °C で種々の時間 (2, 5, 16 時間)

5

実験方法 | 測定条件 5/10

線形粘弾性測定

装置: 回転レオメーター DHR2 (TA Instruments) ひずみ: 0.04 %

治具: トーション治具 角周波数: 0.1 ~ 10 rad/s

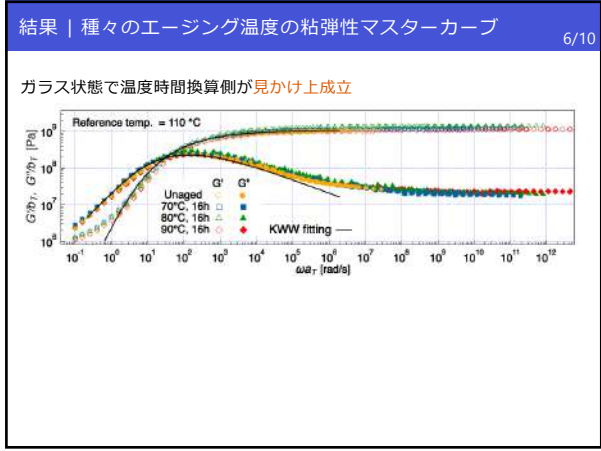
試料サイズ: 10 × 40 × 0.5 mm 温度: 30 ~ 110 °C

密度測定 (ガス置換法)

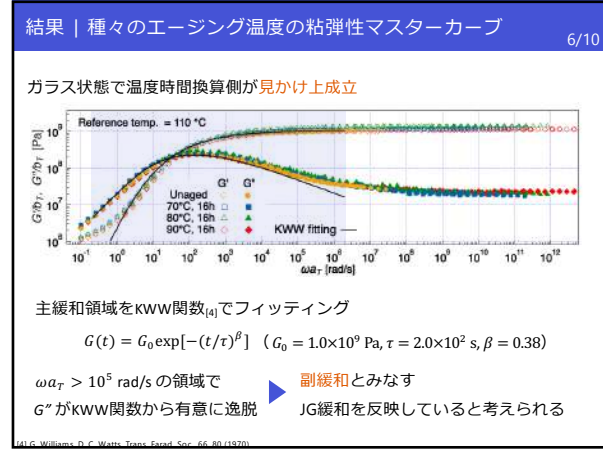
装置: Ultrapyc (Anton Paar) 温度: 25 °C

使用ガス: He

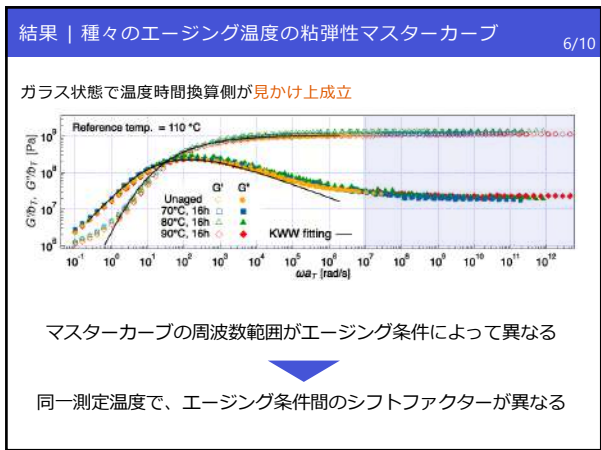
6



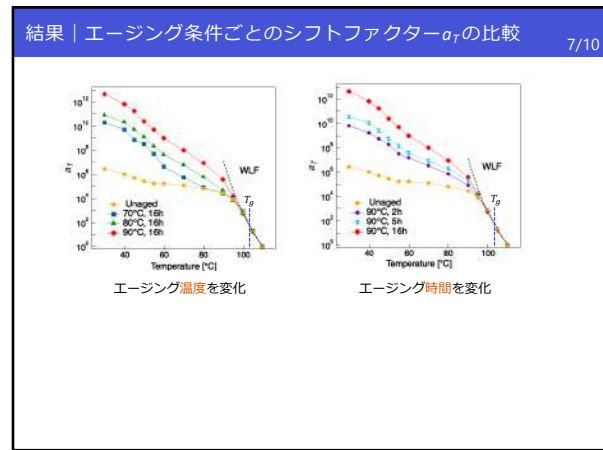
7



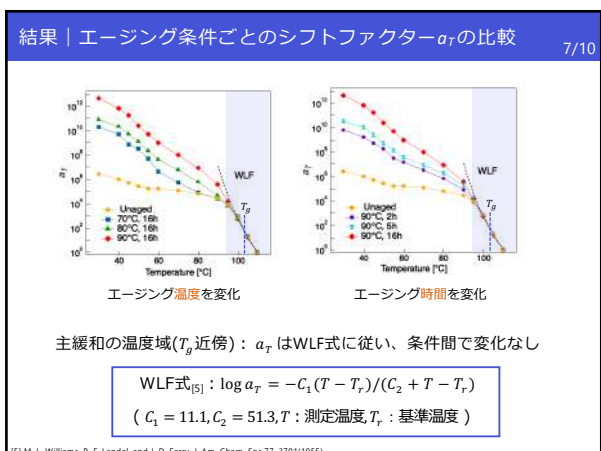
8



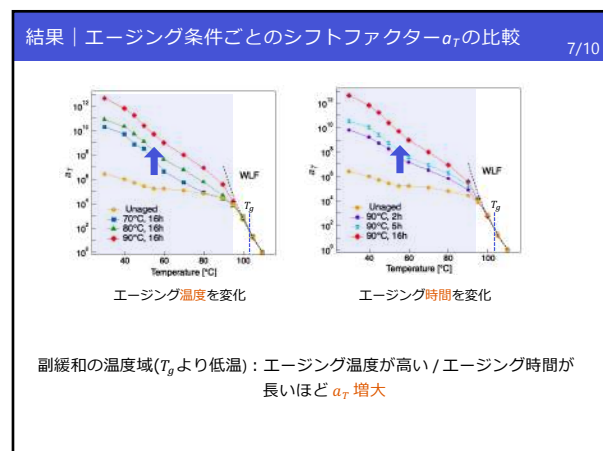
9



10



11



12

考察 | エージング後の a_T の増大について 8/10

$a_T = \tau(T)/\tau(T_r)$ と仮定
 ($\tau(T)$: 測定温度での緩和時間, $\tau(T_r)$: 基準温度での緩和時間)

a_T の増大は緩和時間の増大と解釈

▼

分子構造が緻密化したことが一因か?
 ≒ 密度が増大

13

考察 | 試料密度の比較 9/10

エージング温度を変化

エージング時間を変化

エージング後の密度に有意な変化なし

▶ 粘弾性緩和時間の変化への寄与は小さい
 分子の協同運動領域が広がったことが主な原因と推測

14

まとめ 10/10

目的 エージング温度及び時間が粘弾性副緩和に及ぼす影響を調べる

方法 種々の条件でエージングしたPSの粘弾性を比較

結果 エージング温度が高い/エージング時間が長いほど a_T が増大

考察 分子の協同運動領域が広がったことが主な一因と考えられる

15

エージングしたポリスチレンガラスの副緩和の 誘電緩和と線形粘弾性の比較

(名大院工) ○市川千陽, 石田崇人, 土肥侑也, 畝山多加志, 増淵雄一

Comparison of dielectric and viscoelastic relaxations for secondary relaxation of aged polystyrene glass

○C. Ichikawa, T. Ishida, Y. Doi, T. Uneyama and Y. Masubuchi

Graduate School of Engineering, Nagoya University

ABSTRACT : We investigated the effects of aging on the secondary relaxation of polystyrene (PS) glass using dielectric relaxation measurements. We prepared a quenched PS film by dipping the sample into iced water after melt equilibration. Afterward, we maintained a part of the film at 90°C for 5 hours to have an aged PS film. For the dielectric loss of those samples, the time-temperature superposition held above 95°C. The shift factor was almost the same for the two samples, whereas there was a difference in the peak frequency of the primary relaxation. By comparing the dielectric and viscoelastic relaxations, we found that dielectric relaxation had broader relaxation mode distribution.

1. 緒言

本研究は高分子ガラスのエージングに着目する。試料を一定温度、時間の条件で静置する(この操作をエージングという)と、一種の構造緩和が起こることが知られている[1]。高分子ガラスの緩和は大きく主緩和と副緩和に分けられる。主緩和は高分子のセグメント運動に起因するモードであると言われている。副緩和は主緩和より速い緩和モードの総称であり、高分子の場合は主鎖や側鎖部分の内部自由度に帰属される。しかし、Johari-Goldstein モード[2]と呼ばれる緩和モードが、内部自由度がない系でも見られることが分かっており、その起源は明らかでない。

ガラス主緩和とエージングの関係を議論した先行研究が多数ある[3]が、副緩和とエージングの関係は詳細に調べられていない。本研究はガラス副緩和がエージングから受ける影響を調べることを目的とし、エージングしたポリスチレン(PS)試料の誘電緩和と測定を行った。同試料の線形粘弾性測定の結果[4]を比較することで、ガラス

状態における高分子の局所的な運動について、双極子の運動とセグメント運動の2つの側面から議論する。

2. 実験方法

市販のアタクチックポリスチレン($M_w = 186$ kg/mol, $M_w/M_n = 1.80$, $T_g 103.7$ °C, Aldrich)を用いた。厚さ 0.1 mm のスペーサーを用い、200 °C, 15 MPa で 20 分間プレスした後に氷水で約 0 °Cまで急冷した。エージング処理は、その後真空オープンを用いて 90 °C, 5 時間保持してエージングした。エージング終了後は試料を再度約 0 °Cまで急冷し、測定時まで保持した。

誘電緩和測定には自作の固体用セル(極板直径 5 cm)と LCR メーター(IM3533-01, HIOKI)を用いた。測定条件は、温度 75 °C ~ 130 °C (測定は低温側から 5 °C 毎に行った)、周波数 40 Hz ~ 40 kHz、印加電圧 5 V に設定した。

3. 結果および考察

誘電緩和測定の結果について、温度時間換算則が成立するか検討した。基準温度 110 °C における ϵ'' マスターカーブを Fig. 1 に示す。誘電正接 $\tan \delta$ から横シフトファクターを決定し、さらに複素誘電率に縦シフトを加えた。Fig. 1 には時間温度換算則による重ね合わせが成立した 95 °C 以上の温度域のデータを示している。90 °C 以下では周波数依存性が低いことに加え、測定誤差が大きく時間温度換算則の成立を検討できなかった。また各マスターカーブのシフトファクター a_T を Fig. 2 に示す。急冷/エージング試料のいずれにおいても、主緩和のピークが見られ、エージング試料のピーク位置が急冷試料に比べて約 3 倍高周波側にシフトした。この結果は、エージングにより主緩和の緩和時間が速くなったことを意味する。Fig. 1 には同条件で急冷ならびにエージングした PS 試料の損失弾性率 G'' をあわせて示す。 G'' の主緩和

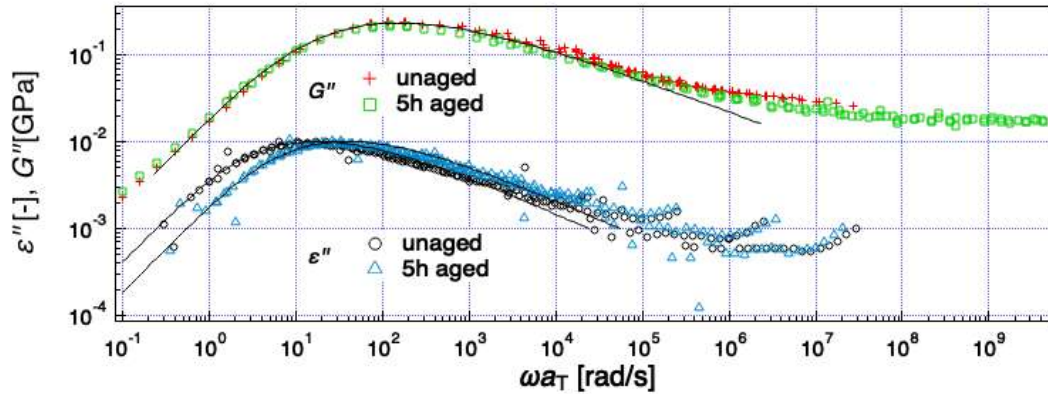


Fig. 1 Master curves of ϵ'' and G'' for unaged and 5h-aged PS samples. The reference temperature is 110 °C. Solid curves represent the fitting results to the KWW function.

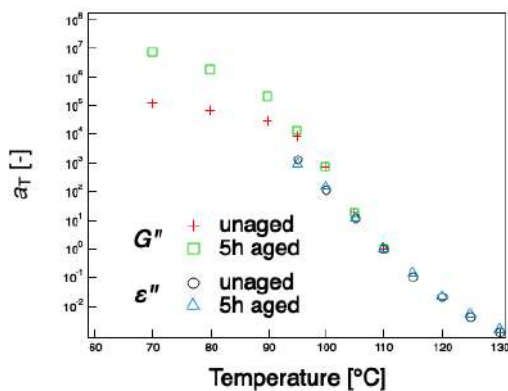


Fig. 2 Horizontal shift factors a_T of dielectric and viscoelastic results, for unaged and 5h-aged PS.

ピーク位置は急冷とエージング試料との間でおおよそ一致し、 ϵ'' より高周波側に位置した。 ϵ'' と G'' のピーク周波数の比は T_g 以上の温度で測定された先行研究におけるPSのデータ[5]とほぼ同じであった。

ϵ'' , G'' のマスターカーブについて、式(1), (2)に示すKWW関数[6]でフィッティングした。

$$\Phi(t) = \Phi_0 \exp[-(t/\tau)^\beta] \quad (1)$$

$$G(t) = G_0 \exp[-(t/\tau)^\beta] \quad (2)$$

$\Phi(t)$ は誘電緩和関数、 $G(t)$ は緩和弾性率である。 Φ_0, G_0 は緩和強度、 τ は緩和時間、 β は緩和時間の分布を表す指数である。Fig. 1には式(1), (2)をフーリエ変換したものを示している。誘電緩和の場合は急冷/エージングの両試料ともに $\beta = 0.45$ 、粘弾性緩和の場合は両試料ともに $\beta = 0.38$ となった。このことから、誘電緩和の方が狭いモード分布を持ち、エージングによる分布の変化はないことが分かる。いずれのマスターカーブも主緩和領域から高周波側に向かうにつれて、データがKWW関数から逸脱した。主緩和のモードに副緩

和のモードが合わさっており、Johari-Goldsteinモードに相当すると考えられる。 ϵ'' と G'' の主緩和のピークトップを重ねて比較したところ、Johari-Goldsteinモード部分は G'' の方が大きかった。しかし、 ϵ'' , G'' のエージング前後の形状はほとんど変化しなかった。 a_T は、 G'' のものはエージングにより低温域で大きく変化したのに対し、 ϵ'' のものは高温域のためエージングの影響が出なかった。

4. 結言

本研究はPSガラスの副緩和がエージングから受ける影響を調べることを目的とし、急冷試料とエージング試料の誘電緩和測定と線形粘弾性測定を行った。測定の結果、部分的に温度時間換算則が成立した。エージングを経るとマスターカーブは高周波側へシフトし、両試料間で a_T はおおよそ一致した。どちらの試料も高周波側でKWW関数からの逸脱が見られ、Johari-Goldsteinモードであると考えられる。またシフトファクター a_T について、 G'' のものはエージングにより低温域で大きく変化した一方、 ϵ'' のものは測定温度域においてはエージングの影響が出なかった。

参考文献

- [1] A. J. Kovacs, J. J. Aklonis, J. M. Hutchinson, A. A. Ramos., *J. Polym. Sci. :Phys. Ed.*, 17, 1097 (1979).
- [2] G.P. Johari, M. Goldstein., *J. Chem. Phys.*, 53, 2372 (1970).
- [3] D. Cangialosi et al., *Soft Matter*, 9, 8619 (2013).
- [4] 市川千陽, 土肥侑也, 畝山多加志, 増渕雄一, 第49回レオロジー学会要旨集, SOP24 (2022).
- [5] Y. Matsumiya et al., *Macromolecules*, 44, 11, 4355 (2011).
- [6] G. Williams, D. C. Watts, *Trans. Farad. Soc.*, 66, 80 (1970).

背景

高分子ガラスの緩和過程

主緩和：**セグメント**の運動に起因

副緩和：**セグメントより小さなスケール**の種々の運動に起因

- ・ガラス物質には内部自由度によらず観測される
Johari-Goldstein緩和[1]が存在(明確な起源は**不明**)
- ・側鎖の運動

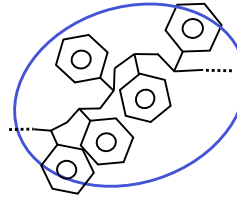
エージング(ガラス転移温度 T_g 以下の熱履歴)が緩和過程に影響[2]

大目的：基礎特性がよく知られたポリスチレンの副緩和に対するエージングの影響を調べる

今回の発表

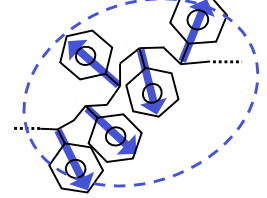
線形粘弾性測定

応力相関 ▶ 種々の原子に生じる力の協同的モードを反映



誘電緩和測定

分極相関 ▶ 電気双極子の協同的モードを反映



異なる起源の運動を比較し結果を議論する

実験方法

試料作製 アタクチックポリスチレン (Aldrich)

分子量： $M_w = 1.86 \times 10^5$, $M_w/M_n = 1.80$ (GPC測定)

ガラス転移温度：104 °C (DSC測定)

シート状に加压成形

1. 試料を200 °Cで5分加熱
 2. 200 °C, 15 MPaで10分プレス
 3. 氷水で急冷
 4. 真空中、90 °Cで **1 h / 10 h エージング**
 5. 氷水で再度急冷
- ▶ “unaged試料” ▶ “aged 1 h/10 h試料”

誘電緩和測定

装置：IM3533(HIOKI) + 自作セル(極板直径50 mm) 試料サイズ：直径70 mm, 厚さ0.1 mm

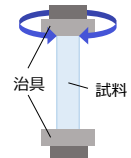
周波数：6.3×10² ~ 6.3×10⁴ rad/s 印加電圧：5 V 温度：75 ~ 130 °C (5 °C毎に測定)

線形粘弾性測定

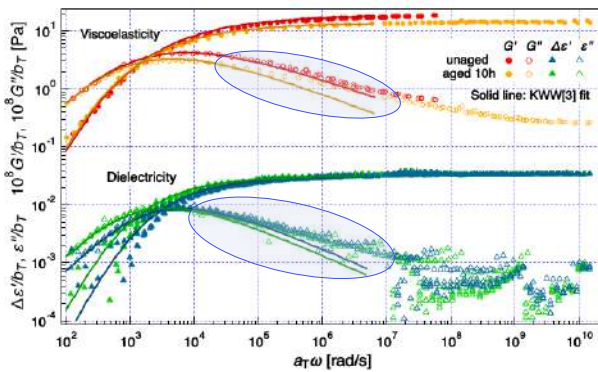
装置：DHR-2(TA Instruments) + ねじり治具

試料サイズ：40 mm×10 mm×0.5 mm 周波数：0.1 ~ 10 rad/s

ひずみ：0.1 % 温度：75 ~ 120 °C (5 °C毎に測定)



結果 1 : G' , G'' および $\Delta\epsilon'$, ϵ'' マスターカーブ (120 °C 基準)



$$\Delta\epsilon'(\omega) \equiv \epsilon'(0) - \epsilon'(\omega)$$

・主緩和領域をKWW関数[3]でフィット

$$\Phi(t) = \Phi_0 \exp[-(t/\tau)^\beta]$$

	粘弾性		誘電緩和	
	unaged	aged 10h	unaged	aged 10h
β	0.40	0.43	0.50	0.50
$10^2 \tau$ [s]	0.58	0.97	0.72	1.3

▶ 粘弾性の方が広いモード分布を持つ

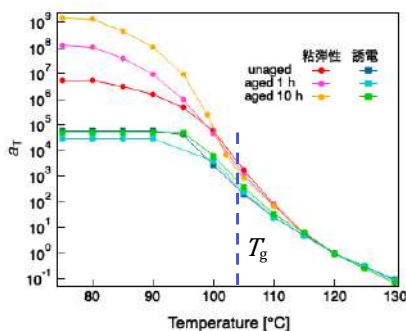
主緩和領域より高周波側 (T_g 以下の領域) で

KWW関数よりブロード

主緩和に合わせた副緩和モードが存在

Johari-Goldstein緩和に相当
力

結果 2 : シフトファクター a_T



粘弾性

T_g 以下の領域でエージングが長時間になるほど a_T が増大

誘電緩和

a_T はエージングの影響を受けない

考察

$$a_T = \frac{\tau}{\tau_{ref}} \text{ と仮定 } \left[\begin{array}{l} \tau : \text{測定温度における緩和時間} \\ \tau_{ref} : \text{基準温度における緩和時間} \end{array} \right]$$

粘弾性： a_T の増大について

エージングが長時間になるほど、緩和時間が**増大**

▶ 原子に生じる力が減少し、運動性が低下

誘電緩和： a_T が変化しなかったことについて

双極子の協同運動性はエージングの影響を受けない

結論

副緩和(Johari-Goldstein緩和)に対してエージングは、応力相関を変化させ、分極相関は変化しない

[1] G.P. Johari, M. Goldstein, *J. Chem. Phys.*, 53, 2372 (1970)

[2] A. J. Kovacs, J. J. Aklonis, J. M. Hutchinson, A. A. Ramos, *J. Polym. Sci. :Phys. Ed.*, 17, 1097 (1979)

[3] G. Williams, D. C. Watts, *Trans. Farad. Soc.*, 66, 80 (1970).

Viscoelastic and Dielectric Relaxations for Secondary Relaxation in Aged Polystyrene Glass with Narrow Molecular Weight Distribution Chiharu Ichikawa*, Takato Ishida, Yuya Doi, Takashi Uneyama and Yuichi Masubuchi

Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya 464-8603, Japan
*ichikawa.chiharu.d2@s.mail.nagoya-u.ac.jp

1. Introduction

Properties of polymer glasses gradually changes if they are stored for long time below glass transition temperature T_g . This phenomenon is called aging, and is considered to be related to some structural changes [1]. Aging affects primary and secondary relaxations of glass. Although many previous studies have discussed the relationship between primary relaxation and aging [2], the relationship between secondary relaxation and aging has not been fully understood. The purpose of this study is to investigate the influence of aging on secondary relaxation in a polymer glass. We use a polystyrene (PS) with a narrow molecular weight distribution as a model polymer. We measure the viscoelasticity and dielectric relaxation data of some aged PS samples, and discuss how the molecular motion is affected by the aging.

2. Experimental method

A commercially available PS (Tosoh Co.; $M_w = 2.25 \times 10^5$ g/mol, $M_w/M_n = 1.03$, and $T_g = 105$ °C) was used. Film samples were prepared by pressure molding at 200 °C and 15 MPa for 10 minutes, followed by rapid quenching into ice water. We call the sample just after the quench as “unaged”. Aging was performed in the vacuum oven at 90 °C for 10 hours, followed by quenching into ice water. We measured the storage and the loss modulus, G' and G'' , by torsion mode with the rheometer (DHR-2, TA Instruments) from 75 °C to 120 °C, and the dielectric ϵ' and ϵ'' by a homemade cell and the LCR meter (IM3533-01, HIOKI) from 75 °C to 130 °C.

3. Results and discussion

Fig. 1 shows the master curves of viscoelastic and dielectric relaxations at the reference temperature of 120 °C. The static dielectric constant $\Delta\epsilon'$ is defined as $\Delta\epsilon'(\omega) \equiv \epsilon'(0) - \epsilon'(\omega)$. The viscoelastic master curves for the aged sample have a significantly wider ω range than the unaged one, even though the measured temperature range is the same. In contrast, the ω ranges for the dielectric master curves are almost the same for both unaged and aged samples. Fig. 2 shows horizontal shift factors a_T of viscoelastic and dielectric relaxations. The viscoelastic shift factor increases rapidly as the temperature decreases, compared with the case of the unaged sample. In contrast, there is no significant difference in dielectric shift factors for aged and unaged samples. These results imply that the origins of the secondary relaxations for the viscoelastic and dielectric relaxations may be different while that is common for the primary relaxation.

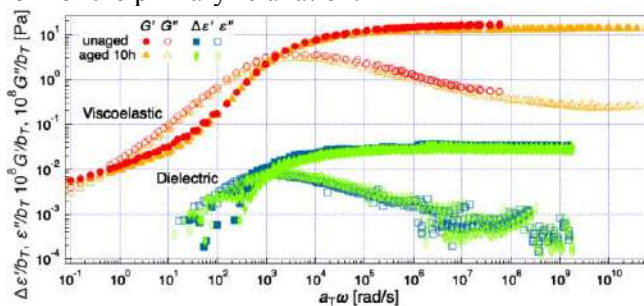


Fig. 1 Master curves of $\Delta\epsilon'$, ϵ'' , G' and G'' for unaged and 10h-aged PS samples. The reference temperature is 120 °C

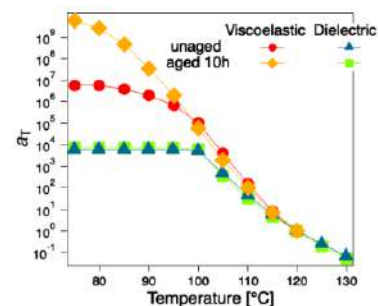


Fig. 2 Horizontal shift factors a_T of dielectric and viscoelastic results, for unaged and 10h-aged PS samples.

Keywords: Polymer glass, Aging, Secondary relaxation, Viscoelasticity, Dielectric relaxation

References: [1] A. J. Kovacs, et al., *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, 1979, 17, 1097.
[2] D. Cangialosi et al., *Soft Matter*, 2013, 9, 8619.

Viscoelastic and Dielectric Relaxations for Secondary Relaxation in Aged Polystyrene Glass with Narrow Molecular Weight Distribution

Chiharu Ichikawa, Takato Ishida, Yuya Doi, Takashi Uneyama and Yuichi Masubuchi (Nagoya Univ., Japan)

Introduction

Relaxation behavior of polymer glasses

- Primary relaxation: Caused by segmental motion
- Secondary relaxation: Caused by various motions on **size scales smaller than segments**
 - Relaxation originated from side chain motion
 - Johari-Goldstein relaxation[1] (Details are still unknown)
- Aging[2]: Gradual change of properties of materials by thermal treatment **below glass transition T_g**

Relation between secondary relaxation and aging has not been fully understood

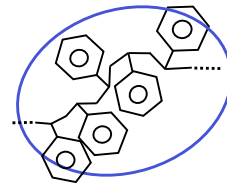
Purpose Investigate influence of aging on secondary relaxation in polymer glass

Combination of measurement methods

Viscoelastic relaxation

Stress correlation

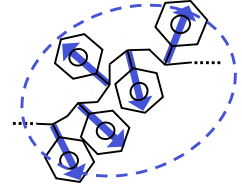
Reflects cooperative motion of chain backbone and side groups



Dielectric relaxation

Electric dipole correlation

Reflects cooperative motion of electric dipoles (Polymer with Type B dipole[3])

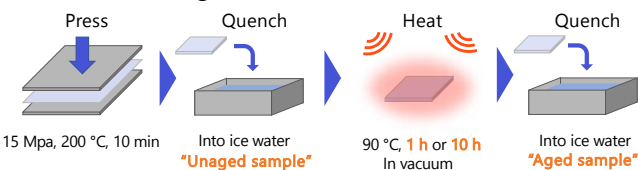


Compare relaxations with different origins to discuss molecular dynamics

Method

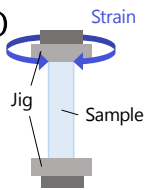
Sample preparation

- Material: Polystyrene (Tosoh Co.)
 $M_w = 225$ kg/mol, $M_w/M_n = 1.03$, and $T_g = 104$ °C
- Pressure molding

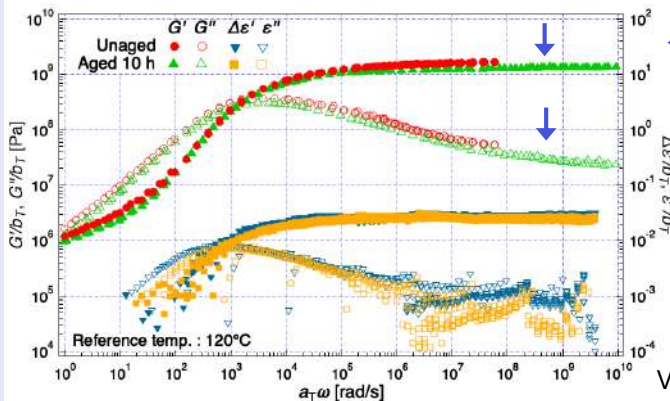


Experiments

- Viscoelastic measurement: **Measured $G'(\omega)$ and $G''(\omega)$**
Instruments: DHR-2 (TA Instruments) + Torsion jig
Sample size: 40 mm×10 mm×0.5 mm
Frequency: 0.1~10 rad/s, Strain: 0.1 %, Temperature: 75~120 °C
- Dielectric measurement: **Measured $\epsilon'(\omega)$ and $\epsilon''(\omega)$**
Instruments: IM3533 (HIOKI) + Handmade cell, Sample size: $\Phi 50$ mm, t0.1 mm
Frequency: $6.3 \times 10^{-1} \sim 6.3 \times 10^5$ rad/s, Voltage: 5 V, Temperature: 75~130 °C



Result 1: Master curves of G' , G'' , $\Delta\epsilon' (\equiv \epsilon'(0) - \epsilon'(\omega))$ and ϵ''

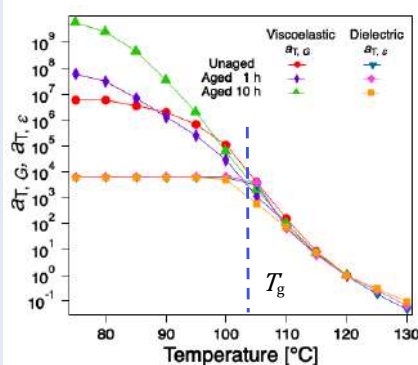


Create master curves at reference temperature of 120 °C by manually shifting obtained data horizontally and vertically

- Viscoelastic relaxation
Aging **extends ω range** of master curves to **high ω side**
- Dielectric relaxation
Aging does **not largely affect ω ranges** of master curves

Viscoelastic and dielectric horizontal shift factors show different behavior

Result 2: Horizontal shift factor a_T



- Viscoelastic relaxation
 a_T **increases with longer aging time** for $T < T_g$
- Dielectric relaxation
Aging does **not affect $a_{T,\epsilon}$**

Discussion

What does difference in $a_{T,G}$ and $a_{T,\epsilon}$ mean?

- Viscoelastic relaxation (Stress correlation)
Region of cooperative motion is **expanded** by aging
- Dielectric relaxation (Electric dipole correlation)
Cooperative motion of electric dipole is **not largely affected** by aging

Conclusion Aging effects stress correlation of polymer but not electric dipole correlation

陽電子消滅測定を用いた PS ガラスの 自由体積空孔に対するエージングの効果の評価

(名大院工, *産総研) ○市川千陽、石田崇人、土肥侑也、畝山多加志、増淵雄一、萩原英昭*

Evaluation of Effect of Aging on Free-Volume Hole in Polystyrene Glass
Using Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy

○C. Ichikawa, T. Ishida, Y. Doi, T. Uneyama, Y. Masubuchi and H. Hagihara*

Graduate School of Engineering, Nagoya University and *Research Institute for Sustainable Chemistry,
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

ABSTRACT : We investigated the effects of aging on the free-volume hole radius of polystyrene(PS) glass using positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS). We prepared PS samples with various aging time up to 10 hours by annealing a quenched sample below the glass transition temperature T_g . PALS measurements were conducted to obtain the lifetime distribution of positronium. The result shows that aging does not significantly affect characteristic lifetime associated with free-volume holes in PS glasses.

1. 緒言

本研究は高分子ガラスのエージングに着目する。試料を一定温度、時間の条件で静置する(この操作をエージングという)と、一種の構造緩和が起こる[1]。この構造緩和がどのようなものかはいまだにはっきり分かっていない。高分子ガラスの緩和は大きく主緩和と副緩和に分けられる。主緩和は高分子のセグメント運動に起因するモードである。副緩和は主緩和より速い緩和モードの総称であり、高分子の場合は主鎖や側鎖の内部自由度に帰属されることが多いが、起源が不詳な緩和モードも存在する。

ガラス主緩和がエージングにどう影響されるかを議論した先行研究が多数存在する(例えば、文献[2]にまとめられている)が、副緩和へのエージングの影響は詳細に調べられていない。本研究はガラス副緩和がエージングから受ける影響を調べることを大目的とする。筆者らはこれまでに、エージングが粘弾性測定で観測される副緩和へ及ぼす影響を報告した[3]。副緩和に対するエージングの影響を多角的に調べるため、今回は陽電

子消滅法を用いてエージングによる構造変化に着目する。陽電子消滅測定は自由体積空孔(分子鎖中の隙間)の大きさを評価することが可能である。そこで本発表では、エージングによるガラス構造の変化を陽電子消滅測定で調べるとともに、これまでの粘弾性測定と比較することで、ガラス状態における高分子の局所的な運動について議論する。

2. 実験方法

試料準備

市販のアタクチックポリスチレン(PS)($M_w = 186$ kg/mol, $M_w/M_n = 1.80$, $T_g = 103.7$ °C, Aldrich)を用いた。厚さ 0.5 mm のスペーサーを用いて、200 °C, 15 MPa で 10 分間プレスした後に氷水で約 0 °C まで急冷した。この状態をエージングが無い状態とする。その後、真空オーブンをを用いて 90 °C で 1 または 10 時間保持してエージングした。エージング終了後は試料を再度氷水で約 0 °C まで急冷し、測定時まで約 -20 °C で保持した。

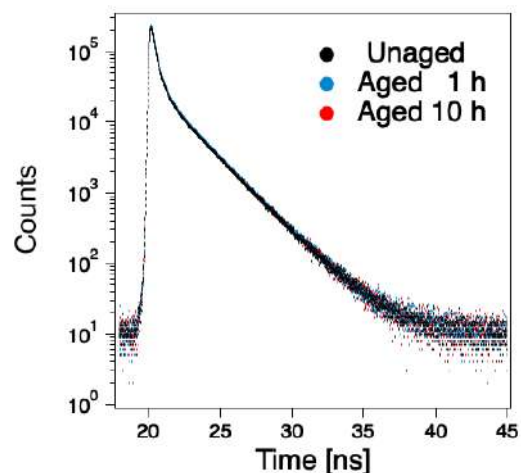


Fig. 1 Positron lifetime spectra of PS aged under various conditions.

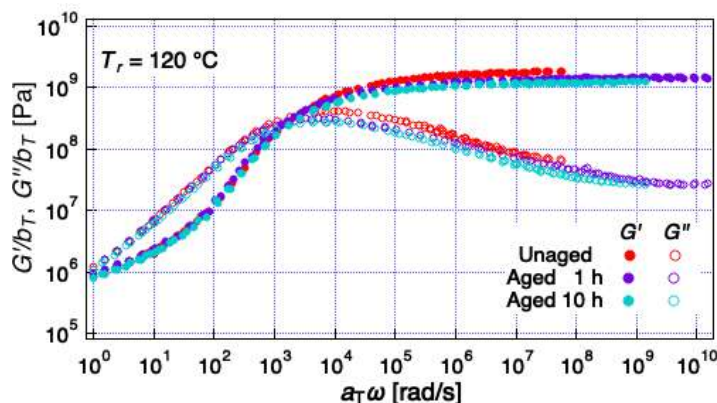


Fig. 2 Master curves of G' , G'' for unaged and 10h-aged PS samples. The reference temperature is 120 °C[3].

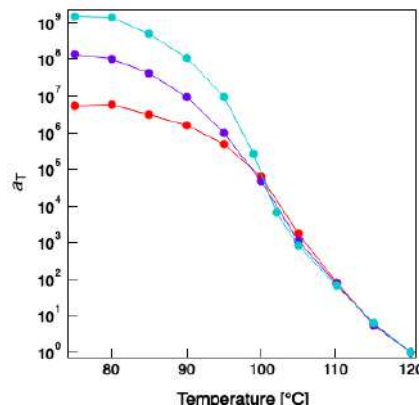


Fig. 3 Viscoelastic horizontal shift factor a_T for unaged, 1h-aged and 10h-aged PS samples[3].

陽電子消滅測定

陽電子線源である ^{22}Na を PS 試料で挟んで行う、いわゆるバルク測定を行なった。試料に打ち込まれた陽電子は、試料中の電子と結合してポジトロニウムを形成する。PS に打ち込んだ陽電子の寿命を測定した。陽電子の消滅過程において長寿命成分である o -ポジトロニウムの寿命(τ [ns])と自由体積空孔半径(R [nm])の関係は以下の半経験式(Tao-Eldrup 式[3])で記述される。

$$\tau = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right) \right]^{-1}$$

ここで $\Delta R = 0.166$ nm である。得られた寿命データからソフトウェア PALS fit3[4]を用いて τ を算出し、Tao-Eldrup 式から R を求めた。

3. 結果および考察

Fig. 1 に種々の条件でエージングした PS 試料における陽電子寿命スペクトルを示す。陽電子の寿命はエージングによって大きく変化しないことが分かる。スペクトルから o -ポジトロニウムの寿命を取り出し、Tao-Eldrup 式を用いて自由体積空孔半径 R を求めた結果、 R の値は約 0.29 nm でおおよそ一定になった。C-C 単結合の長さが約 0.15 nm であることを考慮すると、自由体積空孔は分子鎖中の局所的な化学構造と同等の空間スケールであると分かる。また、エージングが自由体積空孔の大きさに対して有意な変化を与えなかったことから、エージングはパッキング構造に与えた影響は小さいことが分かる。

Fig. 2 に陽電子消滅測定と同条件でエージングした PS 試料の G' および G'' マスターカーブを示す[3]。マスターカーブの形状はエージングの有

無で大きく変化しなかった。また Fig. 3 に各マスターカーブのシフトファクター a_T を示す[3]。エージングによりガラス域における a_T の温度依存性が変化しており、エージング時間が長くなるほど増加する傾向が見られた。粘弾性データは応力相関を見ており、主鎖や側鎖の協同的運動を反映する。したがって Fig. 2 および Fig. 3 の結果をまとめると、エージングによって協同運動性の様式は大きく変化しないものの、応力の相関領域が大きくなったことが示唆される。陽電子消滅の結果と合わせて考えると、エージングはサブナノスケールの構造を変化させないが、より大きな領域にはたらく応力相関を強くさせると解釈できる。

4. 結言

ガラス副緩和がエージングから受ける影響を調べるため、エージングによるガラスの構造変化に着目し、種々の条件でエージングした PS 試料に対して陽電子消滅測定を行なった。測定の結果、最大 10 時間のエージング時間で自由体積空孔に有意な差は見られなかった。この結果は、エージングがパッキング構造に与える影響は小さいことを示している。

参考文献

- [1] A. J. Kovacs, J. J. Aklonis, J. M. Hutchinson, A. A. Ramos., *J. Polym. Sci. :Phys. Ed.*, 17, 1097 (1979).
- [2] D. Cangialosi et al., *Soft Matter*, 9, 8619 (2013).
- [3] 市川千陽, 石田崇人, 土肥侑也, 畝山多加志, 増淵雄一, 第 70 回レオロジー討論会要旨集, P06 (2022).
- [4] M. Eldrup et al., *Chem. Phys.*, 63, 51 (1981).
- [5] Olsen J. V. et al. *AIP Conf. Proc.*, 2182, 04005 (2019).

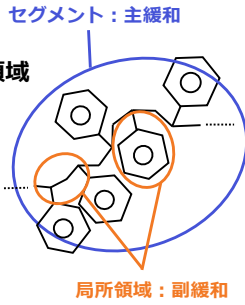
陽電子消滅測定を用いたPSガラスの自由体積空孔に対するエージングの効果の評価

○市川千陽, 石田崇人, 土肥侑也, 畝山多加志, 増淵雄一, 萩原英昭* (名大院工, *産総研)

背景

○高分子ガラスの緩和過程

- ・主緩和 セグメントの運動に起因
- ・副緩和 セグメントより小さな局所領域の種々の運動に起因



○高分子ガラスのエージング

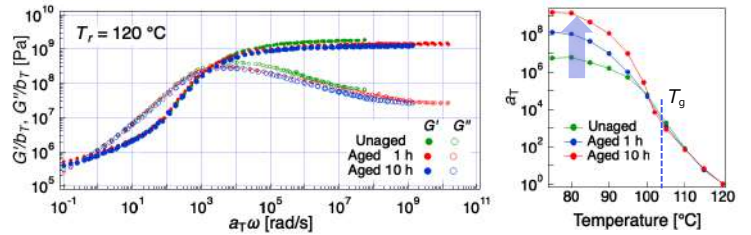
ガラス転移温度 T_g 以下の熱履歴が各種の緩和に影響を与える現象[1]

- 主緩和：広く調べられている[2]
- 副緩和：詳細に調べられていない

大目的 基礎物性がよく知られたポリスチレンを対象に副緩和がエージングから受ける影響を調べる

○エージングしたポリスチレン試料の粘弾性測定

副緩和の温度依存性がエージングにより変化したことを報告[3]



▶ ダイナミクスの変化を構造の観点から議論できないか？

本研究の目的 局所構造がエージングから受ける影響を調べる

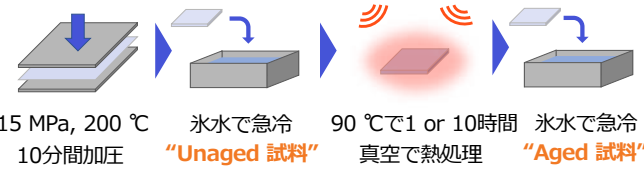
手段 陽電子消滅測定を用いて自由体積空孔の大きさを評価 (高分子鎖中の隙間)

実験方法

○試料 アタクチックポリスチレン (Aldrich)

分子量： $M_w = 186 \text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 1.80$ (GPC測定)
ガラス転移温度： $104 \text{ }^\circ\text{C}$ (DSC測定)

高温で加圧成形して熱処理

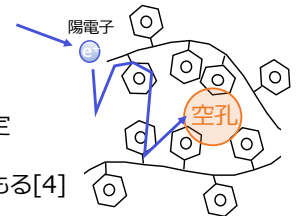


○陽電子消滅測定の原理

陽電子を試料に打ち込む

試料中の電子と対消滅するまでの時間を測定

時間分布から自由体積空孔の大きさを見積もる[4]

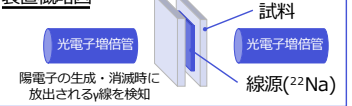


○測定条件

- ・温度：室温
- ・陽電子線源： ^{22}Na
- ・時間分解能：0.10 ns

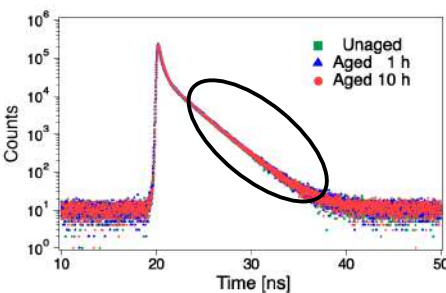
※産総研つくばセンターで測定を実施

装置概略図



結果

○陽電子消滅スペクトル



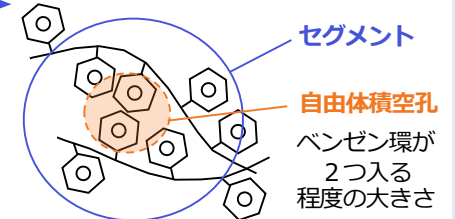
試料条件によらずスペクトルはほぼ一致

1. 直線部分をソフトウェア[5]でフィッティング傾きから陽電子消滅の特徴的な時定数 τ [ns] を算出
2. 半経験式[4]で自由体積空孔半径 r [nm] を算出

$$\tau = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{r}{r + 0.166} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi r}{r + 0.166} \right) \right]^{-1}$$

○自由体積空孔半径 r

試料条件によらず約0.29 [nm]程度
▶ C-C単結合の約2倍の大きさ
セグメントより小さな局所領域



考察

陽電子消滅測定

自由体積空孔半径はエージングの影響を受けない
局所構造はエージングによって変化しないと解釈可能

粘弾性測定[3]

副緩和がみられる T_g 以下の温度域でシフトファクター a_T の挙動が変化
協同的に運動する領域が拡大した結果、運動性が低下した可能性

両者の結果を統合

エージングは局所構造を変化させない



自由体積空孔より大きなスケールで運動性が変化し副緩和に影響

結論 今回のエージング条件ではポリスチレンガラスの自由体積空孔の大きさはエージングの影響を受けない

エージングしたポリスチレンガラスの赤外吸収の温度依存性

(名大院工) ○市川千陽、石田崇人、土肥侑也、畝山多加志、増淵雄一

Temperature Dependence of Infrared Absorption of Aged Polystyrene Glass

○C. Ichikawa, T. Ishida, Y. Doi, T. Uneyama and Y. Masubuchi

Graduate School of Engineering, Nagoya University

ABSTRACT

We investigated the effects of aging on relaxations and vibrations of polystyrene (PS) glass by infrared spectroscopy and rheological measurements. Infrared spectra were not sensitive to the aging of PS glass irrespective of measurement temperature. In contrast, viscoelastic shift factor was largely affected by the aging. We speculate that the atomic scale structures and their dynamics are almost not affected by the aging, and only the segment-scale collective dynamics is strongly affected.

1. 緒言

ガラス転移温度 T_g より低い温度で長時間静置されたガラス形成物質は種々の物性が経時変化する[1]。この現象をエージングと呼ぶ。エージングは一種の構造緩和であると考えられているが、詳細は未だ明らかでない。

高分子ガラスにみられる緩和は大きく主緩和と副緩和に分けられる。主緩和は高分子のセグメント運動に起因するモードである。副緩和は主緩和より速い緩和モードの総称であり、高分子の場合には主鎖や側鎖の内部自由度に帰属されることが多いが、起源が不詳な緩和モードも存在する。これらの緩和過程はエージングの影響を受けることが一般に知られている。ガラス主緩和がエージングにどう影響されるかを議論した先行研究が多く存在する(例えば、総説[2])が、副緩和がエージングにどう影響されるかは詳細に調べられていない。そこで我々はガラス副緩和がエージングから受ける影響を調べることを大目的とする。筆者らはこれまでに、エージングがポリスチレン(PS)ガラスの粘弾性測定で観測される副緩和へ及ぼす影響を報告した[3]。

今回は赤外分光測定を用いてエージングが PS 分子の分子振動状態に与える影響に着目し、室温と T_g 近傍での挙動を調べた。また、得られた結果を粘弾性データと比較することで、ガラス状態における高分子の局所領域における構造や運動について議論する。

2. 実験方法

試料作製

試料はアタクチック PS(Sigma-Aldrich)を用いた。試料に含まれる添加物を取り除くため、THFで溶解させたのちにメタノール中で再沈殿させた。回収した沈殿物は 70 °C の真空下で 3 日間乾燥させた。DSC 測定の結果、試料の T_g は 104.8 °C であった。また GPC 測定の結果、分子量は $M_w = 182$ kg/mol, $M_w/M_n = 1.41$ であった。

200 °C, 15 MPa で試料を 10 分間プレスした後、氷水で急冷し、厚さ約 0.5 mm のシート状試料を作製した。この状態を unaged と呼称する。その後、90 °C の真空下で 10 時間加熱し、再度氷水で急冷し、測定時まで約 -20 °C で保存した。この状態を aged 10 h と呼称する。

赤外分光測定

FT-IR 分光計 iS10 (Thermo Fisher Scientific) と 1 回反射 ATR アクセサリ (Smart iTX, ダイヤモンドクリスタル) を用いた。ヒーターを用いた自作温度調整装置で温度を一定に保った。分解能は 1 cm⁻¹ とした

線形粘弾性測定

回転レオメーター DHR2 (TA Instruments) にねじり治具を設置し、温度 75~110 °C (低温側から測定した)、角周波数 $\omega = 0.1\sim 10$ rad/s、ひずみ 0.1 %、窒素雰囲気下で貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' を測定した。

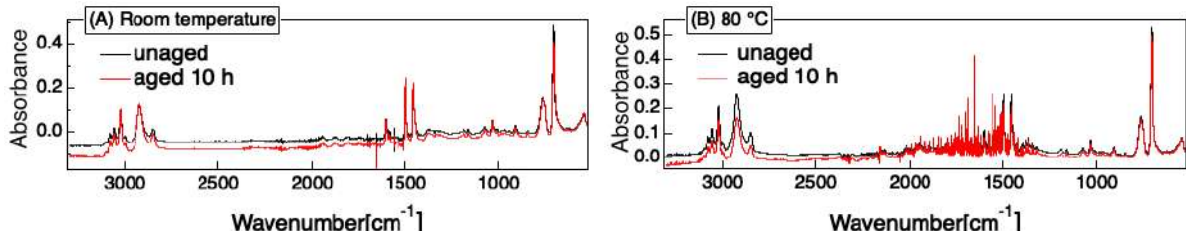


Fig. 1 IR spectra for unaged and 10h-aged PS samples measured at (A) room temperature

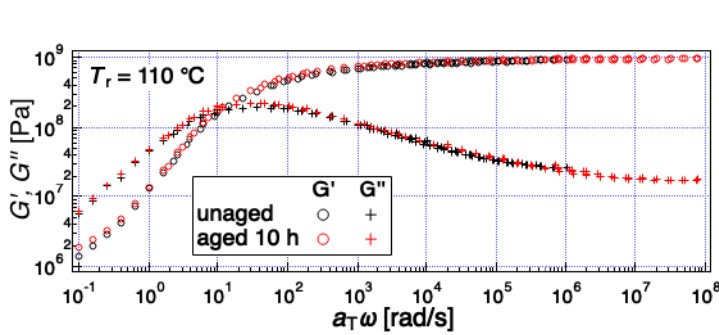


Fig. 2 Master curves of G' and G'' for unaged and 10h-aged PS samples. The reference temperature is 110 °C.

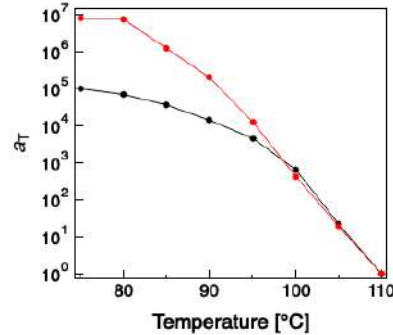


Fig. 3 Viscoelastic horizontal shift factor a_T for unaged and 10h-aged PS samples.

3. 結果および考察

Fig. 1 に室温 (A) と 80°C (B) で測定した unaged, aged 10 h 試料の赤外吸収スペクトルを示す。なおこれらのスペクトルには ATR 補正をかけている。それぞれの測定温度でポリスチレンの主要なピークにエージングによる影響は認められなかった。したがってエージングの有無で PS の振動状態にほとんど変化はなく、官能基や化学結合程度のスケールでは PS の構造や運動はほぼ変化していないと言える。

Fig. 2 に unaged および aged 10 h 試料の G' および G'' マスターカーブを示す。エージングの有無でマスターカーブの形状自体に大きな変化はみられなかった。この結果は、測定した温度範囲では緩和様式はエージングの影響を受けないことを示している。また Fig. 3 にそれぞれのマスターカーブのシフトファクター a_T を示す。 T_g 以下の温度域において a_T がエージングによって増加していることが分かる。粘弾性緩和は応力の相関であり、主鎖や側鎖の協同運動を反映する。したがって Fig. 2 および Fig. 3 の結果から、協同運動性の様式はエージングの影響を受けないものの、応力の相関距離がエージングによって大きくなったことが示唆される。

以上のことから、分子の振動状態といった局所領域ではエージングによる変化は測定温度によらず検知できないほど微小だが、そういった

変化が積み重なることで協同運動する原子団のスケールではエージングの影響をあらわに受けるようになると思われる。

4. 結言

高分子ガラスの副緩和がエージングから受ける影響を調べるため、エージングした PS 試料に対して IR 測定と線形粘弾性測定を行い、両者の結果を比較した。

赤外分光測定の結果、 T_g 近傍の測定であっても 10 時間のエージングで分子の振動状態に有意な差は見られなかった。一方、粘弾性測定ではシフト因子がエージングによって大きく変わった。これらの結果から、PS は官能基や化学結合程度のスケールの構造や運動はエージングの影響をほぼ受けず、より大きく協同的なセグメントスケールの運動のみがエージングの影響を強く受けていると言える。

参考文献

- [1] A. J. Kovacs, J. J. Aklonis, J. M. Hutchinson, A. A. Ramos., *J. Polym. Sci. :Phys. Ed.*, 17, 1097 (1979).
- [2] D. Cangialosi et al., *Soft Matter*, 9, 8619 (2013).
- [3] 市川千陽, 石田崇人, 土肥侑也, 畝山多加志, 増淵雄一, 第 70 回レオロジー討論会要旨集, P06 (2022).

エージングしたポリスチレンガラスの赤外吸収の温度依存性

○市川千陽, 石田崇人, 土肥侑也, 畝山多加志, 増淵雄一 (名大院工)

背景：高分子ガラスのエージング

高分子ガラスの物性(粘弾性, 体積, 破壊耐性など)は時間とともに変化

- ▶ T_g 以下で化学変化を伴わない構造緩和が発生することに起因[1]
- ただし、分子論的にどのような現象が起こっているかは未詳

目的

エージングが高分子ガラスの運動性と構造に与える影響を調べる

方針

基礎物性がよく知られたポリスチレン(PS)を対象とする

赤外分光測定

線形粘弾性測定

分子振動を評価

応力相関を評価

副次的にミクロスケールの原子のパッキング状態を分析可能

メソスケールの分子の協同運動性を分析可能

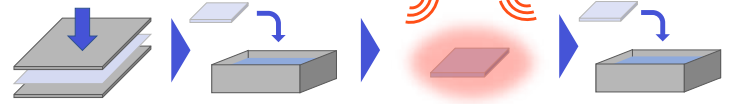
上記測定を組み合わせ、異なる空間スケールで多角的に分析

実験方法

試料 アタクチックポリスチレン (Aldrich製)

- ◇ THFに溶解させ、メタノール中で再沈殿
- ◇ 分子量: $M_w = 182 \text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 1.41$ (GPC測定)
- ◇ ガラス転移温度: $104.8 \text{ }^\circ\text{C}$ (DSC測定)

高温で加圧成形して熱処理



15 MPa, 200 °C

10分間加圧

氷水で急冷

“Unaged 試料”

90 °Cで10 or 100時間

真空中で熱処理

氷水で急冷

“Aged 試料”

線形粘弾性測定

装置: DHR-2 (TA Instruments) + ねじり治具

試料サイズ: 40 mm × 10 mm × 0.5 mm 周波数: 0.1~10 rad/s
ひずみ: 0.1 % 温度: 75 → 110 °C (5 °C毎に測定)

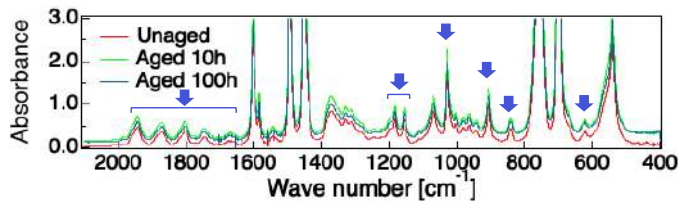
赤外分光測定(透過法)

装置: iS10 (Thermo Fisher Scientific) + 自作温度調整装置
分解能: 1 cm^{-1} 積算数: 256回 温度: 75, 110 °C

結果・考察

赤外分光スペクトル

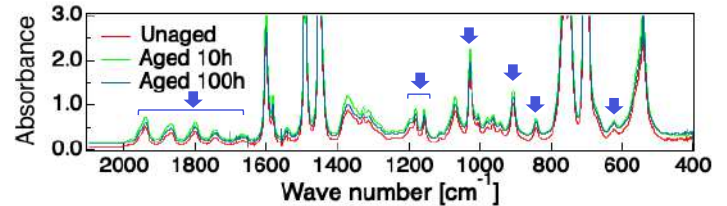
◇ 75 °C (エージングが起こっている状態)



ポリスチレンに特徴的なフェニル基の面外/面内振動由来のピーク[2] (グラフ矢印部)はエージングによる目立った変化を示さない

ポリスチレンのミクロスケールの運動性・構造はエージングの影響を受けづらい

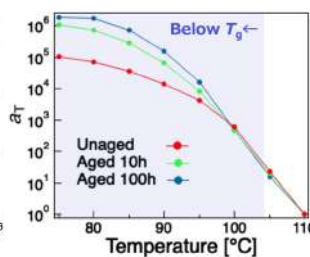
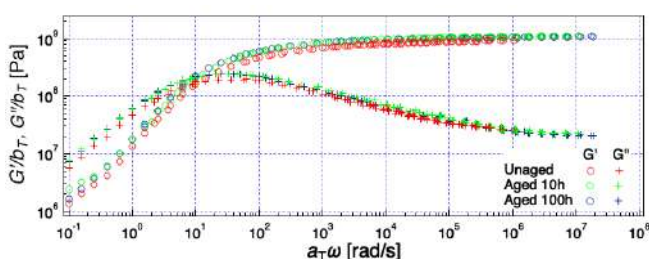
◇ 110 °C (エージングの効果が消えた状態)



75 °Cのスペクトルとおおよそ一致

エージングの有無がスペクトルに影響しないことがこの結果からも分かる

粘弾性マスターカーブ・シフトファクター a_T (基準110 °C)



- ◇ マスターカーブの形状に大きな変化無し → 緩和の様式はエージングの影響無し
- ◇ T_g 以下でエージングの進行に伴い a_T 増大 → 系の緩和時間・粘度の増大と対応か (溶融状態と同様であることを仮定)

エージングが与える影響の有無を空間スケールで整理

スケール	観測対象	
	運動性	構造
メソ (10~nm)	粘弾性緩和: 影響あり 誘電緩和[3]: 影響なし	N/A
ミクロ (~10 nm)	赤外分光: 影響なし	陽電子消滅[4]: 影響なし

粘弾性緩和のみにエージングが露わに影響

- ▶ エージングによってモノマー間で協同的に運動するセグメントの移動度[5]が低下

この協同的な運動は官能基程度の大きさでは発現しない

結論 エージングはPSガラスの分子振動状態には影響せず、協同的な応力緩和挙動に影響する

[1] A. J. Kovacs et al., J. Polym. Sci. :Phys. Ed., 17, 1097 (1979). [2] C. Y. Liang et al., J. of Polym. Sci., 27, 115, 241(1958). [3]市川千陽ら, 第70回レオロジー討論会要旨集, P06 (2022). [4]市川千陽ら, 日本レオロジー学会第50回記念年会, P16 (2023). [5] L. C. E. Struik, Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials, Elsevier(1978)

エージングしたポリスチレンガラスの赤外吸収の温度依存性

(名大院工) ○市川千陽、石田崇人、土肥侑也、畝山多加志、増淵雄一

諸言

高分子ガラスにみられる緩和は大きく主緩和と副緩和に分けられる。主緩和は高分子のセグメント運動に起因するモードである。副緩和は主緩和より速い緩和モードの総称であり、高分子の場合は主鎖や側鎖の内部自由度に帰属されることが多い。これらの緩和過程はエージング（ガラス転移温度 T_g より低い温度でガラス形成物質の種々の物性が経時変化する現象[1]）の影響を受けることが一般に知られている。ガラス主緩和がエージングにどう影響されるかを議論した先行研究が多く存在する（総説[2]など）が、副緩和がエージングにどう影響されるかは詳細に調べられていない。そこで我々はガラス副緩和がエージングから受ける影響を調べることを大目的とする。筆者らはこれまでに、エージングがポリスチレン(PS)ガラスの粘弾性測定で観測される副緩和へ及ぼす影響を報告した[3]。

今回は赤外分光測定を用いてエージングが PS 分子の分子振動状態に与える影響に着目し、室温と T_g 近傍での挙動を調べた。得られた結果から、ガラス状態における高分子の局所領域における構造や運動について議論する。

実験方法

アタクチック PS (Sigma-Aldrich)を再沈殿させたものを試料に用いた。試料の T_g は 104.8 °Cであった (DSC 測定)。また分子量は $M_w = 182 \text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 1.41$ であった (GPC 測定)。200 °C, 15 MPa で試料を 10 分間プレスした後に氷水で急冷し、厚さ約 0.5 mm のシート状試料を作製した。その後、90 °C の真空下で 10 時間加熱し、再度氷水で急冷した。測定には FT-IR 分光計 iS10 (Thermo Fisher Scientific) と 1 回反射 ATR アクセサリ (Smart iTX, ダイヤモンドクリスタル) を用いた。ヒーターを用いた自作温度調整装置で温度を一定に保った。分解能は 1 cm^{-1} とした

結果および考察

Fig. 1 に (A) 室温と (B) 80 °C で測定した unaged, aged 10 h 試料の赤外吸収スペクトルを示す。なおこれらのスペクトルには ATR 補正をかけている。それぞれの測定温度でポリスチレンの主要なピークにエージングによる影響は認められなかった。したがってエージングの有無で PS の振動状態にほとんど変化はなく、官能基や化学結合程度のスケールでは PS の構造や運動はほぼ変化していないと言える。この結果と先に報告した粘弾性測定の結果[3]を比較して考察する。副緩和領域におけるシフト因子がエージングによって大きく変化した。このことから PS は官能基や化学結合程度のスケールの構造や運動はエージングの影響をほぼ受けず、より大きく協同的なセグメントスケールの運動のみがエージングの影響を強く受けていると言える。

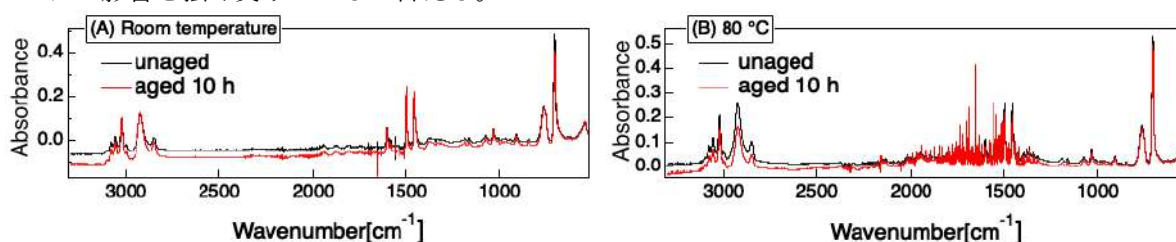


Fig. 1 IR spectra for unaged and 10h-aged PS samples measured at (A) room temperature (B) 80 °C.

参考文献

- [1] A. J. Kovacs, J. J. Aklonis, J. M. Hutchinson, A. A. Ramos., *J. Polym. Sci. :Phys. Ed.*, 17, 1097 (1979). [2] D. Cangialosi et al., *Soft Matter*, 9, 8619 (2013). [3] 市川千陽, 石田崇人, 土肥侑也, 畝山多加志, 増淵雄一, 第 70 回レオロジー討論会要旨集, P06 (2022).

Temperature Dependence of Infrared Absorption of Aged Polystyrene Glass

Chiharu Ichikawa, Takato Ishida, Yuya Doi, Takashi Uneyama and Yuichi Masubuchi (Graduate School of Engineering Nagoya University, Furo-tyo, Chikusa-ku Nagoya-shi Aichi 464-8603, Japan)

Tel: +81-(0)52-788-6076, E-mail: ichikawa.chiharu.d2@s.mail.nagoya-u.ac.jp

The effect of viscoelastic relaxation on aging of polystyrene glass with a bimodal molecular weight distribution

Chiharu Ichikawa*, Takato Ishida, Yuya Doi, Takashi Uneyama and Yuichi Masubuchi

Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya 464-8603, Japan

*E-mail: ichikawa.chiharu.d2@s.mail.nagoya-u.ac.jp

1. Introduction

At temperatures below the glass transition temperature T_g , the physical properties of polymer glasses (viscoelasticity, specific volume, etc.) change in time. This phenomenon is known as aging [1]. Aging is considered as a kind of structural relaxation, but the details are still unclear. For example, we have previously conducted systematic experiments to investigate the effect of ageing on the dynamics and structure of polystyrene (PS) glass and reported that aging has a significant effect on segmental viscoelastic relaxation [2]. But the mechanism is unknown. Muggli et al. reported that the creep recovery of low molecular weight polyether sulfones with modified end-groups is influenced by aging [3]. The molecular weight dependence of T_g [4] also suggests the effect of end groups. Motivated by the earlier studies, we investigate the effect of end-groups on aging of PS glasses with a bimodal molecular weight distribution.

2. Experimental method

Commercially available PS (Sigma Aldrich) was reprecipitated ($M_w = 182$ kg/mol, $M_w/M_n = 1.41$ and $T_g = 105.9$ °C) and mixed with 1 wt% of low molecular weight PS (Shodex standard PS, $M_p = 2.97$ kg/mol), which was dissolved in benzene. The solution was freeze-dried in a vacuum oven. The recovered sample was pressure-molded at 200 °C, 10 MPa for 10 min to a film with a thickness of 0.5 mm ($T_g = 103.7$ °C). The moulded film was heated at $T_g - 16$ °C for 10 hours to prepare aged samples. The linear viscoelasticity was measured using a rotational rheometer DHR-2 (TA Instruments). Measured temperature was ranged from $T_g - 31$ °C to $T_g + 4$ °C, strain was 0.1 % and frequency was from 0.1 rad/s to 10 rad/s. Based on the time-temperature superposition principle (tTS), the experimental data were superimposed to obtain a master curve. For comparison, the viscoelasticity of unimodal PS ($M_w = 182$ kg/mol) was measured.

3. Results and discussion

Fig. 1 shows the storage modulus G' and the loss modulus G'' master curves for the PS samples with the bimodal molecular weight distribution. The tTS hold both for unaged and aged samples. The shape of the master curves themselves did not change significantly for each sample. This result indicates that the relaxation mode is not affected by the aging. Fig. 2 shows the horizontal shift factor a_T of the respective master curves. In the temperature range below T_g , a_T increased (1) as the aging proceeds and (2) when low molecular weight PS is added. These results imply that the degree of aging and the addition of low molecular weight PS have similar effects on viscoelastic relaxation, suggesting that aging can be related with changes in the end-group density.

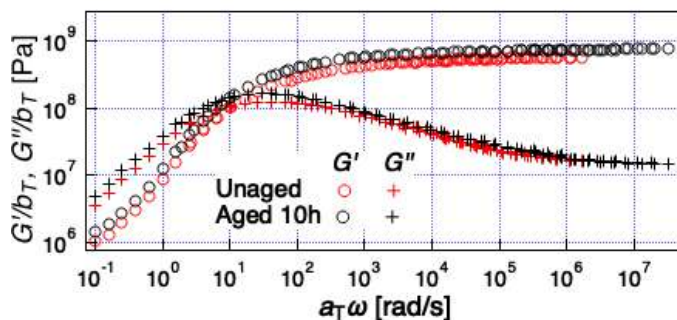


Fig.1 Master curves of G' and G'' for unaged and 10h-aged PS samples (182 k+2.97 k). The reference temperature is $T_g + 4$ °C

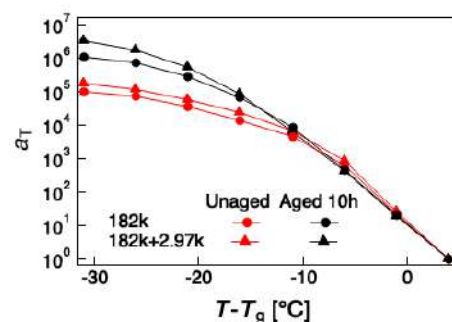


Fig.2 Horizontal viscoelastic shift factors a_T against temperature for unaged and 10h-aged PS samples (182 k and 182 k+2.97 k)

Keywords: Polymer glass, Aging, Viscoelastic relaxation.

References: [1] A. J. Kovacs, *et al.*, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, 17, 1097 (1979). [2] C. Ichikawa, *et al.*, *Proc. Rheol. Symp., Japan*, 10, P05 (2023). [3] M. W. Muggli, *et al.*, *J. Polym. Sci. Part B*, 41, 22, 2850 (2003). [4] T. G. Fox, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 21, 6, 581 (1950).

The effect of viscoelastic relaxation on aging of polystyrene glass with a bimodal molecular weight distribution

Chiharu Ichikawa, Takato Ishida, Yuya Doi, Takashi Uneyama and Yuichi Masubuchi (Nagoya Univ., Japan)

Introduction : Aging of polymer glass

- Physical properties of polymer glass change in time
 - Viscoelasticity, density, fracture toughness, etc.
 - Slow structural relaxation below glass transition temperature T_g may cause changes of physical properties [1]
- Detailed mechanism under aging is **still unclear**

Our previous study

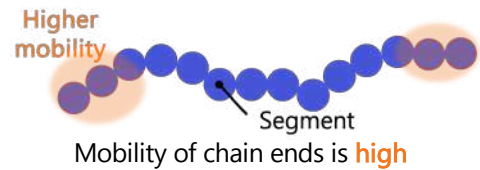
We investigated effects of aging on dynamics and structure of Polystyrene (PS) glass

- Only segmental motion is affected, and **viscoelastic relaxation is largely changed**[2]

Question :

What contribute to change of viscoelastic relaxation?

In this study Focusing on effects of **chain ends** in aging



Hence, many physical properties of polymer glass are significantly **affected by chain ends** (e.g. T_g : Fox-Flory equation[3])

Chain end density may affect aging on polymer glass

Purpose of research :

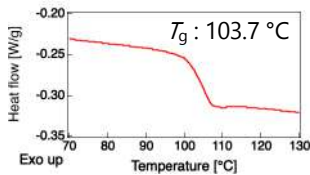
Investigating effect of chain ends on aging of PS glass

Experimental method

Material Dissolve two kinds of PS in benzene → Freeze-dried

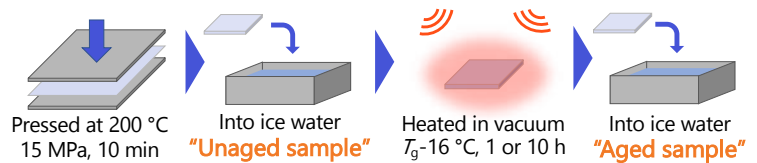
Base Polymer Reprecipitated PS (Sigma Aldrich) M_w : 182 kg/mol, M_w/M_n : 1.41 T_g : 105.9 °C	+	Short chain 1 wt% low M_w PS (Shodex) M_p : 2.97kg/mol T_g : 73.9 °C
--	---	--

Approximately equal number of chain ends



◀ DSC trace of mixed PS sample
Only one glass transition temperature
Sample is well mixed

Pressure molding and heating



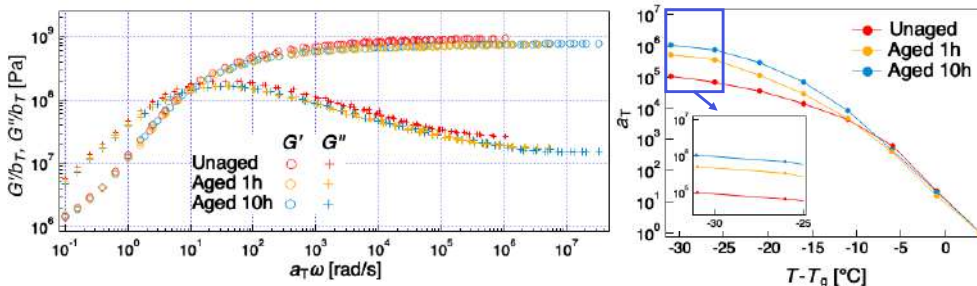
Linear viscoelastic measurement

Equipment : DHR-2 (TA Instruments) + Torsion jig
 Sample size : 40 mm×10 mm×0.5 mm
 Frequency : 0.1~10 rad/s, Strain: 0.1 %
 Temperature: T_g-31 °C → T_g+4 °C

Result and discussion : Master curves of G' and G'' , Shift factor a_T

Time-temperature superposition (tTS) principle holds for all examined glass samples

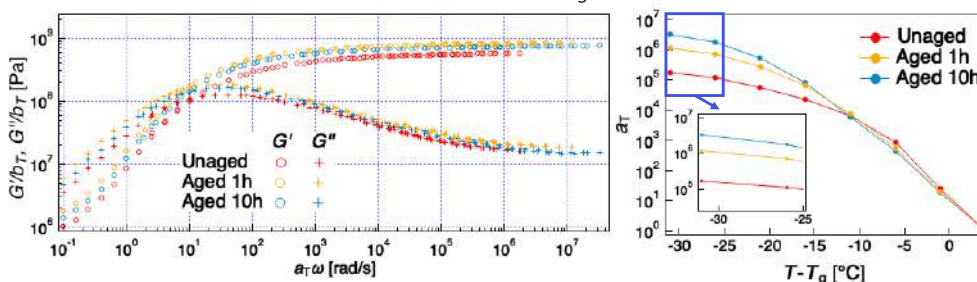
1. Base polymer (Reference temp. T_g+4 °C)



- No significant change in the shape of master curves, but a_T changes by aging
- As aging below T_g proceeds, **a_T at low temperature increases**

May correspond to **increase in relaxation time and viscosity** of system

2. Inclusion of short chain (Reference temp. T_g+4 °C)



- Qualitatively, master curves and a_T show similar behavior as that of base polymer
- Increase in a_T for mixture is more **enhanced than that for base polymer**

Relaxation is accelerated
due to inclusion of chain ends

Conclusion Change of a_T by aging is accelerated in bimodal molecular weight sample