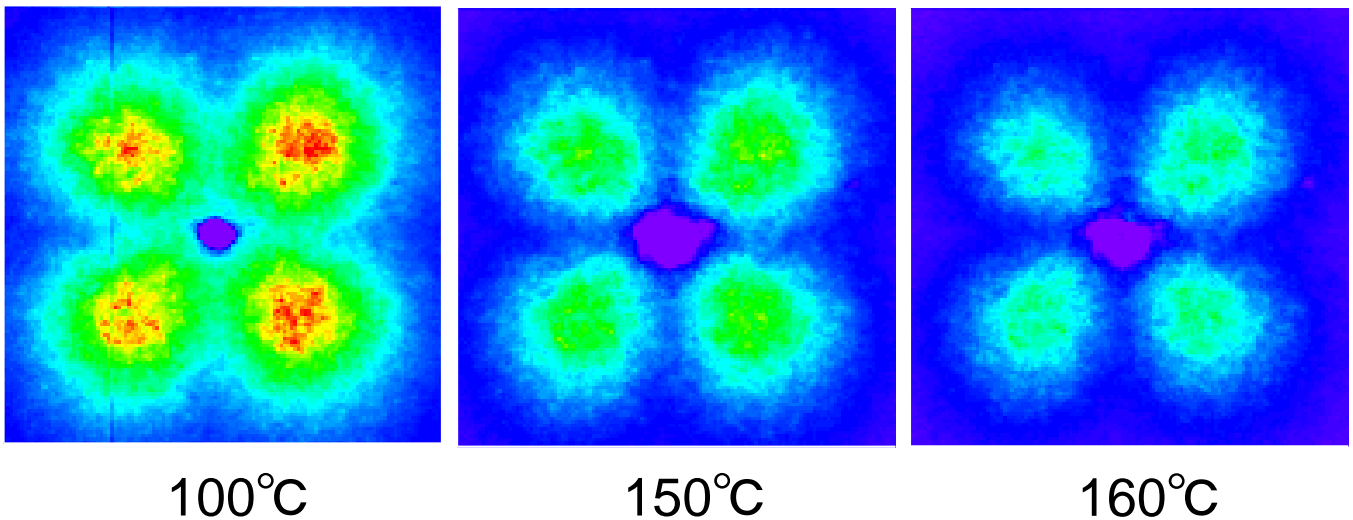


光散乱法を用いた融解挙動の評価

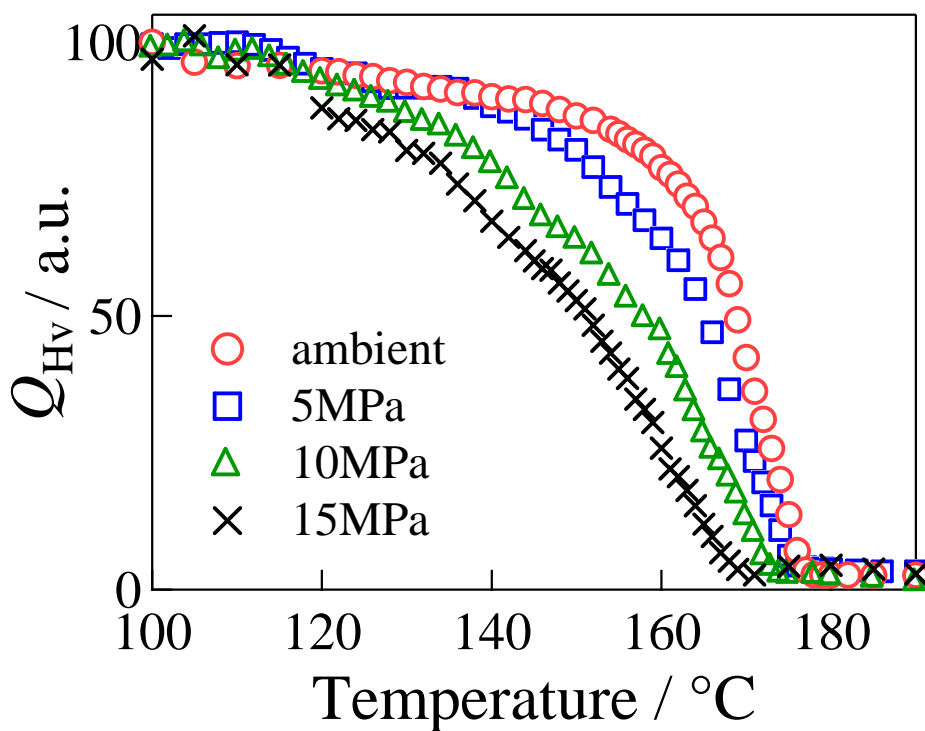
結晶性高分子の結晶領域に超臨界二酸化炭素 (scCO₂) が含浸しないにも関わらず、scCO₂ 雰囲気下でその融点が低下するという現象が見出されています。しかしscCO₂ 雰囲気下における融解挙動の詳細は明らかにされていませんでした。Hv光散乱法を用いることで、scCO₂ 雰囲気下での結晶構造の変化を追跡することができました。ポリフッ化ビニリデン (PVDF) を昇温すると四葉のクローバー状の光散乱像のコントラストが弱まりました。

Hv光散乱像



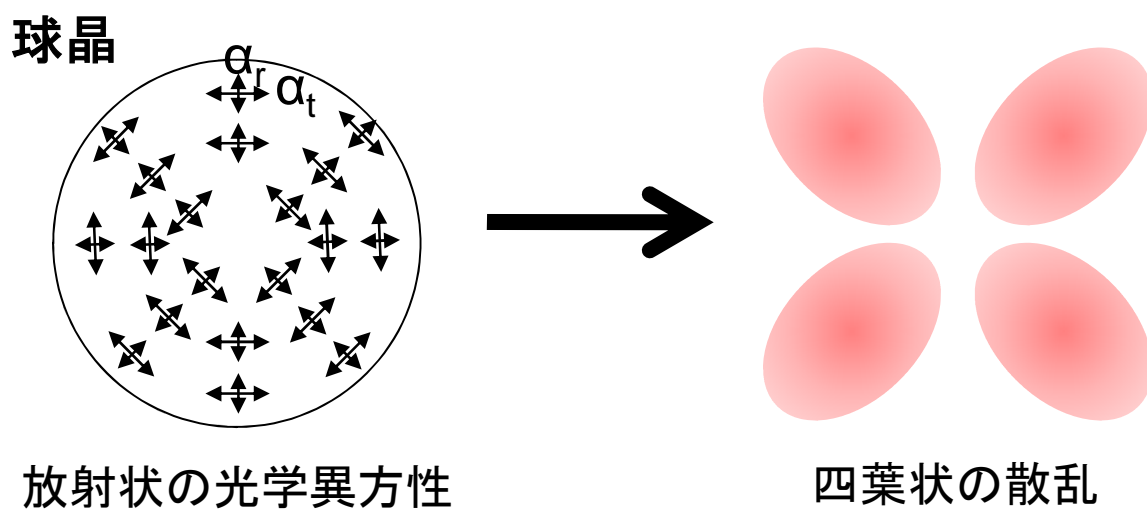
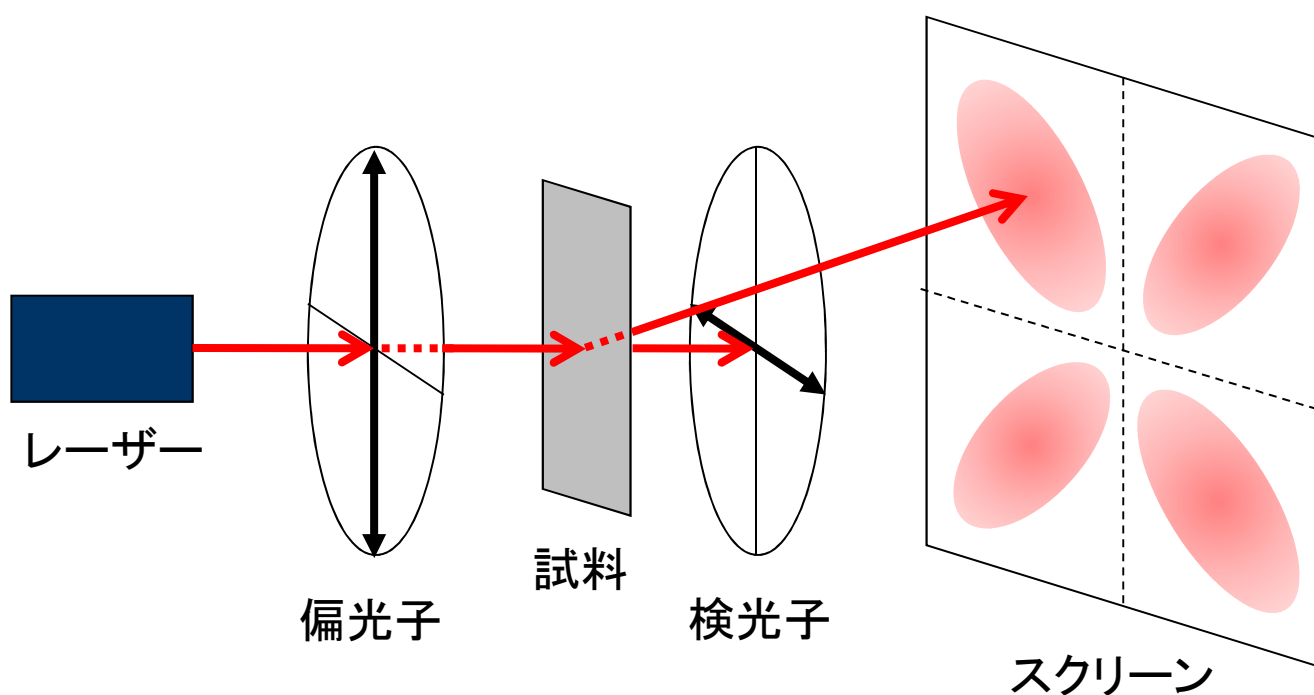
散乱像の変化 = 結晶構造の変化

Hv光散乱像から得られた積分強度(Q_{Hv})の温度依存性から、10MPa以上のCO₂圧力ガス下では低温側から緩やかに融解していることが明らかになりました。



○Hv光散乱法とは○

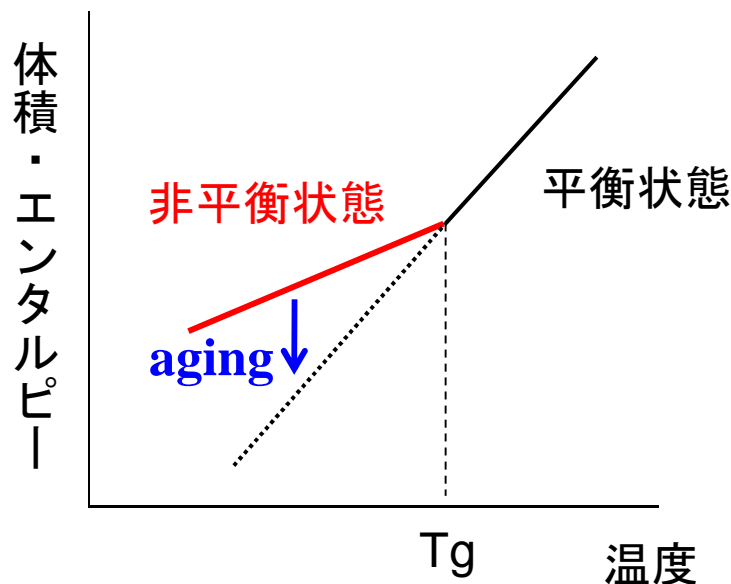
Hv光散乱では、球晶やラメラスタックによる散乱を得ることができます。また、その散乱像は光学異方性によって散乱して、球晶を有する試料においては四葉のクローバー状の散乱像が得られます。



高分子ガラスの不均一構造と physical aging 過程

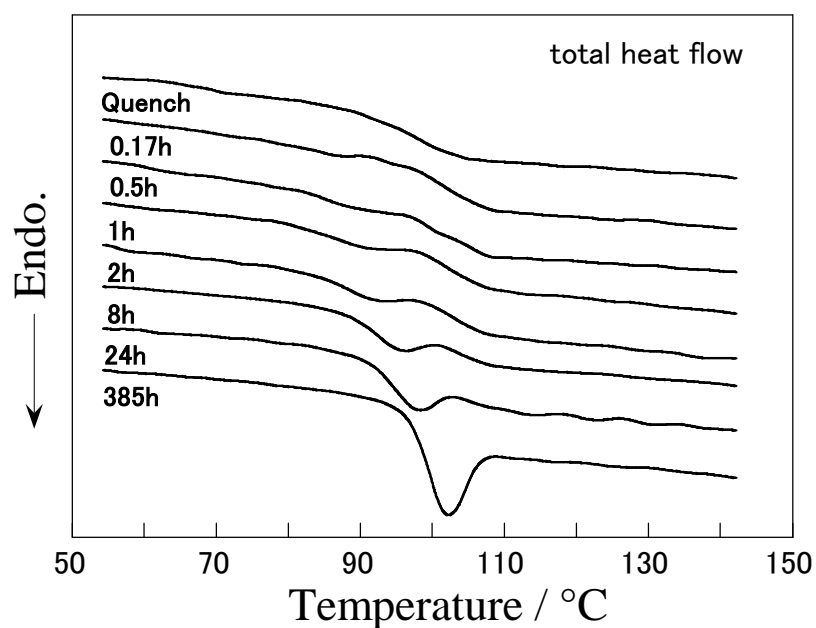
無定形高分子のほとんどは成形された後にガラス転移温度 T_g 以下のガラス状態で、高分子ガラスとして使用されています。高分子ガラスを T_g 近傍で熱処理すると、材料が脆化します。それにより、破断歪み、破断応力や衝撃強さが急激に低下します。

このような物理的変化の要因は高分子ガラスが非平衡状態にあることによります。 T_g 以下で熱処理すると、非平衡状態から平衡状態への緩和が生じて、熱処理時間の増加に伴い体積が減少（緻密化）したりエンタルピーが低下します。この緩和現象は材料の老化現象という意味でphysical agingとよばれています。

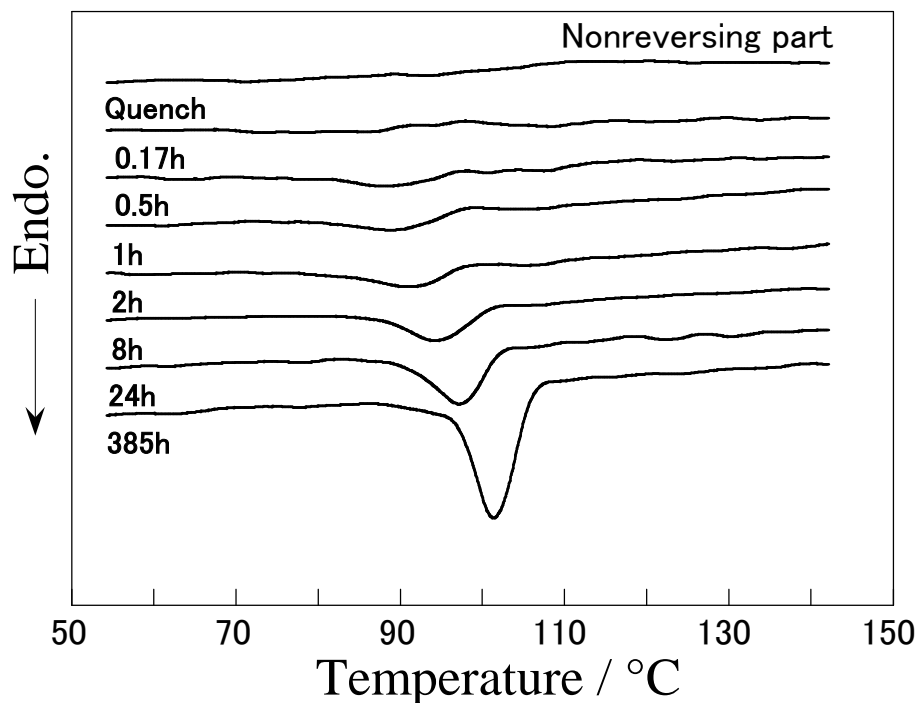


physical agingはaging試料のDSC測定を行い、得られたエンタルピー緩和挙動に基づいて論じることができます。エンタルピー緩和により吸熱ピークが出現して、agingを進行させることで、この吸熱ピークは増大します。

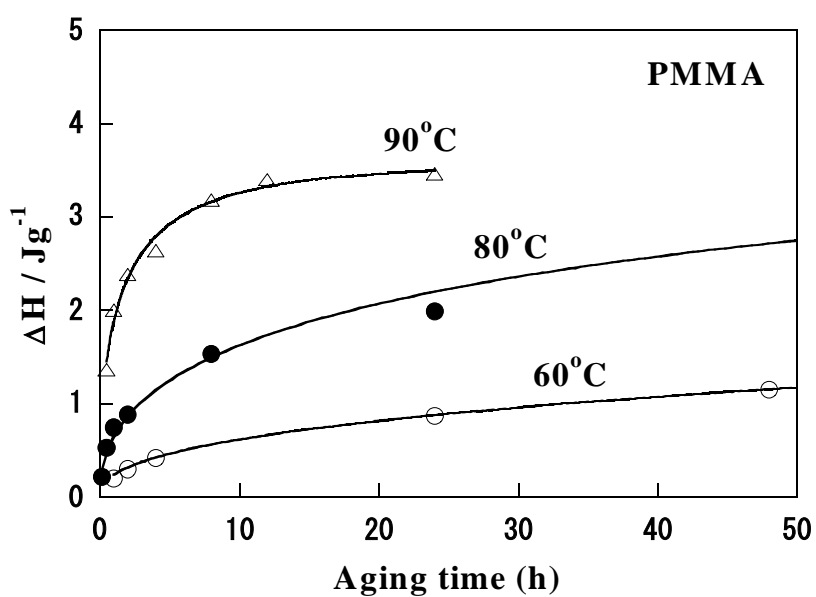
しかしながら、吸熱ピークはガラス転移と重なっているため、吸熱ピークを求めることが困難です。



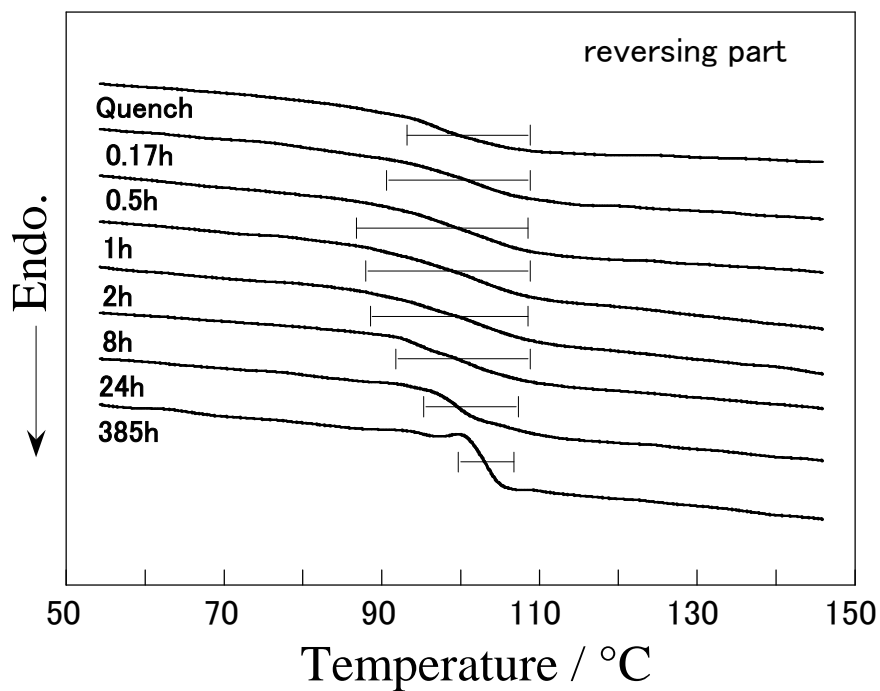
温度変調DSCを用いることで、吸熱ピークとガラス転移の分離評価が可能になります。



分離評価された吸熱ピークの面積をaging時間に対してプロットした結果から、高温ほど(Tgに近い温度ほど)agingが速くなることがわかります。



分離評価されたガラス転移を見ると、aging時間の増加に伴いガラス転移の幅がいったん広がった後で狭くなっていることがわかります。



非晶性高分子においても、サブミクロン次元の相関長を有する密度揺らぎが存在することが知られています。この密度揺らぎの存在により、光電子増倍管型光散乱測定装置を用いた光散乱測定から単調減少の散乱プロファイルが得られます。得られた光散乱プロファイルはDebye-Bueche理論に基づいて解析することで密度ゆらぎの相関長と振幅を評価できます。

physical aging過程の散乱プロファイルの変化を解析することで、physical aging中に密度揺らぎがいったん増大した後に減少することが明らかになりました。このことを考えれば、aging時間の増加に伴いガラス転移の幅がいったん広がった後に狭くなるという現象も理解できます。

