

高分子ガラスで見られるエイジング現象

(立命館大学) 深尾 浩次、田原大輔

(京都工芸繊維大学) 原田彰洋、八尾晴彦、猿山靖夫

【はじめに】 高分子ガラスはガラス転移温度以下でのエイジング過程において様々な構造変化を示し、この変化に対応して多くの物理量の変化が観測される。これらの現象は物理エイジングとして知られており、高分子ガラス、スピングラスなどを含む乱れた系に共通して観測される重要な性質であると考えられている。これまでの研究ではポリメタクリル酸メチル (PMMA) の薄膜において複素電気容量の実部および虚部がともに、等温エイジング過程ではエイジング時間の経過とともに減少することが観測されており、膜厚に依存した記憶効果と若返り効果を示すことが見出されている¹⁾。一方、アタクチックポリスチレン (a-PS) 薄膜においては、複素電気容量実部がエイジング時間とともに増加し、虚部は減少する²⁾。

本講演では、エイジング現象に関連して、1) 誘電率・体積測定を通してのエイジング現象の観測と 2) 温度変調誘電率測定による α 緩和時間の相関の測定についての報告を行う。

【誘電率・体積測定を通してエイジング現象の観測】

エイジング挙動の詳細を調べるために、モデル系として、ポリ 2-クロロスチレン (P2CS) を用いて電気容量測定を行った。この系は側鎖に極性の強い基が付いているが、構造的には a-PS と類似している。このモデル系に対してエイジング過程での複素電気容量の測定を行った。この系では電気容量虚部からは誘電感受率虚部の変化が得られるのに対し、PMMA とは異なり、電気容量実部からは体積変化と誘電感受率実部の変化の双方が得られる。図 1 には複素電気容量実部の温度依存性を様々な周波数に対して示している。左図は高温からの冷却過程の途中で、84.2°C で 30 時間エイジングした後、0°C まで冷却した場合の電気容量実部の参照値からの変化を表している。等温度でのエイジングにより、実部が上昇しているのは、エイジングによる体積の減少、密度の上昇が原因である。しかし、電場の周波数が 100kHz から低下するとともに、特に低周波数領域で、大きな周波数依存性が見られる。これは誘電感受率実部の変化が効いていることを示している。体積変化には周波数依存性はないはずなので、高周波数での値を体積変化による寄与であるとして差し引くと、右図のよう

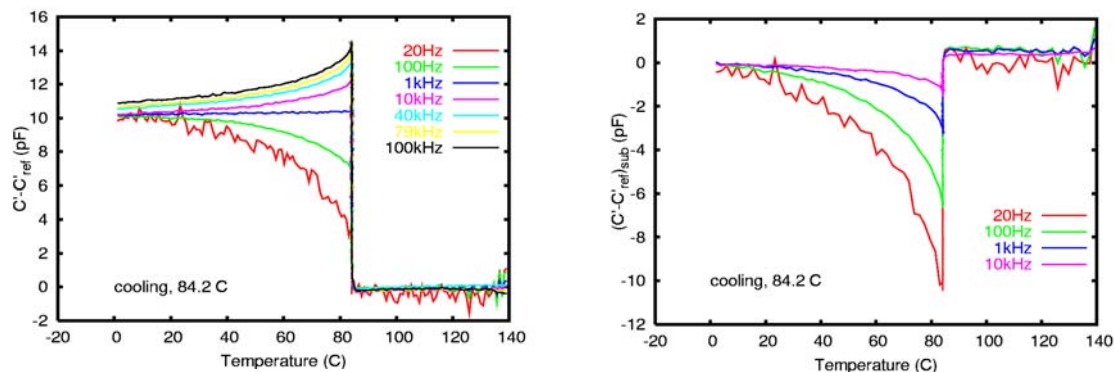


Fig. 1 種々の周波数に対する電気容量実部の参照値からの変化量の温度依存性 (左) 1K/min での降温過程+等温エイジング (30 時間、84.2°C) (右) 体積の寄与を差し引いた後の電気容量実部。

に、誘電感受率実部の温度変化が得られる。等温エイジングにより誘電感受率実部は低下するが、その後の冷却により低温では参照値まで戻り、「若返り効果」が見られる。一方、高い周波数でのデータより、等温エイジング過程で誘起された体積変化は低温にもどうしても保持されたままで、密度の緻密化は低温でもそのまま保持されることがわかる。なお、その後、昇温過程では明確な「記憶効果」が観測される。

【温度変調誘電率測定による α 緩和時間の相関】

等温エイジング過程で観測される誘電率の減少の起源を探るための一つの試みとして、 α 過程（高分子ではセグメント運動）の緩和時間 τ_α の周期的な温度変調に対する応答の測定を行った。階段関数的な温度変化に対して、 τ_α は一般にはある緩和時間 τ_r をかけてはじめての温度での平衡値から変化後の温度での平衡値へと変化することが期待される。この τ_r を実際に観測することが可能であれば、異なる時刻での緩和時間 τ_α の間に相関が存在することになる。 τ_α は双極子の配向ゆらぎの相関関数から評価される量であるので、 τ_r の観測は相関関数の相関を測定していることになる。一方、ガラス状態での等温エイジング過程で誘電率が緩和により減少することは、 τ_α が長時間側へシフトすることが原因の一つであると考えられる。もしそうであるなら、外場として温度の擾乱を加えたことに対して、 α 過程の緩和時間 τ_α がどのように応答するのかを表す τ_r は等温エイジング過程での誘電率の緩和を特徴づける指標になると考えられる。このようなモチベーションで以下のような測定を行った。

用いた試料はポリ酢酸ビニル(PVAc)である。この高分子に対して、周波数 $f_E = 10 \text{ Hz}$ の交流電場を印加し、同時に、試料の温度に対して、周波数 $f_T = 0.1 \text{ Hz}$ の温度変調を加えた。この時、周波数 $f = 10 \text{ Hz}$ と 10.1 Hz での複素電気容量成分を測定した結果が図2(a)と(b)である。簡単な現象論的モデルを仮定することにより、図2(b)の結果から、緩和時間 τ_α の緩和時間である τ_r を評価することが可能である。講演では、このようにして評価した τ_r 、および、その温度依存性について議論したい。

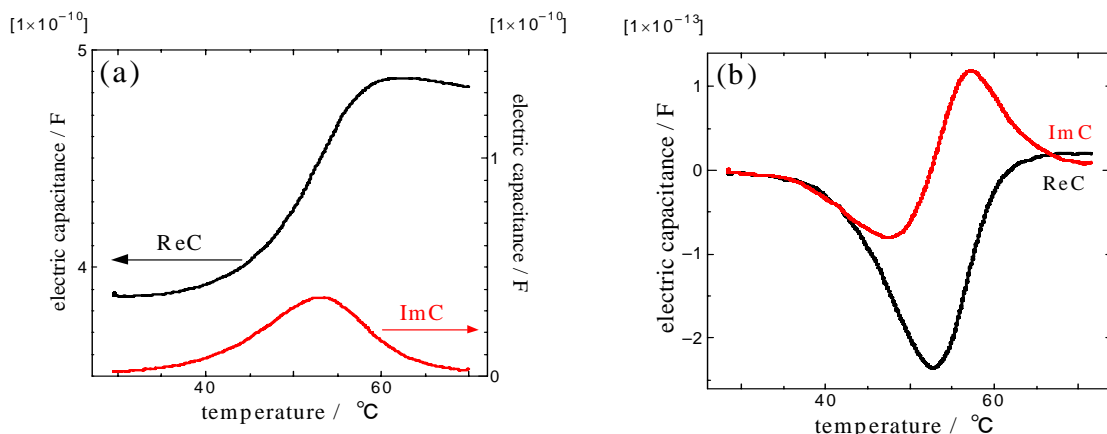


Fig. 2 PVAcに対して温度変調誘電率測定により求めた複素電気容量の温度依存性：周波数 $f_E = 10 \text{ Hz}$ および $f_T = 0.1 \text{ Hz}$ (a) $f = 10 \text{ Hz}$ の成分 (b) $f = 10.1 \text{ Hz}$ の成分.

【参考文献】

- (1) K. Fukao & A. Sakamoto, Phys.Rev.E **71**,041803 (2005).
- (2) K. Fukao & H. Koizumi, Phys.Rev.E**77**,021503 (2008).