

高分子ガラスの非平衡緩和とガラス転移

(立命館大学理工学部) 深尾 浩次

【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、多くの物理量のゆっくりとした変化が観測される。一方、ガラス転移温度以上ではセグメント運動(α 過程)が励起され、特徴的なモードの運動が観測される。これらに関連して、本講演では、1) 高分子超薄膜のエイジング過程での異常性と 2) 高分子積層薄膜のガラス転移ダイナミクスについての報告を行う。

【高分子超薄膜のエイジング過程での異常性】

高分子ガラスの誘電率がガラス転移温度以下での等温エイジング過程においてエイジング時間の経過とともに、減少することが、いくつかの高分子系で観測されている。これは、誘電率が双極子モーメント配向揺らぎに起因していると考え、エイジングにより揺らぎの小さな平衡状態へと変化することに対応していることになる。それに対して、ポリ2クロロスチレンの膜厚 10nm 以下の超薄膜の誘電率虚部がエイジング過程で時間とともに、増加することが観測され、さらに膜厚が低いほど、より大きな変化であることが観測された。エイジング過程における密度の増加に伴って、膜厚の低下が生じ、それにより見かけの誘電率の増加が観測される可能性はあるが、今回の増加量はそのような密度の変化によるものよりも、はるかに大きなものである。誘電緩和によるダイナミクス測定の結果、この誘電率虚部の異常な増大は超薄膜で観測される、 α_1 モードの出現と相関していることが明らかとなった。このプロセスは表面近傍の分子運動性の高い領域の α モードに対応しており、そのような表面効果が誘電率虚部の異常な増加を引き起こしていると考えらる。

【高分子積層薄膜のガラス転移ダイナミクス】

高分子薄膜ではバルクとは異なるガラス転移ダイナミクスが観測される。このような薄膜を積層することにより作製した高分子積層薄膜のガラス転移ダイナミクスを誘電緩和測定と示差熱量測定により調べた。単層膜厚10 nm の超薄膜10層からなる積層薄膜では、水面展開により積層し、ガラス転移温度以下でのアニールを行った直後は単層超薄膜のガラス転移温度よりも低いガラス転移温度が観測された。しかし、ガラス転移温度以上でのアニールにより、バルクのガラス転移挙動を回復することが観測された。このことは、積層薄膜間の界面の相互作用の存在が膜全体としてのガラス転移挙動を支配していることを示唆している。高温でのアニールにより、界面でのコントラストが低下するのに伴って、バルク挙動を回復したと考えられる。このようなアニール過程ので、ガラスダイナミクスの時間発展を α 過程に対応した誘電損失の極大温度 T_α の時間変化として定量化し、その変化率を評価したところ、有効的なアニール温度の低下とともに、より大きな変化率への移行が観測された。ガラス転移温度近傍の十分低温では変化率はゼロに漸近することが期待されるので、この測定結果は変化率が極大になるアニール温度の存在を意味し、高分子鎖の拡散とそれとは逆の温度依存性を示すもう一つの因子との競合により、アニール過程での積層薄膜のガラス転移挙動の変化率が決定されていることになる。

【参考文献】

- (1) D. Tahara and K. Fukao, *Phys. Rev. E* **82**, 051801 (2010)
- (2) K. Fukao et. al., *Eur. Phys. J. Special Topics*, **189**, 165-171 (2010).