

成果概要

高分子ガラスのエイジングダイナミクスを電気容量測定により調べ、エイジング過程での誘電感受率と体積の変化の定量的な分離を行い、エイジングダイナミクスに対する理論的なモデルを提案した。また、高分子積層薄膜のガラス転移ダイナミクスを誘電測定により調べ、アニール条件に応じて、超薄膜でのガラス転移挙動からバルク的なガラス転移挙動まで変化することが明らかとなった。このことは界面相互作用によりガラス転移温度の低下が生じていることの間接的な証拠と考えられ、高分子薄膜でのガラス転移温度の低下の起源に対する重要な知見を与える。

1. 高分子ガラスでのエイジングダイナミクス—誘電率と体積

ガラス転移温度以下でのガラス状態では $\alpha$ 過程は凍結されており、液体状態に特徴的な分子の移動度は観測されない。しかし、より局所的な運動は依然として励起されており、エイジング現象と呼ばれる興味深い現象がガラス状態では観測される。このガラス状態でのエイジングダイナミクスを調べるために、合成高分子の1つであるポリスチレン、ポリ2クロロスチレン(P2CS)に対して、複素電気容量測定が行われ、特徴的なエイジング時間依存性が得られている<sup>1)</sup>。つまり、電気容量実部 $C'$ はエイジング時間とともに増大し、虚部 $C''$ は逆に減少する。これまでのポリクリル酸メチルでの同様の測定との比較から、電気容量の減少は、誘電感受率の減少に起因し、電気容量の増加は体積の収縮あるいは密度の増大に起因していることが示唆された。本研究では、この考察をさらに進め、等温エイジング過程での誘電感受率と体積の時間発展を定量的に分離することを試みた。P2CSの複素電気容量虚部の等温エイジング過程での時間発展は印加電場の周波数に強く依存することが観測されるが、高周波数での実部の時間発展には体積変化のみが寄与している<sup>2)</sup>ので、虚部の時間発展に体積変化分の補正を施すことにより、誘電感受率と体積変化を完全に分離することができた。これらの知見をもとに、高分子ガラスのエイジング過程での誘電率と体積の時間変化、周波数依存性を簡単な理論的モデルにより説明を試みた<sup>2)</sup>。図は高周波数での電気容量実部が体積変化のみを捉えていることの実験的な証拠の1つであるKovacsにより提案された効果<sup>3)</sup>が実験的に再現されることを示している。縦軸は高周波数での

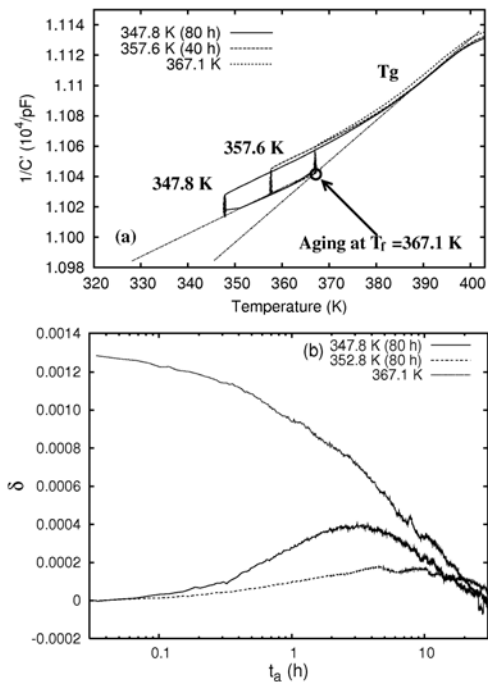


図 1 (a) 3つの異なる温度履歴に対する 10kHz での  $1/C'$  の温度変化 (b) 体積の相対変化の時間依存性. ここで、 $\delta = (C'^{-1}(t) - C'^{-1}(0)) / C'^{-1}(0)$

電気容量実部の逆数であり、体積に比例する量である。高温の液体状態からスタートして、液体状態のラインの延長線上でガラス転移温度以下である温度 $T_f$ まで、3つの異なる熱履歴（経路）を通して到達する場合を考える。 $T_f$ は液体状態のラインの延長線上にあるので、すでに熱平衡状態の体積に達しているため、これ以上の変化は起こらないことが期待される。しかし、実際は $T_f$ での等温エイジング過程の時間経過とともに、 $1/C'$  が極大値を示した後、はじめの値に近づく現象が観測された。これはKovacs の体膨張測定での結果と一致しており、体積がエイジング過程で示す記憶効果の一種であると考えられる。以上の実験結果は高周波数での  $1/C'$  値の変化が体積の変化のみに起因していることの重要な根拠といえる。

## 2. 積層高分子薄膜でのガラス転移ダイナミクス

高分子薄膜のガラス転移温度がバルクでの値と比べて、多くの場合に低下することは様々な実験手法により確認されている。しかし、その物理的な起源については高分子鎖の閉じ込め効果、表面界面の効果、基盤との相互作用など種々の要因が考えられ、十分に解明されたとは言いがたい。本研究では、積層高分子薄膜のガラス転移ダイナミクスを測定することにより、高分子層間の相互作用がガラス転移温度のバルクからのずれ（低下）に果たす役割を明らかにし、ガラス転移の膜厚依存性の起源に迫りたい。対象とした系は1. と同様のP2CSであり、この高分子の12nmまたは18nmの超薄膜の10層からなる積層薄膜を水面展開法により作成する。これらの積層薄膜を120°Cまたは140°Cで2時間アニールした試料を作成した。これらの積層薄膜のガラス転移温度を測定し、単層P2CS薄膜でのガラス転移温度の膜厚依存性をプロットしたものが、図2である。積層薄膜に対する膜厚は、積層している超薄膜の1枚あたりの膜厚を用いている。図より明らかかなような、積層薄膜のガラス転移温度はバルクのガラス転移温度よりも低いだけでなく、単層での同一の膜厚のものよりも10°C近くも低下していることがわかる。ここで用いた単層高分子薄膜は片面が基板に支持されたものであるので、積層薄膜での高分子層間の相互作用は単層高分子薄膜での界面・表面相互作用の平均よりも弱いため、より大きなガラス転移温度の低下が生じていると考えられる。さらに、アニール温度が上昇すると積層薄膜のガラス転移温度は上昇し、バルクでの値に近づいて行くことが観測された。このことは、積層薄膜で観測されるガラス転移温度の低下は界面相互作用により強くコントロールされていることを示唆している<sup>4)</sup>。

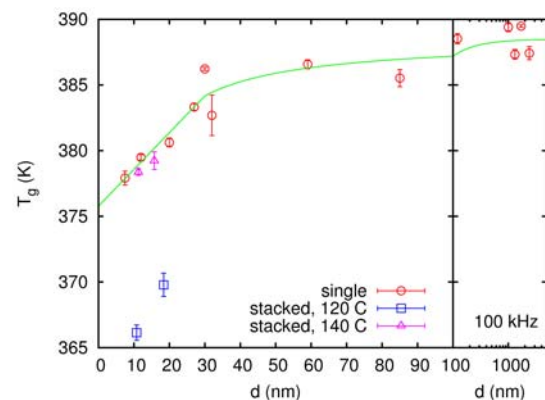


図 2: P2CS 単層薄膜のガラス転移温度の膜厚依存性 (○) . P2CS の 12nm または 18nm の超薄膜 10 層から成る積層薄膜のガラス転移温度も同時に示す。□は 120°C で、△は 140°C でそれぞれ 2 時間アニールした後の結果である。

### <参考文献>

- 1) K. Fukao and H. Koizumi, Phys. Rev. E77, 021503 (2008).
- 2) K. Fukao and D. Tahara, Phys. Rev. E 80, 051802 (2009).
- 3) A.J. Kovacs, J.J. Aklonis, J.M. Hutchinson, A.A. Ramos, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 17, 1097 (1979).
- 4) K. Fukao, Y. Oda, K. Nakamura, D. Tahara, Euro. Phys. J. E, submitted.