

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 14 日現在

機関番号：34315

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2009 ~ 2011

課題番号：21340121

研究課題名(和文) 位置分解ダイナミクス測定による拘束系でのガラス転移機構の解明

研究課題名(英文) Glass transition of constrained system measured by position sensitive dynamics measurements

研究代表者

深尾 浩次 (FUKAO KOJI)

立命館大学・理工学部・教授

研究者番号：50189908

研究成果の概要(和文):

高分子積層薄膜のガラス転移および過程のダイナミクスを誘電緩和スペクトル法により調べた。対象とした高分子はポリ2クロロスチレンで、アニール過程での時間変化を追跡した。その結果、誘電損失プロファイルがアニール時間とともに、シャープになり、緩和時間の分布が積層したままの薄膜では単一高分子薄膜と同様にブロードになっているが、アニールとともにバルクな状態での緩和時間分布に近づくことがわかった。一方、過程の緩和時間の温度依存性は積層したままの状態では、アレニウス型に近いが、アニールとともに、より強い温度依存性へと移行することが確認された。これらの結果はバルク系でのこれまでの研究の結果とは異なり、積層高分子薄膜における特異な現象であることがわかった。

研究成果の概要(英文):

The glass transition dynamics of stacked thin films of polystyrene and poly(2-chlorostyrene) were investigated using differential scanning calorimetry and dielectric relaxation spectroscopy. The α -process dynamics of stacked thin films of poly(2-chlorostyrene) show a time evolution from single-thin-film-like dynamics to bulk-like dynamics during the isothermal annealing process. The relaxation rate of the α process becomes smaller with increase in the annealing time. The time scale for the evolution of the α dynamics during the annealing process is very long compared with that for the reptation dynamics. At the same time, the temperature dependence of the relaxation time for the α process changes from Arrhenius-like to Vogel-Fulcher-Tammann dependence with increase of the annealing time. The fragility index increases and the distribution of the α -relaxation times becomes smaller with increase in the annealing time for isothermal annealing. The observed change in the α process is discussed with respect to the interfacial interaction between the thin layers of stacked thin polymer films.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	9,700,000	2,910,000	12,610,000
2010年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
2011年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
年度			
総計	15,100,000	4,530,000	19,630,000

研究分野：物理学

科研費の分科・細目：物理学，生物物理・化学物理

キーワード：高分子薄膜，ガラス転移，ダイナミクス測定

1. 研究開始当初の背景

ガラス転移の機構解明は物性物理学に残された最後の重大な問題と言われ、多くの研究が活発に展開されている。ガラス転移では、高温の液体状態から低温のガラス状態へ近づくにつれて、過程と呼ばれる特定の運動モードの特性時間が何桁にも渡って著しく増大することが実験的に確認されており、その背後に共同運動性の増大と、それを特徴づける長さスケールの存在が予想されている。しかしながら、このガラス転移の特性長は従来の散乱実験では観測されず、その存在が実験的に検証されていない。この問題へのアプローチ法として、細孔内や薄膜状態など、システムのサイズをコントロールした拘束系でのガラス転移の観測がある。ガラス転移点近傍ではガラス転移の特性長は著しい増大を示すので、適当なシステムのスケールを選択すると、ある温度でガラス転移の特性長と拘束系のシステムのスケールが拮抗し、その特徴的なダイナミクスがバルクの状態からはずれて来ることが期待される。高分子薄膜ではガラス転移温度がバルクのガラス転移温度から著しく低下すること、さらに、過程は薄膜では速いダイナミクスへとクロスオーバーすることが誘電緩和測定などにより見出されている。しかしながら、薄膜などの拘束系が持つ固有の不均一性 界面・表面からの距離に応じてダイナミクスが示す位置依存性 の存在がバルクのガラス転移での特性長と拘束系のダイナミクスで見出されている特性長の比較を不可能にしている。

2. 研究の目的

上述のような国内外の動向に対して、本研究では薄膜内のダイナミクスの不均一性を評価するために、多層膜法を用いた薄膜系を作製し、この系のダイナミクスを誘電緩和測定により調べる。この手法により、薄膜内のダイナミクスの位置依存性が正確に評価される。これまでの薄膜のダイナミクス測定の結果と本研究で得られる薄膜ダイナミクスの不均一性の結果とを組み合わせることにより、バルクのガラス転移の特性長の実験的な評価が可能となる。したがって、本研究はガラス転移機構解明への道を切り開く重要なステップと位置づけることができる。

3. 研究の方法

本研究で提案している多層膜法では、強い極性を有する原子でラベルされた高分子とラベルされていない純粋な高分子を用意し、それぞれの高分子からなる膜厚のコントロールされた膜を積層して多層膜を作成する。この時、たとえば、ラベルされた高分子の膜を十分薄くし(10nm程度)、ラベルされて

いない高分子の薄膜2枚でサンドイッチすることにより、3層膜を作製する。誘電緩和スペクトロスコピー法ではラベルした層のみからのシグナルを引き出すことが可能であるので、ラベルしていない高分子の薄膜の膜厚 x をコントロールすることにより、界面・表面からの距離の関数として、各場所でのダイナミクスを観測することが可能となる。この手法を用いて薄膜内でのダイナミクスの不均一性・位置依存性を定量的に明らかにすることが当初提案された研究の方法であった。これまでの単層高分子薄膜ダイナミクスの結果との比較により、界面・表面の効果を補正したガラス転移ダイナミクスの薄膜内への閉じ込め効果の評価が可能となる。これにより、バルク内で存在すると考えられているガラス転移の特性長の定量的な評価を拘束系のダイナミクス測定を通して行う。

初年度の予備的な実験により、積層膜を作成し、上述の可能性の確認試験を行った。その実験により、積層薄膜間の界面、および、界面を通しての相互拡散を的確に評価することが本研究の遂行にとって不可欠であることが明らかとなった。したがって、研究のより効率的な遂行のために、研究計画を修正し、以下のような手法で研究を進めることとした。

(1) 単一および積層高分子薄膜での過程ダイナミクスの位置依存性

本研究の目的は高分子薄膜内での過程ダイナミクスの位置分解測定である。この目的の達成のために、同種の高分子の積層薄膜を作成して、そのガラス転移温度と過程のダイナミクスを誘電緩和測定により測定する。これにより、積層高分子薄膜のガラス転移温度・緩和時間分布が観測される。これらの結果を単一の高分子薄膜でのガラス転移挙動と比較することにより、緩和時間分布の広がり の起源を議論することが可能になる。

(2) 等温アニール過程での高分子積層薄膜のガラス転移ダイナミクスの時間発展

等温アニール過程での高分子積層薄膜のガラス転移挙動の変化を追跡することにより、積層薄膜間の界面が高分子薄膜のガラス転移挙動に与える効果を定量的に評価する。

(3) 高精度測定システムへの改良

本研究では高温までの高精度での誘電測定が不可欠となる。誘電体測定システムを用いた、より高温での測定を可能とするため、液体試料誘電測定用サンプルセルによる測定システムへの改良を行う。

(4) 総括

本研究の遂行により、ガラス転移の特性長への実験的なアプローチを可能にすると考えられる。この最終目標への到達に不可欠な本

研究の成果の総括を行う。また、本研究成果が内外の研究への十分な波及効果を生むように、複数の国際会議において、成果発表を行う。同時に、関連分野の研究者からのフィードバックを取り入れた更なる研究計画も同時に提案し、今後の同分野の発展に寄与する。

4. 研究成果

(1) 高分子積層薄膜のガラス転移と誘電緩和

高分子積層薄膜のアニール過程でのガラス転移ダイナミクスの変化を詳しく調べるために行った誘電緩和の結果を紹介したい。この実験のために、ポリ 2 クロロスチレン (P2CS) の積層薄膜を準備した。1枚の膜厚は 9-18 nm とし、積層数は 10 層とした。電気容量測定により、P2CS 単層薄膜のガラス転移温度は膜厚の低下とともに低下し、その膜厚依存性は PS で観測されているものとほぼ同じであることがわかった。それに対して、393 K でアニールした試料はバルクの値から低下しているだけでなく、対応する膜厚の単一高分子薄膜と比較しても、さらに 10 K の低下を示している。しかし、413 K でアニールした試料は対応する高分子薄膜の値までガラス転移温度が上昇していた。このことより、P2CS の積層薄膜では、薄膜としてのガラス転移挙動が保持されていること、また、ガラス転移温度以上でのアニールによりガラス転移温度が上昇し、バルクの値に近づくことが示された。

次に、アニール過程でのガラス転移ダイナミクスの変化をより詳細に調べるため、等温アニール過程での誘電緩和スペクトルの時分割測定を行った。その結果、誘電損失のピーク周波数 f_a が低周波数側へと時間とともにシフトすることが観測された。様々なアニール温度でのピーク周波数の時間発展が Fig.1 に示すように求まる。アニール時間の経過とともに、過程の緩和率が緩やかな低

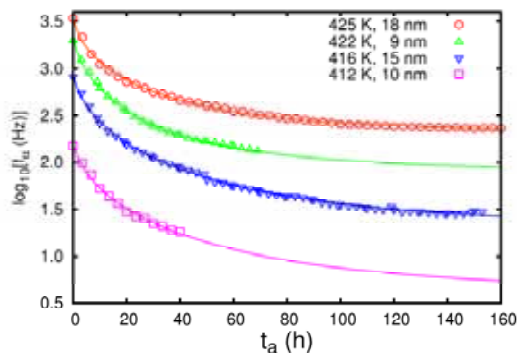


Fig.1: Dependence of f_a on the annealing time t_a for successive isothermal annealing process at $T_a = 425, 422, 416, \text{ and } 412 \text{ K}$ for stacked P2CS thin films, where the thickness of a single layer was 9–18 nm.

下を示すことがわかる。注目すべき量は、ガラス転移ダイナミクスの時間変化を特徴づける時間 τ_g であり、測定したアニール温度の範囲では、 $\tau_g = 30\text{-}45 \text{ h}$ である。非常に遅い時間発展が高分子積層薄膜の等温アニール過程において起こっている。この特性時間の温度依存性は Arrhenius 型で近似でき、何らかの熱活性型のプロセスが関係していることがわかる。その活性化エネルギーは約 6 kcal/mol であり、PS の α 過程や β 過程の活性化エネルギーよりもかなり小さな値である。

高分子積層薄膜の等温アニール過程で起こっていることは、界面でのコントラストの低下であり、それを引き起こしているのは、主として、層間に渡る高分子鎖の相互拡散であるとすぐに予想される。実測の拡散係数をもとに評価すると、高分子鎖の拡散 - reptation 運動 - だけではこのゆっくりとした時間発展は説明されず、高分子鎖の拡散以外のもう一つの素過程が必要であることがわかる。

上述の議論に対して、そもそも高分子薄膜内でのダイナミクスには不均一性があり、十分に分子運動性の抑制された遅い領域の存在の可能性をあげることができる。この場合は、上記の評価に用いたバルクな膜の界面での拡散係数では今回の積層薄膜の状況には対応しておらず、そもそもの前提が不適当であることになる。このような高分子薄膜内でのダイナミクスの不均一性については最近の中性子散乱などを用いた研究で明らかになりつつある。このように、どのようなシナリオでこのゆっくりとした変化が説明されるかは、さらなる研究を待たないといけないであろう。

(2) 高分子積層薄膜の α 過程のダイナミクス

高分子積層薄膜をガラス転移温度以上でアニールした際の α 過程のダイナミクスの変化を詳しく調べるために、425 K での等温アニール過程での様々なアニール時間に対する α 過程の緩和率の Arrhenius プロットを Fig.2 に示す。また、ガラス転移温度 T_g で α 過程の緩和率が $1/2\pi\tau_g$ であるとして、点 $(1/T_g, \log_{10}(1/2\pi\tau_g))$ を同じグラフにプロットしている。ただし、 $\tau_g = 10^3$ 秒としている。等温アニール過程の途中で、10 時間ごとに、273 K と 425 K 間の降温・昇温過程を 2 回挟んでおり、この間に広い温度範囲での誘電緩和スペクトルの周波数分散測定を行っている。ここで、等温アニール過程での実際の積算時間がそのままアニール時間と見なせる。

Fig.2 より、P2CS 単層薄膜の α 過程の緩和率の温度依存性は VFT 則

$f_{\alpha} = f_{\alpha,0} \exp(-U/(T - T_0))$ に従っており、また、温度一定の条件下では、膜厚が小さいほど、緩和率は大きいことがわかる。それに対して、as-stackedのP2CS積層薄膜では、図のプロットでほぼ直線的であり、Arrhenius則が十分によい近似になっている。しかし、アニール時間とともに、過程の緩和率が減少し、VFT則に近づいて行くことがわかる。この緩和率の温度依存性のアニール時間による変化を定量的に調べるために、 $m = [d \log_{10} \tau_{\alpha}(T)/d(T/T_g)]_{T=T_g}$ で定義される fragility 指数を評価した。その結果、アニール時間の経過とともに、fragility 指数は50から120へと増加する、すなわちP2CS積層薄膜でのダイナミクスは等温アニール過程における、strongに近い状態から、よりfragileな状態へと変化することがわかる。したがって、アニール条件をコントロールすることにより、fragilityの異なるガラス状態を得ることが可能であるといえる。

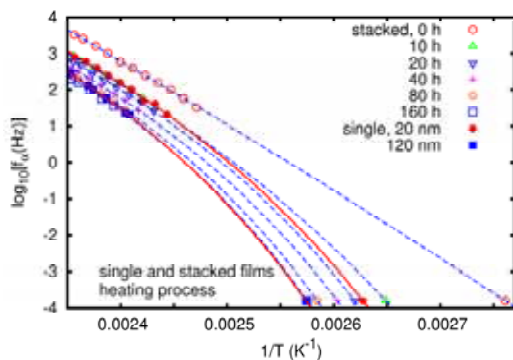


Fig. 2: Dispersion map for the α process of both single thin films and stacked thin films of P2CS. For stacked thin films of 18 nm thick P2CS layers, the temperature dependence of f_{α} at various annealing times $t_a = 0$ to 160 h are plotted. The results for single thin films with thicknesses of 20 and 120 nm are also plotted.

一方、等温アニール過程での誘電損失プロファイルから、誘電緩和関数 $\phi(t) = \exp(-(t/\tau_{\alpha})^{\beta_K})$ の stretching parameter β_K をアニール時間の関数として評価したところ、アニール時間の経過とともに、 β_K の値が0.36から0.43へ増加することがわかった。このことは、アニールとともに、緩和時間がよりシャープな分布を持つことを意味する。上述の fragility 指数のアニール時間依存性と合わせると、アニール時間の増加とともに、 m と β_K の両方が同様に増加する、つまり、 m と β_K の間には正の相関が存在するといえる。このことは、P2CS積層薄膜は等温アニール過程において、過程の緩和時間の温度依存性が Arrhenius 則から VFT 則へ変化するとともに、緩和時間の分布がよりシャープになることを意味する。このような m と β_K の間の正の相関は単一の高分子薄膜で、膜厚を変化させた場合にも同様に

観測されている。しかし、バルクな試料では、一般に、 m と β_K の間には負の相関が存在する。このように、高分子薄膜、積層薄膜で観測される正の相関は薄膜に固有の現象であると考えられる。薄膜化によって印加される空間的な不均一性に起因したダイナミクスの変化に非晶性物質に固有の動的不均一性が重畳されることにより得られている現象であるといえる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計11件)

K.Fukao, T.Terasawa, Y.Oda, K.Nakamura, D.Tahara, Glass transition dynamics of stacked thin polymer films, Phys. Rev. E 84, 041808 (2011), 査読有.

K. Nakamura, T.Saiwaki, K.Fukao, and T.Inoue, Viscoelastic Behavior of the Polymerized Ionic Liquid Poly(1-ethyl-3-vinylimidazolium bis (trifluoromethane sulfonylimide)), Macromolecules, 44, 7719-7726 (2011), 査読有.

T.Konishi, W.Sakatsuji, K.Fukao, and Y.Miyamoto, Polymer crystallization mechanism through a mesomorphic state, Phys. Rev. B, 84, 132102 (2011), 査読有.

K.Nakamura, K.Fukao, Systematic Dielectric Relaxation Study of Solid-Like Polyelectrolyte-Surfactant Complexes formed between Poly(styrene sulfonate) and Cationic Surfactants, Macromolecules, 44, 3053-3061, (2011), 査読有.

M.Mizuno, K.Nakamura, T.Konishi, and K.Fukao, Glass transition and thermal expansivity in silica-polystyrene nano composites, J. Non-Cryst. Solids, 357, 594-597 (2011), 査読有.

深尾浩次, 誘電測定で見る高分子薄膜のガラス転移と非平衡緩和, 高分子, 60(4), 174-177, (2011), 査読無.

K.Fukao, Y.Oda, K.Nakamura, D.Tahara, Glass transition and dynamics of single and stacked thin films of poly(2-chlorostyrene), Eur. Phys. J. Special Topics, 189, 165-171 (2010), 査読有.

D.Tahara, K.Fukao, Anomalous increase in dielectric susceptibility during isothermal aging of ultrathin polymer films, Phys. Rev. E 82, 051801 (2010), 査読有.

K.Nakamura, T.Saiwaki, K.Fukao, Dielectric relaxation behavior of

polymerized ionic liquid, *Macromolecules*, 43, 6092-6098 (2010), 査読有.
R.R.Nigmatullin, H.Nakanishi, Qui Tran-Cong-Miyata, D.Tahara, K.Fukao, Application of new treatment methods for "reading" of the complex capacitance: A quantitative description of the aging phenomenon in polymer glasses, *Commun. Nonlinear Sci. Numer. Simulat.* 15 (2010) 1286-1307, 査読有.
K.Fukao and D. Tahara, Aging dynamics in the polymer glass of poly(2-chlorostyrene): Dielectric susceptibility and volume, *Phys. Rev. E* 80, 051802 (2009), 査読有.

[学会発表](計 28 件)

【国際会議】

K. Fukao, Glass transition dynamics of stacked thin films of polymers (invited talk) French-Japanese meeting on Jamming, Glasses and Phase transitions Institut Henri Poincare in Paris, France, December 7-10 2011.
K.Fukao, T.Terasawa, Y.Oda, K.Nakamura, D.Tahara, Glass transition dynamics of stacked thin films of polymers, Discussion Meeting: Challenges in and Potential of Polymer Physics, Schluchsee, Germany, May 4-6, 2011. (poster, flash presentaiton)
K.Nakamura, K.Fukao, Dielectric relaxation behavior of polymerized ionic liquids, International Symposium on Non-Equilibrium Soft Matter 2010, 17-20 August, 2010, Nara, Japan. (poster)
T.Terasawa, K.Fukao, Glass Transition of Stacked Polystyrene Ultrathin Films, International Symposium on Non-Equilibrium Soft Matter 2010, 17-20 August, 2010, Nara, Japan. (poster)
K.Fukao, Y. Oda, K.Nakamura, D. Tahara, Glass transition dynamics of stacked thin polymer films, 5th Pacific Rim Conference on Rheology, Hokkaido Univ., Sapporo, Japan, August 1-6, 2010. (contributed talk)
K.Fukao, Y.Oda, T.Terasawa, K.Nakamura, D. Tahara, Glass transition dynamics of stacked thin films of polystyrene and poly(2-chlorostyrene), 4th International Workshop on Dynamics in Confinement, ILL, Grenoble, France, 3-5 March, 2010. (poster)
K.Fukao, Y.Oda, K.Nakamura, D. Tahara,

Glass transition dynamics of single and stacked thin films of polymers, 6th International Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and its Applications (Sep. 7-10, 2010), Madrid, Spain

K.Fukao, Y.Oda, K.Nakamura, D.Tahara, Glass Transition and Dynamics of Stacked Thin Polymer Films, 6th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems (Aug. 30-Sep. 5, 2009), Rome, Italy

【国内会議】

寺澤 岳秀, 織田 勇斗, 深尾 浩次, 高分子積層薄膜のガラス転移ダイナミクス, 第 60 回高分子年次大会 2011.5.25-27 大阪国際会議場(大阪府) 1Pb052
井上 寛子, 櫻本 啓二郎, 中村 健二, 深尾 浩次, 動的散乱によるラボナイト溶液のエージング現象の観察, 第 60 回高分子年次大会 2011.5.25-27 大阪国際会議場(大阪府) 1Pe037
才脇 達也, 中村 健二, 深尾 浩次, レオロジー測定を用いた高分子化イオン液体のダイナミクスの検討, 第 60 回高分子年次大会 2011.5.25-27 大阪国際会議場(大阪府) 2Pe063
深尾浩次, 「高分子ガラスの非平衡緩和とガラス転移」, 科研費特定領域研究「ソフトマター物理」第 5 回領域研究会, 東京大学 弥生講堂・一条ホール(東京都) 2011 年 1 月 6-8 日
深尾浩次, 織田勇斗, 寺澤岳秀, 中村健二, 田原大輔, 高分子積層薄膜のガラス転移ダイナミクス, ガラス物理の諸問題ー実験と理論の接点ー, 東京大学物性研究所 本館 6 階大講義室(東京都) 2010 年 11 月 29 日~12 月 1 日
深尾 浩次, 田原 大輔, 高分子超薄膜のエージング過程における誘電率の異常性, 第 59 回高分子討論会 2010.9.15-17 札幌、北海道大学(北海道)、1H20
水野 誠, 中村 健二, 小西 隆士, 深尾 浩次, ポリスチレン-シリカナノコンポジットのガラス転移 III, 第 59 回高分子討論会 2010.9.15-17 北海道大学(北海道)、1Pd036
中村健二, 深尾浩次, 高分子電解質と界面活性剤からなる複合体の誘電緩和挙動, 第 59 回高分子討論会 2010.9.15-17、北海道大学(北海道)、1Pe081
中村健二, 才脇達也, 深尾浩次, 高分子化イオン液体の誘電緩和挙動, 第 59 回高分子討論会 2010.9.15-17、北海道大学(北海道)、1Pf060

田原 大輔, 深尾 浩次, ポリ 2-クロロスチレンのエイジングダイナミクス--誘電感受率と体積-, 第 59 回高分子討論会 2010.9.15-17、北海道大学(北海道)、2Pb018

湧口恵太, 中村健二, 深尾浩次, ポリエチレンオキサイド薄膜の結晶化, 第 59 回高分子討論会 2010.9.15-17、北海道大学(北海道)、2Pc039

水野誠, 中村健二, 小西隆士, 深尾浩次, ポリスチレン-シリカナノコンポジットのガラス転移 II, 第 59 回高分子学会年次大会 2010.5.26-28、パシフィコ横浜(神奈川県)、1Pc045

湧口恵太, 玉置貴裕, 中村健二, 深尾浩次, ポリスチレン薄膜における dewetting 挙動, 第 59 回高分子学会年次大会 2010.5.26-28、パシフィコ横浜(神奈川県)、1Pd044

才脇達也, 中村健二, 深尾浩次, 誘電緩和測定を用いた高分子化イオン液体のダイナミクスの検討, 第 59 回高分子学会年次大会 2010.5.26-28、パシフィコ横浜(神奈川県)、3Pb090

深尾浩次, 「高分子積層薄膜のガラス転移とダイナミクス」, 科研費特定領域研究「ソフトマター物理」 A03 班 2009 年度班会議, 京都大学 基礎物理学研究所(京都府) 2010 年 3 月 12-13 日

深尾浩次, 織田勇斗, 中村健二, 田原大輔, 高分子積層薄膜のガラス転移とダイナミクス, 第 58 回高分子討論会 2009.9.16-18 熊本大学(熊本県)、1J2-04

中村健二, 深尾浩次, 高分子化イオン液体薄膜の誘電緩和ダイナミクス, 第 58 回高分子討論会 2009.9.16-18 熊本大学(熊本県)、1Pc067

水野 誠, 津田 旭彦, 中村健二, 小西 隆士, 深尾浩次, ポリスチレン-シリカナノコンポジットのガラス転移, 第 58 回高分子討論会 2009.9.16-18 熊本大学(熊本県)、1Pd076

田原大輔, 深尾浩次, ポリ 2-クロロスチレン薄膜の電気容量測定, 第 58 回高分子討論会 2009.9.16-18 熊本大学(熊本県)、2Pa057

中村健二, 深尾浩次, 「高分子化イオン液体薄膜の誘電緩和挙動」, 科研費特定領域研究「ソフトマター物理」 第 4 回領域研究会, 北海道大学(北海道) 2009 年 7 月 1-3 日

〔図書〕(計 1 件)

G.R. Strobl 著 「高分子の物理 (改訂新版)」, シュプリンガー・ジャパン, 2010 年 7 月, pp.1 - pp.441, 深尾浩次, 宮本嘉

久, 田口健, 中村健二 共訳.

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

深尾 浩次 (FUKAO KOJI)
立命館大学・理工学部・教授
研究者番号: 50189908

(2) 研究分担者

中村 健二 (NAKAMURA KENJI)
立命館大学・理工学部・助教
研究者番号: 00511693