

# 高分子ガラス転移機構

(研究課題番号 13650953)

平成 14 年度科学研究費補助金 [基盤研究 (C) (2)]

研究成果報告書



平成 15 年 6 月

研究代表者 金谷 利治

(京都大学化学研究所)

# 高分子ガラス転移機構

(研究課題番号 13650953)

平成 14 年度科学研究費補助金 [基盤研究 (C) (2)]

研究成果報告書

平成 15 年 6 月

研究代表者 金谷 利治

(京都大学化学研究所)

研究組織

研究代表者：金谷 利治（京都大学化学研究所教授）

研究分担者：田崎 誠司（京都大学原子炉実験所助手）

交付決定額（配分額）

（金額単位：千円）

	直接経費	間接経費	合計
平成 13 年度	2,400	0	2,400
平成 14 年度	1,500	0	1,500
総 計	3,900	0	3,900

研究発表

（1）学会誌等

1. Dynamics in the Glassy State and Near the Glass Transition of Amorphous Polymers As Studied by Neutron Scattering

T. Kanaya, K. Kaji

*Adv. Polym. Sci.*, 154, 88-141(2001)

2. Apparent Non-Ergodic Behavior of Supercooled Liquids above the Glass Transition Temperature

A. Patkowski, H. Glaeser, T. Kanaya, E. W. Fischer

*Phys. Rev.*, E64, 315031-315037 (2001)

3. Evidence of Localized Picosecond Fast Process in Glassy Poly(methyl methacrylate) far below T<sub>g</sub>

T. Kanaya, I. Tsukushi, K. Kaji, B. Gabrys, S. M. Bennington, H. Furuya

*Phys. Rev.*, B64, 144202-144206 (2001)

4. Fast Dynamics of Substituted Polyacetylenes in Glassy States and its Relation to Gas Permeability

T. Kanaya, I. Tsukushi, K. Kaji, M. Teraguchi, G. Kwak, T. Masuda

*J. Phys. Soc. Japan Suppl. A*, 70, 332-334 (2001)

5. Role of Local Dynamics in the Gas Permeability of Glassy Substituted Polyacetylenes. A Quasielastic Neutron Scattering Study

T. Kanaya, I. Tsukushi, K. Kaji, T. Sakaguchi, G. Kwak and T. Masuda

*Macromolecules*, 35, 5559-5564 (2002)

6. Detailed analysis of the induction period of polymer crystallization by depolarized light

scattering

G. Matsuba, K. Kaji, T. Kanaya and K. Nishida

*Phys. Rev.*, E65, 0618011-0618017 (2002)

7. Molecular Dynamics Simulation of cis-1,4-Polybutadiene. 2. Chain Motion and Origin of the Fast Process

O. Okada, H. Furuya, T. Kanaya

*Polymer*, 43, 977-982 (2002)

8. Surface adsorption of propane, propylene and propane/propylene mixed gas on polyimide observed with X-ray and neutron reflectivity,

Tsukasa Miyazaki, Akira Shimazu, Kenichi Ikeda and Toshiji Kanaya,

*Polymer*, 44, 2003, 1553-1559 (2003)

9. Annealing Effects on Thickness of Polystyrene Thin Films As Studied by Neutron Reflectivity

T. Kanaya, T. Miyazaki, H. Watanabe, K. Nishida, H. Yamano, S. Tasaki, D. B. Bucknall

*Polymer*, In press

10. Pressure Dependence of Gas Permeability in Polyimide and Role of Local Dynamics

T. Miyazaki, T. Kanaya, Y. Ito, A. Shimazu, S. Katayama and K. Kaji

*Activity Reports on Neutron Scattering Research*, 8, 216-217 (2002)

## (2) 口頭発表

3<sup>rd</sup> Workshop on Non-Equilibrium Phenomena in Supercooled Fluids, Glasses and Amorphous Materials, Pisa, Deptember 22-27, 2002

2<sup>nd</sup> International Workshop on Dynamics in Confinement, Grenoble, January 22-25, 2003

## (3) 出版物

著書

11. 高分子研究における散乱法

金谷利治

ポリマーサイエンス、高分子物性 (CD版)

文部科学省大学共同利用機関メディア教育開発センター (2002)

## 研究の概要

ガラス形成物質のダイナミクス、特にガラス形成高分子のダイナミクスを準弾性中性子散乱、準弾性光散乱、中性子反射率、X線反射率、陽電子消滅などの手法を用いて多角的に研究してきた。本基盤研究(C)では、今まで行ってきたガラス状態およびガラス転移近傍におけるダイナミクス研究をまとめることから始め[1]、そこから発生してきたガラス転移における特性的長さスケールの問題に挑むため、薄膜のガラス転移の問題を扱った。この問題は本科研費申請時におけるメインテーマでもあった。さらに、時代の要請を反映してガラス状高分子薄膜の気体透過性という応用的な研究にも手を伸ばした。これは、京大大学院工学研究化高分子化学専攻増田俊夫先生および(株)日東電工から社会人ドクターとして研究室にこられた宮崎司氏との共同研究である。以下に本基盤研究で得られた成果をまとめるが、必要に応じて以前の研究成果も引用する。

### (1) 本基盤研究開始前夜の状況

#### (i) ガラス転移とモード結合理論

1980年代の初頭、LeutheusserやGoetzeらによりモード結合理論がガラス転移に適応され、それまでは恣意的なモデルにより記述されていたガラス転移現象が、非常に基本的な運動方程式から出発して、一応記述できることが示された。これは、この分野においては衝撃的な出来事であった。理論の本質は、 $\alpha$ 過程および $\beta$ 過程2つのモードの予測であり、ある臨界温度 $T_c$ 以下で遅い $\alpha$ 過程の凍結により系が非エルゴード的になることであった。さらに、Goetzeは多くの実験検証可能な理論的予測を示したため、多くの研究者がその予測を確かめるため実験を行なった。準弾性中性子散乱、準弾性光散乱、誘電分散、核磁気共鳴、力学分散、熱測定など実に様々な手法が用いられた。現在の理解は、実際のガラス転移温度よりの1.2倍もしくは50K程度上に存在する臨界温度 $T_c$ 以上では、モード結合理論は概ね成立するが、それ以下の温度では(ジャンプ的運動が主体となるため)モード結合理論は破綻するという事になっている。ただ、長波長で成立するモード結合理論が何故ガラス転移現象の様な短波長現象をうまく記述できるのかという問いに明確な答えはないようである。

#### (ii) ガラス状態およびガラス転移近傍における実験

モード結合理論に刺激されて多くの実験がなされたが、それらはモード結合理論の枠に捕らわれることなく多くのガラス形成物質に関するトピックスを生み出した。それらの代表的なものを見てみよう。

##### (a) ボソンピークと低温比熱異常

ガラス物質が結晶性物質に比べ2つの低温領域で異常な過剰比熱を示すことは1971年のZeller-Pohlの論文以降よく知られている。1つは1K以下の過剰比熱であり、2準位系におけるトンネル励起として解釈されている。もう1つは5-20K付近に見られる過剰比熱である。対応する励起は2-3meVに観測される[2]。これらは物質の種類によらずあらゆるガラス形成物質で普遍的に観測されるため[3]、その統一的理解が待たれている。我々も幾つかのガラス形成高分子について非弾性中性子散乱によりボソンピークの測定を行ない、これらが結晶には観測されないが[2]、ガラス状態高分子においては普遍的に観測されること[2]、それがガラス中の歪みから生じていること[4]、その空間スケールが数オングストロームであり、ガラス中に局在したモードであることなど[5]を示した。

##### (b) 速い過程

低温のガラス状態から徐々に昇温し、ガラス転移温度に近づくと、ガラス転移温度の約50K程度低い温度から緩和的な運動モードが観測される[4]。これが速い過程である。我々はこの速い過程について準弾性中性子散乱により多くのことを明らかにした。この運動はガラス転移の前駆現象であり、無限に遅く降温したときに初めて到達できる理想的ガラス転移温度と呼ばれている Vogel-Fulcher 温度付近から出現し、その緩和時間に温度依存性がなくポテンシャルの谷の中の運動であることを明らかにした。また、側鎖を持つなど多くの運動自由度を持つポリスチレンの様な高分子では、それぞれの副緩和に対応する速い過程が存在することを示した[6-13]。

この速い過程については、モード結合理論を中心に研究している人により、モード結合理論の予想している  $\beta$  過程であるという議論がなされた。

#### (c) $\alpha$ 過程

ガラス転移を直接支配する  $\alpha$  過程については古くから実に多くの研究がなされてきた。その中にあり、最近のトピックスは  $\alpha$  過程を粘度測定や力学測定などの巨視的な測定ではなくより微視的な観点から明らかにしたことであろう。特に、中性子スピンエコー法を用いた測定では、ダイナミクスの波数依存性を調べることにより、構造因子の第一ピークでは  $\alpha$  緩和が観測されるが、第一ピークと第二ピークの谷では遅い  $\beta$  過程(いわゆる Johari-Goldstein 過程)が観測されることが明らかにされた。これは、 $\alpha$  過程の空間スケールを明らかにするうえで非常に重要な結果であった。後にも述べるが、ガラス転移における特静的長さスケールの問題は、現時点でのこの分野における最大の課題の一つである。

また、モード結合理論と関係して、 $\alpha$  過程と  $\beta$  過程のクロスオーバー領域におけるスケールング則が多く議論された。特に Cummins たちの光散乱のデータがこの議論の中核をなしたが、測定におけるアーティファクトの問題が持ち上がり、現時点ではスケールング則の成立に関しては否定的な見解が多い。

#### (d) Johari-Goldstein 過程

モード結合理論が提出されてまもないころには、Johari-Goldstein 過程がモード結合理論の  $\beta$  過程として議論されることがあったが、現在では「もしあるとすれば」モード結合理論  $\beta$  過程は、上述の速い過程である。Johari-Goldstein 過程については分子が持つ内部自由度に依る緩和であるとの見解が強いが、かなり単純な分子性ガラス形成物質にも観測されることから、本質的には分子が持つ異方性に由来しているのではないかと考えられる。

#### (e) 高分子運動の素過程

アモルファス高分子のダイナミクスを扱うと、ガラス転移に関しては高分子とで低分子の差異はほとんど観測されない。その中で、サブナノ秒領域において、我々は高分子に特有な E 過程を発見した。その過程は、低分子では観測されず、またその活性化エネルギーが 2-3 kcal/mol と 1つの C-C ボンドの回転障壁の高さに等しい。また、その緩和時間の波数依存性が高分子のコンフォメーション遷移をモデル化した減衰振動を伴うジャンプ拡散モデルによりうまく記述できた。これらのことより、E-過程は高分子鎖のコンフォメーション遷移の素過程であると結論された[14,15]。この帰属を確かめるために分子動力学シミュレーションを行なったところ、項目(b)で述べた速い過程および E 過程が明瞭に観察された[16]。

#### (f) 長距離密度ゆらぎ

ガラス形成物質の光散乱測定を行なうと、ガラス転移以上の過冷却状態において強い散乱強度が観察される。この強度は、等温圧縮率から予想されるものより非常に大きく、光の波長程度の空間スケールをもつ何らかのゆらぎが液体中に存在することが示唆される[17-19]。このゆらぎは、この現象をガラス形成物質の普遍的性質として初めて捉えた Fischer にちなみ、

Fischer cluster と呼ばれている。このゆらぎを説明するために、frustration limited cluster model (Kivelson), two-order parameter theory (H. Tanaka), irregular pattern fluctuation theory (K. Kawasaki)などの理論が提出されているが、まだ決着は着かない。また、 $\alpha$ 過程との相関については、現時点の実験では相関関係がないとの結論が下されているが、最終結論はまだ先であろう。

この長距離密度ゆらぎと関連して、アモルファス中における多形の問題がしばしば論じられる。すなわち、アモルファス中にも種々の準安定状態があり、時には氷河相の様な結晶よりも密度が高いアモルファス相などと予想される。アモルファス状態における構造や種々の状態については未知の分野が多く、結晶化との関連も含め今後の発展があると考えられている。

#### (g) ガラス形成物質の動的不均一性

ガラス転移解明の鍵を握ると考えられているのは以下に述べるガラス転移の特性長と動的不均一性である。 $\alpha$ 過程の緩和関数が伸長指数関数になることに代表されるようにガラス転移近傍のダイナミクスは非常に不均一であると考えられている。しかし、まだ均一か不均一かの議論は続いており、どのような空間スケール、またどのような時間スケールで不均一と見なせるかは大きな問題である。そのなかで、最近の光学的ホールバーニング、NMR ホールバーニング、誘電ホールバーニングの実験は系が動的に不均一であることを直接示した実験として注目されている。この問題に関しては、計算機シミュレーションによる研究も盛んで、色々なタイプの不均一性が報告されている。

我々は、この問題に関して、非弾性中性子散乱を用いてノンガウシアンパラメーターを評価し、ピコ秒の時間領域と nm 以下の空間スケールでのガラス状態における不均一性を明らかにした[20-22]。また、ガラス状態の不均一性は、その無秩序構造から発生する局在フォノン(ボソンプーク)と長波長フォノンの共存により解釈できることを示した。

#### (h) ガラス転移の特性的長さスケール

ガラス転移の最大の問題は、「ガラス転移において構造的連続性がないにもかかわらず、なぜ緩和時間がほんの数度の温度範囲で1桁以上も変化するのか？」という疑問に答えることである。構造変化に伴い、緩和時間の変化が起きる場合は、比較的簡単に理解できるが、ガラス転移では構造不連続変化がないのである。この問題に関して、ガラス形成物質には分子(もしくは高分子のセグメント)が協同的に動かなければならない動的な共同運動領域があるという考え方が一般的である。理論的には、熱力学に基礎を置いた Adam-Gibbs の理論や Donth の共同運動領域の理論などがある。

このガラス転移近傍における特性長さを明らかにするため、多くの実験、シミュレーションが行われた。それらの実験において、静的にはこの特成長を捉えた報告はなく、動的な特性長であるとの考えが一般的である。実験により、異なるがだいたい1-3nm であると考えられている。我々も準弾性中性子散乱および陽電子消滅により、特成長を評価する方法を提案し、ブタジエンのガラス転移温度で約 13nm という値をえた。また、ガラス転移近傍の特性長はガラス転移以下の温度では凍結され、それがボソンプークの特性長となっているとの指摘をした[23,24]。

何も仮定をせずに、特性波長を決める方法として、拘束系でのガラス転移の実験が注目された。すなわち、温度が下がるに従いガラス転移にかかわる特性波長が増大し、系のサイズに等しくなれば、特性波長はそれ以上は成長できず、バルク系でのガラス転移とは必ず差異が生ずるはずである。このような考えに基づき、幾つかの実験がなされたが、事態はそれほど簡単ではなかった。すなわち、系のサイズが小さくなると系の性質は表面や界面の影響を強く受けるようになる。そのため、ガラス転移に関しても、表面効果が強く現れ、単にサイズ効果だけ

を議論できなくなる。サイズ効果を議論するためには、まず初めに表面効果や界面効果を明らかにする必要があることが明らかとなってきた。

## (2) 本基盤研究の成果

本基盤研究では、上述の項目(h)のガラス転移の特性的長さスケールを評価する手段として、拘束系の一つである高分子薄膜におけるガラス転移の研究から開始した。しかし、薄膜のガラス転移においては、種々の特異な現象が観測された。サイズ効果を抽出するためにはそれを解決しなければならない。これ自身非常に興味深い高分子物理であり、まずこれらの問題に取り組んだ。

### (a) 薄膜のガラス転移におよぼすアニーリング効果

1993年に Ortsらにより、X線反射率測定によりポリスチレン薄膜において膜厚が薄くなるとガラス状態において負の膨張係数が観測されることが報告された。我々は、これは薄膜試料の熱処理が十分ではないために、測定に長時間を要するX線反射率の測定中に構造緩和が起こり、そのために見掛け上負の膨張係数が観測されるものと予想した。そのため、熱処理条件の異なる薄膜を作製し(1つは、ガラス転移温度以下でアニールした試料、もうひとつはガラス転移温度より35°C上の温度でアニールした試料)膜厚の温度依存性を中性子反射率法を用いて測定した。その結果、40nmの膜厚の試料では、負の膨張係数が観測されなかったが、20nm以下ではガラス転移温度以下でアニールした試料では、負の膨張係数が観測されたが、ガラス転移温度以上でアニールした試料では負の膨張係数が観測されなかった。しかし、8nm以下の試料ではガラス転移温度以上でもアニールしてもわずかながら負の膨張係数が残った。このことより、薄膜において観測される負の膨張係数の理由の一部はアニール不足による非緩和構造に由来しているが、十分にアニールしても膜厚の低下に従い膨張係数は減少すると結論された。さらに、初期のアニールによる膜厚低下に比べ非常にゆっくりした膜厚低下があることが示唆された[25]。

より詳細に、これらの現象を調べるために、X線反射率測定をシリコン基板上にスピコートしたポリスチレン薄膜および *freely standing film* について行なった。この成果については、まだ論文にしておらず、その成果報告は論文に譲るとする。

### (b) 高分子薄膜の気体膨潤と気体透過性

高分子薄膜の応用は多岐にわたるが、ここでは高分子薄膜の重要な応用分野の一つである気体透過性の問題を扱った。気体透過性は通常、気体の溶解性と気体の膜中での拡散の速さで決ると考えられている。気体の拡散にとって従来は膜の空隙が一番重要であると考えられていた。われわれは、気体の拡散に対して膜(マトリックス)の運動性が非常に重要であると考へ、置換ポリアセチレンおよび炭化水素ガスで膨潤したポリイミド膜に対して、その運動性を準弾性中性子散乱で調べた。その結果、運動性とガス透過率の明らかな正の相関関係が観測された。また、その結果を説明するため *random gate model* を提唱した[26,27]。さらに、炭化水素では膜がガスにより膨潤すると考えられるが、これをX線反射率測定により直接確かめた。場合によっては、膜の表面にガスが液化した薄い膜が生成すること、およびそれが気体透過性を著しく増大させることを示した。

### (c) その他進行中の研究

上述以外に、ガラス転移近傍でガラス形成高分子がどのような空間スケールで運動の *slowing-down* を起すのかを明らかにするため、中性子スピンエコー法を用いて、ガラス転移近傍での運動の緩和時間を波数ベクトルの関数として測定している。さらに、高分子薄膜のダイナミクスを直接的に明らかにするために、厚さ 100nm、40nm のポリスチレンの薄膜について非



弾性中性子散乱を測定した。これは、世界初の測定であり、解析を急いでいる。

- [1] T. Kanaya and K. Kaji, *Adv. Polym. Sci.* **154**, 87 (2001).
- [2] T. Kanaya, K. Kaji, S. Ikeda and K. Inoue, *Chem. Phys. Lett.* **150**, 334 (1988).
- [3] K. Inoue, T. Kanaya, S. Ikeda, K. Kaji, K. Shibata, M. Misawa and Y. Kiyonagi, *J. Chem. Phys.* **95**, 5332 (1991).
- [4] T. Kanaya, T. Kawaguchi and K. Kaji, *J. Chem. Phys.* **98**, 8262 (1993).
- [5] T. Kanaya, I. Tsukushi, K. Kaji, B. Gabrys, S. M. Bennington and H. Furuya, *Phys. Rev.* **B64**, 144202 (2001).
- [6] T. Kanaya, T. Kawaguchi and K. Kaji, *J. Non-cryst. Solids* **172/174**, 327 (1994).
- [7] U. Buchenau, C. Schönfeld, D. Richter, T. Kanaya, K. Kaji and R. Wehrmann, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2344 (1994).
- [8] T. Kanaya, T. Kawaguchi and K. Kaji, *J. Chem. Phys.* **105**, 4342 (1996).
- [9] T. Kanaya, T. Kawaguchi and K. Kaji, *J. Chem. Phys.* **104**, 3841 (1996).
- [10] R. Zorn, T. Kanaya, T. Kawaguchi, D. Richter and K. Kaji, *J. Chem. Phys.* **105**, 1189 (1996).
- [11] T. Kanaya, K. Kaji, J. Bartos and M. Klimova, *Macromolecules* **30**, 1107 (1997).
- [12] J. Hansen, T. Kanaya, K. Nishida, K. Kaji, K. Tanaka and A. Yamaguchi, *J. Chem. Phys.* **108**, 6492 (1998).
- [13] T. Kanaya, R. Zorn, I. Tsukushi, S. Murakami, K. Kaji and D. Richter, *J. Chem. Phys.* **109**, 10456 (1998).
- [14] T. Kanaya, K. Kaji and K. Inoue, *Macromolecules* **24**, 1826 (1991).
- [15] T. Kanaya, T. Kawaguchi and K. Kaji, *Macromolecules* **32**, 1672 (1999).
- [16] O. Okada, H. Furuya and T. Kanaya, *Polymer* **43**, 977 (2002).
- [17] T. Kanaya, A. Patkowski, E. W. Fischer, J. Seils, H. Gläser and K. Kaji, *Acta Polym.* **45**, 137 (1994).
- [18] T. Kanaya, A. Patkowski, E. W. Fischer, J. Seils, H. Gläser and K. Kaji, *Macromolecules* **28**, 7831 (1995).
- [19] A. Patkowski, H. Glaeser, T. Kanaya and E. W. Fischer, *Phys. Rev.* **E64**, 144202 (2001).
- [20] T. Kanaya, I. Tsukushi and K. Kaji, *Prog. Theor. Phys. Supply.* **126**, 133 (1997).
- [21] T. Kanaya, I. Tsukushi, K. Kaji, B. Gabrys and S. M. Bennington, *J. Non-Cryst. Solids* **235/237**, 212 (1998).
- [22] T. Kanaya, U. Buchenau, S. Koizumi, I. Tsukushi and K. Kaji, *Phys. Rev.* **B61**, R6451 (2000).
- [23] T. Kanaya, I. Tsukushi, K. Kaji, J. Bartos and J. Kristiak, *Phys. Rev.* **E 60**, 1906 (1999).
- [24] T. Kanaya, I. Tsukushi, K. Kaji, J. Bartos and J. Kristiak, *J. Phys IV France* **10Pr7**, 317 (2000).
- [25] T. Kanaya, T. Miyazaki, H. Watanabe, K. Nishida, H. Yamano, S. Tasaki and D. B. Bucknall, *Polymer* **44**, in press (2003).
- [26] T. Kanaya, M. Teraguchi, T. Masuda and K. Kaji, *Polymer* **40**, 7157 (1999).
- [27] T. Kanaya, I. Tsukushi, K. Kaji, T. Sakaguchi, G. Kwak and T. Masuda, *Macromolecules* **35**, 5559 (2002).

\* 期間外の成果で本研究に密接に関連し、かつ上記文献に含まれるものを参考として巻末に添付した。