

高分子薄膜のノーマルモードと α 過程

京都工芸繊維大学 繊維学部 深尾 浩次

1 緒言

ソフトマターの代表である高分子は内部自由度の多さに対応して、多彩なダイナミクスを示すことが知られている。これらは広い時空間に特徴的な分布をしており、個々の高分子の物性を決定している。このような高分子の時空構造を実験的に明らかにすることは、アカデミックな重要性を持つだけでなく、応用上も重要な研究課題であると考えられる。

本研究では、高分子鎖全体の運動に起因するノーマルモードと高分子鎖を構成するセグメントの運動に起因する α 過程を取り上げ、それらのダイナミクスが薄膜という制限された空間でどのような挙動をするかを実験的に明らかにしていきたい [1-3]。

2 実験

本実験で使用した高分子は cis-polyisoprene (以下、PI とあらわす) である。この高分子では分子鎖に沿った双極子モーメントの成分があるので、 α 過程だけでなく、ノーマルモードのダイナミクスも同時に誘電緩和スペクトロスコピー法により、観測することが可能となる。

薄膜は Al を蒸着したガラス基板状に、PI のシクロヘキサン溶液を滴下し、スピンコート法により作成した。その後、再度、Al を上部電極として蒸着し、測定用試料とした。誘電測定は LCR メータ (HP4284A) を使用し、周波数 20Hz-1MHz、温度範囲 200K~360K で行った。

3 結果

Fig.1 には分子量 $M_n=3.0\times 10^4$ 、膜厚 $d = 300\text{nm} \sim 66\text{nm}$ の PI 薄膜の誘電損失虚部の周波数 100Hz での温度分散を示している。310K 付近のピークはノーマルモードに起因する損失ピークで、230K 付近のピークは α 過程に依るものである。ノーマルモードは分子鎖に沿った双極子モーメントの成分が存在する場合に観測され、末端間ベクトルの自己相関に由来している。絡み合い極限分子量 $M_c(\sim 10^4)$ 以上の場合には、このモードはレプテーションに帰属されている。

膜厚の減少とともに、ノーマルモード (N) のピーク値は低下して、同時に、ノーマルモードと α 過程の間の誘電損失が増大してくるのがわかる。このようなノーマルモードの変化に対して、 α 過程はほとんど膜厚の減少に対して、変化を示さない。

Fig.2 にはより広い周波数領域でのダイナミクスを評価するため、 $M_n=1.0\times 10^4$ 、基準温度 $T_r=229\text{K}$ の場合の PI 薄膜 ($d=439\text{nm}$, 55nm) の誘電損失曲線に対するマスター曲線を示す。 $d=439\text{nm}$ の場合にはノーマルモードと α 過程の 2 つのピークで実測の誘電損失曲線が再現できるが、 $d=55\text{nm}$

の薄膜では新たなピーク (N') が必要であるのがわかる。さらに、3つのピーク (α , N , N') に対応する緩和強度の膜厚依存性を調べることで、ノーマルモードに寄与していた領域が新たなモード (N' -mode) へと変化していくことがわかる。一方で、 α 過程の緩和強度は膜厚にはほとんど依存しない。 N' モードはノーマルモードよりも高周波数側に存在するので、このことは薄膜では有効的な分子鎖長が短い領域が存在し、その領域の分率が膜厚の減少とともに増大することを示している。上記の結果は M_c 以上の分子量のPIに対するものなので、レプテーション運動が薄膜条件下では影響を受け、有効的な分子鎖長が短くなったより速いダイナミクスへ変化していることがわかる。発表ではこのようなダイナミクスの分子量依存性も合わせて報告する予定である。

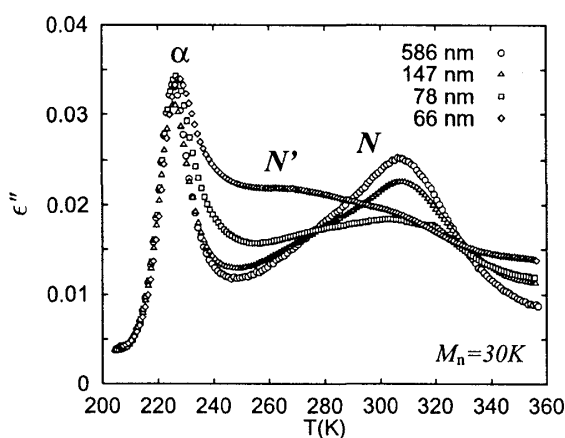


Fig.1: Dielectric loss as a function of temperature at 100Hz for thin films of PI ($M_n=3.0\times 10^4$) with various film thickness: $\circ$, 586nm; $\triangle$, 147nm; $\square$, 78nm; $\diamond$, 66nm.

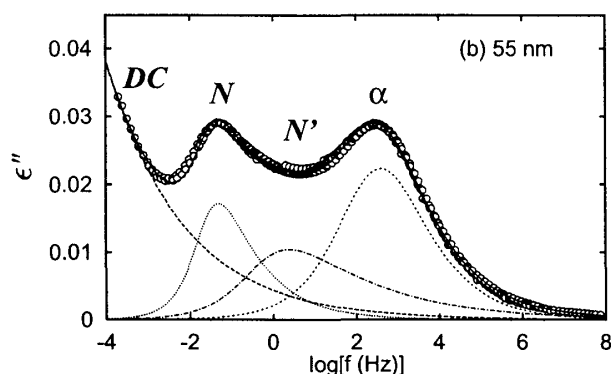
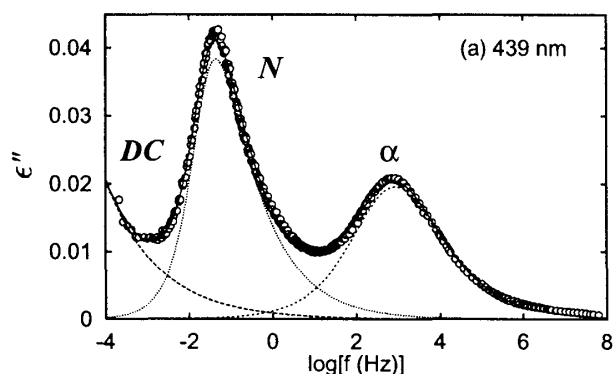


Fig.2: Master curves for dielectric loss as a function of frequency for thin films of PI with $M_n=1.0\times 10^4$ for various film thickness: (a) $d=439$ nm, (b) $d=55$ nm. The reference temperature T_r is 229K. The original data are measured over the temperature range from 205 K to 308 K.

参考文献

- [1] S. Jeon and S. Granick, *Macromolecules* **34** (2001), 8490.
- [2] A. Serghei and F. Kremer, *Phys. Rev. Lett.*, submitted.
- [3] K. Fukao, *Euro. Phys. J. E*, in press.