

高分子多層膜における α -ダイナミクス

立命館大学 高木寛和・深尾浩次

[緒言] 高分子薄膜内での高分子鎖の運動性を理解するために、ガラス転移温度と緩和強度の異なる 2 種類の高分子からなる高分子多層膜に対して誘電緩和測定を行った。緩和強度の強い高分子薄膜を様々な位置に挿入し、それぞれの位置での薄膜のセグメント運動やガラス転移温度の位置依存性を調べ、その位置での高分子鎖の運動性について議論した。

[実験] 測定に用いた高分子は、PS, P2CS であり、それぞれ $M_w = 2.4 \times 10^6$, $M_w/M_n = 1.14$, $M_w = 3.62 \times 10^3$, $M_w/M_n = 2.11$ である。これらの高分子から積層高分子薄膜を作製した。薄膜は種々の濃度のトルエン溶液よりスピンコート法を用いて作製し、積層試料の場合は水面上に展開した後、掬い上げ、積層した。誘電緩和測定はアジレント社製の LCR メータ 4384A を用いた。

[結果・考察] P2CS の緩和強度は、PS の緩和強度と比べて大きいため P2CS を 20nm 程度の膜厚にし、膜厚 200nm 程度の PS の様々な位置に挿入した。そして P2CS の高分子鎖の動きが高分子膜の種々の位置の運動に対応しているとして議論を進めていく。積層試料は 273K 423K、1K/min で昇降温させた。その結果、温度 413K における周波数分散を見ると、複素電気容量の虚部では 2 つのピークを持つ結果となった。これはそれぞれ PS と P2CS の 413K における T_α におおよそ対応しており、それぞれの転移におけるシグナルであると考えられる。このデータを、2 つの Havriliak-Negami 式をコンデンサー合成した式で Fitting し、それぞれ PS と P2CS のシグナルだと思われるデータに分けた。この P2CS だと思われるシグナルから周波数ピーク f_{max} を算出し、昇降温の回数と f_{max} の変化から高分子鎖の動きを考察した。その結果、昇降温の回数とともに、 f_{max} は変化し、その変化は位置によって異なった。基盤と接触している位置に P2CS がある試料では、 f_{max} は昇高温回数とともに減少している。また、基盤ともっとも離れた位置に P2CS がある試料では、昇高温回数とともに f_{max} は増加している。これはそれぞれ基盤との影響により分子の運動性が低下したこと、free surface により分子の運動性が増したことを示していると考えられる。またそれ以外に PS の内部に P2CS を挿入した試料では、昇高温回数が少ないうちは f_{max} は減少しているのに対し、昇高温回数が 15 回程度から f_{max} の減少変化量が少なくなっている、あるいは増加していることが分かる。これは昇高温回数が少ないうちは P2CS の薄膜効果がなくなることで運動性は低下し、その後それぞれの位置の運動性が現れていると考えた (図 1)。当日の発表ではその P2CS の位置における依存性を挿入位置の結果と比較しながら議論する。

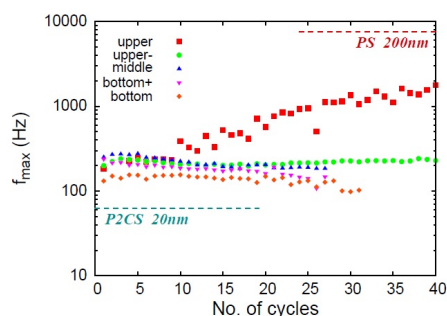


図 1 The evolution of the relaxation rate of the α -process of the P2CS layer within the multi-layered thin films of PS and P2CS observed at 140C

Positional dependence of the α – dynamics of multi – layered polymer films

Hirokazu Takaki, Koji Fukao

Department of Physics, Ritsumeikan University 1-1-1 Noji-Higashi, Kusatsu, 525-8577 Japan

KeyWord : segment motion / dielectric relaxation / glass transition / thickness dependence / polystyrene / poly (2-chlorostyrene)

Abstract : To understand the motion of polymer chains in thin polymer films, we made dielectric relaxation measurements on multi-layered polymer thin films. In particular, thin polymer layer with high dielectric relaxation strength was inserted on various positions of multi-layered thin films, and then we investigated a possible positional dependence of segmental motion and glass transition temperatures in order to discuss the molecular motion of polymer chains on each position.