動的粘弾性—固体試料から固体表面まで—

Dynamic Viscoelastic Properties-From Bulk to Surface of Polymeric Solids

高 原 淳

1. はじめに

高分子材料は、非常にかたくてもろいガラス状態のものから、引張り破断伸びが10~500%もあり延性を示す繊維やフィルム、さらに数百%の伸長と回復というゴム弾性を示すエラストマーまでさまざまであり、その多様性は、分子鎖の一次構造はもとより、分子鎖の高次構造(凝集状態)や分子鎖の熱運動状態の多様性にに基づいている。高分子固体の物性を考えるとき、金属材料とは異なった大きな特徴は、応力-歪曲線やその他の力学的性質が、試料の温度と測定速度に依存して著しく変化することであり、これは、高分子が粘弾性を持っているためである。高分子材料は一般に固体であるから、程度の差はあれ弾性をもつことは理解できるが、さらに粘性をもつと考えなければ説明できない。この性質を説明するのが粘弾性である。この粘弾性を動的変形の周波数の関数あるいは温度の関数として評価することにより、高分子の階層的な分子運動を明らかにすることができ、さらに高分子の高次構造に関する知見まで得ることが出来る。本稿では高分子固体を中心にその線形領域における動的粘弾性の測定法と測定例について解説する。

2. フィルム・繊維の動的粘弾性測定

高分子固体の分子鎖熱運動評価のためには、固体試料の動的粘弾性測定が一般に行われる。この測定では、正弦波形の歪 $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 e^{-i\omega t}$ を与えて、対応するひずみあるいは応力信号を測定する試験法である。刺激と応答が比例し、同一周波数の応答信号が観測される線形領域では、応力と歪の比として定義される弾性率 E^* は複素数となり、その実数部 E' と虚数部 E'' は周波数 $\omega (=2\pi f)$ の関数であり、それぞれ貯蔵弾性率および損失弾性率と呼ばれる。

$$E^*(\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega) \quad (1)$$

$E'(\omega)$ は与えられた歪によって蓄えられたエネルギーの尺度であり、 $E''(\omega)$ は粘性的な挙動により位相がずれ、エ

ネルギーが散逸する割合の目安となる。また E'' と E' の比は力学的損失正接 (mechanical loss tangent) $\tan\delta (=E''/E')$ と呼ばれる。

市販の強制振動型動的粘弾性測定装置の構造と原理を図1に示す。高剛性架台の両端に加振器と荷重検出器を配置し、加振器と荷重検出器のそれぞれに接合されるロッドの先端には試料つかみ具が装備され、それは不活性ガス(窒素ガス)で置換した恒温槽内の試験片(一般にはフィルム状)に連結される。加振器側のロッドには変位検出器が取り付けられ、また、荷重検出器は静的応力制御のためのスライド機構上に搭載されている。高剛性架台は充分な慣性質量と減衰性をもち、振動を吸収する機構となっている。加振器が発生する正弦波振幅変位は試験片にひずみを与え、このひずみは変位検出器により動的振幅変位として検出される。ひずみを受けた試験片には応力が発生し、この応力は荷重検出器により動的荷重として検出される。荷重検出器を搭載するスライド機構は試験片に発生する静的な張力を制御する機能を持ち、測定中の試験片がたわまないように適切な張力を与えると同時に、測定中における試験片長さの補正量を検出する。上記のシステムで測定される、正弦波振幅変位信号に対する応答としての動的荷重信号から、試験片の動的力学的挙動特性の粘弾性関数として、動的複素弾性率 E^* 、動的貯蔵弾性率 E' 、動的損失弾性率 E'' 、損失正接 $\tan\delta$ を求める。(引張変形の場合は、 E' 、 E'' 、せん断変形の場合は G' 、 G'' が用いられる。)

図1 強制振動型動的粘弾性測定装置の構造と原理

3. 動的粘弾性と分子鎖熱運動特性

図2は非晶性高分子材料と結晶性高分子材料の E' および E'' の測定周波数 ω 依存性および測定温度依存性の模式図である。非晶性高分子材料の場合、ガラス状態は低温、高周波数領域に観測され、高温、低周波数領域に流動域あ

ATSUMI TAKAHARA
九州大学 先導物質化学研究所(伊都地区) 教授
〒819-0395 福岡市西区元岡 744
Tel: 092-802-2517 Fax: 092-802-2518
E-mail: takahara@cstf.kyushu-u.ac.jp
〈専門〉高分子科学、ソフト界面
〈趣味〉旅行

るいはゴム状態が観測される。ガラス転移領域は α_a 緩和とも呼ばれ、弾性率は3桁あまり急激に低下する。この温度領域では分子鎖セグメントのミクロブラウン運動が起こっている。一方、結晶性高分子の場合 α_a 緩和より高温側に結晶緩和 α_c が観測され、この領域では結晶自体が粘弾的になる。分子運動の温度・周波数依存性により高分子材料は、温度が同じでも高い周波数を使った測定に対してはより高い弾性率を示し、同じ周波数(時間スケール)の測定では、温度の低い方が高い弾性率を示す。

ガラス転移温度以下でも、ポリマー鎖中の側鎖や主鎖中の原子団の局所的な運動は存在しているので、貯蔵弾性率 E' の変化および損失弾性率 E'' のピークは、図2に示すように、ガラス転移温度、 T_g においてのみならず、それらの局所的な分子運動が凍結されていく温度に対応して順次現れる。これらの T_g より低い温度で現れる転移点のことを副分散と呼ぶ。これらの分子運動に基づく緩和・分散現象は動的粘弾性の測定のみならず、誘電緩和、NMRによ

図2 高分子固体の E' および $\tan\delta$ の測定周波数 $\omega(=2\pi f)$ 依存性および測定温度依存性

図3 主分散と副分散のピーク温度の逆数と周波数の関係(分散地図)

ても観測することができる。 E'' の極大はエネルギーの吸収に対応するので、力学的吸収と呼ばれる。

表1は高分子固体の動的粘弾性測定により観測される緩和機構をまとめたものである。緩和機構は、高温側から結晶分散(α_c 分散)、ガラス転移に対応する主分散(α_a 分散)、副分散(局所分散)(β 、 γ 分散)に分類される。これらのピークの温度から高分子の種類の推定が可能となる。

動的粘弾性測定では、 $\omega\tau=1$ で G'' はピークとなる。緩和時間と測定温度の間には

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta H/RT) \quad (2)$$

の関係があるので。周波数(f)を変えた実験を行い、ピークとなる温度の逆数($1/T$)と $\ln(f)$ をプロットし、その勾配から活性化エネルギー ΔH を算出することが出来る。図

表1 高分子固体の動的粘弾性測定により観測される緩和機構とその活性化エネルギー(梶山千里、講座・レオロジー(レオロジー学会編)、p96、高分子刊行会、1992の表を改編)

緩和の名称	温度域	緩和機構	活性化エネルギー(kJ/mol)
結晶緩和(α_c 、 α_2)	$(0.8 \sim 0.9)T_m$	結晶相内の分子鎖の熱振動により非調和項が増加し、結晶が粘弾的になる。	170~340
結晶粒界(α_{gb} 、 α_c 、 α_1)	T_{α_c} 近傍	モザイク晶界面、転移網あるいはラメラ表面における結晶粒界のすべり。	80~170
主分散(α 、 α_a)	T_g 近傍	非晶領域の分子鎖のミクロブラウン運動	170~850
副分散(γ_a 、 γ_c)	T_g 以下	結晶および非晶域における主鎖の局所的振れ運動	40~80
副分散(γ_{sc})	T_g 以下	側鎖全体の熱運動	40~120
立体異性体緩和	T_g 以下	シクロヘキサンの異性体転移	40~80
メチル基緩和(ϵ 、 δ)	$T \ll T_g$	メチル基の回転緩和	~20

図4 ポリスチレン(PS)とポリブタジエン(PBD)のホモポリマーと、それらのジブロックおよびグラフト共重合体、および対応するランダム共重合体の E' と $\tan \delta$ の温度依存性(L. H. Sperling, Introduction to Physical Polymer Science, 3rd.Ed., Wiley, 2001)。

3は主分散と副分散のピーク温度の逆数と周波数の関係である。主分散の ΔH は、副分散に比べて高い値を示す。 ΔH の値は、分子運動のスケールに大きく依存するので、分子運動を帰属するための重要な指標となる。

粘弾性はポリマーブレンドやブロックコポリマーの相分離状態分析のために極めて有効である。特に相分離状態を評価する場合は、主鎖のミクロブラウン運動に対応する α_a 緩和領域での弾性率の変化と E'' あるいは $\tan \delta$ のピーク温度に着目する。図4はポリスチレン(PS)とポリブタジエン(PBD)のホモポリマーと、それらのジブロックおよびグラフト共重合体、および対応するランダム共重合体の E' と $\tan \delta$ の温度依存性である。PSは373K付近、PBDは183K付近にそれぞれ α_a 緩和による E' の著しい低下と $\tan \delta$ の極大を示す。PSとPBDを成分とするジブロックあるいはグラフト共重合体では、PS、PBDの両成分はミクロ相分離構造を形成するため、それぞれのホモポリマーと同じ温度領域に、 $\tan \delta$ の極大と弾性率の低下、すなわち各相の α_a 緩和が独立に観測されている。室温ではPBDはゴム状態、PSはガラス状態であるので、PBDが主成分の場合は、PSが架橋部分となる熱可塑性エラストマーとなり、室温では架橋ゴムと同様にゴム弾性を示す。また両者のブレンド系も相分離を示すので、それぞれの成分の α_a 緩和で E' の著しい低下と $\tan \delta$ の極大を示す。一方、スチレンとブタジエンのランダム共重合体では、ミクロ相分離構造を形成しないので、その組成が1:1であれば、PSとPBD

の α_a 緩和の中間の温度領域で E' の著しい低下と $\tan \delta$ の極大を示す。一方、二成分が相混合するようなポリマーブレンドの場合でもランダム共重合体と同じような E' の著しい低下と $\tan \delta$ の極大を示すが、相混合が不均一であればブロードな $\tan \delta$ ピークが観測される。このように動的粘弾性関数の温度依存性を測定することにより多相系高分子材料の相分離状態さらには組成に関する知見を得ることができる。

4. 表面動的粘弾性

高度に機能化された高分子表面や薄膜を創成するためには、表面構造に加えて表面物性を正確に理解し、精密に設計・制御する必要がある。特に高分子薄膜の場合は単位体積あたりの表面あるいは界面の面積が大きく、表面・界面の物性を評価することが材料設計に極めて重要である。本節では、高分子固体表面の動的粘弾性測定法と表面に特異的なレオロジー特性について解説する。

走査フォース顕微鏡(SFM)では、微小な探針と試料表面の様々な相互作用を検出することにより、その二次元マッピングを行う。従来、SFMは表面構造の解析手法と発達してきたが、表面レオロジー特性の解析にも有効な手段として認知されている。図5に示す走査粘弾性顕微鏡(SVM)では試料表面に曲率半径が数十ナノメートル程度の微小な探針を、静的な変位と応答力に比例関係が成立する領域(線形領域)、すなわち、数ナノメートルまで押し込

図5 走査粘弾性顕微鏡(SVM)の原理

んだ状態で正弦的に振動させ、同期した応答力を検出する。応答力の振幅及び変位信号と応答力信号の位相差は試料の表面粘弾特性を反映しており、これらの値に基づき高分子表面のレオロジー特性を評価できる。また、探針が試料表面を走査する際の摩擦力を評価することによっても表面数ナノメートルレベルでのレオロジー解析が可能となる。

(PS/ポリビニルメチルエーテル)(PS/PVME)はバルクでの研究例の多いブレンド系の一つであり、室温では相溶状態にある。(PS/PVME)ブレンド膜を分子鎖の拡がり程度以下の「超薄膜」にすると室温でさえも相分離構造が形成される。図6は膜厚25nmの(PS/PVME)(50/50wt/wt)ブレンド超薄膜における表面形態像と表面動的貯蔵弾性率(E')像、ならびに、膜表面における相分離状態のモデル図である。形態像において観察された隆起したドメインは、表面E'像においては暗い領域、すなわち弾性率の低い領域として観察されている。これらの結果は、表面に隆起したドメインは室温でゴム状態にあるPVMEに富んだ相であることを示している。表面形態のみでは、(c)のようにドメイン周辺がマトリクスと同程度の高さに広がった構造の場合、あるいは隆起したドメインが純粋成分ではなく組成に分布が存在する場合、相分離状態について詳細を議論することはできない。一方、SVMでは弾性率の差に基づきコントラストを形成するため、高さの情報は得られない。それゆえに、両者を組み合わせることで膜表面に存在する異種相の界面をナノメートルオーダーの分解能で議論できる。観測された表面弾性率のプロファイルはドメイン中心

図6 膜厚25nmの(PS/PVME)(50/50wt/wt)ブレンド超薄膜の(a)表面形態像と高さプロファイル、(b)表面動的貯蔵弾性率像および弾性率プロファイル、(c)固体膜表面における(PS/PVME)相分離状態のモデル図

で最も低く界面に近づくにつれて上昇していることから、PVME ドメインの半径方向に組成の分布を有する構造の存在が明らかである。

表面における変位と応答力の位相差(δ)を温度の関数として評価すれば、膜表面のガラス転移温度(T_{gs})を決定できる。図7はSVM測定に基づき評価した $M_n=4.9k$ および140kの単分散PS膜表面における δ と温度の関係である。比較のため、バルク試料の動的粘弾性測定結果もあわせてプロットしている。表面・および $\tan\delta$ の吸収極大はセグメントのミクロブラウン運動に起因する α_s 緩和過程に対応する。図7は、PS膜表面およびバルク試料が温度上昇にともないガラス状態から転移状態を経由して、ゴム状態へ変化する様子を示している。表面 δ の吸収極大位置はバルク試料における $\tan\delta$ のそれより低温側にあることから、膜表面の分子運動特性はバルクと比較して活性化していることが明らかである。温度上昇に伴い δ が増加し始める温度を T_{gs} と経験的に定義できる。全ての分子量範囲において T_{gs} は T_{gb} よりも低く、顕著な分子量依存性を示す。しかしながら、 T_{gs} の絶対値に関しては、用いる試料の末端基構造や分子量分布の影響を受けるため、注意が必要である。

図7 $M_n=4.9k$ および 140k の PS 膜表面における δ の温度依存性
図中●は表面の δ であり、○はバルク試料の $\tan\delta$ を示している。

図8 $M_n=140k$ の PS 膜表面における δ の温度・周波数依存性

バルク試料と同様に、膜表面においても粘弾性関数の周波数依存性に基づき分子運動の活性化エネルギーが評価できる。図8は、 $M_n=140k$ の PS 膜表面における δ の温度依存性を周波数の関数としたプロットである。全ての周波数域において膜表面の α_a 緩和過程に起因する δ の吸収極大が観測され、その極大温度は周波数の増加とともに高温側にシフトすること、また、 T_{gb} の 376 K より低いことが明らかである。ガラスーゴム転移域において位相差が極大となる温度 (T_{max}) の逆数が周波数の自然対数 ($\ln f$) に対して直線性が成立すると仮定すると、 α_a 緩和過程の見かけの活性化エネルギー (ΔH) が算出できる。直線の傾きより評価した表面 α_a 緩和過程の ΔH は $200 \pm 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、バルク試料における ΔH 値と比較して十分に小さい。これは、表面では内部と比較して α_a 緩和に対応するセグメント運動の協同性が低下していることを示唆している。このような協同運動性の低下は、表面セグメント上にはその運動性を束縛する隣接セグメントが存在しないことを考えれば容易に理解できる。

5. おわりに

本解説では高分子固体のバルクおよび表面の動的粘弾性の測定法とその測定データの解釈について解説した。古典的な動的粘弾性測定法も自動化が進み、測定データの解析とその分子論的・構造論的な理解が重要になっている。また走査フォース顕微鏡をベースにした表面粘弾性測定装置により表面に特異的な力学物性も明らかになりつつある。動的粘弾性測定は材料の高次構造・階層的な分子運動を反映した情報量の多い測定法であり、得られたデータを十分に理解し材料設計に活用すれば新規材料開発のための強力な武器となる。

参考書

本稿の詳細に関しては以下の総説あるいは成書を参照にされたい。

- 1) 高原 淳、高分子材料、岩波現代工学の基礎(2000)(岩波書店)
- 2) 和田八三久、高分子の固体物性(1971)(培風館)
- 3) 小野木重治、化学者のためのレオロジー(1982)(化学同人)
- 4) 根本紀夫、高原 淳、高分子の力学物性(高分子サイエンスワンポイント 6)(1996)(共立出版)
- 5) 増淵雄一、ソフトマター～分子設計・キャラクターゼーションから機能性材料まで(高原、栗原、前田編)(2009)(丸善)
- 6) 高分子学会編、高分子基礎科学(2006)(東京化学同人)
- 7) 日本レオロジー学会編、講座レオロジー(1992)(高分子刊行会)
- 8) L. H. Sperling, Introduction to Physical Polymer Science, 3rd. Ed (2001)(Wiley, New York)
- 9) N. G. McCrum, B. E. Read, G. Williams, Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids (Paper Book, 1991)(Dover, New York)
- 10) 田中敬二、高分子論文集, 63, 539(2006).
- 11) 田中敬二、高原 淳、レオロジーハンドブック(レオロジー学会編)(2006). (丸善)