


 解説

## 高分子のガラス転移とガラスダイナミクス

猿山靖夫, 深尾浩次

(受取日: 2007年11月13日, 受理日: 2007年12月17日)

### Glass Transition and Glassy Dynamics of Polymers

Yasuo Saruyama and Koji Fukao

(Received November 13, 2007; Accepted December 17, 2007)

Glass transitions are commonly observed in many systems including polymers. The glassy states, which could be obtained by cooling liquid states of polymers at high temperature down to lower temperature, show characteristic common properties such as memory and rejuvenation effects. In this paper, we show our recent experimental results including glass transition dynamics of thin polymer films and aging phenomena in polymer glasses after giving an overview of glass transition and glassy dynamics. For thin films of polystyrene, dielectric measurements revealed that the glass transition temperature decreases with decreasing film thickness and the  $\alpha$ -relaxation process becomes faster with decreasing film thickness. For poly(methyl methacrylate), aging phenomena have been investigated using dielectric measurements. The memory and rejuvenation effects could be observed for ac-dielectric susceptibility in the temperature cycling mode and are found to be almost the same to those observed in ac-magnetic susceptibility of spin glasses.

Keywords: glass transition; glassy dynamics; polymer thin films; aging phenomena; memory and rejuvenation effects

#### 1. はじめに

ガラスとは非晶質固体のことであり、ガラス転移とは液体あるいはゴム状態とガラス状態間の状態変化である。流動状態あるいは柔軟な状態と固体状態間の状態変化という点では液体と結晶の間の相転移と似ているが、変化の起こり方は全く異なっている。相転移は与えられた圧力のもとではある決まった温度で起こり、変化は不連続的である。液体の水を冷却したときには凍る直前まで流動状態を保ち、氷を加熱したときには融解直前まで結晶状態である。一方、ガラス転移では、実験的にはこのようなはっきりした不連続的転移点がない。非晶質ポリスチレンは室温ではガラス

であるが、高温では粘性は高いものの流動性を持つ液体である。液体から固体への変化は100℃付近で起こるが、変化は連続的である。100℃に近づくとも流動性が低下し始めやがて固体になるが、変化の開始から終了まで10 K以上の温度幅がある。このように連続的な変化であることが、ガラス転移の特徴である。

物理学的には、このような連続性の背後にある分子運動の特殊性を解明することが大きな目標である。分子運動の特殊性は粘性率の温度依存性に典型的に表れる。液体状態のポリスチレンを冷却すると、10 K程度の温度幅で粘性率が10桁以上も大きくなる。ガラス転移とは、粘性が大きくなって観測時間の間には液体的性質を示さなくなる現象で

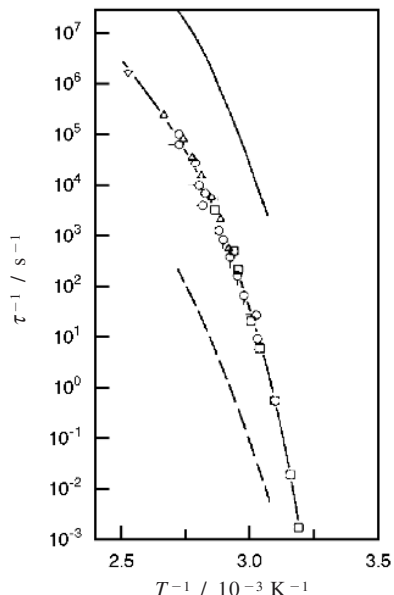
あるとすることができる。粘性率の急激な増加は分子の運動性の急激な低下を意味する。これを分子運動の凍結と言う。分子の運動性は分子間力で決まる。分子間力の特徴は分子配置で決まる。ところが、ガラスの分子配置は液体の瞬間的な分子配置と、実験的に区別がつかないほどによく似ている。このように考えると、ほとんど区別がつかないほどに似た構造を維持したままで、なぜ分子の運動性が大きく変化するのかという、ガラス転移の問題の本質が明らかになる。この問題は物性物理学最後の未解決問題と言われるほどの難問であり、世界中で多くの研究者が実験、理論、シミュレーションの各方面から精力的に研究を進めている。

分子運動性が低下することの結果として、ガラス状態は非平衡状態である。平衡の液体状態から一定の速度で温度を下げた場合を考える。系が平衡状態を保つためには、温度に応じて分子の形態やパッキングが変化する必要がある。しかし、温度低下に伴って分子運動性が低下すると、やがて分子形態およびパッキングの変化が温度低下に追いつけなくなり、系は非平衡状態になる。80℃付近のポリスチレンは、室温の場合と同程度の固さを持っており、非平衡状態になっている。しかし、局所的な分子運動あるいは非常に遅い分子運動は完全に凍結されてはおらず、実験的には平衡状態に近づこうとする遅い緩和現象として観測される。この遅い緩和現象は物理エイジングと呼ばれる。エンタルピー緩和あるいは体積緩和は、物理エイジングをカロリメトリーあるいはディラトメトリーによって観測した場合の呼び方である。このような遅い緩和現象を担っている分子運動は、高温における分子運動とは質的に異なる特徴を持つことが実験的に明らかにされており、履歴依存性、メモリー効果などを示すことが知られている。これらはガラス状態での分子運動の特徴と考えられる。本稿の題目のガラスダイナミクスは、この遅い分子運動のメカニズムを意味する。ガラスダイナミクスについても、多くの研究が精力的に行われている。

ガラス転移およびガラスダイナミクスについては、多くのテキスト、レビュー、解説があるが、いくつかを参考文献として紹介しておく。<sup>2,4)</sup> 本稿では、2節でガラス転移、3節でガラスダイナミクスのこれまでの研究について概観し、その中で著者らの主として誘電緩和測定を用いた最近の研究も紹介したい。ガラス転移の研究には、熱測定も重要且つ有力な方法である。読者にこの分野への関心を持っていただければ幸いである。

## 2. ガラス転移

この節ではガラス転移および $\alpha$ 過程の特徴、それに対する理論的なアプローチ、コンピュータシミュレーションに



**Fig.1** Frequency-temperature locations of the dielectric loss maxima (open symbols) of PVA, compared to the maxima of  $G''$  (continuous line) and  $J''$  (broken line) observed in mechanical experiments.

ついて概観した後、高分子薄膜のガラス転移ダイナミクスに関する私たちの研究を紹介する。

### 2.1 温度、時間、周波数依存性の実験式

ガラス転移の背後にある分子運動が示す緩和現象は $\alpha$ 過程と呼ばれる。分子運動性の低下は $\alpha$ 過程の緩和時間の増大となって表れる。ガラス転移は温度幅を持って起こる現象であるから、緩和時間の温度依存性が重要である。緩和時間 $\tau$ の温度依存性は、次のVogel-Fulcher 則でよく表されることが知られている。<sup>5)</sup>

$$\tau(T) = \tau_{\infty} \exp\left(\frac{T_A}{T - T_V}\right) \quad (1)$$

$\tau_{\infty}$ は十分高温における緩和時間、 $T_A$ および $T_V$ は定数である。**Fig.1**に誘電測定および力学測定による緩和時間の温度依存性を示す。<sup>6)</sup> (1)式は $T_V=0$ のときにArrhenius型の温度依存性を表すが、**Fig.1**の結果が直線関係から外れていることは $T_V \neq 0$ であることを示している。

緩和時間は応力、電場などの外場に対する系の応答速度を特徴づける量である。Debye緩和の場合にはその意味は明らかであるが、 $\alpha$ 過程はKWW関数(Kohlrusch-Williams-Watts)あるいは拡張指数関数と呼ばれる次式で表されることが多い。<sup>7)</sup>

$$\frac{x(t) - x(\infty)}{x(0) - x(\infty)} = \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right) \quad (2)$$

$x(t)$ は時刻 $t=0$ に一定の外場をかけたときの、時刻 $t$ における物性値である。 $\beta$ が1のときに(2)式はDebye型になるが、 $\alpha$ 過程ではほとんどの場合に $0 < \beta < 1$ である。 $\tau$ がこの場合の緩和時間である。KWW型の緩和は物質内の緩和時間分布によるとして解釈することができるが、個々の分子運動モードがDebye型ではないとする解釈もある。<sup>8)</sup> 後者の場合、運動の時間発展方程式が非線型であることが示唆される。

緩和現象は実験的には周期的な外場を用いて測定されることが多い。この場合の実験式として次のような式が提案されている。

$$\frac{x^*(\omega) - x^*(\infty)}{x^*(0) - x^*(\infty)} = \frac{1}{(1 + (i\omega\tau)^{\beta_1})^{\beta_2}} \quad (3)$$

$x^*(\omega)$ は角周波数 $\omega$ の外場をかけたときの複素数表現での物性値である。(3)式はHavriiliak-Negamiの式と呼ばれる。<sup>9)</sup>  $\beta_1 = \beta_2 = 1$ のときにDebye型になる。 $\beta_1$ は緩和時間分布あるいは非線型性を反映し、 $\beta_2$ は(3)式を複素平面上に表すCole-Coleプロットで、曲線の形の非対称性を表す。 $\beta_1$ のみあるいは $\beta_2$ のみを1とした形も用いられる。

## 2.2 自由体積理論, Adam-Gibbs理論

2.1で述べた実験式はデータの整理あるいは特徴付けには有効であるが、ガラス転移がなぜ起こるかという疑問に対する答えにはならない。この疑問に現象論的レベルで答えを与えようとするモデルとして、自由体積理論<sup>10)</sup>とAdam-Gibbs<sup>11)</sup>の理論を紹介する。

自由体積理論は、粘性率の非Arrhenius型の温度依存性を説明するためにDoolittleによって導入された。粘性率は分子の形、パッキングの変化あるいは位置の入れ替えといった、大振幅運動が速やかに起こるほど低くなる。そのような大振幅運動が起こるためには、それを許すだけの空隙がなくてはならないというのが自由体積の発想である。自由体積は、物質のモル体積 $v$ と1モルの分子に占有されている体積(固有位積) $v_0$ の差と定義されている。粘性率 $\eta$ と自由体積の関係は、次式で与えられる。

$$\eta = A \exp\left(\frac{Bv_0}{v - v_0}\right) \quad (4)$$

ここで、 $A$ ,  $B$ は温度によらない定数である。 $\eta$ が $\tau$ に比例し、 $v$ が温度の一次関数であれば、(1)式が得られる。

Adam-Gibbs理論は熱容量測定と深く結びついている。この理論では、大振幅運動は $z^*$ 個の運動単位が一度に動く

協同的再配置運動であり、温度低下に伴って $z^*$ が増加すると考える。この $z^*$ 個の単位を含む領域を協同再配置領域(Cooperative Rearranging Region, CRR)と呼ぶ。

$\alpha$ 過程の緩和速度(緩和時間の逆数)は見かけ上Arrhenius型の関数で表されるが、運動の協同性のためにその励起エネルギーは $z^*$ に比例するとする。さらに、大振幅運動に伴うエントロピー $S_c$ (配位エントロピーと呼ばれる)が、 $z^*$ に逆比例するとする。後者の仮定は、液体状態における大振幅運動の自由度の数を $N$ としたとき、 $N/z^*$ がガラス転移温度域における自由度の数であるという考え方に基づいている。以上により、次式が得られる。

$$\tau(T) = \tau_\infty \exp\left(\frac{A}{TS_c(T)}\right) \quad (5)$$

$A$ は温度によらない定数である。(5)式から、温度低下に伴って $S_c$ が急激に減少することにより、緩和時間が長くなることがわかる。この理論の特徴は、協同的再配置運動の概念を提案し、そのサイズ $z^*$ を実験的に見積もる手がかりを与えていることにある。ガラス化に伴って実験で得られる熱容量が減少するのは $S_c$ の温度依存性によるとすれば、次の関係が成り立つ。

$$C_{\text{obs}} - C_0 = T \left( \frac{\partial S_c}{\partial T} \right)_P \quad (6)$$

ここで、 $C_{\text{obs}}$ と $C_0$ は、それぞれ測定される熱容量と配位エントロピー以外の原因による熱容量である。 $C_0$ に適当な仮定をすることで、実験的に得られた熱容量から $S_c$ を温度の関数として求めることができる。上で述べた仮定から、

$$\frac{z^*(T_1)}{z^*(T_0)} = \frac{S_c(T_0)}{S_c(T_1)} \quad (7)$$

であるから、熱容量の実験値を用いて(6)式を積分することにより、 $z^*$ の相対値が求められる。液体では $z^* = 1$ であることを使って、ガラス転移温度域における $z^*$ の温度依存性を評価できる。<sup>12)</sup>

## 2.3 モード結合理論

ガラス転移を記述する第一原理から構成された理論としてはモード結合理論が知られている。<sup>13)</sup> モード結合理論(MCT)は1960年代に二次相転移の臨界現象を記述するために導入されたが、1980年代になって液体の統計的性質を記述するために応用され、ある種の条件下では $T_c$ と呼ばれる温度で系の緩和挙動が液体状態に対応したエルゴード状態からガラス状態に対応した非エルゴード状態へとクロスオーバーすることが発見された。MCTは2体の時間相関関数 $F(k, t)$ に対する流体力学方程式が、記憶項を含んだ非線

型方程式で表され、1成分単原子分子系に対しては以下の式で与えられる。

$$\frac{\partial^2 F(k, t)}{\partial t^2} + \Gamma_k \frac{\partial F(k, t)}{\partial t} + \Omega_k^2 F(k, t) = - \int_0^t dt' \Omega_k^2 M(k, t - t') \frac{\partial F(k, t')}{\partial t'} \quad (8)$$

ここで、 $\Omega_k$ は音波の周波数であり、 $\Gamma_k \partial F(k, t) / \partial t$ は短い時間スケールに運動量総和を表わす減衰項である。 $\Gamma_k$ は粘性係数に關係する輸送係数である。また、 $M(k, t)$ は記憶関数であり、

$$M(k, t) = \frac{S(k)}{2\rho_0 k^2} \int \frac{dq}{(2\pi)^3} \mathbf{V}_k(\mathbf{q}, \mathbf{q} - \mathbf{q}) F(\mathbf{k} - \mathbf{q}, t) F(\mathbf{q}, t)$$

で与えられる。ここで、 $\mathbf{V}_k(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)$ は異なる波長(モード)間の相互作用を表わす結合定数であり、この因子の存在がモード結合の名前の由来である。この後の理論の改良により、ガラス転移点近傍で見られる密度相関関数の二段階的な緩和が再現され、また、中性子散乱などで実験が可能ないくつかの予言がなされるにいたり、1990年代にはガラス転移機構を再現できる唯一の第一原理モデルとして注目を集めた。<sup>14)</sup>しかし、理論的な予言の実験的検証が行われるとともに、矛盾点や理論に含まれる非常に荒い近似のため、理論そのもののガラス転移に対する妥当性に疑問が持たれるにいたり、ブームは下火になっていった。近年、モード結合理論を拡張し、動的な特性長を3体の感受率から求めることが可能となり、モード結合理論の持つ普遍性が再認識されている。<sup>15,16)</sup>

## 2.4 コンピュータシミュレーション、動的不均一性

分子動力学(MD)シミュレーションは分子や原子などの物質を構成する粒子間の相互作用を適当なポテンシャル関数で近似し、粒子の運動方程式を実際にコンピュータで数値的に解くことによって注目する系の性質を調べる手法である。<sup>17)</sup>ガラス転移の研究では結晶とは異なり、並進対称性を持たない非晶性の物質を扱うため、コンピュータシミュレーションが盛んに用いられ、威力を発揮してきた。その代表的な例が動的不均一性の問題である。<sup>18)</sup>高温の液体状態ではランダムに運動している分子がガラス転移点に近付くとともに、より多くの分子が協同運動を行う。このことはAdam-Gibbs理論では協同再配置領域の増大として記述される。この領域の存在により、ガラス転移近傍ではダイナミクスは空間的には均一でない状態になる。上述のように、このような動的不均一性の存在はガラス転移機構の本質に関わっている。この動的不均一性の実験的な検証にはNMR,<sup>19)</sup>誘電ホールバーニング,<sup>20)</sup>フォトブリーチン

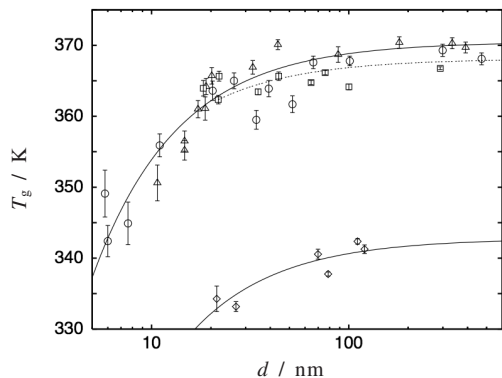
グ<sup>21)</sup>などの様々な手法が用いられている。最近では、共焦点顕微鏡を用いたコロイドガラスの直接観察によって確認されている。<sup>22)</sup>山本と小貫のシミュレーションでは、ソフトコア粒子の2成分混合物を用いて、通常の液体状態からガラスに近い過冷却状態まで温度を変えてシミュレーションを行っている。<sup>23)</sup>この際、ある時刻において、隣接する粒子間に仮想的なボンドを与え、そこから $\Delta t$ だけ経過したのちにその粒子間距離がある値以上離されていると、ボンドが消滅したとする。消滅したボンドが存在した場所では $\Delta t$ の間に、粒子配置の変化-構造緩和-が起こっていると考えられる。この消滅したボンドの空間分布を記述することにより、動的不均一性の可視化に成功している。

## 2.5 高分子薄膜のガラス転移

上述のようにガラス転移の機構解明には、協同再配置領域や動的不均一性などを特徴づける空間的な特性長の観測が不可欠である。この特性長の実験的なアプローチの一つとして、拘束系のガラス転移の研究が1990年代のはじめから行われてきた。<sup>24)</sup>そもそも何か特徴的な長さが存在し、それがガラス転移を支配しているのならば、システムサイズを小さくしていくと、どこかでその長さとの競合が起こり、その結果、ガラス転移のダイナミクスがバルクのものから変化することが期待される。そのようなガラス転移の有限サイズ効果を調べることを通して、ガラス転移のメカニズムに迫ろうというアプローチである。この方向の研究として、ナノスケールの細孔内の分子が示すガラス転移ダイナミクスの研究<sup>25)</sup>や高分子薄膜,<sup>26)</sup>表面のガラス転移の研究<sup>27,28)</sup>がある。

高分子薄膜のガラス転移に関しては1994年にKeddieらにより膜厚の温度依存性が変化する温度としてガラス転移温度を評価したところ、平均膜厚の低下とともに、ポリスチレン薄膜のガラス転移温度が顕著な低下を示すことが明らかとなった。<sup>29)</sup>この研究がきっかけとなって、高分子薄膜、表面、界面のガラス転移ダイナミクスの研究が盛んに行われている。また、高分子と基板との組合せによっては薄膜でガラス転移温度が上昇する例も報告され、基板と高分子との相互作用の重要性が認識された。<sup>30)</sup>さらに、支持基板のない自己保持膜での劇的なガラス温度の低下が観測されるに至って、<sup>31)</sup>表面でのガラス転移温度の低下と、基板との界面でのガラス転移温度の上昇との競合によって高分子薄膜全体の平均的なガラス転移温度の膜厚依存性が決まるとの結論に達した。

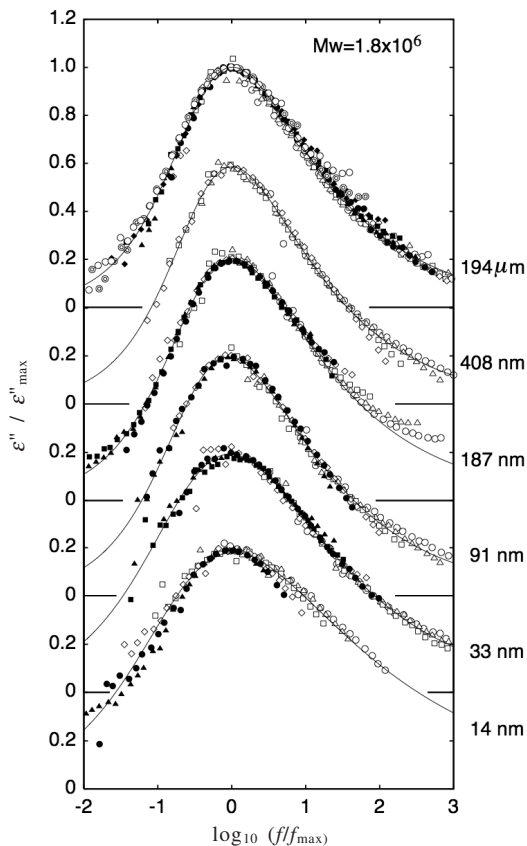
**Fig.2**には電気容量の温度依存性が変化する温度として評価したガラス基板に支持されたポリスチレン薄膜のガラス転移温度の膜厚依存性を示す。<sup>32)</sup>この図では分子量の異なるポリスチレン薄膜のガラス転移温度の膜厚依存性が示さ



**Fig.2** Thickness dependence of  $T_g$  of a-PS films obtained during the heating process ( $\Delta$  corresponds to  $M_w = 1.8 \times 10^6$ ,  $\circ$  to  $M_w = 2.8 \times 10^5$ ,  $\square$  to  $M_w = 3.6 \times 10^4$ , and  $\diamond$  to  $M_w = 3.6 \times 10^3$ ).

れているが、分子量に関わらずバルクの値と比較して、膜厚の低下とともに50 nmあたりからガラス転移温度の低下が観測され、6 nmの膜厚では30 K程度のガラス転移温度の低下が観測されている。この膜厚依存性はエリブソメータをはじめとする他の実験手法で得られた結果と良い一致を示している。さらに、ガラス転移温度の低下に対応して、セグメント運動である $\alpha$ 過程の特性時間は膜厚の低下とともに短くなる、すなわち、より速いダイナミクスへと変化することが種々の手法で確認されている。<sup>33,34</sup> また、ダイナミクスが速くなるとともに、緩和時間の分布が薄膜ではよりブロードになることが誘電緩和測定などで観測されている。**Fig.3**にはポリスチレン薄膜の誘電緩和スペクトルの膜厚依存性を示す。各温度でのスペクトルをピーク位置でスケールしたものである。膜厚の低下とともに、明らかなピーク幅の広がりが観測される。このことは膜厚の低下とともに、 $\alpha$ 過程の緩和時間分布が広がっていることを意味する。

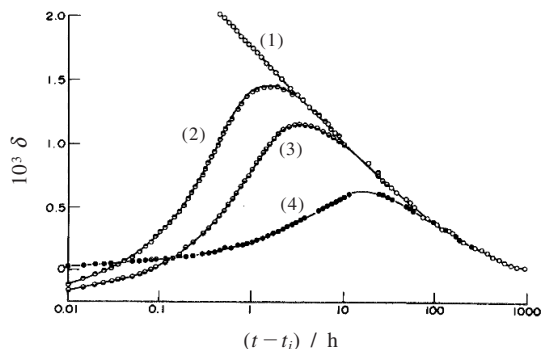
このような実験的に観測される薄膜でのガラス転移温度の低下、 $\alpha$ 過程の速いダイナミクスへの変化は薄膜内にダイナミクスの異なる層が存在し、それらの平均としてガラス転移温度が決まるとする「層モデル」での説明がなされている。<sup>35</sup> 表面近傍では実験的に速いダイナミクスの存在が確認されており、より分子運動性の高い層が表面に存在することが期待される。一方、基板と高分子の界面近傍では基板と高分子が強い相互作用を持つ場合は分子運動性の低い層が存在し、薄膜の内部にはバルクと同様の分子運動性を持つ高分子が存在すると考えられる。このような競合する分子運動性が高分子薄膜全体としての平均ダイナミクスを規定しているとするのが、「層モデル」である。このモ



**Fig.3** Dependence of the normalized dielectric loss on the logarithm of the normalized frequency ( $M_w = 1.8 \times 10^6$ ). The two axes are normalized with respect to the peak position due to the  $\alpha$ -process, corresponding to  $\epsilon''_{max}$  and  $f_{max}$ . The numbers given in the right margin are the film thicknesses.

デルでは、高分子と基板が強い相互作用を持つ場合は高分子と基板との相互作用が表面層での効果を凌駕することもあり得、その場合は薄膜でのガラス転移温度の上昇が期待される。実際、高分子と基板との界面エネルギーをコントロールすることにより、そのようなガラス転移温度の膜厚依存性の変化が観測されている。<sup>36</sup>

近年、熱測定により高分子超薄膜のガラス転移温度が膜厚に依存しないという報告がなされ、<sup>37,38</sup> また、そのような高分子超薄膜の力学的性質の詳細な測定がなされており、<sup>39</sup> 高分子薄膜のガラス転移とダイナミクスの膜厚依存性については再考を迫られている。薄膜試料作成後の様々なアニール条件でのガラス転移温度の詳細な測定、また、昇温・降温速度を広い範囲で変えた熱測定によるガラス転移温度



**Fig.4** The evolution of  $\delta = (v - v_{\infty}(30^\circ\text{C}))/v_{\infty}(30^\circ\text{C})$  at  $T = 30^\circ\text{C}$  of poly(vinyl acetate) showing the memory effect. (1) quench from  $40^\circ\text{C}$  to  $30^\circ\text{C}$ ; (2) quench from  $40^\circ\text{C}$  to  $10^\circ\text{C}$ , wait for 160 h followed by up-quench to  $30^\circ\text{C}$ ; (3) quench from  $40^\circ\text{C}$  to  $15^\circ\text{C}$ , wait for 140 h followed by up-quench to  $30^\circ\text{C}$ ; (4) quench from  $40^\circ\text{C}$  to  $25^\circ\text{C}$ , wait for 90 h followed by up-quench to  $30^\circ\text{C}$ . Note that the initial departure from equilibrium is nearly zero.

の測定などを徹底的に行うことにより、いくつかの矛盾する実験結果の統一的な理解がなされるものと期待されている。

### 3. ガラスダイナミクス

ここでは、高分子ガラスが示す奇妙な現象として Kovacs の実験を示し、また、蛋白質などの構造ガラス以外の系でのガラス転移について述べる。その後、高分子ガラスのエージング現象、メモリー効果についての私たちの最近の研究を紹介する。

#### 3.1 Kovacs の実験

Kovacs は体積緩和の実験により、ガラスダイナミクスの特殊性を明確に示した。<sup>40)</sup> Fig.4 はポリ酢酸ビニル ( $T_g = 31^\circ\text{C}$ ) の測定結果である。曲線 (1) は  $40^\circ\text{C}$  の液体状態から  $30^\circ\text{C}$  に急冷した場合の結果である。(2)~(4) は、 $40^\circ\text{C}$  から一旦  $30^\circ\text{C}$  よりも低い温度に急冷し、その温度で体積が緩和して  $30^\circ\text{C}$  における  $v(\infty)$  即ち平衡体積に等しくなったときに、 $30^\circ\text{C}$  まで急加熱した場合である。横軸は  $30^\circ\text{C}$  で緩和した時間  $t$ 、縦軸の  $\delta$  は、 $\delta = (v(t) - v(\infty))/v(\infty)$  ( $v(t)$  は時間  $t$  における体積) で与えられる緩和率である。(2), (3), (4) の最初の冷却温度は、それぞれ  $10^\circ\text{C}$ ,  $15^\circ\text{C}$ ,  $20^\circ\text{C}$  である。(2), (3), (4) は、 $30^\circ\text{C}$  に急加熱したときに  $30^\circ\text{C}$  の平衡体積であったにも関わらず、一旦体積が増加し、途中から (1) の曲線と一致して再び平衡体積に向かって緩和している。

これは、 $30^\circ\text{C}$  に急加熱された後の物質の振る舞いを、その瞬間における体積ではなく、 $40^\circ\text{C}$  から急冷されたという履歴が支配していることを意味する。この実験以後、いろいろな履歴で緩和させたときの緩和の起こり方が研究され、多くの履歴効果が観測されている。過去の履歴がどのようにして物質内に記憶されているかは、未だに明らかになっていない。

#### 3.2 構造ガラス以外のガラス転移

ガラス転移に関しては、分子性結晶や高分子などにおいて古くから研究されているが、蛋白質やある種の磁性物質においても類似の現象が観測されている。<sup>41)</sup> 蛋白質では、独自の機能発現のためには構造揺らぎの存在が不可欠であり、ガラス転移ではこの構造揺らぎが凍結されてしまうので、蛋白質の示す機能を理解する上でもガラス転移の理解は重要であると考えられている。磁性物質が示すスピングラス相では乱れた構造をもっているが、それらは多くのレプリカの集まりとして記述されている。蛋白質ではほぼ同じエネルギーをもつ非常に多くのコンフォメーションを取り得る。これらと構造ガラスの乱れた状態は複雑な構造をもったエネルギーランドスケープによって統一的に記述される。<sup>42)</sup>

ガラス状態でのダイナミクスが関係したエイジング現象は上述のように Kovacs の実験をはじめ、高分子ガラスにおいては古くから盛んに研究されており、いくつかの奇妙な現象が見出されている。<sup>43)</sup> 高分子系でのエイジングの研究をモチベーションとして、乱れた系の代表の一つであるスピングラス系においても興味深いエイジングの研究がなされている。<sup>44,45)</sup> 高分子ガラスを代表とする構造ガラスでは自発的な乱れが存在し、その温度依存性がガラス転移の本質的な機構に関係しているのに対して、スピングラスでは外部から強制的に乱れを導入することにより、フラストレートした状態をつくり出している。このように乱れの本質は異なるのだが、エイジング現象に関しては非常に類似したメモリー効果、若返り効果が磁化率において観測されることが、最近の研究で明らかになっている。

#### 3.3 エージング、メモリー効果

ここでは、高分子ガラスのエージング過程でのダイナミクスを調べた我々の最近の研究を紹介する。<sup>46,47)</sup> 高分子試料に対して次のような温度履歴 (温度サイクル過程) を与える: 液体状態からガラス転移温度以下の  $T_1$  まで冷却し、その温度で  $\tau_1$  の間保持し、引き続いて  $T_2 (= T_1 - \Delta T)$  まで冷却し、その温度で  $\tau_2$  の間保持する。最後に、温度を  $T_1$  に戻して  $\tau_3$  の間保持する。

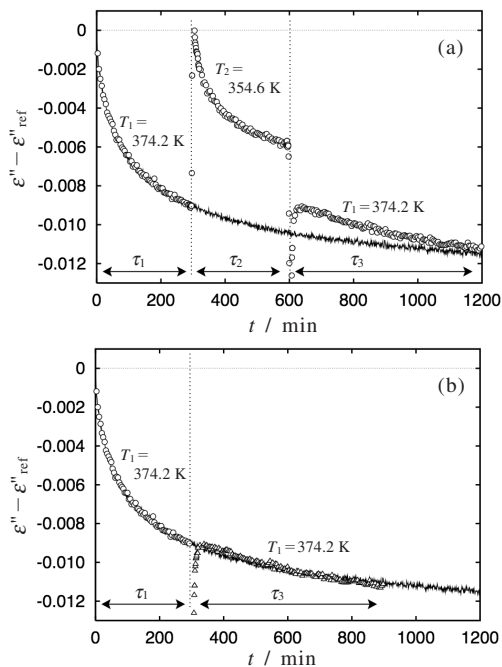
この過程において、誘電率の変化を測定する。誘電率は高分子鎖内の永久双極子モーメントの揺らぎの相関を観測

していることに対応する。ガラス状態では高分子は可能なエネルギー状態のうち、ある適当な状態にトラップされているが、一定温度に保持することにより、エネルギー的に安定な状態へと徐々に緩和していくと考えられる。よりエネルギー的に安定な状態では揺らぎは小さくなり、揺らぎの指標である感受率（誘電率）が小さくなる。したがって、誘電率が小さい状態ほど安定な状態であり、もっとも安定な熱平衡状態へ向かうことがエイジング（老化）と定義されることになる。

**Fig.5**にはポリメタクリル酸メチル（PMMA）に対する上記のエイジングに対する結果を示す。ここでは、温度  $T_1 = 374.2$  K で5時間アニールしたのち、 $T_2 = 354.6$  K ( $\Delta T = 19.6$  K) で5時間アニールし、その後、再び  $T_1$  へもどした場合の20 Hzでの誘電率虚部を時間の関数として示している。実線は  $T_1$  に保持し続けた場合の結果である。ここでの誘電率は基準曲線の  $T_1$ ,  $T_2$  での値からの差を示している。時間軸の原点は試料の温度が  $T_1$  になった瞬間にとってある。まず、高温から  $T_1$  へ到達するとエイジングが始まり、誘電率が時間とともに低下していくのがわかる。時刻  $\tau_1$  で、温度を  $T_2$  へ下げると、誘電率の値は  $T_2$  での基準値まで、瞬時のうちに戻ったのち、 $T_2$  でのエイジングを始める。時刻  $\tau_1$  での誘電率が基準値まで戻ったことは  $T_1$  から  $T_2$  への温度の低下により、若返りが起ったことに対応する。さらに、時刻  $\tau_1 + \tau_2$  で温度を  $T_1$  へ戻すと、誘電率の基準値からのずれは大きくなり、時間に対して極大を示したのち、緩やかな減少を始めた。  $T_1$  でのエイジングの挙動だけを見るために、温度  $T_2$  の領域のデータを除いて、  $T_1$  のデータのみを示したのが **Fig.5(b)** である。

**Fig.5(b)**の横軸は温度  $T_1$  での経過時間と考えられる。**Fig.5(b)**より、温度を再度  $T_1$  に戻した直後のわずかな領域を除くと、二つの領域の曲線が途中での温度を変えることなく  $T_1$  に保持し続けた場合の曲線と見事に一致しているのがわかる。このことは時刻  $\tau_1 + \tau_2$  で温度を再度  $T_1$  に戻した時点で、高分子は温度  $T_1$ 、時刻  $\tau_1$  での状態を完全に記憶していたと言える。また、  $T_2$  でもエイジングが起っているのだが、その効果は  $T_1$  でのエイジングに全く影響を与えていないといえる。つまり、この図は「若返り」、エイジングの「メモリー効果」と  $T_1$  と  $T_2$  でのエイジングの「独立性」をあらわしていると解釈できる。

ここに示した結果は  $\Delta T = 19.6$  K の場合である。  $\Delta T$  を小さくしていくと、温度  $T_2$  と  $T_1$  でのエイジングの独立性が弱くなり、  $T_2$  でのエイジングが  $T_1$  でのエイジングにある有効時間分  $\tau_{\text{eff}} (< \tau_2)$  の寄与をすることがわかっている。**Fig.6**にはPMMA（膜厚：514 nm、測定周波数：100 Hz）に対して、温度差  $\Delta T$  を4.7 から19.7 Kの範囲で変化させた際の温度サイクル過程での誘電率のエイジングによる時間変化

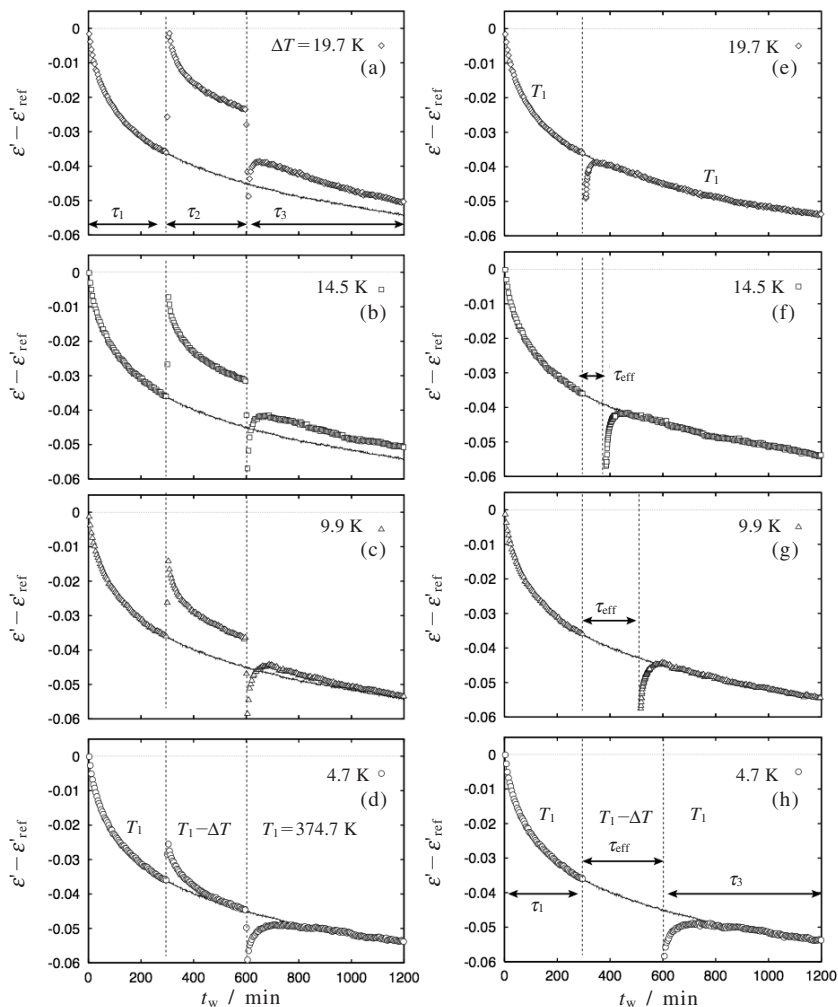


**Fig.5** (a) Aging time dependence of the imaginary part of complex dielectric constant  $\epsilon''$  relative to a standard value  $\epsilon''_{\text{ref}}$  observed in the temperature cycling mode  $T_1 \rightarrow T_2 \rightarrow T_1$ . (b) The dependence of  $\epsilon'' - \epsilon''_{\text{ref}}$  on the total aging time at  $T_1$  after removing the data observed during isothermal aging at  $T_2$ .

を示している。

第3ステージのデータを  $T_1$  での基準曲線とうまくマージするように移動させた結果が **Fig.6(e)-(h)** に示されている。これより、  $T_2$  でのエイジングが  $T_1$  でのエイジングにどの程度寄与するのかを表わす有効時間  $\tau_{\text{eff}}$  が温度差  $\Delta T$  の関数として評価され、  $\Delta T$  の大きさが減少するとともに、  $\tau_{\text{eff}}$  が増加し、  $T_2$  でのエイジングが  $T_1$  でのエイジングに与える影響が大きくなっていることがわかる。

本節で示したメモリー効果、若返り効果に関してはスピニングガラス系においてほぼ同様の結果が交流帯磁率に対して得られている。<sup>48,49)</sup> このことはこのような特徴を持つエイジング現象が乱れた系に特有の現象であり、その背後に共通の物理が存在することを示唆しており、大変に興味深い。また、ここで示した若返り効果は周期的に変動する外場に対する応答としての感受率（複素誘電率、交流帯磁率）に対して、観測されるものであることに注意されたい。最近の誘電率と体積変化との同時測定により、動的誘電率  $\epsilon^*(\omega)$  に若返り効果が観測される条件下でも、体積（あるいは密



**Fig.6** Difference between  $\epsilon'$  and  $\epsilon'_{ref}$  observed by the TC mode for PMMA films with  $d=514$  nm and  $f=100$  Hz. The aging temperature of the first stage  $T_1$  is fixed to be 374.7 K and  $T_2$  ( $\equiv T_1 - \Delta T$ ) is changed:  $\Delta T=4.7$  K (d, h), 9.9 K (c, g), 14.5 K (b, f), and 19.7 K (a, e). Aging times are  $\tau_1 = \tau_2 = 5$  hours. In the right figures,  $\tau_{eff}$  is defined in the text.

度)は等温エイジングで減少(密度の増大)した分はほとんど若返らずに室温でも保持されることが、明らかとなっている。<sup>50)</sup> 従来、高分子ではガラス転移温度以下でのエイジングにより緻密化が起きていることが知られている。ここでの結果はこのような緻密化が起きている条件下でも、周期的に時間変動する外場に対する応答は若返り効果を示すことを意味する。

#### 4. おわりに

本論文では高分子が示すガラス転移、ガラスダイナミクスについて基本的な概念やこれまでの研究を概観すると同

時に、私たちの研究についての紹介を行なった。ガラス状態およびガラス転移はまだ不明な点が多く、十分な理解がなされているとは言い難いのが現状である。しかしながら、その背後には興味深い物理が存在するのは明白であろう。今後の展開に期待したい。

#### 謝 辞

本論文で述べたオリジナルな研究成果は宮本嘉久氏、坂本愛子さん、小泉寛起氏との共同研究から生まれたものである。研究費に関しては、科学研究費補助金基盤研究 (C) (No. 11640395, No. 14540377)、基盤研究 (B) (No.



16340122), 萌芽研究 (No. 19654064), 特定領域研究「非平衡ソフトマターの物理」(公募研究, No. 19031017) の支援を受けた。このような支援なしには本研究が遂行されることがなかったのは明白である。ここに、深く感謝いたします。

## 文 献

- 1) P. W. Anderson, *Science* **267**, 1609 (1995).
- 2) G. R. Strobl, "The Physics of Polymers: Concepts for Understanding Their Structures and Behavior", Springer; 2ed. (1997).
- 3) K. L. Ngai, Chap.2 in "Physical Properties of Polymers" ed. by J. Mark *et. al.*, Cambridge, 3rd edition (2003).
- 4) 斎藤信彦, 「高分子物理学 (改訂版)」, 裳華房 (1967).
- 5) H. Vogel, *Phys. Zeitschrift* **22**, 645 (1921); G. S. Fulcher, *J. Amer. Cer. Soc.* **8**, 339 (1925).
- 6) N. G. McCrum, B. E. Read, and G. Williams, *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, John Wiley & Sons (1967).
- 7) G. Williams and D. C. Watts, *Trans. Faraday Soc.* **66**, 80 (1970); F. Kohlrausch, *Prog. Ann. Phys.* **119**, 352 (1863).
- 8) R. Richert, *Chem. Phys. Lett.* **216**[1-2], 223 (1993).
- 9) S. Havriliak and S. Negami, *Polymer* **8**, 161 (1967).
- 10) A. K. Doolittle, *J. Appl. Phys.* **22**, 1471 (1951).
- 11) G. Adam and J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **43**, 139 (1965).
- 12) O. Yamamuro, I. Tsukushi, A. Lindqvist, S. Takahara, M. Ishikawa, and T. Matsuo, *J. Phys. Chem. B* **102**, 1605 (1998).
- 13) W. Götze, in "Liquid freezing and glass transition", eds. J. P. Hansen, D. Levesque, and Zinn-Justin, Elsevier (1989).
- 14) W. Götze and L. Sjögren, *Rep. Prog. Phys.* **55**, 241 (1992).
- 15) G. Biroli, J-P. Bouchaud, K. Miyazaki, and D. R. Reichman, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 195701 (2006).
- 16) 宮崎州正, 物性研究 **88**[5], 621 (2007). および, この論文にある参考論文.
- 17) 上田 顕, 「分子シミュレーション」, 裳華房 (2003).
- 18) W. Kob, C. Donati, S. J. Plimpton, P. H. Poole, and S. C. Glotzer, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2827 (1997).
- 19) U. Tracht, M. Wilhelm, A. Heuer, H. Feng, K. Schmidt-Rohr, and H. W. Spiess, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2727 (1998).
- 20) B. Schiener, R. V. Chamberlin, G. Diezemann, and R. Böhmer, *J. Chem. Phys.* **107**, 7746 (1997).
- 21) M. T. Cicerone and M. D. Ediger, *J. Phys. Chem.* **97**, 10489 (1993).
- 22) E. R. Weeks, J. C. Crocker, A. C. Levitt, A. Schofield, and D. A. Weitz, *Science* **287**, 627 (2000).
- 23) R. Yamamoto and A. Onuki, *Phys. Rev.* **E58**, 3515 (1998).
- 24) Proceedings of the 2nd International Workshop on Dynamics in Confinement, *Eur. Phys. J.* **E12** (2003).
- 25) M. Alcoutlabi and G. B. McKenna, *J. Phys.: Condensed Matt.* **17**, R461 (2005).
- 26) J. A. Forrest and R. A. L. Jones, "Polymer Surfaces, Interfaces and Thin Films", A. Karim and S. Kumar eds., World Scientific, Singapore (2000).
- 27) 田中敬二, 高分子論文集 **63**, 539 (2006).
- 28) 梶山千里, 田中敬二, 高原 淳, 日本レオロジー学会誌 **32**, 33 (2003).
- 29) J. L. Keddie, R. A. L. Jones, and R. A. Cory, *Europhys. Lett.* **27**, 57 (1994).
- 30) J. L. Keddie and R. A. L. Jones, *Faraday Discuss.* **98**, 219 (1994).
- 31) J. A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, J. R. Stevens, and J. R. Dutcher, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2002 (1996).
- 32) K. Fukao and Y. Miyamoto, *Europhys. Lett.* **46**, 649 (1999).
- 33) K. Fukao and Y. Miyamoto, *Phys. Rev.* **E61**, 1743 (2000).
- 34) J. A. Forrest, C. Svanberg, K. Revesz, M. Rodahl, L. M. Torell, and B. Kasemo, *Phys. Rev.* **E58**, R1226 (1998).
- 35) G. B. DeMaggio, W. E. Frieze, D. W. Gidley, M. Zhu, H. A. Hristov, and A. F. Yee, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1524 (1997).
- 36) D. S. Fryer, R. D. Peters, E. J. Kim, J. E. Tomaszewski, J. J. de Pablo, P. F. Nealey, C. C. White, and W. L. Wu, *Macromolecules* **34**, 5627, (2001).
- 37) M. Y. Efremov, E. A. Olson, M. Zhang, Z. Zhang, and L. H. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 085703 (2003).
- 38) H. Huth, A. A. Minakov, A. Serghei, F. Kremer, and C. Schick, *Euro. Phys. J.-Special Topics* **141**, 153 (2007).
- 39) H. Bodiguel and C. Fretigny, *Macromolecules* **40**, 7291 (2007).
- 40) A. J. Kovacs, *Fortschr. Hochpolym.-Forsch.* **3**, 394 (1964).
- 41) I. E. T. Iben *et. al.*, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1916 (1989).
- 42) H. Frauenfelder, S. G. Sligar, and P. G. Wolynes, *Science* **254**, 1598 (1991).
- 43) L. C. Struick, "Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials", Elsevier (1978).

- 44) J-P. Bouchaud, "Soft and Fragile Matter", M. E. Cates, M. R. Evans Ed., IOP Publishing, p.285 (2000).
- 45) 佐々木志剛, 根本幸児, 日本物理学会誌 **58**, 580 (2003).
- 46) K. Fukao and A. Sakamoto, *Phys. Rev. E* **71**, 041803 (2005).
- 47) K. Fukao, A. Sakamoto, Y. Kubota, Y. Saruyama, and J. Non-Cryst. Solids **351**, 2678 (2005).
- 48) F. Lefloch, J. Hammann, M. Ocio, and E. Vincent, *Europhys. Lett.* **18**, 647, (1992).
- 49) K. Jonason, E. Vincent, J. Hammann, J. P. Bouchaud, and P. Nordblad, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3243 (1998).
- 50) K. Fukao and H. Koizumi, *Phys. Rev. E* **77** (2008) (掲載予定).

### 要 旨

ガラス転移は高分子をはじめ, 多くの物質で共通して観測される。高温の液体状態にある高分子を低温へ冷却することにより得られるガラス状態では, メモリー効果と若返り効果という特徴的な挙動が観測される。この論文では, ガラス転移とガラスダイナミクスを概観した後, 高分子薄膜のガラス転移ダイナミクスと, 高分子ガラスにおけるエイジング現象に関する私たちの最近の研究について紹介する。ポリスチレン薄膜では, ガラス転移温度が膜厚の低下とともに減少し,  $\alpha$ 緩和過程のダイナミクスはより速いダイナミクスへ変化することが誘電測定により, 明らかとな

った。ポリメタクリル酸メチルでは, 誘電測定によりエイジング現象を調べ, 温度サイクル過程において, 複素誘電率に関して, メモリー効果と若返り効果が観測された。これらの挙動はスピングラスでの交流磁気感受率において観測されるものと, 非常に類似したものであることがわかった。



猿山靖夫 Yasuo Saruyama  
京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科  
高分子機能工学部門, Macromolecular  
Science and Engineering, Kyoto  
Institute of Technology, TEL.&FAX.  
075-724-7738, e-mail: saruyama@  
kit.ac.jp  
研究テーマ: 熱物性物理学



深尾浩次 Koji Fukao  
立命館大学理工学部物理科学科, Dept.  
of Physics, Ritsumeikan Univ.,  
TEL.&FAX. 077-561-2720, e-mail:  
kfukao@se.ritsumeiji.ac.jp  
研究テーマ: ソフトマター物理学  
趣味: テニス, パソコン