

令和元年12月5日
第39回レオロジー講座

界面のレオロジー

九州大学 大学院工学研究院

田中 敬二

k-tanaka@cstf.kyushu-u.ac.jp

界面のレオロジー

- はじめに
- 実験手法
- 弾性率マッピング
- セグメント運動(ガラス転移)
- 拡散挙動
- ローカルモード
- 液体界面
- 異種固体界面
- おわりに

固体の定義

物理化学：結晶状態

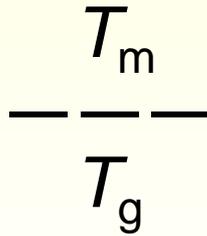
レオロジー：動かないもの

*レオロジーとは「物質の流動と変形に関する学問分野」

状態変化

固体

液体



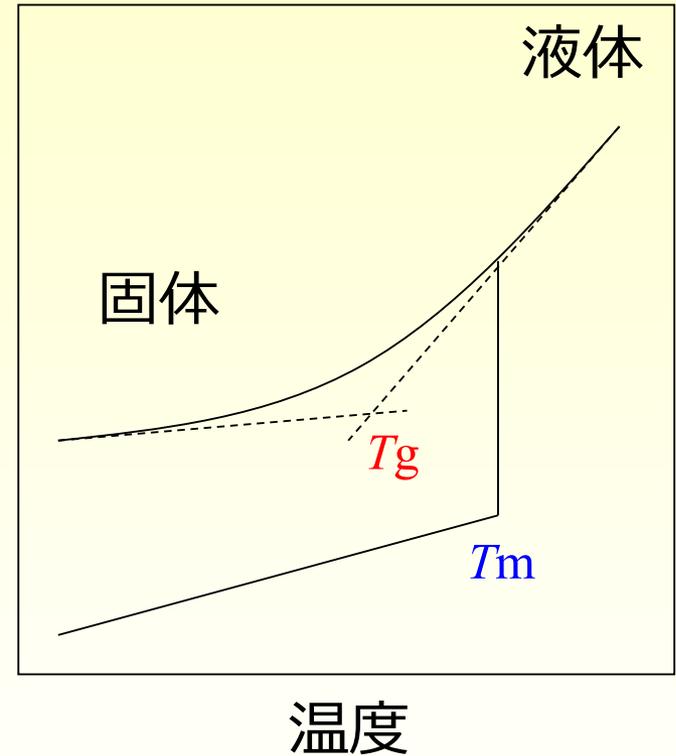
結晶状態

ガラス状態

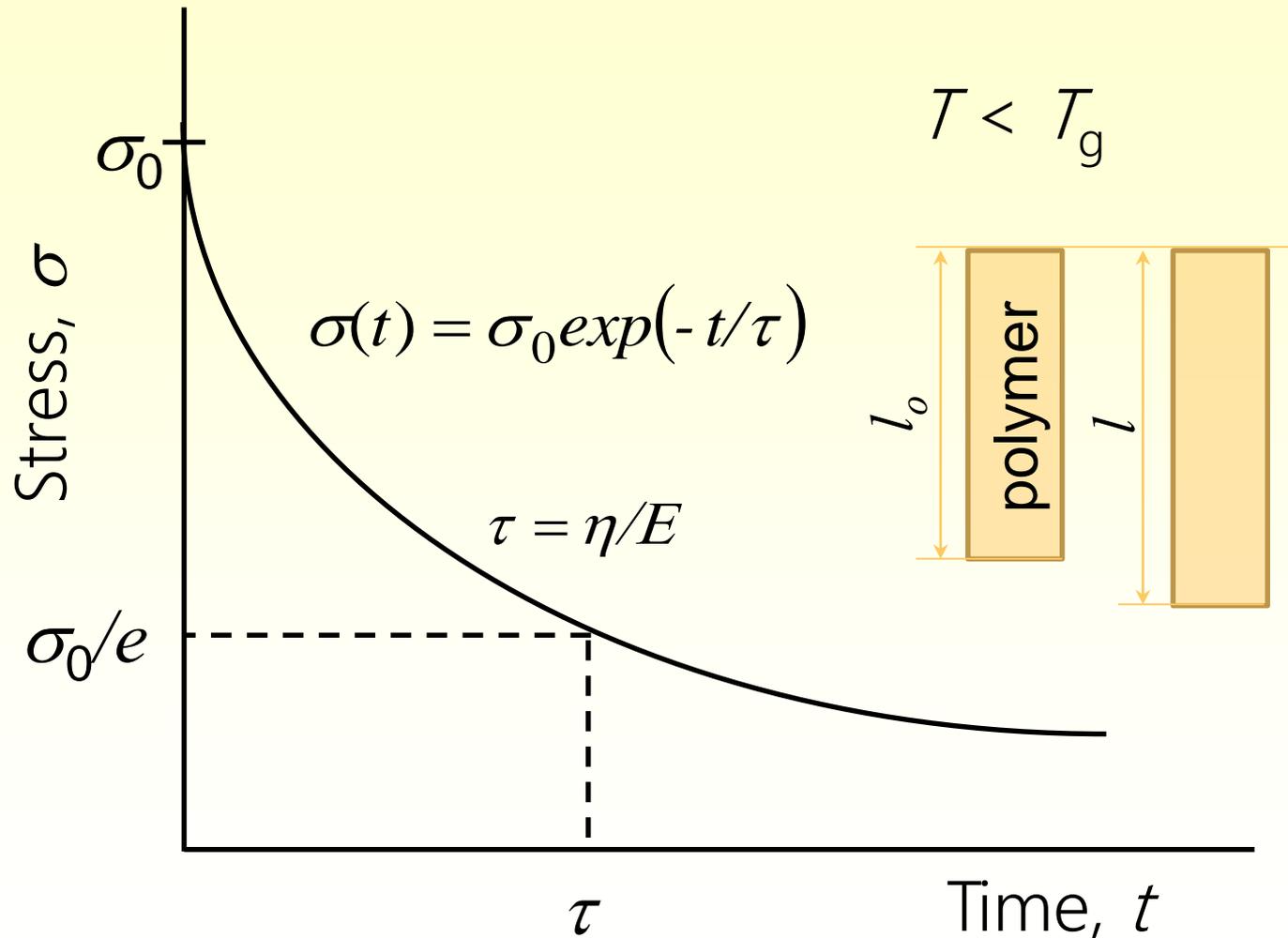
T_m : 融点、 T_g : ガラス転移温度

ガラス転移は「緩和現象」であり、分子運動的にはミクロブラウン運動の凍結にあたる。

エンタルピー (体積)



応力緩和 (ひずみ一定)



高分子固体の定義

デボラ数 : $D_e = \tau / t$

$$D_e \gg 1$$

τ ($= \eta / E$) : 緩和時間

η : 粘性係数

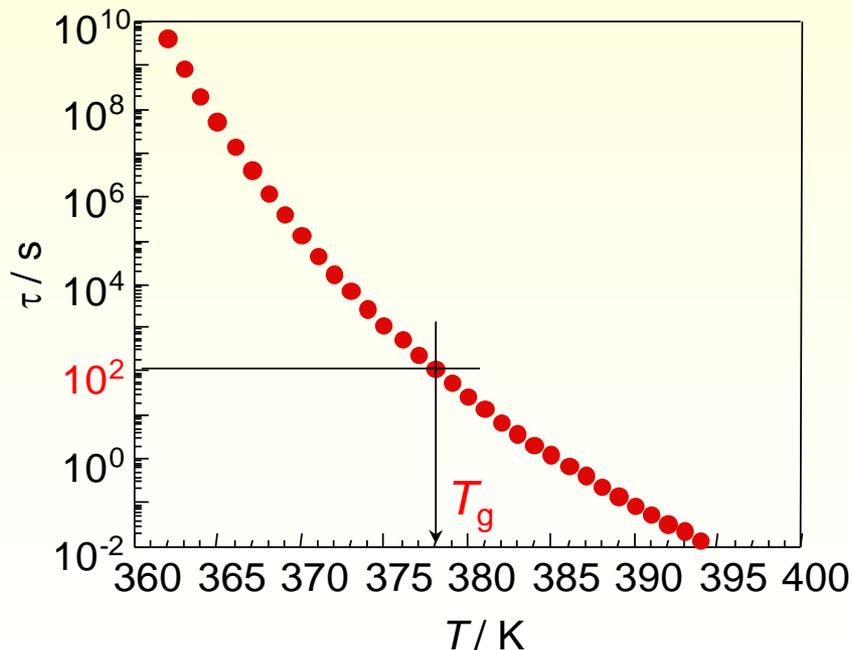
E : 弾性率

t : 観測時間

セグメント運動とガラス転移

温度依存性: Vogel-Fulcher式

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\{B/(T-T_v)\}$$



τ : 緩和時間

τ_0 : 分子振動に起因する特性時間

B : 活性化温度

T_v : Vogel温度

粘度が ∞ になる仮想的な温度で
一般的には (T_v-50) K

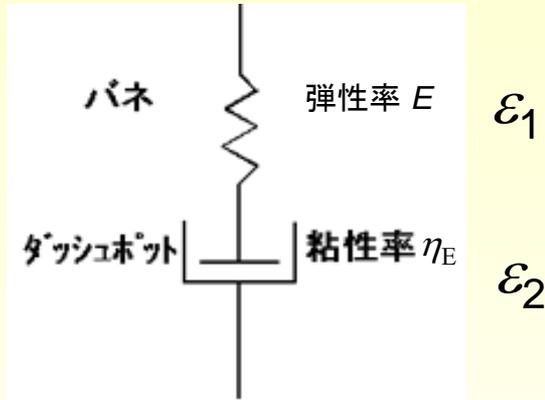
cf. Arrhenius式

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp(B/T)$$

緩和時間100 s程度の
セグメント運動を
「ガラス転移」という。

緩和現象を記述できる力学モデル

Maxwellモデル



$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon_1}{dt} + \frac{d\varepsilon_2}{dt}$$

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta_E}$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \exp(-t/\tau)$$

$$\text{緩和時間} : \tau = \eta_E/E$$

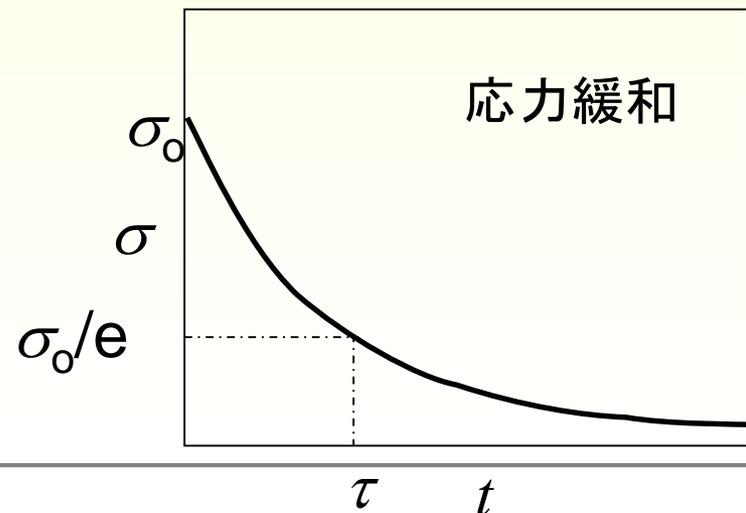
Maxwell模型

固体用の力学モデル
(系の歪みは一定)

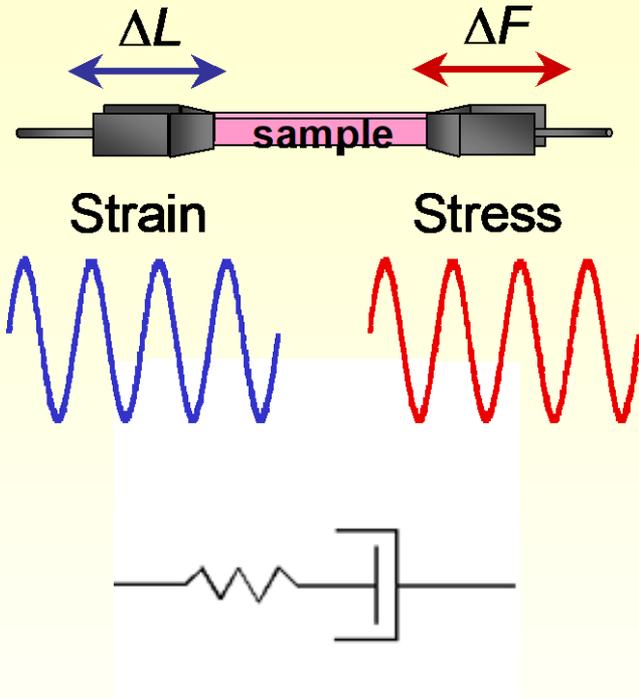
応力: σ 、歪み: ε

$$\sigma = E\varepsilon = \eta_E \cdot (d\varepsilon/dt)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$$



動的粘弾性



Maxwell模型

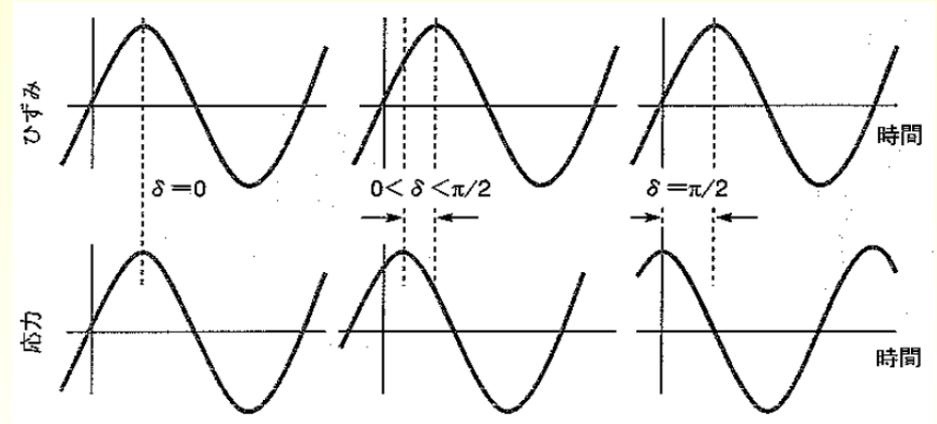
$$\sigma = E\varepsilon = \eta_E \cdot (d\varepsilon/dt)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$$

正弦的な歪みを系に加える

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \exp(i\omega t)$$

ω : 角周波数



完全弾性体

粘弾性体

純粘性体

応答応力は

$$\sigma = \sigma_0 \exp\{i(\omega t + \delta)\}$$

貯蔵弾性率と損失弾性率

$$E^* = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \left(\frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} + i \cdot \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) E$$

$$E^* = E' + iE''$$

E^* : 複素弾性率

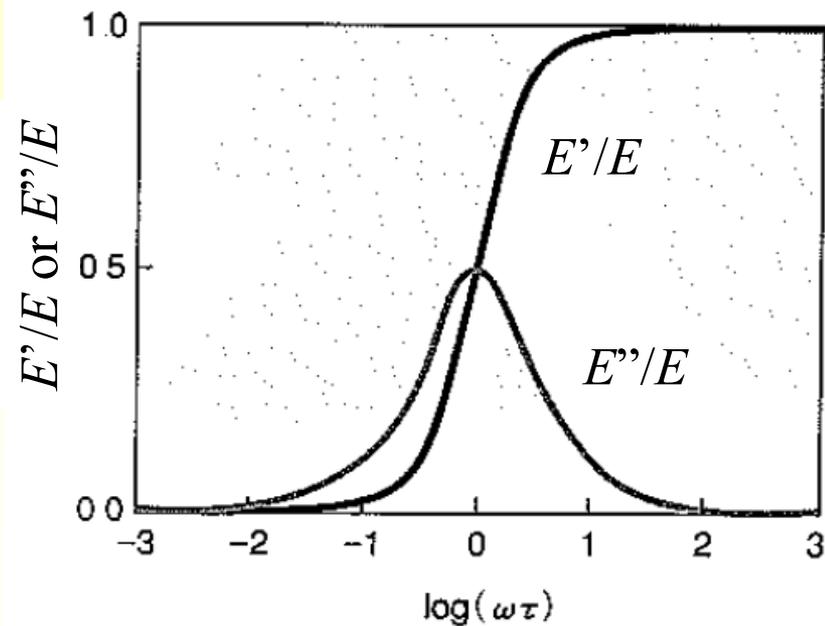
E : 動的貯蔵弾性率

E'' : 動的損失弾性率

$$E' = \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} E$$

$$E'' = \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} E$$

$$\tan \delta = E''/E$$



$\omega\tau = 2\pi f\tau = 1$ で E'' はピークになる。

f : 周波数

貯蔵弾性率と損失弾性率

$$E^* = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \left(\frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} + i \cdot \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) E$$

$$E^* = E' + iE''$$

E^* : 複素弾性率

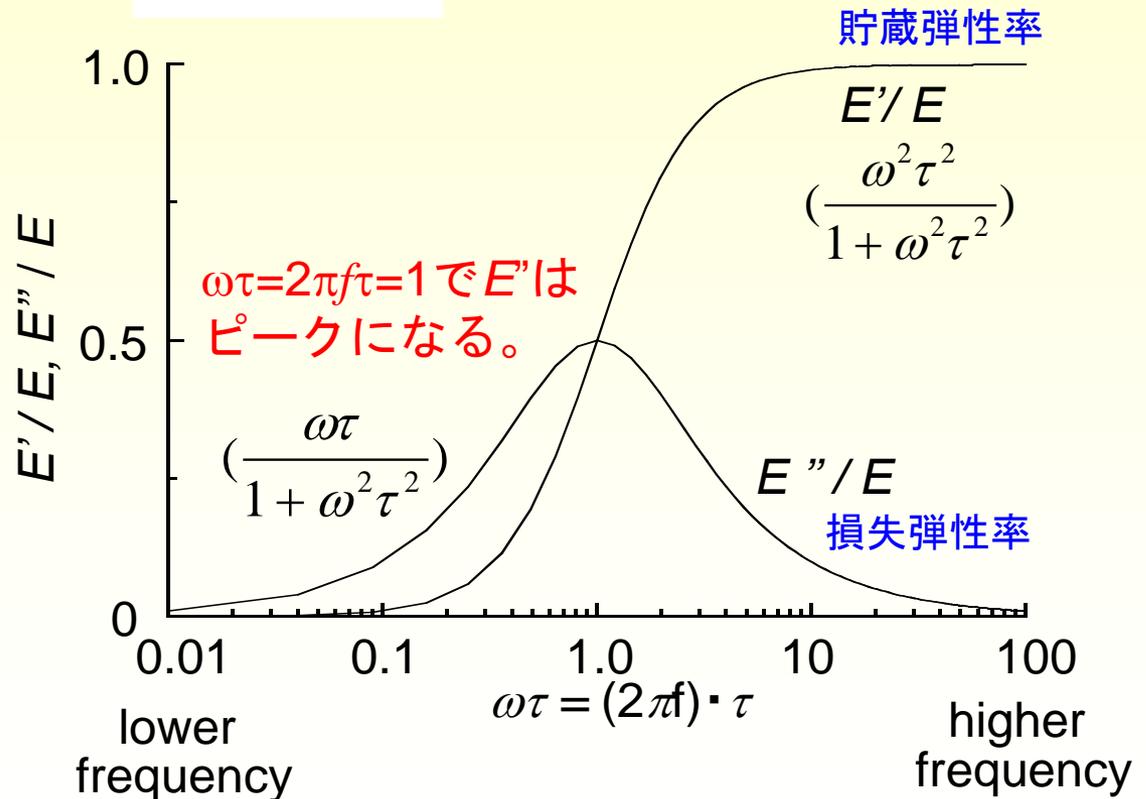
E : 動的貯蔵弾性率

E' : 動的損失弾性率

$$E' = \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} E$$

$$E'' = \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} E$$

$$\tan \delta = E''/E$$



時空間スケール

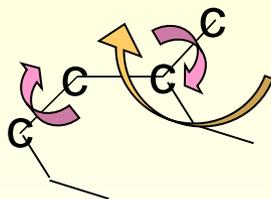
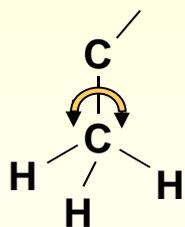
構造・物性を考えるにはその
時空間スケールを考えなければならない。

メチル基緩和

ローカルモード

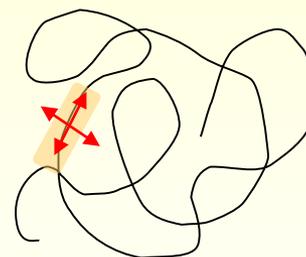
セグメント運動

拡散

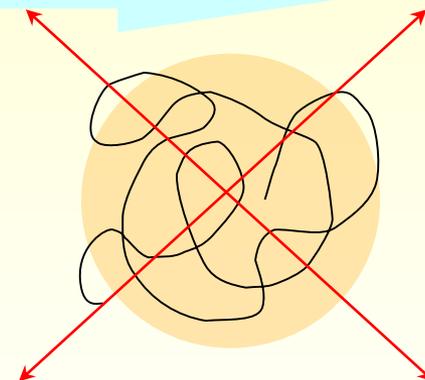


側鎖緩和

クランクシャフト運動

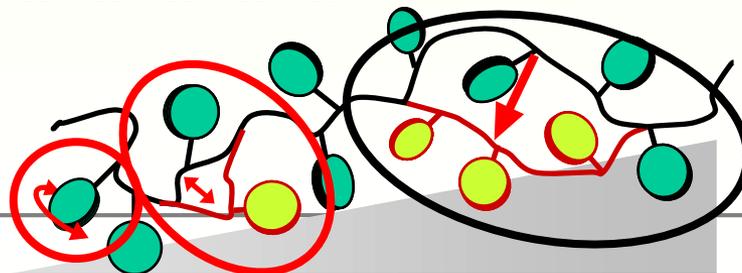


ガラス転移

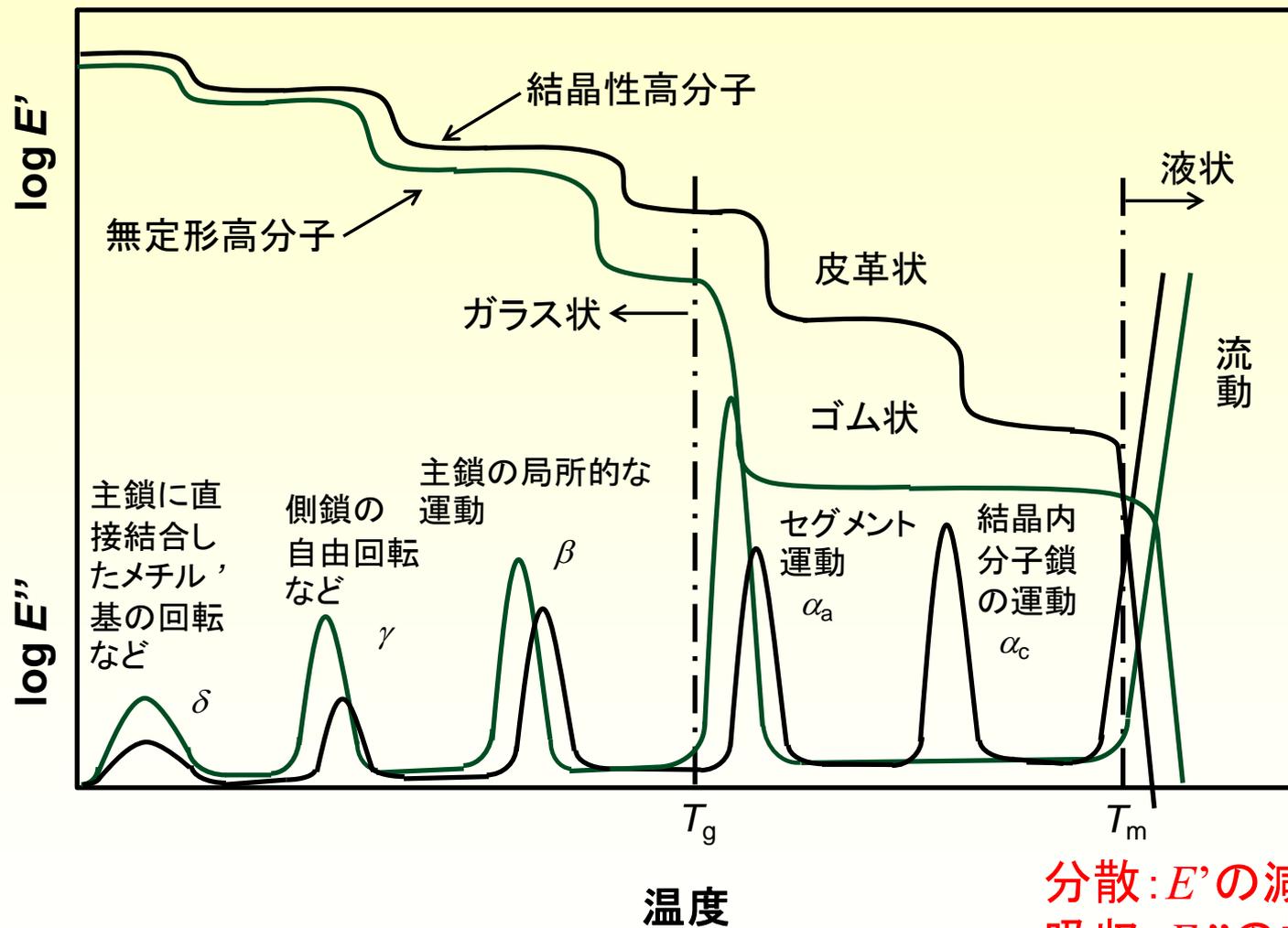


流動状態

高分子固体中でも可能な運動

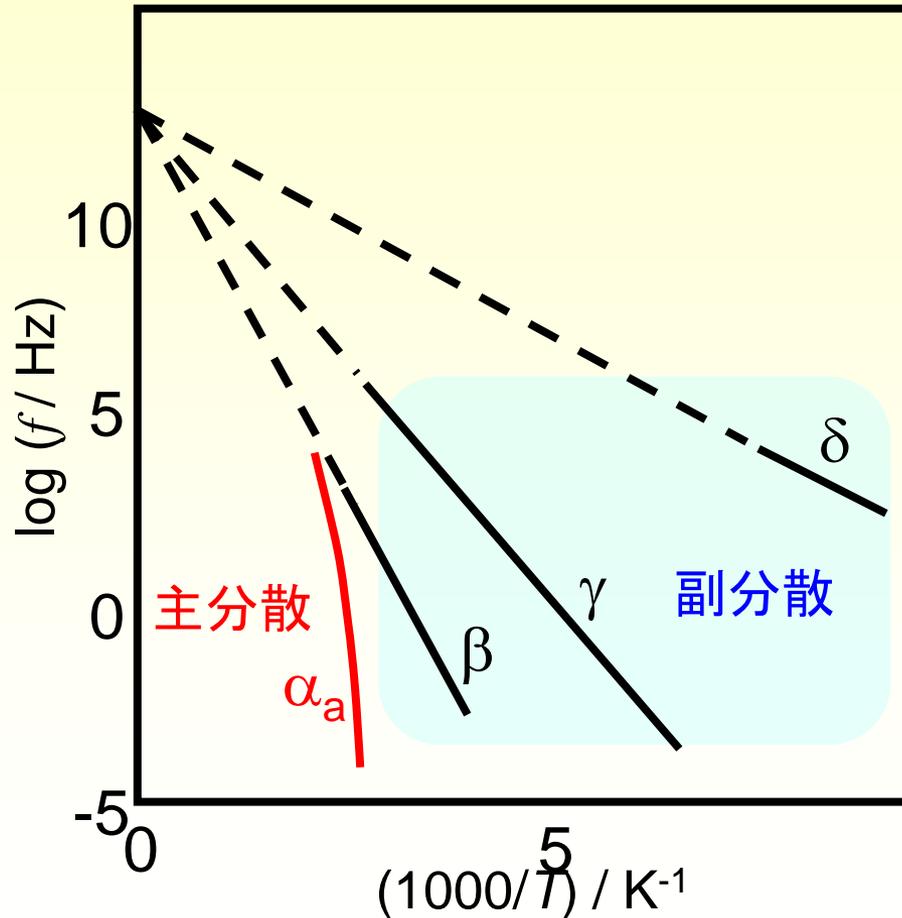


力学緩和機構



分散: E' の減少
吸収: E'' の極大

緩和地図



見かけの
活性化エネルギー、 ΔH^*

緩和の反応速度定数を k とすると、

$$k \sim \tau^{-1} \propto \exp\{-\Delta G^*/RT\}$$

損失極大では、 $\omega\tau = 2\pi f\tau = 1$

$$\begin{aligned} \ln f &\sim -\Delta G^*/RT \\ &= -\Delta H^*/RT + \Delta S^*/R \end{aligned}$$

$$\Delta H^* = R \cdot \{d \log f / d T^{-1}\}$$

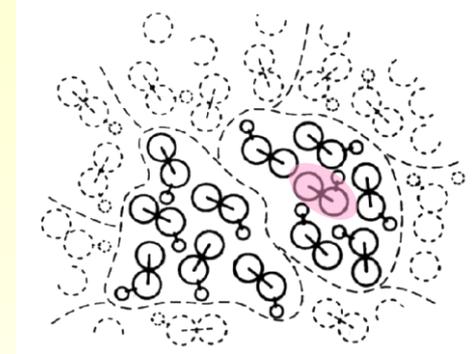
アレニウス型

高分子束縛系のダイナミクス

● 薄膜、ナノポア

Adam - Gibbsの理論

分子・セグメントが協同的に
動くドメインが存在する。



協調再配置領域 : Cooperativity rearranging region (CRR)

CRRのサイズは?

● 表面・界面

多くの工学的な応用

潤滑、摩擦・摩耗、接着・粘着、生体適合性、積層材料、...

ナノレベルの構造と物性

分子鎖熱運動特性

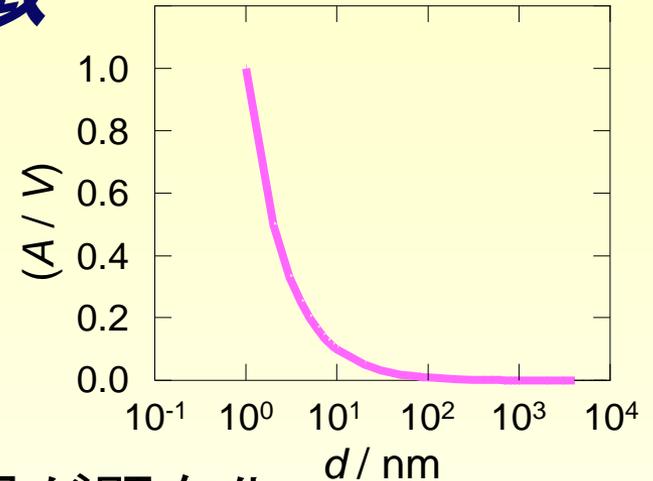
束縛状態の特徴

■ 表面・界面効果

膜の全体積 : V 、膜の表面・界面積 : A 、
膜厚 : d

$$V = A \cdot d \longrightarrow A/V = d^{-1}$$

薄膜化に伴い表面および界面の効果が顕在化

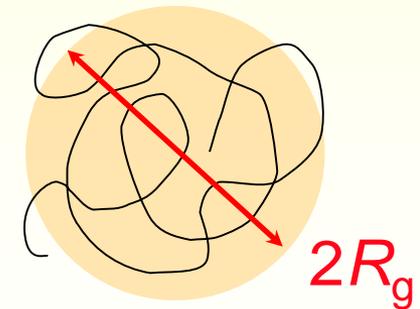


■ 分子鎖の”ひずみ”

非摂動鎖の空間的広がり(慣性半径、 R_g)

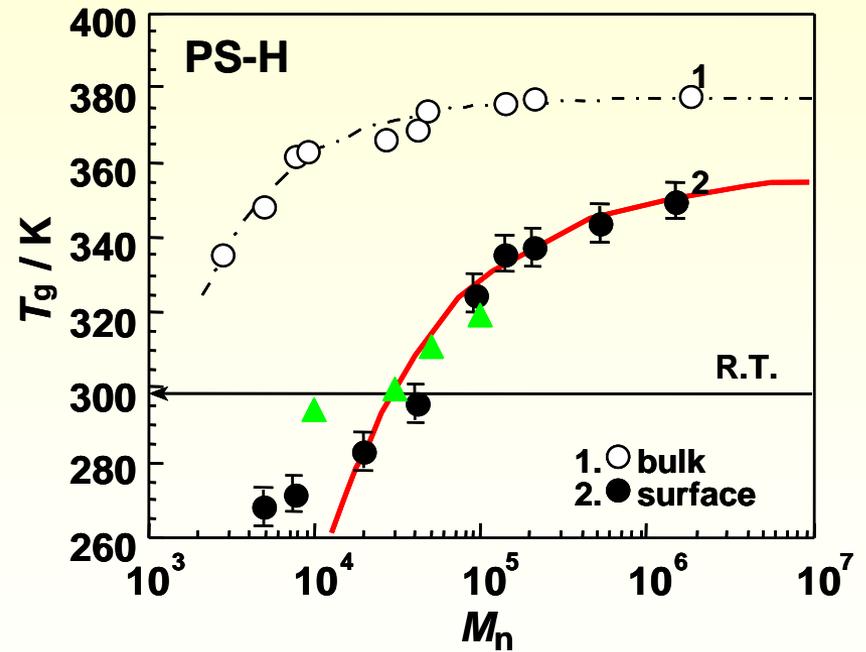
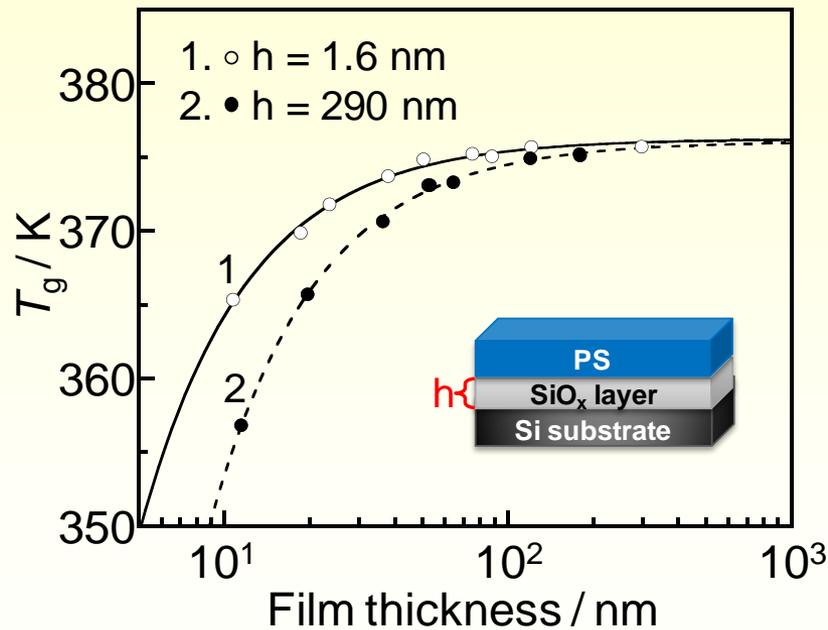
$$R_g = (N \cdot b^2 / 6)^{1/2}$$

重合度 : N 、Kuhn長 : b

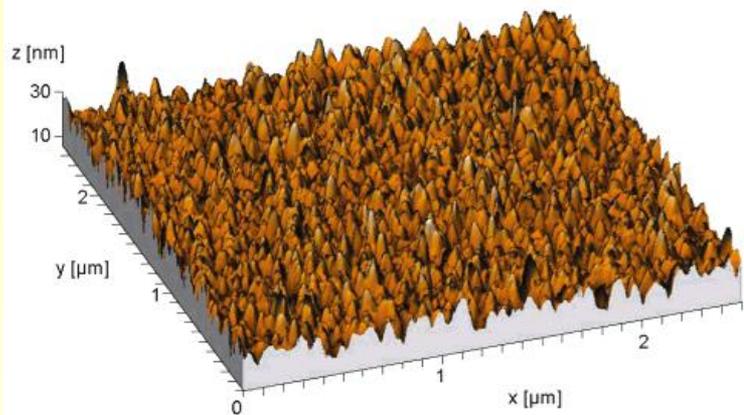


$d < 2R_g$ では、系のエントロピー S が減少

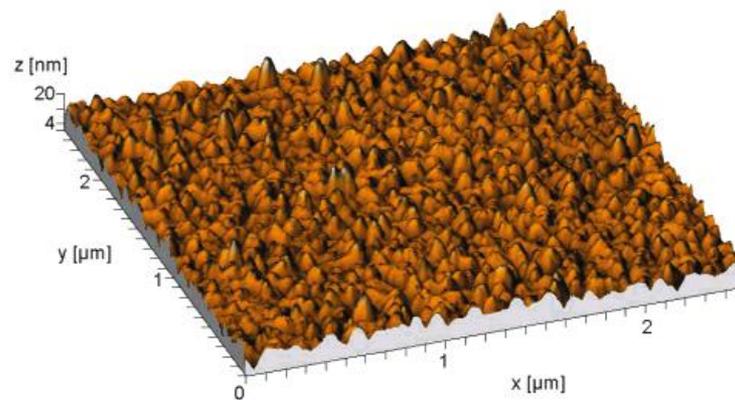
表面および薄膜の ガラス転移温度



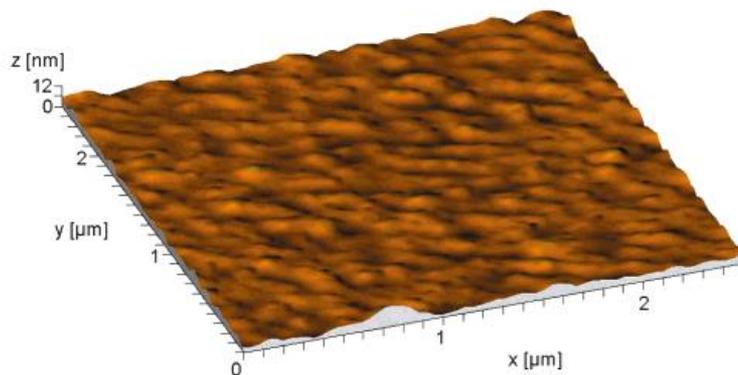
not annealed



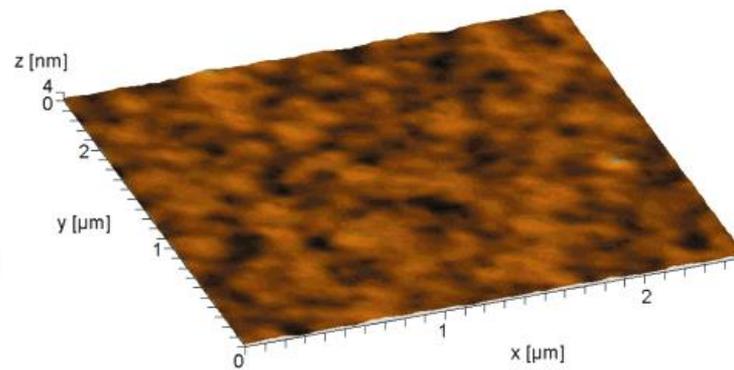
$T = 80^\circ\text{C}$



$T = 90^\circ\text{C}$



$T = 100^\circ\text{C}$



T. Kerle, Z. Lin, H.-C. Kim, T. P. Russell, *Macromolecules* **2001**, *34*, 3484.

界面のレオロジー

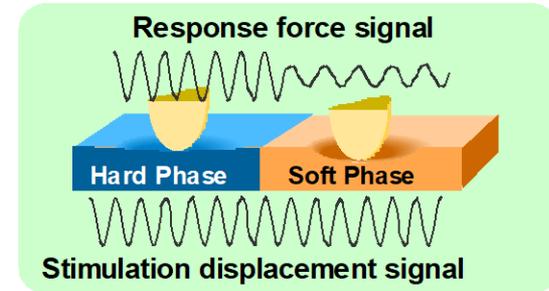
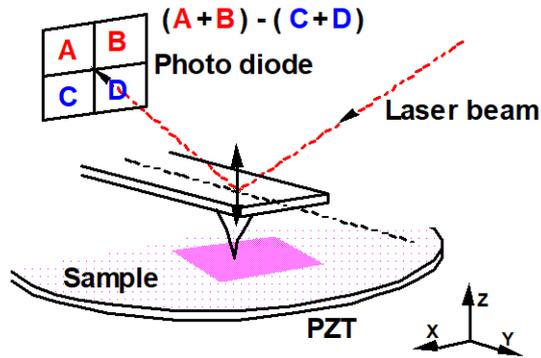
- はじめに
- **実験手法**
- 弾性率マッピング
- セグメント運動(ガラス転移)
- 拡散挙動
- ローカルモード
- 液体界面
- 異種固体界面
- おわりに

一般的な表面分析法

- 接触角（静的、動的）
表面エネルギー、界面エネルギー
- 分光法（FT-IR ATR、SFG、XPS）
官能基の定性・定量分析と配向性の評価
- 反射・散乱・回折（光、X線、中性子）
粗さ、密度分布、結晶構造、相構造、吸脱着現象
- イオンビーム（ToF-SIMS、DSIMS）
官能基の定性・半定量分析と深さ分析
- 電子顕微鏡（SEM、TEM）
形態、結晶構造、相構造、化学種の同定・マッピング
- プローブ顕微鏡（STM、AFM、LFM、・・・）
形態、各種物性

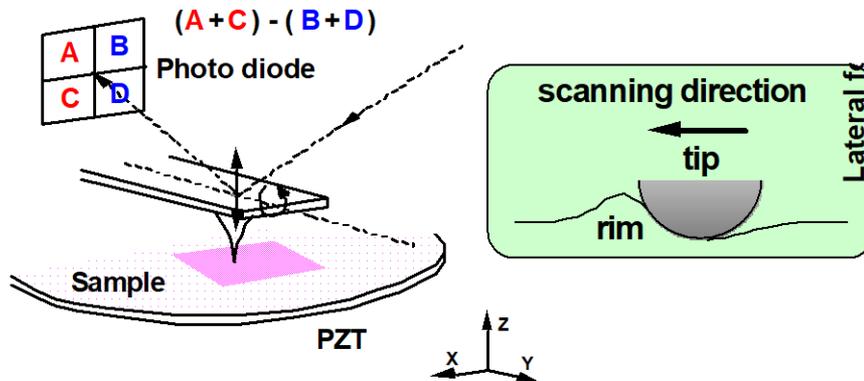
表面レオロジーの解析法

走査粘弾性顕微鏡 : Scanning Viscoelasticity Microscopy (SVM)

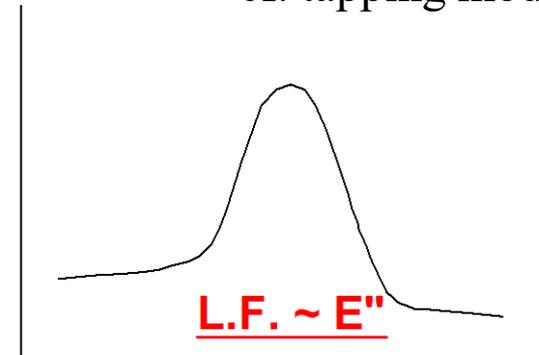


surface E' (surface dynamic storage modulus)
 surface E'' (surface dynamic loss modulus)
 surface $\tan \delta$ (surface dynamic loss tangent)

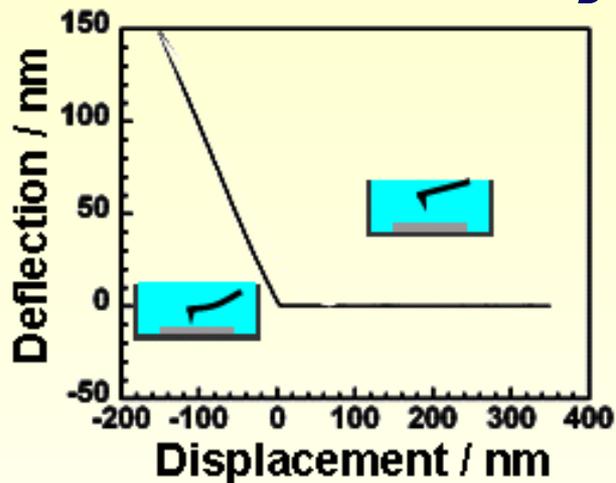
水平力顕微鏡 : Lateral Force Microscopy (LFM)



cf. tapping mode



フォースカーブ測定に基づく 弾性率評価



$$E_i = \frac{3}{4} (1 - \nu^2) \frac{k}{R^{1/2}} \frac{D_{lever}}{D_{indent}^{3/2}}$$

E_i ; Young's modulus

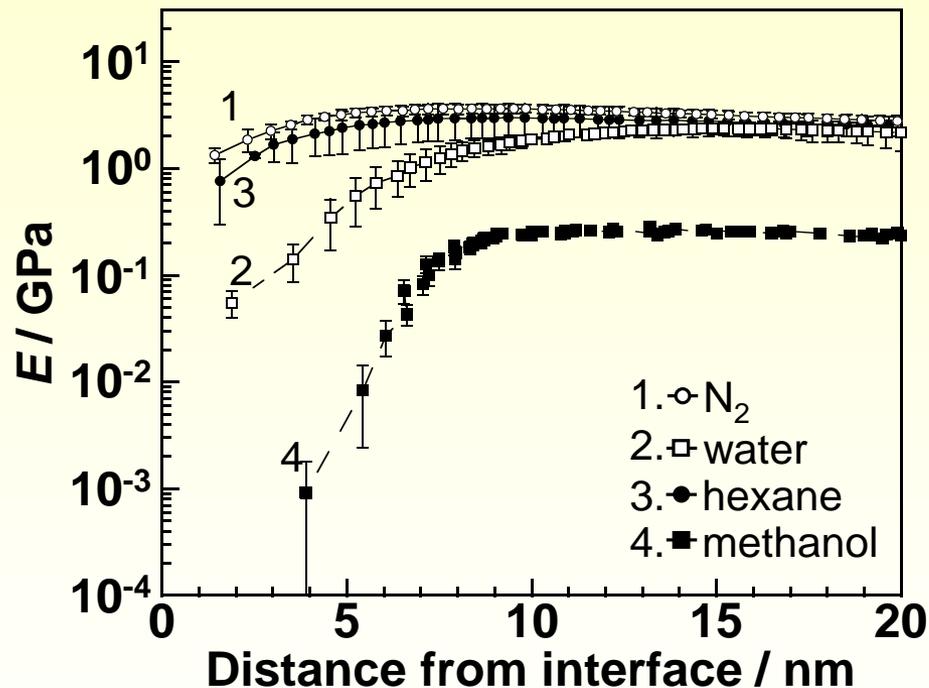
ν ; Poisson's ratio

R ; tip radius

k ; spring constant

D_{lever} ; deflection of the cantilever

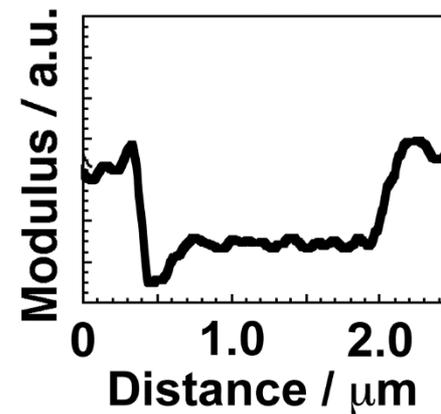
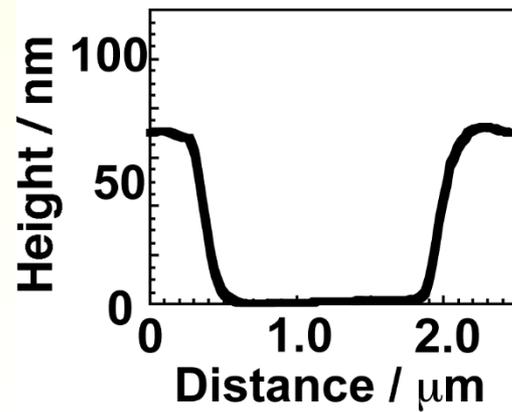
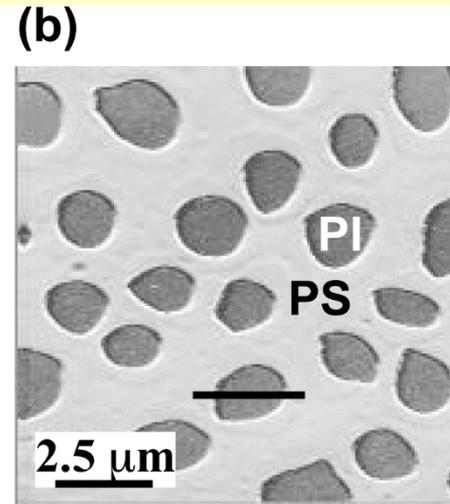
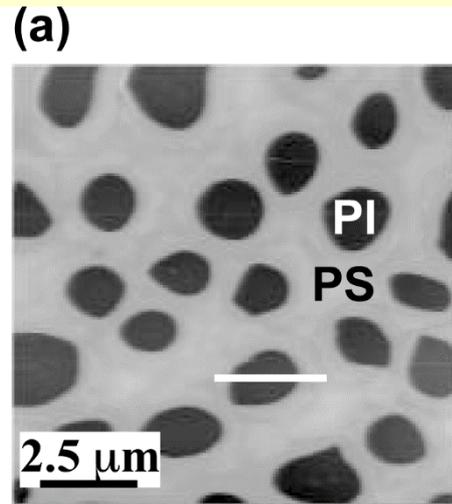
D_{indent} ; indentation depth ($D_{sample} - D_{lever}$)



界面のレオロジー

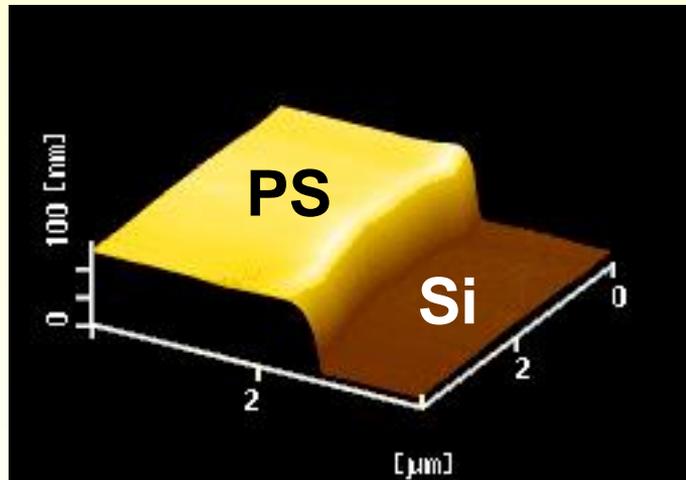
- はじめに
- 実験手法
- 弾性率マッピング
- セグメント運動(ガラス転移)
- 拡散挙動
- ローカルモード
- 液体界面
- 異種固体界面
- おわりに

表面相の同定

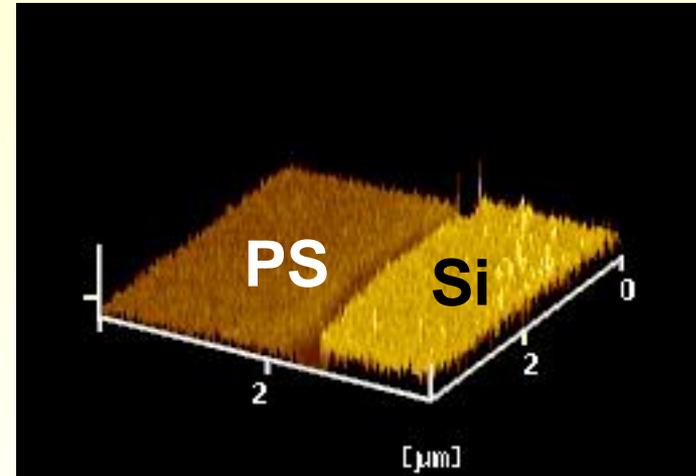


表面弾性率の二次元マッピング

表面形態像



表面弾性率像 @ 室温

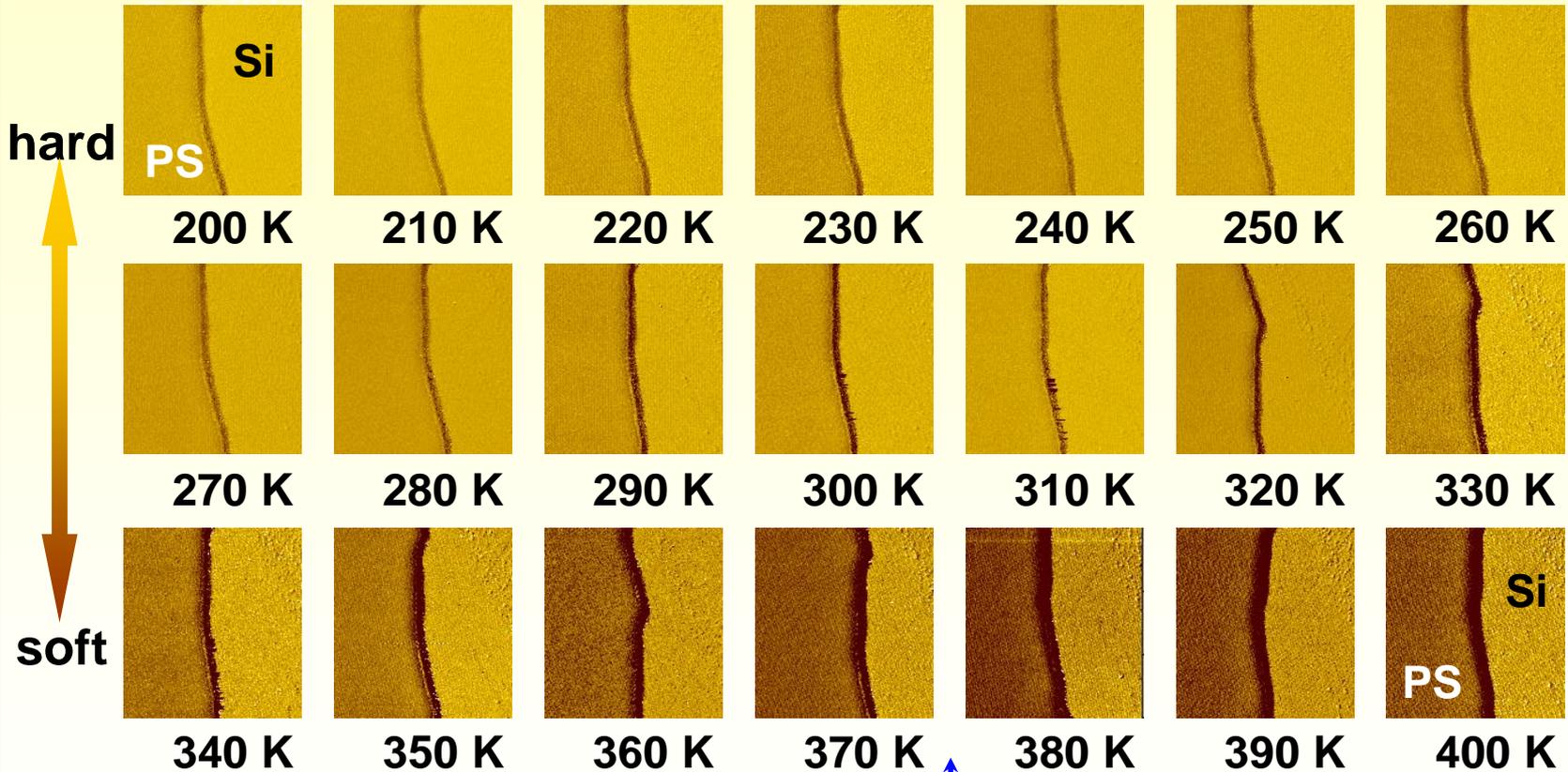


$$E_{\text{PS}} = 4.5 \text{ GPa}$$

$$E_{\text{Si}} = 280 \text{ GPa}$$

$$k_c = 0.8 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$$

表面弾性率像の温度依存性

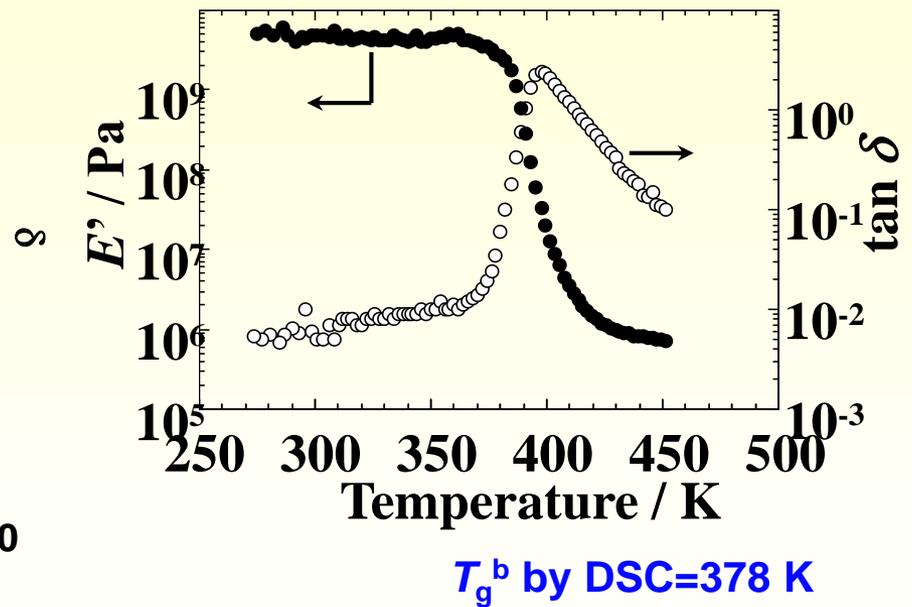
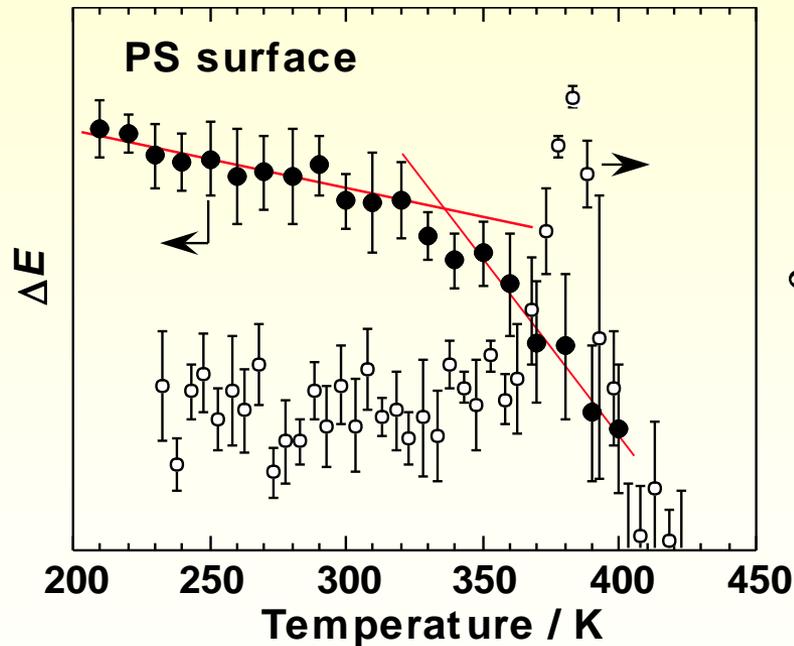


T_g^b by DSC=378 K

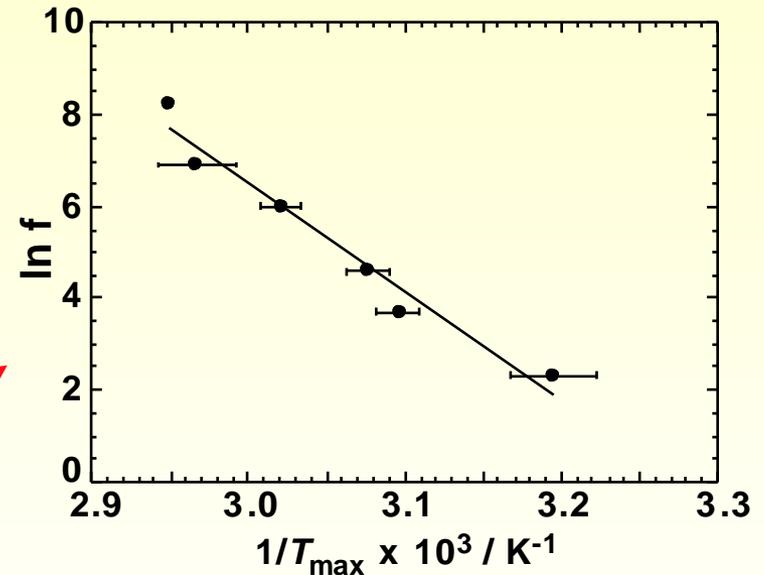
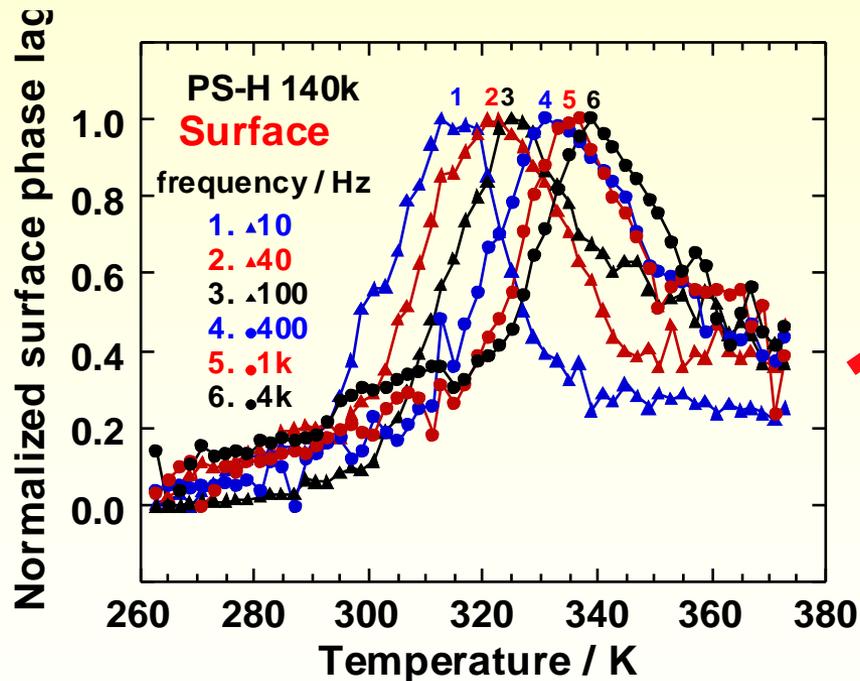
界面のレオロジー

- はじめに
- 実験手法
- 弾性率マッピング
- セグメント運動(ガラス転移)
- 拡散挙動
- ローカルモード
- 液体界面
- 異種固体界面
- おわりに

表面弾性率および位相差の温度依存性



表面位相差の温度・周波数依存性



$$\Delta H^* = -R \frac{d \ln f_{\max}}{d(1/T)} = -R \frac{d \ln f}{d(1/T_{\max})}$$

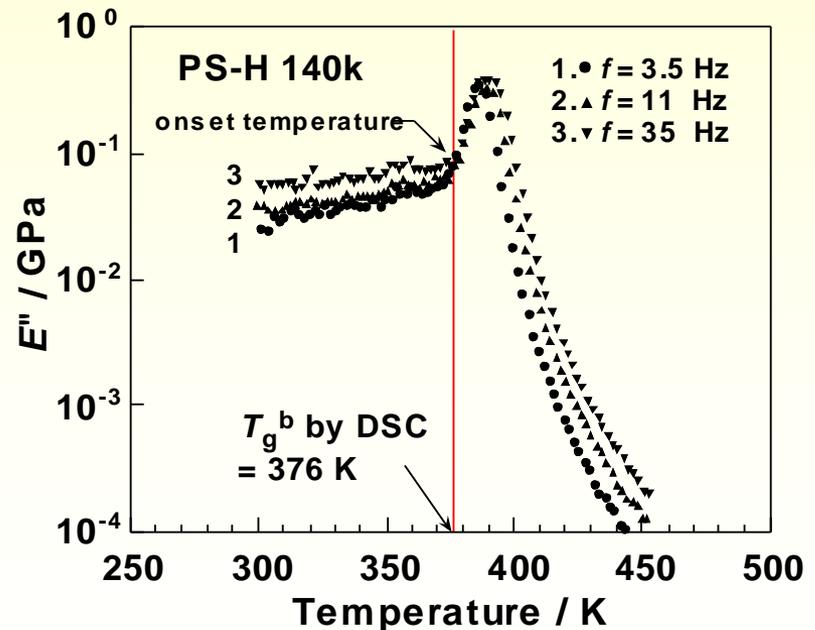
Surface: $200 \pm 20 \text{ kJ mol}^{-1}$
Bulk: $360\text{--}880 \text{ kJ mol}^{-1}$

表面 T_g の決定

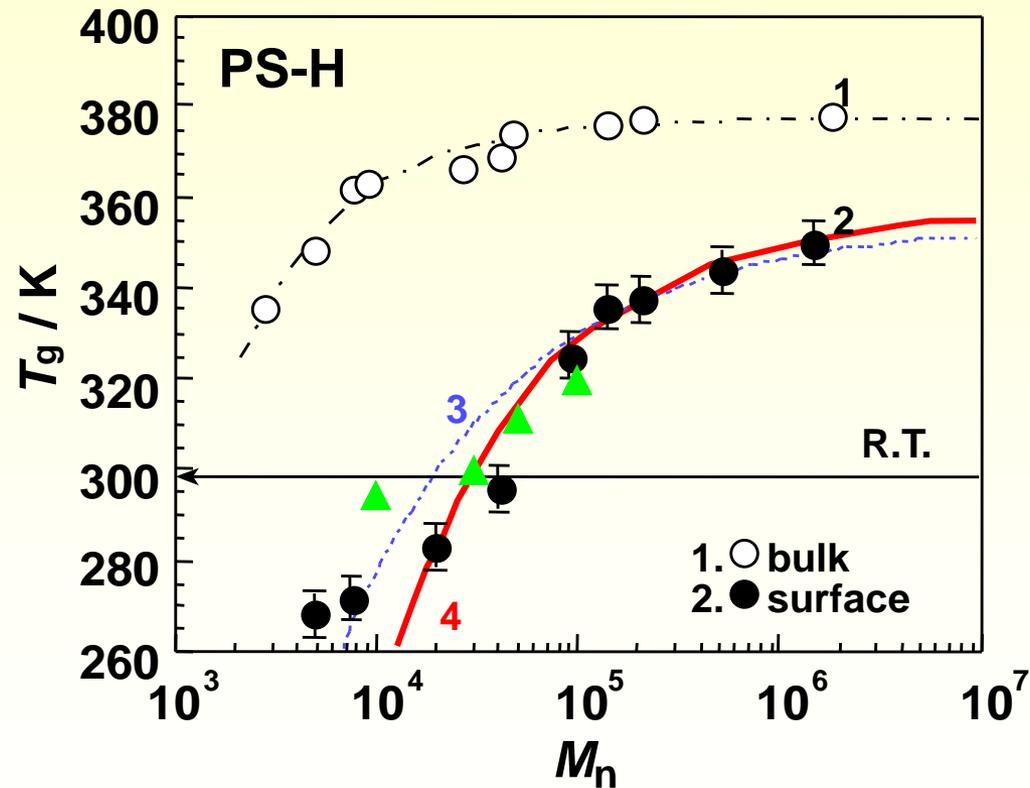
- 損失弾性率 (E'') の温度依存性
(吸収極大は $\omega\tau = (2\pi f)\tau = 1$ のときに観測)

ガラス転移におけるセグメント運動の緩和時間 τ を100 sとすると、吸収極大で T_g を決めるには $f = 1/(2\pi\tau) \sim 1.6$ mHz で測定しなければならない

→ 実験的に極めて困難。



単分散PSにおける表面 T_g vs. バルク T_g



粗視化分子動力学シミュレーション

- bead-spring model of Grest and Kremer

$$U^B(r) = U^{FENE}(r) + U^{LJ}(r)$$

$$U^{FENE}(r) = \begin{cases} -\frac{1}{2}kR_0^2 \ln\left(1 - \left(\frac{r}{R_0}\right)^2\right), & (r \leq R_0) \\ \infty, & (r > R_0) \end{cases}$$

$$U^{LJ}(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] - \left[\left(\frac{\sigma}{r^{cut}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r^{cut}}\right)^6 \right], & (r \leq r^{cut}) \\ 0, & (r > r^{cut}) \end{cases}$$

time evolution of beads at position, \mathbf{r}_n

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}_n}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_n} - \Gamma \frac{d\mathbf{r}_n}{dt} + \mathbf{W}_n(t)$$

$$\langle \mathbf{W}_n(t) \mathbf{W}_m(t') \rangle = 2k_B T m \Gamma \delta_{nm} \mathbf{I} \delta(t - t')$$

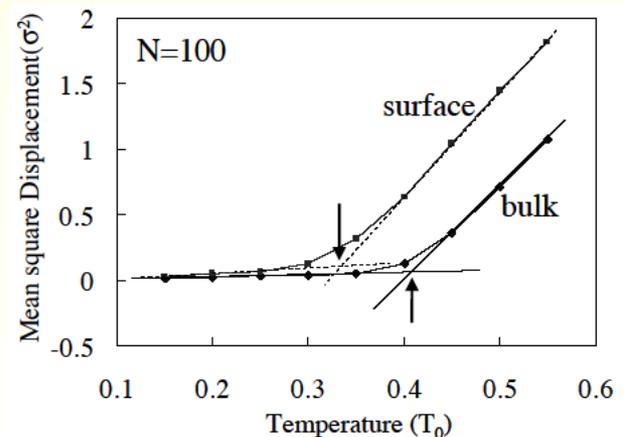
$$k=30.0\epsilon/\sigma^2, R_0=3.0\sigma, r^{cut}=2.0\sigma \text{ \& } \Gamma=0.5\tau^{-1}$$

mean square displacement of the segment in the layer, l

$$\phi_\ell(\tau^*) = \frac{\sum_t \sum_{n \text{ in layer } \ell} [\mathbf{r}_n(t + \tau^*) - \mathbf{r}_n(t)]^2}{\sum_t \sum_{n \text{ in layer } \ell} 1}$$

$$\phi_s(t) = \sigma^2 \left(\frac{t}{\tau_s}\right)^\alpha \quad \phi_b(t) = \sigma^2 \left(\frac{t}{\tau_b}\right)^\alpha$$

$$\phi_s(\tau^*; T) = \sigma^2 (\tau^* / \tau_s(T))^\alpha$$

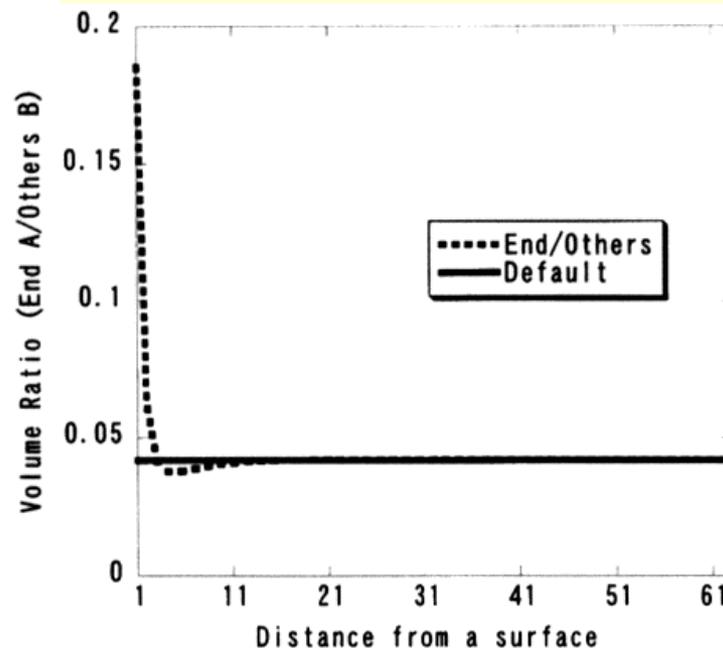
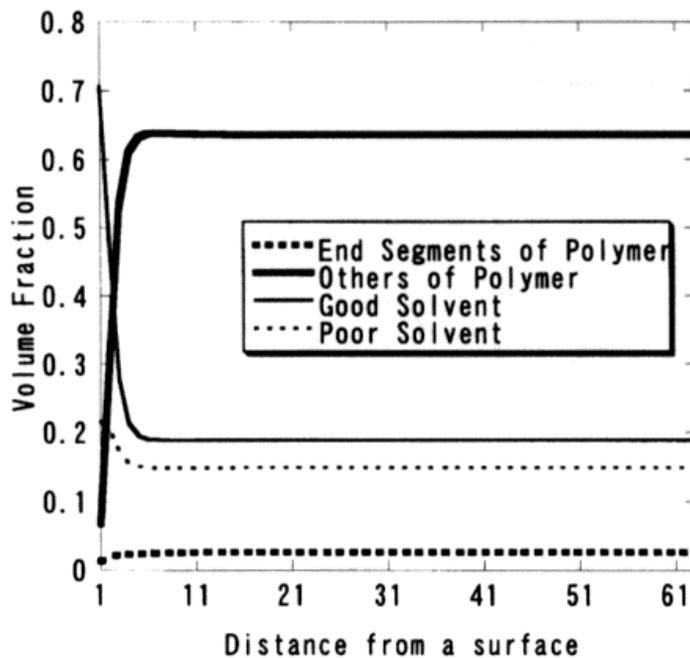


高分子鎖の末端濃縮

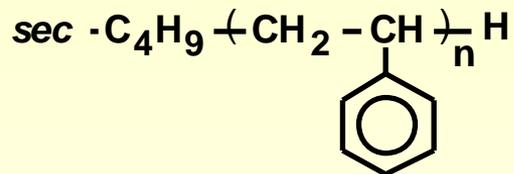
T_g の分子量依存性

$$T_g = T_{g,\infty} - (K/M_n)$$

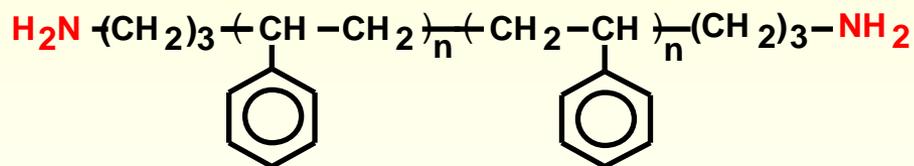
Fox & Flory (1950)



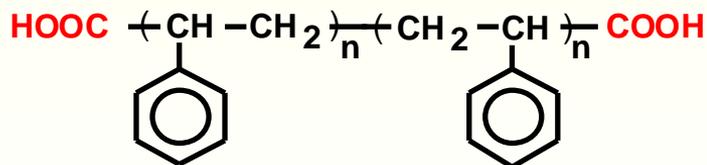
種々の末端構造を有する単分散PS



proton-terminated PS



α, ω - diamino -terminated PS



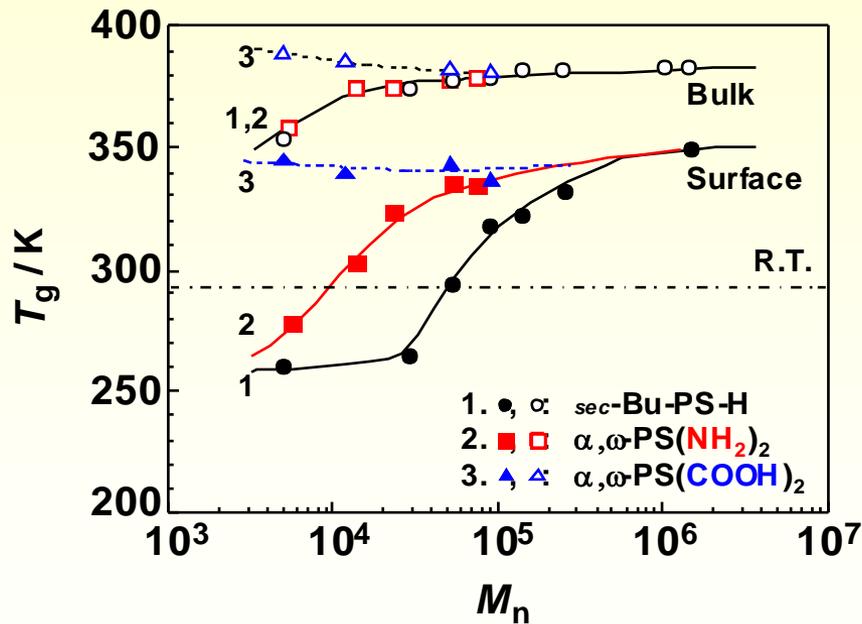
α, ω -dicarboxy -terminated PS

Sample	M_n	M_w/M_n	T_g^b / K
PS-H	4.9k	1.09	354
	30k	1.08	374
	54k	1.03	377
	90k	1.05	378
	140k	1.05	382
	250k	1.03	382
α, ω - PS(NH ₂) ₂	1,450k ^{a)}	1.06	383
	5.5k	1.25	358
	14k	1.07	374
	23k	1.08	374
	52k	1.08	377
α, ω - PS(COOH) ₂ ^{b)}	75k	1.12	378
	5.1k	1.17	388
	12k	1.09	385
	52k	1.08	382
	94k	1.07	381

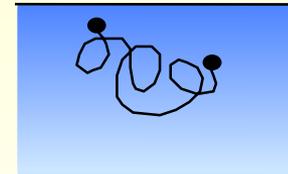
a) Purchased from Pressure Chemical Co., Ltd.

b) Purchased from Polymer Source, Inc.

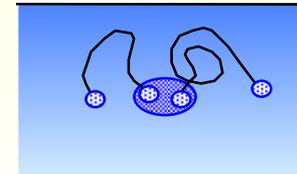
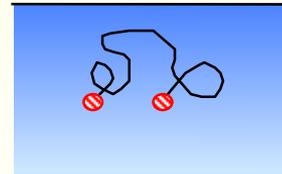
T_gの分子量依存性



疎水性末端を有するPS



親水性末端を有するPS

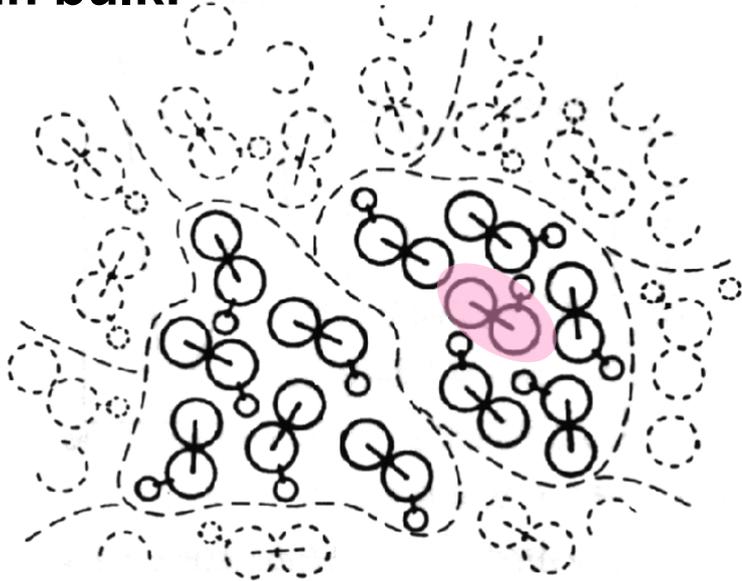


(a) $\alpha,\omega\text{-PS}(\text{NH}_2)_2$

(b) $\alpha,\omega\text{-PS}(\text{COOH})_2$

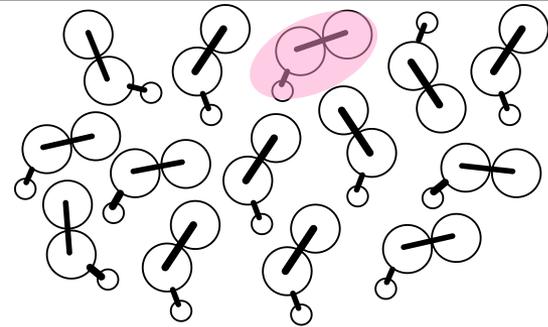
協同運動性: バルクと表面

in bulk:



Molecular segments in a domain
can only relax together.

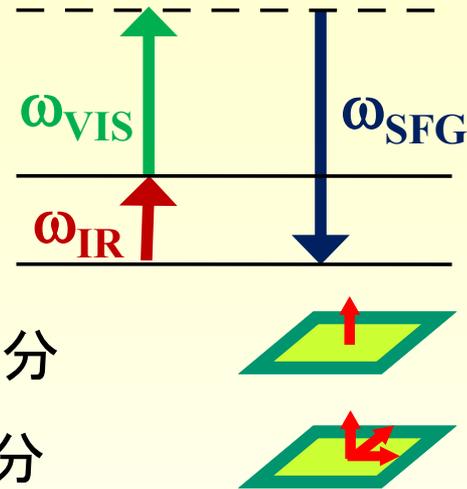
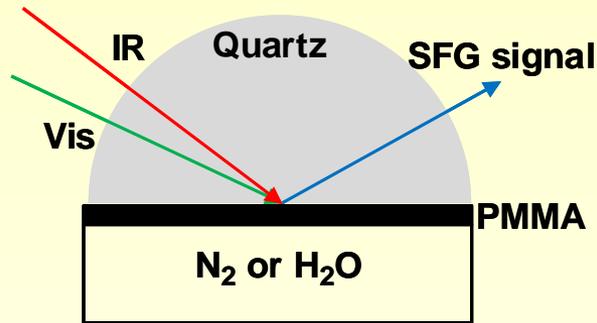
at surface:



Cooperativity for segmental
motion might be reduced at
surface.

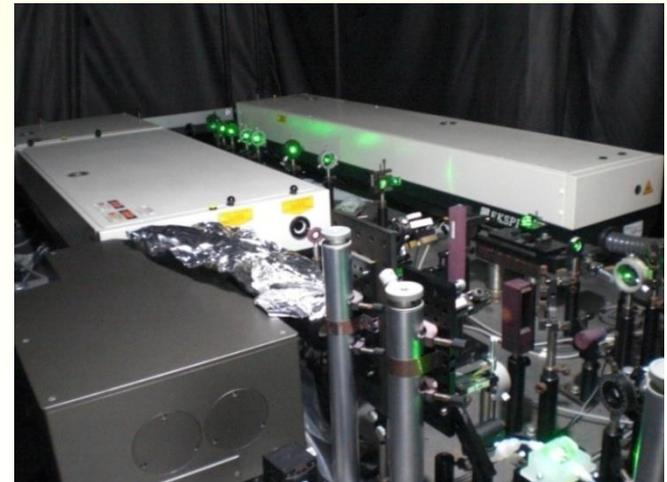
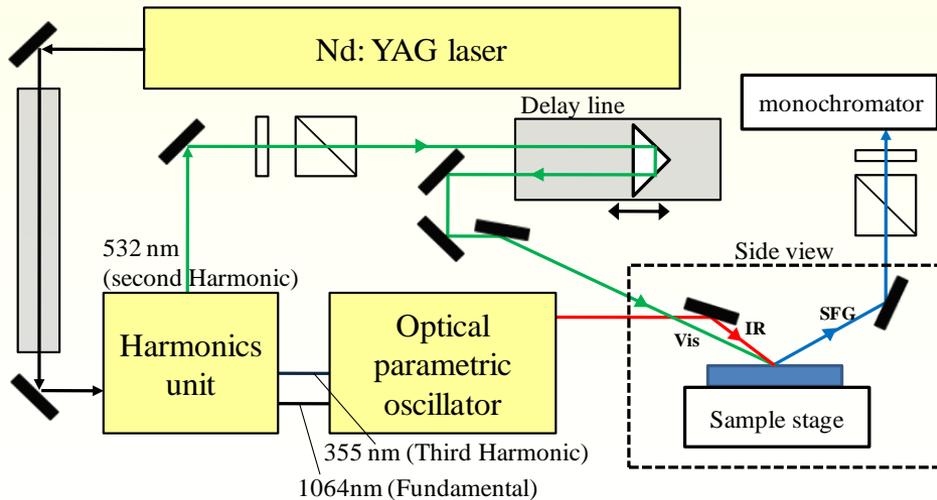
Surface: $200 \pm 20 \text{ kJ mol}^{-1}$
Bulk: $360\text{-}880 \text{ kJ mol}^{-1}$

和周波発生 (SFG) 分光測定

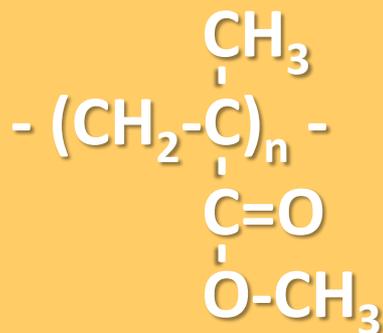


ssp ... 面に対して垂直な成分

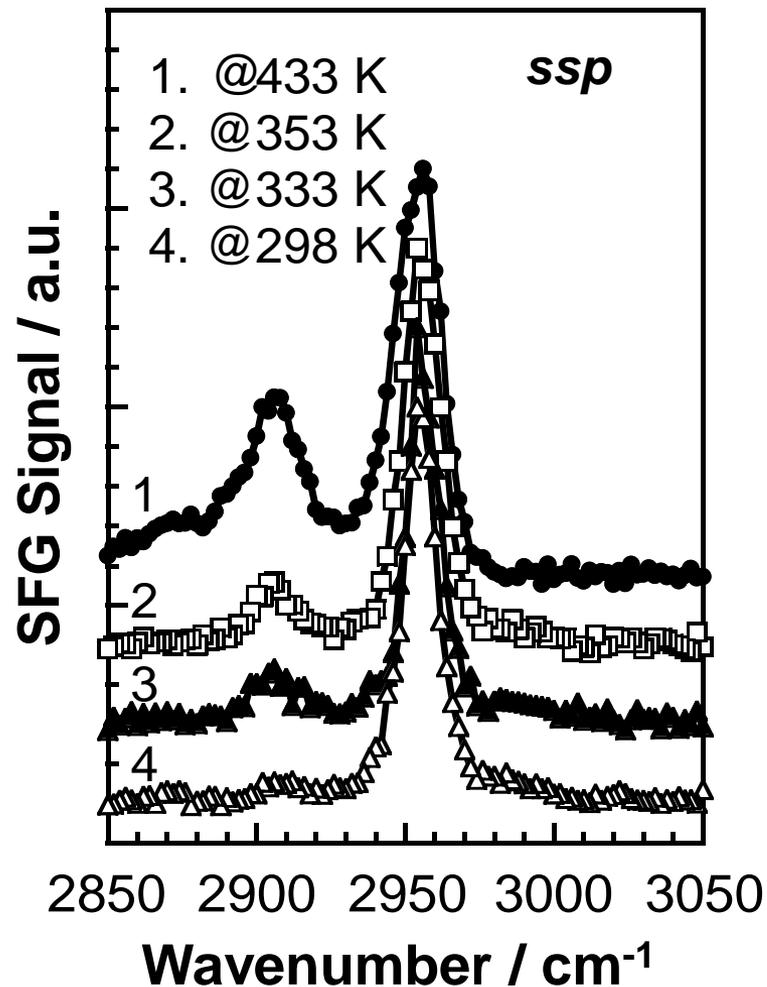
ppp ... すべての方向の成分



表面での局所コンフォメーション



試料: ポリメタクリル酸メチル (PMMA)
 $M_n=213\text{k}$, $M_w/M_n=1.06$
スピンコート膜
石英
厚さ200 nm



界面のレオロジー

- はじめに
- 実験手法
- 弾性率マッピング
- セグメント運動(ガラス転移)
- **拡散挙動**
- ローカルモード
- 液体界面
- 異種固体界面
- おわりに

分子運動しやすい深さ範囲は？

Monodisperse PS films

$$T_g^s < T_g^b$$



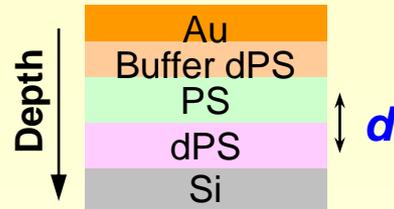
$$T_g^s < T_{ann} < T_g^b$$



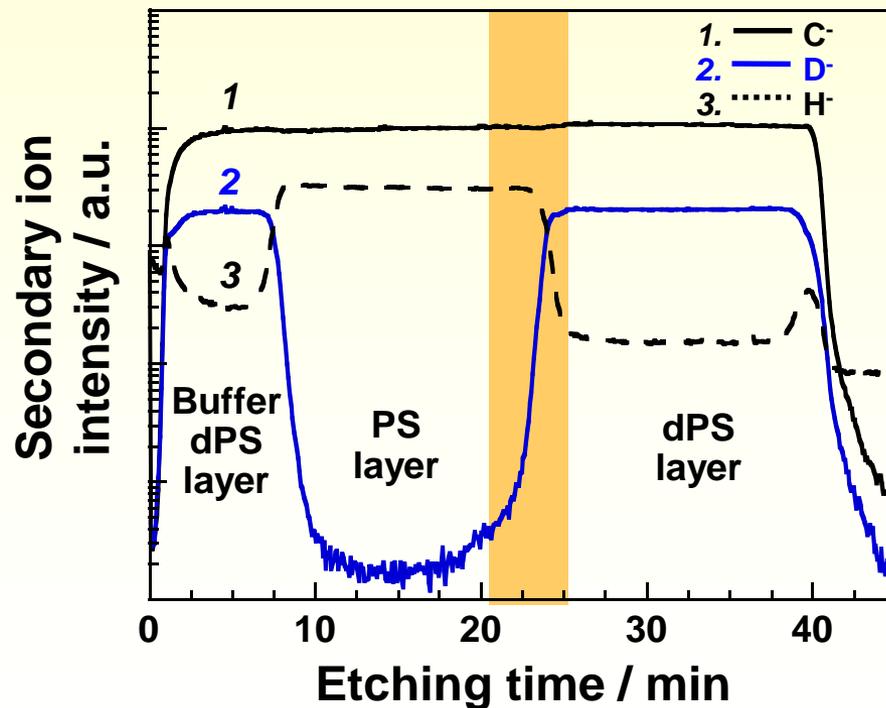
Surface depth range in which molecular mobility is enhanced can be examined using a bilayer film.

界面厚の直接評価

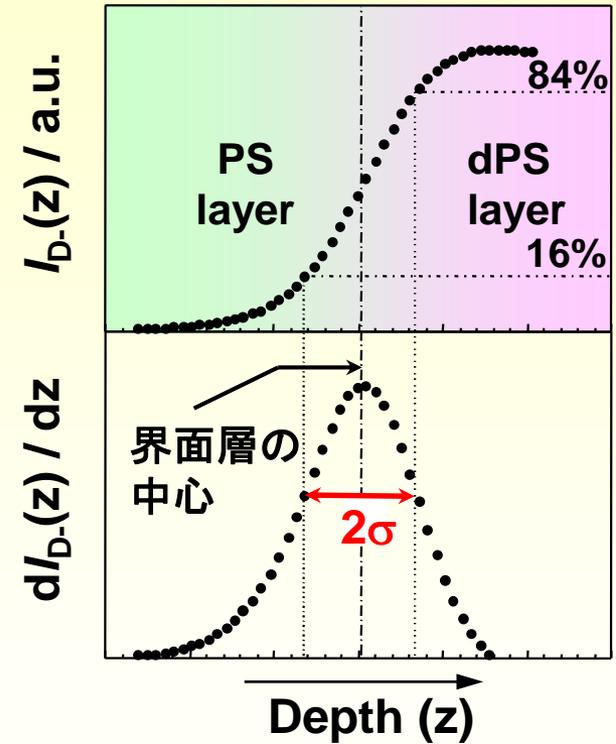
■ Sample



■ DSIMS プロファイル



■ 界面厚の定義

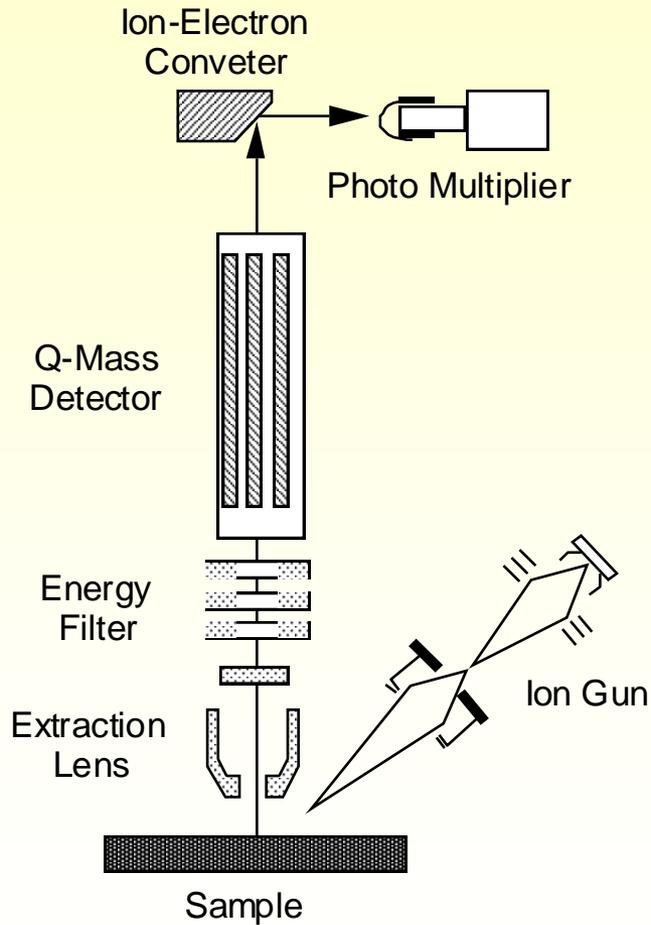


界面厚

$$d = (\Delta z_m^2 - \Delta z_g^2)^{1/2}$$

Δz_m : 測定された厚み Δz_g : 装置関数

動的二次イオン質量分析 (DSIMS)



Atomika SIMS4000

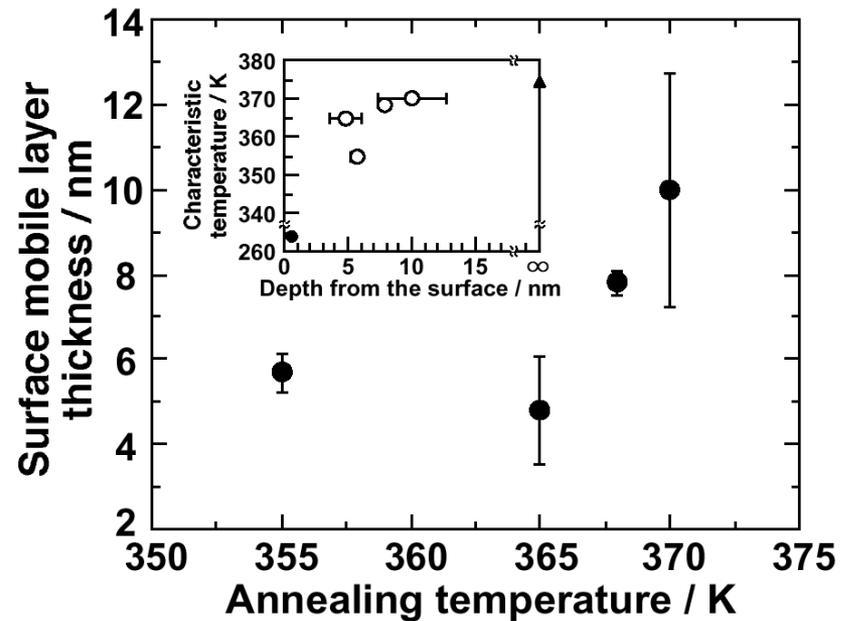
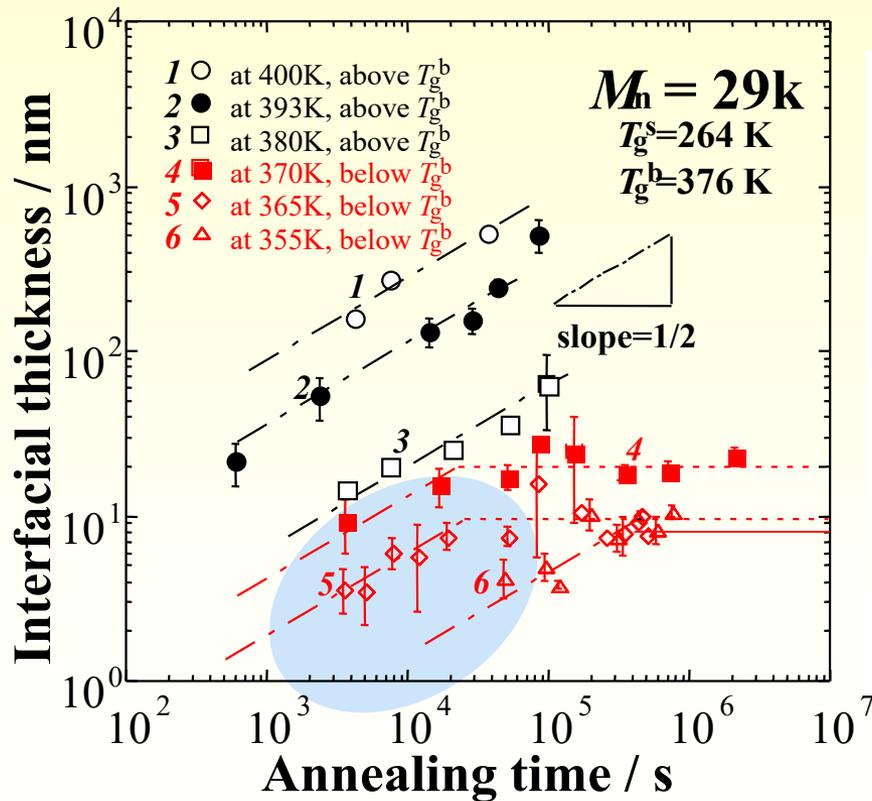
一次イオンビームソース: 酸素とアルゴン

加速電圧: 3 k - 15 kV

測定面積: 250 μm - 1000 μm

深さ分解能: 7 - 8 nm

Time evolution of interfacial thickness for (hPS29k/dPS29k) bilayer

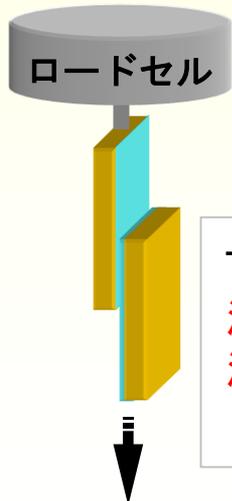


引張りせん断接着強さ試験

- (PS/PS)二層膜の調製：
圧力を印加した状態で熱処理
- 熱処理温度：

$$T_g^s < T_{ann} < T_g^b$$

■ Lap shear test

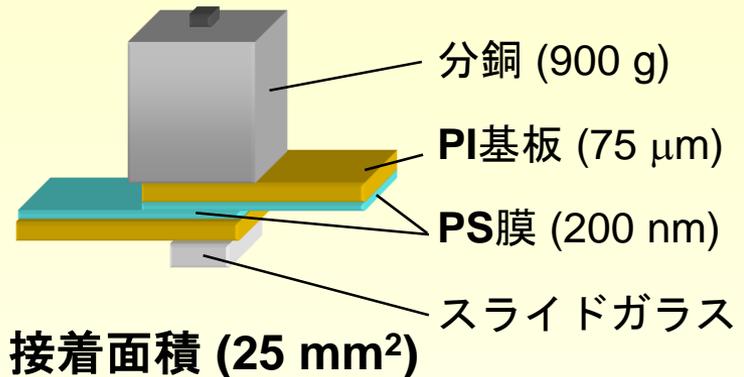


(JIS K6850)

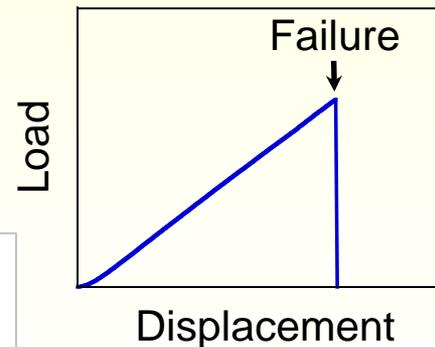
TENSILON 万能試験機

測定温度 293 K, 365 K

測定速度 8.3×10^2
 $\sim 1.7 \times 10^4 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$

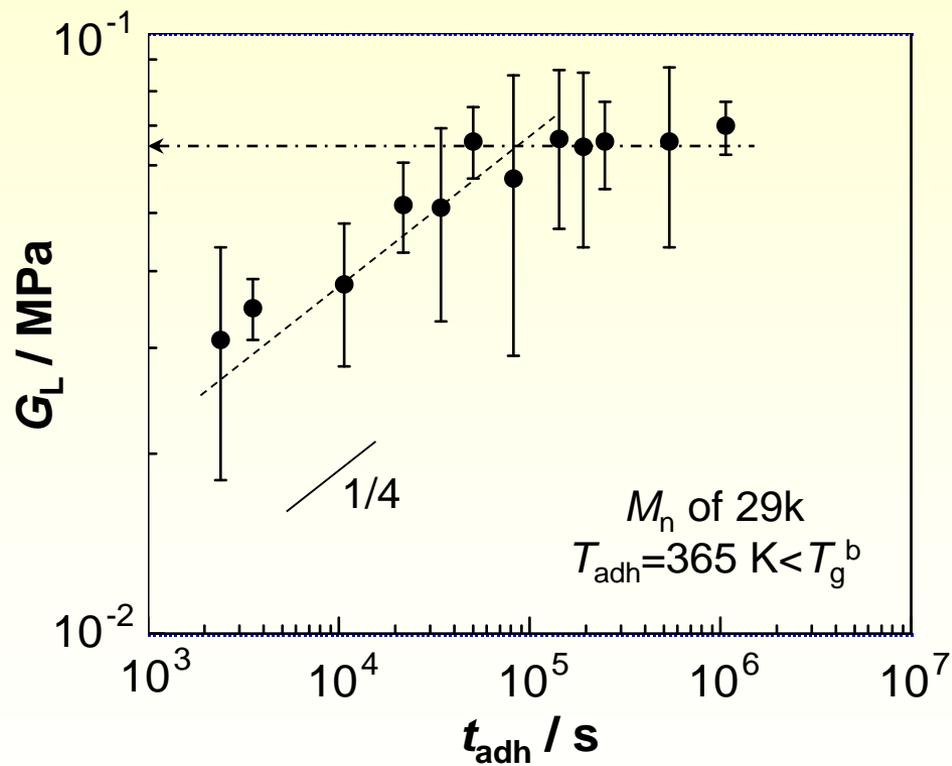


■ 荷重-変位曲線



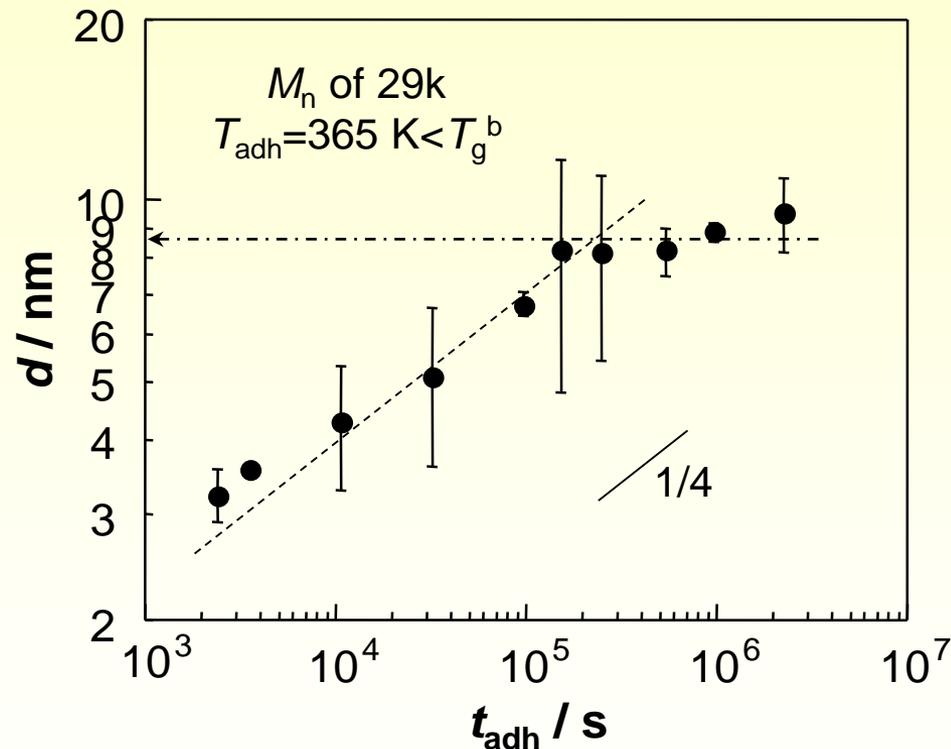
→ 接着強さ (G) &
接着エネルギー (W_{ad})

界面接着強さの時間発展



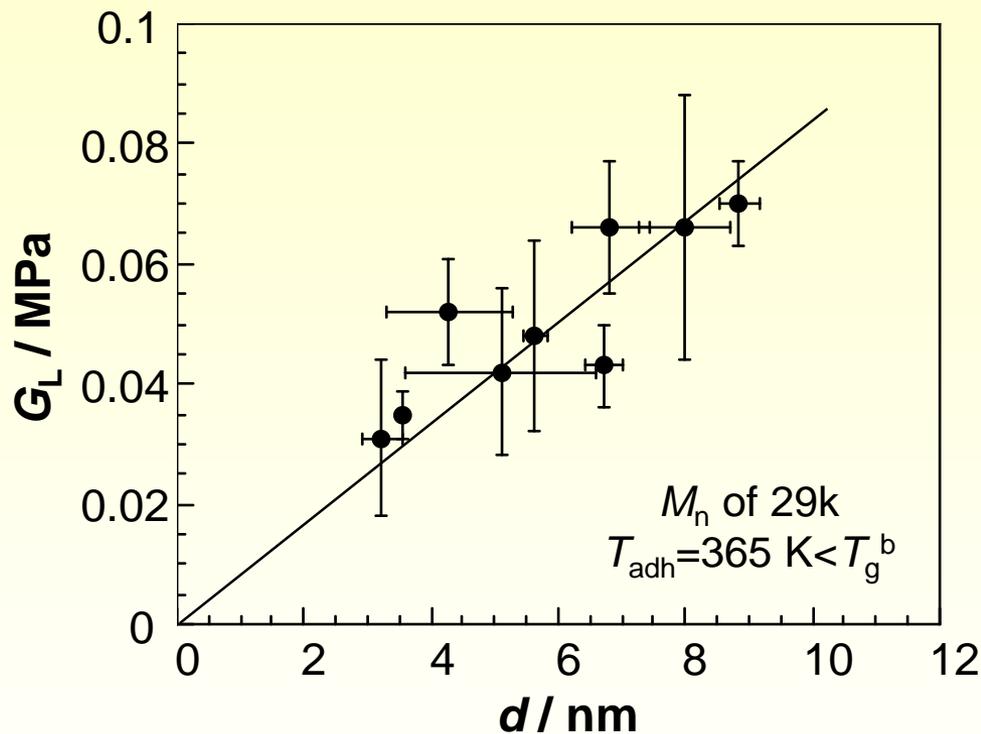
界面厚の時間発展

- 二層膜調製時、圧力印加 → 接着試験用試料と同条件

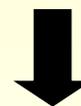


到達した界面厚の半分(4.3±0.6 nm)は、分子鎖の
拡がり(9.3 nm)より小さい値であった。

界面接着強さと界面厚の関係

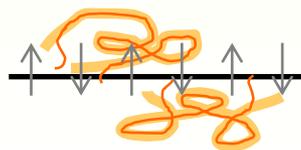


$$G \sim d$$



界面接着強さ(G)は、界面厚(d)に支配される。

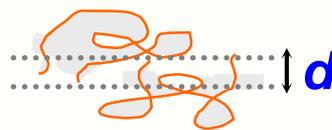
(PS/PS) interface



$$T_g^s < T_{\text{ann}} < T_g^b$$

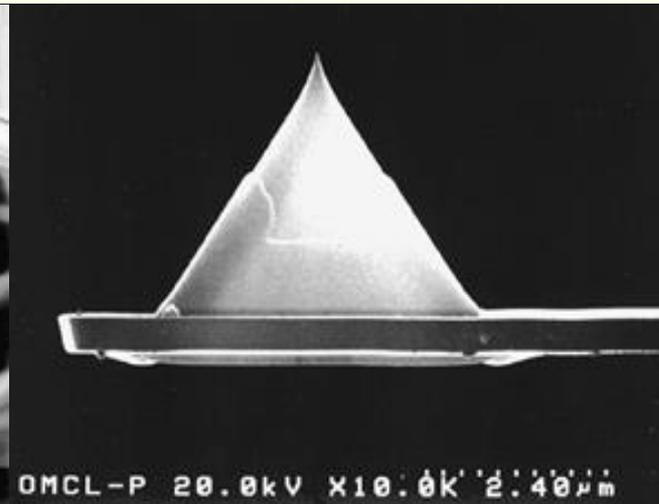
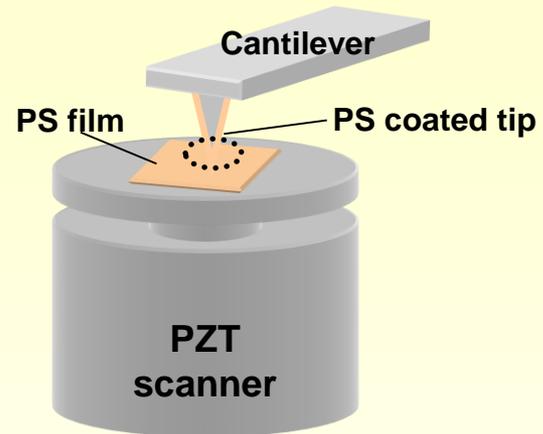
熱処理

相互拡散



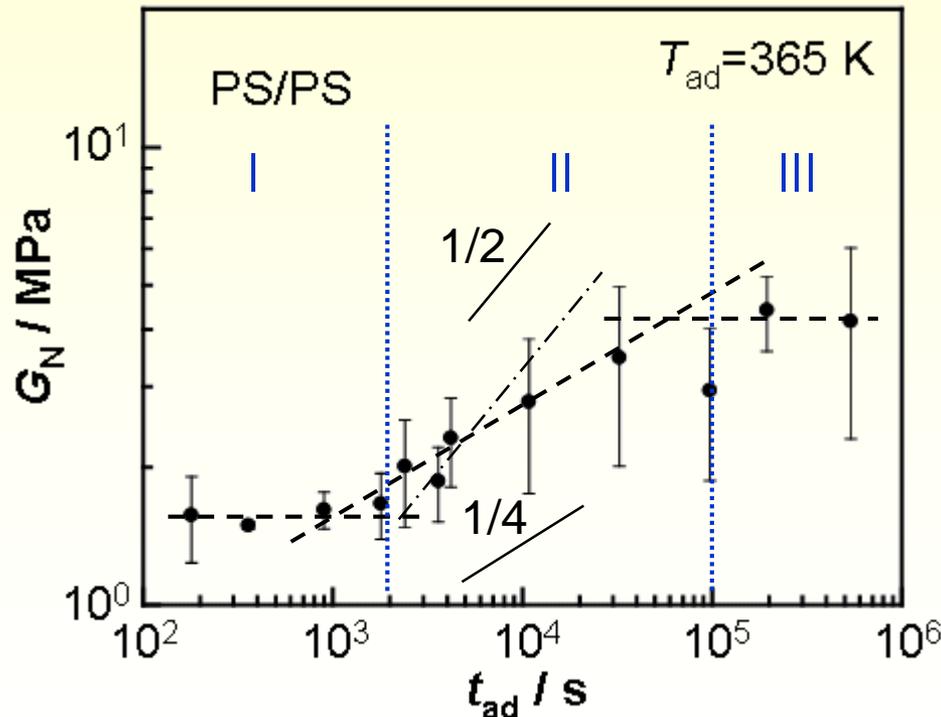
ナノ接着

ポリスチレン(PS)/PS界面の被着面積をナノレベルまでスケールダウンした際の接着力発現機構について検討する。



ナノ接着強度の時間発展

$$\text{ナノ接着強度 } (G_N) = \frac{F_{\text{nano}}}{S} \text{ [MPa]}$$



- $t_{\text{ad}} \leq 10^3 \text{ s} \rightarrow G_N \doteq G_N(t_{\text{ad}} = 0)$

van der Waals力による
凝着支配領域

- $t_{\text{ad}} > 10^3 \text{ s}$

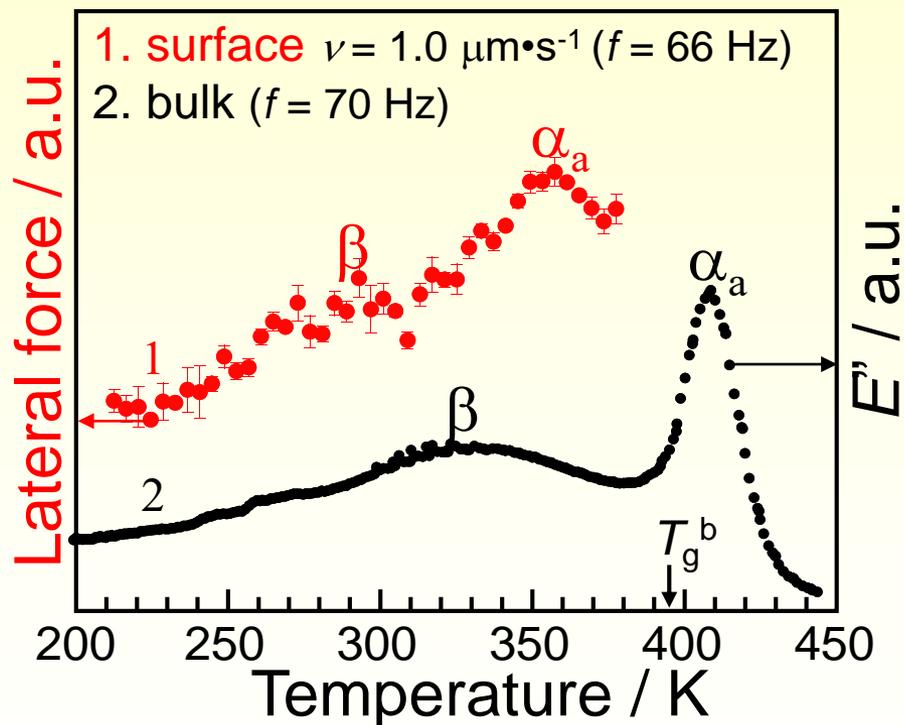
→ G_N は $t_{\text{ad}}^{1/4}$ に比例して増加した後、一定値の到達

セグメントの拡散

界面のレオロジー

- はじめに
- 実験手法
- 弾性率マッピング
- セグメント運動(ガラス転移)
- 拡散挙動
- ローカルモード
- 液体界面
- 異種固体界面
- おわりに

ポリメタクリル酸メチル膜の表面緩和



syndiotactic PMMA

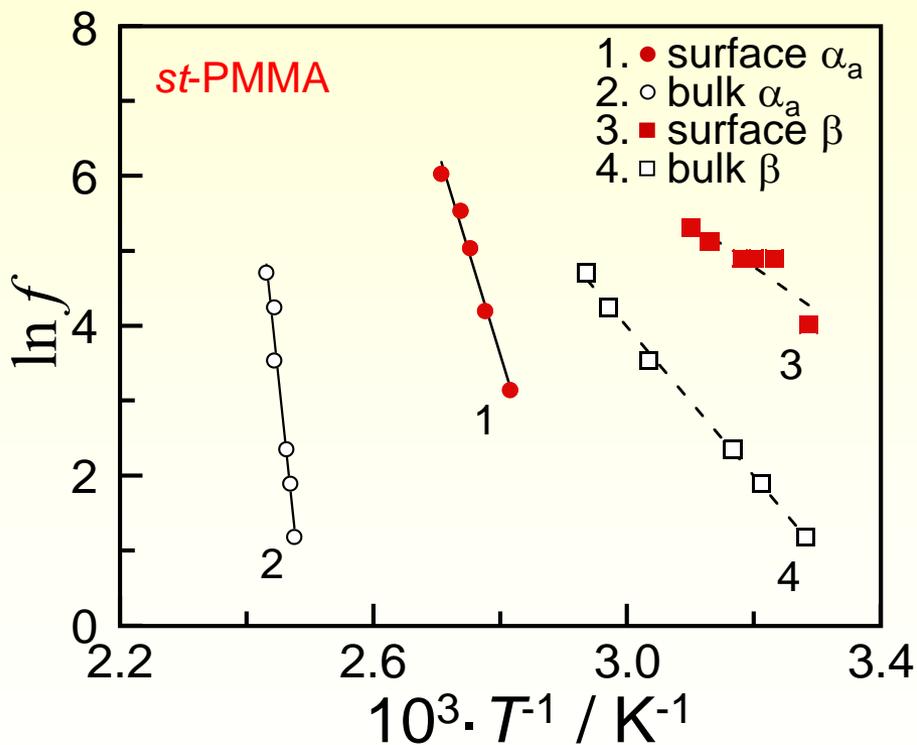
$M_p = 1577\text{k}$, $M_w/M_n = 1.07$,
 $T_g^b = 395 \text{ K}$

ガラス転移温度

空気界面 バルク
320 K << 395 K

空気界面の分子鎖熱運動性は
バルクと比較して活性化。

PMMAの表面緩和マップ



活性化エネルギー

$$\Delta H = -R \cdot d(\ln f) / dT$$

$$\alpha_a^b: 660 \pm 58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\beta^b: 80 \pm 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\alpha_a^s: 230 \pm 16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\beta^s: 50 \pm 12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

界面のレオロジー

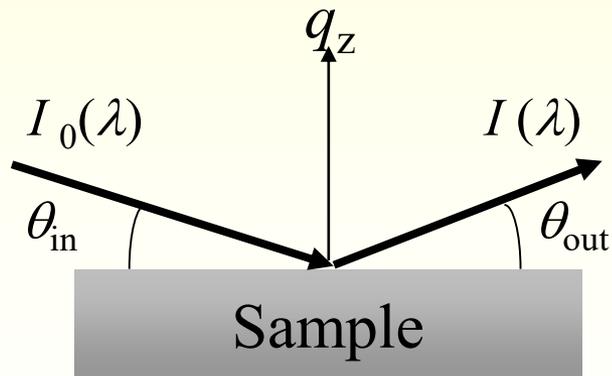
- はじめに
- 実験手法
- 弾性率マッピング
- セグメント運動(ガラス転移)
- 拡散挙動
- ローカルモード
- 液体界面
- 異種固体界面
- おわりに

液体/PMMA界面の構造評価

中性子反射率測定
(C3-1-2 MINE2反射率計)

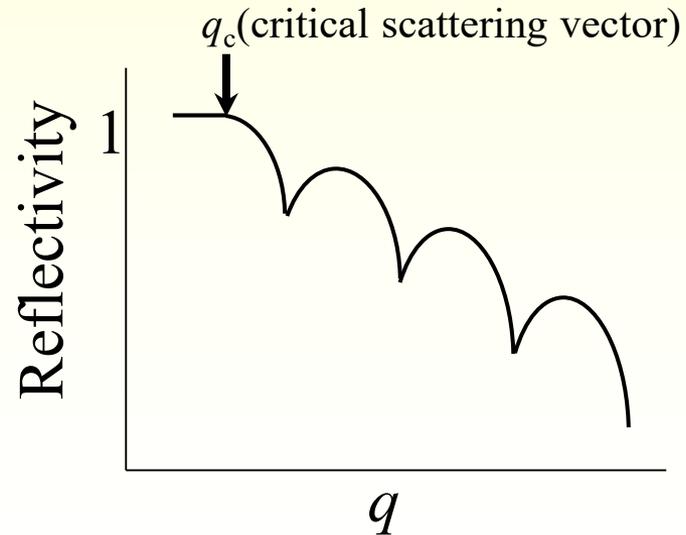
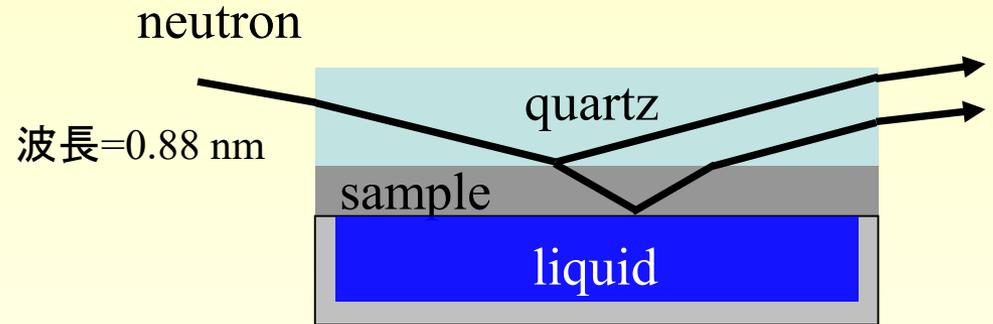
Specular reflection

$$(\theta_{\text{in}} = \theta_{\text{out}} = \theta)$$

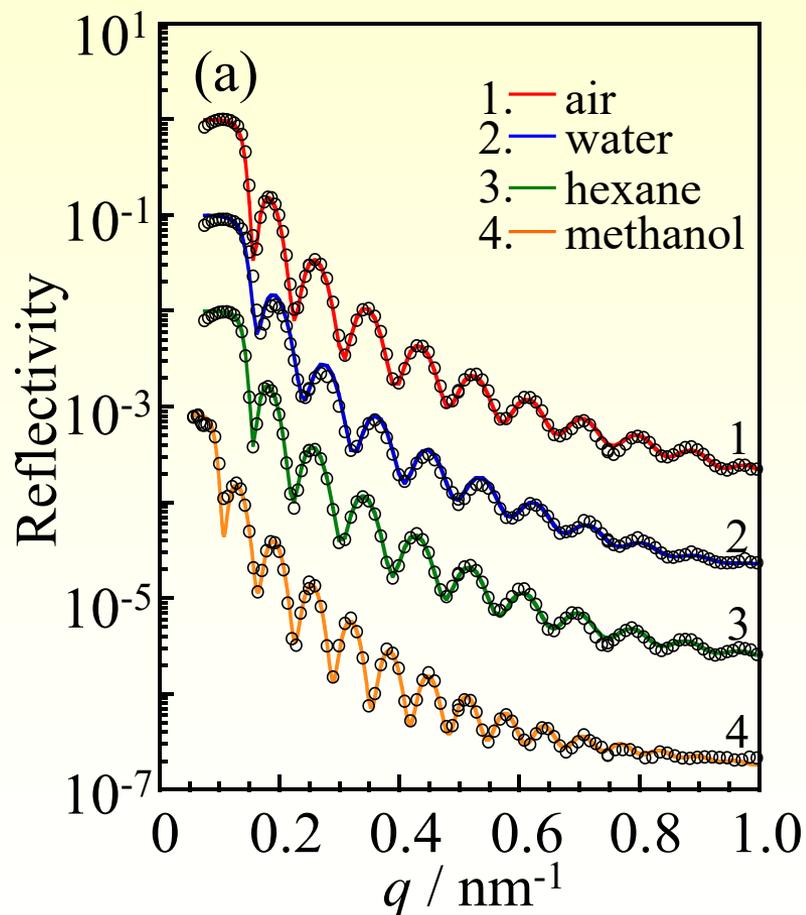


$$q = (4\pi \sin \theta) / \lambda$$

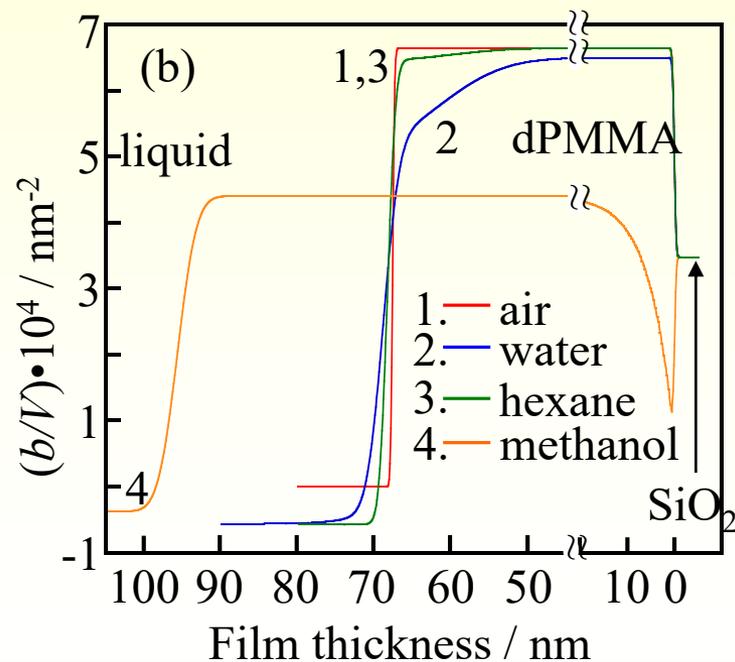
$$R(\lambda) = I(\lambda) / I_0(\lambda)$$

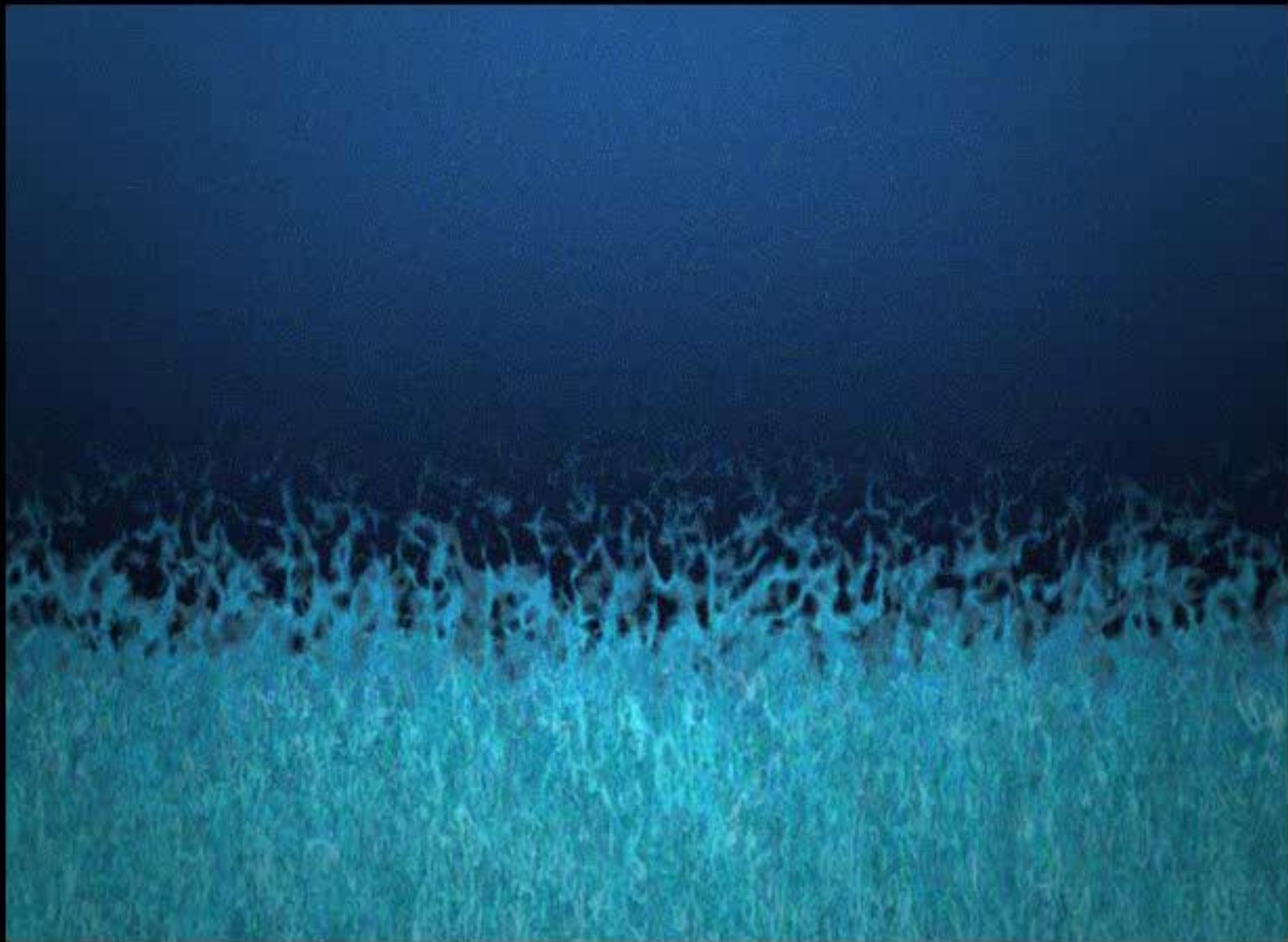


種々の非溶媒界面における PMMAの密度変化

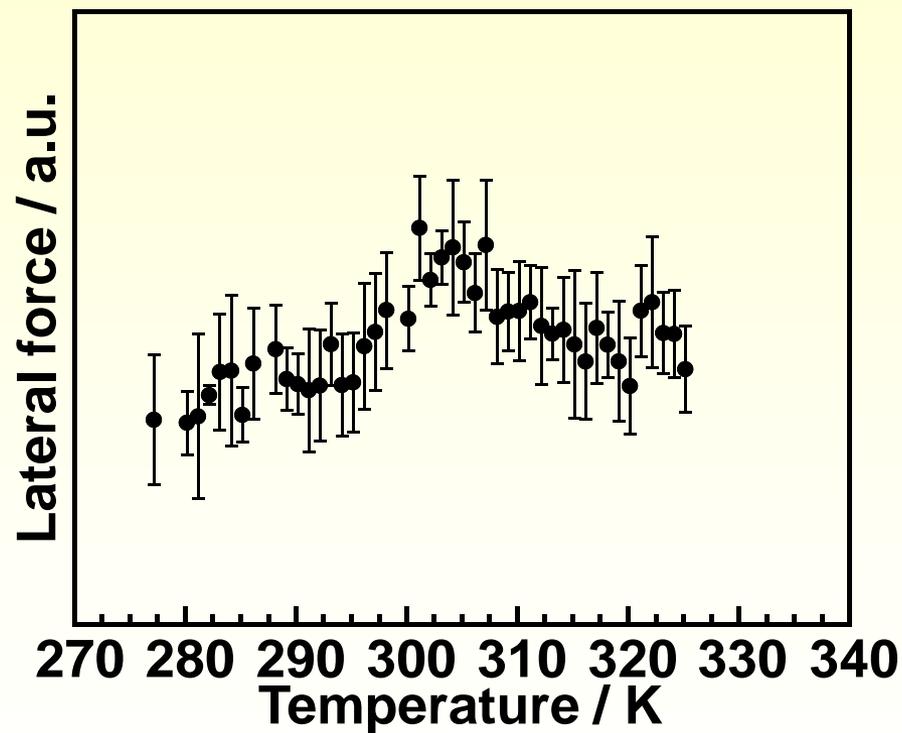
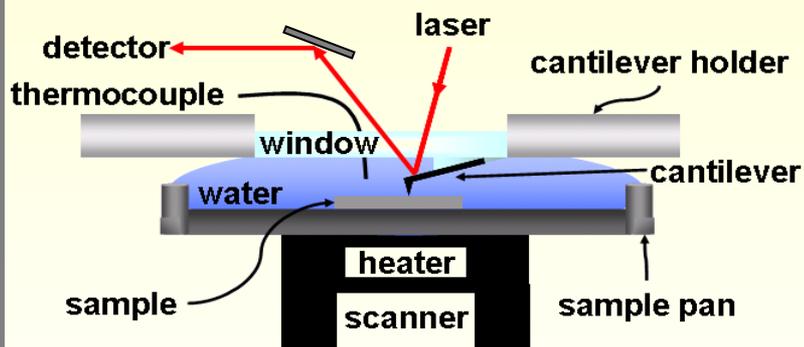


	$(b/V) \times 10^4 / \text{nm}^{-2}$
SiO ₂	3.48
dPMMA	6.62
water	-0.561
hexane	-0.575
methanol	-0.374

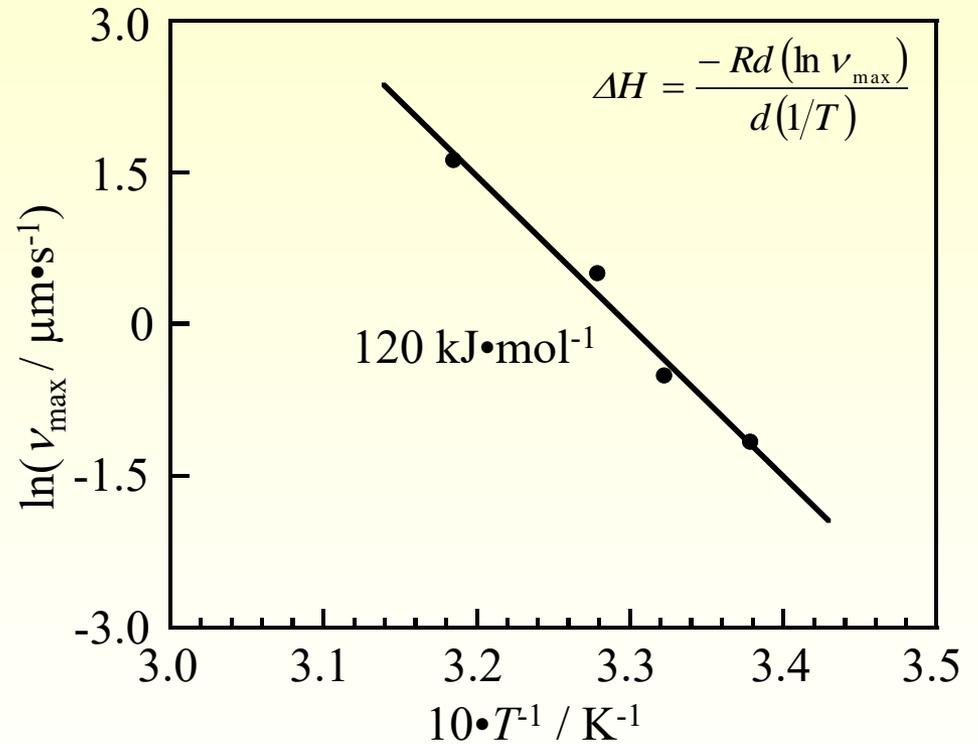
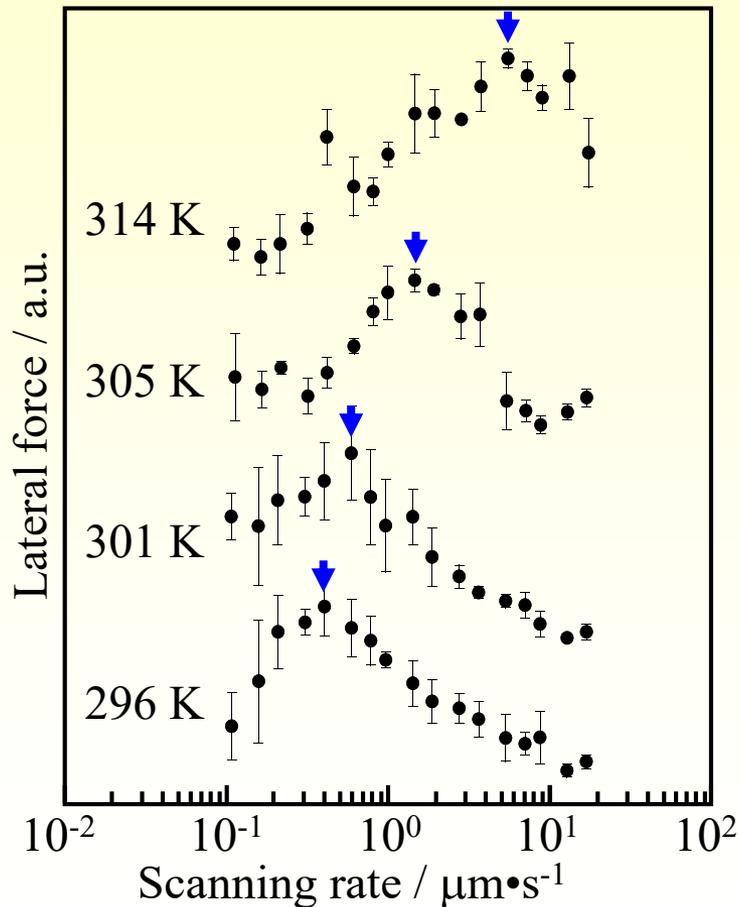




水界面におけるPMMAの緩和挙動

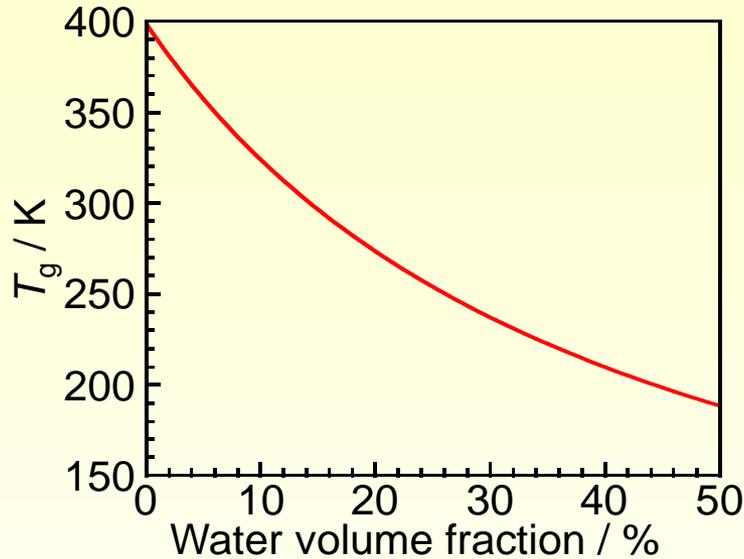


水界面で観測された緩和過程の 活性化エネルギー



(PMMA/水)界面におけるセグメント運動は、
収着水分子によって可塑化されると考えられる。

水界面におけるPMMAのT_g



Kelley-Bueche式

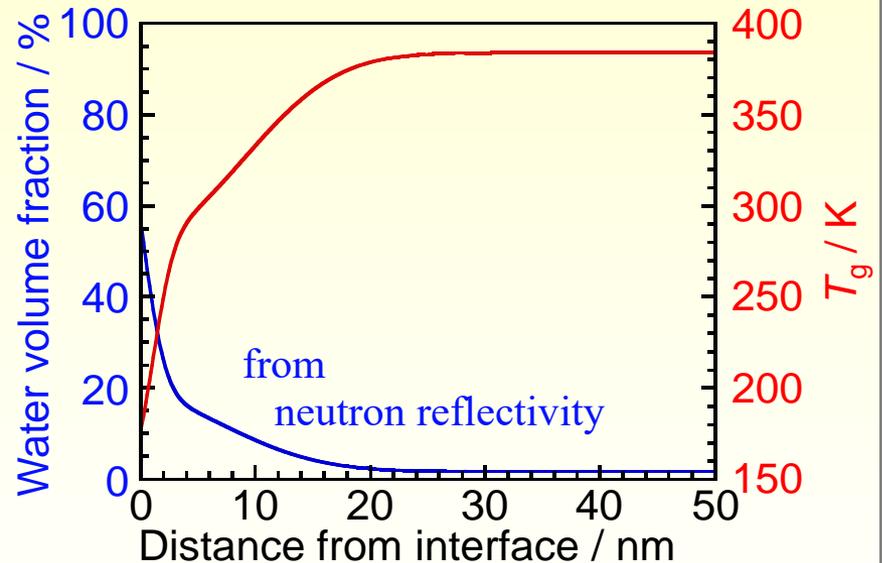
$$T_g = \frac{\Delta\alpha \cdot \phi_2 \cdot T_{g2} + \alpha_1 \cdot \phi_1 \cdot T_{g1}}{\Delta\alpha \cdot \phi_2 + \alpha_1 \cdot \phi_1}$$

$\phi_{1,2}$; volume fraction

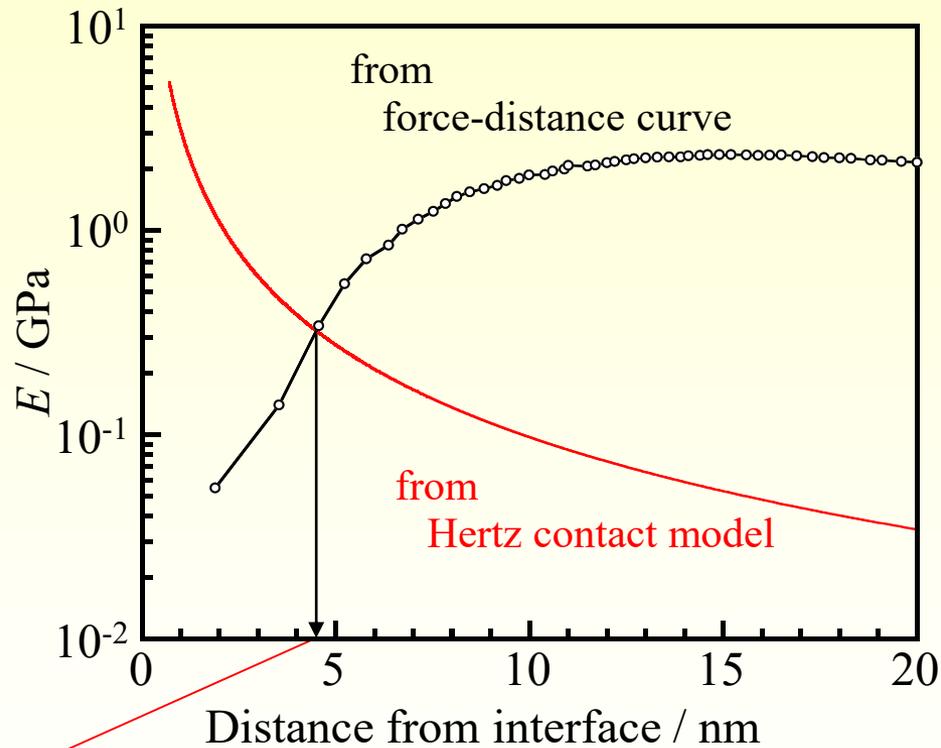
α_1 ; cubic expansion coefficient of water

$\Delta\alpha$; change in the cubic expansion coefficient of PMMA ($2.45 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$)

$T_{g,PMMA}$; 399 K, $T_{g,water}$; 127 K



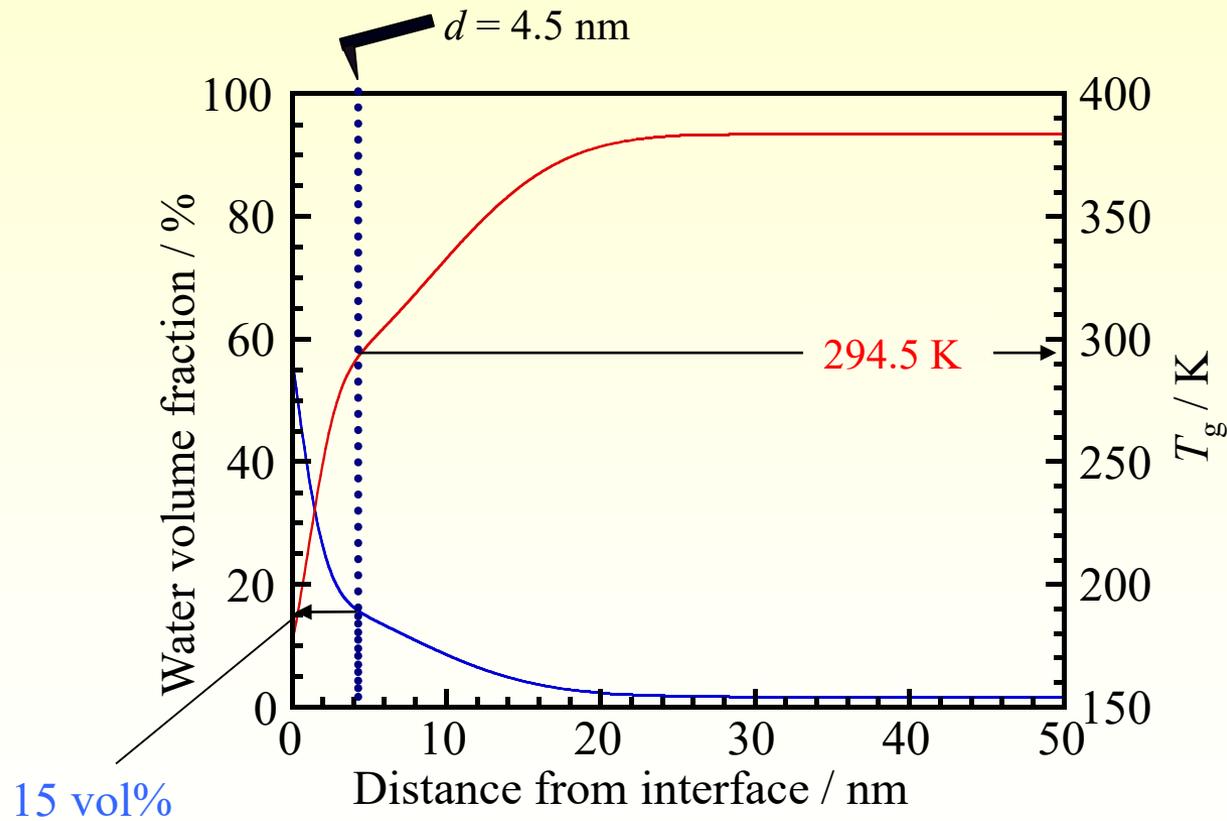
LFM測定における探針の侵入深さ



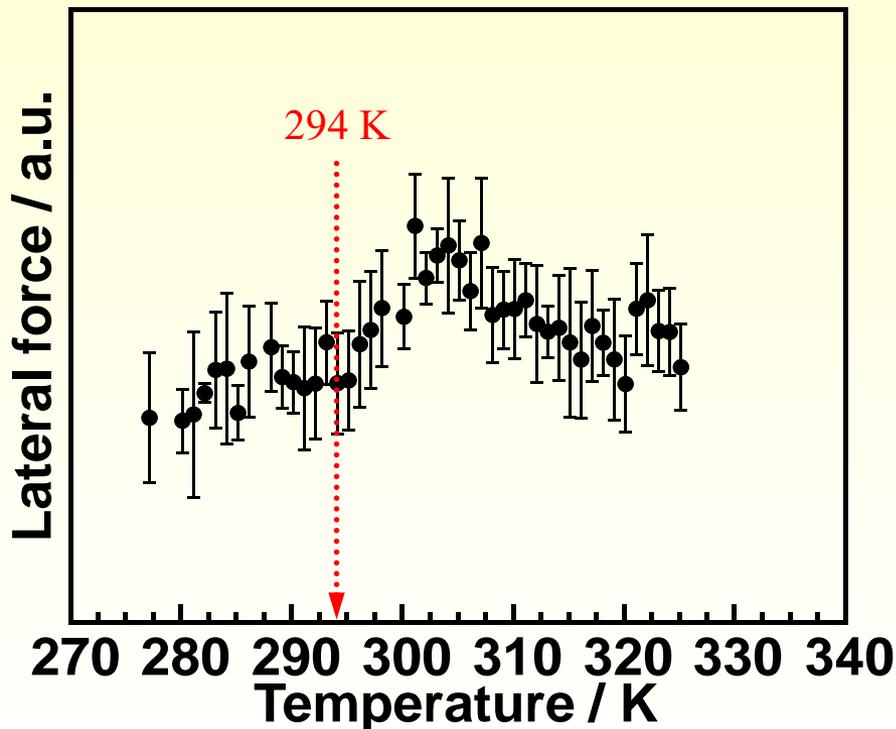
$d = 4.5 \text{ nm}$

Indentation depth / nm

水界面におけるPMMAの T_g



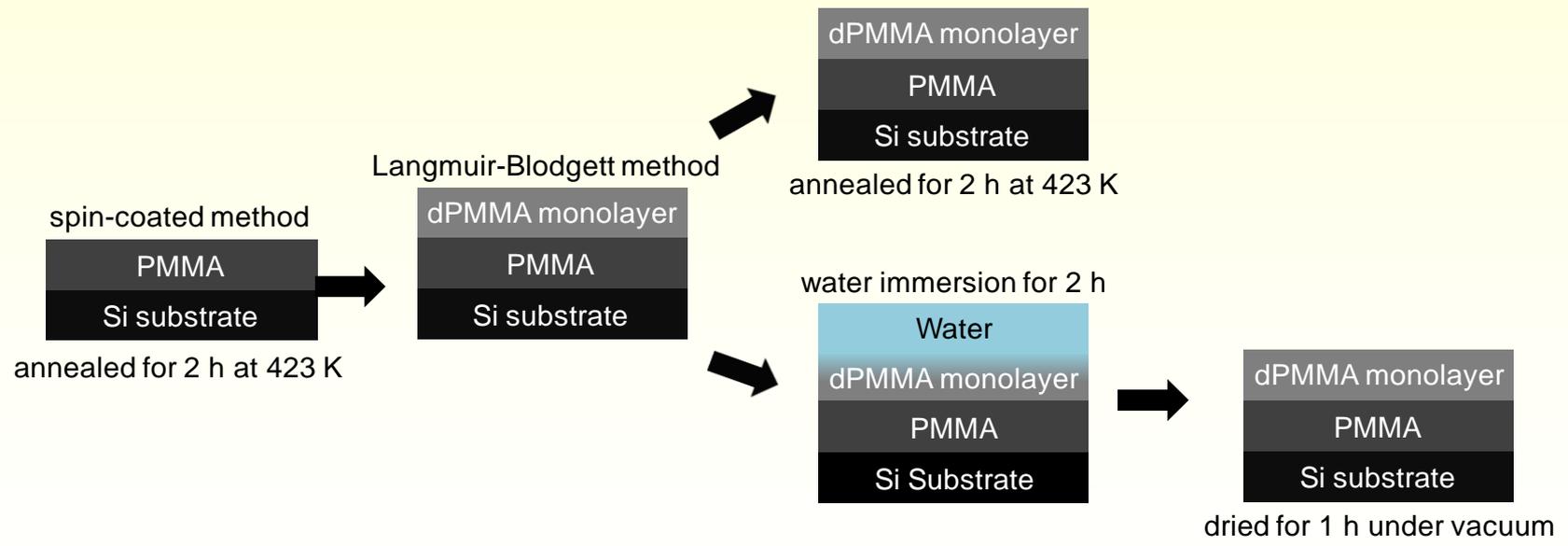
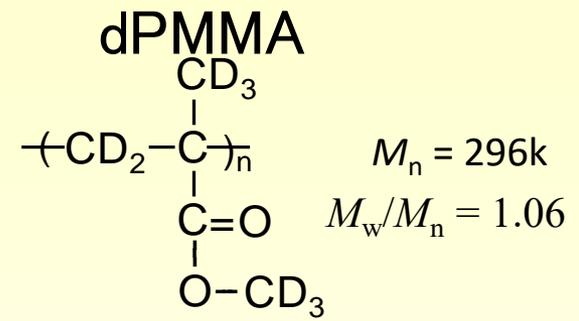
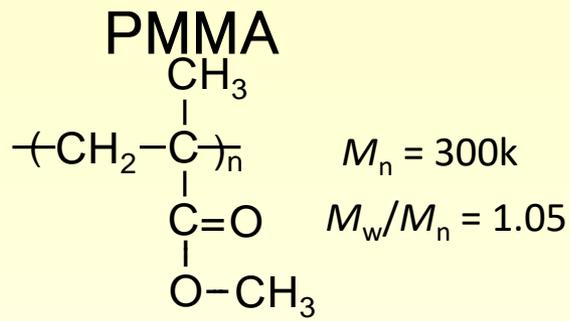
水界面におけるPMMAの緩和挙動と T_g



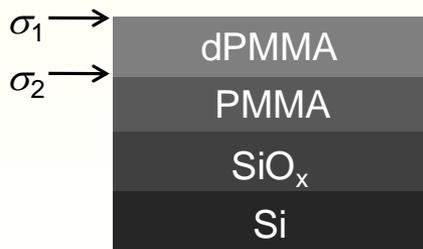
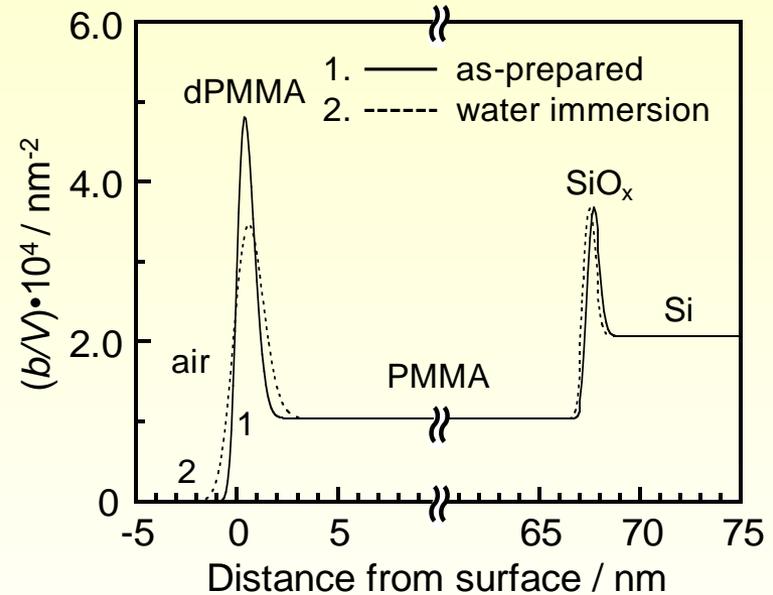
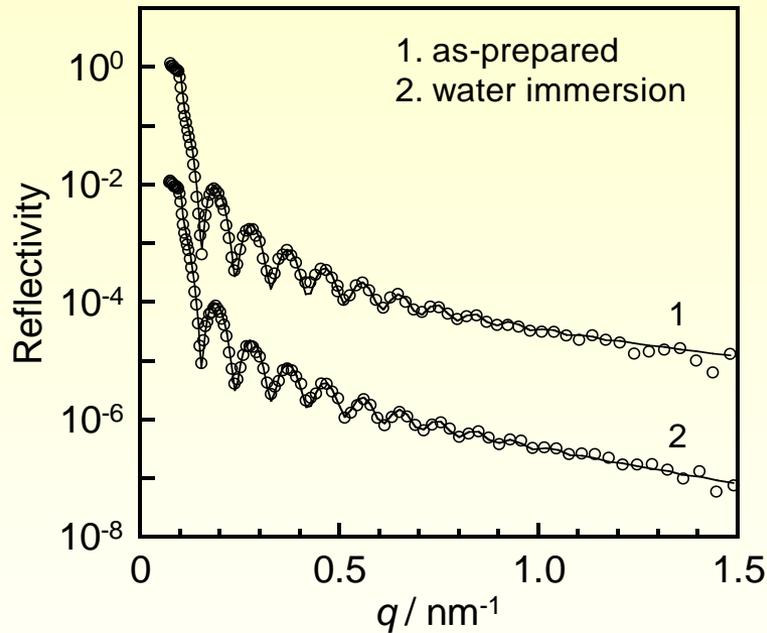
水平力の立ち上がり温度 = 294 K

↓

界面からの深さ(tipの侵入深さ)
4.5 nmの含水率15 vol%程度の
 T_g と対応



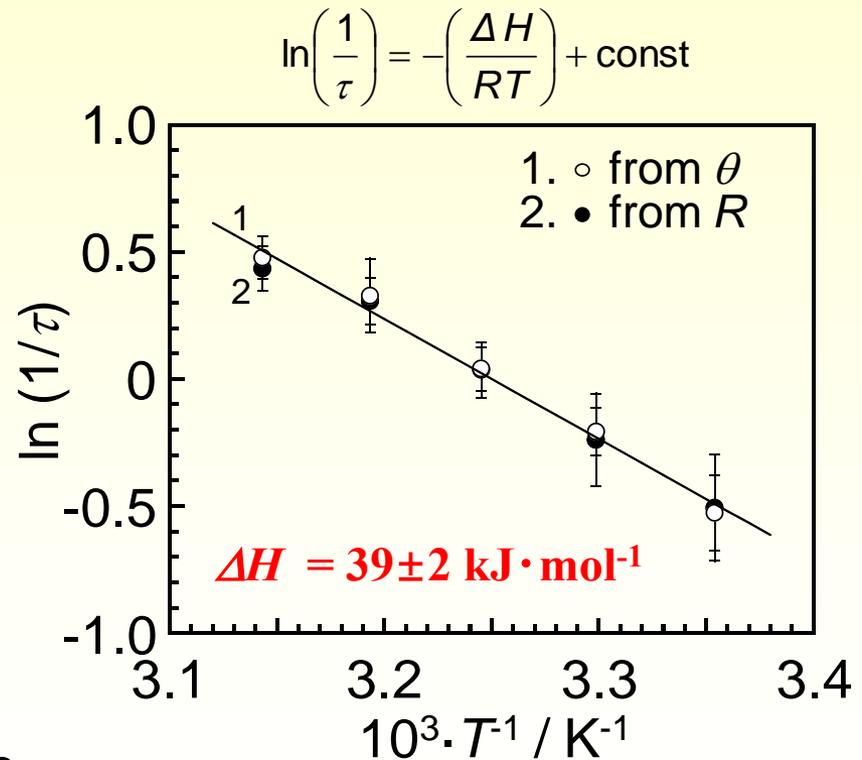
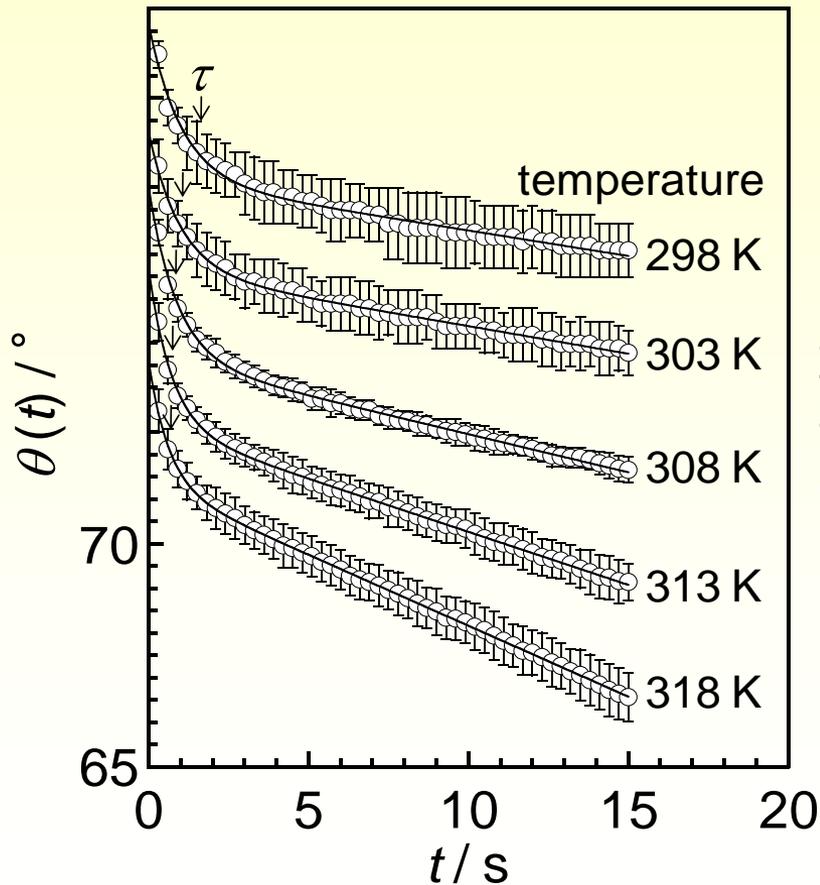
水中における表面構造再編成@RT



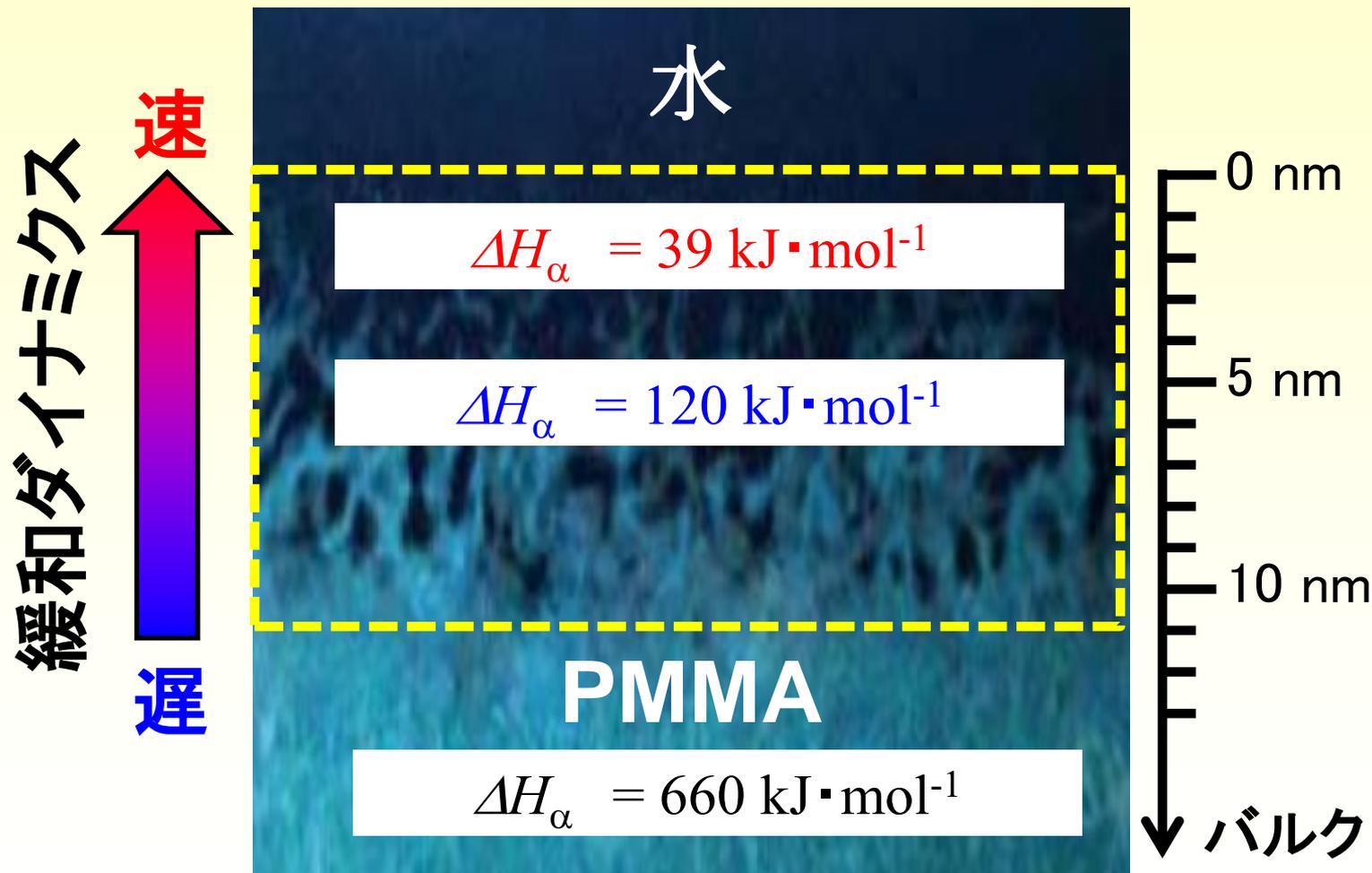
Analytical model

environment	σ_1 / nm	σ_2 / nm
as-prepared	0.27	0.48
water immersion	0.61	0.77

PMMAの対水接触角における 時間&温度依存性



水界面におけるPMMAのセグメント運動の活性化エネルギー

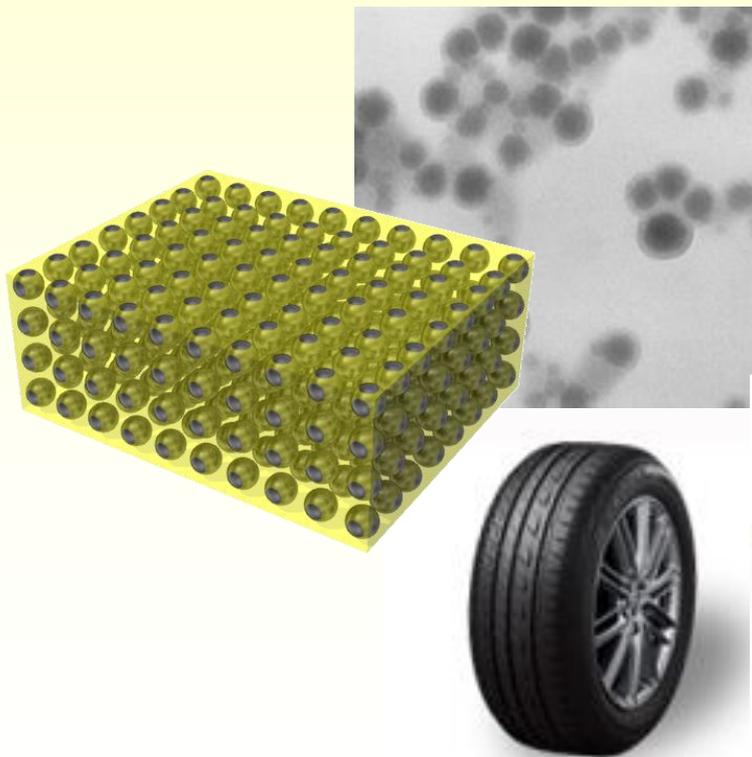


界面のレオロジー

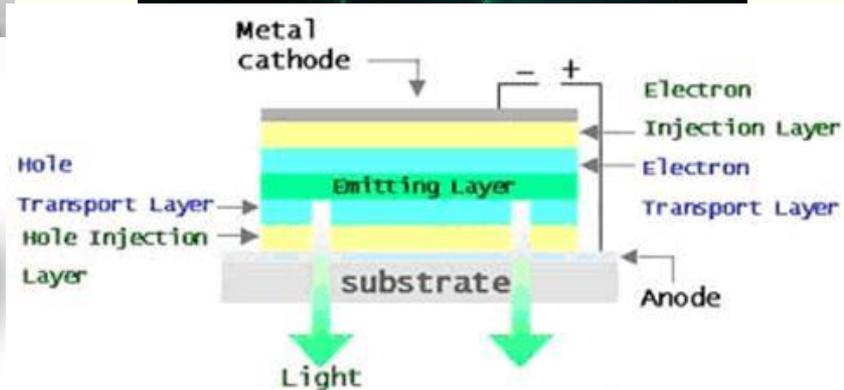
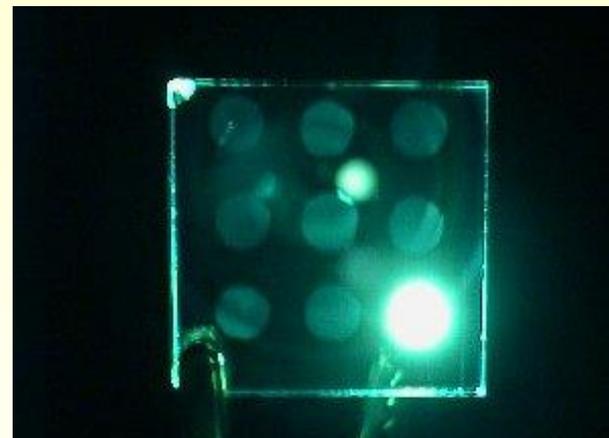
- はじめに
- 実験手法
- 弾性率マッピング
- セグメント運動(ガラス転移)
- 拡散挙動
- ローカルモード
- 液体界面
- 異種固体界面
- おわりに

異種固体界面における高分子

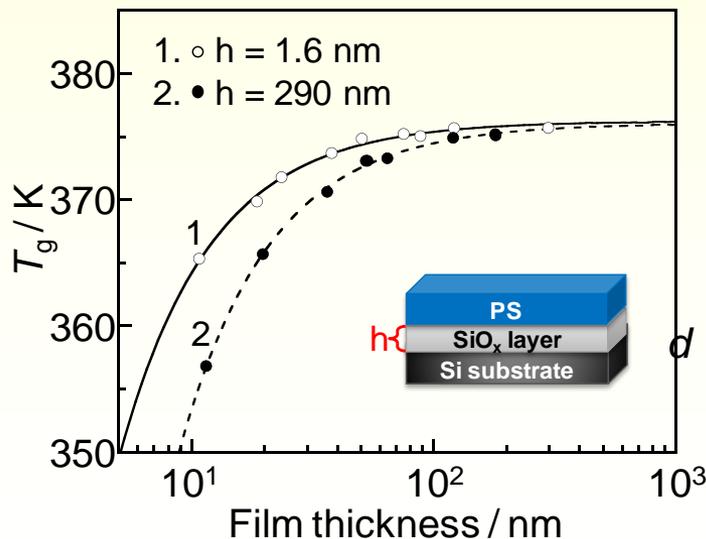
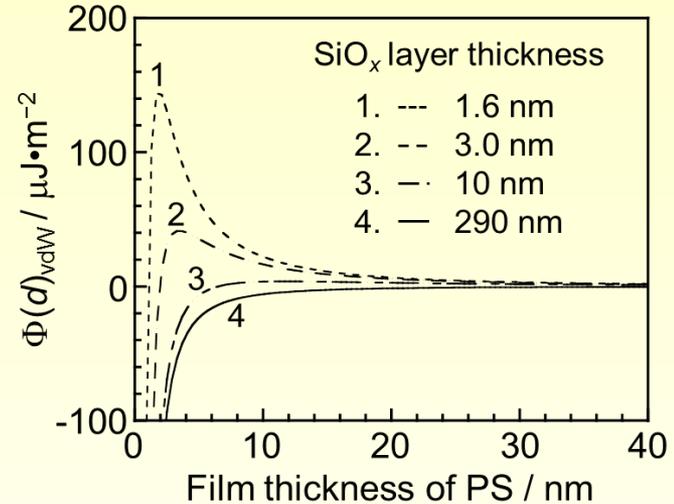
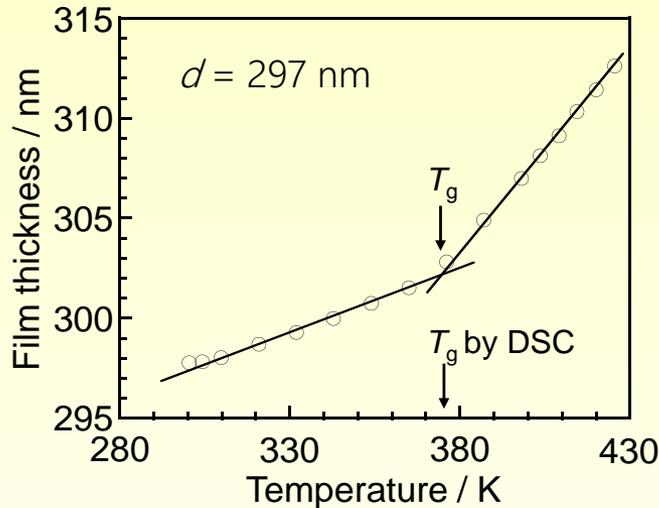
• Nanocomposites



• Multi layer devices



PS超薄膜におけるガラス転移温度



界面ポテンシャル: $\Phi(d)$

$$\Phi(d) = \frac{C}{d^8} + \Phi(d)_{vdW}$$

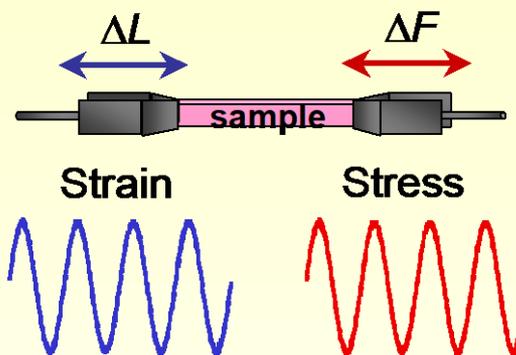
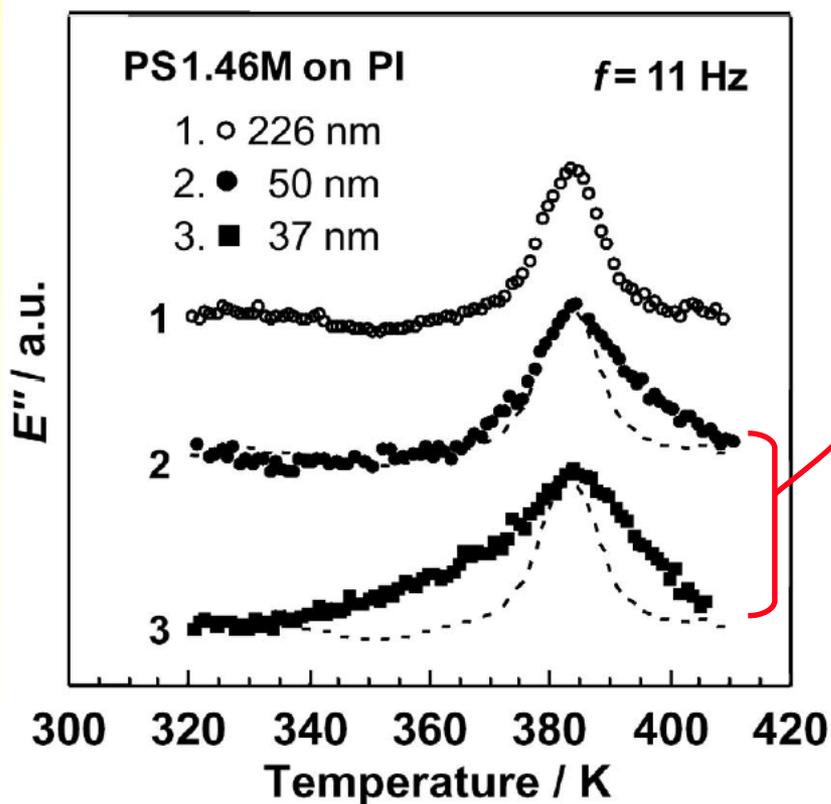
長距離相互作用

$$\Phi(d)_{vdW} = -\frac{A_{\text{SiO}_x}}{12\pi d^2} + \frac{A_{\text{SiO}_x} - A_{\text{Si}}}{12\pi(d+h)^2}$$

A: Hamaker定数

PS超薄膜 (50 & 37 nm) における 損失弾性率の温度依存性

スピコート膜

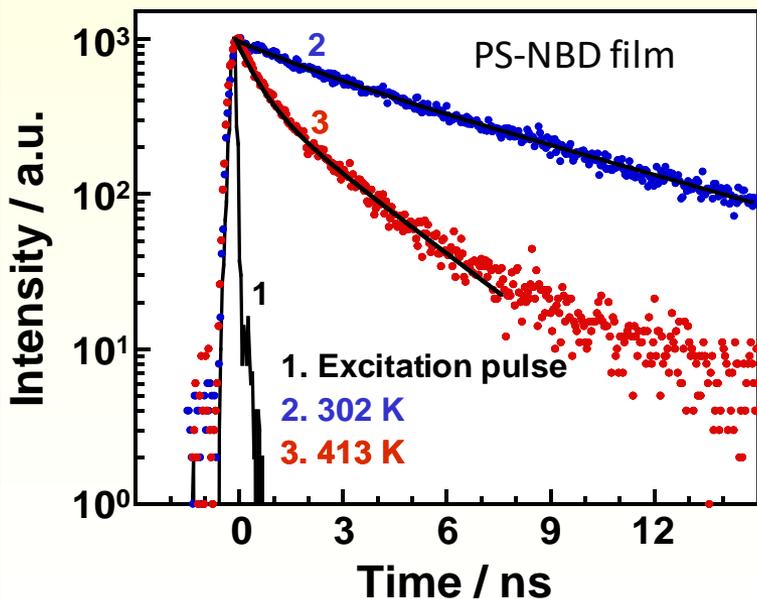
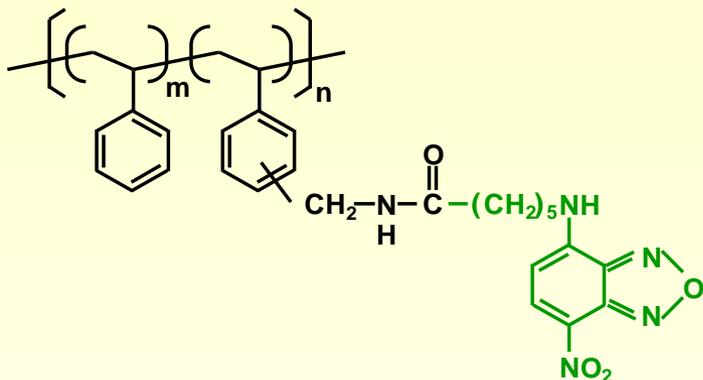


$t < 2R_g$ 膜厚 $< 2R_g$ (66 nm)

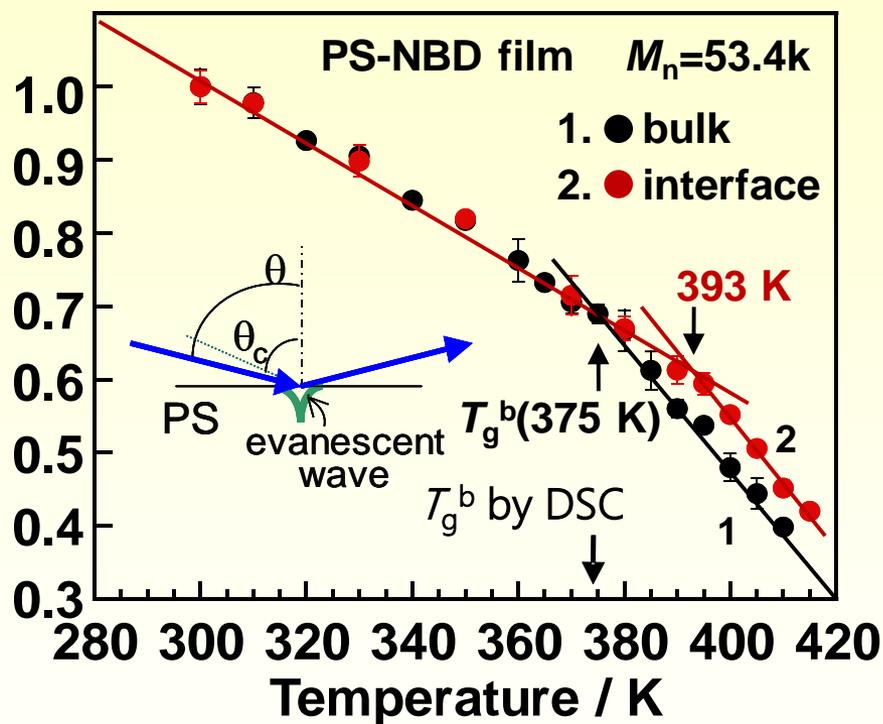
α_a -緩和ピークの
ブロードニング

表面・界面効果

固体界面におけるPSの T_g (T_g^i)



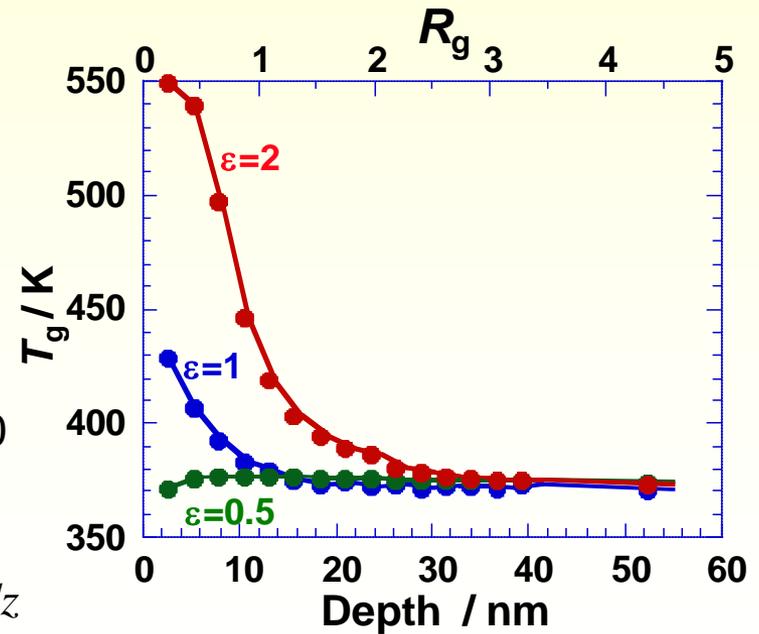
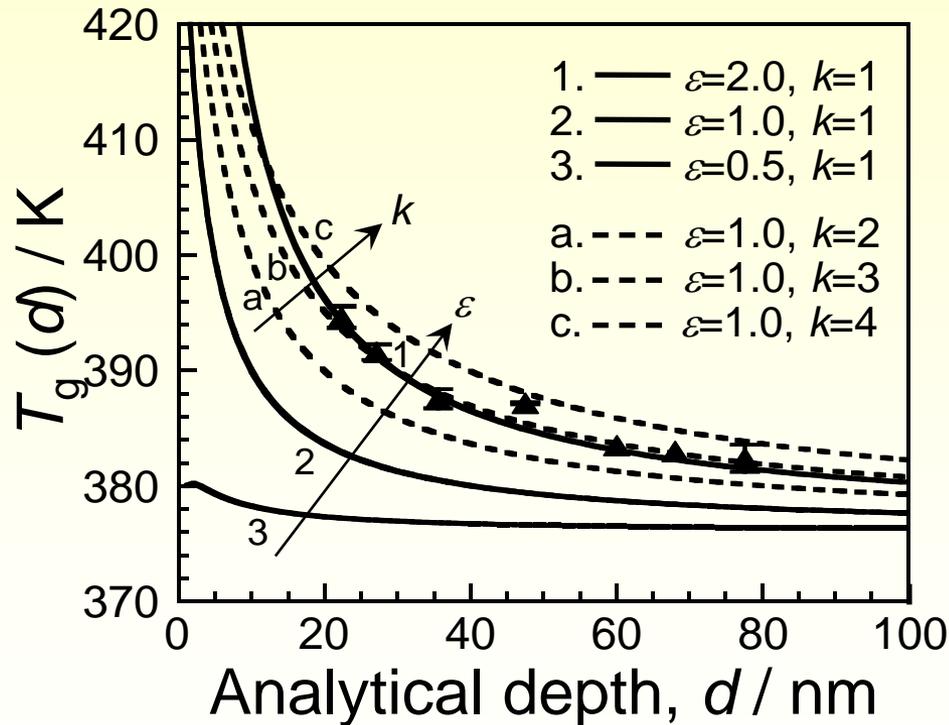
Normalized lifetime / a.u.



固体界面近傍の分子鎖熱運動性は抑制される。

固体界面からの距離と T_g の関係

産総研
森田裕史 先生

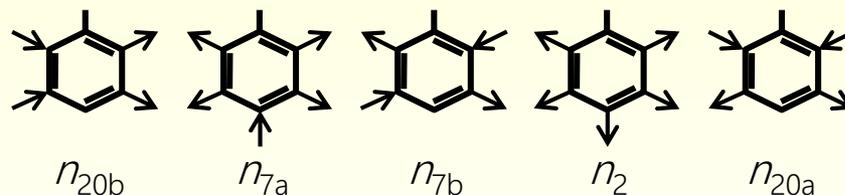
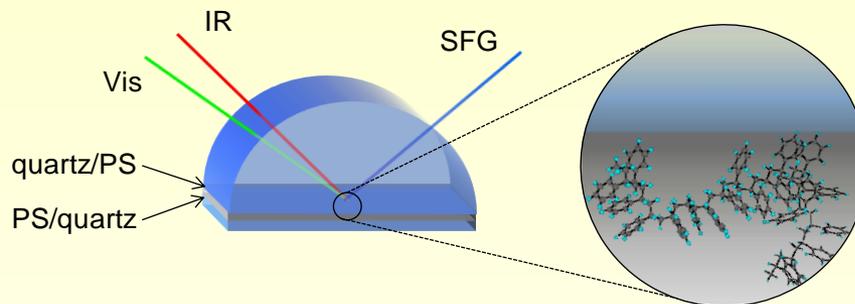
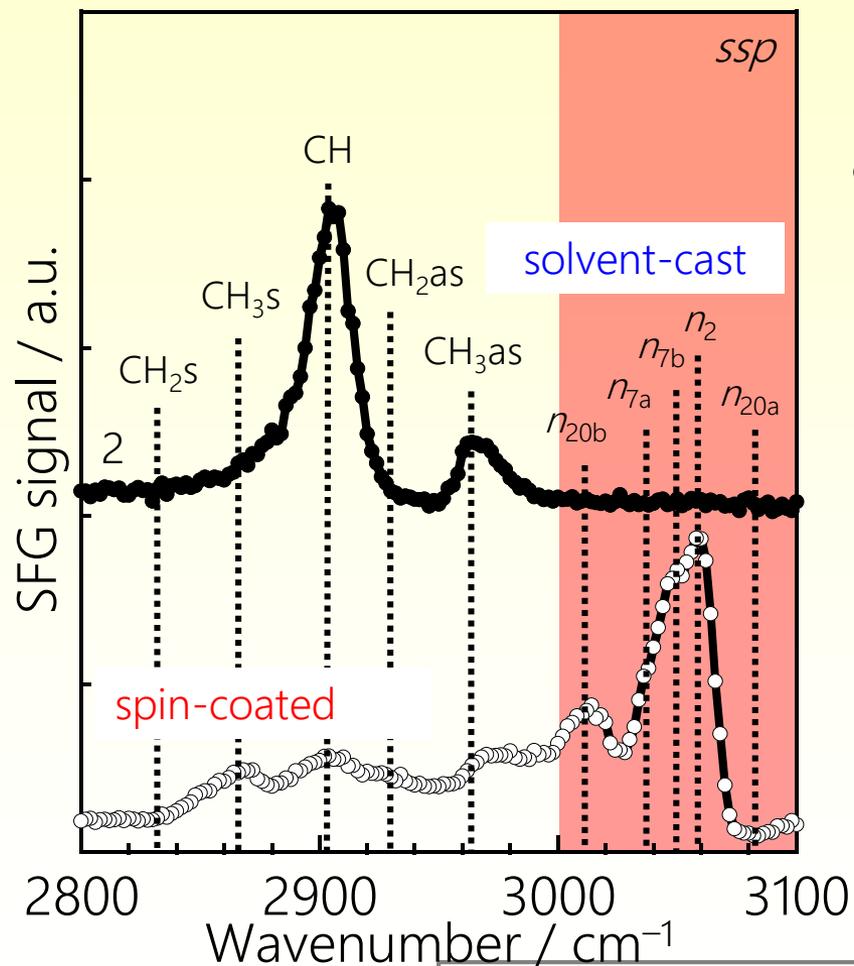


$$T_g(d) = \frac{\int_0^d [T_g(z) \times \exp(-kz/d)] dz}{\int_0^\infty \exp(-kz/d) dz}$$

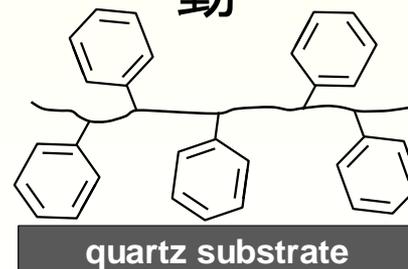
固体界面におけるPSの局所 コンフォメーション

試料: PS ($M_n=54.5k$)

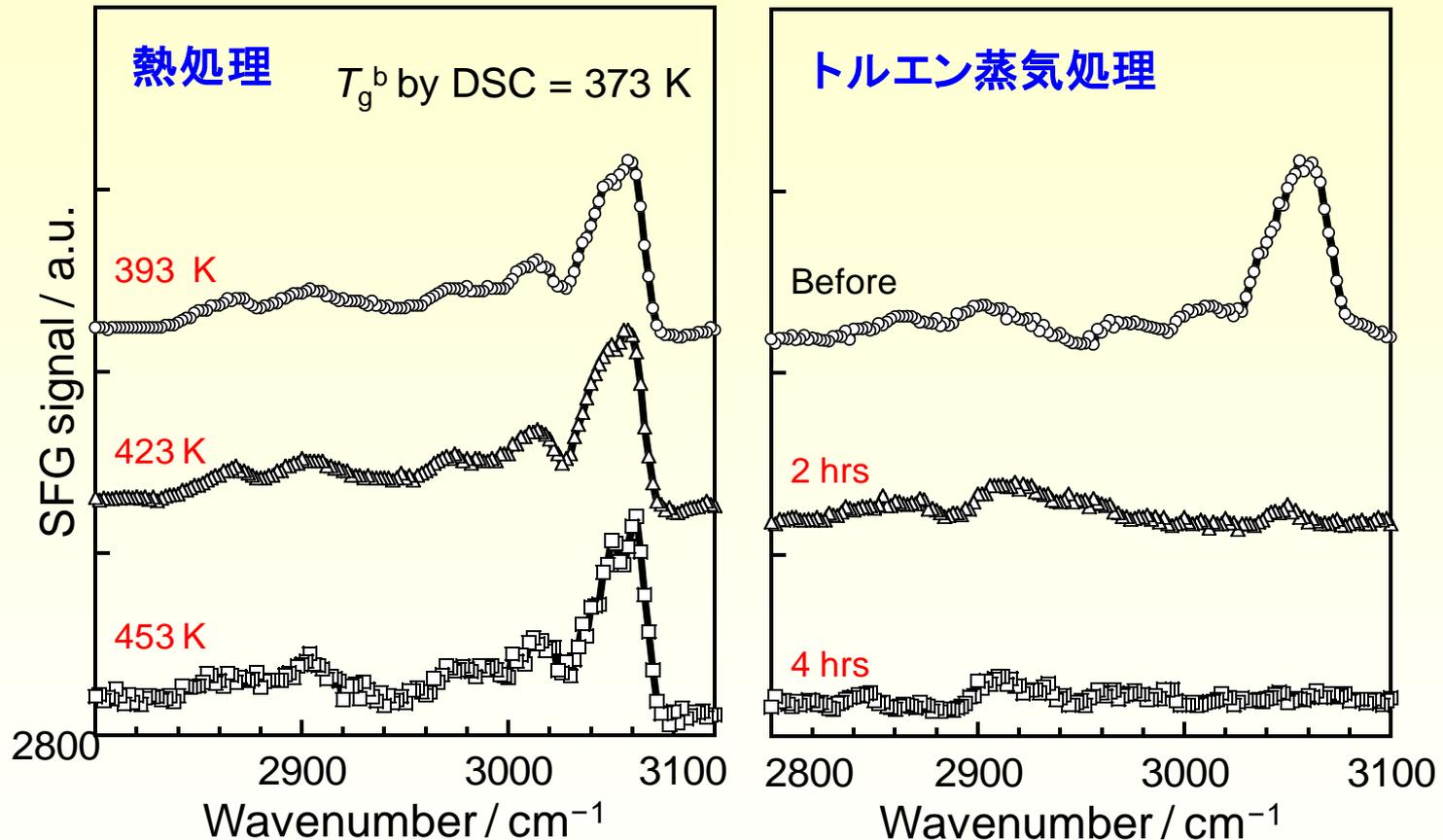
和周波発生 (SFG) 分光測定



フェニル基由来のC-H伸縮振
動

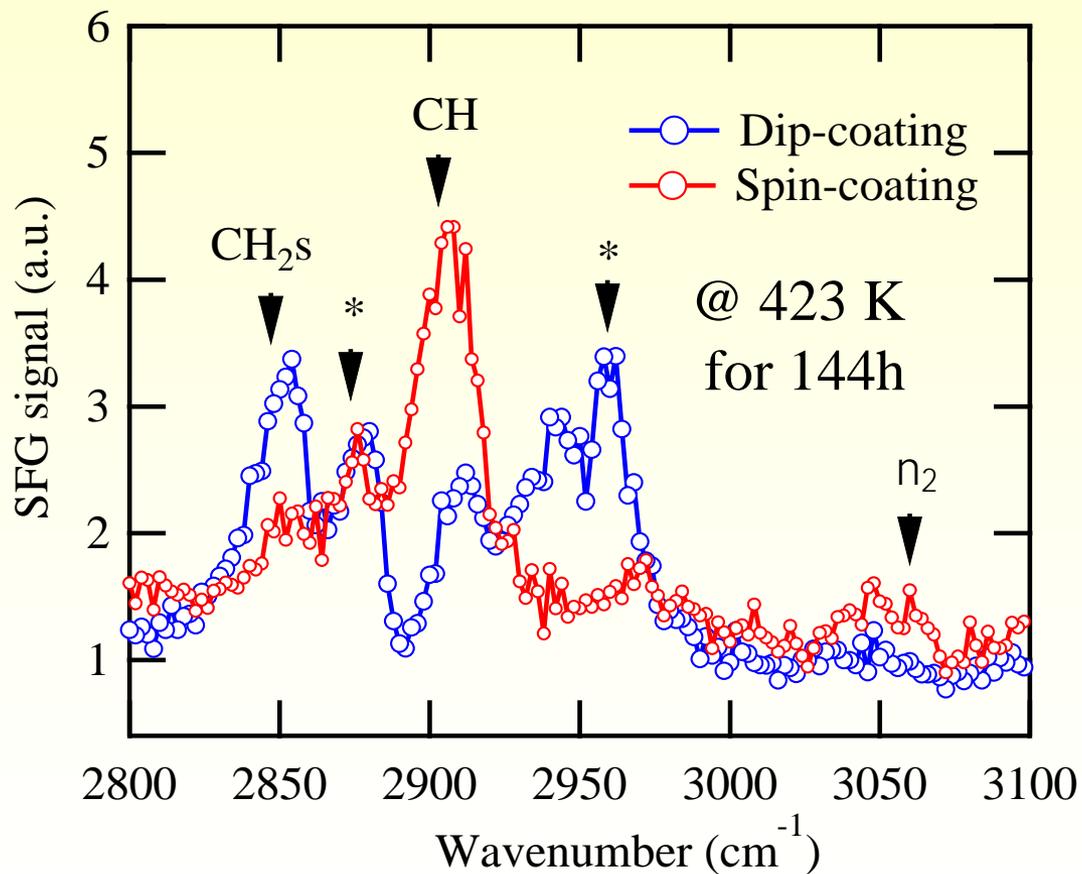


界面における分子鎖の配向緩和

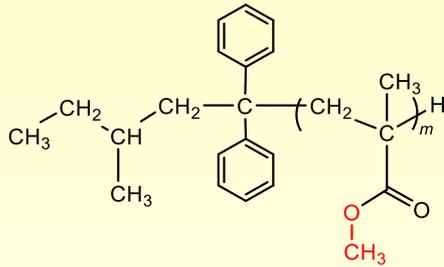


固体界面に存在する分子鎖を熱的に緩和させることは困難。

熱処理による界面配向の緩和



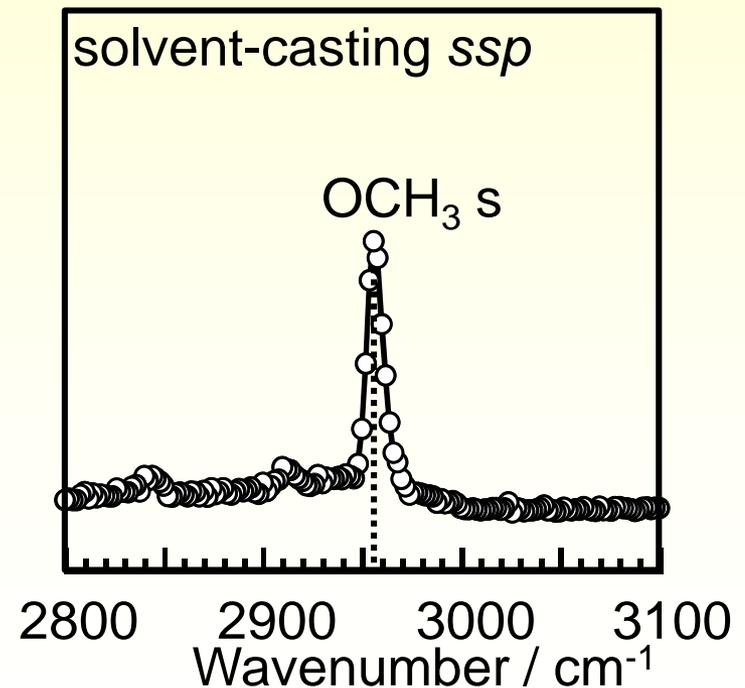
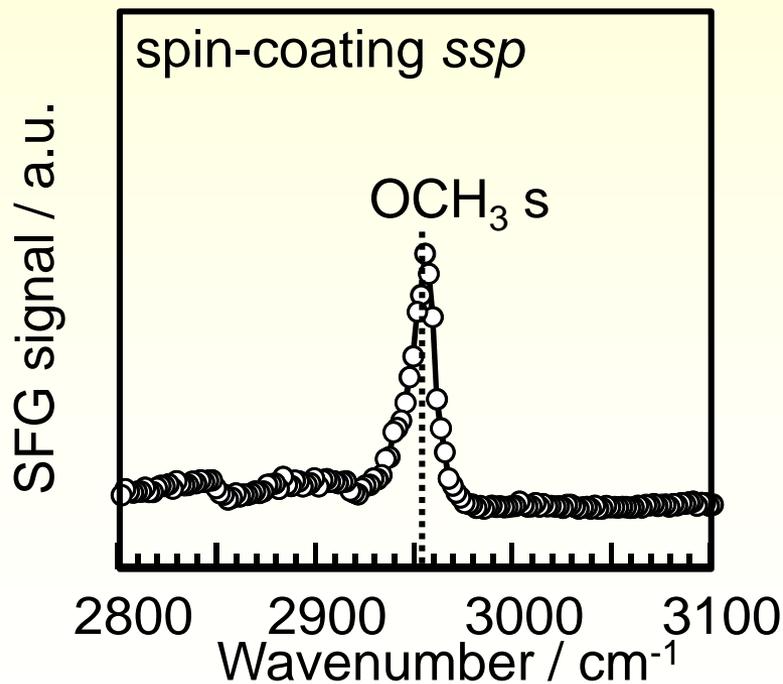
PMMAの界面局所コンフォメーション



Poly(methyl methacrylate)

$M_n=300k$, $M_w/M_n=1.05$

Hydrophilic quartz substrate



界面のレオロジー

- はじめに
- 実験手法
- 弾性率マッピング
- セグメント運動(ガラス転移)
- 拡散挙動
- ローカルモード
- 液体界面
- 異種固体界面
- おわりに

三次元バルク試料で蓄積されてきた
高分子科学に基づき、表面・界面・
超薄膜におけるレオロジー特性を予
測・理解することは困難である。

バルク物性 + 場の効果

場の効果は精密合成に基づき制御可能！