

令和元年5月24日現在

機関番号：13401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05907

研究課題名(和文) ナノチップカロリメトリによる高分子ナノ材料のガラス転移機構の解明

研究課題名(英文) Studies of mechanism for glass transition of nano-sized polymeric materials via nano-chip calorimetry

研究代表者

佐々木 隆 (Sasaki, Takashi)

福井大学・学術研究院工学系部門・教授

研究者番号：50242582

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：ナノサイズの高分子材料の耐熱性や力学的性質はサイズとともに大きく変化することが知られているが、その原因は解明されていない。本研究では、ガラス転移温度(軟化温度)で起こる現象に着目し、その機構に関する新たなモデル(SCCモデル)を提案した。薄膜や微粒子などのさまざまな高分子ナノ材料についてそれらの熱物性をナノチップカロリメトリという新規の手法で測定したところ、SCCモデルによりナノ材料のガラス転移現象を定性的に説明することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノテクノロジーの進歩とともにプラスチックに代表される高分子物質を用いたナノサイズの材料(微粒子や超薄膜など)は、新素材やナノデバイスの開発に貢献することが期待されている。このような開発においては、ナノ材料に特有の物性を十分に理解することが材料の適応性や安全性の面からも不可欠である。本研究の成果は、表面・界面の効果を新規のモデルに導入することで、高分子ナノ材料の特異な熱的性質が説明できた点はとくに大きな成果であり、その学術的意義は大きい。

研究成果の概要(英文)：It is known that the thermal and mechanical properties of nano-sized polymeric materials vary significantly with their size, but its origin has not yet been elucidated. In this study, we focus on the phenomena that occur at glass transition temperature (softening point) and proposed a novel model (SCC model) to understand the mechanism of glass transition. We further investigated the thermal properties of various nano-sized polymeric materials via a new technique, nano-chip calorimetry. It was found that the SCC model can provide a qualitative interpretation for the glass transition behaviors of nano materials.

研究分野：高分子材料の物性

キーワード：高分子 熱物性 ガラス転移 ナノ材料

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

- (1) ナノテクノロジーの進歩とともに、プラスチックに代表される高分子物質を用いたナノサイズのデバイスの開発が期待されている。しかしながら、高分子物質はナノサイズになると耐熱性や力学的性質(動的性質)などがサイズとともに大きく変化することが知られており、その原因の解明は急務である。
- (2) プラスチック材料は一般に高温になると軟化する。この温度はガラス転移温度とよばれるが、このようなガラス転移現象の詳細な機構は解明されていない。しかしながらこのことは、(1)項の高分子ナノ材料の動的性質に関する未解明の問題と密接に関連している。

2. 研究の目的

前項で述べた2つの問題をふまえ、高分子ナノ材料に特有の特異なガラス転移機構の解明を目指した。そのために、さまざまな高分子ナノ材料を新たに合成し、その熱物性をナノチップカロリメトリという新しい手法で測定を行い、ガラス転移に関連する様々なパラメータを評価することにより、高分子ナノ材料におけるサイズ効果と界面の効果を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

- (1) 高分子ナノ材料として超薄膜、およびコアシェル型微粒子(シェル部分が高分子)を作製した。後者はシード懸濁重合法、および吸着法を用いて合成した。
- (2) ナノチップカロリメトリはナノサイズの試料の熱物性を直接測定できる画期的な手法である。本研究では、自作の装置を改良し、ガラス転移温度、フラジリティ、動的特性長などのガラス転移に関する重要なパラメータを精度よく測定できるようにセットアップを行った。これを用いて、前項(1)で作製した様々な高分子ナノ材料の測定を行った。測定では、従来の示差走査熱分析も併用した。
- (3) 様々な形状を有する高分子ナノ材料のガラス転移ダイナミックスの機構を明らかにするための新しいモデルを提案し、この理論に基づいた計算結果と実験データとの比較を行った。
- (4) さらに高分子薄膜の表面・界面の物性を測定する新たな手法として、接触角法、および金属原子の表面拡散を用いた手法(SDM法)を開発し、測定を行った。

4. 研究成果

(1) 高分子ナノ材料の実験に先立って、まず高分子バルク材料(大きなサイズのもの)のガラス転移特性について検討を行った。ポリスチレン誘導体高分子、およびポリメタクリル酸エステル系高分子について得られたフラジリティと動的特性長との関係から、最近提案されたcooperative string modelに基づいて解析を行ったところ、ほとんどの高分子では協同運動領域内のセグメント数は動的特性長のほぼ2乗でスケールされることがわかった。一方、ポリフェニルメタクリレートについては1.3乗となり、セグメント(運動単位)間の相互作用の異方向性がとくに高いことが示唆された。さらに、ガラス転移機構を解明するためには、セグメントが協同的に運動するための領域(CRR)サイズの温度依存性を予測することが重要であるとの考えに至った。そこで、そのための新しいモデルとして、surface controlled CRR(SCC)モデルを提案した(図1)。これはCRRのサイズが、その表面積に対して一定数の空孔(セグメントサイズの隙間)が必要であるという条件によって決定されるとするモデルである。このモデルをこれまでに得られたバルク試料のデータに適用したところ、多くの高分子においてCRRがコンパクトな形状ではなく、むしろ高い比表面積を有するフラクタル的な形状を取ることがわかった。このモデルによりフラジリティとガラス転移温度 T_g における協同運動性との相関が生じるメカニズムを説明できることを示した。

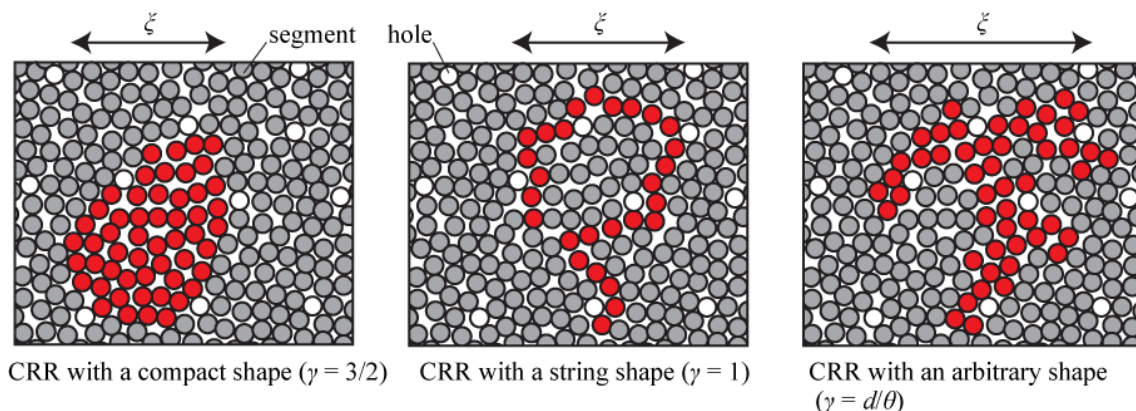


図1 SCCモデルの概念図

(2) ポリスチレン、およびパラ位に置換基を有するポリスチレン誘導体高分子のspinコート薄膜について、ナノチップカロリメトリ法により、ガラス転移を特徴づけるパラメータの測定を

行った。変調周波数依存性から得られたフラジリティの値は、バルク試料について従来の DSC 測定で得られた結果よりも低くなる傾向が見られた。一方、動的特性長についてはバルク試料との明らかに有意な差はみられなかった。また、置換基のかさ高さの増大とともにフラジリティが減少する傾向がみられ、バルク試料とよく似た傾向が示された。なお、本研究のチップカロリメトリの信頼性を確認するため、ポリ乳酸超薄膜のガラス転移と結晶化速度の測定実験を行った。これによりポリ乳酸超薄膜の結晶化における界面の影響を評価した。さらに、ポリ乳酸については溶液をアルコール系の非溶媒中へ投入したときの沈殿形成過程で非常に迅速な結晶化が起こるといふ大変興味深い現象が見いだされた。これは非溶媒中での相分離過程において相境界でのダイナミクスが結晶化に影響していることを示唆している。

(3) 高分子ナノシェルのガラス転移ダイナミクスの検討を行うためのコアシェル型微粒子の合成を行った。まず、コアとなる無機材料として粒径約 900 nm の酸化チタン前駆体ゲル微粒子を合成した。これの表面にポリスチレン、およびポリメタクリル酸メチルの薄層シェルを懸濁重合により形成させた。酸化チタン微粒子では粒径分布が十分に狭いものが得られなかったため、次にシリカ微粒子をコアとしてさまざまな高分子材料をシェルとするコアシェル粒子の合成を行った。結果の例を図 2 に示す。ポリスチレン、ポリ 4 メチルスチレン、ポリ 4 クロルスチレン、ポリ 4 メトキシスチレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸ヒドロキシエチルについてコアシェル粒子を得ることができた。また、ポリメタクリル酸メチルについては吸着法によりシェル厚さが数 nm の試料を合成できた。これらのガラス転移温度はシェルの厚さの減少とともに増大する傾向がみられ、シリカ界面での強い相互作用がガラス転移に強く反映することがわかった。

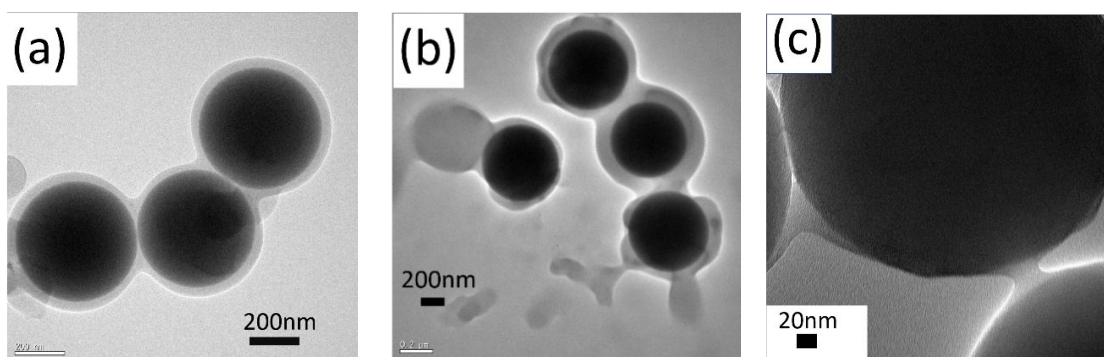


図 2 合成したコアシェル微粒子の例

(4) (1)項で述べた SCC モデルを超薄膜、コアシェル微粒子、中空シェル、繊維、中空繊維などのさまざまな形状の高分子ナノ材料に適用できるように発展させた。とくにポリスチレン超薄膜について様々な実験データに基づいて、計算に必要なパラメータを見積もり、緩和時間の温度依存性、ガラス転移温度、フラジリティ、協同運動性を精密に予測した。これらの結果の一部は実験結果とよく一致し、SCC モデルの妥当性が示された。とくにフラジリティの膜厚依存性を SCC モデルで再現できた点は大きな成果であった。

(5) 高分子界面のダイナミクスを評価する別の手法として、接触角法 (図 3) および SDM 法 (図 4) について実験を行った。前者では、ポリスチレン/ポリエチレングリコール (非溶媒液体) 系で界面に特有のガラス転移現象を観測することができた。ここでは、高分子と非溶媒液体間の相互作用がある程度大きいことが重要であることがわかった。例えば、相互作用の小さいポリスチレン/イオン液体系ではガラス転移が観測されないことがわかった。本研究の結果より、接触角測定という簡便な実験で最表面のダイナミクスを観測できることが明らかとなった。SDM 法においても、明確なガラス転移が観測された。この手法は金原子というオンゲストロームオーダーの粒子の拡散をプローブとする点が特徴であり、これにより最表面のみのダイナミクスの情報を取り出せる。ポリスチレンにおいては、時定数が 10^{-3} s 程度で 356 K にガラス転移がみられた (図 5)。これは高分子の最表面部分の易動度の高いダイナミクスを反映したものと考えられ、表面に特有の高易動度の層の存在があらためて証拠立てられた。さらに、モンテカルロシミュレーションによりガ

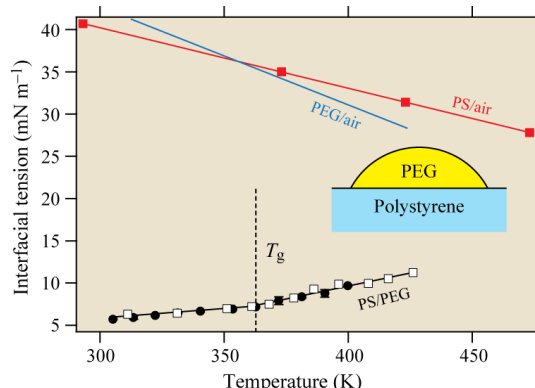


図 3 接触角法により得られた界面エネルギーの温度依存性

ラス転移の前後で金属原子の表面拡散の活性化エネルギーの分布が大きく変化することが示された。すなわち、 T_g 以下では活性化エネルギーの分布がより大きくなることにより、見かけの拡散定数を減少させていることが示された。

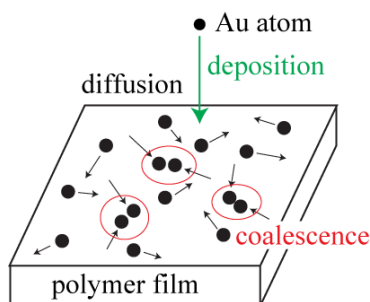


図4 SDM法の原理

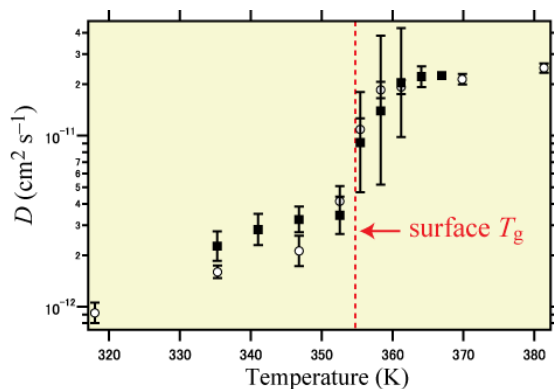


図5 SDM法で測定した表面拡散係数

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

T. Sasaki, T. Nakane and A. Sato "Segmental dynamics of free-standing and supported polymer thin films predicted from a surface-controlled model" *Polymer* 172, 265-271 (2019). doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.04.007>

T. Sasaki, K. Hiraki, A. Athirah, K. Matsuta and N. Takeuchi "Glass transition at the polystyrene/polyethylene glycol interface observed via contact angle measurements" *Polym. J.* 51(5), 481-488 (2019). doi: <https://doi.org/10.1038/s41428-018-0163-2>

A. Sato and T. Sasaki "Cooperativity of dynamics in supercooled polymeric materials and its temperature dependence predicted from a surface controlled model" *Eur. Polym. J.* 99, 485-494 (2018). doi: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.01.003>

M. Syazwan and T. Sasaki "Rapid crystallization and mesophase formation of poly(L-lactic acid) during precipitation from a solution" *e-Polymers* 18 (4), 331-337 (2018). doi: <https://doi.org/10.1515/epoly-2017-0247>

〔学会発表〕(計10件)

“シリカ表面への高分子の吸着とコア/シェル微粒子の作製”, 石原実奈, 替田智文, 佐々木隆, 第68回高分子学会年次大会 (2019)

“表面制御協同運動領域モデルによるポリスチレン薄膜のガラス転移温度とフラジリティの膜厚依存性の予想”, 中根 樹, 佐藤諒典, 佐々木隆, 第68回高分子学会年次大会 (2019)

“表面制御協同運動領域モデルとその高分子超薄膜への適用”, 中根 樹, 佐藤諒典, 佐々木隆, 第67回高分子学会北陸支部研究発表会 (2018)

“静的接触角測定による高分子表面ガラス転移の観測の可能性”, 開 一晃, 松田昂大, Aizzahtul Athirah, 竹内夏輝, 佐々木隆, 第67回高分子学会北陸支部研究発表会 (2018)

“高分子ダイナミクスにおける協同運動性とその温度依存性の表面制御 CRR モデルによる検討”, 佐々木隆, 佐藤諒典, 中根 樹, 第67回高分子討論会 (2018)

“ACナノカロリメトリによるポリL乳酸薄膜の結晶化における界面効果の検証”, 神谷啓太, 片野修吾, 佐々木隆, 第66回高分子討論会 (2017)

“Mesophase formation and rapid crystallization of poly(L-lactic acid) during precipitation”, M. Syazwan, T. Sasaki, 第66回高分子討論会 (2017)

“高分子のガラス転移における協同運動性とフラジリティへの置換基効果”, 佐藤諒典, 笹井太一郎, 佐々木隆, 第66回高分子討論会 (2017)

“AC nano-calorimetry study of the crystallization of poly(L-lactic acid) thin films”, T. Sasaki, K. Kamiya, S. Katano, 8th International and 10th Japan-China Joint Symposium on Calorimetry and Thermal Analysis (2017)

“Effects of Substituents on Polymer Glass Transition Dynamics”, T. Sasaki, The EMN Polymer Meeting 2017, Auckland (2017)

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名: 入江 聡

ローマ字氏名: Irie Satoshi

所属研究機関名：福井大学

部局名：学術研究院工学系部門

職名：准教授

研究者番号(8桁): 90313733

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。