

令和 2 年 6 月 5 日現在

機関番号：34504

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05617

研究課題名(和文) ガラス形成ソフトマター超薄膜に顕れる特殊な緩和と隠れた相転移の探究

研究課題名(英文) Ultraslow relaxation and hidden phase transition behavior of ultrathin glassy polymers.

研究代表者

高橋 功 (Takahashi, Isao)

関西学院大学・理工学部・教授

研究者番号：10212010

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)： 厚さ数～数十nm のガラス形成高分子薄膜の表面モロロジー(表面形態)、膜厚、さらに半結晶性の高分子超薄膜に対しては結晶構造と結晶化度・配向性を大型放射光施設SPring-8 の放射光も含めたX線回折・散乱により精密に決定・評価し、原子間力顕微鏡による評価とを総合することで、ガラス転移とそれに伴って顕れる緩和過程の膜厚依存性を研究した。今回の研究では特に(1)薄膜および表面領域のガラス転移に顕れる“相転移性”の探究、(2)膜厚に顕れる薄膜ガラス固有の緩和の探究、(3)新たな薄膜ガラスエンジニアリング手法の開発 に注力して研究を行い成果を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

研究成果の概要に記した項目(1)については今回の研究期間内に試料表面における電子密度関数の相関の温度変化についてのデータを得ることが出来たわけであるが、これは長年にわたり議論されてきたガラス転移の本質を理解するための一助となるものと期待される。(2)については分子間相互作用などが異なるタイプの高分子に調査対象を広げて緩和測定を行うことで、ガラスに対する、特に薄膜ガラスに対する我々の見解を部分的に改めざるを得ないと考えさせられるレベルの知見を得た。(3)についてはガラス化した薄膜の結晶化技術に大きな進展が見られ、長年未解明であったソフトマター結晶の構造解析に成功したということを書いておきたい。

研究成果の概要(英文)： For glass-forming polymers, surface morphology and thickness were precisely measured with surface-sensitive X-ray scattering techniques so as to detect phase transition behavior emerged on glass transition of ultrathin films. For semicrystalline polymers, details on crystallization of thin polymers from glassy state, e.g., surface morphology, crystallinity and surface/interface-induced preferred orientation were characterized at synchrotron radiation facility. Information obtained by X-ray are combined with that by atomic force microscopy so as to clarify some of the unsolved problems including slow relaxation peculiar to thin glassy layers. Followings are intensively studied: (1) Phase transition expected to be hidden beneath glass transition; (2) Relaxation in thickness of glass layers that is very different from relaxation in volume of glassy materials; (3) Novel ultrathin crystal engineering platform based on glassy thin films.

研究分野：ソフトマターの表面・薄膜構造

キーワード：高分子 薄膜 ガラス転移 緩和現象 シンクロトロン放射光

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ガラス転移は熱力学的な相と相の間の相転移ではなく、緩和過程であるとの認識が共有されて久しいが、少なからずの研究者にとってはこの問題はクリアに解決されたとは言い難い状況にあるのではなからうか。そもそもガラス状態の定義自体に曖昧さがあり、その結果実験者は自分の試料が眼前(装置の内部)でいつガラス化したのかについてさえ明瞭に判断できないという、他分野の研究者が聞けば“?(ハテナ)”と感じるに相違ない状況にある(無論、ガラス研究者のコミュニティで共有されているガラス状態についての経験的な判断基準は存在するが)。

高分子ガラスを薄膜化していった際にガラス転移とガラス状態の物性に生じる変化については前世紀の末より本格的な研究が開始され、数多くの知見が得られている。中でも薄膜ガラスに影響を与える長さスケールとして、ガラス転移における重要な概念である共同運動領域が必ずしも有効な要素になり得ないという考え方に対して今日では一定の同意が得られている状況にあると判断されるものの、それでは何が薄膜ガラス転移に際して主要なスケールなのか等、多くの基本的な問いかけに対する答えを持ち得ていないのも現状である。

2. 研究の目的

・高分子を薄膜化した際にみられるガラス転移とガラス状態の変化を観察することで、超薄膜や表面領域におけるガラス転移についてより一般的、普遍的な描像を得る。

・超薄膜や表面領域のガラス転移とガラス状態の知見をもとにバルクのガラス転移・ガラス状態の本質についての理解をはかる。

・超薄膜試料や表面領域における液状化-ガラス化-結晶化の過程を通して応用上有用な薄膜ガラス、薄膜結晶の作製技術を見出す。

3. 研究の方法

高分子薄膜の表面モホロジー、膜厚、電子密度などの評価としては表面敏感 X 線散乱と原子間力顕微鏡 (AFM) を用いる。X 線の実験はラボの X 線回折計と大型放射光施設 SPring-8 を用いてこれを行う。

4. 研究成果

(1) 薄膜および表面領域のガラス転移に顕れる“相転移性”の探究

ガラス形成高分子として最も研究例の豊富なポリスチレン (PS) とポリメタクリル酸メチル (PMMA) について、原子レベルで平坦な表面、表面荒れの大きいテフロン上に膜形成を行い、それをテフロンよりはがすことでテフロン表面のランダムな凸凹を転写した試料、光学回折格子上に膜形成した膜を回折格子ごと水中に一定期間置くことで剥離させ、回折格子の grating を表面に転写した試料の 3 種 (計 6 個) の試料に対して SPring-8 で微小角入射 X 線小角散乱 (GI-SAXS) 測定ならびに、科研費で整備した温度可変 AFM による表面モホロジーの定量的観察を行った。GI-SAXS では散乱ベクトルの試料表面垂直方向成分上のデータの解析により表面張力波を検出し、これをもってガラス状態から熔融状態に転移したものとする報告がなされてきたが、今回は逆に表面張力波の影響が表れ難い散乱ベクトルの試料表面垂直成分の小さい領域における散漫散乱の温度変化に注目した。データの再現性にはいまだ不十分な点が認められるが、SPring-8 での 2018 年と 2019 年の 2 度の昇温測定の結果、いずれの場合もランダム凸凹表面を有する PS、PMMA と grating 転写した PMMA で、それぞれの膜のガラス転移温度表よりも低温の或る温度で表面領域の電子密度の表面面内方向のゆらぎの相関長が 4nm 以上まで急速に増大し、それ以上の音頭で急速に減少するという結果を得た。AFM のデータに対してはいわゆる高さモードと位相モードの双方に対してパワースペクトルを計算し、ローレンツ関数でフィットする

ことで表面凹凸の相関長を見積もった。AFM で得られる相関長は GI-SAXS で見積もられるものより遥かに長距離であるが、この場合も限定的ではあるが臨界的な振る舞いが認められた。[1]

(2) 膜厚に顕れる薄膜ガラス固有の緩和の探究

ガラス状態は非平衡状態であるため物性が履歴に依存する。過冷却液体を經由したガラス状態の比熱と体積に関してはエンタルピー緩和と体積が時間と共に減少する“負の”体積緩和の存在が知られている。本研究の対象である超薄膜では膜厚が時間と共に緩慢に変化する膜厚緩和が体積緩和に相当する緩和現象である。

PS

アタクチック PS は SiO_2 基板との相互作用、分子間相互作用共に弱いという特徴がある。今回の研究期間では PS 超薄膜の膜厚緩和の温度依存性を重点的に調査した。膜厚が高分子のランダムコイルサイズ以下の PS 超薄膜では時間と共に膜厚が減少する、バルクガラスにおける体積緩和とは真逆の“正の”膜厚緩和が観測されてきたが、ガラス転移温度に近づくにつれて緩和が小さくなり、ついには符号が逆転して“負の”膜厚緩和になることを見出した。表面領域の緩和を支配するプロセスと SiO_2 基板と PS 界面付近の緩和プロセスの違いが反映されているものと考え、モデル化・解析を行った。[2]

PMMA

PMMA はその分子構造から SiO_2 基板と水素結合で弱く結ばれるものの PMMA 分子間の相互作用は PS 並の弱さであると期待される高分子である。基板との相互作用が高分子超薄膜の膜厚緩和に与える影響を調査するために基板と膜厚の異なる一連の PMMA 膜の膜厚緩和を測定し、数多くの極めて興味深い結果を得た。特に膜厚が薄い場合は正の膜厚緩和を示し、膜厚の増大と共に緩和時間のより長い緩和が出現し、膜厚 \approx ランダムコイル半径の膜で速い負の緩和と遅い正の緩和の共存が示されたことは大きな成果であると考えている。膜厚のメモリー効果に対しても PS のそれとは少なからずの点で異なる結果が得られており、継続的に研究を行う予定である。

ポリ 4 ビニルフェノール (PVPh)

SiO_2 基板との水素結合に加えて分子間で水素結合を形成できる PVPh は PS と PMMA と異なる緩和を示すと期待される。PS や PMMA に比べて PVPh の薄膜ガラスについての研究例が少ないため、ガラス転移温度の膜厚依存性、アニール依存性、履歴効果、緩和、メモリー効果、etc.と研究室で測定可能なガラス転移特性の調査を行った。その結果、ガラス転移温度の膜厚依存性は PS と同じタイプに属するが、PS と異なり負の熱膨張が永続的に顕れる等、これまでの PS や PMMA と共通する性質、PS と共通するが PMMA とは異なる性質、PMMA と共通するが PS とは異なる性質、PS と PMMA と異なる性質、のリストを作り上げることができた。これら三種の高分子薄膜の緩和特性を総合することで謎の多い超薄膜の緩和現象についての包括的な理解を今後も進めていきたい。

(3) 新たな薄膜ガラスエンジニアリング手法の開発

薄膜試料を一旦ガラス化し、その後昇温や溶媒蒸気に晒すなどの多段階のプロセスを経ることでバルクとは異なる薄膜結晶や配向性等を獲得することが可能になる。本研究では応用上も有効な機能性高分子やソフトマターに対してそのような手法の調査と得られた結晶の評価を行った。

ポリチオフェン (P3HT)

P3HT は高効率のソフトマター太陽電池の実用化が期待されることから最もよく研究されている導電性高分子である。この場合 P3HT 分子の配向性の制御が非常に重要である。本研究ではグラファイト上に製膜した P3HT に対して、基板のグラファイトが原子層レベルの薄片(多層グラ

フェニック)となることを用いて、グラファイト 001 面と P3HT 界面の結晶性と配向状態を透過型の GI-WAXS 法を用いて評価した。グラファイト 001 面と P3HT との界面では flat-on 結晶の形成は促進されないこと等の従来型の GI-WAXS による研究では推測に留まっていた事項を直接的に検証することができた。

ポリ乳酸 (PLLA)

PLLA は植物の廃材などより合成可能な環境に優しい生分解性高分子であるのみならず、圧電性や旋光性、D 体との混合によるステレオコンプレックス化で生じる物理特性の改善等、ソフトマター光エレクトロニクスやセンサーとしての活用が期待されている。PLLA の圧電性や旋光性をフルに活かすためには P3HT の場合と同様に高度な分子配向の制御が要求される。薄膜ガラスエンジニアリング手法をデモンストレーションするための実例として温度アニールと溶媒蒸気アニールを行うことで、今回ほぼ完全に edge-on 配向膜と flat-on 配向膜を作製できることを示すことができた。また PLLA と同じく生分解性高分子であるポリヒドロキシ酪酸とのポリマーブレンドによる結晶化度の制御についても一定の成果が得られた。[3]

糖脂質薄膜

トレハロースやスクロースに代表される様々な糖脂質は我々の生体内にも豊富に存在するソフトマターである。生体内での重要性は言うまでもなく、医薬品の保存時における化学反応の抑制や冷凍食品のタンパク質の保護材等としても広く活用されている。添加物として半ば経験的に使用されている糖脂質の機能を明らかにするにはガラス化、結晶化した糖脂質分子と基板・表面とのミクロなレベルでの相互作用の解明が必要であるが、多くの糖脂質では単結晶構造解析に耐える大きさの結晶を得るのが困難であり、この領域の研究は一部の例外を除いて進んでいるとは言い難いものであった。本研究ではそのような結晶構造解析がなされていない幾つかの糖脂質に対して一軸方向に高度に配向された多結晶膜を作製し、GIWAXS で Bragg 反射を測定するという手法で格子定数と空間群の同定に成功した。[4]

[1] フロンティアソフトマター開発専用ビームライン産学連合体成果報告集 (2018 年度) 12-13p

[2] C. Yang and I. Takahashi, *Polymer* 186 (2020) (doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121972)

[3] Khasanah, I. Takahashi, K. Raghunatha Reddy and Y. Ozaki, *RSC Advances*, 7 (2017) (doi: 10.1039/C7RA10996B)

[4] S. Ogawa, Y. Ono and I. Takahashi, *Journal of Molecular Liquids* 298 (2020) (doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111954)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 3件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Terasaki Morihisa, Khasanah, Ozaki Yukihiro, Takahashi Isao, Sato Harumi	4. 巻 135
2. 論文標題 Study on phase separation in an ultra-thin poly(methyl methacrylate)/poly(4-vinyl phenol) film by infrared reflection absorption spectroscopy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 69 ~ 75
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1016/j.polymer.2017.12.012	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ogawa Shigesaburo, Takahashi Isao, Koga Maito, Asakura Kouichi, Osanai Shuichi	4. 巻 67
2. 論文標題 Effect of Freeze Thaw Treatment on the Precipitation of Octyl -D-Galactoside Hemihydrate Crystal from the Aqueous Solution	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Oleo Science	6. 最初と最後の頁 627 ~ 637
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.5650/jos.ess17232	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ogawa Shigesaburo, Honda Koji, Tsubomura Taro, Totani Kiichiro, Takahashi Isao, Hara Setsuko	4. 巻 216
2. 論文標題 Physicochemical characterization of 6-O-acyl trehalose fatty acid monoesters in desiccated system	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry and Physics of Lipids	6. 最初と最後の頁 80 ~ 90
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1016/j.chemphyslip.2018.09.012	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ogawa S., Ashida K., Kaneko T., Takahashi I.	4. 巻 2
2. 論文標題 Self-organisation and characterisation of hierarchical structures in trimethyl -cyclodextrin nano-films	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Materials Chemistry Frontiers	6. 最初と最後の頁 2191 ~ 2200
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8QM00299A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Shigesaburo OGAWA, Isao TAKAHASHI	4. 巻 64
2. 論文標題 Temperature-Dependent Thickness Variation of Ultrathin Trimethyl -Cyclodextrin Film Supported by a Si Substrate	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Cryobiology and Cryotechnology	6. 最初と最後の頁 19 ~ 27
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Khasanah Khasanah, Takahashi Isao, Reddy Kummetha Raghunatha, Ozaki Yukihiro	4. 巻 7
2. 論文標題 Crystallization of ultrathin poly(3-hydroxybutyrate) films in blends with small amounts of poly(l-lactic acid): correlation between film thickness and molecular weight of poly(l-lactic acid)	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 52651 ~ 52660
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7RA10996B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Ogawa Shigesaburo, Takahashi Isao	4. 巻 7
2. 論文標題 Structural Characterization of Perpendicularly Aligned Submicrometer-Thick Synthetic Glycolipid Polycrystalline Films Using Conventional X-ray Diffraction	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Crystals	6. 最初と最後の頁 356 ~ 356
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst7120356	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Yang Chunming, Takahashi Isao	4. 巻 186
2. 論文標題 Unusual thickness relaxation of spin-coated polystyrene ultrathin films in the glassy state	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 121972 ~ 121972
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121972	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Ogawa Shigesaburo, Ono Yoshitaka, Takahashi Isao	4. 巻 298
2. 論文標題 Glass transition behavior of perpendicularly aligned thermotropic liquid crystalline phases consisting of long-chain trehalose lipids	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Liquids	6. 最初と最後の頁 111954 ~ 111954
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111954	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ogawa Shigesaburo, Takahashi Isao	4. 巻 12
2. 論文標題 Unveiling the Uniqueness of Crystal Structure and Crystalline Phase Behavior of Anhydrous Octyl-D-Glucoside Using Aligned Assembly on a Surface	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 671 ~ 671
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym12030671	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 鳴川啓輔、阪口文哉、高橋功
2. 発表標題 様々なその場測定手法を用いたポリスチレン(PS)、ポリメタクリル酸メチル樹脂(PMMA)膜のアニールの効果とガラス転移現象の評価
3. 学会等名 日本物理学会第73回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小西真晶、松本大輝、鳴川啓輔、關屋和貴、高橋功
2. 発表標題 ポリメタクリル酸メチル樹脂(PMMA)薄膜と基板との相互作用がもたらす膜厚の長時間緩和
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西尾孔明、玉野雄一朗、高橋功
2. 発表標題 慣性半径以下の膜厚を有するガラス形成ポリスチレンの緩和過程の温度依存
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 玉野雄一朗、西尾孔明、鳴川啓輔、高橋功
2. 発表標題 ポリスチレン薄膜の自由表面領域のガラス転移温度の評価
3. 学会等名 日本結晶学会平成30年度年会及び総会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 柏原冴妃、高橋功
2. 発表標題 ポリ4ビニルフェノール薄膜のガラス転移温度の膜厚依存性
3. 学会等名 日本結晶学会平成30年度年会及び総会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shigesaburo Ogawa and Isao Takahashi
2. 発表標題 Structural Insights into Alkyl -D-Glycoside Crystals Unveiled by Grazing-Incidence Wide-Angle X-ray Diffraction Analyses
3. 学会等名 The 5th Annual Conference of AnalytiX-2017 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 鳴川啓輔、高橋功
2. 発表標題 表面敏感微小角入射X線散乱を用いたポリメタクリル酸メチル樹脂 (PMMA) 膜のガラス転移現象の評価
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小西真晶、鳴川啓輔、關屋和貴、高橋功
2. 発表標題 SiOH基板上に支持されたPMMA薄膜の緩和過程に現れる初期膜厚依存性の調査
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 西尾孔明、高橋功
2. 発表標題 ポリスチレン (PS) 薄膜の膜厚の緩和過程の温度依存性と緩和規模の急激な増減
3. 学会等名 日本結晶学会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Tulika Sharma, Masaaki Konishi, Isao Takahashi
2. 発表標題 Thickness Dependence of Relaxation in Spin-Coated, Polymethyl Methacrylate Ultrathin Films
3. 学会等名 The 14th International Conference on The Structure of Non-crystalline Materials (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tulika Sharma, Chunming Yang, Isao Takahashi
2. 発表標題 Investigation of isothermal expansion and memory effect PS and PMMA
3. 学会等名 16th Conference of the Asian Crystallographic Association (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小河 重三郎、宮崎 裕司、平瀬 龍二、高橋 功
2. 発表標題 トレハロース脂質のガラス転移・ガラス状態に関する検討
3. 学会等名 第58回日本油化学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 玉野雄一朗、西尾孔明、高橋功
2. 発表標題 ポリスチレン(PS)薄膜における緩和過程の温度依存性の評価
3. 学会等名 日本結晶学会令和元年度年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 柏原冴妃、山崎雄太、高橋功
2. 発表標題 ポリ4ビニルフェノール(PVPh)薄膜に顕れる負の熱膨張現象のアニール条件依存性
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 淡路直樹、上田和浩、奥田浩司、表和彦、川村朋晃、桜井健次、高橋功、竹中久貴、谷克彦、林好一、日野正裕、水沢まり、宮田登、矢野陽子	4. 発行年 2018年
2. 出版社 講談社	5. 総ページ数 384
3. 書名 新版 X線反射率法入門（桜井健次編）	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----