

令和 6 年 6 月 3 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19H02768

研究課題名(和文) 気相分子によって駆動される高分子材料のダイナミクス

研究課題名(英文) Dynamics of polymer materials affected by adsorbed molecules from gas phase

研究代表者

青木 裕之 (Aoki, Hiroyuki)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 J-PARCセンター・研究主幹

研究者番号：90343235

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,540,000円

研究成果の概要(和文)：雰囲気中の気体分子を吸収することによる高分子材料の物性に与える影響を評価するため、中性子反射率法を利用した新しい計測手法を開発した。ディープラーニングを用いることで、中性子反射率データに含まれるノイズの特徴を学習し、精度の高い解析を実現した。これによって、従来では数分以上であった時間分解計測の分解能を一桁以上向上することに成功し、秒オーダーのダイナミクスを評価することを可能にした。本手法を溶剤蒸気中における高分子フィルムの構造変化計測に適用することで、高分子フィルムへの溶剤分子の吸収とフィルムの構造変化のプロセスをリアルタイムで追跡することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究ではディープラーニングを応用した新しい中性子反射率の解析技術を開発することで、高分子材料中への気体分子の吸収過程を直接評価することを可能にした。これにより、従来の手法では不可能であった速い構造変化を評価できるようになり、気相からの分子の吸収プロセスと、物性変化の基礎を明らかにすることができた。本研究によって得られた知見は、高湿度環境中に置かれた材料の特性変化や安定性を支配するメカニズムにも関与するものであり、材料開発における設計指針を与えるものである。

研究成果の概要(英文)：A novel method using neutron reflectometry has been developed to evaluate the effect of the absorption of gas molecules in an atmosphere on the physical properties of polymeric materials. By using deep learning, the statistical noise in the neutron reflectometry data were removed to achieve highly accurate analysis. This method has succeeded in improving the resolution of time-resolved measurements by more than one order of magnitude, which was previously several minutes or longer, and has made it possible to evaluate the dynamics on the order of seconds. By applying this method to the measurement of structural change of polymer film in solvent vapor, we succeeded to examine the processes of the absorption of solvent molecules into the polymer film and of structural change of the film in real time.

研究分野：高分子物性

キーワード：高分子薄膜 中性子反射率 分子運動性

1. 研究開始当初の背景

雰囲気中に高分子材料と親和性の高いガス分子が存在すると、気相から分子が高分子材料に取り込まれ、可塑剤としてはたらくことで高分子鎖に運動を与える。この現象は高分子材料の物性変化を引き起こし、時として材料性能の劣化の原因となる。また、良溶媒分子を気相から取り込ませて緩和を誘起して材料の内部構造を制御する手法は“溶媒アニーリング”としてしばしば用いられている。このように気相分子が与える影響は高分子材料開発の上で重要な問題となっているが、気相との分子やりとりが存在する中での高分子鎖のダイナミクスの基礎については十分な知見が得られていない。これは、気相中に存在する気体分子が高分子材料に吸着・吸収して内部へと拡散する過程、さらにはそれによって引き起こされる高分子鎖の運動性の変化を直接的に評価する手法が制限されているためである。

バルク内部における高分子鎖そのものの運動を評価することは周辺の他の鎖と区別が付かないために困難であるが、高分子鎖に周辺の鎖と異なるコントラストを示す官能基などを導入することで可能となる。水素の同位体である重水素原子は、水素原子と比較して極めて大きな中性子散乱能を有しているため、試料中の水素原子を重水素原子で置換した重水素化ラベル法は中性子構造解析と組み合わせることで高分子鎖の運動性を評価する上で有力な手法となる。さらに重水素ラベルは高分子だけでなく、溶媒などの低分子化合物に対しても容易に行うことが可能であるため、系中の様々な物質の振る舞いを評価することが可能となる。試料界面における反射中性子の干渉パターンから界面構造を評価する中性子反射率法 (NR) は、サブナノメートルの空間分解能で物質の分布を評価することが可能であり、界面近傍における高分子あるいは外部から吸収した分子の振る舞いを明らかにする上で強力な手法であると考えられる。しかしながら NR は、世界最大強度の中性子源を以てしても 1 回の測定に数 10 分～数時間測定時間を要するため、高分子の動的特性を評価するためには限られた系でしか使用することができなかった。

2. 研究の目的

本研究は、気相中に存在するガス分子の高分子材料中への吸収・拡散プロセス、及び吸収した分子が引き起こす高分子材料の動的特性の影響を明らかにすることを目的としている。そのための手法として、上述の通り重水素化試料を用いた NR は非常に有力な手法であるが、測定時間の観点から現状の NR を利用することは難しい。そこで、NR 計測法として新しい方法論を開発し、これを応用することで高分子の動的特性の評価を行う。そのため、新しい NR のデータ解析技術の開発も本研究の大きな目的の一つとなる。

3. 研究の方法

近年の NR 計測においては、一定積算時間中のトータルの信号強度を記録するのではなく、計測した中性子 1 個 1 個の検出時刻を全て記録するイベントレコーディング方式が採られている。これにより、計測した NR スペクトルを任意の時間幅で分割し、その時間変化を評価することが可能である。そのため、短時間でデータを区切れば、速い時間変化を追跡可能になると思われるが、時間幅を短くする程、データ中の統計ノイズ成分が大きくなり、正確な構造評価を行うことが不可能となる。そのため、NR スペクトルからノイズ成分のみを分離し、試料の構造に由来する真の信号成分のみを抽出することができれば、短時間間に取得した NR スペクトルでも制度の高い評価が可能となる。本研究では、ディープラーニングによって中性子反射率の実験データに含まれるノイズ成分の特徴を学習し、実験データからノイズのみを除去することで、短時間で測定したデータから真の信号成分のみを抽出することを試みた。

開発したディープラーニングによるデータ処理技術を NR データに適用するため、ポリメタ

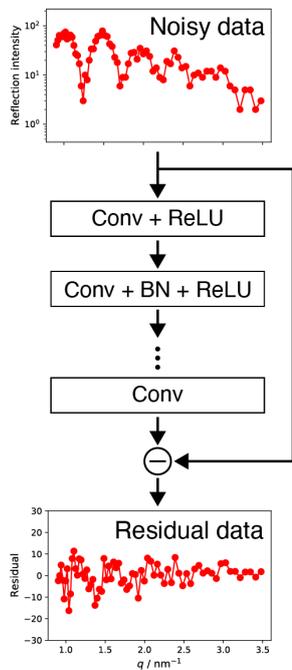


図 1. DnCNN の構造。残差データを扱うことでデータ中のノイズ成分を推定する。

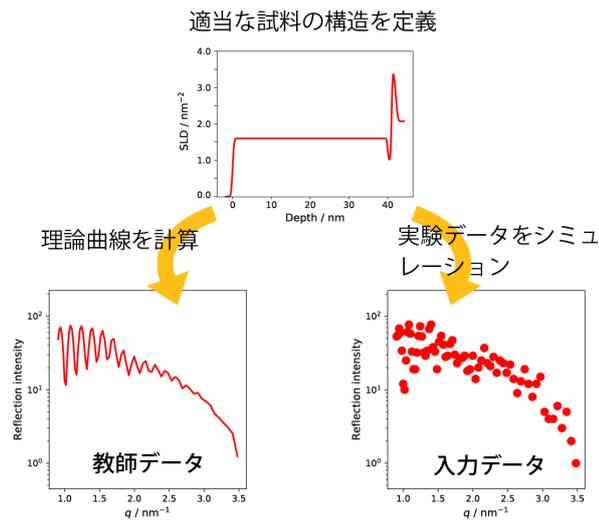


図 2. 学習のための訓練データセットの生成。適当に定義した試料構造に対して理論 NR プロファイルの計算及び実験データのシミュレーションを行う。

クリル酸メチル及びポリスチレン薄膜の良溶媒蒸気中における膨潤過程の測定を行った。アルミニウム製セル中にシリコン基板上にスピコートした高分子薄膜を密閉し、重水素化トルエンを添加した直後から NR 測定を行った。

4. 研究成果

ディープラーニングに使用した人工ニューラルネットワークとして、画像のノイズ除去のために提案された DnCNN に対して、NR のデータを処理するためのチューニングを行った。図 1 に DnCNN の構造を示す。DnCNN は複数層の畳み込み (Conv)、バッチ正規化 (BN)、整流化線形ユニット (ReLU) で構成され、入力データに含まれるノイズのみを推定するよう構築されており、得られた出力をデータから差し引くことでノイズ除去が行われる。DnCNN の学習にはノイズが含まれたデータに対して、ノイズを含まない教師データが必要となる。本研究では、ある界面構造に対して計算した理論 NR スペクトル、及び計測システムの特徴を反映したノイズをシミュレーションした模擬実験データの組み合わせを学習データとして生成した (図 2)。任意の界面構造を 20 万通り以上生成し、DnCNN の学習を行った。

ノイズ除去の効果について定量的に比較する。データ列のノイズを評価する尺度の一つとしてピーク信号雑音比 (PSNR) がしばしば用いられ、大きいほどノイズが少ないことを表している。一般的な NR の実験で得られるデータの PSNR は 30 dB 程度であり、測定時間を短縮すると単調に減少し、1/10 の測定時間では 24.9 dB、1/20 の時間では 22.6 dB となる。1/10 の測定時間の NR データに対して DnCNN によるノイズ除去を行うと PSNR は 31.1 dB に向上し、また 1/20 の測定時間でのデータでも 29.3 dB まで向上した。この値は通常で測定した PSNR とほぼ同程度の値である。これは、測定時間を 1/10 以下に短縮しても、同程度の精度のデータが得られることを示している。すなわち、NR の測定を一桁以上高速化可能であることが示された。

図 3 は、PMMA 薄膜に対して良溶媒飽和蒸気中における時間分解 NR データである。図 3 (a) は 10 秒毎に分割した NR スペクトルである。運動量遷移 $q > 0.6 \text{ nm}^{-1}$ の領域ではほとんど反射信号が検出されておらず、薄膜構造に由来する干渉パターンが認められない。また $q < 0.6 \text{ nm}^{-1}$ においても、ノイズの影響が大きく、解析を行うことは不可能であった。図 3 (b) は図 3 (a) のデータに対して、DnCNN によるノイズ除去を適用したデータである。DnCNN によるデータ処

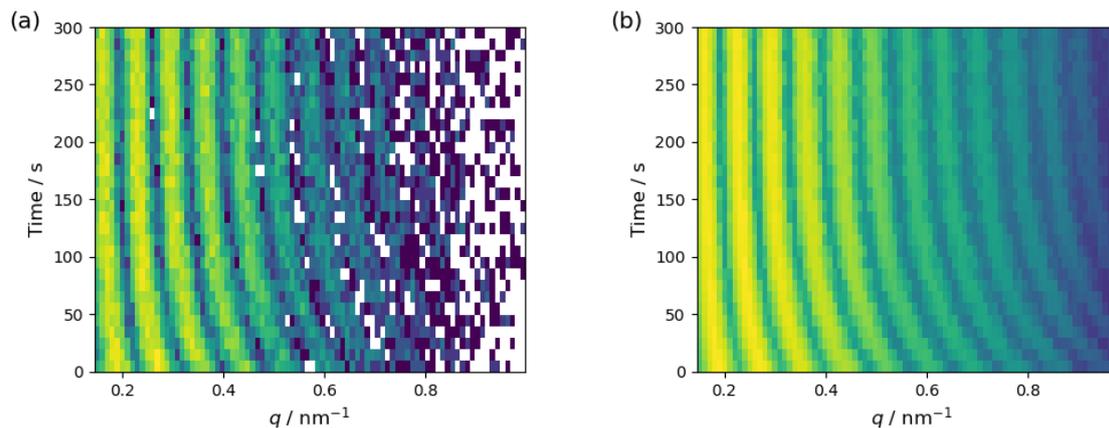


図 3. 時間分解 NR スペクトルの実験データ(a)及び DnCNN によってノイズ除去した NR スペクトル(b)

理によって、スペクトルに含まれるノイズが大幅に低減されていることが示された。これにより、薄膜構造の時間変化を定量的に解析することが可能となった。膜厚の変化は概ね指数関数的に変化しており、その時定数はおよそ 90 秒であることが示された。

以上のように、従来の NR では高分子材料中への気相からの気体分子の吸収・拡散の過程、及び高分子材料の構造変化を直接追跡することは困難であったが、ディープラーニングを応用したデータ処理技術を新たに開発することで、秒オーダーのダイナミクスを追跡可能となった。一方、本課題はコロナ禍の影響を大きく受け、必要な物品の納期の大幅な遅延や大型施設における実験の制限等によって、特に NR 実験を十分に行うことが困難であった。そのため、当初計画していた気相中の分子種による高分子の運動性への違いなどについて十分な実験を行うことが不可能であった。期間終了後も継続して研究を行う予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Aoki Hiroyuki, Liu Yuwei, Yamashita Takashi	4. 巻 11
2. 論文標題 Deep learning approach for an interface structure analysis with a large statistical noise in neutron reflectometry	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 22711
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-021-02085-6	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 Izumi Atsushi, Shudo Yasuyuki, Shibayama Mitsuhiro, Miyata Noboru, Miyazaki Tsukasa, Aoki Hiroyuki	4. 巻 37
2. 論文標題 In Situ Neutron Reflectometry Analysis of Interfacial Structure Formation between Phenolic Resin and Silica during Curing	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 13867 ~ 13872
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.langmuir.1c02313	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 Miyazaki Tsukasa, Miyata Noboru, Arima-Osonoi Hiroshi, Kira Hiroshi, Ohuchi Keiichi, Kasai Satoshi, Tsumura Yoshihiro, Aoki Hiroyuki	4. 巻 37
2. 論文標題 Layered Structure in the Crystalline Adsorption Layer and the Leaching Process of Poly(vinyl alcohol) Revealed by Neutron Reflectivity	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 9873 ~ 9882
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.langmuir.1c01563	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 Akutsu-Suyama Kazuhiro, Kira Hiroshi, Miyata Noboru, Hanashima Takayasu, Miyazaki Tsukasa, Kasai Satoshi, Yamazaki Dai, Soyama Kazuhiko, Aoki Hiroyuki	4. 巻 12
2. 論文標題 Fine-Structure Analysis of Perhydropolysilazane-Derived Nano Layers in Deep-Buried Condition Using Polarized Neutron Reflectometry	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 2180 ~ 2180
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/polym12102180	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 Aoki Hiroyuki、Ogawa Hiroki、Takenaka Mikihiro	4. 巻 37
2. 論文標題 Neutron Reflectometry Tomography for Imaging and Depth Structure Analysis of Thin Films with In-Plane Inhomogeneity	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 196 ~ 203
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.0c02744	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 -

[学会発表] 計3件(うち招待講演 2件/うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Hiroyuki Aoki
2. 発表標題 Spatially resolved neutron reflectometry by computed tomography
3. 学会等名 Annual Meeting of the Open Reflectometry Standards Organisation 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 青木裕之
2. 発表標題 量子ビームによる高分子の表面・界面の構造とダイナミクスの解析
3. 学会等名 21-2 高分子学会講演会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 青木 裕之
2. 発表標題 埋もれた界面を可視化する空間分解中性子反射率法の開発
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔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
研究 分担 者	宮崎 司 (Miyazaki Tsukasa) (70789940)	京都大学・産官学連携本部・特定教授 (14301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------