

令和 6 年 6 月 24 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H02006

研究課題名（和文）新規その場光ナノ計測法による高分子の核生成過程の解明とナノ多孔化技術への応用

研究課題名（英文）Elucidation of Polymer Crystal Nucleation in Solution by Novel In-situ Nano-optical Measurement System and Its Application to Nanoporous Fabrication Methods

研究代表者

佐光 貞樹（SAMITSU, Sadaki）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・高分子・バイオ材料研究センター・主幹研究員

研究者番号：80432350

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,300,000円

研究成果の概要（和文）：溶液中で高分子が核生成・結晶成長すると、結晶粒の連結を経て固液相分離と呼ばれるミクロな構造形成が起きる。この構造形成に大きく影響する核生成過程には未解明な部分が多い。本研究では、結晶化初期に起きる核生成過程を解明するため、動的な光散乱とラマン散乱を同時に計測できる新たなナノ光学計測システムを構築した。結晶化過程を時分割・その場計測できるようにすることで、溶液中での高分子核生成の機構解明を行なうための技術基盤を構築した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

サブミクロスケールの粒子サイズを評価する動的な光散乱と分子構造の情報を与えるラマン散乱は相補的な情報を与えるが、光学系が異なるため同時測定の実例は少ない。本研究では動的な光散乱とラマン散乱の同時計測ナノ光学計測系を構築した。この計測システムは核形成過程だけでなく、様々な材料・分子現象の機構解明に利用することができる。さらに、本検討から着想を得て、コヒーレントなラマン散乱強度の時間相関関数を計測する『動的なラマン散乱』という新たな分子ダイナミクスの計測手法を開発できた。新たな計測法の開発は材料科学に新たな知見を与え、学術的な意義が高い。

研究成果の概要（英文）：When polymers crystallize in solution, solid-liquid phase separation occurs and form microstructure linking small crystalline grains. The crystal nucleation process, which greatly affects the structure formation, is still largely unknown. In this study, we constructed a new nano-optical measurement system that can simultaneously measure dynamic light scattering and Raman scattering in order to elucidate the nucleation process that occurs in the early stage of crystallization. By enabling time-resolved and in-situ measurements of the crystallization process, we have established a methodology for elucidating the mechanism of polymer nucleation in solution.

研究分野：高分子物性

キーワード：メソ多孔体 溶媒誘起結晶化 動的な光散乱 ナノ結晶 核生成 ポリエーテルスルホン 微粒子 ラマン分光

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、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

高分子の結晶化現象は強度・靱性・耐熱性の向上に加え、相分離による構造形成とも密接に関連する。これらの特徴を生かすと、耐久性のある結晶性高分子のナノ多孔体を実現できる(図1)。高分子結晶の研究は70年以上前から行われてきたが、複雑で多様な高分子の結晶化挙動には未解明な部分もまだ多く、高分子科学で取り組むべき大きなテーマの1つだろう。ここ10~20年ではナノ分析技術が飛躍的に進歩し、最先端のその場計測法を活用することで、熔融状態・延伸過程・ネットワークポリマーで高分子らしい結晶化挙動の一端が解明されつつある。一方で、溶液中で起きる高分子の結晶化はナノ多孔化技術の1つとして工業プロセスにも使われるが、系統的な研究例は少なく学術体系が確立していない。

溶液からの結晶化は無機材料を題材とした基礎研究が進み、核生成に絡む結晶化初期過程の理解が深まっている。溶液のTEM観察や結晶化の分子動力学シミュレーションが進展し、古典モデルを超える多彩な結晶化機構が報告されている。一方で、溶媒による分子鎖のコンフォメーション変化や濃度に依存した絡み合い効果といった高分子らしさは考慮されていない。高分子の核生成過程を解明するためには、高分子溶液中の1本鎖からナノスケールの構造体(結晶核)形成を経て結晶が成長していく過程をその場で連続的に分析する計測手法が必要だろう。

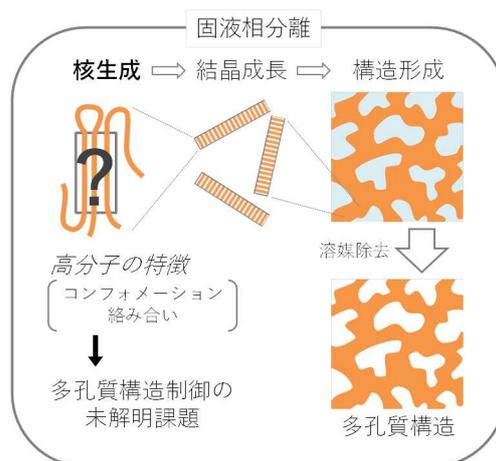


図1. 溶液中での高分子結晶化

2. 研究の目的

本研究の目的は、結晶化初期に起きる核生成過程を解明することにある。そのために、

- (1) 高分子溶液中で結晶化するモデル材料となる高分子溶液の検討
- (2) 核生成過程を追跡するための新たなナノ光学計測システムの構築

の2つを具体的な研究内容に定めた。新たな計測システムの構築は他の無機結晶の核生成過程やナノ粒子の形成過程といった溶液中での自己組織化によるナノ構造形成のメカニズム解明にも展開できる基盤技術にもなるので、優先的に進めた。

光をプローブとする高分子の分析法には動的光散乱(以下、DLSと記載)とラマン分光がある。DLSはサブミクロンスケールの粒子サイズが評価できるが分子構造の情報は捉えられない。ラマン散乱は分子振動に由来する構造情報を与えるが、見ている対象の空間スケールの情報は含まれない。これら2つの光学測定法は相補的な情報を与えるが、検出する光学系が大きく異なるため、我々が知る限りこれらの同時測定の実例は多くない。動的光散乱とラマン散乱を同時に計測できるナノ光学計測システムを構築し、結晶化過程を時分割・その場計測することで、溶液中での高分子核生成の機構解明が進められると考えた。

3. 研究の方法

研究方法については、4. 研究の成果にまとめて記載する。ナノ光学計測システムの構築4.(1)(2)(3)は研究分担者の廣井が主に担当した。高分子のナノ結晶化4.(4)については研究代表者の佐光が主に担当した。

4. 研究成果

- (1) 全光子記録方式によるノイズフリーDLS法の実装 (登録特許 7473200)

溶液中の高分子やナノ粒子にレーザー光を照射すると、被照射体積内にある複数の粒子から生じるレイリー散乱光同士に干渉が起き、粒子の拡散運動によって散乱光の干渉も時々刻々変化する。DLSの原理では、この散乱光の強度の時間相関関数を測定することによって粒径分布を簡便に決定する手法として広く知られている。オートコリレーターを用いた通常の動的光散乱法では、埃などの汚染物質が存在すると、汚染物質からの強い散乱光によって正しい時間相関関数を得ることができない。埃からの散乱光強度(典型的にはマイクロメートルスケール)は、ナノ粒子からの散乱光よりも著しく大きいため、全信号から時間相関関数を計算すると、ノイズ

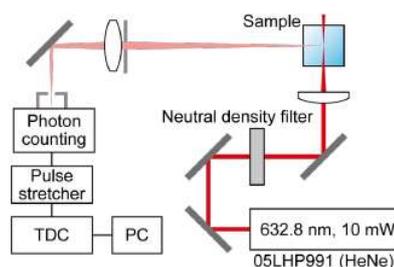


図2. 全光子記録式ソフトウェアベースDLSの光学系

の影響で時間相関関数が歪み、正しいデータが得られないためである。一方で、時間に対して全光子を記録した生データは、そのほとんどがコンタミネーションのないデータであることから、ポストノイズ処理を適切に行うことでノイズのない時間相関関数を再構成できると着想した。装置の実装には、低コスト DLS システムとして報告例がある全光子記録式のソフトウェアベース DLS を応用し、ポストノイズ除去処理で汚染信号を除外できるか検討した(図 2)。

製作した装置を用いて、直径 200 nm のシリカ微粒子の水分散液 (10^4 / nL) に、汚染物質を模した直径 20 μ m のアクリル微粒子 (10^{-1} / nL) を混入させた試料の動的光散乱測定を行った。測定した全光子のデータから 1 秒毎の時間相関関数を計算し、長時間において 1 に収束していない時間相関関数はノイズで歪んだデータとして除外した。このデータ処理によって、直径 200 nm のシリカ微粒子に対応する緩和時間を持った時間相関関数を得ることに成功した(図 3)。このように、その結果、時間-デジタル変換器を用いて散乱光子の到達時間をすべて測定することによって、汚染物質由来の信号をデータ処理によって除き、試料からの信号のみを抽出する DLS 装置を開発できた。

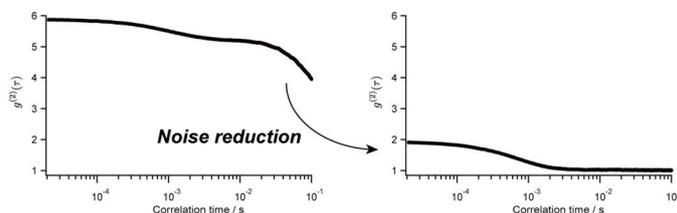


図 3. ノイズ成分を含む時間相関関数(左)とデータ処理を行なった後の時間相関関数(右)

(2) パルス DLS システムの構築とランダムノイズ除外への応用 (論文 Anal. Sci. 38, 607-611, 2022)

次に(1)で開発した信号処理システムに、サブナノ秒パルスレーザーを組み合わせ、パルスレーザー励起 DLS システムを開発した。汎用的な DLS は CW レーザーを光源に用いるが、パルスレーザーを光源とする DLS の報告例もいくつかある(例えば, J. Chem. Phys. 113, 9706 (2000))。先行研究では、繰り返し周波数が非常に高い MHz パルスレーザーを使い、パルスレーザーを疑似連続波レーザー光源として使用してきた。本研究では、あえて 50 kHz と繰り返し周波数が小さいパルスレーザーを使用し、入射光パルスのタイミングと散乱光子の到達時間を同時に記録することで入射パルスに同期したデータのみを取得する検出方式を開発した。

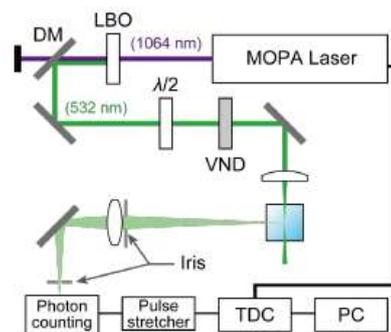


図 4. パルス DLS システムの光学系

具体的には、パルスレーザー (Nd:YAG, 1064 nm, 400 ps, 50 kHz, 2.5 W) で DLS システムを構築した。近赤外光の検出効率は極めて低いので、基本波パルス を LBO 結晶に集光し、第二高調波発生によって可視領域のレーザーパルス (532 nm, 0.5 W) に変換した。入射レーザーパルスの時間間隔を正確に測定するため、デジタルモジュールを使って入射レーザーパルスの発射時間を記録しながら、散乱光子の到達時間も記録した(図 4)。

このシステムでは、検出する散乱光のカウントレートが 10kcps 以下では妥当な粒径を与えたが、40kcps より大きくなると時間相関関数の初期振幅が急激に減少し、粒径が小さく見積もられた。この要因を解明するため、DLS 過程を数値シミュレーションで再現し、光子計数モジュールのクリッピング効果に起因することを明らかにした。クリッピング効果は、フォトンカウンティングモジュールが持つ不感時間のため、短い時間内にある複数の光子を検出できず、強い散乱光を 1 個の散乱光子として検出してしまう効果である。このクリッピング効果による時間相関関数の歪みと、その結果生じる粒子径の過小評価は、数値シミュレーションに基づいて校正することができた。このように、DLS 測定にレーザーパルスに同期した時間ゲーティング機構を組み込むことにより、環境や検出器からのランダムノイズを効果的に除去できることを実証した。

(3) 動的ラマン散乱法の開発と高分子選択的粒径計測法への適用 (論文 J. Phys. Chem. C 127, 10245-10252, 2023)

ここまで述べてきた DLS に共通する課題に分子選択性がない点が挙げられる。これは、一般的な DLS で用いられている散乱光がレイリー散乱光であり、散乱体の分子種に依らず波長が一定であることに起因する。分子選択的な散乱光としては、ラマン散乱が知られている。ラマン散乱は、散乱体の分子振動数に応じた波長のシフトを起こすため、分光器によって特定の分子から発

生じたラマン散乱を分けることが可能である。そのため、ラマン散乱をDLSに応用し、分子選択的な動的散乱計測を行う装置開発を試みた。DLSの原理では、粒子からの散乱光同士の干渉を利用するため、インコヒーレントな散乱光である自発ラマン散乱ではDLSを行うことができないが、粒子からの散乱光にはコヒーレントで分子選択的な散乱光もあり、ここではその1つであるCoherent Anti-Stokes Raman Scattering (CARS)が利用できると着想した。CARSでは光強度を強めるために位相整合条件が一般的に使われるが、位相整合条件では粒子間におけるCARS光の干渉が粒子位置に依らず常に強め合うため、粒子位置の揺らぎに起因するCARS光強度の揺らぎが観測できない。そのため、本研究ではあえて位相整合を満たさないCARS光である後方散乱CARS光(epi-CARS)を用いた光学系を開発し、CARS光による動的ラマン散乱を実現した。

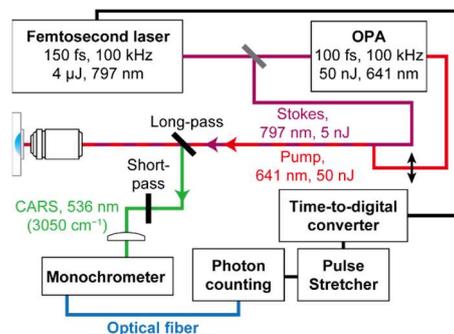


図5. 動的ラマン散乱の光学系

実装した動的ラマン散乱装置では、フェムト秒レーザーから発生させた波長797nmの光と、光パラメトリック増幅(OPA)により波長変換させた光を同軸上で試料に照射し、発生させた後方散乱CARS光を光子カウンティングモジュールによって検出し、(2)で開発したパルス光源用時間相関関数計測システムによって強度の揺らぎを計測した(図5)。発生したCARS光を入射光と光学的に分離するために分光器を用いた。測定試料として用いるポリスチレンからのみCARS光が検出されるように、ポリスチレンの3050 cm⁻¹のラマンバンドに合わせて、OPAからのパルス光の波長は641 nmとなるように調整を行った。

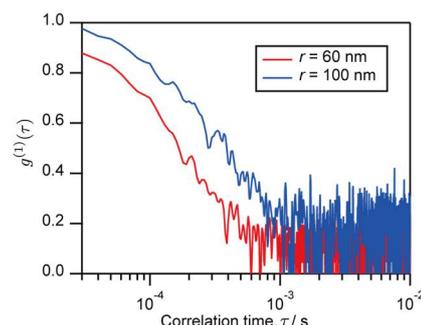


図6. ポリスチレンナノ粒子分散液から得られた動的ラマン散乱の時間相関関数

半径60 nmおよび100 nmのポリスチレンナノ粒子分散液(いずれも1 wt%)に対して動的ラマン散乱測定を行った。得られた時間相関関数を単一の指数関数でフィッティングした結果、見積もられた粒子半径はそれぞれ57±3 nm、109±8 nmとなり、既存の装置で見積もられた粒子半径(60 nm、101 nm)と良い一致を示した(図6)。

次に半径60 nmのポリスチレンナノ粒子(0.5 wt%)と半径100 nmのシリカナノ粒子(0.5 wt%)の混合水分散液に対して動的散乱および動的ラマン散乱測定を行うことによって得られた時間相関関数(灰色)、および二成分の指数関数の和でフィッティングした結果の各成分(赤: ポリスチレンの60 nm、青: シリカの100 nm)を示した。動的散乱ではシリカナノ微粒子に起因する緩和成分が有意に存在するのに対し、動的ラマン散乱ではシリカ由来の成分が観測されなかった(図7)。この結果は、動的ラマン散乱においてポリスチレン由来の信号のみを分子選択的に取得できたことを明確に示している。

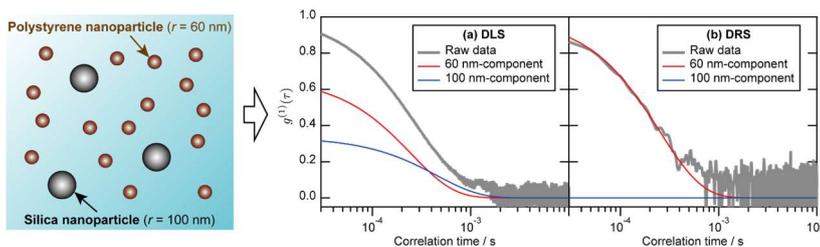


図7. ポリスチレンナノ粒子(60 nm)とシリカナノ粒子(100 nm)の混合分散液から得られた(a) 動的散乱と(b) 動的ラマン散乱の時間相関関数。

(4) 溶液中で起きるポリエーテルスルホンのナノ結晶化による微粒子の合成(論文 Polymer, 248, 124744, 2022)

本研究では、市販の耐熱性エンジニアリングプラスチックであるポリエーテルスルホン(PES)を有機溶媒に溶かした溶液中でのPESの結晶化挙動を検討した。PESは非晶性ポリマーとしてよく知られているが、我々の先行研究により、特定の液体中では液体分子を内包した共結晶を形成することが明らかになっている(Samitsu Macromolecules 2018)。本研究ではPESをニトロベンゼンに加熱して溶解し、室温で冷却して過飽和溶液にすることで溶媒誘起結晶化を試みた。室温で得られた析出物のSEM観察やレーザー回折型粒径測定装置でのサイズ評価によって、平均粒子

径が $5\ \mu\text{m}$ で、粒径がかなり揃った微粒子が得られることを見出した。X線回折、示差走査熱量測定での測定により、この微粒子は結晶構造を含むことを確認した。窒素ガス吸着によるメソ細孔径評価から、平均孔径が $7\ \text{nm}$ で、空孔率が 0.44 のメソ細孔径分布が得られた(図8)。フーリエ変換赤外分光法、ラマン分光法、熱重量分析により、結晶内に重量 10% ほどのニトロベンゼンが含まれており、PES とニトロベンゼンの共結晶で微粒子構造ができてきていることが確認された。PES 微粒子の生成機構は、高分子球晶形成の理論で説明することができた。

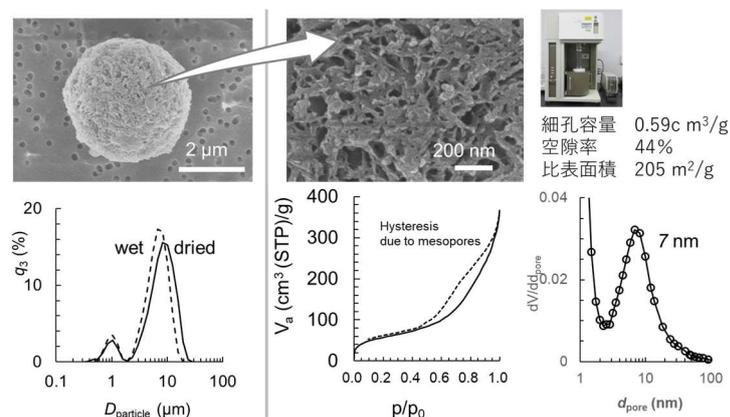


図8. ニトロベンゼン中での共結晶化によって得られた PES ナノ多孔微粒子。(左)SEM 像と粒子径分布。(右)窒素ガス吸着法で求めた PES 微粒子の比表面積と細孔径分布。

以上、研究成果 4(1)～(4)に記載したように、当初の目的とした溶液中での結晶化を検討するための高分子溶液系を見出し、核生成過程を追跡するための新たなナノ光学計測システムを構築することができた。特に研究分担者の廣井を中心として計測システムの開発を特に集中して進め、全光子記録方式によるノイズフリーの動的光散乱法やランダムノイズを除外できるパルス DLS システムを開発することができた。これらの計測技術は、少数の大粒子の影響を除いて核生成過程を追跡するために大きく貢献している。また、コヒーレントな分子選択的ラマン散乱光を利用した動的ラマン散乱は、新たなナノ光学計測法として独自の研究領域を開拓していくものと期待している。これらの光学計測法の開発により、研究分担者の廣井は「第 16 回分子科学会奨励賞」を受賞している。一方で、開発した計測システムを実際の高分子溶液評価に適用して核生成機構の解明を進める取り組みは研究期間内では十分に達成されていない。これら研究活動については、学術論文での発表を目指して期間終了後も継続して取り組んでいる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 6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 Hiroi Takashi, Samitsu Sadaki, Ishioka Kunie, Kano Hideaki	4. 巻 127
2. 論文標題 Dynamic Raman Scattering: Molecular-Selective Correlation Spectroscopy for Diffusion Dynamics in Complex Systems	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 10245 ~ 10252
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.3c01824	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 Samitsu Sadaki, Ismail Edhuan, Fujii Yoshihisa, Ichinose Izumi	4. 巻 680
2. 論文標題 Hydrophilic amorphous crosslinked membranes with subnanometer pores prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition and their shape-selective alcohol permeation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Membrane Science	6. 最初と最後の頁 121737 ~ 121737
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.memsci.2023.121737	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 Samitsu Sadaki, Pruksawan Sirawit, Yokoyama Hideaki, Ichinose Izumi	4. 巻 55
2. 論文標題 Solvent Effects during the Flash-Freezing Fabrication of Mesoporous Polystyrenes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 3734 ~ 3746
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.2c00535	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 Hiroi Takashi, Samitsu Sadaki, Kano Hideaki, Ishioka Kunie	4. 巻 38
2. 論文標題 Calibration for a count rate-dependent time correlation function and a random noise reduction in pulsed dynamic light scattering	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 607 ~ 611
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s44211-022-00071-0	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 Kaniyama Yuji, Tamate Ryota, Hiroi Takashi, Samitsu Sadaki, Fujii Kenta, Ueki Takeshi	4. 巻 8
2. 論文標題 Highly stretchable and self-healable polymer gels from physical entanglements of ultrahigh-molecular weight polymers	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Science Advances	6. 最初と最後の頁 eadd0226 1-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/sciadv.add0226	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 Samitsu Sadaki	4. 巻 248
2. 論文標題 Fabrication of mesoporous crystalline microparticles of poly(ether sulfone) via solvent-induced crystallization	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 124744 ~ 124744
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2022.124744	査読の有無 無
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 Gracheva Ekaterina, Lambard Guillaume, Samitsu Sadaki, Sodeyama Keitaro, Nakata Ayako	4. 巻 1
2. 論文標題 Prediction of the coefficient of linear thermal expansion for the amorphous homopolymers based on chemical structure using machine learning	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Science and Technology of Advanced Materials: Methods	6. 最初と最後の頁 213 ~ 224
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/27660400.2021.1993729	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8件(うち招待講演 3件/うち国際学会 2件)

1. 発表者名 廣井 卓思、佐光 貞樹、石岡 邦江、加納 英明
2. 発表標題 動的ラマン散乱による高分子選択的粒径計測法の開発
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 廣井 卓思、佐光 貞樹、石岡 邦江、加納 英明
2. 発表標題 分子選択的拡散ダイナミクス計測：動的ラマン散乱法
3. 学会等名 第16回分子科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 廣井卓思
2. 発表標題 動的光散乱法の最前線
3. 学会等名 Optics & Photonics Japan 2022 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 廣井卓思
2. 発表標題 散乱法：反「1分子・見える化」
3. 学会等名 第14回 光塾 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Sadaki Samitsu
2. 発表標題 Simple Scalable Fabrication of Nanoporous Polymers for Separation and Purification Technology.
3. 学会等名 5th International Conference on Global Sustainability and Chemical Engineering (ICGSCE 2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 廣井 卓思, 佐光 貞樹, 石岡 邦江
2. 発表標題 全光子記録形式によるノイズフリー動的光散乱法
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 廣井 卓思, 佐光 貞樹, 石岡 邦江.
2. 発表標題 全光子記録方式によるノイズフリー動的光散乱法
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takashi Hiroi, Sadaki Samitsu, Kunie Ishioka, Hideaki Kano
2. 発表標題 Post-processing noise reduction by all-photon recording in CW and pulsed dynamic light scattering
3. 学会等名 Pacifichem2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

https://www.nims.go.jp/group/Data-driven_Polymer_Design/index.html

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	廣井 卓思 (HIROI Takashi) (20754964)	芝浦工業大学・工学部・准教授 (32619)	

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