

令和 3 年 5 月 10 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05226

研究課題名（和文）X線光子相関分光法を用いた薄膜dewettingの前駆揺らぎダイナミクスの研究

研究課題名（英文）Surface fluctuation before dewetting of thin films studied by X-ray photon correlation spectroscopy

研究代表者

星野 大樹（Hoshino, Taiki）

国立研究開発法人理化学研究所・放射光科学研究センター・研究員

研究者番号：20569173

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、コヒーレントX線を用いたダイナミクス測定手法であるX線光子相関分光法により、表面・界面の揺らぎが増大する条件下での定量的な議論を目的として実施した。特に、対向表面間に挟まれたガラス転移温度近傍のダイナミクスに注目し、剪断下での振る舞いを調べた。その結果、ガラス転移温度近傍では、動的不均一性が増大すること、それが剪断印可によって減少することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ガラス転移温度近傍での剪断下のダイナミクスについては、20年以上前に分子動力学計算により予言されていたものの、これまで実験的な観測例が存在しなかった。本研究により初めて実験的に観測可能であることが示され、その学術的意義は大きい。さらに、コヒーレントX線を用いて、剪断下での動的揺らぎの観測が可能となったことで、変形下で生じるさまざまなダイナミクスを議論することが可能となり、材料のタフネスについて新たな指標となり得る。こうした不均一なダイナミクスに着目した議論を応用し、企業との共同研究で熱硬化樹脂の硬化過程についても解析を進めており、社会的にも有意義な研究へと繋がっている。

研究成果の概要（英文）：This study was conducted with the aim of quantitative discussion under the conditions that there are large fluctuations on the surface and interface. We focused on the dynamics near the glass transition temperature sandwiched between the opposing surfaces, and the dynamical fluctuations were studied under shear conditions. As a result, we revealed that the dynamical heterogeneity increased near the glass transition temperature and decreased by shearing.

研究分野：ソフトマター物理

キーワード：X線光子相関分光法 コヒーレントX線 動的不均一性 ガラス転移

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

本研究は、X線光子相関分光法(XPCS)により、薄膜のdewettingに関する揺らぎの実験的解明を目的とし、準備を開始した。dewetting現象においては、ダイナミクスの遅速だけでなく、その安定性が重要になると考えられる。すなわち、安定した薄膜では、薄膜表面の揺らぎは、流体力学的に導かれる分散関係を有し、一定の速度を持つと考えられるが、dewettingにいたる薄膜では、膜の不安定性を反映し、ダイナミクスの速度が大きく揺らぐと推測される。そこで、表面・界面現象に関わるダイナミクスの揺らぎ評価として、対向表面間に挟まれた高分子試料のダイナミクス安定性を評価する手法の確立に着手した。

2. 研究の目的

(1)本研究では、ダイナミクスの不均一性が大きくなる現象での定量的評価を目的として、研究を進めた。ダイナミクスの不均一性が重要となる物理現象として、ガラス転移現象がある。液体状態では分子運動はほぼ均一であるが、ガラス状態では分子運動の速い部分と遅い部分が混在しており、この不均一性がガラス状態と液体状態を区別する重要な指標の一つであると考えられている。この指標は、動的不均一性として、分子動力学計算などでは詳しく調べられ、ガラス研究において重要なテーマの一つとなっている。さらに、この動的不均一性は、剪断を加えることで低下することが、20年以上前の分子動力学計算により予言されていた。しかし、実験的な報告例は存在しなかった。本研究では、XPCSによる実験的な検証を進めた。

(2)また、揺らぎの大きな系での解析手法を応用し、熱硬化性樹脂の硬化過程での不均一な揺らぎに注目した解析も実施した。熱硬化性樹脂では、硬化温度条件が、得られる硬化物の耐熱性に大きく影響していると考えられるが、その機構は不明であった。動的な不均一性に着目した解析を行うことで、硬化メカニズムの解明に取り組んだ。

3. 研究の方法

(1)コヒーレントX線によるダイナミクス測定手法であるXPCSを用いて、ガラス転移点に近い温度でのポリ酢酸ビニルに分散させたシリカ微粒子(直径100nm)の運動を調べた。実験は、SPring-8のBL29XULで行い、図1に示すように基板と円筒面の間に挟まれた試料に、20 μm 四方に切り出された高コヒーレントX線を照射し、微粒子の熱運動によって引き起こされる散乱X線の揺らぎを時分割で測定した。底面の基板をピエゾステージにより一定速度で動かすことにより、試料に剪断を印可した。

試料に印可されている剪断速度については、照射位置での値を正確に見積もるために、散乱揺らぎの異方性を利用して解析を行った。すなわち、剪断平行方向に観測されるX線強度の揺らぎが、剪断直交方向に観測される揺らぎよりも速いことを利用し、様々な散乱ベクトルで得られる散乱強度の時間自己相関関数を満たす剪断速度を導出してその後の解析に利用した。

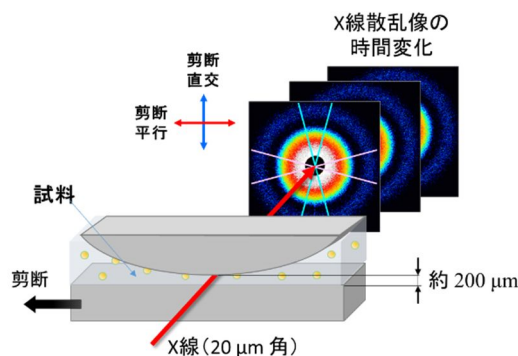


図1:剪断下のXPCS測定模式図

(2)XPCSにより、熱硬化樹脂の硬化過程におけるダイナミクスの変化についても調べた。試料としては、触媒系エポキシ樹脂を用い、主剤と硬化剤(触媒)を混合させた状態で、熱浴に投入し、その後、約2時間に渡り、ダイナミクスが変化する様子を調べた。なお、試料中には直径約100nmのシリカ粒子が希薄に分散されており、そこから得られる散乱強度の揺らぎを解析することで硬化状態について議論した。測定は、100、および150の2つの温度条件で実施した。

4. 研究成果

(1) 様々な剪断速度条件下で得られた X 線スプレックルの時間的な揺らぎから、ダイナミクスの揺らぎを表す 4 次の相関関数を計算し、その剪断速度依存性を評価した。図 2 にその代表的なデータを示す。ピーク位置はダイナミクスの特徴的な時間スケールに対応し、ピーク高さはダイナミクスの揺らぎに対応する。剪断速度が小さいときには長時間側に高いピークを持つのに対し、剪断速度の増加と共にピーク位置は短時間側へシフトし、ピーク高さは減少している。これは、剪断速度の増加に伴って、ダイナミクスが速くなること、その動的不均一性が低下していることを表している。このようにガラス転移点近傍での動的不均一性が剪断により解消される現象を実験的に初めて観測することに成功した。

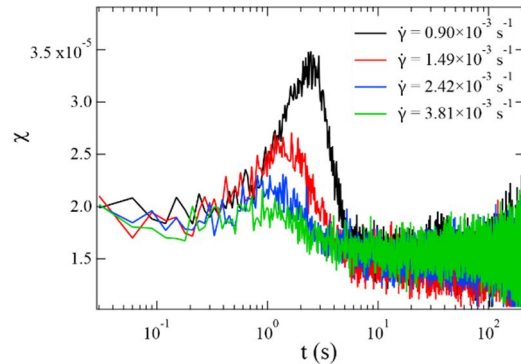


図2: 剪断速度($\dot{\gamma}$)による動的不均一性の変化。動的不均一性に対応するピークが、剪断速度の増加に伴い、短時間側へシフトし、低くなっている。

(2) 熱硬化性樹脂の硬化過程のダイナミクスの研究では、低温硬化過程(100)と高温硬化過程(150)では、硬化過程でのダイナミクスに大きな差が観測された。特に、低温硬化過程では、大部分では図 3(a)に示すような two-time correlation function において滑らかなダイナミクスの時間変化が観測されていたのに対し、高温硬化過程では図 3(b)に示すような間歇的なダイナミクスが長時間に渡り観測された。得られる硬化物については高温硬化の方が耐熱性が低い(ガラス転移温度が低い)ことが知られており、パルス NMR や赤外分光法などの他の手法と合わせて解析することで、低温過程ではゆっくりとした反応により高密度な架橋構造が形成されているのに対し、高温過程では様々な反応が初期に同時に起きることによって低密度な架橋構造が形成され、ダイナミクスでは不均一性として観測されていることが明らかになった。

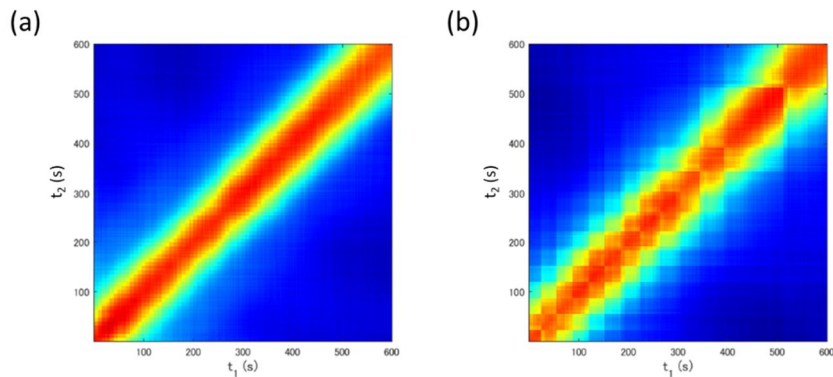


図3: ダイナミクスの時間変化 (two-time correlation function) 観測例。
(a)低温硬化(約1時間後) (b)高温硬化(約1.3時間後)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hoshino Taiki, Fujinami So, Nakatani Tomotaka, Kohmura Yoshiki	4. 巻 124
2. 論文標題 Dynamical Heterogeneity near Glass Transition Temperature under Shear Conditions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 118004
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevLett.124.118004	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 Hoshino Taiki, Nakayama Masanari, Fujinami So, Nakatani Tomotaka, Kohmura Yoshiki, Kato Takashi	4. 巻 15
2. 論文標題 Static structure and dynamical behavior of colloidal liquid crystals consisting of hydroxyapatite-based nanorod hybrids	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Soft Matter	6. 最初と最後の頁 3315 ~ 3322
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C9SM00101H	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 Taiki Hoshino, Yasushi Okamoto, Atsushi Yamamoto, Hiroyasu Masunaga	4. 巻 -
2. 論文標題 Heterogeneous dynamics in the curing process of epoxy resins	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 -
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 オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 1件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 星野 大樹、中山 真成、藤波 想、仲谷 友孝、加藤 隆史
2. 発表標題 X線光子相関分光法によるヒドロキシアパタイト液晶におけるダイナミクスの研究
3. 学会等名 第68回高分子年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 星野 大樹、細川 済弘、梶山 智司、中山 真成、加藤 隆史
2. 発表標題 X線光子相関分光法による円盤状カルサイトハイブリッド液晶におけるダイナミクスの研究
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 星野大樹、岡本泰志、山本渥史、増永啓康
2. 発表標題 X線光子相関分光法によるエポキシ樹脂熱硬化過程のダイナミクス評価
3. 学会等名 第33回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Taiki Hoshino, Yoshiki Kohmura
2. 発表標題 Shear effects for Dynamical heterogeneity near Glass Transition Temperature studied by X-ray Photon Correlation Spectroscopy
3. 学会等名 14th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials (NCM14) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 星野大樹、香村芳樹
2. 発表標題 X線光子相関分光法によるガラス転移温度近傍での剪断下ダイナミクスの研究
3. 学会等名 第29回日本MRS年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Taiki Hoshino, Yusuke Tamenori, Shunji Goto, Masaki Takata
2. 発表標題 Building a New Range of Synchrotron Radiation Application to the Research of Tough Polymers
3. 学会等名 MATERIALS RESEARCH MEETING 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 星野 大樹, 若林 拓実, 野村 圭一郎, 山下 浩平, 高本 達也, 小柳 昂平, 小林 定之, 藤波 想, 仲谷 友孝, 高田 昌樹
2. 発表標題 Dynamical study of Polyamide/polyrotaxane alloys using X-ray photon correlation spectroscopy
3. 学会等名 第67回高分子年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 星野 大樹, 中山 真成, 藤波 想, 仲谷 友孝, 加藤 隆史
2. 発表標題 Dynamical study of inorganic / polymer hybrid colloidal liquid crystals by X-ray photon correlation spectroscopy
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 星野 大樹, 藤波 想, 仲谷 友孝
2. 発表標題 第32回放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
3. 学会等名 X線光子相関分光法による剪断条件下における動的不均一性の評価
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 星野大樹, 藤波想, 仲谷友孝
2. 発表標題 X線スペックル散乱法による剪断下における動的不均一性の研究
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Taiki Hoshino, SO Fujinami, Tomotaka Nakatani
2. 発表標題 Dynamical Heterogeneity under Shear Condition Studied by X-ray Photon Correlation Spectroscopy
3. 学会等名 SAS2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Taiki Hoshino, So Fujinami, Tomotaka Nakatani
2. 発表標題 Study of Dynamical Heterogeneity under Shear Condition using X-ray Photon Correlation Spectroscopy
3. 学会等名 28th Annual Meeting of MRS-J (国際学会)
4. 発表年 2018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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------