

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：13401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05615

研究課題名（和文）ネットワーク状動的相関モデルの構築と高分子超薄膜におけるダイナミックスの解明

研究課題名（英文）Formulation of a dynamically correlated network model and investigations of dynamics in ultrathin polymer films

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） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：一般に、超薄膜、微粒子、ナノ繊維などの高分子ナノ材料の熱的性質や力学的性質は通常のパルク材料と比べて大きく異なる。本研究ではその原因を解明することを目的とし、ネットワーク状動的相関領域という新しい考えを導入したモデル（DCN）を構築し、さらにそれを高分子超薄膜に適用した。パルク材料についての実験データとの比較によりモデルの妥当性を確かめることができ、さらに超薄膜の熱物性の予想が実験と定性的に一致することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ガラス形成材料の熱物性について本研究で構築されたネットワーク状動的相関領域の考えは、今後のソフトマターの基礎物性の学術研究の発展に大きく寄与する。さらに、この考えを超薄膜の熱物性に適用することによって得られた知見は、ナノサイズの高機能性材料の物性研究の発展に大きく貢献すると期待される。これらは将来的には、種々の電子デバイスや医療分野などナノテクノロジーのさまざまな応用展開にもつながる。

研究成果の概要（英文）：It is generally known that nano-sized polymeric materials such as ultrathin films, nanoparticles, and nanofibers exhibit characteristic thermal and mechanical properties that are different from those of bulk materials. The purpose of this study is to elucidate the origins of these anomalous properties based on a novel model, dynamically correlated network model that was developed originally. The predictions from the model were revealed to be compatible with experimental data for various materials. Furthermore, the model was arranged to be applied to freestanding ultrathin films, and it was found that the arranged model can predict successfully the thermal properties of ultrathin films.

研究分野：高分子材料の物性

キーワード：ガラス転移 動的相関領域 シミュレーション 高分子超薄膜 過冷却液体

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。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ガラス転移は高分子固体材料の物性を特徴づける重要な現象の 1 つである。ガラス化は過冷却液体中に存在する動的相関の長さスケールが冷却とともに急激に増大し、それに伴って緩和時間が劇的に増大することで生じるが、この現象の分子論的な機構解明は物性物理における未解決の重要課題の 1 つである。一方、超薄膜のような高分子ナノ材料のガラス転移温度 T_g はバルク試料とは異なり、膜厚に依存することが見出され、高分子物性の分野で注目されているが、その分子論的な機構は不明である。高分子超薄膜では、表面層や界面層とバルク層の間で緩和時間やその温度依存性が異なるにもかかわらず、 T_g は 1 つしか観測されないことも未解明の謎である。これらはすべてガラス転移の機構そのものと深くかかわる奥深い問題である。

2. 研究の目的

前項で述べた問題を解明するためには、まず過冷却高分子液体の基本的な動的性質の特徴を明らかにする必要がある。本研究ではネットワーク状動的相関 (Dynamically Correlated Network, DCN) モデルの提案と構築を行い、さらにこれを高分子超薄膜に適用してその動的相関の特性を解明することを目的とした。DCN モデルは運動の相関領域がネットワーク状に材料空間内に広がって存在するという考えに基づいている (図 2)。このモデルは従来のモザイク状 CRR モデルとは異なり、動的不均一性と静的均一性の共存を説明できるという大きな特徴がある。また、高分子性の導入や、より高精度での表面・界面効果の導入なども可能である点も大きな特徴である。得られる理論的予測の実験データに基づく検証を通じて、DCN モデルの妥当性と問題点を明らかにし、超薄膜のガラス転移ダイナミックスの機構解明を目指した。

3. 研究の方法

(1) DCN モデルの基本構築

DCN モデルでは、格子に配置されたセグメントが動的カップリングエネルギーを介して形成する協同的ネットワークが動的な相関領域 (DCN) に対応すると仮定する。まず格子のサイズを無制限として、バルク材料について検討した。熱ゆらぎに基づいて生じるさまざまなサイズの DCN を Monte Carlo シミュレーションにより形成させ、そのサイズ分布の温度依存性を評価した。このとき、DCN クラスタは逐次的に発生させた。さらに、生じた DCN の形状 (フラクタル次元) を評価した。高分子を含む十数種類の過冷却液体について緩和時間の温度依存性、ガラス転移温度、フラジリティパラメータの計算を行い、実験データと比較した。

(2) DCN モデルの高分子超薄膜への適用

DCN モデルを高分子自立超薄膜に適用するため、格子中に自由表面を導入した。動的カップリングをしないセグメントで満たされた 2 つの仮想的な層を自由表面として設定し、これらに挟まれた格子の中で DCN を生成させた。これにより自立薄膜内に閉じ込められた空間における DCN の特性を評価した。前項と同様の方法でクラスタのサイズ分布や形状 (フラクタル次元) の温度依存性を評価した。

(3) チップナノカロリメトリによる高分子超薄膜のダイナミックスと界面吸着の測定

DCN モデルにおける仮説を検証するため、高分子超薄膜のガラス転移ダイナミックスの文献データを収集し、さらにチップナノカロリメトリを用いて温度変調測定を行い、データの補足を行った。ここでは、 T_g が比較的低く、測定が精度よく行えるポリ DL 乳酸 (PDLLA) およびポリ酢酸ビニル (PVAc) について重点的に測定した。これらの測定では薄膜は SiO_2 表面上の支持膜であり、ダイナミックスの界面効果を検討するのに用いた。さらに、異なる側基を有するメタクリル酸エステル系高分子について、 T_g 以上での不可逆吸着現象をチップナノカロリメトリにより観測し、これらの基板界面における相互作用の特性をしらべた。

4. 研究成果

(1) Monte Carlo シミュレーションにより得られた DCN クラスタの例を図 1 に示す。バルク材料中における DCN の重み付き平均サイズは温度の低下とともに急激に増大するとともに、その分布は広がる傾向がみられた (図 2)。後者の結果は動的不均一性の温度依存性をあらわすと考えられる。また、換算温度 2.29 付近にパーコレーションに対応すると思われるサイズの発散がみられた。これは、理想ガラス転移を示唆するものと解釈される。これを臨界現象とみなすと、臨界指数は 1.90 と求めた。この値は本モデルの DCN がループを可能とする Bethe 格子とみなせることから考えて妥当な結果である。生成した DCN クラスタのフラクタル次元を評価したところ、温度の減少とともに約 1.6 から 2.2 に増大することがわかった。これは、低温における DCN はガウス鎖よりもコンパクトな形状であることを示す。様々なガラス形成液体 (分子性液体、および高分子) についての緩和ダイナミックスのデータを用いて、緩和時間の温度依存性を評価した。その結果、すべての材料について DCN モデルの予測と実験データとが大変よく一致した。このことは、最初に求めた DCN サイズの換算温度依存性のカーブがユニバーサルな曲線とみなせることを示唆している。実験データとの比較から求めたセグメント間の動的カップリングエネルギーは高分子材料において高い傾向を示した。これは、高分子におけるセグメント間の強固な共有結合性相互作用に起因すると考えられる。

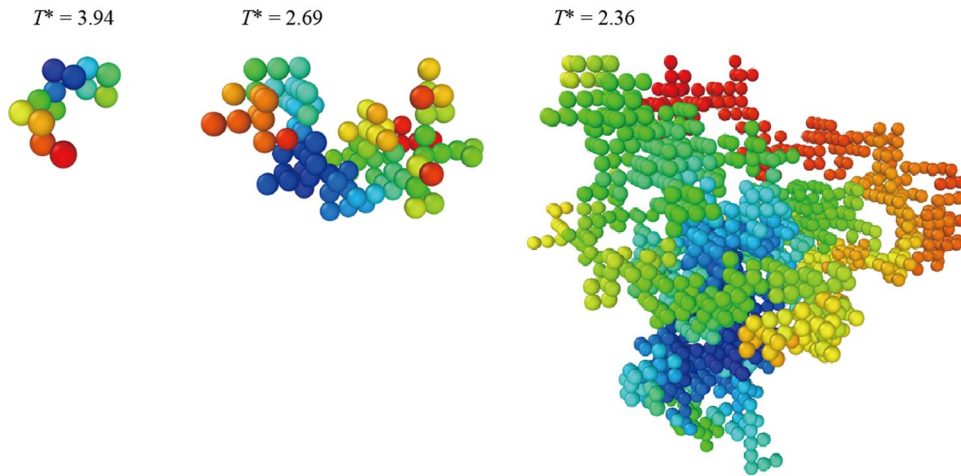


図 1 異なる換算温度 T^* における DCN クラスターの例

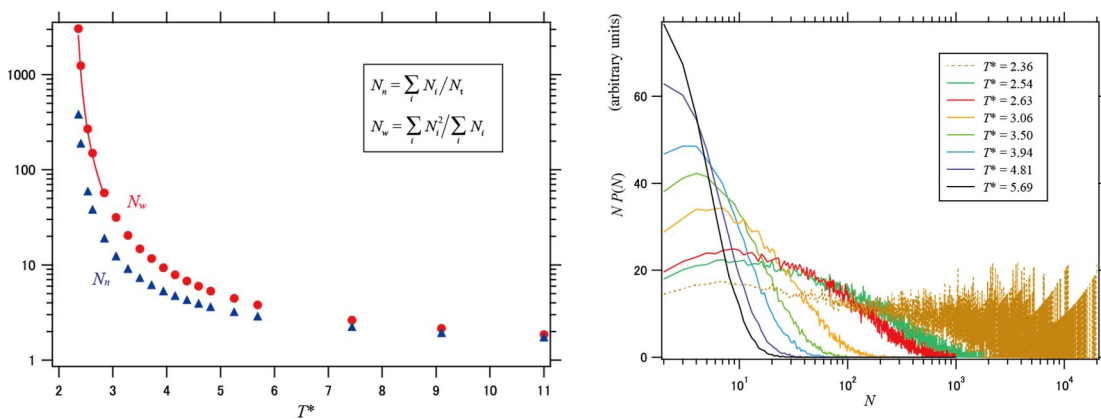


図 2 左図：DCN の平均サイズ (N_n : 数平均、 N_w : 重み付き平均) の換算温度依存性 . 右図：DCN の重み付きサイズ分布

(2) DCN モデルを自立膜に適用したモデルに基づいてシミュレーションを行った結果、DCN の平均サイズについては予想通り膜厚の減少とともに減少することがわかった (図 3)。これはセグメント数換算膜厚 l が 10 以下で顕著になった。サイズ分布については膜厚の減少とともに狭くなった (図 4)。パーコレーションの臨界温度は膜厚の減少とともに減少したが、臨界指数は $l = 10$ 付近に極大を示した。フラクタル次元については膜厚の減少とともにやや増大する傾向がみられた。また、フラクタル次元はある温度で極大を示し、その温度は膜厚に依存して換算温度で 2.4 から 3.0 にみられることがわかった。ただし、膜厚 $l=1$ では極大は見られず、温度とともに単調に増大した。これらの結果はほぼすべて自由表面による閉じ込め効果で説明できる。極大があらわれる原因についてはクラスターが受ける空間的制限を両方の面から受けるのか、片面のみによるのかによる違いであると考えられる。実験との比較については、自立膜の緩和時間の文献データが限られているため、本研究では準熱力学的測定で得られた T_g の膜厚依存性データを用いて行った。ポリスチレン自立薄膜の T_g データと比較した結果、定性的によく一致することがわかった。なお、自立超薄膜のダイナミックスのデータを得ることは実験技術上かなり難しいが、今後はこのようなデータを積極的に得る努力をしていく予定である。

(3) シリカ基板 (チップセンサー表面) 上の PDLLA と PVAc 超薄膜についてチップナノカロリメトリを用いてダイナミックスの測定を行った。チップセンサー表面上への試料のマウント技術を改良した結果、再現性良くデータを得ることができるようになった。その結果、PVAc では高分子 / 基板界面相互作用よりも自由表面側の高易動度層の影響がより大きいことが示唆された。一方、PDLLA ではダイナミックスの膜厚依存性が相対的に小さいことがわかった。これより、PDLLA では高分子 / 基板界面相互作用と表面層の効果がある程度拮抗していることを示唆した。PVAc は側鎖にカルボニル基を有するが、PDLLA は主鎖にカルボニル基を有する。この化学構造上の違いが上記の結果に反映している。すなわち、後者の方が基板界面での主鎖の拘束が強くなると考えられる。次に、ポリメタクリル酸エチル (PEMA)、ポリメタクリル酸 tert ブチル (PtBAMA)、ポリメタクリル酸アダマンチル (PAdMA) についてシリカ基板上への T_g 以上の不可逆吸着過程をしらべた。その結果、PEMA は 1 段階の吸着がみられたが、側基の大きい PtBAMA と PAdMA では 2 段階の吸着過程がみられた。このことは高分子 / 基板相互作用のみな

らず、高分子鎖の剛直性が吸着過程のような界面現象に深く関与することを示唆している(論文発表予定)

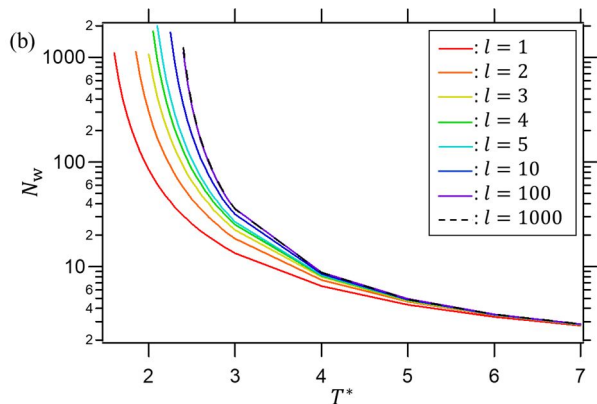


図 3 自立薄膜における重み付き DCN サイズ N_w の換算温度依存性

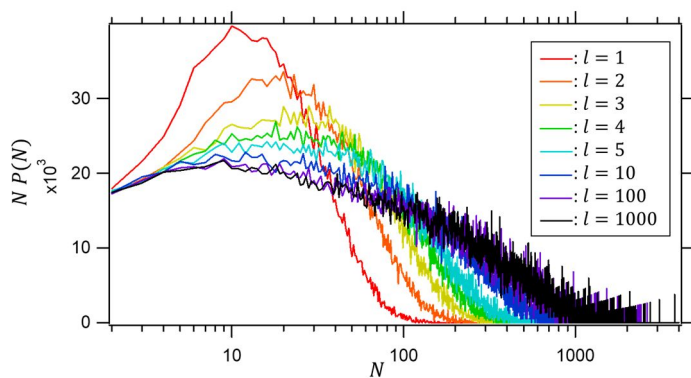


図 4 自立薄膜における重み付き DCN サイズ分布

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4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 3件）

1. 著者名 Sasaki Takashi, Tsuzuki Yuya, Nakane Tatsuki	4. 巻 13
2. 論文標題 A Dynamically Correlated Network Model for the Collective Dynamics in Glass-Forming Molecular Liquids and Polymers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 3424 ~ 3424
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym13193424	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 Ishihara Mina, Watanabe Tomoya, Sasaki Takashi	4. 巻 14
2. 論文標題 Adsorption Kinetics of Polystyrene and Poly(9-anthracenyl methyl methacrylate) onto SiO ₂ Surface Measured by Chip Nano-Calorimetry	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 605 ~ 605
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym14030605	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 Sasaki Takashi	4. 巻 14
2. 論文標題 Polymer dynamics: bulk and nanoconfined polymers	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 1271 ~ 1271
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym14071271	査読の有無 無
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 Nakane Tatsuki, Sasaki Takashi	4. 巻 127
2. 論文標題 Thickness dependence of segmental dynamics in free-standing thin films predicted by a dynamically correlated network model	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. B	6. 最初と最後の頁 4896 ~ 4904
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.3c00841	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12件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 佐々木 隆, 都築 佑哉, 中根 樹
2. 発表標題 ネットワーク状動的相関領域に基づく過冷却液体中のセグメントダイナミックス
3. 学会等名 高分子学会第70回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 都築 佑哉, 佐々木 隆, 中根 樹
2. 発表標題 ネットワーク状動的相関領域モデルに基づく過冷却液体のダイナミックスの特性化
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石原 実奈, 渡部 智也, 佐々木 隆
2. 発表標題 ポリスチレン及びポリメタクリル酸9-アントリルメチルのシリカ基板への不可逆吸着
3. 学会等名 第70回高分子学会北陸支部研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 都築 佑哉, 中根 樹, 岩井 優登, 佐々木 隆
2. 発表標題 ネットワーク状動的相関モデルに基づくガラス形成分子性液体および高分子のダイナミックスの研究
3. 学会等名 第70回高分子学会北陸支部研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 M. Ishihara, Y. Naito, M. Sakai and T. Sasaki
2. 発表標題 Mechanism of irreversible adsorption of poly(9-anthracenyl methyl methacrylate) onto silica surfaces
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中根 樹, 都築佑哉, 佐々木 隆
2. 発表標題 表面制御協同運動領域モデルによるPMMAナノ材料のガラス転移温度のサイズ依存性の再現
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 M. Ishihara, Y. Yamaguchi, Y. Sumi, T. Sasaki
2. 発表標題 Adsorption of poly(9-anthracenyl methyl methacrylate) onto inorganic surfaces
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 渡部 智也, 石原 湊斗, 佐々木 隆
2. 発表標題 チップナノカロリメトリによるメタクリル酸エステル系高分子の吸着過程における置換基効果の検討
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 T. Nakane, T. Sasaki
2. 発表標題 Segmental dynamics in polymeric thin-films predicted by the dynamically correlated network model
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 M. Ishihara, T. Sasaki
2. 発表標題 Mechanism of polymer adsorption from the melt onto fluorinated silica surface
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 中根 樹, 都築 佑哉, 佐々木 隆
2. 発表標題 ネットワーク状動的相関領域モデルに基づく過冷却液体の協動的ダイナミックスの解析
3. 学会等名 第70回レオロジー討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 T. Sasaki, T. Nakane
2. 発表標題 A study on segmental dynamics in free-standing thin films based on a dynamically correlated network model
3. 学会等名 9th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023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
---------	---------