

研 究 報 告 書

「コヒーレントX線を用いた摩擦界面ダイナミクス評価手法の確立」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 26 年 10 月～平成 30 年 3 月

研 究 者: 星野 大樹

1. 研究のねらい

低摩擦化によるエネルギー効率の改善や製品耐久性の向上、高摩擦化による材料の安定化など、摩擦の制御はあらゆる産業において必要不可欠な技術である。摩擦のダイナミクスを分子レベルで理解し、摩擦の制御された高機能性表面の創出に向けた基礎的な学理を構築するには、分子レベルでのダイナミクスを定量的に測定する評価手法の確立が必要である。

当研究者がこれまで SPring-8 で実施してきたコヒーレント X 線を用いたダイナミクス測定手法は、可視光では到達できない微視スケールでのダイナミクスの議論に威力を発揮する。高輝度 X 線光源を駆使することで初めて可能となる微視スケールの測定を行うことで、摩擦が高度に制御された高機能表面設計に新たな指針を提示することが可能になると期待される。

コヒーレントX線散乱による剪断下のダイナミクス測定の試みは、わずかではあるが、キャピラリチューブ内での剪断流中のブラウン運動粒子のダイナミクス観測や、2 枚のカプトン窓に挟まれた試料の窓材がスライドすることで剪断が印加される条件下でのブラウン運動粒子のダイナミクス観測など、数例が報告されていた。しかし、これらの測定では、ビーム進行方向に速度勾配が存在することから、X線経路内の速度勾配の情報がすべて散乱強度の揺らぎに反映されてしまい、速度勾配の分布を決定することはできなかった。そのために、壁面との界面で報告されている移動界面近傍での shear banding やスリップといった現象については定量的な議論ができない問題があった。

本さがけ研究では、これらの問題を克服するために速度勾配の等しい領域のみを照射する側面入射型の剪断下X線散乱測定装置を開発、および、不均一な速度勾配下でのダイナミクス観測に取り組んだ。表面間距離については、摩擦界面でのダイナミクス観測に向けて、従来の研究で対象とされていたスケール(～mm)よりも 1 桁以上小さい微小なギャップ内でのダイナミクス観測をターゲットとした。

2. 研究成果

(1) 概要

摩擦は近接した対向表面の運動によって生じる現象で、媒質が存在する場合にはその動的な振る舞いが、摩擦力に大きく影響する。媒質は微小空間での剪断条件下にあり、バルクの平衡状態とは異なる。そのような剪断条件下でのダイナミクスを微視スケールで評価するための評価手法確立を目指して研究を行った。

対向表面に挟まれた剪断条件下では、分子の配向や絡み合い等によって、不均一な剪断場が誘起されることが指摘されており、shear banding や壁面スリップといった様々な現象がこれまで研究の対象となっているが、その詳細、特に分子レベルの振る舞いについてはほとんど明らかになっていない。本研究では、微小な対向表面間にコヒーレントなX線を照射し、そこ

からの散乱強度の揺らぎを得ることで剪断界面でのダイナミクスの観測に取り組んだ。コヒーレントX線の散乱を用いた剪断界面のダイナミクス解析については、過去に数件の報告例が存在するが、いずれも剪断によって生じる速度勾配中をビームが通過する配置をとっており、剪断場内での不均一性を観測することはできなかった。本研究では、剪断場に対して側面からビームを入射する側面入射型の剪断セルを開発し、微小な対向表面間にX線を界面平行に入射してダイナミクスを測定することを可能にした。これにより、剪断面に対する照射位置をマッピングすることで、速度場の不均一性を評価することが可能になった。

本装置を用いて、まず比較的遅い剪断速度で得られるデータの妥当性を検証した。その結果、均一な速度勾配を表す結果が得られ、その速度勾配は印加した剪断から計算される速度場に一致した。これにより測定・解析法の妥当性が示された。さらに、剪断速度を大きくしていくと、移動界面近傍では、印加した剪断速度よりも小さい速度勾配を示す結果が得られた。これは、界面でのスリップであると考えられる。このような微小な対向表面間においてX線散乱により剪断場の不均一性を評価した例は過去になかった。

また、コヒーレントX線によるダイナミクス測定手法により、高分子薄膜の表面揺らぎの解析に取り組んだ。dewetting の抑制されている薄膜の表面揺らぎを観測することで、バルク粘度に差がないにも関わらず非修飾の高分子に比べて表面揺らぎが遅くなっていることを見出し、膜構造との関連について定量的な議論を行った。

(2) 詳細

研究テーマA「剪断界面でのダイナミクス測定技術の確立」

摩擦・剪断界面でのダイナミクスは、外部印加の速度場で生じる複雑な現象であり、表面間に存在する媒質によってもその現象は多様である。本研究では、振る舞いが比較的単純で定量的な議論が可能な球形粒子のブラウン運動の剪断条件下でのダイナミクスをモデルとして、測定・解析手法の開発を行った。図1は測定装置であり、SPring-8の放射光X線から得た高コヒーレントなX線を、剪断条件下の試料に照射し、その散乱X線の揺らぎを下流で検出することで、ダイナミクスの議論を行った。



図1. コヒーレントX線によるダイナミクス測定装置

剪断条件下のダイナミクス測定については、これまでコヒーレントX線散乱手法による研究例が数件報告されている。しかし、そのいずれも速度勾配方向にビームを入射していたため、剪断によって生じる速度勾配については、速度勾配の分布を直接評価することはできず、速度場を仮定して解析が行われていた。本研究では、図2に示すように速度場に対して側面からコヒーレントX線を入射することで、剪断下で生じる不均一な速度勾配下でのダイナミクス観測を可能にするための装置開発を行った。本装置では、試料を上部からの円筒面と基板に挟むことで微小な対向表面を形成し、下の基板を一定速度で移動させることで表面間の試料に剪断を印加した。表面間の距離は自動ステージによって調整可能で、上部ロードに加わる力については応力センサにより剪断平行および垂直方向の応力が検出可能である。装置全体

は多軸調整が可能なヘキサポッドステージ上に搭載されており、基板面をX線に対して平行に調整し、上部ロッド面についても独立に取り付けたスィベルステージによってX線に対して平行に調整することで、X線に対して平行な微小対向表面を作り出した。上部ロッドは剪断方向のアライメントを容易にするために円筒面としているが、実際に測定を行う微小ギャップ(～100 μm)における中心付近では、平行な対向表面とみなすことが可能である。こうして作り出した微小対向表面間に、試料上流で切り出して得られた高コヒーレントなX線(半値幅～8 μm)を入射し、下流で散乱像の揺らぎを得て試料のダイナミクスを解析した。ギャップ内での速度勾配の分布については、装置全体を移動させX線照射位置を変えて測定を行うことで議論した。

コヒーレント散乱の揺らぎ観測は2次元検出器による時分割測定によって行った。剪断条件下では粒子運動は非等方的になるため、解析は剪断に対して平行と直交方向を別々に切り分けて解析を行った。

図3に表面間距離 100 μm、剪断速度 0.3 μm/s の条件で得られた、散乱強度の時間自己相関関数(散乱ベクトル $q=2.26 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$)の代表例を示す(照射位置は表面間の中心)。剪断平行方向(赤印)から得られた緩和は、剪断直交方向(黒印)よりも明らかに速くなっている。これは、剪断直交方向のデータには粒子のブラウン運動に由来する緩和のみが観測されているのに対して、剪断平行方向のデータには剪断によって生じる速度場の効果に加わることで速い緩和が観測されているためである。こうして得られる2種類の緩和を使うことで、剪断の効果を切り分けることが可能で、様々な散乱ベクトルで得られている緩和も考慮して解析することで、照射位置での速度勾配を見積もることができた。これを様々な照射位置での測定データに適用することで、対向表面間の速度勾配の分布が得られる。図4は、剪断速度 0.3 μm/s で、表面間の複数の場所で得られた速度勾配を座標に対してプロットしたものであるが、いずれの位置においても、理論的に予測される速度勾配(点線: 0.003 s^{-1})とよい一致を示しており、測定および解析の妥当性を示すことができた。さらに、

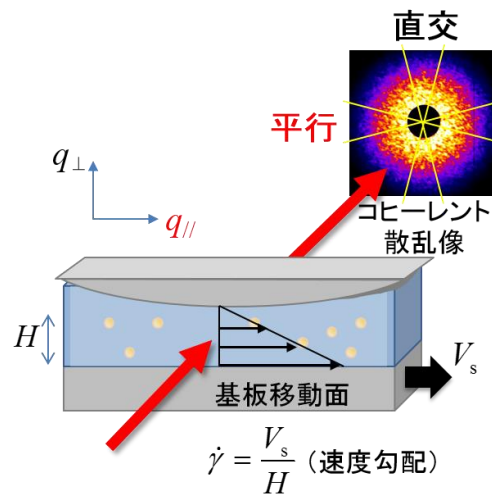


図2. 剪断条件下X線散乱測定 模式図

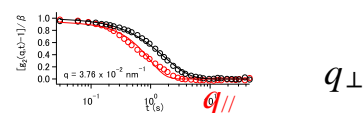


図3. 剪断条件下で測定された散乱強度の時間自己相関関数

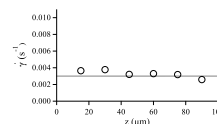


図4. 速度勾配の位置依存性

これを速度場として表すと、図 5(a)のような、ほぼ直線的な速度勾配を持つ。

さらに、速度場を大きくした場合についても検証を行った。剪断速度を $0.5 \mu\text{m/s}$ および $1.0 \mu\text{m/s}$ に設定し上記と同様の測定・解析を行った結果得られた速度場をそれぞれ図 5(b)、(c)に示す。上部のロッドに近い、比較的速度の遅い領域では、速度勾配は理論的に期待される値に近い速度勾配を持つが、移動基板に近い、速度の大きい領域では、理論値よりも遅い速度場を示していることが明らかとなった。このずれは、剪断速度を大きくするほど大きくなる結果が得られており、移動界面で生じているスリップを観測していると考えられる。このように不均一な速度勾配を直接観測し、定量的に議論することに成功した。

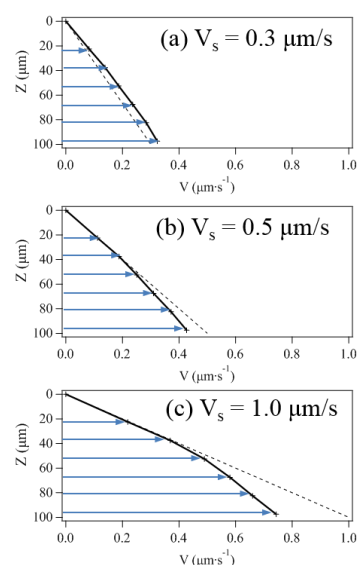


図 5. 測定結果より得た
対向表面間の速度場

研究テーマB「dewetting が抑制された高分子薄膜表面揺らぎの解析」

コヒーレントX線を全反射臨界角度よりも小さい微小角で高分子薄膜表面に入射することで、薄膜表面の揺らぎを散乱ベクトル依存で評価することが可能である。本研究では、末端がSiを含んだかご型構造体(POSS)により修飾されたポリスチレンの薄膜(PS-POSS 薄膜)の表面揺らぎについてダイナミクス研究を実施した。PS-POSS 薄膜では単純なポリスチレン薄膜に比べてdewetting が抑制されていることが知られていたが、その機構は明らかではなかった。そこで、ポリスチレン部の分子量が等しい PS-POSS 薄膜と、ポリスチレン薄膜を用意し、ガラス転移温度以上での表面揺らぎダイナミクスを調べた。その結果、バルク粘度に差がないに関わらず、PS-POSS 薄膜では表面揺らぎの速度が単純なポリスチレン薄膜に比べて遅くなっていることを見出した。dewetting 現象は、表面揺らぎと深く関わっていることが指摘されているが、PS-POSS 薄膜においては薄膜表面での分子運動の低下が dewetting を遅らせ、結果的に現実的な時間領域での dewetting 抑制につながっている、と理解できる。さらに、揺らぎ抑制のメカニズムを探るために、深さ分解の元素分析や表面揺らぎの厚み依存性の結果を組み合わせて解析し、粘度の異なる3層から成る薄膜の表面揺らぎスペクトルの式を導出して適用することで、図 6 のように PS-POSS 薄膜内部では POSS の偏析により高粘度層が発現し、揺らぎを抑えているとの描像を得た。

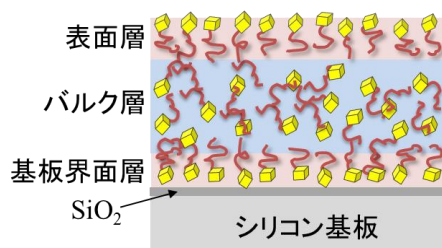


図 6. PS-POSS 薄膜の構造模式図
高分子鎖末端の黄色い部分が POSS

3. 今後の展開

ここまでの研究により、剪断界面のダイナミクスを側面入射によって観測する技術はほぼ確立した。基板面でのスリップや shear banding といった現象は、基板と媒質の濡れ性と相関があると

の報告があり、基板の種類を変えた測定や、様々な剪断速度での測定を実施することで、定量的な議論を進め、速度場における表面自由エネルギー、粘性散逸といった物性量も取り入れた解釈に取り組む計画である。さらに、より微小なギャップでのダイナミクス測定を実施するために、楕円X線集光ミラーによって半値幅～300 nm まで集光させた測定系を組み上げており、本装置を用いて1 μ mを下回るギャップでのダイナミクス測定の実施を予定している。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

コヒーレントX線を用いたダイナミクス測定手法を用いて、摩擦・剪断界面でのダイナミクス観測に取り組んだ。研究期間前半は、モデル試料として高分子ブラシをターゲットとしていたことから、剪断条件下散乱測定装置の開発と並行して、高分子ブラシの溶媒中でのダイナミクス測定に取り組んだ。高分子ブラシ由来の散乱を得ることはできたが、動的な揺らぎを議論するには強度が微弱であり、高分子ブラシのダイナミクスの議論には至らなかった。その後、剪断条件下測定装置が完成後は、モデル試料としてブラウン運動粒子分散系を取り入れた。それ以降は、十分な散乱強度が得られるようになったことで、定量的な議論が可能となり、剪断速度や表面間距離といった測定条件を系統的に変えて測定を実施できるようになった。これによって、過去に実験例のない微小な表面間ギャップでの剪断下ダイナミクスの観測に成功し、移動界面近傍でのスリップの観測に到った。さきがけ領域内での連携については、いくつか試みたものの成果を上げるに至っておらず、終了後も引き続き課題としたい。最近、コヒーレントX線を用いたダイナミクス研究に関して企業も含めた複数の共同研究を開始しており、今後、材料開発指針を示す分子技術として発展させるための足掛かりが得られたと考えている。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本さきがけ研究者は、コヒーレントX線を用いたダイナミクス測定手法により、剪断界面でのダイナミクス評価手法の確立に取り組み、剪断条件下X線散乱測定装置を開発することで、剪断側面からのダイナミクス観測に成功し、速度勾配の不均一性を見出した。研究期間前期では、高分子ブラシのダイナミクス観測が難航し、思うような進展が見られなかったが、測定対象を広げて以降は、着実な進展が見られた。今後、研究成果をまとめ、分子技術へと発展させることが望まれる。さきがけ期間内に領域内外で共同研究を開始するなど、自身の持つ技術を生かして研究の幅を拡げつつあり、今後、分子技術を発展に欠かせない計測技術の基盤を築いていくことを期待する。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. T. Hoshino, S. Nojima, M. Sato, T. Hirai, Y. Higaki, S. Fujinami, D. Murakami, S. Ogawa, H. Jinnai, A. Takahara, and M. Takata, “Observation of constraint surface dynamics of

polystyrene thin films by functionalization of a silsesquioxane cage”, Polymer 105, 487 (2016).

(2)特許出願

研究期間累積件数: 0 件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【著作】

星野大樹、平井智康、高原淳、高田昌樹「X線光子相関分光測定によるソフト界面ダイナミクス研究」放射光 30 巻、5 月号

【招待講演など】

1. 星野大樹「コヒーレントX線を用いた摩擦界面ダイナミクス評価手法の確立」第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017(船堀、2017 年 10 月 18 日)

2. Taiki Hoshino, 2017 Global Conference on Polymer and Composite Materials (PCM 2017) “Dynamics of Polymer Interfaces studied by X-ray Photon Correlation Spectroscopy”, 2017/05/23-25@China

3. 星野 大樹「X 線光子相関分光法を用いたソフトマテリアル界面のダイナミクス研究」第 1 回表界面計測技術研究会 - 電子と光子をプローブとした表界面計測、神奈川、2017 年 2 月 25 日

4. 星野大樹「最近のX線光子相関分光法によるダイナミクス研究」2016 年第 1 回埋もれた界面の X 線・中性子解析研究会(千葉県柏市、2016/01/09)

5. 星野大樹、「X線光子相関分光法によるソフト界面ダイナミクスの研究」日本高圧力学会研究・作業グループ「コヒーレント放射光を利用した新しい高圧力科学」春の研究会 2016(兵庫県佐用町、2016 年 3 月 31 日)