

## 2015年度 博士研究員研究成果報告書

氏名 (所属研究室) 吉田 康 (理工学研究科尾崎研究室)

研究課題 テラヘルツイメージング分光による高分子材料の劣化の可視化と  
深さ方向分析

研究期間 2015年4月1日～2016年3月31日

研究成果概要 (日本文(全角)の場合は2,500字程度、英文(半角)の場合は90字×65行  
程度)

エチレン・酢酸ビニル共重合体 (EVA) について、テラヘルツ波分光法を用いた劣化の特定を試みた。EVA はポリエチレンとポリ酢酸ビニル (VA) の共重合体である。接着剤や農業・工事用のフィルムやシートに使用されており、工業分野での応用性は高い。また、酢酸ビニル基が熱や紫外線によって比較的容易に分解されるため、劣化の研究に適している。劣化による構造変化を調べるために、テラヘルツ波に注目した。テラヘルツ波は分子の相互作用や高次の振動に相当しており、EVA の劣化による分子構造の変化を反映すると期待される。

実験にはEVAとEVAの構成要素の1つであるポリエチレンを使用した。ポリエチレンは三菱化学株式会社の低密度および高密度ポリエチレンを、EVAは三井・デュポンポリケミカル株式会社の、VA含有量が14%から46%の試薬を使用した。それぞれのフィルムは200℃で融解して成形した後、空冷によって凝固させることで作成した。それぞれのフィルムの厚さは約0.5mm程度であった。テラヘルツ分光測定には $10\text{ cm}^{-1}$ から $200\text{ cm}^{-1}$ までの領域で行った。

まずポリエチレンについてテラヘルツスペクトル測定を行うと、 $68\text{ cm}^{-1}$ に鋭いピークが観測された。このピークはポリエチレンの分子相互作用に対応する。続いて、EVAに対してテラヘルツスペクトル測定を行うと、フィルムの厚さが0.5mm以上の厚さがある場合は $89\text{ cm}^{-1}$ を頂点とするなだらかなピークが見られた。これはポリエチレン単体で観測されなかったピークであり、VA含有量の異なるサンプルでは含有量の増加に比例してピークの高さが増加したので、このピークがVA由来であることが分かる。

EVAの加熱処理による劣化の状況を確認するため、DSCで冷却時の融解エンタルピーを調べた。200℃まで加熱してすぐに冷却した場合、凝固のピークが $47.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ にあらわれ、そのエンタルピーは $10.9\text{ J/g}$ である。EVAを200℃で2時間、4時間、6時間加熱すると、凝固点は変わらないが凝固エンタルピーはそれぞれ $9.7$ 、 $7.4$ 、 $6.2\text{ J/g}$ となり、加熱時間の増加によって凝固エンタルピーが減少することが観測された。このことより、加熱によりVA基が分解されていることが分かった。同じく200℃で加熱処理をしたEVAに対してテラヘルツスペクトル測定を行うと、加熱時間に比例して $68\text{ cm}^{-1}$ のピークの高さが減少した。これはVA基の分解によるものであり、テラヘルツスペクトル測定からEVAの熱劣化を観測することに成功した。

テラヘルツ領域の電子ビームを高分子に照射することにより、結晶成長の制御を試みた。前述のとおり、テラヘルツ領域の波動は分子全体の振動や分子同士の相互作用に働きかけるため、分子の配列に影響を与えやすいと考えられる。そこで、高分子フィルムに強力な電子ビームを照射することでフィルムの結晶度を促進できると期待できる。

照射機は大阪大学産業科学研究所磯山研にある自由電子レーザーを用いた。ビームの波長は

80  $\mu\text{m}$  であり、試料は焦点から 10 mm または 26 mm の位置においた。試料は L-ポリ乳酸 (PLLA)、ポリコハク酸ブチレン (PBS) を用いた。

PLLA のフィルムを中心にビームを照射し続けながら、200  $^{\circ}\text{C}$  で 1 時間だけ加熱し、空冷 (約  $-20 \sim -10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) によって冷却した。すると、ビームを当てた部分の表面は平らになったが、ビームを照射した部分以外の表面はしわのようなものができた。200  $^{\circ}\text{C}$  での加熱を 5 分間にしても、同じような見た目の結果が得られた。得られたフィルムを顕微鏡で観察すると、ビームを照射していない箇所は球晶が、場所によっては一面を覆うほどに形成されていたが、ビームを照射した箇所には球晶が少なかった。このことより、電子ビームによって構造を変化させることに成功したといえる。同様に 1 時間または 5 分間加熱した後に液体窒素を使用して急冷 (約  $-40 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) すると、どちらも無色透明のフィルムが出来た。見た目では、ビームを照射した部分としていない部分の違いは見られなかった。冷却速度は構造形成に大きな影響を与えるが、加熱時間はそれほど構造形成に関与しない、ビーム照射による構造への影響は冷却によって凝固する段階で作用する可能性が高い。

PBS フィルムに対して PLLA と同様にビームを照射しながら融解法によってフィルムを作製した。ただし、加熱温度はビームを照射していない箇所は白い斑点ができていたが、ビームを照射した箇所では白い斑点が見られなかった。ビームによる構造制御は PBS にも有効であり、他にもビームによって構造が変化する試料があると期待される。

ビーム照射の有無による構造変化を調べるため、X 線散乱測定によってフィルムの結晶度などを調べた。ビームを照射しながら 200  $^{\circ}\text{C}$  で 1 時間加熱し空冷によって得たサンプルと、同じ操作をビーム照射なしで得たサンプルとを比較した。ビーム照射のない箇所では散乱角が 16.39  $^{\circ}$  に大きな、18.68  $^{\circ}$  に小さな円状の回折ピークが見られた。一方、ビームを照射したものでは散乱角が 16.31  $^{\circ}$  に大きな、18.64  $^{\circ}$  に小さな円状の回折ピークが見られた。これらの回折ピークは PLLA の結晶に対応するピークであり、ビームの照射した部分では分子間距離が短くなっていることが分かった。また、ピークの半値全幅を調べると、16.31  $^{\circ}$  を中心とした外側の回折ピークはどちらも 0.36  $^{\circ}$  と同じであった。内側の 16.39  $^{\circ}$  を中心としたピークはビームを照射が無いほうは 0.30 であったが、ビームを照射したほうでは 0.26 と小さい値となった。回折ピークの半値全幅は結晶の大きさに関与しており、値が小さければ大きな結晶が出来ていることを示す。今回はビーム照射によって半値半幅が小さくなっており、より大きな結晶が出来ていることがわかる。よって、ビーム照射によって結晶性の高いフィルムを作ることに成功したといえる。