

2016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 テラヘルツ電子ビーム照射による高分子の結晶成長制御

研究 期 間 2016年4月1日～2016年7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)

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 μm 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 $^{\circ}$ であったが、ビームを照射したほうでは0.26 $^{\circ}$ 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。

また、テトラヒドロフラン（THF）水溶液中の混合様式を近赤外分光法を用いて研究を行った近赤外スペクトルから得られる水分子やテトラヒドロフラン分子の情報によって、テトラヒドロフラン濃度が増加するに従ってテトラヒドロフランの周囲に水和する水がどのように変化していくかを調べることができる。特にテトラヒドロフラン水溶液は $4.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $x_{\text{THF}} = 0.056$ で包接水和化合物を形成することが良く知られている。温度が上昇し水溶液となっても、包接化合物と似たような構造を維持している可能性がある。(K. Yoshida, et al., J. Mol. Liq., 202 (2015), p. 40) もしも包接化合物に似たような構造を保持しているのならば、それが形成・破壊される様子が近赤外スペクトルに反映されると期待される。

近赤外測定にはPerkin Elmer社のSpectrum One NTSを用いた。光路長は 0.5 mm 、測定温度は $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ であり、測定範囲は 10000 cm^{-1} から 2000 cm^{-1} であった。

$5\text{ }^{\circ}\text{C}$ における $x_{\text{THF}} = 0$ から 0.1 までのテトラヒドロフラン水溶液に対する近赤外分光測定の結果では、 6850 cm^{-1} 、 5200 cm^{-1} には水のピークがあり、両方ともに x_{THF} が増加するにしたがってピーク強度が減少している。それぞれのピーク強度の変化は濃度が希薄な領域では、 x_{THF} の増加と共にピーク強度は線形的に減少していく。しかし、 $x_{\text{THF}} = 0.05$ 付近を越えると減少率が緩やかになる。このような傾向は温度を変えても観測することができ、その濃度は $x_{\text{THF}} = 0.05$ 付近で大きな変化は無かった。この濃度はテトラヒドロフラン水溶液が包接水和化合物を形成する濃度と類似している。よって、 $x_{\text{THF}} = 0.05$ 付近では、包接水和化合物に似た局所的・瞬間的な構造が現れており、その濃度を超えると構造が壊れてしまうことを示唆している。

テトラヒドロフラン水溶液の膨張率や過剰体積の濃度微分量、混合エントロピーやエンタルピーの濃度の濃度微分量のようなギブズエネルギーの3次微分量では、濃度変化に対してピークを示すが、このピークは $x_{\text{THF}} = 0.05$ 付近と今回の値と似たような値を示している。(K. Yoshida, et al., J. Mol. Liq., 202 (2015), p. 40) これらのギブズエネルギーの3次微分量に現れるピークは、水溶液中に広がる水素結合ネットワークが崩れ始めている濃度を示唆しており、今回の実験結果を補強している。