

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：82645

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K14955

研究課題名（和文）原子状酸素による高分子表面形状制御法の開拓

研究課題名（英文）Development of Control Method of Polymer Surface Microstructure by Atomic Oxygen

研究代表者

後藤 亜希（Goto, Aki）

国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構・研究開発部門・研究開発員

研究者番号：90794074

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：原子状酸素（AO）は約8 km/sを相対速度として高分子材料に衝突すると、表面を酸化および浸食し、ナノからマイクロスケールの突起構造を形成する。本研究は、AO照射による高分子材料の表面改質法の開発に向け、突起構造形成メカニズムを明らかにすることを目的とする。ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンでは、AO照射に伴う質量損失や化学結合変化が同様に問わず、生じる突起構造の大きさや数密度が明らかに異なることを見出した。陽電子消滅寿命測定法を用いた評価などにより、高分子の高次構造（分子鎖の3次元的な配置）がAOとの相互作用が生じる空間スケールに影響し、突起構造の形状を左右する可能性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、高分子の高次構造を活用することで、AO照射に伴い生じる突起構造の形状を制御できる可能性を見出した。これは、AO照射を表面改質法として応用するための第一歩と言える。また、高次構造を適切に制御することで、突起構造が形成されにくい宇宙用材料を創生できる可能性が高いと言え、宇宙機設計に対する貢献も期待できる。さらに、AO（数 eVの並進エネルギーをもつ中性原子）について、複雑な構造をもつ高分子上でのふるまいに関する知見が得られた点で、表面・物理・高分子化学といった学術分野へも貢献できる。

研究成果の概要（英文）：Atomic oxygen (AO) collides with a polymer with a relative velocity of 8 km/s, which oxidizes and erodes its surface, forming nano- and microscale protrusions. This study aims to clarify the mechanism of the formation of protrusions for developing a surface modification method using AO irradiation. The sizes and numerical density of formed protrusions differed among polyethylene, polypropylene, and polystyrene, while the mass losses and changes in chemical bonds due to AO irradiation were almost the same. The evaluation using positron annihilation lifetime spectroscopy showed that the higher-order structure of a polymer (conformation of polymer chains) would affect the spatial scales where AO interacts, determining the morphologies of formed protrusions.

研究分野：航空宇宙工学

キーワード：原子状酸素 高分子材料 表面改質 陽電子消滅寿命測定法

1. 研究開始当初の背景

原子状酸素 (atomic oxygen, AO) は、低地球軌道 (low Earth orbit, LEO) に存在する残留大気の主成分で、宇宙機にとって重大なハザードの一つとなっている。熱制御材など高分子材料は、宇宙機周回速度である約 8 km/s を相対速度として AO に衝突されることで (約 5 eV の並進エネルギーに相当)、表面を酸化および浸食され、機械特性や熱光学特性が低下してしまう。近年、AO の密度が桁違いに高い、超低地球軌道 (very low Earth orbit, VLEO、高度 300 km 以下) の宇宙機利用への期待が高まっており、AO と高分子材料の相互作用をより正確に見積もること、さらには VLEO でも適用できる防護技術を創出することが要求されている。

これまでの研究で、AO は浸食の過程において、高分子材料の表面にナノからマイクロスケールの突起構造を形成することが分かっていた。もし突起構造の形状を制御でき、これを利用して望ましい物性を付与できれば、AO 照射を「表面改質」にも活かすことができる。しかし、微細構造の形状を決定づける因子やその形成メカニズムの詳細は、いまだよく分かっていない。宇宙用材料に求められる、微細構造の形成を抑制するような分子・材料設計についても不明であった。この理由として、過去の研究では、熱制御材として一般的なポリイミドの市販品などが主に用いられてきたことが挙げられる。複雑な化学構造をもつため、AO との相互作用の詳細が捉えられておらず、不純物の影響や高分子の構造 (一次、高次構造) を変化させたときの影響についても議論できていなかった。「突起構造の形状は、どのような AO 照射、高分子材料、表面反応のパラメータに依存するのか?」、「照射条件の制御や適切な材料選択により、表面に任意の形状を生じさせることができるのか?」といったことが、本研究の学術的な問いである (図 1)。

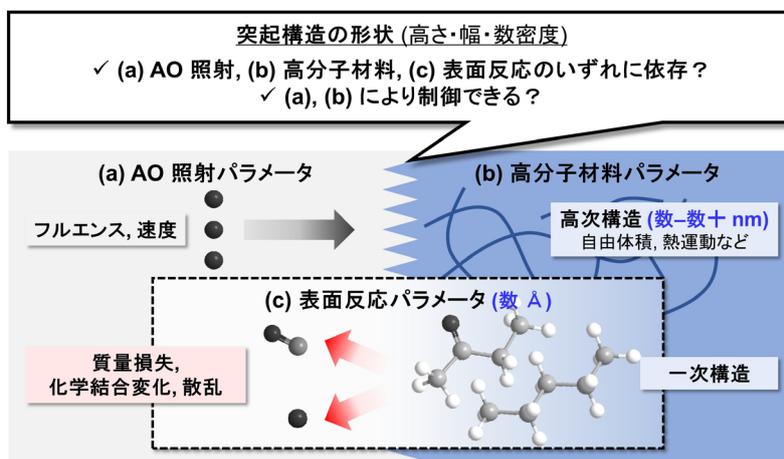


図 1. 突起構造の形状を支配し得る因子

2. 研究の目的

本研究は、AO 照射による高分子材料の表面改質法の開発への道を切り開くため、突起構造形成メカニズムを明らかにすることを目的とする。また、照射条件や適切な材料選択による突起構造の形状制御法も探索する (図 2)。

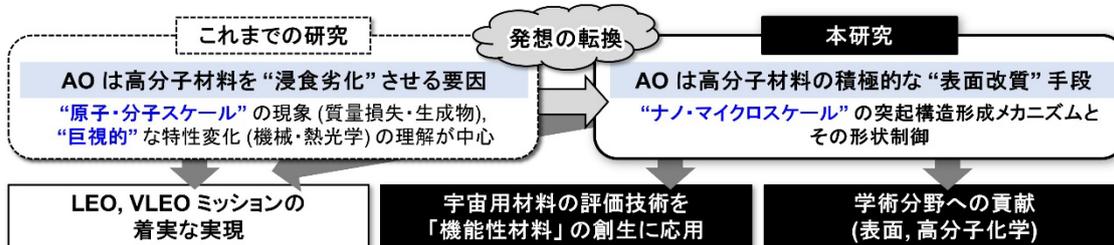


図 2. 本研究の全体像

3. 研究の方法

(1) サンプルの準備とキャラクタリゼーション

化学構造が単純で共通の骨格をもつ炭化水素系高分子であるポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリスチレン (PS) をサンプルとして選択した。不純物の影響を間接的に除くため、各高分子についてメーカーの異なる 3 種類のフィルム材を準備した。結晶性の議論のため、共通のペレットを加熱延伸することで、結晶構造の異なる PP フィルム (単斜晶アイソタクチック PP (iPP) 48%、メソフェーズ iPP) を得た。分子量とその分布をゲル浸透クロマトグラフィー (GPC)、結晶化度を X 線回折 (XRD) 法でそれぞれ評価した。

(2) AO 照射

神戸大学のレーザーデトネーション源 [*High Perform. Polym.* **2001**, *13*, 225–234.] を用いて、サンプルに対して AO を照射した。AO (O) と未解離の酸素分子 (O₂) の速度分布と分子数比は、四重極質量分析計 (QMS) を用いた飛行時間 (TOF) 測定にて評価した。AO フルエンスは、浸食率が既知 (4.3×10^{-24} g/atom) である、Kapton (ポリイミド) フィルムの質量損失を測定することで評価した。温度影響の評価では、加熱機構 (ヒーター) 付き Al 製サンプルホルダを用いて、AO 照射中のサンプル温度を制御した。

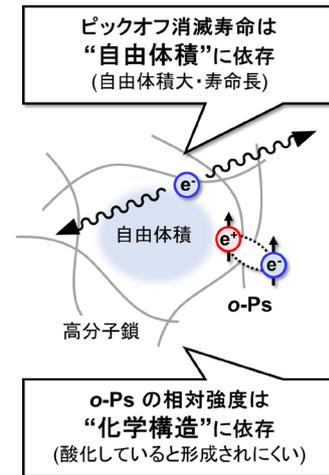
(3) 質量損失、化学結合変化、表面形状の評価

AO 照射に伴う質量損失と化学結合の変化は、マイクロ電子天秤、フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) にてそれぞれ評価した。表面形状は、電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM) および原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて観察し、AFM 像については Python を用いて解析した [丹司. 東京大学卒業論文 **2021**.].

(4) 陽電子消滅寿命測定 (PALS) 法による観察

AO 照射に伴う自由体積 (高分子鎖間のすきま) サイズと化学構造の変化を評価するため、産総研の低速陽電子ビーム装置 [*JJAP Conf. Proc.* **2014**, *2*, 011304.] を用い、PALS 法による観察を行った。表面からの深さ依存性について議論するため、陽電子の打込みエネルギーを変化させることで、その平均注入深さ (分析深さに相当) を調整した。

なお PALS は、陽電子 (e^+) を用いた自由体積の定量法である (図 3)。高分子材料中に打ち込まれた陽電子の一部は、オルトポジトロニウム (o -Ps) を形成する。この o -Ps は、自由体積空孔壁内の電子と相互作用して 2 本の消滅 γ 線となる (ピックオフ消滅とよばれる)。その消滅寿命は自由体積サイズを、 o -Ps の相対強度 (形成され易さ) は周囲の化学構造 (酸化状態) をそれぞれ反映している。

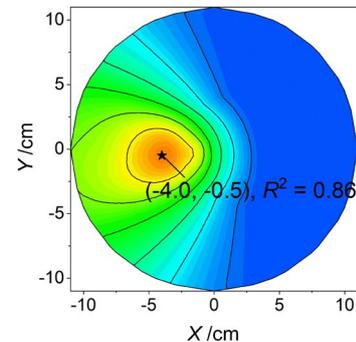


4. 研究成果

(1) AO フルエンスの空間分布補正法

レーザーデトネーションで生成される AO 源は、照射装置内でフルエンスのばらつきが生じてしまう。そこで、サンプルホルダ上複数点に配置した Kapton フィルムの質量損失とその取付位置の相関を回帰解析することで、AO フルエンス中心 (最大値をとる位置) を決定する、空間分布補正法を確立した (図 4) [後藤ら. *放射線化学* **2021**, *III*, 59–61.; Goto, A. et al. *Langmuir* **2022**, *38*, 3339–3349.]. これにより本研究のみならず、上記の AO 源を用いた材料評価において、より定量的な議論が可能となった。

図 3. PALS 測定



(2) 質量損失、化学結合と表面形状の変化

PE、PP、PS フィルムは、AO 照射に伴う質量損失 (浸食率)、化学結合変化 (酸化により極性官能基が生じる) は同様であったにも関わらず、一定の AO フルエンスで生じる突起構造が明らかに異なることを見出した (図 5) [Goto, A., et al. *Langmuir* **2022**, *38*, 3339–3349.]. メーカーの違いによらず、PE および PP に生じる突起構造は、PS と比べて大きく少ない傾向にあった。なお全ての高分子に共通して、AO フルエンスの増大に伴い突起構造は大きく少なくなり、AO の平均速度の違い (5.3、7.6 km/s) は表面形状に影響を与えなかった。

図 4. 二次回帰で得られたサンプルホルダ上の AO フルエンス中心 (星印) [*Langmuir* **2022**, *38*, 3339–3349.].

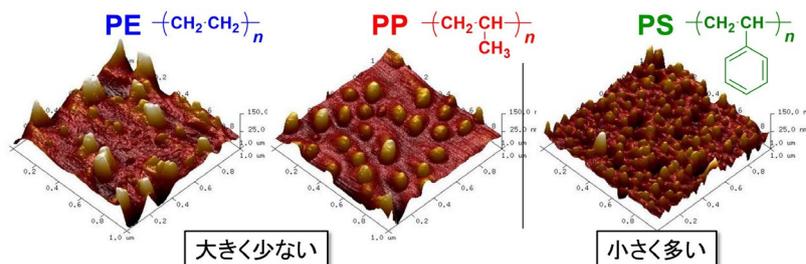


図 5. AO 照射 ($(7-8) \times 10^{19}$ atoms/cm²) PE、PP、PS 表面の AFM 像 (1 × 1 μm²)

PE、PP、PS で AO に対する浸食率が同程度にも関わらず、表面形状に明らかな差異が生じている要因として、「高次構造（分子鎖の 3 次元的な配置）の違いが AO との相互作用が生じる空間スケールに影響しているのではないか？」と考えている。PE、PP、PS は ① 自由体積、② 熱運動、③ 結晶性といった点で、高次構造が異なることが知られている。

- ① 自由体積：PE、PP は PS よりも自由体積が大きいことが報告されており [J. Appl. Polym. Sci. 2003, 90, 1507–1514.]、AO がより深く浸入（拡散）した可能性がある。
- ② 熱運動：PE、PP はガラス転移点 (T_g) が室温より低いいため、高分子の熱運動やそれに伴う表面のラフネスにより、AO がより広く散乱された可能性がある。
- ③ 結晶性：PE、PP は結晶性高分子であるため、結晶域の存在により AO との相互作用位置が制限された可能性がある。

高次構造の違いが与える影響を明らかにするため、自由体積と化学構造変化を PALS 法で評価し、温度および結晶構造の影響についても調べた。

(3) 自由体積と化学構造の変化 (PALS 法)

自由体積は PS (0.29 nm)、PP (0.31 nm)、PE (0.32 nm) の順に大きくなり（括弧内は自由体積空孔の半径）、AO を照射することで PE、PP に生じる酸化層は PS と比べて 2 倍程度厚く、突起構造の大きさの違いとよく対応することを見出した [後藤ら, 第 59 回アイソトープ・放射線研究発表会, 2022.; Goto, A., et al. *Langmuir* in revision.] (図 6)。なお、用いた 1.3 から 10 keV の陽電子の平均浸入深さ（分析深さに相当）は、48 nm–1.6 μm (PE、PP)、40–1.3 μm (PS) となる。この結果より、PE、PP に対しては PS と比べて 2 倍程度深くまで、AO が到達したと考えられる。さらに PE と PP については、AO 照射に伴い自由体積が小さくなるような構造変化も、表面で観察された。

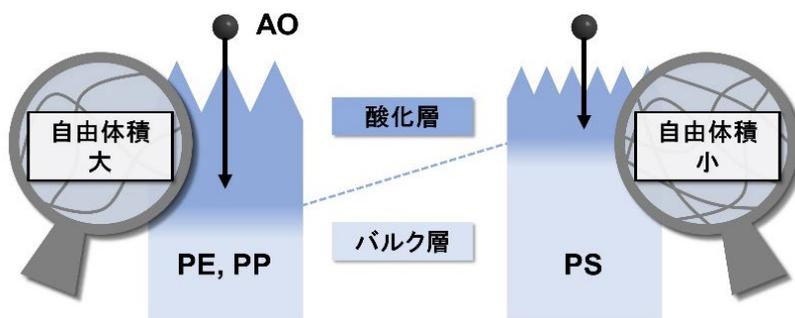


図 6. PALS 法で得られた自由体積、酸化層の厚みと突起構造（模式図）

(4) 温度と結晶構造の影響

PE、PP、PS について、AO 照射中の温度上昇 (25–85°C) に伴い突起構造が大きく少なくなることを、AFM 像の解析により定量的に明らかとした [後藤ら, 第 65 回放射線化学討論会, 2022.]。温度は、高分子の自由体積と熱運動に直接影響するため [J. Polym. Sci. Polym. Phys. 1998, 36, 1513–1528.]、これらのいずれか（もしくは両者）が突起構造形成に関わっていると言える。また、突起構造の形状に、PP の結晶スケールの構造の違いはそれほど影響しなかった [第 65 回放射線化学討論会, 2022.]。

(5) まとめと今後の展望

本研究では、化学構造が単純で共通の骨格をもつ PE、PP、PS について、AO の照射に伴う質量損失、化学結合や構造の変化、表面形状の変化を評価した。高分子の高次構造が、AO との相互作用が生じる空間スケールに影響し、突起構造の形状を左右することを実験的に示すことができた。各々の高分子は固有の高次構造をもつものの、温度、架橋、添加物などで調整できるため、それを活用できれば生じる突起構造の形状を制御できる可能性が高い。

高次構造と一口にいても、PALS や XRD で評価できる数 Å から数 nm といった相対的に小さなスケールだけでなく、小角 X 線散乱 (SAXS) などで評価できる数 nm から 100 nm といったより大きなスケールの分子配置も、ナノからマイクロスケールの突起構造の形成に関わっている可能性が高い。今後、① PALS、XRD、SAXS などによる高次（階層）構造のキャラクタリゼーションとその AO との相互作用への影響の評価、② 表面散乱成分の定量などを行うことで、「高次構造影響」を体系的に明らかとし、それを活用した表面改質（微細形状制御）法の導出に加え、耐 AO 性を飛躍的に向上させた分子・材料設計を提案していく。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 1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 Goto Aki, Yamashita Shinichi, Tagawa Masahito	4. 巻 38
2. 論文標題 Formation of Nanoscale Protrusions on Polymer Films after Atomic Oxygen Irradiation: Changes in Morphologies, Masses, and FT-IR Spectra	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 3339 ~ 3349
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.1c02605	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 後藤亜希, 山下真一, 田川雅人	4. 巻 111
2. 論文標題 原子状酸素照射による高分子材料表面の微細構造形成: メカニズム解明に向けたフルエンス補正	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 放射線化学	6. 最初と最後の頁 59-61
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 無
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 後藤亜希, 田川雅人, 山下真一	4. 巻 74
2. 論文標題 原子状酸素照射による高分子材料表面の微細構造形成	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 月刊「化学工業」	6. 最初と最後の頁 90-95
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 無
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 0件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 後藤亜希, 丹司尊, 田川雅人, 山下真一
2. 発表標題 原子状酸素による高分子材料表面への微細構造形成: 温度に応じた形状変化
3. 学会等名 第64回放射線化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 後藤亜希, 田川雅人, 満汐孝治, 岡壽崇
2. 発表標題 原子状酸素による高分子材料表面への微細構造形成: 高分子表層の自由体積
3. 学会等名 第64回放射線化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Aki Goto, Takashi Tanji, Masahito Tagawa, Koji Michishio, Toshitaka Oka, Shinichi Yamashita
2. 発表標題 Atomic-oxygen-induced Microstructure Formation on Polymers: Higher-order Structure Effects on Morphologies
3. 学会等名 The Miller Online Workshop on Radiation Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 後藤亜希, 田川雅人, 満汐孝治, 岡壽崇, 山下真一
2. 発表標題 原子状酸素照射した高分子材料表面の陽電子寿命法による観察
3. 学会等名 第59回アイソトープ・放射線研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Aki Goto, Shinichi Yamashita, Akane Kitamura, Masahito Tagawa
2. 発表標題 Microstructure of Polymer Surface Irradiated with Atomic Oxygen
3. 学会等名 The 8th Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 後藤亜希, 山下真一, 田川雅人
2. 発表標題 原子状酸素照射におけるフルエンス空間分布の補正
3. 学会等名 第63回放射線化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 後藤亜希, 丹司尊, 山下真一, 田川雅人
2. 発表標題 原子状酸素照射によって高分子材料表面に生じる微細形状：照射にともなう突起密度と化学構造の変化
3. 学会等名 第63回放射線化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 後藤亜希, 丹司尊, 山下真一, 田川雅人
2. 発表標題 原子状酸素を照射した高分子材料表面のモルフォロジー解析
3. 学会等名 第58回アイソトープ・放射線研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Aki Goto, Takashi Tanji, Masahito Tagawa, Koji Michishio, Toshitaka Oka, Shinichi Yamashita
2. 発表標題 Atomic-oxygen-induced Microstructures Formed on Hydrocarbon Polymer Films
3. 学会等名 2023 MRS Spring Meeting (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Aki Goto, Takashi Tanji, Masahito Tagawa, Koji Michishio, Toshitaka Oka , Shinichi Yamashita
2. 発表標題 Atomic-oxygen-induced Microstructures Formed on Polymer Films
3. 学会等名 The Ionizing Radiation and Polymers symposium 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 後藤亜希, 丹司尊, 田川雅人, 満汐孝治, 岡壽崇, 山下真一
2. 発表標題 第65回放射線化学討論会
3. 学会等名 原子状酸素照射で高分子に生じる微細構造：高分子の高次構造の影響
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 後藤亜希, 丹司尊, 田川雅人, 満汐孝治, 岡壽崇, 山下真一
2. 発表標題 原子状酸素の照射による高分子フィルム表面への微細構造形成
3. 学会等名 第17回先進原子力科学技術に関する連携重点研究討論会
4. 発表年 2022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
研究協力者	山下 真一 (Yamashita Shinichi)		

6. 研究組織（つづき）

	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
研究協力者	丹司 尊 (Tanji Takashi)		
研究協力者	田川 雅人 (Tagawa Masahito)		
研究協力者	満汐 孝治 (Michishio Koji)		
研究協力者	岡 壽崇 (Oka Toshitaka)		

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