

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 22 日現在

機関番号：13904

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26600133

研究課題名(和文)汎用プラスチックのテラヘルツ分光研究と非破壊分析への応用

研究課題名(英文)Terahertz spectroscopy of general-purpose plastics and application to nondestructive evaluation

研究代表者

有吉 誠一郎(Ariyoshi, Seiichiro)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：20391849

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文):電波と光波の境界領域に位置するテラヘルツ波は、ソフトマテリアルに対する透過性と高次構造に起因する吸収スペクトルが出現する非電離性の最短波長域である。本研究ではテラヘルツ帯フーリエ変換分光器を用い、まず身近な材料であるポリプロピレン(PP)に着目し、結晶化度や立体規則性の異なる試料とスペクトルとの関係性を調査した。次に、ポリエチレンテレフタレート(PET)に着目し、機械的・熱的変性履歴の異なるPETフィルムのテラヘルツ分光試験を実施した。今後、本分光学的手法を他のプラスチック材料にも適用することにより、これまで困難であった非破壊・非侵襲での劣化解析や高次構造の解析への展開が期待される。

研究成果の概要(英文):Terahertz radiation, located in the electromagnetic spectrum between radio waves and visible light, is nonionizing in soft matter and its propagation is amenable to optical handling. We applied Fourier transform terahertz spectroscopy to an investigation of polypropylenes (PPs) with different crystallinities and tacticities. We also investigated polyethylene terephthalates (PETs) with different history of mechanical and thermal denaturation. Broadband THz spectroscopy offers a nondestructive, noninvasive inspection technique for general-purpose plastics.

研究分野：テラヘルツ工学、超伝導デバイス

キーワード：物理計測・制御 テラヘルツ分光 高分子材料

1. 研究開始当初の背景

高分子化合物(プラスチック)が初めて合成されて以来、金属やガラス・木材で作られてきた製品に置き換わり、現代社会はプラスチック製品で満ち溢れている。プラスチック素材の硬さやもろさ、加工性や粘性、生分解性といった機能性は、(素材の化学組成だけではなく)密度や分子量、分子の立体構造や結晶化度などの高次構造によって決定付けられる。しかしこれまでのプラスチック診断では、目視による劣化度合い(変色や透明度)の観測、引張り強度や曲がり強度・せん断性などの機械強度を直接計測(破壊)するといった手法が中心で、「プラスチックの高次構造をどのように変えれば目的の機能が得られるのか?」という問いに答える非破壊・非侵襲の分析技術の確立が強く望まれている。

2. 研究の目的

本研究では、汎用プラスチックの構造制御や新機能発現という新たな物性研究領域を切り拓くべく、これまで未踏の光領域と称されてきたテラヘルツ光をプローブとした汎用プラスチックの非破壊分析法を確立することを目的とした。具体的には、従来の破壊試験などによって得られる“機械的特性”とテラヘルツ分光による“光学的特性”のスペクトル情報を統合することで、プラスチックの結晶化度や水素結合状態を非破壊で検査する技術的基礎を築くことを目指した。

3. 研究の方法

(1) 初年度は汎用プラスチックの静的特性解析として、様々な条件下で作成したサンプルのテラヘルツ分光試験を実施した。測定サンプルの一例として身近な材料であるポリプロピレン(PP)に着目し、異なる結晶構造とテラヘルツスペクトルとの関係性について系統的に調査した(図1)。その際、非晶質PP(a-PP)、結晶性のアイソタクチックPP(i-PP)およびシンジオタクチックPP(s-PP)

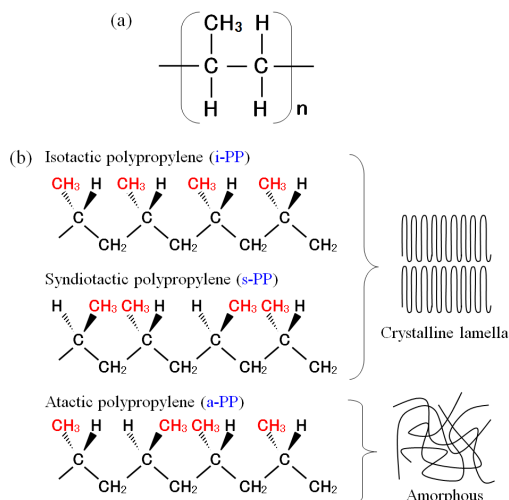


図1 結晶状態の異なるポリプロピレン

をそれぞれ溶解し、厚さ2mmのペレットに成型した。また、分光測定の際には雰囲気の影響を避けるために真空中でスペクトル測定を行った。

(2) 次年度はプラスチックの動的特性解析として、ポリエチレンテレフタレート(PET)に特に着目し、機械的・熱的変性履歴の異なるPETフィルムのテラヘルツ分光試験を実施した(図2)。まず、THz帯におけるPETの光学特性を明らかにするために、厚さの異なる3種(25, 50, 75 μm)のPETフィルムを準備し、フーリエ変換分光器を用いて透過率の測定を行い、吸光度や屈折率に換算して減光係数などの物理定数を導出した。次に、PETの構造に関する各ピークの起源を調べるために、熱履歴に対する依存性を調べた。具体的には、ホットプレートを用いて、テフロン板上で50 μm厚のPETフィルムを230で溶解させ、その直後に25の水水道水で急冷(RC)、90で急冷(RC90)、室温で自然冷却(SC)の3種の冷却方法により得たサンプルの分光測定を行い、未加熱(UT)のPETフィルムとの分光スペクトル比較を行った。さらに、電界放射走査型電子顕微鏡を用いて、結晶化度や粒界サイズとの関係性を比較検討した。

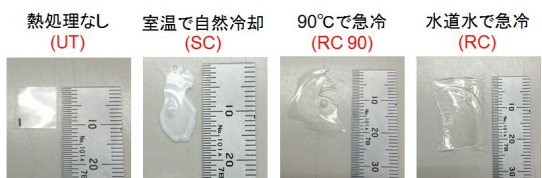
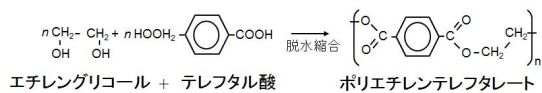


図2 熱履歴の異なるポリエチレンテレフタレート

4. 研究成果

(1) まずPPの分光測定では、3種の試料でテラヘルツ光領域での吸収スペクトルが明瞭に異なることを明らかにした(図3)。i-PPでは7.5 THzに強い吸収をもち、3.1, 5.0, 9.6

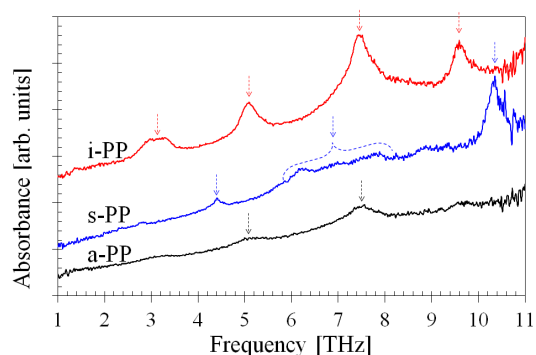


図3 結晶状態の異なるPPのスペクトル

THz に吸収ピークが観測された。一方で s-PP では 10.9 THz に強い吸収をもち、弱い吸収が 4.4 THz 近傍に、ブロードな吸収成分が 5.5-8.5 THz 付近見られた。a-PP では、明瞭なピークはみられず 7.5 THz に弱い吸収ピークが見られた。この吸収ピーク群が結晶状態を反映するか否かを検証するために、分子量 ( $M_n$ ) の異なる i-PP の THz 分光を実施した (図 4)。その結果、サンプル間に優位な周波数シフトは観測されなかった。このことから、テラヘルツ領域に現れた吸収ピークは、PP 直鎖全体のグローバルな振動モードではなく、ラメラ構造を形成する PP 直鎖間の局所的な振動モードに起因することを実験的に明らかにした。THz スペクトルの形状の違いについて、X 線構造解析や示差走査熱量測定などを用いた更なる検証により、高次構造との関係性が明らかになるものと期待される。

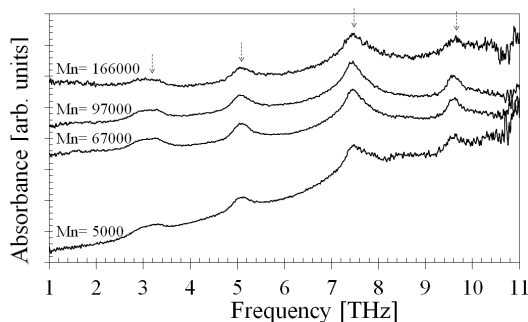


図 4 分子量 ( $M_n$ ) の異なる i-PP のスペクトル

(2) 次に未変性 PET フィルムの分光測定では、10~20 THz 帯に計 5 個 (9.4, 11.5, 13.0, 15.2, 18.9 THz) の吸収ピークが現れることを初めて確認した。これらの吸収ピークの起源を明らかにするために、機械的変性 (引張り方向や強度) や熱的変性 (融解温度や冷却速度) を与えた後に分光試験を実施した。特に熱的変性試験では、PET フィルムを 230 で溶解させ、その直後に 3 種の冷却方法 (RT, RT90, SC) により得たサンプルの分光測定を行った (図 5)。その結果、吸収ピーク ( ~ ) では熱変性履歴によって周波数のシフトと減光定数 ( ) の変化が顕著に現れた一方、

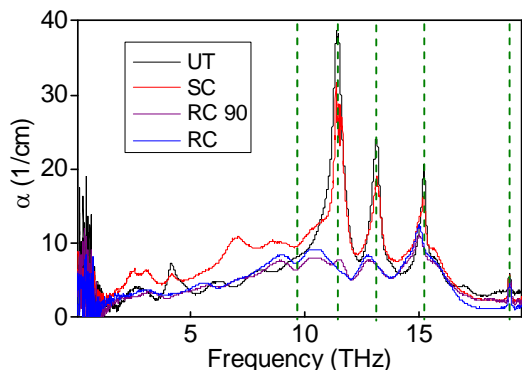


図 5 融解後の冷却速度の異なる PET のスペクトル (上部の 数字は吸収ピーク番号を表す。)

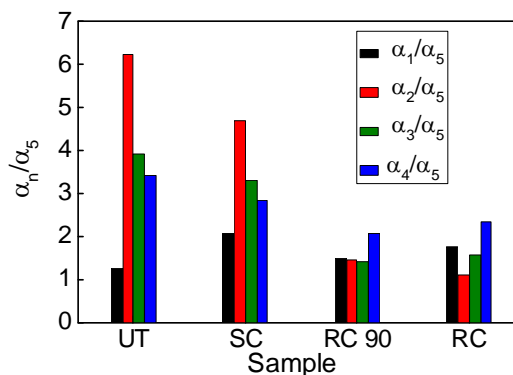


図 6 5 に対する各ピークの 比

吸収ピーク 5 では優位な変化は観測されなかった。このことを定量的に表現するために、不動の吸収ピーク 5 に対する各ピークの比を 図 6 に示す。同図より、融解後の冷却速度が速いほど、未変性 PET フィルムに対する 比が減少することがわかる。このことから、最も変動の大きい吸収ピーク の 比 (  $\alpha_2 / \alpha_5$  ) は熱履歴をもった PET の高次構造や結晶化度を反映する「指標」となりうることが示唆された。

今後、本分光学的手法を他のプラスチック材料にも適用することにより、これまで困難であった非破壊・非侵襲での劣化解析や高次構造の解析への展開が期待される。

## 5 . 主な発表論文等

[ 雑誌論文 ] ( 計 2 件 )

S. Ariyoshi, K. Nakajima, A. Saito, T. Taino, C. Otani, H. Yamada, S. Ohshima, J. Bae, S. Tanaka, " Terahertz Response of NbN-based Microwave Kinetic Inductance Detector with Rewound Spiral Resonator ", Superconductor Science and Technology, Vol.29, 2016, pp.035012\_1-5 DOI:10.1088/0953-2048/29/3/035012

S. Ariyoshi, N. Hiroshiba, Y. Tanzawa, Y. Ichikawa, J. Bae, " Broadband terahertz spectroscopy of polypropylenes with different crystallinities and tacticities ", Material Research Express, Vol.507, 2016, pp.042015\_1-4 DOI:10.1088/2053-1591/1/4/045303

[ 学会発表 ] ( 計 8 件 )

S. Ariyoshi, K. Nakajima, A. Saito, T. Taino, H. Yamada, S. Ohshima, C. Otani, J. Bae, S. Tanaka, " Optical Evaluation of Microwave Kinetic Inductance Detectors for Fourier Transform Terahertz Spectroscopy ", 12th European Conference on Applied Superconductivity (EUCAS2015), Lyon, France, (Sep. 6-10,

2015)

N. Hiroshiba, R. Okubo, M. Nakagawa, A. N. Hattori, H. Tanaka, "Rapid growth in 30 seconds of thermally induced microphase-separation of PS-b-PMMA for directed self-assembly lithography", The 59th International Conference on Electron, Ion, and Photon Beam Technology and Nanofabrication (EIPBN2015), San Diego, CA, USA, (May 26-29, 2015)

廣芝 伸哉、大窪 諒、中川 勝、服部 梓、田中 秀和、"PS-b-PMMA ミクロ相分離構造の sub 100nm ガイドパターンでの誘導自己組織化"、第64回高分子討論会、宮城県仙台市、(Sep. 26-29, 2015)

S. Ariyoshi, N. Hiroshiba, Y. Tanzawa, Y. Ichikawa, J. Bae, "Broadband Terahertz Spectroscopy of Polypropylenes with Different Crystallinities and Tacticities", the 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014), Fukuoka, Japan, (Aug. 24-30, 2014)

[Invited Oral] S. Ariyoshi, K. Nakajima, A. Saito, T. Taino, C. Otani, X. Yu, K. Tsukada, K. Nakajima, K. Motoshita, Y. Ogawa, H. Yamada, S. Ohshima, J. Bae, "Two-dimensional Microwave Kinetic Inductance Detector array for an Imaging Terahertz Spectrometer", 2014 Korea-Japan Microwave Workshop (KJMW2014), Suwon, Korea, (Dec. 4-5, 2014)

[Invited Oral] S. Ariyoshi, K. Nakajima, A. Saito, T. Taino, C. Otani, X. Yu, K. Tsukada, K. Nakajima, K. Motoshita, Y. Ogawa, H. Yamada, S. Ohshima, J. Bae, "NbN-based Microwave Kinetic Inductance Detectors for an Imaging Terahertz Spectrometer", 27th International Symposium on Superconductivity (ISS2014), Tokyo, Japan, (Nov. 25-27, 2014)

[Invited Oral] S. Ariyoshi, "Optical Evaluation of NbN-based Microwave Kinetic Inductance Detectors in Terahertz Range", Second Yonezawa Conference-Superconducting Electronics, Materials and Physics (YC-SEMP2014), Yonezawa, Japan, (Oct. 14-15, 2014)

[Invited Oral] S. Ariyoshi, "Microwave Kinetic Inductance Detector for an Imaging Fourier Transform Terahertz Spectrometer", BIT's 3rd Annual Conference and EXPO of AnalytiX2014, Darlin, China, (April 25 - 28, 2014)

[その他]

ホームページ等

<http://www.tut.ac.jp/university/faculty/ens/774.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

有吉 誠一郎 (ARIYOSHI, Seiichiro)  
豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号： 20391849

### (2) 研究分担者

廣芝 伸哉 (HIROSHIBA, Nobuya)  
東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号： 40635190

### (3) 連携研究者

ベイ ジョンソク (BAE, Jongsuck)  
名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号： 20165525

市川 洋 (ICHIKAWA, Yo)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号： 10314072

清水 裕彦 (SHIMIZU, Hirohiko)

名古屋大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号： 50249900