



佐々木 園 教授

Tel.075-724-7888
E-mail: sono@kit.ac.jp

大学院工芸科学研究科 バイオベースマテリアル学専攻 ナノ材料物性研究室

有機・無機ハイブリッド材料ナノシートの構造研究 放射光の高輝度X線を利用した

放射光の高輝度X線を利用した

背景

- 近年、低CO₂・脱石油を目的として、再生可能なバイオマス資源を原料に用いた材料(バイオベースマテリアル)の研究・開発が世界的に進められています。新規なバイオベースマテリアルの利用と応用を拡大するためには、プロセス過程で材料の構造と物性を制御する必要があります。しかしながら、そのための知見と技術は十分に蓄積されているとは言えません。
- 物質の構造をナノスケールで制御することにより、新規な機能性・物性が発現されることが知られています。精密構造制御された有機・無機ハイブリッド材料ナノシートも開発されています。薄膜の構造と物性の相関性を議論するためには、様々な環境条件下で時々刻々と変化する物質のナノ構造と物性をその場評価し、得られた情報を可視化する技術が求められています。

目的

- 膜厚が1μm以下の薄膜に特有な結晶性バイオベースポリマーの階層構造の解明
プロセス過程における構造形成キネティクスの解明
結晶の選択的配向性に対する熱力学的・速度論的影响因子の解明
- ポリマー薄膜と有機・無機ハイブリッド材料ナノシートのための放射光を利用した構造計測技術開発
マイクロビーム微小角入射X線散乱(GIXS)測定法の構築
- マキシマムエントロピー法(MEM)によるポリマー結晶の電子密度イメージング法の確立
X線纖維図形と粉末X線散乱プロファイルを用いた検討

概要

- 微生物が生産したポリ(3-ヒドロキシ酪酸)(P3HB)および3-ヒドロキシ酪酸(結晶性)と3-ヒドロキシヘキサン酸(非結晶性)の共重合体(PHBH、カネカ社製)の薄膜で形成される結晶の配向状態を定量的且つ短時間で評価するためのGIXS実験法を大型放射光施設SPring-8の光源を利用して確立しました。X線マイクロビームを用いたGIXS測定では、1秒間のX線照射で膜厚が数百nmの薄膜試料からの微弱な散乱光を高SN比で検出することに成功しました。得られた散乱データから結晶の配向関数を求めて、P3HBとPHBH薄膜中の結晶の配向状態に対する共重比と結晶化温度の影響を検討することが出来ました。
- スピンコート成膜過程におけるP3HBおよびポリ(ϵ -カプロラクトン)(生分解性・生体適合性を有する合成高分子)の結晶化挙動を放射光GIXS時間分解測定で追跡することに成功しました。溶液中のランダムコイル形態の分子鎖の一部が凝集して結晶核を形成、それらが成長してラメラ(板状微結晶)となり、さらにラメラが特定の方向に積層した構造が形成される約数十秒間の構造変化をつぶさにとらえることが出来ました。本研究の成果は、バイオベースポリマーの薄膜成膜技術の高度化に応用できます。
- MEMによるP3HB結晶の電子密度イメージングを取り組んでいます。この精密構造解析が成功すれば、隣接する高分子鎖間で形成される可能性が高い微弱な水素結合、CO \cdots HC結合の可視化や結晶格子歪の定量評価が可能になります。これまでに解明されていない結晶性ポリマーの構造特性を可視化する有力なツールとなります。

応用・将来展望

- バイオベースポリマーの薄膜成膜技術の高度化/開発
- バイオベースポリマー薄膜の高次構造制御法の開発
- 新規な有機・無機ハイブリッド材料ナノシートの構造制御
- 有機高分子系薄膜太陽電池材料の構造制御
- 高分子結晶に対する電子密度解析法の確立

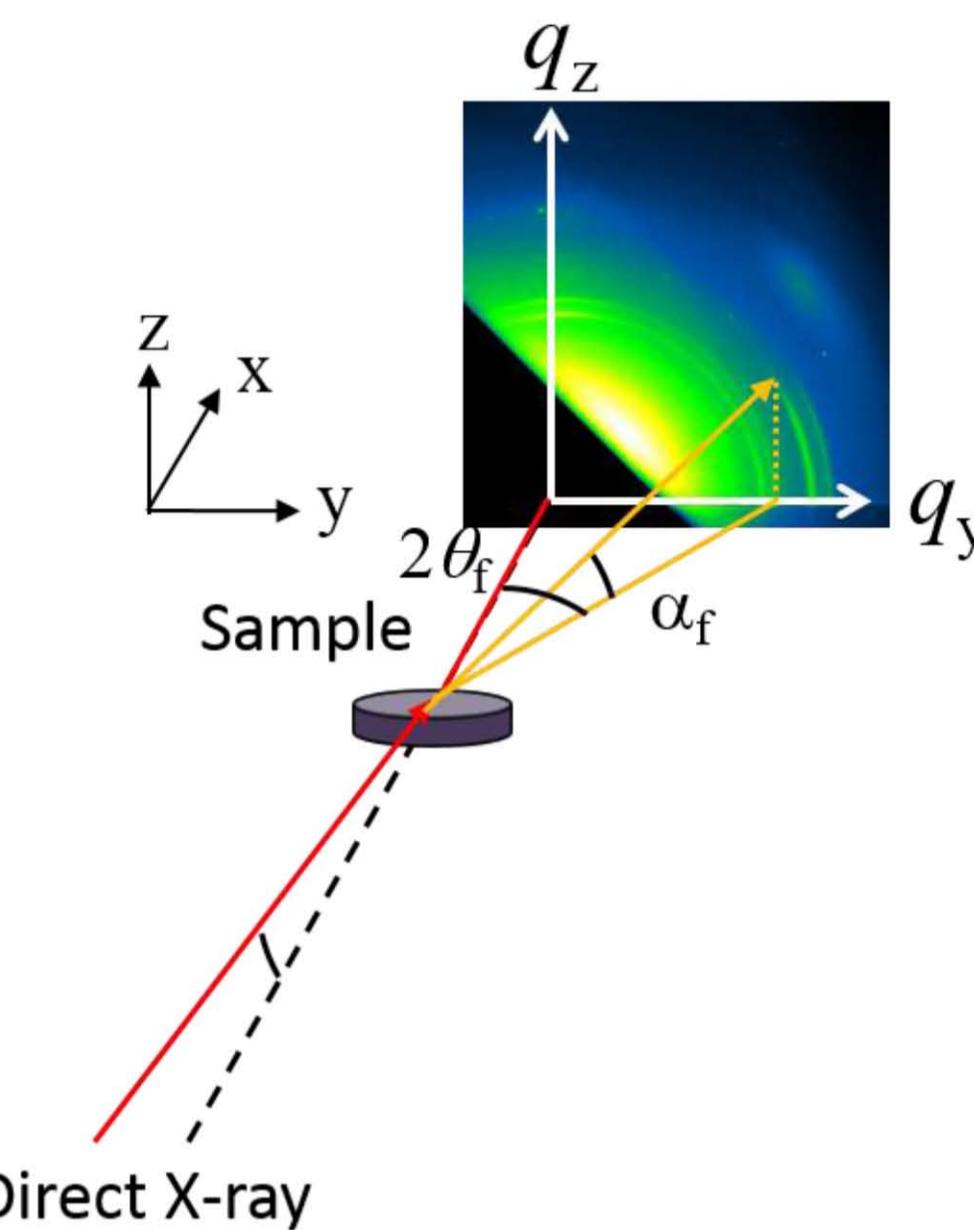


図1 ダイレクトX線を試料表面すれすれに入射して薄膜試料からの散乱光を2次元検出器で検出するGIXS計測法の模式図
[国際会議AsCA2016およびIPC2016発表予稿集より]

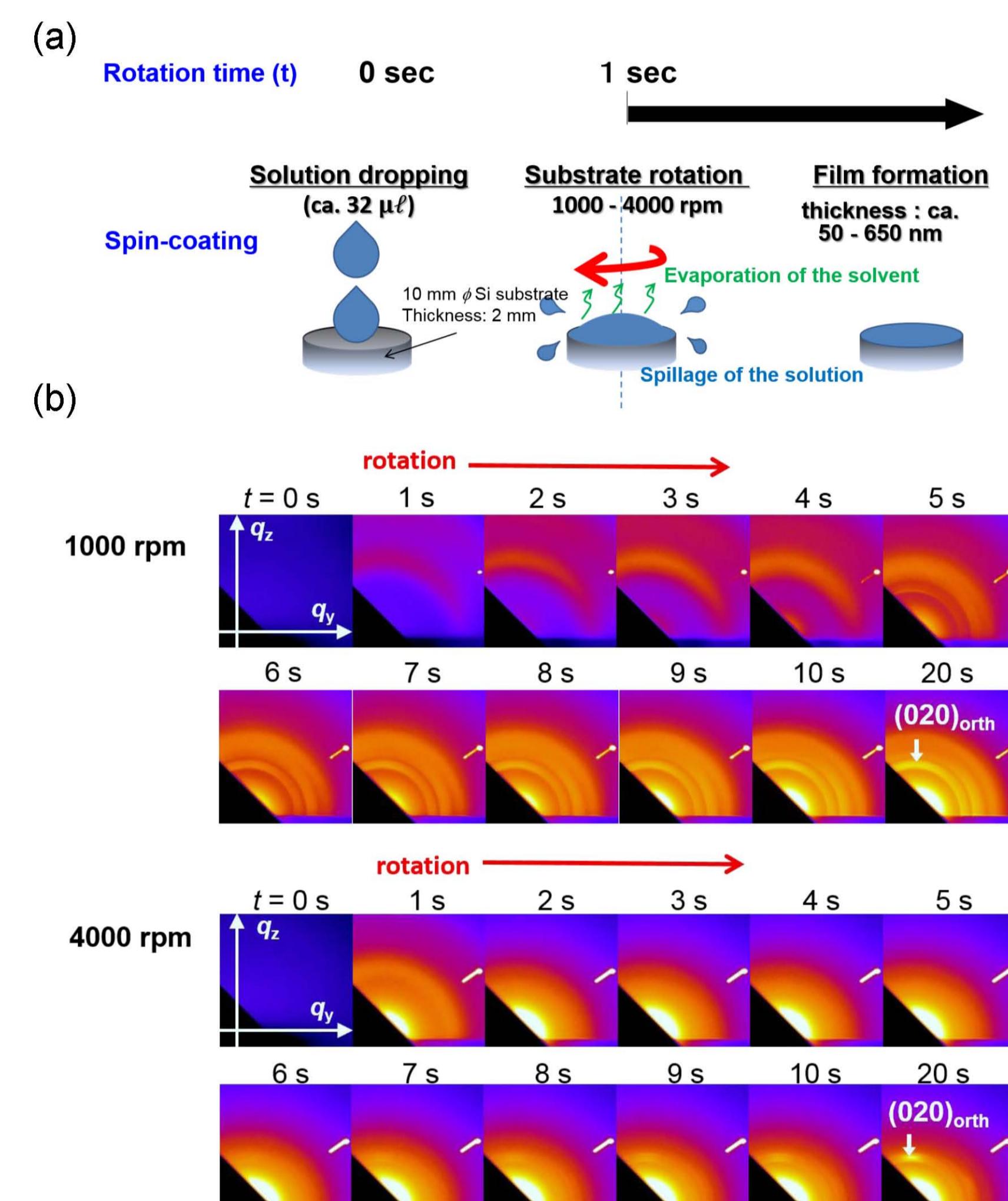


図2 ポリマー溶液をシリコン基板上に滴下後基板を高速回転させるスピンコート成膜法の模式図(a)とポリ(3-ヒドロキシ酪酸)(P3HB)のクロロホルム溶液を用いたスピンコート過程におけるX線散乱パターン変化(基板回転速度: 1000および4000 rpm)(b)
[(b): 日本接着学会誌, 52(3), 77-82 (2016)より]

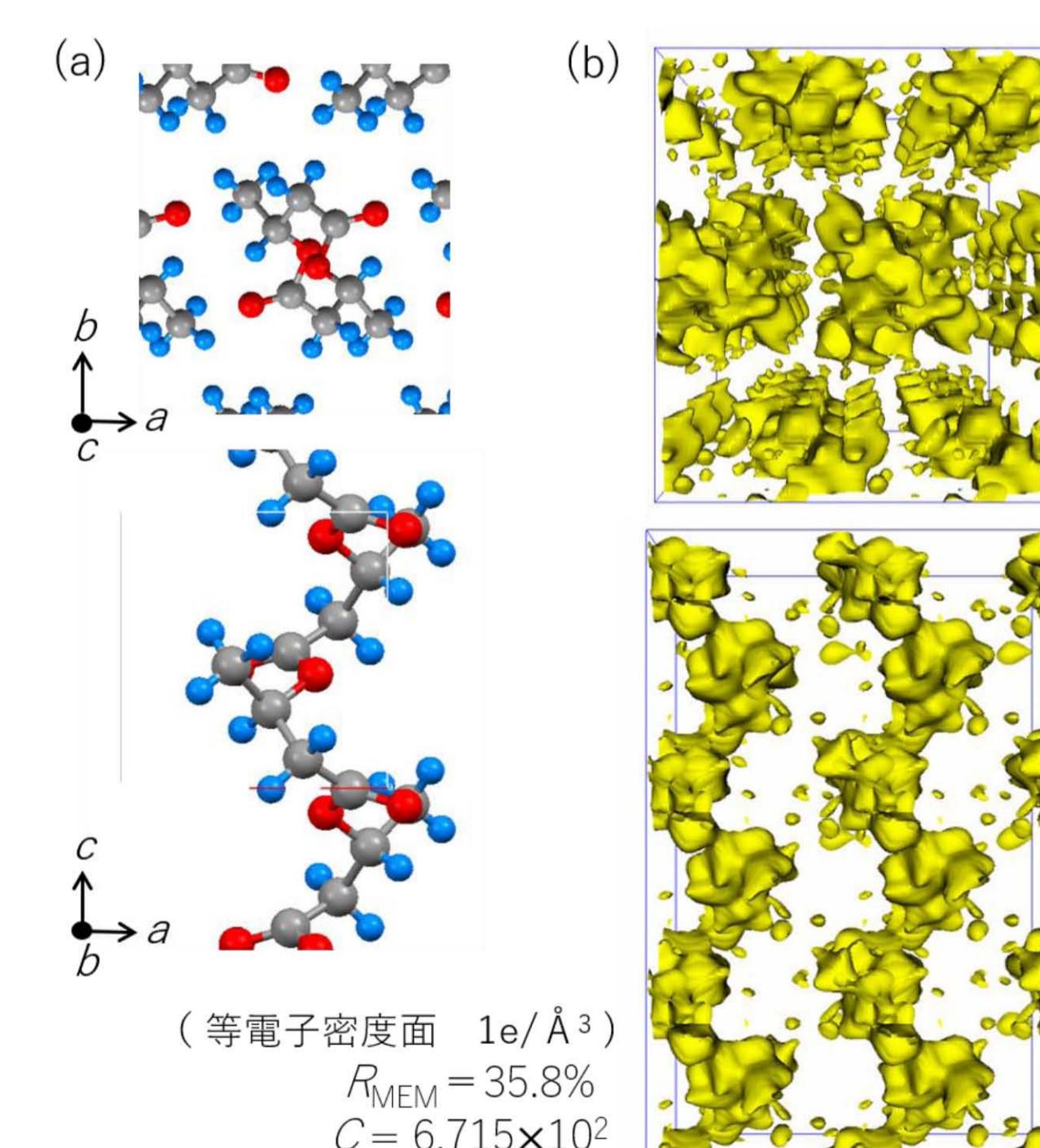


図3 X線纖維図形を用いた結晶構造解析で得られたポリ(3-ヒドロキシ酪酸)(P3HB)の 2_1 らせん構造モデル(a)と観測構造因子(F_{obs})を用いたMEM解析途中の電子密度イメージ(b)
(上:c軸投影、下:b軸投影)
[(b): 第62回高分子討論会予稿集, 平成25年度繊維学会秋季研究発表会稿集より]