

## 1C02

### 減衰全反射遠紫外分光法によるナイロン極表面の電子状態の研究

(関学大院・理工<sup>1</sup>, 近大・理工<sup>2</sup>, 分子研<sup>3</sup>, 食総研<sup>4</sup>, 倉敷紡績<sup>5</sup>)

泰永愛佳<sup>1</sup>, 森澤勇介<sup>1,2</sup>, 佐藤春実<sup>1</sup>, 江原正博<sup>3</sup>, 池羽田晶文<sup>4</sup>, 東昇<sup>5</sup>, 尾崎幸洋<sup>1</sup>

### A study of electronic state of nylon at the extreme surface by using attenuated total reflection spectroscopy in far ultraviolet region

(Kwansei Gakuin Univ.<sup>1</sup>, Kinki Univ.<sup>2</sup>, Institute for Molecular Science<sup>3</sup>,

National Food Research Institute<sup>4</sup>, Kurabo Industries Ltd.<sup>5</sup>)

Manaka Yasunaga<sup>1</sup>, Yusuke Morisawa<sup>1,2</sup>, Harumi Sato<sup>1</sup>, Masahiro Ehara<sup>3</sup>, Akifumi Ikehata<sup>4</sup>, Noboru Higashi<sup>5</sup>, Yukihiko Ozaki<sup>1</sup>

#### 【序論】

遠紫外領域 (FUV : 120-200 nm) におけるアミドの電子状態に関する研究は、これまでには実験的困難から気相や希薄溶液に限られていた。当研究室独自で開発した減衰全反射遠紫外 (ATR-FUV) 分光システム<sup>1)2)</sup>を用いることで、吸収強度の高い遷移を純溶液に対しても吸収飽和することなくピークとして測定することができる。さらに、サンプルへの潜り込み深さが数十 nm であることを考慮に入れると固体の極表面測定への適用が期待される。以前に液体アミドの電子遷移の観測を行い、量子化学計算を用いて帰属を行った。液体アミドの中でも、*N*-メチルアセトアミド (NMA) はナイロンのユニットモデルとして、その水素結合の構造の研究が他の分光法でも盛んに行われている。本研究では構造の異なるナイロンの ATR-FUV スペクトルの観測を行い、200 nm 付近には液体アミド同様の吸収が観測された。液体アミドとナイロンのスペクトルの比較およびナイロンの構造の違いによるスペクトルの結果を報告する。

#### 【実験】

ATR-FUV 分光器を用いて、ATR-FUV スペクトルの測定を行った。装置は窒素パージ式で、光源は重水素ランプ、内部反射素子 (IRE) はサファイアである。測定範囲は 145-260 nm で、測定サンプルは 5 種類のナイロン (ナイロン 6、ナイロン 11、ナイロン 12、ナイロン 6/6、ナイロン 6/12) である。測定は熱プレス機を用いて作製したフィルムとキャストフィルムの二つの状態で行った。キャストフィルムはナイロンを 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール (HFIP) に溶解させ、IRE に溶液を滴下・乾燥させて作製した。熱プレスフィルムは IRE 上にフィルムを置き、上から加圧クランプで押し付けて行った。

#### 【結果と考察】

ナイロン 6 の熱プレスフィルムとキャストフィルムの ATR-FUV スペクトルを図 1 に示す。キャストフィルム、熱プレスフィルムの両方で、よく似たスペクトルが観測された。しかしながら、両者の強度比はキャストフィルムが熱プレスフィルムの約 10 倍となった。これは、熱プレスフィルムに比べ、キャストフィルムの方がプリズムとの密着性がよいためと考えられる。

この傾向は他のナイロンでも見られた。測定した5種類すべてのナイロンのATR-FUVスペクトルにおいて、200 nm付近に強い吸収バンドが観測された。図2にナイロン6、ナイロン12とNMAのATR-FUVスペクトルを示す。図に示されるようにこのバンドのピーク位置、形状は液体アミドで観測された $\pi$ - $\pi^*$ 遷移とよく一致する。よって、ナイロンにおいてもこのバンドはアミド結合の $\pi$ - $\pi^*$ 遷移に由来する吸収バンドだと考えられる。一方で図2に示されるように、ナイロン分子では150 nm付近にアミドでは観測されない吸収が見られた。そして、ナイロン6とナイロン12を比較してみると、ナイロン12の方がこの吸収の強度が大きい。また、ナイロン11はナイロン12と同程度の強度が観測された。つまり、ナイロンのユニットの中で炭素鎖が長くなると、この吸収強度が大きくなるという結果が得られた。同様の吸収は液体直鎖アルカン<sup>3)</sup>において観測されている。アルカンにおいて $\sigma$ -Rydberg3pと帰属されるこの吸収は、アルキル鎖が長くなると吸収強度が増大しながら長波長にシフトするという特徴が見られたが、アミドにおいても同様の結果が見られていると考えられる。その他のナイロンについても構造の違いとスペクトルの変化の議論を当日報告する。

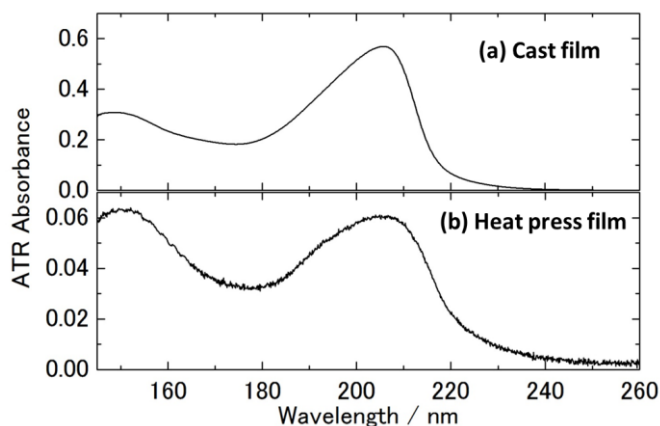


図1. (a) キャストフィルムと(b) 熱プレスフィルムにおけるナイロン6のATR-FUVスペクトル

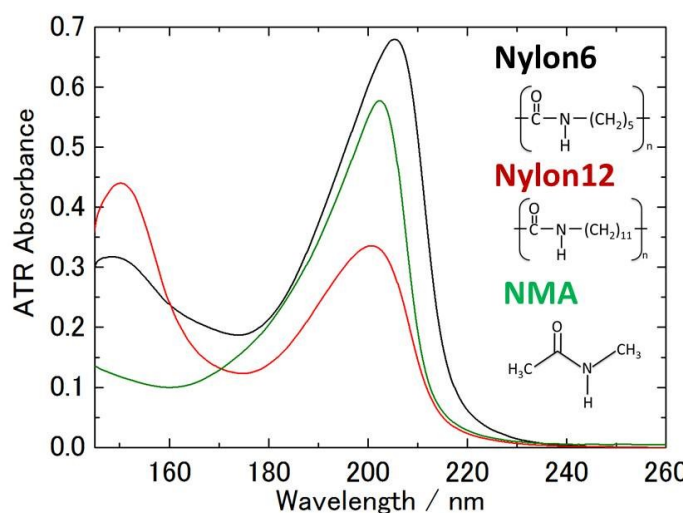


図2. ナイロン6、ナイロン12、NMAのATR-FUVスペクトル

#### 【参考文献】

- 1) N. Higashi, A. Ikehata, Y. Ozaki, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 103107 (2007)
- 2) Yukihiro Ozaki, Yusuke Morisawa, Akifumi Ikehata, Noboru Higashi, *Appl. Spectrosc.* **66**, 1-25 (2012)
- 3) S. Tachibana, Y. Morisawa, A. Ikehata, H. Sato, N. Higashi, Y. Ozaki, *Appl. Spectrosc.* **65**, 221 (2011)