

大阪大学蛋白質研究所先端核磁気共鳴装置群利用報告書

(トリアルユース) 成果公開利用)

利用企業名	富士フイルム 株式会社	
利用者部署、氏名	R&D 統括本部 解析技術センター 渡辺健太、小宮山孝	
連絡先 住所	〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼 210	
連絡先 電話番号 Fax、E-Mail	Tel. 0465-73-7080 Fax 0465-73-7923 E-mail kenta.watanabe@fujifilm.com	
利用課題名	固体 DNP-NMR による高分子膜の表面構造解析手法の構築	
概要	<p>高分子材料の表面構造は材料の機能と深く関係することが多く、表面構造を明らかにすることは産業的にきわめて重要である。なかでも数 10 nm オーダーの表面構造解析には、TOF-SIMS や XPS が広く用いられているが、構造情報の質や定量性の面で十分とはいえない。</p> <p>DNP-NMR 法は、分極剤を含むマトリクスと試料を混合させ、磁化移動によって試料の NMR 信号強度を増大させる方法である。そのため、試料形態とマトリクスを最適化することで、試料表面のみの NMR スペクトルを選択的に得られる可能性がある。本トリアルユースでは、表面にコーティングを施したポリマーフィルムを用いて、測定の実理確認を行うことを目的とした。</p>	
利用実施時期及び期間	H28 年 9 月 14 日～30 日 (700 MHz DNP) H28 年 10 月 14 日～19 日 (600 MHz) H28 年 10 月 31 日～11 月 14 日 (700 MHz DNP) 総実働日数：30 日間	
利用 NMR 装置	460 GHz/ 700 MHz 固体 DNP-NMR 装置 600 MHz 固体 NMR 装置	
成果の概要	目的	固体 DNP-NMR 測定によって、ポリマーフィルム表面の微量なコート層を検出する。
	実験内容	<p>アクリル系ポリマーを両面に 1 μm ずつコートした全層厚み 40 μm の PET フィルム試料を用いた。上記の試料 25 mg を 1 mm 角程度に切断し、バイラジカル TOTAPOL の 20 mM 溶液 43.4 mg で impregnate した。溶媒は ¹³C-depleted d₈-glycerol、D₂O、H₂O の 6:3:1 (重量比) 混合液を用いた。JEOL 製 3.2 mm Si₃N₄ ローターの中央部にバイラジカル・溶媒を含んだフィルム試料を 27.7 mg 充填し、DNP-NMR 測定に供した。DNP-NMR 測定は、460 GHz/700 MHz 固体 DNP-NMR 装置を用い、温度 T=100K、MAS 回転数 11.1 kHz、積算 256 回の条件で行った。</p>

	結果及び考察	<p>【結果】 図に試料の ^{13}C CPMAS スペクトル（室温）と DNP-NMR スペクトルとの比較を示す。DNP 法によって（図：赤線）、コート層由来の信号を S/N\sim2 程度で観測できた。室温で得られたスペクトルとの比較から、低温の効果を除く純粋な DNP 増強率を $\epsilon_{\text{DNP}}=2\sim 3$ 程度と見積もった。標準試料では $\epsilon_{\text{DNP}}\sim 20$ が得られており、これは有意に低い増強率である。</p> <p>【考察】 増強率が低い原因を以下のように考察した。DNP で増強されたマトリクスのスピン分極は、スピン拡散によってフィルム表面のコート層に伝達する。コート層におけるスピン拡散レートを $1\text{ nm}^2/\text{ms}$ とすると、縦緩和時間 $T_{1\rho}^H < 10\text{ sec}$ 以内にスピン拡散が及ぶ距離は $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 程度である。すなわち、厚み $1\text{ }\mu\text{m}$ のコート層のさらに表層 1 割程度が DNP で増強されるため、見かけの増強率は低くなる。</p>
社会・経済への波及効果の見通し	<p>今回の研究によって、DNP-NMR 法による表面構造解析の原理確認ができた。今後の技術進歩や測定条件の最適化で増強率が一桁以上向上し、表面構造解析の強力な手法として確立できれば、産業界に与えるインパクトは非常に大きいと考える。</p>	
成果公開時期の希望	<p><input checked="" type="checkbox"/> 即時公開 <input type="checkbox"/> 論文・特許公開後（最大 2 年後まで）</p>	
利用周辺環境に関する希望	<p>特になし。</p>	
その他	<p>本トライアルユース課題の遂行にあたり、松木先生をはじめ大阪大学蛋白質研究所の方々に大変お世話になりました。深く御礼申し上げます。</p>	

本報告書については、印刷または必要な編集・加工を行った上で公開します。また、別途開催予定の成果報告会・シンポジウムや委託事業報告書作成時において、本報告書の内容についての資料作成または発表をお願いする場合があります。

スペクトルまたは図 の添付欄

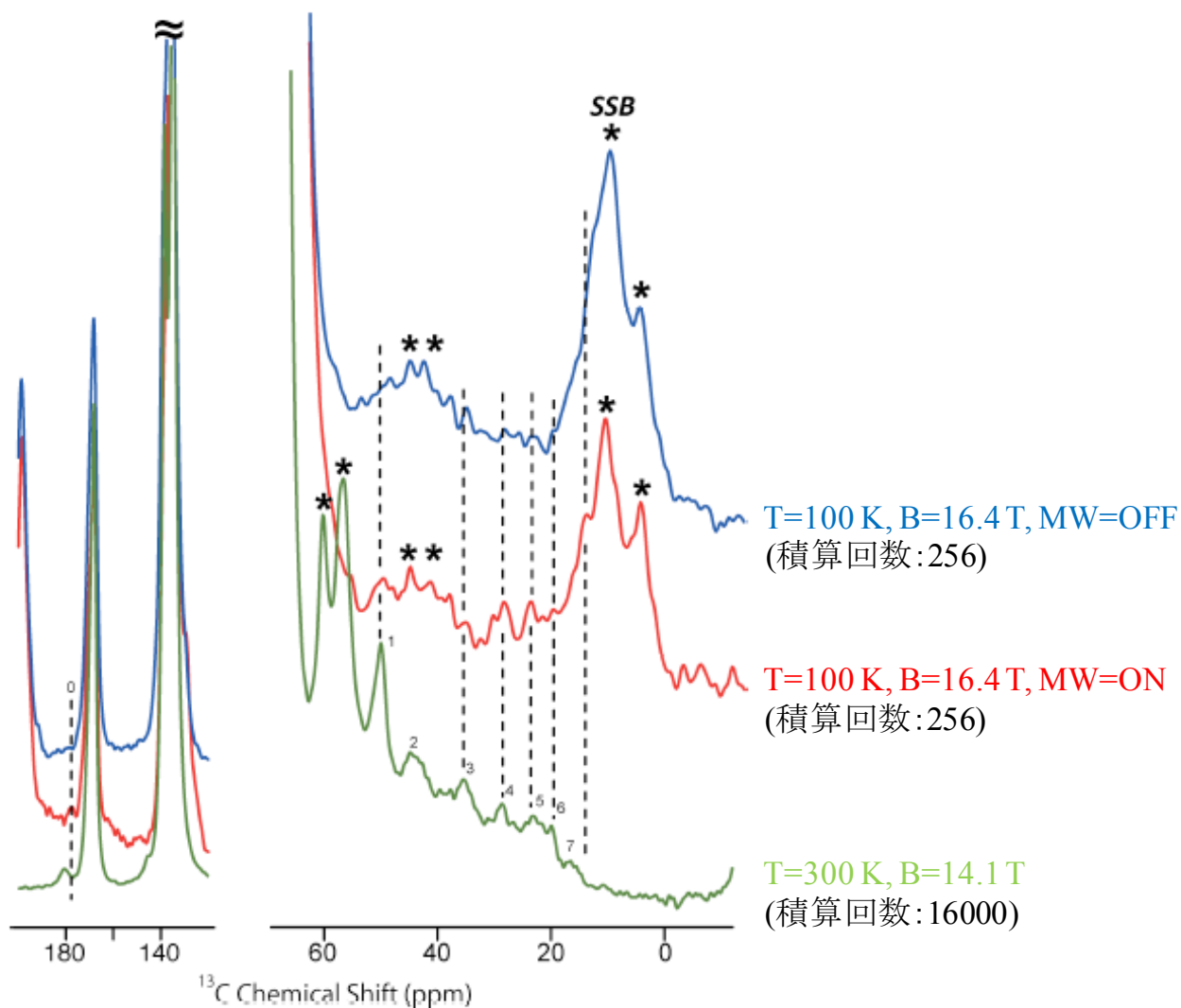


図 試料の CPMAS スペクトル (室温) と DNP-NMR スペクトルとの比較