

## ポリエチレン薄膜表面の結晶構造解析

矢可部公彦<sup>a</sup>, 酒井 敦史<sup>a</sup>, 古賀 智之<sup>b</sup>, 森田 正道<sup>b</sup>, 田中 敬二<sup>a</sup>,  
佐々木 園<sup>a</sup>, 高原 淳<sup>b</sup>, 田尻 寛男<sup>c</sup>, 坂田 修身<sup>c</sup>

<sup>a</sup>九州大学大学院・工学研究院, <sup>b</sup>九州大学・有機化学基礎研究センター,  
<sup>c</sup>高輝度光科学研究センター

### 背景

結晶性高分子材料の表面物性、例えば、接着性、耐摩耗性や生体適合性は、主に材料表面のナノメートルオーダーの層の分子鎖凝集構造と密接に関連する。結晶性高分子は、固体状態のバルク試料において、分子鎖がナノスケールで規則的に配列、集積した結晶領域と無秩序に凝集した非晶領域が複雑に混在した高次構造を有することが明らかにされている。しかしながら、その表面ナノ構造に関しては分子レベルでほとんど解明されていない。新規表面機能特性を有する結晶性高分子材料の開発においては、材料表面の結晶構造や結晶の配向性、結晶化度等に関する情報をナノスケールで明らかにし、構造制御することが必要不可欠である。本研究は、一次構造の最も単純なポリエチレン (PE) を試料に用い、その固体膜表面領域の結晶構造を視斜角入射 X 線回折 (GIXD) 法により解明することを目的とする。これらの解明は、複雑な凝集構造を有する結晶性高分子膜の表面ナノ構造評価技術を確認する点で極めて重要である。

### 実験

試料として、高密度ポリエチレン (HDPE、Hizex1300J、Mel Index = 14、添加剤なし、三井化学(株)) を用いた。約400 nm の膜厚を有するHDPE薄膜をdip-coating法によりSi基板上に製膜した。その後、HDPE薄膜を溶融させ、窒素雰囲気下、結晶化温度、 $T_c = 378$  K、383 K、388 Kおよび393 Kでそれぞれ24時間等温結晶化することでGIXD試料を調

製した。調製したHDPE薄膜の結晶構造は、面内 (in-plane) GIXD測定に基づき評価した。測定は、大型放射光施設SPring-8のBL13XUビームライン ( $\lambda = 0.12848$  nmまたは0.12804 nm) を用いて行った。X線の入射角 ( $\alpha_i$ ) が、試料の全反射臨界角 ( $\alpha_c$ ) 以下の全反射条件下では、エバネッセント波の強度は深さ方向に指数関数的に減少する。また、X線の膜表面からの侵入深さは、 $\alpha_i$ が $\alpha_c$ 前後で数 $\mu$  mから数nmに変化する。このことから、PEの $\alpha_c$ 以下および $\alpha_c$ 以上の $0.11^\circ$  および $0.20^\circ$  でX線を試料にそれぞれ入射することにより、薄膜表面領域およびバルク領域の結晶構造評価を行った。またX線により発生するオゾンによる試料の酸化を防ぐため、Heガス雰囲気下で測定を行った。

### 結果および考察

Figure 1は、 $T_c = 383$  Kで調製したHDPE薄膜の $\alpha_i = 0.11$  deg. (a)および $\alpha_i = 0.20$  deg. (b)でそれぞれ測定したin-plane GIXDプロファイルである。いずれのプロファイルにおいても斜方晶に起因するブラッグ回折およびアモルファス領域からの散乱が観測された。また、他の $T_c$ で調製した試料においても同様にこれらの回折が観測された。各プロファイルに対してGauss関数およびLorentz関数を用いて最小自乗法により波形分離し、格子定数 $a$ 、 $b$ および $c$ を算出した。その結果、 $T_c = 378$  K~393 Kにおいて、分子鎖軸方向に平行な $c$ 軸の格子定数は、薄膜表面領域、バルク領域でほぼ等しい値となったのに対し、 $a$

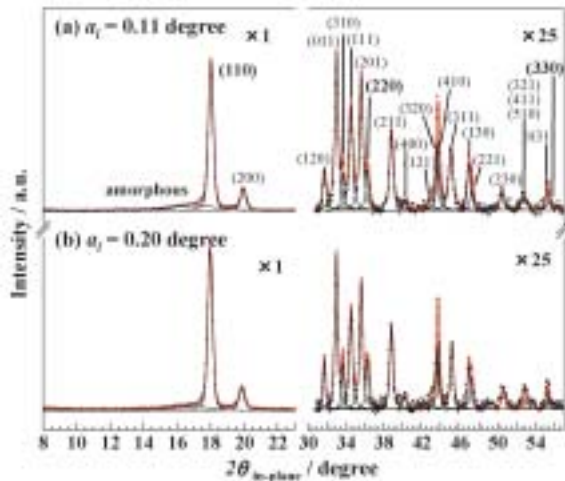


Figure 1. In-plane GIXD profiles measured at  $\alpha_i = 0.11^\circ$  (a) and  $0.20^\circ$  (b) for a HDPE film crystallized isothermally at 383 K from the melt.

および  $b$  は薄膜表面領域で小さい値を示した。これよりHDPE薄膜表面領域における結晶密度は、バルク領域のそれと比較して大きいことが明らかとなった。また、(110)、(200) 回折およびアモルファス散乱の積分強度より面内方向における見かけの結晶化度を求めたところ、バルク領域と比較して薄膜表面領域で約12%低い値を示した。これより、薄膜表面領域とバルク領域でラメラ積層様式が異なる、あるいは、膜最表面に非晶層が選択的に存在していることが示唆された。

In-plane GIXDプロファイルの高次の

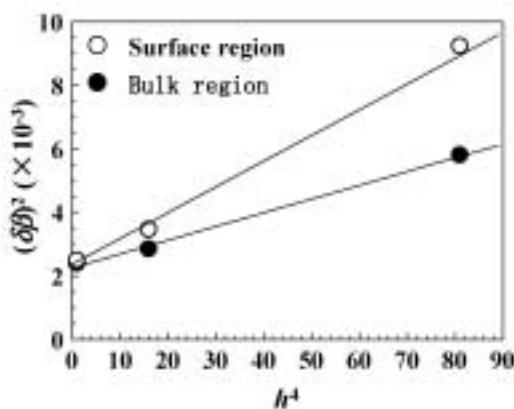


Figure 2.  $(\delta\beta)^2$  plot as a function of  $h^4$  for the (110), (220) and (330) reflections of a HDPE film crystallized isothermally at  $T_c = 383$  K from the melt.  
○ : surface region, ● : bulk region.

回折を用いて、HDPE薄膜の面内方向における結晶格子の長距離および短距離秩序性をHosemannのパラクリスタル解析<sup>1)</sup>に基づき評価した。ここで、第二種の乱れとは、結晶格子点は理想結晶の格子点になく隣接格子点間に統計的なずれがあり、長距離秩序性が全くない状態の乱れを言う。第二種の乱れを有する一次元格子におけるパラクリスタル格子因子 $Z(h)$ は次式で表される。

$$Z(h) = [1 - \exp(-4\pi^2 g^2 h^2)] / \{ [1 - \exp(-2\pi^2 g^2 h^2)]^2 + (4\sin^2 2\pi h) \exp(-2\pi^2 g^2 h^2) \} \quad (1)$$

$h$  は回折次数、 $g$  は格子長のGauss分布の標準偏差を平均の格子長、 $\bar{a}$  で割ったもので、格子のゆらぎ、つまり第二種の乱れの指標となるパラメーターである。Gauss近似による $g$  は、一連の高次の回折ピークの積分幅、 $\delta\beta$  および回折次数、 $h$  を用いて次式で表される。

$$(\delta\beta)^2 = (1/\bar{a}^2) [(1/N^2) + \pi^4 g^4 h^4] \quad (2)$$

ここで、 $N$  は格子面の数である。Figure 2 は、 $T_c = 383$  Kで調製したHDPE薄膜表面領域およびバルク領域の (110)、(220) および (330) 回折のGaussピークにおける積分幅の二乗、 $(\delta\beta)^2$ を回折次数の四乗、 $h^4$ に対してプロットしたものである。 $(\delta\beta)^2$ と $h^4$ は線形関係を示し、その一次関数を最小自乗法により求めた。式(2)から、Figure 2の勾配と切片より、面内方向における格子の乱れの指標となるパラメーター、 $g$ および(110)面の連続性を示す格子面の数、 $N$ をそれぞれ算出した。Figure 3は、HDPE薄膜表面領域およびバルク領域における $g$ および $N$ の $T_c$ 依存性である。薄膜表面領域の $g$ は、 $T_c = 378$  K~ $393$  Kにおいて $T_c$ の増加に伴い $3.02 \times 10^{-2}$ から $1.92 \times 10^{-2}$ まで減少した。バルク領域においても $T_c$ の増加に伴い減少したが、いずれの $T_c$ においても薄膜表面領域の $g$ は

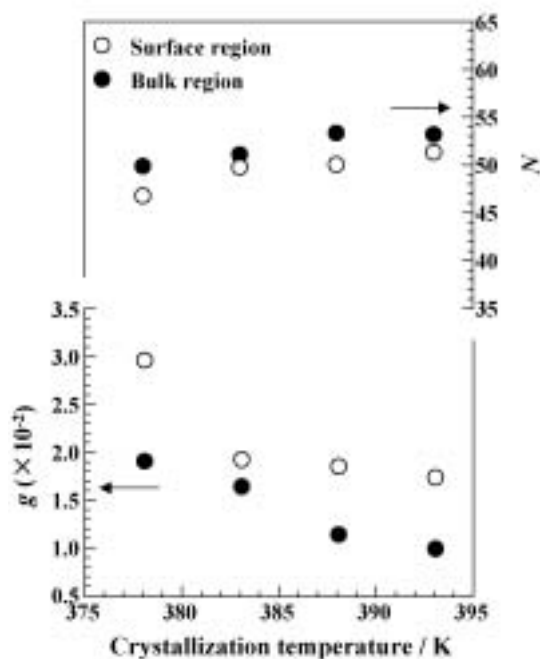


Figure 3. Isothermal temperature dependence of the  $g$  and  $N$  for HDPE thin films crystallized isothermally at  $T_c = 378$  K, 383 K, 388 K and 393 K from the melt.

○ : surface region, ● : bu region.lk

バルク領域と比較して平均で約 $0.7 \times 10^{-2}$ 高い値となった。これより、薄膜表面領域の結晶構造はバルク領域と比較して第二種の乱れが大きいことが明らかとなった。また、 $N$ の値は薄膜表面領域およびバルク領域間ではほぼ等しい値を示したことから、微結晶のサイズは薄膜表面領域およびバルク領域間でほとんど同程度であることが明らかとなった。

[1, 2]

### 今後の課題

本課題により、BL13XUにおけるGIXD測定は、結晶性高分子固体表面の数 nm の層の結晶構造評価に極めて有効であることが明らかとなった。放射光を利用することで検出可能となった高次の回折に対するパラクリスタル構造解析に基づき、結晶性高分子膜表面領域の結晶構造の詳細を解明する上で極めて有用な知見が得られた。今後は、結晶性高分子表面領域の結晶化や相転移などの構造変化を検討し、結晶性高分子の表面ナノ構造を解明

していきたい。そのためには、温度変化および時間分解GIXD測定を行う必要があるが、それらの実現に努力していきたいと考えている。

### 参考文献

- 1) P. H. Lindenmeyer and R. Hosemann, *J. Appl. Phys.*, **34**, 42 (1963).

### 学会発表

- [1] S. Sasaki, H. Yakabe, O. Sakata, A. Takahara and T. Kajiyama, *IUPAC Polymer Conference* (2002).
- [2] 佐々木園、矢可部公彦、坂田修身、高原淳、梶山千里、第16回日本放射光学学会合同シンポジウム (2003).