プラスチック成形品の高次構造解析(11)

— 表面・界面構造解析 —

西 野 孝*

1. はじめに

高分子の成形品が気体（一般には空気，厳密には真空）と接していれば，そこは表面と呼ばれる．一方，気体以外の液体，固体と接しているところには必ず界面が形成される．異種素材を組み合わせる複合材料，ブレンド物において界面の存在は不可避であり，界面での接着性，残留応力は複合材料全体の物性を支配する．また，表面・界面は，接着，剥離，生体適合性，撥水・撥油性，美観，印刷性，防汚性，耐薬品性，潤滑性，防曇性などと密接に関連している．成形品表面はバルクとは異なった独特な構造・物性を有することが知られている．これらは，バルクでは分子鎖が同種分子に取り囲まれているのに対して，表面・界面では異種分子に接していることに基づいている．さらに，バルクの特性を保持したまま，表面のみを目的に合致させるための表面修飾も数多く試みられている¹⁾．本講座では，高分子成形品の表面・界面構造の解析手段について概説した後，最近のトピックスについてふれてみたい．

2. 表面・界面の機器分析—化学分析—

高分子成形品への適用という観点からは，1) X線光電子分光法 (ESCA または XPS)^{2)~4)}，2) 二次イオン質量分析 (SIMS)⁵⁾，3) フーリエ変換赤外分光法 (FTIR-ATR あるいは反射吸収法 (RAS))⁶⁾ が汎用される御三家である．これらの分析手段によって，表面の元素・官能基の定性・定量が可能となる．測定原理の詳細は成書に譲り，適用例は関連の雑誌（たとえば専門誌としては *Langmuir*, *J. Colloid and Interface Science*, *International J. Adhesion & Adhesives* 等，邦文では接着学会誌，表面等）の毎号のいずれかの論文に必ず掲載されている．これらの分析は表面に関して有用な知見をもたらすが，解析にあたっては，各分析によって何を，いかほどの深さまで測定したことになるかに留意すべきである．たとえば，FTIR-ATR は一般に表面からサブミクロン～数ミクロンまでの深さの情報を与える．つまり，多くの表面分析法は，表面からある程度の深さまでの表面“層”分析であることが多い．したがって，目的に応じて分析手段を使い分ける必要がある．一方，表面一

分子層の情報が得られる手段として，古典的ながら接触角測定を挙げることができる⁷⁾．特別な装置は必要なく，簡単には表面に水滴を垂らして，図1に示したように水のはじかれ具合を観察すればよいことから，現場での分析には最も適している．ただし，接触角は表面の荒れ性の影響を受けるため，もう少し詳細な評価に際しては前進接触角と後退接触角を測定する「動的接触角」を採用する必要がある⁸⁾．

3. 走査型プローブ顕微鏡

上述の手法が表面の物性，化学的な性状についての知見を与えるのに対して，表面・界面の形態観察の観点からは光学顕微鏡，さらには電子顕微鏡観察 (SEM, TEM) が用いられてきた．最近ではこれらに加えて，走査型プローブ顕微鏡 (SPM) が普及してきた⁹⁾．

図2には，SPMの動作原理を示した．カンチレバーの先端の針と材料表面の相互作用を検出する．この際，針ま

図1 高密度ポリエチレン上の水滴と接触角 θ

図2 走査型プローブ顕微鏡の動作原理

* Nishino, Takashi
神戸大学工学部応用化学科
神戸市灘区六甲台町1 (〒657-8501)
2001. 1. 19 受理

図3 アイソタクチック・ポリプロピレン球晶のAFM像

たは試料をピエゾ素子で微小移動させながら、相互作用の変化をカンチレバーのたわみとして、レーザー光を用いて光てこ方式で観察することにより、表面性状を観察することができる。相互作用として、磁気力、電気力、電気化学、摩擦力等が考えられており、また、針で表面を叩いた際の応答から粘弾性顕微鏡¹⁰⁾、針をプローブとすることで微小領域の熱分析¹¹⁾も行われている。さらに、針先を修飾することで、特定の官能基とのみ相互作用させ、表面での官能基のマッピングも行われている¹²⁾。相互作用として Binnig らによって最も初期に採用されたのはトンネル電流であり、この原理に基づく顕微鏡を走査型トンネル顕微鏡 (STM) と称するが¹³⁾、多くの高分子は絶縁体であるため、一般には原子間力をモニターすることで原子間力顕微鏡 (AFM) が最も多く用いられる。

図3には、一例としてAFMを用いて観察したアイソタクチック・ポリプロピレンの球晶像を示した¹⁴⁾。AFMは観察にあたって特殊な前処理を必要とせず、非破壊、空气中で3次元の原子レベルでの高い空間分解能の像を簡便に得られることが爆発的な普及の要因である。図の例では、特にZ軸(表面に対して垂直)方向の高い分解能が強調されており、ラメラのねじれや、球晶界面が明瞭に観察されている。

XY方向の高い分解能を示す典型的な例として、図4には、 $C_{20}F_{42}$ 蒸着膜表面のAFM像を示した¹⁵⁾。図中、ドット状の像は分子末端の CF_3 基を示しており、これらが六方細密充てんの様式で規則的に配列している様相が観察される(本稿の目的からすると余談ながら、この表面について接触角を測定し、表面自由エネルギーを測定したところ、 6.7 mJ/m^2 の値を得た。この値は、金属・セラミックをはじめ、あらゆる固体の表面自由エネルギーとして最小の値である)。

さて、高分子固体は軟らかいことから、成形時、あるいはその後のハンドリングの際に表面に微細なキズがつくことが多い。また、磁気テープ用ベースフィルムではヘッドとの摩擦軽減のため、あえて表面に人為的な凹凸が作られている。これらの検出にはAFMが適している。

図5には、市販ポリエチレンテレフタレートフィルム表

図4 $C_{20}F_{42}$ 蒸着膜のAFM像

面のAFM像を示した¹⁶⁾。図の例ではXY方向の倍率は必ずしも高くないが、Z軸方向に拡大することで、SEMでは観察し難い表面の形態が明瞭に現れている。次にこのフィルムに応力を付加した際、図中の破線に沿った凹凸プロフィールの変化を図6に示した。凹凸プロフィールが応力方向に引き伸ばされて行く様相が観察される。図の▼の間の距離の変化から表面ひずみ量を評価することができた。その結果、60 MPaの応力によりミクロにも表面は3.2%ひずみ、さらに130 MPaでは22.2%ひずむことが明らかになった。一方、応力と垂直方向について同様のプロフィールを描くと、垂直方向には収縮することを見出した。

図7には、このようにして得られた表面の応力-ひずみ曲線を○で、また、同時に測定したバルクの結果を●で示した。マクロな応力-ひずみ曲線とAFMで得られたミクロな曲線は互いに一致しており、フィルムの変形がアフィン変形で記述できることが明らかである。一方、この手法を用いれば、成形品表面で相分離やスキン層が形成されたり、局所的な不均一変形が生じた場合には、ミクロとマクロな応力-ひずみ曲線は一致せず、力学物性の観点から表面の不均一性、応力集中状態を観察することが可能になる。さて、応力方向とそれとは直角方向のひずみの比から、見掛けのポアソン比が定義され、得られた結果を図中●で示した。ポアソン比は材料設計上非常に重要な物性値である。

図5 ポリエチレンテレフタレートフィルムのAFM像

図6 応力下でのAFM凹凸プロフィール変化

たとえば、複合材料の補強を考える上では必ず考慮しなければならない物性値であるにもかかわらず、ヤング率等に比較して実測された例は少なく、多くのプラスチックに対して0.3程度の値が仮定されている¹⁷⁾。本来、ポアソン比は等方性材料の変形初期に対して定義されるため、図の例では「見掛け」の値としているが、今後の詳細な検討が望まれる。特に、繊維材料は直径が小さいことを特徴とするため、ポアソン比の実測が困難とされてきた。しかしながら、AFMを用いてミクロに観察することにより、この困難は克服されることが期待できる¹⁸⁾。

4. 微小角入射 X 線回折

解析の手法として X 線回折を用いれば構造の直接決定が可能であり、それ以外にも結晶配向、結晶サイズなどの情報を得る上で極めて有効である。この際、X 線回折法はむしろ表面構造に煩わされないことを特長とするバルクの分析手段と従来は考えられてきた¹⁹⁾。これは、図 8 (a) に示したように、一般的な広角 X 線回折の光学系では入射 X 線がバルクにまで達し、深さ方向に平均化された情報を与えることに基づいている。特に軽元素からなる通常の高分子では X 線の吸収係数が小さいことから、この現象は顕著となる。

一方、図 8 (b) に示したように、X 線の入射角度 α を小さくすると、吸収が少ないとはいえ X 線は徐々に減衰し、

図7 表面とバルクの応力-ひずみ曲線と見掛けのポアソン比

回折を表面近傍に限定できる。すなわち、X 線の物質内部への侵入深さを制御することで、表面近傍層の情報が得られる。さらに入射角を小さくすると、X 線の屈折率が 1 よりもわずかに小さいことから、ある臨界角 α_c 以下では X 線はついには全反射するようになる (図 8 (c))。この際、X 線はわずかに表面から染み込むエバネッセント波になる。この場合の X 線回折を特に、視斜角入射 X 線回折と言う²⁰⁾。

図 9 には、入射角度 α と X 線の侵入深さの関係を示した。ここでは侵入深さを X 線の強度が $1/e$ になる深さと定義している。図ではアイソタクチック・ポリプロピレン (i.t.PP) の例を示したが、CuK α 線に対して臨界角 α_c は 0.14° となり、この角度を挟んで侵入深さが大きく変化している。 $\alpha = 0.05^\circ$ では、理論上は表面から約 $50 \text{ \AA}$ までの深さの情報が得られることになる。一方、入射角が臨界角を越えると X 線の侵入深さは急激に大きくなり、材料による吸収で規定されるようになる結果、 $\alpha = 0.2^\circ$ では約 $10 \mu\text{m}$ 侵入する。このことから、 α の値を変化させて測定

a) 一般的な広角X線回折の光学系 (反射法; $2\theta-\theta$)

b) 微小角入射X線回折

c) 視斜角入射X線回折

図8 X線回折の光学系の比較, a) 一般的な広角X線回折, b) 微小角入射X線回折, c) 視斜角入射X線回折

図9 X線の入射角 α と浸入深さの関係 (アイソタクチック・ポリプロピレンの場合)

すれば、構造の深さ方向への解析が可能になる。

図10には、溶融状態から急冷した後、150℃で10分間熱処理した *it.* PP フィルムの回折プロフィールをバルクと表面 ($\alpha = 0.05^\circ$) について示した²¹⁾。 *it.* PP にはさまざまな結晶多型の存在が知られているが、各々図中に示したように、この試料は α 型結晶で指数付けすることができた。プロフィール全体について観るとバルクに比較して表面の

図10 アイソタクチック・ポリプロピレンフィルムのバルクと表面からの回折プロフィール

図11 バルクと表面についてのアイソタクチック・ポリプロピレンフィルムのX線結晶化度

方が散漫である。そこで、便宜上 Weidinger, Hermans らの方法²²⁾を適用することによりX線結晶化度を求め、急冷後の熱処理温度 (熱処理時間=10分間) に対してプロットすると図11の結果が得られた。熱処理温度の上昇に伴い、バルク、表面ともに結晶化度は上昇するが、いずれの熱処理温度においてもバルクに比較して、表面では結晶化度が低く見積もられている。このことは、表面では結晶化が抑制されていることを示している。さて、表面層の結晶化度が低いとすると、この原因はどこにあるのだろうか。高分子材料表面の結晶化度が低くなることは、計算機シミュレーションによって示されており²³⁾、また、高分子ブレンドにおいて、結晶化度の低い成分が表面に偏在することが報告されている²⁴⁾。またその理由としては結晶化度の低い成分、あるいは欠陥としての分子末端や精製で除去しきれなかった不純物が表面に偏在しているためと考えられる。表面自由エネルギーを最小にするため不純物、汚染は表面に局在化し、あるいは分子末端などの欠陥が多くなり、結晶化度を低下させることが考えられる。また、表面では結晶化のドライビングフォースが小さくなっていることも考えられる。

同じポリ- α -オレフィンであるアイソタクチックポリブテン-1 (*it.* PB-1) には結晶多型が存在し、溶融状態から急冷して得られるII型結晶 (11/3らせん) は室温でI型

結晶 (3/1 らせん) へと転移することが知られている^{25), 26)}. この転移はマクロな形状、物性変化にも影響することから、材料としての経時安定性を検討する上で重要である。そこで、微小角入射 X 線回折法と広角 X 線回折法を併用することにより、表面とバルクでの結晶転移速度の相違を検討した。

図 12 には、*it.* PB-1 フィルムのバルクと表面 ($\alpha=0.05^\circ$) の回折プロファイルの急冷直後から 12 時間後までの経時変化を示した²⁷⁾。時間とともに II 型が減少し I 型が生成していることがわかる。これについてバルクと表面とを比較すると、表面で I 型への転移がより速やかに生じていることが明らかである。これは赤外線吸収スペクトル法を用いた研究結果²⁸⁾と対応しているが、X 線的にはより表面の情報が得られているものと考えられる。

図 13 には、*it.* PB-1 の II 型から I 型への相対結晶転移速度の温度依存性を示した。20~22℃ で II 型→I 型への転移が最高速度を示す中、バルクに比較して表面での転移が 2 倍以上速くなっている。このことは *it.* PP の例で示したように、*it.* PB-1 においても結晶転移の際の分子鎖のモビリティが表面で高いことに対応している。

ここで紹介した X 線回折の手法では、他の表面分析手

段では得ることのできない物理的な構造に関する情報が得られることから、諸現象、たとえば配向、吸湿、化学処理、硬化等が表面でどのように生じるか、また、吸着、蒸着、偏析、ラミネート、ブレンド、コーティングに関する知見を得ることができるものと期待して、現在さまざまな系への検討を進めている²⁹⁾。今後さらに、X 線の発生源としてもシンクロトロン放射光の利用、検出器として PSPC、SSD、イメージングプレートの利用によってより精密なデータ、時分割測定、*in situ* 測定が可能となる。

5. おわりに

はじめにも述べたように表面はバルクとは異なった構造・性質を有している。したがって、表面を知るにはさまざまな手法を組み合わせたアプローチにより解析を進める必要がある。ここでは、限られた例しか紹介できなかったが、近年の半導体産業の発展に伴って、表面の機器分析手段も飛躍的に進歩している³⁰⁾。高分子は主に軽元素から構成され、測定時の損傷が激しく、金属材料ほど構造の規則性が高くないといった制限がある。それでも最近では、上述以外にも表面間力測定 (SFA)³¹⁾、X 線・中性子反射率測定³²⁾、近接場顕微鏡 (SNOM)³³⁾、ラザフォード後方散乱³⁴⁾、さらに電子顕微鏡に付属して、電子線エネルギー損失分光分析 (EELS)³⁵⁾、電子線マイクロ分析 (EPMA)³⁶⁾ などが高分子系に適用されてきた。ただし未だバルクに比較して、表面について得られた知見は乏しい。たとえば、ガラス転移点 (T_g) はバルクについて詳細な検討がなされてきたが、高分子表面については、バルクに比較して、はたして表面の T_g は高いのか低いのか、あるいは変化がないのかが現在の論争の中心であり、相矛盾した結果が報告されている³⁷⁾。さらに、表面に比較して、界面についてはより一層知見の集積が乏しい。われわれも複合材料の力学補強性に関する界面の役割³⁸⁾や積層界面の構造解析³⁹⁾について X 線回折を用いて検討を進めている。今後、数多の新しい分析手段を如何に高分子系に適用し、如何に新しい知見を得ることができるかが重要になっている。本稿が成形品の表面を理解する上で一助となれば幸いである。

参 考 文 献

- 1) 中前勝彦：高分子表面の基礎と応用(上)，筏 義人編，第 10 章，(1986) 化学同人
- 2) 岩田博夫，松田武久：高分子表面の基礎と応用 (上)，第 4 章，(1986) 化学同人
- 3) 木村克美編，化学総説 No. 16，電子分光，日本化学会，(1977) 学会出版センター
- 4) Beamson, G. and Briggs, D.: *High Resolution XPS of Organic Polymers*, (1992) J.Wiley & Sons
- 5) 黒崎和夫：新版 高分子分析ハンドブック，日本分析化学会，302 (1995)，紀伊国屋書店
- 6) 錦田晃一，岩本令吉：赤外法による材料分析，(1988) 講談社
- 7) 角谷賢二，泰井俊明，中前勝彦，松本恒隆：日本接着協会誌，18, 345 (1982)
- 8) 西野 孝：実用プラスチック辞典，第 2 編第 2 章，日刊工業新聞，印刷中

図 12 アイソタクチック・ポリブテン-1 のバルクと表面からの回折プロファイルの経時変化

図 13 アイソタクチック・ポリブテン-1 の相対結晶転移速度の温度依存性

- 9) Magonov, S.N. and Whangbo, M. -H. : *Surface Analysis with STM and AFM*, (1996) VCH
- 10) 高原 淳, 田中敬二, 梶山千里 : 日本接着学会誌, **36**, 513 (2000)
- 11) 浦山憲雄, 99-3 高分子表面研究会, 高分子学会, 要旨集, 16 (1999)
- 12) 中川 徹, 触媒, **36**, 628 (1997)
- 13) Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, Ch. and Weibel, E. : *Phys.Rev. Lett.*, **49**, 57 (1982)
- 14) 西野 孝, 松元孝行, 小寺 賢, 中前勝彦, 未発表
- 15) Nishino, T., Meguro, M., Nakamae, K., Matsushita, M. and Ueda, Y. : *Langmuir*, **15**, 4321 (1999).
- 16) Nishino, T., Nozawa, A., Kotera, M. and Nakamae, K. : *Rev. Sci.Instrum.*, **71**, 2094 (2000)
- 17) Nielsen, L. E., 小野木重治訳 : 高分子と複合材料の力学的性質, (1976) 化学同人
- 18) 西野 孝, 野澤亜紀子, 小寺 賢, 中前勝彦 : *Polym. Prepr. Jpn.*, **49**, 472 (2000)
- 19) Kakudo, M. and Kasai, N. : *X-ray Diffraction by Polymers*, (1972) Kodansha Sci.
- 20) Marra, W. C. Eisenberger, P. and Cho, A.Y. : *J. Appl. Phys.*, **50**, 6927 (1979), 荒木宏祐 : 表面技術, **41**, 370 (1990), 目時直人 : 応用物理, **64**, 1244 (1995).
- 21) Nishino, T., Matsuo, T. and Nakamae, K. : *Polym.Eng. Sci.*, **40**, 336 (2000)
- 22) Weidinger, A., and Hermans, P.H. : *Makromol.Chem.*, **50**, 98 (1961).
- 23) Aabloo, A. and Thomas, J. : *Comp. and Theor. Polymer Science*, **7**, 47 (1997).
- 24) Brant, P., Karim, A., Douglas, J. F. and Bates, F. S. : *Macromolecules*, **29**, 5628 (1996).
- 25) Natta, G., Corradini, P. and Bassi, I. W. : *Nuovo Ciment Suppl.*, **15**, 52 (1960).
- 26) Danusso, F. and Gianotti G. : *Makromol.Chem.*, **61**, 139 (1963).
- 27) 西野 孝, 中野真人, 松元孝行, 中前勝彦, 高分子学会予稿集, **47**, 4179 (1998).
- 28) Luongo, J. P. and Salovey, R. : *J. Polym. Sci., Part A-2*, **4**, 997 (1966).
- 29) 西野 孝, 中前勝彦 : 高分子加工, **46**, 336 (2000)
- 30) 日本表面科学会編 : 表面分析図鑑 (1994) 共立出版
- 31) Israelachvili, J.N., 近藤 保, 大島広之訳 : 分子間力と表面力, (1996) 朝倉書店
- 32) 松岡秀樹, 山岡仁史 : 高分子, **42**, 984 (1993).
- 33) Narita, Y., Tadokoro, T., Ikeda, T. and Siki, T. : *Appl. Spectrosc.*, **52**, 1141 (1998)
- 34) Green, P.F., Palmstrom, C.J., Mayer, J.W. and Kramer, E.J. : *Macromolecules*, **18**, 501 (1985), Stinson, R.M. and Obendorf, S.K. : *J.Appl.Polym.Sci.*, **62**, 2121 (1996).
- 35) He, L. -L., Akashi, M. and Horiuchi, S. : *Microsc.Res. Techniq.*, **40**, 243 (1998)
- 36) 副島啓義 : 高分子表面の基礎と応用 (上), 第7章, (1986) 化学同人
- 37) 梶山千里, 田中敬二, 高原 淳 : 高分子, **49**, 792 (2000)
- 38) 西野 孝, 平山道夫, 山田裕也, 広兼大介, 中前勝彦 : 最新の複合材料界面研究 '99, O-4-1 (1999)
- 39) 西野 孝, 中野真人, 中前勝彦 : *Polym.Prepr.Jpn.*, **48**, 3619 (1999)