Kobe University Repository : Kernel

PDF issue: 2025-12-05

結晶性高分子固体表面・界面の構造と物性

西野, 孝

(Citation)
神戸大学大学院工学研究科・システム情報学研究科紀要,7:26-28

(Issue Date)
2015

(Resource Type)
departmental bulletin paper

(Version)
Version of Record

(URL)
https://hdl.handle.net/20.500.14094/81009318

神戸大学大学院工学研究科・システム情報学研究科紀要　第 7 号　26～28 頁　2015 年
doi:10.5047/gseku.j.2015.002

【研究紹介】

結晶性高分子固体表面・界面の構造と物性

西野　孝 [1*]

[1] 工学研究科応用化学専攻

（受付:February 6, 2016　受理:February 8, 2016　公開:March 9, 2016）

キーワード：　結晶性高分子，表面，界面，接着，X 線回折

1. 緒　　言

高分子の広範な利用展開を反映して，接着，剥離，撥水などの現象を通して，接着，塗装，印刷から，繊維，フィルム，複合材料，電池，分離材料，表示，センサーなどの光学材料に至るまで，いずれの分野においても高分子材料の表面・界面は中心的な課題として取り上げられ，各分野における表面問題がそのまま「最新の表面制御技術」としてクローズアップされている [1)]。昨今では自動車の軽量化にあたって熱可塑性樹脂と金属などの異種素材間の接着は重要な要素技術として注目されている。この際，結晶性高分子として，全プラスチックの生産量の半分を占めるアイソタクチックポリプロピレン(*it*.PP)やポリエチレン(PE)は，軽量，高コスト・パーフォマンスの観点からしばしば取り上げられるが，難接着性の課題を克服する必要がある。また，ポリイミド(PI)等も耐溶剤性，耐熱性など各々の優れた特長を生かして多方面への展開が図られている中，これら結晶性高分子の表面，界面の構造と物性を知ることが重要となる。

本稿では，平成 26 年度高分子学会賞を頂戴した内容について，微小角入射 X 線回折をはじめとする，原理を異にする最新測定法を適用し，多彩な複合観点からの解析によって，結晶性高分子固体の表面ならびに界面の構造と物性の解析，構造―物性相関の解明に取り組んできた結果を紹介する。

2. 高分子表面構造と低自由エネルギー化

材料表面の低自由エネルギー化にはフッ素原子の導入が有効である。

図 1 には，パーフルオロエイコサン($CF_3(CF_2)_{18}CF_3$)を蒸着することで得られた，トリフルオロメチル基が最密充てんした表面の原子間力顕微鏡（AFM）像を示した [2)]。この表面は，常温・固体状態のあらゆる物質として最低の表面自由エネルギー(γ:6.7mJ/m^2)を与えた。このことはまた，表面の化学的な撥水化を試みた場合，水との接触角として 119°が最大であることを意味し，撥水化する節の指標値となる。

図 2 には，パーフルオロエイコサン蒸着膜における分子軸の配向分布曲線と表面構造の模式図を示した。図中横軸が ZERO の位置は分子鎖が基板に対して垂直に立っていることを意味している。γ =6.7 mJ/m^2 を示した表面では高度に分子が立っており，最表面に-CF_3 が露出している。それに対して，試料作製条件を少し変えると，曲線のピークがスプリットした。このことは配向に分布が生じ，表面構造に揺らぎが存在することを意味している。この際，γ = 9.1 mJ/m^2 に上昇した。このことは，表面構

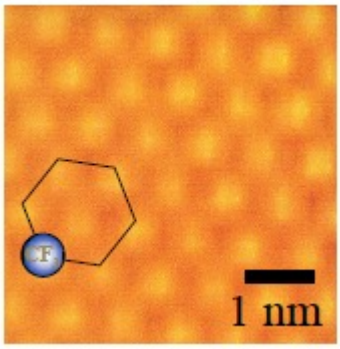


Fig.1　-CF_3 hexagonal closest packed surface.

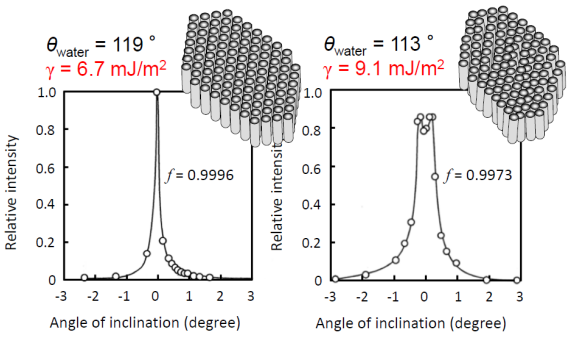
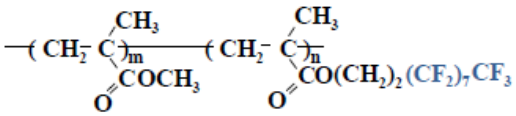


Fig. 2　Distribution of X-ray diffraction intensity along the Debye-Scherrer ring of perfluoroeicosane vapor deposited thin films. Schematic surface structure was also superimposed.

造のわずかな差異が物性にも大きく影響することを示しており，表面の構造制御の重要性を意味する。

図 1,2 はモデル的にオリゴまーを対象としたが，次に高分子表面での構造制御と物性との相関について紹介する。

図 3 には，メタクリル骨格にパーフルオロ側鎖を導入したブロック共重合体（上図）およびランダム共重合体（下図）の表面構造の模式図と表面自由エネルギーを



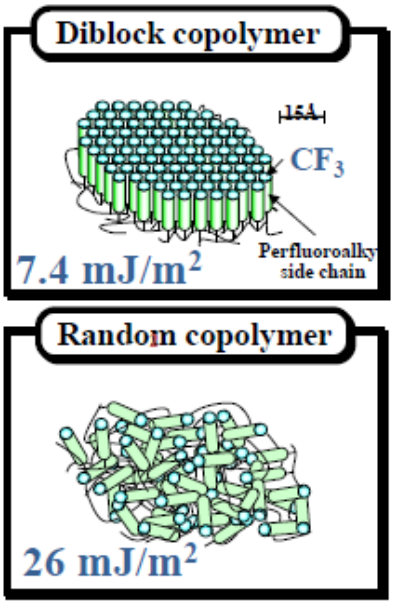


Fig. 3　Surface structure of methacrylate copolymers with perfluoro side chains.

示した [3]。同じ含フッ素量(17 mol%)であっても，ランダム共重合に比較して，モノマー配列を制御したブロック共重合体では側鎖の結晶化が促進され，低 γ 値を与えることを見出した。これらはいずれも表面構造を的確に解析し，表面構造を制御することが物性の発現に重要であることを示している。

3.　結晶性高分子表面の構造と物性

図 4 には，融体から急冷し，100℃,10min 熱処理を施した *it*.PP のバルクおよび表面のＸ線回折プロファイルを示した [4]。*it*.PP は α 型として結晶化するが，全体として表面のプロファイルが散漫である。このことは，バルクに比較して 表面の結晶化度が低く，微結晶サイズが小さく乱れた構造を有していることに対応した。高分子表面と接着の関わりにおいて，従来「Weak Boundary Layer(WBL)」説が唱えられてきた。これは接着破壊が必

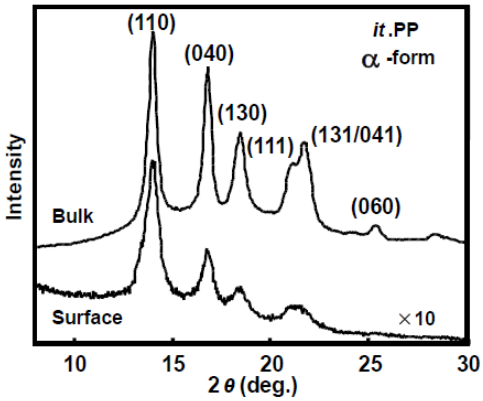


Fig. 4　Wide angle X-ray diffraction profile (Bulk) and grazing incidence X-ray diffraction profile (Surface) of *isotactic* polypropylene annealed at 100℃ for 10 min. after quenching.

ずしも界面で生じるのではなく，材料表面に脆弱な層が形成され，そこが破壊の起点となることで全体の接着破壊へと進展するとする説である。この点に関して，図 4 で示したように高分子表面が乱れた構造を有することはそのまま WBL を示している。また，回折ピーク位置のシフトから，溶融急冷 *it*.PP 表面では圧縮の応力が残留し，熱処理により応力が緩和し，結晶が緻密していく様相を明らかにした。結晶性高分子の表面については，*it*.PP 以外にもアイソタクチックポリブテン-1 のⅡ型⇒Ⅰ型への結晶転移が表面で加速されることなどを見出している。また，同手法はポリイミド，ポリビニルアルコール，ポリ乳酸，さらにセルロース薄膜，ポリチオフェン薄膜等にも適用した [5]。

4.　結晶性高分子界面の構造と物性

放射光施設である SPring-8 BL24XU からのサブミクロンに集光したビームを切り出した界面に照射すると，構造情報を高い空間分解能で得ることができる。

図 5 には，　PE と *it*.PP の界面領域にマイクロビームを照射した際に得られたＸ線回折プロファイルを示した。

まず，明らかに PE 側に相当する a に照射したところ，PE 由来の回折ピークが得られた。さらに照射位置を *it*.PP 側に移動させると，PE に加えて，*it*.PP のピークが出現し，

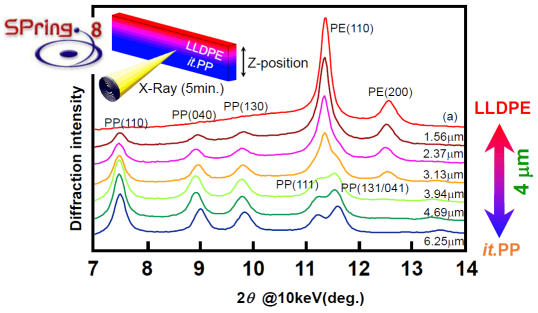


Fig. 5 Interfacial thickness and adhesion strength of as-quenched and annealed LLDPE/D-PE laminate.

数 μm に亘って回折ピークの共存領域が存在した。この領域は熱処理により薄化し，接着強度は減少した [6]。一方，射出成形の節の weld line 等として出現する同種高分子の間で形成される界面については，分光法としてのナノラマン散乱，走査型プローブ顕微鏡としての走査型サーマルプローブ顕微鏡(SThM)の逸早い導入を行い，加えて原子間力顕微鏡，走査型電子顕微鏡などを駆使することで解析を行った [7]。

図 6 には，線状低密度 PE(LLDPE)と重水素化 PE(D-PE)のラミネート試料の急冷物，熱処理物について，SThM，ナノラマン散乱を用いて評価した界面厚みと 90°剥離強度を示した。いずれの手法でも LLDPE/D-PE 界面は μm のオーダで観察され，厚みと接着強度が対応した。このことは接着の観点からは界面は２次元の面としてではなく，厚みを持つ層としての解析が必要であることが示された。

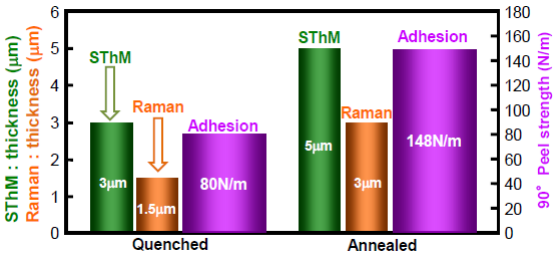


Fig. 6 Interfacial thickness and adhesion strength of as-quenched and annealed LLDPE/D-PE laminate.

5. おわりに

図 7 には，結晶性高分子固体の表面・界面の構造と物性解析へのわれわれの取り組みを示した。

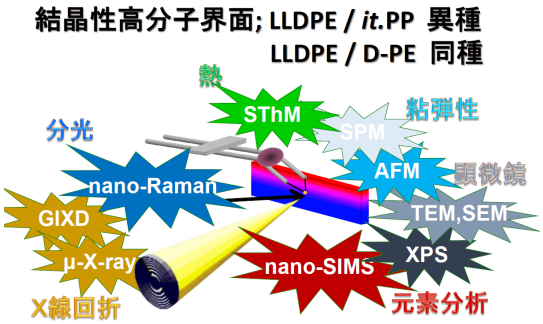


Fig.7 Various instrumental analyses of crystalline polymer interfaces.

各種Ｘ線回折法に加えて，分光法としてのナノラマン散乱，走査型プローブ顕微鏡としての走査型サーマルプローブ顕微鏡を逸早く取り上げた結果を紹介した。加えて，各種電子顕微鏡，ナノ SIMS など，高空間分解能を有し，観点・原理を異にする表面・界面の複合解析の重要性を指摘した。さらに，構造解析に留まらず，結晶性高分子固体表面の接着，表面弾性率など各種物性との相関を明らかにした [8]。今後とも表面・界面の各種課題の解明を通して，高機能化，高性能化に取り組んでいく所存である。

最後になりましたが，本研究を遂行するにあたりご指導いただいた神戸大学名誉教授　中前勝彦先生，大久保政芳先生，故松本恒隆先生に御礼申し上げます。また，実際に実験に従事してもらった神戸大学大学院工学研究科応用化学専攻高分子制御化学研究グループの卒業生，諸兄諸姉に感謝申し上げます。

文　献

1)西野　孝，高性能高分子材料, “化学便覧　応用化学編” 第 7 版,丸善,1194 (‘14)
2) *Langmuir*, **15**, 4321 (‘99)
3) *J.Colloid Interface Sci.*, **279**, 364 (‘04), **283**, 533 (‘05), *Langmuir*, **21**, 2614 (‘05)
4) *Polym. Eng. Sci.*, **40**, 336 (‘00)
5) *Langmuir*, **25**, 7675 (‘09), *Polymer*, **54**, 2435 (‘13)
6) *Composite Interfaces*, **14**, 63 (‘07)
7) *Thermochimica Acta*, **531**, 1 (‘12), *Polymer*, **53**, 1966 (’12)
8) *Rev.Sci.Instruments*, **71**, 2094 (‘00), *Composite A*, **40**, 232 (‘09), *Polymer*, **50**, 3245 (‘09), *J.Macromol. Sci.Part B, -Phys.* **52**, 1861 (‘13).