

視斜角入射 X 線回折法による高分子相界面の構造評価

三井化学分析センター¹、九州大学先導物質化学研究所²

中原 重樹¹、高原 淳²

高分子材料は異なる種類を貼り合わせるによりガスバリア、光反射率などの単独では有しない機能を発現する。界面の形成には高分子の結晶状態や界面に於ける反応点の数などが深く関わっておりこれららを評価することは製品設計上重要である。筆者らはポリオレフィン PE と EVOH 積層膜の界面を対象に視斜角入射 X 線回折 (GIXD) によって構造解析する検討を行った。SPring-8 BL13XU の回折計 ATX-GSOR にて In-Plane 全反射条件及び Out of Plane X 線入射角 0.1~1.5deg で回折プロファイルを測定し界面に於ける間隔、結晶化度などの情報を得た。

背景と研究目的： 高分子積層膜の界面には成形加工時の熱や応力による歪が残留していることや、異種高分子成分の相互拡散による界面層が形成されていることが考えられる。この界面を評価する方法として TEM や SFM などを用いた測定が適用されるが、結晶構造に関する情報を得ることは出来なかった。また、室内の回折系による GIXD 法では感度が低いため S/N 比の高い良質な回折プロファイルが得られない。そこで SPring-8 BL13XU に於いて In-Plane 及び Out of Plane 測定を行い界面に於ける間隔、結晶化度などの情報を得るための検討を行った。

実験： 実験は BL13XU の回折計 ATX-GSOR にて

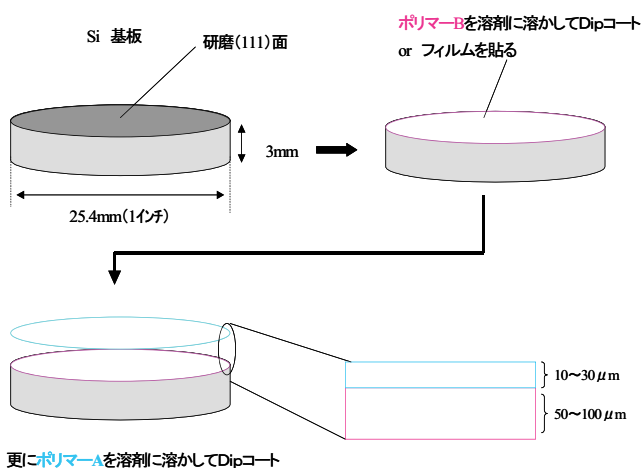
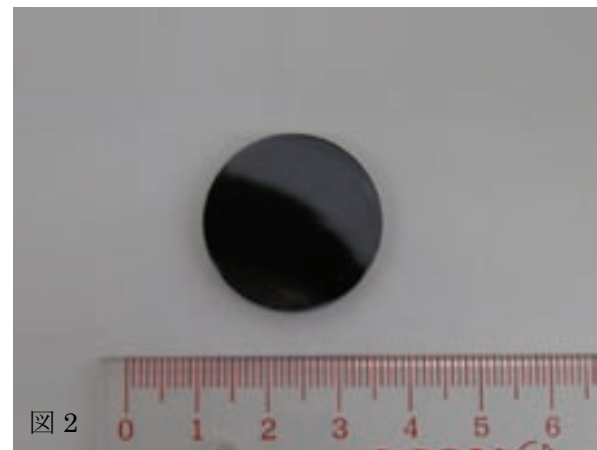


図 1 ポリマーA : polyethylene
ポリマーB : ethylenevinylalcohol copolymer

In-Plane全反射条件及びOut of Plane X線入射角0.1~1.5deg で回折プロファイルを測定し

界面に於ける間隔、結晶化度などの情報を得た。図1に試料の作成方法を示す。研磨したSiの(111)上にEVOHフィルムを熱圧着し、その上からPEをXylene溶液からDippingして積層体を作成した。更に380Kでアニールすることにより結晶化を促進した。図2にSi上に測定に用いた試料を示す。



結果、および、考察： 図 3 に PE 単層からの In-Plane 全反射回折プロファイルを示す。(110)、(200) 及び Amorphous ピークが観測されている。このプロファイルを基にして界面からのプロファイルを Guss-Lorenz 関数で数値解析した。同様に EVOH 単層からも In-Plane 全反射回折プロファイルを測定し解析の基本とした。

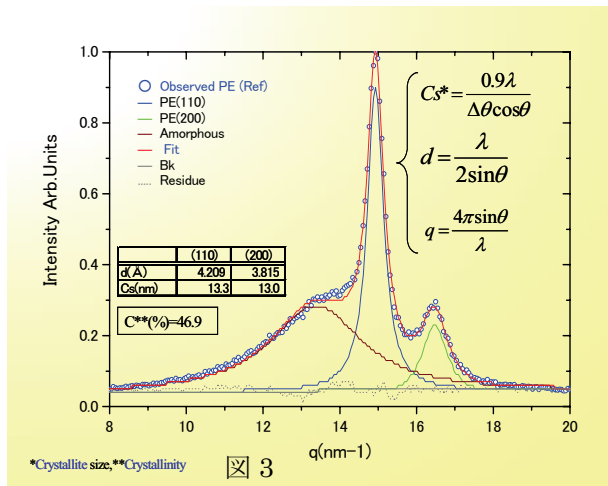


図4にPE(110)面間隔(PE d₁₀₀)のX線入射角(α)依存性を示す。

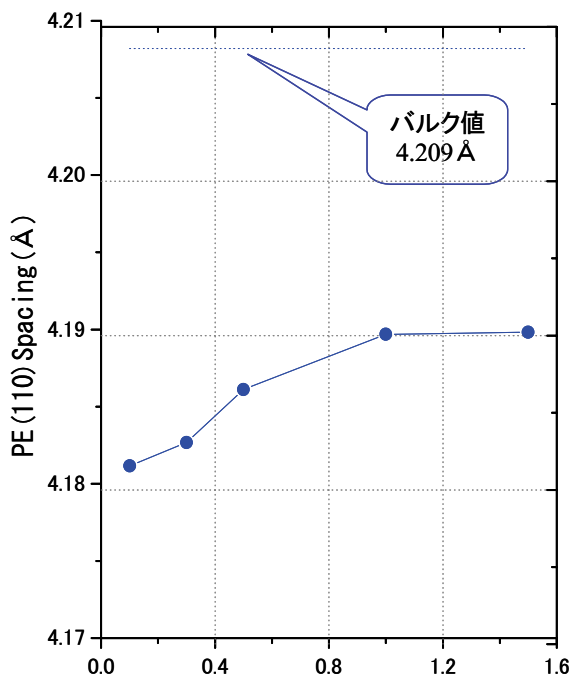


図4 α/°

αが大きくなる程PE d₁₀₀が増加している傾向が見られる。又、測定した全てのαに対してバルクの値より小さい。この傾向はEVOHに関しても同じ様に観測されており、界面層での構造変化に起因するものと考えられる。

図5にPEの結晶サイズ(Cs)のα依存性を示す。

αが大きくなる程Csが大きくなる傾向が見られる。積層体のCsはバルク値よりも大きい、これは界面での反応により結晶化が促進されたものと考えられる。

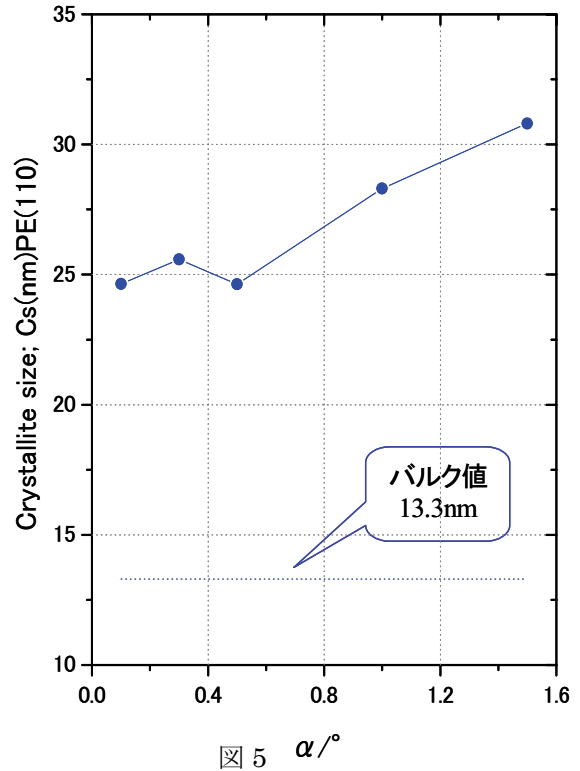


図5 α/°

今後の課題: 今回はPE/EVOH積層体のPE側からX線を入射させた。今後はEVOH/PE積層体を作製し、EVOHから同条件でX線を入射させてプロファイルを測定し解析する予定である。

参考文献

1)*Hirohiko Yakabe, Sono Sasaki, Osami Sakata, Atsushi Takahara, and Tisato Kajiyama *Macromolecules* **2003**, *36*, 5905-

2) N.S. Murthy, C. Bednarczyk, H. Minor, *Polymer* **41** (2000) 277-284