最新接着講座（第11講）
J. Jpn. Soc. Colour Mater., **87**〔11〕，410–414（2014）

高分子／高分子界面のナノ解析

西野　孝*,†

*神戸大学大学院工学研究科　兵庫県神戸市灘区六甲台町1-1（〒657-8501）
† Corresponding Author, E-mail: tnishino@kobe-u.ac.jp

（2014年7月26日受付，2014年8月6日受理）

要　　旨

ポリ-α-オレフィンを取り上げ，異種高分子として線状低密度ポリエチレン／アイソタクチックポリプロピレン，同種高分子として線状低密度ポリエチレン／重水素化ポリエチレンのラミネート界面について放射光マイクロビームX線回折，微小角入射X線回折，ナノラマン散乱，走査型サーマル顕微鏡を用いた界面ナノ解析の事例を紹介した。バルクに比較して，表面と同じく界面においても高分子の構造は乱れており，微結晶サイズは小さいが，熱処理によりサイズが増加し，バルクの値に近づいた。いずれも場合も界面厚みはマイクロメータのオーダとして得られ，異種高分子の組み合わせでは熱処理により界面厚みが減少し，同種高分子では界面厚みが増加した。界面厚みと接着強度とは相関することを見いだした。

キーワード：界面，X線回折，ラマン散乱，接着，ナノ解析

1. はじめに

塗装，コーティング，印刷から接着剤・粘着剤，電池，分離膜，フィルム，医用材料，バイオセンサ，電子材料，光学材料に至るまで，さまざまな分野で利用される，さまざまな材料において表面・界面は中心的な課題として取り上げられている[1,2]。ナノテクノロジー分野においても表面・界面の制御はキーテクノロジーとなり，表面・界面の課題解決がそのまま「最新の制御技術」としてクローズアップされている。現在，表面の解析技術は長足の進歩を遂げ[2]，ナノ構造や原子マニピュレーション，自己組織化を通して高分子の分野においても表面制御が精緻を極めつつある[3]。その結果，高分子表面の構造・物性がバルクとは大きく異なることが最近，直接・間接的に明らかにされるようになってきた[4]。

この際，表面分析の飛躍的な進歩がその基となっている。高分子表面で生じるさまざまな現象を解析する分析法を空間分解能と分析深さの関係として**図-1**にまとめて示した[5]。まず重要なことは一口に表面分析と言っても，対象とする分析深さを著しく異にする点である（対数表示であることに注意）。たとえば，X線光電子分光（XPS），二次イオン質量分析（SIMS），赤外線吸光分光法（IR）-ATRは表面分析御三家とも称され汎用されるが，互いに分析深さが異なる。したがって，XPS，FTIR-ATRの分析結果が互いに異なっても何ら不思議ではない。また，FTIR-ATRの分析深さが数μmであり，はたして表面分析の範疇か否かという議論もあるが，表面・界面のかかわる分野において数μmの情報と性能の間に良好な対応関係が得られることも多い。このことは表面・界面現象が単に表面／界面という「面」だけでなく，ある程度の厚みを踏まえて議論される必要のあることを意味している。さらに，IRについてもATR法だけでなく，高感度反射IR，和周波分光IR，多角入射分解IRなどでは，一分子層相当の極表面情報が得られるようになってきた。したがって，各測定の基本原理をしっかりと理解して，時間・コストの制約の中，さまざまな手法のうちから，最適の手法を選択することが重要となる。さらに表面だけでなく界面を*in situ*かつ非破壊で解析する手法や界面制御の重要性が増加している。ところが，図-1の多くの手法が「埋められた表面」とも言われる界面に対しては適応しがたい。界面を観察するには，断面を切り出して横から観察するか，表面越し，あるいは表面から削っていって上から観察するほか手段のないのが現状である。ここではポリ-α-オレフィンについて，いくつかの界面解析の実例を紹介する。

〔氏名〕 にしの　たかし
〔現職〕 神戸大学大学院工学研究科 教授
〔趣味〕 読書，詩吟
〔経歴〕 昭和57年神戸大学工学部卒業。昭和60年度同助手，助教授を経て，平成16年より現職。

2. X線回折による界面解析

図-2には，高分子材料にX線を照射した際に生じる現象を示した[3]。1895年にレントゲンによって発見されたX線は波長の短い電磁波であり，炭素，水素を中心とする軽元素からおもに構成される高分子との相互作用は本質的に弱い[6]。その結果，X線の吸収能は低く，透過像（イメージング）では高分子は透明に振舞う。一方，カルシウムを主成分とする骨にはX線が吸収され，そのコントラストを画像化したものが，いわゆるレントゲン写真である。最近ではさまざまな方向からのレントゲン写真をコンピュータ内で再構築することで三次元の立体的な内

© 2014 Journal of the Japan Society of Colour Material