

(様式第 5 号)

斜入射 X 線回折測定に基づくポリエチレンオキシドおよび
ポリグリコール酸薄膜の結晶構造評価
Aggregation States in Polyethyleneoxide and Polyglycolic Acid Thin Films
Studied by Grazing Incidence Wide-Angle X-ray Diffraction

川口大輔、吉井輝明、阿部建樹、田中敬二
D. Kawaguchi, T. Yoshii, T. Abe, K. Tanaka

九大院工
Department of Applied Chemistry, Kyushu University

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

半結晶性高分子であるポリエチレンオキシド(PEO)およびポリグリコール酸(PGA)の結晶構造に及ぼす薄膜化の効果について原子間力顕微鏡(AFM)観察および斜入射 X 線回折(GIWAXD)測定に基づき評価した。AFM 観察に基づき薄膜化に伴うモルフォロジー変化が観測された。GIWAXD 測定に基づき結晶形態の変化が観測された。これらの結果は、半結晶性高分子の結晶化は表面および基板界面の影響を強く受けることを示唆している。

(English)

A thinning effect on crystalline structures in polyethyleneoxide and poly(glycolic acid) film was examined by atomic force microscopy (AFM) and grazing-incidence wide-angle X-ray diffraction (GIWAXD). AFM observation revealed that morphological change occurred by thinning. GIWAXD measurements also revealed the change in the crystalline structure with thinning. These results imply that the crystallization of semi-crystalline polymers is affected by surface and substrate interface.

2. 背景と目的

フィラーとしてカーボンブラックやシリカ粒子を含む高分子複合材料は様々な用途に用いられている。多くの実験に基づく検討から高分子複合材料の物性はフィラーの添加量および分散状態に依存することが知られている。また、結晶性高分子を用いた複合材料では、フィラーは核形成剤としての役割も果たす。例えば、ガラス繊維をポリオレフィンに分散させると、界面領域にトランスクリスタルが形成される。また、シリカ/ポリプロピレンナノコンポジットにおいても、特異な結晶構造が形成される。したがって、無機材料界面における結晶性高分子の凝集状態は高分子複合材料を理解するうえで必要不可欠である。

他方、界面選択的分光法の進歩により、固体界面における高分子鎖の熱運動性について明らかになりつつある。当研究室ではこれまでに、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリイソプレンやスチレン-ブタジエンゴムと無機材料との界面における局所コンフォメーションに関する検討を行ってきた。基板界面近傍に存在する高分子鎖の緩和はバルクのガラス転移温度(T_g)以上の温度においてさえも困難であることが報告されている。これは基板界面における高分子のダイナミクスがバルクのそれと比較して非常に遅いことを示している。

上記の知見を考慮すると、固体界面における高分子の結晶化挙動は界面における分子鎖の熱運動性を反映すると予想されるが、現在までにその詳細は明らかにされていない。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

重量平均分子量(M_w)が35,000のポリエチレンオキシド(PEO)および $M_w = 200,000$ のポリグリコール酸(PGA)の薄膜をスピンコート法によりSi基板上に作製し、室温、大気中で数日間静置した。膜厚は溶液濃度を0.5~2 wt%の範囲で変化させることにより調整した。膜の表面形態は光学顕微鏡および原子間力顕微鏡(AFM)観察に基づき評価した。結晶形態は斜入射広角X線回折(GIWAXD)測定に基づき評価した。検出器にはPILATUS 100kを用い、試料-検出器間距離は350 mmとした。得られた回折パターンは観測範囲内でセクター平均をとり、1次元回折パターンを得た。図1は、GIWAXD測定の前に観察した溶液濃度が2wt%(PEO2wt%)および0.5 wt%(PEO0.5wt%)の溶液から調製したPEO薄膜のAFM観察像である。

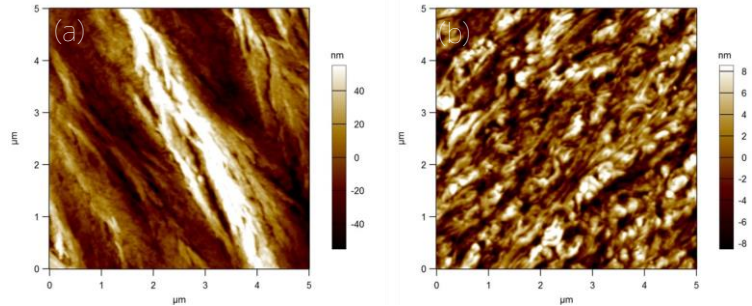


図 1. 膜厚が (a)PEO2wt%(膜厚 100 nm 以上)および (b)PEO0.5wt% (膜厚 100 nm 以下) の AFM 形状像。

4. 実験結果と考察

図 2 は種々の濃度の PEO 溶液から調製した PEO 薄膜の 1 次元 GIWAXD パターンである。溶液濃度の増加、すなわち、膜厚の増加に伴い、小角側の強度の立ち上がりが緩やかになった。これは膜厚の増加により Si 基板からの回折の影響が小さくなったためと考えられる。PEO0.5wt% においてのみ、回折ピークが $q = 16.6 \text{ nm}^{-1}$ の他、 $q = 17.9 \text{ nm}^{-1}$ にも回折ピークが観測された。この結果は、薄膜化により、結晶形態が変化したことを示唆している。今後、上記の 0.5wt% の薄膜形成に関して考察を深めるため、散乱像の異方性について検討を進める予定である。

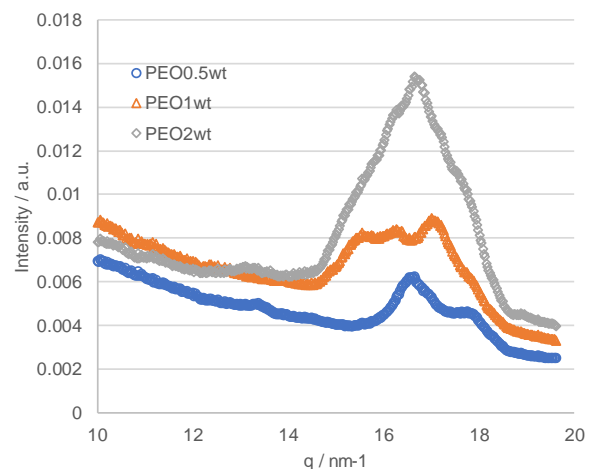


図 2. PEO 薄膜 1 次元 GIWAXD パターン。

5. 今後の課題

薄膜化に伴う結晶形態の変化について、回折パターンの異方性および原子間力顕微鏡により評価した表面モルフォロジーに基づき検討を進める。また、ポリグリコール酸についても同様の検討を進め、普遍性について議論する。

6. 参考文献

なし

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

K. Yamamoto, D. Kawaguchi, K. Sasahara, M. Inutsuka, S. Yamamoto, K. Uchida, K. Mita, H. Ogawa, M. Takenaka, K. Tanaka
"Aggregation States of Poly(4-methylpentene-1) at a Solid Interface", *Polym. J.*, **51**, 247 (2019).

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

ポリエチレンオキシド、ポリグリコール酸、斜入射広角 X 線回折

9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2018年度実施課題は2020年度末が期限となります)。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期: 2021年 3月)