

2P054

## ポリエチレン表面の電子状態の研究

(近大・理工<sup>1</sup>, 関学大・理工<sup>2</sup>, 倉敷紡績<sup>3</sup>)

森澤 勇介<sup>1</sup>, 谷村恵里香<sup>2</sup>, 佐藤春実<sup>2</sup>, 荻山直美<sup>3</sup>, 東 昇<sup>3</sup>, 尾崎 幸洋<sup>2</sup>

## Study of Electronic State for Surface of Polyethylene

(Kinki Univ.<sup>1</sup>, Kwansei Gakuin Univ.<sup>2</sup>, Kurabo Industries Ltd.<sup>3</sup>) Yusuke Morisawa<sup>1</sup>, Erika Tanimura<sup>2</sup>, Harumi Sato<sup>2</sup>, Naomi Kariyama<sup>3</sup>, Noboru Higashi<sup>3</sup>, Yukihiro Ozaki<sup>1</sup>

[序] 高分子の表面改質や表面装飾は、高分子材料の用途の広がりとともに重要になってきた技術である。これまで高分子の表面の構造に関してナノメートルレベルでの組成分析が X 線光電子分光や二次イオン質量分析で行われてきたが、組成分析を超えて官能基レベルでの構造や物性を議論するのは困難であり、また試料環境は限られていた。分子レベルでの情報を得る方法として減衰全反射(Attenuated Total Reflection、ATR)赤外(IR)分光法があるが、その分析深さは  $\mu\text{m}$  オーダーに達してしまう。我々はこれまで遠紫外 (FUV) 領域での ATR 分光法を開発してきた。分析深さは波長に比例するので、FUV 領域では分析深さが数十 nm 程度となる。これを固体表面へ適用すれば、これまでに比べて 1/100 薄い表面に局在した構造の情報を得ることができる。

FUV 領域(140-200 nm)には分子の許容電子遷移に相当する強い吸収が観測される。しかし、吸光係数が大きすぎ、これまで国内・国外において液体や固体の FUV 領域の研究は限定的にしかされてこなかった。我々は測定部となる内部反射部材 (IRE) から数十 nm 浸み出した光の吸収を測定する ATR-FUV 分光法を開発してきた。これまでの研究の中で、水、メタノール、アルカン、ケトンなど、これまで液体での研究が困難であった基本溶媒の電子状態研究を行ってきた[1,2]。この中で、液体アルカンの電子励起状態への遷移に相当する吸収が、炭素数や枝分かれのような分子構造の違いにより変化することを示した[2]。また、アルカンの固体相において液体とは大きく異なる吸収が観測されることも見出した。この研究から、(長鎖アルカンである) 高分子などの骨格の構造変化によってそのスペクトルが変化すると予想される。

高分子の遠紫外スペクトルは、薄膜の透過スペクトルの報告があるのみである。我々はポリエチレン薄膜の透過スペクトルの吸収の裾がその物性の違いにより変化することを見出し、分析応用の可能性を示した[3]。しかし、物性によって変化するスペクトルの違いの起源を知ることはできなかった。本研究では、開発した固体極表面分析用 ATR-FUV 分光器を用いて、密度の異なる 18 種類のポリエチレンの ATR-FUV スペクトルを測定した。同じ試料の透過スペクトルとの比較より、物性によって異なるスペクトルの起源がその表面状態に起因することを見出した。

[実験] ATR-FUV 測定装置は窒素パージ式で、光源には重水素ランプ、内部反射部材(IRE)にはサファイアを用いた。測定範囲は 140-250 nm である。サンプルの IRE への押し付け状態がスペクトル強度に敏感に表れるため、測定ではクランプを用いてサンプルを IRE に押し付けて押し付け圧の再現性を実現した。サンプルには日本ポリエチレン株式会社製の高密度ポリエチレン(HDPE)5 種、低密度ポリエチレン(LDPE)7 種、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)6 種を用いた。融点以上の温度における加圧によりそれぞれのフィルムを作成した。

[結果・考察] 図 1 に密度の異なるポリエチレンの ATR-FUV スペクトルを示す。測定において、

同種のサンプルにおいても、スペクトルはそれぞれ異なった。また、同じサンプルの異なる部位について、同じ加圧で IRE に押し付けたとき、強度の絶対値の再現はしなかったが、スペクトル形状の再現性は得られた。どのサンプルにも 156 nm 付近にピークが観測された。また、ほとんどの LDPE と密度の低い LLDPE に対しては 190 nm 付近に大きなショルダーが観測された。いずれの HDPE についてもこのショルダーは観測されなかった。

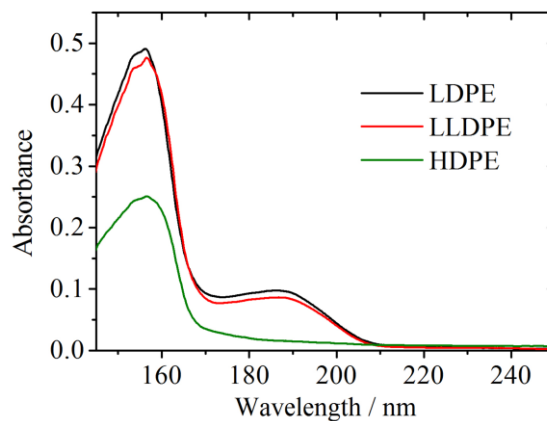


図 1 代表的な HDPE、LLDPE、LDPE の ATR-FUV スペクトル。

図 2 には LDPE7 種の FUV 透過スペクトルを示す。ATR-FUV スペクトルと同様に短波長側の大きなバンドの裾に 190 nm をピークとするバンドが観測された。観測した LDPE のフィルムの厚さは約 100  $\mu\text{m}$  程度であり、それに対して吸光度は 1.5~1.0 程度であった。このことは、有効光路長が 100nm 未満である ATR-FUV においておよそ ATR 吸光度が 0.1 であったことと比較すると、測定法によってその吸光係数が異なることを意味している。つまり、透過スペクトルで観測された 190 nm

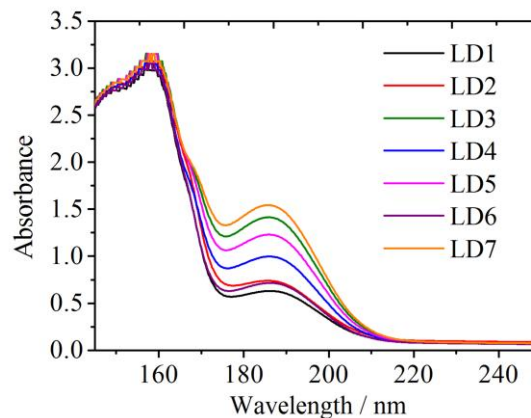


図 2 7 種の LDPE の FUV 透過スペクトル。

吸光係数  $10^2 \text{ cm}^{-1}$  は、ATR-FUV で概算される吸光係数  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  よりも 1/100 に減少していることが分かった。ATR 法はエバネッセント波が染み出す、数十 nm 表面のみを見る測定方法であるのに対して、透過法は透過した 100  $\mu\text{m}$  すべての平均として得られる測定方法である。このことから、190 nm バンドは表面に特化した構造に起因する吸収であることが示唆され、またその厚さは今回測定した透過フィルムの厚さの 100 分の一である 1  $\mu\text{m}$  のオーダーであることが予測される。

#### 参考文献

- [1] Yukihiro Ozaki, Yusuke Morisawa, Akifumi Ikehata, Noboru Higashi, *Appl. Spectrosc.* **66**, 1-25 (2012)
- [2] Shin Tachibana, Yusuke Morisawa, Akifumi Ikehata, Harumi Sato, Noboru Higashi, And Yukihiro Ozaki, *Appl. Spectrosc.*, **65**, 221-226 (2011)
- [3] H.Sato, N.Higashi, A.Ikehata, N.Koide, Y.Ozaki, *Appl. Spectrosc.* **61**, 780 (2007)