

GI-SWAXS によるポリプロピレンフィルムの表面構造評価

Grazing incidence wide and small angle X-ray scattering study on surface structure of polypropylene film

桜井 孝至^a, 増永 啓康^b, 佐々木 園^b
Takashi Sakurai^a, Hiroyasu Masunaga^b, Sono Sasaki^b

^a住友化学(株)石油化学品研究所, ^b(財)高輝度光科学研究センター
^aSumitomo Chemical Co., Ltd, Petrochemicals Research Laboratory, ^bJASRI

微小角入射 X 線散乱法を用いたポリプロピレン製膜フィルムの表面構造評価を試みた。フィルム形状を最適化することにより、昇温過程における小角・広角同時測定が可能となった。また熱履歴や表面処理の差異に起因するフィルム表面構造の違いを評価することができた。

キーワード： ポリプロピレン、二軸延伸、フィルム、微小角入射 X 線散乱法

背景と研究目的

ポリプロピレンフィルムは、食品の包装用途や飲料ボトル用ラベルなど多くの用途で用いられる。フィルムには、剛性や耐衝撃特性などの力学特性をはじめとして、耐熱性、熱収縮特性などの熱特性、透明性や耐水蒸気透過性など多くの要求性能が求められ、製膜技術を駆使した延伸構造制御が重要な要素技術となっている。またフィルムには、ヒートシール特性や印刷性などフィルム表面が関与する製品品質も多く、表面処理も重要な要素技術となっている。

フィルム表面構造の解析には、SPM や SEM などの走査顕微鏡がしばしば用いられ、表面の凹凸や配向状態を観察することができるが、ラメラ結晶の形態や配向状態の定量的評価には不向きである。一方、微小角入射 X 線小角・広角散乱法(GI-SWAXS)は、高分子薄膜の結晶構造を評価することが可能な手法であり、温度や電場などの外部場下での表面構造を評価することもできる。しかしながら、spin-coating 法などにより試料調製した薄膜を用いた GI-SWAXS 実験がほとんどであり、製膜フィルムへの適用についてはあまり研究されていない。

本実験課題では、製膜条件の異なる二軸延伸ポリプロピレンフィルム(BOPP)を用いて、フィルム表面ならびに内部構造とその温度依存性に関する評価を試みた。

実験

試料には、熱履歴の異なる BOPP(BOPP-1, BOPP-2)ならびに表面処理条件の異なる BOPP(BOPP-3, BOPP-4)を用いた。フィルム厚みは40 μ m、厚さ3mmのシリコンウェハー上に流動パラフィン塗布することにより BOPP を保持し、BL40B2 に付属の温度可変試料台にセットした。

GI-SWAXS 測定条件は、カメラ距離 ; 1500, 80mm、斜入射角 ; 0.05–0.2°、温度 ; 室温~130°C (昇温速度 ; 10°C/min) とした。検出器には 2 次元 X 線 CCD 検出器を用いて、室温ならびに昇温過程における GI-SAXS 像を 8 秒、GI-WAXS 像を 2 秒の露光時間で測定した。

結果および考察

測定によって得られた BOPP-1 の GI-SAXS 像の一例を図 1 に示す。ここで、斜入射角は 0.2° であり、測定温度は 100°C である。流動パラフィンに塗布することにより、フィルム (20mm 角) がシリコンウェハから剥離することなく測定することが可能であった。

図 2 に BOPP-1 及び BOPP-2 で測定した斜入射角 0.05° および 0.2° の GI-SAXS プロファイルのピーク位置の温度依存性の結果を示す。斜入射角 0.2° での結果は Bulk-sensitive な情報を含んでおり、斜入射角 0.05° での結果は Surface-sensitive な情報であると推定される[1]。また、図中の横軸は測定温度、縦軸の "Pixel" は中心から散乱ピークまでのピクセル数を示している。BOPP-1 に関して、室温域では表層とバルク層で周期構造の構造周期が異なっており、また昇温過程において、構造周期が温度の上昇に伴って変化するとともに 100°C 以上の温度で表層とバルク層の周期構造の構造周期が一致した。一方、BOPP-2 においては、斜入射角ならびに温度依存性はほとんど観測されない。これらの結果から、GI-SAXS 法は、BOPP の構造差異を評価する上で有用な手法となりうるものと考えられる。

GI-WAXS 法を BOPP-3 に適用した結果の一例を図 3 に示す。ここで上段は 20mm 角の BOPP-3、下段は X 線の入射方向におけるフィルム幅を 3mm とした BOPP-3 において得られた GI-WAXS 像であり、斜入射角は 0.05° 、温度は室温である。 20mm 角のフィルム形状では GI-WAXS 像はぼやけたものとなるが、フィルム幅を狭幅化することにより、明瞭な GI-WAXS 像を観測することができる。BOPP-3 に関して、ポリプロピレンの α 晶が二軸延伸方向に C 軸配向している。

図 4 に狭幅フィルムを用いて室温にて測定した斜入射角 0.05° および 0.2° における BOPP-3 の GI-SWAXS 像を示す。フィルム形状を最適化することにより、GI-SWAXS 同時測定が適用できることがわかる。図 5 に、一例として、BOPP-3 (表面処理品) 及び BOPP-4 (表面未処理品) の GI-SAXS プロファイルを示す。ここで、斜入射角 0.05° 、温度は室温である。BOPP-3 のピーク位置は BOPP-4 に比べ低角度側にシフトしており、表面処理により、周期構造の構造周期が変化していることが示唆される。今回の検討により、GI-SWAXS 法は製膜フィルムの構造評価に有効であるものと思われる。

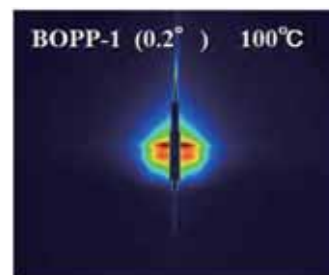


図 1 BOPP-1 の GI-SAXS 像

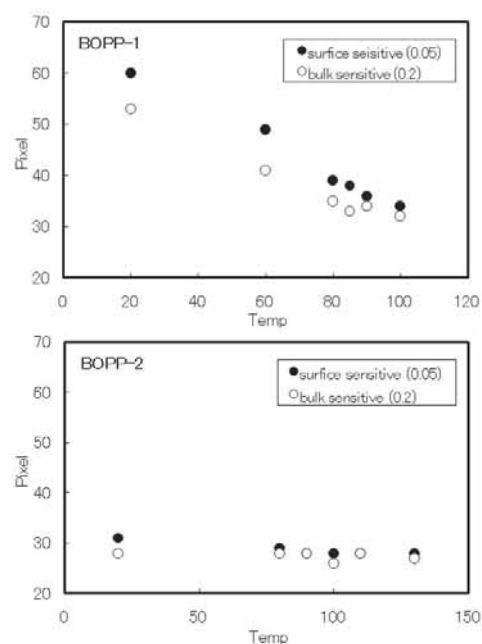


図 2 構造周期の温度依存性

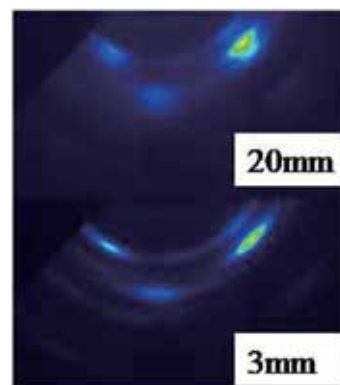


図 3 GI-WAXS 像

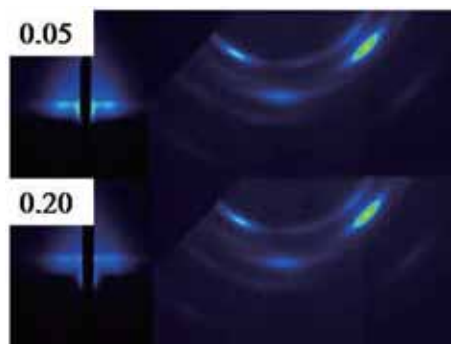


図4 GI-SWAXS 像

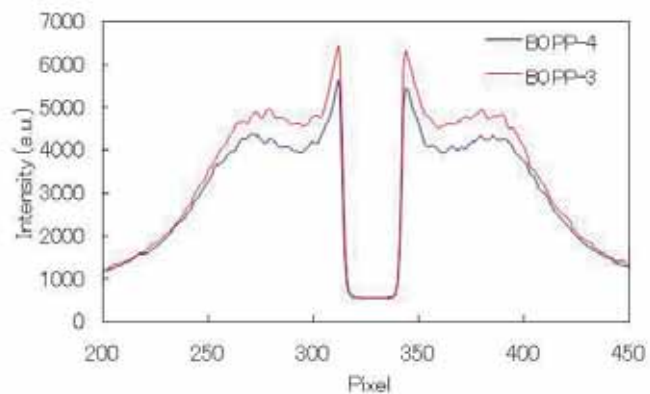


図5 GI-SAXS profile

今後の課題

フィルム系における臨界斜入射角の実験的及び理論的検証、ならびに散乱強度の定量性評価を検討していく必要がある。

参考文献

- [1] H. Yakabe, K. Tanaka, T. Nagamura, S. Sasaki, O. Sakata, A. Takahara and T. Kajiyama, Polymer Bulletin 53, 213-222 (2006).