

# 高分子表面の劣化原因解析～走査プローブ顕微鏡(SPM)によるアプローチ～ Cause Analysis of deteriorated polymer surfaces by Scanning Probe Microscopy

(株)三井化学分析センター ○生井 勝康、樋野 知雅子

Mitsui Chemical Analysis & Consulting Service, Inc., 580-32, Nagaura, Sodegaura, Chiba 299-0265, Japan

## 【Introduction】

各種高分子材料に関して、密着性不良や成形不良などのトラブルには主に表面の劣化などが関与しており、IRやXPSなどの手法による要因解析が一般的ではあるが、表面の極表層での違いが影響している場合には、差が見られないケースがほとんどである。そこで、表面敏感な手法である走査プローブ顕微鏡(SPM)を用いて、表面物性評価を試みた。ここでは、過度な条件の真空紫外光の照射により表面改質処理を行ったPP表面の劣化原因を検討した。

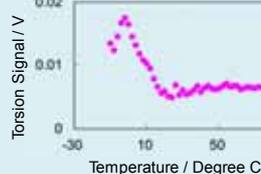
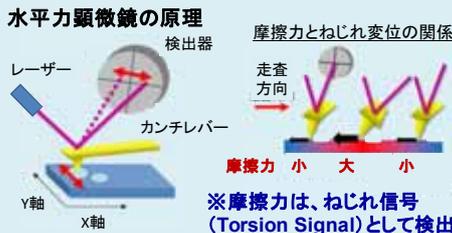
## 【Methods】

・水平力顕微鏡(LFM)による摩擦力の温度依存性測定

高分子の摩擦挙動は、分子鎖の熱運動特性と相関があることから、摩擦力の温度依存性測定による表面Tgなどの転移温度及び表面の分子運動性を評価出来る。

(Ref.) K. Tanaka et al., *Macromolecules* **2000**, 33, 7588-7593.

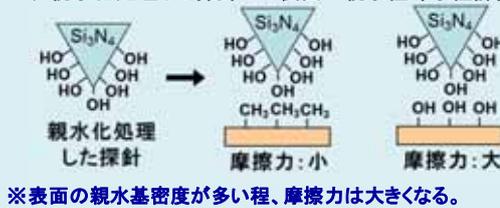
Ex.) ステアリン酸単分子膜での摩擦力の温度依存性測定



・化学力顕微鏡(CFM)による高分子表面の表面官能基評価  
ある分子で修飾した探針と試料表面との間の相互作用を摩擦力(或いは、凝着力)として検出する。表面の官能基分布などを評価出来る。

(Ref.) J. L. Wilbur et al., *Langmuir*, **1995**, 11, 825-831.

Ex.) 親水化処理した探針での表面の親水性疎水性評価



## 【Experiment】

試料: ①市販のPE製成形品 ②市販のホモPP(230 °Cでプレスシートを作製)  
※表面改質処理前後での測定を実施した。なお、表面の改質処理は、真空紫外(VUV)光を過度な条件(500 Pa)で照射することにより行った。

(SPM) 装置: E-sweep (現 日立ハイテクサイエンス株式会社製)  
カンチレバー: Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>製カンチレバー (オリンパス株式会社製)

(パルスNMR) 装置: JNM-MU25 (25 MHz) (日本電子株式会社製)  
測定手法: Solid echo法

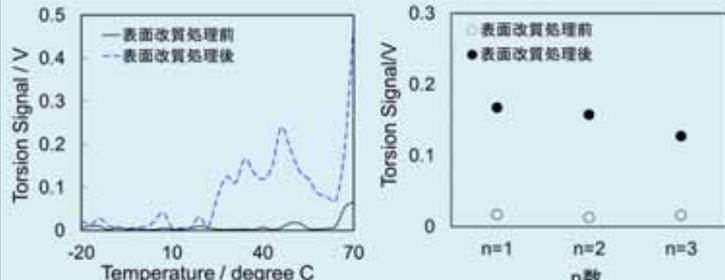
(GPC) 装置: HLC8321 GPC/HT (東ソー株式会社製)  
移動相:  $\alpha$ -ジクロロベンゼン(ODCB)

(XPS) 装置: AXIS NOVA (Kratos Analytical Ltd.)  
線源: Al K $\alpha$  (1486.6 eV)

## 【Results and Discussions】

市販のPE製成形品の表面改質処理前後での結果

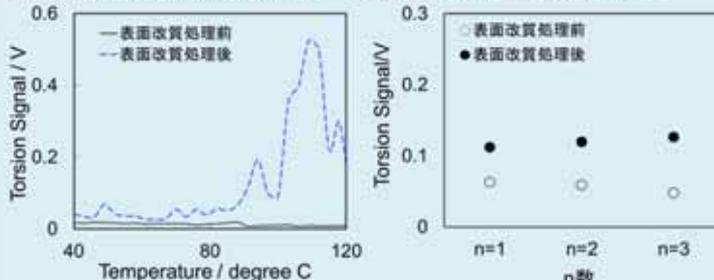
LFMによる摩擦力の温度依存性測定 親水化処理探針でのCFM測定



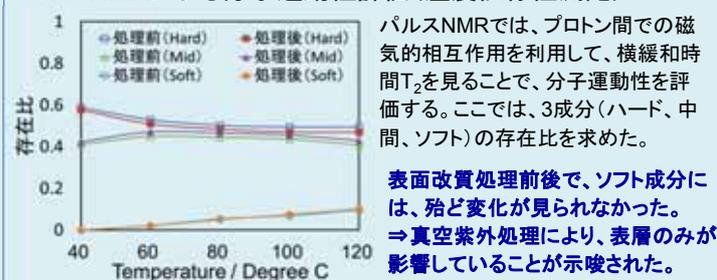
(仮説) 表面改質処理後には、親水性の官能基を末端に持った分子運動性の高い成分(低分子量成分)が、表面上に形成された。  
⇒ホモPPにおいて、パルスNMR測定、GPC測定(表層付近の分子量分布)、XPS測定を実施し、仮説を検証した。

市販のホモPPの表面改質処理前後での結果

LFMによる摩擦力の温度依存性測定 親水化処理探針でのCFM測定

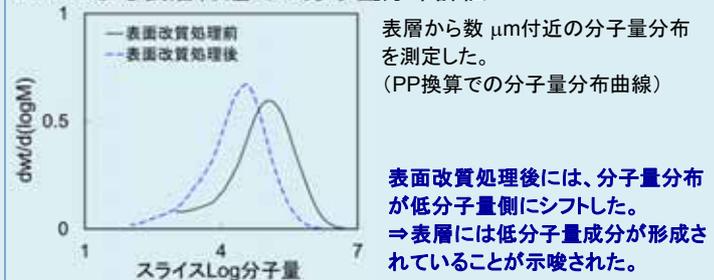


パルスNMRによる分子運動性評価(温度依存性測定)



パルスNMRでは、プロトン間での磁氣的相互作用を利用して、横緩和時間T<sub>2</sub>を見ることで、分子運動性を評価する。ここでは、3成分(ハード、中間、ソフト)の存在比を求めた。  
表面改質処理前後で、ソフト成分には、殆ど変化が見られなかった。  
⇒真空紫外処理により、表層のみが影響していることが示唆された。

GPCによる表層付近での分子量分布評価



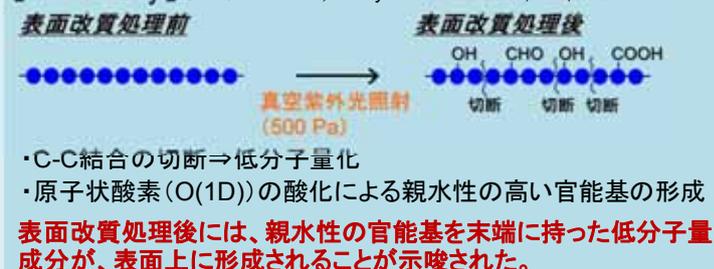
表層から数  $\mu$ m付近の分子量分布を測定した。(PP換算での分子量分布曲線)  
表面改質処理後には、分子量分布が低分子量側にシフトした。  
⇒表層には低分子量成分が形成されていることが示唆された。

XPSによる表面の化学状態評価(C 1sスペクトル)



・表面改質処理前後でのO/C比(処理前) 0.09 (処理後) 0.25  
表面改質処理後には、O/C比が増加して、表層には親水性の官能基が形成されていることが示唆された。

【Summary】(Ref.) T. Ye et al., *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 9927-9938.



・C-C結合の切断⇒低分子量化  
・原子状酸素(O(1D))の酸化による親水性の高い官能基の形成  
表面改質処理後には、親水性の官能基を末端に持った低分子量成分が、表面上に形成されることが示唆された。