

表面物性評価手法による高分子表面の劣化層厚み方向の評価

Evaluation of deteriorated thickness on polymer surfaces examined by using analysis methods of surface physical properties

(株)三井化学分析センター ○生井 勝康

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

【Introduction】

高分子材料表面の熱や光などによる劣化に関して、走査プローブ顕微鏡(SPM)を用いたアプローチにより評価出来ることを、昨年的高分子討論会にて紹介した。しかし、SPMでは、表層付近のみの情報となるため、表層からどの程度まで劣化しているのか劣化厚みを評価することは難しい。そこで、薄膜の硬さや弾性率を測定出来るナノインデンテーション法を応用した動的粘弾性測定を用いて、高分子表面の劣化層の厚みの評価を試みた。

【Methods】

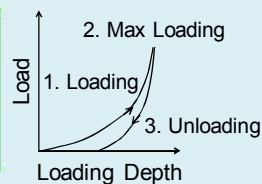
・ナノインデンテーションとは・・・

ナノインデンテーションは、設定した最大荷重までインデーター(圧子)を押し込み、引き離していくときの荷重-変位曲線から、硬さと弾性率を測定する。

イメージ図



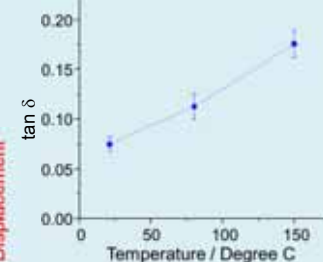
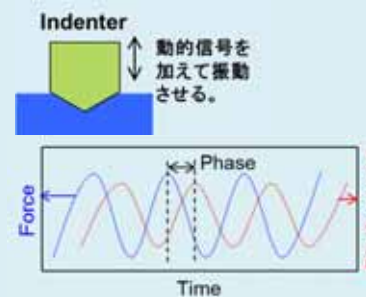
荷重-変位曲線



・ナノインデンテーション法による動的粘弾性測定

インデーター(圧子)に動的信号を加えた際の位相差を見ることで動的粘弾性測定を行う。

例)ポリイミド薄膜の動的粘弾性測定



温度の増加と共にtanδが増加し、軟化する傾向が見られた。

【Experiment】

試料：市販のホモPP (230 °Cでプレスシートを作製)

※表面劣化処理前後での測定を実施した。なお、表面の劣化処理は、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：AFM 5300E (日立ハイテクサイエンス株式会社製)

カンチレバー：Si₃N₄製カンチレバー (オリンパス株式会社製)

(ナノインデンテーション)

装置：TI-950 TriboIndenter (Hysitron, Inc.)

圧子：Berkovich型

測定モード：動的粘弾性モード

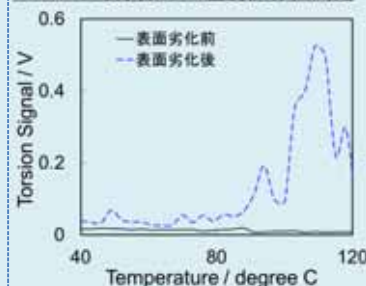
測定周波数：105 Hz

【Results and Discussions】

◎第64回高分子討論会ポスター発表より

LFMによる摩擦力の温度依存性測定

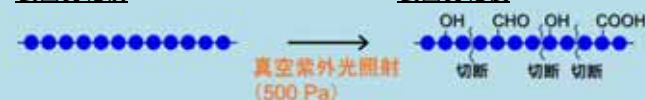
親水化処理探針でのCFM測定



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

表面劣化前

表面劣化後



・C-C結合の切断⇒低分子量化

・原子状酸素の酸化による親水性の高い官能基の形成

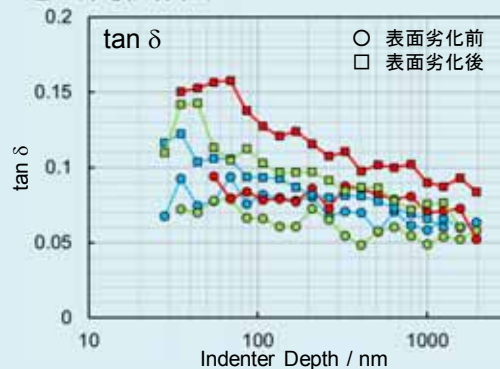
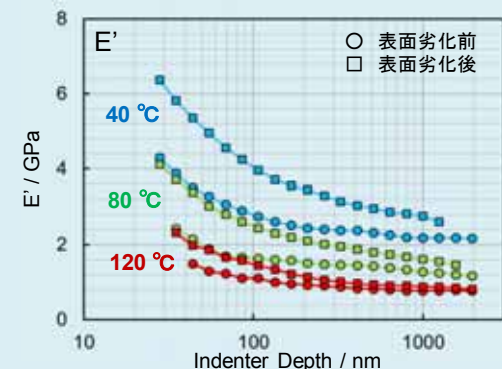
表面劣化処理後には、親水性の官能基を末端に持った低分子量成分が、表面上に形成されることが示唆された。

走査プローブ顕微鏡によるアプローチから、表面劣化処理後には、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、表面上に形成されることが示唆された。

しかしながら、SPMでは、表層付近の情報になるため、表層からどこまで劣化、もしくは、改質が進んでいるのかを把握することは難しく、これらの厚みを評価するためには、表層付近からもう少し深いところまでの物性評価手法が必要である。

⇒ナノインデンテーションによる動的粘弾性測定によるアプローチ

ナノインデンテーションによる動的粘弾性測定(押し込み深さ依存性)



表面劣化後では、表層付近に分子運動性の高い成分が形成され、tan δの結果から、劣化層の厚みは100 nm以下であることが推察された。

【Summary】

SPMとナノインデンテーション法を用いた動的粘弾性測定によるアプローチにより、表層からバルクまでの物性測定を行い、劣化した高分子材料表面の表層付近での劣化及び劣化層の厚みを評価出来ることが示唆された。