界面分子鎖ダイナミクスとナノヒーリング

九大院工　准教授　田中敬二

高分子表面近傍では、バルクのガラス転移温度(T_g^b)以下の温度においても、比較的大きなスケールの分子運動が開放される[1,2]。本研究では、非晶性高分子であるポリスチレン(PS)を用いて、接着界面の面積をナノレベルまでスケールダウンした際の接着力発現機構について検討した。原子間力顕微鏡を用いた力―変位測定に基づき、(高分子/高分子)界面におけるナノ接着強度評価法を提案した。ナノ接着強度は、被着体間の凝着力に依存する項と界面分子鎖拡散に起因する項の和で記述できた。

１．原子間力顕微鏡を用いたナノ接着強度評価法の提案

被着面積がナノスケールの接着力は原子間力顕微鏡(AFM)を用いた力―変位測定に基づき評価した。Fig. 1 はナノ接着試験の模式図である。PS でコートした探針を PS 膜表面に接触させ、表面のガラス転移温度(T_g^s)以上 T_g^b 以下の 365 K で、種々の接着時間(t_{ad})保持した。その後、PS 膜を一定速度で垂直方向に引き離し、探針が膜から離れる際のカンチレバーのたわみ量からナノ接着力(F_{nano})を求めた。ここで、Johnson-Kendall-Roberts(JKR)理論[3]を適用すると、PS 被着界面の接触半径(a)および換算弾性率(K)は次式で与えられる。

$$a^3 = \frac{R}{K}\left[F_N + 2F_{ad} + \left\{(4F_{ad}F_N + (2F_{ad})^2\right\}^{0.5}\right]$$

$$K^2 = \frac{1}{27}\left(\frac{{F_{ad}}^2}{\delta^3 R}\right)$$

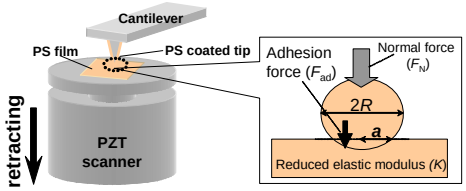

Fig. 1　Schematic representation for nano-adhesion test using AFM.

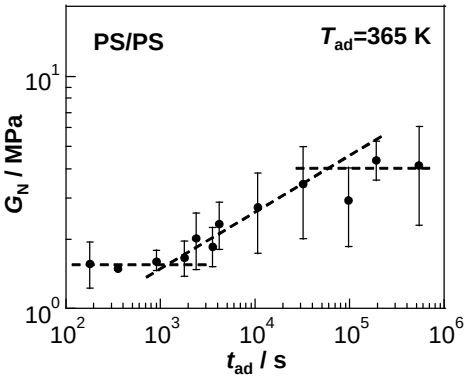

Fig. 2　Time evolution of G_N for (PS/PS) interface adhered at 365 K.

ここで、R、F_N、F_{ad}、δはそれぞれ、探針先端の曲率半径、接着時に印加した荷重、PS 間に働く凝着力、試料変形量である。a および K は t_{ad}=0 における力―変位曲線より評価した。ナノ接着強度(G_N)は、F_{nano} を上式で求めた被着面積(πa^2)で除することにより算出した。

Fig. 2 は接着温度(T_{ad})を 365 K とした場合の(PS/PS)界面における G_N の時間発展である。$t_{ad} \leqq 10^3$ s の場合、G_N は明確な t_{ad} 依存性を示さなかった。これは、同時間域では van der Waals 力による凝着力が支配的であることを意味している。一方、$t_{ad}>10^3$ s の時間域では G_N は t_{ad} の 1/4 乗に比例して増加し、t_{ad} =10^5 s 付近で一定となった。この結果は、セグメントが分子鎖熱運動性の活性化した界面層を相互拡散し、接着強度が増加したと考えることで説明できる。したがって、G_N は凝着力のみに依存する項(G_0)と界面分子鎖拡散に起因する項(G_{dif})の和で表現できると考えられる。

２． ナノ接着強度の発現機構

G_N の時間発展を分子鎖拡散の観点から検討するため、動的二次イオン質量分析測定に基づき二層膜界面の厚さ(d)を評価した。Fig. 3 は T_{ad}=365 K で(PS/PS)界面を接着させた場合の d と G_N の関係である。G_N は PS の分子量に依存せず、d の増加に伴い増加した。図中には、単純な分子鎖引き抜きモデル[4]を仮定した場合のフィッティング曲線を示している。d と G_N の関係は、モノマー間の摩擦(f_{mono})を考慮した上述のモデルでよく再現できた。これは、界面形成が十分に進行した場合の G_N は鎖を引き抜く際の摩擦力に支配されることを示唆している。

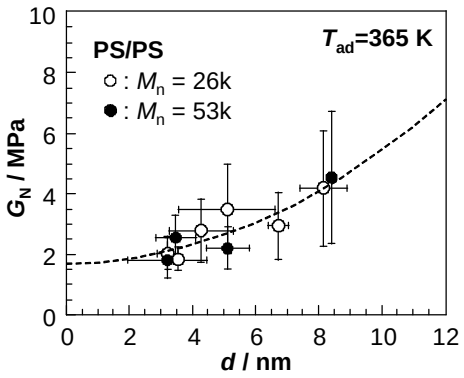

Fig. 3 Relation between d and G_N for (PS/PS) interfaces adhered at 365 K.

Fig. 4 は t_{ad} を十分長くした場合の平衡 G_N 値を温度の関数として示している。ここで、G_{dif} が f_{mono}、すなわち、粘度に比例すると考えると、G_{dif} は Williams-Landell-Ferry (WLF)型の温度依存性を示すと予想される。T_g^b 以上の温度域において、PS の G_N は WLF 型の関数でフィットとできた。また、PS の f_{mono} は PMMA のそれと比べて 1/2 程度である。T_{ad}=(T_g^b+15) K では、PS の G_N は PMMA の G_N と比較して 0.59 倍であった。以上のことから、高分子のナノサイズにおける接着は、表面張力に起因した凝着力と界面分子鎖を引き抜く際の摩擦力の総和で記述できるが、後者の方がより支配的であると結論できる。

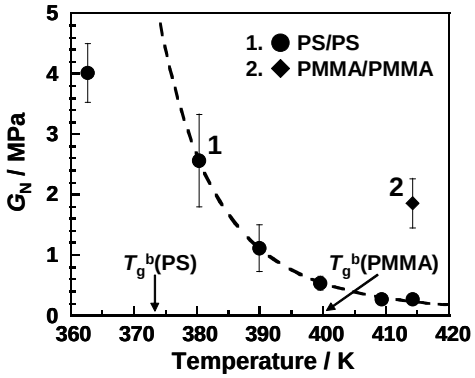

Fig. 4 Temperature dependence of G_N for (PS/PS) and (PMMA/PMMA) interfaces adhered at various temperatures.

３． ナノ接着強度の制御因子

次に、G_N に及ぼす分子鎖末端基の効果について検討した。Fig. 5 は PS およびフルオロアルキル(R_f)基で終端した PS(PS(R_f)$_2$)界面を T_{ad}=365 K で接着させた場合の G_N の時間発展である。t_{ad}>10^3 s の時間域では、G_N はいずれも $t_{ad}^{1/4}$ に比例して増加したが、PS(R_f)$_2$ 界面の方が PS よりも大きな値を示した。末端基の表面濃縮を考えると、PS(R_f)$_2$ の T_g^s は PS よりも低いことが予想される。したがって、同条件で熱処理した場合、PS(R_f)$_2$ 界面形成の方が速くなり、G_N 値が高くなったと考えられる。

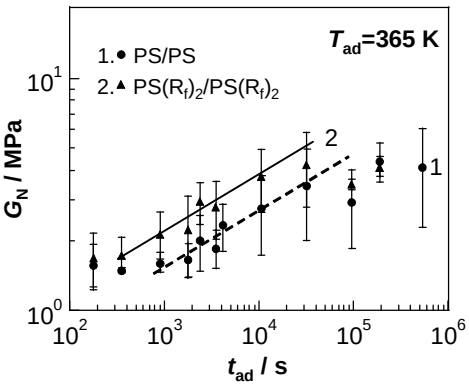

Fig. 5 Time evolution of G_N for (PS/PS) and (PS(R_f)$_2$/PS(R_f)$_2$) interfaces adhered at 365 K.

＜参考文献＞

（１） K. Tanaka, A. Takahara, and T. Kajiyama, Macromolecules, **33**, 7588 (2000).
（２） K. Akabori, D. Baba, K. Kouguchi, K. Tanaka, and T. Nagamura, J. Polym. Sci., Part B, **44**, 3598 (2006).
（３） K. L. Johnson, K. Kendal, and A. D. Roberts, Proc. R. Soc. London, Ser. A, **324**, 301 (1971).
（４） R. Schnell, M. Stamm, and C. Creton, Macromolecules, **32**, 3420 (1999).

Copyright(c) 2006-2010 ソフトマター物理 All Rights Reserved