

特集 異種相界面における高分子

ナノ触診技術による高分子表面・界面の研究

Nanopalpation Technique for Polymeric Surfaces and Interfaces

Abstract: Nanopalpation allows us to map physical properties such as Young's modulus, adhesive energy and energy dissipation at nano-scale, which is realized by assuming the atomic force microscope's sharp probe as a doctor's finger. The comparison between this technique and the conventional tapping-mode operation was employed by using a block-copolymer type thermoplastic elastomer as a model specimen.

Keywords: Nanopalpation / Atomic Force Microscope / Young's Modulus / Energy Dissipation / Block Copolymer

1. はじめに

医師や按摩師が行う触診は、人の身体に直接触って身体の状態を診断するものである。体表の状態のみならず内部のしこりや内臓の異常まで、さまざまな情報を即座に診断できる。人が行う触診と同様なことが原子間力顕微鏡（AFM）を用いて材料に対して可能となりつつある。この技術を「ナノ触診」という。AFMの微小な探針が目的の材料表面と相互作用し、材料を変形させる様子を直接観測することで弾性率、凝着エネルギー、粘性に起因するエネルギー散逸などを評価できる。通常の触診同様、表面にあらわれていない内部構造に基づく力学応答も測定できる。最近では特殊な機能プローブによって局所温度を測定したり、逆に熱を加えたりということも可能となりつつあるので、まさに触診と呼ぶに相応しい。本稿では、まずナノ触診技術について手短かに述べ、その後それを高分子表面・界面の研究として応用した事例について紹介する。

2. ナノ触診技術

先端の曲率半径が10 nm程度のAFM探針を材料表面に押し付けると材料は容易に変形する。全応力がたとえ数nNでもヤング率がMPaオーダーのゴムは数十nm変形する。GPaオーダーのプラスチックでも1 nm前後の変形が生じる。この応力-歪み関係はもしも材料が弾性体であるならSneddon解と呼ばれる式で記

述できる¹⁾。そしてその解に基づいて弾性率を算出できる。探針と材料の間の接触界面の凝着力が無視できない場合にもSneddon解の延長線上で定義できる表式を使うことで同様の評価が可能である²⁾。その場合には凝着エネルギーの評価もできるので、粘着分野への応用展開が図れる。高分子は粘弾性体であるのでこの解に必ずしも一致しないケースもある。そのときはSneddon解からのずれを評価することで粘弾性体としての振る舞いを議論する³⁾。より積極的な粘弾性評価として応力緩和を測定する試みもスタートしている。触診というより、指圧でほぐす(?)わけだからナノマッサージと呼ぶほうが妥当かもしれない。

ところでAFMの最も利用頻度の高い測定モードは探針を高周波数で振動させ、試料表面を軽く叩くというタッピングモードであろう。またその際の振動解析によって位相差を画像化する位相イメージングという手法が、物性コントラストをつけやすい方法として多用されている。しかしながら位相イメージングは定性的で測定条件に敏感すぎる。この手法をより定量的な方法として昇華させるには、位相差をエネルギー散逸に変換する必要がある¹⁾。単なる換算に過ぎないと思われるかもしれないが、実はもっと深い理由がある。振動現象で位相差があらわれる場合には必ずどこかにエネルギー散逸のパスがある。AFMの場合には試料表面の粘性と試料と探針の間に生じる凝着ヒステリシス損がおもな寄与であろう。通常は前者だと思って解釈しているが、これは間違いである可能性が高い。正確な評価を行うためには後者の寄与をうまく分離してやる必要がある⁴⁾。

3. ナノ触診技術の実際

ナノ触診技術を使って行った最近の研究成果としてカーボンナノチューブと天然ゴムのコンポジットにおける力学的界面の観察⁵⁾や半結晶性高分子の歪み硬化現象解析事例⁶⁾などが挙げられる。ここでは的を絞



中嶋 健 Ken NAKAJIMA

東北大学原子分子材料科学高等研究機構
[980-8577]宮城県仙台市青葉区片平2-1-1
准教授、博士(工学)。
専門は高分子物理学。

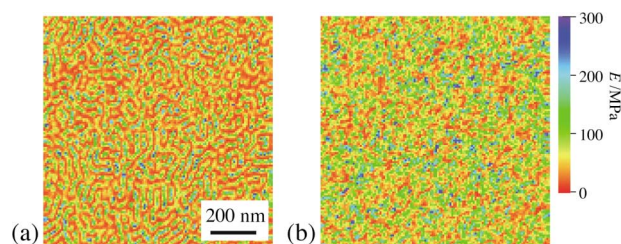


図1 SEBSトリブロックコポリマーの弾性率像

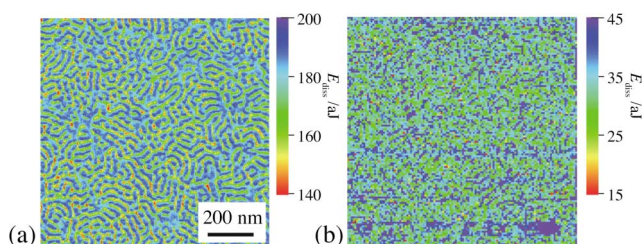


図2 エネルギー散逸像の比較

ってブロックコポリマーに応用した事例を紹介する⁷⁾。図1は熱可塑性エラストマー (TPE) として実用に供されているスチレンエチレンブチレンスチレン (SEBS) トリブロックコポリマーのナノ触診による弾性率像である。マイクロ相分離構造が見てとれるが通常のAFMの凹凸像ではなく弾性率の分布になっていることに注意されたい。(a) はスピンキャストフィルムをアニールした試料で、(b) 二軸押出機で高せん断をかけて加工した試料である。(a) でははっきりとした界面をもち弾性率も各相で均一である。一方 (b) ではマイクロ構造が微細化し、弾性率も両者の間の値をもつ部分が多い。TPE すなわちゴム弾性を示す材料となるためのマイクロ構造の必要条件がここから議論できるようになると考えている。

図2 (a) に示したのはタッピングモードの振幅像と位相像から計算されたエネルギー散逸像である。元々の画像の質が良いのでコントラストも高い。一方、ナノ触診法で各点の応力-歪み関係を測定し、押し込み時・引き離し時のカーブで囲まれる面積として定義したエネルギー散逸像を図2 (b) に示す。それぞれの手法の測定周波数がまったく異なるのでエネルギー散逸の値自体は桁で異なる。しかしながら、この二つの画像の比較から面白いことがわかった。まずスチレン相でもエネルギー散逸がゼロでないということ。そしてエチレンブチレンスチレン相とスチレン相のエネルギー散逸量の比が互いの測定でほとんど同一 ((a) で1.2, (b) で1.3) であったということである。タッピングモードでは振幅比すなわちタッピングフォースを変化させて同様の測定を行ったが、この比の値は変化しなかった。この量が測定条件には敏感でない

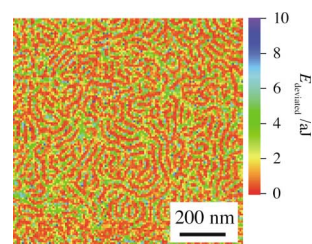


図3 SEBSトリブロックコポリマーの粘弾性仕事像

ということである。以上のことから今観測にかかっているエネルギー散逸は粘性効果ではなくおもに凝着エネルギー損であると結論できる。

図1に示した弾性率像は弾性理論へのフィッティングで求めた、あくまでも見かけの弾性率であることはすでに述べた。スチレン相においてはフィッティングが良好であったので正確だが、エチレンブチレン相では最適なフィッティングでもずれが認められた。このずれを画像化すると図3のようになる。スチレン相では値はほぼゼロでこの相が弾性的に振る舞っていることを示す。一方、エチレンブチレン相は粘弾性的ということになる。これは予想どおりの結果であり、この手法が全エネルギー散逸から粘性による寄与を分離するのに有効であると言える。

4. おわりに

以上、SEBS ブロックコポリマーを例にナノ触診技術の最近の展開についてまとめた。触ってみなくてはわからない物性なら触ってしまおうという単純な発想で始めた手法であるが、非常に強力なツールとなりつつある。この手法が多くの方に活用されることを願っている。最後に本研究を支えてくれた研究室メンバーに謝意を表したい。とくにSEBSに関する研究は王東助教によるものである。

文 献

- 1) 中嶋 健, “高分子材料のフラクトグラフィ―破壊メカニズムと破面解析事例―”, 成澤郁夫監修, サイエンス&テクノロジー, (2011) 63
- 2) K. Nakajima and T. Nishi, “Polymer Physics : From Suspensions to Nanocomposites and Beyond (ed. L. A. Utracki and A. M. Jamieson)”, Wiley (2010) 129
- 3) 藤波 想, 中嶋 健, 西 敏夫, ゴム協会誌, **84**, 171 (2011)
- 4) D. Wang, S. Fujinami, Y.-H. Liu, T. Nishi, and K. Nakajima, submitted to *Appl. Phys. Lett.*
- 5) D. Wang, S. Fujinami, K. Nakajima, K. Niihara, S. Inukai, H. Ueki, A. Magario, T. Noguchi, M. Endo, and T. Nishi, *Carbon*, **48**, 3708 (2010)
- 6) H. Liu, S. Fujinami, D. Wang, K. Nakajima, and T. Nishi, *Macromolecules*, **44**, 1789 (2011)
- 7) D. Wang, S. Fujinami, H. Liu, K. Nakajima, and T. Nishi, *Macromolecules*, **43**, 9049 (2010)