

図1 相互侵入球晶(IPS)が発現している PBSU/PVDCVC ブレンドの AFM 像

PBSU(A)では図1 (a)の白い矢印で示すように放射方向から 45° 程度傾いているのに対して、PVDCVC(B1)は放射方向である。このように PBSU のラメラが傾いていると複屈折パターンは図1 (a)の挿入図になるようになると考えられるが、実際に偏光顕微鏡ではこのようなパターンになっていることが確認できる。このラメラの傾斜は興味深い現象であるが、原因はよくわかっていない。

一方 PBSU(A)によって侵入された PVDCVC 球晶(S1)の AFM 像図1 (c)を見ると、ラメラの密度が図1 (b)の B1 よりも高いことがわかる。侵入前は S1 のラメラ密度が B1 と同程度であったらうから、これは侵入の証拠になる。

ラメラの侵入の様子は、PBSU ラメラの方向によって特徴づけられている。図1 (d)では図の下部にある PBSU(A)の球晶が、上方に向かって成長して S1 に侵入したものである。図1 (d)において、S1 球晶の右下部では A ラメラは S1 のラメラとほとんど同じ方向を向いていたので、スムーズに S1 球晶に侵入しているが、その左側では A ラメラは違う方向を向いて成長してきたので、S1 球晶に侵入するとき向きを変えている。また、図1 (c)では S1 のラメラに沿って成長してきた A のラメラが S1 を完全に貫いた後では、再び傾いて成長し始めている（図の上部）様子がわかる。このように PBSU ラメラは PVDCVC 球晶外では傾斜して成長するが、PVDCVC 球晶内では PVDCVC ラメラに沿って成長することがわか

った。

球晶の境界もまた、ラメラの侵入を特徴づけている。図 1 (d)の黒線に沿った高さプロファイルによれば S1 と A との境界ではほとんど高さの差がない。同種の球晶同士が衝突した場合、その境界では一般的に窪みが観察されることから、この窪みの不在は衝突の際にラメラの成長が停止しなかったことを示している。

また、IPS が工業的に意味があるのは、この系での高次構造や動力学的構造制御を研究することにより、機能的結晶性ポリマーの複合機能化・階層化が目指せる点である。例えば、生分解性ポリマー自身は環境に優しいが脆いという欠点があるが、相互侵入球晶を形成させた場合、耐衝撃度が増加する可能性がある。最近この系の他にも、ポリエステルカーボネート/ポリ乳酸系などでも IPS が発現する可能性があることが本研究室にて発見されるなど、今後この分野での研究が盛んになることが予想される。

本論文の第二のトピックスは、AFM による高分子ブレンド薄膜のナノレオロジーとナノトライボロジーである。IPS の例で示したように、AFM はナノスケールオーダーの高次構造の研究に適しているが、さらに AFM のプローブを積極的に用いれば、接着、潤滑というような分野でも重要な表面のナノスケールの力学物性を知ることができる。本研究室ではこれまで、AFM/FFM を用いて、ポリスチレンとポリビニルメチルエーテル (PS/PVME) のブレンド薄膜のナノレオロジーを研究し、有用な結果を得ている。

一方で、ポリマー材料の摩擦挙動は、材料の寿命低下、機械の故障、省エネルギー化などの実際的な立場から重要である。自動車のタイヤや自動現金預払機のゴムロール、プラスチックの軸受けなど、摩擦調整を要求される場面は多い。このような力学特性をナノスケールの立場から眺めると、マクロスケールでの物性とは違った点が多く発見される。更にナノスケールでは、接触が一点で起こる単一接触が予想されるため、系が単純化できる。また、ポリマーの多機能性はナノマシン技術の開発に応用できるが、そのためにはナノ力学物性の評価が不可欠である。これまで、トライボロジーに関する研究は、表面力測定装置に代表される巨視的な装置が多かったが、ナノスケールでの研究は数少なかった。

本研究では、ポリスチレンとポリビニルメチルエーテル (PS/PVME) 系のナノ力学物性を AFM を用いて調べた。フォースカーブ (探針-試料間に働く力の探針-試料間距離依存性) を測定することによりポリマーブレンド系のナノレオロジー特性を調べ、また、フリクションループ (探針を試料表面方向に往復運動させ、摩擦力の探針位置依存性を示す曲線) を測定して、摩擦力のブレンド比、荷重、探針移動速度依存性について調べ、接触形態と摩擦の関係について明らかにした。

PS は高い弾性率をもち、PVME は低い弾性率をもつために、両者をブレンドすると弾性率を連続的に変化させることができる。AFM 測定をする前に熱量測定を行い、PS 濃度が 80%(PS80)の場合、系はガラス状態で高い弾性率をもち、40%(PS40)の場合、系はゴム状態で低い弾性率をもっていること、そして、中間の 60%(PS60)程度では室温においてガラス-ゴム転移状態であることがわかった。

この系のフォースカーブを図 2 に示す。ガラス状態の PS80 の場合、マイカと似たようなフォースカーブが得られた。ところがガラス-ゴム転移状態の PS60 では押し込み (loading) 過程と引き離し (unloading) 過程でヒステリシスがみられ、試料の塑性変形が示唆された。また、探針を試料表面から引き離す際に、一気に引き離されなくなった。これは探針がポリマーを引き上げていることを示している。さらにゴム状態である PS40 の場合、探針と表面間の斥力が小さくなり、試料の柔性が増していることがわかる。PS60 や PS40 の場合で得られるフォースカーブはポリマー特有のものであり、粘弾性がナノスケールでも成り立っていることを示唆している。

図3にこの系のフリクションループを示す。マイカの場合には、一方に探針を走査しはじめると一気に水平力が最大になり(静摩擦領域)、その後一定になる(動摩擦領域)。ところが、PS80やPS60の場合には、水平力は緩やかに増加しており、静摩擦や動摩擦といった従来の分類ができない。この挙動は、図4のように表面形状の変形を考慮すると説明できる。

ポリマー表面の独特の変形は、摩擦力の荷重依存性にも反映された(図5)。PS60の場合、押し込み過程と引き離し過程でヒステリシスがあり、引き離し過程でも大きな摩擦力があつた。これは、探針がポリマーを引き上げるために引き離し過程でも接触が保たれるからである。

摩擦はエネルギーの散逸に関係している。マクロな動的レオロジー測定では、ガラス-ゴム転移状態付近で散逸成分が最大になることが示されている。それ故、ガラス-ゴム転移状態では摩擦が大きくなることが予想される。実際、摩擦力の走査速度依存性を測定したところ、ガラス状態のPS90では走査速度依存性はないが、ガラス-ゴム転移状態のPS50ではある周波数で最大値をもっていた。

このように、AFMによってナノスケールの力学物性が検証できた。フォースカーブとフリクションループは、互いに密接に関係しており、ポリマー表面の形状変化を定性的に予測できることが明らかになった。

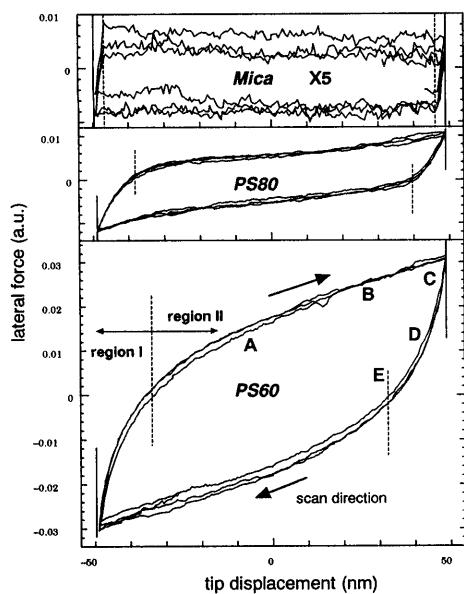


図3 PS/PVME ブレンド薄膜のフリクションループ

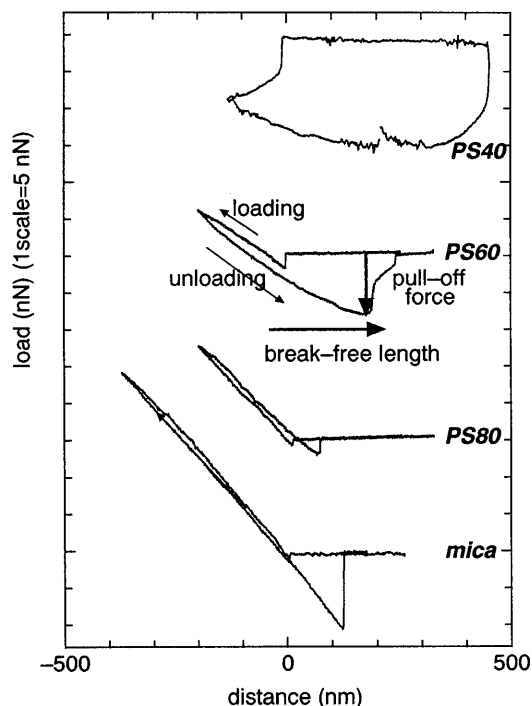


図2 PS/PVME ブレンド薄膜のフォースカーブ

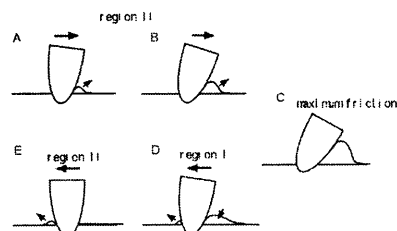


図4 ナノ摩擦機構の模式図

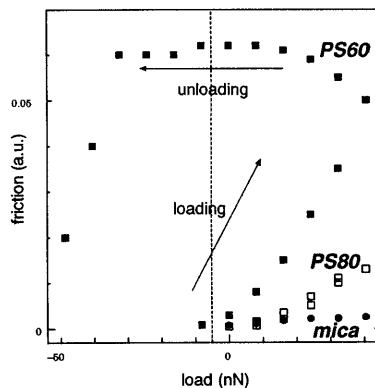


図5 摩擦力の荷重依存性