

走査プローブ顕微鏡を用いた 超高分子量ポリエチレンフィルム表面の昇温ナノスクラッチ試験

Nanoscratch Tests of Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene Film Surfaces
under Heating Using Scanning Probe Microscope

群馬大・理工（正）*長谷川 成美 （非）高草木 美奈 （非）高澤 彩香

（正）撫上 将規 （非）山延 健 （正）上原 宏樹

Narumi Hasegawa, Mina Takakusagi, Ayaka Takazawa, Masaki Kakiage, Takeshi Yamanobe, Hiroki Uehara

Gunma University

1. 緒言

高分子材料において、ナノ表面領域はバルクに比べて分子鎖の運動性が高いため、バルクとは異なる特有の物性を示す。そのため、高分子フィルム表面の機械物性を評価することは、ナノ微小領域でのトライボロジー特性の理解につながると考える。代表的な結晶性高分子であるポリエチレン(PE)の固相変形挙動は、温度による結晶緩和の影響を受ける。例えば、低圧法PEを様々な温度で延伸すると、温度が高くなるほど降伏点が高ひずみへシフトすることが知られている¹⁾。そのため、ナノ表面でも温度を上昇させることで分子鎖運動性が反映された特有の機械物性の変化が起こると考えている。

我々は走査プローブ顕微鏡(SPM)の探針をnNオーダーの荷重で試料表面に摺動させるナノスクラッチ試験により、高分子フィルム表面の変形挙動を評価してきた²⁻⁵⁾。この測定法の特徴は、ナノ・トライボロジー特性を三次元的な画像として評価することが可能な点である。例えば、高分子量PEフィルムと低分子量PEフィルムに対して室温(RT)でSPMナノスクラッチ試験を行いその表面機械特性を評価することで、高分子量ポリエチレンではスクラッチ領域の彫り込みが浅く、摩耗粉も発生しないことがわかっている⁴⁾。

本研究では、このSPMナノスクラッチ試験を昇温下で行う、「昇温SPMナノスクラッチ試験」を試みた。これにより、高分子材料表面の昇温下での分子鎖運動性の変化を反映した表面変形挙動を評価することが可能となる。試料としては、ナノスクラッチ試験において摩耗が起こらず表面変形挙動のみが評価できる高分子量のPEを選択した。本研究では、SPMナノスクラッチ試験を用いて昇温下で超高分子量ポリエチレン(UHMW-PE)変形挙動の観察を行い、温度に対する変形挙動の変化を特徴づけることを目的とした。

2. 実験

2.1 フィルム作製

UHMW-PEパウダー(粘度平均分子量 3.0×10^6)を融点以上である190°Cにて溶融プレス成形した後、RTまで徐冷することで、厚さ300μmのUHMW-PEフィルムを作製した。

2.2 SPMナノスクラッチ試験

本研究で実施したSPMナノスクラッチ試験の概略図をFig.1に示す。作製したUHMW-PEフィルムに対して大気中、RT、30°C、40°C、50°C、60°C、70°C、80°Cの温度条件下で、シリコン製の探針(先端半径10nm)を用いて走査速度1Hzにて測定を行った。まず、1stスキャンとして、所定温度にて探針に荷重30nNを加え、1μm×1μmの領域を左右方向に256ラインスクラッチすることでナノスクラッチ試験を行った(Fig.1(A))。次に、荷重1nN以下で測定範囲を1.5μm×1.5μmに拡大し、1stスキャンにてスクラッチを行った領域を含む領域での表面形状観察(2ndスキャン)を行った(Fig.1(B))。得られた形状像からは表面の凹凸の高さ、位相像からは粘弾性を評価でき、これらを用いて表面変形挙動の観察を行った。

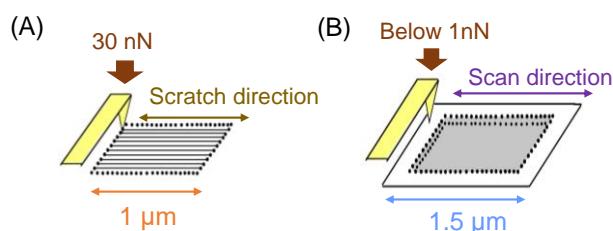


Fig.1 Schematic of nanoscratch test using SPM. (A) Nanoscratch test (1st scan). SPM tip is loaded and slid on the PE film surface under nanoorder conditions (nN force and nanometer depth). (B) Surface morphology observation after nanoscratch test (2nd scan).

3. 結果および考察

3.1 昇温SPMナノスクラッチ試験での表面変形挙動

UHMW-PEフィルムに対して昇温下でナノスクラッチ試験を行った結果をFig.2に示す。上段には形状像、下段に

は位相像を示す。80°Cまでの温度範囲において昇温ナノスクラッチ試験を行うことができた。形状像を見ると、スクラッチ温度が高くなるほどスクラッチ領域の端に深い溝が形成され、凹凸が大きくなることがわかる。また、昇温してスクラッチを行っても、摩耗粉は発生しないことがわかった。次に位相像におけるスクラッチ領域を見ると、RTから50°Cにかけては位相差がまばらに存在するが、60°C以降は硬い領域と軟らかい領域が分かれている様子が観察された。このことから、50°C以下と60°C以上では変形様式が異なることが示唆される。

3.2 動摩擦領域の粗さ変化

ナノスクラッチ試験において、スクラッチの折り返し地点となる端では主に静止摩擦力が、スクラッチの中心領域では動摩擦係数が支配的に作用している。本研究ではスクラッチによる表面変形挙動を観察するため、スクラッチ領域端の彫り込みの影響がない、中央 500×500 nm の領域に対して断面プロファイル切り出し、表面粗さ解析を行った。1 スクラッチ面あたり 100 本の断面プロファイルから求めた平均表面粗さのスクラッチ温度に対する変化を Fig. 3 に示す。スクラッチ温度が高くなるほどスクラッチ領域の表面粗さが大きく、また、粗さのばらつきも大きくなることがわかる。Table 1 に各スクラッチ温度における断面プロファイル 1 ライン当たりの平均の凸の数を示す。スクラッチ温度の上昇により、凸の数が減少し、60°C以上ではほぼ一定の値を示していた。このことは、温度が上昇するほど、くぼみが多く高低差の小さい凹凸から、くぼみが少なく高低差の大きな凹凸に推移することを示している。これらのことから、昇温により分子鎖の運動が激しくなることで、60°C以上ではスクラッチにより分子鎖が引きずられて堆積するような表面変形挙動が支配的に起こると考えられる。

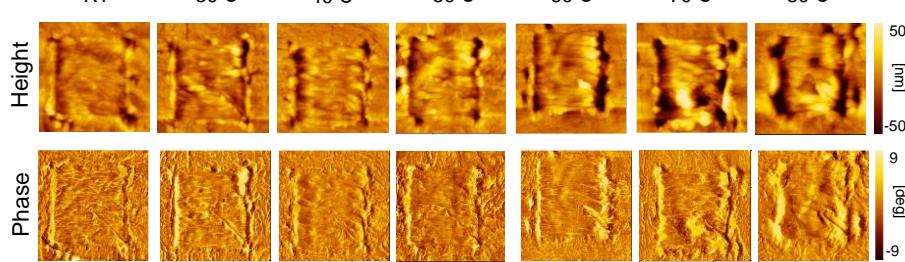


Fig.2 SPM topographical images (top) and phase images (bottom) for UHMW-PE film surface after scratching at different temperatures. Left-to-right/right-to-left scratches were carried out within a central $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ area. The load applied to the probe is 30 nN. Scan size is $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$.

がまばらに存在するが、60°C以降は硬い領域と軟らかい領域が分かれている様子が観察された。このことから、50°C以下と60°C以上では変形様式が異なることが示唆される。

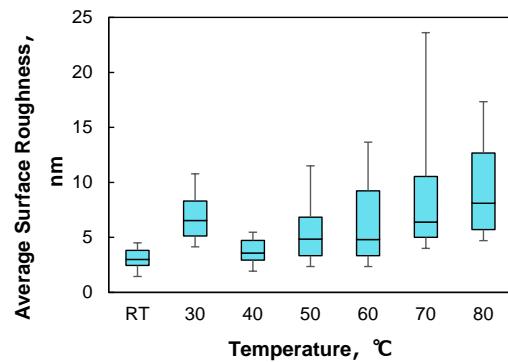


Fig.3 Change of average surface roughness as a function of scratch temperature.

Table 1 Average number of convexities per cross-sectional profile

Temperature, °C	RT	30	40	50	60	70	80
Average number of convexities	4.51	3.48	3.25	3.29	2.44	2.49	2.36

4. 結論

本研究では、SPM ナノスクラッチ試験を用いて、昇温下で UHMW-PE フィルム表面の変形挙動の観察を行った。スクラッチ後の形状像ではナノスクラッチ領域端の掘り込み深さが深くなり、全体の凹凸が大きくなる様子が観察された。位相像からは、50°C以下では位相差がまばらに存在する様子が、60°C以降は硬い領域と軟らかい領域が分かれている様子が観察された。断面プロファイルを用いた解析から、スクラッチ温度を上昇させると、くぼみが多く高低差の小さい構造から、くぼみが少なく高低差の大きな構造へと推移していくことがわかった。これらのことから、昇温により分子鎖の運動が激しくなることで、スクラッチにより分子鎖が引きずられて堆積するような表面変形挙動が支配的に起こると考えられる。

5. 参考文献

- 奥田聰 「材料試験」 第 8 卷第 73 号
- Aoike, T., Yamamoto, T., Uehara, H., Yamanobe, T., and Komoto, T.: Langmuir, 17, 5668 (2001)
- Uehara, H., Asakawa, T., Kakiage, M., Yamanobe, T., and Komoto, T.: Langmuir, 22, 4985 (2006)
- Suwa, J., Kakiage, M., Yamanobe, T., Komoto, T., and Uehara, H.: Langmuir, 23, 5882 (2007)
- Kakiage, M., Ichikawa, T., Yamanobe, T., Uehara, H., and Sawai, D.: ACS Appl. Mater. Interfaces, 2, 633 (2010)