

Reprinted from
JOURNAL OF
Japan Coating Technology
Association
Vol. 52 No. 10 PP 324 ~ 335

塗 装 工 学 抜 刷

第 52 卷 第 10 号

(10)~(21)

2 0 1 7 年

〈技術資料〉

ナノスケールでの分析技術による

高分子材料の表面物性評価

—走査型プローブ顕微鏡技術を中心に—

Understanding Physical Properties of Polymer Surfaces by Evaluation Techniques

—Mainly Scanning Probe Microscopy (SPM) in Nanoscale—

生井 勝康

ナノスケールでの分析技術による

高分子材料の表面物性評価

—走査型プローブ顕微鏡技術を中心に—

Understanding Physical Properties of Polymer Surfaces by Evaluation Techniques

—Mainly Scanning Probe Microscopy (SPM) in Nanoscale—

生井 勝康

キーワード：表面分子運動性、表面官能基、高分子表面の密着性、高分子表面の劣化、表面組成

Keyword: Surface molecular motion, Surface functional group, Adhesion properties of polymer surfaces, Deterioration of polymer surfaces, Surface composition

1. はじめに

近年、金属、半導体、高分子、生体など様々な研究分野での材料開発において、マクロからミクロへの微細化が求められており、マイクロスケール、或いは、ナノスケールでの構造評価だけではなく、物性評価も重要となりつつある。

例えば、ポリオレフィンフィルム表面などの接着性や密着性を向上させる際に、プラズマ処理やコロナ処理などによる表面改質手法は良く知られている¹⁾。実際に、表面改質処理により、接着性や密着性が良くなり、機能が向上する場合もあれば、過度な処理などにより処理層部分が凝集破壊などを起こしてしまうと、かえって接着性や密着性が悪くなってしまう場合もある。従って、適した条件での表面改質処理が重要となってくる。接着性、密着性不良の原因となってしまう層が、仮に、表層から μm のオーダーであれば、赤外分光法 (IR)、示差熱量分析法 (DSC)、ゲル浸透クロマトグラ

フィー (GPC)、X線光電子分光法 (XPS) などの従来手法により評価出来る可能性があるが、原因となる部分が表層に近くなればなる程、従来手法では、差が見られないケースがほとんどであり、このような場合には、表面状態に敏感な手法でのアプローチが必要となってくる。

我々のグループでは、極微小領域での評価が得意な走査型プローブ顕微鏡 (SPM) 技術を活用して、ナノスケールでの物性評価に展開し、評価事例を報告してきた²⁻⁵⁾。本稿では、高分子材料での評価事例を中心に、SPMによる表面物性評価技術について紹介する。

2. SPM を用いた表面物性評価技術

走査型プローブ顕微鏡 (SPM; Scanning Probe Microscopy) では、曲率半径がナノメートルオーダーである先の鋭い探針を試料表面に近づけて走査したときの局所的な表面物性の変化を検出しているものである⁶⁾。図1に、SPMの原理図と対応可能なSPMを用いた表面物性評価技術の一部とその適用事例について簡単にまとめたものを示す。このように、SPMは様々な測定モードを持っており、物性情報を得ることが出来る。例えば、原子間力顕微鏡であ

2017年8月28日受付
NAMAI Yoshimichi
株式会社 三井化学分析センター
(〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32)

走査型プローブ顕微鏡 (SPM)

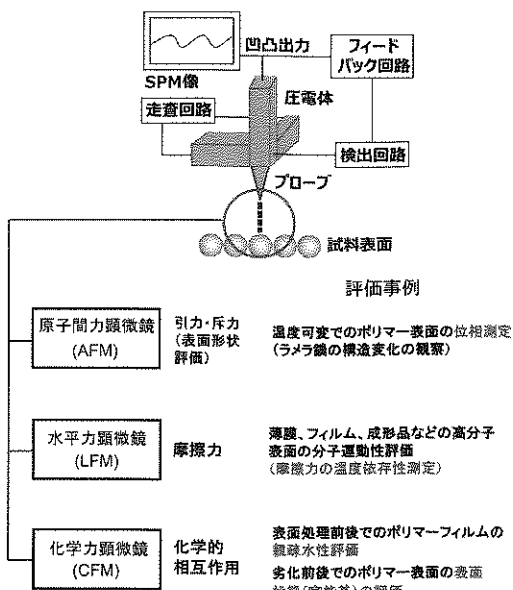
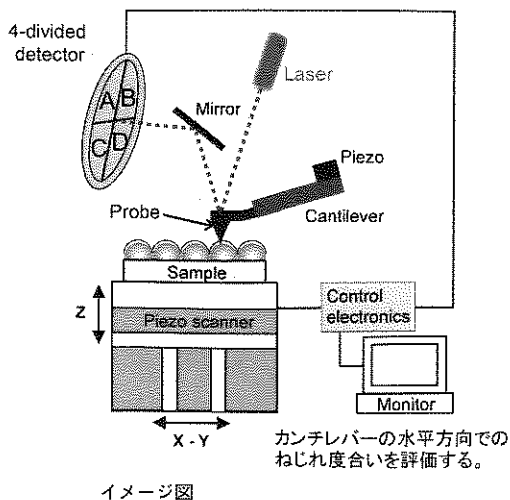


図1 SPMによる表面物性評価技術のまとめ

れば、原子間の引力及び斥力を、水平力（摩擦力）顕微鏡であれば、摩擦力を評価することが出来る。以下、SPMを用いた物性評価技術のうち、LFMによる摩擦力の温度依存性測定、CFMによる材料表面の親疎水性評価、AFM-IRによるナノスケールでの高分子材料表面の構造評価について説明する。

2.1 LFMによる摩擦力の温度依存性測定～高分子表面の分子運動性評価～

水平力顕微鏡 (LFM; Lateral Force Microscopy) は、原子間力顕微鏡 (AFM; Atomic Force Microscopy) を応用したもので、試料表面の摩擦力を測定する手法であり、別名、摩擦力顕微鏡 (FFM; Frictional Force Microscopy) とも言われている。AFMは、表面を小さな針でなぞれば、原子・分子が見えるのではないかとというコンセプトに基づいて、1985年にIBM研究所のBinnigらによって開発されたもの⁷⁾であり、カンチレバーと呼ばれる板バネに小さな探針をつけたもので、探針と試料表面との間の相互作用（引力もしくは斥力）を検出し、試料表面の凹凸情報を得ることが出来る。AFM



イメージ図

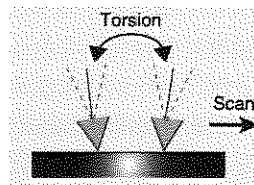


図2 LFMの原理図

では、カンチレバーの垂直方向での変位（反りやたわみ）を検出している。一方で、LFMでは、カンチレバーを水平方向に走査したときの変位（ねじれ）を検出している⁹⁾。図2に、LFMの原理図を示す。カンチレバーのねじれ量は、ねじれ信号 (Torsion Signal) として電圧値で検出され、この値が大きい程、摩擦力は大きくなる。

高分子の摩擦挙動は、分子鎖の熱運動特性と関連していることから⁹⁾、LFMを用いて摩擦力の温度依存性を測定することにより、高分子材料表面のガラス転移温度（表面Tg）を評価することが出来る¹⁰⁻¹²⁾。ポリスチレンの薄膜の表面Tgを測定すると、バルクのTgよりも、30K程度低くなることが報告されている。また、低分子量のもの程、バルクと表面でのTgの差が大きくなる¹³⁾ことから、低分子量成分が多くなる程、分子鎖が動きやすくなるものと考えられ、表面の分子運動性の評価に適用することが出来る。

本方法では、高分子表面表層での分子運動性

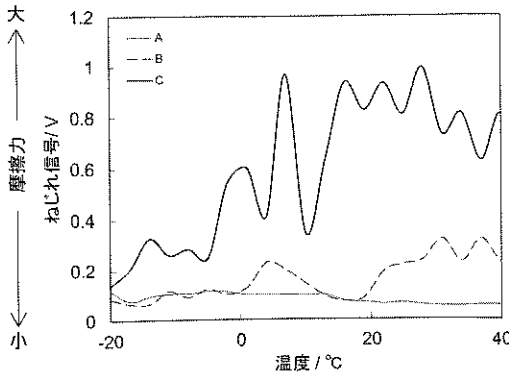


図3 粘着力の異なる市販の粘着シート表面での LFM による摩擦力の温度依存性測定 (-20°C~40°C)

(分子鎖の自由度)を評価しており、これまでに、有機薄膜、ラミネートフィルム、塗膜などの密着性不良の解析、金型残りなどの成形不具合解析、高分子表面に生じた不具合(例えば、耐久性試験などによる劣化)の原因解析、複合材料界面での相溶性評価などに展開してきた実績がある。

図3に、粘着力の異なる粘着シート表面での摩擦力の温度依存性測定の結果を示す。ちなみに、粘着力は、 $A < B < C$ の順である。Aでは、測定温度範囲内では、摩擦力の増加は見られず、分子運動性は変化しなかったのに対して、Cでは、-5°C付近から摩擦力の増加が見られ、分子運動性が高くなることが分かった。このように、粘着力に応じて、分子運動性の温度依存性は異なっていることが示された。

2.2 CFM による材料表面の親疎水性評価

化学力顕微鏡 (CFM; Chemical Force Microscopy) も、AFM を応用した手法であり、ある官能基で修飾した探針と試料表面との間の化学的な相互作用を摩擦力、或いは、凝着力として検出する方法である^{13~15}。Wilbur らは、Microcontact Printing 法により、末端の官能基が異なる自己組織化単分子 (SAM) 膜 (-CH₃, -OH, -COOH) を作製し、各官能基と探針先端との相互作用の違いによる摩擦力の差を検出す

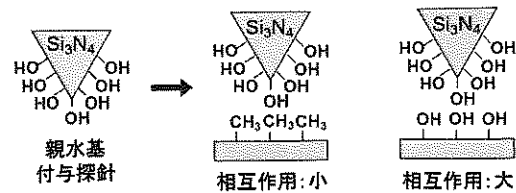


図4 親水基を付与した探針での CFM のイメージ図

ることで、表面上の官能基分布の評価を行えることを報告している¹⁶。本方法を応用して、親水性の官能基を修飾した探針と試料表面との間の化学的な相互作用を摩擦力により評価することで、材料表面の親疎水性評価を行うことが出来る。これまでに、金属、半導体、高分子材料など表面での親疎水性評価、コーティング膜表面での機能性不具合評価 (撥水性など)、高分子劣化表面での官能基の評価などに展開してきた実績がある。

図4に、親水基を付与した探針で測定する際の CFM のイメージ図を示した。表面の親水基密度が低ければ、親水処理した探針との相互作用が小さくなるため、摩擦力は低くなる。一方で、表面の親水基密度が高ければ、親水基を付与した探針との相互作用が大きくなるため、摩擦力は高くなる。

ポリオレフィンフィルム自体は、接着性は全くないもののプラズマ処理などの表面処理を行うことにより、接着性が発現するようになる。例えば、図5のように、窒素プラズマの処理時間が長くなると、接触角が減少して、表面の親水性が高くなるとともに、接着強度も高くなる。ここで、プラズマ処理した後の表面は、結合手の切れた分子鎖が形成され、これらは動きやすいため、表面は非常に不安定であることが知られている^{17,18}。そこで、表面を安定化させるために、例えば、表面を純水などで水洗して水の膜を形成させると、表面は安定化される。図5より、水洗処理後でも、接着力自体は変わらないが、接触角は、プラズマ処理の時間に関わらず、80度程度となり、ほぼ同程度になることが分かった。しかし、接着力は変わらないこ

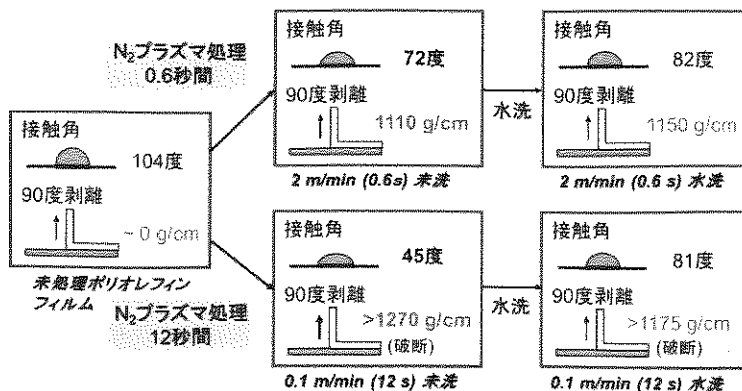


図5 プラズマ処理によるポリオレフィンフィルムの接着強度改善～プラズマ処理条件と接着強度との関係～

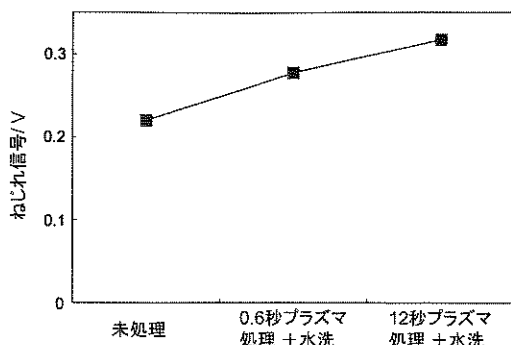


図6 プラズマ処理および水洗処理後のポリオレフィンフィルム表面でのCFM測定 (親水化処理した探針での測定)

とから、プラズマ処理後の表面親水基の密度は、プラズマ処理時間に応じて、変わってくるものと推測出来る。そこで、親水化処理した探針を用いたCFM測定を行い、表面上の親水基密度を評価した。

図6に、その結果を示す。未処理ポリオレフィンフィルム表面で、最も摩擦力が低く、プラズマ処理時間の増加と共に、摩擦力が高くなり、親水化処理した探針との相互作用が強い状態にあるものと考えられた。以上から、12秒プラズマ処理して水洗した後の表面の方が、0.6秒プラズマ処理して水洗した後の表面よりも、水酸基密度が多いことが推察された。このように、CFMを用いた親水性評価は、接触角ではほとんど差がないような局所領域での測定に

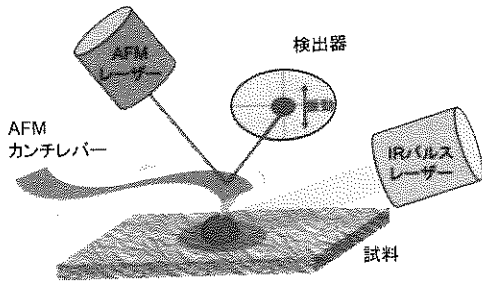
有効であることが示された。

2.3 AFM-IRによるナノスケールでの高分子材料表面の構造評価

AFM-IRは、赤外光を照射した際に赤外吸収に伴う試料の発熱・熱膨張による変位を空間分解能の高いAFMを用いて検出することで、空間分解能を従来のIRよりも高めた技術である¹⁹⁻²¹⁾。従来の顕微IRでは、10 μm程度の空間分解能であるのに対して、AFM-IRでは、空間分解能として、100 nm程度での情報が得られる手法である。

赤外分光(IR)法は、分子の振動を見られることから、主に有機化合物やその原子団(官能基)の状態の違いを把握出来ることから、定性・定量分析に適用され、最も汎用的に用いられている分子構造解析手法の一つとして知られている。また、様々なアプリケーションを持っており、光学顕微鏡で赤外光を集光することによって微小領域の分析も可能な顕微IR法は、広く知られている。しかしながら、近年需要が増えつつあるサブμmスケール以下の局所領域における分析には、顕微IR法では対応出来なかった。

AFM-IRの原理図を図7に示す。赤外光を照射したときに、特定波長領域で試料に赤外光が吸収されると、試料の温度が上昇して、急激な熱膨張を生じる。このような熱膨張による急激



IRパルスレーザー照射時に、IR吸収に伴う試料の熱膨張により探針が叩かれてAFMカンチレバーが振動する。この振動振幅をIRレーザーの波数に対してプロットすることで、IRスペクトルが得られる

図7 AFM-IR原理図

な変化により、AFMカンチレバーは叩かれて、振動を生じる。このときの振動振幅を検知することで、振幅の大きさをIRレーザーの波数に対してプロットすることで、IRスペクトルを得ることが出来る。さらに、特定の波数のレーザーを照射した状態で試料を走査しながら、走査範囲内における探針の振動振幅に伴う強度分布を測定することで、その波長で赤外吸収を生じる成分（もしくは原子団）の組成分布を評価することも出来る（AFM-IRイメージング法）。AFM-IRの方式としては、プリズムを

使う全反射方式^{21, 22)}と斜め上から直接赤外光を入射する反射方式²³⁾の2種類がある。

図8に、AFM-IRを用いたポリマーアロイでの測定事例を示す。市販のブロックポリプロピレン（ブロックPP）を用いて、断面作製後に、測定を行った。ブロックPPのイメージとしては、海相が樹脂部（PP）、島相がゴム部である。

図8の上段は、AFM-IRスペクトルを、下段は、表面形状像と波数 998 cm^{-1} （PPのC-CH₃横揺れ・伸縮振動、CH変角振動）に固定して測定した組成像を示している。上段のAFM-IRスペクトルの①と②は、下段の表面形状像と組成像の中で示した①と②の部分で測定したものである。下段の組成像より、波数 998 cm^{-1} での強度は、②の部分で高くなっていることから、②の部分が樹脂部（PP）で、①の部分がゴム部であるものと考えられる。このように、AFM-IRにより、構造と組成の両面から、ポリマーアロイの相分離構造を評価することが出来る。

3. 事例紹介

3.1 光照射により劣化させたポリエチレン表面での要因解析

市販のポリエチレンシート表面に、真空紫外

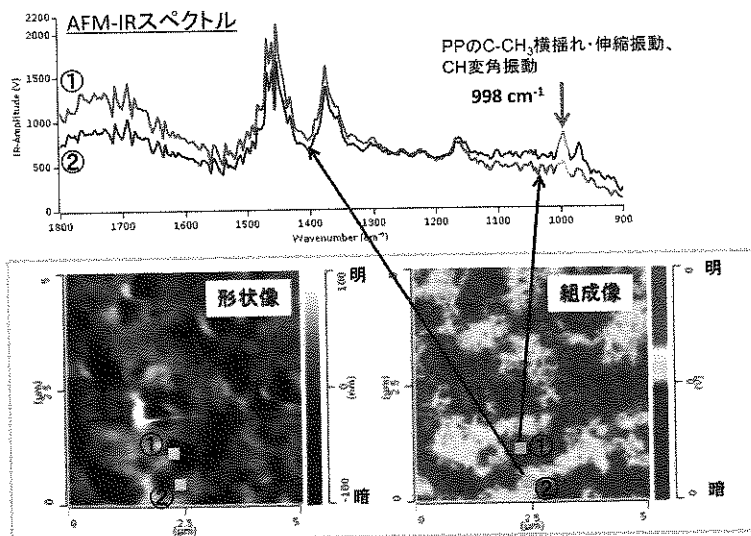


図8 ブロックPPでのAFM-IRスペクトル（上段）と表面形状と組成マッピング（下段）

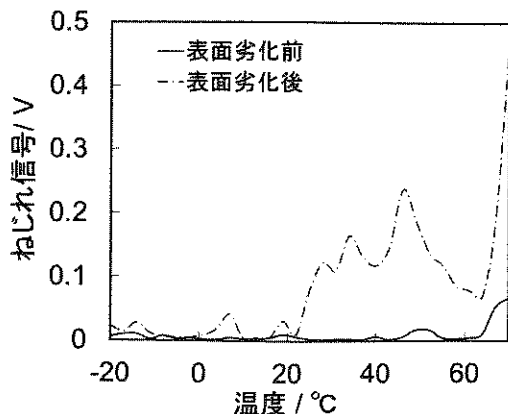


図9 真空紫外処理前後のポリエチレンシート表面でのLFMによる摩擦力の温度依存性測定

光を照射して、表面劣化させたときの原因解析を行うため、LFMによる摩擦力の温度依存性測定と親水化処理した探針でのCFM測定を実施した。

図9に、真空紫外光照射前後でのポリエチレン(PE)シート表面の摩擦力の温度依存性の測定結果を示す。ここでは、過度な条件で真空紫外光をPEシート表面に照射することで、劣化表面を作製した。劣化前の表面では、測定温度範囲内において、摩擦力の変化は見られなかったのに対して、劣化後の表面では、20℃付近から摩擦力が増加し、表面の分子運動性に変化が見られた。以上から、劣化後の表面では、分子運動性の高い成分が表層に存在していることが分かった。

続いて、図10に、真空紫外光照射前後でのポリエチレンシート表面において、親水化処理した探針でのCFM測定の結果を示す。劣化後の表面では、劣化前の表面よりも、摩擦力が高くなっていることから、劣化後には、表面上に親水基との相互作用の高い官能基が形成されることが分かった。

ここで、ポリオレフィン系の材料に、真空紫外光を照射すると、分子鎖の切断と親水性の官能基が付与されることが知られている^{24,25)}。また、ポリスチレンなどの直線状高分子では、低分子量になるにつれて、Tgが低温側へシフト

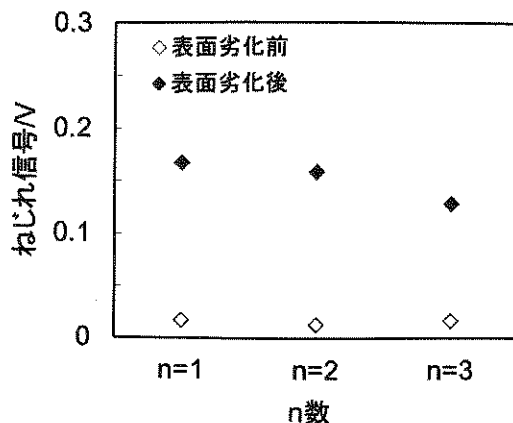


図10 真空紫外処理前後のポリエチレンシート表面でのCFMによる親疎水性評価

し、分子運動性の高い成分の存在が寄与していることが、DSCや¹H NMRなどにより報告されている^{26,27)}。

以上を踏まえると、真空紫外光照射後には、ポリエチレンの分子鎖が切断され、低分子量成分が表面に露出することで、分子運動性の高い成分が形成されたものと考えられる。また、末端の分子鎖に、親水性の官能基が付与されたことから、親水性の官能基と相互作用が強くなったものと推察された。

3.2 表面改質により密着性を改善させたポリプロピレンシート表面での要因解析

続いて、ポリプロピレン(PP)シート表面での密着性を改善するため、表面に真空紫外光を照射することによる表面改質処理を行った。改質前後での表面の状態を評価するため、摩擦力の温度依存性測定と親水化処理した探針でのCFM測定を実施した。また、その他の分析手法も組み合わせることで、総合的な評価も試みた。なお、PPシートは、市販のホモポリプロピレン(ホモPP)のペレットを用いて、プレスシートを作製したものである。

図11に、真空紫外光照射前後でのPPシート表面の摩擦力の温度依存性の測定結果を示す。ここで、真空紫外光の照射条件は、密着性を向上させるための表面改質を目的とした適度な条

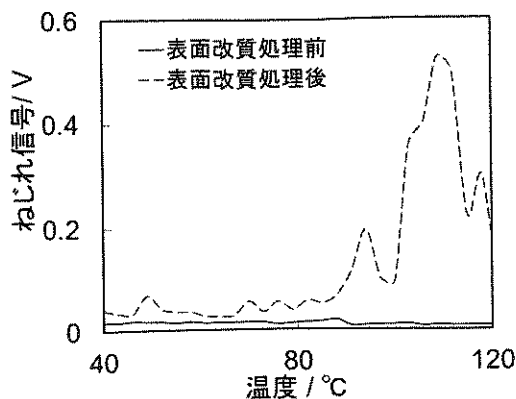


図11 真空紫外処理前後のポリプロピレンシート表面でのLFMによる摩擦力の温度依存性測定

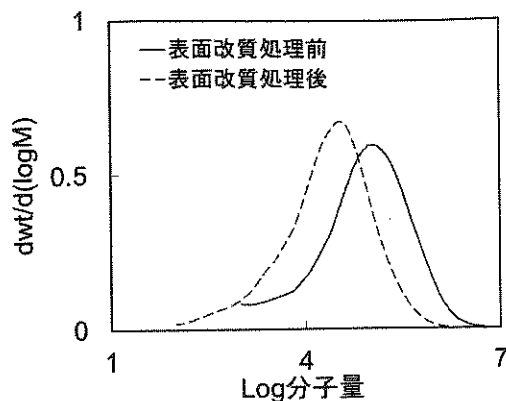


図12 真空紫外処理前後のポリプロピレンプレースシート表面の表層付近でのGPCによる分子量分布測定(表層から、5~10 mm程度)

件で実施をした。

表面改質処理前の表面では、測定温度範囲内では、摩擦力の変化はほとんど見られないのに対して、表面改質処理後の表面では、80°C付近から摩擦力が増加し、表面の分子運動性が高くなることが分かった。以上より、真空紫外光の照射により、PPの分子鎖が切断され、分子運動性の高い成分が表層に形成されていることが示唆された。分子運動性の高い低分子量成分が表層に形成されているかを確認するために、GPCを用いて、表層付近での分子量分布測定を試みた。

図12に、GPCにより測定した真空紫外光照射前後でのPPシート表面のPP換算での分子量分布曲線を示す。なお、移動相として、ODCB (o-ジクロロベンゼン) を使用し、表層から5~10 μm 付近の厚み部分の分子量分布を測定するような条件で行った。表面改質処理後の表面では、表面改質処理前の表面よりも、分子量分布のピーク位置が低分子量側に来ていることから、表面改質処理後の表面では、真空紫外光照射により、低分子量成分が表面に形成されていることが明らかとなった。

続いて、表面改質処理として真空紫外光を照射したときのPPシート表面の表層での表面官能基の情報を得るために、CFM測定を実施した。図13に、表面改質処理前後のPPシート表

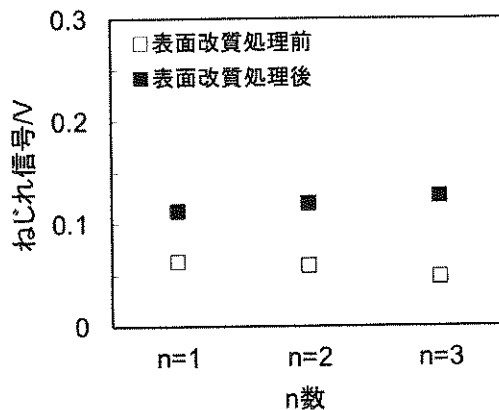


図13 真空紫外処理前後のポリプロピレンシート表面でのCFMによる親疎水性評価

面でのCFM測定の結果を示す。なお、探針は、親水化処理したものを使用した。表面改質処理後の表面では、表面改質処理前の表面よりも、摩擦力が高くなり、親水化処理した探針との相互作用が強い状態にあることが分かった。以上から、真空紫外光照射後には、親水基と強く相互作用する官能基(例えば、親水性の官能基など)が表面に多く形成されたものと考えられる。これらを確認するため、XPSでの測定を試みた。

図14に、真空紫外光照射による表面改質処理前後でのPPシート表面のC 1sのXPSスペクトルを示す。表面改質処理後には、O/C比が

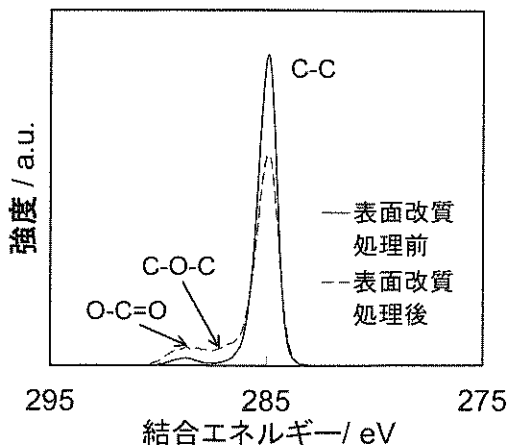


図14 真空紫外処理前後のポリプロピレンプレースシート表面でのXPSスペクトル (C 1s)

増加していることから、表面は酸化され、OHなどの親水性の官能基が、表層に形成されていることが分かった。また、表面改質処理後には、C-Cに由来するピーク面積が減少して、種々の分子結合の切断が起こり、表面に低分子量成分が多く形成されていることも示唆された。

以上より、PPシート表面への真空紫外光の照射による表面改質のメカニズムのイメージ図を図15にまとめた。真空紫外光の照射により、PPの分子鎖の切断による低分子量成分の形成と分子鎖末端への親水性官能基の付与が起こっ

ているものと推察された。

SPMによる表面物性評価技術では、表層付近の評価は得意とするものの、改質層がどの位の厚みで形成されているかまでは分からない。そこで、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り、表面改質層の厚みがどの程度であるかの評価を試みた。

ナノインデンテーション法とは、インデントー（圧子）を試料表面に接触させて、設定した最大荷重まで圧子押し込み、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方法である（図16）。例えば、厚みが100 nm程度の高分子薄膜での硬さや弾性率測定にも適用出来る。一方で、ナノインデンテーション法を応用して、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（Nano DMA）を出来ることが報告されている²⁸⁾。こちらは、従来の固体粘弾性測定では対応出来なかった nm オーダーの薄膜および積層フィルムなどにも適用することが出来る。最近では、高分子材料だけではなく、生体材料にも適用されている²⁹⁾。

Nano DMAでは、試料表面の表層付近から圧子の押し込み深さを変えながら、動的粘弾性測定を行うことが出来るため、表層から数 μm までの物性情報を得ることが出来る³⁰⁾。図17に、真空紫外光照射による表面改質処理前後で

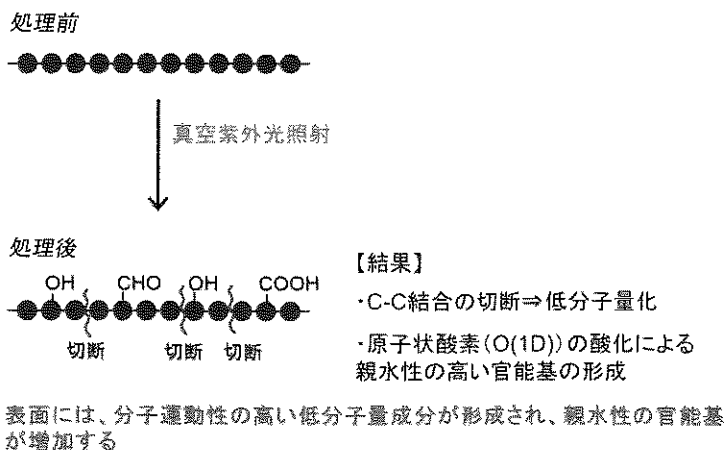
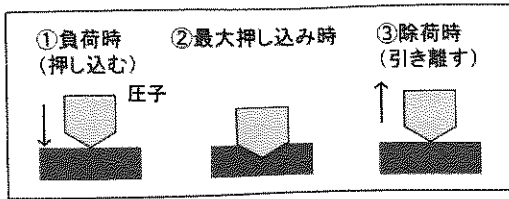


図15 真空紫外処理によるポリプロピレンシート表面の表面改質（まとめ）



荷重-変位曲線

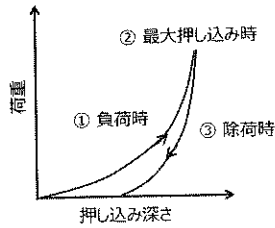


図16 ナノインデンテーションの原理

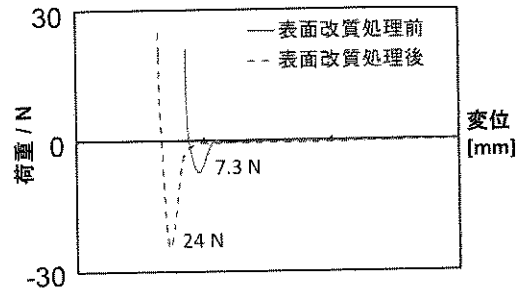
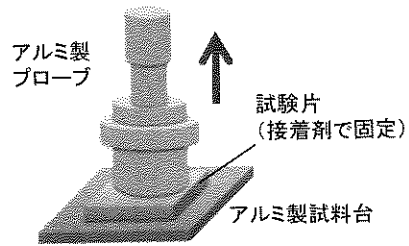


図18 真空紫外処理前後のポリプロピレンシート表面でのプローブタック試験による密着力測定

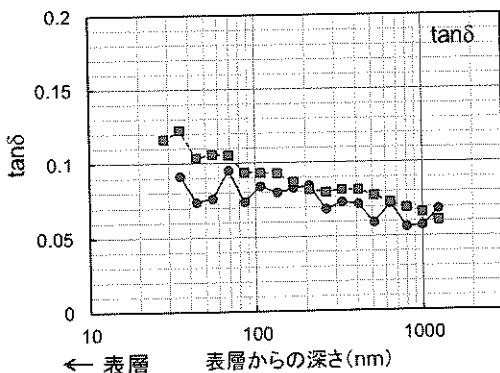
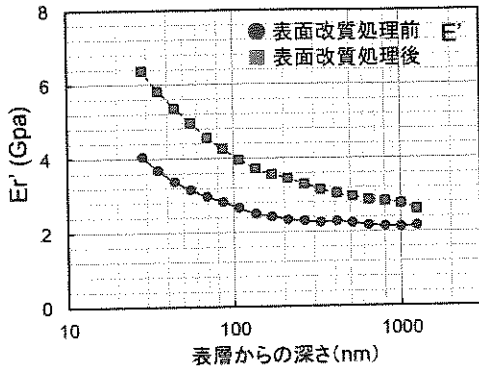


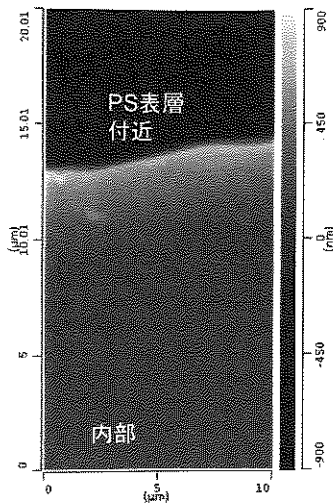
図17 真空紫外処理前後のポリプロピレンシート表面でのナノDMAによる押し込み深さ依存性測定 (40 °C)

のPPシート表面でのNano DMA測定の結果を示す。数10 nm付近から1 μm まで、押し込み深さを変えながら、貯蔵弾性率 (E') と $\tan \delta$ ($\tan \delta = \text{損失弾性率} / \text{貯蔵弾性率}$) を測定

したものである。このときの測定周波数は、105 Hzとして、40 °Cで測定を実施した。 E' を見ると、表面改質処理前後のいずれも、表層付近で E' が高くなっている傾向で、徐々に減少する傾向であった。 $\tan \delta$ に関して、表面改質処理前では、押し込み深さの依存性は見られず、表層付近でも、内部でも、 $\tan \delta$ は、0.1以下であった。一方で、表面改質処理後では、押し込み深さ依存性が見られるようになり、表層から100 nm付近までは、 $\tan \delta$ が大きくなる傾向であった。一般的に、 $\tan \delta$ が大きい程、軟らかい傾向にあると言えることから、真空紫外光の照射により形成された低分子量成分の影響で $\tan \delta$ が大きくなっているものと考えられる。以上から、表面改質処理により影響を受けている厚みとしては、100 nm程度であるものと推察された。

ここで、表面改質処理前後での密着性を調べるため、プローブタック試験を試みた。図18に、その結果を示す。プローブと試験片を接着剤で固定後、一定の荷重で保持してから、引き離すときの荷重を測定した。表面改質処理前では、7.3 Nであったのに対して、恐らく、表

断面 AFM 形状像



AFM-IR スペクトル

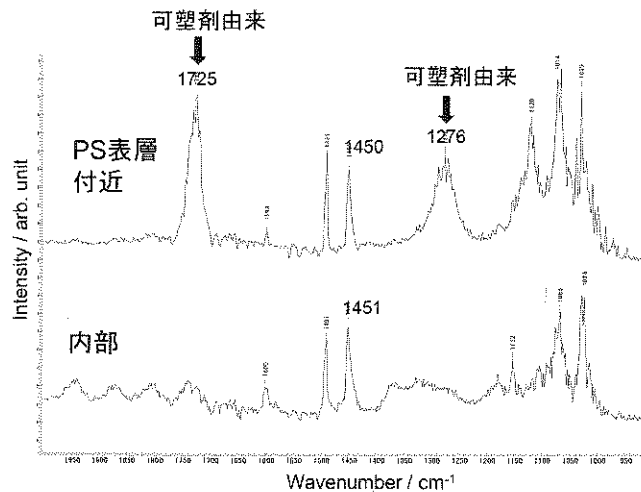


図19 可塑剤を表層に偏在させた PS シートの断面での AFM 形状像と AFM-IR スペクトル

面改質処理による表面の分子運動性の増加と親水性の官能基の付与により、表面改質処理後には、24 N と荷重が高くなり、密着力は大きくなること分かった。

このように、SPM 表面物性評価技術を他手法と組み合わせることによって、総合的に高分子表面の密着性評価を行えることが示された。

3.3 AFM-IR による表層付近に偏在した可塑剤の分散不良の評価

一般的に、物性の向上や機能性を付与する目

的で、ポリマー材料には様々な添加剤が用いられる。樹脂中の添加剤は必ずしも均一に分散するとはいえず、意図しない凝集や偏在が生じた場合に、異物生成や外観不良、物性低下などのトラブルが起こることは良く知られている。従って、樹脂中の添加剤分布を可視化し、目的に応じて、その分散状態を制御する技術が求められている。本節では、AFM-IR 法を用いて、従来の顕微 IR 法では難しかったサブ μm スケールでの樹脂中添加剤の分布評価を試みた。

表層付近に可塑剤（フタル酸エステル）が偏

断面 AFM 形状像

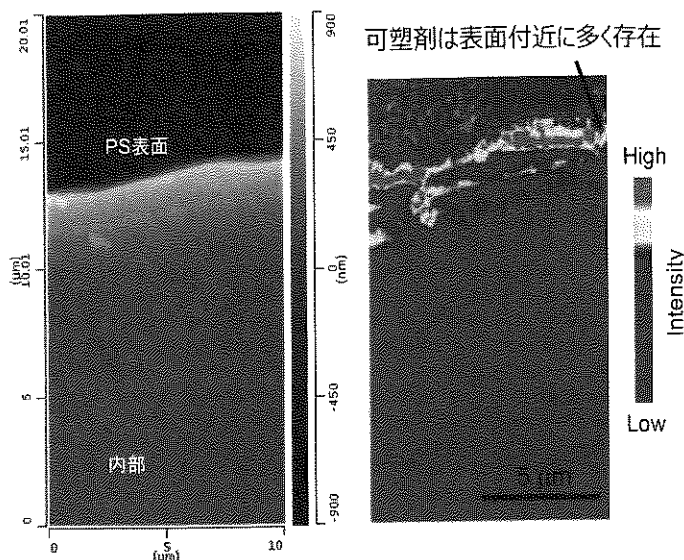
AFM-IR イメージング像 (I_{1725}/I_{1450})

図20 可塑剤を表層に偏在させた PS シートでの AFM-IR イメージング像

在したモデル試料を作製するため、ポリスチレン (PS) シートをフタル酸中に23時間含浸させた。図19に、添加剤を表層に偏在させた PS シートの断面での AFM 形状像と AFM-IR スペクトルを示す。PS シート表層付近と内部で AFM-IR スペクトルを測定したところ、PS 表層付近では、 1276 cm^{-1} と 1725 cm^{-1} のところに、可塑剤由来の吸収が観測された。一方、内部では、これらの可塑剤由来の吸収は見られなかった。

続いて、可塑剤の分布を評価するため、 1725 cm^{-1} 、 1450 cm^{-1} における AFM-IR イメージング像を測定した。それぞれのイメージング像を I_{1725} 、 I_{1450} と表記する。試料の厚みムラやプリズムとの密着性の違いによる影響を排除するため、 I_{1725} を I_{1450} で除して、強度を規格化した AFM-IR イメージング像 (I_{1725}/I_{1450}) を図20に示す。図20において、強度が高い程、可塑剤濃度が高い領域を示す。図20より、PS シートの表層付近で可塑剤由来の吸収が強く、可塑剤が偏在していると考えられる。このように、AFM-IR により、サブ μm スケールでの表層に偏在した可塑剤の分布を評価出来ることが示され

た。

4. まとめ

走査プローブ顕微鏡 (SPM) の様々な測定モードを活用して、主に、高分子材料を中心に、表面の分子運動性及び表面官能基、表面組成などを評価する方法およびその事例について紹介した。

特に、我々のグループで実施をしている SPM による表面物性評価技術は、粘着剤や塗膜などの高分子材料表面において、表面から数 10 nm 程度と思われる表層付近での劣化の要因解析にも適用してきた実績があり、有効な解析手法の 1 つであるものと考えている。

〈謝辞〉

本稿で紹介した研究成果については、株式会社三井化学分析センターの樋野知雅子氏、山之上巧氏、鈴木将峰氏、藤村修平氏、関根素馨博士の各位に、測定やディスカッションなど、多大なるご協力を頂いた。また、ナノインデンテーションの結果に関しては、シエンタオミクロン株式会社のイアン・トーマス・クラーク博

士、大川登志郎氏に、多大なるご協力を頂いた。この場を借りて感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 岩森暁：高分子表面加工学，表面改質・加工・コーティング p. 35, 技報堂出版 (2005)
- 2) 生井勝康, 樋野知雅子：第64回高分子討論会予稿集, 2 Pe 039 (2015)
- 3) 生井勝康：第65回高分子年次大会予稿集, 1 Pe 071 (2016)
- 4) Y. Namai, C. Hino : The 6 th Asian Conference on Adhesion (ACA 2016), P 30 (2016)
- 5) 生井勝康：2017年日本ゴム協会年次大会予稿集, A-9 (2017)
- 6) R. Wiesendanger : "Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy, Methods and Applications", Cambridge University Press, Cambridge (1994)
- 7) G. Bining, C. Quate, Ch. Gerber : *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986)
- 8) J. Ruan, B. Bhushan : *J. Tribol.*, **116**, 378 (1994)
- 9) K. A. Grosch : *Proc. R. Soc. Lond. A* **274**, 21 (1963)
- 10) T. Kajiyama, K. Tanaka, N. Satomi, A. Takahara : *Macromolecules* **31**, 5150 (1998)
- 11) K. Tanaka, A. Takahara, T. Kajiyama : *Macromolecules* **33**, 7588 (2000)
- 12) T. Kajiyama, K. Tanaka, N. Satomi, A. Takahara : Science and Technology of Advanced Materials 1, 31 (2000)
- 13) C. D. Frisbie, L. F. Rozsnyai, A. Noy, M. S. Wrighton, C. M. Lieber : *Science*, **265**, 2071 (1994)
- 14) H. Takano, J. R. Kenseth, J. S.-S. Wong, J. C. O'Brien, M. D. Porter : *Chem. Rev.*, **99**, 2845 (1999)
- 15) T. Koga, H. Otsuka, A. Takahara : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 1691 (2005)
- 16) J. L. Wilbur, H. A. Biebuyck, J. C. MacDonald, G. M. Whitesides : *Langmuir*, **11**, 825 (1995)
- 17) 稲垣訓宏：日本ゴム協会誌, **62**, 707 (1989)
- 18) 小川俊夫：高分子の表面改質・解析の新展開 p. 40, シーエムシー出版 (2007)
- 19) A. Dazzi, R. Prazeres, F. Goltin, J. M. Ortega : *Opt. Lett.*, **30**, 2388 (2005)
- 20) A. Dazzi, F. Goltin, J. R. Darminati : *J. Appl. Phys.*, **107**, 124519 (2010)
- 21) A. Dazzi, C. B. Prater, Q. Hu, D. B. Chase, J. F. Rabolt, C. Marcott : *Appl. Spectrosc.*, **66**, 1365 (2012)
- 22) C. Marcott, M. Lo, K. Kjoller, C. Prater, I. Noda : *Appl. Spectrosc.*, **65**, 1145 (2011)
- 23) F. Huth, A. Govyadinov, S. Amarie, W. Nuansing, F. Keilmann, R. Hillenbrand : *Nano Lett.*, **12**, 3973 (2012)
- 24) T. Ye, E. A. McArthur, E. Borguet : *J. Phys. Chem. B*, **109**, 9927 (2005)
- 25) 上間恒明：日本印刷学会誌, **47**, 72 (2010)
- 26) J. Hintermeyer, A. Herrmann, R. Kahlau, C. Goiceanu, E. A. Rossler : *Macromolecules*, **41**, 9335 (2008)
- 27) R. Meier, A. Herrmann, M. Hofmann, B. Schmidtke, B. Kresse, A. F. Privalov, D. Kruk, F. Fujira, E. A. Rossler : *Macromolecules*, **46**, 5538 (2013)
- 28) K. E. Strawhecker, A. J. Hsieh, T. L. Chantawansri, Z. I. Kalcioğlu, K. J. V. Vliet : *Polymer*, **54**, 901 (2013)
- 29) C. M. Hayot, E. Forouzesh, A. Goel, Z. Avramova, J. A. Turner : *J. Exp. Botany*, **63**, 2525 (2012)
- 30) A. Chafidz, I. Ali, M. E. A. Mohsin, R. Elleithy, S. Al-Zahrani : *J. Polym. Res.*, **19**, 9906 (2012)