

高分子／金属ハイブリッド材料の高分子界面構造における カップリング剤の影響について

The effect of silane coupling agent on the interfacial structure of Nylon66 in polymer/metal hybrid system

河井貴彦、須田絢子、米山飛鳥、小井土俊介

Takahiko Kawai, Junko Suda, Asuka Yoneyama, Shunsuke Koido

群馬大学大学院工学研究科生産システム工学専攻

Department of Production Science and Technology, Graduate School of Engineering, Gunma University

ステンレス鋼(SUS304)上にスピコートされたナイロン 66 の高次構造について、大型放射光施設 SPring-8 の BL40B2 を使い、傾斜入角 X 線小角・広角散乱同時測定の手法を用いて構造解析を行った。金属表面の異なるカップリング剤処理が特に界面構造形成に与える影響を、膜厚及びカップリング剤処理の異なる試料を用いた測定により詳細に解明することに成功し、金属表面に高分子との相互作用の強い官能基を導入することにより、界面付近における高分子の結晶化はその相互作用のために阻害され、非晶性の界面が形成されることが明らかになった。

The effect of silane coupling agent on the interfacial structure of nylon66 in nylon66/stainless steel system was investigated by means of gradient incident (GI-) small-angle(SAXS) and wide-angle(WAXS)X-ray scattering. Due to the interaction between Nylon66 and stainless steel, polymer showed different crystallinity and crystal orientation, indicating that the interfacial structure is strongly influenced by the chemical interaction.

キーワード：接着，シランカップリング剤，傾斜入角 X 線，小角・広角散乱同時測定

背景と研究目的： 高分子歯車はその高い自己潤滑性、静音性、軽量性、また良好な加工性などから幅広い分野でなくてはならない工業部品の一つになっている。しかしながら高分子材料は金属材料と比較して弱い強度を有するため、その多くが低い負荷条件下での使用に限定されている。最近我々のグループでは金属歯車に高分子をコーティングすることにより金属材料の強度と、高分子の自己潤滑性、静音性を併せ持つハイブリッド歯車を開発することに成功した。しかもこれはインサート成形と呼ばれる、金型内に設置した金属歯車に熔融状態の高分子を射出成形することによって比較的簡便に得られるため、今後新たな産業分野をも生み出す可能性のある技術である。このようなハイブリッド材料の特に耐久性において、高分子／金属界面の接着性は非常に大きな問題であるが、しかしながら高分子材料と金属材料の接着は特に高分子と金属の熱膨張係数、弾性係数の隔たりから非常に困難であった。近年、シランカップリング剤の開発により、金属表面と高分子の間に任意の化学構造を導入し、相互作用を高めることにより接着力の大幅な向上を得ることが可能になった。このような化学的相互作用は界面での強度を高めるが、特に高分子が結晶性である場合、

融体からの高分子の結晶化にも影響を与えることが予想され、異なった界面構造を形成することが十分に予想される。実際に我々のこれまでの研究からカップリング剤処理の有無及びその種類により、室温での接着強度は大きく変わるものの、その温度依存性もまた変わることがわかっている。すなわちカップリング剤未処理の試料では剥離強度は温度依存性を示さず、処理試料ではナイロン66のガラス転移温度を超えると急激な低下を示した。このことは界面領域におけるナイロン66の結晶性との相関を示唆している。このような背景から本研究では界面領域におけるナイロン66の高次構造を詳細に検討することを目的とした。

実験： 実験では金属板 (SUS304) 上およびガラス板上にコーティングされたナイロン66を用いた。ナイロン66の膜厚をスピコート法により異なる膜厚 (110、370、1110nm) にコーティングし、さらに基板であるSUS304及びガラスに対してシランカップリング剤を反応させることで表面化学構造の異なる基板上で結晶化したナイロン66の高次構造を観察した。基板の化学処理には3つの異なる方法を用いた。すなわち基板にナイロン66をグラフト重合させたGPS (γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラ

ン)、基板に極性の強いアミド基を持たせたAPS(3-アミノプロピルメトキシシラン)、未処理(NT)の三種類である。

波長1Åの入射X線に対し試料を微小角傾斜(約0.0°~0.4°)させ、散乱光を広角領域用CMOSディテクターおよび小角領域用CCDディテクターを用いて二次元散乱像測定を行った。この測定は同時に行い、高分子の結晶構造からラメラ構造に至る広いq領域での構造情報を得た。

結果、および、考察： Fig. 1(a)はシランカップリング剤未処理(NT)の SUS304 基板にコーティングされたナイロン66の膜厚370nm, 入射角0.2° の際の微小角 X 線散乱像を示している。Yoneda line 上に明確な散乱が観察された。また in-plane と out of plane 方向の強度が異なり、明確な非等方性散乱を示していることから、散乱を生じさせるナノメートルオーダーの構造が基板面に垂直に配向していることが明らかになる。高分子の場合ではこの周期性は板状のラメラ結晶に相当し、edge-on type のラメラ結晶(トランスクリスタル構造)が NT 試料に存在することが明らかになった。Fig. 1(b)は三種類の基板にコーティングしたナイロン66 薄膜による微小角 X 線散乱パターンについて、Yoneda line 上で積分された強度プロファイルを示している。未処理試料では $q=0.7\text{nm}^{-1}$ に結晶化によって形成された結晶ラメラの長周期(L=8.97 に相当)ピークが観察される。このことは高分子熔融状態からの冷却過程で結晶化がおこったことを示してい

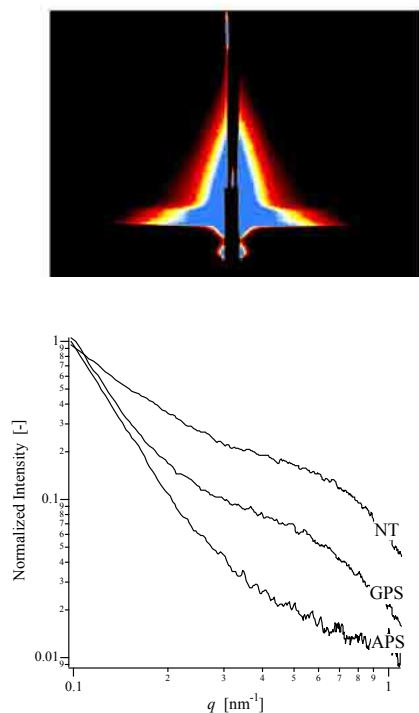


Figure 1 (a)GI-SAXS pattern of nylon 66 coated of non-treated stainless steel, (b) GI-SAXS profiles along Yoneda-line for nylon 66 coated on the stainless steel with various treating methods.

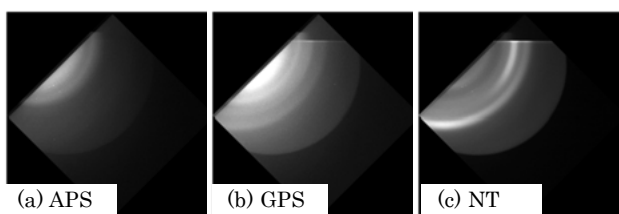


Figure 2 GI-WAXS patterns of nylon 66 coated on stainless steel with various treating methods.

る。このピークはGPS系においても観察されるが、その長周期は8.05nmと未処理と比較して小さい値をとる。長周期は結晶化温度が高いほど大きいため、このことは未処理と比較して遅い結晶化(低い結晶化温度)であることを示している。化学的に強い相互作用を持つアミド基を有するAPS系ではさらにこの傾向が強まり、長周期ピークは観察されず、冷却過程において結晶が形成されないことを示している。以上のことは同一基板ながらカップリング剤処理を施すことにより界面における高分子との相互作用が変化し、そのことが高分子の結晶化という高次構造形成に大きな影響を与えることを示している。

Fig. 2はFig. 1と同じ試料の広角X線散乱像を示している。図の上下方向が膜厚方向に相当する。未処理試料では(100)および(010)に相当する格子面からの回折が観察され、またより重要なことにそれぞれ異なる方向に配向していることがわかる。配向解析から、ナイロン66結晶のb軸が膜厚方向に配向した様式であることが明らかになった。上述したようにGPS系においても結晶化が生じるが、その回折強度は弱く結晶化度は低い。また結晶配向はほとんど観察されない。またAPS系では結晶による回折は見られない。

以上の結果は化学的な相互作用が高分子の構造形成(結晶化)において大きな役割を果たすことを示している。すなわち相互作用の小さい未処理基板ではトランスクリスタルが形成し、相互作用の増大に伴って高分子の結晶化が困難になり、非晶性の界面が形成されることを示唆している。

今後の課題： 今回の実験で金属表面にコーティングした高分子薄膜の高次構造解析が可能であることを示すことができた。原子レベルで平坦であるシリコンウェハとは異なり、工業的に用いられている金属表面は粗く、GI-SWAXSのようなデリケートな測定にはあまり向いていない。今回の実験においても基板自体の表面の揺らぎがデータの精度を落としていると思われる。試料の照射面積を小さくする(ビームを絞る)等の変更が必要であると考えている。