

プログラム名：超薄膜化・強靱化「しなやかなタフポリマー」の実現

PM名：伊藤 耕三

プロジェクト名：車体構造用樹脂強靱化プロジェクト

委 託 研 究 開 発

実 施 状 況 報 告 書 (成 果)

平 成 2 8 年 度

研究開発課題名：

ナノ触診原子間力顕微鏡によるタフポリマーの局所力学物性計測

研究開発機関名：

国立大学法人東京工業大学

研究開発責任者

中嶋 健

# I 当該年度における計画と成果

## 1. 当該年度の担当研究開発課題の目標と計画

研究開発責任者が開発し、現在も精力的に発展的改良を続けているナノ触診原子間力顕微鏡（AFM）を「しなやかなタフポリマー」の実現に向けて、本プログラム内各研究開発プロジェクトおよび基盤的共通課題が必要としている技術課題の解決に必要な不可欠なツールとして応用する。特に変形や破壊といった現象にナノスケール力学物性という観点から肉薄する。さらに「粘弾性体の局所力学物性計測」が可能となるような発展的改良をナノ触診 AFM に実装する。

## 2. 当該年度の担当研究開発課題の進捗状況と成果

### 2-1 進捗状況

今年度は上記の目標と計画に沿って、以下の4つの研究課題に取り組んだ。課題1「粘弾性体の局所力学物性計測を実現するナノ触診 AFM の発展的改良」、課題2「ナノ触診 AFM によるポリロタキサン配合樹脂強靱化の機構解明」、課題3「ナノ触診 AFM によるモデル樹脂の破壊機構の解明（G1-1 共通課題）」、課題4「ナノ触診 AFM のエラストマー複合体界面の破壊挙動の測定（G1-3 共通課題）」。それぞれ当初の予定どおり進めており、その成果の一部を下記に記す。

### 2-2 成果

#### 課題1：粘弾性体の局所力学物性計測を実現するナノ触診 AFM の発展的改良

初年度より検討を始めた、Johnson 標準線形粘弾性モデルのナノ触診 AFM への実装を引き続き行った。Johnson 標準線形粘弾性モデルによって、緩和弾性率像および緩和時間像を取得する方法を確立できる。今年度の成果としては G1-3 共通課題にも関連して、カーボンブラックをフィラーとして充填したゴム（SBR）の粘度像を取得することができた。フィラー界面ではマトリックスに比べ、粘度が高いという興味深い結果を得た。

#### 課題2：ナノ触診 AFM によるポリロタキサン配合樹脂強靱化の機構解明

東レPJより提供を受けた末端カルボン酸修飾ポリロタキサン含有ナイロン試料について、各伸長比で引張を与えた試料の弾性率マッピングを行った結果、ポリロタキサンドメインが巨視的伸長比と比較して相対的に大きな伸長比で引き延ばされていることがわかった（図1）。ポリロタキサンドメインのこの振る舞いは周囲のナイロンを滑らせ、破断時伸びを増大させ、その結果破壊靱性値を向上するのに寄与していると考えられる。さらに未伸長試料のポリロタキサンドメインの弾性率は伸長試料のそれよりも弾性率が高く、試料作製時にポリロタキサンが残留応力を維持していることが判明した。滑ることでポリロタキサンが緩和を受けることもわかった。

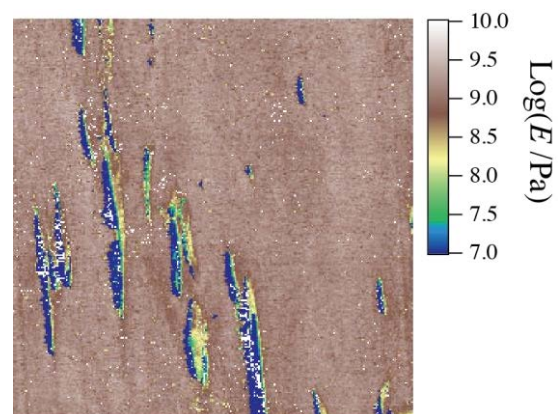


図1 ポリロタキサン含有ナイロン試料 100%伸長後のナノ触診 AFM 弾性率像(走査範囲 7.0  $\mu\text{m}$ )

#### 課題3：ナノ触診 AFM によるモデル樹脂の破壊機構の解明（G1-1 共通課題）

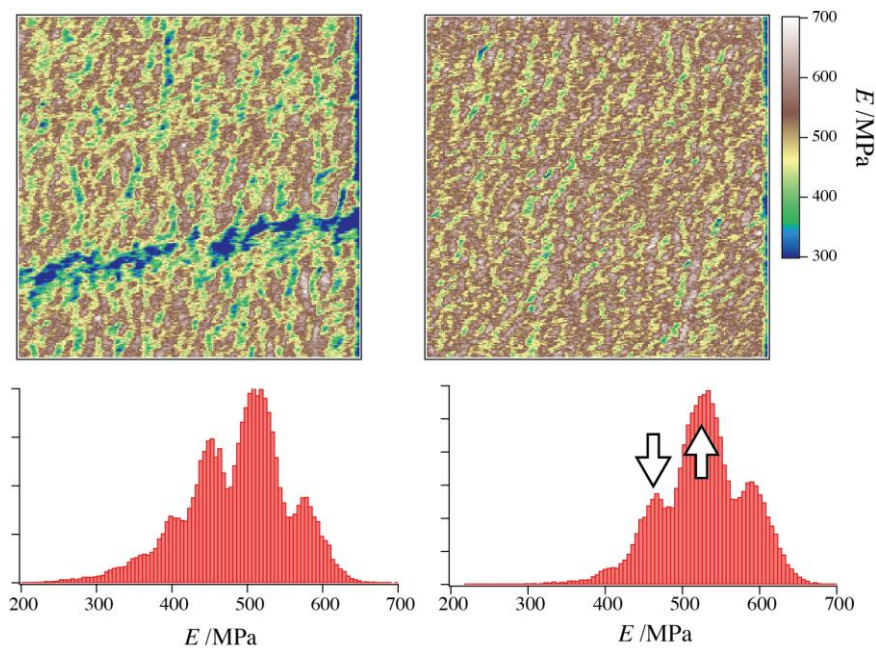


図2 熱処理前（左）後（右）のPCの弾性率マッピング（走査範囲 500 nm）とそのヒストグラム

図2に熱処理前後のポリカーボネート（PC）の弾性率像を示す。PCは熱処理によって元々もっていた高い衝撃強度特性が失われるという興味深い現象を示す。図2（左）に示したように熱処理前のPCには弾性率の不均一構造が確認された。ヒストグラムからも3つの弾性率ピークが観測される。一方、熱処理後のPCのデータ（図2（右））には熱処理前のデータからの特徴的な変化がみられた。すなわち最も低弾性率のピークが減少し、最も存在比率の高いピークに転移している。巨視的な系で見られる熱処理によるPCの脆化は、元々の不均一構造が見かけ上均質化することに起因していると考えられる。最も低弾性率のピークがより粘性的な特性をもっているとするれば、高い衝撃強度特性の説明となる。

#### 課題4：ナノ触診 AFMのエラストマー複合体界面の破壊挙動の測定（G1-3 共通課題）

巨視的なDMAにヒントを得たナノレオロジーAFMをフィラー充填ゴムに適用することで、ゴムマトリックスとフィラー界面領域の粘弾性挙動の違いを検出した。図3に損失正接の周波数特性を示す。シフトファクター $a_T$ はSBR加硫シート（CB未充填）の巨視的粘弾性データをもとにWLF式から計算した。測定した全周波数でマトリックスの損失正接が大きい。より重要なのは損失正接のピークが界面領域で低周波数側にシフトしていることである。すなわち界面での分子運動性がマトリックスのそれに対して抑制されているということを意味している。

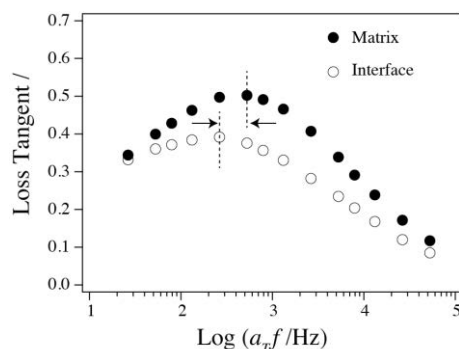


図3 CB充填SBRのマトリックス領域および界面領域の正接損失の周波数応答

### 2-3 新たな課題など

特になし。来年度も計画どおり進めていく予定である。

### 3. アウトリーチ活動報告

特になし。