

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 9 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の共通課題が取り組む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原子間力顕微鏡に実装する。

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通り進めており、その成果の一部を以下に記す。

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

本課題については、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。このモデルは、標準粘弾性モデルにおけるクリープ関数とヘルツ接触力学を組み合わせたもので、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 (CB) 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。これは、Johnson モデルを採用することで緩和弾性率像と緩和時間像が得られた結果である。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 (PR) 含有ナイロン試料について、前年度は引張を与えた試料の弾性率マッピングを行い、PR ドメインが巨視的伸長比と比較して相対的に大き

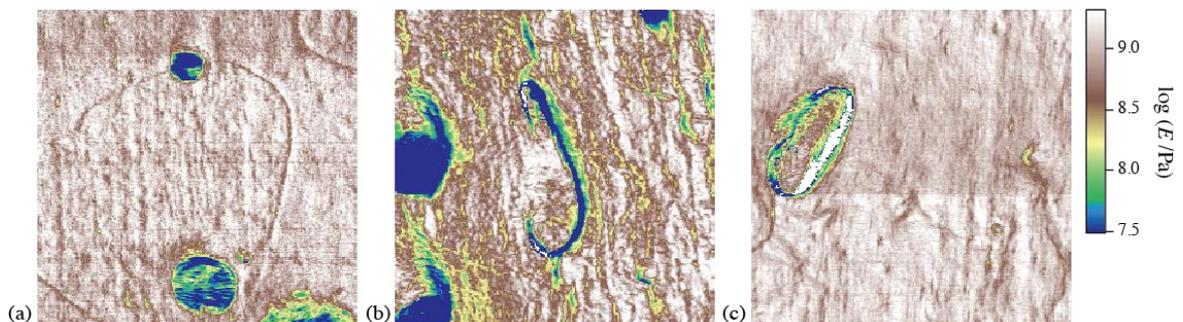


図1 (a) PA/PR の未伸長試料の弾性率像、(b) PA/PR の微小曲げ変形後の弾性率像、(c) PA/PEG の微小曲げ変形後の弾性率像 (走査範囲 2.0 μm)

な伸長比で引き延ばされていること、PR ドメインが周囲のナイロンを滑らせ、破断時の伸びを増大させ、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た。伸長初期のこの変化をさらに細かく追跡するために、今年度は曲げひずみを印加した試料に対して解析を進め、図1に示したように変形の初期から「滑り」を観察することに成功した。未伸長試料の場合の(a)では PR ドメインは球状であるが、(b)の微小曲げ伸長試料ではそれが崩れてくる。画像左の領域では、ドメインの一部が崩れるだけだが、中央部のドメインは大きく変形しており、その周囲のナイロンを滑らせていると考えられる。また対照実験として行った(c)の PEG 含有ナイロン試料では PEG ドメインが均一に変形する様子が確認でき、PR で特徴的であったドメイン周りでの「滑り」が観測されなかった。これによってポリロタキサンの効果により鮮明になった。

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)

ポリカーボネート (PC) は熱処理によって、元々持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。そのメカニズム解明を前年度から開始し、熱処理前の PC に見られる弾性率の不均一構造が、熱処理後に均質化する様子を捉えていた。熱処理前には存在していた最も低弾性率領域が消失し、最も存在比率の高いピークに転移しているように見え、巨視的な系で見られる熱処理による PC

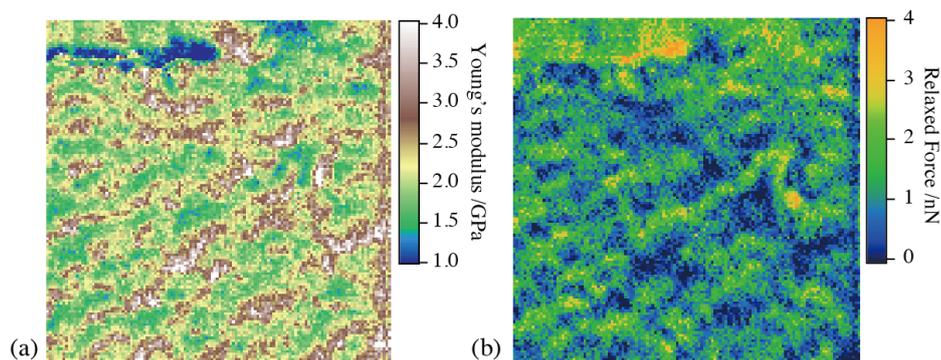


図2 熱処理前 PC の(a) 弾性率像と(b) 応力緩和像 (走査範囲 500 nm)

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た。もし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にもなるだろうという仮説をたて、今年度はこの試料に対して、局所的応力緩和像を取得した。図2に結果を示す。仮説通り、弾性率の低い領域で応力緩和が大きくなっており、より粘性的に振る舞っていることが判明した。

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)

前年度は巨視的な DMA にヒントを得たナノレオロジー-AFM を CB 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。今年度は工業的に重要であるシリカ充填スチレンブタジエンゴム (SBR) に同手法を適用し、さらに議論を深掘りした。本手法では広い周波数帯域で貯蔵弾性率像や損失正接像を取得できる。従って、最終的には損失正接のマスターカーブを描くことができる。その結果、全周波数領域でマトリックスの損失正接が界面のそれより大きいこと、さらにマクロの損失正接がマトリックスと界面のそれぞれのカーブの中間に来ており、細かく議論すると存在比で内分する位置にバルクのカーブが重なるということがわかった。CB の場合と異なり界

面での分子運動性に明確な違いはなかったが、ナノスケールの結果から巨視的な結果を再現できることの意味はとて大きいと考えている。

2-3 新たな課題など

特になし。

3. アウトリーチ活動報告

特になし。