

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 27 日現在

機関番号：11301
 研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2010～2012
 課題番号：22750195
 研究課題名（和文） ナノレオロジーマッピングのための応力緩和プローブ顕微鏡開発
 研究課題名（英文） Development of Stress Relaxation probe microscopy for Nanorheology Mapping
 研究代表者
 藤波 想 (FUJINAMI SO)
 東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教
 研究者番号：50455325

研究成果の概要（和文）：

原子間力顕微鏡（AFM）を基にして、このプローブを試料表面に押しつけ固定し、その荷重の時間変化を測定する「AFM 荷重緩和測定手法」を生み出した。この手法により、エラストマー試料表面での粘弾性や凝着による荷重の緩和挙動を定量化することに成功した。また、本測定手法をマッピング測定することで、ナノスケールの空間分解能での粘弾性分布の可視化を行い、エラストマー系複合材料のナノ力学物性評価への適用可能性を示した。

研究成果の概要（英文）：

Based on atomic force microscopy (AFM), I have developed “AFM load relaxation measurement technique,” in which an AFM probe is pushed on a sample surface and then kept the position so that the relaxing load is measured. I fulfilled quantitative measurement of the relaxation behavior of elastic materials caused by viscoelasticity and adhesion of the surface. I also extended the system to mapping measurement so that the distribution of viscoelasticity can be visualized on nanoscale lateral resolution. The mapping system showed the capability of application to evaluate the nanomechanical properties of elastomer composite materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	300,000	90,000	390,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：高分子物性、高分子物理

科研費の分科・細目：材料化学 高分子・繊維材料

キーワード：応力緩和、粘弾性、ゴム弾性、原子間力顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

高分子は低価格、軽量、易加工性などから、幅広く実用に供されている。特に高分子は粘弾性という他の材料にない特徴を持って

るため、この物性を活かして種々の用途に用いられている。粘弾性は、タイヤの燃費や構造材料の防音、防振、衝撃吸収性、接着剤や塗料、潤滑剤などの性能には直接的に関わるなど工業的に非常に重要な物性である一方、

絡み合いなどの分子運動性とそれによるエネルギー損失に起源を持つと考えられ、基礎科学的にも非常に重要な概念である。

そして、高分子実用材料のほとんどが物理的なブレンドやブロックコポリマーなどの化学的ブレンド、また有機・無機の繊維や粒子状のコンポジットを含んでいる、いわば『ポリマー複合材料』である。また、単一種の高分子であっても、内部に絡み合い、架橋点間距離などに由来する力学物性の不均一性が存在する。

しかしながら、高分子材料の力学物性測定は、引張り試験器や動的粘弾性測定装置などのマクロな力学物性測定装置のみに頼っているのが現状であり、これらの装置は、一つの試料から一つの力学物性を取り出すのみである。現実には、内部の不均一性の総体としてマクロな物性が発現しているのだが、微細な物性分布を直接調べる方法がないのである。特に近年は、更なる高性能材料の開発を目指して、複合材料の構造の微細化技術が進んでいる。しかし、従来の材料を含め、微細な構造とマクロな物性との相関が分かっている現状では、微細な構造をどのように設計すれば、マクロな物性をよくできるかの明確な指針がない。直接的に微細な力学物性分布を評価する手法の確立が強く要求されている。

2. 研究の目的

近年、原子間力顕微鏡 (AFM) は高分子材料の評価に幅広く用いられるようになり、それにつれてタッピングモード測定の位相像を粘弾性とみなすなどの安易な解釈を行っている研究者もしばしば目にする。しかしながら、位相像は、粘弾性だけでなく、凹凸や凝着に強い影響を受けることは Garcia らによって指摘されている通りであり、これを分離して解釈することは不可能である。試料-探針間の荷重によって容易にコントラストが変わるなど、定量性にも欠ける。

一方、プローブと試料を接触させた状態でプローブ、または試料台を垂直方向に振動させたり (それぞれ force modulation、scanning viscoelastic microscopy (SVM) と呼ばれる)、水平方向に振動させる (FFM: friction force microscopy と呼ばれる) 方法がある。これは、動的粘弾性測定を AFM で行っていることに相当する。すなわち、単一の測定はあくまで特定の周波数での応答を調べているにすぎず、粘弾性情報を取り出すには、走査速度や温度を変えて複数回の測定を行う必要がある。これらの測定手法では、マクロな動的粘弾性測定装置と同様に、幅広い周波数を同一の機械構成で振動させることは難しく (例えば piezoelectric transducer を振動させる方

法では 10^{-1} - 10^9 Hz 程度が限界であろう)、その範囲に試料が都合良く $\tan \delta$ ピークを持たない場合、piezoelectric transducer などの装置の交換か、温度変化が必要になる。AFM の装置を交換すれば、同じ場所を観察することは不可能であるし、温度を変化させた場合は試料台の熱膨張が著しく、やはり同一場所を観察できない。ゆえに、これらの手法は、均質な材料で粘弾性情報を得ることは可能であっても、微細な分布を持つ実用材料の評価には役に立たない。

筆者は、AFM のフォースディスタンスカーブ測定に着眼し、これを試料の複数点で測定し画像化する手法に発展させることにより、試料の力学物性分布と凝着エネルギーをナノメートルスケールで可視化する手法を確立した (ナノ力学物性測定)。これにより、カーボンブラック配合天然ゴムにナノ力学物性測定を行い、それを Johnson-Kendall-Roberts (JKR) モデルで解析して増加するなどの結果を発表してきた。高さや位相情報ではなく、ヤング率などの物理量の分布が定量的かつ高分解能に可視化されていることに注目されたい。しかし、この測定からは静的な弾性率を得ることはできても粘弾性についての情報は得られない。

そこで、筆者は、マクロスコピックな応力緩和実験に着想を得て、これにナノスケールで対応した AFM 測定を行い、その緩和時間スペクトルを得る手法を考案した。緩和挙動を観察する数秒程度の時間で測定が終了し、SVM などの前述の手法と異なり周波数掃引が不要である点が特徴である。さらに、この手法を、筆者らが開発済みのナノ力学物性測定手法と組み合わせることで、粘弾性の分布をナノメートルスケールの空間分解能で可視化する手法を確立することを目的とする。

3. 研究の方法

本実験では、piezoelectric transducer を z 方向に高速駆動して瞬間的に試料にプローブを押しつけ、その状態で数秒間保持し、この際のプローブが試料から受ける応力の緩和を測定する。これを以下では AFM 応力緩和測定と呼ぶ。初期の応力減衰をいかに高速にとらえられるかが時間分解能を決定するが、申請者の使用する装置は最大 50 MHz で動作する高速な A/D コンバーターが組み込まれているので、特に設備の追加なく、高い時間分解能で測定が可能である。

ところで、一般に、AFM は試料台もしくはプローブホルダに組み込まれた piezoelectric transducer を xyz 各方向に伸縮させることで試料を走査し、画像や力学応答を取得する。通常は、入力電圧に対する piezoelectric transducer の変形をあらか

じめ校正しておいた「感度」とみなして電圧を加えることで駆動させており、実際にどれだけ変形したかは測定していない。このようなスキヤナをオープンループスキヤナと呼ぶ。一般に、ピエゾ素子の応答はそれほど速くなく、急激な電圧変化に対しては変形が遅れたり、クリープが発生してしまう。しかし、オープンループスキヤナでは、実際のスキヤナの移動距離を知ることができないため、補正できない。

一方、ピエゾ素子の伸縮をセンサーで検出して、それをフィードバック回路に再入力することで、精密なピエゾ素子の駆動を行うことのできるスキヤナが近年 AFM に導入可能になっている。これをクローズドループスキヤナと呼ぶ。

本研究では、クローズドループスキヤナを筆者の所属する研究室に設置してある AFM に追加し、時間応答性を向上させるとともに装置自体のクリープなどの挙動を制御する点に時間を費やした。

これにより得られた荷重緩和曲線は、二重指数関数、および拡張指数関数 (KWW 関数: Kohlrausch-Williams-Watts と呼ばれる) にフィッティングすることを行い、試料に特徴的な緩和時間を得た。

4. 研究成果

スチレンブタジエン共重合ゴム (SBR)、イソプレングム (IR) の重量比 7:3 ブレンドについての研究結果を以下に記す。本ゴム試料に対してクライオミクロトームによって切削を行い、平滑な面を用意した。

はじめに試料にカンチレバーを一定荷重、押し付けたのち、10 ミリ秒の間、カンチレバーの z 位置を試料表面で保持し (以下、この時間を待機時間と呼ぶ)、その間に緩和した荷重について測定した。試料表面をグリッドに分割して各点で蒸気測定を行う、マッピング手法と組み合わせることで、緩和荷重について画像化した。その結果を図 1 に示す。

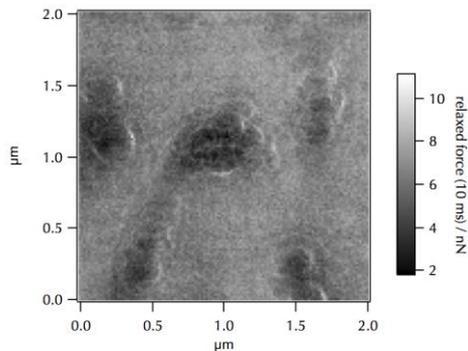


図 1. SBR/IR の待機時間 10 ミリ秒での緩和荷重像
SBR と IR は相分離構造をとり、組成比から海

が SBR、島が IR となる。ガラス転移温度がより室温に近い SBR は、より粘弾性的挙動が強く表れると考えられるが、画像での明るい部分に対応している。緩和力が材料の粘弾性に対応していると考えられることができる。

次に高速 A/D ボードを用いることで、荷重緩和の時間経過について測定した。図 2 は 1 秒間の保持時間での結果である。測定結果は単一の指数関数 (図中緑線) では十分にフィッティングできず、二重指数関数 (図中青線) や KWW 関数を用いる必要があった。プローブの斥力によって圧縮されている領域で、材料に起因する粘弾性的な緩和挙動、プローブの接触面近傍で起きている凝着によるエネルギーロスなど、複雑な現象が組み合わさった結果として観察されていると考えられる。

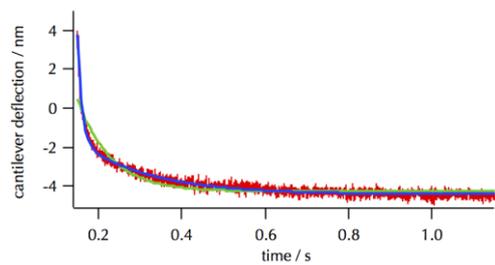


図 2 AFM 荷重緩和測定における SBR 上での荷重の時間経過。赤線が実験結果、緑線が単指数関数へのフィッティング結果、青線が二重指数関数へのフィッティング結果

最後に、マッピング手法を上記高速 A/D ボードキャプチャと組み合わせたシステムを構築することで、単なる緩和力ではなく、緩和曲線から得られる時定数を画像化することに成功した。

二重指数関数でフィッティングしたうち、速い緩和の緩和時間 τ_1 と緩和強度 F_1 の結果を図 3 に示した。SBR と IR は、そのガラス転移温度の違いから、粘弾性に差があることが知られているが、得られた緩和時間には差が出ず、材料物性の差が緩和強度に強く表れた。図には示していないが、遅い緩和については速い緩和に比べて、SBR と IR の差は出なかった。

これらに示されるように、筆者の構築したシステムによって、試料の局所的な力学的緩和挙動を精緻に測定可能であること、そしてこの測定手法をマッピング測定と組み合わせることで、得られた時定数などを画像として可視化できることが示された。

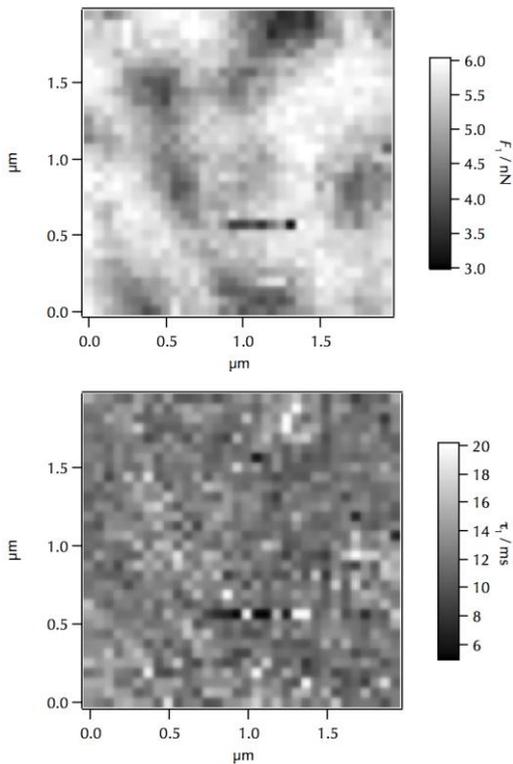


図 3 SBR/IR 7:3 試料の緩和挙動のマッピング測定結果。二重指数関数でフィッティングした結果のうち、速い緩和の緩和時間 τ_1 と緩和強度 F_1 をそれぞれ記した

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- (1) 藤波想、中嶋健、西俊夫、原子間力顕微鏡フォース測定によるエラストマーブレンドの粘弾性解析、高分子論文集、査読有、69 巻、2012、435-442
DOI: 10.1295/koron.69.435

[学会発表] (計 9 件)

- (1) 藤波想、Viscoelasticity and Adhesion, Extended JKR theory in Force Measurement, 19th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, 2011 年 12 月 19 日、洞爺湖万世閣
- (2) 藤波想、AFM フォース測定によるナノスケール粘弾性評価、第 59 回レオロジー討論会、2011 年 10 月 6 日、桐生市市民文化会館
- (3) 藤波想、高分子表面のナノレオロジー [IX] - 周波数依存性、第 60 回高分子討論会、2011 年 9 月 28 日、岡山大学 津山キャンパス

- (4) 藤波想、原子間力顕微鏡を用いた粘弾性の高分解能画像化手法 5、日本ゴム協会 2011 年年次大会、2011 年 5 月 30 日、東京理科大学 森戸記念館
- (5) 藤波想、高分子表面のナノレオロジー [VIII] - 粘弾性測定手法の最近の進展、第 60 回高分子学会年次大会、2011 年 5 月 26 日、大阪国際会議場
- (6) 藤波想、Method to derive viscoelasticity and adhesion separately from force measurement 2, 18th International Conference of Scanning Probe Microscopy, 2010 年 12 月 9 日、熱川ハイツ (伊豆熱川)
- (7) 藤波想、原子間力顕微鏡を用いた粘弾性の高分解能測定手法 4、第 22 回エラストマー討論会、2010 年 12 月 2 日、京都工芸繊維大学
- (8) 藤波想、フォースボリュームモード AFM によるナノ力学物性測定とその表面物性評価への応用 [IV]、第 58 回レオロジー討論会、2010 年 10 月 6 日、仙台国際センター
- (9) 藤波想、Novel technique to visualize nanoscale viscoelastic distribution based on atomic force microscopy, 5th Pacific Rim Conference on Rheology, 2010 年 8 月 2 日、北海道大学

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤波 想 (FUJINAMI SO)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教

研究者番号: 50455325