

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288097

研究課題名(和文) ナノ触診原子間力顕微鏡のナノスケール粘弾性計測への発展的拡張

研究課題名(英文) Improvement of nano-palpatation atomic force microscope to nanoscale viscoelastic measurement

研究代表者

中嶋 健 (NAKAJIMA, Ken)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：90301770

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では弾性率などの力学物性値をナノスケールの空間分解能で画像化できる、研究代表者がこれまで開発してきたナノ触診原子間力顕微鏡を粘弾性計測が可能となるように発展的に拡張した。具体的には広帯域の周波数掃引と温度制御を行えるようにし、それによって線形粘弾性理論の根幹である温度時間換算則における最も重要なパラメータであるシフトファクターを、巨視的な粘弾性計測装置が計測するそれよりも精密に計測することを目指した。フィラー充填ゴムをモデル試料として行った研究では、損失正接のピークが界面で低周波数側にシフトしていることが判明し、タイヤ業界が開発現場で最も欲している情報を取得することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Nano-palpatation atomic force microscope, which had been originally developed by the applicant, was now improved to perform nanoscopic viscoelastic measurement. The instrument was incorporated with wide-frequency sweep capability as well as temperature control, which enabled us to precisely determine the shift factor that is most important parameter in time-temperature superposition principle. The research on filled rubber system was conducted to elucidate the powerfulness of the method, which revealed the loss tangent peak had a certain shift to lower frequency at the filler-rubber interface. Such information is indispensable in R&D of tire industry.

研究分野：高分子ナノテクノロジー

キーワード：原子間力顕微鏡 ナノ触診 粘弾性計測 温度時間換算則 正接損失係

## 1. 研究開始当初の背景

研究代表者はポリマーナノアロイやポリマーナノコンポジットといった高分子ナノ材料<sup>1)</sup>、特にゴムをマトリックスとした材料に焦点を置いて研究を行っている。これらは基本的に nm スケールで不均一であるから、評価手段も nm の分解能を持ち、かつ不均一構造を可視化できるものでなければならぬ。さらに構造の可視化のみでは複雑な相構造をもつこれらの材料が発現する巨視的力学物性を予言することは難しく、nm スケールの構造の各部分に特化した物性測定がなされなければならないと考えている。そこでこれまでの研究ではヤング率や凝着エネルギーなどの静的力学物性をマッピングできる技術として、原子間力顕微鏡 (AFM) をベースにナノ触診技法とも呼ぶべき手法を開発してきた。AFM の微小探針が試料の表面に直接接触することで表面形状・特性を評価するというまさにその点に着目し (ナノ触診)、定量的な力学計測を可能としたものである。なお本手法によって既に多くの論文投稿、招待講演を行っている。研究代表者はさらに走査プローブ顕微鏡の ISO 国際標準化の仕事に携わっており、AFM による弾性率計測<sup>2)</sup>については、研究代表者の提案する本手法で標準化の手続きを進めるよう ISO 国際委員会 (ISO/TC209/SC9) から依頼されているところでもある。

この方法では試料の凹凸情報に加え、弾性率・凝着エネルギー・粘弾性仕事 (弾性からのずれとして定義) などの定量評価ができる。この際、フォースディスタンスカーブ (FC) 解析が基本となる。さらに試料の局所的な物性を取得するために多点で FC 測定を行うフォースボリューム (FV) 測定というモードを利用する。その際、各点でのカンチレバーの反り量が一定値になるように設定すると、もし試料上のすべての点が十分硬ければ、得られた凹凸情報は試料の真の形状を表す。しかしながら、ゴムなどのソフトマテリアルでは試料が変形してしまうため、得られた凹凸情報は真の凹凸情報を表していない。しかしながら FC 測定すると試料の変形についての情報が得られるので、見かけの形状像を補正して真の形状像を再構築することができる。さらに重要なことは詳細な FC 解析によって、試料の弾性率に関する情報を得ることができる点である。これまでは試料変形量と負荷の間に最も簡単な接触力学モデルである Hertz モデル (弾性変形凝着なし)、JKR モデル (弾性変形凝着あり) などを採用し解析を行ってきた。

静的ナノ力学物性マッピング手法の応用範囲は広く、これまでさまざまな系に應用を重ねてきた<sup>2)</sup>。しかしながらゴムに代表される粘弾性材料を研究対象として選ぶ場合には「従来の静的弾性率測定を乗り越え、ナノスケール粘弾性測定技術を確立すること」が重要になってくる。

## 2. 研究の目的

上述の「研究背景」に鑑み、本研究では6桁におよぶ広帯域の周波数掃引および温度コントロールを行えるようにナノ触診 AFM を発展的に拡張し<sup>3)</sup>、それによって線形粘弾性理論の根幹である

温度時間換算則における最も重要なパラメーターであるシフトファクターを、巨視的な粘弾性計測装置が計測するそれよりも精密に計測できる装置を開発することを目的とした。具体的には FC 測定において、押込み・引離し両過程の間で試料上にカンチレバーが押込まれたままの状態を確保し、その時間内に広帯域の粘弾性計測、さらにはその空間マッピングができるようナノオロジー AFM と呼ぶべき装置の開発を行うことを目指した。

## 3. 研究の方法

平成 26 年度は粘弾性計測を行うための従来の標準的手法であるフォースモジュレーション (FM) 法で採用される走査用圧電スキャナーに正弦波的信号を摂動として加える方式ではなく、圧電スキャナーと試料の間に電氣的に独立している高周波帯域のピエゾアクチュエータを導入し、完全に外部から駆動するという方式で、粘弾性計測の広帯域化を目指した。

アクチュエータ自身の共振は 500 kHz 以上と十分高いものを利用したが、AFM 装置に組み込むことで実際にはさまざまな共振モードが立つことが判明した。それでも上限を 20 kHz とする 6 桁の周波数掃引を実現することができた。ただしイメージングの場合には下の 3 桁は現実的ではなく、思わしくない共振モードの低減とさらなる高周波数帯の実現がその後の課題となった。

平成 27 年度は前年度に開発した手法すなわち圧電スキャナーと試料の間に電氣的に独立している高周波帯域のピエゾアクチュエータを導入し、完全に外部から駆動するという手法の動作確認およびスチレンブタジエンゴム (SBR)、SBR/イソプレンゴム (IR) ブレンド試料およびそのフィラー充填試料をモデル試料として、その周波数応答を測定した。

「研究成果」で詳細に紹介するが、ひとつの成果としてカーボンブラック (CB) 充填 SBR の界面領域では損失正接の値がマトリックス領域よりも低くなっていることがわかった。さらにマスターカーブ測定からは基準温度を同じ値に設定した場合、損失正接のピークが界面では低周波数側にシフトしていることもわかった。界面領域の粘弾性情報はゴム業界、特にタイヤ業界がその開発の現場で最も欲している情報のひとつであるため、このような結果が得られた波及効果は大変大きいものだと考えられた。

平成 28 年度には最終目標、本手法を真の分散地図を描く手法として昇華させるための温度制御システムを実装した。そのために前年度のシステムを徹底的に見直し、温度可変ナノオロジー AFM を立ち上げた。SBR を対象に行った原理確認実験では、測定温度 10-60°C、周波数帯域 1 Hz-10 kHz で測定を行い、巨視的な粘弾性計測装置のデータとよく一致したマスターカーブを得た。これによって本装置がレオメーターと同等の定量性を持ち、かつ、ナノスケールの粘弾性を測定することができるツールであることが確かめられた。詳細は「研究成果」に譲る。

#### 4. 研究成果

図1に示したのはCBをフィラーとして充填したSBRのナレオロジーAFM像である。走査範囲は $1.0\ \mu\text{m}$ である。(a)に示したのはFC解析に基づくJKR弾性率像で、マスク処理に基づき計算したマトリクス弾性率は $10.2 \pm 1.4\ \text{MPa}$ であった。図1(a)の白線に沿った断面プロファイルを図2(a)に示すが、軟らかいゴムという海に浮かぶ硬いCB粒子の弾性率は正確に評価できていない。一方、界面領域はCB側からマトリクスに向かって弾性率が徐々に変化する様子が示されている。界面領域の弾性率の平均値は $19.9 \pm 5.9\ \text{MPa}$ であった。ナレオロジーAFMならではのデータが図1(b)~(d)でそれぞれ貯蔵弾性率像、損失弾性率像、損失正接像である。0.01, 0.02, 0.03,

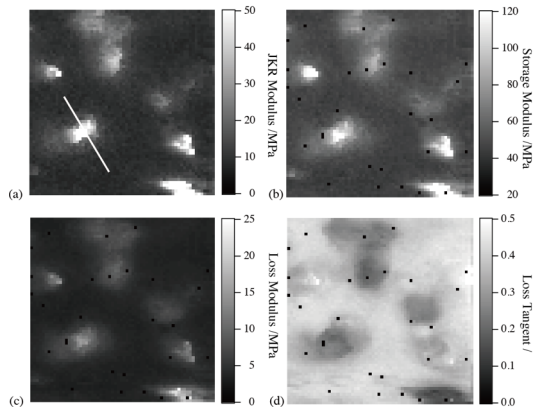


図1 CB 充填 SBR 試料のナレオロジーAFM画像。走査範囲は $1.0\ \mu\text{m}$ 。(a) JKR 弾性率像、(b)貯蔵弾性率像 ( $f = 10\ \text{kHz}$ )、(c)貯蔵弾性率像 ( $f = 20\ \text{Hz}$ )、(d)損失正接像 ( $f = 1.0\ \text{kHz}$ )。

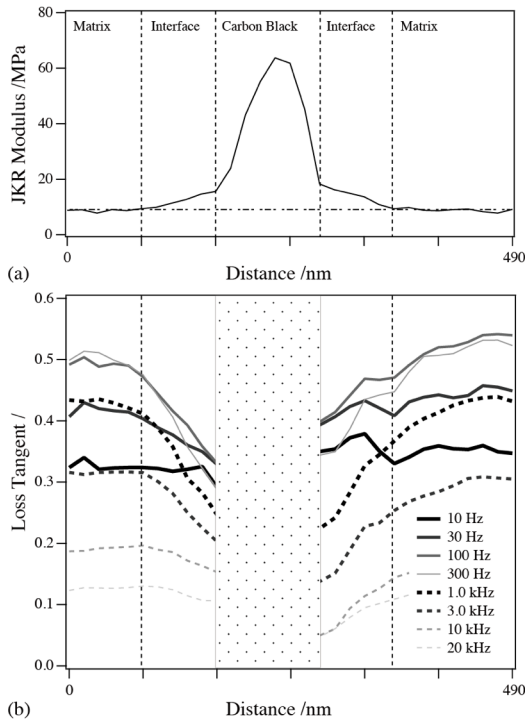


図2 図1(a)の白線に沿って測定した(a)JKR弾性率の断面プロファイルと(b)損失正接の断面プロファイル。

0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0, 10, 20 kHzの13個の周波数すべてに対してデータは存在するが、例としてある周波数のデータを示してある。10 kHzの貯蔵弾性率ではマトリクス弾性率も $48.8 \pm 5.4\ \text{MPa}$ まで増加している。1.0 kHzの損失正接像では界面領域の損失正接がマトリクスのそれよりも小さいことがわかる。

図2(b)に示した損失正接の断面プロファイルからも興味深い変化が見てとれる。まず10 Hzの低周波数ではマトリクスも界面も損失正接は大きく異なる。周波数が増大するに従って、マトリクスの損失正接は大きくなるが、CBに拘束されている結果から界面領域の損失正接はそれほど大きくならない。この影響は500 Hz程度まで続くが、それ以降、マトリクスと界面の損失正接は減少に転ずる。特にマトリクスの減少率は界面のそれよりも高く20 kHzの高周波数ではマトリクスと界面の差は小さくなる。これは高周波数側ではガラス転移領域を超えており、ガラス状態に近づいているため、そもそも分子運動が抑制されているからだと解釈できる。

図3に損失正接の周波数特性を示す。周波数 $f$ に対してではなく、 $a_T f$ に対してプロットしてある。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式で参照温度 $30^\circ\text{C}$ とし、測定温度としてはAFMの測定温度( $25.4^\circ\text{C}$ )を採用し計算した。測定した全周波数でマトリクスの損失正接が大きい、より低周波数側で界面の損失正接が大きくなることが予想される。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。界面のガラス転移温度が高温側にシフトしている、すなわち界面での分子運動性がマトリクスのそれに対して抑制されているということの意味していると思われる。しかしながら今回の測定ではマトリクスと界面で参照温度を同一にしてマスターカーブを描いている。界面のガラス転移温度が真に高温側にシフトしているのかどうかの確認は温度軸を変化させた実験が必要である。

このナレオロジーAFM測定は室温で行われ、温度を変化させていないことに注意されたい。レオロジーを知る読者ならその意味は一目瞭然である。巨視的な粘弾性計測は通常2桁かせいぜい3桁の周波数応答を、温度を変えながら測定し、

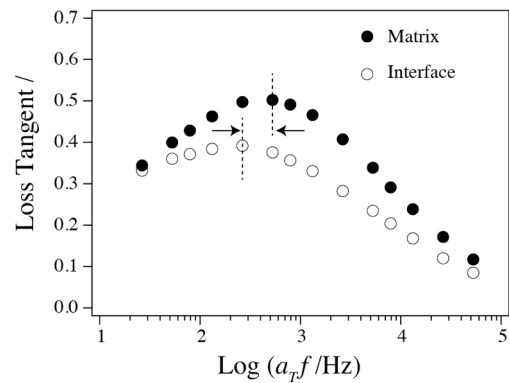


図3 CB 充填 SBR 試料の損失正接の周波数依存性

温度時間換算則に則ってマスターカーブを描かせる。その意味では、巨視的なマスターカーブにこそ、基準温度の選定法やシフトの具合などの「任意性」が付きまとうのではないだろうか。ナノオロジーAFM ではそのような曖昧な部分は全くなく、一度の測定で図3に示したようなカーブが描ける。より信頼性の高い粘弾性計測が行えているのではないかと考えられる。しかしそれを傍証するためには、そして真の「分散地図」を描くためには別の軸として温度を変えての実験が必要となる。温度を変えて損失正接のピーク周波数の変化を捉えれば、シフトファクターを巨視的な粘弾性計測装置が計測するそれよりも精密に計測できるはずであり、それによって線形粘弾性理論の根底を実験的に検証することが可能となる。

その目的のために温度可変ナノオロジーAFM を開発した。初期のバージョンでは圧電スキャナーと試料の間に電気的に独立している高周波帯域のピエゾアクチュエータを導入した。しかし、このピエゾアクチュエータが温度制御を行うAFM スキャナからの温度伝達を阻害しており、試料の温度制御が困難であった。温度可変バージョンではこの問題を回避するために、ピエゾアクチュエータは用いず、AFM ホルダー内臓のピエゾ素子を援用し、探針に振動を与える方式に変更した。

数種類のホルダーを検討した結果、ホルダーに要求される特性は、十分な振幅をもち、広い周波数域で安定に動作することであった。測定の再現性を得るために、装置の共振が測定周波数域に存在しないことも重要であった。市販のタッピングモード測定、FC 測定用のホルダーでは、ピエゾ素子が小さすぎるために測定するのに十分な振幅が得られなかった。FM モード測定用のホルダーでは、ピエゾの共振点がより低周波数側にあるため測定可能周波数域が狭かった。そこで本研究では、高速スキャンモード用ホルダーを改造し実験に供した。

図4に定点での損失正接測定結果と巨視的粘弾性(DMA)測定結果を示す。測定温度範囲は10-60°Cで10°C刻みで測定を行った。ナノオロジーAFM で得られたのが青いプロットで、温度

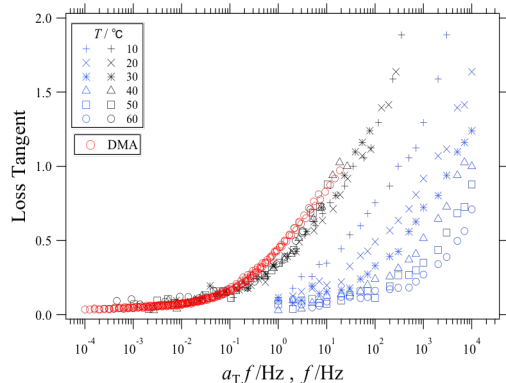


図4 SBR 上の損失正接の温度依存性。青が温度可変ナノオロジーAFM によるもので、黒がそのマスターカーブ。赤が DMA 測定に基づくマスターカーブ。

時間換算則に基づいてシフトしたものが黒いプロットである。互いによく重なったきれいなマスターカーブが描けた。さらに、図中の赤いプロットは DMA 測定によって得られたマスターカーブであり、両者のデータがよく一致していることが分かった。このことから、温度可変ナノオロジーAFM がレオメーターと同等の定量性をもち、かつ、ナノスケールの粘弾性を測定することができるツールであることが確かめられた。

今後はこの温度可変ナノオロジーAFM にマッピング機能を付与し、線形粘弾性理論を nm スケールの空間分解能で検証する各種実験に応用していく予定である。

#### <引用文献>

- ① 西 敏夫, 中嶋 健, 高分子ナノ材料, 共立出版, 2005.
- ② K. Nakajima, D. Wang, T. Nishi, "Characterization Techniques for Polymer Nanocomposites," Wiley, 2012, 185-228
- ③ T. Igarashi, S. Fujinami, T. Nishi, N. Asao, K. Nakajima, "Nanorheological Mapping of Rubbers by Atomic Force Microscopy," *Macromolecules*, **46**, 1916-1922 (2013).

#### 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 5 件)

- ① K. Nakajima, M. Ito, H. K. Nguyen, X. Liang, "Nanomechanics of the rubber-filler interface," *Rubber Chem. Technol.*, 査読有, to be published.
- ② H. K. Nguyen, S. Fujinami, K. Nakajima, "Size-dependent elastic modulus of ultrathin polymer films in glassy and rubbery states," *Polymer*, 査読有, **106**, 64-71 (2016). (doi:10.1016/j.polymer.2016.10.012)
- ③ H. K. Nguyen, S. Fujinami, K. Nakajima, "Elastic modulus of ultrathin polymer films characterized by atomic force microscopy: The role of probe radius," *Polymer*, 査読有, **87**, 114-122 (2016). (doi:10.1016/j.polymer.2016.01.080)
- ④ H. K. Nguyen, D. Wang, T. P. Russell, K. Nakajima, "Observation of dynamical heterogeneities and their time-evolution on the surface of an amorphous polymer," *Soft Matter*, 査読有, **11**, 1425-1433 (2015). (doi: 10.1039/c4sm02483d)
- ⑤ H. K. Nguyen, M. Ito, S. Fujinami, K. Nakajima, "Viscoelasticity of Inhomogeneous Polymers Characterized by Loss Tangent Measurements Using Atomic Force Microscopy," *Macromolecules*, 査読有, **47**, 7971-7977 (2014). (doi: 10.1021/ma501562q)

[学会発表](計 8 件)

- ① K. Nakajima, “AFM Nanomechanics on Rubbers (invited main),” 7th International Conference Polymeric Materials in Automotive (PMA2017) & 23th Slovak Rubber Conference (SRC2017), Bratislava, Slovak Republic, May 29-31 (2017).
- ② K. Nakajima, X. Liang, “Rubber-Filler Interface Visualized by Nanorheological Atomic Force Microscopy (keynote),” The 2nd International Conference on Polymer Science and Engineering 2016 (PSE2016), Beijing, China, Dec. 11-13 (2016).
- ③ K. Nakajima, X. Liang, M. Ito, S. Fujinami, “Highly heterogeneous nano- mechanics of filled rubber systems (invited),” The International Rubber Conference 2016 (IRC 2016), Kitakyushu, Japan, Oct. 24-28 (2016).
- ④ K. Nakajima, “Nanorheological Investigation of Rubber-Filler Interface (invited),” Taiwan-Japan Bilateral Polymer Symposium 2016 (TJBPS 2016), Hsinchu, Taiwan, Sept. 7-11 (2016).
- ⑤ K. Nakajima, X. Liang, M. Ito, “AFM Nanomechanics on Various Rubbery Materials (invited),” 15th International Seminar on Elastomers and Global Tire Technology Forum (ISE & GTTF 2016), Qingdao, China, Jun. 14-17 (2016).
- ⑥ K. Nakajima, “Nanomechanics of filled rubber during uniaxial stretch (invited),” 2015 National Rubber Information Meeting, 2nd Asia Rubber Tech Forum, Xi'an, China, Oct. 26-29 (2015).
- ⑦ K. Nakajima, “AFM-based Elasticity and Viscoelasticity Measurements for Polymeric Materials (invited),” The 5th International Symposium on SPM Standardization (SPM 2015), Jeju, Korea, May 7-10 (2015).
- ⑧ K. Nakajima, “AFM-based viscoelasticity measurement for polymeric materials (invited),” 249th ACS National Meeting & Exposition, Denver, USA, Mar. 22-26 (2015).

[図書](計 2 件)

- ① 田中敬二, 中嶋 健, 共立出版, 物性 II: 高分子ナノ物性, 2017, 総頁数 130 頁
- ② 中嶋 健(分担執筆), 技術情報協会, 動的粘弾性チャートの解釈事例集, 2016, 45

[産業財産権]

- 出願状況(計 0 件)
- 取得状況(計 0 件)

[その他]

<http://nanomech.polymer.titech.ac.jp>

6. 研究組織

(1)研究代表者

中嶋 健(NAKAJIMA, Ken)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号:90301770