

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24年 5月17日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21350120

研究課題名（和文）

ナノ力学物性マッピング手法による熱可塑性エラストマーの研究

研究課題名（英文）

Research on thermoplastic elastomers by nano-mechanical properties mapping

研究代表者

西 敏夫（NISHI TOSHIO）

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・教授

研究者番号：70134484

研究成果の概要（和文）：

ゴムの性質をもちながらも射出成形などの熔融成形が可能となる次世代型のエラストマー材料である熱可塑性エラストマーは、成形加工工程の合理化に加え、加工製品のリサイクル性に特色があり、省エネルギーや環境問題に関する現代のニーズに合致した材料である。この熱可塑性エラストマーについて、実用的に使われうる成形プロセスを経た材料について構造解析と力学物性評価を行い、熱可塑性エラストマーの基礎研究を実用の熱可塑性エラストマー製品開発に役立つところまで昇華させることを目的として研究を行った。そのためにはナノスケールで力学物性を評価することが研究の鍵となり、我々の研究室で開発してきた原子間力顕微鏡を基礎に据えた「ナノ力学物性マッピング手法」を用いて研究を推進した。最終的には高せん断を経験した TPE 材料では、熱処理を加えたのみの試料とは全く異なる力学物性を示し、それがナノ構造の変化に起因していることを確認できた。

研究成果の概要（英文）：

Thermoplastic elastomers (TPEs) are the future-promising elastomeric materials. They have rubber elasticity and at the same time have melt processability such as injection molding. Thus, they offer the rationalization of molding processes and recyclability of processed products, which contribute the today's needs such as energy saving and environmental protection. The purpose of this study is the understanding of industry-processed TPEs in terms of structural and mechanical-properties' evaluations, where the basic research on TPEs will be bridged to R&D stage of practical TPE products. The key to realize this purpose is the evaluation of TPEs' mechanical properties at nano-scale. Nano-mechanical mapping based on atomic force microscopy was employed to perform the actual experiments. It was confirmed that the TPEs experienced the high-shear process showed totally different mechanical properties and that this difference was attributed to the different nano-scale morphology.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	14,400,000	4,320,000	18,720,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	15,500,000	4,650,000	20,150,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：ゴム材料・熱可塑性エラストマー・原子間力顕微鏡・ナノ力学物性マッピング・

ブロックコポリマー

1. 研究開始当初の背景

熱可塑性エラストマー (TPE) はいわゆる通常のゴム・エラストマーと異なり、ゴム弾性をもちながらもプラスチックと同様に射出成形などの熔融成形が可能となる次世代型の材料である。成形加工工程の合理化に加え、加工製品のリサイクル性に特色があり、省エネルギーや環境問題に関する現代のニーズに合致した機能性材料としてその応用範囲は非常に広い。いわゆるゴム・エラストマーは、タイヤを中心に自動車によってその需要が牽引されていると言えるが、TPE もその例に違わない。タイヤにこそ使用されないが、自動車用途が非常に大きな比重を占めており、需要分野別では自動車用が 25%、種々の工業用 40%、雑貨 20%、樹脂改質用 15% となっている。TPE は通常の架橋ゴム製品の製造過程での省エネルギーという観点で考え出されたもので、もともと対環境性の面では高く評価されていたが、リサイクル性にも優れており、また充填剤が少なく軽量化にも結びつくので省エネの意味もあり、架橋ゴムからの代替が積極的に行われている。加えて近年完全施行された「自動車リサイクル法」が追い風となりこの代替はさらに進むと思われる。そして、添加剤が少なく溶出成分が少ないことより、医療品用も架橋ゴムから TPE への代替が進んでいる。さらに、各種プラスチックの耐衝撃性等改良のための改質剤としてもなくてはならない存在になっている。すなわち TPE はその応用開発を極める時代に突入したところで、技術開発の芽は大きく成長を続けている。

TPE をその製造過程で大別すると、1) 重合タイプ (ブロックコポリマー)、2) 単純ブレンドタイプ、3) その動的架橋タイプに分けられる (浅井治海著「熱可塑性エラストマーの開発技術 (シーエムシー出版)」)。材質で分類すると、オレフィン系、スチレン系、ポリエステル系、塩ビ系、ウレタン系、ポリアミド系など多種多様であり、各社が独自のアイデアで開発を進めているところである。共通の特徴としては、分子オーダーで材料設計し、硬い樹脂成分からなるハードセグメントと軟らかいゴム成分からなるソフトセグメントの微分散をミクロン、サブミクロン、さらにはナノオーダーでコントロールしようとするところである。ソフトセグメントが軟らかく塑性変形する性質を示し、ハードセグメントが加硫ゴムの架橋点のように塑性変形を阻止 (拘束) する。この 2 つの働きによって、加硫ゴムと同様のゴム弾性を示すのである。このように TPE は材料設計の観点からも、得られた微分散構造の観点からもナノテク

ノロジーそのもので、むしろその先達でもあると見られている (拙著「高分子ナノ材料 (共立出版)」)。

そんな中、研究代表者は NPO 団体であるナノ構造ポリマー研究協会の中に設置された TPE 技術研究会の会長に任命され、産官学の連携で TPE 技術の今後の進展に貢献してきた。その中で気付いたことは、産業界で実際に行われている TPE 製品開発と学術的に行われている TPE の研究の間にはある種の本質的なギャップが存在しているということであった。例えば 1) のブロックコポリマーに関して述べれば、マイクロ相分離構造 (実際にはナノスケール相分離) に関する学術的な研究例は数知れない。その特異な構造を明らかにしようと、各種顕微鏡技術、特に研究代表者も経験のある 3 次元透過型電子顕微鏡 (3D-TEM) が利用され、それはそれで素晴らしい研究成果を挙げている。しかしながら、そのような特異な構造を観察しようとする数時間と及ぶ熱処理を加えなければならないのである。熱平衡状態の安定な構造のみが学術的な関心の対象であるとも言える。しかし、工業的な応用を考えるとそのような熱処理は省エネルギーの観点からはあり得ないものであり、実際に実用に供されている TPE はそのような熱処理過程は必要ないのである。

2. 研究の目的

以上、述べてきたように TPE に関する研究には、その間の溝を埋めるべく今後産官学のますますの連携が必要になってくる。その際、重要となることは実用的に使われうる成形プロセスを経た材料について構造解析と力学物性評価を行うということであろう。構造解析にはもちろん十分熱処理を受けた安定構造との比較という観点から、従来の研究ベースでの知識が役に立つことはもちろんのことである。しかしながら、我々の考えでは構造解析だけでは真の意味での TPE の理解には繋がらない。TPE では複数の高分子を元として、複雑な製造工程において特異な構造形成がなされるのであり、単純なブレンド組成を仮定するだけでは十分でない構造となり得る。従って、微分散構造そのものを相手にするスケールで力学物性を評価することが研究の鍵となる。その意味で透過電子顕微鏡 (TEM) は全く役に立たない。

我々の研究室では、原子間力顕微鏡 (AFM) を基礎に据えた「ナノ力学物性マッピング手法」という新規技術を開発している。もともとは平成 19 年度末に終了した NEDO の「精密高分子技術プロジェクト」内で開発したこの技術を用いると、通常の AFM では得難い情報、

すなわち試料のナノメートルスケールの弾性率マッピングが可能となる。AFM自身はTEMに匹敵する分解能を持ち合わせているので、構造と物性の両方を同時に同じ場所で測定できるという利点がある。上記の NEDO プロジェクト内でもさまざまな系に本手法を応用し、他の手法では得難い情報を与えてきた。同じ手法をエラストマー材料に応用した平成17年度、18年度の基盤研究(C)「エラストマー、ナノコンポジットのナノ力学物性評価」ではエラストマー自身のサブミクロン、ナノスケールにおける不均一構造、充填剤との界面の力学物性を明らかにすることができた。

本研究ではこれまでの経験・知識を総動員し、より複雑なこのTPEの問題に「ナノ力学物性マッピング手法」を応用する。それによってTPEの基礎研究を実用のTPE製品開発に役立つところまで昇華させることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究ではラボレベルで混練、射出成形可能な装置を導入し、実用的なTPE製品に近い試料を作成し、研究代表者のグループで開発してきた「ナノ力学物性マッピング手法」によってTPEの特異な力学物性をナノスケールで調べる。まずこの「ナノ力学物性マッピング手法」について説明を加え、本手法の優位な点を明らかにする。

通常AFMは表面の凹凸情報を取得するための「顕微鏡」として利用される。一方、これを材料表面のナノ力学物性を評価するための手段と位置付け、新しい測定法・評価法を開発しようとする動きがある。従来のインデントとは異なる動作機構のために不利な点もあるが、高分解能性に着目した研究領域では真のナノメートルスケールの分解能をもつインデントとしての利用に期待が高まっている。ここではまずフォースカーブ測定による力学物性解析に関して述べ、次にそのマッピング(ナノ力学物性マッピング)への応用について述べる。

フォースカーブ測定は通常のAFMの操作では、カンチレバーの反りと試料を高さ方向に動かすためのピエゾ素子の間の校正を行うために実行する。カンチレバーを試料表面に垂直方向に移動させながら、カンチレバーの反りをモニターするわけである。カンチレバーの反りにカンチレバーのバネ定数をかければpNからnNのオーダーの力に変換されるのでフォースカーブと呼ばれる。試料が十分に硬く、接触に際してカンチレバーだけが反れる場合は、試料の力学物性に関してはなんの情報も得られない。しかし試料も変形するインデントとしての利用時では、同じカン

チレバーの反りを得るために、硬い表面の上で試料台を動かした以上に試料台を動かす必要がある。その差は試料変形量に相当する。得られたフォースカーブを理論的に解析するためのもっとも単純なモデルは、系の弾性的性質しか考慮しないHertz接触のモデルである。この場合、力と試料変形量はベキ乗の関係にある。比例係数には探針の幾何因子と試料の弾性率が含まれるので、実験で得られたカーブとフィッティングすることで試料の弾性率が得られるわけである。普通はAFMを試料の凹凸を測定するためのツールとして利用するため、試料が変形しては困る。従って、試料の弾性率に比較して軟らかい探針を使う必要があるが、発想を転換して試料を積極的に変形し、その変形量から試料の力学的物性値を検出してやろうというわけである。先に示したHertz接触の他に、Hertz接触に凝着力の効果を取り入れたモデルとしてJKR接触の理論、粘弾性体も取り扱えるGreenwoodの理論などがフォースカーブ解析に適用可能となりつつある。これらの理論を用いれば、凝着エネルギーや緩和弾性率のような別の物理量も測定可能となる。

ナノ力学物性マッピング手法は試料の二次元的な64×64点上あるいは128×128点上でフォースカーブを測定する手法である。ひとつのフォースカーブからは試料とAFM探針の局所的な力学相互作用に関する情報がひとつ得られる。適切な力学モデルを仮定し解析すれば、その点の局所的な弾性率が算出されるわけである。従ってすべての点上での弾性率や凝着エネルギーを画像として表すことができる。また本測定法では通常のAFM画像取得ではあまり意識されていない事実面に直面できるという利点がある。すなわち硬い場所ではあまり変化はないが、軟らかい場所では試料がより深く押し込まれるために本来の高さよりも低くイメージングされるのである。しかもフォースカーブがあるので各点での試料変形量像やこれを見かけの凹凸像に加えて構成される表面変形効果を補正した真の凹凸像が取得できる。いずれにしても従来の構造解析手法では構造が解析されたその位置での物性評価を行うことは難しい。ナノ力学物性マッピングでは同一視野で構造と物性の評価が行えるので有利である。

なお後述するように今回の研究では研究対象としてとして、ポリ(スチレン-b-エチレン-ブチレン-b-スチレン)(SEBS)を選定した。SEBSはTEM観察などでよく対象にされる他のTPEと異なり、ソフトセグメントに不飽和結合がないのでTEM観察に必要な染色ができない。従って、現時点でもそのマイクロ相分離構造の観察例は存在しない。我々の手法では染色せずに観察が可能なので、この手法の優位性を示すのに最適な材料であった。

4. 研究成果

(1) 2009 年度

熱可塑性エラストマーの代表的存在であるブロックコポリマー試料への応用を行った。世には AFM を用いたブロックコポリマーの研究がごまんとあるが、そのほとんどはタッピングモードを用いた位相像による研究である。しかしながらこの方法で何故イメージできるのかという本質的な問いに答えられる人はほとんどいない。我々の考えでは、ブロックを構成している二種あるいは三種の成分の官能基の違いが凝着力の違いとして単にイメージされている可能性があると考えている。ただし凹凸もある程度出ているようで硬さの違いが「見かけの高さ」の違いとしてイメージされている可能性もあった。この点を明らかにするために、従来の手法 (TEM や従来型 AFM) で研究されてきたのと同じ、スピコートで作成したフィルムに十分な熱処理を施した試料を相手にナノ力学物性マッピングを行った。試料はポリ (スチレン-*b*-エチレン-*b*-ブチレン-*b*-スチレン) (SEBS) である。結果は全くの予想通りで、見かけの凹凸像は試料変形の影響を大きく受けており、真の凹凸像は見かけの凹凸像と高低が逆転していることも判明した。図 1 と図 2 にその様子を示す (Macromolecules, 2010)。見かけの凹凸像ではエチレン-ブチレン相が低く画像化されているが、それは低い弾性率のためで真の凹凸像ではスチレン相よりも盛り上がっているのが分かる。

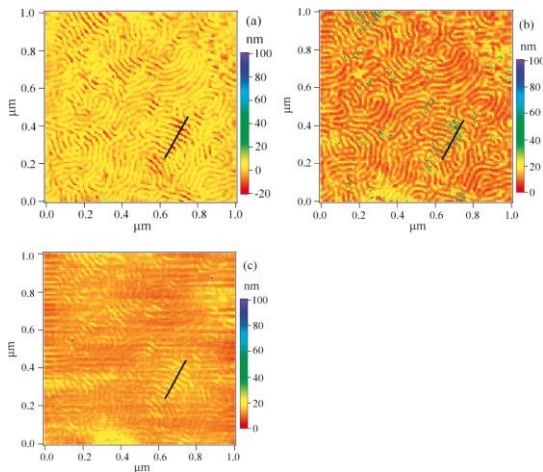


図 1 SEBS (14.5/71/14.5) ブロックコポリマー熱処理フィルムのナノ力学物性マッピング (a) 見かけの凹凸像、(b) 試料変形量像、(c) 補正された真の凹凸像

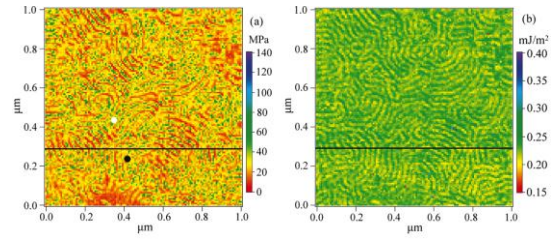


図 2 SEBS (14.5/71/14.5) ブロックコポリマー熱処理フィルムのナノ力学物性マッピング (a) 弾性率像、(b) 凝着エネルギー像

(2) 2010 年度

初年度に続き、熱可塑性エラストマーの代表的存在であるブロックコポリマー試料への応用を行った。特に組成比の異なる一連の試料で同様の結果 (図 3) を得て、それらをまとめた形に二報目の論文を投稿した (Macromolecules, 2010)。また研究費を投入して購入した混練機で高せん断をかけて試料を加工する準備を始めた。

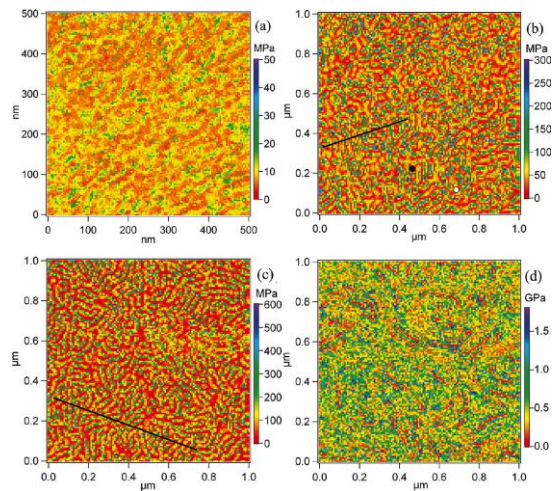


図 3 SEBS ブロックコポリマー熱処理フィルムのナノ力学物性マッピング (a) SEBS (10/80/10)、(b) SEBS (14.5/71/14.5)、(c) SEBS (21/58/21)、(d) SEBS (33.5/33/33.5)

(3) 2011 年度

最終年度は、ブロックコポリマーのマイクロ分離構造の各部分で生じる弾性率や凝着の違いに加え、粘性起源のエネルギー散逸の違いを画像化することに成功し、論文を投稿した (Macromolecules, 2011)。図 4 に示すようにスチレン相ではエネルギー散逸はほぼゼロであるのに対して、エチレン-ブチレン相では粘弾性効果のためにエネルギー散逸があることが分かる。

また高せん断をかけて作成した試料では、

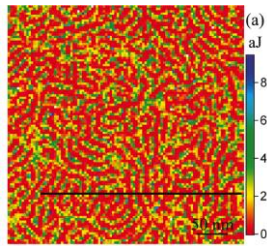


図4 SEBS(21/58/21)ブロックコポリマー熱処理フィルムの粘弾性エネルギー散逸像

「熱処理」を施した試料とは全く異なるモルフォロジーが得られることが分かった (Polymer, 2012)。図5に結果を示す。未処理ペレットの断面では、硬い粒状の部分が多数見られるが、それがせん断速度をあげるに従って失われていく様子が分かる。どの試料も熱処理フィルムのような長距離秩序はみられない。ただ局所的な秩序は保存されているようである。

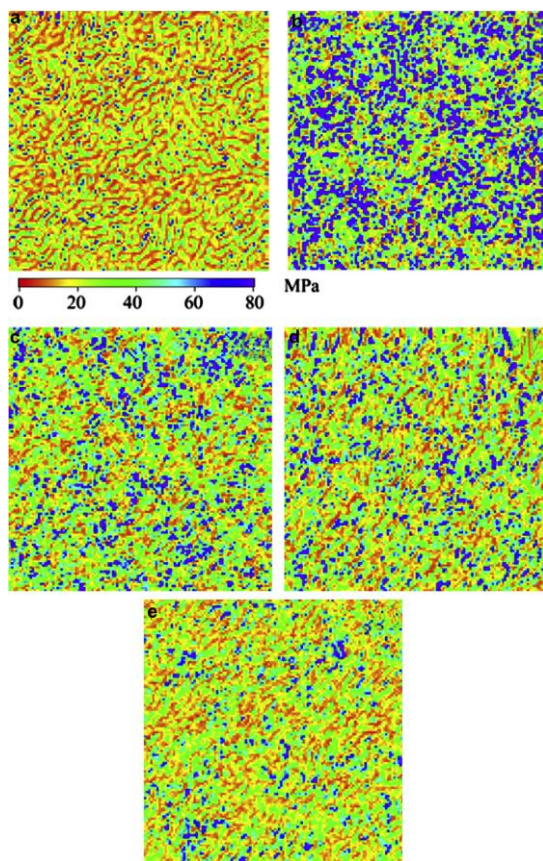


図5 SEBS(14.5/71/14.5)ブロックコポリマーのナノ力学物性マッピング (a) 熱処理フィルム、(b)未処理ペレット断面、(c)高せん断試料断面 (100 rpm)、(d)高せん断試料断面 (200 rpm)、(e)高せん断試料断面 (400 rpm)

図5の弾性率マッピングをヒストグラムの形で表示したものを図6に示す。未処理ペレットでは高弾性率側に幅広く裾野をもっているのに対して、400 rpmで高せん断にさらされた試料はその裾野がほとんど消失している。図7に示した弾性率平均値は図5の弾性率画像あるいは図6のヒストグラムから得られるすべての点での平均値である。高い弾性率の裾野がある試料では、もちろんそれに引きずられて平均値は高くなる。一方、最頻値は図6のヒストグラムのピーク位置での弾性率で、図7に示したように処理による変化はほとんどない。

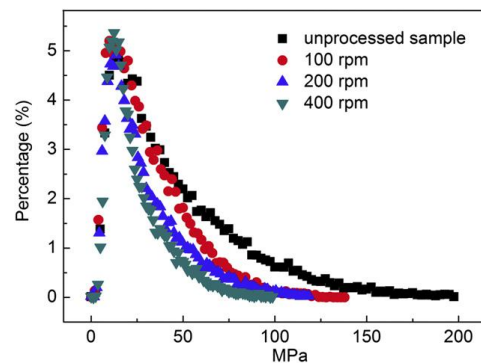


図6 各試料の弾性率ヒストグラム

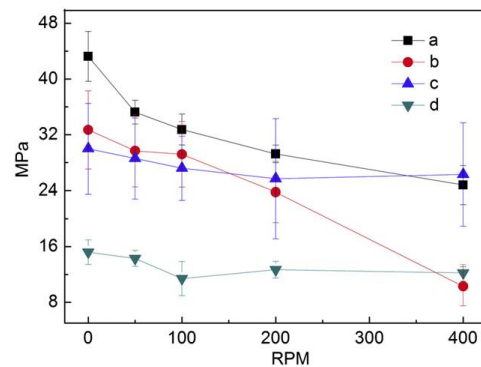


図7 ナノ力学物性とマクロ引張物性の比較 (a) 弾性率平均値 (ナノ力学物性)、(b) 引張強度 (マクロ引張物性)、(c) ヤング率 (マクロ引張物性)、(d) 弾性率最頻値 (ナノ力学物性)

図5の画像を参照しながら考えるに、画像の中で比較的軟らかい部分の弾性率値がピーク弾性率に相当しており、短距離秩序が存在すればこの値には大きな変化がないことになる。図7には巨視的な引張試験の結果も示しているが、平均値と相関がよいのが引張強度、最頻値と相関がよいのがヤング率であった。つまりヤング率はナノ構造の中で比較的軟らかい部分に支配されており、硬い部分は架橋点あるいは補強点として振る舞っているのだと結論できる。これはTPEの力学物性の原理を考える際、非常に重要な知見となる

う。なお蛇足だが、それを考える際に熱処理フィルムとのナノ構造を見ているだけでは決してこの結論には至らない。実用に近い条件で作製された試料で研究することの意義がここにある。なおGPCによる測定から高せん断をかけて作成した試料では鎖の切断が生じていることも示唆された。それが硬い粒状領域の消失に繋がっているのだと考えられる。

以上、本研究ではTPEの代表的存在であるブロックコポリマーのナノ構造とナノ力学物性を測定し、マクロ物性との相関を明らかにすることができた。今後はさらに詳細の検討を重ね、弾性発現のメカニズムの追求、巨視的力学物性向上のためのプロセス条件の最適化に示唆を与えるような研究を続けていきたいと考えている。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計5件) 全て査読有

- ① D. Wang, K. Nakajima, S. Fujinami, Y. Shibasaki, J.-Q. Wang, T. Nishi, Characterization of morphology and mechanical properties of block copolymers using atomic force microscopy: Effects of processing conditions, *Polymer*, Vol. 53, 2012, pp. 1960–1965
- ② D. Wang, X.-B. Liang, Y.-H. Liu, S. Fujinami, T. Nishi, and K. Nakajima, Characterization of Surface Viscoelasticity and Energy Dissipation in a Polymer Film by Atomic Force Microscopy, *Macromolecules*, Vol. 44, 2011, pp. 8693–8697
- ③ T. Nishi, S. Fujinami, D. Wang, H. Liu and K. Nakajima Structure and Dynamics of Polymeric Materials in Nano-scale, *Chinese J. Polym. Sci.*, Vol. 29, 2011, 2011, pp. 43–52
- ④ D. Wang, S. Fujinami, H. Liu, K. Nakajima, T. Nishi, Investigation of True Surface Morphology and Nanomechanical Properties of Poly(styrene-*b*-ethylene-*c*-butylene-*b*-styrene) Using Nanomechanical Mapping: Effects of Composition, *Macromolecules*, Vol. 43, 2010, pp. 9049–9055
- ⑤ D. Wang, S. Fujinami, K. Nakajima, T. Nishi, True Surface Topography and Nanomechanical Mapping Measurements on Block Copolymers with Atomic Force Microscopy, *Macromolecules*, Vol. 43,

2010, pp. 3169–3172.

[学会発表] (計4件)

- ① D. Wang, S. Fujinami, K. Nakajima, and T. Nishi, Characterization of Surface Mechanical Properties of Block Copolymers Using Atomic Force Microscopy, The Chinese Symposium on Polymers, 2011.9.25, Dalian, China
- ② T. Nishi and K. Nakajima, Nano Based Mega-technology of Soft Materials, 第9回日中先進高分子材料研究討論会(招待講演), 2011.9.18, Dalian, China
- ③ D. Wang, S. Fujinami, H. Liu, K. Nakajima, T. Nishi, Measurements of Surface Properties of Block Copolymers with Atomic Force Microscopy, 18th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM18), 2010.12.9, Atagawa, Japan
- ④ D. Wang, S. Fujinami, K. Nakajima, T. Nishi, Nanomechanical Mapping of Block Copolymers with Atomic Force Microscopy Force Measurement, 17th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM17), 2009.12.11, Atagawa, Japan

[図書] (計1件)

- ① K. Nakajima, T. Nishi, *Polymer Physics: From Suspensions to Nanocomposites and Beyond* (Eds. L. A. Utracki, A. M. Jamieson), Wiley, 2010, pp. 129–160

[その他]

H24年度より特定非営利活動法人ナノ構造ポリマー研究協会内に設置されているTPE技術研究会の会長を再び務めることとなった。今後もTPE技術進展に貢献していくつもりである。

<http://ransp.org/blog/tpe/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西 敏夫 (NISHI TOSHIO)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・教授

研究者番号：70134484

(2) 研究分担者

中嶋 健 (NAKAJIMA KEN)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・准教授

研究者番号：90301770