

## 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 6月 7日現在

機関番号：13102

研究種目：基盤研究（B）（一般）

研究期間：2009～2012

課題番号：21360330

研究課題名（和文） 散逸粒子複合網目の構造非線形性分離観測：ナノ粒子分散高分子力学特性の評価・予測

研究課題名（英文） Structural nonlinearity observation of dissipative particle network: Evaluation and prediction of mechanical properties of nanoparticle dispersed polymers

研究代表者

五十野 善信 (ISONO YOSHINOBU)

長岡技術科学大学・工学部・教授

研究者番号：30135321

研究成果の概要（和文）：架橋網目、橋かけ鎖による粒子網目、ならびに接触粒子網目（CFN）からなるナノ粒子分散高分子に対する3網目モデルを提案した。平衡架橋試料ならびに非平衡架橋試料の3次元電子顕微鏡観察によりCFNが存在し、変形状態でCFNが変化することを確認した。特に後者は世界初の観察である。さらに3網目モデルにより粘弾性の温度依存性や大振幅せん断振動応答を理解でき、外部刺激による複合網目変化が構造非線形物性を支配することを明らかにするとともに、ナノ粒子分散高分子の設計指針、指標を得た。

研究成果の概要（英文）：Three-network model composed of Cross-linked Network (CN), Bridged Filler Network (BFN) and Contact Filler Network (CFN) for nanoparticle filled polymers are proposed. CFN has been directly observed by 3D-TEM for the carbon black (CB) filled samples crosslinked at equilibrium and also for the samples crosslinked via two-stage nonequilibrium process in equilibrium and deformed states. The CFN images taken in deformed states are the world first observation. In addition, three-network model has been found to be reasonable from the viewpoint of both time and modulus shift factors in time-temperature superposition processes of viscoelastometry for CB filled, crosslinked polymers. The existence of BFN is shown to exist by enhanced peaks in differential storage modulus observed at peak strains in large amplitude oscillatory shear deformations. Structural nonlinear viscoelastic properties of nano-particle filled polymers are found to be governed by the change and recovery in BFN and CFN.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	6,300,000	1,890,000	8,190,000
2010年度	5,800,000	1,740,000	7,540,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
2012年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
総計	13,800,000	4,140,000	17,940,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・複合材料・物性

キーワード：複合効果、フィラー網目、非線形粘弾性、動的弾性率、体積抵抗率、3D-TEM、レオロジー

## 1. 研究開始当初の背景

高分子希薄系の弾性率は分子量の逆数に比例し、分子量が高いほど弾性率は低下する。しかし、材料として使える高分子濃厚系の弾性率は分子量とともに増加し、さらに高分子量ではある一定値に漸近する。またガラス状態の高分子の破壊靱性値は臨界分子量以上で急激に増加する。これは分子間からみ合いが存在することにより生じ、破壊靱性値の臨界分子量はからみ合い網目が生成し始める分子量である。これらの実験事実は高分子材料を実際に使えるようにするためには網目の存在が不可欠であることを意味する。網目の形成は相互作用による。ナノ粒子分散高分子の主成分は高分子と微粒子である。したがって、ナノ粒子分散系の相互作用は3種類で、(A) 高分子／高分子間相互作用、(B) 微粒子／微粒子間相互作用、(C) 高分子／微粒子間相互作用の3種であると考えられる。相互作用 A はからみ合い網目あるいは架橋網目に対応し、ネオフッキアン挙動を示すことが知られていた。相互作用 B は微粒子の幾何学的接触による接触網目、相互作用 C は高分子が微粒子を橋渡しするブリッジ鎖網目に対応すると考えられる。高分子は通常電気絶縁性であり、伝導性カーボンブラック (CB) を分散させた系は CB 濃度の増加とともに、電気絶縁性から電気伝導性への転移に対応するパーコレーション挙動を示すことが知られていた。一方、CB 分散高分子の動的弾性率絶対値は顕著な歪振幅依存性 (ペイン効果) を示すことも知られていた。そこで、研究代表者がパーコレーション閾値以上の CB 濃度の試料の体積抵抗率をさまざまなステップ歪で測定したところ、線形歪では体積抵抗率は平衡状態での値から変化しないが、非線形歪では体積抵抗率が増加し、動的弾性率の線形／非線形転移と体積抵抗率の線形／非線形転移が1対1に対応することを見出

した。これは相互作用 B による微粒子接触網目が存在し、ペイン効果は微粒子接触網目の歪誘起構造破壊によることを意味する。このように、微粒子分散高分子の構造非線形粘弾性に関する実験が部分的に進められていた。

## 2. 研究の目的

ナノテクノロジーの本質はナノ粒子間、ナノ粒子／マトリックスポリマー間、ポリマー間の相互作用にある。もちろん、ナノテクノロジー材料は成形加工を経て製品化される。成形加工では必然的に大変形、高速変形条件が課せられ、非線形性が現れる。したがって、非線形条件をも含む幅広い条件下でのさまざまな相互作用を明らかにする必要がある。本研究の目的は、ナノ粒子分散系の構造非線形粘弾性を階層的複合網目構造の観点から検討し、非線形メカニズムを明らかにするとともに、ナノ粒子分散系材料力学物性の評価・予測ならびに設計指針を得ることにある。ナノテクノロジーは単にナノサイズ粒子を分散させるだけでなく、ナノ粒子とマトリックスポリマーの間に強い相互作用がなければならない。もちろん、ナノ粒子は活性であるので、粒子間にも相互作用が生じる。したがって、必然的に階層的構造が形成されるが、それらの構造は大変形あるいは高速変形下では構造破壊を伴うので、構造非線形性が現れる。ナノ材料の研究において、構造非線形性の理解が重要な理由はここにある。ナノ粒子分散系ポリマー中における相互作用は、上述のように、ポリマー間、ポリマー／粒子間、粒子間の3つの相互作用に大別される。ポリマー間相互作用はいわゆる架橋 (又はからみ合い相互作用) である。ポリマー／粒子間相互作用は近距離相互作用であり、それ自体は粒子の有効体積の増加に寄与するだけであるが、粒子表面緻密ポリマー層に取り込まれたポリマー鎖は運動を拘束され、このような

鎖がブリッジ鎖となることにより粒子擬似網目が形成されると考えられる。また、粒子濃度が高くなると、粒子の幾何学的接触による粒子網目も形成されると考えられる。したがって、ナノ粒子分散ポリマーでは、架橋網目(又はからみ合い網目)、ポリマーブリッジ網目、粒子接触網目の3つの階層的網目が形成され、これらの網目がナノ材料の力学的強度を支えるとともに、網目構造変化により非線形性が現れると考えられる。したがって、ナノ分散系の線形ならびに非線形物性を評価・予測するためには、微小変形下における粘弾性関数観測ならびに適切なプローブによる大変形下での複合網目構造変化観測を行えばよいと考えられる。ここで最も重要なのは個々の網目構造変化を如何に分離して観測するかである。本研究では、複合網目モデルを指針とし、主として導電性ナノ粒子であるカーボンブラック(CB)分散ポリマー架橋系を対象に、階層的構造の観点から検討した。

### 3. 研究の方法

#### (1) 3D-TEMによる粒子接触網目構造変化の直接定量観測

3次元トモグラフィ法TEMにより微粒子接触網目構造を観測する。この際、平衡構造観察とともに、非平衡2段架橋法(平衡状態でプレ架橋後、大変形を保持して高分子鎖配置異方性を保ったままポスト架橋する方法)により固定して観察し、体積抵抗率の延伸比依存性と比較する。

#### (2) 微粒子分散高分子の時間温度換算則における時間軸(周波数軸)移動因子ならびに弾性率移動因子の温度依存性観測

平衡状態下ならびに大せん断変形下、大伸長変形下における微粒子分散高分子の動的

弾性率の周波数ならびに温度依存性を測定し、時間軸(周波数軸)移動因子ならびに弾性率軸移動因子の温度依存性を詳細に検討する。

#### (3) LAOS下での階層網目構造変化観測

微粒子分散高分子の大振幅せん断振動下における微分動的弾性率ならびに体積抵抗率を測定する。

### 4. 研究成果

#### (1) 3D-TEMによる粒子接触網目構造変化の直接定量観測

図1に延伸条件下での非平衡2段架橋試料の体積抵抗率( $\rho_v$ )の2段目延伸比( $\alpha$ )依存性を示す。 $\alpha=1$ は未延伸であることを意味する。 $\rho_v$ は $\alpha$ の増加とともにわずかに低下した後、 $\alpha=4$ で急激に増加する。さらに、電気伝導率( $\sigma=1/\rho_v$ )のアレニウスプロットより、 $\alpha=4$ で見かけの活性化エネルギーは急増することが分かった。図2にCB40phr充填試料の3D-TEM画像を示す。 $\alpha=1$ は平衡加硫試料中のCB粒子分散状態を示す。CB粒子は網目を形成していることが分かる。 $\alpha=2, 3$ では僅かに高密度化が観測されるが、 $\alpha=4$ ではCB粒子の細分化が観測され、図1の $\rho_v$ 変化と1対1に対応することが明らかとなった。本報告は

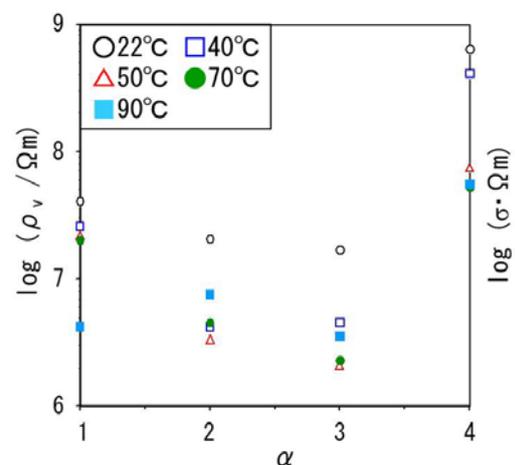


図1

変形条件下での CB 粒子分散状態を可視化した世界初の観測例である。

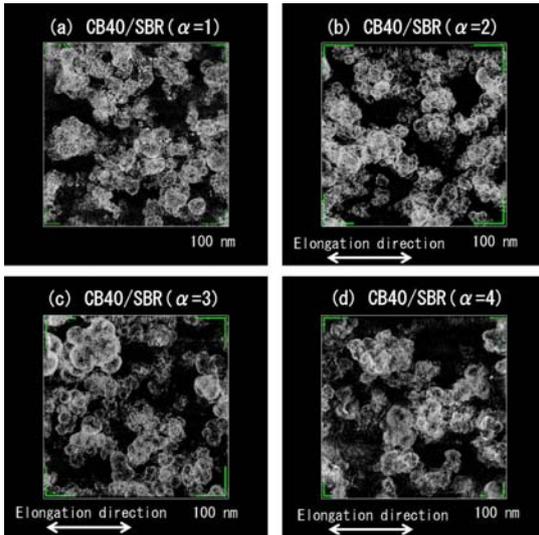


図 2

(2) 微粒子分散高分子の時間温度換算則における時間軸(周波数軸)移動因子ならびに弾性率移動因子の温度依存性

平衡状態下の時間軸移動因子は分散微粒子の有無や量に依存せず、マトリックス高分子のみで決まるが(図3)、弾性率依存因子の温度依存性は分散微粒子量に依存し、分散微粒子が無い時のエントロピー支配挙動から分子微粒子が接触網目を形成する時のエネルギー支配挙動へと変化すること(図4)が明らかとなった。前者は対象温度と基準温度それぞれにおける粘度比、すなわちセグメントの摩擦係数比で表されることによる。後者は微粒子接触網目の有無によるもので、仮定した階層的網目モデルよりの予想とよく一致した。大変形下での結果も階層的網目モデルでよく説明されるものであった。

(3) LAOS 下での階層網目構造変化

さまざまなせん断歪振幅の LAOS (大振幅せん断振動) 下、さまざまな濃度で CB 微粒子分散させた試料の非線形微分貯蔵弾性率  $G'$  と体積抵抗率を測定し、低 CB 濃度・低せん断歪振幅ではゼロクロス歪点で  $G'$  最大、

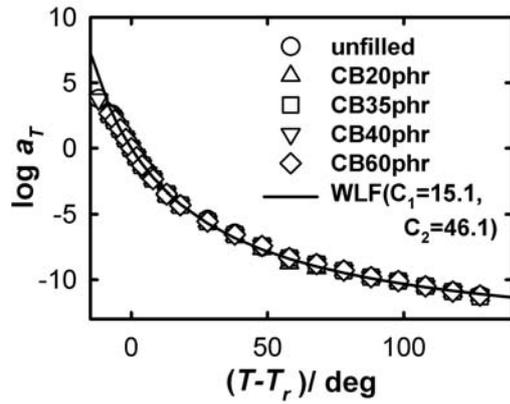


図 3

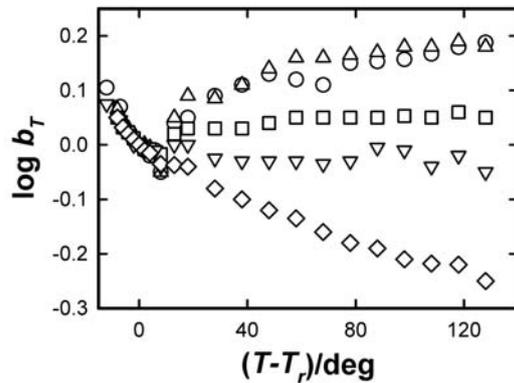


図 4

ピーク歪点で  $G'$  最少となったが、高 CB 濃度・高せん断歪振幅ではゼロクロス歪点で最少、ピーク歪点で最大でしかも CB60phr 分散試料ではピーク歪点での  $G'$  値が未変形状態で測定した平衡値よりも増加した。しかも、パーコレーション閾値以上の高濃度 CB 分散試料では CB 接触網目は破壊され、 $\rho_v$  が平衡値よりも上昇した。この高 CB 濃度・高せん断歪振幅での挙動はピーク歪点で CB を橋掛けするブリッジ鎖の延伸によるものと考えられ、高分子/微粒子間相互作用によりブリッジ鎖網目の存在を強く示唆するものであった。

以上の結果より、微粒子分散高分子中には架橋網目あるいは絡み合い網目、ブリッジ鎖網目、微粒子接触網目からなる階層的網目が存在し、外部刺激による複合網目の変化が構造非線形物性を支配することが明らかとな

り、ナノ微粒子分散高分子の設計指針、指標が得られた。

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 8 件)

- ① Isono Yoshinobu, Aoyama Takafumi; Filler Effects on Temperature Shift Factors in Viscoelastic Properties of Carbon Black Filled Rubbers, *Nihon Reoraji Gakkaishi*, **41**, 137-144 (2013)  
DOI:10.1678/Rheology.41.137 査読有
- ② Kato Atsushi; Isono Yoshinobu; Structural changes in the carbon black network in carbon-black-filled styrene-butadiene rubber samples cured with a two-step process, *J. Appl. Polym. Sci.*, **128**, 2498-2507 (2013)  
DOI:10.1002/app.38356 査読有
- ③ Fujii Shuji, Isono Yoshinobu; Shear-induced Onion Formation of Triblock Copolymer-embedded Surfactant Lamellar Phase, *Nihon Reoraji Gakkaishi*, **41**, 29-34 (2012)  
DOI:10.1678/rheology.41.29 査読有
- ④ Kosugi Kenichiro, Isono Yoshinobu; (5 名 6 番目) Preparation and characterization of natural rubber with soft nanomatrix structure, *Colloid and Polymer Science*, **290**, 1457-1462 (2012)  
DOI:10.1007/s00396-012-2703-1 査読有
- ⑤ Fuji Shuji, Mitsumasu Daisuke, Isono Yoshinobu, Walter Richtering, Shear-induced onion formation of polymer-grafted lamellar phase, *Soft Matter*, **8**, 5381-5390 (2012)  
DOI:10.1039/C2SM06831A 査読有
- ⑥ Isono Yoshinobu, Terasaki Taiki; Filler Network Recovery of Carbon Black Filled Rubber, *e-J. Soft Mater.*, **8**, 9-14 (2012)  
DOI:10.2324/ejasm.8.9 査読有

⑦ Isono Yoshinobu, Nonlinear Viscoelasticity of Rubber Materials: Payne Effect and Differential Dynamic Modulus, *e-J. Soft Mater.*, **7**, 1-8 (2011) DOI:10.2324/ejasm.7.1 査読有

⑧ Saito Takayuki, Isono Yoshinobu, (5 名 5 番目), Quantitative Analysis for Reaction Between Epoxidized Natural Rubber and Poly (L-Lactide) Through 1H-NMR Spectroscopy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **115**, 3598-3604 (2010) DOI:10.1002/app.30846 査読有

[学会発表] (計 16 件)

- ① 劉 翼、(五十野善信)、繰り返し大変形下におけるゴム材料の階層構造変化と非線形粘弾性、第 24 回エラストマー討論会、2012/11/29、東京理科大学森戸記念館
- ② 劉 翼、(五十野善信)、カーボンブラック充てんゴムの階層構造と非線形粘弾性、ゴムの力学ワークショップ 2012、2012/11/16、加賀温泉観光ホテル
- ③ 劉 翼、(五十野善信)、大振幅振動ずり変形下におけるフィラー充てんゴムの非線形粘弾性、日本ゴム協会 2012 年年次大会、2012/5/24、京都大学桂キャンパス
- ④ Isono Yoshinobu, Novel Control of Loss Tangent of Filled Rubber, International Rubber Conference 2012 Jeju, 2012/5/21, Ramada Plaza Jeju, Korea
- ⑤ 劉 翼、(五十野善信)、大振幅振動変形下におけるフィラー充填ゴムの非線形粘弾性、第 23 回エラストマー討論会、2011/12/1、北九州国際会議場
- ⑥ 五十野善信、ゴム材料の新しい  $\tan\delta$  制御、第 23 回エラストマー討論会、2011/12/2、北九州国際会議場

- ⑦ 鈴木将之、(五十野善信)、架橋網目中のフィラー網目構造回復、日本ゴム協会 2011 年年次大会、2011/5/31、東京理科大学森戸記念館
- ⑧ 加藤 淳、(五十野善信)、架橋固定した延伸 CB 充填ゴム中のカーボンブラック凝集構造、日本ゴム協会 2011 年年次大会、2011/5/31、東京理科大学森戸記念館
- ⑨ 五十野善信、フィラー充填加硫ゴムの非線形粘弾性、日本ゴム協会 2011 年年次大会、2011/5/31、東京理科大学森戸記念館
- ⑩ 寺崎大樹、(五十野善信)、フィラー網目の回復挙動、第 22 回エラストマー討論会、2012/12/2、京都工芸繊維大学
- ⑪ 土肥秀典、(五十野善信)、フィラー充填ゴム材料の粘弾性、第 22 回エラストマー討論会、2012/12/2、京都工芸繊維大学
- ⑫ Isono Yoshinobu, Temperature Dependence of Linear and Nonlinear Viscoelasticity of Filled Rubber, International Rubber Conference 2010 Mumbai, Renaissance Mumbai Convention Center Hotel, 2010/11/17, Renaissance Mumbai Convention Center Hotel, India
- ⑬ 青山隆文、(五十野善信)、ゴム材料の粘弾性に及ぼすフィラー効果、高分子学会北陸支部 2009 年研究発表会、2009/8/27、新潟大学五十嵐キャンパス
- ⑭ 青山隆文、(五十野善信)、フィラー充填ゴム弾性率の温度依存性、日本ゴム協会 2009 年年次大会、2009/5/22、アウイーナ大阪
- ⑮ Isono Yoshinobu, Entanglement dynamics in large shearing deformations, International Rubber Conference 2009 Nuremberg, 2009/6/30, Exhibition Center Nuremberg, Germany

- ⑯ 青山隆文、(五十野善信)、ナノフィラー充填ゴム粘弾性の温度依存性、第 36 回日本レオロジー学会年次大会、2009/5/14、京大会館

[図書] (計 1 件)

- ① 五十野善信、技術情報協会、動的弾性率の測定とデータ解釈 事例集, 2012, 10-33

[その他]

<http://mst.nagaokaut.ac.jp/organic/Organic.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

五十野 善信 (IOSNO YOSHINOBU)  
長岡技術科学大学・工学部・教授  
研究者番号：30135321