

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ナノレオロジー原子間力顕微鏡によるポリマー材料の損失正接マッピング
Title(English)	Loss tangent mapping for polymeric materials by nanorheological atomic force microscope
著者(和文)	植田英順
Author(English)	Eijun Ueda
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11150号, 授与年月日:2019年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:中嶋 健,原 正彦,穴戸 厚,川内 進,古屋 秀峰
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11150号, Conferred date:2019/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

論文要約

THESIS OUTLINE

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 (工学) Doctor of
学生氏名： Student's Name	植田 英順		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	中嶋 健
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)	

要約

Thesis Outline (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、「Loss tangent mapping for polymeric materials by nanorheological atomic force microscope (ナノレオロジー原子間力顕微鏡によるポリマー材料の損失正接マッピング)」と題し、英語で書かれ、全7章で構成されている。

自動車の燃費等の環境規制が厳しくなる中、タイヤの燃費性能向上が強く求められている。第1章「Introduction (序論)」では、その要求特性について記述しており、補強効果を目的として充填するフィラーによる不均一な階層構造の様々な測定に関する先行研究を概観し、本研究の意義と目的について述べている。

第2章「Principles and theories of atomic force microscopy (AFM) (原子間力顕微鏡の原理と理論)」では、原子間力顕微鏡の原理、および、様々な接触理論について記述し、高分子材料に用いられるJKR接触理論による静的な表面弾性率について述べている。さらに第1章で目的として掲げた、動的ナノレオロジーAFM測定について詳細に記述している。

第3章「Polymer viscoelastic and rheology (高分子の粘弾性とレオロジー)」では、ポリマー材料の粘弾性挙動とそのレオロジー特性について記述している。

第4章「Dynamic moduli mapping for polymer blends by nanorheological atomic force microscope (ナノレオロジー原子間力顕微鏡によるポリマーブレンドの動的弾性率マッピング)」では、低燃費タイヤ用ゴムに使用するスチレンブタジエンゴム (SBR) / ブタジエンゴム (BR) ポリマーブレンドに対し、温度可変ナノレオロジーAFMを適用した。走査型電子顕微鏡や静的ナノ力学マッピングでは、明瞭にSBR-rich相とBR-rich相が非相溶を呈し不均一に分布する様子を観察した。しかしながら、DSCやラマン分析および、ナノレオロジー分散マップからは、各rich相はその単独成分だけの動的特性とは完全に一致せず、ブレンドによって他方の成分の混入が示唆された。以上より、SBR-rich相、BR-rich相中には、他方の成分の部分的な相溶化が示唆されると結論付けた。

第5章「Dynamic moduli mapping of silica-filled styrene-butadiene rubber vulcanizate by nanorheological atomic force microscope (ナノレオロジー原子間力顕微鏡によるシリカ充填加硫スチレンブタジエンゴムの動的弾性率マッピング)」では、広域な周波数挿引した温度可変ナノレオロジーAFMをシリカ充填加硫SBRに対して適用した。フィラーによる補強という観点で、マトリクスと界面ゴムの2成分に分離した解析から、巨視的な粘弾性が与える損失正接マスターカーブを挟むように、AFMで得たマトリクスゴムと界面ゴムのマスターカーブが描かれた。つまり、ナノスケールから巨視的な粘弾性を予測・判断することが可能であるといえる。さらに、温度可変を実現した本章では、周波数が増えるに従い、損失弾性率掃引カーブに、ガラス転移点を示す明瞭なピークを観察した。そのピーク周波数は、フィラーとの相互作用を反映し、強く相互作用するほど低い周波数側に、一方マトリクスでは、逆に高い周波数側にシフトすることが分かった。したがって、ガラス転移現象が、空間的に不均一性を伴って起こるということを可視化により初めて明らかにした。

第6章「Dynamic moduli mapping in filled styrene-butadiene rubber under uniaxial deformation by nanorheological atomic force microscope (ナノレオロジー原子間力顕微鏡による一軸延伸下に置かれた充填スチレンブタジエンゴムの動的弾性率マッピング)」では、シリカ充填SBR加硫ゴムを一軸延伸下において、0~300%初期変形した状態で、ナノレオロジーAFMを適用した。この章では、静的および動的という観点において、延伸状態において不均一階層構造が担う役割とその影響について研究を進めた。まず、静的な観点では延伸に伴いシリカ周囲の界面ゴム領域では、高いJKR弾性率領域は次第に孤立することが判明した。また界面ゴム同士を連結する応力鎖が延伸に伴い新たに生まれ、徐々に太く強固に成長する様子を観測した。この応力鎖が巨視的な延伸に伴う張力を支える役割を担うと考えた。さらに、マトリクス領域では、高延伸下においても弾性率の低い箇所が散見され、潜在的な延伸に対応する役割を担うことを明らかにした。次に、動的な観点では、延伸に伴い界面ゴム成分や、応力鎖領域において、損失弾性率ピークが観察された。以上のことから、延伸により、不均一階層構造のガラス転移温度が上昇することを初めて明らかにすることができた。

第7章「Closing remarks and future works (結論と今後の研究)」では各章にて得られた結果を総括し、今後の展望について述べている。

(博士課程)

Doctoral Program

論文要約

THESIS OUTLINE

系・コース：	応用化学	系
Department of Graduate major in	応用化学	コース
学生氏名：		
Student's Name	植田 英順	

申請学位 (専攻分野) :	博士 (工学)
Academic Degree Requested	Doctor of
指導教員 (主) :	
Academic Supervisor(main)	中嶋 健
指導教員 (副) :	
Academic Supervisor(sub)	

要約 (英文 300 語程度)

Thesis Outline (approx.300 English Words)

The performance of an automobile tire is remarkably affected by usage circumstances, that is, temperature and frequency. Its desirable performances such as low rolling resistance (RR) and high wet-grip (WG) generally are judged by the loss tangent in automobile industry. However, the frequency region corresponds to RR, WG are very high, ~ 100 Hz, and 1 $\sim$ 100 kHz, respectively. Moreover, there exist hierarchical and heterogeneous structures ranging from m scale to nm scale in tire elastomers. Thus, we will need to overcome such challenging problems to realize satiable society with saving fuel resources.

In this study, I have dramatically modified the commercially available atomic force microscopy (AFM) equipped with highly spatial resolution, to obtain the viscoelastic-properties mapping such as storage modulus, loss modulus, and loss tangent with a wide frequency and temperature range. Therefore, this novel AFM termed ‘nanorheological AFM’ enable us to directly access dynamic behavior ranging from ~ 1 Hz to 20 kHz frequency, corresponds to RR, and WG.

I applied this novel technique to some kinds of tire elastomers like styrene-butadiene rubber (SBR) / butadiene rubber (BR) blends and the filled SBR. In the case of filled SBR, the loss tangent maps obtained at nanoscale quantitatively reproduced the macroscopic master curve, thus, we can easily predict the performances from this mapping techniques. Moreover, I reported for the first time that the glass-transition phenomena occurred with spatial heterogeneity by viewing the frequency dependence of loss modulus. Furthermore, several stretched samples up to 50–300%, which were corresponded to the deformation condition during actual driving, were also examined with different driving system termed prove-driving. It was observed that the stress chains consisting of extended rubber moiety were formed between fillers. Eventually, I reported how the distribution of the stress chains should play an important role in the reinforcement mechanism by fillers.