

論文 / 著書情報
Article / Book Information

論題(和文)	高分子コンポジット材料のナノ力学物性解析
Title(English)	Analyses on Nanomechanical Properties of Polymeric Composite Materials
著者(和文)	中嶋 健, 小林 亘, 伊藤万喜子, 梁 晓斌
Authors(English)	Ken Nakajima, Tooru Kobayashi, Makiko Ito, Xiaobin Liang
出典(和文)	ナノファイバー学会誌, Vol. 11, , Page 35-41
Citation(English)	Nanofiber, Vol. 11, , Page 35-41
発行日 / Pub. date	2020,

高分子コンポジット材料のナノ力学物性解析

Analyses on Nanomechanical Properties of Polymeric Composite Materials

The mechanism of improved heat resistance for carbon nanotube (CNT)-reinforced fluorine rubber was elucidated by nanomechanical analyses based on atomic force microscopy. Due to the high thermal conductivity of CNTs, thermally aged specimens showed changes of mechanical properties only near the interface between CNT and rubber, which was in contrast to the case of carbon black (CB)-reinforced fluorine rubber. The spatial heterogeneity near the interface was suppressed for CNT-reinforced rubber, while highly heterogeneous degradation was evident for CB-reinforced rubber.

東京工業大学 物質理工学院 応用化学系

Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology

中嶋 健、小林 亘、伊藤万喜子、梁 暁斌

Ken Nakajima, Tohru Kobayashi, Makiko Ito and Xiaobin Liang

1. はじめに

本稿では原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた高分子コンポジット材料のナノ構造およびナノ力学物性解析について解説する。AFM は nm オーダーの曲率半径をもつ先鋭な探針で試料表面を二次元的に走査し、その凹凸像を得る顕微鏡である。探針はカンチレバーと呼ばれる片持ち梁の先端に取り付けられており、

探針を試料に押し付けるとカンチレバーが反れ、pN、nN といった微小な力を検知できる。走査する際にカンチレバーが感じる力を一定にするように試料 (または探針) の上下動をフィードバック制御するコンタクトモードではその上下動が凹凸像そのものになる。タッピングモードと呼ばれるモードではカンチレバーをその共振周波数近傍 (100 kHz 程度) で



中嶋 健

東京工業大学物質理工学院応用化学系 教授、博士 (工学)

東京都目黒区大岡山 2-12-1

1997 年東京大学大学院工学系研究科物理学専攻博士課程修了、博士 (工学)。同年より理化学研究所勤務。2003 年より東京工業大学大学院理工学研究科助教、2008 年より東北大学原子分子材料科学高等研究機構准教授を経て、2015 年より現職。

専門：高分子物理学、高分子ナノテクノロジー

E-Mail : knakaji@mac.titech.ac.jp



小林 亘

東京工業大学物質理工学院応用化学系 修士 1 年、学士 (工学)

東京都目黒区大岡山 2-12-1

2020 年東京工業大学物質理工学院応用化学系修士課程入学、現在修士過程 1 年

専門：高分子ナノテクノロジー

E-Mail : kobayashi.t.ck@m.titech.ac.jp



伊藤 万喜子

東京工業大学物質理工学院応用化学系 研究員

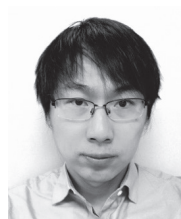
東京都目黒区大岡山 2-12-1

1991 年岡山大学理学部化学科卒業。同年より旭化成工業勤務。

2010 年より東北大学原子分子材料科学高等研究機構を経て、2017 年より現職。

専門：高分子物理学、高分子ナノテクノロジー

E-Mail : ito.m.av@m.titech.ac.jp



梁 暁斌

東京工業大学物質理工学院応用化学系 助教、博士 (理学)

東京都目黒区大岡山 2-12-1

2014 年東北大学大学院理学研究科化学専攻博士後期課程終了、博士 (理学)。同年東北大学原子分子科学高度研究機構助手。2015 年より東京工業大学物質理工学院特任助教を経て、2018 年より現職。

専門：高分子物理学、高分子ナノテクノロジー

E-Mail : liang.x.ac@m.titech.ac.jp

振動させ、試料表面をその周期でタップしながら表面をなぞる。この場合は振動振幅が一定になるように試料（または探針）の位置をフィードバック制御する。加える振動とカンチレバーの振動には探針が感じる相互作用の種類によって位相差が生じ、その位相差を画像化する位相イメージングと呼ばれるモードもある。対象が高分子などの粘弾性の場合には粘弾性を反映した情報が取得されることもあるため高分子材料の研究でも多用されているが、その解釈には注意も必要である [1]。

以上が通常の AFM の動作であるが、カンチレバーを試料表面に対して垂直に上下させ、押し込み、引き離す動作をさせるフォースカーブ測定と呼ぶモードがある。探針による接触圧が試料を変形させない程度に小さい場合には、試料上下動とカンチレバーの反り量は一致する。押し付ける際に、圧力が大きくなってくると試料に変形が生じる。例えば探針の先端が円柱状の場合、その断面積が 100 nm^2 のとき、 10 nN の力は 100 MPa の圧力に相当する。微小な力ではあるが探針先端も鋭いため非常に大きな圧力になり、試料は大きく変形し、場合によっては塑性変形する。試料に変形が生じると試料上下動とカンチレバーの反り量の一致は見られなくなる。逆にその差が試料変形量ということになる。押し付ける力を可能な限り小さくし塑性変形を避けつつ弾性変形のみを生じさせ、そのときのフォースカーブのデータから試料の弾性率や凝着エネルギーなどさまざまな力学的情報を取得するのが AFM ナノメカニクスと呼ばれる研究手法である。図 1 に示したのは AFM 探針を模した回転放物面が弾性体に押し込まれた様子である（点線は無接触時の試料表面位置）。詳細は他書に譲るが [1]、接触力学理論のひとつであるジョンソン-ケンドール-ロバーツ (JKR) 理論によれば [2]、弾性率 E 、凝着エネルギー w の弾性体表面に先端曲率半径 R の探針が押し込まれた際の接触線の半径 a 、試料変形量 δ および探針が感じる負荷 F の間には以下の関係がある。

$$F = \frac{K}{R} a^3 - \sqrt{6\pi w K} a^3 \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\delta = \frac{a^2}{R} - \sqrt{\frac{8\pi w a}{3K}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで K は弾性定数と呼ばれ、試料の弾性率 E 、ポアソン比を ν とすると

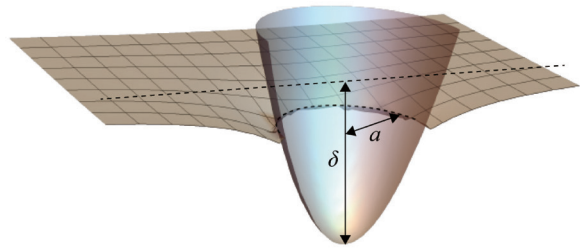


Fig.1. Schematic of the contact between an AFM probe and an elastic surface

$$K = \frac{4}{3} \frac{E}{1-\nu^2} \quad \dots\dots\dots (3)$$

である。JKR 理論をベースにした弾性率決定法は既に ISO 文書化されており [3]、筆者の一人が大きな貢献をした。

我々は AFM ナノメカニクスを用いて、これまでさまざまな高分子材料を対象に研究を行ってきた [4-10]。医師や按摩師が患者の体を触診するように、材料表面の硬さ・軟らかさを調べるこの手法をナノ触診 AFM と名付けて活用してきた。本稿ではその一端として、ナノファイバーの一種であるカーボンナノチューブ (CNT) をゴムに添加した高分子コンポジット材料の研究事例を紹介する。

2. CNT 充填ゴム

フィラーとしての CNT の優れた点としてアスペクト比が非常に大きいことが挙げられる。アスペクト比が大きいほど、少ないフィラー添加量でパーコレーションが生じる。CNT とゴムのコンポジットがもつ特性として、補強性、導電性、熱伝導性、耐摩耗性などが挙げられる。多層 CNT を充填した天然ゴムにおいては CNT および CNT と強く相互作用した界面におけるゴムが形成する細胞状の構造のため、力学物性が飛躍的に向上することが報告されている [11]。我々はこれをセルレーションと名付けている。また複合材料が熱伝導性をもつことで、加えられた熱がフィラーにより逃がされ、フィラー充填はゴムの耐熱性向上を可能にする。本研究で使用した CNT 充填フッ素ゴム (FKM) は、将来的にオイルシール等に用いるゴム材料として注目されているものである。そもそも耐熱性が高いフッ素ゴムに CNT を充填することで更に耐熱性が向上する。メンテナンスをせずとも使い続けたい産業用ロボットのオイルシールの材料などに応用されることが期待される。

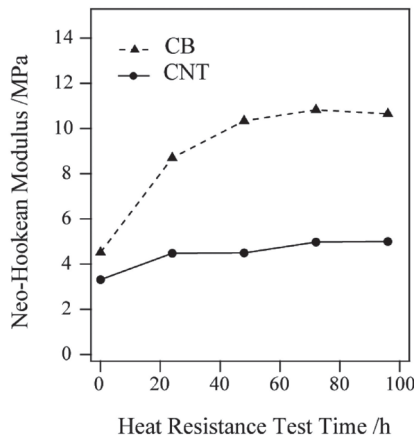


Fig.2. Tensile test results on CNT and CB-filled FKM specimens

3. 実験

本実験で使用したFKMはバイトン (GBL-600S、デュポン)、CNTは単層CNT (添加量 1 phr) である。ロールで混練し製作した。比較対照としてSAFグレードのカーボンブラック (CB) を 20 phr 添加した試料も用意した。添加量が全く異なることに注意されたい。それぞれについて耐熱試験温度 300℃で耐熱試験も行った。耐熱試験時間は 24、48、72、96 時間である。図 2 に各試料の引張試験から求めたネオフック弾性率を示す。どちらの試料も試験開始から徐々に硬化劣化していく様子が見て取れるが、全体的に弾性率はCNT充填FKMの方が低く、試験時間に対する弾性率変化も圧倒的に小さかった。このことからCNT充填FKMの方が耐熱性に優れた素材であると結論付けられる。

用いたAFM装置はBruker社のNanoScope-V MultiMode 8である。カンチレバーはOLYMPUS社のOMCL-AC240TS ($k = 0.6 \sim 3.0$ N/m, $R = 5 \sim 15$ nm) を用いた。Leica製のクライオミクロトームを用い、試料の温度を -120°C に保ち、ダイヤモンドナイフを用いて表面を切削することで観察表面とした。

4. ナノ触診AFMによる解析

図 3 に耐熱試験前のCNT充填FKMのゴム領域の荷重 (F) - 試料変形量 (δ) 曲線を示す。●が押し込み過程、○が引き離し過程のデータである。ISO 21222 で定めた弾性率測定法では引き離し過程の特別な 2 点、すなわち最大凝着力 (F_{adh}) 点および見かけ上の荷重がゼロになる点の情報のみを用いて弾性率を算出する [3]。そうやって求めた弾性率 E および凝着エネルギー w を式 (1) および (2) に代入

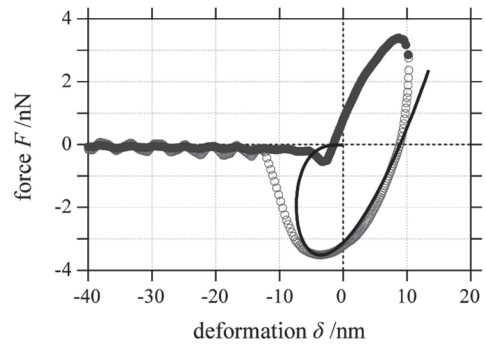


Fig.3. Typical F - δ plot on the rubbery region of CNT-filled FKM

して計算した理論カーブを実線で図に重ねている。完全な弾性体であればJKR理論と実験の曲線の一致は良好になるはずであるが [12]、この試料のガラス転移温度は損失正接のピーク値として -12°C であり、室温でかなり強い粘弾性を示すため若干のずれが認められる。今回用いた測定法はPeakForceQNMモードと呼ばれる 1 kHz の速さでフォースカーブ測定を行うモードであったため、室温での測定ではあるが温度時間換算則に則って考えれば、 10°C から 20°C ほど低温での測定を行なっていることになる。そのためカーブから求めた弾性率はガラス転移領域の弾性率に相当し、 $E = 23.4$ MPa と高めの値が得られており [1]、引張り試験の結果との直接の比較は難しい。なお我々は巨視的な粘弾性測定装置 (DMA) を模して動的弾性率を求めることができるようにしたナノレオロジー AFM も開発しており、粘弾性体の特徴を捉えるような測定も可能である [13-15]。

フォースカーブ測定を $1.0 \mu\text{m}$ 四方で測定した結果得られたナノ触診AFMによる凹凸像、最大凝着力像および弾性率像を図 4 に示す。図 4(a) の凹凸像からCNTがFKM中によく分散している様子がわかる。また図 4(b) に示した最大凝着力像を見ると、ゴム部分で凝着力が高く、細長いCNT上では低くなっていることがわかる。解析ではこの結果を用いてゴム部とCNT部を切り分ける。ここで図 4(c) に目を転じると、CNT部で弾性率が高くなっていることがわかる。ただしここで得られる弾性率 (高くても 150 MPa 程度) はCNTの曲げ弾性率ではない。CNTの曲げ弾性率もAFMを用いた3点曲げ試験で求められており、太さにも依存するが 100 GPa のオーダーである

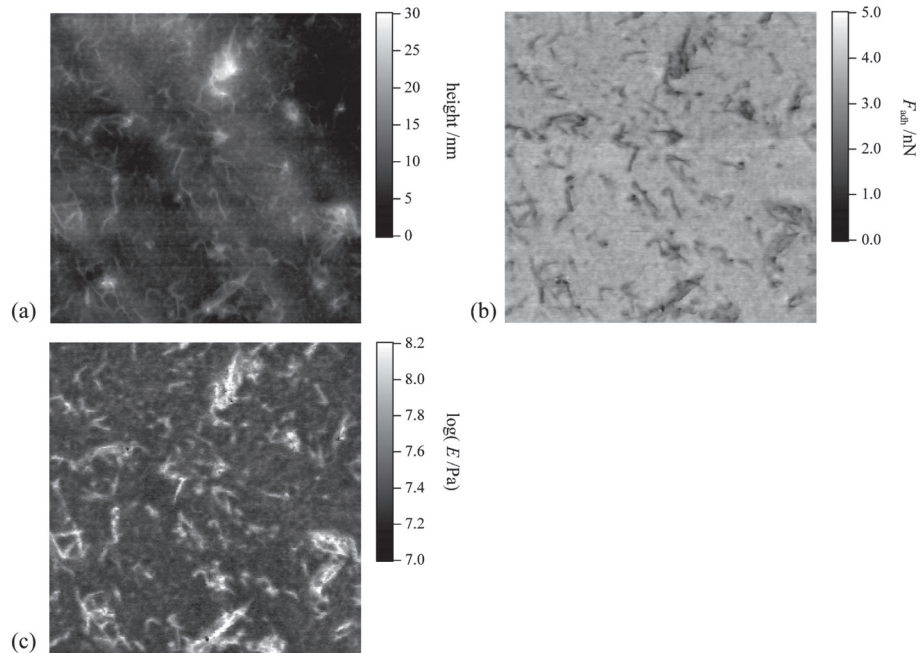


Fig.4. Nano-palpatation AFM results on CNT-filled FKM (0 h heat-aging). (a) Height, (b) maximum adhesive force and (c) elastic modulus images for 1.0 μm area

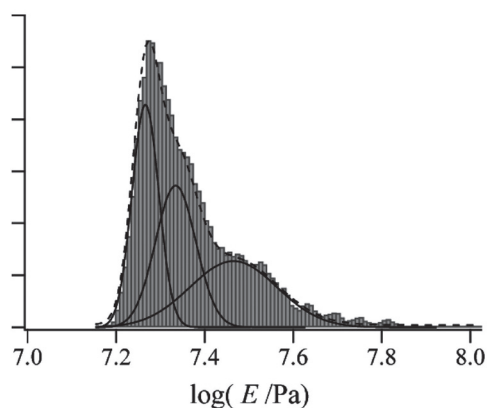


Fig.5. Histogram of elastic modulus (log scale) for CNT-filled FKM (72 h heat-aging)

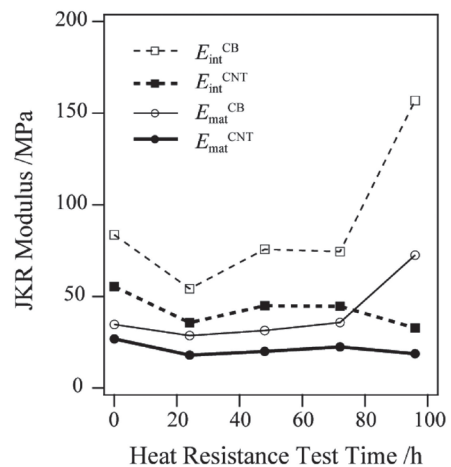


Fig.6. Changes in elastic moduli against heat-resistant test time

[16]. これは CNT 部を押し付ける際にも下にあるゴム部と一緒に押し込んでしまうせいである。したがって以後の解析では CNT 部に関する議論は行わない。さらに画像からは判断しにくい、弾性率や凝着力をヒストグラムにすることでゴム部にも 2 つ（以上）の成分があり、マトリックス部と界面部に分けることができる。例えば図 5 には耐熱試験 72 時間の試料の弾性率像から得たヒストグラムを示すが（最大凝着力像で CNT 部は除去済み）、3 つのガウスピークで良好なフィッティングが

得られる。下の 2 つがマトリックス、裾野の長い 3 つ目のピークが界面に相当する。界面では CNT との相互作用によって弾性率が高まっている。これは図 4(c) でも同様である。以下では簡単のためにゴム部はマトリックス部、界面部の 2 つに分けて議論するが、より詳細な検討も可能であることを付記しておく。

5. 耐熱試験による変化の追跡

耐熱試験によってマトリックス部、界面部の弾性率がどのように変化したのかを図 6 に

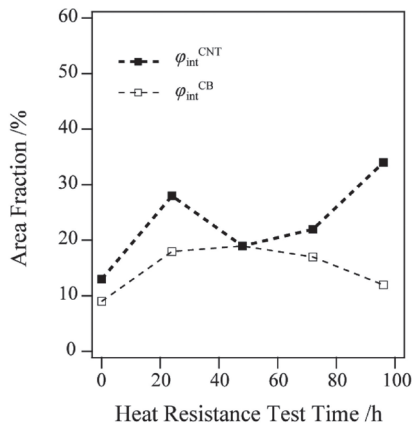


Fig.7. Changes in area fraction against heat-resistant test time

示す。図には対照実験として行ったCB充填FKMの結果も重ねている。共に界面の弾性率がマトリックス部よりも高いのは同じであるが、耐熱試験の影響は全く異なる。まずCNT充填FKMであるが、マトリックス部、界面部共に初期に軟化劣化の傾向があり、その後はほとんど変化がない。特にマトリックス部はほとんど耐熱試験の影響を受けていない。これは図2に示した硬化劣化の傾向と真逆であり、後ほど考察する。次にCB充填FKMについては初期に軟化劣化傾向があるのはCNT充填FKMと同じであるが、その後は硬化劣化に転じ、弾性率は単調増加していく。特に界面部ではその影響は甚だしい。CNT充填FKMとの比較という観点では、マトリックス部も硬化劣化していき、耐熱試験の影響は系全体に及んでいる。CB充填FKMについては巨視的変化とも変化傾向は一致しており解釈は容易い。

図7には界面部の面積分率の変化を示した。弾性率変化ほど単調ではないが2つの試料の比較という点ではCNT充填FKMで界面量が増大していくのが特徴的である。この試料では図6からわかるようにマトリックス部、界面部とも弾性率変化は乏しいものの、弾性率の高い界面部の割合が増大することで全体的な弾性率が徐々に増加していく。これが巨視的な弾性率の増加傾向を説明する。以上のことから、各試料の熱劣化挙動の特徴はそれぞれCNT充填FKMでは界面量の増大によるもの、CB充填FKMでは界面部の硬化劣化によるものと考えられる。このことを図8に模式的に示した。この熱劣化挙動の相違の原因としては、フィラーネットワーク構造の熱伝導性の違いが考えられる。CNTは高い熱伝導性とアスペクト比をもつため、ゴム中に均一に

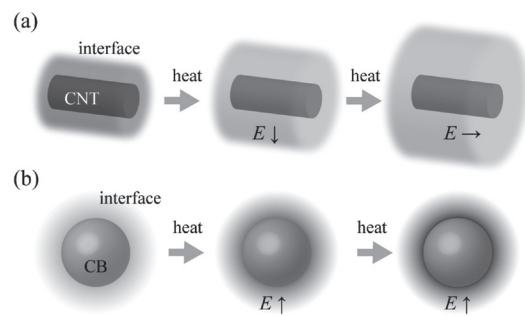


Fig.8. Schematic of heat-aging effect on (a) CNT-filled FKM and (b) CB-filled FKM

分散すれば熱伝導のパスが生じる。このことからゴムを加熱した際、フィラーの周辺から徐々に熱せられることによって界面部が拡大し、その結果ゴム部の熱劣化の抑制が起こったと考察できる。一方でCB充填FKMでは、現状の充填量ではパーコレーション域値に達しておらずフィラーネットワーク構造が不完全なため熱伝導のパスが生じていない。そのため耐熱試験ではゴムが全体的に加熱されやすく、72時間までは主に界面部で硬化劣化が発生し、96時間の長時間加熱ではゴム部まで劣化が及ぶようになったと考えられる。ところでCNTを充填することで耐熱性が向上する原因の一つとしてCNTの高いラジカルトラップ性が考えられている[17]。高温環境下では結合開裂反応によって発生するラジカルによってゴムが分解するが、そのラジカルをCNTが捕捉することによってゴムの耐熱性に寄与しているというものである。しかし発生したラジカルが広がった界面中を移動できるほど寿命があるとは考えにくい。そのため、CNT充填の耐熱性の高さの実現や熱劣化挙動はラジカルトラップだけでは不十分ではないかと考えている。

最後に弾性率分布の不均一性について議論する。これまで見てきたようにAFMの利点は空間情報が得られることである。引張り試験では弾性率として1つの数値が得られるに過ぎないが、AFMでは測定領域の全ての点の弾性率がわかるため、空間不均一性という新たな視点で材料を見ることができる。これまでに行った研究では、温度時間換算則としてはマスターカーブの1点で重なる条件でも、測定温度を下げて真にガラス転移状態にある試料と、測定温度を下げる代わりに測定周波数を上げることで同じ換算温度に持ち込

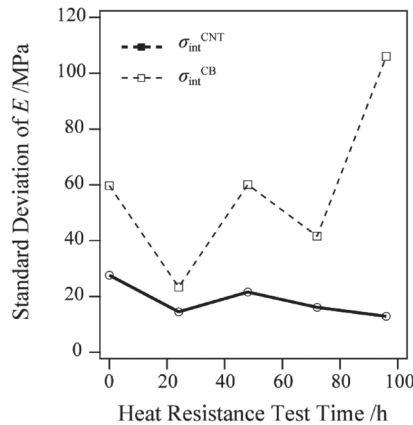


Fig.9. Changes in standard deviation of moduli distribution against heat-resistant test time

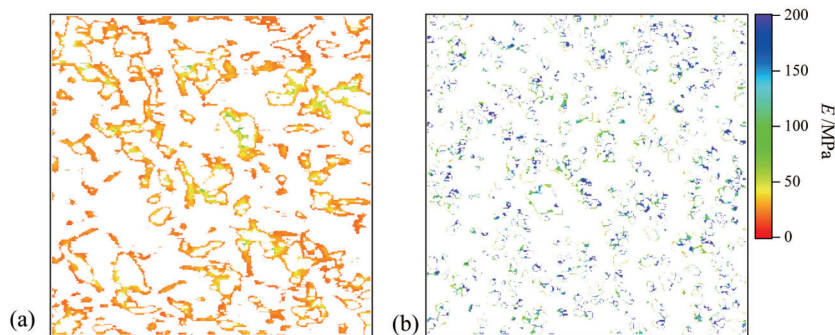


Fig.10. Nano-palpatation AFM elastic modulus images on (a) CNT-filled FKM (96 h heat-aging) and (b) CB-filled FKM (96 h heat-aging) for 1.0 μm area

んで測定した試料では、平均値としては等しくなるものの空間不均一性は全く異なるということを議論した例がある [18]。文献 15 ではフィラー界面での不均一性がゴム状態とガラス転移状態で異なることも見出している。図 9 に CNT 充填 FKM および CB 充填 FKM の界面部の弾性率の標準偏差の耐熱試験時間依存性を示す。CNT 充填 FKM では弾性率値にも変化がないが、標準偏差も小さな値にとどまる。一方、CB 充填 FKM では耐熱試験時間と共にばらつきも大きくなっていく。図 10 には界面部以外をマスクした弾性率像を示す。比較のためにスケールバーは同じにしている。CNT 充填 FKM では CNT の効果のために界面で弾性率も大きく変化しないし、場所によるばらつきがほとんどない。それに対し CB 充填 FKM では高いところでは弾性率が 200 MPa にもなるような場所があり、また空間の不均一は甚だしい。長時間の加熱によって熱伝導しにくい CB 充填 FKM では界面からゴムの主鎖の分解やゲル化などが不均一に起こっているのではないかと考えられる。

6. 結論

本稿では「高分子コンジット材料のナノ力学物性解析」と題してナノ触診 AFM を用いた物性研究の一端として CNT 充填ゴムの耐熱性向上メカニズムを考察した。対照実験として行った CB 充填ゴムでは熱伝導のパスが形成されなかったため、熱劣化は界面に留まらず材料全体に及んだ。一方、CNT 充填ゴムでは CNT の高い熱伝導性のために界面のみでその影響を抑えることに成功しているものだと考えられる。現時点では界面付近で何が生じているのか、特に界面領域が増大していくメカニズムについては不明なことが多い。その解明に向け、弾性率のみならず粘度をマッピングすることで、如何なる現象が生じているのかを追跡中である。

参考文献

- 1) Nakajima K, et al., *Microscopy*, 63, 193-207 (2014).
- 2) Johnson K, "Contact Mechanics", Cambridge University Press (1989).

- 3) ISO 21222:2020 (2020).
- 4) Nukaga H, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44, 5425-5429 (2005).
- 5) Nagai S, et al., *Composite Interf.*, 16, 13-25 (2009).
- 6) Wang D, et al., *Macromolecules*, 43, 3169-3172 (2010).
- 7) Liu H, et al., *Macromolecules*, 45, 8770-8779 (2012).
- 8) Nguyen HK, et al., *Soft Mat.*, 11, 1425-1433 (2015).
- 9) Liang X, et al., *Appl. Surf. Sci.*, 366, 254-259 (2016).
- 10) Fujinami S, et al., *J. Polym. Sci Part B Polym. Phys.*, 57, 1279-1286 (2019).
- 11) Wang D, et al., *Carbon*, 48, 3708-3714 (2010).
- 12) Nakajima K, et al., *Rubber Chem. Technol.*, 90, 272-284 (2017).
- 13) Igarashi T, et al., *Macromolecules*, 46, 1916-1922 (2013).
- 14) Nguyen HK, et al., *Macromolecules*, 47, 7971-7977 (2014).
- 15) Ueda E, et al., *Macromolecules*, 52, 311-319 (2019).
- 16) Salvetat J-P, et al., *Phys. Rev. Lett.*, 82, 944-947 (1999).
- 17) Ata S, et al., *Polymer*, 119, 112-117 (2017).
- 18) Arai M, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 57, 08NB08 (2018).