

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ブロックコポリマー系熱可塑性エラストマーのモルフォロジーおよびナノメカニカル特性評価
Title(English)	Morphological and Nanomechanical Characterization of Block Copolymer-Based Thermoplastic Elastomers
著者(和文)	劉浩男
Author(English)	Haonan Liu
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11801号, 授与年月日:2022年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:中嶋 健,福島 孝典,原 正彦,古屋 秀峰,澤田 敏樹
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11801号, Conferred date:2022/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名	劉 浩男	
論文審査 審査員		氏名		職名	氏名	職名
	主査	中嶋 健		教授	澤田敏樹	准教授
	審査員	福島孝典		教授		
		原 正彦		教授		
古屋秀峰			准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Morphological and Nanomechanical Characterization of Block Copolymer-Based Thermoplastic Elastomers」と題し、英語で書かれ、全7章で構成されている。

第1章「Introduction A: Thermoplastic Elastomers」では、熱可塑性エラストマー (TPE) のハードドメイン・ソフトマトリックスからなるミクロ相分離構造と、架橋ゴムのように柔軟性と強靱性を併せ持つ力学特性について概観している。特に TPE 材料の中ではハードドメインは物理的な架橋点として働くため、化学架橋型のゴムと比較して架橋点の結合力が弱く、応力緩和や残留ひずみが劣ることが述べられている。さらに架橋ゴムを代替できる TPE 材料の設計指針を提供するために、変形下にある TPE 材料を対象にマクロとミクロの構造・物性の関係を解明することの意義が述べられている。また、分子動力学 (MD) シミュレーションによって変形時のハードドメイン挙動が予測されているが、その予測を証明する実験技術が不足していることが述べられている。

第2章「Introduction B: Atomic Force Microscopy for Polymer Science」では、原子間力顕微鏡 (AFM) をベースにしたナノ触診 AFM で高分子材料の構造・物性を同時に測定する原理と、AFM 探針を試料に変形させる際に生じた荷重-変形量曲線を解析するための代表的な Johnson-Kendall-Robert (JKR) 接触理論モデルについて述べている。また、本論文で開発された *in situ* ナノ触診 AFM が、変形下にある試料のナノ構造や物性をその場で観察でき、TPE 材料の応力緩和や残留ひずみを調べることが可能となることを述べている。

第3章「Dynamic Stress Network in the TPE」では、TPE 材料に定ひずみを与えて保持するときのマクロな応力緩和現象が観測される現象についての研究結果が述べられている。ブロックコポリマー型 TPE であるスチレン-エチレンブチレン-スチレン (SEBS) トリブロック重合体を対象とし、*in situ* ナノ触診 AFM によって 50% 伸長状態にある試料のミクロ構造・物性が調べられている。伸長を加えるとハードドメイン間を結ぶ応力鎖がソフトマトリックス内に形成され、さらに緩和過程の初期にソフトマトリックス弾性率の低下とハードドメイン数の増加、および後期にそれが安定していることが確認されている。また、局所領域に着目すると、ハードドメインの形成、それに伴う新たな応力鎖の出現、ハードドメインの分裂、つまり「動的応力ネットワーク」の実在が初めて明らかにされた。その動的応力ネットワークはポリマーのトポロジーを永久に変化させるため、応力緩和現象に起因する可能性が示唆された。

第4章「Nanoscale Strain-Stress Mapping for the TPE」では、「動的応力ネットワーク」と TPE 材料の物性変化の関係をより深く理解するために行われた、AFM 画像に対する有限要素解析 (FEA) プログラムの開発とその応用について述べられている。本プログラムでは、AFM 変形量像を対象に、空間的に分布したハードドメインを離散的な点の集合として抽出し、ドロネー三角形分割によって各画像に分割を行い、緩和過程の中で各三角形領域内のひずみを算出し、AFM 弾性率像と組み合わせると局所ひずみと局所応力を議論することができる。緩和過程の初期には、材料内部で引張方向に沿って激しい収縮が起こり、応力集中が見られる。後期では、初期とは異なり、引張方向の平均ひずみがゼロに近くなり、応力集中の領域がなくなり、応力が微小領域に均一に分散していることがわかり、TPE 材料の応力緩和挙動をミクロのレベルで可視化することに成功している。

第5章「Heterogeneously Formation of the Stress Network in the TPE」では、*in situ* ナノ触診 AFM によって TPE 材料の未伸長から約 45% 伸長までの、初期伸長過程のミクロ構造・物性をその場で観察した結果について述べられている。ミクロ弾性率とマクロ応力はともにひずみと非線形の相関を示すため、FEA 法を用いて詳細に検討している。最初は、ほぼすべての領域が規則正しく変形するが、その代償として、一部の領域で応力集中が発生している。さらに、ひずみの増加に伴い、蓄積された応力による不均一な変形が始まる。最後に、すべての領域が同時に応力緩和を伴う負の変形を示した。また、この過程でドメイン数が減少し、その後増加することが示された。これらの結果は、先行研究の MD シミュレーションによる予測との整合性の取れた結果となっている。

第6章「AFM Characterization of Triptycene-Appended Polymers」では、高分子材料の強度向上に関連して、トリプチセンを添加したポリマーを AFM で調べた結果について述べられている。ブロックコポリマーの側鎖とポリマーの両端末にあるトリプチセンユニットは、特殊な凝集構造で元のポリマーの力学特性を向上させることが述べている。

第7章「Summary and Open Questions」では、本論文の内容について総括し、今後の展望について記述している。これを要するに、本論文は TPE 材料のマクロな応力緩和や残留ひずみについて、その起源を *in situ* ナノ触診 AFM と FEA 法を併用した手法によりミクロレベルで明らかにしている。本手法は、他のソフトマテリアルにも視覚的・定量的な観点から適用でき、様々な材料の物性と構造の関係の解明につながることから、工学や産業への貢献が期待される。よって本論文は博士 (工学) の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

注意: 「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。