

高分子材料の弾性率定量評価
—材料設計・材料評価に向けて—

飯田 栄治、小暮 亮雅、新井 浩、中島 秀郎

ユーザーベネフィット

- ◆ 高分子材料の弾性率を定量的に評価できます。
- ◆ 実施した測定が適切であるかを判断することができます。

■はじめに

高分子材料にはゴムやプラスチック等があり、工業製品に広く使用されます。その高機能化はめざましく、材料のナノスケール構造と粘弾性を定量的に評価する技術が求められています。

本報では、島津走査型プローブ顕微鏡 (SPM/AFM) 専用のナノ物性評価ソフトウェア「ナノ3Dマッピング™」を用いて弾性率測定を行い、測定結果の定量性を検証した事例を紹介致します。

なお、東京工業大学 物質理工学院 中嶋 健 教授より測定試料をご提供いただきました。

■ナノ3Dマッピング

SPM/AFMは、試料表面を微小なプローブ（カンチレバー）で走査し、試料の三次元形状や局所的な物性を高倍率で観察・測定する顕微鏡です。今回の弾性率測定には、ナノ物性評価ソフトウェア「ナノ3Dマッピング」を使用しました。「ナノ3Dマッピング」は、指定した領域・データ点数でフォースカーブを取得し、各点で弾性率を算出することで弾性率マッピングを行います（図1）。フォースカーブは、カンチレバーを試料表面に垂直方向（Z）に押し込んだ際にカンチレバーに働く力を測定し、試料の粘弾性を解析する手法です。詳しくはアプリケーションニュースS26に記載しています。

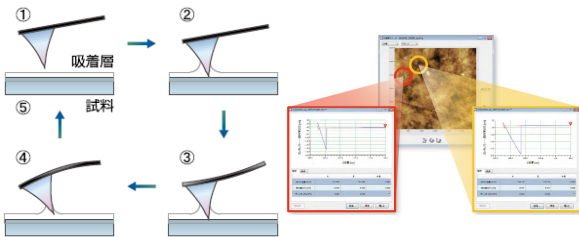


図1 ナノ3Dマッピング™

■SBRの弾性率マッピング

測定試料は、ガラス転移温度 (Tg) の異なるスチレンブタジエンゴム (SBR) 2点で (SBR高Tg、SBR低Tg)、ソックスレー抽出処理済みです。面出しをクライオウルトラミクロトーム (Leica社製 EM FC7、ガラスナイフ、SBR高Tg：-90℃、SBR低Tg：-120℃) で行った後に測定を行いました。測定サイズは3 μm×3 μm、データ点数は128×128です。弾性率の算出には、JKR2点法を用いました。

形状像と弾性率像を図2に、弾性率ヒストグラムを図3に示します。弾性率 (中央値) は、SBR高Tg：2.40 MPa、SBR低Tg：1.41 MPaです。この結果は、先行研究による測定結果と良く合っています (図4)。

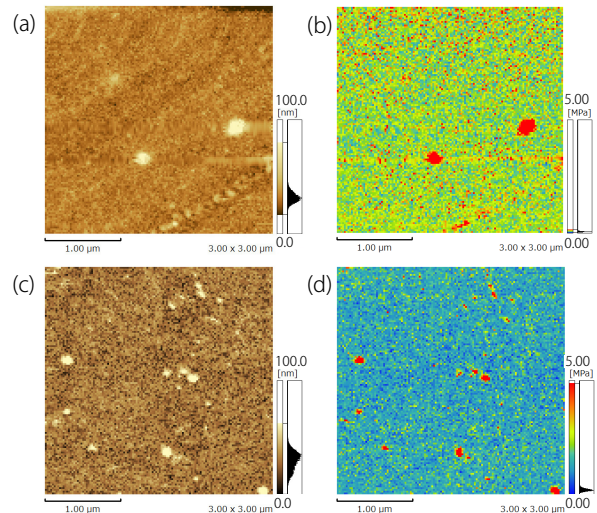


図2 SBRの弾性率マッピング

SBR高Tg：(a)形状像 (b)弾性率像 SBR低Tg：(c)形状像 (d)弾性率像

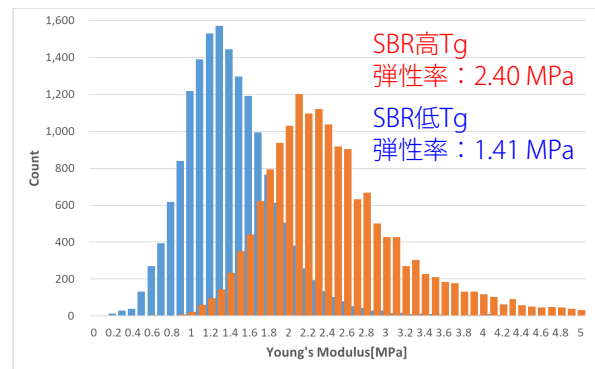


図3 弾性率ヒストグラム

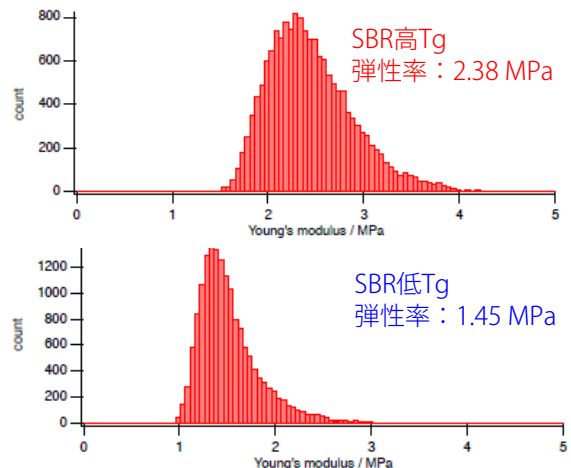


図4 弾性率ヒストグラム (先行研究)

■ 正確な弾性率評価への工夫

カンチレバーは、OMCL-AC240TS（オリンパス社製）を使用しました。カンチレバー探針の状態は、試料や測定状況によって変化してしまうことがあります。探針先端の状態を正確に把握し、解析に反映させることで弾性率の正確性が向上します。バネ定数はSader法¹⁾による実測値を、探針先端径はマッピング測定後に市販の探針形状評価用試料を観察し、得られた形状像からの算出値を採用しました（表1）。

表1 カンチレバー実測値

測定試料	SBR高Tg	SBR低Tg
バネ定数 k[N/m]	1.86	1.92
探針先端径 R[nm]	10.0	15.3

■ 測定した弾性率の値の検証

今回の測定における代表的なフォースカーブを図5に、そこから得られた荷重変位曲線を図6に示します。図5のリリースカーブの吸着力（矢印部分）が弾性率の違いに影響しています。

図6内のJKR理論カーブは、測定時のバネ定数や探針先端径などのパラメータから荷重と試料変形量を計算して得られます。実測カーブとJKR理論カーブの一致性を見ることでJKR2点法から算出された弾性率の測定値が適切であるかどうかを判断することができます。図6では、いずれも実測したリリースカーブとJKR理論カーブが一致しており、JKR2点法で算出した弾性率の値が適切であることを示しています。また、図7に示す先行研究による解析結果とも良く合っていることがわかります。

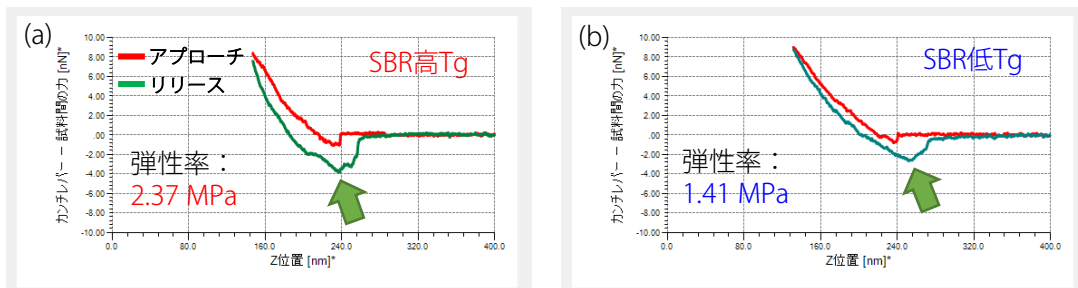


図5 代表的なフォースカーブ
(a)SBR高Tg (b)SBR低Tg

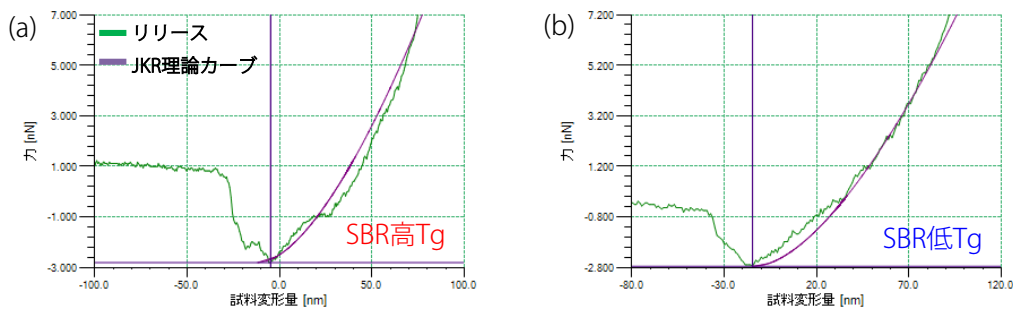


図6 荷重変位曲線
(a)SBR高Tg (b)SBR低Tg

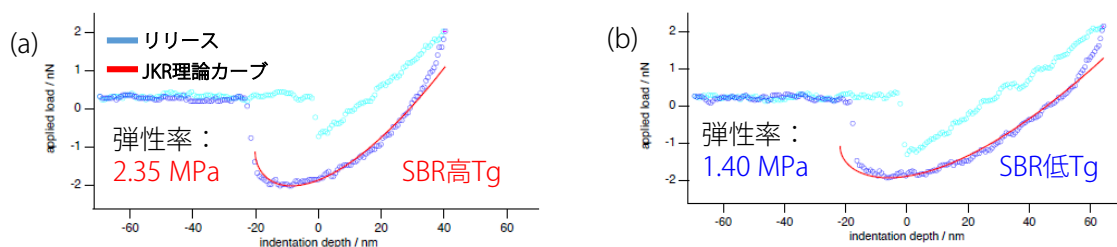


図7 荷重変位曲線（先行研究）
(a)SBR高Tg (b)SBR低Tg

■ まとめ

高分子材料の弾性率を「ナノ3Dマッピング」で定量的に評価できました。JKR理論カーブとの一致性でJKR2点法による測定値が適切であることを確認できました。さらにこの結果は先行研究結果と同じことを示すことができました。

局所的な高分子材料の弾性率評価にSPM/AFMを有効にご利用ください。

<参考文献>

1) J. E. Sader, J. W. M. Chon, and P. Mulvaney, Rev. Sci. Instrum. 70, 3967 (1999)

<謝辞>

測定試料と先行研究結果のご提供、および評価におけるご指導を東京工業大学 物質理工学院 中嶋 健 教授、伊藤 万喜子 研究員よりいただきました。

ナノ3DマッピングおよびSPM-9700HT は、株式会社島津製作所の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2020年11月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。本文中では「TM」、「®」を明記していません。

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。

改訂版は会員制サイト Solutions Navigator で閲覧できます。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>
閲覧には、会員制情報サービス Shim-Solutions Club にご登録ください。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

© Shimadzu Corporation, 2020