

AFM フォースカーブを用いたエラストマーの接触状態の速度依存性解析

Velocity Dependent Contact Analysis of Elastomer Using AFM Force Curves

東工大（正）*小野塚 頌人 東工大（正）中嶋 健

Nobuhito Onozuka*, Ken Nakajima*

*Tokyo Institute of Technology

1. 緒言

ナノスケールにおける凝着のあるエラストマーの接触状態は、AFM で測定したフォースカーブを JKR モデルに当てはめて解析することが多い¹⁾。しかし JKR モデルは弾性体を扱う Hertz 接触に端を発するモデルであり、一般に粘弾性を示すエラストマーへの適用には限界がある。粘弾性の効果はフォースカーブの速度依存性という形でよく表出するが、これは JKR モデルでは扱うことのできない現象であり、粘弾性を織り込んだ解析が求められる。本研究では、凝着と粘弾性を考慮した接触モデルとして Barthel モデル²⁾に着目してフォースカーブ解析を実施した。その上で、接触半径や見かけの凝着エネルギーの速度依存性を検証した。

2. 接触モデル

JKR モデルは、凝着力が接触線上のみに局在することを考える極限的なモデルである。粘弾性は考慮しておらず、緩和弾性率が支配したモデルともいえる (Figure 1a)。対する Barthel モデルは、凝着力が接触線のある程度近傍まで作用するとしており、さらに接触に際しての応力緩和とクリープを考慮し、畳み込み積分によって最終的な接触状態を表している (Fig. 1b)。

AFM での観測値である荷重 P と押し込み δ から接触半径 a を求める式は、各モデルでそれぞれ式(1)および(2)のように表される。なお、粘弾性は式(3)のように $k \equiv E_0^*/E_\infty^*$ と緩和時間 T を用いて標準線形固体モデルによって表しており、 R は探針の曲率半径、 E_0^* および E_∞^* はそれぞれ瞬間弾性率と緩和弾性率である。

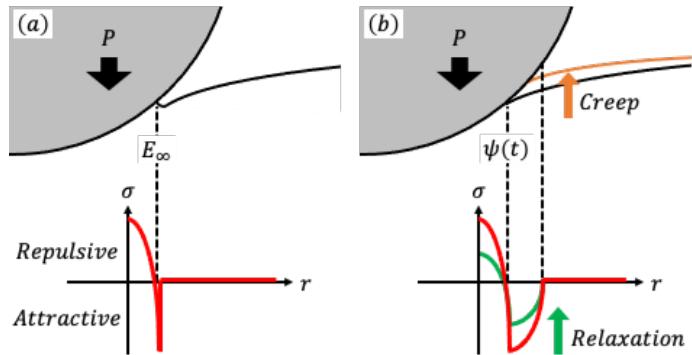


Fig. 1 Schematic diagram of contact models.

$$a(t)^3 - 3R\delta(t)a(t) + \frac{3RP(t)}{2E_\infty^*} = 0 \quad (1)$$

$$P(t) = 4 \int_0^t \psi(t-\tau) \frac{d}{d\tau} \left(\int_0^{\min(a(\tau), a(t))} \left(\delta(\tau) - \frac{r^2}{R} \right) dr \right) d\tau \quad (2)$$

$$\psi(t) = \left(\frac{1}{k} + \left(1 - \frac{1}{k} \right) e^{-\frac{kt}{T}} \right) \frac{E_0^*}{2} \quad (3)$$

3. 実験

粘弾性の異なるエラストマーサンプルとして、 $T_g = -125^\circ\text{C}$ の Polydimethylsiloxane(PDMS) および $T_g = -35^\circ\text{C}$ の styrene-butadiene rubber(SBR) を用意した。PDMS は測定環境 ($\sim 25^\circ\text{C}$) ではほとんど弾性体として振る舞う一方、SBR は粘弾性を示す。これらのサンプルについて、Bruker 社製 AFM(MultiMode 8) のランプモードを用いて種々のランプ速度でフォースカーブを測定した。探針には $R = 745\text{ nm}$ のコロイドプローブ探針(Biosphere B750-FM, Nanotools) を用いた。

4. 結果

4.1 フォースカーブ測定

PDMS と SBR のフォースカーブを Fig. 2(a), 2(b) にそれぞれ示す。PDMS は 1000 nm/s で往路と復路のカーブがほぼ重なっており、そこから速度が増加すると徐々に往路と復路の差分、すなわち粘弾性によるエネルギー損失がわずかに見えてくる。つまり PDMS の接触は、基本的にはほとんど緩和した状況での弾性接触とみなせる一方、高速度域では緩和が不十分で粘弾性が無視できなくなりつつあると考えられる。より粘弾性の大きい SBR の場合、 1000 nm/s では依然として粘弾性損失が見られ、 100 nm/s まで遅くしてようやく弾性接触とみなせる状態になった。往路の jump-in 点や復路の最大凝着力にも明確な速度依存性が見られるが、これは JKR モデルでは説明できない挙動である。従って、粘弾性の大きい SBR や、高速度域での PDMS を扱う上では、粘弾性を考慮した接触モデルでの解析が必要といえる。

4.2 接触モデルによる解析

解析においては、DMA 測定から見積もった PDMS と SBR の緩和弾性率(2.34 MPa および 1.33 MPa)と瞬間弾性率(いずれも 1 GPa を仮定)を利用した。Barthel 解析のフィッティングパラメータとしては、jump-in 時の接触半径および T を用いている。Fig. 3 に PDMS と SBR それぞれの接触半径の時間変化を示す。Barthel モデルで求めた接触半径は、弾性接触とみなせる低速度域では JKR モデルで求めたものとよく一致した一方、高速度域に向かうにつれて JKR モデルとの差が大きくなつた。系全体が完全に緩和したとみなして扱う JKR モデルは、不十分な緩和状態を考慮に入れた Barthel モデルよりも、接触半径が大きく見積られる傾向にあると考えられる。モデル間の差は、粘弾性の大きい SBR でより明確だった。さらに高速度域における復路開始点では、粘弾性接触に特徴的な接触線のピニング現象²⁾が見られた。この現象は特に Barthel モデルのもとで明確に確認できた。

Fig. 4 に見かけ凝着エネルギーの接触線移動速度依存性を示す。往路と復路の見かけ凝着エネルギーの差分は高速度域ほど大きくなる傾向が確認でき、特に SBR でその傾向が目立つてゐる。速度に対する見かけ凝着エネルギーの傾きは、PDMS で 0.1 程度、SBR で 0.4 程度であった。Greenwood らは、この傾きが中速度域において 0.5 となることを示しており³⁾、今回のフォースカーブ測定が PDMS における低速度域、SBR における低～中速度域でそれぞれ実施されたことが示唆される。これは Fig. 2 や Fig. 3 の挙動とも矛盾しない結果である。

以上から、フォースカーブ解析に Barthel モデルを用いることで、JKR モデルでは扱いきれない粘弾性挙動までを考慮した解析が実施できることが示唆された。

5. 結言

フォースカーブが粘弾性の影響で速度依存性を示すサンプルについて、Barthel モデルを用いた解析を行い、接触半径や見かけの凝着エネルギーの速度依存性を検証した。粘弾性の影響が無視できない中速度以上の領域では、Barthel モデルによる解析のほうが望ましいと考えられる。

中～高速度域も含めた広い速度範囲での解析や、さらに粘弾性の大きいサンプルの解析などが今後の課題である。

文献

- 1) S. Fujinami, E. Ueda, K. Nakajima, and T. Nishi, Analytical methods to derive the elastic modulus of soft and adhesive materials from atomic force microscopy force measurements, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 57, 1279 (2019).
- 2) G. Haiat, M.C. Phan Huy, and E. Barthel, The adhesive contact of viscoelastic spheres, *J. Mech. Phys. Solids*, 51, 69 (2003).
- 3) J. A. Greenwood and K. L. Johnson, The mechanics of adhesion of viscoelastic solids, *Philos. Mag. A*, 43, 97 (1981).

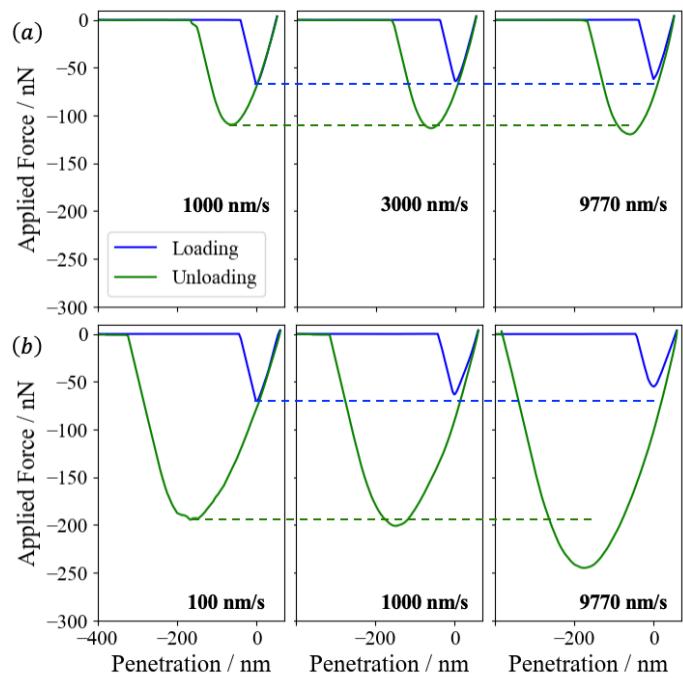


Fig. 2 Force curves of (a) PDMS and (b) SBR.

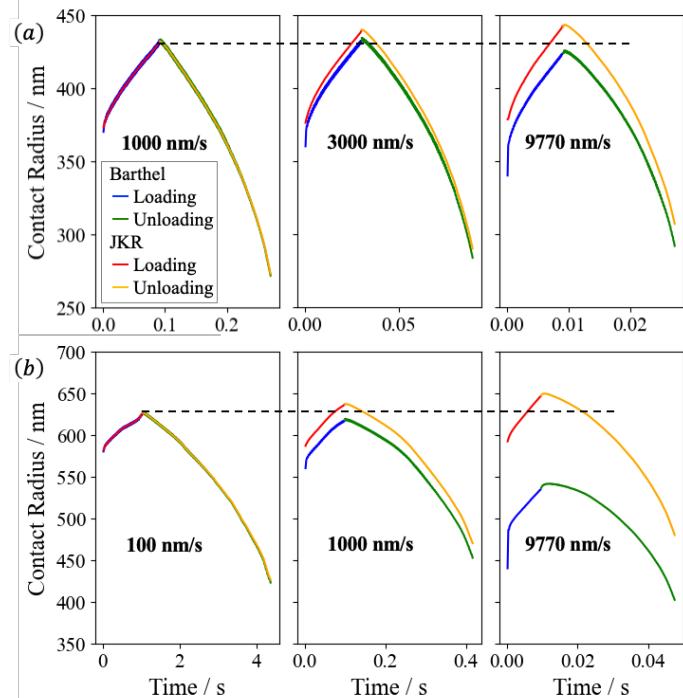


Fig. 3 Contact radius for (a) PDMS and (b) SBR.

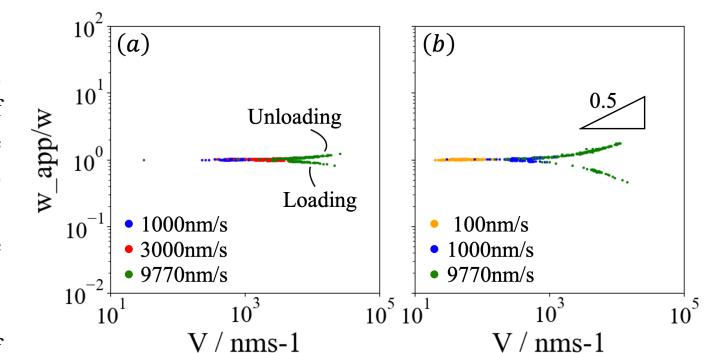


Fig. 4 Velocity dependent apparent work of adhesion, (a) PDMS and (b) SBR.