

# 高分子材料の内部構造観察

千葉事業所 岡村 稔

## 1 はじめに

高分子材料の性能や機能を向上させるには、その構造と物性の相関関係を知ることが大切である。最近の機器分析の発展により、微細な構造までも明らかになり、立体規則性や、分子量、異性構造など分子鎖の一次構造の解析はますます深く広がってきている。

なお、分子鎖が集合した高次構造の解析、特に、nmからμm領域のラメラ晶や球晶構造を形態的に観察することが可能な透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope :TEM) は、より高性能な材料開発において最適な解析手法のひとつである。

ここでは、TEMによる高分子材料の内部構造の観察技術について紹介する。

## 2 観察手順

ポリオレフィンなどの飽和系高分子材料について、内部構造を観察するための操作フローを図1に示した。

通常、ポリプロピレン (PP) のような高分子材料では、バルク試料を

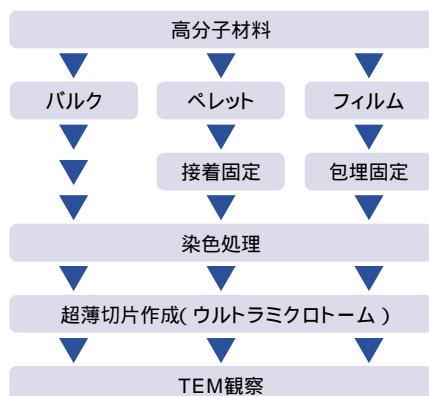


図1 高分子材料の構造観察フロー

染色固定後、超薄切片作成装置であるウルトラマイクロトームで凍結切断して、得られた薄片をTEMで観察するのが一般的である。

## 3 TEM

TEMの基本的な構造は、電子を発生させそれを加速する電子銃とアノード、試料面上に電子線を収束させる照射系、試料移動および試料の傾斜回転などの機構を有する試料室、試料情報を拡大する結像系、およびこれらを正確に作動させるバックアップシステムとして電気系、真空系、水冷系、空圧系からなる。(図2)

TEMの原理は基本的に光学顕微鏡と類似しており、TEMではフィラメントからの放出電子を光源にしていることと、電子レンズを使用していることが異なる点である。

一般にTEMの分解能は次の式で与えられる。<sup>1)</sup>

$$d = 0.4 C s^{-3} + 0.61 \lambda / \sin \alpha$$

Cs: 球面収差, α: 開き角, λ: 波長

$$= \frac{12.26}{V^{1/2} (1 + 0.9788 \times 10^{-6} V)^{1/2}}$$

このことから、分解能を向上させるためには、加速電圧を上げてλを小さくすればよいが、高分子材料などは比較的加速電圧が低い方が、位相差コントラストが増加し良好な場合が多く、一般に生物系と同様に100kV程度を選ぶ。

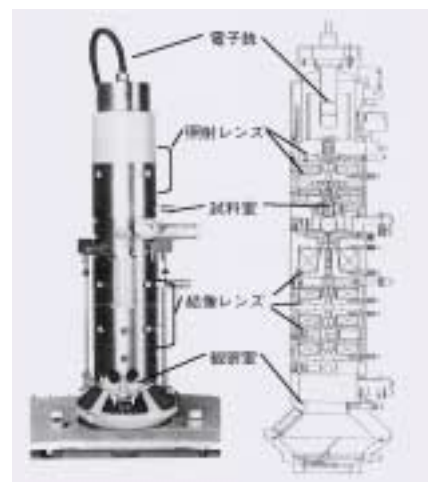


図2 TEMの装置概要

## 4 包埋固定

高分子材料の内部構造を良好に観察するためには、ウルトラマイクロトームにて最適な超薄切片を得ることが何よりも必要不可欠であるが、フィルム状の試料や繊維状の試料などは柔らかく、そのままではウルトラマイクロトーム本体に安定した状態で固定することはできない。そこでエポキシ系樹脂などを用いて包埋固定し、試料を安定なブロック状にする必要がある。

包埋に使用する樹脂は、この他にアクリル系なども利用されるが、材料の組成や観察目的にあわせて、包埋樹脂や包埋条件を選定することが大切である。通常、エポキシ系包埋材を使用する場合の調整条件はLuft法<sup>3)</sup>などが汎用的である。

包埋時のポイントとしては次の通りである。

- 重合後の硬さは試料と同程度
- 重合熱は低く
- 体積変化は小さく
- 試料ダメージは少なく

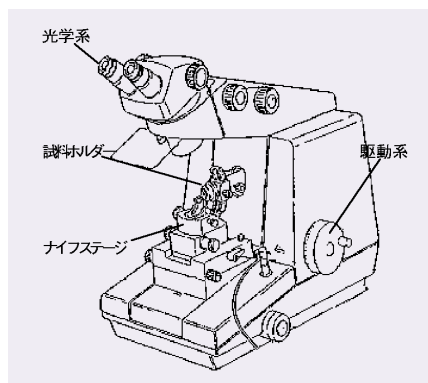


図3 ウルトラマイクロトームの装置概略図

接着強度は高く  
重合は短時間

## 5 超薄切片作成

### 5.1 薄膜化の手法

バルク試料のTEM観察を行うには、電子線が試料中を透過でき、なおかつ、良好なコントラストと構造を確認するのに最適な薄膜にする必要がある。

試料を薄膜化するには、次のような手法がある。

#### 電解研磨法

試料金属を陽極として電解し薄膜にする手法であり、金属材料の観察に適している。

#### イオンミリング法

あらかじめ機械研磨で薄くした試料にArイオンを照射して薄片化する手法で、半導体積層膜などの観察に用いられる。

#### FIB(Focused Ion Beam)法

Gaイオンビームを試料表面上に集束させスパッタエッチングする手法で、半導体デバイス中の欠陥などサブミクロンでの位置精度を要求する試料に適している。

#### マイクロトーム法

ガラスナイフやダイヤモンドナイフなどで試料薄片を作成する手法で

あり(図3)、前述のような試料作成法では加工できない高分子材料などに最適である。

### 5.2 凍結超薄切片作成法

クライオウルトラマイクロトームを使用して、材料をナイフと共にガラス転移温度(Tg)以下に冷却して固定する方法で、高分子材料の固定方法として広く利用されている。一般的に高分子材料の多くはTgが室温以下であり、そのまま薄切するのは難しい。そのため、液体窒素のような冷媒を用いて固定するか、6項で後述するような染色固定の手法がとられる。

## 6 染色処理

### 6.1 染色法の種類

一般に高分子材料のほとんどはC, H, N, O等の軽元素で構成されているため電子線の透過性が良く、そのままでは内部構造を認識するだけのコントラストを得ることは難しい。

そこで、電子線散乱性能の高い重金属で染色固定して識別する方法が用いられ、これまでに高分子材料に適した染色法の開発が行われてきた。(表1)

超薄切片作成の工程と染色処理の工程の順序としては、バルク試料を染色固定後に超薄切片を作成する方法と、先に超薄切片を作成した後、薄片について染色固定を行う方法のふた通りがある。

前者は、あらかじめ内部構造を染

色剤により固定するので、材料の組成によっては凍結の必要がなく室温での薄切が可能な場合もある。また、後者は、染色反応に掛かる時間が短時間ですむことと、染色反応領域が試料表面からわずかしかない組成の材料には適している。

### 6.2 四酸化オスミウム<sup>4)</sup>

不飽和系高分子材料に対して有効な染色剤で、 $-CH=CH-$ (二重結合)に対して選択的に反応する。この架橋反応により重金属元素の導入と分子鎖の拘束が起こるためコントラストの付与と同時に電子線ダメージを軽減する。

この染色剤はアクリロニトリル-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(ABS)やハイインパクトポリスチレン(HIPS)等のポリブタジエン部分に反応し、例えば図4に示したハイインパクトポリスチレンの例では、特徴的なポリブタジエン粒子のサラミ構造を観察することができる。

### 6.3 四酸化ルテニウム<sup>5)</sup>

四酸化ルテニウムは四酸化オスミウムよりも酸化力が強く、不飽和結合を持たないポリオレフィン等の飽和系高分子材料に対して特に有効で、結晶性高分子の非晶部の酸化反応と架橋反応により重金属の導入が起き、コントラストを得ることができる。

この染色剤を使用してポリプロピレン/低密度ポリエチレンブレンド

表1 高分子材料の染色法

染色剤	官能基の種類	染色可能な材料
四酸化オスミウム <sup>4)</sup>	$-CH=CH-$	ポリブタジエンなどの不飽和系ポリマー
四酸化ルテニウム <sup>5)</sup>	$-CH_2-CH_2-$	ポリスチレン, ポリオレフィン, ポリエステルなど
りんタングステン酸 <sup>6)</sup>	$-NH_2$	ポリアミド

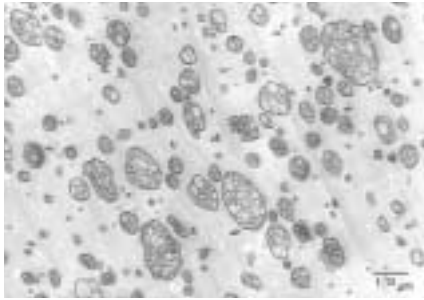


図4 HIPS中のポリブタジエン粒子のサラミ構造

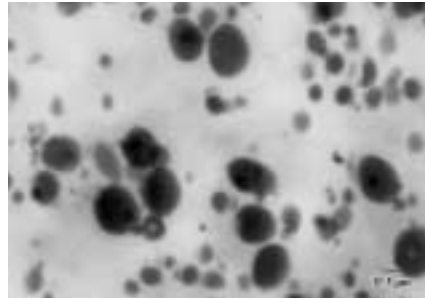


図6 PP / PAの観察例

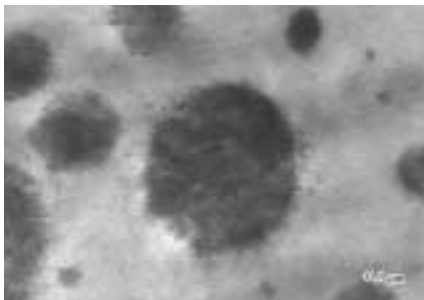


図5 PP / LDPEブレンドの観察例

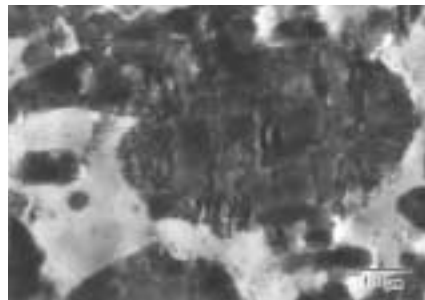


図7 過染色によるアーティファクト

ポリマー（PP / LDPE）を観察した例を図5に示した。この例では、PE粒子が染色されているのと、PPとPE中のラメラ晶構造についても観察されている。

また、染色度合いは高分子材料の種類によって異なるので、多成分系のブレンド組成物やポリマーアロイの染め分けも可能となる。

なお、四酸化オスミウム、四酸化ルテニウムともに揮発性があり、呼吸器系、眼に傷害を与えるため、局所排気設備のある場所で取り扱い、直接素手で触れないように細心の注意が必要である。

#### 6.4 リンタングステン酸<sup>6)</sup>

- CONHの官能基に対して有効な染色剤であり、ポリアミドなどを選択的に染色することが出来る。

この染色剤を用いてポリアミド / ポリプロピレンブレンドポリマー（PA / PP）を観察した例を図6に示した。この例では、マトリックスの

ポリプロピレン中にポリアミド粒子が分散していることがわかる。

#### 7 像傷害

ミクロトームによる加工では原理的に、試料にせん断応力やねじれ応力が作用しやすく、薄膜を観察したときに本来の内部構造ではない人工生成物を見てしまうことある。このようなアーティファクト（Artifact）には注意しなくてはならない。

この他にも、ナイフに由来するナイフマークやチャターなども構造観察の傷害になる。

また、四酸化ルテニウムは、酸化力がかなり強いため、試料最表面では過染色となりやすく、脆化のため過度に染色された部分が脱落あるいはひび割れてしまうことがある。図7は過度の染色によりゴム相が脱落した例である。

#### 8 おわりに

以上TEMによる高分子材料の内部構造の観察技術について述べた

が、これらは観察手法のひとつにすぎず、この他に走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope :SEM）や、原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscope AFM）などの表面構造を評価する観察技術も、TEM同様、より性能の高い高分子材料の開発にはなくてはならない分析法である。

近年TEMにおいてもPC化が進み、映像記録媒体としてもイメージングプレート（IP）やスロースキャンCCDなどが用いられ、デジタル映像として扱えるようになった。これら装置の進歩により、比較的誰にでも簡単に写真撮影ができるようになったが、前処理の工程はあいかわらず個人のノウハウに頼るところが多く、まだまだ工夫の余地は残されている。今後は、これらの分野について系統的に整備していきたいと考える。

#### 文 献

- 1) 医学・生物学電子顕微鏡技術研究会編: よくわかる電子顕微鏡技術, 199-203, (1992)
- 2) 上田 良二編: 電子顕微鏡, 180-182, (1986)
- 3) J. H. Luft : J. Biophys. Biochem. Cytol., 9, 409-414, (1961)
- 4) K. Kato : Polym. Eng. Sci., 7, 38 (1967)
- 5) J. S Trent et al.: Macromolecules, 16, 589 (1983)
- 6) K. Hess et Al.: Kolloid-Z, 168, 37 (1960)



岡村 稔  
(おかむら みのる)  
千葉事業所