ノート

(平成4年11月4日受理)

多孔質アクリル繊維中に不規則に発達した孔の形態観察

日本エクスラン工業㈱ 川崎 史郎, 芦田 守
岡山大学工学部 釜口 知子, 島村 薫

Transmission Electron Microscopy of Pores Developed in Porous Acrylic Fibers

Shiyou Kawasaki, Mamoru Ashida, Tomoko Kamaguchi, and Kaoru Shimamura*

Japan Exlan Co., Ltd., Research & Development Department, 3-3-1, Kanaoka-higashimachi, Okayama, 704 Japan

*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Okayama University, Tsushima, Okayama, 700 Japan

Abstract: A new method for producing replicas of pores in porous acrylic fibers has been developed for transmission electron microscopy. The method involved filling the pores with styrene followed by its polymerization. The resulting fibers impregnated with polystyrene were microtomed into sections of thickness of ca. 70 nm, from which acrylic part was removed by extraction with dimethyl sulfoxide. This procedure resulted in pore replicas with minimum of artifacts. Application of this method to the wet spun acrylic fibers revealed morphology of the internal pore networks which were slightly oriented along the fiber axis.

(Received November 4, 1992)

1. 緒 言

高分子材料の微細構造の解析には様々な方法が用いられている。規則構造の解析はX線、電子線などの回折現象を利用して行われる。一方、不規則構造は $\sim 1\mu\text{m}$ までは光学顕微鏡で、それより小さい構造は電子顕微鏡を用いて直接形態を観察する方法が最も一般的に行われている。内部構造を電子顕微鏡観察するためには、その微細構造を忠実に反映した状態で観察試料を作製することが要求されるが、高分子は特有の塑性を有するために試料作製時に人工的な形態を創り出しがちである。特に $0.1\mu\text{m}$ より小さい構造を観察する場合の試料の作製は非常に難しい。そのため種々の試料作製法が提案されているが未解決の点が多い[1]。

アクリル繊維の湿式紡糸では凝固過程において多量の溶媒を取り除くために多数の孔が発生する。紡出直後のゲル繊維を凍結乾燥したものを走査型電子顕微鏡観察した結果に基づき、凝固槽では相分離によると思われる粗な組織が形成されると報告されている[2]。通常の繊維ではこれらの空隙は高温熱処理によってつぶされるが、低温で後処理を行うと孔が中心部にまで発達した繊維が作製される。本報告では、塑性変形を受け易い高分

子の中に発達した微細孔の形態を直接観察することを目的とし、一例としてこの多孔質アクリロニトリル繊維を採り上げた。この方面の研究として既に注入鑄型法が開発されており、生物試料の管腔臓器等の内部形態のレプリカの作製に適用されている[3]。この方法は血管系などの複雑な立体配置($>100\text{ nm}$)を調べるために、内腔に半重合高分子を注入し、硬化後組織を腐食除去するというものである[4]。本研究では、基本的にはこの方法を適用し、孔径 100 nm 以下の微細な孔のレプリカの作製法を開発し、その結果得られた繊維中の孔の形態、配向を検討した。

2. 実験と結果

2.1 多孔質アクリル繊維の作製

アクリロニトリル(AN)とアクリル酸メチル(MA)の共重合体(AN/MA/96/4)を約60 wt%のロダゲン酸ソーダ(NaSCN)水溶液を用いて溶解し、紡糸原液を作製した。紡糸原液を 5°C 、約12%のNaSCN水溶液中で湿式紡糸を行い、さらに 98°C の熱水中で5倍延伸した後、得られた未乾燥繊維を 130°C で6分間湿熱処理を行い、その後 60°C で90分間乾燥した。湿熱処理により繊維は約37%収縮した。得られた白濁多孔質繊維は、

Fig. 1 Pore distribution in a porous acrylic fiber.

Table 1 Embedding Matrix

A		B	
Epok812	62mL	Epok812	100mL
DDSA	100mL	MNA	89mL
DMP-30	1.5%	DMP-30	1.5%

- (1) Epoxy resin: Epok812
- (2) Hardener: Dodecenyl succinic anhydride (DDSA)
Methyl nadic anhydride (MNA)
- (3) Polymerization catalyst:
2, 4, 6- Dimethylaminomethyl- phenol (DMP- 30)

ジメチルフタレートにエチルアルコールを添加して屈折率1.506（上記アクリル繊維と同じ屈折率）に調製した液に浸漬した結果、透明状態を示した。この繊維を 5×10^{-2} mmHgで脱気した後、水銀圧入法（BET法）により細孔径の分布を測定した結果をFig. 1に示す〔5〕。

2.2 包埋樹脂中への繊維保持条件

透過型電子顕微鏡観察用試料を作製するためには、繊維（太さ約26 μ m）を樹脂に包埋しミクロトームで約100 nm以下の厚さの薄片に切断しなければならない。切断に際して繊維と包埋樹脂の硬さが一致しないと繊維と樹脂間が剝離し良質の観察試料は得られない。本実験では包埋用樹脂として応研商事のEpok812を用い、2つの混合液AとBを作った（Table 1）。AとBの混合比を変えることにより包埋用樹脂の硬さを調整できる。種々の組成の樹脂を作り繊維を包埋した試料をウルトラミクロトーム（SORVALL製 Porter-Blum MT- 2 Ultra-Microtome）を使ってダイヤモンドナイフで厚さ約70

nmに切断した。包埋一切断一観察を繰り返した結果、当アクリル繊維の切片作製にはA/B = 2/5が最も適当な組成であるという結論が得られた。

2.3 繊維中の微細構造の固定法

本実験で取り扱う多孔質アクリル繊維は、通常の方法により樹脂に包埋しただけでは、切断に際して内部の孔の形態は変化してしまう。この孔の形状変化を防ぐために、アクリル繊維とほぼ同程度の硬さの物質を孔に充填させることが要求される。今回用いたアクリル繊維のように径が小さくて長い孔のレプリカを作製するためには、孔の充填操作の段階では物質の粘度はできるだけ低い方が望ましい。更にこの浸透操作中にアクリル繊維を膨潤させず、また重合は起こらず、その後加熱などの操作で容易に重合、硬化することも要求される。このような条件を満たすものとしてスチレンを使用した。

繊維を3 cm程度の長さになり、フラスコ内に入れ真空ポンプで孔内のガスを充分脱気（ 3×10^{-3} mmHg, 約6時間）した。過酸化ベンゾイル（約2 wt%）を加えたスチレンを滴下、浸漬した後、大気圧に戻し孔内にスチレンを浸透させた。このスチレン含浸繊維を組成比A/B = 2/5の包埋用樹脂で満たした容器に移した。この包埋用樹脂はスチレンと非相溶性であるので以後の重合過程での繊維孔内のスチレンの蒸発を防ぐ。これを70℃の恒温槽につけスチレンの重合および包埋用樹脂の硬化を行った後、ダイヤモンドナイフで約70 nmの厚さに切断した。

繊維中の孔はポリスチレンで満たされているため、このままの状態で切片を電顕観察してもコントラストの良い像は得られない。ポリアクリロニトリルはジメチルスルホキシド（DMSO）に溶けるが、ポリスチレンは溶けない。そこで、切片をカーボン膜を張ったグリッド上に載せ、DMSO 雰囲気中で24時間静置しポリアクリロニトリルを完全に溶かし、孔の形状を写し取ったポリスチレンを得た。

2.4 多孔質アクリル繊維中の孔の形態ならびに配向

繊維軸に対して直角に切断した試料の透過型電子顕微鏡写真をFig. 2に示す。BET法によれば孔の大きさは23 nmを中心に7～150 nmにわたって分布していることになる。本観察（繊維軸に沿って観察）によれば現実の孔の形状は、円筒状で、連結した網目状の組織を形成していることがわかる。その太さは平均70 nmである。一方、繊維軸に平行に切断した試料では円筒孔は平均として繊維軸方向に配向している。孔の太さは直角方向の孔より10～20 nm細い。この繊維に対して垂直にX線を入射したときのX線小角散乱像をFig. 4(a)に示す。また、Fig. 4(b)は、Fig. 3(a)を光学マスクとした光学変

Fig. 2 Transmission electron micrographs of pore replicas distributed in a cross section of a porous acrylic fiber (Pores are replicated with polystyrene) : (a) lower magnification; (b) higher magnification.

Fig. 3 Transmission electron micrographs of pore replicas distributed in a longitudinal section of a porous acrylic fiber (Pores are replicated with polystyrene) : (a) lower magnification ; (b) higher magnification.

Fig. 4 (a) Small angle X-ray diffraction of porous acrylic fibers and (b) optical transform of Fig. 3 (a).

換像である。光学変換像とX線小角散乱像が類似していることから、このX線小角散乱像は孔の分布、配向状態に関係していることがわかる。X線小角散乱像、および繊維の最終延伸倍率（7.9倍）から経験的に推定されてきた配向度に比べ、現実の円筒孔の配向はかなり悪いことがわかる。このような高分子材料中に発生した孔の形状、配向などの観察法の開発は湿式紡糸、延伸、熱処理におけるミクロな構造形成過程の追究の可能性を示唆している。

文 献

1. 電子顕微鏡学会編, 「電子顕微鏡の理論と応用」, 丸善, p.230 (1959).
 2. J. P. Craig, J. P. Knudsen, and V. F. Holland, *Tex. Res. J.*, **32**, 435 (1962), 竹田弘, 渡辺正元, 織学誌, **19**, 713 (1963), 竹田弘, 渡辺正元, 織学誌, **19**, 717 (1963), 寺田弘司, 北川日出次, 加藤嵩一, 織学誌, **28**, 281 (1972), 寺田弘司, 織学誌, **28**, 505 (1972), 寺田弘司, 織学誌, **29**, T-120 (1973), 寺田弘司, 織学誌, **29**, T-338 (1973), 寺田弘司, 織学誌, **29**, T-345 (1973).
 3. 村上宅郎, 大谷修, 「図説走査電子顕微鏡」(田中敬一, 永谷隆編), 朝倉書店, p133 (1980).
 4. T. Murakami, *Arch. Histol. Jap.*, **32**, 445 (1971), M. L. Lee, *Anat. Rec.*, **172**, 353 (1972).
 5. S. Brunauer, P. H. Emmett, and Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).
-