「多成分高分子の構造形成」特集

非相溶高分子混合系の共連続構造に対する新しい解析法

陣内浩司・西川幸宏・橋本竹治

1. はじめに

二種類以上の高分子を成分とする高分子混合系のスピノーダル分解過程については、学術的には非平衡・非線形統計力学の典型例として、工業的には材料設計の基礎的知見を得るために、過去に多くの優れた研究がなされている。これらの研究においては、各種散乱法により求められる「散乱構造関数」や相分離構造を特徴付ける統計的なパラメーターを通して、相分離構造の時間発展の様子が仔細に検討されてきた。

しかし、これらまで研究の問題点は、散乱構造関数として求められる相分離構造が実空間でどのような形態的特徴を持つのか明らかにされていない点にある。計算機実験の結果として得られる三次元構造¹⁾や、顕微鏡(それらも厳密には問題を含む。後述)で得られた像などから、相分離構造が簡単な構造(例えば、球や円筒など)ではなく、ある程度複雑であることが予想されていたに過ぎない。これらの実験で予想されていた相分離構造とは、共存する二つの相が互いに交わることなく、三次元空間内で独立のネットワークを形成するような「共連続構造」である。

相分離構造の実空間観察の例も数多くある。しかし、通常の光学顕微鏡では試料深さ方向(顕微鏡の光軸方向)の焦点面厚みが、観察したい相分離構造の大きさに対して大きいことが問題となる。とりわけ共連続構造のような三次元的に入り組んだ構造の観察時には、これが像の

重畳を招き、構造の定量的な三次元観察の妨げとなる。この問題を回避する方法としては、(1)相分離構造を十分成長させ、構造の大きさを焦点面厚みよりも十分大きくする、(2)試料厚みを薄くし意図的に試料深さ方向の像の重畳を防ぐ、などの方法が考えられる。しかし、これらの方法も厳密には三次元構造観察とは言えず、それぞれ、三次元構造の二次元断面の観察、あるいは二次元相分離過程で生じる相分離構造の観察となってしまう点で問題を含む。

近年、共焦点レーザースキャン顕微鏡(Laser Scanning Confocal Microscopy, LSCM)の材料科学分野への応用が行われるようになってきた。この顕微鏡は、従来、医学・生物分野で蛍光染色した細胞の形態観察などに盛んに用いられてきた。材料分野においても、本稿で取り扱う高分子混合系の相分離構造への応用のほか、コロイド粒子の分散液中での粒子濃度分布の観察²⁾やゲル内部の不均一構造の観察³⁾などへの応用がなされてきている。LSCMの最大の特徴は、光学系に共焦点ピンホールと呼ばれるピンホールを導入することで、従来の光学顕微鏡に比べて著しく小さい焦点面厚み(サブ μm 程度)を達成していることである。このため、三次元構造の二次元スライス像を光学的に観察することが可能となる。二次元スライス像を試料深さ方向に複数記録することで、構造の完全な三次元的描像を得ることができる。LSCMの詳しい原理については、優れた専門書があるので、そちらを参照願いたい⁴⁾。

陣内浩司

西川幸宏

Measurements of Geometrical Properties of Phase-separated Polymer Mixtures

著者紹介 HIROSHI JINAI, YUKIHIRO NISHIKAWA, TAKEJI HASHIMOTO
Hashimoto Polymer-Phasing Project, ERATO, JST

陣内氏は橋本相分離構造プロジェクトグループリーダー(現在は京都工芸繊維大学繊維学部講師)で、高分子物性を専門とされ、著書には「高分子実験学」(共立出版, 1997年)がある。趣味はモータースポーツとのこと。西川氏は橋本相分離構造プロジェクト研究員で、高分子多相系の構造解析を専門とされ、趣味はコンピューターとのこと。橋本氏は橋本相分離構造プロジェクト総括責任者(京都大学工学部教授)で、高分子多相系の構造と物性に関する研究では国内外の研究をリードされている。

本稿では、共焦点レーザースキャン顕微鏡を用いた非相溶高分子混合系の共連続構造に対する新しい解析方法について、わかりやすく解説していただいた。

高分子混合系のスピノーダル分解後期過程において、過剰な自由エネルギーは界面に集中するため、相分離の駆動力は「界面積を減らすこと」となる。従って、界面の形態に関する情報はスピノーダル分解後期過程の界面のダイナミクスを論じる上で非常に重要になると考えられる。微分幾何学によれば、界面の形態は界面の曲率(定義については3-1節を参照されたい)によって特徴づけられる。しかし、驚くべきことに、相分離構造の微分幾何学的な性質に注目した研究はわずかの実験的⁵⁾、理論的⁶⁾研究以外ほとんど行われていない。本稿では、LSCMを用いて得られた三次元画像を基に、今まで測定されていなかった界面の曲率を初めて定量的に測定した例を紹介する。

2. 高分子混合系の相分離構造の観察

本稿では、臨界組成の重水素化ポリブタジエン(dPB)とポリブタジエン(PB)からなる高分子二成分混合系のスピノーダル分解による構造形成過程の実験結果を紹介する。この混合系は上限臨界共溶温度型の相図を持つ。一相状態にした混合系をスピノーダル領域内へ急冷し、相分離を誘起した。スピノーダル分解により形成された相分離構造をLSCMにより時間の関数として観察した例(代表的な3つの観察時間の像)を図1に示す。LSCMにて焦点面厚みが約 $0.9\mu\text{m}$ の光学スライス像を、光軸方向に $0.5\mu\text{m}$ 間隔で数十枚撮影し、画像処理によりノイズ除去した後、輝度レベルに適切なしきい値を設定することで二値化した。このようにして得た一連の二値化二次元画像を、コンピューターにより三次元構築して相分離構造の立体像を得た。図1において、金属光沢で表現した部分はPB相であり、dPB相はその間の透明な部分に相当する。一見してわかるように、共連続構造は時間とともに粗大化している。ここで問題とするのは、二つの共存相(すなわち

dPB相とPB相)の間の界面である。

3. 界面曲率測定法

界面の曲率を測定する方法として、我々が開発した方法を二つ紹介しよう。いずれも微分幾何学⁷⁾の基本原則を用いたものである。最初に紹介する「平行曲面法」は簡便な方法であり、界面曲率の平均値を求めることができる。また、「断面フィッティング法」は、平行曲面法と比較すると多少計算手順が複雑になるが、界面曲率の分布を測定することが可能である。

3.1 曲率とは

曲面の曲率は、その曲面上の一点Pにおいて、法線を含む平面で切った切断面と与えられる曲線の曲率半径(=接円の半径)により定義される(図2)。曲面を切る平面の方向を変えれば曲率半径Rは変化し、その最大値と最小値を R_1 と R_2 とする。対応する曲率 $1/R_1$, $1/R_2$ を主曲率と呼ぶ。ここで、曲率の符号は接円の中心が曲面に対してどちら

図2 曲率の概念図。

図1 高分子混合系のスピノーダル分解後期過程における共連続構造の時間発展。相分離時間の増加に伴って構造が粗大化していることが分かる。

側に位置するかで適当に決める。例えば、図2において曲面の上側に中心がある場合を正の曲率と定義すれば、接円の中心が下側にある場合の曲率は負である、 $K=1/(R_1R_2)$ をガウス曲率、 $H=(1/R_1+1/R_2)/2$ を平均曲率と定義する。

注目点Pの周りの局所曲面はKの符号により分類することができる。図3に示すように、 $K>0$ 、 $K=0$ 、 $K<0$ は、それぞれ、楕円曲面、放物面、双曲面に対応する。

Figures taken from "On swelling and structure of composite materials. Some theory and applications to lyotropic mesophase" by S. Hyde (Australia-Japan self-assembly symposium, Fukuoka (1994))

図3 界面の形態の分類。

3.2 平行曲面法⁸⁾

LSCMにより求められた高分子混合系の界面を基準に取り、それから距離dだけ離れた位置に、基準面に平行な仮想的曲面(平行曲面)を作る。三次元画像の界面は非常に多くの三角形から構成されており、それぞれの三角形の頂点において法線ベクトルが計算されている。平行曲面は、それぞれの三角形の頂点を法線ベクトルの方向(正方向とする)に距離dだけ移動し、再び三角形とすることで得られる。全く同様に、頂点を法線ベクトルの逆方向(負方向とする)に移動し、平行曲面を作ることも可能である。概念図を図4に示す。この平行曲面の面積 $A(d)$ をdの関数として観測した場合、dが十分に小さい場合には以下の関係式が成り立つ⁷⁾。

$$A(d) = A(0) (1 + 2\langle H \rangle d + \langle K \rangle d^2) \quad (1)$$

(1)式で $\langle i \rangle$ ($i=H$ または K)は面積に関する平均を表す。すなわち、 $\langle i \rangle \equiv \int i ds / \int ds$ (ds は曲面上の注目点周りの微小面積要素)。また、 $A(0)$ は $d=0$ の曲面(基準面、この場合は相分離構造の界面)の面積に相当する。高分子混合系の相分離構造において、界面から種々のdに対応する平行曲面を作り、その面積を計測した結果を図5に示す。このデータに対して(1)式(図中の実線)を用いると、 $\langle H \rangle \sim 0 \mu\text{m}^{-1}$ 、 $\langle K \rangle \cong 0.0046 \mu\text{m}^{-2}$ という結果を得た。

平均曲率は曲面の凹凸の量を表すので、平均曲率の平均値が0であるということは、相分離構造界面の二つの相の凹凸の程度がほぼ等しいことを意味する。界面のい

図4 平行曲面の概念図。(y=xyという簡単な双曲面に対する平行曲面を示す。)

図5 平行曲面法の適用例。相分離温度40°C、相分離時間1675分、体積 $54.4 \times 4.4 \times 55 \mu\text{m}^3$ の画像に対する測定結果。

たところで平均曲率が0であるような曲面は「極小曲面」と呼ばれる。この曲面は、石鹸膜が針金で作った枠に張るような面積が最小の曲面であり、界面の自由エネルギーも最小になる⁷⁾。高分子混合系の相分離構造界面が極小曲面と見なせるかどうかについては、次の項で説明する曲率の分布測定の結果を待たねばならない。

一方、ガウス曲率は負の値を持つ。これは、高分子混合系の界面が平均的に見て「馬の鞍型」のような双曲面に分類できることを示している。

図6 曲面のパラメーター表示の概念図。

3.3 断面フィッティング法⁹⁾

図6に示すように、3次元ユークリッド空間中の曲面を $\mathbf{p}(u, v) \equiv (x(u, v), y(u, v), z(u, v))$ のようにパラメーター表示する。曲面上の任意の注目点Pにおいて、座標軸(u, v)の取り方は任意で(直交する必要さえない)、微分幾何学の第一、第二基本形式のパラメーターE, F, G, L, M, Nは次のように与えられる⁷⁾。

$$\begin{aligned} E &= \mathbf{p}_u \cdot \mathbf{p}_u, & F &= \mathbf{p}_u \cdot \mathbf{p}_v, & G &= \mathbf{p}_v \cdot \mathbf{p}_v \\ L &= \mathbf{p}_{uu} \cdot \mathbf{e}, & M &= \mathbf{p}_{uv} \cdot \mathbf{e}, & N &= \mathbf{p}_{vv} \cdot \mathbf{e} \end{aligned} \quad (2)$$

ただし、 $\mathbf{e}$ は $\mathbf{e} = (\mathbf{p}_u \times \mathbf{p}_v) / |\mathbf{p}_u \times \mathbf{p}_v|$ で定義される法線ベクトルである。ここで太字はベクトルを、またサブスクリプトは偏微分を意味する。すなわち、 $\mathbf{p}_u = \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial u}$, $\mathbf{p}_{uv} = \frac{\partial^2 \mathbf{p}}{\partial u \partial v}$ 。注目点PにおけるHとKは(2)式のパラメーターを用いて次のように記述することができる。

$$H = \frac{EN + GL - 2FM}{2(EG - F^2)}, \quad K = \frac{LN - M^2}{EG - F^2} \quad (3)$$

(2), (3)式により、注目点PにおけるHとKを計算することが可能である。注目点Pを含む任意の二つの平面による曲面の断面の方向を、u方向、v方向と定め、その座標系にしたがって(2)式のパラメーターを求めた。計算の精度をあげるために、この二つの平面の組み合わせ(すなわち、曲面上の座標軸(u, v)の組み合わせ)を複数作り、求めたい物理量であるHとKを非線形最小二乗法により求めた。詳しい計算法と断面フィッティング法による界面曲率の精度検定については参考文献⁹⁾を参照されたい。

注目点は三次元図形上で任意に選べるので、この方法を用いると曲率の分布を求めることが可能である。LSCMにより得られた三次元画像は、典型的な場合には200万点程度の測定可能点を界面に持つ。曲率分布測定には、これらのうちの20万点程をまったく任意に選んで測定した。高分子混合系の相分離界面の曲率確率密度 $P(H, K; t)$ を図7に示す。規格化条件は、 $\iint P(H, K; t) dH dK = 1$ である。図7によると共連続構造の界面形態に関して次のような特徴を学ぶことができる。

図7 断面フィッティング法の結果。
界面曲率分布の鳥瞰図。

- (1) 測定点のほとんど(>93%)が $K < 0$ の領域に分布している。すなわち、高分子混合系の共連続構造は、9割以上が双曲面(馬の鞍型状の局所曲面)から成り立っている。
- (2) $K > 0$ に位置するデータ点は非常に少ない。すなわち、球のような楕円曲面に相当する界面形態はあまり含まれていない。

(3) $P(H, K; t)$ から、この確率密度のHおよびK方向への投影である次の二つの確率密度を得ることができる。すなわち、 $P_H(H; t) \equiv \int P(H, K; t) dK$, $P_K(K; t) \equiv \int P(H, K; t) dH$, $P_H(H; t)$ は $H = 0$ に極大を持ち、この軸に関して対称である。このような特徴は相分離時間の異なる共連続構造の全てに共通であった。3.2節で触れたように、曲面の面積が最小となるための条件は、界面上のあらゆる点で $H = 0$ となることである。高分子混合系の界面はHに有為な幅を持つので、極小曲面の条件を厳密に満たす訳ではないが、 $\langle H \rangle \sim 0 \mu\text{m}^{-1}$ であることは、相分離構造界面がなるべく界面積を小さく保ちながら粗大化を起している事を示唆する。

ここで得られたような界面曲率の情報は、散乱構造関数中にも暗に含まれているはずであるが、散乱構造関数から界面の曲率を求める手法は今のところ確立されていない。LSCMによる三次元実空間観察と上記の新しい測定法の組み合わせにより、界面曲率の測定に成功し、共連続構造の界面形態の特徴を初めて明らかにすることができた。

4. 将来の展望

界面の運動による構造の粗大化が支配的であるスピノーダル分解後期過程においては、界面曲率の時間変化などを検討する事により、界面のダイナミクスを解き明かす事が今後の研究の流れになると考えている。また、今回取り上げた高分子混合系の相分離過程は典型的な非平衡過程であり、形成される相分離構造は非平衡構造である。他方、平衡構造としての共連続構造の例としてブロック共重合体のマイクロ相分離構造がある。このようなブロック共重合体の共連続構造に対して、相分離構造の安定性を界面の形態に基づいて議論する理論的考察が提案されている¹⁰⁾。本稿で紹介した解析法をブロック共重合体の平衡構造に応用することで、理論的考察との比較はもとより、界面自由エネルギーひいては系の安定性を(界面の形態という観点から)論じる事も可能となるであろう。

測定技術という観点からは、今回用いた曲率測定法はいずれも、任意の3次元画像に対して適用可能である。LSCM結果のみならず、X線コンピュータトモグラフィ(CT)、磁気共鳴イメージング(MRI)、透過型電子顕微鏡-CTなどで得られる3次元画像への適用が期待できる。

謝 辞

本研究の推進に当たり、古賀毅博士(京都大学)およびS.T.Hyde博士(オーストラリア国立大)には有益な助言をいただきましたので、ここに感謝します。

参考文献

- 1) Y. Oono, *IEICE Trans.*, **E74**, 1379(1991).
- 2) K. Ito, H. Yoshida, and N. Ise, *Science*, **263**, 66 (1994); 伊藤研策, 高分子, **46**, 255(1997).
- 3) Y. Hirokawa, H. Jinnai, T. Okamoto, and T. Hashimoto, *Polym. Prep. Japan*, **46**, 1918(1997).
- 4) "Confocal Microscopy", T. Wilson, Academic Press, London(1990).
- 5) H. Jinnai, T. Koga, Y. Nishikawa, T. Hashimoto and S. T. Hyde, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 2248(1997).
- 6) T. Kawakatsu, K. Kawasaki, M. Furusaka, H. Okabayashi, and T. Kanaya, *J. Chem. Phys.*, **99**, 8200(1993).
- 7) 「曲線と曲面の微分幾何」小林昭七, 裳華房(1977).
- 8) Y. Nishikawa, H. Jinnai, T. Koga, T. Hashimoto, and S. T. Hyde, *Langmuir*, **14**, 1242(1998).
- 9) Y. Nishikawa, T. Koga, H. Jinnai, and T. Hashimoto, *Polym. Prep. Japan*, **45**, 3646(1996).
- 10) M. W. Matsen and F. S. Bates, *J. Chem. Phys.*, **106**, 2436(1997).

第63回ゴム技術シンポジウム

エラストマー製品の寿命と信頼性(基礎と応用) VI

主 催: 社団法人日本ゴム協会研究部会・環境劣化研究分科会

協賛(依頼中)繊維学会ほか

日 時: 平成11年2月4日(木) 午前9時20分~午後5時40分

場 所: 化学会館7Fホール(東京都千代田区神田駿河台1-5 TEL:03-3292-0120)

募集人員: 100名(定員になり次第締切ります)

受 講 料: 会員(含・協賛団体会員)25,200円 会員外35,700円(含・消費税, テキスト代)

*賛助会員は2名まで会員扱い、未入会の方はお申込と同時に御入会いただければ会員扱いとなります。

いったん御納入の受講料は返金いたしかねますので、予め御了承下さい。

申込方法: 申込書に所定事項御記入のうえFAXまたは郵送でお申込み下さい(受講票平成11年1月後半発送予定)

送金方法: 現金書留または銀行振込(東京三菱銀行虎ノ門公務部 普通No.0033545社団法人日本ゴム協会)。請求書・領収書が必要な場合は、申込書欄外にお書添下さい。なお、振込手数料は受講者側で御負担下さい。

申 込 先: 社団法人日本ゴム協会 研究部会 第63回ゴム技術シンポジウム係

(〒107-0051 東京都港区元赤坂1-5-26 東部ビル TEL: 03-3401-2957, FAX: 03-3401-4143)