TEM-CT と 3 次元トポロジー解析を用いたポリマーナノコンポジット中のナノ粒子分散性に関する新しい評価法

笹倉英史・野田 優*・山口由岐夫*

(財)化学技術戦略推進機構東京集中研究室, 113-8656 文京区本郷 7-3-1 東京大学工学部 5 号館713号室

*東京大学工学研究科化学システム工学専攻, 113-8656 文京区本郷 7-3-1

Novel Analytical Method of Nanoparticle Dispersibility in Polymer Nanocomposites; TEM-CT and 3D Topological Analysis

Hideshi SASAKURA, Suguru NODA* and Yukio YAMAGUCHI*

Japan Chemical Innovation Institute, 5-713, Department of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

*Department of Chemical System Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

We established a quantitative analytical method of nanoparticle dispersibility, which includes the following steps; 3D reconstructed image by TEM-CT, particle separation by 3D image analysis, and calculation of a dispersibility index. First the 3D image was reconstructed by a series of 121 projections collected along a single tilt axis on TEM. Second particles were separated from the reconstructed image by binarization. The distance between the gravity centers of particles was measured from the reconstructed images. Finally a dispersibility index was defined as the average of the shortest distances for adjacent nanoparticles divided by an ideal distance. The proposed method was applied for alumina nanoparticles in polymer nanocomposites under different synthetic processes, and the dispersibility of them was calculated by the index. The correlation between the dispersibility as a structure and the transmittance at 700 nm as a function was found to be linear. This method is applicable to evaluate the 3D dispersibility quantitatively for the nanoparticle arrays.

[Received March 31, 2006; Accepted May 18, 2006]

Key-words : Nanocomposite, Nanoparticle, TEM-CT, 3D reconstructed image, 3D image analysis, Dispersibility, Quantification, Transmittance, Process, Structure, Function

1. 緒 言

無機ナノ粒子を有機ポリマーに分散させたナノコンポジットが、その物理的な又は化学的な物性から注目を浴びている^{1)~4)}。ナノコンポジット中のナノ粒子の全表面積は、顔料やフィラーと比較して非常に大きい。そのために隣接粒子間の距離がナノサイズに小さくなり、粒子間のポリマーの流動性が大きく制限される。その結果ナノコンポジットにすぐれた特性が現れる。熱硬化性樹脂系ナノコンポジットで用いられる無機成分としては、シリカやチタニアなどの金属酸化物やモンモリロナイトやヘクトライトなどの粘土鉱物などである。特に無機成分としてナノサイズのシリカを用い、熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を用いたナノコンポジットに関しては多くの報告がある^{5)~10)}。高い難燃性と寸法安定性によるすぐれた物性のために、半導体被覆材料などに応用が期待されている。機械特性に関してシリカ/エポキシナノコンポジットの結合の影響が報告されている^{5),6)}。合成に関しては、マイクロサイズのシリカ粒子を有機ポリマーに混合する方法^{5),7)}、無機構成要素をナノレベルで混合するゾル-ゲル法などがある^{8)~10)}。無機粒子にアルミナを用いた論文^{11),12)}もいくつか報告されており、引っ張り強度などの物性が向上している。

ナノコンポジットの機能はプロセスや構造と密接な関係にあり、期待されたとおりの物理的性質を発現させるためには、合成したナノコンポジットの構造を詳細に解析し“構造と物理的性質”の相関を求めることが重要である。機能は数値として容易に得られるのに対して構造は時として見た目、観察者の主観で評価されることが多い。構造を数値化させることで機能との

定量的な相関が得られ、構造を制御して機能を最大限引き出すことに大いに役立つと考えられる。近年天然ゴム中に分散されたシリカナノ粒子の粒子径や粒子体積を in situ で定量的に解析した研究が報告された¹³⁾。

本報では、ナノコンポジット中の各ナノ粒子の 3 次元像を観察し、粒子間距離を求めることで分散性を数値化することを検討する。一般的にナノ領域での構造体解析法は、走査型電子顕微鏡 (SEM)、走査型プローブ顕微鏡 (SPM)、透過型電子顕微鏡 (TEM) など形態観察が行われている。SEM や SPM は構造体を形成する各ナノ粒子が観察できるほど十分な分解能を有するが、それらからは主に構造体の表面の情報しか得ることができない。TEM も高分解能な像を得ることが可能で、ナノ粒子の結晶構造や内部構造などの解析に用いられているが、投影像しか得られない。一方、共焦点レーザー顕微鏡や X 線-CT から 3 次元像を得ることは容易であるが、分解能はサブミクロン程度でナノ粒子の構造体の詳細な観察には適さない。そこで、新しい分析方法として、ナノ粒子構造体を解析するために、シングルナノオーダーの分解能を有し 3 次元画像を再構成できる TEM-CT 法を採用した^{14),15)}。TEM-CT 法は生物系試料に初めて適用され^{16),17)}、現在に至っては、マテリアル関係^{18)~24)}、部材関係など多くの分野で用いられている。マテリアル関係では、特に高分子材料のモルホロジー解析に関して興味深い報告がなされている^{19),23)}。3 次元像は試料を回転させることによって電子線の透過方向を変え、複数のプロジェクション像を取り込み、それらを用いてバックプロジェクションで再構成される。この段階では 3 次元画像になっても構造情報は定性的であ

る．ここで3次元再構成像のそれぞれの画素が， x, y, z の座標と256階調の明るさの情報を有するので，3次元再構成像の2値化による画像処理が可能である．2値化による同一粒子内のvoxelを連結し粒子分離を行う．粒子分離をして計算された粒子情報，例えば粒子数や粒子の重心間距離を求める．構造を数値化するために式を定義する．以上のように構造を定量的に評価できる方法をビニルエステル樹脂/アルミナナノコンポジットについて適用し，プロセスに関しては混合方法の，構造に関しては分散性の，機能に関しては透明性の三つの関係を明らかにすることに適用できることを示す．またプロセスとしてポリマーとナノ粒子の混合方法，構造として分散性，機能として透明性の三つの関係に関して考察する．

2. 実験

ナノ粒子と樹脂の混合で用いた低出力超音波分散器は本多電子社製 W-113 を用い，ビーズミルは VMA-Getzmann 製ビーズミル装置ディスパーマット SL（ビーズ径：1.0 mm）及び寿工業製ビーズミル装置 UAM-015（ビーズ径：50 μm ）を用いた．ナノコンポジットは，ウルトラミクロトーム（Leihert 製，type J）を用いて約200 nm 厚に薄片化し，カーボン薄膜付き銅グリッド上に固定させた．TEM は日本電子製，JEM-2010（加速電圧：200 kV），画像取り込みは Gatan 製，Model 794 Multi Scan Camera（CCD size: 1024 $\times$ 1024）を用いた．測定は試料を+60°から−60°まで1°ずつ傾斜させて121枚の像を取り込み，121枚の TEM 像から3次元像を再構成した．3次元再構成装置は日本電子製 EM-05080 を用いた．3次元画像処理はラトックエンジニアリングシステム製ソフトウェア“TRI/3D VOL II & PRT”を用いた．可視光領域での透過率測定は日立製作所製 UV-4100 を用いた．透過率測定は1 mm 厚の試料に対し可視光領域（波長：400–800 nm）で行った．ポリマーナノコンポジットは以下に示す手順で合成した．混合装置（低出力超音波分散装置又はビーズミル装置）に，ビスフェノール系ビニルエステル樹脂及びアルミナナノ粒子を入れ10 min 混合した．硬化促進剤としてナフテン酸コバルトを0.5 mass%添加し十分混合した後，更に硬化剤としてメチルエチルケトンパーオキサイドを2 mass%添加して均一になるまで混合した．混合後のビニルエステル樹脂混合物を20 mm $\times$ 10 mm $\times$ 1 mm の容器に注入し，50°Cで24 h 熱処理し硬化させてナノコンポジット成形体を得た．

3. 結果と考察

今回評価に用いた試料一覧を表1に示す．すべての試料には

アルミナを樹脂に対して5体積%添加したが，混合プロセスが異なるために外観と透過率が異なっている．試料1で用いた混合プロセスは低出力超音波分散器であり，それに対して外観は白色不透明で波長700 nm の光の透過率は3%であった．試料2で用いた混合プロセスはビーズミル（ビーズ径：1.0 mm）であり，それに対して外観は白色半透明で波長700 nm の光の透過率は40%であった．試料3で用いた混合プロセスはビーズミル（ビーズ径：50 μm ）であり，それに対して外観は淡黄色透明で波長700 nm の光の透過率は83%であった．

それぞれの試料に対してウルトラミクロトームを用いて厚さ200 nm に薄片化し TEM 像を観察した．三つの試料の TEM 写真を図1に示す．図1(a)ではナノ粒子が大きな塊に凝集しており，低出力超音波分散器では分散が不十分であることが分かる．図1(b)では凝集部分もあるが分散性がよい部分もあり，ビーズミルのほうが低出力超音波分散器よりも分散性が向上しているがまだ不十分である．図1(c)では完全に分散してビーズ径が小さいほうが分散性がよいことが分かる．

次に60°から−60°まで1度ずつ傾斜させ各角度での TEM 像を測定した．121枚の TEM 像を1シリーズとして3次元再構成を行いそれぞれの試料の3次元画像を得た（図2）．これらの3次元再構成像から通常の TEM 像のみよりもアルミナナノ

Table 1. Sample List of Vinyl Ester Resin/Alumina Nanocomposites

No	Mixing Process	Al ₂ O ₃ Cont(vol%)	Appearance	T(%) at λ (700nm)
1	Ultrasonic distributor	5.0	Creamy white, Opaque	3
2	Bead mill (Bead diameter: 1.0mm)	5.0	Creamy white, Semi-transparent	50
3	Bead mill (Bead diameter: 50 μm)	5.0	Lemon-colored, Clear	83

Fig. 1. Conventional TEM images of polymer nanocomposite mixed by (a) Ultrasonic distributor, (b) Bead mill (Bead diameter: 1.0 mm), (c) Bead mill (Bead diameter: 50 μm).

Fig. 2. 3D reconstructed TEM images of polymer nanocomposite mixed by (a)–(c) Ultrasonic distributor, (d)–(f) Bead mill (Bead diameter: 1.0 mm), (g)–(i) Bead mill (Bead diameter: 50 μm).

Fig. 3. 3D TEM images of polymer nanocomposites after particle separation, (a) Ultrasonic distributor, (b) Bead mill (Bead diameter: 1.0 mm), (c) Bead mill (Bead diameter: 50 μm).

粒子の立体位置が容易に判断でき、凝集度が更に詳しく解析できる。ここで、この3次元再構成像は最小構成単位である voxel と呼ばれる立方体から成り立っており、voxel は x, y, z の座標情報と256階調の明るさの情報を持っている。この3次元再構成像は各 voxel を2次元平面上に表示しているにすぎないので、この3次元像から粒子数や粒子径などの粒子の情報を得ることはできない。そこで3次元再構成像に対して2値化処理による3次元画像解析を行い、粒子を構成している voxel を連結させて粒子を分離した。その粒子分離画像を図3に示す。色分けして表示してあるのはそれぞれの粒子が分離されていることを表している。粒子分離することでおおのこの粒子形状がクリアになり凝集-分散状態が更に明らかになった。

次にポリマー中のナノ粒子に関する分散性の定量的な評価について述べる。分散性の指標として Universal Factor (UF) を定義した²⁵⁾。粒子分離画像(図3)から二つの粒子の重心間距離が求まるので、ある粒子から最も近い粒子までの重心間距離を L_i とした。またナノ粒子がポリマー中に均一に分散している理想状態のとき、ナノ粒子が立方細密構造(ccp)の位置にあると仮定し、そのときの粒子間の重心間距離を L_{ideal} とした。 L_i と L_{ideal} から UF を(1)式のように定義した。

$$UF = \frac{\sum_{i=1}^n L_i}{n \cdot L_{ideal}} \quad (0 < UF \leq 1) \quad (1)$$

UF は理想の粒子間距離: L_{ideal} に対する最近接粒子間距離: L_i の平均を割合で表したものである。ここで L_{ideal} は(2)式のように表される。

$$L_{ideal} = 2r \cdot \sqrt[3]{\frac{\phi_{ccp}}{c}} \quad (2)$$

真球状単分散ナノ粒子が ccp 構造をとりポリマー中に均一分散されている理想状態を考える。各ナノ粒子を隣接する粒子と接するまで膨張させたときの半径の2倍(すなわち直径)が L_{ideal} となる。 L_{ideal} は ccp 構造の充填率: ϕ_{ccp} ($=0.740$)、3次元画像解析で求めたナノ粒子の半径: r 、体積百分率: c で表される。試料1~3の L_{ideal} はそれぞれ10.5, 11.0, 9.8であった。UF は試料1~3でそれぞれ0.35, 0.49, 0.60となった。試料2及び3の粒子分離像(図3(b)及び(c))では分散状態の差異が分かりにくい、UF としては優位差のある値となっている。UF と透過率の関係をグラフで示したのが図4である。このことから可視光(700 nm)における透過率と分散性(UF)には正の相関があることが分かった。UF が大きくなるということは、粒子間距離が広がってポリマー中のナノ粒子の分散性が向上していることを表している。

凝集粒子の大きさと透過率との関係は、粒子が分散する媒質中への入射光と透過光の強度に対して Lambert-Beer の法則が成り立つことが知られている²⁶⁾。そしてポリスチレンやシリカの単分散球形粒子に関して単波長光による吸光係数が測定されている²⁷⁾。それによると単分散粒子を用いた場合の Lambert-Beer の法則は(3)式に表される。

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left(-\frac{K\pi x^2 NL}{4}\right) \quad (3)$$

ここで、 I_0, I は入射光及び透過光の強度、 K は吸光係数、 x は凝集体の粒子径、 N は懸濁液の粒子個数濃度、 L は懸濁液中の光路長である。文献²⁷⁾において、本実験のアルミナ粒子及びビニルエステル樹脂の相対屈折率(およそ1.2)に近い1.25の結果を参考にすると、粒子径が大きくなると透過率に対して K の寄与率が大きくなり、 I/I_0 を小さくする方向に働くことが分かる。今回の3次元評価はポリスチレンの懸濁液ではなくポ

Fig. 4. Correlation between dispersibility and transmittance of polymer nanocomposite.

リマー中へアルミナナノ粒子を分散したナノコンポジットであるが、UF が小さくなるということは粒子が凝集して大きな粒子となっていることを表している。UF を適用するとナノコンポジットの透過率が下がることが考えられる。ポリマーとアルミナを混合するプロセスにおいては、低出力超音波分散器では混合が不十分で、ビーズを使用した混合が分散性を向上させることに効果的である。ビーズが1.0 mm よりも50 μ m と小さくなるほうが更に分散性が向上することが分かった。

本稿では、TEM-CT 法を用いて3次元像を再構成し、3次元画像処理により粒子を分離し、分散性を定義して構造を数値化する一連のナノコンポジット構造評価法を報告した。この評価法をビニルエステル樹脂/アルミナナノコンポジットについて適用し分散性を数値化した。更に、混合プロセス、透明性と相関を評価する方法として有用であることを示した。本方法は種々のナノコンポジットに関して汎用的に適用できる方法で、プロセス-構造-機能の相関を明らかにする有用な方法であることが分かった。ただし、分散性を一つの数値として表した場合透過率との関係で良い相関が得られたが、すべての物性に関して他の指標を定義するとしても、一つの指標で相関を求めるには限界がある。粒子分離で得られた長さの情報を統計的に処理するなどの工夫が必要であると思われる。

4. 結 論

ビニルエステル樹脂/アルミナナノコンポジットに関して“プロセス-構造-機能”の相関を解析できる評価法を示した。TEM-CT による3次元像再構成と3次元画像処理により粒子分離を行い、更にナノ粒子分散性の指標として UF を定義し分散性を定量化する評価法を確立した。更にビニルエステル樹脂中のアルミナナノ粒子に関して分散性を定量的に評価した。ナノ粒子構造体中の3次元的なナノ粒子構造を定量的に解析できる、新しい評価法を初めて確立した。従来粒子の分散性は TEM 写真などから“見た目”で評価されていたが、この評価法を用いると分散性などの空間的な位置情報を数値化でき、プロセスや機能(物性)と定量的に相関付けることが可能である。粒子サイズは1 nm 程度まで対応でき、まさに3次元ナノテクノロジーの有望な評価法である。本評価法で新たに得られた構造情報を更にプロセスにフィードバックすることで、プロセス条件を最適化し機能を最大限引き出すことができる。ただしモルフォロジーが異なるものに関しては更なる検討が必要である。

謝 辞 本研究は NEDO の「ナノテクノロジープログラム-ナノ粒子の合成と機能化技術プロジェクト」の一環として行われた。

本研究を行うに当たり、ナノコンポジット材料を提供して頂いた広島大学奥山喜久夫教授、(財)化学技術戦略推進機構余田浩好氏、伊藤直樹氏に感謝致します。ミクロトームによる薄片化に協力して頂いた旭硝子(株)小宮英敏氏、TEM-CT 測定に関しましてご助言を頂いた京都工芸繊維大学陣内浩司助教授、西川幸宏助手、日本電子(株)西岡秀夫氏に感謝致します。3 次元画像処理及び評価に関しましてご指導、ご助言を頂いた東京大学藤田昌大助手、日本電子システムテクノロジー(株)古河弘光氏、清水美代子氏、ラトックシステムエンジニアリング(株)南郷脩史博士に感謝致します。

References

- 1) Sanchez, C., Soler-Illia, G. J. de A. A., Ribot, F., Lalot, T., Mayer, C. R. and Cabuil, V., *Chem. Mater.*, Vol. 13, pp. 3061-3083 (2001).
- 2) Hay, J. N. and Raval, H. M., *Chem. Mater.*, Vol. 13, pp. 3396-3403 (2001).
- 3) Gomez-Romero, P., *Adv. Mater.*, Vol. 13, pp. 163-174 (2001).
- 4) Wight, A. P. and Davis, M. E., *Chem. Rev.*, Vol. 102, pp. 3589-3614 (2002).
- 5) Nakamura, Y., Ymaguchi, M., Kitayama, A., Okubo, M. and Matsumoto, T., *Polymer*, Vol. 32, pp. 2221-2229 (1991).
- 6) Wang, H., Bai, Y., Liu, S., Wu, J. and Wong, C. P., *Acta Mater.*, Vol. 50, pp. 4369-4377 (2002).
- 7) Orlowska, S., Beroual, A. and Fleszynski, J., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 35, pp. 3101-3105 (2002).
- 8) Novak, B. M., *Adv. Mater.*, Vol. 5, pp. 422-433 (1993).
- 9) Mascia, L. and Tang, T., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, Vol. 13, pp. 405-408 (1998).
- 10) Fujiwara, M., Kojima, K., Tanaka, Y. and Nomura, R., *J. Mater. Chem.*, Vol. 14, pp. 1195-1202 (2004).
- 11) Ozdilek, C., Kazimierczak, K., van der Beek, D. and Picken, S. J., *Polymer*, Vol. 45, pp. 5207-5214 (2004).
- 12) Maity, A. and Biswas, M., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 94, pp. 803-811 (2004).
- 13) Ikeda, Y., Katoh, A., Shimanuki, J. and Kohjiya, S., *Macromol. Rapid Commun.*, Vol. 25, pp. 1186-1190 (2004).
- 14) Frank, J., "Electron Tomography: Three-dimensional Imaging with the Transmission Electron Microscope," Plenum Press, New York (1992).
- 15) Frank, J., "Three-Dimensional Electron Microscopy of Macromolecular Assemblies," Academic Press, California (1996).
- 16) Radermacher, M., *J. Electron Microsc. Technol.*, Vol. 9, pp. 359-394 (1988).
- 17) Koster, A. J., Grimm, R., Typke, D., Hegrel, R., Stoschek, A., Walz, J. and Baumeister, W., *J. Struct. Biol.*, Vol. 120, pp. 276-308 (1997).
- 18) Jinnai, H., Nishikawa, Y., Ikehara, T. and Nishi, T., *Advances in Polymer Science*, Vol. 170, pp. 115-167 (2004).
- 19) Jinnai, H., Nishikawa, Y., Spontak, R. J., Smith, S. D., Agard, D. A. and Hashimoto, T., *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 84, pp. 518-521 (2000).
- 20) Jinnai, H., Kajihara, T., Watashiba, H., Nishikawa, Y. and Spontak, R. J., *Phys. Rev. E Rapid Communications*, Vol. 64, pp. 010803(R)-010806(R) (2001).
- 21) de Jong, K. P. and Koster, A. J., *ChemPhysChem.*, Vol. 3, pp. 776-780 (2002).
- 22) Weyland, M., *TOP. Catal.*, Vol. 21, pp. 175-183 (2002).
- 23) Yamauchi, K., Takahashi, K., Hasegawa, H., Iatrou, H., Hadjichristidis, N., Kaneko, T., Nishikawa, Y., Jinnai, H., Matsui, T., Nishioka, H., Shimizu, M. and Furukawa, H., *Macromolecules*, Vol. 36, pp. 6962-6966 (2003).
- 24) Wilder, E. A., Braunfeld, M. B., Jinnai, H., Hall, C. K., Agard, D. A. and Spontak, R. J., *J. Phys. Chem. B*, Vol. 107, pp. 11633-11642 (2003).
- 25) Sasakura, H. and Yamaguchi, Y., *Function & Materials*, Vol. 25, pp. 5-11 (2005) [in Japanese].
- 26) Rose, H. E., "The Measurement of Particle Size in Very Fine Powders," Constable & Co. Ltd., London (1954).
- 27) Mizuno, M., Tsubaki, J. and Jimbo, G., *J. Soc. Powder Technol., Japan*, Vol. 27, pp. 377-382 (1990) [in Japanese].