橋かけ高分子の直接電子顕微鏡観察 TOPICS

ゴムのように橋かけを行なって実用に供する材料では、橋かけ後の網目構造の違いが材料としての性能を大きく左右する。それゆえ、網目をキャラクタリゼーションする方法は古くから数多く研究されてきたが、網目構造を直接的に知る手段は、筆者の知る限り、これまでになかった。最近、筆者らは、橋かけゴムの網目を直接電子顕微鏡で観察することに成功したので、その概要を以下に紹介したい。

周知のとおり通常の加硫条件で作製した橋かけゴムの網目鎖平均分子量 ($\bar{M}_c$) は数千から1万程度であり、網目鎖の末端間距離は100 Å弱となる。したがって網目鎖間の重なりを排除し、かつ各網目にコントラストをつけてやれば、電子顕微鏡で十分にみえる大きさといえる。前者の目的でスチレン樹脂包埋法を、後者の目的で四酸化オスミウム染色法を採用し、①～⑤の手順に従って電子顕微鏡観察を行なった。①橋かけゴム試料をスチレンモノマーにて平衡膨潤させる。②過酸化ベンゾイルを開始剤としてスチレンを重合する。③四酸化オスミウムでゴム部分を染色する。④ウルトラマイクロトームを用いて超薄切片を作製する。⑤超薄切片試料を透過型電子顕微鏡で観察する。

過酸化ジクミルの量を変えて作製した $\bar{M}_c$ の異なるイソプレンゴムについて、上記の方法で得た電子顕微鏡写真の一例を右に示す。黒い部分が四酸化オスミウムで染色されたゴム、白い部分がポリスチレンである。A、Bの写真とも黒い部分は網目状に見えるが、 $\bar{M}_c$ の小さいBの写真の方がより密な網目になっている。網目状の黒い部分が本当に橋かけゴムの網目を捉えたものであるか否かを判定するために、写真の網目の大きさを理論的に予測される大きさと比較してみた。この際、写真を直接計測するのが困難であったため、黒い部分を黒インクでなぞりコントラストをより鮮明にした後、粒子アナライザーで計測した。黒い網目で囲まれた1個の白い部分の平均の面積 (S) を求め、その平方根 ($\sqrt{S}$) と試料の $\bar{M}_c$ との関係のプロットした結果を図に示すが、 $\bar{M}_c$ が大きくなるにつれて $\sqrt{S}$ の値も大きくなっている。図中の実線は理論から予測される網目鎖長であり、分子量 $\bar{M}_c$ を有する高分子の末端間距離を図中の式を用いて計算したものである。この式は、Kurata と Stockmayer が高シスポリイソプレンに対して得た分子量と末端間距離の関係である。このようにして見積もった末端間距離と $\sqrt{S}$ とは比較的良好に一致している。 $\sqrt{S}$ は近似的に写

A: 網目鎖平均分子量 $\bar{M}_c = 4.3 \times 10^4$

B: 網目鎖平均分子量 $\bar{M}_c = 9 \times 10^3$

写真=橋かけゴムの網目の電子顕微鏡写真

図 写真の白い部分の平均面積の平方根と $\bar{M}_c$ との関係

真の網目の平均長さに相当するものであり、このことは、本方法で捉えた写真が橋かけゴムの網目を本当に捉えていることを証明するものといえる。白い部分の1個ごとの大きさの分布を計測することにより、網目の大きさの分布、すなわち網目鎖長の分布も知ることができる。

本方法の難点は、得られる電子顕微鏡像が超薄切片の厚みによる網目鎖の重なりの影響を少なからず受けていることにある。とりわけ、超薄切片の厚さを常に一定にできないことが最大の問題点である。それゆえ、現状の技術では、最適加硫条件で作製した橋かけゴム同士の網目鎖長分布の微妙な差を議論することはできない。しかし、近い将来、再現性よく一定厚みの超薄切片を作製できるようになれば、実用的にも大いに役立つものと確信する。

椎橋 透 Toru Shiibashi (日本合成ゴム(株) 東京研究所・主事、専門=高分子物理化学)