非相溶性ポリマーアロイの モルフォロジーと力学物性

林 隆史／西 敏夫

Takafumi Hayashi／Toshio Nishi, 東京大学工学部

1. はじめに

非相溶性ポリマーアロイのモルフォロジーとその力学的性質との間に密接な関係のあることは、経験的にもよく知られている。しかし、その関係についての定量的な研究は、いくつかの研究例¹⁾はあるものの未だ十分であるとはいえない。その理由として一つには、モルフォロジーのもつ大量の情報を適切な形で定量化することが、著しく困難であることがあげられよう。実際の系は三次元的なモルフォロジーをもち、力学的性質も三次元的に考えねばならないが、電子顕微鏡等では二次元像のモルフォロジーを扱わねばならない点も解析を困難なものにしている。また、高分子材料の力学的性質は一般に複雑な要因をもち、その理論的または定量的解析をより難しいものにしている。

一方、われわれは従来から高分子の高次構造の定量的研究にデジタル画像解析 (DIA) の応用を試みてきた^{2)~4)}。特に、光散乱や小角 X 線散乱などの他の手法では解析困難な、実空間での処理に対して DIA は、非常に強力な手段であると考えられる。ここでは、非相溶性ポリマーアロイのモルフォロジー定量化への DIA の応用について紹介する^{5),7)}。

2. 画像解析

電子顕微鏡で得られた写真像をドラムスキャナー等の画像読み取り装置か高解像度のテレビカメラとビデオデジタイザ等を用いて、デジタル画像化する。通常、二成分非相溶性ポリマーアロイのモルフォロジーは、分散粒子とマトリックスとに分離した二値化画像として処理できる。粒状域分散系の画像解析における分散粒子の最も簡単な取り扱い、その重心の点配置に関する解析である。三次元的な実際の系に対しては、三次元空間中の重心を二次元平面へ射影したものを処理することになる。点配置は、大きく三種類に分類することが可能である。 x 座標、 y 座標ともにランダム (一様分布) な点配置をポアソン配置とよぶ。ほかに、規則型配置、凝集構造をもったクラスター配置などがある。一方、粒状域分散系については、分散粒子の重心だけではなく、大きさや、形状も重要な要素である。また、重心間距離と同様に界面間距離も考慮しなければならない。二次元像からの三次元情報の推測は、理論的には可能であるが、実際には要求される仮定が成立しなかったり誤差が許容範囲を超えるなど困難なことが多い。

2-1. p 関数, q 関数, N 関数

点配置を記述する関数には、いくつかあるが、その代表的なものとして、 p 関数, q 関数, N 関数があげられる^{2),3),5)}。 p 関数は、各点に関して距離 r より

Morphology and Physical Properties of Incompatible Polymer Alloys

林 隆史 東京大学工学部物理工学科 (113 東京都文京区本郷 7-3-1) 助手 (写真左)

1985 年東大工学部物理工学科卒, 1987 年大学院修士課程修了, 1989 年より東大助手。専門は高分子物性, 複合材料物性。〈趣味〉音楽鑑賞

西 敏夫 同上, 助教授, 工博 (写真右)

1965 年東大工学部物理工学科卒, 1967 年大学院修士課程修了, 1967 年ブリヂストン(株)入社, 1972 年より 1975 年まで米国ベル研究所客員研究員, 1980 年東大講師, 1982 年助教授。専門は高分子物性, 複合材料物性。著者は「ポリマーブレンド」(共著, 1981 年, CMC), 「複合材料」(共著, 1984 年, 東大出版会), 「高分子基礎科学」(共著, 1991 年, 昭晃堂) 他。〈趣味〉旅行, 古典音楽を聴くこと, 食べ歩き

図 1 S パラメーターと P パラメーター

も近い位置にランダム点の存在する確率である。\$q\$ 関数は、各点に関し距離 \$r\$ よりも近い位置に隣接点の存在する確率である。\$N\$ 関数は、各点に中心をもつ半径 \$r\$ の円盤を考えたとき、それらの接触により結ばれてできた独立連結領域の個数である。\$p\$ 関数は、各点を中心とした半径 \$r\$ の円盤で覆われる面積の全画像の面積にたいする割合であるということもできる。

ポアソン配置の点配置に対しては、\$p\$ 関数と \$q\$ 関数は、ともに次式のようなガウス型関数となり、互いに等しくなる。

$$p(r) = q(r) = 1 - \exp(-(r/r_0)^2) \quad (1)$$

$$r_0 = \sqrt{S/N}$$

ここで \$S\$ は全面積を、\$N\$ は粒子の個数を示している。上述した関数は、もともと点配置パターンの解析用に考案されたものである。ところが、実際の系では、分散粒子の大きさ、形状、粒子間距離も重要な因子であるので、何らかの拡張が必要になる。

有限の大きさをもった粒子については、重心間距離のかわりに粒子間距離を用いて \$p\$ 関数、\$q\$ 関数を定義する。全面積の \$S\$ のかわりにマトリックスの面積を用いて、距離を正規化する。

2-2. \$pq\$ パラメーター

\$pq\$ パラメーターは、注目する粒子の配置が、ポアソン、規則、クラスターのいずれのタイプに属するかを表すパラメーターである⁷⁾。\$pq\$ は次式のように定義され、1 以下の値をとり、規則型に近づくほど 1 に近い値をとる。また、クラスター型配置では、負の値をとり、凝集の程度が強いほどその絶対値は大きくなる。ポアソン配置に対しては、0 の値をとる。

$$pq = \int (p(t) - q(t)) dt \quad (2)$$

~1: 規則型

=0: ポアソン配置

<0: クラスター型配置

$$t = r/r_0$$

$$r_0 = \sqrt{S_{\text{マトリックス}} / N_{\text{分散粒子}}}$$

2-3. \$P\$ パラメーター、\$S\$ パラメーター

われわれが情報量のエントロピーをモルフォロジーの定量化に応用したものに、\$P\$ パラメーター、\$S\$ パラメーターがある。前者は、分散粒子が、マトリックス中にどれだけ均等に分布しているかの指標を与える。一方、後者は、分散粒子の大きさがどの程度分散して

いるかを示すパラメーターである。図 1 a, b はそれぞれ、\$S\$ パラメーター、\$P\$ パラメーターの模式図である。式 (3) に定義を示す。\$a_i\$ は、\$i\$ 番目の分散粒子の面積を示している。\$b_i\$ は、\$i\$ 番目の区画内の分散粒子または、マトリックス相の面積である。\$n\$ は、分散粒子の個数を、\$m\$ は分割区画数をそれぞれ示している。\$P\$ パラメーターの区画は、等面積でその数は、パターンに応じて定める。区画数等は、比較するデータ間では、同一になるようにする。通常は、数種類の区画を併用して解析する。

$$S = \frac{\sum_{i=1}^n s_i \ln s_i}{\ln(1/n)}$$

$$s_i = \frac{a_i}{\sum_{i=1}^n a_i} \quad (3)$$

$$P = \frac{\sum_{i=1}^m p_i \ln p_i}{\ln(1/m)}$$

$$p_i = \frac{b_i}{\sum_{i=1}^m b_i}$$

\$a_i\$ または \$b_i\$ がすべて等しい大きさをもつ時、\$S\$ または \$P\$ の値はそれぞれ最大となり、1 に等しくなる。

3. モルフォロジーと力学的性質

実際の例として、ポリアミド (PA)/エチレン-プロピレンゴム (EPR)/変性 EPR の三成分系非相溶ポリマーブレンドについてそのモルフォロジーとアイゾット衝撃強度、引張強度などの力学的性質について検討した結果を紹介する。表 1 に解析に用いた試料の組成を示す。

図 2 は、PA/EPR/変性 EPR の電子顕微鏡像である。分散ゴム粒子について、前述した解析を行った結果を図 3~7 に示した。図 3 は、引張強さの EPR 割

図2 PA/EPR/変性 EPR の電子顕微鏡像 (実線は $1\mu\text{m}$, 数字は表1の No. に対応)

表1 PA/EPR/変性 EPR 3成分系ポリマーアロイの組成

No.	PA6 (%)	EPR (%)	変性 EPR (%)
1	80	20	0
2	80	15	5
3	80	10	10
4	80	8	12
5	80	5	15
6	80	3	17

図3 EPR の組成と引張強度

ムの組成 ϕ 依存性を、図4は、 P パラメーターとの相関を示している。引張強さは、EPR の組成に対して極大をもつが、 P パラメーターが低い値をもつほど大きくなっているのがわかる。図5は、アイゾット衝撃強度と S パラメーターとの関係を示しているが、両者の間に強い相関が存在することがわかる。図6は、 P パラメーターとアイゾット衝撃強度との関係を示しているが、 S パラメーターの場合と異なり、両者の間に相関は認められない。このことは、これらの系に関しては、分散ゴム粒子の大きさの分布がアイゾット衝撃強度に関して重要であることを示唆している。また、図7は、 pq パラメーターとアイゾット衝撃強度をプロットしたものであるが、 P パラメーターと同様に相関は見られない。これは、 pq パラメーターの値がどの試料についても、0 に非常に近い値をとっているためであり、分散粒子の配置が等しくポアソン配置であることを示している。

4. おわりに

ポリマーアロイのモルフォロジーと力学的性質との相関関係の定量的研究は、画像解析の手法を用いることによって、従来困難であったものも可能となってきた。

図 4 P パラメーターと引張強度

図 5 S パラメーターとアイゾット衝撃強度

図 6 P パラメーターとアイゾット衝撃強度

図 7 pq パラメーターとアイゾット衝撃強度

ている。今後は、力学的性質の発現機構などのモデルを検討して、モルフォロジーのどの部分がより重要であるかを理論的に研究していく必要があろう。理論的検討と並行して、さらにモルフォロジーの定量化手法も発展させねばならない。このような研究は、力学的機構の解明という学術的な面のみならず、モルフォロジーおよび力学的性質を制御するためにも有用な情報をもたらすと考えられる。

文 献

- 1) S. Wu: *Polymer*, **26**, 1855 (1985)
- 2) H. Tanaka, T. Hayashi, T. Nishi: *J. Appl. Phys.*, **59**, 653, 3627 (1986)
- 3) H. Tanaka, T. Hayashi, T. Nishi: *J. Appl. Phys.*, **65**, 4480 (1989)
- 4) 西 敏夫, 田中 肇, 林 隆史: 日本物理学会誌, **45**, 885 (1990)
- 5) 種村正美: 別冊数理学, 形・フラクタル, p. 172 (1986)
- 6) T. Hayashi, H. Tanaka, T. Nishi: *Polym. Prep. Jpn.*, **38**, 4224 (1989)
- 7) T. Hayashi, T. Nishi: *Polym. Prep. Jpn.*, **39**, 3548 (1990)