マルチスケールから見た高分子の構造と物性

西 敏 夫^{*1}・中 嶋 健^{*1}・陣 内 浩 司^{*2}

1. 緒 言

ナノテクノロジーがさまざまな物質科学分野に多大な影響を及ぼすキーテクノロジーであることを疑う人はいないだろう。今日、実に多くの種類のナノテクノロジーが世間を賑わせている。その中で我々は特に高分子材料のためのナノテクノロジー、高分子ナノテクノロジーに興味を持っている。中でもポリマーナノアロイやポリマーナノコンポジットは我々の日常生活でも重要なものとなりつつある。こういった高分子ナノ材料¹⁾は基本的にナノメートルスケールで不均一であるから、それらを評価する手段もナノメートルの分解能を持ち、かつ不均一構造を可視化できるものでなければならない。我々は以下の3つのキーテクノロジーが開発されるべきだと考えている。1つめはナノスケール分解能三次元顕微鏡である。これはコンピューター断層撮影法(Computerized Tomography, CT)を併用した透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscopy, TEM)で実現の域に達していることは周知のことであろう。残りの2つはナノスケールの(特に力学)物性評価とスペクトロスコピーである。高分子ナノテクノロジーにおいては、三次元のナノ構造をもつ材料を如何にして作成・制御するのかということが問題になる訳であるから、まず構造が可視化されなければならない。そして構造の各部分に特化した物性測定がなされなければならない。また同じレベルの分解能で、化学種の同定も行われるべきである²⁾。本稿では3つのキーテクノロジーのうちの始めの2つについての我々の最近の成果について紹介する。

2. 三次元電子顕微鏡

透過型電子線トモグラフィー法(Transmission Electron Microtomography, TEMT)³⁾は、ナノメートルスケールの構造を三次元的に可視化する技術であり、最近、非常な注目を集めている。現在、TEMTではおよそ1 nmの分解能が達成されている⁴⁾。損失電子エネルギー分光法(Elec-

tron Energy Loss Spectroscopy, EELS)を組み合わせた元素識別型三次元電子顕微鏡(TEMT-EELS)の開発も進められており、現状では分解能は通常のTEMTには劣るもののケイ素、硫黄、ハロゲンなどの元素を識別しながら三次元画像が得られるようになりつつある⁵⁾。ここでは、高分子ナノ材料の評価技術として有望と思われるTEMTの概要と最新技術について概説する。

TEMTはTEMにCT技術を応用することで材料内部の構造をナノメートルスケールで三次元可視化する顕微鏡法である。医療用の検査機器としてX線CTや核磁気共鳴(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)-CTが広く普及していることから、CTが非破壊で断層写真を得る技術であることは広く知られている。TEMTでは、TEMが電子線に対する試料の透過像を得る実験手法であることを利用し、試料を電子線に対して傾斜させ多数の透過像を撮影し、これら一連の傾斜透過像をCT法により再構成することで三次元画像を得る。試料の傾斜に伴って試料の実質的な厚みは変化する(±60°傾斜でオリジナルの厚みの2倍になる)ので、非弾性電子散乱の増加に伴う像の色収差が顕著になる。そこで、エネルギーフィルターを用いて試料を透過した非弾性散乱電子を除去し色収差フリーの透過像を得ることがTEMTの画質改善に非常に有効であることもわかってきた。また完全なCT再構成を実行するには全方位からの投影像が必要であるが、現実には試料高傾斜時のホルダー先端とポールピース間の干渉、試料の傾斜に伴う画質の劣化、などの理由により傾斜角度が制限される。透過像を観察できない試料投影角度の部分を“missing wedge”(情報欠落領域)と呼び、これによる再構成の分解能の異方性・本来存在しないゴースト像の出現などがこれまで大きな問題となってきた。

この“missing wedge”の問題の解決には、CTの原理に従ってなるべく全方位に近い広い傾斜角度範囲での透過像撮影が本質的であり、この条件を実現するために(装置の改良とともに)試料側の改良も盛んに試みられている^{6)~9)}。以下に我々がこの問題を解決する方法として提案した“理想的TEMT”について概説する。高分子/ZrO₂ナノコンポジットをTEM用グリッド先端部分に接着し、図1(a)に示すように収束イオンビーム(Focused Ion Beam, FIB)装置でロッド状に整形・加工した^{6),10)}。FIB加工により得られたナノコンポジットのTEM像を図1(b)(c)に示す。このようなロッド状の試料では、通常TEMで用いられる

^{*1} Nishi, Toshio/Nakajima, Ken
東京工業大学大学院 理工学研究科 有機・高分子物質専攻
東京都目黒区大岡山 2-12-1 (〒152-8552)

^{*2} Jinnai, Hiroshi
京都工芸繊維大学 工芸科学研究科 生命物質科学域高分子機能工学専攻
京都市左京区松ヶ崎御所海道町 (〒606-8585)
2007.7.17 受理

Fig.1 (a) The fabrication process of rod-shaped nanocomposite material by FIB. (b) & (c) TEM micrographs of polymer nanocomposite. ZrO_2 particles are shown as dark spots

板状の切片とは異なり、試料の回転に伴う透過率の変化が起らない。従って、傾斜角度の増大に伴う透過率の減少、すなわち、画質の劣化が起らない。我々は図1(c)のようなTEM像を 1° 間隔で $\pm 90^\circ$ 回転し完全なCTを実現した。181枚の傾斜TEM像をCTにより再構成したものが図2である。CTの再構成演算を行ったのはXZ断面であるが、最大傾斜角度 $\pm 60^\circ$ 程度の測定ではこの断面像の上下部分が“ボケる”。YZ断面の画質はXZ断面よりも更に悪いのが一般的である⁵⁾。すなわち図2の三面図においてどの断面像も等価な画質を示していることは特筆すべきことと言える。 $\pm 60^\circ$ 傾斜測定での分解能がおおよそ1nmであったことを考えると⁴⁾、我々の結果はそれ以上の分解能を達成していると思われる。また、図2より ZrO_2 粒子の体積分率を計測すると5.5 vol%であり、これは仕込み値と正確に一致した。きわめて定量的な三次元画像が得られている証拠である。全ての試料がここで述べたロット状に整形できる訳ではないが、理想のTEMトへの道が拓かれたという事実は重要である。

3. ナノ力学物性マッピング

我々は、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy, AFM) を高分子ナノテクノロジーの基盤技術として捉え、さらにナノスケールでの粘弾性の性質の評価を行えるような改変を加えてきた¹⁰⁾。この方法によって、試料表面の正しい凹凸情報に加え、弾性率などの定量的評価が可能と

Fig.2 Three-dimensional reconstructed images of rod-shaped polymer/ ZrO_2 nanocomposite. ZrO_2 particles are shown as white spots. The scale bar is 100 nm

Fig.3 The concept of force-distance curve. (a) The sample deformation caused by the indentation of AFM probe. (b) The comparison between the curves of hard and soft materials. It is possible to evaluate sample deformation and elastic modulus from the comparison

なった。この際、図3に示すようにフォースディスタンスカーブというものをを用いる。さらに試料の局所的な力学物性を得るためにフォースボリューム測定というモードを利用する。このモードでは、フォースディスタンスカーブを試料表面の例えば 64×64 点上で測定する。この時、各点でのカンチレバーの反り量（従って押し込み荷重）が一定値になるように設定すると、いわゆる通常のイメージングモードであるコンタクトモードと同様に試料の凹凸情報を得ることができる。もし試料上のすべての点が十分硬

ければ、得られた凹凸情報は試料の真の形状を表す。しかしながら、図3(a)のように試料が変形してしまうならば、得られた凹凸情報はもはや真の凹凸情報を表していると考えてはいけない。このことは、試料が“軟らかい”ソフトマテリアルでは特に顕著であるから十分に注意しなければならない。通常のイメージングモードであるコンタクトモードやタッピングモードでも事情は変わらない¹²⁾。我々は一般に試料変形の影響を少なからず受けた状態を凹凸像として認識しているケースが圧倒的に多いのである。

フォースディスタンスカーブは試料を上下に駆動するピエゾ素子とカンチレバーの反り量の関係を与える。図3(b)で、もしカンチレバーが硬い試料表面に接近するならばカンチレバーの反り量 Δ とピエゾ変位量 d は等しくなる。一方、弾性変形する試料の場合には、同じ反り量を実現するために、ピエゾ素子はより多く変位しなければならない。何故ならばこのとき同時に試料も変形してしまうからである。換言すれば、我々はフォースディスタンスカーブ測定から、試料の変形 δ についての情報を得ることができる訳である。試料の変形量が 64×64 の各点で分かるので、見かけの形状像を補正して（負荷を受けていない状態という意味での）真の形状像を再構築することができる¹³⁾。そしてさらに重要なことはこのフォースディスタンスカーブを詳細に解析すれば、試料の弾性率に関する情報を得ることもできる。ここでは試料変形量 δ と負荷 F の間に最も簡単な力学モデルであるHertzモデル（弾性変形凝着なし）¹⁴⁾、JKRモデル（弾性変形凝着あり）^{15), 16)}を採用した場合の解析事例について紹介する。後者の場合には凝着エネルギーに関する情報も得られる。モデルの妥当性や現状での問題点も含めた解析の詳細は参考文献^{11), 12), 13)}を参照されたい。これまでの研究によってこの方法の有用性がさまざまに示されてきた。例えば、カーボンブラック（Carbon Black, CB）充填天然ゴム（Natural Rubber, NR）に対して弾性率マッピングした結果では、従来NMRなどの手法によってその存在が確認されているバウンドラバー相と思われる相に加え、さらにバウンドラバー相とゴムマトリックス相の中間の弾性率をもつ別の界面相が存在することが明らかとなった¹⁷⁾。顕微鏡による構造観察だけでは分からなかった相ということでこの方法の威力が示せた結果であると信じている。さらに別の事例、例えば伸長したフィラー未配合NRについては伸長過程に関する過去の理論、アフィン変形仮説では決して説明できない現象も発見できた¹⁸⁾。ここでは多層カーボンナノチューブ（Multiwall Carbon Nanotube, MWCNT）で補強したNRの弾性率マッピングおよび凝着エネルギーマッピングの事例を以下に示す。

高分子にマイクロメートルオーダーまたはそれ以下の微粒子系を複合してポリマーコンポジットとする例は古くから行われてきた。従来はマイクロメートルオーダーであったこれらの素材の大きさをナノメートルオーダーにすると、その複合体の物性には飛躍的な変化が現れることが最近認識され、それらをポリマーナノコンポジットと呼ぶようになった。実例として一次元ナノ素材であるMWCNTは、その高い強度と弾性率のために優れた充填剤となりうる。最近の研究によるとNRへの同一体積分率での充填に関して、CNT複合材の示した弾性率は炭素繊維複合材やCB

複合材に比べて桁違いに大きな数値となっている¹⁹⁾。興味深いのは、CNTの補強効果がよく知られているこれまでの経験則・理論などではまったく説明できないことである。現状ではまだその詳細は明らかになっていないが、我々はナノメートルサイズのCNTの周囲にやはりナノメートルスケールの界面構造が存在しており、それが異常な物性発現に寄与している可能性が高いと感じている。ナノ素材では素材自身のサイズと界面のサイズが同等になってくるので、界面の効果がますます重要となっているわけである。

平均直径13 nmのMWCNT（CNT 13, ILJIN Nanotech Co., Ltd.）をフィラー分率3 phrでNRと混練し、パーオキシドで架橋した（175°Cで2 min熱処理）試料を観察に供した。面出しはウルトラミクロトーム（REICHERT FCS, Leica）で行った。ナノ力学物性マッピング測定に先立ち、対照実験としてリフトスキャンを併用したフォースモジュレーションモードを利用した。このモードは市販装置で実現可能であることに注意されたい。一次走査はばね定数3 N/mのカンチレバー（MPP-21100, Veeco Instruments, Inc.）の共振点68 kHzでのタッピングモード、二次走査はカンチレバー根元を励振するバイモルフの共振点（8.35 kHz）でカンチレバーにとっては非共振の状態、探針を試料に任意のリフト量で押し込んで応答を計測するモードである。詳細は割愛するが非共振振動状態にあるカンチレバーの応答振幅の大小が試料の弾性率の相対的な高低に対応すると普通は解釈されている。

図4にフォースモジュレーション振幅像を示す。像中に明るい細い筋が何本も走っているのが分かる。明るい方が相対的に（決して定量的ではない）硬い応答に対応するので、構造情報も考慮するとこの部分はCNTそのものが可視化されていると考えてよい。実際明るい筋の幅は約14 nmでMWCNTの直径として妥当な値である。その周囲に周囲のゴム部分よりも暗いコントラストで表される部分があることが分かる。中心のCNT部分も含めた幅は約35 nmあり、我々はこれを界面相と考えている。しかしながら、上に述べたコントラストの関係からこの界面相はゴムマトリッ

Fig. 4 Force-modulation amplitude image of MWCNT/NR nanocomposite. The scan size was 200 nm. Bright lines are corresponding to CNTs and surrounding dark parts might be interfacial regions

Fig. 5 The result of nanomechanical properties mapping. (a) The reconstructed actual height and (b) the Young's modulus images of NR reinforced by 3-phr MWCNT. Three typical parts are clearly seen : hard region attributed to CNT itself, intermediate region only visible by this technique and soft region attributed to rubber matrix. The fitting to Hertzian model is employed for calculation

クスよりも軟らかいことになり、バウンドラバーの概念と全く相反する。従来のフォースモジュレーション法という測定だけを行っていたら、このように「軟らかい界面相を発見した」という間違った結果を導いてしまうことになる¹²⁾。

図5にナノ力学物性マッピングによる結果を示す。用いたカンチレバーはばね定数0.58 N/m、材質が窒化シリコンのもの (NP, Veeco Instruments, Inc.) で、走査範囲は図4と同じ500 nmである。図5(a)は試料変形量を補正して再構成した真の凹凸像である。CNTと思われるような構造は確認できない (図には示していないが、図4取得時に同時測定したタッピングモード凹凸像でもCNTそのものは観察されなかった)。図5(b)にHertz解析で得たヤング率像を示す。装置上の問題で現時点では64×64点しか測定点がないために、1ピクセルのサイズが7.8 nmもあり図4と同様の解像度を望むことはできないが、筋状の構造が確認できた。興味深いことに筋の幅は約40 nmであり、図4のCNTと界面を含む部分の幅と同程度である。図5(b)中には、白丸で示した部分に対応する力-試料変形量曲線とフィッティングカーブを示してある。上の2つが筋中の中心部分および周辺部分である。図4との対応からそれぞれCNT (421 MPa)、界面 (182 MPa) であると推測できる。このように界面部分は決してゴムマトリックス (22 MPa) と比べて軟らかいわけではないのである。フォースモジュレーション測定とナノ力学物性マッピング測定の

間の矛盾はどこに存在するのだろうか。

Hertz解析を用いる弾性率マッピングでは、その解析の妥当性を高めるために凝着の生じない水中で測定を行っている。解析も押し込み側のフォースディスタンスカーブを用いる。一方、大気中で測定を行うと特にゴム部分では引き離し側のフォースカーブに強い凝着力を伴う。JKR解析では、凝着力のために引っ張られる形で試料が変形する際の力-試料変形量曲線から力学情報を引き出すことになる。変形様式がHertz接触の場合と全く同じでないということ、解析がHertz解析ほど単純でないということから、JKR解析はAFMのフォースディスタンスカーブ解析手法として更なるブラッシュアップが必要だと思われるが、予備的にこの試料に対して適用を試みた。結果を図6に示す。一本の孤立したCNTを観察することには残念ながら成功していないが、図6(a)に示す弾性率像からCNTが密集している部分とゴム部分の界面を見いだすことができた (図中白抜き線で示してある)。弾性率はログスケールで記述されていることに注意されたい。白線の下から上に向かって、CNTリッチ部分からゴム部分に弾性率が単調に減少していく様子がみえる。この結果はHertz解析の結果と本質的に同等である。一方凝着エネルギー像ではCNTリッチ部分 (下) が低く、ゴム部分 (上) が高いコントラストがついている。これは直感的にも正しい結果であると思われる。新たな発見であったのは、ちょうどCNT

Fig.6 The result of nanomechanical properties mapping by JKR analysis. (a) The Young's modulus and (b) the adhesive energy images of NR reinforced by 3-phr MWCNT. Young's modulus is expressed in logarithmic scale. The white lines intersect the boundary between NR and CNT-rich regions

とゴムの界面部分で凝着エネルギーが最大値となることである。前述のフォースモジュレーション測定でこの部分の見かけの弾性率が低いと誤認されたのは、他のどの部分よりも強い凝着力により生じるアーティファクトであったと予想される。

さて、本測定から以下のことが推測される。まず界面が中間的な弾性率をもっていることから、CNTの表面に強く束縛されてCBにおけるバウンドラバーのような役割を果たしているゴム分子鎖が存在するだろう。一方、CNT表面の化学的な性質とも関連があると思われるが、CNT表面近傍には表面で発生したラジカルによって切断されてしまったダングリング鎖も多数存在しているのではないだろうか。以上の内容をより詳細に検討するためにはナノ力学物性マッピング自身の分解能を上げることも含め、他の測定の結果も含めた詳細な検討が必須であり、今後の課題である。

4. 結 言

以上透過型電子線トモグラフィー法とナノ力学物性マッピングの最近の進展について解説を行った。ナノスケールでの分散構造をもつ高分子ナノ材料にとって、これらの評価法が今後ますます利用され、新しい知見が得られていくことを信じてやまない。

なお棒状試料の作成に関して日東分析センターの川瀬昇

氏と加藤光郎氏に謝意を表します。CNT/エラストマー複合材に関する研究は(株)日信工業との共同研究の成果であり、関係者各位に謝意を表します。また実際の実験に携わってくれた西研および陣内研の学生諸君に感謝します。特にCNT/NRのナノ力学物性マッピングについては西研卒業生の新倉彩子さんの手になるものであることを明記しておきます。最後に本研究はNEDO委託事業として行われている「精密高分子技術プロジェクト」の研究の一環で行われたものです。

参 考 文 献

- 1) 西敏夫, 中嶋健: 高分子ナノ材料, (2005), 共立出版
- 2) 西敏夫: 日本接着学会誌, **38**, 193(2002)
- 3) Frank, J.: *Electron Tomography Three Dimensional Imaging with the Transmission Electron Microscope* (1992), Plenum, New York
- 4) Nishioka, K., Niihara, K., Kaneko, T., Nishikawa, Y., Yamanaka, J., Inoue, T., Nishi, T. and Jinnai, H.: *Compos. Interfac.*, **13**, 589(2006)
- 5) 陣内浩司, 西川幸宏, 西敏夫: 高分子論文集, **62**, 488(2005)
- 6) Kawase, N., Kato, M., Nishioka, H. and Jinnai, H.: *Ultramicroscopy*, **107**, 8(2007)
- 7) 陣内浩司, 杉森秀一, 西川幸宏: 機能材料, **25**, 9(2005)
- 8) Sugimori, H., Nishi, T. and Jinnai, H.: *Macromol.*, **38**, 10226(2005)
- 9) Kaneko, T., Nishioka, H., Nishikawa, Y., Nishi, T. and Jinnai, H.: *J. Electron Microsc.*, **54**, 437(2005)
- 10) Niihara, K., Kaneko, T., Suzuki, T., Sato, Y., Nishioka, H., Nishikawa, Y., Nishi, T. and Jinnai, H.: *Macromol.*, **38**, 3048(2005)
- 11) Nakajima, K., Yamaguchi, H. Lee, J.C., Kageshima, M., Ikehara, T. and Nishi, T.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 3850(1997)
- 12) 中嶋健, 藤波想, 額賀英幸, 渡部浩行, 北野宏樹, 大野直人, 遠藤克佳, 金子美枝, 西敏夫: 高分子論文集, **62**, 476(2005)
- 13) Nukaga, H., Fujinami, S., Watabe, H., Nakajima, K. and Nishi, T.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 5425(2005)
- 14) Landau, L. and Lifchitz, E.: *Theory of Elasticity* (1967), Mir, Moscow
- 15) Johnson, K.L., Kendall, K. and Robert, A.D.: *Proc. Roy. Soc. Lond.*, A 324, 301(1971)
- 16) Sun, Y., Akhremitchev, B. and Walker, G.C.: *Langmuir*, **20**, 5837(2004)
- 17) Nishi, T., Nukaga, H., Fujinami, S. and Nakajima, K.: *Chinese J. Polym. Sci.*, **25**, 35(2007)
- 18) Watabe, H., Komura, M., Nakajima, K. and Nishi, T.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 5393(2005).
- 19) Noguchi, T., Magario, A., Shimizu, S., Fukazawa, S., Beppu, J., Seki, M., Iwabuki, H., Nagata, K. and Nishi, T.: *Polym. Prepr. Jpn.*, **53**, 931(2004)