機能材料の内部構造分析法

宮田 隆志*

1. はじめに

近年, 高分子を中心とした機能材料が電子, 情報, 環境, エネルギーおよび医療などの広範な分野に利用されるようになり, 21世紀の科学技術を支える重要な材料として位置づけられている。また, 21世紀の革新的技術としてナノテクノロジーが注目され, 機能材料の開発においてもナノメートル (10^{-9} m) のスケールで材料構造が精密に設計されるようになりつつあり, 機能材料を開発するための基盤技術は一層進歩してきた。一般に, このような材料が発現する機能や性能は, その物理的および化学的構造に強く依存する。したがって, 合目的な機能材料設計のためには, 材料の内部構造とその機能や性能との関係を明確にしなければならない。すなわち, 機能材料の構造を多角的に分析・評価し, 機能材料設計の指針を明らかにすることが不可欠になってくる。このように機能材料の内部構造に関する分析・評価は基礎研究から応用・開発研究へと強く関連し, 機能材料の実用化・産業化を展望した材料設計技術への貢献が大きく期待される。

本稿では, 機能材料として高分子膜や高分子ゲルに焦点を当てて, 様々な観点から物理的あるいは化学的手法によりその構造を分析・評価する方法を紹介する。なお, 高分子材料の内部構造をしらべる方法としては, ここで紹介した方法以外にも多数存在するので, 対象となる高分子材料の性質などを考慮した上で目的に応じた方法を選択する必要がある。

2. 結晶構造と非晶構造の分析

高分子の鎖が材料内で規則正しく配列した部分が形成されるとそれは結晶となり, 高分子鎖がランダムに並んだ部分が非晶となる。高分子材料における結晶と非晶の割合は材料物性に強く影響するため, 様々な方法で結晶と非晶の構造がしらべられている。ここでは, 熱分析法およびX線回折法により結晶構造と非晶構造をしらべる方法について簡単に紹介する。

2.1 示差走査熱量計 (DSC) による融点およびガラス転移温度の測定

一般に, 高分子の融点 (T_m) は結晶を形成した分子鎖配列が融解する温度であり, 結晶構造と直接関係している。一方で, ガ

ラス転移温度 (T_g) は主鎖のミクロブラウン運動が凍結したガラス状態から活発に運動しているゴム状態へと変化する温度であり, 非晶構造の状態を反映している。したがって, 高分子材料の T_m や T_g を求めることによって, その材料の結晶構造や非晶構造についての知見を得ることができる。高分子材料の T_m や T_g を決定する方法としては, 動的粘弾性測定や熱分析法が一般的であり, ここでは示差走査熱量測定 (DSC) により T_m や T_g を測定し, 材料の内部構造を分析・評価する方法について述べる¹⁾。

DSC による T_m や T_g の測定は比較的簡単であるが, わずかな変化を議論する場合には測定条件に注意する必要がある。DSC では, 高分子材料を昇温または降温した際の熱量の変化を測定しているため, その昇温速度などの測定条件が T_m や T_g の測定結果に影響する。また, T_g および T_m は異なる種類の転移にもとづいており, それぞれ階段状とピーク状のように DSC 曲線の形が大きく異なる。図-1 に, 典型的な高分子材料の DSC 曲線を示す。一般に, T_m はピーク状の頂点で示されるのに対して, T_g は

図-1 典型的な高分子材料の DSC 曲線

〔氏名〕 みやた たかし
 〔現職〕 関西大学工学部教養化学 助教授
 〔趣味〕 テニス, 読書
 〔経歴〕 1989年神戸大学大学院工学研究科修士課程修了, 1991年神戸大学大学院自然科学研究科博士課程中途退学, 同年関西大学工学部助手, 1996年関西大学工学部専任講師, 1999年より現職。2002年より科学技術振興事業団さきがけ研究員を兼任。博士 (工学)

平成 15.11.13 受理

Analysis for Internal Structures of Functional Materials
Takashi MIYATA

*関西大学工学部

大阪府吹田市山手町 3-3-35 (〒564-8680)

表-1 PMMA-g-PDMS 膜の共重合組成と T_g との関係
(Macromolecular Chemistry and Physics © Copyright
1995 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Wein-
heim)

DMS content (mol%)		T_g (°C) ^{b)}	
macromonomer feed	graft copolymer ^{a)}	high	low
0	0	128	—
30	22	128	-128
40	30	123	-128
50	34	120	-127
60	52	118	-125
70	68	110	-126
100 ^{c)}	100	—	-127

^{a)}Determined by ^1H NMR

^{b)}Determined by DSC

^{c)}Cross-linked PDMS membrane

ベースラインおよび階段状部分に対する接線の交点の中間を読み取る場合が多い。

高分子ブレンドや共重合体などの多成分系高分子からなる材料の場合には、 T_g の組成依存性をしらべることによって混合状態をある程度予測することができる。たとえば、相溶系の高分子ブレンドやランダム共重合体からなる材料では、一般に T_g は一つしか観測されない。一方、非相溶系の高分子ブレンドやブロック共重合体などの材料では、単独成分の T_g がそのまま観測され、熱容量はそれらの質量比の値となる。また、 T_g は非晶領域の分子鎖の運動性と関係するが、高分子材料の結晶化度によっても大きく影響される。これは、高分子材料の結晶化度が増加すると、結晶によって非晶領域の分子鎖が束縛されるためである。このように T_g は非晶領域の分子鎖の状態を反映しており、高分子材料の内部構造を知るための重要な指標となる。表-1 に、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) とポリジメチルシロキサン (PDMS) とのグラフト共重合体 (PMMA-g-PDMS) 膜の共重合組成と DSC によって決定した T_g との関係を示した²⁾。表より、いずれの組成のグラフト共重合体膜も明確な二つの T_g をもつことがわかる。この二つの T_g はそれぞれ PMMA と PDMS のホモポリマーの T_g に近い値を示し、グラフト共重合体膜中で各成分が十分に相溶しておらず、相分離構造を形成していると考えられる。また、グラフト共重合体膜の共重合組成が変化しても PDMS 相に帰属される低温側の T_g はほとんど変化しないが、PMMA 相に帰属される高温側の T_g が PDMS 含有率の増加にともなって低下していることがわかる。このことから、共重合組成が変化してもこのグラフト共重合体膜中の PDMS 成分の鎖長は一定であるが、PMMA 成分の鎖長は次第に減少し、分子運動性が容易になっていることが予測できる。実際のところ、これらの共重合体膜内において明確なミクロ相分離構造が観察され、共重合組成によって PMMA 成分の鎖長は変化するが PDMS 成分の鎖長は変化しないことが示されている。

また、一般に高分子材料が溶媒などの低分子を吸収して構造変化した場合、高分子鎖の集合が可塑化されるために T_g が減少する。したがって、相分離構造を有する多成分系高分子材料などに可塑剤となりうる成分が含有された場合には、各相の T_g 変化をしらべることによって、その低分子成分がどの相に含有されてい

図-2 カリックスアレン含有 PMMA-g-PDMS 膜の T_g に及ぼすカリックスアレン含有率の影響

(Macromolecules © Copyright 2001 American Chemical Society)

るのか推測することができる。たとえば、ミクロ相分離構造を有する PMMA-g-PDMS 膜に分子認識能を有するカリックスアレンを含有させた場合の T_g を図-2 に示す³⁾。さきに述べたように PMMA-g-PDMS 膜は PMMA 相と PDMS 相とからなるミクロ相分離構造を有するため、図のように PMMA 成分にもとづく高温側の T_g と PDMS 成分にもとづく低温側の T_g が DSC によって観測される。この共重合体膜にカリックスアレンを含有させると PDMS 成分の T_g は可塑化効果によって次第に減少するが、PMMA 成分の T_g はほとんど変化しなかった。このことは、ミクロ相分離構造中でカリックスアレンが主に PDMS 相内に偏在しており、PMMA 相内にはほとんど含有されないことを示している。このように DSC を用いて高分子材料の T_g を求めると、その内部の構造についての知見を得ることができる。

一方、高分子結晶の融解は非晶が存在するために非常に複雑になり、その材料の結晶化度や熱履歴などによって大きく左右される。そのために低分子とは異なって高分子の T_m は文献値からずれる場合が多い。また、DSC によって試料の融解熱 ΔH_m を実測することにより、式(1)を用いて結晶化度 χ を決定することができる。

$$\chi(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100 \quad (1)$$

ここで、 ΔH_m^0 は単位体積当たり的高分子結晶の融解熱である。この方法による結晶化度の決定は X 線回折法などに比較して簡単ではあるが、ほとんどの高分子において ΔH_m^0 が未知または不確かであるという欠点をもつ。通常は、 ΔH_m^0 が未知の場合が多いので、結晶化度についてはつぎに述べる X 線回折法を利用する場合が多い。

2.2 X 線回折法による高分子材料の結晶化度測定

X 線回折法を利用した高分子材料の結晶構造解析の詳細については、優れた成書⁴⁾があるのでそれを参考にさせていただき、ここでは機能材料の物性に強く影響する結晶化度を求める方法を中心に紹介する。

一般に、高分子材料の結晶化度は全質量に対する結晶領域の質

図-3 高分子材料の回折強度曲線の例

量であらわされる。そこで、X線回折法によって高分子材料に対する回折強度を測定し、その結晶領域にもとづく部分と非晶領域にもとづく部分とに分離することによって結晶化度を算出することができる⁵⁾。

$$x_c(\%) = \frac{S_c}{S_c + S_a} \times 100 \quad (2)$$

ここで、 S_c は回折強度を示す曲線のうち結晶領域にもとづく部分の面積であり、 S_a は非晶領域にもとづく部分の面積である。たとえば、図-3に示したように高分子材料の回折強度曲線を結晶領域と非晶領域にもとづく部分に分離して、式(2)により結晶化度を算出することができる。実際に高分子材料の結晶化度を決定する場合には、非晶部分の散乱だけでなく、空気による散乱やコンプトン散乱などが含まれているので、試料のない状態で測定するブランクテストを行う必要がある。また、結晶化度0%、すなわち完全非晶性の試料が得られる場合には、その回折強度を測定することによって非晶領域にもとづく部分をより正確に評価できるので、結晶化度を精度よく求めることができる。

一方、絶対値として高分子材料の結晶化度を必要としない場合には、相対的な結晶化度の指標として相関結晶度指数を利用することができる。一連の高分子材料内の結晶化度変化を相対的に評価することができる。ある一連の高分子材料に対して、もっとも結晶化度の高い高分子材料の回折強度 I_c と結晶化度の低い高分子材料の回折強度 I_a を用いると、対象となる高分子材料の回折強度 I_u からその相関結晶度指数 C_c は次式であらわすことができる。

$$I_u - I_a = C_c(I_c - I_a) + B \quad (3)$$

したがって、回折強度差 $I_u - I_a$ と $I_c - I_a$ を様ざまな 2θ の角度範囲で求めてプロットすると、それらの間には直線関係が得られ、その勾配から相関結晶度指数 C_c を求めることができる。その際には、直線の切片である B が理論的に0であるので、その差が実験データの信頼性の指標となる。図-4には、一例としてグルタルアルデヒドで架橋したキトサン膜の相関結晶度指数とグルタルアルデヒド導入率との関係を示した⁶⁾。ここでは、グルタルアルデヒド導入率0%のキトサン膜の回折強度を I_c とし、グルタルアルデヒド導入率30%のキトサン膜の回折強度を I_a とし、相関結晶度指数を算出した。図より、キトサン膜をグルタール

図-4 グルタルアルデヒドで架橋したキトサン膜の相関結晶度指数
(Journal of Membrane Science © Copyright 1994 Elsevier)

ルアルデヒドで架橋することによって、膜の相関結晶度指数は減少し、結晶化度が減少している様子がわかる。したがって、グルタルアルデヒドで架橋したキトサン膜は、架橋構造の導入によって結晶領域が減少することが示された。この場合には、絶対的な結晶化度を求めることは困難であったが、このように相関結晶度指数を利用することによって、一連の高分子膜の結晶化度を相対的に評価することができる。

3. 架橋構造の分析

高分子ゲルあるいは高分子膜などの力学物性や各種機能を向上させるために、架橋構造を導入することが行われている。そこで、ここでは高分子ゲルなどの架橋構造を分析・評価する方法を紹介する。

3.1 膨潤測定による架橋密度決定

高分子ゲルなどのように高分子材料がある溶媒中で膨潤している状態は、Flory-Huggins 式を基にして混合自由エネルギー項と弾性項によって式(4)のように表現される^{7,8)}。

$$-[\ln(1-v_2) + v_2 + \chi v_2^2] = \bar{v}_1 (\nu_e / V_0) (v_2^{1/3} - v_2/2) \quad (4)$$

ここで、 v_2 は平衡膨潤時のポリマー体積分率、 χ は Flory の高分子-溶媒相互作用パラメーター、 $\bar{v}_1$ は溶媒のモル体積、 ν_e はネットワーク中の鎖の有効数、 V_0 は膨潤前のネットワーク体積である。したがって、式(4)中の ν_e / V_0 が高分子材料の有効架橋密度に相当する。式(4)の左辺を展開し、高次項を無視すると、この式は平衡体積膨潤率 $q(=1/v_2)$ に対してつぎのように誘導できる。

$$q^{5/3} \cong (V_0 / \nu_e) (1/2 - \chi) / \bar{v}_1 \quad (5)$$

したがって、対象となる高分子材料のポリマーと溶媒との χ が既知であれば、その架橋密度は膨潤率測定から式(5)を用いて簡単に決定できる。しかし、 χ が未知であれば他の方法でそれを決定しなければならない。このような膨潤率から架橋密度を決定する方法は材料の内部構造の不均一性に大きく影響されるので注意を要する。また、架橋点間の平均分子量 M_c は式(6)で求めることができる。

$$\nu_e = (V/\bar{\nu}M_c)(1-2M_c/M) \quad (6)$$

ここで、 V は全体積であり、 $\bar{\nu}$ は高分子の比容である。式(6)中の $(1-2M_c/M)$ の項は高分子の鎖末端によるネットワークの不完全さに対する補正項である。したがって、完全なネットワークの場合には $M=\infty$ となり、 $(1-2M_c/M)$ の項は 1 となる。

溶媒で膨潤した高分子材料にイオン化した官能基が存在する場合には、可動イオンによる浸透圧の項を式(5)に加えなければならない。

$$q^{5/3} \cong \left[(i/2 v_u C_s^{1/2})^2 + (1/2 - \chi) / \bar{v}_1 \right] / (\nu_e / V_0) \quad (7)$$

ここで、 i は高分子の単位ユニット当たり存在するイオンの数であり、 v_u は構造ユニット当たりのモル体積、 C_s はイオン強度である。イオン化した官能基をもつ高分子材料の場合、 χ だけでなく i も必要となるので、その架橋密度決定はかなり複雑になる。

3.2 弾性率測定による架橋密度決定

高分子材料における架橋密度は材料の力学物性、とくに弾性率を支配する重要な因子である。したがって、逆に弾性率を測定することにより、高分子材料の見かけの架橋密度を決定することができる⁷⁻⁹⁾。

いま、体積 V_0 の架橋ネットワークが、ある溶媒で等方的に膨潤して体積 V になっている場合を考えてみよう。溶媒で膨潤したネットワークはエラストマーとして振る舞うので、最初の状態に対する配置エントロピー変化 ΔS はネットワークのアフィン変形を仮定すると式(8)のようになる。

$$\Delta S = - \left(\frac{k\nu_e}{2 v_2^{2/3}} \right) \left(\alpha^2 + \frac{2}{\alpha} - 3 + \ln v_2 \right) \quad (8)$$

ここで、 k はボルツマン定数、 α は膨潤によるネットワークの変形の項 ($\alpha = L/L_0$) である。

一方、理想的なゴム状物質に対して弾性力 f は式(9)によって示される。

$$f = - \left(\frac{T}{L_0} \right) \left(\frac{\partial S}{\partial \alpha} \right)_{T,V} \quad (9)$$

したがって、式(8)および(9)から、未膨潤の高分子材料の断面積当たりに対する応力 τ は式(10)のようになる。

$$\tau = \left(\frac{RT\nu_e}{V_0 v_2^{2/3}} \right) \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) = \left(\frac{RT\nu_e}{V_0} v_2^{1/3} \right) \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) \quad (10)$$

式(10)は膨潤した高分子材料に対する応力 (τ) と歪み ($\alpha - 1/\alpha^2$) との関係を示しており、右辺の $RT\nu_e v_2^{1/3}/V_0$ はその高分子材料の弾性率となる。したがって、応力 (τ) と歪み ($\alpha - 1/\alpha^2$) のプロットの勾配からその弾性率が決定でき、式(10)によって材料の架橋密度 (ν_e/V_0) を決定できる。高分子材料の弾性率はさまざまな方法によって求めることができるので、一般的に膨潤率から架橋密度を求める方法よりも容易に高分子材料の架橋密度を決定できる。

つぎに、実際に膨潤ゲルの弾性率測定から架橋密度を求めた例を示す。われわれは、側鎖糖を有する高分子 (GEMA) と糖結合性タンパク質であるレクチン (コンカナバリン A (Con. A)) とのコンプレックス形成をゲル架橋点として利用することによって、グルコース濃度に応答して膨潤変化するグルコース応答性ゲルを合成してきた¹⁰⁾。図-5 には、GEMA と Con. A とからなるバイオコンジュゲートゲルを合成した際のゲル内 Con. A 濃度と得られたゲルの架橋密度との関係を、測定に用いた圧縮弾性率測

図-5 GEMA-Con. A バイオコンジュゲートゲルの架橋密度に及ぼすレクチン含有率の影響

定装置とバイオコンジュゲートゲルの模式図と共に示した。ここで、ゲルの架橋密度は、図中に示した圧縮弾性率測定装置を用いて応力-歪み曲線から求めた圧縮弾性率を利用し、式(10)により決定した値である。図より、ゲル内 Con. A 濃度の増加にともなう、ゲル架橋密度も単調に増加し、Con. A が架橋構造に重要な役割をはたしていることがわかる。また、別の実験で GEMA の側鎖糖と Con. A とがコンプレックスを形成することが確認されており、そのコンプレックスがゲル架橋点として作用していることが明らかになった¹¹⁾。一方、このゲルは外部溶液中にグルコースが存在すると次第に膨潤するグルコース応答性を示した。そこで、その弾性率測定によって架橋密度変化を検討した結果、このゲルのグルコース応答性膨潤挙動は遊離グルコースの存在によってゲル内の GEMA と Con. A とのコンプレックスが解離し、ゲル架橋密度が減少するためであることが実験的に示された。以上のように、高分子材料の弾性率を測定することにより、三次元ネットワークにおいて重要な架橋密度を決定でき、材料の機能や性能との関係を明確にすることができる。

4. ミクロ相分離構造の分析

異種高分子の組合わせからなる高分子ブレンドやブロック共重合体などの多成分系高分子は、一成分では発現し得ない機能や性能を材料に付与できるため、さまざまな材料開発において中心的役割をはたしている^{12,13)}。このような多成分系高分子のうちで互いに非相溶な高分子の組合わせからなる材料の場合には、平衡状態においてマクロあるいはミクロ相分離構造を形成し、そのモルフォロジーや形成過程が材料物性に直接影響する。そのため、材料開発の観点から多成分系高分子の相分離構造と材料物性との関係を解明し、積極的に相分離構造を制御しようとする研究が盛んになってきている。これまで相分離構造を分析・評価する方法としては、透過型電子顕微鏡 (TEM) による直接的な構造観察や光散乱法・中性子散乱法などの各種散乱法が用いられてきた。また、分析機器などの発達にともなう、より詳細に相分離構造の形成過程やモルフォロジーを評価できるようになり、これまでで

上に多成分系高分子による材料設計が注目されるようになってきた。とくに、最近では様々な技術や装置の進歩によって、上記のような二次元の TEM 像としてマイクロ相分離構造を観察するだけでなく、共焦点レーザー顕微鏡による三次元的な構造観察も可能になってきた。ここでは、透過型電子顕微鏡 (TEM) などによるマイクロ相分離構造観察などの一般的な方法について述べた後に、著者らが行ってきたフラクタル次元や透過物性にもとづいた新しい相分離構造評価を紹介する。各種散乱法や共焦点レーザー顕微鏡による構造観察については優れた成書や総説があるので、そちらを参考にして頂きたい^{4,14)}。

4.1 透過型電子顕微鏡による相分離構造観察

多成分系高分子材料のマイクロ相分離構造を観察するもっとも一般的な方法が、透過型電子顕微鏡 (TEM) による構造観察である。通常は、ウルトラマイクロームなどを利用して高分子材料を 100 nm 以下の超薄切片に切り出し、その相分離構造によって生じた散乱コントラストとしてモルフォロジー観察が行われている。したがって、TEM による高分子材料の内部構造観察では、その超薄切片の作製やコントラストをつけるための染色など TEM 観察用の試料を作製する段階が、最適な TEM 像を得られるかどうかを大きく左右する。多成分系高分子材料を染色する方法としては重金属を利用した染色法があり、四酸化オスミウム (OsO_4) や四酸化ルテニウム (RuO_4) がよく利用されている。たとえば、 OsO_4 による染色の場合には、分子鎖中に存在する不飽和結合や水酸基、アミノ基などをもった高分子が染色されるので、それ以外の C, H, N, O などの軽い元素からなる高分子とのコントラストによって相分離構造が観察できる。また、2.1 で述べたような PMMA と PDMS との共重合体のような場合には、C, H, O よりも重い元素の Si が PDMS 分子中に存在するので、特別な染色なしでも PMMA 相と PDMS 相の間にはコントラストがあらわれる。しかし、Si も重金属よりは軽いため超薄切片の厚さを最適にしなければ明確なコントラストはあらわれないので、当然のことながら OsO_4 や RuO_4 などによる染色法を利用してもよい。たとえば、 RuO_4 で染色した PMMA-*b*-PDMS 膜およびその熱処理膜を樹脂に包埋した後に、ウルトラマイクロームによって膜断面の超薄切片を切り出して TEM により構造観

察した結果を図-6 に示す¹⁵⁾。この場合には RuO_4 によって染色されるのは PDMS 相である。図より、 RuO_4 によって染色されている PDMS 相と染色されていない PMMA 相とからなる明確なマイクロ相分離構造の存在が観察できる。また、DMS 含有率 41 mol% と 54 mol% の共重合体膜のマイクロ相分離構造が、熱処理によって大きくモルフォロジー変化することがわかる。このようなマイクロ相分離構造のモルフォロジーはその材料物性に直接影響するので、TEM による高分子材料の内部構造観察は非常に重要である。しかし、TEM 画像は直感的な内部構造の理解には非常に役立つが、その定量的評価がむずかしいという欠点を有する。そこで、つぎにこのような TEM 画像を解析することによって、高分子材料の相分離構造を定量的に評価する方法を紹介する。

4.2 フラクタル次元による相分離構造評価

フラクタルの概念は Mandelbrot によって提唱され、自然界などに存在する複雑な形状や現象を幾何学的に把握できる学問として注目されている¹⁶⁻¹⁸⁾。このフラクタルの概念を用いるとこれまで特別な規則性が見いだされていないような複雑な形状や現象を定量的に取り扱うことができる。まず、典型的なフラクタル図形であるコッホ曲線 (図-7) を例に挙げてフラクタルの概念を簡単に説明する。一般的な曲線はいくら複雑であってもその一部を拡大すると滑らかな曲線となり、拡大によって単純化できる。したがって、一般的な曲線は 1 次元であり、滑らかな面は 2 次元、立体は 3 次元といったように整数次元をもっている。一方、図-7 に示したコッホ曲線はその一部を拡大するとやはり同じような曲線があらわれる自己相似性を持ち、拡大し続けてもその複雑さの度合いは変化しない。そのため、コッホ曲線の次元は 1.261... となり、非整数値の次元をもつことになる。これは 1 次元の曲線より複雑で、2 次元の面より簡単な図形であることを示しており、この値が 2 次元に近づくほどその曲線は面を覆い尽くす性質をもつことになる。このように非整数値の次元をもつ図形がフラクタル図形であり、そのときの次元が図形の複雑さの指標となるフラクタル次元である。

フラクタル次元を求める一般的な方法としては、粗視化の度合いを変える方法や測度の関係から求める方法、分布関数から求める方法などがあり、優れた成書や総説があるのでそれを参考にし

図-6 PMMA-*b*-PDMS 膜の TEM 写真

(Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics © Copyright 2000 John Wiley & Sons, Inc.)

ていただきたい¹⁶⁻¹⁸⁾。ここでは、マイクロ相分離構造の TEM 写真を画像解析することによって、形状に対するフラクタル次元を求める方法、さらにそれらを用いて多成分系高分子のモルフォロジーを評価した研究例を紹介する^{15,19)}。

相分離構造を示す TEM 画像を利用して、その形状に対するフラクタル次元を測度の関係からつぎのように求めることができる。一般に、ある図形の特徴的な長さを L とするとその表面積 S と体積 V の間には、式(11)のような関係が成立する。

$$L \propto S^{1/2} \propto V^{1/3} \quad (11)$$

この関係をフラクタル図形に拡張することにより、フラクタル図形の周囲の長さ $L(n)$ と面積 $S(n)$ との関係は式(12)であらわすことができる。

$$L(n)^{1/D} \propto S(n)^{1/2} \propto V(n)^{1/3} \quad (12)$$

したがって、 $L(n)$ と $S(n)^{1/2}$ の両対数プロットにおける直線の勾配からフラクタル次元 D を求めることができる。このようにして得られるフラクタル次元 D はその形状の複雑性に対する指標となり、その値が大きなものほど複雑で空間を埋め尽くす性質をもっていることになる。また、 D が 1 の時には式(11)となり、その図形はフラクタルではなく整数次元をもつ滑らかな曲線である。図-8 には、一例として DMS 含有率 41 mol% の PMMA-*b*-PDMS 膜の TEM 画像を解析することによって決定した PDMS 相の $L(n)$ と $S(n)^{1/2}$ の両対数プロットを示した。図より、PDMS 相の $L(n)$ と $S(n)^{1/2}$ との間には明確な直線関係が認められ、その直線の勾配は 1 よりも大きな 1.58 という値になる。こ

のように二次元の TEM 写真から得られた PDMS 相表面の輪郭が 2 に近いフラクタル次元を示すことは、その表面が空間を覆い尽くす性質をもつことを意味している。したがって、フラクタル次元を求めることによって、PDMS 相の形状が滑らかではなく、非常に複雑な構造をもつフラクタル図形であることがわかる。さらに、図-6 に示した熱処理膜のフラクタル次元も求めたところ、フラクタル次元の値はいちじるしく減少し、熱処理によって PDMS 相表面がより滑らかになることが定量的に示された。このようにフラクタル次元を利用することによって、マイクロ相分離構造のモルフォロジーを定量的に評価できることがわかる。

4.3 材料物性からシリーズ・パラレルモデルによる相分離構造評価

多成分系高分子材料の組成と力学物性との関係は古くから議論されており、シリーズモデルやパラレルモデルを基本として様々なモデルが提案されている²⁰⁾。このようなモデルは材料の相分離構造と密接に関係しており、それらと材料物性との関係を議論する際によく利用されている。そこで、逆にシリーズモデルやパラレルモデルを利用すると材料物性から相分離構造を評価することができる。たとえば、機能材料である多成分系高分子膜の場合には、その組成と透過物性との関係が精力的に研究されており、その相分離構造のモルフォロジーがシリーズモデルやパラレルモデルによって議論されている²¹⁾。そこで、ここでは 4.2 で示した

図-7 コッホ曲線

図-8 TEM 画像解析により PMMA-*b*-PDMS 膜のマイクロ相分離構造のフラクタル次元を決定する方法
(Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics © Copyright 2000 John Wiley & Sons, Inc.)

図-9 未処理 PMMA-*b*-PDMS 膜(a)および熱処理 PMMA-*b*-PDMS 膜(b)のシリーズ・パラレルモデルにおける各要素の体積分率に及ぼす DMS 含有率の影響
●: ϕ_{PMMA1} ○: ϕ_{PMMA2} □: ϕ_{PDMS}
(Macromolecules © Copyright 1999 American Chemical Society)

ブロック共重合体膜について、シリーズ・パラレルモデルを用いてその透過物性からマイクロ相分離構造のモルフォロジーを議論した例を紹介する。

一般に、相分離構造を有する二成分系高分子膜の透過に対して、図-9のようなシリーズモデルとパラレルモデルとからなるシリーズ・パラレルモデルが適用できる²²⁻²⁴⁾。すなわち、相分離構造を有する多成分系高分子膜全体の透過速度 P は、シリーズ・パラレルモデルより各要素の体積分率とホモポリマーの透過速度を用いて式(13)と(14)によってあらわすことができる。

$$P = (\phi_{\text{PDMS}} + \phi_{\text{PMMA1}})^2 \frac{P_{\text{PMMA}} P_{\text{PDMS}}}{\phi_{\text{PDMS}} P_{\text{PMMA}} + \phi_{\text{PMMA1}} P_{\text{PDMS}}} + \phi_{\text{PMMA2}} P_{\text{PMMA}} \quad (13)$$

$$\phi_{\text{PMMA1}} + \phi_{\text{PMMA2}} + \phi_{\text{PDMS}} = 1 \quad (14)$$

ここで、 ϕ_{PMMA1} 、 ϕ_{PMMA2} 、 ϕ_{PDMS} はそれぞれシリーズ・パラレルモデルにおける各要素の体積分率であり、 P_{PDMS} および P_{PMMA} はPDMSとPMMAホモポリマー膜の透過速度である。そこで、実測した透過速度の値を用いて、この式から各要素の体積分率を算出することによって、相分離構造のモルフォロジー変化をしらべることができる。

図-9には、さまざまなDMS含有率のPMMA-*b*-PDMS膜およびその熱処理膜に対して、シリーズ・パラレルモデルにおける各要素の体積分率の変化を示した²⁴⁾。ここで、各要素の体積分率の変化は、それぞれの膜を用いてパーペーパーレーション法によりアルコール水溶液を透過したときの透過速度から式(13)と(14)によって決定した。当然のことながら、DMS含有率の増加にともなう ϕ_{PDMS} も単調に増加した。ここで、とくに注目すべき点は ϕ_{PMMA1} の結果である。DMS含有率の増加にともなう ϕ_{PMMA1} は急激に減少し、未処理のブロック共重合体膜では約60mol%以上で、熱処理膜では約40mol%以上でほぼゼロに近づいた。図-9に示したように ϕ_{PMMA1} は混合モデル中のシリーズモデルに相当する部分のPMMA体積分率であり、この結果は未処理膜と熱処理膜に対してそれぞれDMS含有率60mol%と40mol%以上で膜のモルフォロジーがシリーズモデルからパラレルモデルに相当する構造へと変化したことを示唆している。すなわち、この結果は未処理膜ではDMS含有率60mol%以上、熱処理膜では40mol%以上になるとPDMS成分が一部連続相を形成し始めることを意味しており、図-6で示したTEM観察の結果とよく一致している。以上のように、シリーズ・パラレルモデルを利用することによってTEM写真だけでは定量的評価が困難なマイクロ相分離構造に対しても、定量的にモルフォロジー変化を評価できることがわかる。

5. おわりに

現在、分離膜やゲル、微粒子、繊維などさまざまな機能材料が研究開発されており、その内部構造を分析・評価する方法はその発展に重要な役割をはたしている。ここでは、分離膜やゲルを中心にその内部構造を分析・評価する方法について簡単に紹介した。機能材料の内部構造を分析・評価する方法は多種多様であり、ここにはその一部しか紹介できなかった。当然のことながら、分離膜やゲル以外の機能材料の場合、その形態や機能に応じて分析や評価の方法も大きく異なってくる。従来から利用されている伝統

的な方法によって内部構造を分析・評価することも重要であるが、日進月歩の機能材料に対しては従来法だけでなく、いくつかの方法の組合わせや従来法を改良した方法を利用することも必要である。そのような意味で、本稿では従来法だけでなく、機能材料に応じた評価方法の一部についても紹介した。ここで紹介した方法は、分離膜やゲルだけでなく、その他の機能材料にも適用でき、さまざまな材料開発に生かすことができる。これらの機能材料の内部構造分析は、機能材料の構造と機能・性能との関係をより明確にすることができ、21世紀の機能材料開発の基礎を築くことが期待される。

文 献

- 1) 高分子学会編：高分子の物性(1) 熱的・力学的性質，共立出版，46 (1997)。
- 2) T. Miyata, T. Takagi, T. Kadota and T. Uragami: *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 1211 (1995)。
- 3) T. Uragami, T. Meotoiwa and T. Miyata: *Macromolecules*, **34**, 6806 (2001)。
- 4) 高分子学会編：高分子の構造(2) 散乱実験と形態観察，共立出版 (1997)。
- 5) L. E. Alexander 著，桜田一郎監訳，浜田文将・梶 慶輔共訳：高分子のX線回折(上)，化学同人，P.125 (1973)。
- 6) T. Uragami, T. Matsuda, H. Okuno and T. Miyata: *J. Membrane Sci.*, **88**, 243 (1994)。
- 7) P. J. Flory 著，岡小天，金丸競共訳：高分子化学，丸善 (1956)。
- 8) T. Miyata: *Gels and Interpenetrating Polymer Networks, Supramolecular Design for Biological Applications* (ed. N. Yui.), Chapter 6, CRC Press, 95 (2002)。
- 9) J. E. Mark: *Adv. Polym. Sci.*, **44**, 1 (1982)。
- 10) T. Miyata, A. Jikihara, K. Nakamae and A. S. Hoffman: *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 1135 (1996)。
- 11) K. Nakamae, T. Miyata, A. Jikihara and A. S. Hoffman: *J. Biomaterials Sci., Polym. Ed.*, **6**, 79 (1994)。
- 12) 高分子学会編：ポリマーアロイ基礎と応用，東京化学同人 (1981)。
- 13) L. H. Sperling: *Polymeric Multicomponent Materials*, John Wiley & Sons, New York (1997)。
- 14) 陣内浩司：未来材料，**3**, 42 (2003)。
- 15) T. Miyata, S. Obata and T. Uragami: *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **38**, 584 (2000)。
- 16) B. B. Mandelbrot 著・広中平祐監訳：フラクタル幾何学，日経サイエンス (1985)。
- 17) 高安秀樹：フラクタル，朝倉書店 (1986)。
- 18) D. Avnir 編：The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry, John Wiley & Sons, New York (1989)。
- 19) T. Miyata, T. Takagi, J. Higuchi and T. Uragami: *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **37**, 1545 (1999)。
- 20) L. E. Nielsen 著，小野木重治訳：高分子と複合材料の力学的性質，化学同人 (1976)。
- 21) J. Crank and G. S. Park: *Diffusion in Polymers*, Academic Press, New York (1968)。
- 22) T. Miyata, T. Takagi and T. Uragami: *Macromolecules*, **29**, 7787 (1996)。
- 23) T. Miyata, S. Obata and T. Uragami: *Macromolecules*, **32**, 3712 (1999)。
- 24) T. Miyata, S. Obata and T. Uragami: *Macromolecules*, **32**, 8465 (1999)。