

エラストマー / オイル系ゲルにおけるナノ相分離構造の X線 μ CTによる三次元観察

陣内 浩司^a, 西川 幸宏^a, 南川 直史^a, 濱野 一樹^a, 上杉健太郎^b

^a 京都工芸繊維大学, ^b 高輝度光科学研究センター

背景

高分子材料分野では、系に異種成分を加えることによる構造・機能の制御が行われている。例えば、(二種類以上の) 異種の高分子を混合した系(高分子ブレンド系)、高分子系にシリカなどの無機物質を化学的に導入した有機-無機ハイブリッドなどが代表例である。高分子系では、化学構造や分子量を制御することで、高い自由度で系を制御できる特徴がある。この特徴を駆使し、自発的に内部構造を形成させ、さらにサイズや構造形態を制御することで、新規機能を開拓できる。高分子系でのナノテクノロジーの基本戦略の一つは、この構造制御をナノスケールで行うことである。より高いレベルでの構造制御を目指すには、作成した材料のナノスケールでの構造を観察/解析し、制御法に対するフィードバックを行うことが重要となる。材料の形成する構造は常に三次元構造であり、複雑な構造に対しては、二次元実空間観察や散乱法はあまり有効でない。従って、ナノスケールで三次元実空間観察し、三次元実空間像を構造解析が必須である。モデル系においては、透明な試料を選ぶことにより、共焦点レーザー顕微鏡(LSCM)などでの観察が可能であるが、より実用的な材料研究においては、材料が透明であることは稀であるため、LSCMを用いた三次元観察が困難な場合もある。本課題では、従来三次元観察が難しかったオイル/エラストマー混合系と有機-無機ハイブリッド材料の相分離構造を三次元観察した。実験は、BL47XUにおいて、高分解能CT装置を用いて行った。

オイル/エラストマー混合系

最近、我々の研究グループでは、Poly(ethylene-co-propylene) (エラストマー、EPR) と Diisodecyladipate (オイル、DIDA) 混合系において、新規の三次元ネットワーク構造が発現することを見いだしてきた。EPR相中に分散した球状のDIDA相が、互いに衝突することでネットワークを形成したと考えられる。この新しい共連続相分離構造は、工業的に盛んに使用されている発泡体材料の構造と類似点があり、その構造形成過程の理解は非常に重要である。この構造は、EPRとDIDAの相互作用と粘度のバランスにより形成されていると考えられ、as-isで構造観察することが重要である。測定には、EPR/DIDAの12wt%/88wt%混合物を使用した。180°Cで均一相状態とした後、90°Cで3 min および10min 保持し、相分離を進行させた後、-80°Cに冷却して構造を固定化した[1]。DIDAを除去した後、15KeVのX線を用いてCT観察した。結果を図1に示す。3 min では網目状の構造が見られるが、10min では球が衝突してできたような構造が見えている。両画像とも、試料が測定中にドリフトした形跡があり、ゴーストの発生が懸念される。相分離時間5 minでの構造転移が予想される。今後はデータの質の向上に努める必要がある。

有機-無機ハイブリッド系

有機物質と無機物質をハイブリッド化することにより、素材の1000倍の強度が得られることもあり、このような異種成分の複合化は

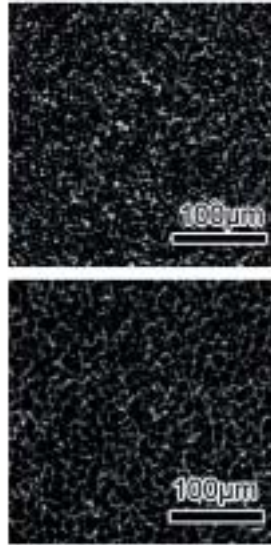


図1 EPR/DIDA系のCT断面像、左3 min, 右10min。白い部分がEPR相に対応する。

非常に重要な技術である。我々は、共連続相分離構造が骨などの自然界に見られる高強度材料と構造が類似性があることに着目し、共連続相分離構造を基質としたハイブリッド材料の開発を目指している[2]。試料は、次のように作成した。まず、polystyrene (PS) と polyvinylmethylether (PVME) を20wt /80wt % で混合し、共連続相分離構造を作成した。PVMEをメタノールにより抽出除去することで、基質として用いるPSネットワークを得た。交互浸漬法[3]により、PSネットワーク中にCaCO₃結晶を析出させ、多孔質ハイブリッド材料を得た。この試料の力学試験結果は、CaCO₃分率を向上すれば、これまでにない高強度材料となることを示唆した。しかし、この予測は、CaCO₃が試料内部に均一に分散している場合にのみ成り立つ。PSネットワーク部分は非常に柔らかく、内部まで均一にCaCO₃結晶が析出しているかどうかを調べるためには、非破壊で三次元観察が必要である。そのため、本系でも、X線CTによる観察は欠かせない。

図2に多孔質ハイブリッド材料での測定結果を示した。使用した光子エネルギーは15KeVである。PSネットワークと、CaCO₃

結晶では、線吸収係数が大きく異なるため、CT再構成像では、両者を輝度の違いとして区別することができる。CaCO₃は線吸収係数が大きいため、図中では白く光っており、PSネットワークはグレーで表示されている。再構成した三次元像を図中に赤枠で示した断面で切り取り、内部構造を表示している。内部まで均一にCaCO₃結晶が形成されていることが確認された。これにより、単純にCaCO₃分率をあげることで、力学特性の向上が期待できることが示された。

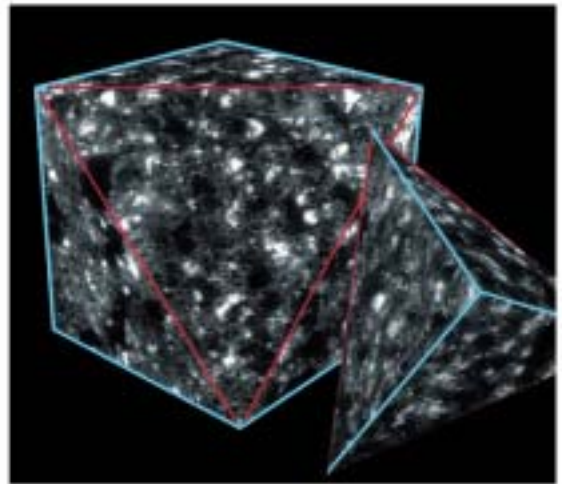


図2 有機-無機ハイブリッド材料の三次元再構成像。白い部分がCaCO₃結晶で、グレー部分はPSに対応する。

参考文献

- [1] 深堀美英、真下成彦、若菜裕一郎、高分子論文集55 (12) 768 (1998)
- [2] H. Jinnai, Y. Nishikawa, M. Ito, S. D. Smith, D. A. Agard, R. J. Spontak, *Adv. Mater.*, **14**, 1615 (2002)
- [3] T. Taguchi, Murooka, H. Matsuyama, A./Kishida, M. Akashi, *Biomaterials*, **22**, 53 (2001)