

DPC-STEM を用いたポリマー相分離構造の解析

形態科学研究部 稲元 伸

要 旨 走査透過型電子顕微鏡(STEM)の測定手法の一つである微分位相コントラスト(DPC)-STEM は、微小部の電場を測定することが可能である。我々は、本手法をポリマーアロイに適用することで、従来の電子顕微鏡では観察が困難な相分離構造のコントラストが出現することを見いだした。

1. はじめに

ポリマー材料は電子線散乱コントラストが低いため、ポリマーアロイの TEM 観察には電子染色法によるコントラスト付与が、一般的に用いられる¹⁾。例えば図 1 は、アクリロニトリル・スチレン共重合体(AS)とブタジエンゴム(BR)からなるポリマーアロイである ABS 樹脂の TEM 像である。ABS 樹脂は、AS の海と BR の島からなる海島構造を形成することが知られている。TEM 像上部は無染色の領域であり、無機フィラーのチタニア粒子は確認できるものの、AS と BR の相分離構造を観察することはできない。一方、下部の OsO₄ 電子染色領域では、BR のみが選択的に染色されて黒色を呈し、相分離構造が明瞭に表れている。

しかしながら、電子染色法は、ポリマー材料の可視化手法として万能ではない。図 2(a)は一般的なポリウレタンの RuO₄ 電子染色後の TEM 像である。ポリウレタンはハードセグメントとソフトセグメントが相分離しており、RuO₄ 電子染色によってソフトセグメントのみが染色される。したがって、黒色の海がソフトセグメント、島がハードセグメントである。一方、図 2(b)は硬質ポリウレタンの RuO₄ 電子染色後の TEM 像である。同様の電子染色を施したにも関わらず、硬質ポリウレタンではハードセグメントとソフトセグメントの相分離構造が観察されなかった。このように、電子染色の可否は、材質構造のわずかな差によって左右されることが多い。また、たとえ電子染色に成功したとしても、ポリマー内部に重金属が入り込むことによって、試料本来の分子構造の破壊が懸念される。したがって、

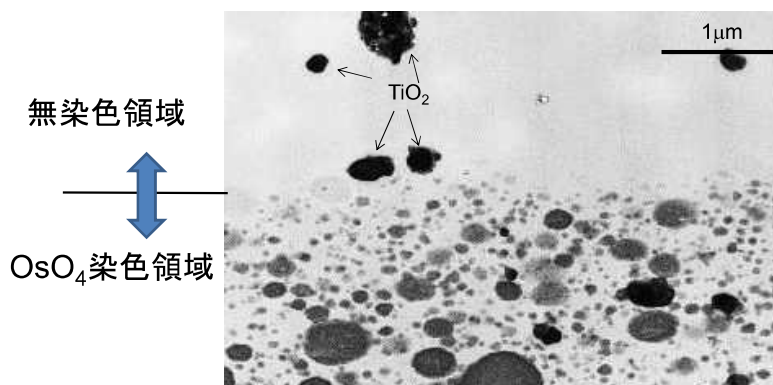


図 1 アクリロニトリル・スチレン共重合体(AS)とブタジエンゴム(BR)からなるポリマーアロイである ABS 樹脂の TEM 像(画像上側は無染色領域で、画像下側は OsO₄ 染色領域)