

# ●電子染色技術を用いたポリマー高次構造の 透過電子顕微鏡（TEM）観察

東ソー分析センター 東京事業部 解析グループ

西畑 佳晃  
関根 洋平  
中村 和人

## 1. はじめに

ポリマー材料の多くは異種ポリマーとの複合材料としてよく利用されており、多種多様な高次構造（ブレンド材料でのミクロ相分離構造や結晶性ポリマーのラメラ構造等）を持つ。これらの構造の制御は目的の性能を発現させる上で必要不可欠であり、多様な構造解析手法が求められている。

その中でも、透過電子顕微鏡（TEM）は、ナノメートルオーダーの構造観察が得意な手法であり、ポリマー材料の開発を行う上で有用な解析技術の一つとなっている。

本稿では、ポリマー材料の高次構造を観察する上で重要となる電子染色技術を用いた TEM 観察事例を紹介する。なお、本技術は SDGs（持続可能な開発目標）の産業と技術革新の基盤を作ろうという社会課題に対し、材料開発の促進に貢献することを目指している。

## 2. TEM と電子染色

TEM は、高電圧で加速された電子線を試料に透過させ、スクリーンやカメラ上に拡大像を投影し、ミクロンオーダーから原子レベルまでの極微小領域を観察する装置である。試料を透過する電子は、試料との相互作用により一部が散乱する。散乱が強い部分では透過電子が減少し、暗く見えるようになる（コントラストが現れる）ことで、周囲との識別が可能となる。この散乱現象に起因するコントラストを散乱コントラストと呼ぶ。散乱電子は原子の質量数が多いほど増加

する傾向にある。金属材料や無機材料のように、重元素からなる試料においては、像の明暗の序列は、ほぼ原子番号順（原子番号大ほど暗）となる。

一方で、ポリマー材料は構成元素（C、N、O、H）の散乱能がいずれも低いため、コントラストが低く、そのままでは構造を観察することは難しい。そこで、重元素を含む染色剤を目的の高分子鎖に導入し（電子染色）、対象のコントラストを高めて構造観察を行う。

ポリマー材料の主な染色剤としては四酸化ルテニウム（ $\text{RuO}_4$ ）や四酸化オスミウム（ $\text{OsO}_4$ ）などが挙げられる（表 1）。染色剤はそれぞれ特定の官能基に選択的に導入されるため、これらの染色剤を使い分け、目的の成分を染色することで、ポリマー材料の構造解析が可能となる。

$\text{RuO}_4$  は高分子鎖に対する酸化能が高く、適用範囲の広い染色剤である<sup>[1], [2]</sup>。その中でも特にポリオレフィン（ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ）の非晶質部に導入され、例えば PE（ポリエチレン）の結晶ラメラの観察等に使用されている（図 1）。 $\text{OsO}_4$  は不飽和系高分子材料の炭素二重結合（ $-\text{CH}=\text{CH}-$ ）と選択的に反応し、例えば ABS（アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合体）樹脂のブタジエンゴム成分の分散状態の観察等に使用されている（図 2）。

## 3. 構造解析事例の紹介

染色により特定の成分を染め分け、TEM 観察を行った事例を紹介する。

表 1 ポリマー材料の主な染色剤

染色剤	染色される主な官能基	適用される材料例
四酸化ルテニウム（ $\text{RuO}_4$ ） <sup>[1], [2]</sup>	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、芳香族炭化水素	ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリエーテル等（広範囲）
四酸化オスミウム（ $\text{OsO}_4$ ） <sup>[3]</sup>	$-\text{CH}=\text{CH}-$	不飽和系ポリマー等
リンタングステン酸（PTA） <sup>[4]</sup>	$-\text{CONH}$	ポリアミド等
ヨウ素（ヨウ素イオン） <sup>[5], [6]</sup>	$-\text{OH}$ 、 $-\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{N}$	メタクリル系、アミン系ポリマー等

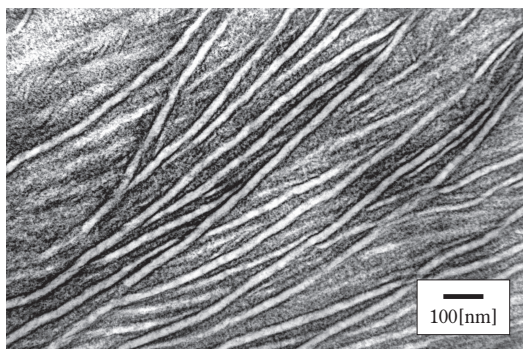


図1 PEの結晶ラメラのTEM像 (RuO<sub>4</sub> 染色)

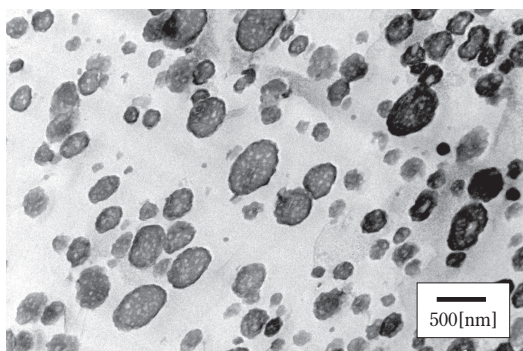


図2 ABSのTEM像 (OsO<sub>4</sub> 染色)

#### [1] トリブロック共重合体のマイクロ相分離構造解析

ポリイソプレン、ポリスチレン、ポリ(2-ビニルピリジン)からなるトリブロック共重合体 (ISPブロック共重合体) のマイクロ相分離構造を観察した事例を紹介する。本試料は互いに非相溶な3種の高分子鎖からなる複合ポリマーであり、規則的な繰り返し構造をもつマイクロ相分離構造を形成する。ISPブロック共重合体のTEM観察を行うにあたり、1つの染色剤では3成分すべてを区別できない。そこで2種類の染色剤を

使用 (二重染色) してTEM観察を行った。

##### (1-1) 試料

ISPブロック共重合体フィルム (名古屋大学 未来社会創造機構量子化学イノベーション研究所の高野 敦志 特任教授よりご提供) を測定に用いた。

##### (1-2) 前処理・観察条件

試料を樹脂包埋後、ミクロトーム (ライカマイクロシステムズ製 Leica EM UC7/FC7) を用いて切片 (設定厚さ 100nm) を作製した。得られた切片に OsO<sub>4</sub> による気相染色とヨウ素による気相染色を施した。TEM観察は日本電子製 JEM-F200 を使用し、加速電圧は 200kV で観察した。

##### (1-3) 観察結果

各染色方法でのTEM観察結果を図3に示す。無染色の場合、密度差の影響と思われるわずかなコントラストがついているが、TEM像は不明瞭であり3成分を区別できない (図3a)。OsO<sub>4</sub> 染色の結果では、ポリイソプレン成分 (黒色部) が選択的に染色されたが、こちらも3成分すべてを区別することはできない (図3b)。一方で、OsO<sub>4</sub>+ヨウ素染色の結果では、ポリイソプレン成分 (黒色部) がOsO<sub>4</sub>、ポリ(2-ビニルピリジン) 成分 (灰色部) がヨウ素で選択的に染色され、比較的染色されていないポリスチレン成分 (白色部) と合わせて3成分すべてを区別することができた (図3c)。本染色結果でISPブロック共重合体の各成分が層構造になっている様子が確認された。

このように染色剤を組み合わせることで、多成分系のブレンド材やポリマーアロイの構造観察が可能となる。

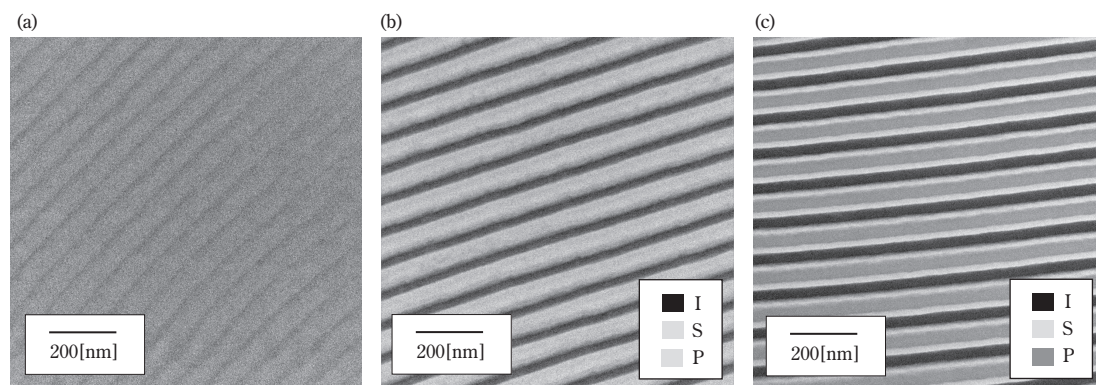


図3 ISPブロック共重合体のTEM像

(a) 無染色、(b) OsO<sub>4</sub> 染色、(c) OsO<sub>4</sub>+ヨウ素染色

I: ポリイソプレン、S: ポリスチレン、P: ポリ(2-ビニルピリジン)

## [2] 異種ポリマー界面の構造解析

ポリウレタン接着剤とポリオレフィン系基材の接着界面の様子を観察した事例を紹介する。接着界面の物理的結合（アンカー効果等）は接着強度の発現に寄与していると考えられており、接着界面の構造観察は重要となる。

### (2-1) 試料

熱処理によって接着されたポリウレタン（PU）接着剤/ポリエチレン（PE）基材を測定に用いた。

### (2-2) 前処理・観察条件

試料をナイフで切り出した後、クライオミクロトーム（ライカマイクロシステムズ製 Leica EM UC7/FC7）を用いて低温下（ $-125^{\circ}\text{C}$ ）で切片（設定厚さ 100-150nm）を作製した。得られた切片に  $\text{RuO}_4$  による気相染色を施した。TEM 観察は日本電子製 JEM-2100F を使用し、加速電圧は 200kV で観察した。

### (2-3) 観察結果

TEM 観察結果を図 4 に示す。PU 接着剤に PE の針状物（長さ数百 nm 程度）が入り込んでいる様子が明らかとなった。熱処理により形成した界面混合相に針状 PE 結晶が生じ、これにより接着界面が機械的に強固に固定されていると考えられる<sup>[7], [8]</sup>。

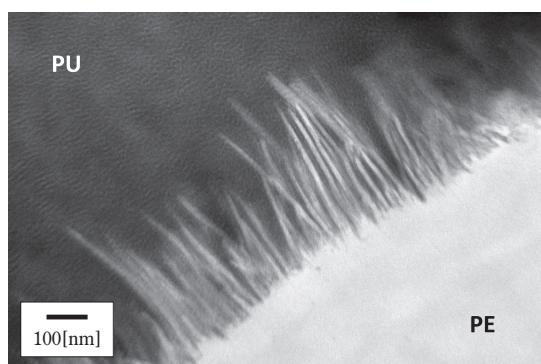


図 4 PU 接着剤／PE 基材の TEM 像（ $\text{RuO}_4$  染色）

一般的に  $\text{RuO}_4$  は PE の非晶質部分に対して選択的に染色されるが、本結果は PU の方が PE よりも染色度合いが大きかった。これは本試料の PU が常温下でも流動性を示しており、 $\text{RuO}_4$  蒸気の拡散が PE よりも PU の方が容易であったためと考えられる。

このように染色により、異種ポリマー材料の接着界面の構造観察も可能となる。

## 4. まとめ

電子染色技術を用いたトリブロック共重合体のマイクロ相分離構造の TEM 観察事例や、異種ポリマー接着界面の TEM 観察事例を紹介した。マイクロ相分離構造の形態や接着界面の状態は材料物性と密接に関係することから、TEM 観察結果は物性発現についての理解に繋がる。染色の可否は、染色方法（気相や液相等）や時間、温度によっても変化するため、今後はポリマー材料に対する染色のさらなる適用範囲の拡大が期待される。

## 5. 謝辞

本稿の執筆において、名古屋大学 未来社会創造機構量子化学イノベーション研究所の高野 敦志 特任教授に試料のご提供等、多大なご協力をいただきました。この場を借りて深く御礼申し上げます。

## 6. 参考文献

- [1] J.S.Trent, J.I.Scheinbeim, P.R.Couchman, *Macromolecules*, **16**, 589-598 (1983)
- [2] 甲本忠史、日本ゴム協会誌、**68** (12)、863-867 (1995)
- [3] 加藤嵩一、材料、**19** (197)、77-83 (1970)
- [4] 佐野博成、矢野一憲、大井重和、西田耕治、成形加工、**6** (11)、825-832 (1994)
- [5] 高野敦志、色材協会誌、**83** (3)、121-128 (2010)
- [6] 白神昇、小島啓太郎、繊維学会誌、**49** (4)、140-143 (1993)
- [7] Y.Shiraki, M.Saito, N.L.Yamada, K.Ito, H.Yokoyama, *Macromolecules*, **56**, 2429-2436 (2023)
- [8] 白木慶彦、東ソー研究・技術報告、**68**、39-49 (2024)

