

分析電子顕微鏡システム利用研究成果、その XV

第2 材料分析研究室運営委員会*

Research works accomplished by using the Electron Microscope System: XV

Committee of Materials Analysis Laboratory II

Abstract

Some of the works that have been performed with the Electron Microscope System during the period of August 2003 to July 2004 are presented. They include: 1) Synthesis of cerium oxide film in aqueous solution, 2) Analysis of microwave dielectric ceramics using EDX, 3) Microstructures of Al(5056) worked with introducing large strain, and 4) Preparation of functional polymeric nanospheres with miniemulsion.

Key-words: cerium oxide, EDX, large strain, polymeric nanospheres

第1章 水溶液からの酸化セリウム膜の作製

佐藤 貴行¹・島田 恵理子²・伊熊 泰郎²

¹応用化学専攻 博士前期課程学生・²応用化学科

1 はじめに

酸化セリウム(CeO_2)は、容易に酸素不足型の不定比性を示し、酸素を自由に吸蔵・放出することができる機能材料である。この性質から、近年注目されている燃料電池の電解質である安定化ジルコニア YSZ の剥れ防止保護膜とする応用も検討されている。 CeO_2 の製膜技術は、現在 CVD¹⁾や epitaxy²⁾などが主となっているが、それらは高温かつ大がかりな装置を必要とする。我々は均一沈殿法とフロー式反応法を組み合わせ、より低温で均質かつ膜厚制御可能な CeO_2 膜の作製を試み、水溶液からイットリア添加ジルコニア (Y-ZrO₂)基板上に CeO_2 膜を作製することに成功したので報告する。

2 実験方法

自作のフロー式反応装置は、一定量の溶液を温度可変の反応槽にポンプから循環させ、槽中に配置した電極に電圧をかけることで反応を制御するものである。Y-ZrO₂基板は、予め 2 μm ダイヤモンドスラリーで表面研磨後、アセトン、純水で超音波洗浄し、乾燥させ電極に取り付けた。電極間に任意の電圧をかけ、0.005~0.05M 硝酸セリウム $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液と、沈殿剤として 0.05~1.0M ヘキサメチレンテトラミン HMT 水溶液を同量ずつ混合した 500mL の溶液を 1 h 循環し、その後 85℃で 3h 反応させた。反応後の基板表面の評価は、純水で洗浄後 1 晩自然乾燥したものを、レーザー顕微鏡(VH-Z450, KEYENCE)や AFM (SPA300,SII), XRD 等で行った。

3 結果および考察

Fig.1-1 は、0.05M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ と 1.0M HMT 混合液 (反応液 A とする) を用いた場合の基板表面をレーザー顕微鏡によって観察したものであ

* 第2 材料分析研究室運営委員会： 委員長：伊熊泰郎、委員：万代敏夫、三井和博、三澤章博、荻田陽一郎、宝川幸司、宇野武彦、笹本忠 (2004 年 9 月現在)。

り、図の右上部分は予め樹脂でマスキングしておいた部分である。反応した基板表面（画像左下）



Fig.1-1 Laser beam micrograph of surface of the substrate which was obtained by using the reaction solution A.

に膜状の生成物が確認できる。この基板のXRDより CeO_2 の生成が示された。電極間電圧が高くなるにつれて CeO_2 のピーク強度は強くなり、同時に不純物と思われるピークも増加した。この不純物は、過去の実験^[3]から HMT の加水分解で生成する有機物の可能性があるため、HMT 濃度を大幅に少なくした反応液 B ($0.005\text{M Ce(NO}_3)_3$ と 0.05M HMT 混合液) で実験した。その結果、より薄い膜が析出し、基板の XRD (Fig.1-2) では、

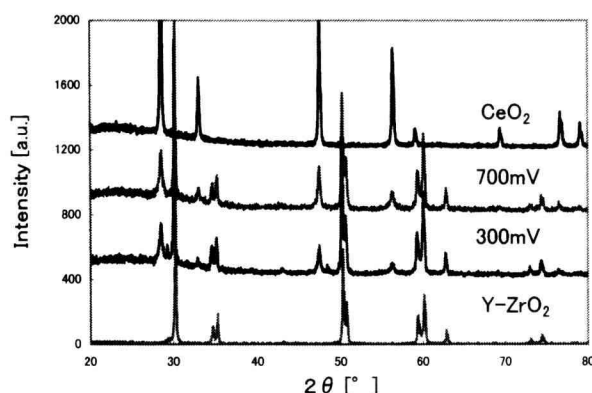


Fig.1-2 Results of X-ray diffraction analysis of substrates obtained by using the reaction solution B.

反応液 A と同様に電極間電圧増加で CeO_2 のピークが鋭くなったが、不純物ピークがほとんど無かった。これより、反応液 A での不純物ピークは、HMT 由来の副生成物^[3]による可能性が高い。

Fig.1-3は反応液Bを用いた場合の基板表面のAFM像であり、右側がマスキングした部分である。この図より、マスキングしていない左側は、析出物により粗く、厚くなっていることがわかる。



Fig.1-3 AFM micrograph of CeO_2 film on the substrate obtained by using the reaction solution B.

Fig.1-4 は析出物の平均の厚みを電極間電圧に対してプロットしたものである。電圧を増すと膜の厚みは増加したが、場所によってばらつきがあり、現段階では膜厚制御は困難であった。

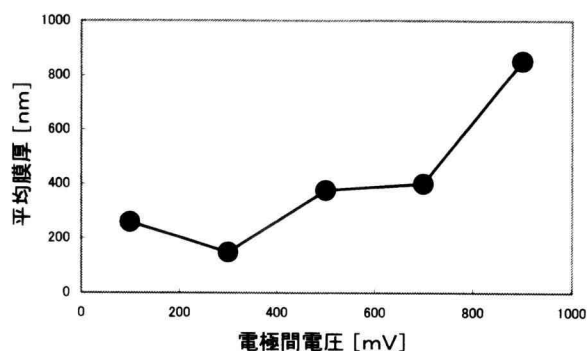


Fig.1-4 The relationship between average film thickness and the voltage applied between electrodes.

4 まとめ

Y-ZrO_2 基板の上に CeO_2 を膜状に析出させることができた。HMT 濃度を希薄にした反応液を用いることで、不純物が少ない CeO_2 薄膜を基板の上に析出させることに成功した。電極間電圧を増すと膜も厚くなったが、場所によってばらつきがあり、膜厚制御は今後の課題である。

【参考文献】

- 1) K. D. Pollard, H. A. Jenkins, *et al.*, Chem. Mater., 12 [3] 701-710 (2000).
- 2) H. Nagata, M. Yoshimoto, *et al.*, J. Cryst. Growth, 123 [1/2] 1-4 (1992).
- 3) N. Okumura, Master's Thesis, Dept. of Industrial Chemistry, Kanagawa Inst. Tech., Japan (1995).

第2章 EDX を利用したマイクロ波誘電体セラミックスの分析

竹本 稔¹・高山倫典²・藤井友也³・片桐 純²
・清水大祐²・井川博行¹

¹応用化学科

²応用化学科学生

³応用化学専攻博士前期課程学生

1. はじめに

現代社会はいつでもどこでも通信が可能になる、つまり「ユビキタス」化が進行しつつある。それを根底から支えるものは移動体通信である。近年では特にマイクロ波帯を利用した通信が発展しつつある。電子機器は技術革新により小型軽量化が進み、移動体通信機器も例外ではない。移動体通信機器のキーデバイスの一つに周波数フィルタがあり、これについては酸化物セラミックスの応用により劇的な小型軽量化が達成された。酸化物セラミックスに替わる材料は現時点で存在せず、移動体通信の益々の発展にともなって酸化物セラミックス材料のさらなる性能向上が求められている。

このような用途に応用される酸化物セラミックス材料は多数存在するが、我々は一般式 $A^{2+}(B^{3+}_{1/2}B^{5+}_{1/2})O_3$ で表現される複合ペロブスカイト構造を有する材料に注目している。そして A サイトイオン A^{2+} として Ba^{2+} を、二つの B サイトイオン B^{3+} と B^{5+} としてそれぞれ Y^{3+} や Yb^{3+} など、 Nb^{5+} や Ta^{5+} を選択し、さらに Ba^{2+} の一部を Ca^{2+} で置換することによる生成相とマイクロ波帯の誘電性との関係を調べてきた¹⁾。生成相を検討するとこれらのイオンの組み合わせでは Ca^{2+} は A サイトを占有せず Y^{3+} や Yb^{3+} などの代わりに B サイトを占有する傾向にあり²⁾、単一相セラミックスを作製できないことが分かった。そこで B^{3+} として Sc^{3+} を選択し、 $(Ba_{1-x}Ca_x)(Sc_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ なる調合組成で試料を作製したところ、 $x = 0.4$ まで単一相セラミックスの作製に成功した³⁾。

ところが最近再度合成を試みたところ、調合組成 $x = 0.5$ で単一相が得られた。そこで合成の再現性を検証することとした。本研究では調合組成を $x = 0.5$ に固定し、同一条件で合計 4 名の実験者が独立に試料作製を行った。そして粉末 X 線回折法と EDX 法を併用して作製試料の分析を行った。

2. 実験

試料は固相反応法で合成した。純度 99.9% 以上の $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 Sc_2O_3 、 Nb_2O_5 を出発原料に使い、灼熱減量を考慮して $Ba : Ca : Sc : Nb = 1 : 1 : 1 : 1$ のモル比になるよう秤量した。メノウ乳鉢を用いエタノール中、湿式で混合した。混合粉を大気中 1200 °C で 12 h 加熱し仮焼した。仮焼粉をジルコニア製ボールミルに移し、エタノール中で粉砕した。この仮焼と粉砕の工程を 2 回繰り返した。乾燥後、目開き 106 μm のふるいにかけて、直径 10 mm のペレット状に静水圧で成型した。成型体を大気中 1650 °C で 12 h 加熱し焼結させた。その際、1250 °C まで 10 °Cmin⁻¹、1650 °C まで 1 °Cmin⁻¹ で昇温し、常温までは 5 °Cmin⁻¹ で冷却した。

得られた焼結体を粉砕し、粉末 X 線回折(RINT2500VHF, Rigaku)測定を行った。一部の試料については Si を内部標準試料として回折角度の補正を行い、最小二乗法で格子定数を求めた。

走査型電子顕微鏡(SSX-550、島津製作所、以下 SEM)

を用い、焼結体試料の組織観察及び観察箇所の EDX による分析を行った。焼結体を適当な大きさにダイヤモンドカッターを用いて切断し、切断面を #8000 までの研磨紙で研磨した。真空蒸着装置(JEE-4X, JEOL)で研磨面をカーボンでコーティングした。SEM および EDX 測定条件については、加速電圧 25 kV、プローブ径 7.5、分解能 10 eV、時定数 10 μs 、テイクオフ角度 35 °とし、Ba、Ca、Sc、Nb はそれぞれ、La、K α 、K α 、La 線を分析対象にした。

3. 結果

粉末 X 線回折測定の結果、いずれの試料も主生成相はペロブスカイト相で、一部の試料にはそれに加えて不純物相が確認された。Fig. 2-1 に粉末 X 線回折図の一部を示す。区別のためピークあるいはピーク群に A、B および C の記号を記してある。ピーク A はペロブスカイト相の回折ピークである。Sample 3 および 4 にはピーク B およびピーク群 C が見られない。従ってこれら試料は単一相であることが確認される。Sample 1 および 4 において主生成相であるペロブスカイト相が立方晶であるとして格子定数を求め、それぞれ 0.80788(9) nm および 0.80804(9) nm を得た。両者はよく一致している。いずれの試料も調合組成は等しく、Sample 4 では単一相として得られているから、Sample 1 のペロブスカイト相の化学組成は $Ba_{0.5}Ca_{0.5}Sc_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ に極めて近いと断定され、Sample 2 においても同様であると推測される。ピーク B はピーク A と異なる組成のペロブスカイト相である可能性があるが、現時点では完全な同定に到っていない。ピーク群 C は Ca_2FeNbO_6 (JCPDS, #46-0534) の回折パターンに類似していたため、それらピークの由来となる物質の組成は $CaSc_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ (Ca_2ScNbO_6) であると考えられる。A に対する B および C の相対強度を Sample 1 と 2 で比較すると、Sample 1 の方が強度は強い。

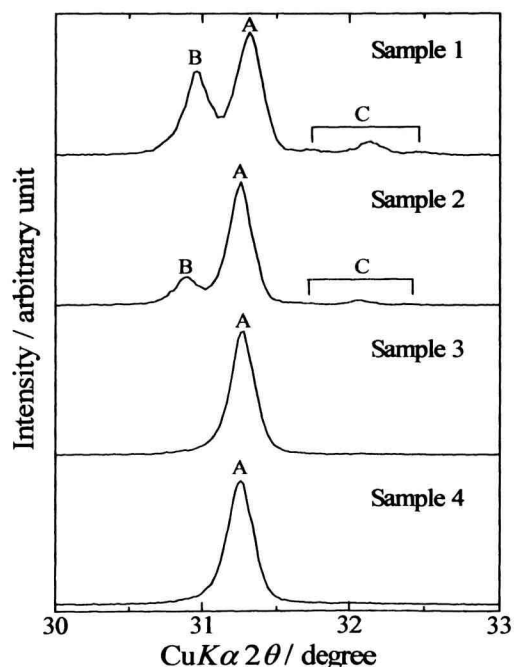


Fig. 2-1 Powder X-ray diffraction patterns. Diffraction angles are not corrected.

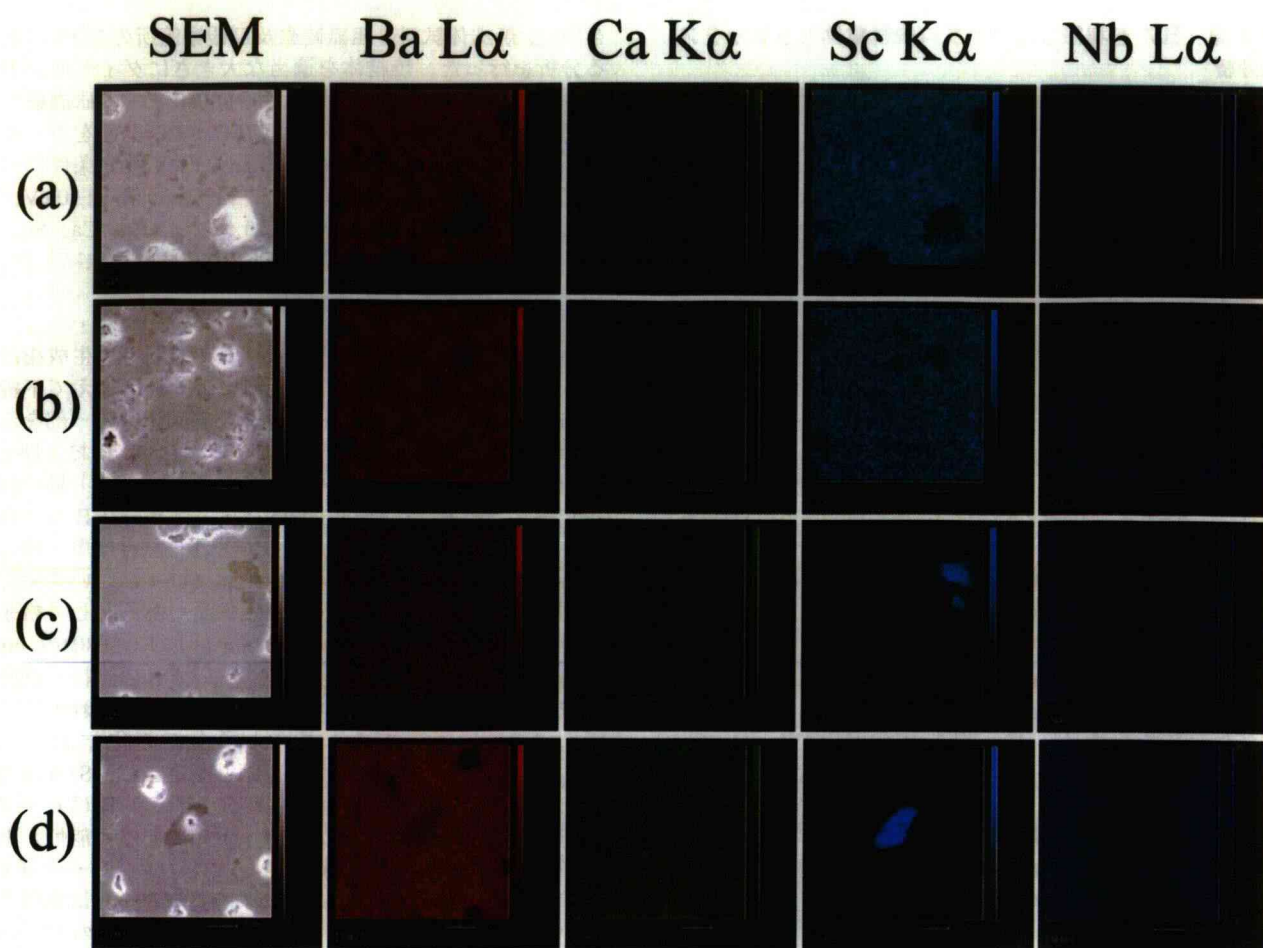


Fig. 2-2 SEM micrographs and EDX mappings for (a) sample 1, (b) sample 2, (c) sample 3, and (d) sample 4.

Fig. 2-2 に SEM 観察結果と元素面分析の結果を示す。Sample 3 および 4 の SEM 像(それぞれ同図(c)および(d))には他所と比較して暗い箇所がある。Sc K α 像を見るとこれらに対応する箇所では Sc が顕著に検出されていることがわかる。従ってこの相は未反応あるいは過剰の Sc_2O_3 と考えられるが、少量であることおよび回折ピークが他相のピークと重なるため、粉末 X 線回折測定からは確認できなかった。逆に言えば X 線回折法では検出不可能な微量物質も EDX では検出可能であることがここで改めて示されたことになる。また、Ca K α 像を見ると Sample 1 および 2(それぞれ同図(a)および(b))には Ca 濃度の高い箇所が散見されるが、Sample 3 および 4 には見られない。また Sample 1 と 2 を比較すると前者の方が多く見られる。粉末 X 線回折結果との比較により、これは $\text{CaSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ 相に相当すると考えられた。

EDX 法では元素の定性分析のみならず定量分析も可能であり、これら試料については現在進行中である。Sample 1 および 2 では、反応の未了あるいは焼結後の冷却過程における分解により、 $\text{Ba}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ 、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ($x < 0.5$) および $\text{CaSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ の三相が生成しているのではないかと推測している。定量分析の結果はこの推測の真偽の判定に決定的な役割を果たすものと思われる。

結晶構造の決定に威力を発揮するものの元素分析が殆ど不可能である X 線回折法と、元素分析に威力を発揮す

るものの結晶構造を決定することができない EDX 法を併用し、結果を互いに補完させることは材料の分析、開発に有用であることは広く知られていることであり、本稿で示した結果はそれを再認識させるものである。

4. 参考文献

- 1) Hiroyuki Ikawa and Minoru Takemoto, "Products and microwave dielectric properties of ceramics with nominal compositions $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{B}_{1/2}\text{B}'_{1/2})\text{O}_3$ ($\text{B} = \text{Y}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$; $\text{B}' = \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$)", Materials Chemistry and Physics 79, pp. 222-225 (2003).
- 2) Hiroyuki Ikawa, Minoru Takemoto, Mizuho Katouno, and Masashi Takamura, "Products and microwave dielectric properties of ceramics with nominal composition $(\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})(\text{Y}_x\text{B}'_{1/2})\text{O}_{(3x+4.5)/2}$ ($\text{B}' = \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$)", Journal of the European Ceramic Society 23, pp. 2511-2514 (2003).
- 3) Hiroyuki Ikawa, Masakiyo Ohara, Takahisa Iida, Michinori Takayama, and Minoru Takemoto, "Products and Microwave Dielectric Properties of Ceramics with Nominal Composition $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ", Journal of the Ceramic Society of Japan, Supplement 112-1, PacRim5 Special Issue, 112(5) S1614-S1617 (2004).

第3章 大ひずみ加工されたアルミニウム材の微細組織

三井和博、水沼 普

1. はじめに

近年、金属材料に大きな塑性ひずみを加えることにより、内部組織を微細にする方法が研究されている¹⁾。たとえば、短い材料に対する鍛造を繰り返すバルクメカニカル法²⁾、比較的薄い円盤状の材料を高圧化でねじる、Torsion Straining 法³⁾や圧縮ねじり法⁴⁾、比較的長い材料を断面積が等しく角度のついた2つのチャンネルに押し込み、これを繰り返す ECAC 法⁵⁾などが報告されている。また、被圧延材を積層して再圧延を繰り返す ARB 法⁶⁾に関する報告も多い。これらはいずれも製品サイズの小さい高機能材料の製造法として有効であるかもしれないが、量産プロセスとしても可能性があるのは、いまのところ上記の ECAC 法のみであると思われる。

ところで、延性が低い材料でも高静水圧下では延性が高まることはよく知られている。一方、押し出し法は減面率が大きくなると静水圧も大きくなる。そこで、ねじりと押し出しを組み合わせる方法であれば、1パスで非常に大きいひずみを加えることができる可能性がある。しかし、この方法で作成された試料の微細組織の詳細についてはわかっていない。

本研究では、静水圧下で加えるねじり変形に必要な力を少しでも抑えるため、アルミニウムを材料に選び、大ひずみ加工を施した後の硬度の変化をビッカース硬度計で測定し、微細組織の変化を透過型電子顕微鏡を用いて直接観察した。

2. 実験方法

試験材には市販されているアルミニウム(5056)、寸法 $\phi 5.0 \times 210\text{mm}$ を用いた。ねじり押し出し法では、パンチ、ダイス、コンテナおよびホルダー1、2を Fig. 3-1 に示すように配置し、まず固定したコンテナにアルミニウムの棒材をいれ、パンチにより押し出しを行う。その後、途中で押し出しを中断し、パンチの荷重を意識的には除荷しないでダイスを回転する。これを繰り返し、試料を作製するが、回転数の標準は40回とした。

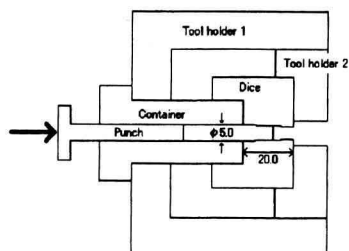


Fig. 3-1 Schematic illustration for the configuration of punch, container, dice and tool holder in Experimental apparatus.

ねじり押し出し法で作製されたアルミ材をダイヤモンド切断機で0.3mm程度の厚さに切断した後、0.1mm以下の

厚さになるまで研磨し、専用のパンチで直径3mm程度に打ち抜いたものを透過型電子顕微鏡(TEM)の試料とした。微小硬さ試験片には、切断した加工試料を樹脂で固め、自動研磨装置を用い、0.25 μm までのダイヤモンド研磨を行って鏡面に仕上げたものを使用した。硬度の測定にはマイクロビッカース硬度計を用い50gの荷重で行い、硬さの評価は5ヶ所の平均値を試験片の各位置における硬度とした。

3. 結果および考察

Fig. 3-2 は大ひずみ加工したアルミ材断面の、加工領域から未加工領域にかけての硬さ分布である。図中のAは押し出しおよびねじり加工領域の先端部側、Bはねじり加工領域の終端側である。硬度分布から試料形状をあらわした図の斜線部分に相当する領域の硬度は、未加工部分の最も硬さの低い領域よりHvで15~20程度高く60Hvになるなっている。通常、純アルミニウム材ではビッカース硬度が60Hvになることは考えられない。従って、A側からB側までの領域(図中で斜線を引いた領域)が、ねじり加工により超強加工状態になっていると考えられる。また、低加工領域では中心付近で最も高く、周囲に向かうにつれて減少する傾向にある。これは、引き抜き法で加工された材料であることから、中心付近が強い変形を受けているためと考えられる。

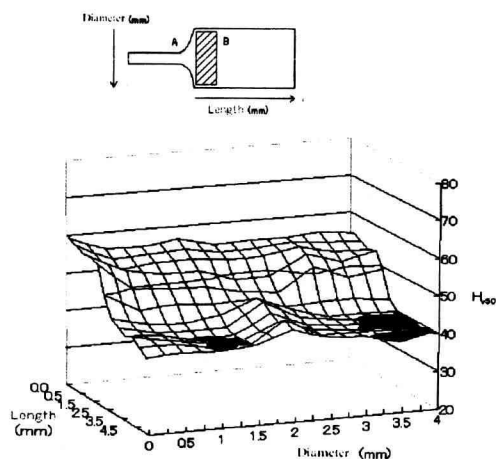


Fig. 3-2 Distribution of Microvickers hardness over the section of the specimen worked with large strain.

Fig. 3-3 は、試料外周の加工領域の透過電子顕微鏡写真で、(a)、(b)は明視野像、(1)~(4)は各結晶粒の電子線回折像である。またそれぞれの結晶粒の電子線に垂直な面は(1)の場合(112)、(2)の場合(001)、(3)の場合(111)、(4)の場合(112)である。Fig. 3-3(a)では、結晶粒の大きさが1 μm 以下のものが多く認められ、(b)の拡大像では、0.5 μm 程度の結晶粒ものも含まれていることがわかる。また、(1)~(4)の電子線回折像からもわかるように、各結晶粒はそれぞれ異なった結晶方位をもち、超強加工によってサブミクロンオーダーの微細な結晶粒が出現したことを示している。しかし、一般

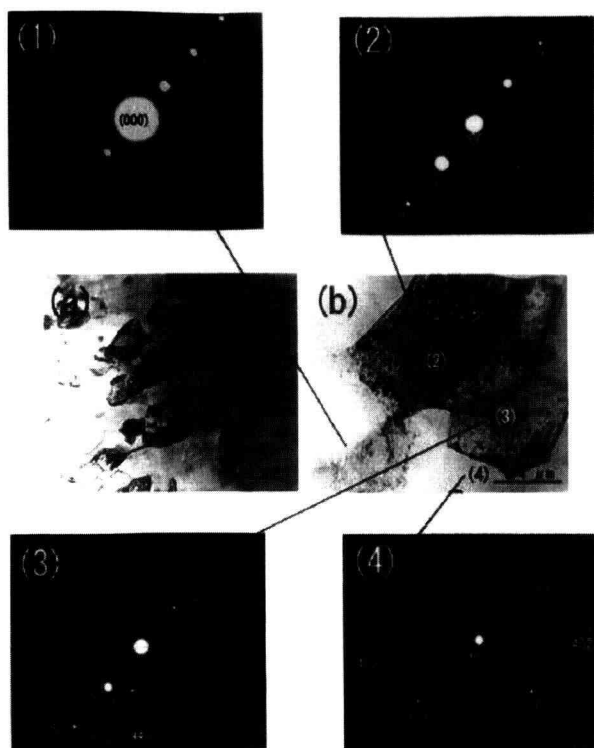


Fig. 3-3 Electronmicrographs and electron diffraction patterns of selected area near the round of the specimen

にアルミニウムは非常にやわらかく融点も低いことから、通常の熱処理でサブミクロンオーダーの微細な結晶粒を作ることは難しい。この試料の場合、熱処理されていないため、結晶粒が微細化するためには、通常の熱的な再結晶とは異なり機械的なメカニズムが働いていると考えられる。

このことを確かめるために、ねじりによる大ひずみ加工が不十分となる試料中心付近の組織を調べた。その結果を Fig. 3-4 に示す。

Fig. 3-4 は強加工により各結晶粒が引き伸ばされてできる微細な筋状の組織が残っている領域の電子顕微鏡写真で、中央の写真が明視野像、(1)~(7)は写真中でコントラストの異なる領域の電子線回折像である。

明視野像に見られるコントラスト異なる領域は、拡大像からは明瞭な粒界ではなく、幅のある暗い領域が集まっていることがわかった。このような組織は強加工した組織の転位密度の高い領域に認められることから、結晶粒界のように見える領域は

転位密度が非常に高くなった部分であると考えられる。

実際、暗いコントラストを示す領域 (1) の電子線回折像および領域 (2)、さらに明るい領域 (3) のいずれも制限視野電子線回折像を見るかぎり同じ結晶方位であることがわかる。しかしながら、電子線回折斑点の明るさは (1) の場合は写真下側が明るく上側が暗くなっており、

(2) の場合ほぼ中央が明るく外側に向かうにつれて均等に暗くなっている。また、(3) では回折斑点の上側が明るく下側が暗くなっており、(1) (2) (3) の領域は (011) 方向に平行な軸を中心としてわずかに回転した構造であることがわかる。したがって、この明暗のコントラストの違いはそれぞれのコントラストの領域が少しずつ結晶方向を変えていることがわかる。また、領域 (3) の (111) 方向と領域 (4) の (111) 方向を比較すると、(4) は (3) よりも紙面に垂直な方向である (011) 軸を中心にならずに反時計回りに回転していることがわかる。

以上のことから、強加工によって各結晶粒が引き伸ばされ微細な筋状組織が形成される際、筋状の組織内で転位密度が高くなりセル状組織を形成すると同時に、セル周辺では転移の集積合体が進むようになり、セル組織の回転、微細結晶粒化が進むと考えられる。

参考文献

- 1) 宇都宮裕他：塑性と加工、44-505,18 など
- 2) 相澤龍彦ほか：金属、65-12 (1995)、49

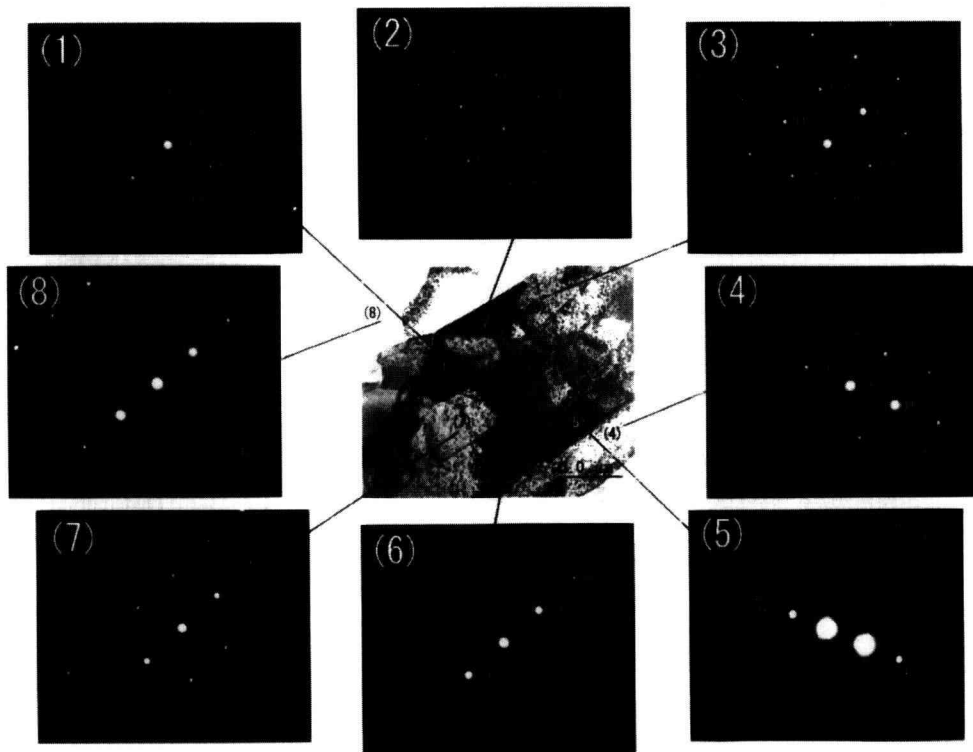


Fig. 3-4 Electronmicrograph and electron diffraction patterns of selected area near the center of the specimen.

- 3) Valiev, R et Al : Mat.Sci.and Eng, A137(1991),35
- 4) 金武ほか：43回塑加連講演 (1992)、73
- 5) Segal, V.M. : Mat.Sci.and Eng,A197(1995),157
- 6) Saito, Y et Al. : Acta Mater, 47 (1999)、579

第4章 ミニエマルションを用いた機能性高分子ナノスフィアの作製

清水秀信¹・和田理征²・岡部 勝¹

¹応用化学科

²一般科

1. 緒言

界面活性剤の存在下で油を水中に分散させた O/W 型のエマルションは、熱力学的に不安定なため、より小さな粒子が縮小・消滅し、より大きな液滴を生成する（オストワルト熟成）。オストワルト熟成を抑制して、安定なエマルションを得るためには、水にほとんど溶解しない物質（ハイドロフォブ）の有機層中への添加が有効である。ハイドロフォブの添加により安定化されたエマルション（ミニエマルション）は、大きさが 50-500nm になることから、液滴がモノマーの場合、モノマーの重合を行うことにより、大きさが 50-500nm の高分子微粒子（高分子ナノスフィア）を作製することが可能となる¹⁾。

著者らは、既存の機能性高分子材料をナノ粒子化する際にも、ミニエマルションが有用であると考え、Fig. 4-1 の方法により、高分子ナノスフィアの作製を試みた。まず、高分子材料を水と混じりあわない有機溶媒中に溶解させる。次に、このポリマー溶液を界面活性剤水溶液に加えて超音波分散を行い、ポリマー溶液のミニエマルションを作製する。その後、有機溶媒を減圧下で除去することにより、高分子ナノスフィアが作製できると考えられる。

本報では、機能性高分子材料として、生分解性ポリマー（ポリブチレンサクシネート：PBS）と立体規則性ポリマー（シンジオタクチックポリスチレン：sPS）を取り上げ、これらの機能性高分子材料をミニエマルションによりナノ粒子化し、得られた粒子の大きさや分布を、透過型電子顕微鏡により観察した結果について報告する。

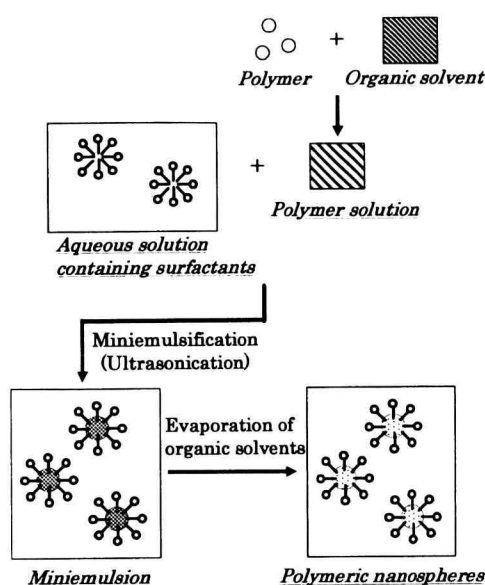


Fig.4-1. Preparation of polymeric nanospheres with miniemulsion.

2. 実験方法

生分解性ポリマーには、昭和高分子(株)から提供された 1,4-ブタンジオールとコハク酸との共重合体（重量平均分子量 83,000）を用いた。構造式を Fig. 4-2 に示す。また、立体規則性ポリマーには、出光石油化学(株)から提供されたシンジオタクチックポリスチレン（重量平均分子量 129,000）を用いた。

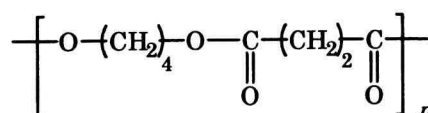


Fig.4-2. Chemical structure of PBS.

PBS、sPS 粒子を作製するときの組成を次に示す。作製手順は、Fig. 4-1 に示す方法に準じて行った。

PBS/CHCl₃/SDS/H₂O = 0.25/5.0/1.0/45 (g)

sPS/CHCl₃/SDS/H₂O = 0.01/1.0/0.5/49 (g)

(SDS：ドデシル硫酸ナトリウム)

得られた粒子の大きさと分布は、透過型電子顕微鏡（TEM）（加速電圧 160kV）を用いて求めた。TEM 観察用の試料は、コロジオン膜で被覆したメッシュ上に、高分子ナノスフィア分散液を滴下して、乾燥させることにより作製した。

3. 結果・考察

ミニエマルジョンを使って、既存の高分子材料をナノ粒子化する場合、得られた粒子内からハイドロフォブを完全に取り除くことは難しい。そこではじめに、ハイドロフォブの有無が、得られる粒子の大きさや分布に及ぼす影響について、PBS を例として検討を行った。ハイドロフォブとしては、ヘキサデカン (HD) を使用した。Fig. 4-3a に、クロロホルムに対して 14wt% の HD を添加して作製した PBS 粒子の TEM 写真を、Fig. 4-3b には HD を添加しなかったときの TEM 写真を示す。Table 4-1 には、TEM 写真から算出した数平均粒子径 (D_n)、重量平均粒子径 (D_w)、分散度 (D_w/D_n) の結果をまとめた。

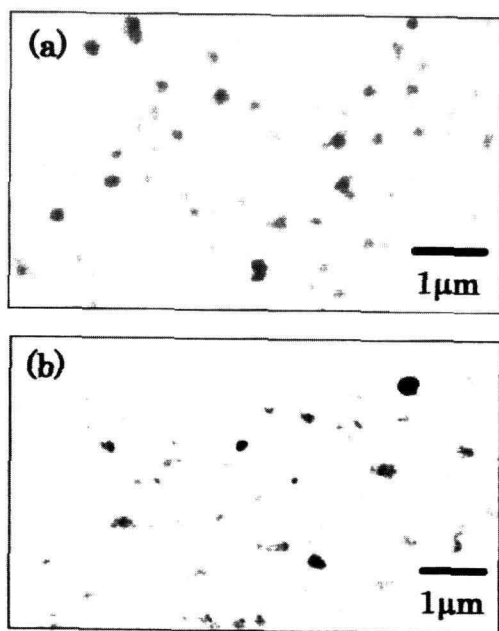


Fig.4-3. Transmission electron micrographs of PBS nanospheres prepared (a) in the presence of hexadecane and (b) in the absence of hexadecane.

Table 4-1. Diameters of PBS nanospheres.

| | D_n (nm) ^a | D_w (nm) ^b | D_w / D_n |
|---|-------------------------|-------------------------|-------------|
| a | 129 | 192 | 1.48 |
| b | 148 | 334 | 2.26 |

^aNumber-average diameter. ^bWeight-average diameter.

HD 存在下で作製した粒子 (Fig. 4-3a) の数平均粒子径は約 130nm となった。この結果は、既存の高分子材料をナノ粒子化するのに、

ミニエマルジョンが適した方法であることを示している。一方、HD を加えないで作製した粒子は (Fig. 4-3b)、HD を加えた場合に比べて、粒子径、分散度ともに少し大きい値となった。しかし、HD を加えなくても、大きさ 150nm 程度の粒子が得られたことから、PBS/クロロホルム溶液のミニエマルジョンは、ハイドロフォブがなくても安定であることがわかった。これは、水に溶けにくい PBS が、ハイドロフォブとして機能しているためと考えられる。また、界面活性剤 SDS の量を、1.0 g から 0.05 g、0.01g と減らしていくと、数平均粒子径は、148nm から 204nm、350nm と大きくなった。このことから、粒子の大きさは、界面活性剤量により制御できることがわかった。

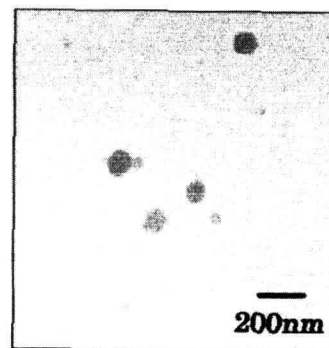


Fig. 4-4. Transmission electron micrograph of sPS nanospheres.

Fig. 4-4 に、sPS/クロロホルム溶液のミニエマルジョン (ハイドロフォブなし) から作製した sPS 粒子の TEM 写真を示す。sPS においても、ミニエマルジョンから粒子径 100nm 程度のナノ粒子が得られることがわかった。

以上の結果から、ミニエマルジョンは既存の機能性高分子材料をナノ粒子化するのに優れた方法であることが明らかとなった。

4. 参考文献

- 1) K. Landfester, *Macromol. Rapid Commun.*, 22, 896-936 (2001).