

走査型プローブ顕微鏡による
ラテックス/デンプンブレンドフィルムの相分離状態の観察*¹

東京大学 大学院農学生命科学研究科
江前敏晴、尾鍋史彦
日本ゼオン(株) 川崎工場
斉藤陽子、宮本健三

Observation of Separated Domains in SB-latex/Starch blend film
by Scanning Probe Microscope

Toshiharu Enomae and Fumihiko Onabe
Graduate School of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo
Yoko Saito and Kenzo Miyamoto
Research & Development Center, Nippon Zeon Co. Ltd.



Abstract

Scanning Probe Microscope (SPM), that is, Atomic Force Microscope equipped with a detection system for various mechanical features was applied to observe separated domains of SB-latex and starch in their blend film based on the different levels of “hardness” between the two binder regions. This method has a merit that there is no need to stain SB-latex with Osmium or Bromide, and starch with Iodine. Besides, it permits us to observe samples at very high in-plane resolutions and in atmospheric circumstances. Empirically, the elastic modulus image of SPM showed small particles 0.2 μm in diameter that seem to be uncoalesced latex particles on a surface. But, those particles were hardly seen in the topographic image presumably because the particles are buried in the film with the coalescence interface shape mostly maintained. The phase mode image in the tapping mode revealed stripes running at 1.5 μm intervals, which are likely to correspond to domains of the two binders. Transmission electron microscopy confirmed that the stripes are due to the alternate separated domains. Thus, SPM, when applied to coated paper, has a feasibility to assess SB-latex and starch distributions in coatings.

Keywords: Coated paper, Coating, Electron microscope, SB-latex, Scanning probe microscope, Starch,

1 緒言

塗工紙の塗工層にはバインダーとして SB ラテックスやデンプンが使用される。バインダーは塗工層乾燥過程で表面に移動する(バインダーマイグレーション)性質があり¹⁾、厚さ方向に不均一な分布を生じる。またこの両者は親和性が低いいため、完全な相溶

*¹ 本報告の一部は第 64 回紙パルプ研究発表会(1997 年、東京)で発表した。

性はなく、乾燥した塗工層の面内でも相分離した状態で分布している²⁾。とくに表面付近でのデンプンの分布状態は印刷品質に影響する³⁾。このような分離状態を観察するにはデンプンをヨウ素デンプン反応により染色し光学顕微鏡で観察する方法³⁾、SB ラテックスにオスミウムを付加して走査型電子顕微鏡と組み合わせた EDX(Energy Dispersive X-ray)により画像化する方法⁴⁾や光の透過率を測定する方法^{5, 6)}などが考えられるが、いずれも面方向の分解能が低い。

走査型プローブ顕微鏡は、微小領域での力学的な測定や液中で電気化学的な測定ができるように工夫された原子間力顕微鏡であり、従来の“結晶格子を見るための装置”から、様々な材料学の分野へと用途を広げつつある。走査範囲も数 nm オーダーから 150 μm 程度までと幅広い。紙への応用として、クラフトパルプのマイクロフィブリルレベルでの繊維壁構造の観察や手抄き紙表面にある繊維の画像が紹介されている⁷⁾。岡本ら⁸⁾も同様に観察し、クラフトパルプのマイクロフィブリル径の計測を行った。また空閑ら⁹⁾はアルキルケテンダイマー粒子の熱溶解による形態変化を観察した。Bassemir ら¹⁰⁾は探針で走査する際の摩擦力の分布を塗工面と非塗工面で比較したり、平版インキが乾燥する前に樹脂を UV コートした場合、数日間で光沢が下がるのは、コート内部でインキフィルムが収縮し表面にしわを作るためであることを AFM 画像により確かめた。

本研究では力学的な測定モードで走査型プローブ顕微鏡を使用し、呈色反応や付加反応によるラベル化などを行わずに、SB ラテックスとデンプンの“堅さ”の差を画像化することにより識別することを検討した。実際の塗工層内での両者の分離状態を把握するのが最終的な目標である。

2 実験

2.1 装置

走査型プローブ顕微鏡(SPM)は、従来の原子間力顕微鏡(AFM)に様々なモードの測定法を付け加えることにより表面形状以外の情報も高分解能で画像化できる装置であり、種々の材料への応用が広がりつつある。窒化ケイ素などで作られている探針(プローブ)の先端は曲率半径がわずかに数 nm であり、試料上を走査したときの探針の動きは、探針を支持しているカンチレバーで反射するレーザー光を 4 分割された光検出器によって位置検出を行い、モニターする構造をとる。試料はピエゾ素子を利用したステージ上に起き、上下に振動させながら測定を行う。探針が試料に接触しないノンコンタクトモードより極微弱な力で接触させるコンタクトモードの方が分解能が高く現在では主流となっている。接触するモードでも試料表面を周期的にコツコツとつつく方式はタッピングモードと呼ばれ、柔らかい試料表面でも引っかき傷をつけることなく走査できる。

本研究では通常のコンタクトモード AFM による表面形状イメージの他に、粘弾性測定モード(探針を試料に接触させながらカンチレバーを振動させることによって働く、サンプルとの間の周期的な力と変形から弾性率と粘性係数を測定する)による弾性率イメージを走査型プローブ顕微鏡システム SPI3700 + SPA-300(セイコーインスツルメンツ株)を用いて測定した(以下コンタクトモードと呼ぶ)。またタッピングモード(探針を高速で試料表面に接触させたり離したりする)を用いて、表面形状と位相(カンチレバー振動の位相の遅れを検出。試料の組成、凝着力、摩擦力、粘弾性に依存する。)イ

メージを NanoScope a + Dimension 3000 (Digital Instruments, USA) を用いて測定した (以下タッピングモードと呼ぶ)。どちらの装置でも、一度の走査で 2 つのイメージを計算により合成する。走査型電子顕微鏡(日立製 S-4000、以下 SEM と呼ぶ)観察及び透過型電子顕微鏡(日本電子製 JEOL 2000EX、以下 TEM と呼ぶ)も併せて行った。

2.2 試料

カルボキシ変性 SB ラテックス (日本ゼオン(株)製 LX407G、粒径 100 nm、ゲル含有率 48 %、ガラス転移温度 15) とリン酸エステル化デンプン (王子コーンスターチ(株)製 P-140) のブレンドフィルムを、表 1 に示すように主に室温乾燥で調製した。デンプンは 5 % の水溶液を調製してからラテックス (固形分約 50 %) とブレンドした。これをさらに 10 倍以上に希釈し、ポリエチレンシート上に滴下して乾燥した。試料 D については、デンプンの不溶部分がブレンドフィルムの構造に与える影響を検討するためにデンプン溶液を遠心して不溶部分を取り除いた上澄みだけを使用した。どの乾燥フィルム試料も外観は半透明で、手触りはデンプンの多い試料ほど堅かった。

SEM 用試料は、フィルムの一部を採取し試料台に導電性テープで固定した。一部の試料については四酸化オスミウム水溶液を入れたデシケータ中に 48 時間置き、SB ラテックス部分を染色した。TEM 用試料は SB ラテックスとリン酸エステル化デンプンを固形分重量比 1:1 に混合し、固形分濃度約 0.5 % に希釈した後 TEM 用グリッドに滴下した。大部分をろ紙で吸い取った後、120 で約 10 分乾燥した。SEM 試料と同様にオスミウム(Os)で染色した。

3 結果と考察

図 1 に試料 A のコンタクトモードの表面形状イメージ(a)と、弾性率イメージ(b)を示す。a ではフィルム表面に直径 0.5 mm 程度のへこみが多数観察される。b では、このへこみ以外にさらに細かい直径 0.2 μm 程度の粒子が観察される。弾性率イメージでは明るい部分の方が高い弾性率を表すが、探針振動の振幅によっては逆転して表示されることもある¹¹⁾。粒子径から考えると融着が起きずに表面に残ったラテックス粒子と推測される。カンチレバーを横方向に走査したときのたわみを計測する摩擦力モードによるイメージングも試みたが、探針が表面を引っ掻き、鮮明な画像が得られなかった。

図 2 に試料 D のコンタクトモード表面形状イメージ(a)と、弾性率イメージ(b)を示す。デンプン溶液の不溶部分を除去してからフィルムを調製しても特に変化はなかったが、これは乾燥中に不溶のデンプンが沈殿し、ポリエチレンシートに接していた側に集中したためと考えられ、実際の塗工層に及ぼす影響は不明である。弾性率イメージ(b)では図 1 と同様に 0.2 μm 程度の粒子が観察された。この図では右側の真ん中よりやや上に暗い部分があり、表面形状イメージとは一致していないことからデンプン部分である可能性がある。

図 3 に試料 D のタッピングモードの表面形状イメージ(a)と、位相イメージ(b)を示す。a では鮮明に観察されなかった 0.2 μm 程度の粒子が b では鮮明に観察された。位相イメージは表層付近の粘弾性だけによる識別ではないが、表面の堅さの差を敏感に反映するようである。このように弾性率イメージや位相イメージは、従来の染色やラベル化のような前処理を行わず、しかも表面形状に影響されずに材料の組成を高い面方向分解能で

識別できる手法として有効であることが示唆される。

試料 A の SEM 観察では直径 10 μm 程度の塊状の物がラテックスフィルム内に埋め込まれているように多数観察された。デンプンの凝集物と考えられる。図 4 は試料 A の SEM 写真で Os 染色したもの(a)としていないもの(b)である。Os 染色はラテックス量の多い、空隙のないフィルムでは試料にクラックが入り、mm オーダーでは形態が破壊される。 μm オーダーでは a のように 0.2 μm 程度の粒子がプローブ顕微鏡観察と同様に観察された。これが SB ラテックスであるかどうか EDX 分析で Os のマッピングを試みたが、電子線による破壊のため確認するには至らなかった。Os を付加していない試料(b)では粒子は観察されず、さらに細かい 0.05 μm 程度の幅で繰り返されるひげ状の形態が観察された。これはタッピングモードの位相イメージでも観察された。

図 5 に試料 E のコンタクトモード表面形状イメージ(a)と、弾性率イメージ(b)を示す。同様に粒子が観察されたが、粒子数の比率は SB ラテックスとデンプンの組成比とは無関係であった。粒子はフィルムの面内あるいは面外で平均的に分布するとは限らず、また狭い領域の測定では平均的粒子数を計測するの困難である。

図 6 に試料 B のタッピングモードの表面形状イメージ(a)と、位相イメージ(b)を示す。b では左上から右下方向に約 1.5 μm 間隔で走る縞模様が観察され、SB ラテックス / デンプンの組成に対応した相分離が起こっていることを示唆する。この縞状の相分離は試料のどの箇所でも観察された。a の表面形状イメージではこのような分離は全く観察されない。室温乾燥のフィルムで必ず観察された 0.2 μm 程度の粒子は、同試料の他の場所ではある程度観察されたが、室温乾燥の場合ほど多くは存在しなかった。

図 7 に TEM 写真を示す。濃色部分が Os 染色された SB ラテックスの部分であり淡色部分がデンプンである。図 6-b 同様に縞状に相分離していることが随所で観察され、縞の間隔は左上の箇所でもやはり約 1.5 μm であった。この規則的な間隔には何らかの理由があると考えられる。また、120 $^{\circ}\text{C}$ で乾燥したにもかかわらず、SB ラテックスの粒子がはっきりと観察される。極めて薄いフィルムであるため、実際のフィルムの温度が十分に上がりきる前に乾燥してしまったことも考えられるが、ガラス転移温度を超えてゴム状態になった SB ラテックスであっても完全な流体となるわけではなく、粒子形状がある程度変形するだけで融着界面を残すのが普通である。TEM による観察はバインダーの種類を同定でき、分解能も今回の SPM のタッピングモード位相イメージより高かったが、厚さ約 1 μm の極めて薄いブレンドフィルムにしか適用できないという制限がある。

4 結論

表層付近の弾性率や探針振動の位相の遅れを微小な領域で画像化する走査型プローブ顕微鏡(力学的測定モードを供えた原紙間力顕微鏡)を用いて、ブレンドフィルム内の SB ラテックスとデンプンの相分離状態を明瞭に示すことができた。透過型電子顕微鏡による観察はこの相分離を裏付けるものであり、いずれも場合もこの縞の間隔は約 1.5 μm であった。本手法はまだ研究の端緒についたばかりであり、塗工層内のバインダーの分布状態を知る有力な手段に発展させることが期待される。

謝辞

走査型プローブ顕微鏡での測定でご協力いただきました、荒田誠一氏、山岡武博氏(セイコーインスツルメンツ株)並びに、湯田英子氏(日本ゼオン株)に感謝します。試料を御提供頂きました佐田洋氏(王子コーンスターチ株)並びに透過型電子顕微鏡の観察でお世話になりました和田昌久博士、荒木潤氏(東京大学)に感謝します。

引用文献

- 1) Heiser, E. J., and Cullen, D. W., Tappi 48(8): 80A-85A(1965)
- 2) 室井宗一, “紙塗工 - 高分子ラテックスの応用”, 高分子刊行会, p.50(1986)
- 3) Hirabayashi, T., Suzuki, H., Fukui, T. and Osada T., 1995 Tappi Coating Conference Proceedings, Tappi press, Atlanta, USA, 247-267(1995)
- 4) Saito, Y., Matsubayashi, H., Takagishi, Y., Miyamoto, K. and Kataoka, Y., 1992 Pan-Pacific Pulp & Paper Technology Conference, Japan Tappi, 45-52(1992)
- 5) 松林秀幸, 井上俊弘, 斉藤陽子, 紙パ技協誌 47(12):84-93(1993)
- 6) 松林秀幸, 井上俊弘, 斉藤陽子, 紙パ技協誌 48(2):90-97(1994)
- 7) Hanley S. J. and Gray D. G., “Atomic Force Microscopy”, Surface Analysis of Paper, ed. By Connors, T. E. and Banerjee, S., CRC press, 301-324(1995)
- 8) 岡本哲明, 飯塚堯介, 第 65 回紙パルプ研究発表会講演要旨集, 94-99 (1998),
- 9) 空閑重則, 磯貝明, 第 63 回紙パルプ研究発表会講演要旨集, 184-187 (1996)
- 10) Bassemir R. W., Costello, G. and Parris, J., 1994 International Printing and Graphic Arts Conference Proceedings, CPPA, 159-181(1994)
- 11) 荒田誠一, セイコーインスツルメンツ株, 私信

Table 1 Samples subjected to scanning probe microscopy

Symbol	SB-latex:Starch ratio (Solids basis)	Drying temp.,	Preparation
A	2:1	20	Cast on a plastic substrate and dried.
B	2:1	120	Dried in an oven after a cast.
C	1:1	20	Cast on a plastic substrate and dried.
D	1:1	20	Supernatant of a starch solution used.
E	1:2	20	Cast on a plastic substrate and dried.

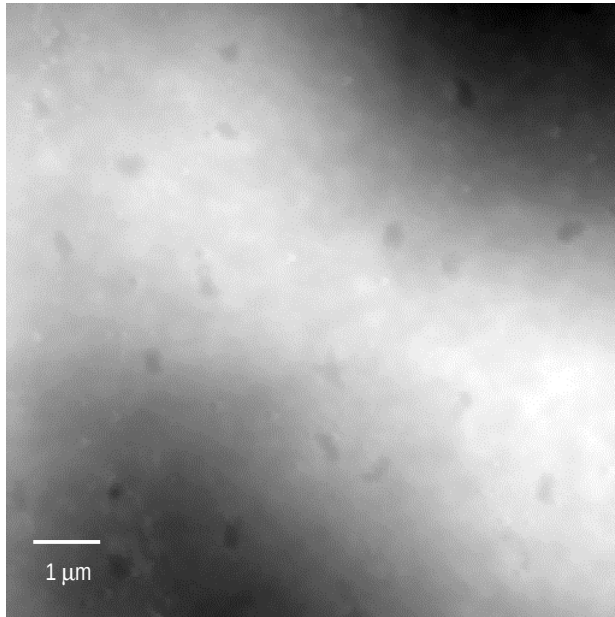


Fig.1-a Topographic image of Sample A in contact mode

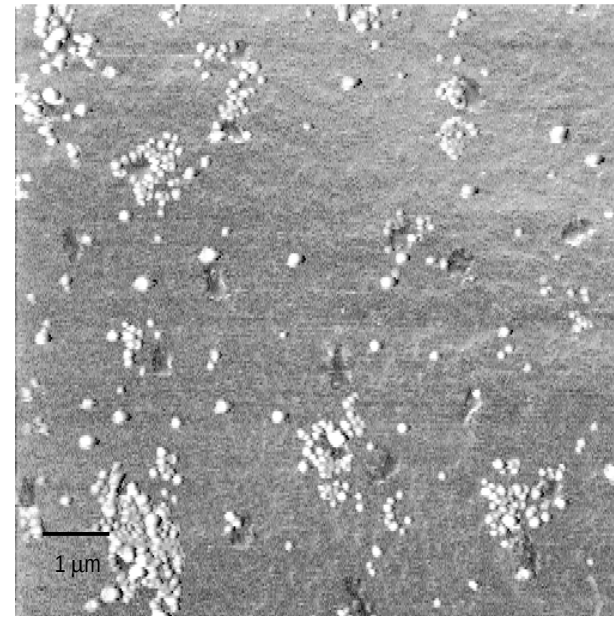


Fig.1-b Elastic modulus image of Sample A in contact mode

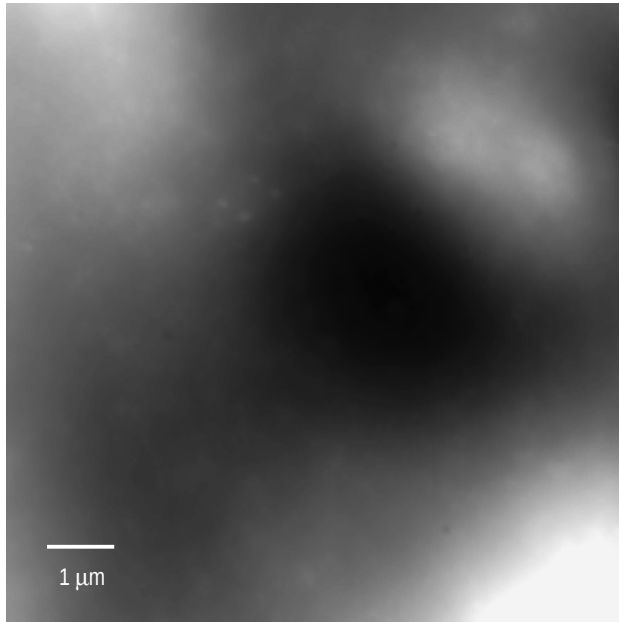


Fig.2-a Topographic image of Sample D in contact mode

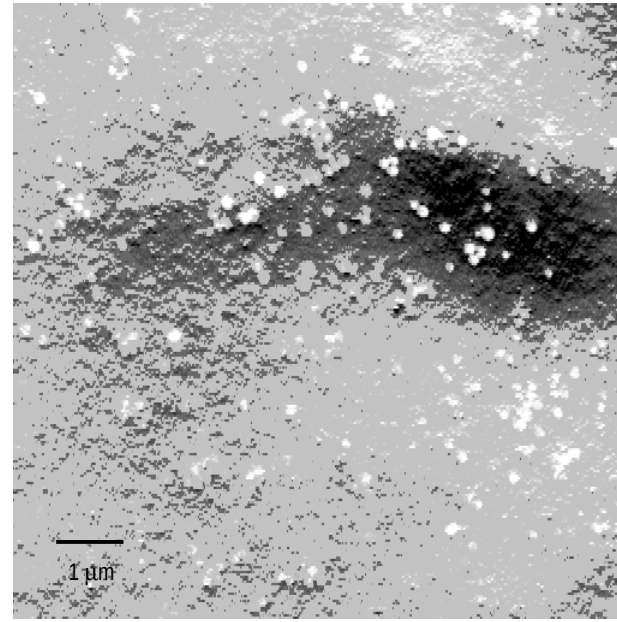


Fig.2-b Elastic modulus image of Sample D in contact mode

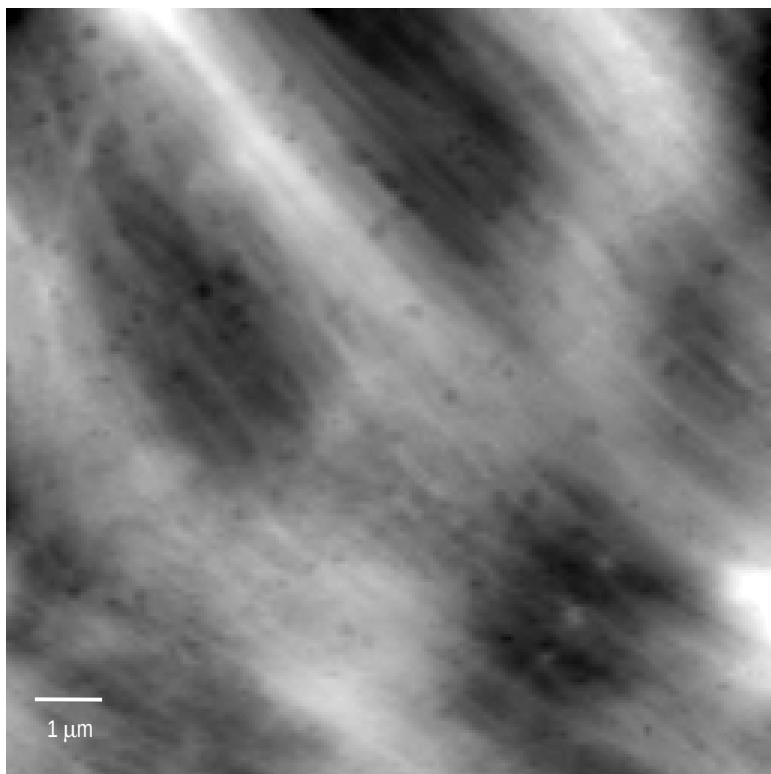


Fig.3-a Topographic image of Sample D in Tapping mode

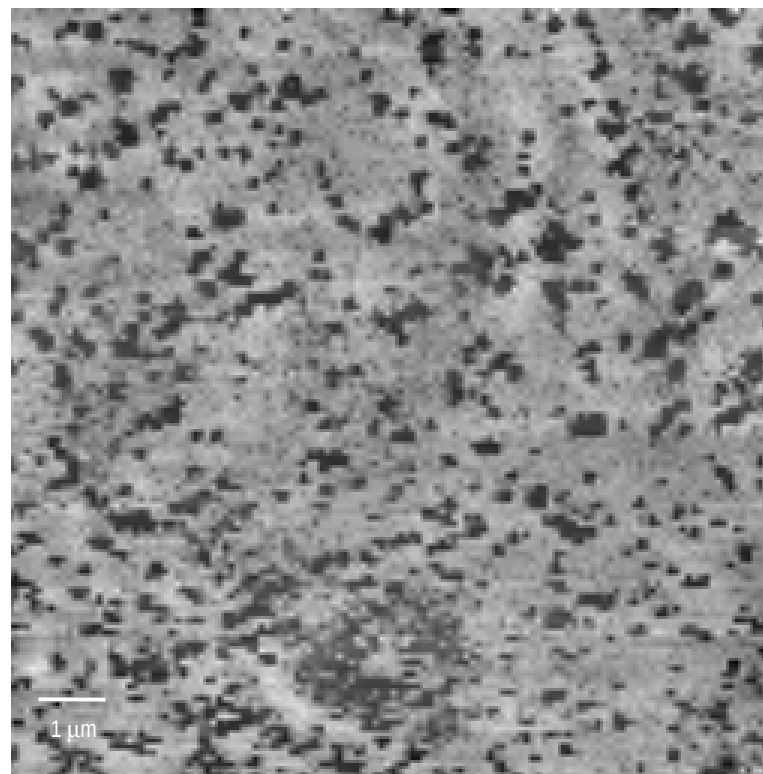


Fig.3-b Phase image of Sample D in tapping mode

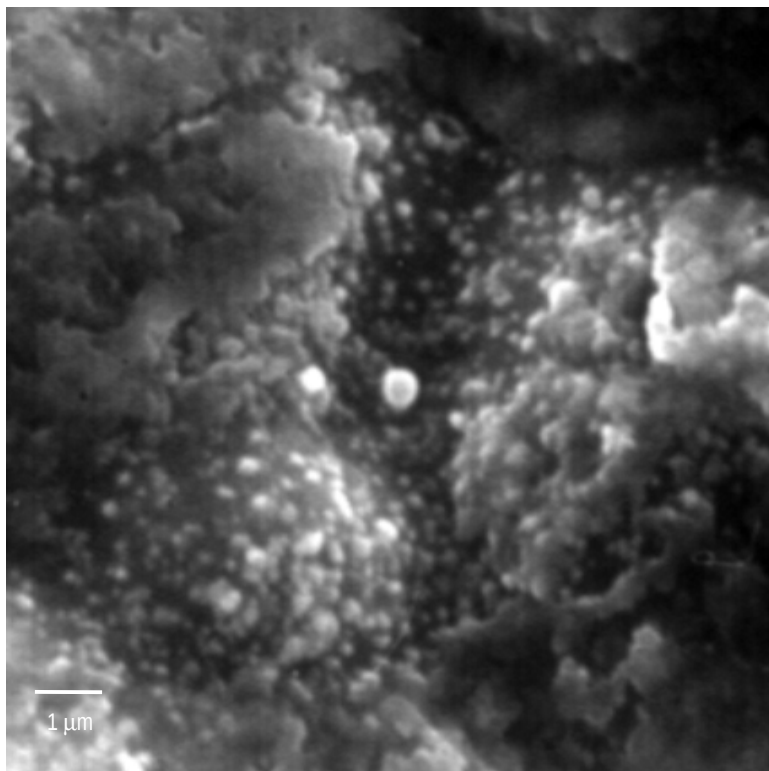


Fig.4-a SEM image of Sample A after Os addition.

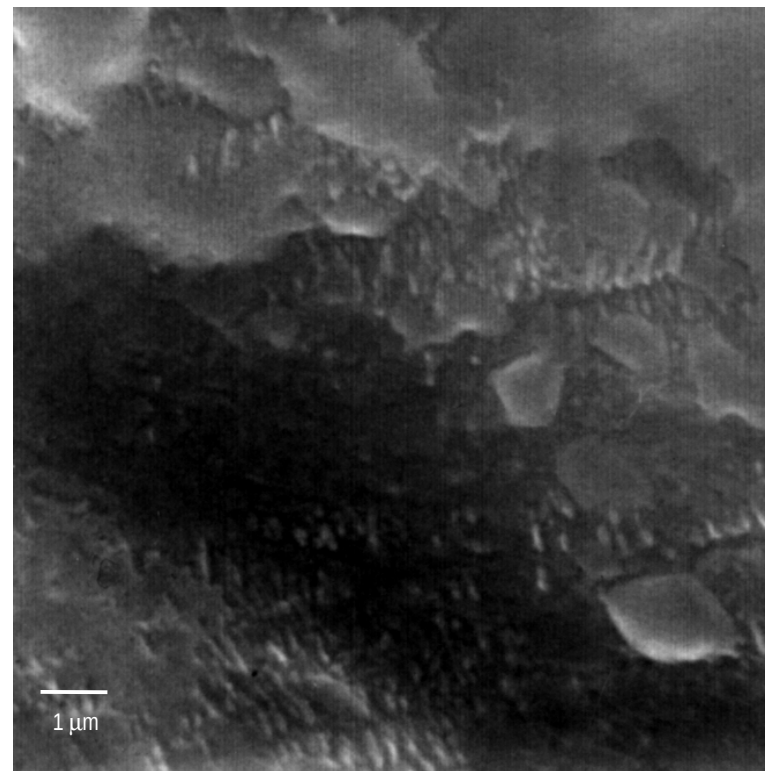


Fig.4-b SEM image of Sample A without Os addition.

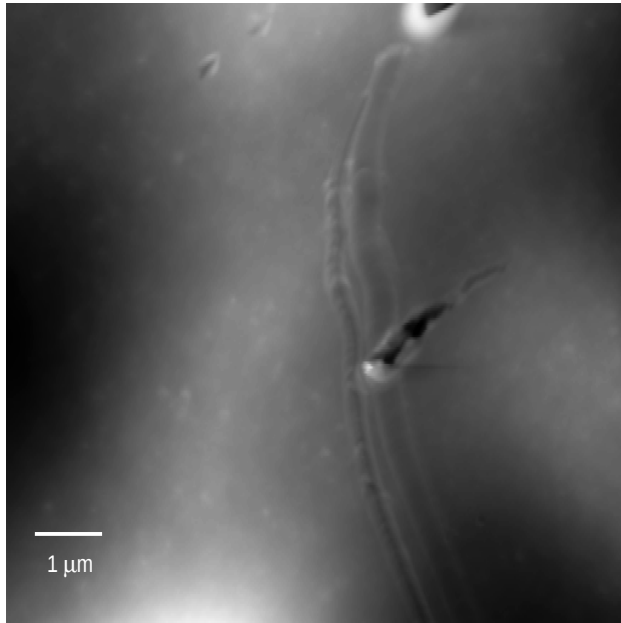


Fig.5-a Topographic image of Sample E in contact mode

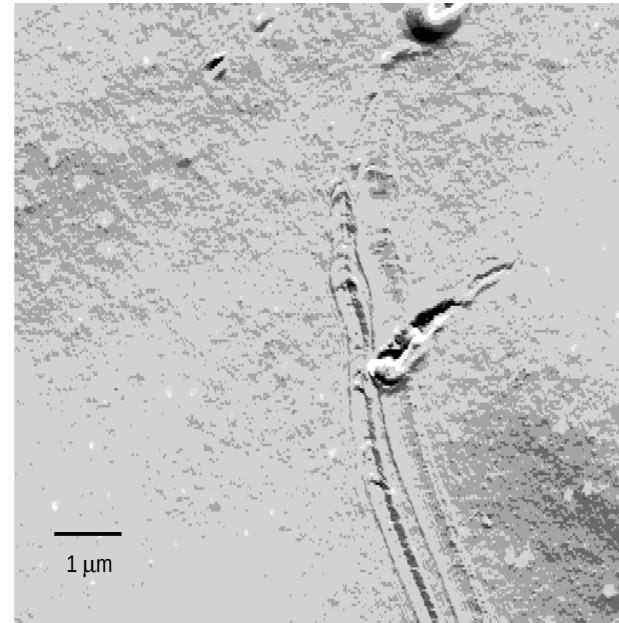


Fig.5-b Elastic modulus image of Sample E in contact mode

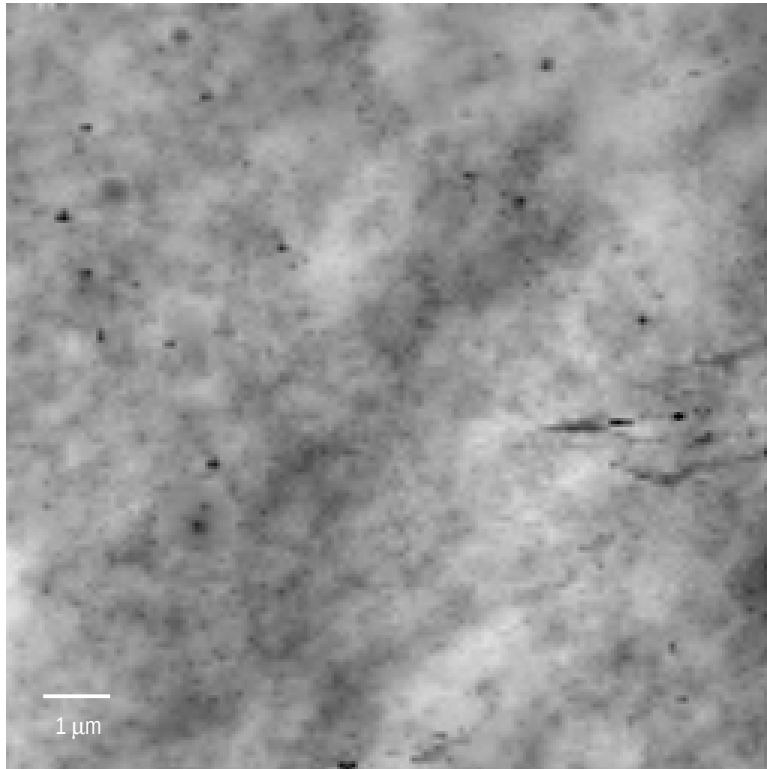


Fig.6-a Topographic image of Sample B in Tapping mode

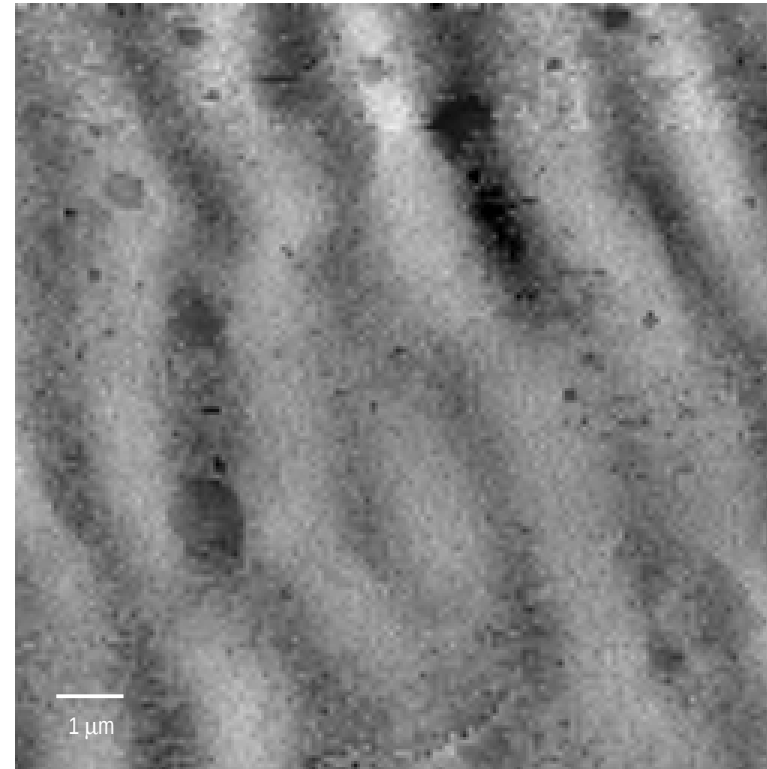


Fig.6-b Phase image of Sample B in tapping mode

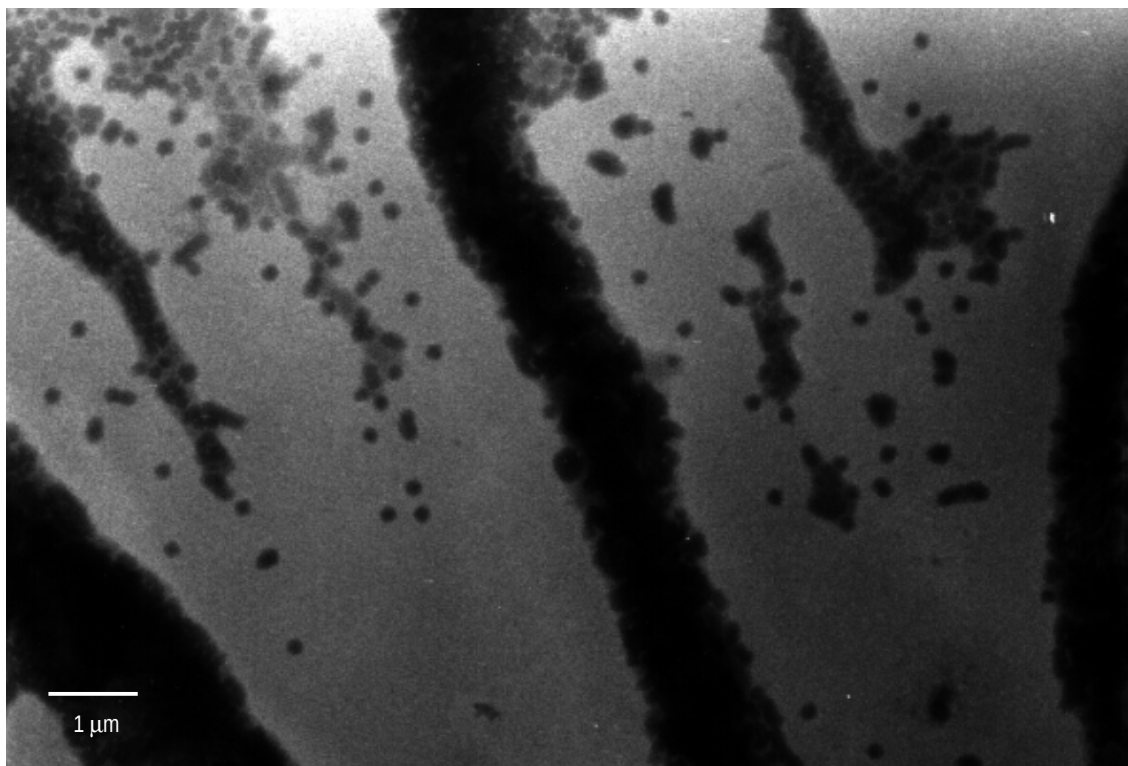


Fig. 7 Transmission electron micrograph of SB-latex/starch blend film dried at 120

