

透過型電子顕微鏡、 走査型電子顕微鏡による塗料、 塗膜中の粒子成分の観察

Observation of Particle Materials in Wet and Dry
Paints with Transmission Electron Microscope
and Scanning Electron Microscope



分析センター
第1部
林由紀子
Yukiko
Hayashi



分析センター
第1部
的場千歳
Chitose
Matoba



分析センター
第1部
矢部政実
Masami
Yabe

Summary

We have established specimen preparation techniques for successful observation of morphology with transmission electron microscope (TEM) and scanning electron microscope (SEM).

Utilizing the established techniques, the following results were obtained from the observation of the particle materials which greatly influence physical properties and performances of coatings.

- ① Negative staining methods enabled us to observe flocculation of emulsion particles. It was elucidated that rise of viscosity in mixing two kinds of emulsion was due to the flocculation of the emulsion particles.
- ② For soft films without any cross-linkage, fixing process with ruthenium tetra-oxide enabled us to prepare ultra thin sections even at the room temperature and to successfully observe the morphology. It was proved that when a coating made from two kinds of emulsion having different glass transition temperature was coated, continuous phase was formed by the emulsion with lower glass transition temperature.
- ③ A unique solvent etching technique was applied to paint section where immiscible particles were introduced to reinforce mechanical properties. The solvent etching removed the introduced immiscible particles, since the particles were much more easily dissolved into the solvent. After this treatment, image of micrometer-scaled phase separation was provided by SEM observation.

These techniques for observing distribution of particle materials are useful to understand the difference of the physical properties and morphology these were difficult to elucidate by the other analytical techniques.

要 旨

透過型電子顕微鏡 (transmission electron microscope, TEM)、走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope, SEM) による塗料および塗膜中の粒子成分の形態観察のための観察試料作成技術を確立した。この観察試料作成技術を適用し、塗膜物性や性能に大きく影響を及ぼす粒子成分の観察を行い、以下の結果を得た。

- ①ネガティブ染色法によりエマルジョン粒子の凝集状態の観察が可能となった。
本技術を用いて2種類のエマルジョンの混合で粘度が上昇する系においては、これら2種類のエマルジョン粒子の凝集構造形成によることが判った。
- ②四酸化ルテニウムによる化学固定処理により、未架橋の軟質塗膜の室温での超薄切片の作製が可能となり、塗膜構造が観察できた。本技術によりガラス転移点 (T_g) の異なるエマルジョンで造膜した塗膜は、T_gが低い方のエマルジョン粒子が融着して連続相を形成し、造膜していることが明らかになった。
- ③力学的物性を付与するため非相溶成分を添加した塗膜断面を、非相溶成分に対して溶解性を有する溶剤によりエッチングを行い、脱離させた。非相溶成分を脱離した塗膜断面をSEMで観察することにより、塗膜中のミクロンオーダーの相分離や分布が観察できた。

塗料、塗膜中の粒子成分の分散状態を観察することにより、他の分析手法では明確化が困難であった物性変化や塗膜性状の解析を可能とした。

1. 緒言

顕微鏡による形態観察は、画像で示すことにより一目で理解することができるため、塗料の開発、研究において重要な解析手法の一つとなっている。一概に顕微鏡と言っても光学顕微鏡、レーザー顕微鏡、透過型電子顕微鏡 (transmission electron microscope, TEM)、走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope, SEM)、走査プローブ顕微鏡 (scanning probe microscope, SPM) 等があり、それぞれ特徴を有しており、様々な適用が進められている。各種顕微鏡の特徴と観察領域を表1、図1に示す。中でもTEM及びSEMは、塗料の研究開発・研究において欠かせない装置になっており、近年増加している環境対応型塗料である水性塗料の開発において、TEMは成膜した塗膜の構造解析、顔料の分布状態の解析等に、またSEMは塗膜中の異物の観察や塗膜表面の観察等に有効な顕微鏡となっている。一例として水溶性樹脂、乳化重合型エマルジョン、疎水性樹脂、顔料で構成された水性塗料の焼付塗膜のTEM像を写真1に示す。この塗膜は水溶性樹脂で形成されている連続層、約100nmのエマルジョン粒子と疎水性樹脂からなる分散層を有した塗膜構造を形成していることがわかる。また、顔料は水溶性樹脂が形成した連続相に存在し、凝集を起さず均一に分布していることもわかる。このように、塗膜の微視的な構造の観察・解析の結果から得られる様々な情報から開発指針・設計において有効な手段となっている。水性塗料は例に示したように複雑な塗膜構造を形成することが多い。特にエマルジョンやディスパージョンといった粒子成分の分散状態が塗膜物性や性能に大きく影響するために、形態観察が更に重要となってきている。

しかし、TEM、SEMで明瞭な観察像を得るためには、観察目的に適した試料作製が非常に重要である。この試料作製手法はこれまでに様々な手法が確立されている¹⁾²⁾³⁾。超薄切片法による架橋塗膜の標準的なTEM用観察試料作製手順を図2に示す。TEMは光学顕微鏡と同様に透過像を観察する。光学顕微鏡が可視光線 (400~700nm) を利用するのに対し、TEM観察では波長が非常に短い電子線 (~0.0037nm 100kv) を利用する。従って電子線の透過

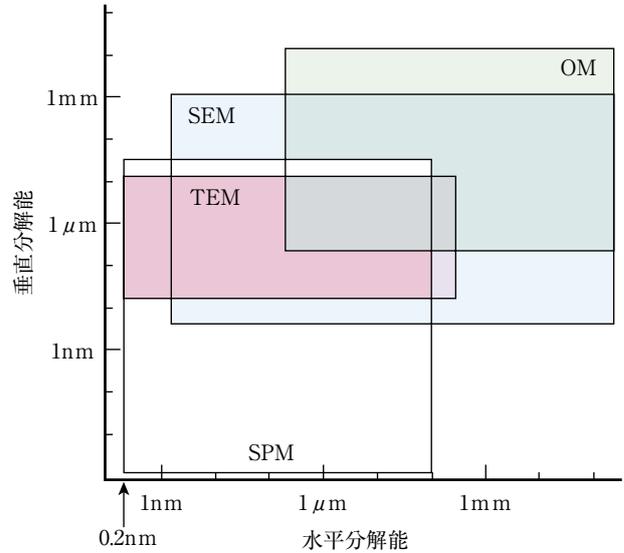


図1 各種顕微鏡の分解能比較

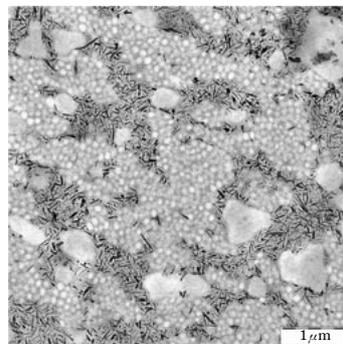


写真1 水性塗料焼付塗膜の断面TEM像

像を得るには、試料をごく薄い膜に切削する必要がある。通常観察で試料片の厚さを約100nm以下にする必要があり、より高分解能な観察には50nm以下の薄切が求められる。試料をエポキシ樹脂で包埋し、硬化した樹脂ブロックをウルトラマイクロームに取り付け、ガラスナイフを使用してトリミング、観察面の面出し加工を行う。その後、ダイヤモンドナイフにより100nm以下の超薄切片を作製し、銅やニッケル製の直径3mmの金網 (グリッド) に積載する。電子線は目には見えないため、試料を透過してきた電子を蛍光スクリーンに投影して可視化する。得られる観察像は白黒である。電子線は軽元素では透過性が良く、重元素では散乱するという散乱コントラストを利用して観察を行う。塗料、塗膜は材質のほとんどがC, H, O, N等の軽元

表1 各種顕微鏡の特徴

名称(略称)	対象試料	光源(入力)	観察像	前処理	色情報
光学顕微鏡 (OM)	液体/固体	可視光	透過像	不要**	有
レーザー顕微鏡 (LSM)	液体/固体	レーザー	表面/3次元像	不要	有
走査型電子顕微鏡 (SEM)	固体*	電子線	表面像	必要	無
透過型電子顕微鏡 (TEM)	固体*	電子線	透過像	必要	無
走査プローブ顕微鏡 (SPM)	液体/固体	力・磁気など	表面/3次元像	不要	無

* ; 固定化処理などにより液体試料も観察可能

** ; 前処理が必要な試料有り

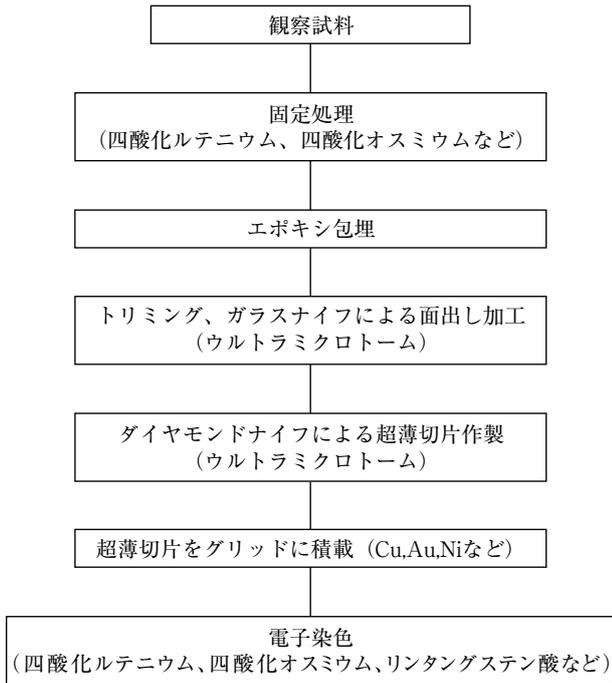


図2 超薄切片法によるTEM観察用試料作製手法

素で構成されているため、電子線の透過性が高く、十分な散乱コントラストを得ることが困難である。そこで必要に応じて特定の官能基に重金属を結合させ、散乱コントラストを高める処理(電子染色)を行う。

また、良好な観察結果を得るには試料作製をする際、観察試料を破損しないようにしなければならない。しかし、高機能を付与した塗膜開発に伴い、硬質/軟質あるいは有機/無機成分の複合材料等、観察試料が複雑な系で構成される場合が増加しており、観察試料作製時に切片を破損することが多い。そこで、この問題を解決するために確立してきた様々な観察試料作製手法を表2に示す。これらの手法の中から、試料と目的に合わせた観察試料作製手法の選択が必要である。本報告では確立した観察試料作成技術を応用して塗料、塗膜中の粒子成分の観察を中心としたTEM、SEMによる観察、解析結果について報告する。

2. 実験

2.1 使用した観察機器

透過型電子顕微鏡 (TEM) はCarl Zeiss社製LEO912AB (印加電圧 120 kv)、走査型電子顕微鏡 (SEM) は日本電子製JSM-5310LVを使用した。(写真2) また超薄切片作製には、Leica社製ULTLACUT UCTを使用した。



TEM (Carl Zeiss社製LEO912AB)



SEM (日本電子製JSM-5310LV)

写真2 透過型電子顕微鏡 (TEM)、走査型電子顕微鏡 (SEM)

2.2 エマルションとコロイダルディスページョンの混合液のTEM観察

2.2.1 試料

平均粒子径 100 nm の乳化重合により得られたアクリルエマルション (以下、エマルションと呼ぶ) と平均粒子径 20 nm の強制乳化型コロイダルディスページョン (以下、ディスページョンと呼ぶ) をそれぞれ単独、及び双方を混合比 50/50 で混合したものを試料とした。

2.2.2 ネガティブ染色法による観察試料作製手法

2% 低硝化ニトロセルロース (コロジオン) を水面に滴下し、水面上に展開したコロジオン薄膜を支持膜としてニッケル製の 400 メッシュグリッドに貼り付けた。蒸留水で希釈した試料をグリッド上に滴下し、さらに染色液を滴下した。(ネガティブ染色法) 染色液としては、3% 燐タンングステン酸水溶液を使用した。

表2 TEM、SEM観察用試料作製手法の例

	試料	観察試料作成手法	観察目的
液体	微粒子 (エマルションなど)	ネガティブ染色法	粒子径、凝集状態
	塗料	凍結技法	顔料、粒子成分の凝集状態
半固体 (含水)	含水塗膜 (水性塗料の乾燥過程)	化学固定法	モルフォロジー
		凍結技法	微細構造
固体	塗膜 (焼付)	超薄切片法	モルフォロジー
		FIB法 (集束イオンビーム加工法)	顔料、微粒子の分布
	粉体 (顔料)	溶剤エッチング法	塗膜中の未架橋成分の分布
		ふりかけ法	形状、表面状態
	FIB法	表面処理層等	

2.3 エマルションの造膜状態のTEM観察

2.3.1 試料

ガラス転移温度 (T_g) が異なるエマルションA (低 T_g タイプ) とエマルションB (高 T_g タイプ) を混合したものを試料とした。混合比はエマルションA/エマルションB=70/30、60/40、50/50とし、これらをガラス板に塗布し、常温乾燥させ、ガラス板から剥離した塗膜を試料とした。またエマルションAとエマルションBを区別するために、エマルションBには四酸化ルテニウムにより電子染色されやすいスチレンを有したものを使用した。

2.3.2 化学固定法による観察試料作製手法

塗膜の観察のためには塗膜をエポキシ樹脂で包埋することが必要であるが、塗膜が未架橋のため包埋時のエポキシ樹脂による膨潤が起こる。これを防ぐために四酸化ルテニウムで固定化処理をした後、エポキシ樹脂で包埋した。また、塗膜が軟らかく常温での薄切が困難であったため、面出し後に再度、四酸化ルテニウムで薄切面を固定した後、ダイヤモンドナイフ (DiATOME ultra45°) で厚さ約70nmの超薄切片を作製し、銅製の400メッシュグリッドに積載した。

2.4 塗膜中の隠蔽性赤顔料の分布状態のTEM観察

2.4.1 試料

顔料単独及び分散強度を変動させて作成した顔料の分散ペーストを塗料化し、焼付けた塗膜を試料とした。

2.4.2 ふりかけ法、超薄切片法による観察試料作製手法

顔料はエタノール中で超音波分散し、支持膜としてコロジオン膜を貼り付けた銅製の400メッシュグリッドに滴下した。

焼付け硬化塗膜はエポキシ樹脂で包埋し、ダイヤモンドナイフ (DiATOME ultra45°) で厚さ約70nmの超薄切片を作成し、銅製の400メッシュグリッドに積載した。

2.5 塗膜中の軟質粒子成分のSEM観察

2.5.1 試料

力学的物性の向上を目的に塗料のバインダー成分と非相溶性な軟質粒子成分を添加した水性塗料を焼付けて、塗膜としたものを試料とした。

2.5.2 溶剤エッチング法観察試料作成手法

塗膜をエポキシ樹脂で包埋後、耐水研磨紙により粗研磨、アルミナペーストによる仕上げ研磨を順次行い、観察する断面を出した。面出したブロックを軟質粒子成分に対して溶解性を有するヘキサンに室温下で60分浸漬した後、超音波洗浄により溶出成分を除去した。

3. 結果及び考察

3.1 エマルションとコロイダルディスページョンの混合液のTEM観察

エマルションとディスページョン単独、及び混合液のネガティブ像を写真3に示す。エマルションとディスページョンの混合液ではエマルション粒子にディスページョン粒子が吸着している観察像を得た。エマルション、ディスページョンそれぞれ単独、及び混合液のフローカーブ、粒度分布を図3に示す。単独の分散液と比較し、混合液では粘度が上昇し、メジ

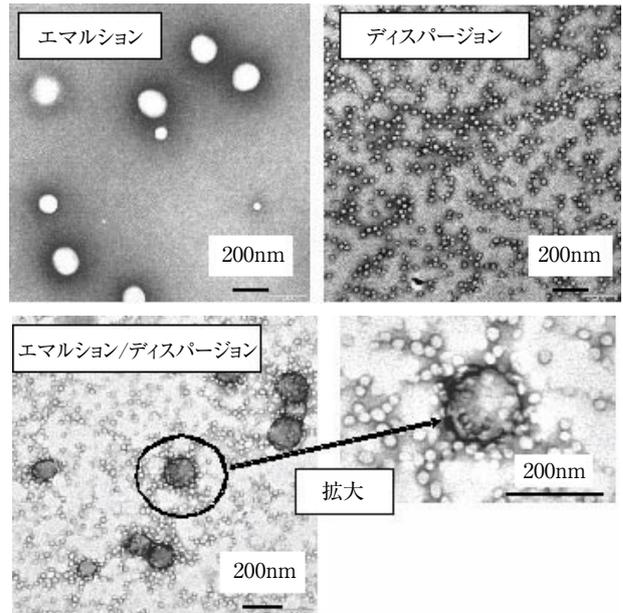


写真3 乳化重合型エマルション、強制乳化型コロイダルディスページョンのネガティブ像

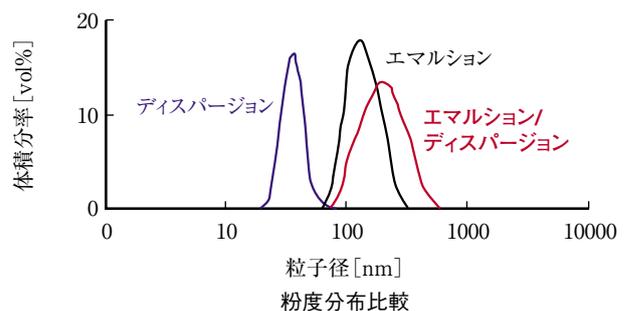
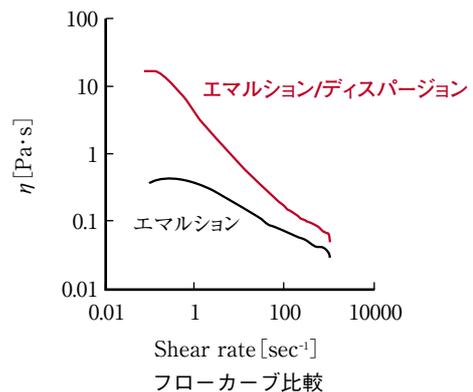


図3 フローカーブ、粒度分布比較

アン粒子径が増加した。以上の結果より粘度の上昇はそれぞれの粒子の分散状態によるものではなく、粒径の大きなエマルジョン粒子に粒径の小さなディスパージョン粒子が吸着し、構造を形成することで発現したものであることが判明した。

3.2 エマルジョン粒子の造膜状態のTEM観察

エマルジョンAとエマルジョンBの混合比を変えた乾燥塗膜の観察像を写真4に示す。黒い粒子像と白い連続相像の2つのドメインに分かれている。薄切前に四酸化ルテニウムで固定処理をしたが、固定と同時に電子染色処理もできる。エマルジョンB粒子は電子染色されやすいスチレンを有しているため、黒い粒子像がエマルジョンB、白い連続相像はエマルジョンAが融着して形成されたものと判断できる。造膜性は混合比が70/30 > 60/40 > 50/50の順で良好であり、良好なものは高Tgエマルジョン粒子を低Tgエマルジョン粒子が取り囲み、融着して、造膜していることがわかった。

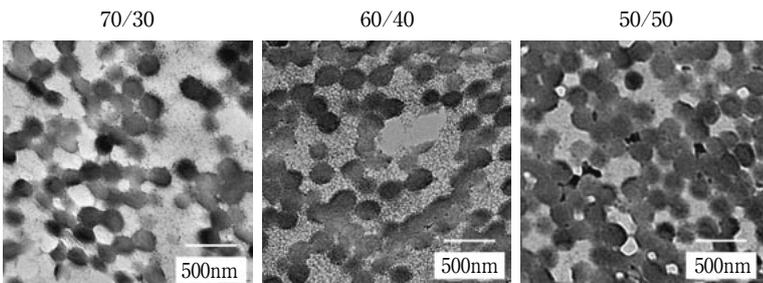


写真4 エマルジョン粒子の造膜状態
(エマルジョンA(低Tg)/エマルジョンB(高Tg))

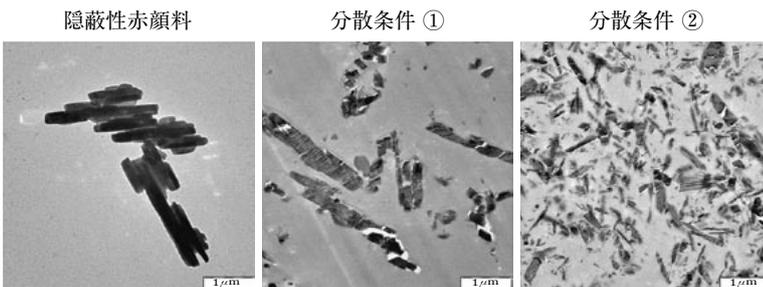


写真5 分散前の顔料及び塗膜中の顔料分布

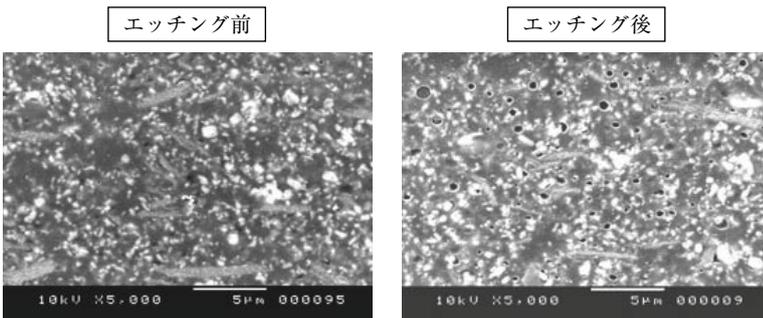


写真6 塗膜中の軟質粒子成分の分布

3.3 塗膜中の隠蔽性赤顔料の分布状態のTEM観察

顔料、及び分散条件を変動させた場合の乾燥塗膜の観察像を写真5に示す。分散前の顔料は長さ約1μm、幅約200nmの棒状結晶であった。分散条件①では顔料が1次粒子に近い状態で分散しており、適正な分散条件であったが、さらに分散を強めた分散条件②では顔料の1次粒子が破壊され、細かい状態で分布していることがわかった。本顔料では分散条件により色差が生じたが、これは過分散により顔料が1次粒子より小さく破壊されて表面が活性化し、凝集することが原因であることがわかった。

3.4 塗膜中の軟質粒子成分のSEM観察

ヘキサンによるエッチング前後の塗膜断面の観察結果を写真6に示す。エッチング後の写真にはエッチング前には存在しなかった空隙が観察された。これは、ヘキサンにより溶解した軟質粒子成分の脱離跡である。この写真からこの軟質粒子成分は塗膜の表層部に分布する傾向があることが明確になった。

4. 結 論

本検討により塗料、塗膜中の粒子成分の分散状態の観察から、他の分析手法では明確化が困難であった物性変化や塗膜性状の解析を可能とした。

観察用試料の作製手法には標準化や規定化された手順はなく、試料、目的に応じて様々な手法をいかに組み合わせる適用していくかが鍵となる。塗料が高機能化する中で観察像と、その他の物性や性能などを併せて総合的に判断することにより、塗料の開発に有用な情報が得られると考える。

参考文献

- 1) 朝倉健太郎・広畑泰久共編：電子顕微鏡研究者のためのウルトラマイクローム技法Q&A, アグネ承風社
- 2) 平野寛、宮澤七郎：よくわかる電子顕微鏡技術
- 3) 社団法人日本電子顕微鏡学会編：電顕入門ガイドブック