北海道教育大学学術リポジトリ
Hokkaido University of Education Repository
国立大学法人 北海道教育大学
HOKKAIDO UNIVERSITY OF EDUCATION

Polystyrene Film の電子顕微鏡観察

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2012-11-07 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 武田, 文司 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.32150/00000339

Polystyrene Film の電子顯微鏡観察

武　田　文　司
北海道学芸大学函館分校物理学教室

Bunji TAKEDA : Electron Microscopic Observation of Polystyrene Films.

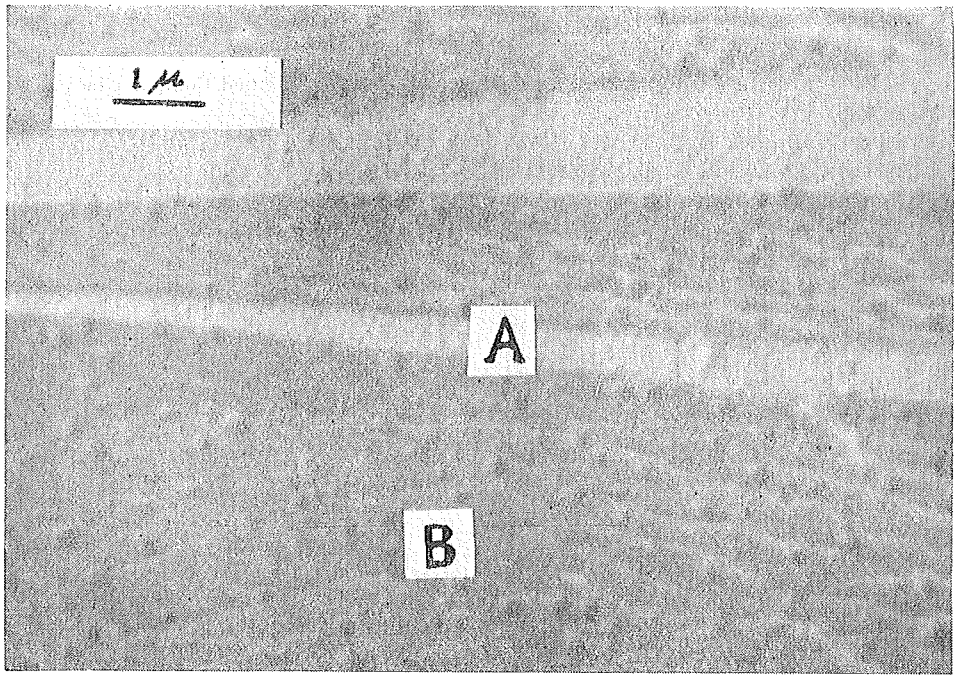
序

Polystyrene film の表面構造を電子顕微鏡を用いて観察中、film 上に Polystyrene particle が認められた。特異現象と言うべき試料であるので、ここに報告する。

試　　料

試料は、一般電子顕微鏡観察に於ける Celloidin film を使用せずに、電子顕微鏡用シートメッシユを充分洗滌し、直接に濃度 0.03*g/cc* の Polystyrene-Benzene 溶液（以後 P.S.—B. 溶液と記す）中に 1 時間放置してからデシケーター中で24*h*. 乾燥し、再度同一溶液中に 1 *m*. 入れてデシケーターに入れ、電子線照射迄 7 *day* 乾燥した。尚実験中には、外部よりの異物の投入及び飛来附着を特に留意した。

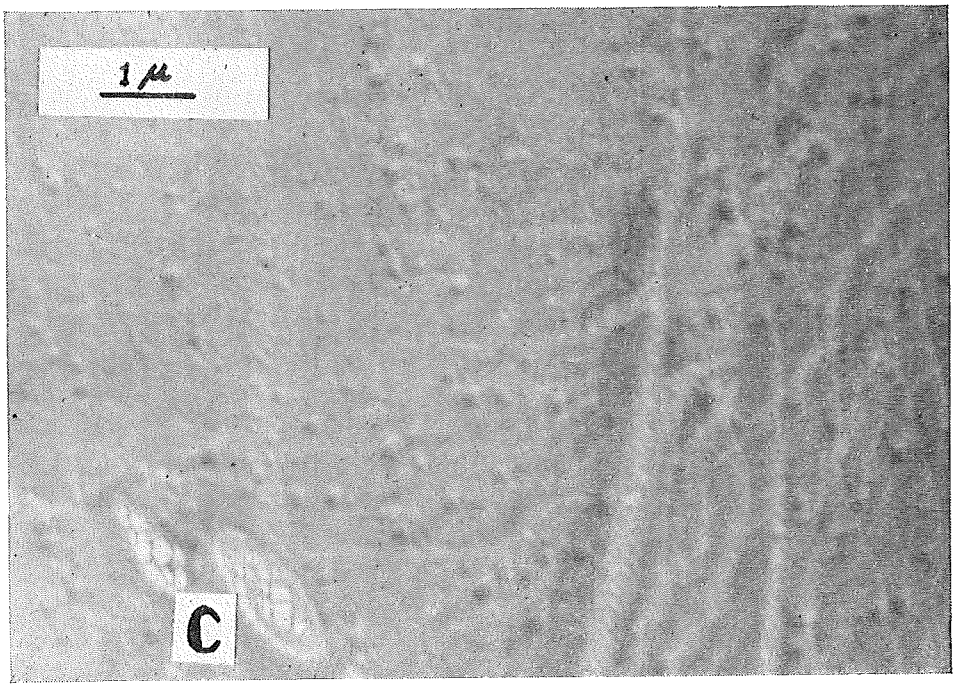
実　験　結　果



Phot. 1

試料にクロームシヤドーを施し、日立HU 9 型電子顕微鏡によつて観察したのが*phot.*1 及び 2 である。（シヤドー法を適用したのは、Polystyrene の電子線透過が良好でコントラストが不良と考たからであるが、其の後の筆者の実験では、500A 以下の薄膜ではコントラストは極めて良好で、Celloidin film より良い結果が得られる事が判明した[5]）。

シヤドーの計算より、表層の Polystyrene film の厚さは、8～12×10²Aである。*phot.*1 及び 2 に於いて、A は膜の側面（断面）シヤドーが認められ、亦下層膜上に少数分布されている粒子のシヤドーが同一方向である点から、電子線による焼切損ではなく、表面膜の乾燥収縮による亀裂と考えられる。B の *ripple* は、膜が約1000Aの厚さを有するため、Benzene 蒸発による固体膜えの移行速度が上面下面で異なり、収縮を起し生じたものであろう。C は膜中の Benzene気



Phot. 2

泡の痕跡である。膜上粒子の直径は、500より3500Aの範囲にわたり分布され、2000Aを最多数とする対称型の分布曲線をなす。粒子の膜上分布状態については、膜の厚い部分に多く見られ、且つ粒子型も大となる。

考　　察

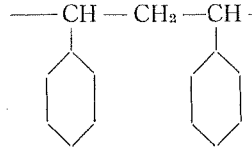
前述の試料調製及び得られた *phot.*1、2より、次の二点に関して考察をする。

I〕二層分離

Polystyrene film に関する従来の概念より、薄膜を更に P.S.—B. 溶液に入れて積層によつて膜を厚くする場合に、前の膜が新しい膜中の Benzene によつて膨潤を行い、二層間の区別がなくなると思われたのであるが、*phot.*1 及び2の A は分離の起る事を示しておる。従つて、物体に P.S.—B. 溶液で被膜処理を施してから溶液（非溶媒）に入れる場合剝離を起す[1]。然し、膜が極めて薄く500A以下では起らない。

Ⅲ 膜上粒子について

一般に Polystyrene 単分子の電子顕微鏡写真は多く報告されているが、其れ等はすべて Polystyrene latexes[2] であり、Polystyrene そのものの単分子と確認されたものは、未だ発表されてない。Polystyrene の分子式は $(C_8H_8)n$ で、構造式は



であつて、Benzene, Toluene, Carbon-tetrachloride は良溶媒である。Polystyrene の良溶媒溶液の粘性より、線状高分子であることが判明しておる。latexes は完全球形の分子形態を示しており、筆者の得た粒子（*phot.* 1 及び 2）を形態的に Polystyrene latexes と一応考えるのが妥当である。然し、そのものの単分子としての可能性もある。最近同一線状高分子物質である Polyvynyl alcohol の単分子と考えられる可能性のある球状体の電子顕微鏡写真が報告されている[3]。

Polystyrene latexes に関する WILLIAMS, BRADFORD 等による一連の研究[4] では、latexes の particle diameter は 800 から 11720A であり、容易に作り得るものは 1000 乃至 4000A である。diameter から見ると phot. の粒子は latexes と良い一致を示す。

次に外部より操作中入つたものではないかと言う疑点に関しては、Carbonblack 及び細菌が問題となる。Carbon black は diameter がはるかに大であつて、大きさが大体一様であり、*phot.* 上に見られる粒子の分布数、分布状態から否定される。細菌は Celloidin film の如く硝酸繊維素等を用いた場合に多く見られ、形態及び分布数より細菌と考えられない。尚同一条件で作製された一層のみの試料では、かゝる粒子の存在は認められなかつた。更に 500A 以下の薄膜（0.5%以下の溶液より作製）では[5]、Benzene 蒸発激しく乾燥も早く完全な無構造膜を形成し、粒子は見られなかつた。

Polystyrene latexes とすれば、成因が問題となるが、latexes は Benzene 中で作り得ず、Vinyl 化合物の乳化重合反応に於いては、水溶液中に乳化剤及び水溶性連鎖開始剤を必要とする[6]。

結論として、筆者は粒子が何であるか未だ解結断定していない。識者の御意見を賜わらば幸と存じます。

本実験にあたり、御指導下さつた北大井上直一教授、並びに電子顕微鏡操作に御援助をいただいた北大熊井基氏に深く感謝致します。

1) 筆者〝単分子膜による表面積測定法〟昭和29年物理学会年会発表（近公刊）
2)、4) I-Ming Feng ; J. App. Phys. 6, 820 (1951)
R. C. Backus, R. C. Williams ; J. App. Phys. 19, 1186 (1948)
21, 11 (1950)
20, 224 (1949)
E. B. Bradford ; J. App. Phys. 23, 609 (1952)
26, 864 (1955)
C. H. Geround ; J. App. Phys. 21, 183 (1950)
W. B. Dandliker ; Amer. Chem. Soc. 72, 5110 (1950)
3) 高分子学会編〝ポリビニールアルコール〟p. 204 (1956)
5) 筆者〝水面に於ける Polystyrene 超薄膜について〟（未発表）
6) P. J. Flory ; "Principles of Polymer Chemisiry" p. 194 (1953)