

2007年3月

X線マイクロ位相CTによるポリマーブレンドの相分離構造の観察と解析

物質系専攻 56137 樋口 直輝

指導教員 百生 敦 助教授

キーワード：X線、位相、トモグラフィ、ポリマーブレンド、相分離、相図

【背景と目的】

近年、X線の吸収ではなく、X線の位相シフトを計測する新しいX線撮像法の開発が多くなされており、それらはX線位相イメージングとよばれ注目を浴びている。X線位相イメージングは、吸収による手法に比べ炭素や水素などの軽元素からなる物体に対して約1000倍高い感度を得ることができる。X線位相イメージングに基づくX線マイクロ位相CT[1]も開発され、非破壊、無造影で生体組織の内部構造を観察することができ、その有用性も実証されている。また生体組織と同様に、軽元素からなる高分子系にもX線位相CTが有用であり、polystyrene (PS) と poly (methyl methacrylate) (PMMA)の混合系において、相分離構造が観察されることが示されている[2]。

従来のポリマーブレンドの3次元観察の手法では、明瞭なコントラストのついた画像を得るために、試料の特定の成分に対して重元素による化学修飾やエッチングなどの処理が必要であった。しかし、そのようなコントラスト増強のための処理は、ポリマーブレンドの構造や性質を変えてしまう恐れがある。X線マイクロ位相CTではそのようなコントラスト増強のための処理を行うことなく、そのままの構造を3次元実空間像として得ることができる。得られる3次元実空間像には様々な構造の情報が含まれており、そこから得られた構造解析の結果と理論とを比較することには非常に重要である。そこで本研究では、PS/PMMAブレンドの加熱処理時間の変化に対する相分離構造の変化を観察するとともにその構造解析を試みた。

さらに、X線マイクロ位相CTは数 mg/cm^3 という高い密度分解能を有することが実証されている。その優れた定量性を利用することにより相分離構造の各相の密度測定を行うことができ、さらに各相に含まれる各ポリマーの組成比を算出することが可能である。そして、異なる温度で相分離を進行させた試料を系統的に観察することで、相図を作成することができるのではないかと考えられる。これはポリマーブレンドの相図に対する新しい切り口であり、X線マイクロ位相CTの高分子の測定法としての新たな可能性を示唆している。そこで本研究では、PS/PMMAブレンド系を相図作成の対象として選択し、200~300の範囲での相図の作成を試みた。

【実験方法】

PS/PMMAブレンド試料の作製に用いたPSの重量平均分子量(M_w)および分散係数(M_w/M_n)は76,500および1.04であり、PMMAの M_w および M_w/M_n は33,200および1.08である。両者を体積比50/50で共溶媒であるベンゼンに溶解させ5wt%溶液とし、凍結乾燥法によりPS/PMMA混合粉末を得た。それを直径2.5mm、高さ5mmの穴の開いた銅製の金型に詰め、ホットプレス機により加熱処理を行い、相分離を進行させた。その後試料を液体窒素により急冷することにより相分離構造を固定化した。相分離構造の時間変化の観察には、180で3, 5, 7.5, 10, 15時間加熱処理を行った試料を作製した。また相図作成用の試料として、220~300の各温度で加熱処理を行い相分離を十分に進行させたものを作製した。

X線マイクロ位相CTはSPring-8のBL20XUにおいて行った。その実験配置を図1に示す。アンジュレーター光源からのX線をモノクロメーターにより単色化し、 0.7\AA のX線をX線結晶干渉計に導いた。X線画像検出器には、蛍光体とレンズ、CCDカメラからなるビームモニターを用いた。実効的な画素サイズは 3.14 および $4.34\mu\text{m}$ であった。試料は 0.45° ずつ回転し、4枚の干渉像から位相シフト分布像を得る操作を、400回繰り返して行った。

なお試料はアクリルセルに入れた水中において測定を行った。これにより、得られる CT 再構成画像は水との屈折率差の分布となる。

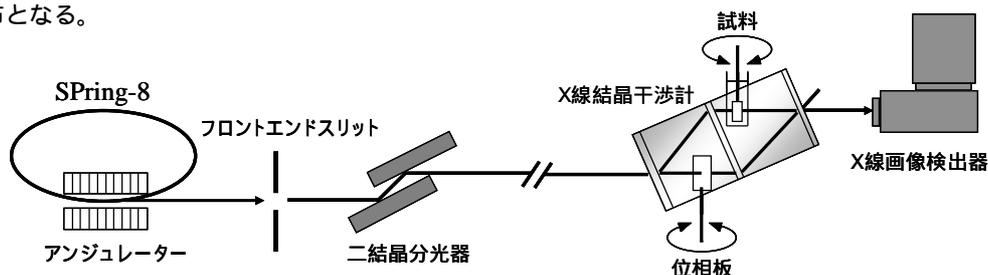


図 1 X 線マイクロ位相 CT の実験配置

【結果と考察】

X 線マイクロ CT により得られた PS/PMMA ブレンド試料の 3 次元画像を図 2 に示す。図 2 は 180 における相分離構造の時間変化を示している。加熱処理時間の増加とともに相分離構造が粗大化している様子が明瞭に観察された。水との屈折率差の値から試料内部の黒い領域は、主成分が PS である PS-rich 相、白い領域は主成分が PMMA である PMMA-rich 相であると判断できた。画像の空間分解能は、試料とその周りの水との界面のプロファイルから約 10 μm と評価され、密度分解能は水だけの領域の標準偏差から 3.5mg/cm³ であると評価された。以上のように試料にコントラスト増強の処理を施さずに、PS/PMMA ブレンドの 180 における相分離構造の時間変化の様子を観察することができた。

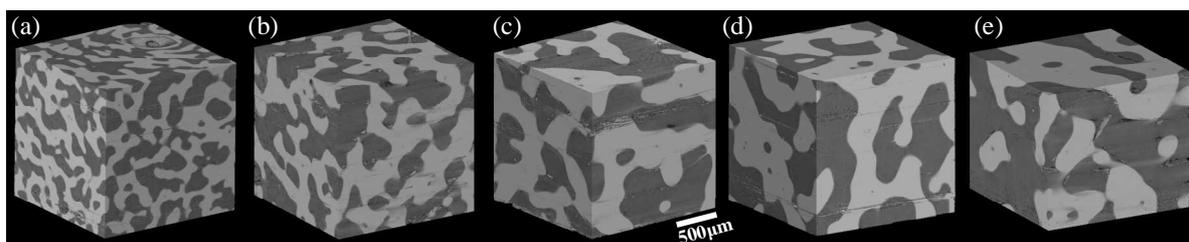


図 2. PS/PMMA ブレンド試料の 180 における相分離構造の時間変化の様子。(a)3 時間、(b)5 時間、(c)7.5 時間、(d)10 時間、(e)15 時間

続いて得られた各画像において構造解析を行いその結果得られた界面積 S と構造の特性長 l_c を表 1 に示す。加熱処理時間の増加と共に界面積が減少していることが確認できるが、加熱処理時間が 7.5 時間と 10 時間ではほとんど変化が

表 1 各加熱処理時間における界面積と構造の特性長

加熱処理時間 (h)	界面積 S (μm^{-1})	構造の特性長 l_c (μm)	$S \cdot l_c$
3	0.0090	213.44	1.9
5	0.0067	306.57	2.1
7.5	0.0043	467.31	2.0
10	0.0044	468.73	2.1
15	0.0034	573.44	1.9

なかった。同様に、加熱処理時間の増加と共に構造の特性長は増加しているが、7.5 時間と 10 時間ではほとんど変化がなかった。ポリマーブレンドの相分離の後期段階における光散乱測定の結果[3]から、界面積 S の時間依存性は、べき乗則 $S \sim t^{-1}$ に従うことがわかっている。表 1 の結果を、時間と界面積の両 log プロットで表すと図 3 のようになった。図中には傾き -1 の直線も示している。加熱処理時間が 3 ~ 7.5 時間においては、べき乗則に従って界面積が減少している傾向が見られる。しかし 10 時間、15 時間のサンプルは傾き -1 の直線から大きく外れていた。これらの試料に関しては、相分離構造に対する相分離空間(銅製の金型に空いている直径 2.5mm、高さ 5mm の円柱状の空間)が小さいため、構造の粗大化が阻害されているためだと考えられる。続いて特性長と加熱処理時間との関係を図 4 に示す。加熱処理時間が 7.5 時間までの範囲において、構造の特性長は時間に比例して大きく

なっていることが確認できた。しかし加熱処理時間が 10 時間、15 時間の構造の特性長は、近似直線から大きく外れていた。この原因は界面積の結果から予想された要因と同様であると考えられる。また、界面積と構造の特性長の間には $l_c \sim S^{-1}$ の関係があることが光散乱の結果からわかっている。表 1 に示した $S \cdot l_c$ の値はいずれの試料においても約 2.0 となっていることから、X 線マイクロ位相 CT により得られた 3 次元画像は、光散乱の結果と実空間において実証するものである。

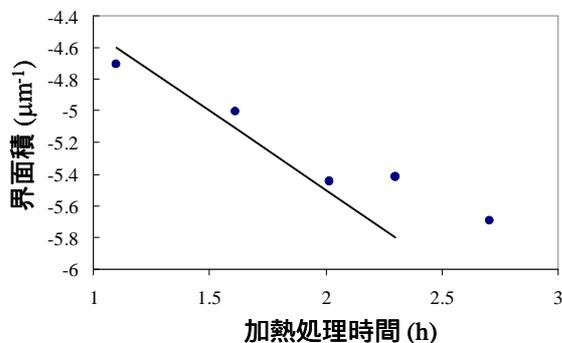


図 3 PS/PMMA ブレンドの加熱処理時間と界面積との関係

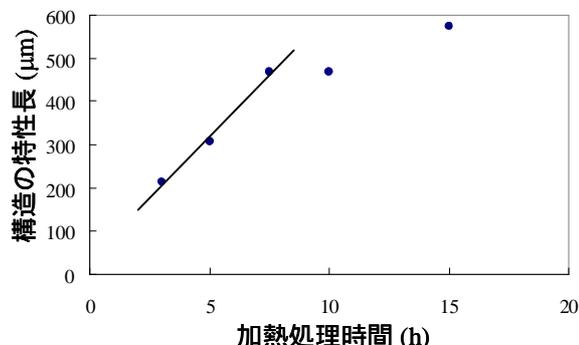


図 4 PS/PMMA ブレンドの加熱処理時間と構造の特性長との関係

続いて PS/PMMA ブレンドの相図作成の結果について示す。220~300 の温度範囲における CT 再生画像の、PS-rich 相および PMMA-rich 相から 30X30 画素抜き出して、水との屈折率差の平均値と標準偏差を計算し、その結果から各 rich 相における PS、PMMA の組成比を算出した。得られた実験値と理論式から求められる相図とのフィッティングを行うことで図 5 に示される相図を作成した。実験値は相図の端の変化の小さい部分しか得ることができなかったが、描かれた相図の全体像を理論値から描くことができた。

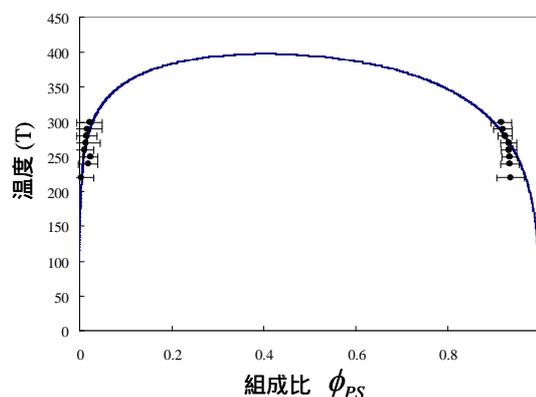


図 5 X 線マイクロ位相 CT から求められた PS/PMMA ブレンド系の相図

【結論】

X 線マイクロ位相 CT により、PS/PMMA ブレンドの 180 における相分離構造の時間変化を観察した結果、加熱処理時間の経過とともに相分離構造が粗大化している様子が確認でき、画像解析により界面積と構造の特性長を求めた。得られた界面積と構造の特性長は理論通り反比例の関係にあった。また 220~300 の温度範囲で相分離を進行させた PS/PMMA ブレンドの密度測定を行うことで相図を描くことができた。このように、X 線マイクロ位相 CT は、コントラスト増強の処理を施さずに、直接ポリマーブレンドの相分離構造を観察でき、さらに定量的な密度測定ができることから、新たな測定技術としての用途が期待できる。

【参考文献】

- [1] A. Momose, *Nucl. Instrum. & Methods. A*, **352**, 622 (1995)
- [2] A. Momose, A. Fujii, H. Jinnai, Y. Nishikawa, and H. Kadowaki, *Macromolecules*, **38**, 7197 (2005)
- [3] M. Takenaka and T. Hashimoto, *J. Chem. Phys.*, **96**, 6177 (1992)