

東京大学 大学院新領域創成科学研究科  
基盤科学研究系 物質系専攻

平成18年度  
修士論文

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

2007年1月30日提出

指導教員：百生 敦 助教授



56137：樋口 直輝

# 目次

<b>第1章</b>	<b>はじめに</b>	<b>1</b>
1.1	本研究の背景	1
1.2	本研究の目的	2
1.3	本論文の構成	2
<b>第2章</b>	<b>X線位相イメージング</b>	<b>3</b>
2.1	X線位相イメージングの利点	3
2.2	X線位相イメージングの手法	5
2.2.1	Bonse-Hart型干渉計による手法	6
2.2.2	伝播ベースによる手法	7
2.2.3	アナライザ結晶を用いた手法 (DEI)	7
2.2.4	X線タルボ干渉計を用いた手法	8
2.3	Bonse-Hart型干渉計を用いたX線位相CT	9
2.3.1	位相シフトの計測	9
2.3.2	X線位相CTの原理	12
<b>第3章</b>	<b>ポリマーブレンド</b>	<b>15</b>
3.1	Flory-Hugginsの理論	15
3.2	ポリマーブレンドの相分離機構	19
3.3	ポリマーブレンドの相図	21
3.3.1	相図の種類	21
3.3.2	相図の熱力学	21
<b>第4章</b>	<b>ポリマーブレンドの3次元イメージング</b>	<b>25</b>
4.1	ポリマーブレンドの3次元イメージング手法	25
4.1.1	共焦点レーザースキャン顕微鏡	25
4.1.2	3次元電子顕微鏡	27
4.1.3	3次元NMR顕微鏡	28
4.1.4	X線CT	28
4.2	各3次元イメージング手法の比較	29

<b>第5章 実験と結果</b>	<b>30</b>
5.1 実験の概要	30
5.2 ポリマーブレンド試料の作製	31
5.2.1 使用したポリマー	31
5.2.2 PS/PMMA ブレンド試料の作製	32
5.3 実験の光学系	36
5.3.1 実験ステーション	36
5.3.2 X線干渉計	37
5.3.3 実験配置	37
5.4 結果	39
5.4.1 pureなPSおよびpureなPMMAの観察	39
5.4.2 PS/PMMA ブレンドの相分離構造の観察	40
5.4.3 PS/PMMA ブレンドの相図作成用試料の観察	46
5.4.4 PS/PMMA ブレンド系の相図の作成	50
<b>第6章 結果の解析と考察</b>	<b>54</b>
6.1 PS/PMMA ブレンドの界面積	54
6.1.1 3×3メディアンフィルタ処理	54
6.1.2 ラベリング処理	57
6.1.3 界面積の計算	57
6.2 PS/PMMA ブレンドの相分離構造の特性長	60
6.2.1 界面積と構造の特性長との関係	62
6.3 相図の解析	64
6.4 今後に向けた予備的な実験	65
6.4.1 PS/PMMA/PB ブレンドの相分離構造の観察	66
6.4.2 X線タルボ干渉計を用いたPS/PMMA ブレンドの観察	68
<b>第7章 まとめと今後の展望</b>	<b>70</b>
7.1 まとめ	70
7.2 今後の展望	70
<b>参考文献</b>	<b>71</b>
<b>謝辞</b>	<b>74</b>

# 第1章 はじめに

## 1.1 本研究の背景

現在実用化されている高分子材料の多くが、ポリマーブレンドやブロック共重合体などの複合化された多成分系ポリマーとなっている。これは、複合化により新しい特性が生みだされる可能性があること、多様化するニーズへの材料設計の自由度が大きいこと、ブレンドの多様性があること、新規なポリマーを産み出すよりも時間やコストがかからないこと、などの利点があるからである。こうした背景により、高分子材料の複合化は急速に発展してきている。そして、開発された新材料の3次元構造の観察が材料の評価において非常に重要なこととなっている。3次元イメージングから得られる3次元実空間像には様々な構造の情報が含まれており、例えばそれはポリマーブレンドの相分離構造の界面積やその曲率であったり、共連結構造の3次元的な枝分かれの数など、これらは2次元のイメージングでは得ることの出来ない情報である。従来のポリマーブレンドの3次元イメージングの手法としては、共焦点レーザースキャン顕微鏡 [1]、3次元電子顕微鏡 [2]、3次元NMR顕微鏡 [3]、X線CT [4] などが報告されている。これらの手法はいずれにおいてもポリマーブレンドの相分離構造を直接観察することはできず、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り、本来ならば望ましくない。近年、位相シフト量をX線干渉計を用いて計測するX線位相イメージングに、CT再構成法を組み合わせることにより試料の屈折率分布に対応する三次元画像を取得するX線マイクロ位相CT [5] が、ポリマーブレンドの相分離構造の3次元観察手法として適用され、コントラスト増強の処理を施さずに直接内部構造を観察できたという報告がなされた [6, 7]。さらにX線マイクロ位相CTは数  $\text{mg}/\text{cm}^3$  という優れた密度分解能を有するので、各分離相の組成の評価を定量的に行うことができるという長所がある。このようにX線マイクロ位相CTは、高分子系への様々な応用が期待されている。

## 1.2 本研究の目的

本研究は、X線マイクロ位相CTにより polystyrene(PS) と poly(methylmethacrylate) (PMMA) の混合系の相分離構造の観察を行い、さらに構造解析によって得られる情報を評価する。また各分離相の定量的な組成の評価を行うことで相図の作成を試みる。

## 1.3 本論文の構成

本論文の各章の構成とその概要を以下に示す。

### 第2章

X線位相イメージングの利点と、その代表的な手法についての説明を行い、本研究で用いた Bonse-Hart 型干渉計による X線マイクロ位相CTの原理を説明する。

### 第3章

ポリマーブレンドの混合特性を扱うための基礎的な理論を紹介するとともに、実験の解析を行う上で必要となるポリマーブレンドの相分離機構や相図の熱力学について示す。

### 第4章

ポリマーブレンドの3次元イメージングの意義を述べ、現在報告されているそれらの手法について紹介する。

### 第5章

試料作製方法および実験の光学系について説明し、X線マイクロ位相CTにより得られた観察結果、および作成した相図を示す。

### 第6章

X線マイクロ位相CTにより得られた画像について構造解析を行った結果を示し、理論との比較を行う。さらに得られた相図についての考察を述べる。

### 第7章

本論文のまとめと、今後の展望について述べる。

## 第2章 X線位相イメージング

1895年にレントゲンにより発見されたX線は、その優れた透過力、直進性、物質との相互作用から、物質科学などの学術的な分野から、医療分野、工業分野などまで幅広く用いられている。たとえば、馴染み深いレントゲン写真は、骨や肺の病変を描き出す画像診断法として現在も積極的に利用されている。物質にX線を照射すると、物質との相互作用により吸収と位相シフトが起こる。レントゲン写真のようなX線の一般的なイメージング手法は、この物質による吸収の差を利用して画像を得るものである。しかし生体軟組織や血管などの軽元素からなる部位においては、物質による吸収が小さいために、十分なコントラストを得ることができず、造影剤などを利用しなければ観察することができない。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 [8]。X線の位相シフトの量は吸収に比べ非常に大きいため、位相シフトを利用すれば吸収によるものに比べ高感度の撮影が行えることを意味する。X線の吸収は物質を透過したX線の強度分布から直接得られるが、位相シフトは強度分布から直接得ることができず、光学系を工夫することで、得られたX線の強度分布から位相シフトを求める必要がある。現在に至るまで、位相情報をコントラストに変換するための方法がいくつか考案されている [5, 9, 10, 11]。本章ではX線位相イメージングの利点について記述するとともに、現在報告されているいくつかのX線位相イメージング手法について紹介する。

### 2.1 X線位相イメージングの利点

X線領域における複素屈折率  $n$  は、

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (2.1)$$

と表される。ここで屈折率の虚数部  $\beta$  はX線の振幅の減衰、すなわち物質による吸収を表し、線吸収係数  $\mu$  を用いて以下のように表される。

$$\beta = \frac{\lambda}{4\pi} \mu \quad (2.2)$$

ここで $\lambda$ はX線の波長である。一方で屈折率の実数部 $1 - \delta$ はX線の屈折、すなわち位相シフトを表す項である。ここで、 $\beta$ と $\delta$ を原子レベルで表記すると、

$$\mu = \sum_k N_k \mu_k^a \quad (2.3)$$

$$\begin{aligned} \delta &= \frac{r_e \lambda^2}{2\pi} \sum_k N_k (Z_k + f_k^r) \\ &= \frac{\lambda}{2\pi} \sum_k N_k p_k \end{aligned} \quad (2.4)$$

となり、ここで $N_k$ は元素 $k$ の単位体積あたりの個数、 $\mu_k^a$ は原子吸収係数（吸収の相互作用断面積）、 $r_e$ は古典電子半径、 $Z_k$ は原子番号、 $f_k^r$ は原子散乱因子の異常分散項の実数部、 $p_k$ は位相シフトの相互作用断面積である。

X線が物質に入射し、透過した際の強度透過率の2次元分布を $T(x, y)$ とすると、その対数 $\log T(x, y)$ は物質の3次元吸収係数の投影と等しい。ここでX線の進行方向を $z$ 軸にとるとき、

$$\begin{aligned} \log T(x, y) &= - \int \mu(x, y, z) dz \\ &= - \int \sum_k N_k \mu_k^a dz \end{aligned} \quad (2.5)$$

が得られる。吸収イメージングではこの $\log T$ がコントラストを与える。

一方でX線が物質に入射し、透過した際の位相シフトの2次元分布 $\Phi(x, y)$ はX線の進行方向に沿った $\delta$ の投影で表される。

$$\begin{aligned} \Phi(x, y) &= -\frac{2\pi}{\lambda} \int \delta(x, y, z) dz \\ &= - \int \sum_k N_k p_k dz \end{aligned} \quad (2.6)$$

位相イメージングは、この $\Phi$ をコントラストに変換することで画像化する手法である。式(2.5)と式(2.6)において、物質の組成や密度による寄与は同じであるので、 $\log T$ と $\Phi$ の大きさの違いは $\mu_k^a$ と $p_k$ の違いに帰着される。図2.1に、波長 $1.5\text{\AA}$ 、 $1.0\text{\AA}$ 、 $0.7\text{\AA}$ 、 $0.3\text{\AA}$ のX線に対して $\mu_k^a$ と $p_k$ を原子番号に対してプロットしたものを示す。なお $\mu_k^a$ と、 $f_k^r$ は文献値[12, 13]を用いた。

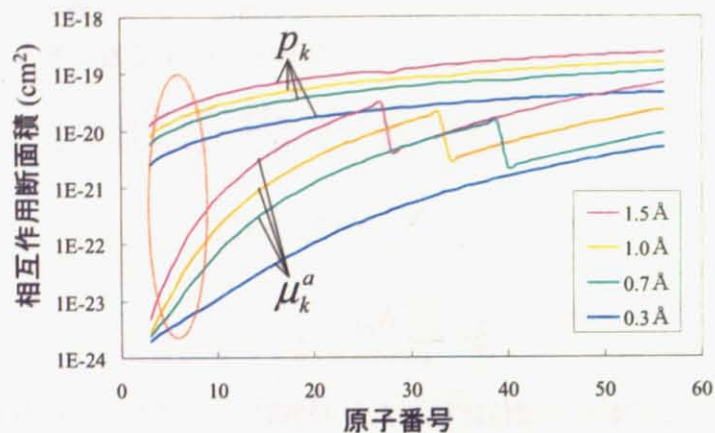


図 2.1: X線の位相シフトと吸収の相互作用断面積

図 2.1 から、図中の全ての元素において、 $\mu_k^a$  よりも  $p_k$  の方が大きくなっていることがわかる。特に図中で赤い点線で囲った軽元素領域に関しては、 $\mu_k^a$  よりも  $p_k$  の方が約 1000 倍大きな値となっている。したがって、軽元素から構成される生体軟組織やポリマーブレンドにおいては、 $\log T$  よりも  $\Phi$  の方が約 1000 倍大きく、位相シフト  $\Phi$  をコントラストに変換することにより、吸収によるイメージングよりもはるかに高感度のイメージングを行うことができる。

## 2.2 X線位相イメージングの手法

X線位相イメージングは、物質による位相シフト  $\Phi(x, y)$  を計測することにより画像化する。現在までに位相シフトを計測するための方法がいくつか考案されている。以下の節では、報告されているいくつかのX線位相イメージングの手法について紹介する。



### 2.2.1 Bonse-Hart 型干渉計による手法

Bonse-Hart 型干渉計 [14] は X 線領域最初の干渉計であり、その光学系を図 2.2 に示す。図 2.2 の X 線干渉計は、シリコン単結晶のインゴットから一体で削りだされており、3 枚の結晶板が等間隔に並んだ形状となっている。結晶板表面に垂直な格子面に対してブラッグ条件を満たすように X 線が入射すると、結晶板の裏面から回折により 2 本の X 線が分かれて出てくる。同様に 2 枚目の結晶板においても回折が起き、3 枚目の結晶板の位置で内側の 2 本の X 線が重なり合い干渉する。一方のビームパスに試料を挿入することで、試料による位相シフトを反映した干渉縞として強度分布を得ることができる。この手法では、試料による位相シフト量  $\Phi$  に対して  $\cos\Phi$  の形でコントラストを得ることができる。試料の無い方のビームパスに位相板を挿入することで人為的に位相変化を与え、それによる強度変化を解析することによって定量的に  $\Phi$  を計測することが可能である [5]。

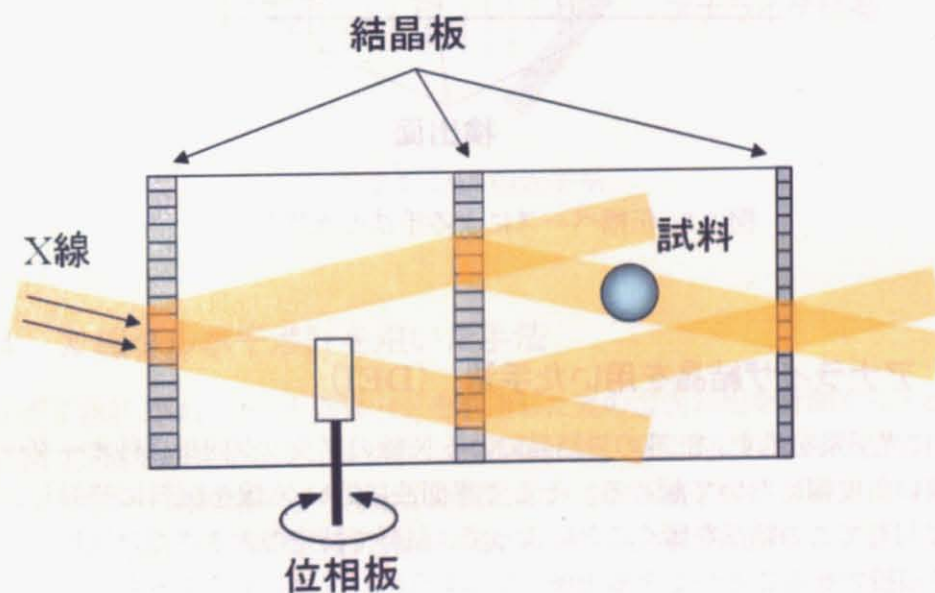


図 2.2: Bonse-Hart 型干渉計とその光学系

### 2.2.2 伝播ベースによる手法

図 2.3 に光学系を示す。X 線が試料を透過すると位相シフトが発生して波面が曲がる。X 線がある程度空間的干渉性を有していれば、試料と観測面をある程度離すことによってこの屈折された X 線が屈折されていない X 線と重なり干渉縞を生ずる [9, 15]。この手法では、高い空間分解能を持つ検出器によってフレネル回折縞を解像し、試料と検出器の間隔を変えて撮影された複数の画像を解析することによって定量的に位相シフト量を求めることが可能である [16]。

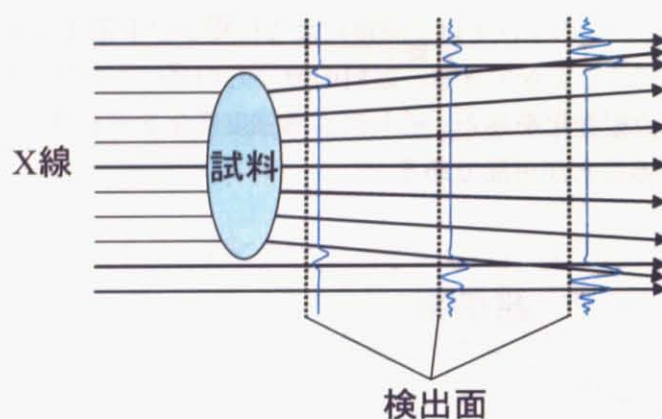


図 2.3: 伝播ベースによる手法の光学系

### 2.2.3 アナライザ結晶を用いた手法 (DEI)

図 2.7 に光学系を示す。Si 等の単結晶による X 線のブラッグ回折は秒オーダーの非常に狭い角度幅において起こる。そこで平面波に近い X 線を試料に照射し、透過 X 線に対してこの結晶を置くことによって、試料で特定の大きさだけ屈折した部分のみを回折させることができる [10]。このようにしてコントラストを得る方法を DEI (Diffraction Enhanced Imaging) [17] と呼ぶ。試料による屈折角  $\varphi$  は位相シフト量の微分に比例しており、

$$\varphi = \frac{\lambda}{2\pi} \frac{\partial \Phi}{\partial x} \quad (2.7)$$

の関係があるため、得られるコントラストは  $\partial \Phi / \partial x$  に対応したものとなる。ただし、 $x$  は図中に記した方向を表す。この手法では、図 2.7 に示したように結晶の角度を変化させ、得られた複数枚の画像から試料の屈折角分布を求めた後、さらに屈折角分布の積分によって位相シフト量を求めることが可能である [18]。

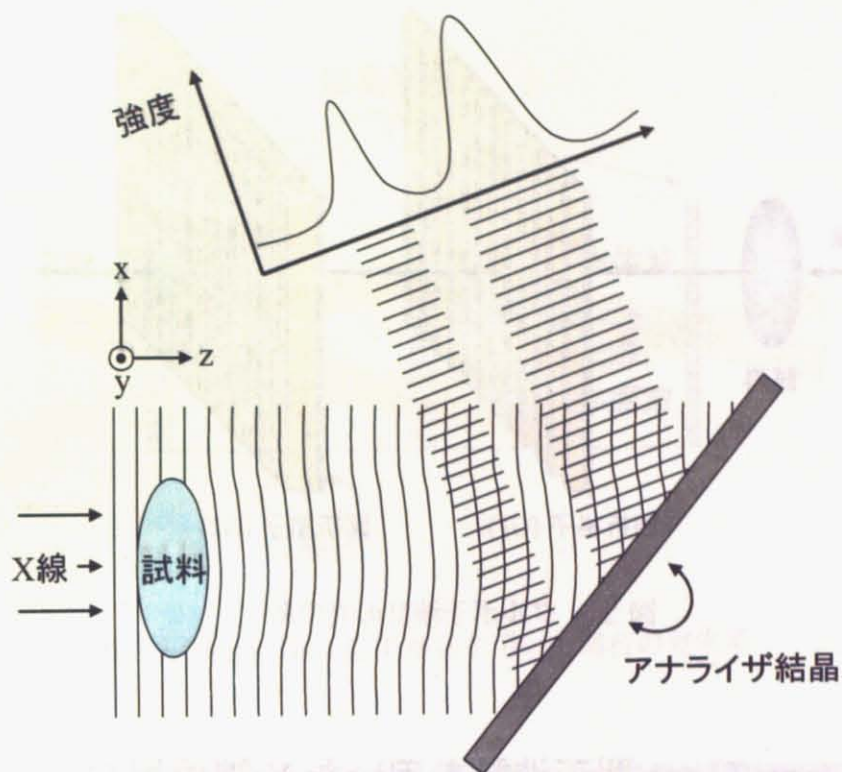


図 2.4: DEI の光学系

#### 2.2.4 X線タルボ干渉計を用いた手法

タルボ干渉計とは、タルボ効果 [19] を利用した光の波面勾配を計測する干渉計である。図 2.5 にその光学系を示す。タルボ効果とは、空間的に可干渉な照明下に回折格子があると、回折格子から特定の距離において回折格子のパターンに対応する強度分布（自己像）が再構成される効果である。そして回折格子 (G1) 前面に試料があると、その位相シフトを反映して自己像が変形する。この変形量は位相シフトの微分に対応したものとなっている。そして自己像の位置に第二の回折格子 (G2) を配置してやると、両者の重ね合わせにより、自己像の変形がモアレ縞として可視化される。このモアレ縞を計測してやることにより、物体を透過した X 線の位相シフトの微分値を求めることができる [11]。



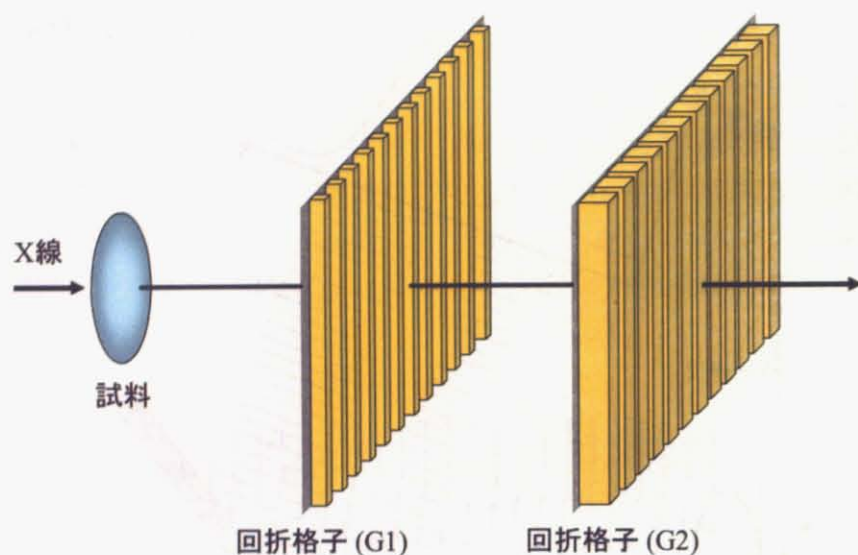


図 2.5: タルボ干渉計の光学系

## 2.3 Bonse-Hart 型干渉計を用いた X 線位相 CT

2.2 節では 4 つの位相イメージングの手法を紹介したが、本研究では Bonse-Hart 型干渉計を用いて実験を行った。本節では Bonse-Hart 型干渉計を用いた位相シフトの計測法とそれに基づく X 線位相 CT の原理について説明する。

### 2.3.1 位相シフトの計測

図 2.6 のように結晶板表面に垂直な格子面に対してブラッグ条件を満たすように X 線が入射すると、結晶板の裏面から回折により 2 本の X 線が分かれて出てくる。同様に 2 枚目の結晶板においても回折が起き、3 枚目の結晶板の位置で内側の 2 本の X 線が重なり合い干渉する。一方のビームパスに試料を挿入することで、試料による位相シフトを反映した干渉縞として強度分布を得ることができる。ここで、試料を透過した X 線を物体波、もう一方の X 線を参照波と呼ぶことにすると、得られる干渉図形  $I(x, y)$  は一般的に、

$$I(x, y) = a(x, y) + b(x, y) \cos\{\Phi(x, y) + \Delta(x, y)\} \quad (2.8)$$

と表される。ここで  $a(x, y)$  は平均強度、 $b(x, y)$  は干渉縞の振幅を表す。また実際の X 線干渉計は加工ひずみなどの影響のため、それ自体で干渉縞が現れ、その影響を  $\Delta(x, y)$  として表している。ここで、観察される干渉縞を図 2.7 に示す。

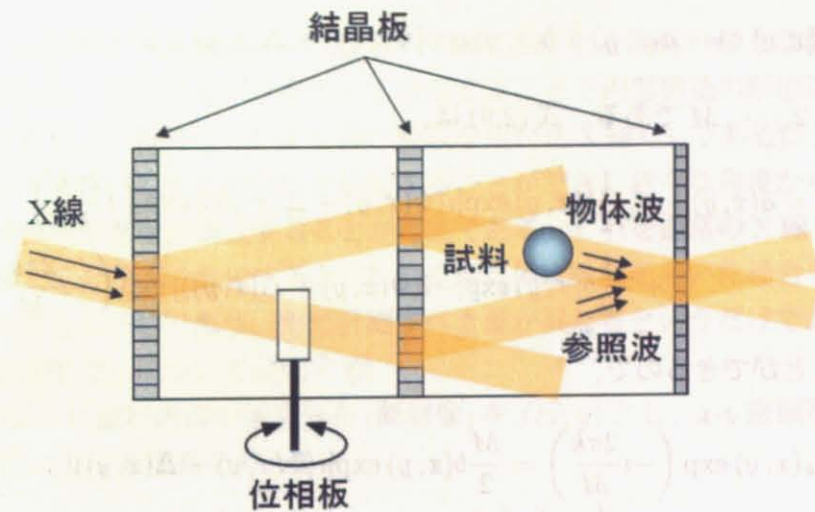


図 2.6: Bonse-Hart 型干渉計を用いた場合の光学系

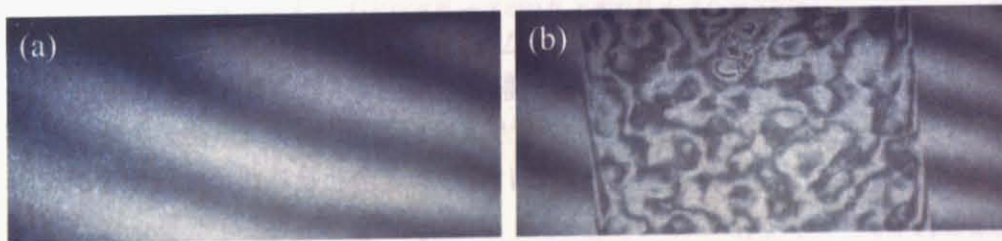


図 2.7: Bonse-Hart 型干渉計により観察される干渉縞 (a) 干渉計自体の影響による干渉縞 (b) 試料を挿入した際の干渉縞 (試料はポリマーブレンド)

X 線位相 CT を行うためには  $\Phi(x, y)$  を計測する必要がある、一般に  $I(x, y)$  から  $\Phi(x, y)$  を求めるために縞走査法 [20] やフーリエ変換法 [21] が用いられる。ここでは実際に利用した縞走査法について説明する。図 2.6 に示したように、参照波のビームパスに位相板を挿入することによって人為的な位相差を与える。位相板を回転させることで位相板の実効的な厚みが変わり、それにより位相差を調節できるようになっている。 $M$  を 3 以上の整数として、位相板により位相差  $2\pi/M$  を与えて  $M$  枚の干渉図形が得られたとすると、

$$I_k(x, y) = a(x, y) + b(x, y) \cos\{\Phi(x, y) + \Delta(x, y) + 2\pi k/M\} \quad (2.9)$$

ここで  $k = 1, 2, \dots, M$  である。式 (2.9) は、

$$I_k(x, y) = a(x, y) + \frac{1}{2}b(x, y) \exp[i(\Phi(x, y) + \Delta(x, y))] \exp\left(i\frac{2\pi k}{M}\right) + \frac{1}{2}b(x, y) \exp[-i(\Phi(x, y) + \Delta(x, y))] \exp\left(-i\frac{2\pi k}{M}\right) \quad (2.10)$$

と変形することができるので、

$$\sum_{k=1}^M I_k(x, y) \exp\left(-i\frac{2\pi k}{M}\right) = \frac{M}{2}b(x, y) \exp[i(\Phi(x, y) + \Delta(x, y))] \quad (2.11)$$

となり、以下の式から位相シフトの項  $\Phi(x, y) + \Delta(x, y)$  を取り出すことができる。

$$\Phi(x, y) + \Delta(x, y) = \arg \left[ \sum_{k=1}^M I_k(x, y) \exp\left(-i\frac{2\pi k}{M}\right) \right] \quad (2.12)$$

あらかじめ試料がない状態での位相シフト  $\Delta(x, y)$  を求めておくことで、 $\Phi(x, y)$  を決定することができる。式 (2.12) で偏角の抽出演算を行っているが、ここでの値域は  $-\pi$  から  $\pi$  であるので、試料の位相シフトが大きい場合、すなわち  $2\pi$  を超える場合には  $-\pi$  から  $\pi$  へのジャンプが生じる。これをつなぎ合わせるために位相アンラップの処理を行う。

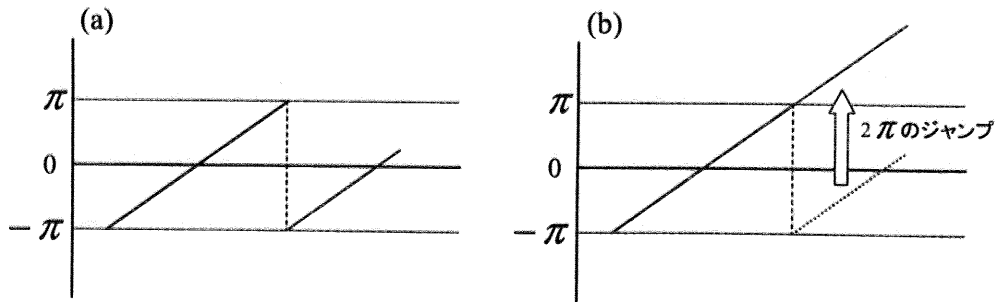


図 2.8: 位相アンラップによるつなぎあわせ

### 2.3.2 X線位相CTの原理

CTはComputed Tomographyの略で、X線などによる物体の様々な角度からの投影データから、コンピュータを用いて処理することで内部構造の断面像を再構成する技術である。一般的なCTはX線の吸収を用いたX線CTであるが、X線位相イメージングにおいてもこの技術を応用することができ、様々な角度から投影されたΦから屈折率分布を再構成することが可能である。これを通常のX線CTに対してX線位相CTと呼ぶことにする。CTの原理自体は吸収を用いた場合も位相シフトを用いた場合も同じであり、ただ計測すべき量が異なるというだけである。本節ではCTの原理 [22] について説明する。

図 2.9 のように試料内部の構造分布 (断層像) を  $f(x, y)$  とし、 $x$ - $y$  座標系から角度  $\theta$  だけ回転した  $r$ - $s$  座標系を考えると、

$$\begin{pmatrix} r \\ s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

となる。ここで、 $s$  軸に平行なビームを用いて  $f(x, y)$  を投影したデータ  $p(r, \theta)$  は、

$$p(r, \theta) = \int_{-\infty}^{\infty} f(r \cos \theta - s \sin \theta, r \sin \theta + s \cos \theta) ds \quad (2.14)$$

と与えられる。ここでビームまたは試料を回転してやることで、各  $\theta$  における投影データ  $p(r, \theta)$  を得ることができる。今、 $f(x, y)$  の2次元フーリエ変換を  $F(u, v)$  とすると、

$$F(u, v) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y) \exp[-i2\pi(ux + vy)] dx dy \quad (2.15)$$

と表される。ここで  $u = \omega \cos \theta$ 、 $v = \omega \sin \theta$  と極座標変換し、 $F(u, v)$  の極座標表示を  $G(\omega, \theta)$  とすると、

$$G(\omega, \theta) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y) \exp[-i2\pi\omega(x \cos \theta + y \sin \theta)] dx dy \quad (2.16)$$

となる。さらに式 (2.13) と式 (2.14) を用いて式 (2.16) は、

$$\begin{aligned} G(\omega, \theta) &= \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \int_{-\infty}^{\infty} f(r \cos \theta - s \sin \theta, r \sin \theta + s \cos \theta) ds \right] \exp[-i2\pi\omega r] dr \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} p(r, \theta) \exp[-i2\pi\omega r] dr \\ &= P(\omega, \theta) \end{aligned} \quad (2.17)$$

と表すことができる。ここで  $P(\omega, \theta)$  は角度  $\theta$  方向からの投影データ  $p(r, \theta)$  の  $r$  についての1次元フーリエ変換であり、式 (2.17) は  $P(\omega, \theta)$  が  $f(x, y)$  の2次元フーリ



エ変換の極座標表示  $G(\omega, \theta)$  の、 $\theta$  方向の切断面に等しいことを表している。この様子を図 2.9 に示す。したがって、全ての方向から  $p(r, \theta)$  を測定すれば、 $f(x, y)$  の 2 次元フーリエ変換  $F(u, v)$  の情報が得られることになり、

$$f(x, y) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} F(u, v) \exp[i2\pi(ux + vy)] du dv \quad (2.18)$$

の 2 次元フーリエ逆変換を行うことで  $f(x, y)$  を再構成することができる。この画像再構成方法をフーリエ変換法という。

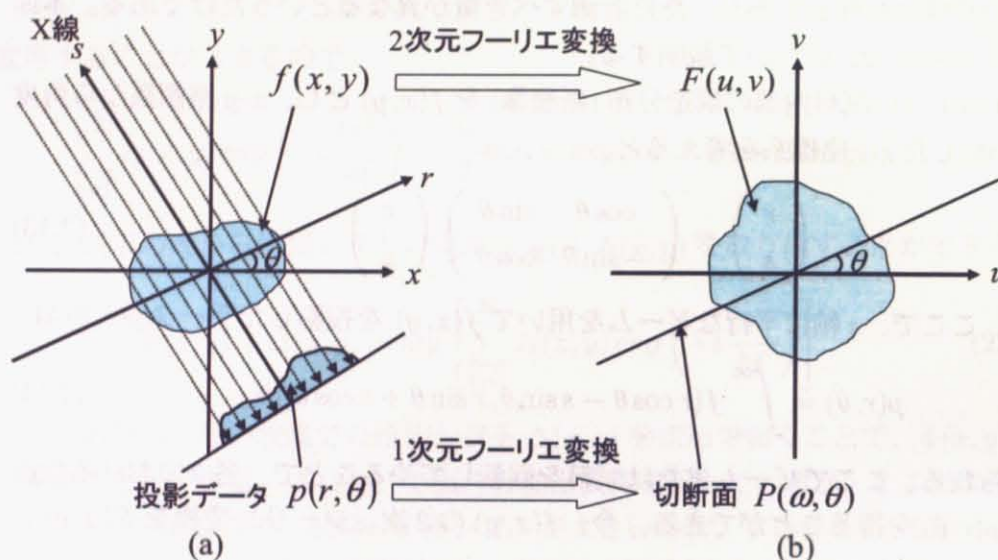


図 2.9: 投影データのフーリエ変換と断層像の 2 次元フーリエ変換の関係 (a) 実空間領域、(b) 周波数領域

この方法では、具体的な計算は 1 次元および 2 次元のフーリエ変換に関するもののみであり処理を迅速に行うことができる。しかしながら計算の過程において、式 (2.17) の  $F(\omega \sin \theta, \omega \cos \theta)$  を表す極座標表現による格子点  $(\omega_i, \theta_j)$  と、式 (2.18) の  $F(u, v)$  を表す直交座標表現による格子点  $(u_m, v_n)$  の位置は一般的に異なるため、適当な内挿計算が必要となる。この際、計算精度が十分に得られなければ、誤差に基づくアーティファクトが発生してしまうという問題がある。そこで以下にフィルタ補正逆投影法を紹介する。

フィルタ補正逆投影法はフーリエ変換法と数学的には等価な解析的方法であり、内挿計算による誤差を避けるために式 (2.18) を直交座標表現ではなく、極座標表現



で行う。式 (2.18) の右辺を極座標表示すると、式 (2.19) が得られる。

$$\begin{aligned}
 f(x, y) &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{2\pi} F(\omega \cos \theta, \omega \sin \theta) \exp[i2\pi\omega(x \cos \theta + y \sin \theta)] \omega d\omega d\theta \\
 &= \int_0^{\pi} \left[ \int_{-\infty}^{\infty} P(\omega, \theta) |\omega| \exp(i2\pi\omega r) d\omega \right] d\theta \\
 &= \int_0^{\pi} q(x \cos \theta + y \sin \theta, \theta) d\theta
 \end{aligned} \tag{2.19}$$

ここで、 $q(r, \theta)$  は、

$$q(r, \theta) = \int_{-\infty}^{\infty} P(\omega, \theta) |\omega| \exp(i2\pi\omega r) d\omega \tag{2.20}$$

であり、周波数  $\omega$  の絶対値に比例した周波数特性をもつフィルタを作用させた後、フーリエ逆変換を行なって得られる、補正された投影データといえる。つまり  $q(r, \theta)$  はフィルタで補正された投影データであり、式 (2.19) はこの  $q(r, \theta)$  のうち点  $(x, y)$  を通過するデータを全方向について重ね合わせる、すなわち逆投影することで  $f(x, y)$  が再構成されることを表している。

続いて式 (2.20) の演算を実空間上で行うことを考える。周波数空間での掛け算は、実空間での畳み込み積分を行うことに等しいので、

$$h(r) = \int_{-\infty}^{\infty} |\omega| \exp(i2\pi\omega r) d\omega \tag{2.21}$$

となるフィルタ関数を用いると式 (2.20) は、

$$q(r, \theta) = p(r, \theta) * h(r) \tag{2.22}$$

という演算に書き表せる。ここで  $*$  は畳み込み演算を表す。

式 (2.20)、式 (2.21) のフィルタ関数  $|\omega|$  は周波数と共に発散してしまうが、実際は離散的に測定された投影データを用いるので、 $r$  に関するサンプリング間隔から決まるナイキスト周波数以下の成分だけを考えればよい。そうすることにより得られたフィルタ関数  $h(r)$  を用いて式 (2.20) の畳み込み演算を行い、式 (2.19) の逆投影を行うことで  $f(x, y)$  を再構成することができる。この方法は、畳み込み逆投影法と呼ばれている。

X 線位相 CT の場合は、投影データは位相シフト量  $\Phi$ 、再構成される試料内部の構造は  $\delta$  であるから、式 (2.6) より、

$$\delta(x, y) = -\frac{\lambda}{2\pi} \int_0^{\pi} \Phi(r, \theta) * h(r) d\theta \tag{2.23}$$

と表され、 $\delta$  を再構成することができる。さらに再構成された  $\delta$  を積み上げることで、 $\delta$  の 3 次元分布のデータを得ることができる。

## 第3章 ポリマーブレンド

ポリマーブレンドの相分離構造について議論するにあたって、まずは混合の特性を理解することで、どのような条件で2つのポリマーが相溶するか、あるいは相分離構造を形成するかを知り、さらに相分離する場合には、その構造がどのようにして形成され、どうすれば制御できるかを理解することが重要となる。

本章では、ポリマーブレンドの混合特性を扱うための基礎的な理論 [23] を紹介するとともに、実験の解析を行う上で必要となるポリマーブレンドの相分離機構や相図の熱力学について示す。

### 3.1 Flory-Huggins の理論

Flory と Huggins は、2種類の高分子の混合特性を取り扱うための一般的な手法を考案した。これにより、温度や分子量に応じて異なったタイプの相図が生じることについて基本的な理解が可能となった。

2成分の混合特性は、一般に Gibbs 自由エネルギーの変化を考察することによって議論される。図 3.1 にこの状況を示し、熱力学変数を導入する。

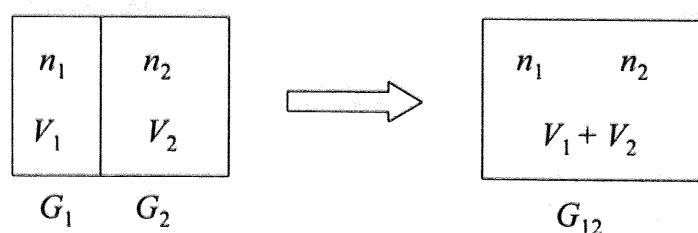


図 3.1: 2種類のポリマー 1 および 2 の混合過程を記述するのに使われる変数

$n_1$  mol のポリマー 1 が体積  $V_1$  を占め、 $n_2$  mol のポリマー 2 が体積  $V_2$  を占めていると仮定する。2つの区画の間の境界を取り除けば混合が始まり、両成分は  $V = V_1 + V_2$  の大きさの全体積中に広がることができる。混合が実際に起こるかどうかを判断するためには Gibbs 自由エネルギー変化を考えなければならない。混合の Gibbs 自由

エネルギーと呼ばれ  $\Delta G_{mix}$  で表されるこの変化は、

$$\Delta G_{mix} = G_{12} - (G_1 + G_2) \quad (3.1)$$

で与えられる。ここで  $G_1$ 、 $G_2$  および  $G_{12}$  は、それぞれ、分離した状態の成分1と成分2、および混合状態の Gibbs 自由エネルギーを表す。Flory-Huggins の理論では、 $\Delta G_{mix}$  を混合過程の主要な側面を表す2つの寄与の和として表す。

$$\Delta G_{mix} = -T\Delta S_t + \Delta G_{loc} \quad (3.2)$$

2つの寄与のうち1つは、すべての高分子鎖の重心の運動に関するエントロピーが、混合によって増加することであり、もう1つは、混合によって、モノマーの局所的な相互作用や運動が変化する可能性があることである。後者の寄与を  $\Delta G_{loc}$  で表し、並進エントロピーの増加を  $\Delta S_t$  で表すことにする。 $\Delta S_t$  およびそれに伴う Gibbs 自由エネルギーの減少  $-T\Delta S_t$  は、常に混合を促進する方向に働く。一方、 $\Delta G_{loc}$  は、モノマー・モノマー対の相互作用の性質によって、混合を促進する方向にも妨げる方向にも働く。一般に van der Waals 相互作用では、同じ種類のモノマー同士の方が異なったもの同士よりも引力エネルギーは強いことが証明できる。これは  $\Delta G_{loc} > 0$  を意味し、したがって混合を妨げる方向に働く。自由エネルギーとして  $\Delta G_{loc}$  は、局所的な影響によるエントロピーの変化の寄与も含んでいる。たとえば、混合によって全体積が変化し、 $V \neq V_1 + V_2$  となる可能性もある。全体積の膨張や収縮は、それに応じてモノマーの局所的運動性の変化をもたらし、したがって  $\Delta G_{loc}$  に含まれるエントロピーにも変化をもたらす。

$\Delta G_{mix}$  をこれら2つの寄与に分解することは、混合過程の2つの主要な側面を示唆してはいるが、これだけではあまり重要ではない。実際に使用するために必要なのは、2つの寄与の和を計算するための、 $\Delta S_t$  と  $\Delta G_{loc}$  についての具体的な式である。Flory-Huggins の理論はこれら2つの項に関する以下の近似式に基づいている。並進エントロピーの増加は、

$$\frac{\Delta S_t}{R} = n_1 \ln \frac{V}{V_1} + n_2 \ln \frac{V}{V_2} \quad (3.3)$$

と表され、ここで  $\phi_1 = V_1/V$  および  $\phi_2 = V_2/V$  で与えられる混合系中の2成分の体積分率  $\phi_1$  および  $\phi_2$  を導入すると、式(3.3)は、

$$\frac{\Delta S_t}{R} = -n_1 \ln \phi_1 - n_2 \ln \phi_2 \quad (3.4)$$

と書くことができる。そして局所的相互作用の変化は、

$$\Delta G_{loc} = RT \frac{V}{V_r} \chi \phi_1 \phi_2 \quad (3.5)$$

として表される。理論の展開にあたって Flory は図 3.2 に模式的に示したような格子模型を使用した。

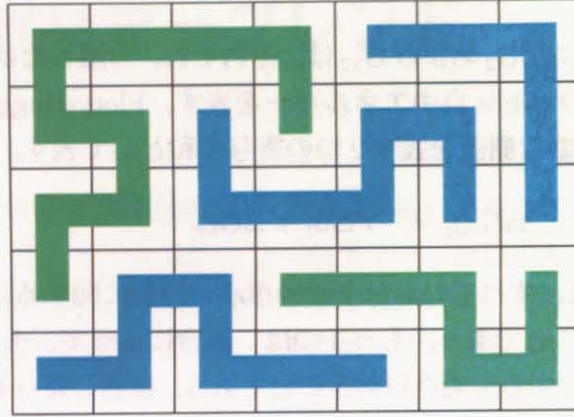


図 3.2: Flory の高分子混合系の格子模型

2つの高分子種の A 単位と B 単位はどちらも同じ体積  $V_r$  で、規則的な格子のセルを占めている。そして相互作用エネルギーはどちらもエンタルピー的で、最近接の単位間のみ働くと仮定する。分離した状態の相互作用エネルギーに対して付け加わる過剰エネルギーは、すべて異種のモノマー対に対して生じる。Flory はこの模型に基づき、統計熱力学の手法により近似を用いて、式 (3.4) および式 (3.5) を導いた。 $V_r$  の大きさは原理的には任意に選べるが、通常はどちらかのモノマー単位の占める体積と同じにする。 $\chi$  は Flory-Huggins パラメータと呼ばれる無次元のパラメータであり、基本単位当たりの局所的自由エネルギー変化がこれにより経験的な方法で定められる。

ここで、 $\Delta S_t$  と  $\Delta G_{loc}$  に対する 2つの式、すなわち式 (3.4) と式 (3.5) を用いると、ポリマーブレンドに対する混合の自由エネルギーについての Flory-Huggins の式が導かれる。

$$\Delta G_{mix} = RTV \left( \frac{\phi_1}{v_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{v_2} \ln \phi_2 + \frac{\chi}{V_r} \phi_1 \phi_2 \right) \quad (3.6)$$

$$= RTn_c \left( \frac{\phi_1}{m_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{m_2} \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2 \right) \quad (3.7)$$

ここで式 (3.6) は、以下の式 (3.8) で表される両ポリマーのモル体積  $v_1$ 、 $v_2$  と、式 (3.9) で表される基本単位のモル体積を導入している。

$$n_1 = V \frac{\phi_1}{v_1} \quad \text{and} \quad n_2 = V \frac{\phi_2}{v_2} \quad (3.8)$$

$$n_c = \frac{V}{V_r} \quad (3.9)$$

式(3.7)は、モル体積を構造単位の数で表した重合度で置き換えることによって得られる。ポリマー1およびポリマー2の構造単位の体積として、どちらも基本体積  $V_r$  に等しい体積を選べば、

$$m_1 = \frac{v_1}{V_r} \quad \text{and} \quad m_2 = \frac{v_2}{V_r} \quad (3.10)$$

が得られる。そして  $\phi_1$  と  $\phi_2$  は加えると1になる。

$$\phi_1 + \phi_2 = 1 \quad (3.11)$$

式(3.6)と式(3.7)は広く用いられており、高分子混合系の性質に関するほとんどの議論の基礎となっている。

## 3.2 ポリマーブレンドの相分離機構

ポリマーブレンド系の熱力学のもととなる混合の Gibbs 自由エネルギーの様子を模式的に描くと図 3.3 のようになる。

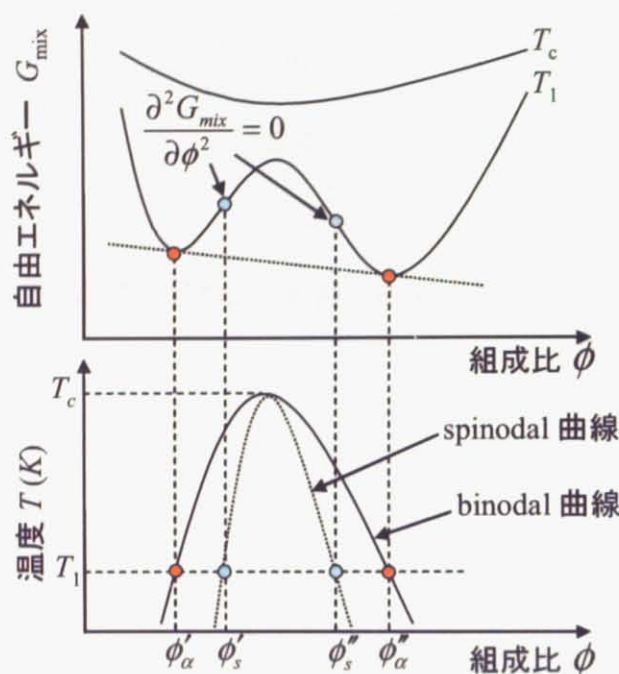


図 3.3: 温度  $T_1$  における混合のギブス自由エネルギーとブレンド系の安定性

すなわち、ある一定温度  $T_1$  でブレンド系の自由エネルギーのブレンド比依存性を求めると、一般的には極大、極小をもつ形になっている。この自由エネルギーの共通接線の交点  $\phi_\alpha'$ 、 $\phi_\alpha''$  の内側の組成のブレンドは、 $\phi_\alpha'$ 、 $\phi_\alpha''$  の濃度の 2 成分に分離して存在していた方が、系の自由エネルギーは小さくなっている。温度の関数として接点の濃度  $\phi_\alpha'$ 、 $\phi_\alpha''$  の軌跡を図示したものが binodal 曲線であり、臨界溶液温度  $T_c$  で 1 点に集まる。高分子溶液では、binodal 曲線は曇点曲線とも呼ばれる。さらに  $\phi_\alpha'$ 、 $\phi_\alpha''$  に挟まれるある濃度  $\phi_s$  では、 $(\partial^2 G_{mix} / \partial \phi^2) = 0$  となる変曲点が存在する。この変曲点の軌跡は spinodal 曲線と呼ばれ、spinodal 曲線の内側では、 $(\partial^2 G_{mix} / \partial \phi^2) < 0$  で上に凸になってしまう。ここでは、自由エネルギーに引いた接線は全て自由エネルギー曲線の上側にある。したがって、この組成内でポリマーブレンドが相溶であるとしても、ブレンド内にわずかな濃度のゆらぎがあるとすぐそれが拡大し、相分離してしまった方がブレンド系の自由エネルギーは減少する。このため濃度が、 $\phi_\alpha' < \phi < \phi_\alpha''$



の間、すなわち spinodal 曲線の内側にあるブレンドは熱力学的に不安定状態にあるといえる。さらに、 $\phi'_\alpha < \phi < \phi'_s$ 、 $\phi''_s < \phi < \phi''_\alpha$  の領域、すなわち spinodal 曲線と binodal 曲線とに挟まれた領域では、混合系の自由エネルギーは、下に凸になっているが、共通接線の接点  $\phi'_\alpha$ 、 $\phi''_\alpha$  の内側にある。このときは、ブレンド系内での微小の濃度のゆらぎに対しては安定であるが、大きな濃度のゆらぎに対しては  $\phi'_\alpha$ 、 $\phi''_\alpha$  に分離していた方が安定である。そのようなわけで、 $\phi'_\alpha < \phi < \phi'_s$ 、 $\phi''_s < \phi < \phi''_\alpha$  では、準安定状態といえる。

以上のことから、あるブレンド系を持ってきて、その温度および組成による相分離を考えた場合、相分離が spinodal 曲線内の不安定状態で起きたか、あるいは spinodal 曲線と binodal 曲線とに挟まれた準安定状態で起きたかで相分離の様相は大いに違ってくる。spinodal 曲線内では、相分離が一気に起きてしまい、それを spinodal 分解とよんでいる。一方準安定領域では、大きな濃度差 ( $\phi'_\alpha, \phi''_\alpha$ ) を持った小さな核が生成し、それが成長するいわゆる核生成と成長による相分離が生ずる。すなわち、相分離の初期段階における構造の形成は、一般に spinodal 分解かあるいは核形成と成長のいずれかの機構に支配されている。spinodal 分解と核生成と成長における相分離のメカニズムを図 3.4 に示した。ポリマー A とポリマー B を、ポリマー A の組成比が  $\phi_0$  となるようにブレンドしたとき、spinodal 分解では、濃度ゆらぎの振幅は無限小から出発して、その後連続的に成長し、最終的には組成  $\phi'_\alpha$  および  $\phi''_\alpha$  の平衡な 2 相状態になることを示している。図中の矢印はポリマー A の移動する方向を示している。核形成と成長の場合は、流れは通常の向き、すなわちポリマー A の濃度が減少する方向に向いている。しかし spinodal 分解の場合には流れの方向は逆となる。このときポリマー A は濃度の高い方向へと拡散していき、形式的には負の拡散係数をもつことになる。

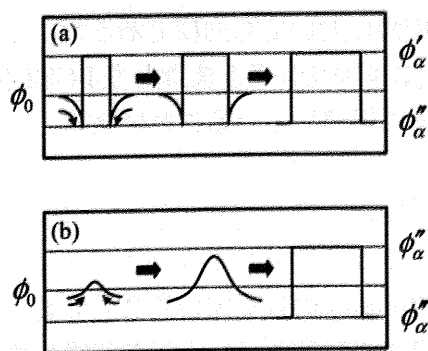


図 3.4: 相分離のメカニズム (a) 核形成と成長 (b) spinodal 分解

### 3.3 ポリマーブレンドの相図

#### 3.3.1 相図の種類

ポリマーブレンドには大きく分けて2種類の相図が存在する。それぞれは、上限臨界共溶温度 (Upper Critical Solution Temperature : UCST) 型と下限臨界共溶温度 (Lower Critical Solution Temperature : LCST) 型とよばれ、図 3.5 にそれらの様子を示した。

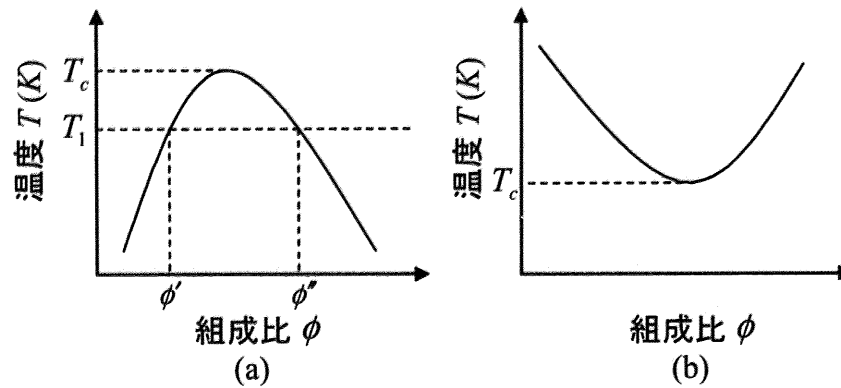


図 3.5: ポリマーブレンドで考えられる相図のタイプ (a)UCST 型 (b)LCST 型

図 3.5(a) の UCST 型の相図において、温度が  $T_1$  の場合には、 $\phi' < \phi''$  の時に相分離が起こり、それ以外の領域では相溶する。さらに温度を上げていくと  $T_c$  において  $\phi' = \phi''$  となり、 $T_c$  以上の温度領域においては、この系はあらゆる組成に対して均一相を形成する。そこで  $T_c$  を上限臨界共溶温度と呼び、 $T_c$  を与える組成を臨界組成  $\phi_{crit.}$  と呼ぶ。LCST 型の相図においても同様であるが、この場合は低温側で相溶し、高温にすると相分離を起こす系である。すなわち LCST 型の臨界温度  $T_c$  より低温側では、このブレンドは常に相溶していることになる。

#### 3.3.2 相図の熱力学

式 (3.7) で表される Flory-Huggins の式を用いることにより、 $\Delta G_{mix}$  が温度、ブレンド比、重合度などにより様々な挙動を示し、相溶状態が熱力学的に安定であったり、相分離状態が安定であったりすることを表現することができる [24]。ここで式 (3.7) は、相図の熱力学を理解する上での基本となる式であるので再度表記する。

$$= RTn_c \left( \frac{\phi_1}{m_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{m_2} \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2 \right) \quad (3.12)$$



まず、この系が2相に分離する臨界条件、すなわち相図の頂点における条件は、

$$\frac{\partial^2 \Delta G_{mix}}{\partial \phi_2^2} = \frac{\partial^3 \Delta G_{mix}}{\partial \phi_2^3} = 0 \quad (3.13)$$

となる。そして式(3.13)から、臨界条件におけるポリマー2の組成比と $\chi$ パラメータが求められる。

$$\phi_{2,crit.} = \frac{1}{1 + \sqrt{m_2/m_1}} \quad (3.14)$$

$$\chi_{crit.} = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{1}{\sqrt{m_2}} \right)^2 \quad (3.15)$$

式(3.15)から、重合度 $m_1$ 、 $m_2$ の大きなポリマー同士のブレンドでは、 $\chi$ が負でないと両ポリマーの相溶は困難であることを示している。 $\chi$ は、通常は温度に依存する項を含み、式(3.16)のように表せるとされている。ここで $A$ と $B$ は定数である。

$$\chi = A + \frac{B}{RT} \quad (3.16)$$

式(3.15)と式(3.16)を組み合わせると、臨界温度 $T_c$ の重合度依存性が求まる。

$$\frac{1}{T_c} = \frac{1}{T_{c\infty}} \left\{ 1 - \frac{1}{2A} \left( \frac{1}{\sqrt{m_1}} + \frac{1}{\sqrt{m_2}} \right)^2 \right\} \quad (3.17)$$

ここで、 $T_{c\infty}$ は両ポリマーの重合度が無限大のときの $T_c$ で、式(3.18)として表される。

$$\frac{1}{T_{c\infty}} \equiv -\frac{AR}{B} \quad (3.18)$$

式(3.16)と式(3.17)から、 $B > 0$ 、 $A < 0$ のときは、 $T_{c\infty} > T_c$ となるのでUCST型の相図になり、 $B < 0$ 、 $A > 0$ のときは、 $T_{c\infty} < T_c$ となるのでLCST型の相図となる。

以上のように、ポリマーブレンドの臨界温度 $T_c$ 、臨界組成 $\phi_{2,crit.}$ を、重合度と $\chi$ パラメータの成分 $A$ 、 $B$ を用いて求めることができるが、実際のブレンド系においては、ブレンド比が $\phi_{2,crit.}$ と異なる場合が多いので、相図を求める必要がある。相図を計算する際が一番簡単なものとしてspinodal曲線がある。spinodal曲線はブレンド系のギブス自由エネルギー変化を組成比に対して描いたときの変曲点にあたることから、式(3.12)と式(3.16)から、

$$\frac{\partial^2 \Delta G_{mix}}{\partial \phi_2^2} = RTn_c \left( \frac{1}{\phi_{2,sp}} \frac{1}{m_2} + \frac{1}{\phi_{1,sp}} \frac{1}{m_1} - 2\chi_{sp} \right) = 0 \quad (3.19)$$

$$\chi_{sp} \equiv A + \frac{B}{RT_{sp}} \quad (3.20)$$

が得られる。ここで  $T_{sp}$  と  $\phi_{sp}$  はそれぞれ、spinodal 曲線上の温度と組成比である。式 (3.19) と式 (3.20) から、spinodal 曲線を表す式 (3.21) が導かれる。

$$\frac{1}{T_{sp}} \equiv \frac{1}{T_{c\infty}} \left\{ 1 - \frac{1}{2A} \left( \frac{1}{\phi_{2,sp}m_2} + \frac{1}{\phi_{1,sp}m_1} \right) \right\} \quad (3.21)$$

続いて、混合系は 2 相に分離するが、各相がそれぞれある程度のポリマー 1 およびポリマー 2 を含んで準安定に存在し得る binodal 曲線を求める方法を示す。図 3.6 のように 2 つに分離した相「'」、「''」を考え、それぞれの相でのポリマー 1 およびポリマー 2 の濃度を  $\phi'_1$ 、 $\phi'_2$ 、 $\phi''_1$ 、 $\phi''_2$  とする。

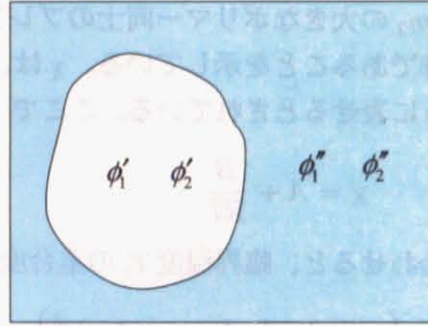


図 3.6: binodal 曲線を考える際の相分離のモデル

平衡状態においては、それぞれの相の化学ポテンシャル  $\mu$  は各成分において等しくなければならないので、

$$\mu'_1 - \mu'_{10} = \mu''_1 - \mu''_{10} \quad (3.22)$$

$$\mu'_2 - \mu'_{20} = \mu''_2 - \mu''_{20} \quad (3.23)$$

ここで  $\mu_1 - \mu_{10}$  および  $\mu_2 - \mu_{20}$  は、基底状態に対する各ポリマーの化学ポテンシャルを意味している。ブレンド系のギブス自由エネルギー変化  $\Delta G_{mix}$  は、式 (3.12) として表されるので、

$$\mu_1 - \mu_{10} = RT \left\{ \ln \phi_1 + \left( 1 - \frac{m_1}{m_2} \right) \phi_2 + \chi m_1 \phi_2^2 \right\} \quad (3.24)$$

$$\mu_2 - \mu_{20} = RT \left\{ \ln \phi_2 + \left( 1 - \frac{m_2}{m_1} \right) \phi_1 + \chi m_2 \phi_1^2 \right\} \quad (3.25)$$

となり、式 (3.24) を式 (3.22) に、式 (3.25) を式 (3.23) にそれぞれ代入して、

$$\ln \phi'_1 + \left(1 - \frac{m_1}{m_2}\right) \phi'_2 + \chi m_1 \phi_2'^2 = \ln \phi''_1 + \left(1 - \frac{m_1}{m_2}\right) \phi''_2 + \chi m_1 \phi_2''^2 \quad (3.26)$$

$$\ln \phi'_2 + \left(1 - \frac{m_2}{m_1}\right) \phi'_1 + \chi m_2 \phi_1'^2 = \ln \phi''_2 + \left(1 - \frac{m_2}{m_1}\right) \phi''_1 + \chi m_2 \phi_1''^2 \quad (3.27)$$

という連立超越方程式を解けばよい。さらに式 (3.16) を変形すると、

$$\chi = A + \frac{B}{RT_{bn}} \quad (3.28)$$

が得られ、式 (3.26)、式 (3.27) および式 (3.28) から binodal 曲線の式 (3.29) が求められる。

$$\frac{1}{T_{bn}} = \frac{1}{T_{c\infty}} \left\{ 1 - \frac{1}{2A(\phi'_2 - \phi''_2)} \left[ \frac{1}{m_2} \ln \frac{\phi'_2}{\phi''_2} - \frac{1}{m_1} \ln \frac{\phi'_1}{\phi''_1} \right] \right\} \quad (3.29)$$

ここで  $\phi''_2$  は式 (3.30) の根であり、式 (3.30) で  $\phi'_2$  を与えて  $\phi''_2$  を数値計算することにより得られる。

$$2 \left( \frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2} \right) (\phi'_2 - \phi''_2) + \frac{2 - (\phi'_2 + \phi''_2)}{m_1} \ln \frac{\phi'_1}{\phi''_1} + \frac{\phi'_2 + \phi''_2}{m_2} \ln \frac{\phi'_2}{\phi''_2} = 0 \quad (3.30)$$

ここで、図 3.6 で表される系においては、

$$\phi'_1 + \phi'_2 = 1 \quad (3.31)$$

$$\phi''_1 + \phi''_2 = 1 \quad (3.32)$$

が成り立つので、これらを用いれば式 (3.29) と式 (3.30) を簡潔に表すことができる。

$$\frac{1}{T_{bn}} = \frac{1}{T_{c\infty}} \left\{ 1 - \frac{1}{2A(\phi'_2 - \phi''_2)} \left[ \frac{1}{m_2} \ln \frac{\phi'_2}{\phi''_2} - \frac{1}{m_1} \ln \frac{1 - \phi'_2}{1 - \phi''_2} \right] \right\} \quad (3.33)$$

$$2 \left( \frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2} \right) (\phi'_2 - \phi''_2) + \frac{2 - (\phi'_2 + \phi''_2)}{m_1} \ln \frac{1 - \phi'_2}{1 - \phi''_2} + \frac{\phi'_2 + \phi''_2}{m_2} \ln \frac{\phi'_2}{\phi''_2} = 0 \quad (3.34)$$

## 第4章 ポリマーブレンドの3次元イメージング

従来の光学顕微法や電子顕微法、あるいは散乱法では、3次元構造の透過像、表面像、構造関数などからポリマーブレンドの3次元構造を推測するにとどまり、直感的な構造の把握が困難であった。近年、高分子材料の内部構造を非破壊で3次元観察することができる様々な手法が開発され、ポリマーブレンドの3次元イメージングが可能となってきた。3次元イメージングから得られる3次元実空間像には様々な構造の情報が含まれており、例えばそれはポリマーブレンドの相分離構造の界面積やその曲率であったり、共連結構造の3次元的な枝分かれの数など、これらは2次元のイメージングでは得ることの出来ない情報である。このような3次元イメージングからの構造の情報と、理論によるシミュレーションとを組み合わせることで新たな展開が生まれる可能性もあり、発展が大いに期待されている。

本節では現在報告されているポリマーブレンドの3次元イメージングの手法をいくつか紹介する。

### 4.1 ポリマーブレンドの3次元イメージング手法

#### 4.1.1 共焦点レーザースキャン顕微鏡

共焦点レーザースキャン顕微鏡は、光学顕微鏡本体、レーザー光源、共焦点スキャンモジュール、検出器（光電子倍增管）、コンピュータ、モニターで構成される。図4.1に共焦点レーザースキャン顕微鏡の原理図 [26] を示す。

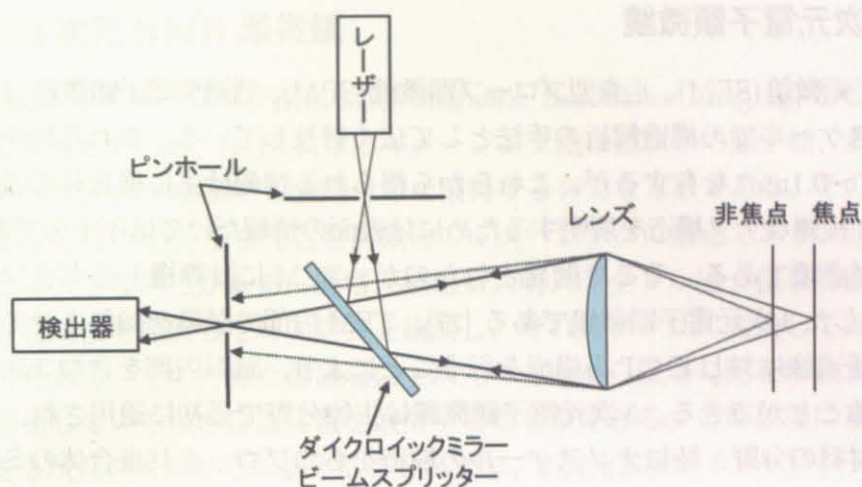


図 4.1: 共焦点レーザー स्क্যান顕微鏡の原理図

レーザー光源はハーフミラーのビームスプリッターを通過した後、対物レンズで試料中に焦点を結ぶ。試料の表面構造、または試料中の界面からの反射光、あるいは試料中の蛍光物質でラベルされた構造からの蛍光がビームスプリッターにより反射され、ピンホールを通過した後、検出器に達する。検出器により光電変換された光の強度信号は、レーザー光の位置情報とともにコンピュータに取り込まれる。レーザー光を走査することにより2次元像が得られる。検出器前の焦点位置にはピンホールが置かれているので、これによりフォーカスを合わせた面からの反射光または蛍光だけが検出され、それ以外の光は排除される。したがって通常の光学顕微鏡とは異なり、非常に焦点深度の浅い、すなわち厚み方向の構造の重なりが少ない鮮明な画像を得ることができる。さらに試料を厚さ方向(Z方向)に順次移動しながらXY面内を走査していくことによって一連の断層画像が取得でき、これらを再構築することにより連続切片を作らずにデジタル3次元画像を得ることができる [1]。空間分解能は $\sim 0.3\mu\text{m}$ であり、ポリマーブレンドの相分離構造はよい観察対象となる。共焦点レーザー स्क্যান顕微鏡の観察法には蛍光法と反射法の2種類があり、高分子材料の分野では両者とも利用されている [25]。反射法は不透明な物質の場合に用いられ、表面の凹凸を立体的に観察することができる。しかし不透明な物質が内包されているような材料ではその構造の界面でレーザー光がすべて反射してしまい、アーティファクトを生じてしまう。蛍光法では蛍光物質により特定の構造を染色し、そこから発生した蛍光を検出する。しかし、試料深部では励起光も蛍光も散乱により減衰してしまい、さらに連続断層撮影を重ねることにより、焦点面以外の領域でも褪色が進むため、試料深部になるほど観察しにくくなるのが問題点となっている。



### 4.1.2 3次元電子顕微鏡

走査型電子顕微鏡 (SEM)、走査型プローブ顕微鏡 (SPM)、透過型電子顕微鏡 (TEM) などはナノスケールでの構造解析の手法として広く普及している。これらは十分な空間分解能 ( $\sim 0.1\text{nm}$ ) を有するが、これらから得られる情報は主に構造体の表面の情報である。複雑なナノ構造を解明するためには表面の情報だけでは不十分であり、3次元観察が必須である。そこで開発されたのが、TEM に計算機トモグラフィー (CT) を適用した3次元電子顕微鏡である [27]。TEM 内部で試料を傾斜させて観察した一連の透過像に対して CT 再構成を行うことにより、試料内部を含む3次元像を再構成することができる。3次元電子顕微鏡は生物分野で最初に適用され、現在では高分子材料の分野、特にナノスケールの構造をもつブロック共重合体のミクロ相分離の構造観察などに用いられている [2]。

電子顕微鏡において、電子銃より発生された電子線を試料に照射すると、図4.2のように様々な現象が生じる [28]。TEM では、試料を構成する元素が重いほど散乱する電子が増えて透過電子が減少するので、元素情報を反映した散乱コントラストを得ることができる。このため構成元素が軽元素中心の生物試料や高分子試料の場合には、酸化オスミウムなどの重元素による電子染色が必要となる。また電子線を用いているので測定は真空中で行う必要があり、さらに電子線が十分透過する  $100\text{nm}$  程度の超薄切片を作製する必要がある。

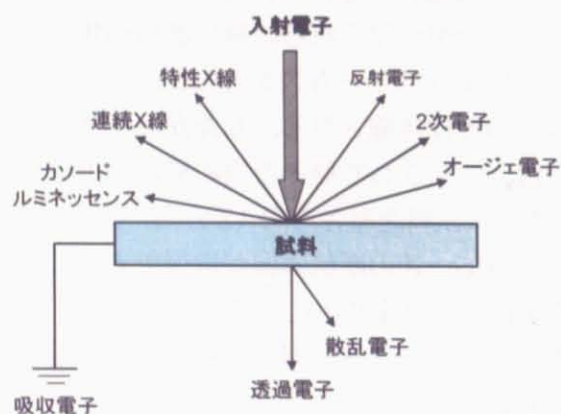


図 4.2: 電子線の照射による現象

### 4.1.3 3次元NMR顕微鏡

NMRによるイメージング法はMRI(Magnetic Resonance Imaging)として医療分野に広く普及している。NMRによるイメージング法は試料中の原子核、多くの場合は $^1\text{H}$ 核、またはその運動性の空間分布を取得する有力な方法である。そのため人間の体のように $^1\text{H}$ (水分)を多く含む対象物のイメージングに最適であり、非破壊で行えることに大きな利点がある。通常、核磁気共鳴スペクトルは一様な静磁場に試料を置き、電磁波を照射して時間応答を観測し、それをフーリエ変換して周波数応答として得られる。その一様な静磁場に1次元の方向から磁場勾配を印加することにより、着目している核の位置情報を取得することができる。この原理に基づき、磁場勾配を3次元の方向から印加することにより、3次元NMRイメージングを行うことができる。高分子分野への応用としては、高分子ゲルなどの水を含む系や高分子液晶、高分子溶液に適しており、その3次元構造が観察されている [29]。さらに近年、PS/PMMA ブレンド系の3次元イメージングを行ったという報告もなされており [3]、これは相分離したPMMA-rich相をエッチングした後に水で置換し、水の $^1\text{H}$ 信号を読み取ることで観察を可能とした。高分子分野における3次元NMRイメージングはその分解能の低さ(数十 $\mu\text{m}$ )のためかなり限定されているが、今後磁場勾配強度を上げるなどの手法の開発によりサブマイクロメートルオーダー以下の分解能の向上が可能であることから、さらなる微細構造解析への応用が期待できる。

### 4.1.4 X線CT

X線CTは、今や医療機関において臨床検査の手段として広く用いられているほか、工業分野においては非破壊検査の手法としても欠かせないものとなっている。試料にX線を照射すると、試料の内部構造のX線の吸収率の違いによってコントラストが与えられた透過像が得られる。さらに試料を回転させ、あらゆる方位からの透過像を取得し、CT再構成を行うことで線吸収係数の3次元分布像が得られる。X線CTは、X線の強い透過力により、不透明で厚みのある試料について非破壊で観察が可能であるという反面、生体組織や高分子材料のような軽元素からなる物質にたいしては十分なコントラストが得られないという欠点がある。このため、生体組織の観察においては造影剤などを用い、ポリマーブレンドにおいては片方の成分に重元素を付加させてやることでコントラスト増強の処理を施し、観察を行っている。近年ではナノフォーカスX線管の開発に伴い、空間分解能が $1\mu\text{m}$ 程度である高分解能X線CT装置も開発されている [4]。

## 4.2 各3次元イメージング手法の比較

紹介した各3次元イメージング手法を比較するために表 4.1 を作成した。表 4.1 には本研究で用いた X 線マイクロ位相 CT も比較のため載せている。

表 4.1: ポリマーブレンドの3次元イメージング手法の比較

3次元イメージング手法	空間分解能	適する観察対象	試料の厚み	コントラスト増強処理
共焦点レーザースキャン顕微鏡	~0.2 $\mu$ m	ポリマーブレンド	数十 $\mu$ m	必要
3次元電子顕微鏡	~0.1nm	ブロック共重合体	100nm~200nm	必要
3次元NMR顕微鏡	~数十 $\mu$ m	ポリマーブレンド	数mm	必要
X線CT	~数 $\mu$ m	ポリマーブレンド	数mm	必要
X線位相CT	~10 $\mu$ m	ポリマーブレンド	数mm	不要

ここで表 4.1 を見ながらそれぞれの手法についてまとめることにする。共焦点レーザースキャン顕微鏡は、ポリマーブレンドの観察には十分な空間分解能を有するが、レーザに対して不透明な物質を苦手としている。一般的にポリマーブレンドの相分離構造はサブミクロン~ミリメートルのオーダーであるので、細かい相分離構造を有するポリマーブレンドの観察には適しているが、大きな相分離構造を有するものには不適である。なお観察においてはコントラスト増強の処理が必要となる。3次元電子顕微鏡は非常に高い分解能を有するが、試料の厚みの制限が厳しいためポリマーブレンドの観察には不向きである。しかしながらミクロな相分離構造をもつブロック共重合体などの3次元観察には最適な手法である。なお観察においてはコントラスト増強の処理が必要となる。3次元NMR顕微鏡は $^1\text{H}$ を検出する手法であるので、高分子ゲルなどの水を含む系や高分子液晶、高分子溶液には適しているが、ポリマーブレンドの観察においてはコントラスト増強処理が必要であり、さらに他の手法に比べると分解能が低いためどうしても見劣りしてしまう。X線CTは他の手法に比べ制限が緩く、コントラスト増強の処理さえ施すことができれば、ミクロンオーダー以上の相分離構造をもつポリマーブレンドの観察が可能である。X線マイクロ位相CTの一番の特徴はコントラスト増強の処理を施さずに直接内部構造を観察できることである。試料の厚みの制限も緩く、次章で述べる現時点の装置では10 $\mu$ m以上の相分離構造をもつポリマーブレンドなら観察可能である。