

## 第5章 実験と結果

### 5.1 実験の概要

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。過去の研究において、X線マイクロ位相CTによりPS/PMMAブレンド系においてコントラスト増強の処理を施さず、なおかつ非破壊で内部構造を観察することに成功した [6, 7]。すなわち、X線マイクロ位相CTは、ポリマーブレンドのそのままの構造の情報を知ることができる唯一の方法であるといえる。X線マイクロ位相CTによって得られる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ブレンド系の過去の実験結果に新たに行った実験結果を加え、加熱処理時間の変化に対する相分離構造の変化を観察し、その構造解析を試みた。

さらに、X線マイクロ位相CTは数 $\text{mg}/\text{cm}^3$ 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、予備知識のある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。

なお全ての実験はSPring-8、BL20XUにおいて行われた。

## 5.2 ポリマーブレンド試料の作製

### 5.2.1 使用したポリマー

本研究では PS/PMMA ブレンドを X 線マイクロ位相 CT の観察対象とし作製した。PS は成形性、寸法安定性、電気絶縁性などの特性に優れ、手頃な価格で入手できる汎用樹脂であり、電機部品、包装材料、工業部品として幅広い用途に用いられている。PMMA は、数ある樹脂の中でも抜群の透明性と耐候性を持っており、シート、フィルム、射出成形品として、看板などの屋外部品、照明機器、自動車のテールランプなど幅広く利用されている。PS と PMMA はガラス転移点が共に 100 °C 付近であるため、ブレンドしても室温で安定に存在する。さらに、PS と PMMA は X 線マイクロ位相 CT で観察するのに適度な密度差を有しているため、相分離構造が明瞭に観察できる。そして PS/PMMA ブレンドの相分離構造は、X 線マイクロ位相 CT の空間分解能 (約 10 $\mu$ m) に比べて大きい。以上が、PS/PMMA ブレンドが X 線マイクロ位相 CT の観察対象として選択された経緯となっている。

実験で材料として用いた PS(PolymerSource 社:P1509-S)、および PMMA(Polymer Source 社:P707-MMA) の重量平均分子量  $M_w$ 、数平均分子量  $M_n$  および分散指数  $M_w/M_n$  を以下の表 5.1 に示す。

表 5.1: 実験で用いた PS と PMMA の分子量と分散指数

物質	$M_w$	$M_n$	$M_w/M_n$
PS	76,500	73,500	1.04
PMMA	33,200	30,700	1.08

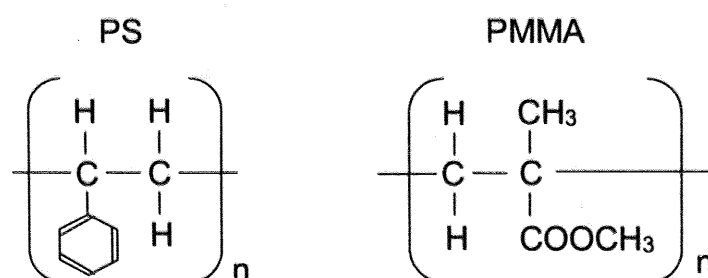


図 5.1: PS と PMMA の構造式

ポリマーブレンドの相分離構造および相図において、ポリマーの分子量分布が大きく影響していることは知られており、多分散のポリマーをブレンドすると、その

相分離構造ははっきりと2相には分離せず、細かい混在部分が存在することがわっている(図5.2) [7]。混在部分が存在することによって構造解析が難しくなり、さらに相図の作成においては、分子量分散を考慮に入れると非常に複雑になるため、本研究においては分子量分布がかなり小さい単分散の試料を用いることにした。

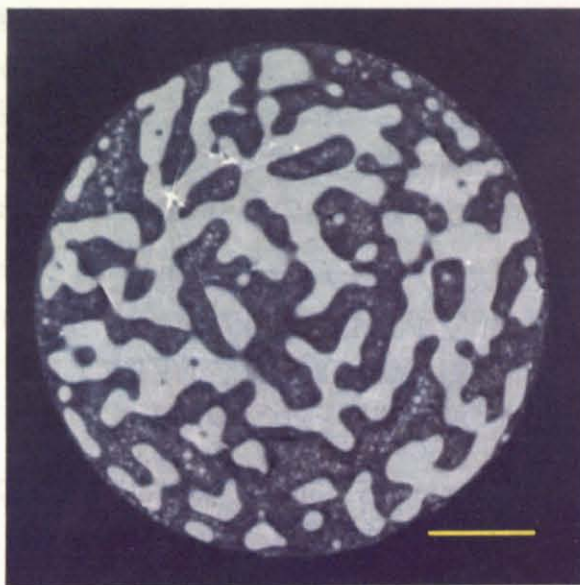


図 5.2: 多分散試料を用いて作製した PS/PMMA ブレンドの相分離構造 [7] 大きな共連結構造の内部に、細かい混在部分が存在している。図中のスケールバーは  $500\mu\text{m}$  であり、グレースケールは水との屈折率差に対応し、 $0\sim 15\times 10^{-8}$  である。

### 5.2.2 PS/PMMA ブレンド試料の作製

過去の実験結果から、表 5.1 で示した分子量の PS と PMMA を体積比 50/50 でブレンドしてやることにより、相分離を進行させたときに共連結構造となることがわっている。観察の対象として興味深いのは spinodal 分解によって現れる共連結構造であるので、本研究でもブレンド比 50/50 の PS/PMMA ブレンド試料を作製した。以下に試料の作製手順を示す。

1. PS および PMMA を体積比が 50/50 になるようにナス型フラスコ内に秤りとり、PS と PMMA の共溶媒であるベンゼンを加え 5wt% 溶液とした。攪拌はドラフト内で約半日行った。
2. ナス型フラスコを傾けながら外部を液体窒素に浸し、さらにナス型フラスコを速く回転させることにより溶液をナス型フラスコの内壁に均一に凍結させた。

このとき、ナス型フラスコ内部では試料が凍結する際の独特の音が生じる。凍結にムラが生じると均一な試料が作製できないので、この音が生じなくなるまでナス型フラスコを回転させ、十分に凍結させた。

3. ナス型フラスコを真空ポンプにつなぎ、ナス型フラスコ内を減圧し、試料が室温になるまで約半日放置した(凍結乾燥法)。均一な試料を作製するためには、凍結した温度から室温まで緩やかに温度変化させる必要があるので、風の当たらない安定した温度環境が保てる場所で放置した。またナス型フラスコ内の真空度が低いと、溶媒が蒸発する前に常温に達してしまうので、フラスコの容積および溶液の体積に合わせて真空ポンプを選択する必要がある。
4. 乾燥した PS/PMMA 粉末をナス型フラスコから取り出し、デシケーター内に保管した。これは PS に比べ PMMA が吸水率が高く、空気中の水分を吸収することにより加熱処理の際に試料内部に気泡が生じてしまう恐れがあることや、吸水による PMMA の密度変化を防ぐためである。
5. PS/PMMA 粉末を直径 2.5mm、高さ 5mm の穴の開いた銅製の金型に詰め、それを別の銅製の金型で上下から挟み込み、ホットプレス機により加熱処理を行って PS/PMMA ブレンドの相分離を進行させた(図 5.3)。
6. 加熱処理の後、ホットプレス機から金型を取り出し、それを液体窒素に浸し急冷することによって PS/PMMA の相分離構造を固定した。金型から試料を取り出し、X 線マイクロ位相 CT 用の直径 2.5mm、高さ 5mm の円柱状の PS/PMMA ブレンド試料が完成した。

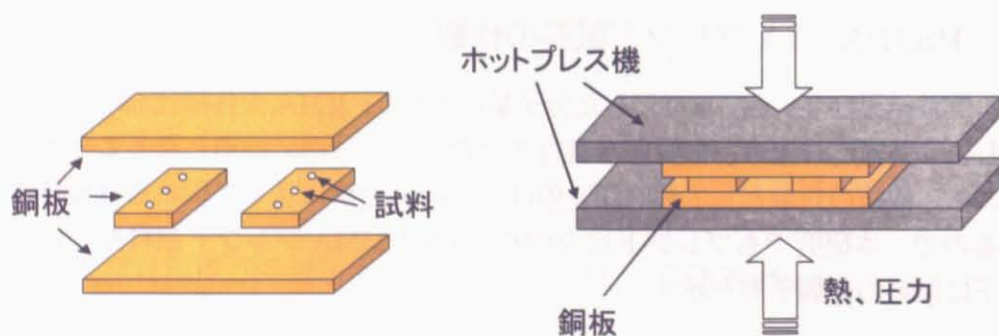


図 5.3: PS/PMMA ブレンドの加熱処理の様子



本研究では2つの実験を行っており、その2つにおいてPS/PMMAブレンドの加熱処理した温度と時間が異なる。PS/PMMAブレンドの相分離構造の観察を目的として作製した試料を、以下の表5.2に示す。なお、180℃で3時間および10時間加熱処理を行った試料は、2004年度にX線マイクロ位相CTにより測定されている [7]。

表 5.2: 相分離構造の観察を目的とした PS/PMMA ブレンド試料の加熱処理温度および時間

加熱処理温度 (°C)	加熱処理時間 (h)	備考
180	3	2004 年度に測定済み
180	5	
180	7.5	
180	10	2004 年度に測定済み
180	15	

PS/PMMA ブレンドの相図作成を目的として作製された試料は以下の表 5.3 に示す。

表 5.3: 相図作成を目的とした PS/PMMA ブレンド試料の加熱処理温度および時間

加熱処理温度 (°C)	加熱処理時間 (min)
220	30
240	30
250	30
260	30
270	30
280	20
290	15
300	15

ポリマーブレンドのスピンノーダル分解において、平衡相の形成が最初に完成した時点、すなわち系が binodal 曲線上に到達した際に  $\phi$  は固定され、その後は変化せずに構造のみが大きくなっていく。図 5.4 に 220℃で30分加熱処理を行った試料の走査型電子顕微鏡像を示す。試料は PS をシクロヘキサンに溶解させることで PMMA-rich 相のみの状態になっている。図 5.4 を見ると構造の大きさは約 200 $\mu\text{m}$  と大きなものになっており、この作製条件ではすでに平衡相が完成していると考えられた。さらに

PS/PMMA ブレンド系の相図は UCST 型であることがわかっているので、220 °C よりも高温で加熱処理する場合は、30 分より短い時間でよいと考えられる。

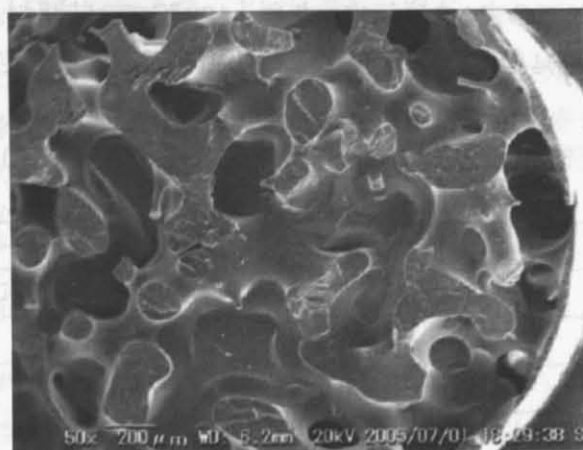


図 5.4: 220 °C で 30 分加熱処理を行った PS/PMMA ブレンド試料の走査型電子顕微鏡像 (PS をシクロヘキサンによりエッチング処理している)

また、本実験で使用した pure な PS と pure な PMMA の密度が不明であった。PS および PMMA の密度は、相図の作成の際に必須となるため、X 線マイクロ位相 CT を利用して密度測定を行った。購入した PS および PMMA は粉末状であり、X 線マイクロ位相 CT で観察するためにはペレット状にしてやる必要がある。そこで図 5.3 で示した銅板につめ、ホットプレス機により 150 °C で 1 時間加熱処理を行って、X 線マイクロ位相 CT 用の試料とした。

## 5.3 実験の光学系

### 5.3.1 実験ステーション

X線マイクロ位相CTによる観察を行うためには、高輝度なX線源が必要となる。そのため、本実験は兵庫県西播磨にある第3世代の大型放射光施設である SPring-8 の中尺ビームラインである BL20XU において行われた。図 5.5 に BL20XU の光学系を示す。

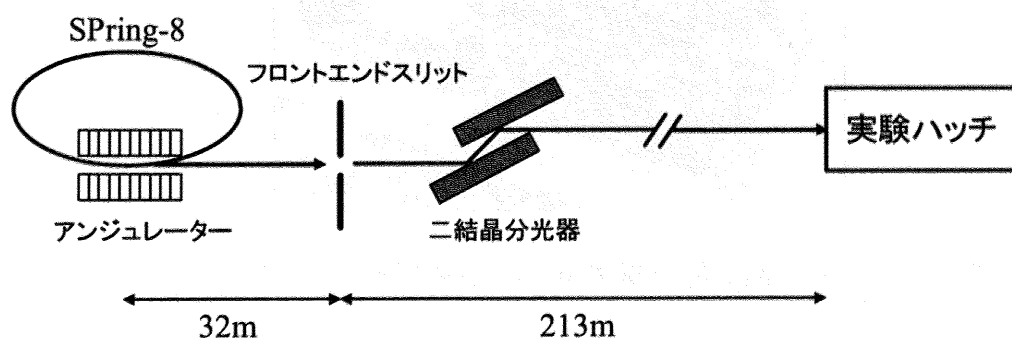


図 5.5: SPring-8、BL20XU の光学系

BL20XU では挿入光源としてアンジュレーターが用いられており、小さいビーム断面で高い輝度をもったX線が利用できる。アンジュレーターとは、蓄積リングの直線部軌道上に設置され、軌道の上下に極性を交互に変えて配列した多数の磁石列からなる光源である [31]。高エネルギー電子は磁界の周期に対応して正弦波的に蛇行運動し、輝度の高い放射光を発生する。アンジュレーターから発生したX線は、光源から 32m の位置にあるフロントエンドスリットにより成形され、さらに光源から 46m の位置には Si(111) 二結晶分光器が設置されており、これにより単色化される。その後X線は真空中を伝播し、約 200m 先にある実験ハッチに導かれる。BL20XU は多様なイメージング技術とその応用を目的として作られ、マイクロイメージング、コヒーレント光学、医学イメージング、極小角散乱などの研究分野に利用されている。

### 5.3.2 X線干渉計

本研究では図 5.6 に示す Bonse-Hart 型干渉計を用いて X 線マイクロ位相 CT を行った。

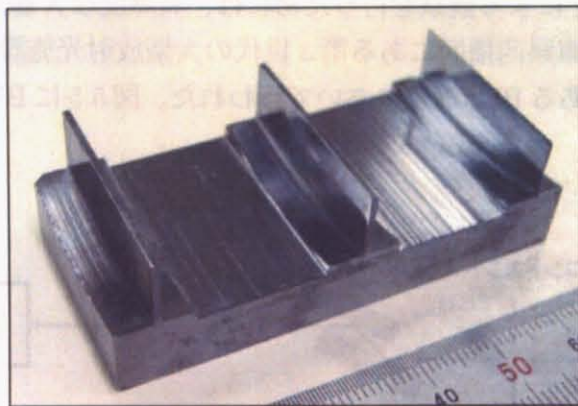


図 5.6: 実験で用いた X 線干渉計

この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。3 枚の結晶板は図 5.6 の左側から見て順に、スプリッタ、ミラー、アナライザと呼ばれている。アナライザの厚みが大きいと、アナライザに入射する光と出射する光の位置にずれが生じてしまい、解像度が悪くなってしまう。図 5.6 に示される X 線結晶干渉計は解像度の向上を目的として作製されたものであり、アナライザの厚みが  $40\mu\text{m}$  と非常に薄いものとなっている。この X 線結晶干渉計を用いた X 線マイクロ位相 CT は過去に何度も行われており、生体軟組織やポリマーブレンドの観察結果が得られている。その際の感度は密度に換算して  $3.6\text{mg}/\text{cm}^3$ 、空間分解能は  $10\mu\text{m}$  という実績がある [6]。

### 5.3.3 実験配置

SPring-8、BL20XU における X 線マイクロ位相 CT の実験配置を図 5.7 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、 $0.7\text{\AA}$  の X 線を X 線干渉計に導いた。X 線画像検出器には、蛍光体、レンズ、CCD カメラ（浜松ホトニクス製 C4742-98-24A）からなるビームモニターを用いた。視野は  $4.2\text{mm}$  (横)  $\times$   $3.2\text{mm}$  (縦) であり、実効的な画素サイズは、PS/PMMA ブレンドの相分離構造の観察実験においては  $3.14\mu\text{m}$ 、相図作成用の PS/PMMA ブレンドの観察実験においては  $4.34\mu\text{m}$  とした。位相板には厚さ  $0.3\text{mm}$  のガラス板を用いた。試料は  $0.45^\circ$  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。なお試料はロッドの先端に接着剤で固定し、純水を入れたアクリルセルの中に試料を入れて測定を行った。これは試料とその周りの雰囲気との屈折率差を適度に小さくする必要があるためである。これにより得られるCT再構成後の画像は、水との屈折率差の分布となる。

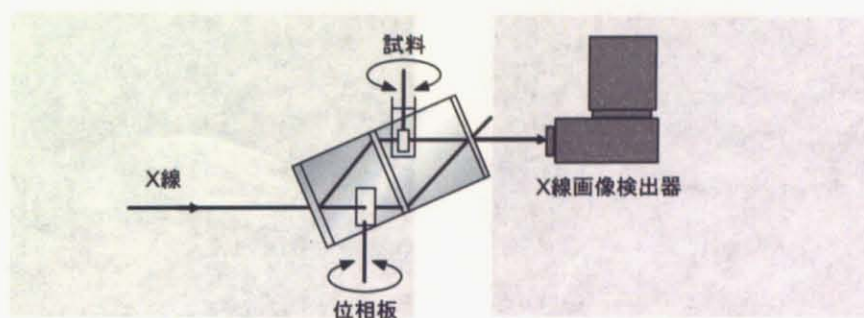


図 5.7: SPring-8、BL20XU における X 線マイクロ位相 CT の実験配置

## 5.4 結果

### 5.4.1 pure な PS および pure な PMMA の観察

実験で作製した PS/PMMA ブレンドの原料として用いた、正確な密度が不明である PS と PMMA の X 線マイクロ位相 CT による観察結果を図 5.8 に示す。

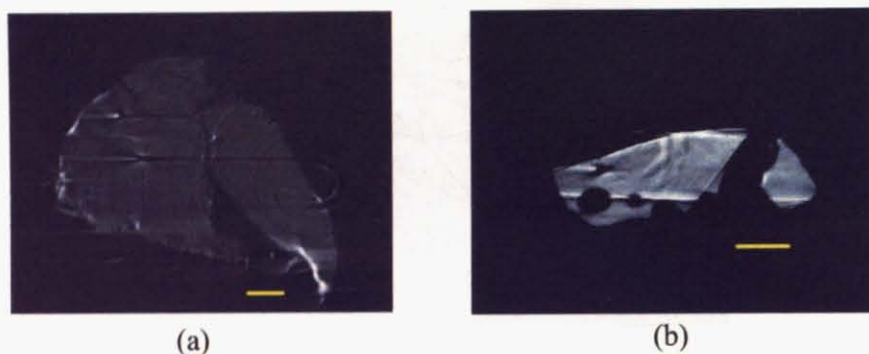


図 5.8: pure な PS および PMMA の X 線マイクロ位相 CT による観察結果 (a)PS、(b)PMMA (スケールバーは  $200\mu\text{m}$ 、グレースケールは  $0\sim 15\times 10^{-8}$  である。)

ここで PS および PMMA の密度を求めるために、水との屈折率差のヒストグラムを作成した (図 5.9)。各ヒストグラムにおける極大値を与える水との屈折率差を、pure な PS および PMMA の水との屈折率差とした。得られた水との屈折率差は、PS が  $1.35\times 10^{-8}$ 、PMMA が  $11.0\times 10^{-8}$  となり、これらの値から密度を算出した結果、PS が  $1.05\text{g}/\text{cm}^3$ 、PMMA が  $1.18\text{g}/\text{cm}^3$  となった。PS および PMMA の密度の文献値はそれぞれ、 $1.04\sim 1.06\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.18\sim 1.20\text{g}/\text{cm}^3$  であり、X 線マイクロ位相 CT によって求められた PS および PMMA の密度は妥当な値であるといえる。

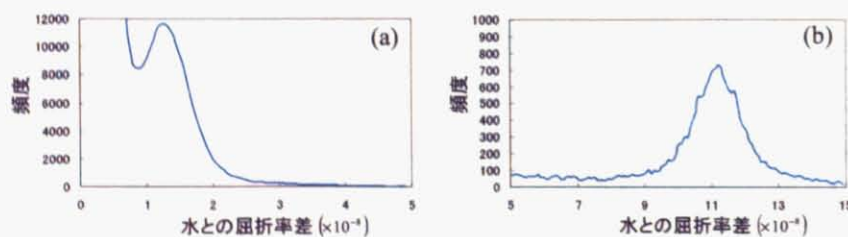


図 5.9: pure な PS および PMMA の水との屈折率差のヒストグラム (a)PS、(b)PMMA

#### 5.4.2 PS/PMMA ブレンドの相分離構造の観察

本節では、表 5.2 に示された PS/PMMA ブレンド試料の X 線マイクロ位相 CT による観察結果を示す (図 5.10～図 5.12)。なお、2004 年度に観察された 180 °C で 3 時間、10 時間加熱処理を行った PS/PMMA ブレンドの観察結果も解析に用いるため、参考として本節の最後に示している (図 5.13 および図 5.14) [7]。それぞれの画像は CT 再構成の結果得られたもので、波長 0.7Å の X 線においての、試料の水との屈折率差の分布を示している。各図の (a) はトモグラムであり、図中央の円形の領域が試料にあたり、その周囲の黒い領域が水に対応している。ここで、グレースケールは水との屈折率差に対応し、 $0 \sim 1.5 \times 10^{-7}$  である。5.4.1 節の結果から、試料内部の黒く表示されている部分は、主成分が PS である PS-rich 相であり、白く表示されている部分は PMMA が主成分の PMMA-rich 相であると判断することができる。図の (b) はトモグラムに垂直な方向、すなわち試料の縦断面を表している。これはトモグラムを 3 次元的に積み上げることによって得られる。図の (c) はトモグラムを 3 次元的に積み上げて 3 次元データを作製し、ボリュームレンダリング処理を行った結果得られた画像である。これにより PS/PMMA ブレンドの共連結構造を 3 次元的に観察することができる。さらに、画像処理により水との屈折率差の閾値を定めて PS 成分だけ透明にしてやることで図の (d) が得られる。これにより試料内部の複雑な構造も直接観察することができる。ここで全ての画像のスケールバーは  $500 \mu\text{m}$  となっている。

全ての画像は、試料に特別なコントラスト増強の処理を施さずに得られたものであり、PS と PMMA の共連結構造を明瞭に描出することができている。また加熱処理時間の増加に伴い、相分離構造が大きくなっていることが確認できる。詳しい構造の解析については 5 章において述べる。

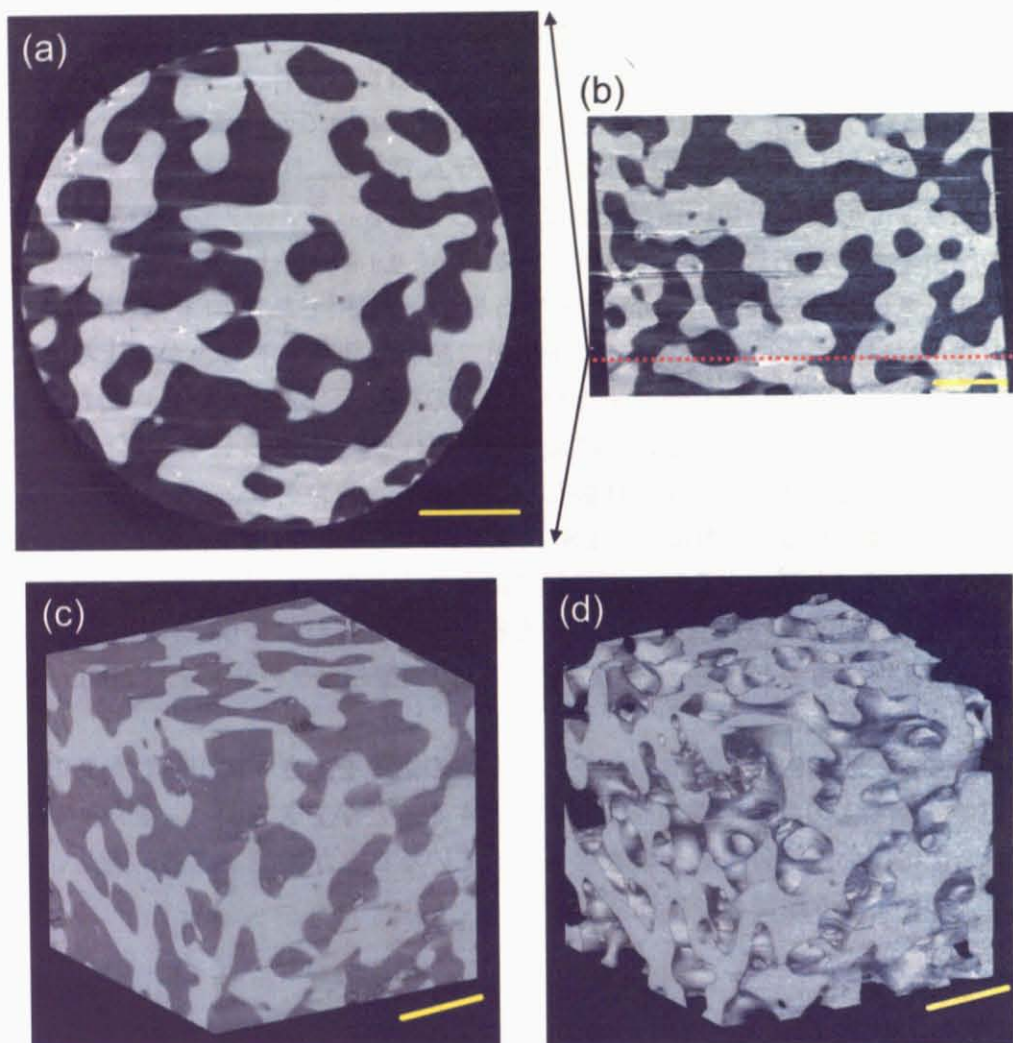


図 5.10: 180 °Cで5時間加熱処理を行ったPS/PMMAブレンドのX線マイクロ位相CTによる観察結果 (a) トモグラム (グレースケールは $0 \sim 15 \times 10^{-8}$ )、(b) トモグラムに垂直な方向の断面像、(c) 3次元レンダリング画像、(d) PS成分を取り除いた3次元レンダリング画像、(全ての画像のスケールバーは $500 \mu\text{m}$ である。)



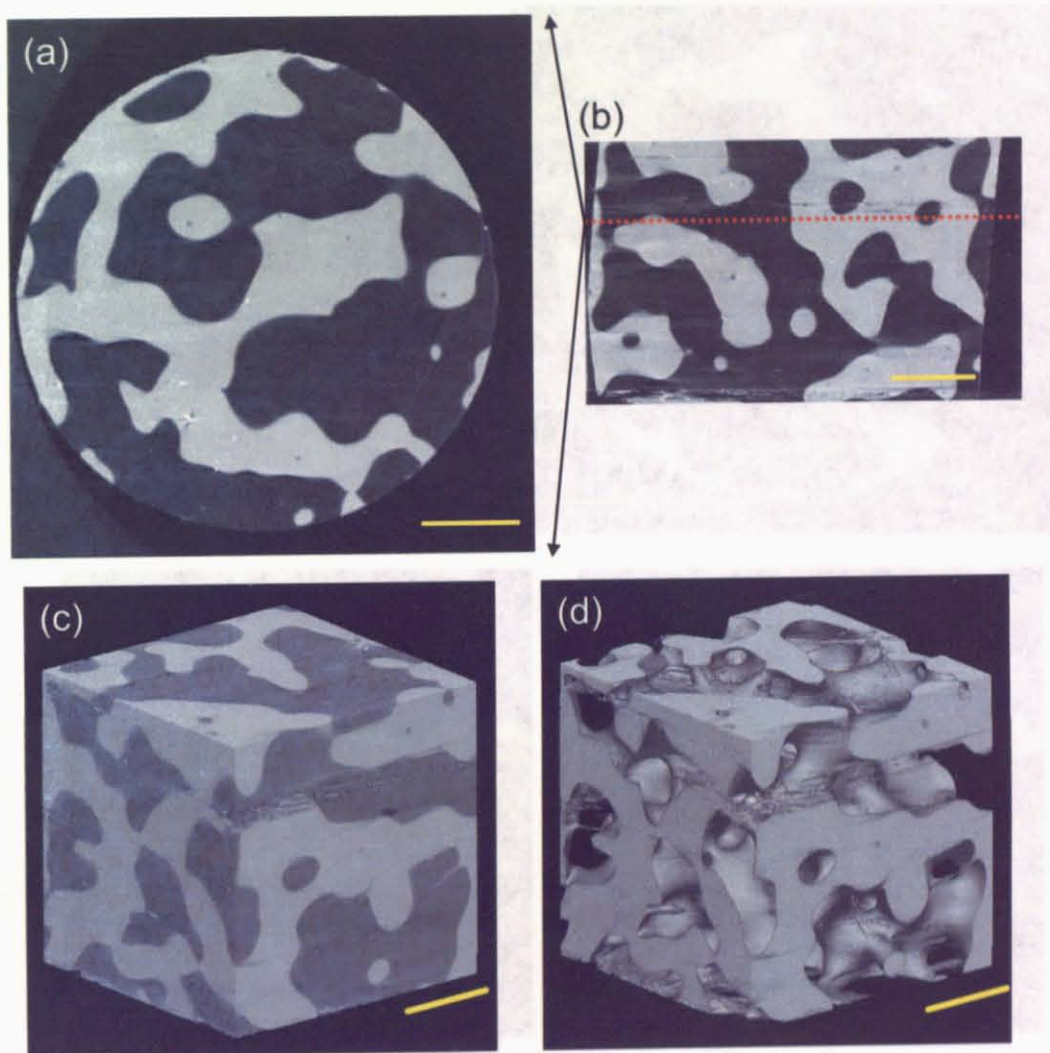


図 5.11: 180 °Cで7.5時間加熱処理を行ったPS/PMMA ブレンドのX線マイクロ位相CTによる観察結果 (a) トモグラム (グレースケールは0~15×10<sup>-8</sup>)、(b) トモグラムに垂直な方向の断面像、(c)3次元レンダリング画像、(d)PS成分を取り除いた3次元レンダリング画像、(全ての画像のスケールバーは500μmである。)



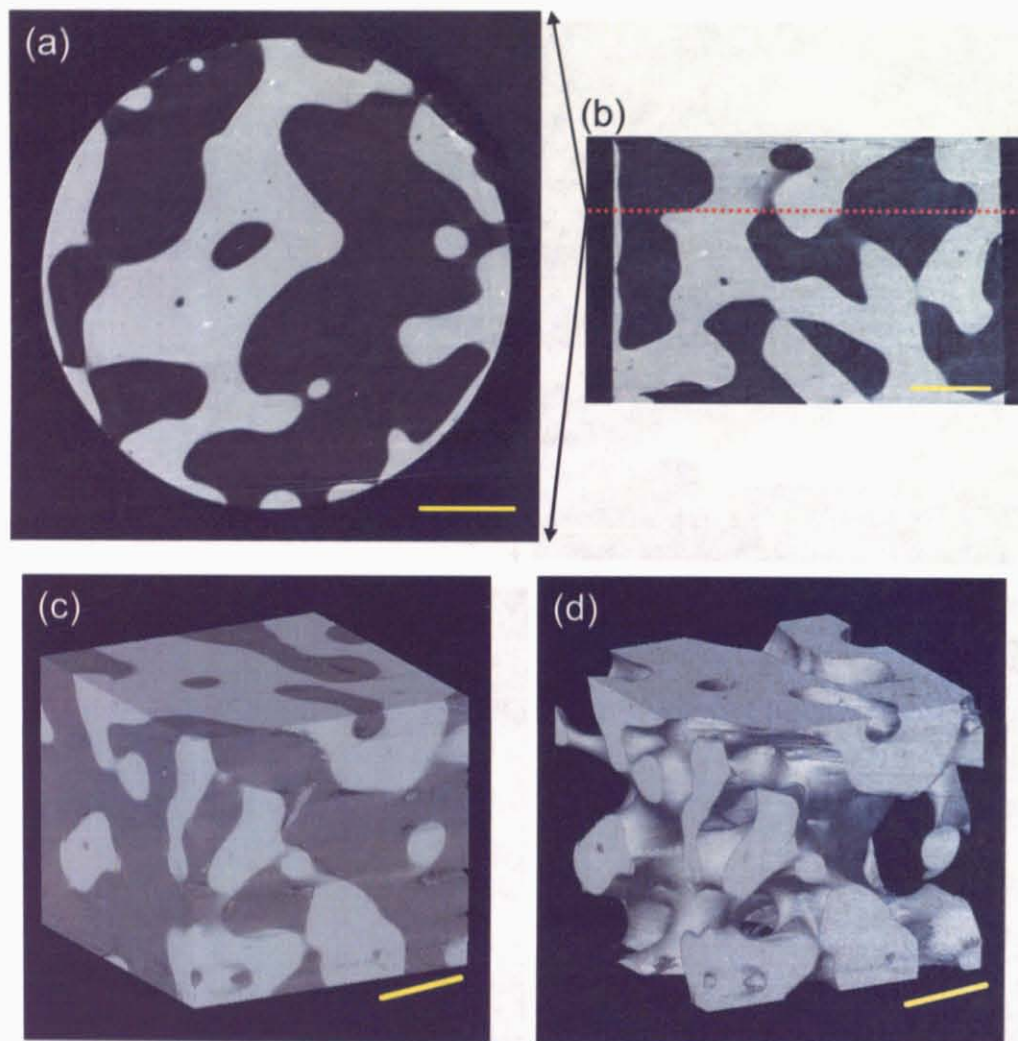


図 5.12: 180 °Cで 15 時間加熱処理を行った PS/PMMA ブレンドの X 線マイクロ位相 CT による観察結果 (a) トモグラム (グレースケールは  $0 \sim 15 \times 10^{-8}$ )、(b) トモグラムに垂直な方向の断面像、(c) 3 次元レンダリング画像、(d) PS 成分を取り除いた 3 次元レンダリング画像、(全ての画像のスケールバーは  $500 \mu\text{m}$  である。)

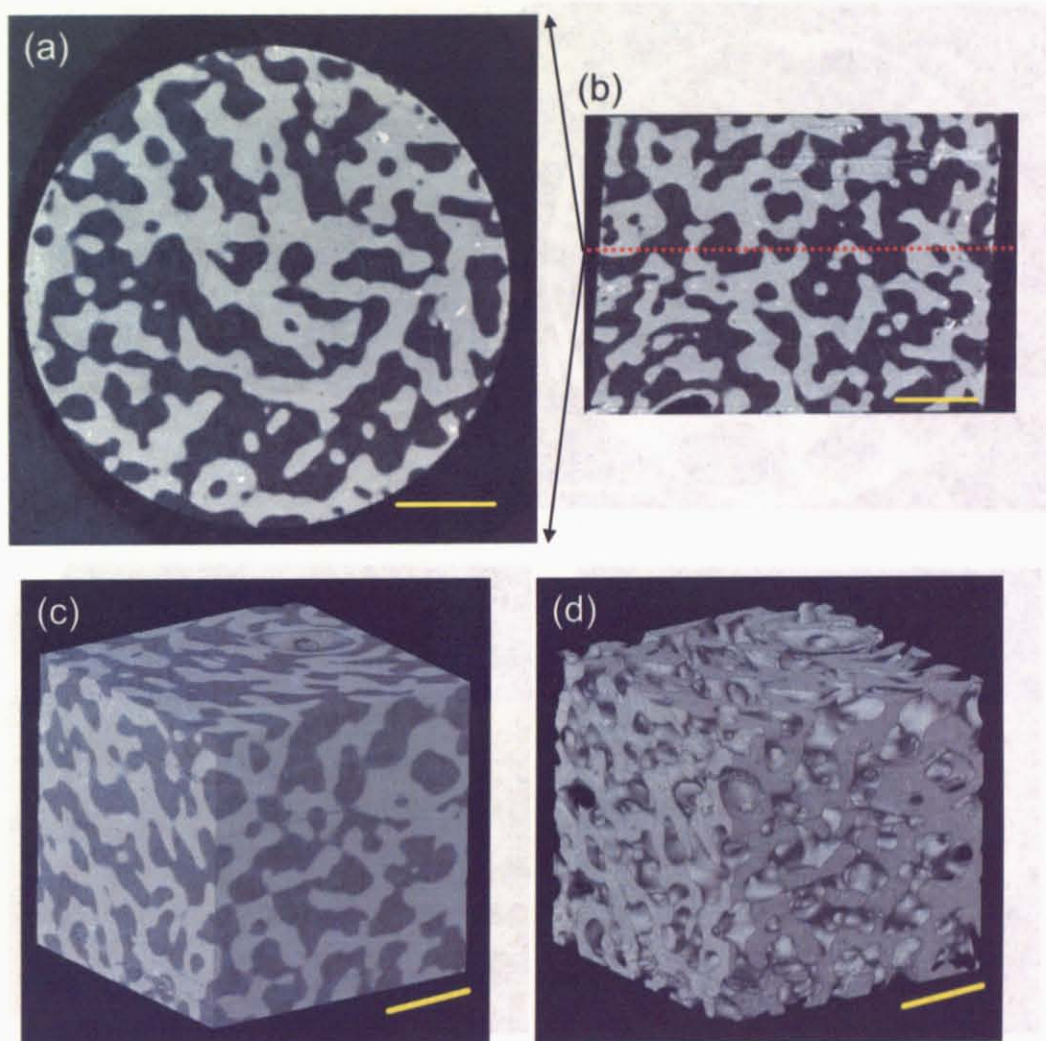


図 5.13: 180 °Cで3時間加熱処理を行ったPS/PMMA ブレンドのX線マイクロ位相CTによる観察結果 [7] (a) トモグラム (グレースケールは  $0 \sim 15 \times 10^{-8}$ )、(b) トモグラムに垂直な方向の断面像、(c) 3次元レンダリング画像、(d) PS成分を取り除いた3次元レンダリング画像、(全ての画像のスケールバーは  $500 \mu\text{m}$  である。)

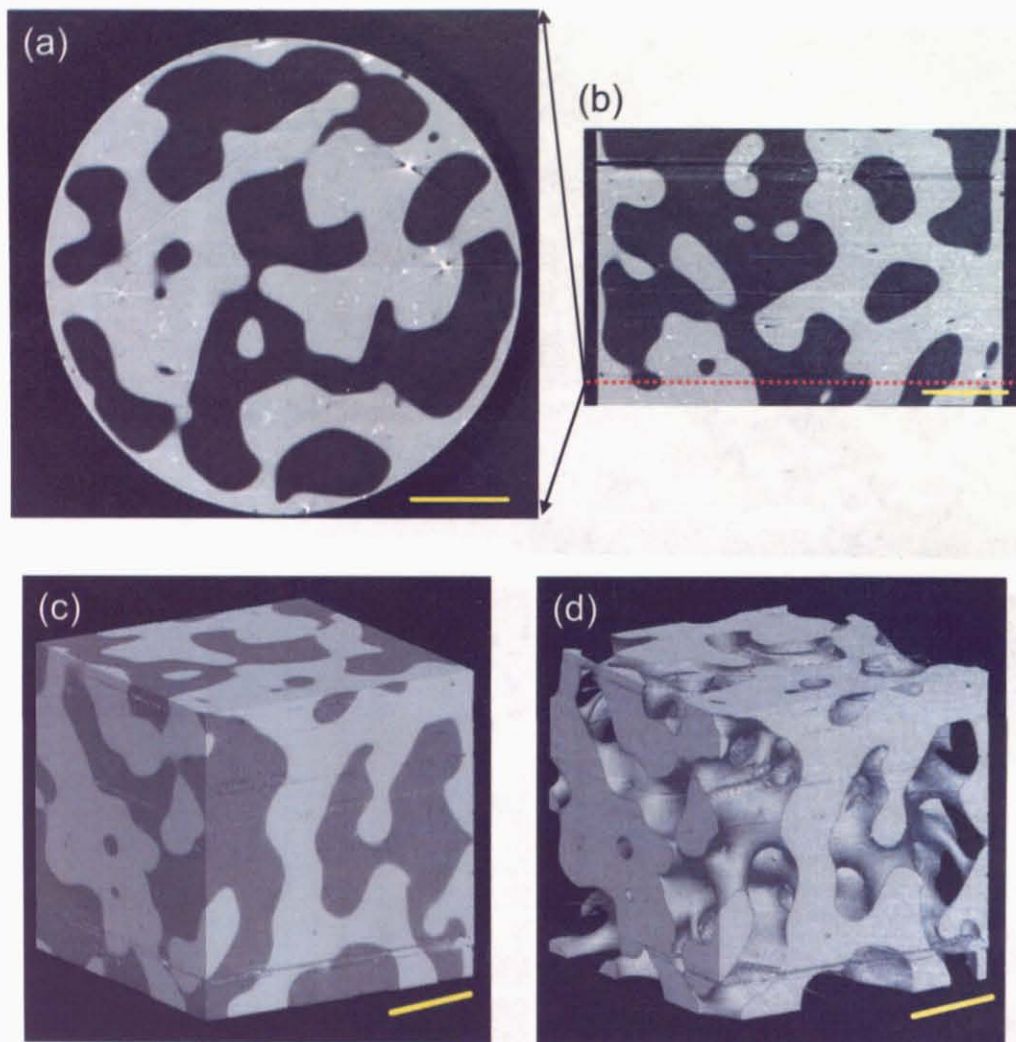


図 5.14: 180 °Cで10時間加熱処理を行ったPS/PMMAブレンドのX線マイクロ位相CTによる観察結果 [7] (a) トモグラム (グレースケールは  $0 \sim 15 \times 10^{-8}$ )、(b) トモグラムに垂直な方向の断面像、(c) 3次元レンダリング画像、(d) PS成分を取り除いた3次元レンダリング画像、(全ての画像のスケールバーは  $500 \mu\text{m}$  である。)



### 5.4.3 PS/PMMA ブレンドの相図作成用試料の観察

本節では、表 5.3 に示された相図作成を目的とした PS/PMMA ブレンド試料の X 線マイクロ位相 CT による観察結果を示す (図 5.15～図 5.22)。各図の (a) は CT 再構成の結果得られたトモグラムで、グレースケールは  $0 \sim 15 \times 10^{-8}$ 、スケールバーは  $500 \mu\text{m}$  となっている。また図の (b) はトモグラム中に示した白線上の水との屈折率差のプロファイルを示したものである。プロファイル中の橙色の線と緑色の線は、それぞれ 5.4.1 項で求められた pure な PS と PMMA の水との屈折率の値を示している。いずれの試料においても相分離構造は十分に大きく、さらに水との屈折率差のプロファイルから確認できるように、各相の水との屈折率差はほぼ一定の値になっていることから、これらの試料は十分に相分離が進行している、すなわち binodal 曲線上に存在していると判断できる。

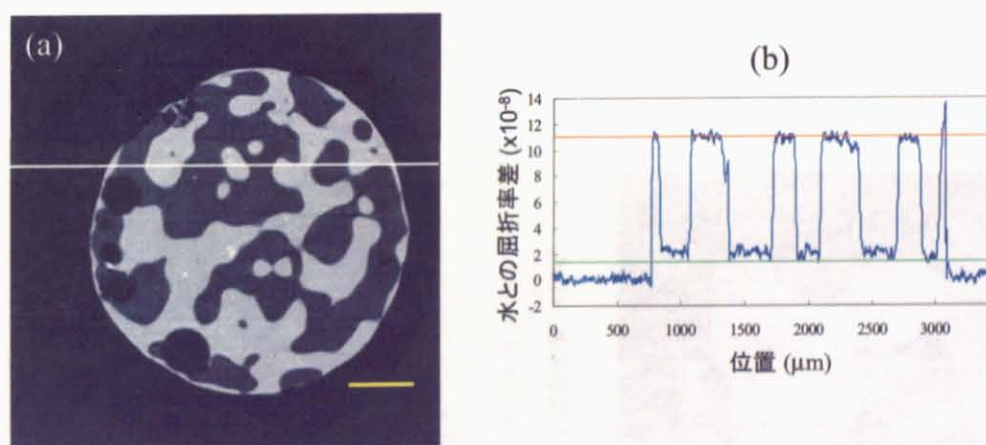


図 5.15: 220 °C、30 分加熱処理を行った PS/PMMA ブレンドの X 線マイクロ位相 CT による観察結果 (a) トモグラム (スケールバーは  $500 \mu\text{m}$ 、グレースケールは  $0 \sim 15 \times 10^{-8}$ )、(b) トモグラム中の白線上のプロファイル

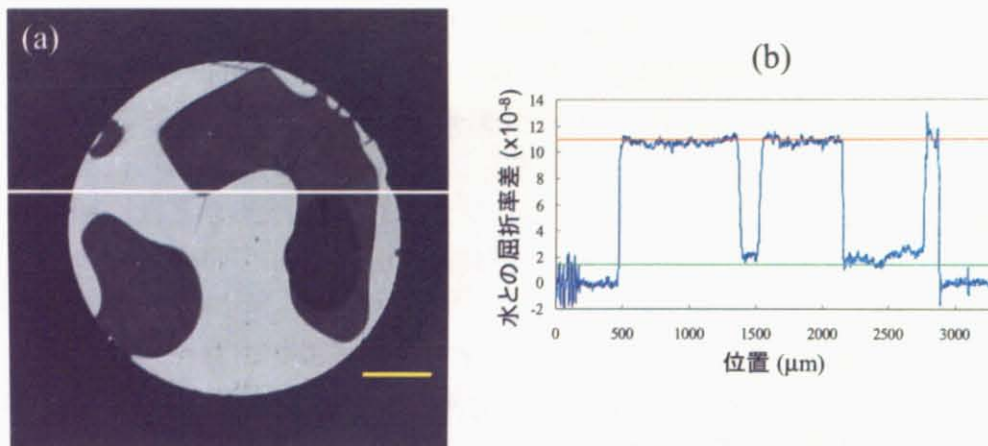


図 5.16: 240 °C、30 分加熱処理を行った PS/PMMA ブレンドの X 線マイクロ位相 CT による観察結果 (a) トモグラム (スケールバーは 500 $\mu\text{m}$ 、グレースケールは 0 $\sim$ 15 $\times 10^{-8}$ )、(b) トモグラム中の白線上のプロファイル

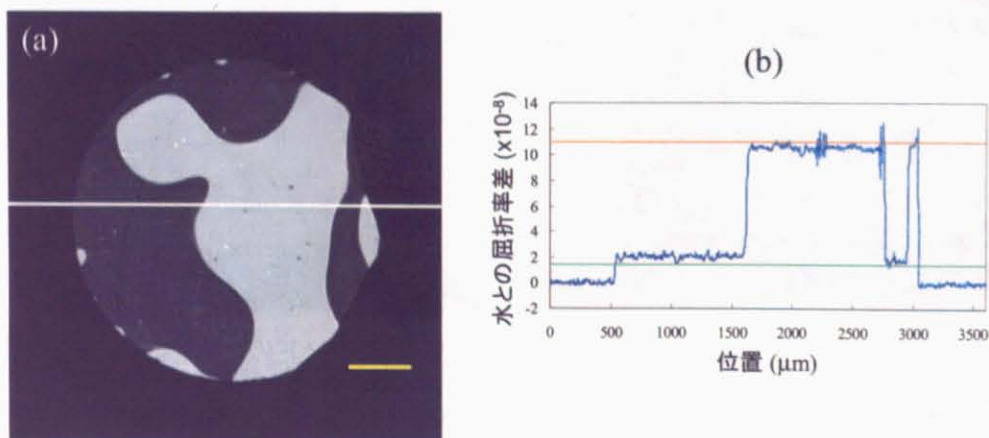


図 5.17: 250 °C、30 分加熱処理を行った PS/PMMA ブレンドの X 線マイクロ位相 CT による観察結果 (a) トモグラム (スケールバーは 500 $\mu\text{m}$ 、グレースケールは 0 $\sim$ 15 $\times 10^{-8}$ )、(b) トモグラム中の白線上のプロファイル



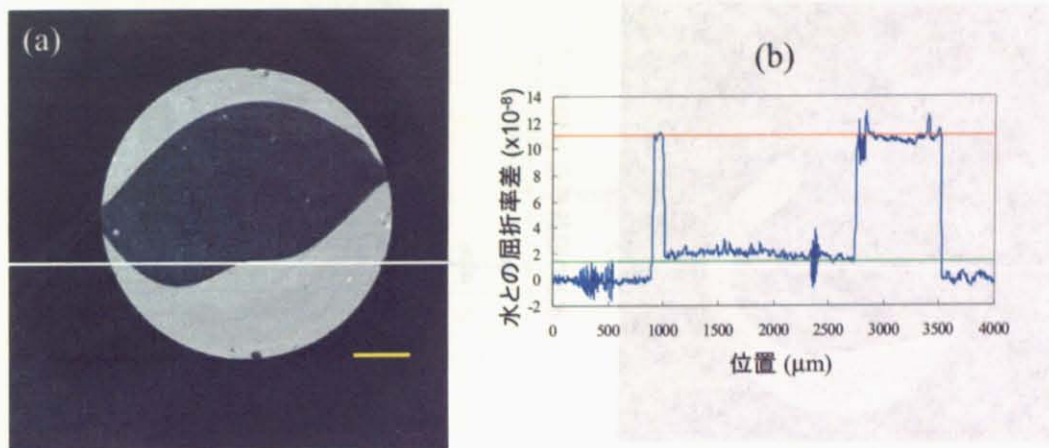


図 5.18: 260 °C、30 分加熱処理を行った PS/PMMA ブレンドの X 線マイクロ位相 CT による観察結果 (a) トモグラム (スケールバーは 500 $\mu\text{m}$ 、グレースケールは 0 $\sim$ 15 $\times 10^{-8}$ )、(b) トモグラム中の白線上のプロファイル

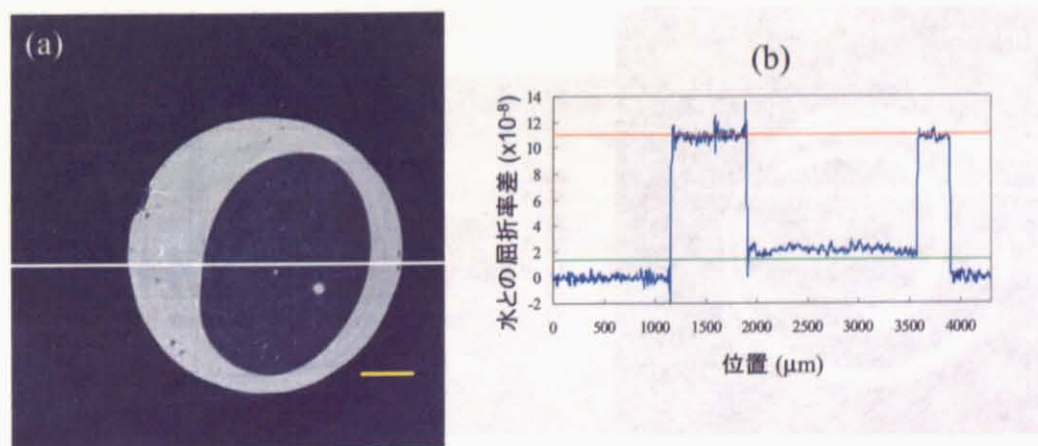


図 5.19: 270 °C、30 分加熱処理を行った PS/PMMA ブレンドの X 線マイクロ位相 CT による観察結果 (a) トモグラム (スケールバーは 500 $\mu\text{m}$ 、グレースケールは 0 $\sim$ 15 $\times 10^{-8}$ )、(b) トモグラム中の白線上のプロファイル

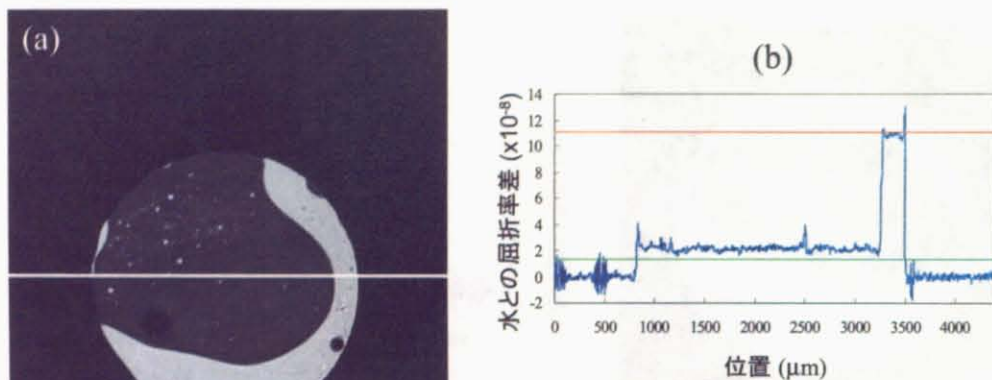


図 5.20: 280 °C、20 分加熱処理を行った PS/PMMA ブレンドの X 線マイクロ位相 CT による観察結果 (a) トモグラム (スケールバーは 500 $\mu\text{m}$ 、グレースケールは 0 $\sim$ 15 $\times 10^{-8}$ )、(b) トモグラム中の白線上のプロファイル

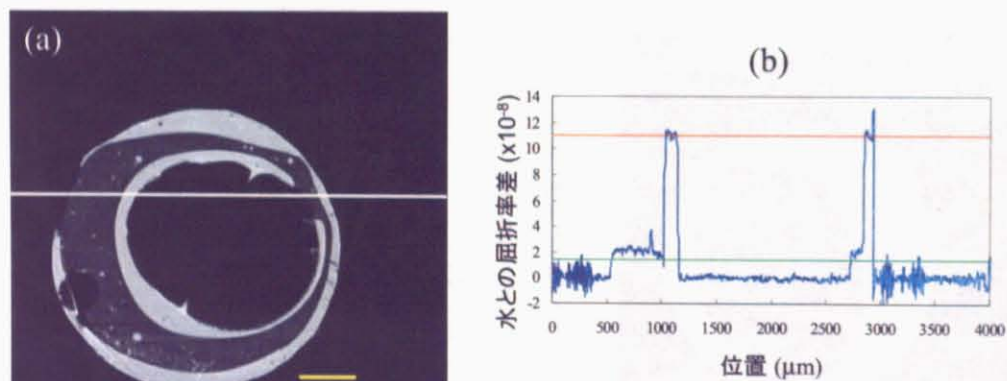


図 5.21: 290 °C、15 分加熱処理を行った PS/PMMA ブレンドの X 線マイクロ位相 CT による観察結果 (a) トモグラム (スケールバーは 500 $\mu\text{m}$ 、グレースケールは 0 $\sim$ 15 $\times 10^{-8}$ )、(b) トモグラム中の白線上のプロファイル

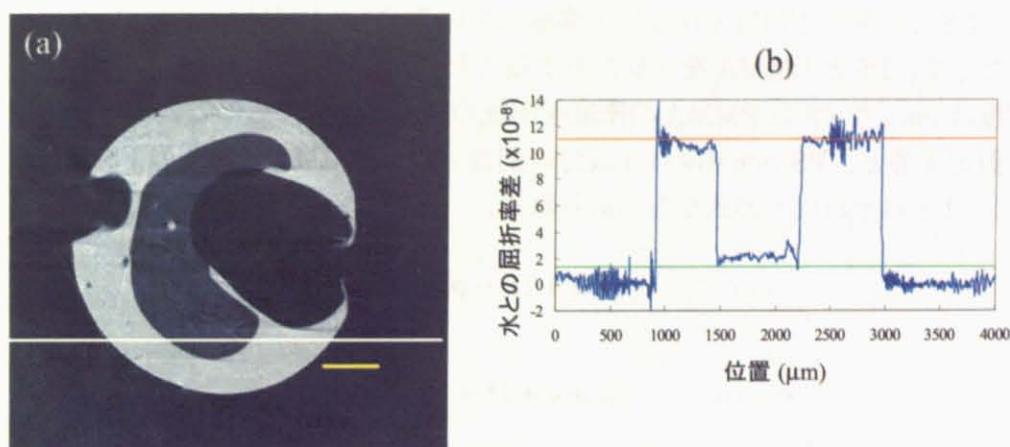


図 5.22: 300  $^{\circ}\text{C}$ 、15 分加熱処理を行った PS/PMMA ブレンドの X 線マイクロ位相 CT による観察結果 (a) トモグラム (スケールバーは 500 $\mu\text{m}$ 、グレースケールは 0 $\sim$ 15 $\times 10^{-8}$ )、(b) トモグラム中の白線上のプロファイル

#### 5.4.4 PS/PMMA ブレンド系の相図の作成

相図を作成するためには、各 rich 相に含まれる PS および PMMA 成分の組成比を求める必要がある。そこで図 5.23 のように得られたトモグラムの PS-rich 相および PMMA-rich 相からそれぞれ 30 $\times$ 30 画素抜き出して、それらの水との屈折率差の平均値と標準偏差を計算し、各 rich 相における PS、PMMA の組成比を算出した。

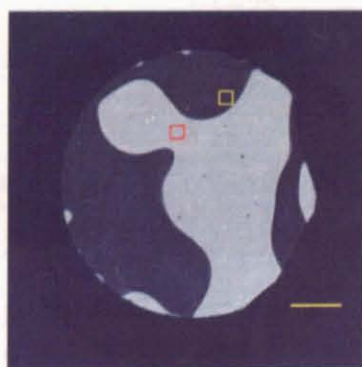


図 5.23: 250  $^{\circ}\text{C}$ 、30 分加熱処理を行った PS/PMMA ブレンドの X 線マイクロ位相 CT による観察結果。図中の黄色い四角が PS-rich 相から抜き出した部位で、赤い四角が PMMA-rich 相から抜き出した部位である。(スケールバーは 500 $\mu\text{m}$ 、グレースケールは 0 $\sim$ 15 $\times 10^{-8}$  である。)

ここで、PS-rich 相と PMMA-rich 相を構成している PS と PMMA の成分比を求めるにあたって、PS と PMMA をブレンドすることによる体積変化はなく、ブレンド後の密度は pure な PS と PMMA の密度を組成の加重平均したもので表すことができると仮定すると、PS-rich 相の PS 成分の割合  $\phi'_{\text{PS}}$  と PMMA-rich 相の PS 成分の割合  $\phi''_{\text{PS}}$  はそれぞれ以下の式から求められる。

$$\tilde{\delta}_{\text{PS}} = \phi'_{\text{PS}}\delta_{\text{PS}} + (1 - \phi'_{\text{PS}})\delta_{\text{PMMA}} \quad (5.1)$$

$$\tilde{\delta}_{\text{PMMA}} = \phi''_{\text{PS}}\delta_{\text{PS}} + (1 - \phi''_{\text{PS}})\delta_{\text{PMMA}} \quad (5.2)$$

ここで  $\delta_{\text{PS}}$ 、 $\delta_{\text{PMMA}}$  は pure な PS および PMMA の水との屈折率差で、 $\tilde{\delta}_{\text{PS}}$ 、 $\tilde{\delta}_{\text{PMMA}}$  は PS-rich 相及び PMMA-rich 相の水との屈折率差である。ここで両相の組成を求める際に、pure な PS と PMMA の屈折率が必要となるが、ここでは 5.4.1 項で求められた水との屈折率の値を採用した。以上のことから、得られた各加熱処理温度における PS-rich 相および PMMA-rich 相内の PS の組成比は、以下の表 5.4 のようになった。

表 5.4: 各 rich-相における PS 成分の割合

加熱処理温度 (°C)	PS-rich 相 (%)	PMMA-rich 相 (%)
220	94±3.1	0.41±2.5
240	93±2.0	1.8±2.1
250	93±1.7	2.3±3.1
260	93±1.7	1.0±2.0
270	93±1.7	1.4±3.0
280	92±1.6	1.5±2.2
290	92±2.0	1.7±3.2
300	92±2.2	2.2±2.8

表 5.4 の値から、理論式により求められる相図とのフィッティングを最小二乗法を用いて行うことで相図を作成した。理論式から求められる相図は式 (3.33) と式 (3.34) を用いて作成できる。ここで式 (3.33) と式 (3.34) を PS/PMMA ブレンド系に置き換えると、以下のように表すことができる。



$$\frac{1}{T_{bn}} = \frac{1}{T_{c\infty}} \left\{ 1 - \frac{1}{2A(\phi'_{PS} - \phi''_{PS})} \left[ \frac{1}{m_{PS}} \ln \frac{\phi'_{PS}}{\phi''_{PS}} - \frac{1}{m_{PMMA}} \ln \frac{1 - \phi'_{PS}}{1 - \phi''_{PS}} \right] \right\} \quad (5.3)$$

$$2 \left( \frac{1}{m_{PMMA}} - \frac{1}{m_{PS}} \right) (\phi'_{PS} - \phi''_{PS}) + \frac{2 - (\phi'_{PS} + \phi''_{PS})}{m_{PMMA}} \ln \frac{1 - \phi'_{PS}}{1 - \phi''_{PS}} + \frac{\phi'_{PS} + \phi''_{PS}}{m_{PS}} \ln \frac{\phi'_{PS}}{\phi''_{PS}} = 0 \quad (5.4)$$

ここで、 $\phi'_{PS}$  は PS-rich 相の PS 成分の割合、 $\phi''_{PS}$  は PMMA-rich 相の PS 成分の割合、 $m_{PS}$  は PS の重合度、 $m_{PMMA}$  は PMMA の重合度、 $T_{bn}$  はバイノーダル温度、 $T_{c\infty}$  は分子量が無限大のときの臨界温度、 $A$  は  $\chi$  パラメータ内部の定数項である。理論式から相図を作成するには、式 (5.4) において、 $m_{PS}$ 、 $m_{PMMA}$ 、 $T_{bn}$ 、 $T_{c\infty}$  を与え、 $\phi'_{PS}$  を 0 から 1 まで与えて  $\phi''_{PS}$  を数値計算する。数値計算には Newton 法を用いた。ここで得られた  $\phi'_{PS}$ 、 $\phi''_{PS}$ 、および式 (5.4) において代入した  $m_{PS}$ 、 $m_{PMMA}$ 、 $T_{bn}$ 、 $T_{c\infty}$  の値を式 (5.3) に代入することで相図を作成することができる。今  $m_{PS}=735$ 、 $m_{PMMA}=332$  であり、 $T_{c\infty}$  と  $A$  は未知数である。よって、 $A$  と  $T_{c\infty}$  に様々な値を振って最小二乗法により実験値とのフィッティングを行った。図 5.24 には最小二乗法によって得られた、PS/PMMA ブレンド系においての、 $A$  と  $T_{c\infty}$  の変化による理論値と実験値との誤差の二乗和の分布を示す。

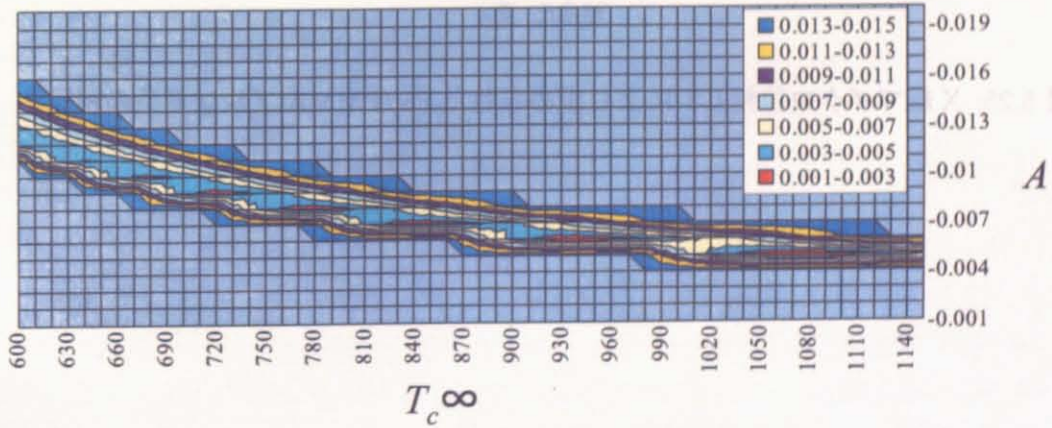


図 5.24: PS/PMMA ブレンド系においての、 $A$  と  $T_{c\infty}$  の変化による理論値と実験値との誤差の二乗和の分布



図 5.24 の赤く示された領域が、理論値と実験値との誤差が最小となる領域であるが、図 5.24 を見る限り多数の赤い領域が存在している。ここで、 $T_{c\infty}$  の定義を考えてみる。 $T_{c\infty}$  はブレンドしたポリマーが分子量無限大の際の相図の頂点における温度であるが、高分子混合系において相図が 1000 °C 以上の領域に存在することは現実的ではない。また各赤い領域での理論値と実験値との誤差の二乗和の分布の差は非常に小さなもので、相図にしたときに大きな変化は見られない。そこで本実験においては、最初に出現した赤い領域内で最小値をとる  $A=0.01$ 、 $T_{c\infty}=680$  °C を採用した。それによって求められた相図を図 5.25 に示す。ただし相図の中央付近のデータが無いため、このフィッティングによる相図曲線の信頼性はまだ不十分であると考えている。

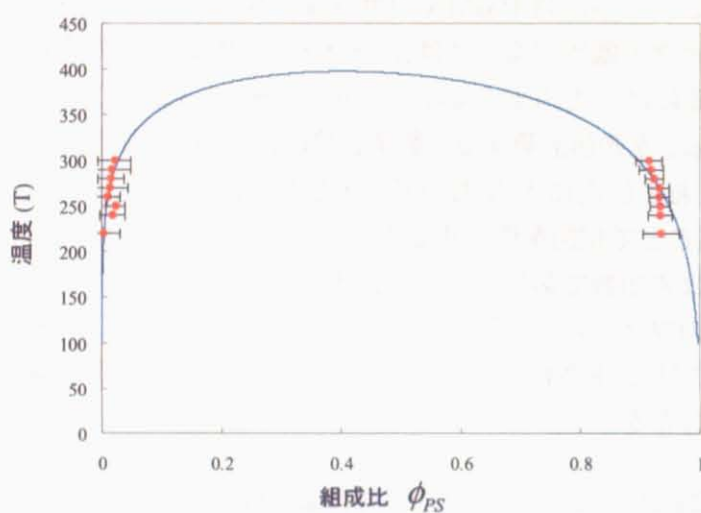


図 5.25: X 線マイクロ位相 CT により求められた PS/PMMA ブレンド系の相図

## 第6章 結果の解析と考察

本章では X 線マイクロ位相 CT により得られた PS/PMMA の相分離構造が、加熱処理時間に対してどのような構造の変化が起こっているかを画像処理によって解析し考察する。さらに X 線マイクロ位相により得られた PS/PMMA ブレンドの相図においてその評価を行う。

### 6.1 PS/PMMA ブレンドの界面積

X 線マイクロ位相 CT によって得られる 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。本節では界面積を画像解析により得ることを試みた。解析の大まかな流れは以下のようになっている。

CT 再構成画像 → トリミング → ノイズ除去 → 二値化  
→ 構造のラベリング → 構造の周囲長の計算 → 界面積

ここで解析に用いた  $3 \times 3$  メディアンフィルタ処理とラベリング処理の手法 [32, 33] を簡単に説明する。

#### 6.1.1 $3 \times 3$ メディアンフィルタ処理

画像処理を行う際に一番の問題となるのがアーティファクトの存在である。アーティファクトとは、試料の特質や撮影方法によって人工的に生じる本来は存在しない像のことである。今回の X 線マイクロ位相 CT において得られた像に関してもアーティファクトが存在しており、これらは不純物（加熱処理の際に用いた銅版の微小な破片）や、試料内部に存在していた気泡によって、大きな屈折率差が生じたために発生したものである。本解析においては、この CT 再構成画像のアーティファクトを低減するために  $3 \times 3$  メディアンフィルタを用いた。 $3 \times 3$  メディアンフィルタとは画像内の  $3 \times 3$  ピクセルの領域内における値の中央値（メディアン）、すなわち 9 個の

値を小さい（または大きい）順に並べて5番目の値を注目点の新しい値とするフィルタのことをいう。例えば図6.1のようにそれぞれで値をもった3×3ピクセルを考える。

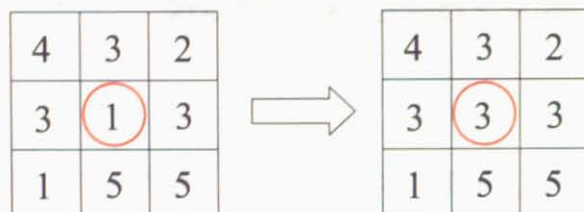


図 6.1: 3×3 メディアンフィルタの原理

この9ピクセルのそれぞれの値を小さい順に並べると、{ 1、1、2、3、3、3、4、5、5 } となる。このとき小さい方から数えて5番目の値がメディアンであり、メディアンフィルタをかけることにより1だった値がメディアンに置き換わる。ここで注意したいのが、メディアンフィルタ処理によるエッジのぼけの影響である。解析において必要なのは構造の界面の情報であり、2次元においてはそれはエッジ部分に相当する。ここで図6.2のようなエッジに相当する値をもつ3×3ピクセルを考えてみる。

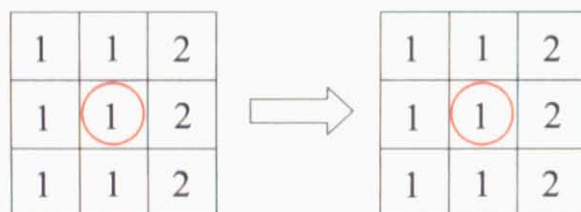


図 6.2: エッジを持つ場合に 3×3 メディアンフィルタ処理を行った結果

図6.2から明らかなように、3×3 メディアンフィルタを行ってもエッジ部分は保存されている。以上のことから3×3 メディアンフィルタはCT再構成画像を解析する上でのノイズ除去に適しているといえる。3×3 メディアンフィルタをCT再構成画像に適用した例を図6.3に示す。図6.3にはアーティファクトが存在しているトモグラムを示した。

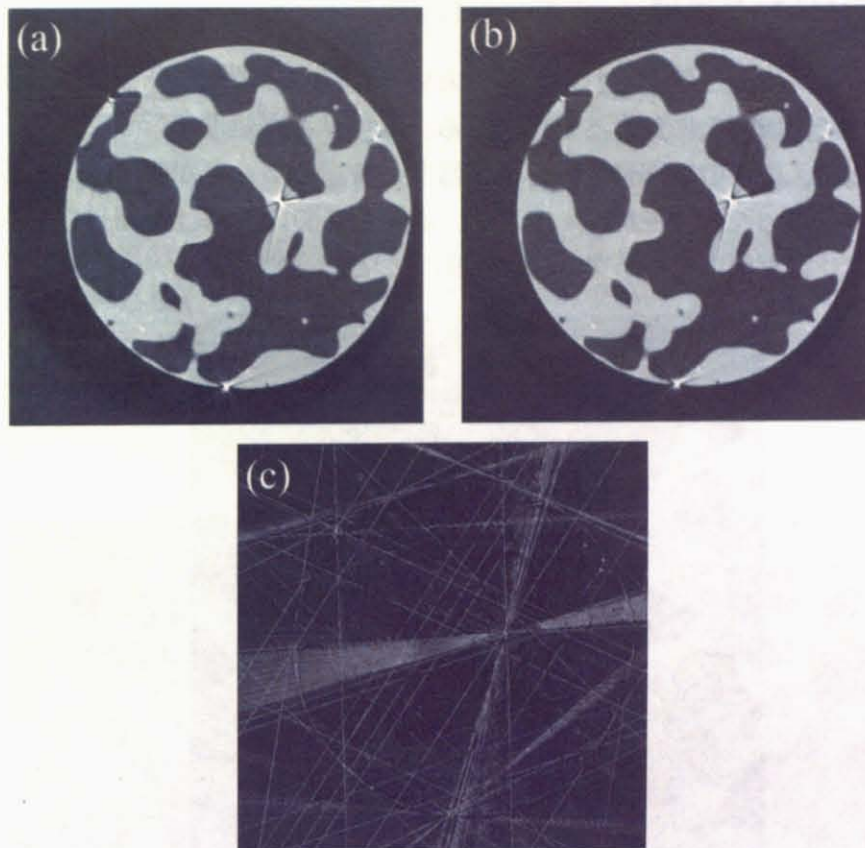


図 6.3: CT 再構成画像に  $3 \times 3$  メディアンフィルタ処理を行った結果 (a) 元のトモグラム、(b)  $3 \times 3$  メディアンフィルタ処理を行ったトモグラム、(c) (a) の画像と (b) の画像の差を表示した画像

図 6.3 から確認できることは、大きな塊状のアーティファクトは除去することはできないが、そこから発生しているストリーク状のアーティファクトはかなりの割合で除去することができている。実験により得られた各トモグラムには目立たないがストリーク状のアーティファクトが存在している。 $3 \times 3$  メディアンフィルタはそれを除去するのに非常に有用であるといえる。



### 6.1.2 ラベリング処理

ラベリング処理は、二値化された画像において一続きの領域に任意の値をラベル付けすることで領域ごとに分ける処理である。ラベリング処理を行うことで、領域一つ一つの面積、構造の周囲長、重心の位置などを求めることができる。実際にラベリング処理を行った結果を図 6.4 に示す。本解析においては、周囲長の重複を防ぐためにラベリング処理を行って一続きの領域ごとに区別した。



図 6.4: ラベリング処理を行った PS/PMMA ブレンドの相分離構造

図 6.4 では一続きの PS-rich 相にそれぞれ 1~35 までの正の整数値のラベルを付け、一続きの PMMA-rich 相にはそれぞれ -1~-15 までの負の整数値のラベルを付けて表示した。

### 6.1.3 界面積の計算

ここで前述した各画像処理を行い、界面積を求めるまでのプロセスの詳細を示す。

1. CT 再構成画像に 3×3 メディアンフィルタ処理を行いアーティファクトを低減させた。
2. 試料の外周の部分は加熱処理の際に銅の金型と接していた部分であり、ぬれの影響で試料内部とは異なった相分離を起こしている可能性がある。そこで試料内部の 500×500 ピクセルを抜き出し、この領域で解析を行うことにした。



3. 二値化処理を行った。このとき閾値は pure な PS と PMMA の水との屈折率差の中間の値とした。
4. ラベリング処理により、一続きの PS-rich 相には正の整数値のラベルを付け、一続きの PMMA-rich 相には負の整数値のラベルを付けて表示した。
5. ラベル付けされたそれぞれの構造の周囲長を計算しその和を求め、そのトモグラムにおける構造の周囲長とした。ここで界面積を各トモグラムの構造の周囲長の足し合わせで表現できると仮定した。足し合わせた各トモグラムはアーティファクトの影響のない領域を選択し、その合計の厚みはトモグラム1枚の厚み ( $3.14\mu\text{m}$ ) より十分大きくなるようにした。

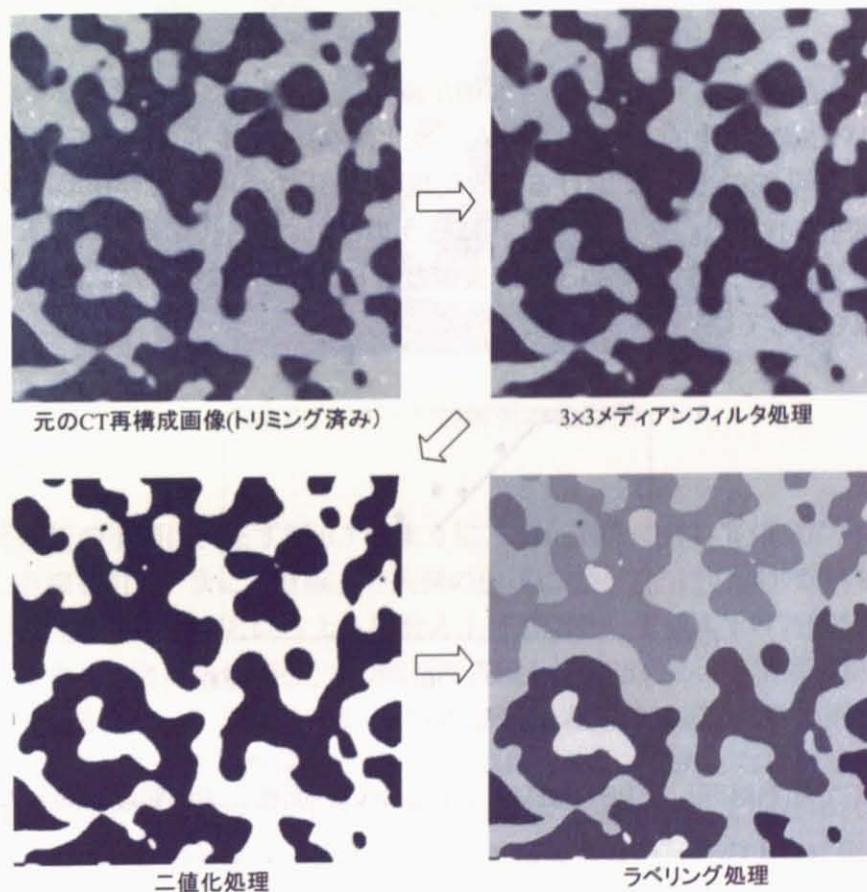


図 6.5: 画像処理の流れ

以上のプロセスから計算された PS/PMMA ブレンド各試料における界面積を表 6.1 に示す。なお表 6.1 では単位体積当りの界面積として表示している。

表 6.1: 180 °C で加熱処理した PS/PMMA ブレンドの各加熱処理時間における単位体積当りの界面積

加熱処理時間 (h)	単位体積当りの界面積 ( $\mu\text{m}^{-1}$ )
3	0.0090
5	0.0067
7.5	0.0043
10	0.0044
15	0.0034

表 6.1 から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なかった。ポリマーブレンドのスピンノーダル分解の後期段階における光散乱測定の結果から、単位体積あたりの界面積  $S$  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 [36]。表 6.1 の結果を時間と界面積の両対数プロットで表すと図 6.6 のようになった。図中には傾き  $-1$  の直線も示している。

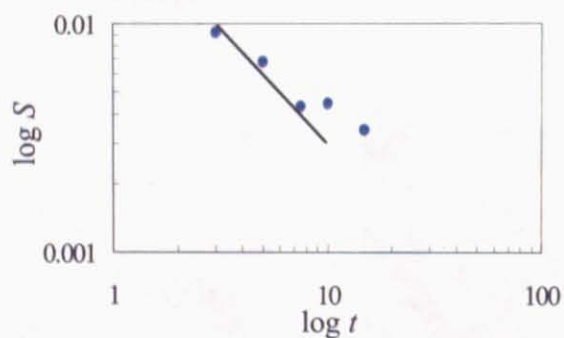


図 6.6: 180 °C で加熱処理した PS/PMMA ブレンドの界面積と加熱処理時間との関係

加熱処理時間が 3~7.5 時間においては、傾きが  $-1$  の直線にほぼ沿った形で界面積が減少していることがわかる。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。

## 6.2 PS/PMMA ブレンドの相分離構造の特性長

本節では、相分離構造の特性長を画像解析により求めた結果を示す。相分離構造の特性長を求めるために PS/PMMA ブレンドの 3 次元データにおいて 3 次元コード長解析を行った。なお本解析は京都工芸繊維大学の陣内研究室に行っていた。ここでコード長解析について簡単に説明する。

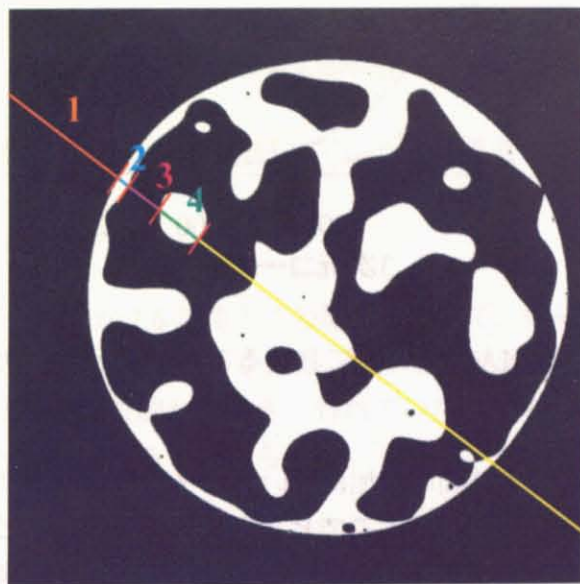


図 6.7: コード長解析の概略図

コード長解析の手順は、まず図 6.7 のように二値化画像に対して任意の角度、任意の位置に直線を引く。次に、直線上の画像の白黒に従って、白の部分が何ピクセル、黒の部分が何ピクセル、というように数え上げる。そして数え上げた線分の長さを集計し解析する。図 6.7 は 2 次元での解析を表現してしているが、実際の解析は 3 次元で行っている。コード長を測定するとき問題となるのは画像の端の影響である。例えば図 6.7 中の 1 で示した線分は試料の外側にあるため除外しなければならない。また画像中の 2 で示した線分は加熱処理時に銅製の金型に接していたため、コード長の計測からは除外しなければならない。このように画像の端と試料の端を考慮して、3 や 4 の線分だけを取り出し、隣り合う白と黒のセットをコード長として計測した。その結果をヒストグラムで表したものを図 6.8 に示す。



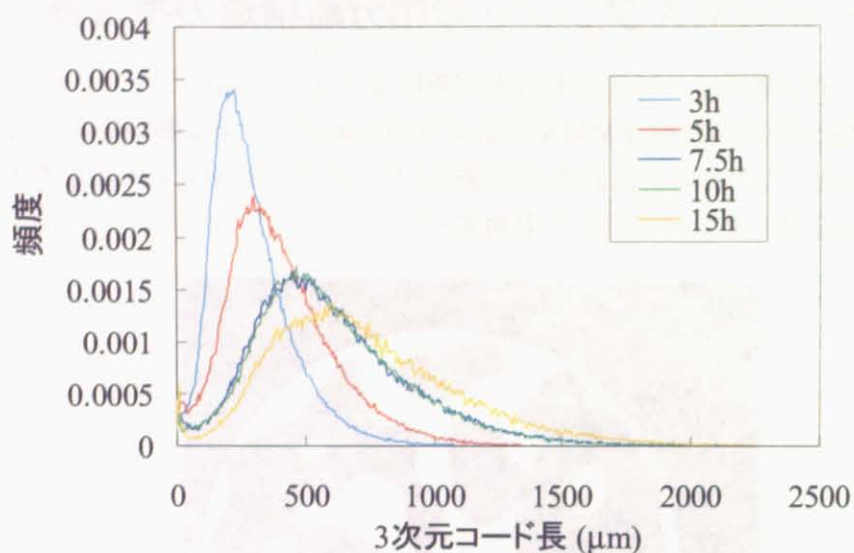


図 6.8: PS/PMMA ブレンドにおける 3 次元コード長の分布

ヒストグラムから、加熱処理時間の増加に伴いピークを与える 3 次元コード長も大きくなっていることが確認できる。ここでヒストグラムにおいてピークを与える 3 次元コード長を構造の特性長としその大きさを求めた。その結果は表 6.2 に示す。

表 6.2: 180 °C で加熱処理した PS/PMMA ブレンドの各加熱処理時間における構造の特性長

加熱処理時間 (h)	特性長 ( $\mu\text{m}$ )
3	213.44
5	306.57
7.5	467.31
10	468.73
15	573.44

スピノーダル分解の後期過程では、相分離構造が時間に比例して大きくなることは 6.1.3 項で示した。3 次元コード長解析により得られた構造の特性長と加熱処理時間との関係を図 6.9 に示す。



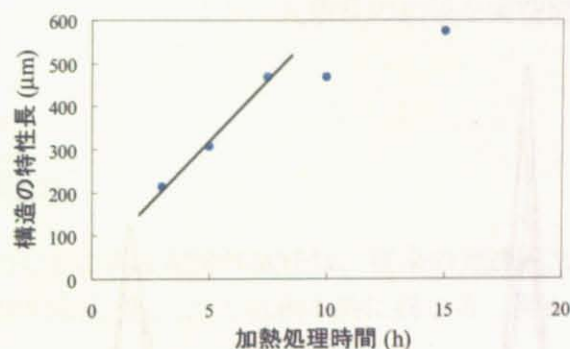


図 6.9: 180 °Cで加熱処理した PS/PMMA ブレンドの構造の特性長と加熱処理時間との関係

図 6.9 から、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において指摘した要因と同様であると考えられる。

### 6.2.1 界面積と構造の特性長との関係

光散乱測定の結果から、構造の特性長  $l_c$  と界面積  $S$  との間には以下の関係式が成り立つことがわかっている [23]。

$$l_c = \frac{2\phi(1-\phi)}{S} \quad (6.1)$$

ここで  $\phi$  は体積分率である。ポリマーブレンドのスピンodal分解において、平衡相の形成が最初に完成した時点で  $\phi$  は固定され、その後は変化しない。すなわちスピンodal分解の後期過程における構造の特性長  $l_c$  と単位体積あたりの界面積  $S$  の間には  $l_c \sim S^{-1}$  の関係が成り立つ。作製した PS/PMMA ブレンド試料は図 6.10 に示した水との屈折率差の分布のヒストグラムを見てわかるように、濃度変化はほとんどないので、実験条件の範囲ではすでに平衡相は完成していると考えられる。

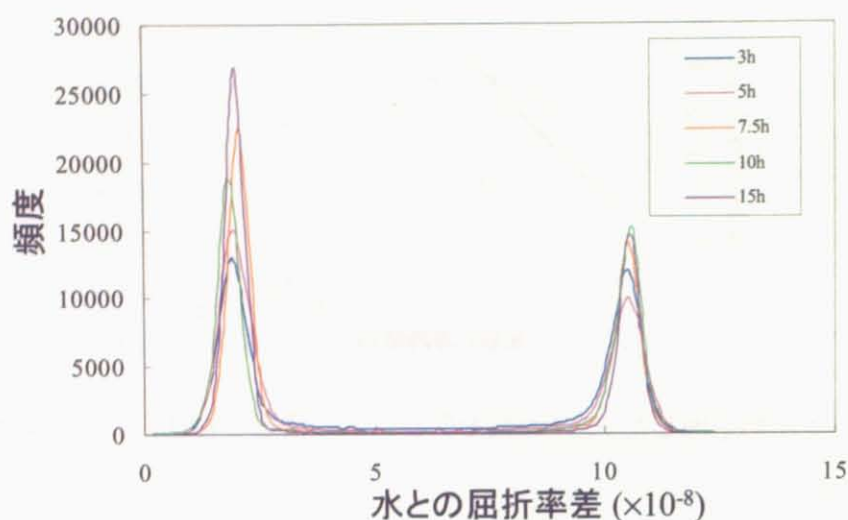


図 6.10: 180 °Cで加熱処理した PS/PMMA ブレンドの水との屈折率差の分布

これらから解析により求められた界面積  $S$  と構造の特性長  $l_{chord}$  には以下の関係式が成り立つことがわかる。ここで、光散乱により求められる  $l_c$  と 3次元コード長解析により求められる  $l_{chord}$  は定義は異なるが、本質的には同じものを表しており、これらが比例関係にあることを考慮すれば、式 (6.1) は

$$l_{chord} \cdot S = (\text{定数}) \quad (6.2)$$

となる。ここで、6.1.3 節で求められた界面積  $S$  と、構造の特性長  $l_{chord}$  をまとめたものを表 6.3 に示す。

表 6.3: 界面積と構造の特性長の関係

加熱処理時間 (h)	界面積 $S$ ( $\mu\text{m}^{-1}$ )	特性長 $l_{chord}$ ( $\mu\text{m}$ )	$S \cdot l_{chord}$
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

表 6.3 から界面積  $S$  と構造の特性長  $l_{chord}$  の積はいずれの試料においても約 2.0 になっており、式 (6.2) の関係が成り立っている。以上のことから X 線マイクロ位相

CTにより得られた画像の解析により、光散乱の結果を実空間において実証する結果が得られたといえる。

### 6.3 相図の解析

X線マイクロ位相CTによる相図作成法は、従来の光透過法や光散乱法を用いた曇点法による相図の作成法 [34, 35] とは根本的に異なる。図 6.11 にそれぞれの手法のプロセスを示す。

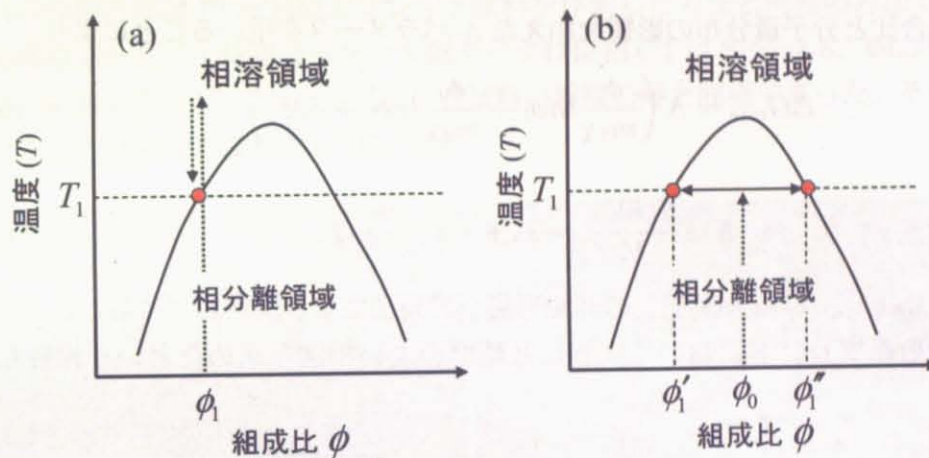


図 6.11: 相図作成法のプロセス (a) 曇点法、(b) X線マイクロ位相CT

曇点法は、試料をある混合比  $\phi_1$  で作製しそれが相溶する温度領域までもっていき、そこから相分離が始まる温度方向に温度を変化させ、その時の光散乱や透過光の強度を測定することで相分離が始まった温度  $T_1$  を決定する方法である。相図においての  $T_1$  における組成比は、試料を作製した際の混合比  $\phi_1$  となる。一方 X線マイクロ位相 CT による手法では、任意の混合比  $\phi_0$  で試料を作製し、それをある温度  $T_1$  において十分に相分離を進行させる。すなわち、X線マイクロ位相 CT では、試料の温度  $T_1$  における組成比  $\phi_1'$ 、 $\phi_1''$  を求めることができる。このことから明らかなように、曇点法では温度方向に誤差が生じ、X線マイクロ位相 CT による手法では組成方向に誤差が生じる。以上のことから X線マイクロ位相 CT を用いることで、従来の手法とは異なる側面から相図を描くことができると示唆され、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。

本研究で作製した PS/PMMA ブレンドは単分散の試料を用いているため、式 (5.3)

および式 (5.4) を用いて相図のフィッティングを行ったが、実際の系では多分散のポリマーが用いられることが多く、この式を適用することはできない。多分散の相図を描く場合には、式 (3.7) で表される Flory-Huggins の式に分子量分散の影響を加えて、

$$\Delta G_{mix} = \frac{RTV}{V_r} \left( \sum_i \frac{\phi_{1,i}}{m_{1,i}} \ln \phi_{1,i} + \sum_i \frac{\phi_{2,i}}{m_{2,i}} \ln \phi_{2,i} + \chi \sum_i \frac{\phi_{1,i}}{m_{1,i}} \sum_i \frac{\phi_{2,i}}{m_{2,i}} \right) \quad (6.3)$$

と表すことにより相図を求めたという報告がある [24]。さらに  $\chi$  パラメータにポリマーの混合比と分子量分布の影響を加えた  $\Lambda$  パラメータを用いることにより

$$\Delta G_{mix} = \Lambda \left( \frac{\phi_1}{m_1 \chi} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{m_2 \chi} \ln \phi_2 + \phi_1 \phi_2 \right) \quad (6.4)$$

$$\Lambda \equiv \frac{RTV\chi}{V_r} = \lambda_0 + \lambda_1 \phi_1 + \lambda_T T \quad (6.5)$$

と表し、 $\lambda_0$ 、 $\lambda_1$ 、 $\lambda_T$  を実験値との非線形最小二乗法により決定してやることによって、多分散系ブレンドにおいて実験値と精度のよい相図を求めたという報告もある [37]。

## 6.4 今後に向けた予備的な実験

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る有用な手法であり、数  $\text{mg}/\text{cm}^3$  という優れた密度分解能を有することから、多成分ブレンド系の相分離構造の観察にも応用できると考えられる。多成分ブレンド系の相分離構造はその観察の難しさから報告例がほとんどないのが現状であり、その複雑な相分離構造の解明は、学術的にも工業的にも非常に意義のあることであると考えられる。そこで本節では X線マイクロ位相 CT により、PS と PMMA と polybutadiene(PB) の混合系の観察を予備的に行った例を報告する。

また、X線位相 CT を用いたポリマーブレンドの観察法の応用例として、試料に熱や応力などの外力を加えられる装置との組み合わせにより、試料の相分離過程や変形の過程を経時的に観察することも可能であると考えられる。しかしながら、X線結晶干渉計は試料まわりの環境制御が厳しく、他の装置との組み合わせが困難となる。そこで試料まわりの制限が比較的ゆるい X線タルボ干渉計を用いた X線位相 CT を、ポリマーブレンドの観察に適用した例を報告する。



#### 6.4.1 PS/PMMA/PB ブレンドの相分離構造の観察

3成分ブレンド系としてPS/PMMA/PBのブレンドを作製した。ポリブタジエンはブタジエンゴムともよばれ、汎用ゴムとして広く利用されている。ゴム工業においては古くからブレンドの技術が用いられており、スチレンとブタジエンの共重合体であるスチレンブタジエンゴム (SBR) は汎用ゴムとして至る所に利用されている。PS と PMMA は、5.2 節で作製した PS/PMMA ブレンドの原料と同様のものを用いた。PB(アルドリッチ社：181382-100G) の重量平均分子量は  $M_w = 420,000$ 、密度は  $0.9\text{g/cm}^3$  である。混合比は体積比で PS:PMMA:PB=1:1:0.25 とし、ブレンド試料の作製方法は PS/PMMA ブレンド試料を作製した方法と同様の方法で行い、加熱処理は  $200^\circ\text{C}$  で1時間行った。X線マイクロ位相 CT は SPring-8、BL20XU にて行い、実験条件は PS/PMMA ブレンド試料の観察の時と同様であった。その結果得られた CT 再構成画像を図 6.12 に示す。

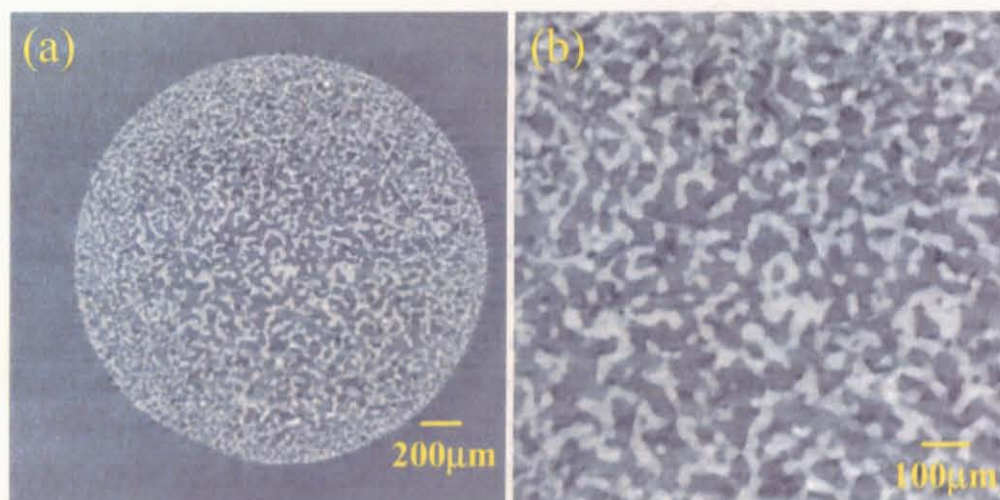


図 6.12: X 線位相 CT による PS/PMMA/PB ブレンドの観察結果 (グレースケールは  $-10^{-8} \sim 15 \times 10^{-8}$ ) (a) トモグラム (b) トモグラム中央部の拡大画像

図 6.12(a) から共連結構造に似た構造が観察された。図 6.12(b) に示される拡大図を見ると約  $50\mu\text{m}$  の共連結構造の他に、PB-rich 相と予想される  $10\mu\text{m}$  程度の黒い粒状の構造が多数見られる。相分離の状況を知るためにヒストグラムを作成した (図 6.13)。図中の破線は pure な PS、PMMA、PB の水との屈折率差の値を示している。ここで、pure な PS と PMMA の水との屈折率差は 5.4.1 節の結果から得られた値であり、PB の水との屈折率差は密度から算出し、その値は  $-7.3 \times 10^{-8}$  となっている。

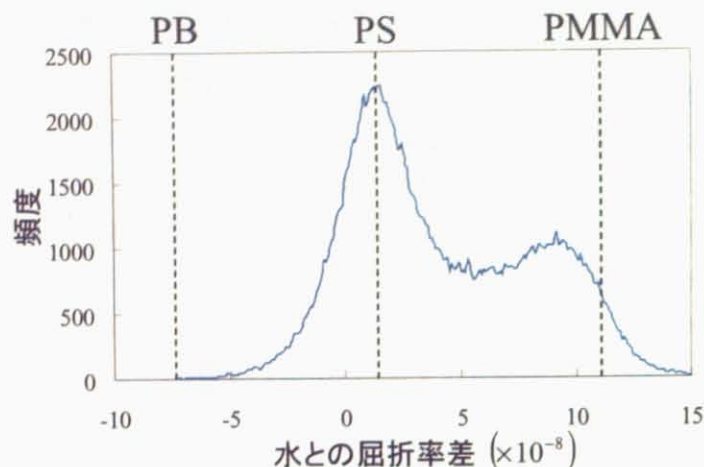


図 6.13: PS/PMMA/PB ブレンドの水との屈折率差のヒストグラム

ヒストグラムから PS-rich 相と PMMA-rich 相と予想されるピークは確認されたが、PB-rich 相のピークは得られなかった。これには 2 つの理由が考えられる。1 つは PS/PMMA/PB ブレンドの混合比が 1:1:0.25 であるので、PB の存在比率が小さいため、ピークが確認できなかった可能性がある。もう 1 つは、サンプルを作製した 200 °C で 1 時間加熱処理という条件においては、PB の大半が PS や PMMA と混合相を形成しているため、ピークが確認できなかったのではないかと考えられる。これは PMMA-rich 相のピークがブロードであり、ピークが低密度の方向にシフトしていることや、PS-rich 相のピークを与える水との屈折率差の値が pure な PS の屈折率値とほぼ等しいことから予想できる。さらに PS と PMMA の中間相の頻度が比較的大きいことから相分離が十分に進行していないと考えられる。粘性の高い PB を加えたことによる相互作用が、相分離構造の形成に大きく影響していると考えられる。



#### 6.4.2 X線タルボ干渉計を用いたPS/PMMAブレンドの観察

X線タルボ干渉計を用いたX線位相CTの光学系を図6.14に示す。なお実験はSPring-8、BL20XUにおいて行われた。

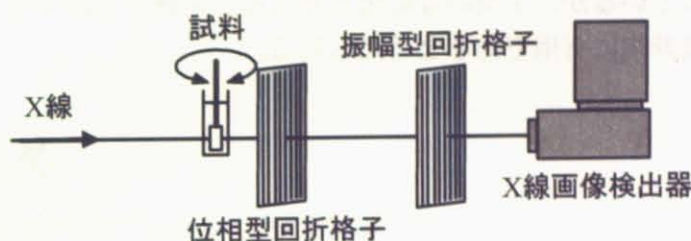


図 6.14: SPring-8、BL20XU における X 線マイクロ位相 CT の実験配置

回折格子は、周期  $8\mu\text{m}$  の位相型回折格子と、周期  $8\mu\text{m}$  の振幅型回折格子を使用した。X線の波長は  $0.7\text{\AA}$  であり、回折格子の間隔は  $45.7\text{cm}$  とした。X線画像検出器の実効的な画素サイズは  $4.34\mu\text{m}$  であった。試料は  $0.72^\circ$  ずつ回転し、5枚の干渉像から位相シフト分布像を得る操作を、250回繰り返して行った。なお試料はロッドの先端に接着剤で固定し、撮影中は純水を入れたアクリルセルの中に試料を入れて測定を行った。図6.15には  $190^\circ\text{C}$  で2時間加熱処理を行ったPS/PMMAブレンドの観察結果を示す。

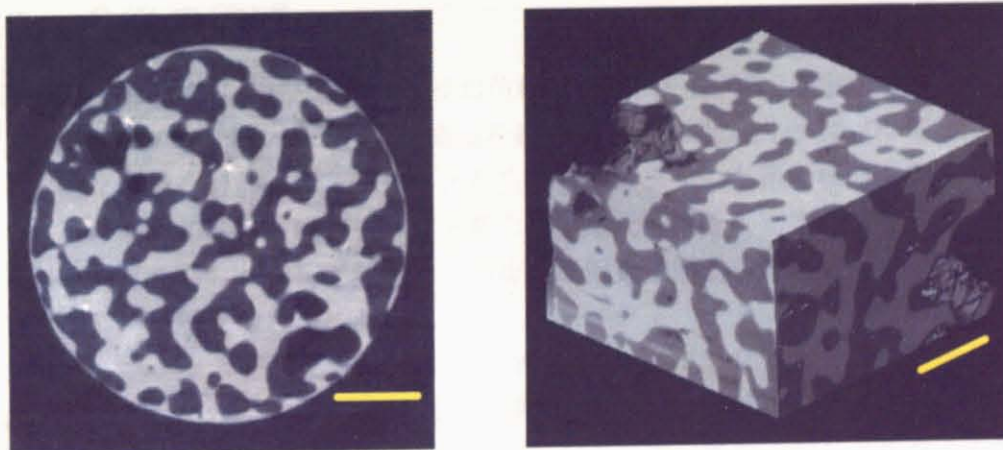


図 6.15: X線タルボ干渉計を用いたX線位相CTによるPS/PMMAブレンドの観察結果 (スケールバーは  $500\mu\text{m}$ 、グレースケールは  $0\sim 15\times 10^{-8}$ )

空間分解能と密度分解能を求めると、それぞれ  $17\mu\text{m}$ 、 $5.4\text{mg}/\text{cm}^3$  と算出された。

X線結晶干渉計による手法に比べ分解能は若干劣るものの、コントラスト増強の処理を施さずに PS-rich 相および PMMA-rich 相の明瞭なコントラストが得られ、共連結構造が観察された。X線タルボ干渉計の利点は比較的簡便な構成であることと、ハイスループットな光学系を構築できることにある。現在シンクロトロン放射光を用いての測定を行っているが、工業的な応用を考えると実験室光源でも実現可能な X線タルボ干渉計は非常に有用であると考えられる。



## 第7章 まとめと今後の展望

### 7.1 まとめ

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、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X線マイクロ位相CTにより、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い相図の作成を試みた。得られた実験データは相図の端の部分であったため相図を決定することはできなかったが、相図の中央付近の実験データを得ることができれば相図を決定できると示唆された。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。

### 7.2 今後の展望

6.4節でも示したように、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る有用な手法であり、数 $\text{mg}/\text{cm}^3$ という優れた密度分解能を有することから、多成分ブレンド系の相分離構造の観察にも応用可能である。多成分ブレンド系の相分離構造はその観察の難しさから報告例がほとんどないのが現状であり、その複雑な相分離構造の解明は、学術的にも工業的にも非常に意義のあることである。

また、X線タルボ干渉計を用いるX線マイクロ位相CTにより、他の装置との組み合わせも十分可能であるため、様々な測定への応用が期待できると示唆される。例えば熱や応力をかけながらのポリマーブレンドの相分離構造のリアルタイムでの観察は3次元ではほとんど行われておらず、その構造変化の過程を観察することで、材料としての様々な知見が得られるであろう。

## 参考文献

- [1] H. Jinnai, Y. Nishikawa, T. Koga and T. Hashimoto, *Macromolecules*, **28**, 4782 (1995)
- [2] H. Jinnai, Y. Nishikawa, R. J. Spontak, S. D. Smith, D. A. Agard and T. Hashimoto, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 518 (2000)
- [3] 黒木重樹, *機能材料*, **25** (7), 24 (2005)
- [4] 西川幸宏, 楠本竜也, 新原健一, 西敏夫, 陣内浩司, *機能材料*, **25** (8), 18 (2005)
- [5] A. Momose, *Nucl. Instrum. & Methods. A*, **352**, 622 (1995)
- [6] A. Momose, A. Fujii, H. Kadowaki and H. Jinnai, *Macromolecules*, **38**, 7197 (2005)
- [7] 藤井明子, 2004 年度物理工学専攻修士論文 (2005)
- [8] A. Momose, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 6355 (2005)
- [9] A. Snigirev, I. Snigireva, V. Kohn, S. Kuznetsov and I. Schelokov, *Rev. Sci. Instrum*, **66**, 5486 (1995)
- [10] J. Davis, D. Gao, T. E. Gureyev, A. W. Stevenson and S. W. Wilkins, *Nature*, **384**, 595 (1995)
- [11] A. Momose, S. Kawamoto, I. Koyama, Y. Hamaishi, K. Takai, K. Uesugi and Y. Suzuki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, L866 (2003)
- [12] S. Sasaki, KEK Report No.90-16, National Laboratory for High Energy Physics (1990)
- [13] S. Sasaki, KEK Report No.88-14, National Laboratory for High Energy Physics (1989)
- [14] U. Bonse and M. Hart, *Appl. Phys. Lett*, **6**, 155 (1965)

- [15] S. W. Wilkins, T. E. Gureyev, D. Gao, A. Pogany and A. W. Stevenson, *Nature*, **384**, 335 (1996)
- [16] P. Cloetens, W. Luding, J. Baruchel, D. Van Dyck, J. Van Landuyt, J. P. Guigay and M. Schlenker, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 2912 (1999)
- [17] D. Chapman, W. Thomlinson, R. E. Johnston, D. Washburn, E. Posano, N. Gmür, Z. Zhong, R. Menk, F. Artelli, and D. Sayers, *Phys. Med. Biol.*, **42**, 2015 (1997)
- [18] I. Koyama, A. Momose, J. Wu, T. T. Lwin and T. Takeda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 8219 (2005)
- [19] H. Talbot, *Philos. Mag.*, **9**, 401 (1836)
- [20] J. H. Bruning, D. R. Herriott, J. E. Gallagher, D. P. Rosenfeld, A. D. White and D. J. Brangaccio, *Appl. Opt.*, **13**, 2693 (1974)
- [21] M. Takeda, H. Ina and S. Kobayashi, *J. Opt. Soc. Am.* **72**, 156 (1982)
- [22] 辻岡勝美, 花井耕造, 放射線技術学シリーズ CT 撮影技術学, オーム社 (2005)
- [23] G. R. Strobl, 高分子の物理, シュプリンガー・フェアラーク東京 (1998)
- [24] 秋山三郎, 井上隆, 西敏夫, ポリマーブレンド, シーエムシー (1987)
- [25] H. Jinnai, H. Yoshida, K. Kimishima, Y. Funaki, Y. Hirokawa, A. E. Ribbe and T. Hashimoto, *Macromolecules*, **34**, 5186 (2001)
- [26] 池原飛之, 西敏夫, 機能材料, **22** (10), 20 (2002)
- [27] A. J. Koster, H. Chen, J. W. Sedat and D. A. Agard, *Ultramicroscopy*, **46**, 207 (1992)
- [28] 日本表面科学会編, 透過型電子顕微鏡, 丸善株式会社 (1999)
- [29] H. Yasunaga, H. Kurosu and I. Ando, *Macromolecules*, **25**, 6505 (1992)
- [30] A. Momose, T. Takeda, Y. Itai and K. Hirano, *Nat. Med.*, **2**, 473 (1996)
- [31] 高良和武, 実用シンクロトロン放射光, 日刊工業新聞社 (1997)
- [32] 酒井幸市, *Visual Basic & Visual C++によるデジタル画像処理入門*, CQ 出版社 (2004)

- [33] 井上誠喜, 八木伸行, 林正樹, 中須英輔, 三谷公二, 奥井誠人, C 言語で学ぶ実践  
画像処理, オーム社 (2003)
- [34] T. Nishi and T. K. Kwei, *Polymer*, **16**, 285 (1975)
- [35] G. Beaucage, R. S. Stein, T. Hashimoto and H. Hasegawa, *Macromolecules*, **24**,  
3443 (1991)
- [36] M. Takenaka and T. Hashimoto, *J. Chem. Phys.*, **96**, 6177 (1992)
- [37] R. J. Roe and W. C. Zin, *Macromolecules*, **13**, 1221 (1980)



## 謝辞

本研究は東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻百生研究室において行われました。

指導教員である百生敦助教授には、2年もの間、実験や研究室内での輪講を通して数多くのことを学ばせて頂きました。特に、研究に取り組む姿勢や、物理的な考察の仕方などを熱心にご指導して頂いたことで、自分の未熟さを認識するとともに大きく成長することができたと思います。また、SPring-8での実験や、国際学会での発表などの貴重な機会を与えて頂いたことは、今後の自分にとって大きな財産となることと思います。百生研で行われている研究は将来的にとっても意義のあるものだと思自身常日頃から肌で感じておりました。研究室の今後の展開がどうなるかは非常に楽しみにすることであり、助教授の今後のさらなるご活躍を心より期待しております。

助手の矢代航氏には、物理の基礎的な質問から実験に関するアドバイスまで様々な面でお世話になりました。また研究者としての心構えについて何度も指導していただきましたが、そのことがきっと将来役に立つことと思っています。今後のご活躍を期待しております。

京都工芸繊維大学の陣内浩司助教授、西川幸宏助手、新原健一氏、門脇秀和氏には、試料作製のノウハウから、実験データの解析および考察に至るまで様々な面でお世話になりました。特に、試料作製の際に京都工芸繊維大学にて過ごした1週間は、自分にとって非常に価値のある体験だったと思います。皆様の今後のご活躍を期待しております。

ポスドクの万克樹氏とは一緒に過ごした時間は短かったですが、その研究に取り組む姿勢や活発に議論を行う様は見習うべきところが多かったと思います。今後のご活躍を期待しております。

博士課程3年の武田佳彦氏には、物理の基本的な内容から、実験装置の扱い方、

プログラミングの基礎に関することまで幅広く丁寧に教えて頂きました。共に放射光での実験に参加することも多く、武田氏がいたことで乗り越えられたことも多々ありました。またプライベートでも一緒にいる時間が多く、楽しい時間を過ごすことができました。今後のご活躍を期待しております。

修士課程2年の澤野正和氏、修士1年の森竹雅史氏、物理工学科4年の宇野万里恵氏と徳田祐太郎氏、そして現岡本研修士1年の小林賢太郎氏とは、研究室においてたくさんの時間を共有し、皆さんとの何気ない日常会話から研究に対する議論まで、すべてのことが自分にとっての貴重な経験となりました。放射光での実験や、物工実験のTA、オープンキャンパスの準備など今思い返せばどれもよい思い出となっています。皆様の今後のご活躍を期待しております。

財団法人高輝度光科学研究センターの鈴木芳生氏、竹内晃久氏にはSPring-8での実験のセットアップを手伝って頂いたり、実験に関する数多くのアドバイスを頂きました。今後のご活躍を期待しております。

以上のように本研究は数多くの方々の支えにより行うことが出来ました。この場を借りて、お世話になった方々へ感謝の意を表し、厚く御礼申し上げます。

平成十八年度修士論文 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

樋口 直輝