

高分子ブレンド相分離 in situ 位相 C T 計測 in situ X-ray Phase Tomography of Polymer Blend Phase Separation

百生敦*、村上岳、梅本大輝、加藤宏祐、阿部亘、Margie P. Olbinado、矢代航
東北大多元研, 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1
Atsushi Momose*, Gaku Murakami, Daiki Umemoto, Kosuke Kato,
Wataru Abe, Margie P. Olbinado, and Wataru Yashiro
IMRAM, Tohoku Univ., 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, 980-8577, Japan

1 はじめに

X線位相計測に基づくX線位相CTは、吸収コントラストでは観察が難しい軽元素からなる試料の三次元観察を可能とする。この特徴を利用し、高分子ブレンド系に現れる相分離構造の観察をこれまで報告している[1,2]。ただし、CTスキャンには数時間を要し、すなわち静的観察を行ったものであった。相分離現象の動的変化は、相分離時間が異なる複数の試料を準備して調べていた。一方で、X線 Talbot 干渉計は白色放射光を照射しても機能するため、高速位相CTが可能となる[3]。そこで、この技術を高分子ブレンド相分離現象の動的三次元観察に適用するため、高分子試料加熱とCTスキャンを同時に可能とする装置を開発し、同一試料における相分離構造の粗大化を追跡した。

2 実験

モデル試料として、これまで静的位相CT実験で使ったポリスチレン (PS) とポリメチルメタクリレート (PMMA) のブレンドを選んだ。相分離構造を成長させるためには、試料を 180°C程度に加熱・保持する必要がある。且つ、その状態で位相CT撮影

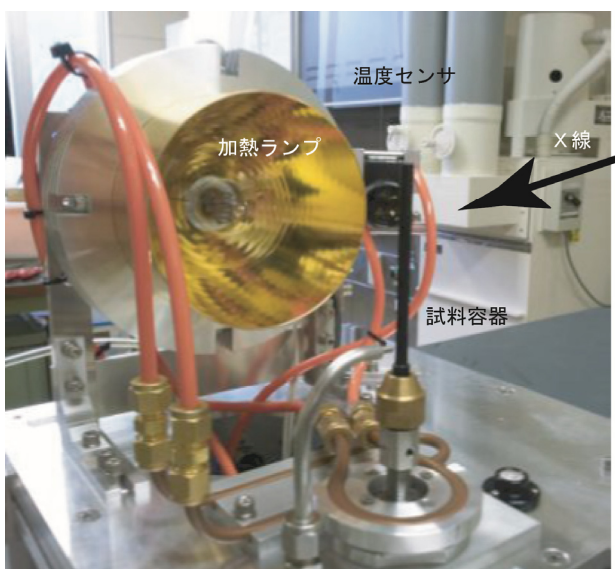


図 1 : 高速 X 線位相 C T のために開発した試料加熱機構を備えた試料回転装置。

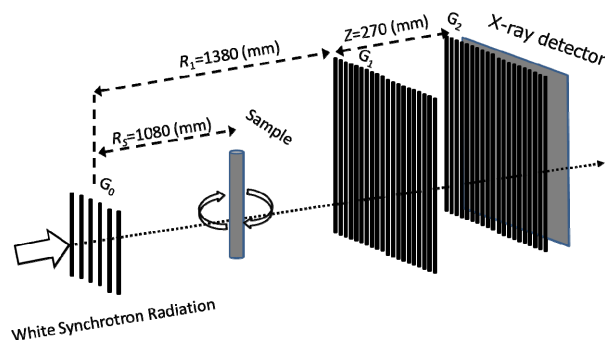


図 2 : 3 枚の格子 (G0,G1,G2) を用いる X 線 Talbot-Lau 干渉計。格子周期は、G0: 30 μm , G1: 4.5 μm , G2: 5.3 μm であり、26.8 keV の X 線に対して最適となる配置とした。

を行う必要がある。そこで、軟化する試料は鉛直回転軸周りを回転する内径 3mm のアルミ管内に入れ、それをランプ加熱する装置を開発した (図 1)。温度制御は放射温度計の値でランプにフィードバックをかけて行った。

鉛直回転軸の試料に対する位相CTでは、水平方向の微分位相を計測するのが一般的である。すなわち、X線 Talbot 干渉計を構成する格子は水平方向に周期を向けたものである必要があり、その場合には水平方向に十分な空間的干渉性が必要となる。ただ、BL14C ではそれが不十分であったため、3枚の透過格子を用いるX線 Talbot-Lau 干渉計を構築した (図 2)。26.8keV のX線について最適となる格子とアライメントを構成し、白色シンクロトロン光を照射した。画像検出器としては、CMOS カメラとシンチレータ (P46) をレンズカップルしたものを使用した。実効画素サイズは 11.2 μm である。カメラのフレームレートは 2400 fps とした。

3 結果および考察

単分散の PS および PMMA を質量比 1:1 で熔融混練機を用いて十分に混ぜ合わせた後、生成されたペレット状のブレンドを試料管に入れ、5分で 185°C まで昇温し保持した。位相CT撮影時には試料管を 1rps で連続回転した。なお、位相CTでは各投影方向において位相計測を行わなければならない。静的

位相CTでは、機械的な格子並進に基づく縞走査法による位相計測を行い、これを **step by step** で各投影方向について繰り返す。しかし、高速位相CTではこのアプローチは相性がよくない。一枚の撮影で位相計測が可能なフーリエ変換法を利用する方法はあるが[3]、空間分解能や感度において劣化が懸念される。そこで、試料が5回転する間に格子を1周期だけゆっくり並進させる方法[4]を採用した(図3)。これで、5ステップ縞走査法に対応するデータが取得できる。時間分解能が5秒となるが、画質の劣化は避けられる。

図4に、アニール開始前(0分)、開始後5分、65分、125分、185分、および245分に測定された位相CT像を示す。表示は、試料のみを示すレンダリングとなっている。加熱することによって発泡があり、試料はアルミ管内面にへばり付いた様相となっている。アーチファクトが多く残っている状況ではあるが、PS相とPMMA相が共連結の相分離構造を示しており、アニール時間に伴って粗大化している様子が捉えられている。

このように、同一のポリマーブレンド試料について、時分割で相分離現象の進展を追跡するX線位相CT撮影に成功した。今後、様々なブレンド試料(多成分系を含む)について定量的な計測を行い、相分離ダイナミクスに関する考察と材料開発に貢献できればと考えている。ただし、この系の観察については時間分解能はほぼ十分であると思われるが、画質はさらに改善しなければならない。X線透過格子の品質改善は当然であるが、白色シンクロトロン光のスペクトル調整も有効であると考えている。すなわち、Talbot(-Lau)干渉計は $\Delta E/E \sim 0.1$ 程度のバンド幅のX線に対して有効である。したがって、フィルターやミラーを活用すれば、よりコントラストの高い撮影が可能となるはずであり、これによりX線位相CTの感度も改善できる。

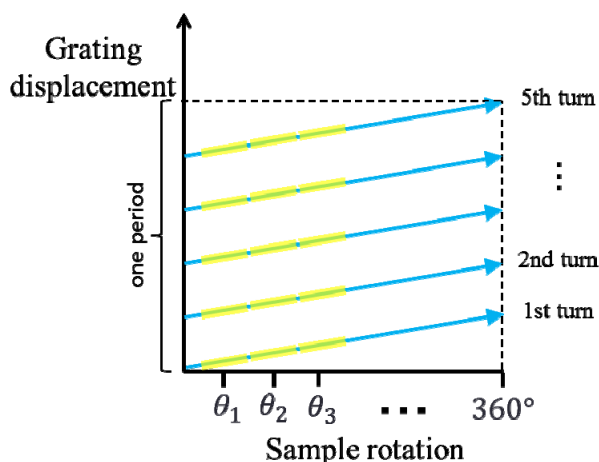


図3：位相CTで採用した位相計測における格子並進モード。

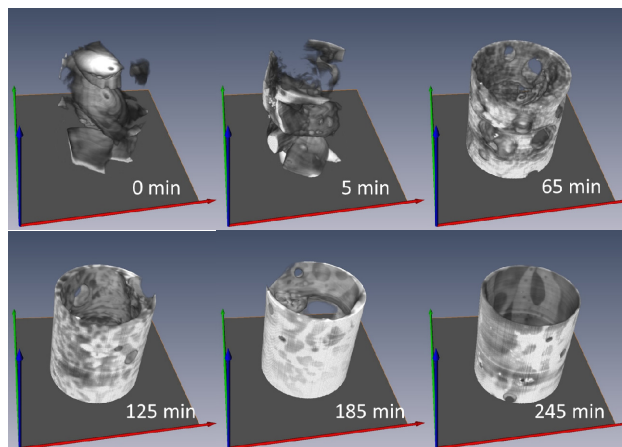


図4：X線位相CTで撮影したPS/PMMAブレンド試料内の相分離進行の様子。時間は180°Cでのアニール時間。

4 まとめ

X線位相CTによる高分子ブレンド試料の動的三次元撮影を実現するために、試料を高温に保ったまま回転できる装置を開発し、白色シンクロトロン放射光を用いたX線Talbot-Lau干渉計による時分割X線位相CT撮影を行った。PS/PMMA試料について相分離構造が粗大化してゆく様子をとらえることができた。今後は画質をさらに改善し、高分子材料科学への貢献を目指す。

謝辞 (オプション)

本研究は科研費(24360035)の助成を受けたものである。

参考文献

- [1] A. Momose *et al.*, *Macromolecules* **38**, 7197 (2005).
- [2] A. Momose *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **186**, 012044 (2009).
- [3] A. Momose *et al.*, *Opt. Express* **19**, 8423 (2011).
- [4] S. Kibayashi *et al.*, *AIP Conf. Proc.* **1466**, 261 (2012).

* momose@tagen.tohoku.ac.jp