

令和6年度 卒業論文

ダイヤモンドアンビルセルを用いた超高压下における常温でのポリスチレン微粒子のP-V関係の測定

名古屋大学 工学部 物理工学科
増淵研究室

082120475 森口晴翔

要旨

非晶性高分子のガラス転移点は圧力によって変化する。高圧下においては、ガラス転移挙動だけでなく弾性率も変化すると考えられている。ダイヤモンドアンビルセル (DAC) とフォノンによる散乱である Brillouin 散乱を使った測定では 2GPa の圧縮でポリスチレン (PS) の弾性率に変化があると報告されている。しかしながら、バルクの変化に対して体積の直接測定を行った報告例はない。また、ポリマーの圧力体積温度 PVT の関係は古くからディラトメトリー法により測定されてきたが限られた圧力での測定となっている。本研究では DAC により 1GPa 以上の高圧力領域において常温かつ 10GPa まで圧力をかけた実験を行い PS 微小球の体積変化を顕微鏡観察を行うことで測定した。その結果得られる PV 関係と体積弾性率 K について議論を行う。

目次

1	序論	2
2	実験試料と実験手法	12
3	実験結果・解析	16
4	考察	21
5	結論	24
6	謝辞	24

1 序論

ポリスチレン (PS) をはじめとするプラスチック材料は断熱材や緩衝材, レジ袋, コンタクトレンズなど日常生活から宇宙開発のパラシュートなどに至るまで世界中様々なところで使用されている. 高分子は結晶を組む結晶性高分子であっても結晶構造と非晶構造の2つの構造を持つ. そのため高分子固体の物性を考えるときは非晶質の物性を知ることが大切である. PSは結晶構造を組まず液体構造のまま運動が凍結された構造であり高分子のモデルとしては結晶由来の高次構造の影響を排除した一番単純な標準試料として使用される [1]. また, 圧力 P や体積 V , 温度 T といった熱力学的変数について測定することでその関係式である状態方程式やそこから高分子の構造や分子運動に関する考察を行うことが可能になる [2]. そのため, 古くから PS などの高分子に対してディラトメトリー法を用いて PVT 測定が行われてきた [3]. しかしながら, 現在到達可能な GPa での圧力領域と比較すると体積を測定した研究としては 200MPa という低圧領域のみの測定にとどまっている [2, 3]. 高圧下での高分子の研究としては力学的物性を Brillouin 散乱による測定を行った報告例は存在する [4]. Brillouin 散乱は物体中の密度ゆらぎなどの小さなスケールでの運動を反映した測定である. この測定では間接的に力学特性を取得しているため直接体積の変形量を測定した報告は存在しない. この現状を打開するためダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いて微小球の体積を直接測定することによって圧力と体積の関係を取得した.

1.1 高分子の PVT 関係

高分子の PVT 関係はディラトメトリー法で測定されている [2]. 高分子の圧力-体積-温度の関係 PVT は材料の成形などに利用される基本的なデータであり, 系を構成する分子の構造および分子間相互作用などを解明するために有力な情報を提供するものである. 主な測定方法としては, P, V, T のうち 1 つ固定してその他二つの関数として直接測定する方法と, 密度が変化することによって生じる他の物質量を測定して間接的に PVT 関係を測定する方法がある.

以下図 1 にはベローズを用いた PVT 測定装置の概略を示す [2]. 測定方法は常温常圧での密度を測定しておき, 温度, 圧力変化後の体積の増減を測定するというものである. かつては封入液体として水銀が用いられていたが, 水銀の毒性が問題視されるようになり, 近年は直接機械的に圧縮されている.

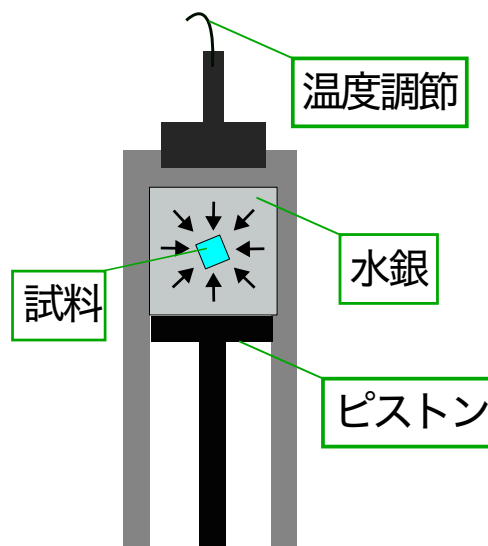


図 1 PVT 測定装置の概略図 [2]

例として図 2 にポリスチレンの PVT 挙動について示す. ポリスチレンのガラス転移温度 T_g は 100 度であり常圧では $T = 100^\circ\text{C}$ でガラス転移が起こっていることがわかる. さらに T_g は直線 (B) にあるように $0.2 \sim 0.4\text{K/MPaMPa}$ 程度の圧力依存性がある. 直線 (A) と直線 (B) の間の領域ではガラス (A) \rightarrow 溶融体 \rightarrow ガラス (B) の状態変化が起きている.

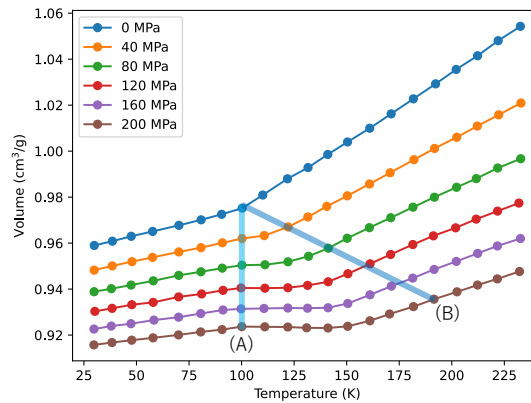


図2 ポリスチレンの PVT 挙動 [3]

1.2 ダイヤモンドアンビルセル

ダイヤモンドアンビルセルの構造を図3に示す [5]。ダイヤモンドアンビルセル (DAC) は、高圧環境を実験室で再現する装置である。二つの対向するダイヤモンドと穴の空いたガスケット材料によって試料をはさみこみ、GPa、つまり数万気圧に達する高圧を発生させる。向き材料では地球などの惑星内部の探査や新規の材料開発などに用いられてきた。有機材料の分野でも高圧による重合反応なども知られている。特徴としてダイヤモンドの透過性を利用した高圧環境下で顕微鏡観察や X 線 [6, 7]、ラマン、IR、Brillouin などの分光などのその場観察が可能である点が挙げられる。

ガスケット材や圧媒体なども高圧実験を行う上で重要な役割を果たしている。ガスケット材ではステンレスやレニウムや銅などの金属材料が用いられており使用材料は到達圧力に対して経験的に経験的に選定されている [8, 9]。圧力媒体としては、水、メタノールエタノール混合液、アルゴンなどが用いられており、ガスケットと同様到達圧力に対して経験的に選択される [10]。

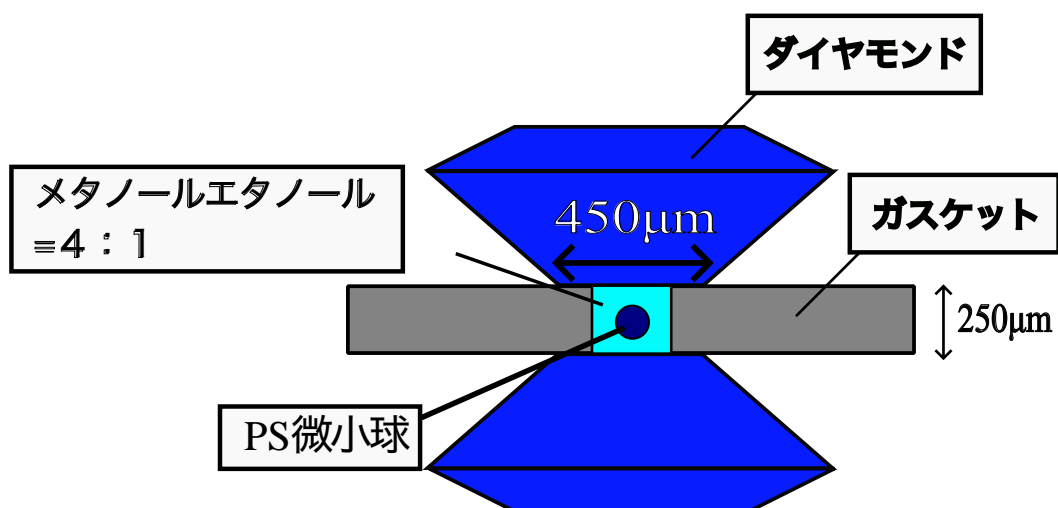


図3 DAC の概略図

DAC 中の試料に印加された圧力は直接的に測定することはできない。そこで、本研究ではルビー蛍光法を用いて試料にかかる圧力を算出する。ルビー蛍光法ではルビーの蛍光発光波長が圧力に対してシフトすることを利用する。既知の圧力下での圧力と蛍光波長の関係を用いて DAC 内の圧力を求める。ルビー蛍光法による圧力の算出は Piermarini の式を使った：

$$P = (\lambda - \lambda_0) \times 2.740 \text{ GPa/nm} \quad (1)$$

ここで、 P は圧力、 λ はルビー蛍光ピークの波長、 $\lambda_0 = 694.3 \text{ nm}$ は基準圧（常圧）での波長。

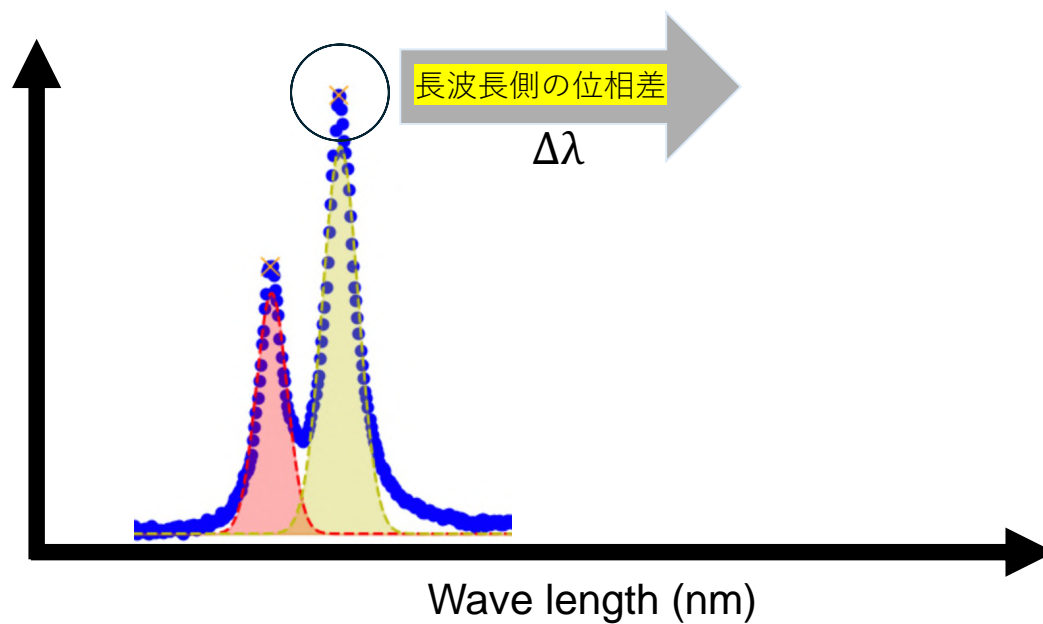


図4 ルビー蛍光の発光スペクトルのピークシフトの概念図。圧力が印加されると発光スペクトルが全体的に高波長側に動く。

1.3 ポリエチレン (PE) における高圧実験

結晶性高分子に関して DAC を用いた研究報告例がある [7, 11, 12]. 高分子結晶のモデル材料の一つとして知られているポリエチレンに関する調査が 40GPa まで詳細に報告されている. DAC を用いた X 線回折による実験と, 第一原理計算を組み合わせることでそれまでの報告よりも大幅に広い圧力範囲の相図を Fontana らは報告した [7]. これは高圧による新規材料開拓, 分子運動の解明において高圧領域での調査が有効であることを明確に示唆する内容である. しかしながら結晶構造に関する詳細な調査は行われているもののバルク物性に関する調査は行われていない.

PE の高圧実験と第一原理計算により決定された相図を図 5 に示す. ここでは, $P2_1/m$, $A2/m$ の構造が報告されている. これらの構造はそれぞれの圧力領域で新たな相として報告されている [7].

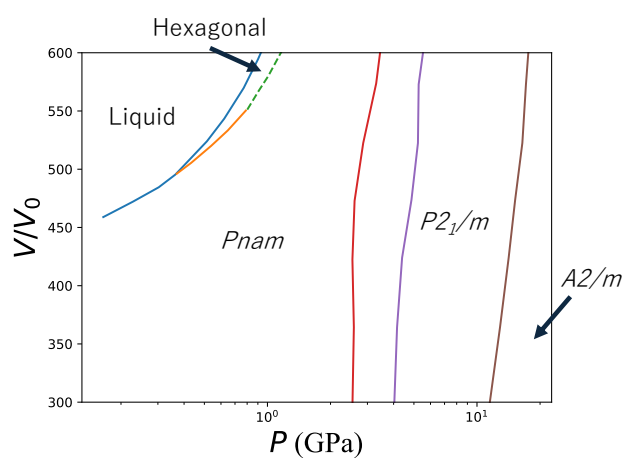


図 5 PE の高圧実験により決定された相図 [7]

1.4 天然ゴムの高圧結晶化と Pressure bomb

結晶性高分子であるポリイソプレン (天然ゴムの主成分) も古くから高圧実験が試みられている。ゴムの高圧実験の報告は”pressure bomb”を使ったものが多い [13]。図 6 に装置の概略図を示す。 ”Pressure bomb”と TEM を組み合わせることで高分子のモルフォロジーに関する研究が行われた [13]。 ”Pressure bomb”中で 3nm 程度の薄膜試料を TEM グリッドに装着しながら加圧することができ、加圧した状態でオスミウム蒸着ができる。高圧環境下でオスミウムによって固定されるため高圧状態での状態を保持したまま TEM によるモルフォロジーの観察が可能である。結晶化の進行が急速な PE に比べて、結晶化速度が緩やかなポリイソプレンが研究対象となり高圧領域での結晶様態が研究された [14, 15]。その結果ポリイソプレンは高圧によってロッド型の結晶形態を取ることが発見された [14]。 ”pressure bomb”の特徴として高圧環境によってできた結晶の TEM 観察を行えるものの、問題点として in-situ 観察を行うことはできずその過程でどのような反応や運動を行うかの解明ができない点が挙げられる。

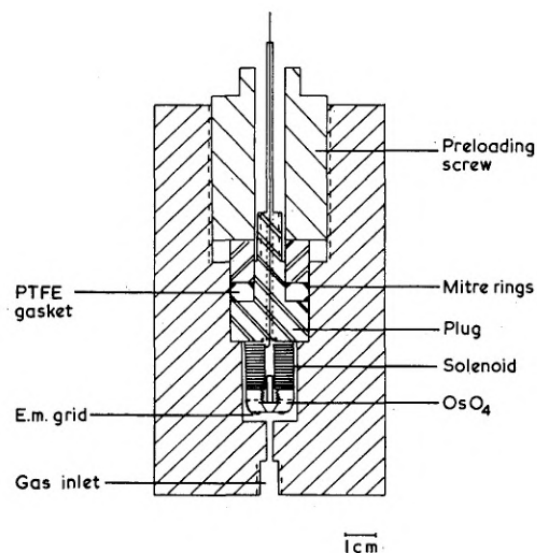


図 6 ”Pressure bomb”の概略図 [13]

1.5 状態方程式

物質の PVT 関係を表する式を状態方程式という。物質や状況によって異なる状態方程式が存在する。ここでは高分子ガラスの状態方程式として Tait の状態方程式 [2] と Birch–Murnaghan(BM) の状態方程式 [16] について述べる。

Tait の状態方程式

これまでの高分子ガラスの研究から、経験的に Tait の状態方程式 (式 2) がガラスの振る舞いをよく表すことが知られている [2, 17].

$$V = V_0 \left[1 - 0.0894 \ln \left(1 + \frac{P}{B_1 \exp(-B_2 T)} \right) \right] \quad (2)$$

$$= V_0 \left[1 - 0.0894 \ln \left(1 + \frac{P}{A} \right) \right] \quad (3)$$

ここで、 V は圧力 P 下での体積、 V_0 は圧力ゼロのときの体積、 A は $B_1, B_2 T$ をまとめたフィッティングパラメータであり、温度一定の条件から $B_1, B_2 T$ を個別に決めるのではなく、 A をフィッティングパラメータとして決定すれば十分である。

BM の状態方程式

高圧実験においては、有限ひずみから導出される半経験的な状態方程式 BM の状態方程式が使われる [16]. オイラーの有限歪みの弾性論に基づいて構築されており、Murnaghan と Birch によって理論が拡張された [18, 19].

Murnaghan と Birch は (4) で表されるような f を用いて自由エネルギーを展開することを考えた、

$$f = \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right\} \quad (4)$$

$$F = a_0 + a_1 f_{E2} + a_2 f_{E2}^2 + a_3 f_{E2}^3 + \dots \quad (5)$$

自由エネルギーが f のべき展開できると仮定し、3 次までの項で打ち切ったのちに V_0/V を用いた表記に戻すと結果的に (6) のような形の 3 次の BM 状態方程式が半経験的に得られる：

$$P = \frac{3}{2} K_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (K'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\}, \quad (6)$$

P は圧力、 V は現在の体積、 V_0 は初期体積、 K_0 は常圧体積弾性率、 K'_0 は体積弾性率の圧力微分を表す。

1.6 ポリスチレン

非晶性高分子のなかでポリスチレンは最も大量に生産され用いられている。レオロジーの分野ではアタクチックポリスチレンは非晶性高分子の標準的な試料として広く研究されてきた [1]。1次構造を図7に示す。高分子材料のバルク物性に対して結晶性高分子では高次構造が物性に様々な影響を及ぼすことが知られている [1]。アタクチックポリスチレンのガラスはこのような高次構造はなく、常温常圧環境では液体と同様な秩序をもちながら分子運動が凍結された固体のような振る舞いをする。

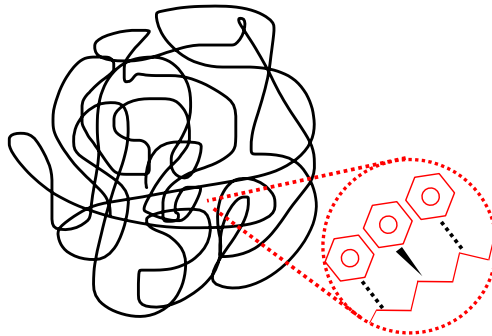


図7 PSの構造

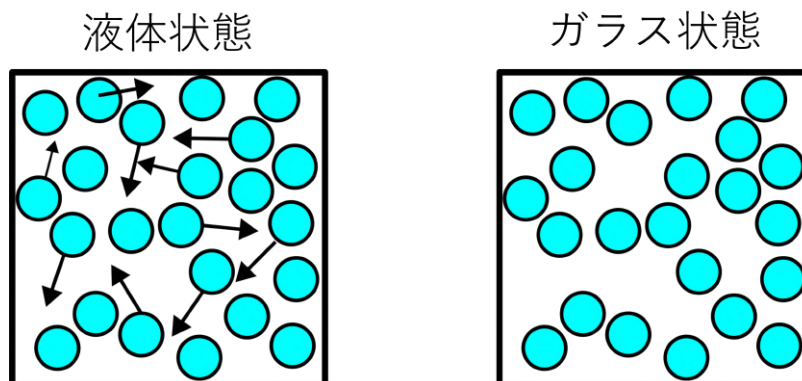


図8 高分子ガラスの概念図, 簡単のため高分子1鎖一本を球として図に示す. 高分子の熔融状態 (左) とガラス状態 (右) を示すと, 熔融状態では高分子が自由に運動しているがガラス状態では高分子の運動が凍結している. ガラス状態では長距離秩序はなく局所的な短距離秩序は保持している.

DACを用いた高圧実験でのPSのラマン分光測定の結果を報告例を図9に示す [20]. PSのラマン分光のピーク波数の圧力依存性が調査されている. ピークシフトが圧力に対して単調に増加していることがわかる. 不連続な転移がないことピークのシフトが可逆性を持つことからPSの相転移が起きていないことがわかる [20].

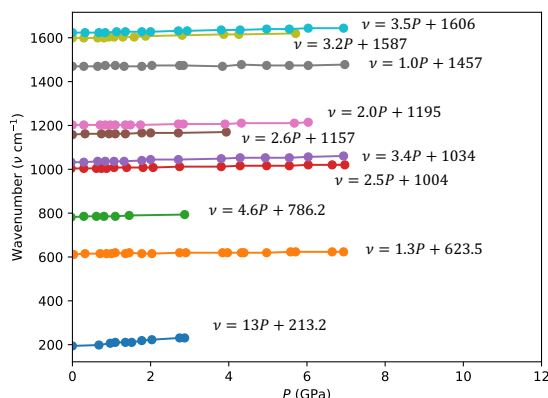


図9 PSの高圧ラマン散乱測定 [20]

数万気圧での弾性率の測定実験においてダイヤモンドアンビルセルと分光測定の一つである Brillouin 散乱が組み合わせて用いられた例を紹介する [4]. Brillouin 散乱とは, 光が物質中で音波と相互作用することによってわずかに周波数を変え散乱される現象のことである [4, 21, 22]. 試料に入射した光 ν_i と散乱光 ν_s の周波数の差 $\Delta\nu$ として Brillouin 散乱は観測される. Brillouin 散乱は散乱角 2ϕ と音速 V と以下の関係を持つ.

$$V = \Delta\nu\lambda/2n \sin \phi \quad (7)$$

ここで, n は試料の屈折率, λ は入射光の波長である. これより, 試料の屈折率が既知である場合は, $\Delta\nu$ を測定することで試料の音速を測定することが可能になる.

高圧状態における試料の屈折率を測定することは一般に容易ではなく試料がダイヤモンドアンビルのキュレット面に対して並行であり, ダイヤモンドアンビルへの入射角と散乱角が等角になるような状況においてはスネルの法則を適用することで, 式7は次のように書き直せる [23, 24].

$$V = \Delta\nu\lambda/2 \sin \theta \quad (8)$$

この配置によって, 屈折率によらず測定できる. しかしながら, Brillouin 散乱から得られる散乱シフト $\Delta\nu$ は GHz 領域の非常に小さな周波数の違いのため, わずかな周波数の差を検出するための分光器を組む必要がある. サンダーコック型ファブリペロー干渉分光計を分光器として使うことが一般的となっている.

縦振動モードの音速 c_L と横振動モードの音速 c_T を使って式9よりバルク音速 V を求め, それを式10を使い物質の密度を求めることができる.

$$c_B = \sqrt{c_L^2 - 4c_T^2/3} \quad (9)$$

$$\rho = \rho_0 + \int_{P_0}^P (\gamma/c_B^2) dp \quad (10)$$

ここで ρ はその圧力での密度, ρ_0 は常圧での密度, P は測定時の圧力, P_0 は常圧, γ は等圧比熱と等容積比熱の比率

ポリスチレンを含めいくつかのポリマーに関して高圧下で Brillouin 散乱を用いて測定された報告例が存在する [4, 25–29]. PS をダイヤモンドアンビルセルで加圧した結果を図11に示す. 2GPaまでの圧力範囲で分子量依存性はなく, 縦振動モード L と横振動モード T の速度 c_L と c_T で傾きが異なること (図

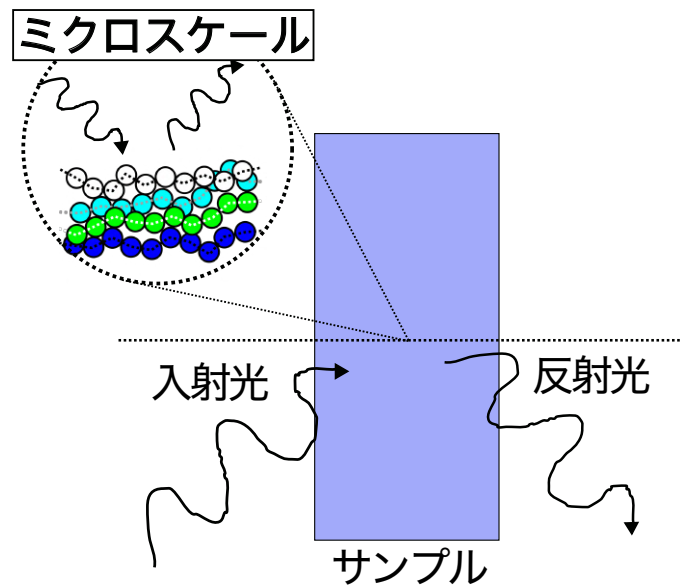


図 10 Brillouin 散乱の概念図, フォノンと入射光が相互作用することによってわずかに周波数を変え散乱される. フォノンは密度揺らぎなどの小さなスケールでの運動を反映している

11). 2GPa までで密度が約 20% 増加し, さらに圧縮することでこの密度変化は緩やかになっていくと報告している. [4]

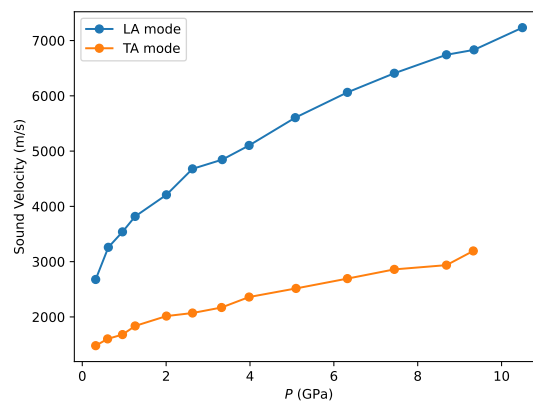


図 11 ブリルオン振動を用いて得られた振動モードの圧力依存性 [4] より $M_w=350k$ を抜粋して作成

1.7 本研究の目的

ここまで述べたように高分子の超高压下での物性測定例は限られており, 特に基本的な PVT 関係すらほとんど知られていない. そこで本研究では, 高圧力発生装置であるダイヤモンドアンビルセルを用い高圧力で圧縮をかけた時の PS 微小球の体積変化を顕微鏡観察によって調査した. 得られた圧力と体積のデータ $P - VP - V$ 関係の傾きから体積弾性率 K の圧力依存性に関して Brillouin 散乱との結果を比較し議論を行う.

2 実験試料と実験手法

2.1 測定試料

実験の試料として直径 $45\mu\text{m}$ の PS 微小球 (Polysciences, Inc.) を用いた。図 12 に SEM 画像を示す。卓上走査電子顕微鏡 JCM-7000 (JEOL) を用いて入社電圧 15.0kV で観察を行い微小球のサイズがおおよそ直径 $45\mu\text{m}$ であることを確認した。また、DSC (DSC25, TA Instruments, Inc) によって T_g を測定した。図 13 に示すようにガラス転移温度は $T = 106^\circ\text{C}$ だった。

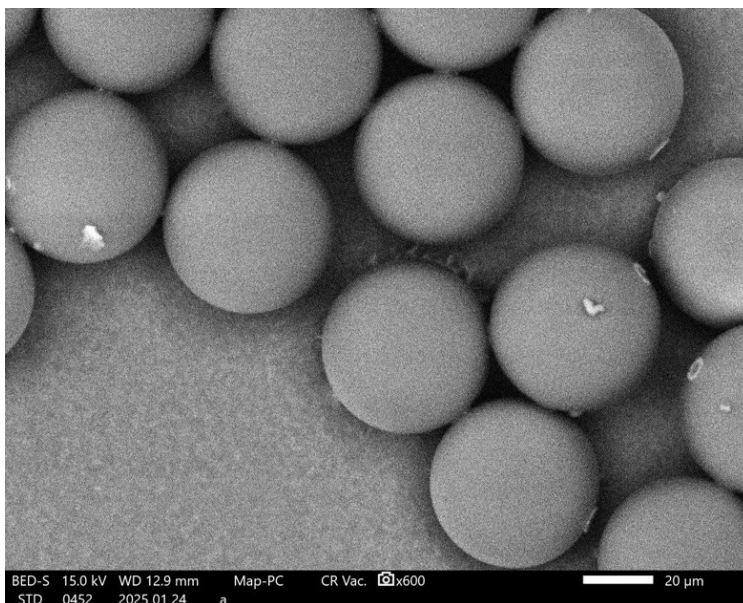


図 12 直径 $45\mu\text{m}$ のポリスチレン微小球の SEM 画像

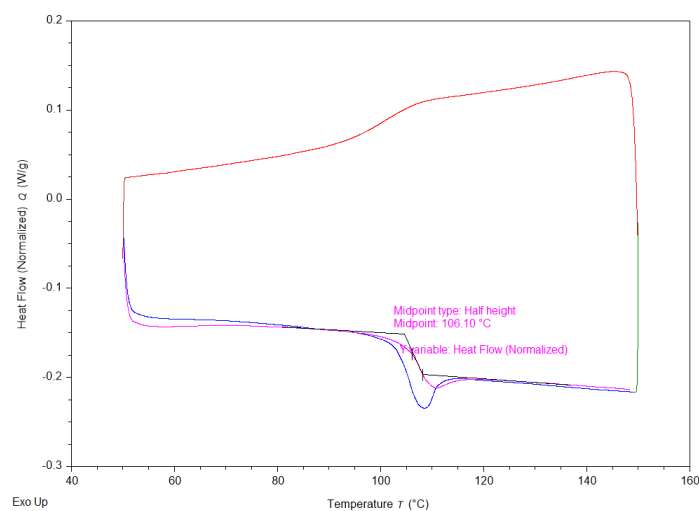


図 13 PS 微小球の DSC トレース. ガラス転移温度は転移前後はトレースの midpoint から決めた。

2.2 実験手順

圧力装置として Mao-Bell タイプの DAC[8, 30, 31] を用いて測定を行った。図 3 に示す通り、直径 450 μm のダイヤモンドの間に直径 250 μm の穴を開けた厚さ 250 μm 程度のステンレス板をガスケット材として挟む。圧媒体としてはメタノール: エタノール 4:1 混合液を用いた。DAC を用いて圧縮した PS 微小級の半径を測定するために光学顕微鏡観察を行った。試料充填に SMZ-U(Nikon), 観察には MM-400(Nikon) の顕微鏡を用いて測定を行った。本研究では、ルビーの蛍光スペクトルは 532 nm の半導体レーザーを用いて、分光装置として (HR4000,Ocean Optics Inc.) を用いた。690 nm から 700 nm までの波長範囲で測定を行った。

DAC を顕微鏡 (MM-400,Nikon) の下で直接観察を行った。圧力を変化させる際、ルビースペクトルを測定し波長の変化がなくなったことを確認してから CCD カメラ (DS-Fi1,Nikon) にて画像撮影をおこなった。画像を撮影する時には、測定倍率, 落射光, 透過光, 露光時間, 測定時間をそれぞれ記録した。

加圧を短時間で行いその後の経過時間を見た測定, 徐々に圧力を上げながらそれぞれの圧力に対して十分安定化させた測定, それぞれの圧力で安定化させた状態で加圧と減圧を行いヒステリシスの測定を行った。また, 図 15 に観察できる試料室を示す。顕微鏡観察した際に, 穴径 $\phi = 0.25 \text{ mm}$ のガスケットの中に直径 45 μm の PS 微小球とルビーが確認できる

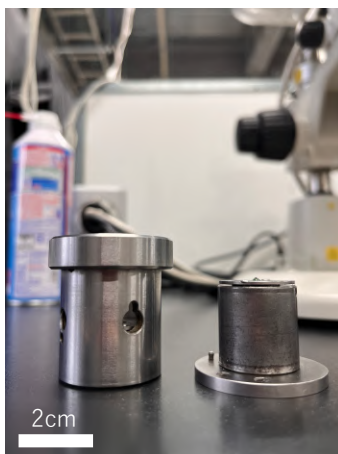


図 14 Mao-Bell タイプの DAC

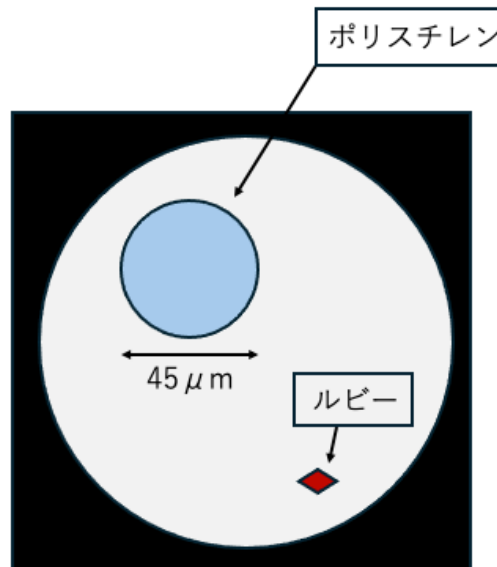


図 15 DAC 窓から観察した試料室の概念図

2.3 画像解析の概要

DAC で圧縮した試料の光学顕微鏡画像から PS 微小級の体積を求めるため、画像処理を用いて PS 微小球のサイズを測定した。画像処理の方法として ImageJ [32] を用いて目視で円にフィットすることで Feret 径を測定する方法と微小球のエッジを検出し、それを円にフィットすることで半径を求める方法の 2 通りを試した。取得した画像に対して透過部分を黒塗りした後、OpenCV を用いて点群に変換し、最小二乗法を用いてフィッティングすることで円の半径値とその誤差を取得した。

それぞれの方法の手順を説明する。目視により検出した方法について、撮影した画像をグレースケール化しガウシアンフィルタにより平滑化した。その後 Sobel フィルタを用いてエッジを検出し、最後に円状部分を目視でフィットすることで半径を求めた。次に OpenCV を用いて検出した方法について述べる。顕微鏡観察によって取得した画像に対して、ImageJ を使って PS 微小球の像の中心付近を塗りつぶした。これは PS 微小級の中心を透過する光エッジとして誤検出することを防ぐためである。次に、処理した画像に対し OpenCV でグレースケール化し大津の方法 [33] によって二値化を行った。その後、Canny 法 [34] によって画像のエッジの検出を行い、エッジを表すピクセルの座標データ $\{x_i, y_i\}$ を得た (x_i, y_i は i 番目の点の座標)。 $\{x_i, y_i\}$ を $x_i^2 + y_i^2 = r^2$ という形に最小二乗法を用いてフィッティングすることで半径 r を求めた。

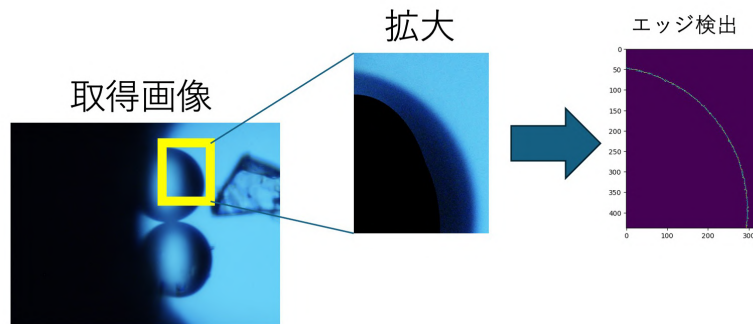


図 16 実際に撮影した画像を変換する過程

2.4 大津の二値化

OpenCV ライブラリを用いて大津の方法 [33, 35] で二値化の閾値を決定した。実施例を図 17 に示す。大津の二値化は、画像のヒストグラムを解析し、クラス間分散を最大化する閾値を自動的に決定する方法である。画像をオブジェクトと背景に分離するときに最適な閾値を決定するために使用される。本研究では、撮影した画像の前処理として物体のエッジを検出する際に使用した。

0 から 255 の 256 段階の値をとるピクセルの輝度 x に対して背景とオブジェクトの境界に対して閾値 T とする。背景 $0 \leq x \leq T$ とオブジェクト $T \leq x \leq 255$ に分けられる。各クラスの重み ω_1 および ω_2 は次式で与えられる:

$$\omega_1(T) = \sum_{x=0}^{T-1} P_x, \quad \omega_2(T) = \sum_{x=T}^{255} P_x \quad (11)$$

ここで、 P_x は輝度値 x の画素の出現確率

また、各クラスの平均輝度 μ_1 および μ_2 は以下の式で計算される。

$$\mu_1(T) = \frac{\sum_{x=0}^{T-1} P_x x}{\omega_1(T)}, \quad \mu_2(T) = \frac{\sum_{x=T}^{255} P_x x}{\omega_2(T)} \quad (12)$$

クラス間分散 $\sigma_B^2(T)$ は次式で表される:

$$\sigma_B^2(T) = \omega_1(T)\omega_2(T)(\mu_1(T) - \mu_2(T))^2 \quad (13)$$

最適な閾値 T^* は、 $\sigma_B^2(T)$ を最大化する値として決定される。

$$= \operatorname{argmax}_T \sigma_B^2(T) \quad (14)$$

この手法によって、画像のヒストグラムに基づいて自動的に最適な閾値が決定される。

2.5 Canny 法

大津の二値化で処理を行ったあと画像に対して Canny 法 [34, 36, 37] によってエッジを検出する。Canny 法を適用するにあたってガウシアンフィルターを用いて平滑化、前処理を行う。二次元のガウシアン関数 $G(x, y)$ は σ を平滑化の特徴的スケールとして次のように定義される:

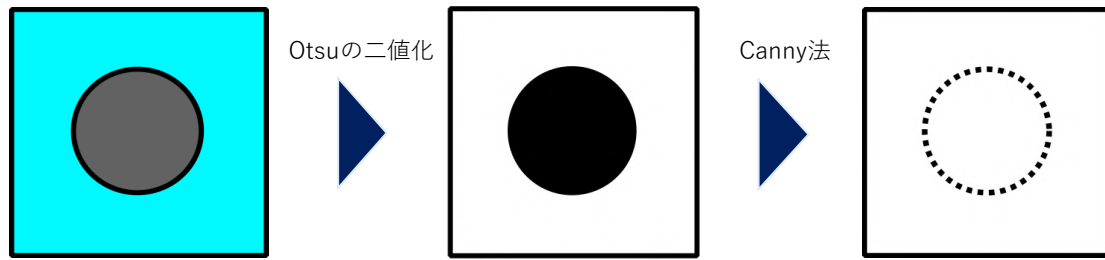


図 17 画像処理の流れの概略図

$$G(x, y) = \frac{1}{2\pi\sigma^2} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{2\pi\sigma}\right) \quad (15)$$

次に Sobel Filter を用いて、画像の x 方向と y 方向の微分を計算して勾配の強度 F と方向 θ を以下の通り求める。二次元画像の場合、画像は直行する x, y 軸で表されるのでその 1 点の座標 i, j に対する輝度 $I(i, j)$ について輝度勾配 $F(x, y)$ は x と y 方向の一階差分 $F_x(i, j), F_y(i, j)$ を使って以下のように表される:

$$F_x(i, j) = \frac{I(i+1, j) - I(i, j) + I(i+1, j+1) - I(i, j+1)}{2} \quad (16)$$

$$F_y(i, j) = \frac{I(i, j+1) - I(i, j) + I(i+1, j+1) - I(i, j+1)}{2} \quad (17)$$

$$F(x, y) = \sqrt{F_x^2(i, j) + F_y^2(i, j)} \quad (18)$$

$$\theta(i, j) = \arctan\left(\frac{F_y(i, j)}{F_x(i, j)}\right) \quad (19)$$

この勾配の大きさ $G(x, y)$ と勾配の方向 θ を取得した後、正確な位置とエッジを得るために非最大抑制を行う必要がある。非極大抑制とはエッジを細くするための手法であり、8 方向 3×3 の近傍領域を用いて勾配方向に沿って勾配の大きさを補間する。勾配方向に沿った各点の勾配の大きさが 8 つの近傍領域内で最大かどうかを判定しエッジ点を選択する。

輝度勾配 F に対して高い閾値 T_H と低い閾値 T_L を設定し、 $F \leq T_H$ を確定エッジ、 $T_L < F < T_H$ ならば隣接ピクセル次第、それ以外はエッジとして検出されない。

3 実験結果・解析

3.1 外観の変化

図 18 に圧力印加前後の外観を示す。球体からの異方的な形状変化は見られず形状を保った状態で加圧されていることを確認した。

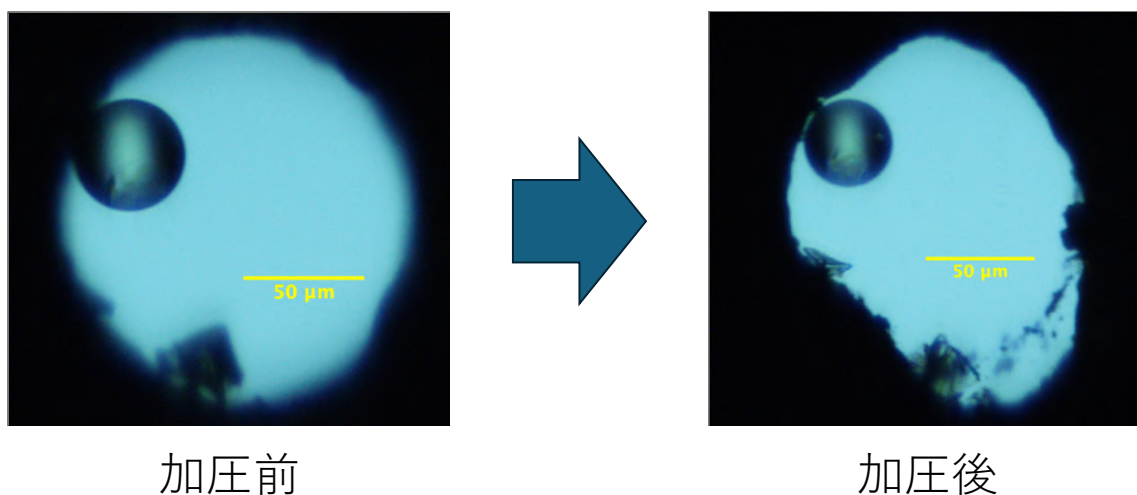


図 18 圧力印加前後における形状比較 (左: 常圧, 右: 8GPa 時点)

3.2 P-V 関係

図 19 に目視でフィッティングした結果と自動でフィッティングした結果を重ねて示す。最小二乗と ImageJ での結果に大きな違いがないことが分かる。このため、測定の恣意性を除いて測定データを得られたと考え本研究では測定を自動化を用いて行っている。

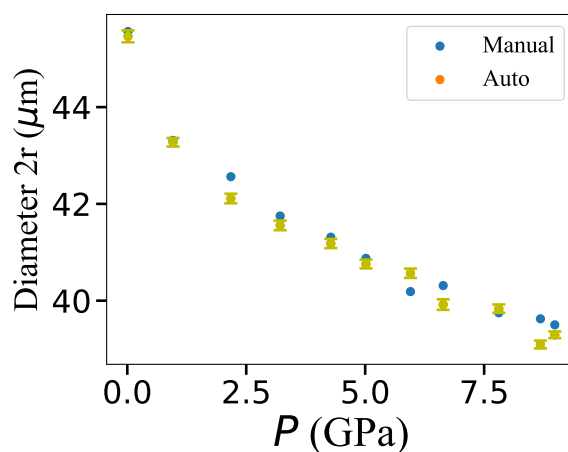


図 19 PS 微小球の直径の圧力依存性. 2つの異なる方法で得られた値を比較する.

3.3 PS の圧力応答性

PS 微小球を 7GPa 程度まで一気に加圧してから経過時間に対して体積変化をプロットしたものを図 20 に示す。PS 微小球は加圧に対してよく縮むため加圧操作と画像撮影間の 100s 以内については撮影できていない。圧力を加えてから 120s ほどで体積変化が収束していることがわかる。

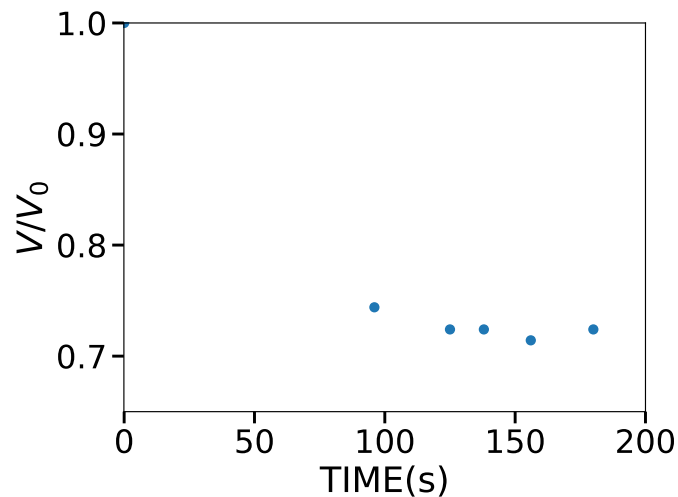


図 20 PS 微小球の圧力応答の圧力依存性

3.4 微小球の持つヒステリシス

6GPa まで加圧したあと減圧した過程の結果を図 21 に示す。応答性の結果から、加圧減圧はおおよそ 0.5GPa/min 程度の速度で行った。応答性の実験結果からみて十分に遅いレートで圧力を変化させたため、この条件では PS 微小球はヒステリシスを持たないことがわかった。

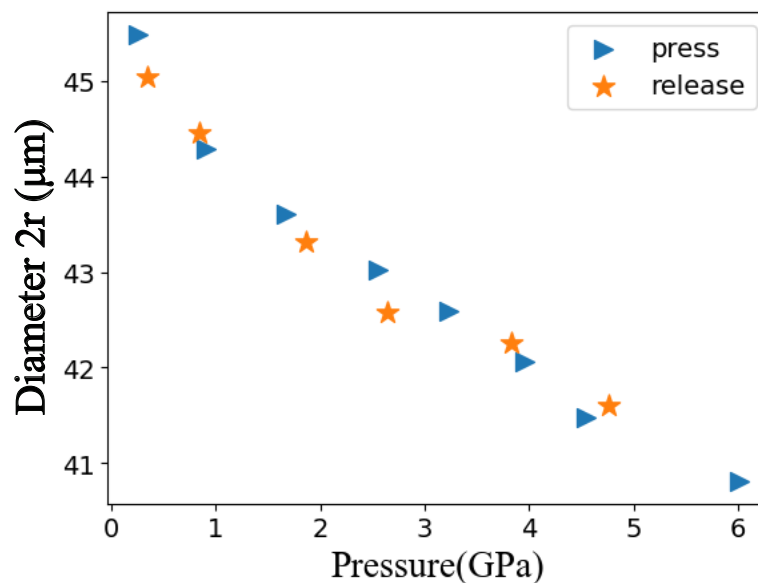


図 21 加圧・減圧過程における PS 微小球の直径変化

3.5 PV プロット

これらの結果から実験により得られた圧力と体積の関係を図 22 に示す。試料差によるばらつきを含むが圧力に対して一様に体積が減少していることがわかった。また不連続な体

積変化など急激な変化は見られなかった。また,PS1 の結果を図 23 に示す。この結果と同様に他のデータでも BM 状態方程式でフィッティングできることがわかった。

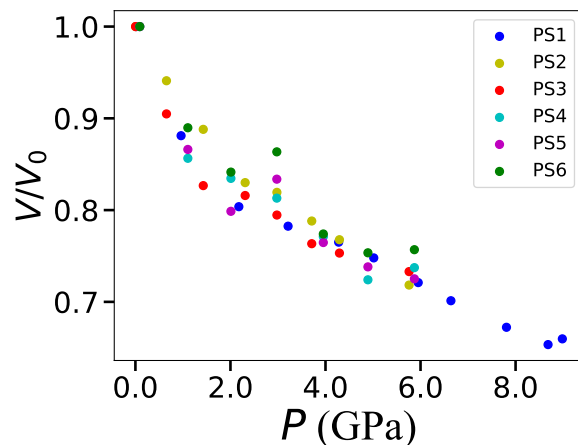


図 22 圧力 P と体積 $\frac{V}{V_0}$ の関係

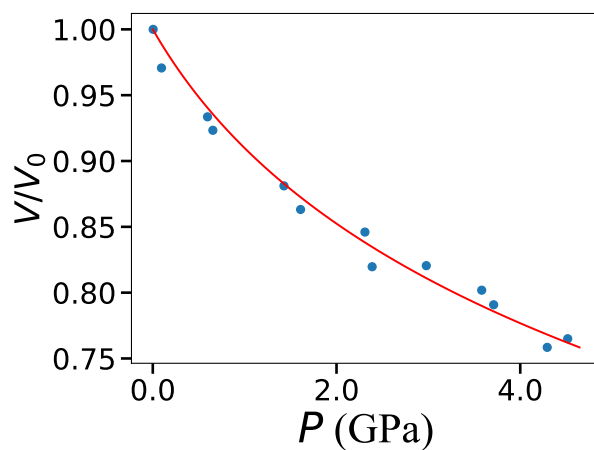


図 23 図 22 から PS2 の結果を示す。BM 状態方程式でフィッティングできることがわかる。フィッティングした結果 PS2 では $K_0 = 5.4$, $K'_0 = 7.14$ というパラメータが得られた。

3.6 体積弾性率の圧力依存性

体積弾性率は物体の微小変形に対して定義されており，物体が等方的な圧力を受けた時の体積変化に対する抵抗を表し，以下の式で定義されている．

$$K = -V \frac{dP}{dV} \quad (20)$$

ここで： K は体積弾性率 P は圧力 V は体積である．負符号は、圧力が増加すると体積が減少する（負の変化）ことを表す。

式 (6) を K を $\tilde{V} = \frac{V}{V_0}$ の関数として導くと以下のようなになる．

$$P(\tilde{V}) = \frac{3}{2}K_0 \left[\tilde{V}^{-\frac{7}{3}} - \tilde{V}^{-\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4}(K'_0 - 4) \left[\tilde{V}^{-\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} K(\tilde{V}) &= \frac{dP}{d\tilde{V}} \\ &= \frac{3}{2}K_0 \left[-\frac{7}{3}\tilde{V}^{-\frac{10}{3}} + \frac{5}{3}\tilde{V}^{-\frac{8}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4}(K'_0 - 4) \left[\tilde{V}^{-\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \\ &\quad + \left[\tilde{V}^{-\frac{7}{3}} - \tilde{V}^{-\frac{5}{3}} \right] \left[\frac{3}{4}(K'_0 - 4) \left(-\frac{2}{3}\tilde{V}^{-\frac{5}{3}} \right) \right] \end{aligned} \quad (22)$$

$$K(\tilde{V}) = \frac{3}{2}K_0 \left[-\frac{7}{3}\tilde{V}^{-\frac{10}{3}} + \frac{5}{3}\tilde{V}^{-\frac{8}{3}} + \frac{3}{4}(K'_0 - 4) \left(-3\tilde{V}^{-4} + \frac{14}{3}\tilde{V}^{-\frac{10}{3}} - \frac{5}{3}\tilde{V}^{-\frac{8}{3}} \right) \right] \quad (23)$$

実験結果より得られたデータを各実験ごとにフィッティングを行い，それぞれのパラメータ K_0, K'_0 の平均を取る．平均値を $K(\tilde{V}), P(\tilde{V})$ に代入して求めた．このようにして求めた $K_0 = 5.1\text{GPa}, K'_0 = 6.1$ としたときの $K - P$ の関係をプロットした結果を図 24 に示す．圧力に対して体積弾性率が上昇することがわかった．また，Brillouin 散乱との比較は次章にて行う．

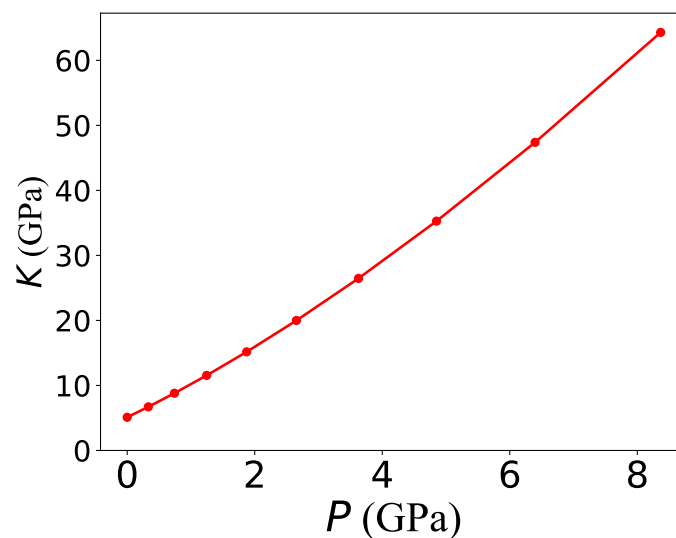


図 24 PS 微小球の体積弾性率の圧力依存性

4 考察

4.1 状態方程式の外挿

Ougizawa らによる報告 [3] より, PS の PV 関係についてプロットしたものを図 25 に示す. 200MPa までの領域までにおいては Tait の式, BM の状態方程式ともによくフィッティングできていることが分かる. このとき, フィッティングした結果それぞれの式のパラメータとして, Tait の式では $A = 311$ であり, BM の状態方程式では $K_0 = 2.3\text{GPa}$, $K'_0 = 13$ が得られた. 図 25 のフィッティングした曲線を高圧側に外挿し実験データと比較した結果を図 26 に示す. 既存の圧力領域から外挿した領域では実験結果はどちらの状態方程式も合わないことがわかった.

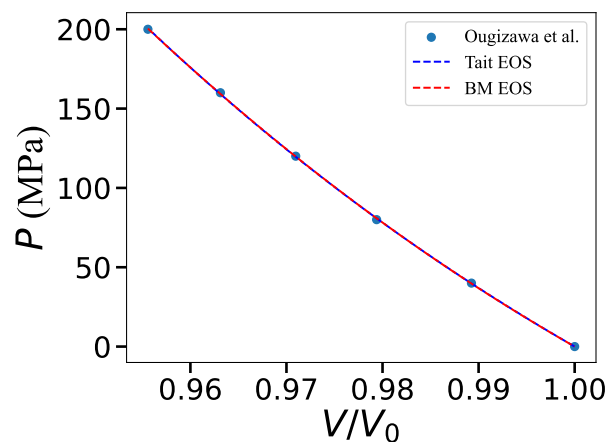


図 25 ディラトメトリー法によって測定されたデータに対する状態方程式フィッティング

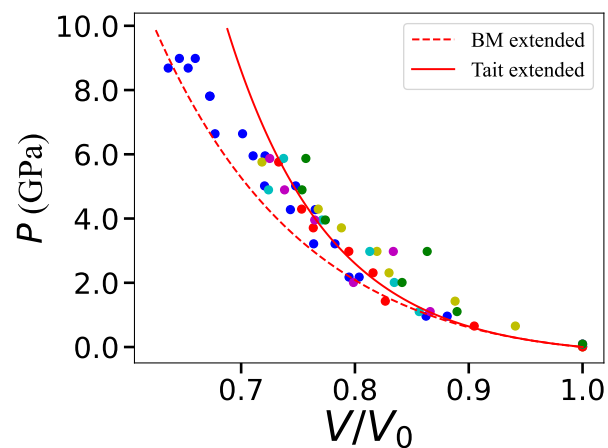


図 26 ディラトメトリー法によって測定されたデータの外挿と実験データの比較

以上より, どちらの状態方程式においても高圧領域においては実験データは再現できない. 経験的に高分子のガラス状態を記述するとされてきた Tait の状態方程式について検討する. Tait の式は高圧領域では圧力を加えたときの体積変化を過小評価する. この理由としては, Tait の式の温度依存性が考えられるが本研究の実験条件において数 K 程度の変化にとどまると思われ, 温度項の影響を十分に説明すること

はできない。

次に、BM の状態方程式 (BM) の状態方程式との比較を以下に述べる。図 26 に示したように、Tait の式とは逆に圧力に対する体積変化を過大評価する。BM 式は K_0 と K'_0 がパラメータであるので、これらのパラメータを変化させることで実験データに合わせることができる。図 26 に示したように、BM 式のパラメータを $K_0 = 2.3\text{GPa}$, $K'_0 = 13$ から $K_0 = 5.1\text{GPa}$, $K'_0 = 6.1$ に変更することで実験データに合わせることができた。この結果から、高圧領域においては BM 式が Tait の式よりも実験データに合致することがわかる。ただしこのときの値は Ougizawa らの結果 [3] を再現できない。

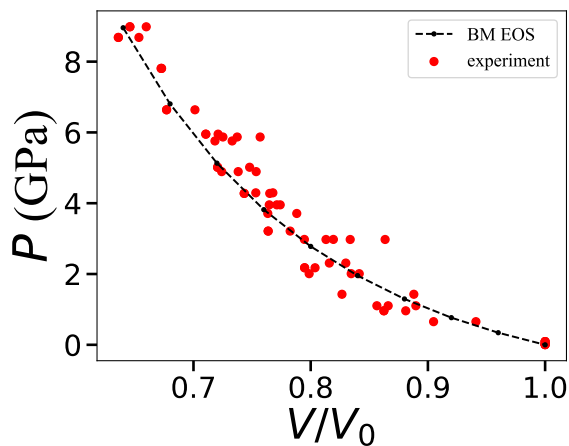


図 27 $K_0 = 5.1\text{GPa}$, $K'_0 = 6.1$ での Birch Murnaghan 方程式でのフィッティング。図 22 に表した実験データを見やすさのために全て赤で表している。

4.2 Brillouin 散乱と本研究で求めた体積弾性率の比較

本研究のような高圧力域での高分子の物性データはほとんど例がなく PVT 関係を直接検証することは困難である。そこで、高圧力下で Brillouin 散乱により間接的に測定されたデータと体積を測定したことに得られた本研究の体積弾性率のデータを比較した。図 28 に示すようにおおよそ 2.5GPa 程度まではよく一致しており、この範囲ではミクロなスケールとマクロなスケールでの違いが現れないと考えられる。しかしながら、高圧の条件では本研究で得られた体積弾性率の方が有意に高くなっていることがわかる。この違いについて考察する。本研究で測定された体積弾性率はバルクに対する測定を行った結果である。一方、Brillouin 散乱は物質の密度揺らぎなどのフォノンによる光の散乱によって体積弾性率を間接的に求めるものであるため、分子スケールのミクロな物性を評価していると考えられる。このような観測にかかる分子の様態の違いを反映して一般には高分子材料の弾性率は測定周波数に依存する [1, 38, 39]。図 28 に現れる違いもこのことによると考えられる。Brillouin 散乱でかかるのはミクロな運動、つまり PS 分子程度以下の運動がかかると考えられる。そのため、ミクロな運動の単位では圧力によって分子が動きやすくなっていると考えられる。しかし、本研究の結果では Brillouin 散乱で測定されるサイズよりも大きな単位でより共同的に動きマクロな物性に反映されていると考えられる。また、2.5GPa 付近までミクロ弾性率とマクロ弾性率の圧力依存性が一致したのは、その圧力範囲では、ガラスのマクロな運動とミクロな運動が同じ振る舞いをしていることを表していると考えられる。

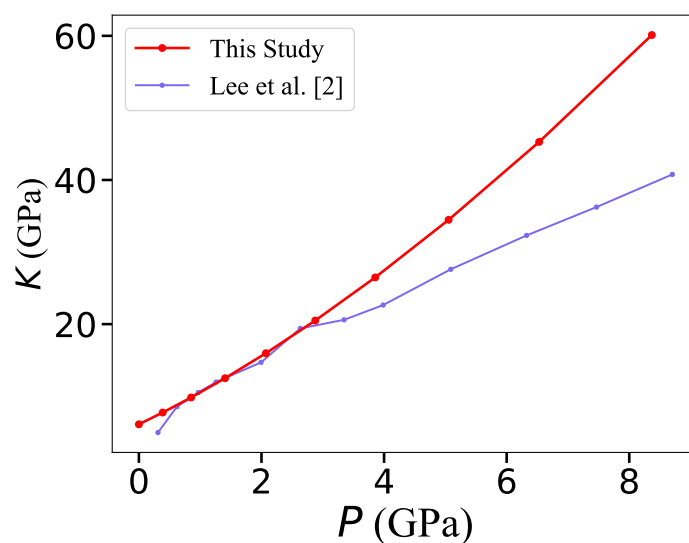


図 28 Brillouin 散乱と実験から出た体積弾性率の同時プロットによる比較

5 結論

本研究では、ダイヤモンドアンビルセルを用いてポリスチレン微小球の高圧力下での圧力と体積の関係を測定する力学試験を行なった。その結果、従来の高分子材料における PVT 測定においては MPa 領域にとどまっていたところ、GPa の圧力領域まで測定が可能であることを本研究で示した。また、圧力に対する PS の応答性を調べると 120s 程度で体積の減少が落ち着くことがわかった。また、本研究で得られた体積弾性率 K と Brillouin 散乱によって得られた体積弾性率 K とを比較すると 2.5GPa 程度までは本研究と散乱測定の結果に大きな差は見られなかった。しかしながら、それ以上の圧力領域においては本研究の K は Brillouin 散乱によって測定されたものより有意に大きかった。これは本研究でのマクロな弾性率と Brillouin 散乱によるミクロな弾性率との違いを表すものだと考えられる。

6 謝辞

本研究を進めるにあたり、多くの方々にご指導・ご支援をいただきました。ここに深く感謝の意を表します。まず、増淵雄一教授には研究の進め方の助言をいただきました。また、自主的にやりたいと思ったことをやらせていただける環境を作っていたに多大なる感謝申し上げます。畝山多加志准教授には、結果の解析やアイデアから研究の心構えや取り組み方など日頃の議論を通じて多くのご助言をいただきました。石田崇人助教には、日常的な会話や雑談などたわいもない会話から輪講や研究の相談など真面目な話までできる過ごしやすい空間を作ってください研究室の雰囲気を整えていただきました。小井手祐介先生には、輪講で詰まっているときに一緒に考えていただいたり研究の面でも日常的に気にかけていただきました。また、長谷川研究室の長谷川正教授には共同研究を快く引き受けていただき感謝いたします。丹羽健准教授には、DAC の使い方をはじめとして高圧研究で右も左も分からない中で多くの議論、助言をいただきました。また、真下成彦先生には、高圧と高分子を結びつけるアイデアをいただきました。先生方のお力添えがなければ本研究は成立しませんでした。厚く御礼申し上げます。

研究室の先輩方、同輩、後輩の皆様には、日頃から研究や日常の様々な場面でお世話になりました。D2 の大石先輩には増淵研で生き残る術を教えてくださいました。M2 の庄田先輩綾口先輩富田先輩重倉先輩には息抜きの大切さと努力の大切さを教えてくださいました。M1 のハレマキさん、油野先輩、福田先輩、永井先輩には日頃の生活を中心に常日頃気にかけていただきました。B4 の黒柳くん城田くん徳野くんには増淵研の同期として1年間苦楽を共に楽しく過ごせたと思っています。誰一人欠けても楽しい研究生生活を送れなかったと思っています。関わっていただいたすべての方に厚く御礼を申し上げます。

参考文献

- [1] 松下裕秀, 佐藤尚弘, 金谷利治, 伊藤耕三, 渡辺宏, 田中敬二, 下村武史, 井上正志. 高分子の構造と物性. 2013.
- [2] Toshiaki Ougizawa. PVT Behavior of Polymers. *THE REVIEW OF HIGH PRESSURE SCIENCE AND TECHNOLOGY*, Vol. 5, No. 4, pp. 216–223, 1996.
- [3] T. Ougizawa, G.T. Dee, and D.J. Walsh. PVT properties and equations of state of polystyrene: molecular weight dependence of the characteristic parameters in equation-of-state theories. *Polymer*, Vol. 30, No. 9, pp. 1675–1679, September 1989.
- [4] Byoung Wan Lee, Min-Seok Jeong, Jong Sun Choi, Jaehoon Park, Young Ho Ko, Kwang Joo Kim, and Jae-Hyeon Ko. Pressure and molecular-weight dependences of elastic properties of polystyrene polymers studied by Brillouin spectroscopy. *Current Applied Physics*, Vol. 17, No. 11, pp. 1396–1400, November 2017.
- [5] William A Bassett. Diamond anvil cell, 50th birthday. *High Pressure Research*, Vol. 29, No. 2, pp. 163–186, 2009.
- [6] William A Bassett. John c. jamieson, pioneer in experimental mineralogy. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, Vol. 91, No. B5, pp. 4621–4624, 1986.
- [7] Luca Fontana, Mario Santoro, Roberto Bini, Diep Q. Vinh, and Sandro Scandolo. High-pressure vibrational properties of polyethylene. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 133, No. 20, p. 204502, November 2010.
- [8] A. Jayaraman. Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations. *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 55, No. 1, pp. 65–108, January 1983.
- [9] D. J. Dunstan. Theory of the gasket in diamond anvil high - pressure cells. *Review of Scientific Instruments*, Vol. 60, No. 12, pp. 3789–3795, December 1989. eprint: https://pubs.aip.org/aip/rsi/article-pdf/60/12/3789/19230916/3789_1_online.pdf.
- [10] Naoyuki Tateiwa and Yoshinori Haga. Evaluations of pressure-transmitting media for cryogenic experiments with diamond anvil cell. *Review of Scientific Instruments*, Vol. 80, No. 12, 2009.
- [11] L. Fontana, Diep Q. Vinh, M. Santoro, S. Scandolo, F. A. Gorelli, R. Bini, and M. Hanfland. High-pressure crystalline polyethylene studied by x-ray diffraction and *ab initio* simulations. *Phys. Rev. B*, Vol. 75, No. 17, p. 174112, May 2007.
- [12] M. S. Miao, M.-L. Zhang, V. E. Van Doren, C. Van Alsenoy, and José Luís Martins. Density functional calculations on the structure of crystalline polyethylene under high pressures. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 115, No. 24, pp. 11317–11324, December 2001.
- [13] B.C. Edwards and P.J. Phillips. A technique for the detailed investigation of polymer crystal-

- lization at high pressures. *Polymer*, Vol. 15, No. 8, pp. 491–495, August 1974.
- [14] P. J. Phillips and E. H. Andrews. Crystallization of natural rubber at high pressures. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, Vol. 10, No. 5, pp. 321–325, May 1972. Publisher: John Wiley & Sons, Ltd.
- [15] B. C. Edwards and P. J. Phillips. The structure of the high pressure phase in cis-polyisoprene. *J Mater Sci*, Vol. 10, No. 7, pp. 1233–1236, July 1975.
- [16] Tomoo Katsura and Yoshinori Tange. A Plain Derivation of Birch-Murnaghan Equations of State, and Comparison with Other Equations of State. *The Review of High Pressure Science and Technology*, Vol. 30, No. 3, pp. 237–249, 2020.
- [17] J. H. Dymond and R. Malhotra. The Tait equation: 100 years on. *International Journal of Thermophysics*, Vol. 9, No. 6, pp. 941–951, November 1988.
- [18] Francis Birch. The Effect of Pressure Upon the Elastic Parameters of Isotropic Solids, According to Murnaghan's Theory of Finite Strain. *Journal of Applied Physics*, Vol. 9, No. 4, pp. 279–288, April 1938.
- [19] F. D. Murnaghan. Finite Deformations of an Elastic Solid. *American Journal of Mathematics*, Vol. 59, No. 2, p. 235, April 1937.
- [20] Yoshitomo Furushima, Kazuhiro Tazaki, and Hitoshi Fujimoto. Raman study on the pressure-induced disordered state of polystyrene. *Solid State Communications*, Vol. 140, No. 5, pp. 240–244, November 2006.
- [21] TAKASHI IGARASHI. Brillouin scattering in polymers. *Sen'i Gakkaishi*, Vol. 37, No. 12, pp. P444–P448, 1981.
- [22] TAKASHI IGARASHI. Brillouin scattering in polymers (part 2). *Sen'i Gakkaishi*, Vol. 38, No. 2, pp. P110–P115, 1982.
- [23] Shigeo Sasaki, Tetsuji Kume, and Hiroyasu Shimizu. Introduction to DAC Techniques. High-Pressure Brillouin Measurements Using a DAC with Wide Conical Apertures. *THE REVIEW OF HIGH PRESSURE SCIENCE AND TECHNOLOGY*, Vol. 8, No. 1, pp. 17–24, 1998.
- [24] Motohiko Murakami. Elastic Wave Velocity Measurement under Extreme Pressures Using Brillouin Scattering Spectroscopy. *THE REVIEW OF HIGH PRESSURE SCIENCE AND TECHNOLOGY*, Vol. 25, No. 1, pp. 20–26, 2015.
- [25] Lewis L. Stevens, E. Bruce Orler, Dana M. Dattelbaum, Muhtar Ahart, and Russell J. Hemley. Brillouin-scattering determination of the acoustic properties and their pressure dependence for three polymeric elastomers. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 127, No. 10, p. 104906, September 2007.
- [26] Young-Ho Ko, Jinhyuk Min, and Jonghyun Song. Elastic properties and equation of state for polycarbonate by high-pressure Brillouin spectroscopy. *Current Applied Physics*, Vol. 16, No. 3, pp. 311–317, March 2016.
- [27] Byoung Wan Lee, Seonhyeop Shin, Min-Seok Jeong, Jae-Hyeon Ko, Young Ho Ko, and Kwang Joo Kim. Hydrostaticity of poly(methyl methacrylate) loaded in a diamond anvil cell for high-pressure study. *Current Applied Physics*, Vol. 16, No. 12, pp. 1571–1575, December 2016.
- [28] Ari S. Benjamin, Muhtar Ahart, Stephen A. Gramsch, Lewis L. Stevens, E. Bruce Orler,

- Dana M. Dattelbaum, and Russell J. Hemley. Acoustic properties of Kel F-800 copolymer up to 85 GPa. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 137, No. 1, p. 014514, July 2012.
- [29] Soo Han Oh, Byoung Wan Lee, Jae-Hyeon Ko, Hyeonju Lee, Jaehoon Park, Young Ho Ko, and Kwang Joo Kim. Temperature and molecular-weight dependences of acoustic behaviors of polystyrene studied using Brillouin spectroscopy. *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 70, No. 8, pp. 791–795, April 2017.
- [30] D. C. Bassett, S. Block, and G. J. Piermarini. A high-pressure phase of polyethylene and chain-extended growth. *Journal of Applied Physics*, Vol. 45, No. 10, pp. 4146–4150, October 1974.
- [31] Guoyin Shen and Ho Kwang Mao. High-pressure studies with x-rays using diamond anvil cells. *Rep. Prog. Phys.*, Vol. 80, No. 1, p. 016101, January 2017.
- [32] Imagej ver.1.53.
- [33] Open cv document "image thresholding".
- [34] Open cv document "canny edge detection".
- [35] Nobuyuki Otsu. A Threshold Selection Method from Gray-Level Histograms. *IEEE Trans. Syst., Man, Cybern.*, Vol. 9, No. 1, pp. 62–66, January 1979.
- [36] John Canny. A Computational Approach to Edge Detection. *IEEE Trans. Pattern Anal. Mach. Intell.*, Vol. PAMI-8, No. 6, pp. 679–698, November 1986.
- [37] Renjie Song, Ziqi Zhang, and Haiyang Liu. Edge connection based Canny edge detection algorithm. *Pattern Recognit. Image Anal.*, Vol. 27, No. 4, pp. 740–747, October 2017.
- [38] Takashi Uneyama. Linear response theory of scale-dependent viscoelasticity for overdamped brownian particle systems. *Nihon Reoroji Gakkaishi*, Vol. 50, No. 3, pp. 275–286, 2022.
- [39] Yuichi Masubuchi, Hideharu Matsuoka, Jun-ichi Takimoto, Kiyohito Koyama, and Yoshinori Ohta. Measurement of young's modulus and poisson's ratio of polymers under high pressure. *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol. 47, No. 9Appendix, pp. 223–226, 1998.