

反応性ポリマーブレンドに発現した Modulated Phases の モルフォロジーとその形成キネティクス

(京工織大 院工) ○竹田悠太・中山和彦・中西英行・宮田貴章

【はじめに】

相反する相互作用により発現した周期構造である modulated phases が盛んに研究されている。¹⁾ 本研究室では反応性ポリマーブレンドのモルフォロジーが反応と相分離の競合によって決定されることに着目し、モノマー、ポリマー、光開始剤の混合溶液を作製し、時空間のパラメーターを容易に操作可能な光重合および光架橋反応を用いることによって階層構造²⁾や、傾斜構造³⁾などの多様な modulated phases の構築を行っている。

ここではさらなるアプローチとして三成分系ポリマーブレンドに化学反応を導入した系について発表を行う。また構築されたモルフォロジーを共焦点レーザースキャン顕微鏡 (CLSM) で観察するために二種のポリマーに異なる蛍光色素のラベルを行った。そして CLSM を用い、時間発展の *in-situ* 観察、3D のモルフォロジーを計測することにより新規の modulated phases の解析を行った。

【実験】

反応性ポリマーブレンドとして Table.1 に示すような試料を調整した。ここで用いた試料はポリマーとして、Fluorescein をラベルした Poly(ethyl acrylate) (PEA-F)、Rhodamine B をラベルした Poly(ethyl methacrylate) (PEMA-R)、モノマーとして Methyl methacrylate (MMA)、光ラジカル開始剤として Lucirin TPO である。これらの試料に 365nm の紫外光を 1 時間照射すると相分離が誘起され、構造がほぼ定常状態に達することが分かった。また反応を制御するために三つの照射強度 (0.01、0.05、0.10 mW/cm²) を用いて実験を行った。

Table.1 Compositions of reactive polymer blends

PEA-F/PEMA-R/MMA	Photoinitiator
2.5/2.5/95	2w%
5/5/90	
7.5/7.5/85	
10/10/80	

これらの試料に 365nm の紫外光を 1 時間照射すると相分離が誘起され、構造がほぼ定常状態に達することが分かった。また反応を制御するために三つの照射強度 (0.01、0.05、0.10 mW/cm²) を用いて実験を行った。

【結果と考察】

Fig.1 に結果の一例として、PEA-F/PEMA-R/MMA=5/5/90 ($I=0.01 \text{ mW/cm}^2$) において観察された階層構造を示す。まず (a) に示されるモルフォロジーは 2D の画像ではいわゆる海島構造のモルフォロジーを形成しているように見える。しかし、3D 観察の結果によると、ドロップレットではなくフィルム面に垂直に配置した柱状のモルフォロジーを形成している事がわかった。次に柱状の構造の内外に階層的に発現した構造に着目して観測を行った。(b) に拡大された構造は PEMA-R-rich ドロップレットと PMMA ドロップレットの二種類のドロップレットを有する構

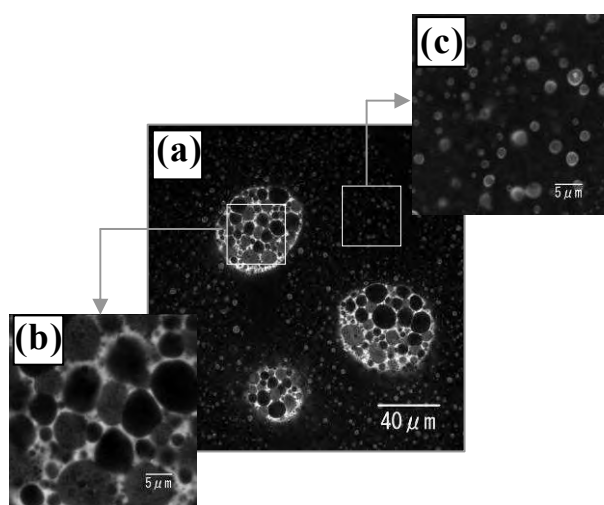


Fig.1 2D hierarchical morphology obtained for a PEA-F/PEMA-R/MMA (5/5/90) mixture. (Irradiation intensity: $I=0.01 \text{ mW/cm}^2$)
□PEA-F, ■PEMA-R, ■PMMA-rich phases.

造である。(c)に拡大された構造では PEMA-R-rich 相が PEA-F-rich 相によって覆われた Core-shell 構造が観察された。

これらの形成過程を調べるため、共焦点顕微鏡上でモルフォロジーの時間発展を *in-situ* 観察した。その結果が Fig.2 である。これにより、この構造がスピノーダル分解によって形成されたことがわかった。また (iv) の画像から階層構造である PMMA-rich ドロップレットが観測された。これより、階層構造が逐次的な相分離で形成されていることがわかった。

ここで照射強度を一定にして、組成を変化させて行った実験の結果を比較する。PEA-F/PEMA-R/MMA = 2.5/2.5/85 の試料では Fig.1(c)に類似した Fig.3(a)の Core-shell 構造が観測された。また PEA-F/PEMA-R/MMA = 7.5/7.5/85 の試料では Fig.1(b)に類似した Fig.3(b)の構造が観測された。このことから、PEA-F/PEMA-R/MMA = 5/5/90 の組成で観測された階層構造の発現機構は次のように推測される。まずスピノーダル分解によってこれら二つの組成近傍に相分離する。その後、反応によって分離した相がさらに相分離する結果、Fig.1 に示される階層構造が発現したものと考えられる。

Fig.4 は *in-situ* 観察により得られた共連続構造 (Fig.2 (i)~(iii))が持つ特性長 (ξ) の照射時間依存性を示してある。ここで t_0 は相分離開始時間である。この図より、観測範囲内では構造の成長が見かけ上、指数則に従っている。また照射強度を強くした場合、相分離速度が増大しており、相分離が促進されていることが分かった。

以上の結果より反応性ポリマーブレンドの相分離において光が相分離の駆動力、選択子になっており、光強度を変化させることによって様々な modulated phases が得られることが分かった。

【参考文献】

- 1) M. Seul and D. Andelman, *Science*, **1995**, **267**, 476
- 2) H. Nakanishi N. et al. *Macromolecules*, **2004**, **37**, 8495
- 3) H. Nakanishi et al. *Soft Matter*, **2006**, **2**, 149

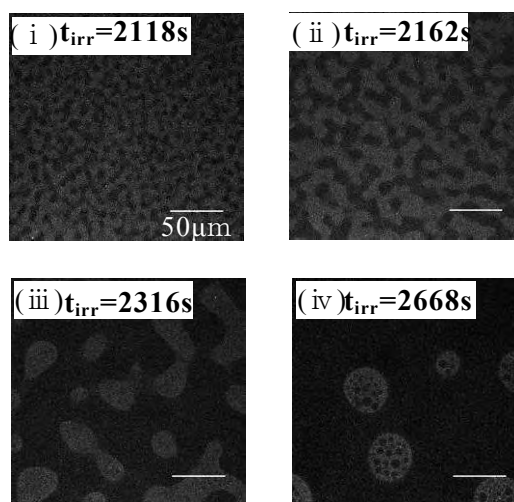


Fig.2 Time-resolved data obtained for a PEA-F/PEMA-R/MMA (5/5/90) mixture. (Irradiation intensity: $I=0.01 \text{ mW/cm}^2$) t_{irr} is irradiation-time.

■ PEA-F, PEMA-R, ■ PMMA-rich phases

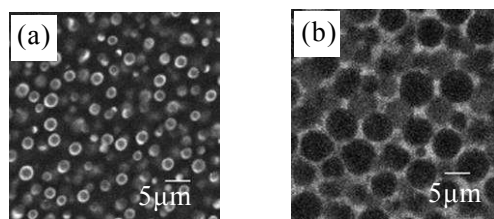


Fig.3 2D morphology obtained for PEA-F/PEMA-R/MMA (a) (2.5/2.5/95) and (b) (7.5/7.5/85) mixtures.

(Irradiation intensity: $I=0.01 \text{ mW/cm}^2$) □ PEA-F, ■ PEMA-R, ■ PMMA-rich phases.

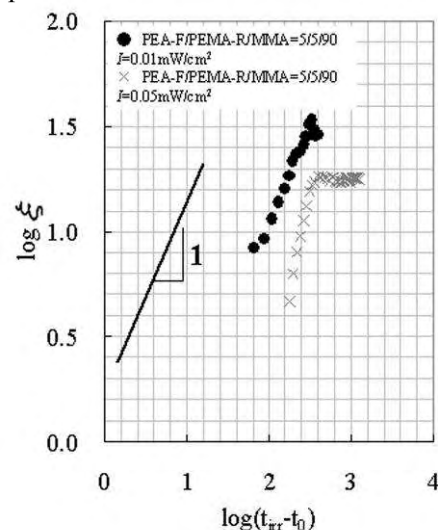


Fig.4 Irradiation-time dependence of the characteristic length (ξ) of the co-continuous structure observed for a PEA-F/PEMA-R/MMA (5/5/90) mixture. (Irradiation intensity: $I=0.01$ and 0.05 mW/cm^2)