

# 三成分高分子混合系における反応誘起相分離と発現した共連続構造

京都工芸繊維大学・大学院・工芸科学研究科・教授 宮田 貴章

光反応によって相分離が引き起こされる高分子混合系は典型的な競合相互作用を有する系である。ここでは、反応によって誘起された相分離は進行している最中に高分子のネットワークの形成によって停止されるため、相分離構造は反応と相分離との競合で決定される。本研究では、二成分と比べて、三成分の場合、界面の数や相互作用のパラメータの数が多く、その選択により、様々な相分離構造が設計できることを期待して、三成分高分子混合系の相分離過程の最中に光照射して、相構造を凍結させることにより、モルフォロジーの創製・制御を試みたのでここで報告する。

## 1. 実験に用いられた試料の構造と特性

試料には2種の高分子(A, B)をモノマーCに溶解させ、均一相の混合溶液から出発して、実験を行った。試料の分子デザインをすることにより、共焦点レーザー顕微鏡下で紫外光を照射すると、AおよびBが独立な高分子網目(ネットワーク)が形成しながら、モノマーCが重合・架橋される。結果として、混合系内に独立な3種のネットワークA, B, Cからなる高分子相互侵入網目(IPNs)が生成される。さらに、共焦点レーザー顕微鏡(CLSM)下で3成分のネットワークを識別(イメージング)できるために、AとBを異なった2種の蛍光色素をラベルした。混合系の構成をTable.1に示す。これらの混合溶液を試料セルに封入し、(CLSM)下で光照射して *situ* 観測を行った。蛍光画像からそれぞれの高分子成分の時間発展過程を計測し、その動力学を解析した。

Table.1 Chemicals used for the IPNs synthesis.

Samples	Polymer/Monomer	Cross-linker	Fluorescent Marker
Polymer A	Poly(ethyl acrylate)	Anthracene	Fluorescein
Polymer B	Poly(ethyl methacrylate)	Cinnamic acid	Rhodamine B
Monomer C	2-hydroxyethyl methacrylate	Ethylene glycol dimethacrylate (monomer に対して 2wt%)	Lucirin TPO as photo-initiator (monomer に対して 2wt%)

## 2. 実験結果と考察

混合系の初期組成比を変化させ、光照射するとことにより多様なモルフォロジーが発現することがわかった。得られた三次元相分離構造を一例として Fig.1 に示す。この実験では Polymer A と Polymer B を対称組成にし、Polymer C の組成を変化させた。図中の薄いグレー色の領域が Polymer A-rich phase、濃いグレーの領域が Polymer B-rich phase である。Polymer C-rich phase は2次元画像では黒、3次元画像では空白の領域で表現されている。Fig.1-(A)で示すように、Polymer A, B-rich phase はネットワーク状の共連続構造であり、

また Polymer C-rich phase にはドロップレットが連結した連続構造を形成して、三相共連続構造である。このように光反応と相分離の競合過程を光で制御することによって、今まで無い新規の相分離構造を作製することができた。また、もう一つの特徴として組成(A)、(B)、(C)に対して各相の体積分率が極端に異なっているにもかかわらず、三相が共連続構造になっている。その相分離構造の形成過程を解析するために反応途中の相分離過程を *in situ* 観察した。組成 A の結果を Fig.2 に示す。この結果から三相相分離構造は、相溶状態から光反応によって重合・架橋反応が進むと、まず Polymer (A+B)-rich phase と Polymer C-rich phase が相分離し、成長したドロップレットの連結相を形成する。さらに反応が進むと Polymer (A+B)-rich phase においてさらに Polymer A-rich phase と polymer B-rich phase が ( 2 次の ) 相分離する。

三成分混合系の相分離構造は、このように二段階にわたって進行した相分離によって形成されることがわかった。この相分離過程が生成した三相共連続構造に大きな影響を与えていると考えられる。

以上のとおり、光反応を用いてポリマーブレンドにおける競合相互作用を誘起・制御することにより新しい相分離構造を設計することができた。

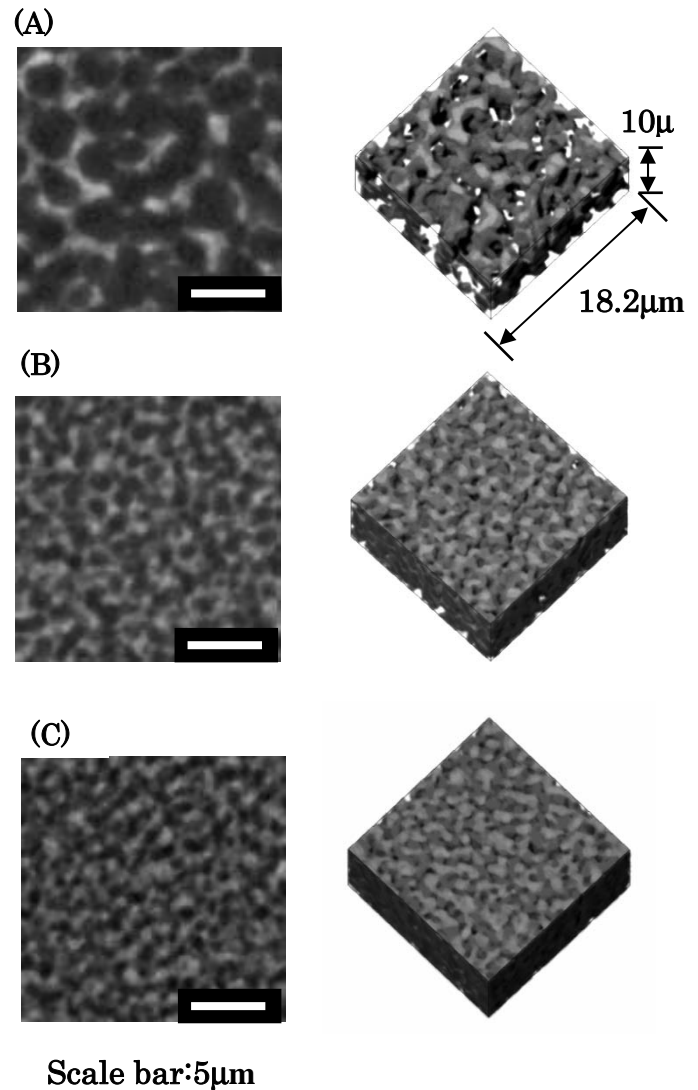


Fig. 1. 2D and 3D morphologies of photo-reactive ternary IPNs. (A): A/B/C = 2.5/2.5/95(w/w/w); (B): 5/5/90; (C): 7.5/7.5/85 obtained by CLSM.

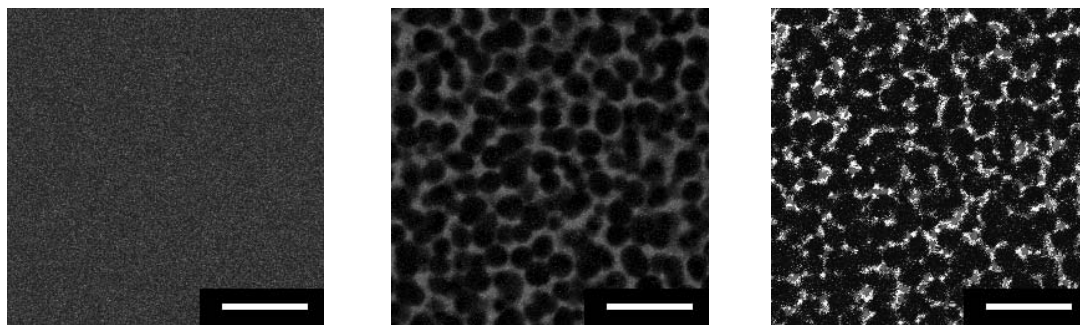


Fig. 2. Time-evolution observed for the phase separation process of the composition A in A/B/C (2.5/2.5/95) mixture. (scale = 10 μm)