

コンピュータ支援光照射法を用いた高分子混合系の定常非一様な相分離挙動に関する研究

京工繊大・高分子 教授 宮田 貴章
准教授 則末 智久

成果概要

反応誘起相分離現象を示す高分子混合系は厳密に言えば保存系ではなく、反応に伴い新たな高分子成分が生成したり、また反応によって誘起された弾性歪みや体積の変化などのような長距離相互作用により典型的な非保存系の一つである。本年度は、コンピュータ照射法(CAI)を用い、高分子混合系の相分離過程を時空間的に制御するための第一歩で、反応誘起相分離の総合的な解析法として、反応動力学、反応誘起ひずみと相分離動力学の三者相関を互いに独立な測定法で観測・測定し、その相関関係を明らかにした。まず、光重合・架橋反応の動力学を紫外・可視分光法で追跡し、また同一の実験条件下において Mach-Zehnder 干渉計(MZI)で架橋誘起ひずみを *in situ* 測定した。更に、架橋反応に誘起された相分離の動力学を共焦点レーザー顕微鏡や光散乱法で *in situ* 計測し、得られた実験結果を総合的に解析を行った。

1. 架橋反応に誘起された高分子の弾性ひずみとその緩和挙動 [1]

ガラス転移温度 T_g 以上においてバルク状の高分子を架橋すると試料が固化し、ガラス転移温度が上昇すると共に、試料の体積収縮が起こる。試料の T_g が実験温度より低い場合、光照射によって収縮した試料が架橋密度に応じた平衡状態に次第に戻り、ひずみ緩和が観測される。架橋によって試料の T_g が実験温度に達すると、ひずみの緩和が起こらなくなる。

さらに照射時間(架橋密度)を増加させると試料の T_g が実験温度より高くなると、試料はガラス領域に突入し、反応を停止しても試料はさらに平衡になるまで長時間にわたり収縮していく。すなわち、物理的疲労が観測される。種々の架橋条件下で Mach-Zehnder 干渉計により観測した架橋誘起ひずみ ϵ をその極大値 ϵ_{\max} との比で定義した規格化したひずみ (ϵ/ϵ_{\max}) を、無次元化した Aging の特性時間 ($t_e \times k_a$)、ここで k_a が Aging の緩和時間、に対してプロットすると、図1に示すようにすべてのデータが一本のマスターカーブで表せることがわかった。これらの結果から、高分子における反応誘起ひずみの挙

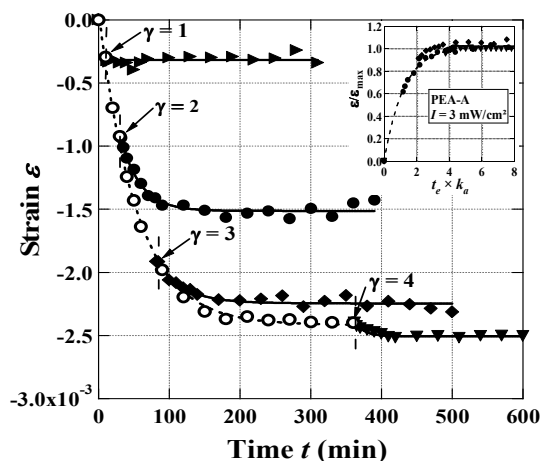


Fig.1. Strain relaxation of a anthracene-labeled poly(ethyl acrylate) under continuous irradiation (-----) and in the dark (—).

動は架橋密度 (γ) と関係なく、その緩和過程を特徴づける収縮率のみによって記述できる結果が得られた。

2. 可逆光反応で誘起したポリマーブレンドの可逆的な相分離過程に見られるモード選択 (Mode-Selection) 過程 : [2]

可逆光架橋反応で相分離を誘起した実験はすでに報告した[3] が、光架橋反応を利用したため、相分離が進行するにつれて系の粘度が増加し、相分離の可逆的挙動は制限された。ここで、反応が進行しても、系の粘度がほとんど変わらない Azobenzene の光異性化反応の可逆性を利用して、polystyrene/poly(vinyl methyl ether) (PS/PVME) ブレンドの相分離を可逆的に引き起こし、モード選択過程を観測した。これを実現するため、*trans*-Azobenzene を化学修飾した Polystyrene と PVME とのブレンドを一相から二相領域へ温度ジャンプさせ、Azobenzene の *trans*-体の状態で相分離を起こして、その挙動を光散乱で観測した。一方、相分離しつつあるブレンドに 365 nm の紫外光を照射すると、Azobenzene の *trans*→*cis* 異性化が起こり、*in situ* の光散乱実験からブレンドの相溶性が向上することがわかった。さらに、温度ドロップ (急速の降温) で相溶させた場合と、光照射による相溶化過程では、溶解する周期構造が異なり、反応に誘起されたモード選択過程が存在することがわかった。すなわち、化学反応で誘起した相溶化や相分離の場合では、それぞれの反応収率に応じて、混合系の自由エネルギーが決定されるため、化学反応を元の収率に戻すと混合系も元の自由エネルギーに対応した状態に戻ろうとするため、散乱強度の分布は相分離時の化学ポテンシャルの軌跡に辿って、変化すると言える。

結論として、光反応を用いれば、相分離過程のモードセレクションを制御することができる。今後、Mach-Zehnder 干渉計と合わせて、反応性高分子混合系の反応の役割を明らかにし、さらにコンピュータ支援光照射法で相分離の時空間挙動を明らかにする予定である。

References.

- 1) D.-T. Van-Pham, K. Sorioka, T. Norisuye, Q. Tran-Cong-Miyata *Polymer J.* **41**, 260 (2009).
- 2) M. Fukuoka, H. Nakanishi, T. Norisuye, Q. Tran-Cong-Miyata *J. Phys. Chem. B* **113**, 14950 (2009).
- 3) X.-A. Trinh, J. Fukuda, Y. Adachi, H. Nakanishi, T. Norisuye, Q. Tran-Cong-Miyata *Macromolecules* **40**, 5566 (2007).

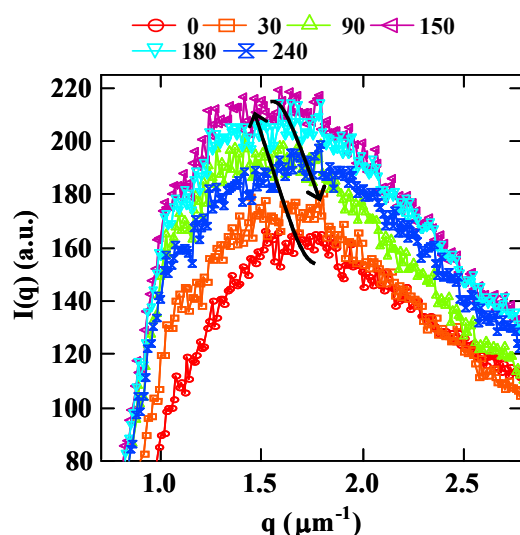


Fig.2. Light-induced homogenization kinetics observed by light scattering for a *trans*-Azobenzene-labeled polystyrene/poly (vinyl methyl ether) (20/80) irradiated with 365nm in the two-phase region.