

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

京工織大・院工・ 教授 宮田 貴章
准教授 則末 智久

1) 初期の研究目標と実際の研究推進

本研究では、多成分高分子混合系の相分離を光化学反応で誘起し、相分離と架橋・重合反応との競合により、相反する相互作用を引き起こし、Competing Interactions を有する系の特徴を利用して、様々なモルフォロジーを構築した[1]。過去の2年間、光反応を利用した高分子混合系のモルフォロジー制御はかなり進んでいたが、光をノイズとする相分離の制御に関する試みは、現在の光反応機能がこの目的に適していないため、高分子系におけるノイズ誘起秩序化の実験が達成できなかった。

2) 研究成果

2-1. 光照射による相分離傾斜構造の形成過程と材料科学における利用 [2] :

光強度が媒質中の伝播距離に対して指数関数的に減衰していく事実(Lambert-Beer の法則)と、過冷却度が反応収率によって変わることとを組み合わせ、(光反応誘起相分離)ポリマーブレンド中に一方向の相分離傾斜構造を設計できた。照射光強度さらに、CAI 法により作製した光強度分布を制御し、Z方向に沿った光強度の傾斜が過冷却度に及ぼす効果を見無視するくらいに小さくして、X-Y 平面内のみの光強度分布を変化させることによりXY平面内において一方向の傾斜相分離構造を設計することができた (Fig. 1)。

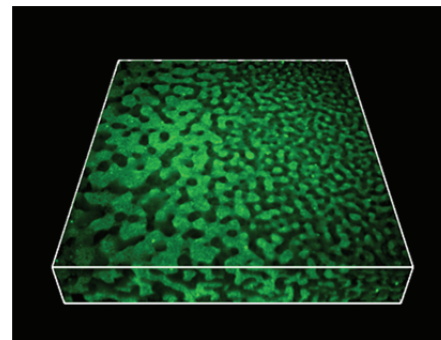


Fig. 1. Poly(ethyl acrylate) と methyl methacrylate (9/91) の混合溶液に弱い光強度で照射して得られた XY 平面内の傾斜構造;Z 方向の構造は均一。

2-2. ストライプ状の光強度の分布に誘起された相分離

ポリマーブレンドの相分離に及ぼす空間制限の効果調べるためにストライプ状の ON/OFF 光変調パターンを用いて照射した。Polystyrene の Methyl methacrylate (モノマー) 溶液の相分離を空間変調光の照射で誘発する場合、光強度 ON/OFF の間隔と試料における相溶・相分離領域の間隔との間に不等関係が見られた。さらに、光強度によっては逆転関係も見られている。この現象を解明するために均一の光強度を用いて照射する場合における光強度と形成される相分離構造のパターンの相関関係を解明した。これらの結果より光強度を弱い方から変化させて、強くすることにより、相分離パターンがドロップレットからサラミ構造、スピノーダル

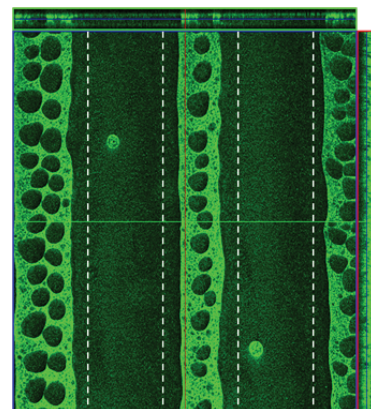


Fig. 2. 空間変調光で誘起した PS/MMA ブレンドに見られる相分離のストライプパターン: サラミ構造と球状ドメインが同一試料内に共存している。

構造そして反転されたドロップレット構造が得られた。これらの結果に基づき、ストライプ状の ON/OFF 光パターンを照射すると同一の試料内に Fig. 2 に見られるようなドロップレット・サラミ構造が共存し、またスピノーダル・サラミ構造が同一試料に共存させることもあった[3]。その主な理由は、光強度の増加と共に生成した高分子の分子量が小さくなり、二相領域に突入領域が異なっていることに起因することがわかった。特に得られたスピノーダル・サラミ構造に多層カーボンナノチューブ (CNTs) を展開・分散させると、CNTs が選択的に Polystyrene 成分の方へ選択的に局在化した。このような高分子・カーボンナノチューブの複合系には異方性の電導率に達成した。

2-3. 傾斜構造と表面ぬれの非対称性 [4] :

Fig. 3 に示すように Poly(n-butyl acrylate) (PBA) /MMA の混合系に紫外光を照射して、MMA モノマーを重合しながら相分離を引き起こした。照射光強度を $5 \mu\text{W} \sim 50 \mu\text{W}$ の範囲内では PBA の連続相内に分散した PMMA ドロップレットのモルフォロジーが得られた。PBA が PMMA と比べてガラス転移温度もずっと低く、さらに極性も低いため、両方の高分子をブレンドして光照射で形成させた傾斜のモルフォロジーが特異的な性質を有する。すなわち、試料の両面（表と裏）が全く異なる粘着性をもっていることを見出した。これは両成分高分子の組成が傾斜に従って局在化しているためと考えられる。

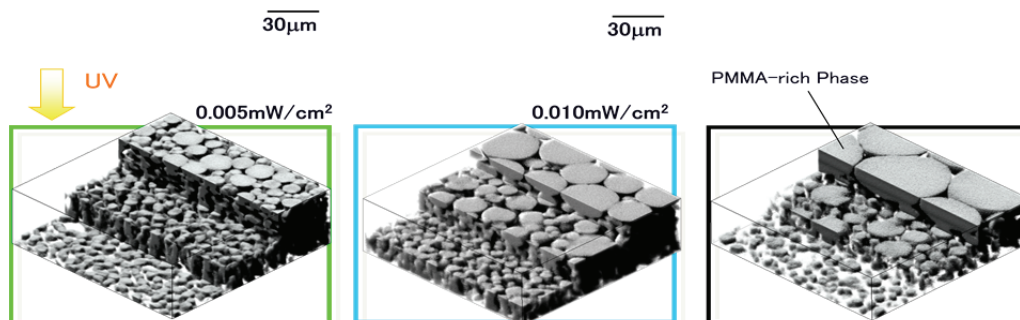


Fig.3. Graded morphology obtained by irradiating a PBA/MMA(10/90) mixture at three different UV light intensities 0.005, 0.01 and 0.05 mW/cm^2 . The PBA component is not illustrated for simplicity.

References.

- 1) D.-T. Van-Pham, X.-A. Trinh, H. Hideyuki, Q. Tran-Cong-Miyata, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* **1**, 013002 (2010), 11 pp.
- 2) A. Hirose, D. Fujiki, T. Norisuye, Q. Tran-Cong-Miyata, *in preparation*.
- 3) A. Tani, N. Kimura, T. Norisuye, Q. Tran-Cong-Miyata, *in preparation*.
- 4) D. Fujiki, T. Norisuye, Q. tran-Cong-Miyata, *in preparation*.