光架橋反応を利用した相分離 高次構造の制御

Tran-Cong Qui 京都工芸繊維大学繊維学部

本稿では、光反応を利用したポリマーブレンドのモルフォロジー制御の実験結果をまとめた。まず光架橋反応と相分離の動力学に関する実験結果を紹介し、反応と相分離の競合の観点からこれらの実験結果を熱硬化樹脂と比較、検討した。さらに、化学反応が伴う相分離現象を非平衡系におけるパターン形成の問題として扱っている最新の理論的研究に触れ、その実験との関連、および今後の高分子多相系材料のモルフォロジー制御における光架橋反応の展望を述べた。

1. 序

光架橋はラジエーションキュアリングの典型的な例の一つであり、光記録、紫外光 (UV) 硬化インキ、UV 接着あるいはフォトレジストなどに広く利用されている¹⁾。高い選択性や迅速性のため、光反応は、一般に熱のみでは促進できないような化学的変換を誘起および制御する有効な手段を与える。本稿では、光架橋を用い、高分子多相系材料の凝集構造を制御する一連の研究例について紹介する。また、ポリマーアロイのモルフォロジー制御の観点から光硬化を熱硬化と比較し、さらに化学反応が伴った相分離の基本的機構についても考察する。

2. 光架橋反応とポリマーアロイの相溶性

数多くの感光性高分子材料は多成分系であり、光照射によって熱力学的に不安定になり、相分離することがしばしば見られる。その結果である構造の不均一性は材料の光学や力学的特性に著しい変化をもたらす。ここでは、高分子混合系の相分離に及ぼす光架橋反応の影響について述べる。

2-1. 相溶領域における架橋反応の影響

ここで用いた試料は Poly(styrene-*ran*-chloromethyl styrene) ランダム共重合体 (PSCS) と Poly(vinyl methyl ether) (PVME) のブレンドである。このブレンド系の相図を図 1 に示す。架橋反応は PSCS 鎖上にラベルしたアントラセンのスキーム 1 に示す光二量化反応²⁾によって行われた。(PSCS/PVME) ブレンドのガラス転移温度 (T_g) と共存曲線で囲まれる均一の一相領域において、PSCS 成分のみを光架橋する場合、さまざまな秩

序性相分離構造が観測されている³⁾。これらのモルフォロジーは、ネットワークの生成によって誘発した相分離の成長速度と、光照射下における架橋反応速度とのバランスによって決定される。すなわち、架橋反応が混合系の分子鎖の拡散を抑制すると同時に網目の形成を通して相分離を促進する。このバランスを光と実験温度で制御することは可能であろうか。まず、共存曲線の近傍

図 1 PSCS/PVME 混合系の相図およびガラス転移温度 T_g 、曇点 (○) および T_g (●) はそれぞれゼロ昇温速度へ外そうしたもの 5°C/min で測定した結果である。

Tran-Cong Qui (トラン コンクイー) 京都工芸繊維大学繊維学部高分子学科 (606 京都市左京区松ヶ崎御所海道町) 助教授、工博 1976 年京都大学工学部高分子化学科卒業、1982 年同大工学研究科博士課程修了、1982~83 年京都大学工学部研究生、1984~86 年アメリカ合衆国国立標準局 (NBS) 高分子部門客員研究員、1986 年京都工芸繊維大学繊維学部助手、1992 年助教授、専門は高分子物性、〈趣味〉読書

Controlling Ordered Phase Structures by Photo-Cross-Linking Reactions

スキーム 1 アントラセンの光二量化反応

図2 Hg-Xe ランプ (365 nm) を用い、120°C で 40 分間照射した PSCS/PVME (50/50) ブレンドの位相差光学顕微鏡画像とその 2D-FFT パワースペクトル。それぞれのスケールは 10 μm と $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$

(20°C 以内) で PSCS 鎖を光で架橋する場合、図 2 に示すような規則的なモルフォロジーが得られた。図のインセットに示す二次元高速フーリエ変換 (2D-FFT) のパワースペクトルから、この構造が変調構造であることがわかった。一方、光架橋反応が速く進行する PSCS/PVME (20/80) ブレンドの場合、短い照射時間ではモルフォロジーは等方性の変調構造であったが、長時間照射になるとモルフォロジーが等方性から異方性へ転移する。構造の一例とその 2D-FFT のパワースペクトルを図 3 に示す。さらに、反応動力学的データおよび非架橋性光反応を用いた場合の実験結果との比較より、この特異的な異方性構造は速く進行した架橋反応に伴った弾性歪みに起因することがわかった。一方、共存曲線から離れて、ブレンドのガラス転移温度に近づいて PSCS 成分を光架橋するとミコンスケールの同心円の相分離構造や核生成が伴ったスピノーダル (Nucleation-Assisted Spinodal) 構造が観測された。構造の照射時間依存性を詳細に追跡することにより、これらの構造は核生成・成長に始まったことがわかった⁴⁾。さらに、架橋温度を T_g にもっと近づける場合では、混合系の新たな共存曲線が実験温度に到達するまでに架橋密度がかなり高くなるため、相分離がミコンスケールでは起こらず、高温で長時間熱処理すると約 100 Å 程度に限定されることが小角 X 線散乱 (SAXS) の測定より判明した⁵⁾。架橋によって引き起こされた相分離構造の成長動力学は反応条件によって異なっているが、ここで最も単純な場合である等

方性の変調構造 (図 2) の成長動力学について検討する。そのため、2 次元パワースペクトルの極大に対応する周波数から Bragg 間隔 (ξ) を求め、その照射時間依存性を調べた。結果として、短い照射時間では、 ξ は増加し、反応時間がある臨界値を超えると、相分離構造が成長しなくなった。これらの結果を解析するため、最近提案された束縛条件下における相分離動力学的スケーリング則⁶⁾ $\xi(t) = t^\alpha G(k)$ を適用してみた。ここで、 t および k はそれぞれ反応時間および反応速度、 α は相構造の成長を特徴づける指数、 G は普遍な関数である。この関数の物理的な意味は、光照射下で混合系は不安定になり、相分離が引き起こされる。最初、構造は t^α に従って反応時間と共に成長するが、系内の架橋点の存在を感知した時点で相分離が停止する。図 4 に示すように、3 つの組成 (20/80), (50/50), (70/30) PSCS/PVME ブレンドの実験結果は上記したスケーリング則でよく表すことができ、指数 α が 1/5 と 1/3 の間であることがわかった⁷⁾。

上述した一連の結果は半相互侵入高分子網目 (semi-IPN) の設計に伴う相分離現象⁸⁾ と深く関連している。ただ、IPN の場合では、プレポリマーやモノマーから出発

図3 80°C で 480 分間光架橋した PSCS/PVME (20/80) ブレンドのモルフォロジーと 2D-FFT パワースペクトル。それぞれのスケールは 10 μm と $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$

図4 共存曲線の近傍で光架橋した PSCS/PVME ブレンドの相分離動力学に基づいたスケーリング則の検討⁷⁾: (●), (20/80, 110°C); (○), (50/50, 120°C); (▲), (70/30, 130°C)

図5 相溶する PSCS/PVME (50/50) ブレンド中におけるアントラセンの吸光度の照射時間変化: (---): KWW 式にフィットした結果, $\beta=0.6-0.7$

して重合を開始しながら架橋していくので、架橋密度や分子量がある程度まで増大すると混合系は熱力学的に不安定になり、相分離が始まる。この段階において、ほとんどの場合、相分離が架橋反応に打ち勝つため、試料の最終的なモルフォロジーは“島・海”の二相構造である。熱で架橋する代わりに相溶するポリマーブレンドから出発し、高分子鎖同士の架橋を光で行えば、反応と相分離の競合過程を有効に制御できると上述した実験結果は物語っている。

2-2. 不安定（スピノーダル）領域内における光架橋反応

一相均一領域内での光架橋と異なり、不安定領域内における光反応は試料の白濁に障害され、一般にあまり有効ではないといえる。その一例として、下限臨界共溶温度 (LCST) を有する Poly(2-chlorostyrene)/Poly(vinylmethylether) (P2CS/PVME) ブレンドを一相領域からスピノーダル領域へ温度ジャンプさせ、相分離が進行すると同時に光照射した。P2CS 鎖上にラベルしたアントラセン同士の光二量化反応を誘起し、P2CS 鎖のみを架橋した。さまざまな条件下（時間差、光強度、ラベル比など）で反応させた結果、スピノーダル分解過程で形成した変調構造が架橋反応によって固定されることがわかった⁹⁾。光照射した直後、これらの変調構造は非平衡状態にあるが、暗所で再び昇温すると相分離構造は平衡状態へ進行し、ミクロン域の安定な変調構造が得られた。この平衡の変調構造へ緩和する過程は上述した制限空間における相分離のスケーリング則でよく記述することができ、 $\alpha=1/4$ であった。深い温度ジャンプをさせてから架橋すると相分離が速く進行し、低架橋密度の試料が得られる。この場合、架橋した試料を再び高温で熱処理すると、変調構造が次第に切断されていき、部分的に連結した球状のモルフォロジーが得られる¹⁰⁾。同様なモルフォロジーはエポキシの熱硬化実験においても観測

されている^{11, 12)}。すなわち、相分離が架橋反応に打ち勝つあるいは架橋の効果が小さい場合、スピノーダル分解過程の変調構造が完全に固定されず、ネットワーク成分の弾性により部分的に連結した球状のモルフォロジーが形成される。重合反応によって引き起こされた相分離¹³⁾などの非架橋系の場合では、弾性の効果が小さく、また架橋系と比べて拡散も速いため、多くの場合、最終的なモルフォロジーは“島・海”の二相構造である。

一般に、一相領域内の共存曲線近傍あるいはスピノーダル領域内で高分子混合系を光架橋する場合、高い架橋密度が得られないため、深いクエンチに対応する。これに対して、共存曲線から遠く離れた一相領域内での光架橋は浅いクエンチになる。このクエンチの深さが反応と相分離の競合に決定的な影響を与える。

2-3. 高分子混合系における光架橋反応の動力学と発現するモルフォロジー

PSCS/PVME ブレンドにおける光二量化反応は平均場（均一系）の反応動力学に従わず、図5に示すように Kohlrausch-Williams-Watts (KWW, stretched exponential) でよく表すことができた¹⁴⁾。すなわち、拡散律速であるアントラセンの光二量化反応はブレンド中で一定の速度で進行していないことを示唆している。反応の開始時、アントラセンの濃度が高く、互いに出合う確率が大きい。反応が進むにつれて混合系の不安定領域が実験温度に近づいていくため、濃度ゆらぎが増幅される。したがって、架橋反応の後期では、アントラセンの濃度が PSCS-rich 領域で局所的に高くなり、架橋は促進される。言い換えると2成分高分子混合系において非対称的に架橋する場合、反応によって誘起した濃度ゆらぎが反応を促進し、また促進された反応が再び濃度ゆらぎを増幅させ、反応しつつある混合系内に正のフィードバック (Positive Feedback) ループが光照射と共に形成される。実際、反応収率の時間微分を照射時間に対してプロットすると極大が現れ、ブレンドの組成に強く依存することが観測されている。このような自己触媒性は熱硬化樹脂にも観測されている^{15)~17)}。

2-4. 化学反応を伴う相分離現象と秩序性パターンの形成

今まで述べてきたように、高分子混合系を光架橋すると反応と相分離の競合によってさまざまな秩序性構造が発現した。これらの秩序性は、相反する2つの要因（架橋および相分離）が異なった空間スケールで競合することに起因している。このような競合過程によって生じた秩序性構造は Modulated Phases として他の分野で多数知られている¹⁸⁾。光架橋されたポリマーブレンドでは、架橋反応の効果が相分離と比べて長距離まで及んでいる。言い換えると、近距離の活性効果である相分離に

対して架橋反応が長距離の抑制効果として働いている。同様な状況が生物形態学においても見られている。ここで速く拡散する（長距離まで影響を与える）抑制因子（Inhibitor）とより遅く拡散する（近距離までしか影響を与えない）活性因子（Activator）の競合で生物のさまざまな機能や形態形成が決定されていることはよく知られている¹⁹⁾。したがって、高選択性かつ迅速性をもっている光反応を用い、両者のバランスを調節すれば、今まで得られなかったような新規のモルフォロジーを原理的に設計することができる。理論では、Cahn-Hilliard 方程式²⁰⁾に可逆の一次反応項を導入する場合、ブロック共重合体のマイクロ相分離を記述する方程式と同じ形のものが得られている²¹⁾。ここで、反応速度と拡散係数の比はブロック長の逆数に対応する。実験的に言えば、高分子混合系にこのような化学反応を導入して相分離させる場合、従来のスピノーダル分解過程で見られた構造とまったく異なり、分散曲線（図6）上、長波長側の不安定なモード（ソフトモード）が反応によって抑制される²²⁾。結果として相分離が自然に停止され、反応動力学によってはブロック共重合体のマイクロ相分離構造と類似したモルフォロジーが出現すると予想される。

3. ま と め

以上、光架橋反応を用い、二成分高分子混合系の相分離を誘起・制御した実験例について述べた。熱硬化で相分離させる場合と比べて、光反応は混合系の熱力学と独立に開始および促進することができ、さらに、特定のサイトにおける反応を規制することも可能であるため、モルフォロジーの制御にはたいへん有効である。その反面、Lambert-Beer 法則により、照射実験が試料の厚みに制限されることは光を利用した方法の短所である。基礎的には、反応と相分離に関する現存の理論は低分子混合系に限られているため、高分子を取り入れる場合には“高分子効果”である反応の不均一性、弾性、反応に対する濃度ゆらぎのフィードバック効果などを考慮する必要があるだろう。一方、光反応の高い選択性や迅速性などの特異性を利用することにより、混合系の不安定なモードのうち、ある特定のモードのみを選び出し、その成長を抑制あるいは活性させたりすることが可能である（モード選択の問題²³⁾）。したがって、光架橋を含めた光反応は高分子多相系材料のモルフォロジーの新しい制御手段として今後さらに広く利用されていくと思われる。

文 献

- 1) フォトポリマー懇話会編：フォトポリマーハンドブック，工業調査会，東京（1989）
- 2) たとえば，D. C. Cowan, R. L. Drisko: "Principles of Photochemistry", Plenum, New York (1979)

図6 化学反応のない場合 (Cahn-Hilliard) (—) とある場合 (---) の分散曲線。ω および k はそれぞれ成長速度と波数である。反応によってモード選択が起こる： $0 \leq k \leq k_{c2}$ の領域にある不安定なモードが抑制される⁶⁾。

- 3) Q. Tran-Cong and A. Harada: *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1162 (1996)
- 4) 原田あすか, Q. Tran-Cong: 物性研究, **63**, 581 (1994); 原田あすか, Q. Tran-Cong: *Polym. Prepr.*, **44**(9), 2124 (1995), submitted for publication
- 5) T. Tamai, A. Imagawa, Q. Tran-Cong: *Macromolecules*, **27**, 7486 (1994)
- 6) レビュー: S. C. Glotzer "Computer Simulation of Spinodal Decomposition in Polymer Blends" in "Annual Reviews of Computational Physics", D. Stauffer, Ed., Vol. 2, 1-46, World Scientific, Singapore (1995)
- 7) A. Harada, Q. Tran-Cong: *Macromolecules*, **29**, 4801 (1996)
- 8) たとえば, "Interpenetrating Polymer Networks", D. Klemperer, L. H. Sperling, L. A. Utracki, Ed., *Adv. Chem. Ser.*, No. 239 (1994)
- 9) A. Imagawa, Q. Tran-Cong: *Macromolecules*, **28**, 8388 (1995)
- 10) 川久保利恵: 修士論文, 京都工芸繊維大学高分子学科 (1993)
- 11) K. Yamanaka and T. Inoue: *Polymer*, **30**, 662 (1989); K. Yamanaka, Y. Takagi, T. Inoue: *Polymer* **30**, 1839 (1989)
- 12) C. S. Su, E. M. Woo: *Polymer* **36**, 2883 (1995)
- 13) M. Okada, K. Fujimoto, T. Nose: *Macromolecules*, **28**, 1795 (1995). 岡田 守: 高分子, **44**, 748 (1995)
- 14) Q. Tran-Cong, T. Tamai, A. Harada: to be published
- 15) レビューには, "Advances in Polymer Science", Vol. 72: "Epoxy Resins and Composites" I, K. Dusek, Ed., Springer-Verlag, Berlin, 1985
- 16) X. Ramis, J. M. Salla: *Polymer*, **36**, 3511 (1995)
- 17) J. M. Kenny: *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 761 (1994)
- 18) M. Seul, D. Andelman: *Science*, **267**, 476 (1995)
- 19) H. Meinhardt: "Models of Biological Pattern Formation" Academic Press, New York, N. Y. (1982)
- 20) レビューには, J. D. Gunton, S. San Miguel, P. S. Sahni: in "Phase Transitions and Critical Phenomena" Vol. 8, C. Domb, J. L. Lebowitz, Ed., Academic Press, New York, N. Y. (1983)
- 21) S. C. Glotzer, A. Coniglio: *Phys. Rev. E*, **50**, 4241 (1994)
- 22) R. Lefever, D. Carati, N. Hassani, Ricarti: *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 1674 (1995) とその返答 S. C. Glotzer, D. Stauffer, N. Jan: *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1675 (1995)
- 23) 森 肇, 蔵本由紀: "散逸構造とカオス", 岩波書店, 東京 (1994)