[ノ ー ト]

コンピュータ支援光照射法 (CAI) を用いた光重合誘起異方性の共連続構造に関する研究

北村 祐基^{*1}・中西 英行^{*1}・則末 智久^{*1}・宮田 貴章^{*1}

(受付 2017 年 1 月 5 日・審査終了 2017 年 3 月 13 日)

(早期公開 2017 年 5 月 9 日・DOI:10.1295/koron.2016-0071)

1 緒 言

異なる高分子どうしを混合したポリマーブレンドは、単一の成分では発現できない物性が容易に得られることから、広範囲にわたり多様な要求に答えられる材料の有効な設計法であると知られている¹⁾。しかしながら、さまざまな機能を材料に付与するためにはランダムではなく、秩序性を有する凝集構造の設計が要求される。その設計法の一つとして、互いに分離しようとする異なる高分子成分に対して、外場を用い、その分離を束縛・制御する方法が挙げられる。すなわち、「相反する相互作用の競合原理」に基づく秩序性の発現・制御の方法である^{2),3)}。具体的にいえば、光反応と相分離との競合過程を制御できるとさまざまなモルフォロジーが発現することは実験的に実証されており、最近、まとめられている⁴⁾。これらのモルフォロジーの中で最も注目されるのは共連続構造である。非反応性ポリマーブレンドの共連続構造の作製とその物性はすでにレビューされ⁵⁾、その著しい物性についても議論されている^{6),7)}。

反応性ポリマーブレンドの相分離において発現する共連続構造に着目して、非制限空間(試料のスケールが相構造の特性長より十分大きい場合)におけるその時間発展をすでにバルク状のポリスチレン/ポリ(ビニルメチルエーテル)ブレンド⁸⁾や液体系のポリスチレン/メタクリレート(PS/MMA)の混合物における光重合相分離の動力学を報告した⁹⁾。ここで、このような光誘起相分離現象を制限された空間で観測した結果について報告する。以前の実験では、空間制限を行うのに幅が数十ミクロンから数百ミクロンまでのスケールを有するフォトマスク¹⁰⁾を利用したが、マスクのエッジで反射する光の干渉などの迷光を避けるため、フォトマスクが必要としないコンピュータ支援光照射法(Computer-Assisted

Irradiation Method, CAI)を開発した¹¹⁾。この方法により、光照射で数十ミクロンの領域まで相分離の空間や時間を自在に制限することができ、共焦点レーザー顕微鏡で*in situ*観測することもできた¹²⁾。今まで得られた実験結果では、CAI法で相分離をひき起こす場合、照射光のパターンと、結果として形成したモルフォロジーとの間に一对一の相似関係が一般に成り立たないことがしばしば観測されている。光誘起相分離の実用性(回路設計、光記録や光造形など)を確立させるため、照射光のパターンと相分離で形成されたモルフォロジーの相似性を確保することが必要不可欠である。本報では、この相似関係を確立させるため、種々の実験条件(開始剤濃度、架橋剤、混合系に導入されたゲスト高分子の分子量)下で得られた結果を報告する。

2 実 験

2.1 実験方法

本実験では、ゲストポリマーと光開始剤および光架橋剤をホストモノマーに溶解させ、均一相の溶液をあらかじめ作製する。水銀・キセノンランプから405 nmの可視光の輝線を取り出して、試料溶液に照射し、ホストモノマーの重合・架橋反応を誘起した。重合が開始すると、混合系の二相領域が広がって行き、照射時間がある特定の値になると、二相領域が実験温度に達し、相分離が開始される。相分離が進行している最中、ホストモノマーの重合反応により混合系の粘度が上昇し、ガラス化へ向かって行き、モビリティも次第になくなってゆき、相分離過程が停止される。ここで、重合と相分離が同時に進行するため、両者の競合によって、最終の相構造が決定される。この重合誘起相分離の実験では、光強度と照射時間は反応誘起相分離に対して制御パラメータの役割を演じている。

2.2 試料

本実験に使用した試料はゲストポリマーとして、Rhodamine-Bを化学的に修飾したPoly(ethyl acrylate)

^{*1} 京都工芸繊維大学工芸科学研究科材料制御化学専攻
(〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎橋上町)

Figure 1. Chemical structure of poly(ethyl acrylate) labeled with Rhodamine B.

(PEAR) の三種類 ($M_w=1.6 \times 10^5$, $M_w/M_n=2.3$; $M_w=2.6 \times 10^5$, $M_w/M_n=1.3$ および $M_w=4.0 \times 10^5$, $M_w/M_n=1.7$), また, ホストポリマーとして混合系内の重合反応で生成された Poly(methyl methacrylate) (PMMA) である. Figure 1 に示す PEAR は, 標準の方法に基づいて精製した Ethyl acrylate モノマーとごく少量の蛍光性モノマー, Methacryloxyethyl thiocarbonyl rhodamine B (Polysciences 社製) とのラジカル共重合で合成した. 詳細な光重合の条件についてはすでに報告されている¹³⁾. さらに, 照射用の自作セルは二枚のカバーガラス, 24×24 mm (松浪硝子工業 (株) 製) の縁に接着剤であるシリコンボンド (信越化学工業 (株) 製) を塗り, 張り合わせたものである. セル作製の際に, カバーガラス間に厚み 25 μm のアルミニウムスペーサーを挟み込み, ブレンドの溶液を流し込んで測定試料とした. 試料の厚みはこの AI のスペーサーで決定される. 詳細についてはすでに述べている⁹⁾.

2.3 Computer-Assisted Irradiation (CAI) 法

ミクロン域における光重合の空間制限を実現するために, 上述したコンピュータ支援照射法 (CAI) を用いた. CAI 法の模式図を Figure 2 に示す. まず, Computer 1 (DELL 社製, Vostro-1520 型) 上にデザインしたさまざまな (1024 pixel×768 pixel) 画像をデジタルプロジェクター (TAXAN 社製, KG-PS233X 型) を経由して, 試料に投影する. CAI 法の実験では, 照射に用いた光パターンの形状とその強度は, 実験条件として任意に設定できる特徴がある. **Computer 1** の画面上に表示された 1 pixel は, 本実験の光学系では試料上に結像される際に約 36 μm の長さに対応し, 照射可能な最小の範囲である. この画像は Digital Light Processing (DLP) 方式のプロジェクター (TAXAN 製 KG-PS233X 型) に転送され, 一連のレンズ系を介して倒立型位相差顕微鏡 ((株) ニコン製, DIAPHOTO TMD-300 型の改良器) のステージ上に約 (5 cm×4 cm) 程度の範囲で結像される. また, 倒立型

Figure 2. Schematic representation of the apparatus used for the computer-assisted irradiation (CAI) method.

位相差顕微鏡に備え付けられる CCD カメラ (WATEC 社製, WAT-221S 型) により, 種々の照射条件下で得られた画像が **Computer 2** (Hewlett Packard 社製 Workstation Z-400 型) に記録・解析する.

2.4 相分離構造の観察

本研究では, 光重合反応が十分に進行して, 相分離が定常状態に達した試料を, 共焦点レーザースキャン顕微鏡 (LSCM) (Carl Zeiss 製, LSM5 PASCAL 型) によって観察した. PEA 成分に化学修飾された Rhodamine-B が 543 nm の He の Ne レーザーにより励起される. 画像では, 蛍光を発した PEAR-rich 相は明るい灰色, また PMMA-rich 相は暗い灰色でイメージングされる. 本実験で使用了二種の高分子 PEAR と PMMA の屈折率が近い ($\Delta n \sim 2.1\%$) および試料が薄い ($d \sim 25 \mu\text{m}$) ため, 試料内部に形成された相分離構造が外部からの入射光に対してほとんど影響していないことはレーザースキャン共焦点顕微鏡 (LSCM) の深さ方向の構造計測によって確認された. すなわち, 相分離過程が定常状態 (構造が最も大きく成長した状態) に達した後, 試料の表面 (光の入射方向) の近傍 ($Z=7.8 \mu\text{m}$) と, 裏面近傍 ($Z=23.4 \mu\text{m}$) で計測したモルフォロジーの蛍光強度プロファイルがほぼ同じであることを確認できた. 一方, 相分離によって形成されたモルフォロジーが入射光に影響するのがより高強度やより厚い試料を用いた実験において, 見られている. この効果を利用して, 海・島構造¹²⁾ や共連続構造の傾斜¹³⁾ を有する高分子傾斜材料の設計に利用されている.

3 結果および考察

3.1 空間的に均一な光強度で誘起された相分離とそのモルフォロジーの発現

ストライプ状の光強度分布を用い, 相分離を誘起する

Figure 3. Intensity dependence of the stationary morphology obtained for a PEAR/MMA (6/94) by irradiation using uniform intensity.

Figure 4. (a) An example of a light stripe pattern with bimodal intensity distribution. (b) Stripe morphologies of the PEAR/MMA (6/94) mixture observed by LSCM with 2 wt% of cross-linker and 2 wt% of photoinitiator.

実験に先立って X-Y 平面内に均一強度の光を試料に照射し、発現した相分離構造に及ぼす光強度の影響を計測した。架橋剤 Ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) および光開始剤 LucirinTPO それぞれ 2 wt% を含む PEAR/MMA (6/94) の混合物に対して得られた結果は Figure 3 に示す。光強度が 0.01 mW/cm^2 の場合では核生成成長機構に起因する海島構造が得られた。ここで、PMMA-rich 相が島、PEAR-rich 相が海となっていることが観察された。光強度を 0.1 mW/cm^2 まで増加させると、サラミ構造が現れ、さらに 0.5 mW/cm^2 および 1.0 mW/cm^2 の強度ではそれぞれ共連続構造が発現した。この光強度依存性はすでに報告したポリスチレン誘導体と MMA の混合系で得られた光誘起相分離の実験結果¹⁴⁾と一致した。

3.2 光反応誘起相分離に及ぼす空間制限の効果

3.1 節の結果から、照射に用いた光パターンと相似した相分離構造を構築するため、Figure 4(a) に示す光のストライプパターンを作製した。均一光照射の場合、低強度領域に海島構造が発現した 0.01 mW/cm^2 、また高強度領域に共連続構造が発現した 1.0 mW/cm^2 の光強度のペア $[0.01, 1.0]$ を選択し、幅 Δ は $108 \mu\text{m}$, $180 \mu\text{m}$, $360 \mu\text{m}$ の三種類を有する光のストライプパターンをコンピュータで作製した。これらのストライプパターンを

上記したデジタル方式のプロジェクターによって、2 wt% の EGDMA および 2 wt% の Lucirin TPO を含む PEAR/MMA(6/94) 混合溶液に照射し、MMA の重合を引き起こし、ストライプ状共連続構造の構築を試みた。結果として、Figure 4(b) に示すように、得られたモルフォロジーは乱れて、照射光のパターンに相似した共連続構造が得られなかった。これは異なった光強度を受けた局所領域において、モノマーの重合収率が異なっているため、発生した局所浸透圧に起因するモノマーのミクロ流れによってモルフォロジーが均一化していく傾向が見られた。この流れにより、照射光の明暗の間隔が減少し、物質(高分子およびモノマー)の拡散によって空間の不均一性が減少していくことが実験的に証明されている¹⁵⁾。ここで、光重合誘起モルフォロジーを支配する要因として、開始剤濃度、ゲストポリマー (PEAR) の分子量 M_w 、架橋剤濃度の三つの要因が挙げられる。これらのパラメータを一つずつ変化させ、照射光のパターンと形成したモルフォロジーとの相似性が成立する条件について調べた。この三つのパラメータが混合系のモルフォロジーに及ぼす効果を Figures 5 にまとめた。

3.2.1 光開始剤濃度の効果

Figure 5(a) は光重合で誘起されたモルフォロジーに及ぼす開始剤濃度の効果を示す。横軸に光ストライプパ

Figure 5. Morphologies obtained by irradiation with a bi-modal stripe light pattern using the CAI method under various experimental conditions: **(a)**, effects of photoinitiator concentration; **(b)**, effects of molecular weight of the guest polymer PEAR; **(c)**, effects of the cross-linker concentration; **(d)**, distribution of the characteristic length ξ analyzed by the spatial correlation function method obtained with the light width $\Delta = 108 \mu\text{m}$ and 6 wt% of EGDMA cross-linker.

ターンの幅, また縦軸に wt% で表す開始剤濃度を示す。幅 $108 \mu\text{m}$ の列において, 開始剤濃度の添加量を増やしていくと, 共連続構造の特性長(ドメインとドメインの中心間距離)が低下していることがわかった。これは Figure 3 の均一光照射の実験で, 強度を上昇させる際に見られる相分離挙動と類似している。この結果は同じ光強度分布の下において, 一定の光強度下で開始剤濃度の増加による系内のラジカル濃度の上昇と, 一定の開始剤濃度下で照射光強度の上昇によるラジカル濃度の増加が相分離に対して同じ効果をもたらすことに由来する。さらに, 開始剤濃度の上昇に伴って, 生成した高分子の分子量が減少するため¹⁶⁾, 混合系の粘度が低下し, PEAR や PMMA の拡散が促進され, 試料中における相分離の空間的に均一化が進行していく結果となってい

る。この均一化現象は光のストライプパターンの間隔が短くなるにつれて顕著になることが観測されている。さらに, 架橋剤濃度が低い場合, ストライプ状の共連続モルフォロジー内に水平方向の傾斜構造も発現した。これは前述の重合反応に誘起された局所浸透圧¹⁵⁾によってモノマーが光の低強度側から高強度側へ移動したこと起因すると考えられる。実際, モノマーの挙動をモニターするため, 混合系内に少量の蛍光性 MMA モノマーをマーカーとして加え, 光のストライプパターンを照射して, LSCM 下で *in situ* 実験を行った。混合系が二相領域に突入するまでにモノマーの移動による濃度分布の時間変化を LSCM の蛍光モードで計測し, 局所浸透圧に誘起されたモノマーの移動を裏付ける実験結果が得られた。

3.2.2 ゲストポリマーの分子量効果

ゲストポリマー PEAR の分子量を変化させた場合、観測されたモルフォロジーを Figure 5(b) に示す。横軸に照射した光ストライプパターンの幅、また縦軸にゲストポリマーの重量平均分子量を示す。照射光のパターンに相似した相分離構造は、幅 $360\text{ }\mu\text{m}$ の光パターンを用いた際にしか見られなかった。さらに、光パターンの幅が狭くなるほどモルフォロジーが全体的に均一になっていく傾向も観察された。Figure 5(b) に見られるように幅 $108\text{ }\mu\text{m}$ の列においては、分子量を上昇させていくと、モルフォロジーが共連続構造からサラミ構造、さらに海・島構造へと変化していくことがわかった。この結果は、均一照射で得られた Figure 3 のモルフォロジーの転移挙動と類似している。ラジカル重合の定常状態では、光強度を低下させると生成するラジカルの濃度が減少するため、PMMA の分子量が上昇し、重合系の粘度も上昇する。結果として、二相領域が広がり、重合系が不安定領域から準安定領域に突入して、海・島構造が形成すると考えられる。本研究で PEAR ゲストポリマーの分子量を上昇させることにより、重合系の粘度が上昇し、二相領域が広がり、結果として均一の光強度を照射する場合に類似した傾向が見られている。この振舞いは以前、ポリスチレン/MMA 混合系の光重合相分離の実験において *in situ* 光散乱測定で観測された¹⁴⁾。

3.2.3 架橋剤の濃度効果

Figure 5(c) に架橋剤濃度を変化させた場合に得られたモルフォロジーを示す。前出の図と同様に、横軸に光照射に用いたストライプパターンの幅、また縦軸に架橋剤濃度を示す。Figure 5(c) の下方に黒い点線で囲まれた画像は架橋剤濃度が 6 wt%、ストライプ幅が $180\text{ }\mu\text{m}$ の光パターンを照射した場合の実験結果である。照射光と相似するモルフォロジーが得られ、幅が約 $130\text{ }\mu\text{m}$ のストライプ状共連続構造の構築に成功した。さらに、限定された空間に発現した共連続構造の解析が、高速フーリエ変換では不正確かつ困難である。一方、私たちの最近、開発した相関関数法¹³⁾を用いて、Figure 5(c) の X 軸方向における特性長の分布を解析した。その結果を Figure 5(d) に示す。明らかに照射した光のパターンによく対応した周期構造の分布が得られた。特記なのは周期が数ミクロンまで制限した領域を有する基盤上でポリマーブレンドの相分離を誘起した研究が報告されており、相分離の進行とともにモルフォロジーが尖鋭化し、最終的に単一の周期が選択されていく過程(基盤との共鳴現象)が AFM で観測された¹⁷⁾。

本実験で用いた光パターンの間隔が上述した相分離の空間制限実験の周期と比べて、かなり大きいため、両者の間に共鳴現象が現れないと考えられる。

4 結 論

本研究では、空間制限の条件下でポリマーブレンドの光重合誘起相分離に関する実験結果を報告した。照射光のパターンと、引き起こされたモルフォロジーとの相似関係を確保するため、実験のパラメータとして、光開始剤濃度、架橋剤濃度およびゲストポリマーの分子量を変化させて相分離を追跡した。

これらの結果から架橋剤濃度が照射光のパターンと、発現したモルフォロジーとの相似性を確保できる有効なパラメータであることがわかった。具体的には、光照射に用いたストライプパターンの幅(周期) Λ が $180\text{ }\mu\text{m}$ 、架橋剤濃度が 6 wt% の条件下では、周期が約 $130\text{ }\mu\text{m}$ のストライプ状共連続モルフォロジーが得られた。また、架橋剤が重要な役割を演じているのはその濃度の上昇によって、相分離構造の固定化が促進され、不安定な領域が持続し、共連続構造が固定化されるためである。さらに、照射に用いた光のパターンとの相似性を確保できない理由として、高強度と低強度の領域における重合収率が異なっているため、明暗領域において生成した高分子の量や残存モノマーの量に差が生じ、局所浸透圧によってモノマーの流れが誘発され、相似性が乱されたり、傾斜構造が形成したりすることが挙げられる。これらの結果は高分子の光造形や光記録の実験に基礎的な情報を提供するものと考えられる。

謝 辞 本研究は文部科学省科学研究助成金(挑戦的萌芽研究, No. 26620181), により行いました。ここで深く感謝いたします。

文 献

- (a) D. R. Paul and C. B. Bucknall, "Polymer Blends", **1**, John Wiley & Sons, New York (2000).
- (b) D. R. Paul and C. B. Bucknall, "Polymer Blends", **2**, John Wiley & Sons, New York (2000).
- R. LeSar and A. Bishop, "Competing Interactions and Microstructures: Statics and Dynamics", R. Heffner ed., Springer Proceedings in Physics, Springer-Verlag, Berlin (1988).
- M. Seul and D. Andelman, *Science*, **267**, 476 (1995).
- Q. Tran-Cong-Miyata and H. Nakanishi, *Polym. Int.*, **66**, 213 (2017).
- P. Pötschke and D. R. Paul, *Polym. Rev.*, **43**, 87 (2003).
- Y. H. Hsu and S. Wu, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 293 (1993).
- A. Margolina and S. Wu, *Polymer*, **29**, 2170 (1988).
- A. Harada and Q. Tran-Cong, *Macromolecules*, **29**, 4801 (1996).
- H. Nakanishi, M. Satoh, T. Norisuye, and Q. Tran-Cong-Miyata, *Macromolecules*, **37**, 8495 (2004).
- Q. Tran-Cong-Miyata, S. Nishigami, S. Yoshida, T. Ito, K. Ejiri, and T. Norisuye, *ACS Symp. Ser.*, **869**, 276 (2003).
- S. Ishino, H. Nakanishi, T. Norisuye, and Q. Tran-Cong-Miyata, *Macromol. Rapid Commun.*, **27**, 758 (2006).

- 12) H. Nakanishi, N. Namikawa, T. Norisuye, and Q. Tran-Cong-Miyata, *Soft Matter*, **2**, 149 (2006).
- 13) (a) A. Hirose, K. Shimada, C. Hayashi, H. Nakanishi, T. Norisuye, and Q. Tran-Cong-Miyata, *Soft Matter*, **12**, 1820 (2016).
(b) A. Hirose, K. Shimada, C. Hayashi, H. Nakanishi, T. Norisuye, and Q. Tran-Cong-Miyata, *Soft Matter*, **12**, 1820 (2016) supplementary information.
- 14) N. Kimura, K. Kawazoe, H. Nakanishi, T. Norisuye, and Q. Tran-Cong-Miyata, *Soft Matter*, **9**, 8428 (2013).
- 15) 大谷顕三, 修士論文, 京都工芸繊維大学 (2015).
- 16) 大津隆行, 木下雅悦, “高分子合成の実験法”, 化学同人, 東京 (1972), p. 133.
- 17) B. D. Ermi, G. Nisato, J. F. Douglas, J. A. Rogers, and A. Karim, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 3900 (1998).

[Notes]

Unidirectional Bi-Continuous Morphology of Polymer Blends Undergoing Photopolymerization-Induced Phase Separation by Computer-Assisted Irradiation (CAI) Method

Yuki KITAMURA^{*1}, Hideyuki NAKANISHI^{*1}, Tomohisa NORISUYE^{*1}, and Qui TRAN-CONG-MIYATA^{*1}

^{*1}*Department of Macromolecular Science and Engineering, Graduate School of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology University (Hashigamicho, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, Japan)*

Phase separation of mixtures composed of a poly(ethyl acrylate), chemically labeled with Rhodamine-B [PEAR] dissolved in a methyl methacrylate [MMA] monomer, was induced by using a computer-irradiation (CAI) method. This CAI method enables us to control phase separation under temporal and spatial restrictions on the micrometer scale. By irradiation using light stripe patterns with three periods 108, 180 and 360 micrometers, we examined the possibility of anisotropic phase separation and also clarified the experimental conditions to obtain polymer films with uni-directional bi-continuous morphology. Effects of the three factors, photo-initiator concentration, molecular weight of the guest polymer PEAR and the cross-linker concentration, on the resulting morphology were examined to establish the relation between the light patterns and the resulting morphology under these particular irradiation conditions.

KEY WORDS Polymer Blends / Poly(ethyl acrylate) / Poly(methyl methacrylate) / Photopolymerization / Phase Separation / Bi-Continuous Structure / Computer-Assisted Irradiation (CAI) Method /

(Received January 5, 2017; Accepted March 13, 2017; Advance Publication May 9, 2017)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **74**, 233—238 (2017)]

©2017, The Society of Polymer Science, Japan