

## 光で設計した共連続構造の傾斜を有するポリマーブレンドに関する研究

京工織大・院工 宮田 貴章

自然界は熱力学的な開放系であり、常に平衡から遠く離れているか、非平衡のまま凍結される場合が多い。そのため、自然界で見られている構造がほとんどの場合、不均一性を示している。具体的に言えば、傾斜構造や階層構造のような空間的分布を有し、これらの特異的な構造から均一系に見られない機能が発現すると考えられる。高分子、液晶やミセルなどのソフトマターの立場から考え、上述した外界の不均一的な刺激に対する高分子系の応答性を明らかにし、これにより新たな機能を示す高分子材料の設計を目的とする。私たちは以前から非反応系の相分離に対する温度勾配の影響[1]や反応系ポリマーブレンドの相分離に及ぼす光強度の勾配の役割について検討してきた[2]。熱分解を避けるために、光強度の勾配を制御パラメータとして用いてきた。ここで、光強度の勾配で誘起した相分離過程と、生成したモルフォロジーについて紹介する。さらに、傾斜構造の応用として非対称性の表面を有する高分子の有効利用についても述べる。

### 実験方法と結果

本研究の基本的なアイデアは高分子の重合反応を光で誘起し、光強度を変化させることにより、高分子/モノマーの混合物は相溶（一相）領域から二相領域に突入させ、相分離を誘起する。その際、弱い光の強度で相分離を引き起こすと、混合系が浅くクエンチされ、準安定領域に突入し、核生成・成長が起こる。一方、強い光で相分離を引き起こす場合、混合系は深くクエンチされ、スピノーダル分解が起こり、重合の収率（高分子の生成量）によって、相分離が途中で停止され、共連続構造が得られる[2]。従って、光強度と Lambert-Beer 則を組み合わせると、照射光強度の勾配に沿って、クエンチ深さの傾斜を変化させることができ、スピノーダル構造や生成した核や droplets の特性長に空間的な傾斜が形成される。さらに、Z 方向に沿って光を試料に入照射させる場合、光の進行方向に共連続構造や droplet 構造の傾斜が形成される[3]。光強度を変えることによりこの構造の空間傾斜を変化させることができる。さらに、Z 方向の傾斜が無視でき、XY 平面内のみの傾斜構造を作製するために、当研究室で開発したコンピューター支援照射 (Computer-Assisted Irradiation, CAI 法) 法[4]を利用することにより、Z 方向の光強度の傾斜を無視できるくらい小さく、XY 平面内に光強度の傾斜を高くする条件下で相分離を引き起こすと XY 平面内のみモルフォロジーの傾斜を発現させることができた。その一例を図 2 に示す。すなわち、このようにして、二方向 (Y と Z) の傾斜共連続構造を有する高分子を設計できた。

このように CAI 法を重合誘起相分離と使い合わせると、ミクロン域において予めプログラムした任意の傾斜構造が設計できるだけでなく、室温で実験を行なわれるので、温度勾配を利用した場合と比べて、高温側の熱分解などの問題を避けることができた。現在、CAI 法で設計した様々な相分離構造を有効に利用するため、空間的傾斜や異方性の共連続構造を有する高分子の表面的特性やナノフィルターの選択分散の特性について実験的に検討している。詳細は当日に発表する。

**References.** [1] J. Okinaka, Q. Tran-Cong *Physica D* 84, 23-30 (1995); [2] H. Nishioka et al. *Macromolecules* 33, 4301 (2000); [2] N. Kimura et al. *Soft Matter* 9, 8428 (2013); [3] H. Nakanishi et al. *Soft Matter* 2, 149 (2006); [4] Ishino et al. *Macromol. Rapid Commun.*, 27, 758 (2006).

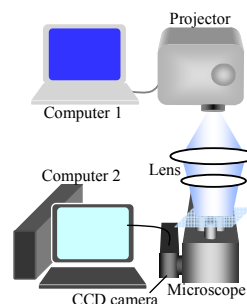


Fig.1 Computer-assisted irradiation(CAI) apparatus

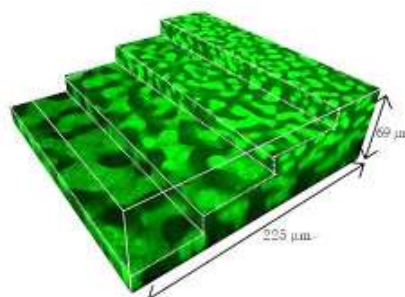


Fig. 2. PEA/PMMA mixture with bi-directionally graded co-continuous morphology.