



反応に伴う相分離形成過程の観察

山本勝宏
名古屋工業大学大学院工学研究科

1. 測定実施日

2016年9月18日 10時 – 18時30分 (2シフト) , BL8S3

2. 概要

本課題ではラジカル重合性モノマーA、そのモノマーAの重合体B、架橋剤およびラジカル重合開始剤の混合溶液系の硬化過程における構造変化のその場観察を小角散乱法により行った。重合初期において、大きなスケールの濃度揺らぎが発生したことに関与すると思われる散乱強度増加が観測された。その後モノマーの硬化が進むにつれ散乱強度の減少が観測された。観測 q レンジが狭いため、これ以上のその詳細なメカニズムについて議論できないが、時間分割測定の可能性は検討できた。

3. 背景と研究目的

複数の機能や異なる物性を併せ持つ高分子材料（ソフトマテリアル）は単一成分の高分子で達成できないが、複数の高分子のいわゆるアロイ化によって可能となる。つまり二成分以上の高分子が巨視的にも微視的にも複合化された材料が開発されてきた。一般に、異種高分子同士は互いに混ざり合うことなく、相分離を起こす。相分離するがゆえにそれぞれの種類の性質を併せ持つ材料になりうる。材料物性向上の目指すうえでは、相分離ドメインの界面破壊を抑え、ドメインサイズを微分散させることが求められてきている。単一高分子同士のいわゆる高分子ブレンドでは相分離ドメインがミクロンスケール以上の大きさになる。一方、二種類以上の高分子が互いの末端どうしを化学結合で結ばれたブロック共重合体は、相分離ドメインサイズがナノスケールに収まるものの、合成の制約があるなど、所望される高分子材料設計には壁がある。近年では、高分子ブレンドにおいても相分離ドメインサイズを材料成形プロセスによりナノメートルスケールに分散させる手法が開発され、高分子アロイの分野において、

二成分以上の高分子をいかに混合し、巨視的には均一性を保ち微視的には相分離させる技術開発がコストの面を踏まえて求められている。本実験ではあいちシンクロトロン光施設での重合過程における構造変化のその場観察実験の可能性について検討することを第一の目的とした。

4. 実験内容

試料原料としてラジカル重合性モノマーA、そのモノマーAの重合体であるポリマーB、ラジカル重合開始剤、架橋剤を混合した溶液を調整した。その混合溶液を試料セル(窓材はカプトンフィルム)に封入し、温度制御装置(Linkam: Japan HighTech)にセットし、所定の重合温度で試料を硬化させた。その硬化過程のその場観察としてあいちシンクロトロン光センターのBL8S32にて小角X線散乱(SAXS)により行った。用いたX線波長は 0.92\AA でカメラ長は 1180.5 mm にて行った。検出器にはPilatus 2Mを用い、得られた2次元SAXS強度パターンは円環平均により一次元SAXSデータへと変換した。検出器の散乱ベクトルの大きさ($q = 4\pi\sin\theta/\lambda$: 散乱角 2θ 、波長 λ)補正にはコラーゲンを用いた。

5. 結果および考察

Figure 1に60 での硬化過程を観察した小角散乱測定結果を示す。まず、重合反応開始剤の混合していない試料においても同様の温度条件で構造変化が起こるかどうかを調べたところ、20分ほど照射を続けたが、散乱パターンに何も変化が現れないことを確認した。従って、散乱パターンの時間に伴う変化は、X線照射による重合が誘起されるわけではなく、開始剤の熱分解に続きモノマーが熱重合することによる構造変化に由来するものであると言える。

開始剤を混合した系においては、反応直後の初期には相分離などを示す散乱は見られず、高分子がモノマーに溶解した溶液の散乱パターン(Ornstein Zernike型)のみが観測された(Figure 1)。2分後既に小角側の散乱強度が増大し、大きな濃度揺らぎが発生していることに関係するものと思われる。さらに重合が進むと、今度は散乱強度が小さくなり始めた。これは初期において溶液中の高分子鎖からの散乱が観測されていたが、モノマーが高分子化する事によって、モノマーと高分子の差(電子密度差)がなくなっていったためであると考えられる。より小角側の強度の立ち上がりは、かなり小さくなったが重合後も依然残

ままであり、重合により発生した濃度の不均一性が、おそらく架橋により、そのまま保持された状態ではないかと考えられる。観測した q レンジが狭いためこれ以上の議論は難しいが、1 分程度の時間分割測定で十分構造変化を追えることが分かった。今回用いた試料は電子密度コントラストが小さい系であるため、組み合わせによっては、より短い時間での時間分割測定が可能であると思われる。

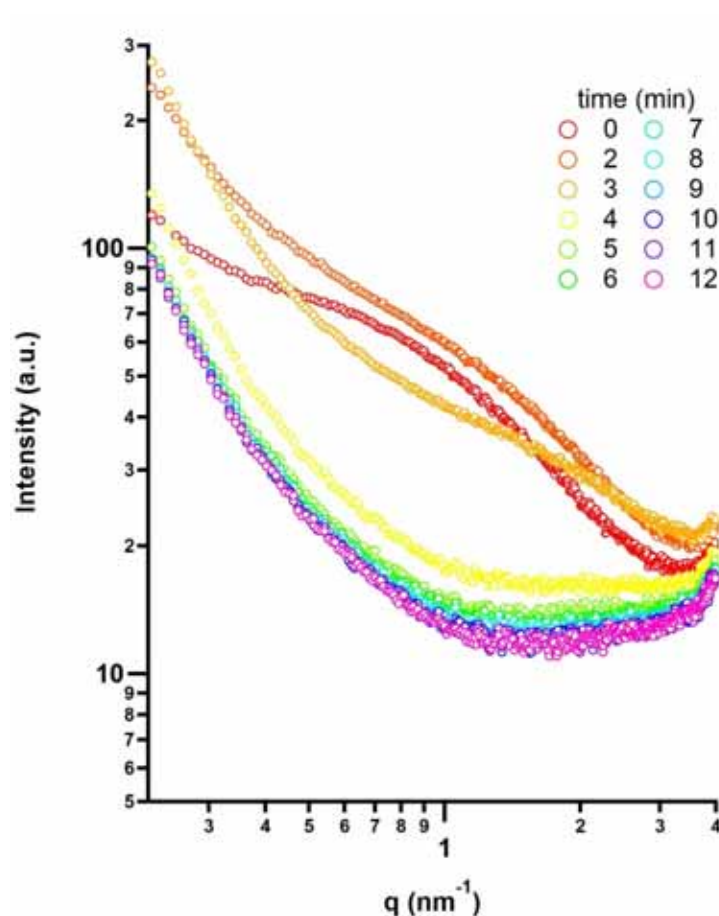


Fig.1 Time-resolved SAXS profiles of monomer A/polymer B/initiator/cross-linker during polymerization.

6. 今後の課題

今回は試行のため、最適ではない実験条件で (q -レンジ) 行ったが、時間分割測定の可能性を評価できたと考えている。より小角側のデータが必要であったが、今回は $q > 0.25 \text{ nm}^{-1}$ のみの測定を行なったため、結論的なことを強く言うことはできないが、今後の実験を進めていくうえでの指針を得ることはできた。