

新規ソフトマテリアルの開発に向けた階層的相分離構造
の制御に関する研究
Study and Control of Hierarchical Structure for Development
of Novel Soft Materials

山本 勝宏^a, 椋木 一詞^b
Katsuhiko Yamamoto^a, Kazunori Mukunoki^b

^a名古屋工業大学大学院工学研究科, ^b三菱レイヨン(株)

^aGraduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, ^bMitsubishi Rayon Co., Ltd.

樹脂材料物性向上の目指すうえでは、二種類以上の高分子からなる材料中の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る。そこで樹脂の性能を高分子のアロイ化に伴う相分離構造の大きさや樹脂の透明性を制御する技術の確立を目指すため、樹脂の硬化過程のその場観察により構造形成機構を理解する。本課題ではメタクリル酸メチル/ポリメタクリル酸メチル/架橋剤混合系の硬化過程を観察したところ重合初期において、大きなスケールの濃度揺らぎが発生した。その後モノマーの硬化が進むにつれ不均一性は解消される方向に進むことが分かった。その詳細なメカニズムについては今後の課題である。

キーワード： ポリメタクリル酸メチル、小角散乱、超小角散乱

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ず、複数の高分子のアロイ化によって得られる。すなわち二種類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ている。しかし、例えば、種類の異なる高分子同士は互いに混ざり合うことなく、相分離を起こすのが一般的であり、また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も開発されている。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。そこで、今回の課題研究を通して、樹脂の性能を高分子のアロイ化に伴う相分離構造の大きさや樹脂の透明性を制御する技術の確立をめざし、本来樹脂の持つ性能を失わず、耐熱性や耐衝撃特性、透明性を合わせ持つようなガラス代替材料の開発につながる基礎的知見を得ることを目指す。

実験：

試料原料としてメタクリル酸メチル(MMA)、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、ラジカル重合開始剤、架橋剤(cross-linker)を混合した溶液を調整した。試料セルとしてステンレスワッシャー(内径 7 mm、厚み 0.6 mm)を用い、窓材として厚み 12 μm のカプトン[®]フィルムを使用しワッシャー両面をシールし溶液が空気に接触しないように封入した。溶液を封入した試料セルを温度制御装置(Linkam LK10002 L: 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による構造発展の様子を SPring-8 の BL19B2 において超小角および小角 X 線散乱(USAXS および SAXS)により行った。用いた X 線エネルギーは 18 keV、カメラ長は 41.6 m と 3.05 m で行った。検出器には Pilatus 2M を用い、得られた 2 次元 SAXS 強度パターンを円環平均により一次元 SAXS プロファイルへと変換した。散乱強度補正には Glassy Carbon を用い、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)補正にはベヘン酸銀を用いた。

結果および考察：

Figure.1 に 60 度での硬化過程を観察した超小角 X 線散乱 (USAXS:Figure.1a) および SAXS (Figure.1b) 測定結果、Figure 2 には USAXS 側および SAXS 側のある q 範囲における散乱強度変化を示す。

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(即ち X 線による重合が誘起されるかどうかの確認)、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、開始剤の熱分解により発生したラジカルによるモノマーの熱重合に伴う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、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)。約 200 秒後あたりから $q < 0.1 \text{ nm}^{-1}$ 範囲の散乱強度が増大し、かなり大きな濃度揺らぎが発生していることが分かった。このときの散乱強度 $I(q)$ の q 依存性は $0.01 < q < 0.3 \text{ nm}^{-1}$ で q^{-4} でありシャープな界面が存在する二成分領域の存在を示唆するものであった。なお USAXS 領域(Figure.1a)の $q < 0.01 \text{ nm}^{-1}$ のピーク様に見えるパターンはビームストッパー近傍であるため、周期的な構造を示すピークであるかは現時点では不明である。その後、硬化が進むにつれ、約 500 秒後あたりから散乱強度が減少し始めた(Figures.1 および 2)。SAXS 領域($0.2 < q < 2 \text{ nm}^{-1}$)の散乱パターンが大きく変化し、散乱強度も大きく減少した。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、かなり小さくなるものの依然残ったままであり、重合初期に発生した濃度の不均一性が架橋によりそのまま保持された状態と考えられる。電子密度のコントラスト的には、硬化後は全て重合体となるため、本質的には同一モノマーからなる高分子重合体となることを考えると、均一な(透明な)試料となる。実験結果は不均一構造が残っており、可視光に対しては完全透明ではなく、透過率が若干低下していることにも対応する結果となった。現時点では硬化過程で発生した大きな濃度揺らぎの原因はつきとめられていないが、多方面の検討から解明していく。

今後の課題：

散乱パターンの時間変化について散乱法からの情報を収集することができた。今後は、さらにこの散乱強度変化がどのような構造変化が原因となっているか様々な手法と相補的に理解していくことで、構造形成のメカニズム解明を目指してゆく。

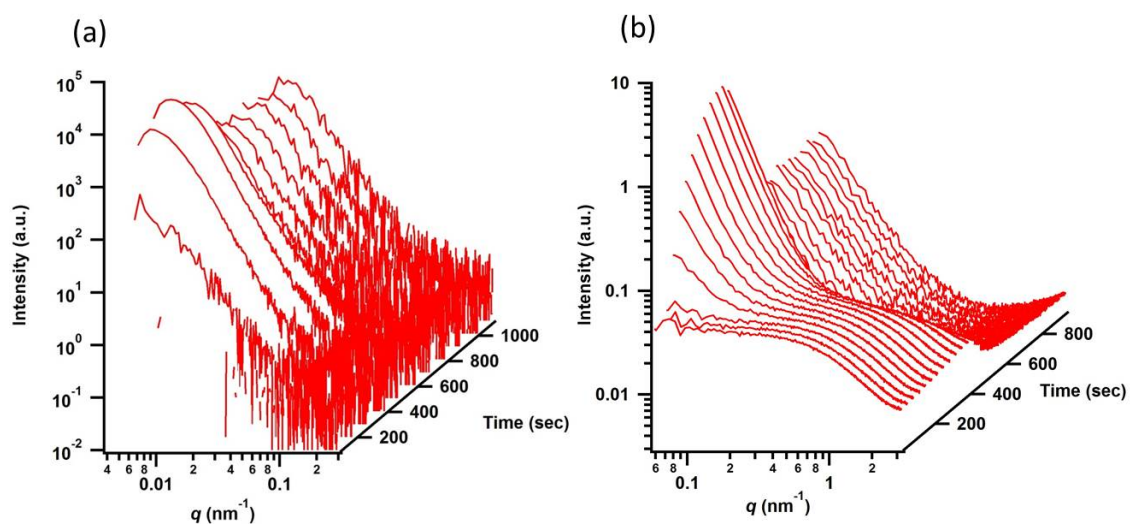


Figure.1. Time-resolved USAXS and SAXS profiles of MMA/PMMA/cross-linker mixture during polymerization.

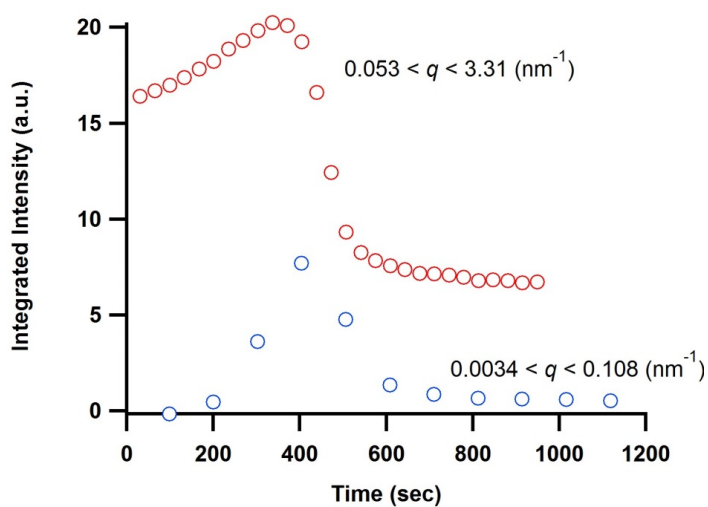


Figure.2. Time-evolution of integrated intensity of USAXS (blue symbols) and SAXS (red symbols) at the range of given q -regions.