

4Pp078

ポリマーマトリックス中における電荷移動錯体の結晶成長

: レーザー照射の効果

(阪大院基礎工) ○松田広久、藤本洋輔、宮坂 博

[序]

溶質を含むポリマーフィルムをキャスト過程によって作成する場合、ある程度の時間（数分～数日間以上）を経た後に、キャストされたポリマーフィルムの中で溶質が相分離する場合がある。この現象は segregation（偏析）の1つであり、一般的に相転移や相分離を伴う自発的な結晶形成に深く関連している。溶液中の分子結晶の生成における結晶核形成は、溶液中のある空間における濃度ゆらぎに由来する溶質分子クラスタリングを初期過程とすると考えられる。溶液中における溶質分子のクラスターは、熱力学的には溶液分子との表面エネルギーによってそのサイズを増大させることが妨げられる。これに対する溶液中およびクラスターの状態にある溶質分子の化学ポテンシャルの差がクラスター成長のドライビングフォースとなる。表面エネルギーは表面積に比例し、化学ポテンシャルの差はクラスターの体積とともに増大するため、初期の微小クラスターがより大きな結晶へ成長する確率は非常に低く、また、結晶核の形成のためには長いインキュベーションタイムを必要とする。今回は、ポリマーマトリックス中における電荷移動錯体の結晶成長と、それに対するレーザー照射の効果を報告する。結晶化に関する実験結果をレーザー誘起の分子錯体形成の観点から議論する。

[実験]

ピレンおよびいくつかの芳香族化合物と 1,2,4,5-テトラシアノベンゼン (TCNB) をそれぞれ電子供与体 (D) および電子受容体 (A) として使用した。これらの化合物は基底状態で弱い電荷移動錯体 (CT) を形成する。ポリマーマトリックスとしてはポリスチレンを使用した。ポリスチレン、D および A (ポリスチレンのモノマーユニットに対して 0.3-3 mol%) のテトラヒドロフラン溶液をガラスプレート上にキャストした。キャスト中にナノ秒レーザーの3倍波 (10 ns FWHM, 355 nm, 10 ns) をポリマー溶液全体に照射したサンプル、および比較のために水銀灯 (366 nm) を照射したサンプル、ホットプレート上で加温 (40-45 °C) したサンプル、キャスト後室温でそのまま外部因子を加えないサンプルを同時に硬化させ、硬化後のサンプルの様子を観察、比較した。

[結果および考察]

キャスト過程に D および A 分子の濃度は上昇するため、これらと CT 錯体の間の平衡は錯体の方へ傾く。一方、溶媒が蒸発したあとのポリマーマトリックスは拡散過程が非常に遅くなるために、溶質濃度の非常に早いゆらぎは妨げられる。したがって、溶媒が蒸発した後の segregation のダイナミクスは溶質分子がより大きな拡散定数をもつキャスト中の過程に大きく依存している

と考えられる。

D および A 分子の濃度がポリスチレンのモノマーユニットに対して >0.5 mol% のときは、Figure 1 に示すようにキャスト過程（ガラスプレート上に滴下後約 90 分）の後ポリスチレンのポリマーマトリックス中に CT 錯体の偏析が見られる。光学顕微鏡で観測できる程度の大きさを有する結晶の成長は、ほとんどの溶媒が蒸発した後に起こり、これはポリマーマトリックスにおける分子の拡散が数時間という時間領域で結晶の成長を引き起こすことを示している。

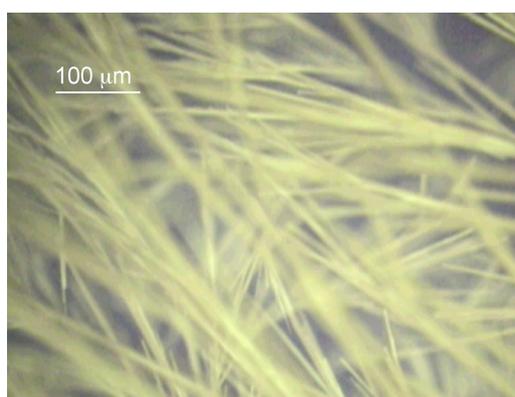


Figure 1 ピレンおよび TCNB をポリスチレンモノマーユニットに対して 0.5 mol% ドープしたポリスチレンフィルムの落射蛍光像 (Ex. 366 nm)。

母液中の D および A 分子の濃度を小さくするとキャストフィルムがあまり呈色しなくなった。これはポリマーフィルム中の錯体の形成が低い濃度によって妨げられていることを示している。実際に低い濃度のサンプルでは、ピレンと TCNB の CT 錯体の吸収の減少が見られる。しかしながら、溶液のキャスト過程中のナノ秒レーザー照射によって CT 錯体の形成による可視領域の吸収の増大が見られた。さらにレーザーを照射しなければ比較的大きな結晶が見られない条件でさえ、レーザーを照射したサンプルにおいては光学顕微鏡で観測することができる程度のサイズを有する結晶の形成が確認された。

通常、レーザーを照射することによってサンプルの温度は上昇すると考えられる。CT 錯体形成の平衡定数は温度とともに減少するため、このレーザー照射による CT 錯体結晶の形成は単なる温度上昇の寄与ではない。さらに、基底状態だけではなく励起状態における錯体の会合と解離の動力学的な効果がキャストフィルム中における CT 錯体形成に大きな役割を果たしている可能性がある。光学顕微鏡で観測された結晶形成はほとんど溶媒が蒸発してから起こること、およびレーザー照射はキャスト過程中にしか行っていないことを考えると、レーザー照射による CT 錯体形成の機会の増加が、結晶の前段階であるクラスター形成に大きな影響を及ぼしていると考えられる。