

氏 名	ばん ふあむ だん すーい VAN PHAM DAN THUY
学位(専攻分野)	博 士 ( 工 学 )
学 位 記 番 号	博 甲 第 6 2 9 号
学位授与の日付	平成 24 年 3 月 26 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科 ・ 専 攻	工芸科学研究科 生命物質科学専攻
学 位 論 文 題 目	Interferometric Studies on the Elastic Strain and Its Relaxation Process Induced by Photo-cross-link Reaction in Polymeric Systems (干渉計を用いた光架橋性高分子に伴う弾性ひずみとその緩和過程に関する研究)
審 査 委 員	(主査)教授 宮田貴章 教授 堤 直人 教授 櫻井伸一

### 論文内容の要旨

本論文では、光架橋された高分子フィルムに発現した弾性ひずみとその緩和過程を計測した結果についてまとめられ、6章と総括からなっている。

まず、第一章では、Mach-Zehnder 干渉計を用いた利点をあげた。次に第二章には Mach-Zehnder 干渉計の原理、それを用いた極微変形の測定方法の詳細について述べた。また、光照射前と照射後の光路長の差 (OPLD) を算出する方法の説明を行った。第三章ではホモポリマーの一例としてポリエチルアクリレート (PEA) の光硬化に伴う局所の変形を Mach-Zehnder 干渉計で計測する実験結果について述べた。結果として、紫外可視分光光度で追跡することにより PEA 鎖上のアントラセンの光二量化反応の動力学は Kohlrausch Williams-Watts 経験則によく表せることがわかった。一方、光架橋された PEA の変形を Mach-Zehnder 干渉計で *in situ* 測定した結果、架橋反応によって誘起されたひずみは光照射時間に対して指数関数的に減衰していくことが観測された。さらに、試料の Aging (物理的疲労)挙動の普遍性も観測された。第4章では、297 nm の紫外光照射によるアントラセンフォトダイマーの解離反応を利用して、PEA ホモポリマーの収縮・膨張の挙動を Mach-Zehnder 干渉計で解析した。さらに、波長 365 nm で架橋したポリスチレン/ポリビニルエーテル (PSA/PVME) ブレンドの変形挙動へ拡張した実験結果を第5章に記述した。最後に第6章では、Mach-Zehnder 干渉計を相互侵入高分子網目 (IPN) に適用して、光反応誘起相分離に伴う試料の収縮、変形を *in situ* 計測し、相分離で発現したモルフロジーに及ぼす影響についても検討を行った。

### 論文審査の結果の要旨

本論文では、申請者は光架橋性高分子のナノメートル域における変形とその膨張・収縮挙動を *in situ* 計測できる Mach-Zehnder レーザ干渉法 (MZI) を開発し、この測定法を用い、ホモポリマー、相溶する二成分系ポリマーブレンド、さらに相分離しつつある高分子混合系に発生する歪

とその緩和過程を解析・解明した。まず、バルク状高分子における光反応動力学を計測し、また同じ実験条件下でバルク高分子の一成分と二成分混合系の架橋反応誘起の収縮挙動を観測することにより、速度論の研究から、反応と歪との因果関係を明らかにした。また、架橋に伴うガラス化現象による試料の物理的疲労 (Physical Aging) に普遍性を発見した。申請者はこの測定法を確立させてからさらに反応誘起相分離のポリマーブレンドに見られる Rayleigh 散乱の異常な振る舞いが反応による収縮に起因することを説明を与えることができた。このように反応性高分子系に見られる極微な変形のみならず、その時間発展過程についても明らかにすることができた。

本論分は以下に示す7編 (印刷済6編、投稿準備中1編) の主論文から構成されている。これらのうち、申請者は4編において筆頭著者になっている。

#### 【主論文】

1. “Physical Aging of Photo-Crosslinked Poly(ethyl acrylate) Observed in the Nanometer Scales by Mach-Zehnder Interferometry”. Dan-Thuy Van-Pham, Kazuhiro Sorioka, Tomohisa Norisuye, and Qui Tran-Cong-Miyata, **Polymer Journal**, 2009, **41**, 260-265.
2. “The Roles of Reaction Inhomogeneity in Phase Separation Kinetics and Morphology of Reactive Polymer Blends”, Qui Tran-Cong-Miyata, Dan-Thuy Van-Pham, Kei Noma, Tomohisa Norisuye and Hideyuki Nakanishi, **Chinese J. Polym.Sci.**, 2009, **27** (1), 23-36.
3. “Design and Morphology Control of Polymer Nanocomposites using Light-Driven Phase Separation Phenomena”, Dan-Thuy Van-Pham, Xuan-Anh Trinh, Hideyuki Nakanishi and Qui Tran-Cong-Miyata **Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.**, 2010, **1**, 013002 (11 pages).
4. “Polymer Materials with Spatially Graded Morphologies: Preparation, Characterization and Utilization,” Daisuke Fujiki, Chuanming Jing, Dan-Thuy Van-Pham, Hideyuki Nakanishi, Tomohisa Norisuye and Qui Tran-Cong-Miyata, Polymer materials with spatially graded morphologies: preparation, characterization and utilization” **Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.**, 2010, **1**, 043003 (7 pages).
5. “Formation and Relaxation of the Elastic Strain Generated by Photocuring in Polymer Blends Monitored by Mach-Zehnder Interferometry”, Dan-Thuy Van-Pham, Kazuhiro Sorioka, Tomohisa Norisuye, Qui Tran-Cong-Miyata, **Polymer**, **52**, 2011, 739-745.
6. “Phase separation of Polymer Mixtures Driven by Photochemical Reactions: Complexity and Fascination”, Qui Tran-Cong-Miyata, Tomokazu Kinohira, Dan-Thuy Van-Pham, Atsuko Hirose, Tomohisa Norisuye, Hideyuki Nakanishi, **Current Opinion in Solid State & Materials Science**, 2011, **15**, 254-261.
7. “Effects of Reversible Crosslink Reaction on the Deformation and Its Relaxation Process in a Photo-crosslinked Homopolymer”, Dan-Thuy Van-Pham, Tomohisa Norisuye, and Qui Tran-Cong-Miyata (to be submitted).

#### Book Chapter:

1. Hideyuki Nakanishi, Daisuke Fujiki, Dan-Thuy Van-Pham, Qui Tran-Cong-Miyata, “Nonlinear Dynamics with Polymers: Fundamentals, Methods and Applications (Chapter 6: Reaction-Induced Phase Separation of Polymeric Systems under Stationary Non-equilibrium Conditions”, pp. 91-113)”, Wiley-VCH, John A. Pojman and Q. Tran-Cong-Miyata, 2010/10