

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008 ～ 2010

課題番号：20350107

研究課題名(和文) 多成分系高分子の共連続構造の新規設計とカーボンナノチューブの分散制御に関する研究

研究課題名(英文) Designing the Co-continuous Morphology of Multi-component Polymers and Application to Dispersion of Carbon Nanotubes

研究代表者

宮田 貴章(QTranCong) (MIYATA TAKAAKI)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・教授

研究者番号：50188827

研究成果の概要(和文)：

本研究では、二成分および三成分ポリマーブレンドにおいて光架橋および光重合反応を導入することにより、様々なモルフォロジーを誘起・制御した。これらの構造は光反応と相分離との競合によって形成される。光反応の高い選択性を利用し、コンピュータ支援光照射(Computer-Assisted Irradiation, CAI)法を開発し、相分離過程の時間的、空間的に制御を試みた。この特異的な方法で得られた様々な周期構造の形成機構やその時間発展過程を計測した。これらのモルフォロジーのうち、共連続構造を利用して、多層カーボンナノチューブ(CNTs)を高分子混合系に導入し、片方の高分子の連続相に選択的に分散させ、絶縁体の高分子を導電化することを成功した。結果として透明性の高い(90%程度)且つ電導性を有する高分子薄膜が得られた。

研究成果の概要(英文)：

The main purpose of this study is to generate and control the co-continuous morphologies of binary as well as ternary polymer mixtures by using photochemical reactions. Since photochemical reactions can be temporally and spatially induced by irradiation, we found a method to control spatially and temporally phase separation of polymer mixtures by using the newly developed "Computer-Assisted Irradiation" (CAI) method. Finally, by taking advantages of various co-continuous morphologies generated by irradiation, we were able to generate 3D networks of multi-walled carbon nanotubes in binary and ternary polymer blends, suggesting a new way to produce conducting polymers.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	6,200,000	1,860,000	8,060,000
2009年度	5,300,000	1,590,000	6,890,000
2010年度	3,000,000	900,000	3,900,000
年度			
年度			
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

研究分野：高分子物性

科研費の分科・細目：材料化学 ・ 高分子・繊維材料

キーワード：高分子混合系、共連続構造、ナノチューブ、高分子ネットワーク、電気伝導性

1. 研究開始当初の背景

我々は過去の20年間にわたり、多成分高分子の相分離過程に発現される様々な周期共連続構造や階層構造を光反応の導入により、制御・創製してきた。その基本的な原理は相反する相互作用に基づいている。これまでに空間的および時間的に一様な光強度を用い、相分離を誘発したが、最近、開発したコンピュータ支援光照射(CAI)法を用い、相分離過程の時空間制御することができるようになった。そのため、ポリマーブレンドの相分離をこの方法で誘起し、得られた様々な共連続構造をテンプレートとして、カーボンナノチューブを選択分散し、絶縁体の高分子の導電化を試みた。

2. 研究の目的

本研究の目的は以下の通りである。

- (1) 任意の周期を有する光パターンを発生させ、高分子混合系の相分離を時間的・空間的に誘起する。
- (2) 二成分高分子混合系において CAI 法で相分離を誘起し、共連続モルフォロジーを作製し、その構造形成機構の解析とそのデザインを行う。
- (3) 光反応で作製できた共連続モルフォロジーにおいて、片方の高分子成分にカーボンナノチューブ (CNTs) を選択的に分散させ、導電性の高分子複合材料の設計を試みる。

3. 研究の方法

(1) 二種類の高分子、Polystyrene 誘導体(PSAF)/Poly (methyl methacrylate) (PMMA) と Poly (ethyl acrylate) (PEAR) 誘導体と(PMMA) の混合系の相分離を光重合および光架橋で誘起・制御した。相分離過程の最中に形成された様々な中間構造(共連続構造、球状など)を光強度や混合組成を変化させながら、制御する。

(2) これらの混合系に多層カーボンナノチューブ(CNTs)を加えて光重合と光架橋で高分子複合系を作製する。適当な光照射条件で相分離動力学を制御し、共連続構造を生成させ、CNTs をその片方の連続相に分散させる。

(3) このようにして得られた3次元のCNTs ネットワークをレーザー共焦点顕微鏡により、ネットワーク形成過程を計測し、さらにCNTsを含む高分子複合系の導電性を計測する。

4. 研究成果

(1) 光反応で誘起されたヘキサゴナル相と共連続相の発現・制御：

ポリスチレン(PSAF)のメチルメタクリ

レート(MMA)モノマーの溶液を365 nmの紫外光を照射するとPSAF成分がアントラセンの二量化反応によって架橋され、一番目のネットワークが形成される。同時にMMA成分が光重合・架橋により、混合系内部に二重のネットワークが同時に形成される。ある程度、ネットワークの収率が臨界値に達すると、相分離が起こる。光強度を調整すれば、混合系が核生成やスピノーダル領域を経由して、様々なモルフォロジーが成長過程の最中に凍結され、定常な構造が得られる。光強度の弱い場合、混合系が核生成・成長領域を経由し、PMMA-richの球状ドメインが生成され、動力学的に適切に制御すると、これらの球状ドメインが図1のようなヘキサゴナル相を形成する。

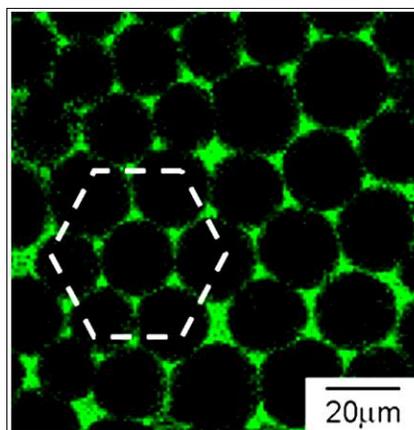


図1. PSAF/MMA (10/90) 混合系に 0.01 mW/cm^2 の365 nm UV光を照射して誘起したヘキサゴナル相。297 nmの照射で解架橋すると構造の秩序性が向上される。

さらに、照射光の強度を増加させると混合系はスピノーダル領域に突入し、共連続構造が得られた。これらの結果により、照射光強度を変化させると様々なテンプレートを設計できる。

(2) 光可逆反応を用いたポリマーブレンドの相分離過程におけるモード選択の制御

ポリスチレン/ポリビニルメチルエーテル(PS/PVME)においてPS成分にラベルしたアゾベンゼンをラベルして、加熱して相分離を引き起こした。また、分離した混合系に365 nmの紫外光を照射してアゾベンゼンの $trans \rightarrow cis$ 光異性化を起こした。Cis-異性体とPVMEの成分との親和性によって、365 nm光照射することによって、PS成分との溶解性が向上した。この光照射の過程において、分離したPS/PVMEの相溶化過程を光散乱法で追跡した結果、温度変化で相溶化の場

合と異なり、周期の長い構造の相溶化が先に起こることが観測された。可逆光反応が周期構造の生成・相溶化を決定する選択子であることを示している。

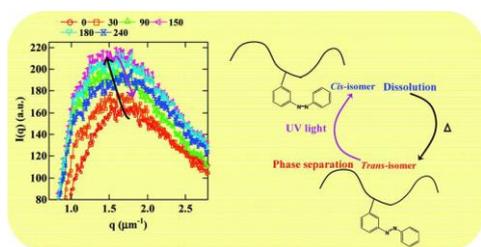


図2. 光散乱で観測された光異性化反応に駆動したポリマーブレンドの構造選択過程。

- (3) コンピュータ支援光照射(CAI)法による相分離の時空間制御

研究室にある(CAI)装置の光学系を改造し、収差が極小になるようにレンズシステムを変更した。これより、照射に用いた光パターンの収差がかなり減少した。この装置を用い、PSA/MMA (5/95)の混合物を周期的に光照射した。照射周波数の効果を比較するため、同一の光子数を試料に入射した際、発現したモルフォロジーを比較した。結果として、5 Hz と(1/120) Hz 周波数で紫外光を照射して相分離を引き起こす場合、後者の照射条件では、周期構造の乱れが大きいことがわかった。(Chinese J. Polym. Sci. 27, 23 (2009)) .

- (4) 反応相分離で誘起された共連続構造の利用

上述したように光照射によって種々の周期構造を構築できたので、これらをテンプレートとしての利用を試みた。一例として、Poly(ethyl acrylate) (PEA) を methyl methacrylate (MMA) モノマーに溶かして作製した二成分高分子溶液に紫外光を照射して、MMA 成分を重合することにより引き起こした相分離の利用である。この場合、予め重合溶液に多層カーボンナノチューブ (CNTs) を分散させ、光照射することによって、相分離を引き起こした。適宜な CNTs を用いた場合、CNTs が PEA 成分のみに分散させることができ、PEA/MMA 混合系に種々の定常な3次元ネットワークを構築することができた。その一例を図3に示す。この特異的な構造により、絶縁体の混合系が導電体高分子に変換できることがわかった。現在、上記した CAI 法と組み合わせて、高分子混合系中に任意の形を有する CNTs の網目を有する高分子材料を光で設計している最中である。(Nature Materials、投稿準備中)

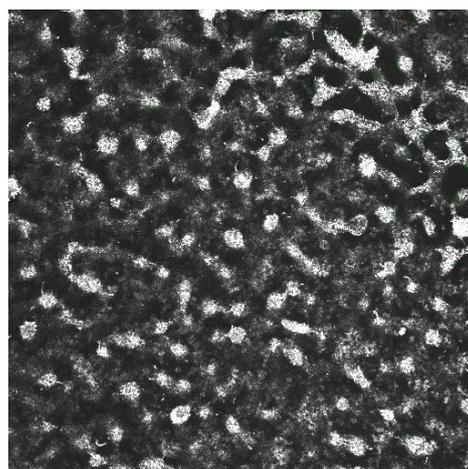


図3. 光照射で作製した PEA/ PMMA/ CNTs 複合系中に見られた多層カーボンナノチューブ (CNTs) の3次元ネットワーク (共焦点レーザー顕微鏡の反射モードで撮影)。図中、CNTs が白色のネットワークとして現れている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

(1) “Formation and Relaxation of the Elastic Strain Generated by Photocuring in Polymer Blends Monitored by Mach-Zehnder Interferometry”

D.-T. Van-Pham, K. Sorioka, T. Norisuye, Q. Tran-Cong-Miyata
Polymer 52, 739-745 (2011). (査読あり)

(2) “Design and Morphology Control of Polymer Nanocomposites Using Light-Driven Phase Separation Phenomena”

D.-T. Van-Pham, X.-A. Trinh, H. Nakanishi, Q. Tran-Cong-Miyata
Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. (IOP, UK) Vol. 1, 013002 (2010), (11pp).
(査読あり)

(3) “Physical Aging of Photo-Crosslinked Poly(ethyl acrylate) Observed in the Nanometer Scales by Mach-Zehnder Interferometry”

D.-T. Van-Pham, K. Sorioka, T. Norisuye, Q. Tran-Cong-Miyata
Polym. J. 41, 260-265 (2009). (査読あり)

(4) “Light Scattering Study on the Mode-

Selection Process in Reversible Phase Separation of a Photoreactive Polymer Mixture

M. Fukuoka, H. Nakanishi, T. Norisuye, Q. Tran-Cong-Miyata
J. Phys. Chem. B, **113**, 14950-14956 (2009).
(査読あり)

(5) *“Effects of Light-Induced Regularity on the Physical Properties of Multiphase Polymers”*

K. Murata, T. Murata, H. Nakanishi, T. Norisuye and Q. Tran-Cong-Miyata
Macromol. Mater. Eng. **294**, 163-168
(2009). (査読あり)

(6) *“Hexagonal Phase Induced by a Reversible Photo-cross-link Reaction in a Polymer Mixture”*

H. Nakanishi, M. Satoh, Q. Tran-Cong-Miyata
Phys. Rev. E Rapid Commun. **77**, 020801
(2008). (査読あり)

[学会発表] 計: 51 件

(1) *“Polymers with Spatially Graded Morphology Generated and Controlled by Light-Induced Phase Separation”*

Invited talk at the **5th IWAMSN-2010**, Ha-Noi, November 8-12 (2010). (Nov.12、発表)

(2) *“Recent Findings in Phase Separation of Reacting Polymer Mixtures”*

Invited Talk at **“The 4th International Symposium on Polymer Materials Science”**, October 28-29 (2010), Bordeaux, France. (Oct. 28、発表)

(3) *“Light-Induced Phase Separation in Polymer Mixtures as a Pattern-Formation Process: Complexity and Fascination”*

Invited Talk at **“Non-linear Dynamics and Self-Organization in Chemical Systems”**, October 18-20 (2010), Bordeaux, France. (Oct. 19、発表)

(4) *“Polymers with Spatially Graded Continuous Morphology Generated by Phase Separation under Spatially Non-uniform Conditions”*

Invited talk at **The International Symposium on Polymer Physics (PP-2010)**, June 6-10 (2010), Ji'nan, China.
(June 07、発表)

(5) *“Co-continuous Morphologies of Polymer Blends: Generation, Design and Application”*

Invited talk at **The 5th JSPS Seminar on Asia-Africa Science Platform Program on Neo-Fiber Technology**, July 20-23 (2009), Ha-Noi University of Technology, Ha-Noi, Viet-Nam.

(6) *“Design and Morphology Control of Polymer Nanocomposites Using Light-Driven Phase Separation Phenomena”*

Invited Talk at **The Asian Workshop on Advanced Materials Science and Technology**, Sept. 15-21 (2008), Nha-Trang, Viet-Nam.

(7) *“Competing Interactions and Pattern Selection Driven by Chemical Reactions in Polymer Mixtures”*

Invited Talk at **The 235th American Chemical Society, Division of Polymer Materials Science (PMSE)**, April 6-10 (2008), New Orleans, U.S.A.

[図書] (計 5 件)

(1) **“Nonlinear Dynamics with Polymers”**, J.A. Pojman and Q. Tran-Cong-Miyata 編集、Wiley-VCH 出版、(2010)。 11 Chapters, 260 頁。

(2) *“Reaction-Induced Phase Separation of Polymeric Systems under Stationary Non-equilibrium Conditions”*

H. Nakanishi, D. Fujiki, D.-T. Van-Pham, Q. Tran-Cong-Miyata
in **Nonlinear Dynamics with Polymers**, J. A. Pojman and Q. Tran-Cong-Miyata Eds., Wiley-VCH, Weinheim (2010), Chapter 6, pp. 91-113.

(3) *“Phase Separation and Morphology of Polymer Mixtures Driven by Light”*

Q. Tran-Cong-Miyata and H. Nakanishi
in **“Polymers, Liquids and Colloids in Electric Fields”**, Y. Tsori and U. Steiner Eds., Chapter 6, World Scientific, London, pp. 171 – 195 (2009).

(4) *“Morphosynthesis in Polymeric Systems Using Photochemical Reactions”*

H. Nakanishi, T. Norisuye and Q. Tran-Cong-Miyata
in **“Molecular Nano Dynamics” Vol. I**, H. Fukumura et al. Eds., Chapter 10, Wiley-VCH, Weinheim, pp. 173-186

(2009).

- (5) 「高分子系における自己組織化」
Q. Tran-Cong-Miyata, 中西 英行
「自己組織化ハンドブック」、国武 豊喜
監修；下村 政嗣、山口 智彦 編集、エヌ・
ティー・エス出版社、第1章「パターン形成」、
第6節、pp. 249-252 (2009年).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮田 貴章(QTranCong) (MIYATA TAKAAKI)
京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・教授
研究者番号：50188827

(2) 研究分担者：

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：