

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 28 日現在

機関番号：14303

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620181

研究課題名(和文) コンピュータ支援光照射法による高分子の共連続構造の制御とナノフィラーの回路構築

研究課題名(英文) Designing Polymers with Microcircuits of Carbon Nanotubes by Phase Separation Induced by Computer-Assisted Irradiation (CAI) Method

研究代表者

宮田 貴章 (Q T r a n C o n g) (Tran-Cong-Miyata, Qui)

京都工芸繊維大学・材料化学系・教授

研究者番号：50188827

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、コンピュータ支援照射法(CAI)により、光重合を用い、光ストライプパターンで相分離を引き起こし、ポリマーブレンドの異方性相分離を誘起した。また、多層カーボンナノチューブ(CNTs)を添加して、相分離を引き起こすと、特定な条件下でCNTsが特定の高分子成分に選択分散できた。また、光強度の光ストライプパターンを照射する場合、異方性のスピノーダル構造が発現し、CNTsの選択的分散で高分子試料が異方導電性を示すことが観測された。

研究成果の概要(英文)：Phase separation of binary and ternary polymer mixtures was induced by irradiation with light stripe patterns was produced and analyzed by the so-called computer-assisted irradiation (CAI) method. It was found that multiwalled carbon nanotubes (CNTs) added into these polymer mixtures were selectively dispersed in one polymer component of the mixture upon irradiation. This leads to anisotropic conductivity of the polymer mixtures, suggesting a novel method to design polymers with micro-circuits of CNTs.

研究分野：高分子物性

キーワード：ポリマーブレンド 相分離 光重合 共連続構造 多層カーボンナノチューブ コンピュータ支援照射法

### 1. 研究開始当初の背景

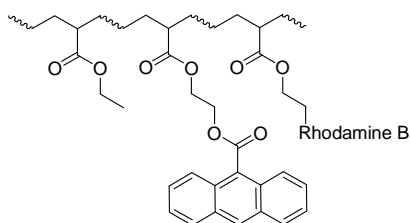
我々は前から光化学反応を相分離とカップリングさせると、様々な共連続構造を有する二成分や三成分ポリマーブレンドの設計が可能であることを示した (Review 論文: *Phase Separation of Polymer Mixtures Driven by Photochemical Reactions: Current Status and Perspectives* [Polymer International, revised, June 2016]。その中で、¥多層カーボンナノチューブ(以後、CNTs と略する)を導入させた混合系では、特定の条件下で照射するとスピノーダル領域に突入して、発現した共連続構造中の片方の高分子成分に CNTs が選択的に分散することを発見した。これらの特徴に基づき、我々の研究室で開発した「コンピュータ支援照射(CAI)法」で任意の幾何学的パターンを有するポリマーブレンドのモルフォロジーに CNTs を分散させ、CNTs 回路の構築を試みるようになった。

### 2. 研究の目的

上述した CAI 法を用い、ポリマーブレンドの様々な共連続構造の形成条件を明らかにすると共に、CNTs の選択分散実験を行った。また、得られたモルフォロジーを解析して、CNTs のネットワークの構造解析を行い、その利用について検討した。

### 3. 研究の方法

蛍光性 Rhodamine B と光架橋性の Anthracene を二重ラベルした Poly(ethyl acrylate)(PEAR) を methyl methacrylate (MMA) に溶解させ、均一溶液を作製した。試料を共焦点レーザー顕微鏡 (LSCM) 下に設置し、上部から CAI 法のデジタルプロジェクターから、ストライプ状の光パターンや回路の光パターンを照射しながら、相分離を引き起こした。形成した様々なモルフォロジーを (LSCM) 下で追跡し、解析した。また、ストライプの光パターンを照射して、引き起こした相分離に選択分散させた CNTs の分散挙動を解析し、その導電性を測定した。



PEAR,  $M_w=1.7 \times 10^5$ ,  $M_w/M_n=2.2$

図 1. PEAR の化学構造。

### 4. 研究成果

(i) CAI 法の光学系を LSCM と連結させて、

照射しながら、発現した相分離構造を *in situ*

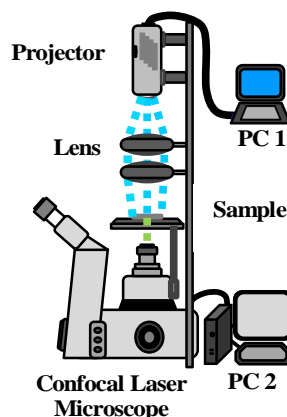
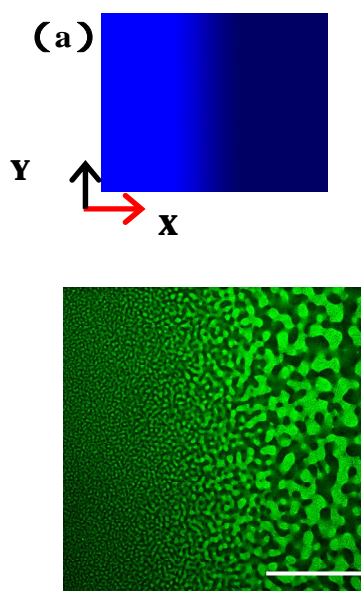


図 2. CAI 装置の概略図。

計測できた。光強度の制限や光学系の収差などを最小限にして、現在の CAI 法で得られた光のストライプパターンの間隔が 100 ミクロン以上であることがわかった。装置の略図は Fig. 2 に示す。

(ii) 相分構造の回路を設計するため、二成分 (PEAR/MMA) に光のストライプパターンを図 2 に示す CAI 装置で照射して、相分離を引き起こした。得られた二次元共連続傾斜構造を図 3 に示す。また、モルフォロジーに傾斜構造が発現するため、従来の高速フーリエ変換 (FFT) 法が解析に無効である。その代わりに、相関関数法 (Correlation Function) の手法を開発して、形成されたその二次元傾斜構造を解析・定量化した。詳細は業績 No.1 (*Soft Matter*, 2016 の Supporting Information) の解説に参照。



(b)

図3. 二次元の傾斜構造: (a)、照射光強度はX方向に対して線形であり、その傾斜は  $13 \mu\text{W}/\mu\text{m}$  である。一方、Y方向では一定。白いスケールは  $200 \mu\text{m}$  に対応する。

(iii) CNTs を Rhodamine B をラベルした Poly(ethyl acrylate)(PEAR)/methyl methacrylate 混合溶液に導入し、CAI 法で  $405 \text{ nm}$  の紫外光を照射して、相分離を引き起こした。得られた試料中の PEAR のモルフロジーを) レーザスキャン共焦点顕微鏡 (LSCM) の蛍光モードで計測した反射モードで観測した。図4から両者の線上の強度分布が一致していることがわかった。すなわち、上述した実験手法では、CNTs を PEAR-rich 相に選択的に分散させることがわかった。また、PMMA-rich 相では、CNTs が連続相になっていないため、導電性を示さないこともわかった。そこで、CAI 法を用い、ストライプ状の光を照射して相分離を引き起こした。

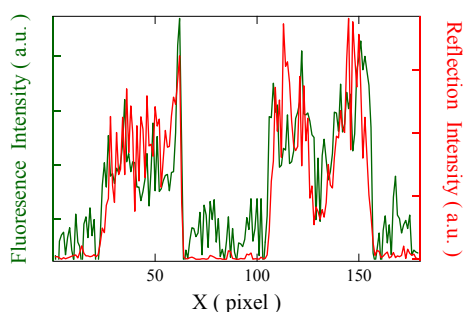


図4. ブレンド中に分散した CNTs の反射強度分布 (赤色) と PEAR-rich 相の蛍光強度分布 (緑色) が強い光強度を受けた領域で一致している。

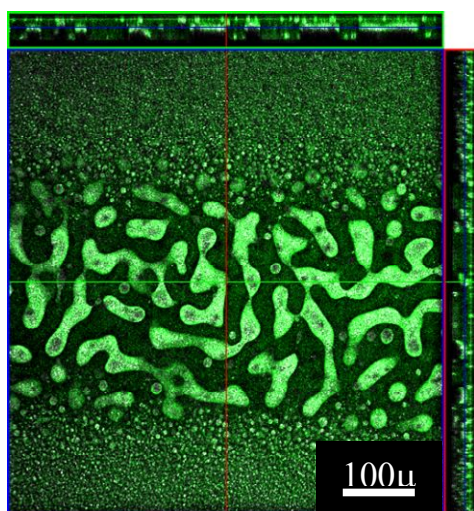


図4. ストライプ状の光パターンの照射で引き起こしたストライプ状の共連続構造とドロップレット構造のモルフロジー。CNTs

が緑色 (PEAR-rich 相) の領域で白く光っている。スケールは  $100 \mu\text{m}$  に対応している。

このように、CAI 法で光重合相分離を誘起し、CNTs の選択分散を実現することによって、高分子中に CNTs の回路を作製でき、異方性導電性を示す多相系高分子材料を設計できた。

今後はこの方法に基づき、CNTs の複雑な回路を本研究の手法で作製することを試みる。

## 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) “*Polymer networks with Bi-continuous gradient morphologies resulting from the competition between phase separation and photopolymerization*”

A. Hirose, K. Shimada, C. Hayashi, H. Nakanishi, T. Norisuye and Q. Tran-Cong-Miyata

**Soft Matter** **12**, 1820-1829 (2016).

(2) “*Influence of Alkyl Chain Length in Methacrylate Monomers on the Phase Separation Induced by Photo-Polymerization*”

R. Kawakubo, H. Nakanishi, T. Norisuye, and Q. Tran-Cong-Miyata

**Kobunshi Ronbunshu**, **72**, 630-641 (2015).

(3) “*Phase separation of polymer mixtures induced by light and heat: a comparative study by light scattering*”,

Y. Ochi, R. Kawakubo, D.-T. Van-Pham, Y. Kitamura, H. Nakanishi, T. Norisuye, and Q. Tran-Cong-Miyata,

**Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.**, **6**, 045002 (2015).

(4) “*Effects of the Positive Feedback Loop in Polymerization on the Reaction-Induced Phase Separation of Polymer Mixtures*”,

Y. Furubayashi, R. Kawakubo, H. Nakanishi, T. Norisuye, and Q.

Tran-Cong-Miyata  
*Chaos*, **25**, 064305 (2015).

(5) “*Tricontinuous Morphology of Ternary Polymer Blends Driven by Photopolymerization: Reaction and Phase Separation Kinetics*”

T. Shukutani, T. Myojo, H. Nakanishi, T. Norisuye, and Q. Tran-Cong-Miyata,  
*Macromolecules*, **47**, 4380-4386 (2014)

(6) “*The Roles of the Trommsdorff-Norrish Effect in Phase Separation of Binary Polymer Mixtures Induced by Photopolymerization*”,

T. Ozaki, T. Koto, T.V. Nguyen, H. Nakanishi, T. Norisuye, and Q. Tran-Cong-Miyata,  
*Polymer*, **55**, 1809-1816 (2014).

〔学会発表〕(計4件)

#### **国内学会発表(省略)**

#### **海外招待講演(計4件)**

- (1) Q. Tran-Cong-Miyata  
“*Phase Separation of Polymer Mixtures Driven by Photopolymerization: Recent Developments and Perspectives*”  
(Invited Talk).  
**Pacificchem 2015** “Self-Organization in Chemistry” (Symp. No.165),  
Hawaii, USA, Dec. 15-20 (2015)
- (2) Q. Tran-Cong-Miyata  
“*Continuous Morphologie Generated by Photopolymerization-Driven Phase Separation and its Practical Applications in Materials Science*”(Invited Talk)  
**The 7<sup>th</sup> International Workshop on Advanced Materials**,  
November 2-6 (2014), Ha-Long Bay, VietNam.
- (3) Q. Tran-Cong-Miyata  
“*Polymer Blends with Uniaxially and Biaxially Graded Co-continuous Morphologies Generated by Photopolymerization-Induced*

*Spinodal Decomposition*” (Invited Talk)

**International Symposium on Polymer Physics PP-2014**,  
June 8-12 (2014), Nanjing, China.

ホームページ等:

[http://www.pme.kit.ac.jp/en/publications\\_qui.html](http://www.pme.kit.ac.jp/en/publications_qui.html)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮田 貴章 (Q. Tran-Cong-Miyata)

京都工芸繊維大学・材料化学系・教授

研究者番号: 50188827