

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 29 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010 ～ 2011

課題番号：22760587

研究課題名（和文）光重合誘起相分離による機能性ネットワークポリマー薄膜の創成と応用

研究課題名（英文）Photopolymerization induced phase separation for functional networks polymer thin film

研究代表者

瀧 健太郎（TAKI KENTARO）

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：70402964

研究成果の概要（和文）：

本研究では、紫外線硬化型モノマー溶液の一方向凍結により作成される多孔構造体の構造制御に焦点を当てて研究を行った。その結果、紫外線硬化樹脂溶液の粘度が多孔構造体の孔径に影響を及ぼすことが明らかになった。溶液粘度は、溶質の拡散に影響を及ぼしていると考えられ、凍結が進行している結晶界面での物質移動と熱移動が複雑に関係して多孔構造が形成されることが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：

In this study, a solution of UV curable monomer and 1, 4-dioxane was frozen unidirectionally and cured by UV irradiation to create a porous monolith structure using the crystals of the frozen solvent as the template materials for the UV curable monomers. The solution viscosity was found to be an important factor to control the pore diameters. As the viscosity affects the diffusivity of the solute, which was UV curable monomer, the combination of the materials and thermal diffusion determines the final porous structure at the interface of crystals.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
平成 22 年度	2,500,000	750,000	3,250,000
平成 23 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：機能材料創製

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：多孔構造体、UV 硬化

## 1. 研究開始当初の背景

紫外線硬化型モノマーは、紫外線硬化樹脂や UV 硬化樹脂などとも呼ばれている安価な工業材料である。この材料には、紫外線の照射で分解してラジカルが発生する分子が添加されており、そのラジカルがモノマーを攻撃することで迅速に高分子が合成

できる。紫外線硬化型モノマーは互いに重合することでネットワーク構造を形成するため、重合物はネットワークポリマー（架橋高分子）とも呼ばれている。モノマーが重合していく重合速度は、わずか数秒ときわめて迅速で、かつ、有機溶媒を使用しないプロセスであるため、紫外線硬化型モノ

マーの塗布プロセスはきわめて効率的で環境に優しく幅広い分野で応用されている。本研究では、紫外線硬化型モノマー溶液の凍結と光重合過程での相分離を利用した微細構造形成メカニズムを研究する。

我々は光誘起重合相分離による無数の空隙がチャンネル状に配列した多孔ネットワークポリマー薄膜の作成法を世界に先駆けて開発した。この作成法では、紫外線硬化型

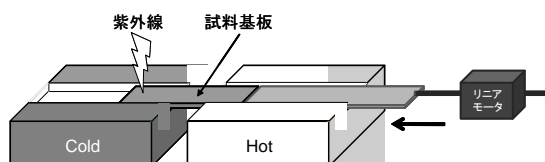


図1 光誘起重合相分離プロセス(自作)

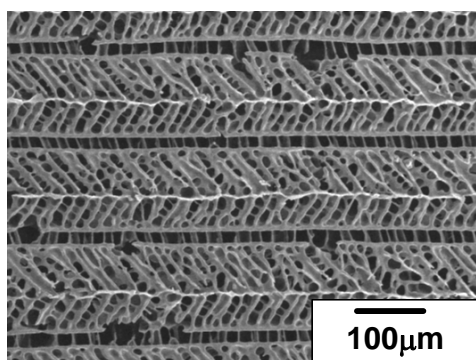


図2 光誘起重合相分離で作成されたチャンネル状に規則正しく微細孔が配列したネットワークポリマー薄膜

モノマー溶液(溶媒:1,4-Dioxane)を試料基板上に塗布し、それを図1のような装置でHot側のブロック(+10°C)からCold側のブロック(-25°C)に一定速度で挿入することで冷却し、溶媒を結晶化させた。溶媒結晶は、温度分布の等温線に対して、基本的に法線方向へ成長するため、溶媒結晶はColdからHotに向かって成長した。その際に、溶質である紫外線硬化型モノマーは結晶相から非晶相に排出される。排出されたモノマーは、紫外線の照射により瞬時に硬化し固定化される。同時にモノマー相にわずかに溶解している溶媒とモノマーが重合熱による熱誘起相分離する。その後、溶媒を蒸発させることにより、溶媒結晶があったところが空隙になり、図2に示すようなチャンネル状の多孔構造が容易に得られた。我々は一連の現象を光重合で誘起される相分離として、光誘起重合相分離と称している。光重合誘起相分離は、液晶の分散などに使用されているが、多孔膜の作成などへの展開は皆無である。この方法は、溶媒以外にも金属ナノ粒子や揮発性ガス、機能性高分子などとの相分離も原理的に可能であるため、光誘起重合相分離過程の詳細なメ

カニズムの解明と、それにもとづく精緻な微細構造形成プロセスの構築とバイオメディカル分野への展開が求められている。

## 2. 研究の目的

本研究では、紫外線硬化モノマー溶液の凍結体内部における光誘起重合相分離のメカニズムを解明することを目的とする。この目的を達成するために、凍結体生成過程と凍結体内部での光誘起重合相分離の可視化観察と光重合過程における反応速度、発熱速度、硬化速度を測定し、光誘起重合相分離の詳細なメカニズムを明らかにする。

## 3. 研究の方法

研究計画当初は、図1に示したプロセスを利用することで凍結過程を可視化することを試みた。しかし、冷却側のブロックを安定して冷却することが次の2点で困難であった。

- (1) 空気中の水蒸気が冷却側及び試料基板に付着し、試料基板を所定の速度で移動させられなかった。
- (2) 低温サーキュレータの性能とヒートロスのために冷却ブロックの温度は-10°C程度までしか低下させることができなかった。

これら2点の問題点は実験の再現性や系統的なデータをとるために大きな障害となった。実験装置をくみ上げた上で、予定通りの性能を達成することができていないことは大変遺憾であると考えている。

今後は、装置の周りに適切な閉鎖空間を設置し露点温度の低い空気を流通させること及び装置周りのヒートロスを低減するために断熱効果の高い冷却ブロックを設計する必要があると考えている。

以上のように可視化観察の研究においては道半ばであるが、機能性ネットワークポリマーの形成メカニズムの解明においては大きな進展があった。

一方向凍結法は、これまで金属融液、スラリー、ゾル溶液などの試料で研究されてきた。理論的な枠組みは金属融液の一方向凍結法で構築されてきたこともあり、溶液の粘度が結晶成長や多孔構造に及ぼす影響についてはこれまで議論されることがなかった。

本研究では、紫外線硬化樹脂のモノマーを使用して種々の溶液濃度を調節することで、粘度の異なる溶液を調製した。この溶液と同じ溶質濃度の高分子溶液(ポリ乳酸)を別途調製し、溶液粘度の大小が多孔構造体の孔径に与える影響を明らかにした。モノマーで凍結しその後重合するという手法を採ることで、高分子溶液と比較して同じ溶液濃度で粘度が異なる溶液を調製している点特徴的である。

#### 4. 研究成果

紫外線硬化樹脂モノマーは東亜合成性ウレタンジアクリレート (M1100)、溶媒は1,4-ジオキサン (脱水)、光開始剤はジフェニル (2,4,6)-メチルベンズイル) フォスフィンオキソドを使用した。M1100 の分子量はおよそ 20,000 である。高分子はポリ L 乳酸 (PLLA) を使用した。溶媒は紫外線硬化樹脂モノマーと同様の 1,4-dioxane (脱水) を使用した。PLLA の重量分子量と分散度は  $2.8 \times 10^5$  と 2.24 である。モノマーについては 3、5、10 wt.%, PLLA は 3、5 wt.% の濃度で溶液を調製した。

一方向凍結法では、プラスチック製の試験管に溶液を封入し液体窒素浴の中に 1.5、3.5、7.5 cm/h の速度で挿入することで凍結させた。試験管全体が十分に液体窒素中に埋まり、溶液が完全に凍結したことを確認した後、試験管を  $-25^{\circ}\text{C}$  の冷媒浴に沈めてモノマーが重合可能な温度まで「暖めた」。この際、溶媒は結晶状態のまま構造を維持している。試験管を冷媒よくから取り出し、365 nm の光強度が  $35 \text{ mW}/\text{cm}^2$  の紫外線を照射してモノマーを重合させた。モノマーは二官能アクリレートであるため架橋重合し溶媒に不溶になる。

図 1 に凍結速度 1.5 cm/h、3 wt.% のモノマー溶液で作成されたハニカムモノリス構造の断面の SEM 写真を示す。セラ型ハニカムモノリス構造が形成されていることがわかる。平均孔径は  $80 \mu\text{m}$  である。

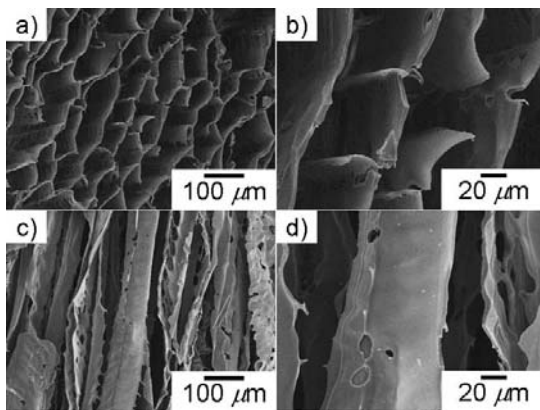


図 1 1.5 cm/h で凍結された 3 wt.% モノマー溶液のハニカムモノリス構造の断面の SEM 写真 (a と b は凍結方向に垂直な断面、c と d は凍結方向に平行な断面、b と d は a と c の拡大写真)

図 2 に凍結速度を変えて作成されたハニカムモノリス構造の断面写真を示す。凍結速度は 1.5 cm/h、3.5 cm/h、7.5 cm/h の 3 点を試みた。図より、凍結速度が 1.5 cm/h ではセラ型であるのに対して、3.5 と 7.5 cm/h ではデンドライト型に変化した溶媒

結晶を鑄型として形成された多孔構造体であることがわかる。凍結速度を増加させることで、セラ型よりも更に不安定な結晶成長で観察されるデンドライト型の結晶成長が起ったためであると考えられる。図 3 には平均孔径と凍結速度の関係が示されている。平均孔径は凍結速度の増加に伴い減少していることがわかる。凍結速度が速くなると不安定性の特徴である界面の揺らぎの波長が短くなるためである。

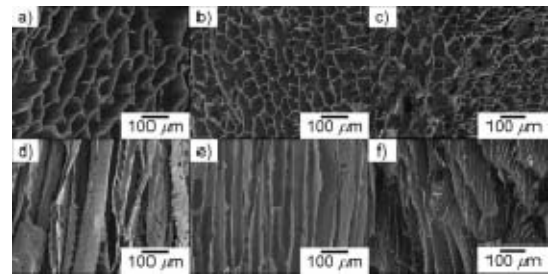


図 2 凍結速度を変えて作成されたハニカム構造体の断面の SEM 写真 (a-c は凍結方向に垂直な断面、d-f は凍結方向に平行な断面、a と d は 1.5 cm/h、b と e は 3.5 cm/h、c と f は 7.5 cm/h)

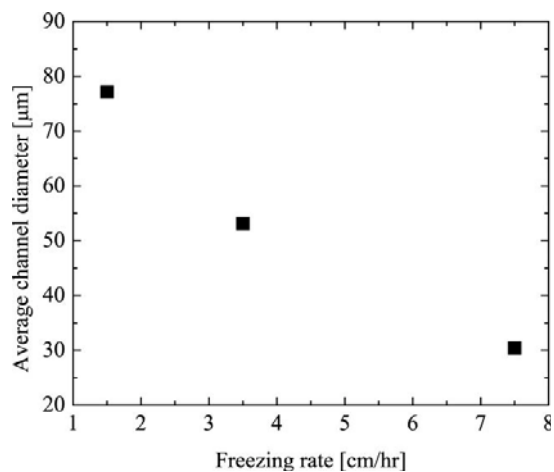


図 3 平均孔径と凍結速度の関係

図 4 に溶液濃度と孔径の関係を示す。溶液濃度が 3 と 5 wt.% では孔表面が平滑であるのに対して、10 wt.% では魚の骨のようなでこぼことしたデンドライト型の結晶に由来する構造が形成されている。また、孔径も溶液濃度が増加するにつれて小さくなるがわかる。

10 wt.% ではデンドライト型の結晶が形成されたり、溶液濃度の増加により孔径が低下した原因は結晶成長の不安定性すなわち過冷却の度合いが関係していると考えられる。

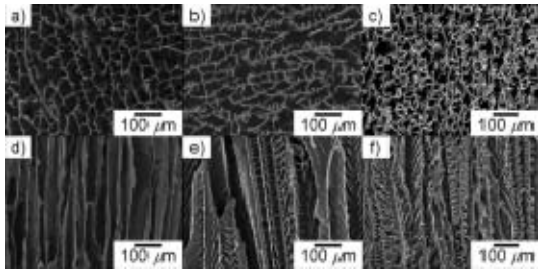


図4 凍結速度 3.5 cm/h のときの溶液濃度と孔径の関係 (a-c は凍結方向に垂直な断面、d-f は凍結方向に平行な断面、a と d は 3 wt.%, b と e は 5 wt.%, c と f は 10 wt.%)

過冷却の度合いは、溶液の凝固点降下の影響を調べることで推測することができる。図5にモノマー溶液濃度と凝固点の関係を示す。モノマー濃度が増加すると凝固点は減少していき、10 wt.%では10.95°Cまで低下している。このような凝固点降下の増加は過冷却度を増大させ結晶界面の不安定性を招きデンドライト型結晶の形成に繋がる。

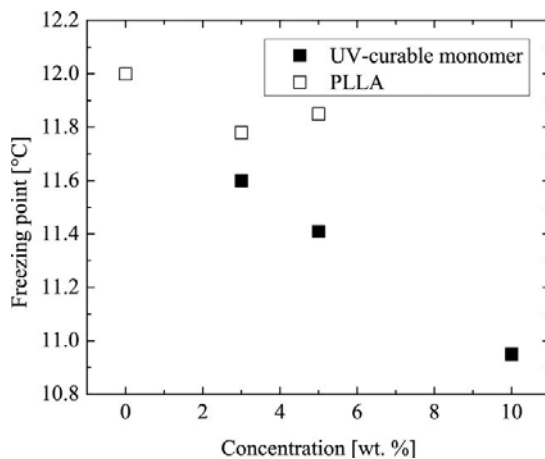


図5 溶液濃度と凝固点の関係 (■はモノマー、□は PLLA)

次に溶質がモノマーの場合と PLLA の場合で比較するために図6に示すように結晶成長における波長  $\lambda$  を定義する。波長は結晶中心をつないだ距離に相当しており、ちょうどハニカムモノリス構造の孔と孔の中心間距離にあたる。

波長  $\lambda$  は次式で決まることが知られている。

$$\lambda = 2\pi \left( \frac{D \cdot \sigma}{V \cdot \Delta T \cdot \Delta s_f} \right)^{1/2} \quad (1)$$

ここで、 $D$  は拡散係数、 $\sigma$  は界面張力、 $V$  は凍結速度、 $\Delta T$  は界面とバルク溶液の温度差、 $\Delta s_f$  は融解エントロピー変化を表す。

そこでモノマーと PLLA の比較を行うために波長と凍結速度の平方根の逆数を図7に示した。溶質濃度は 3 wt.%である。

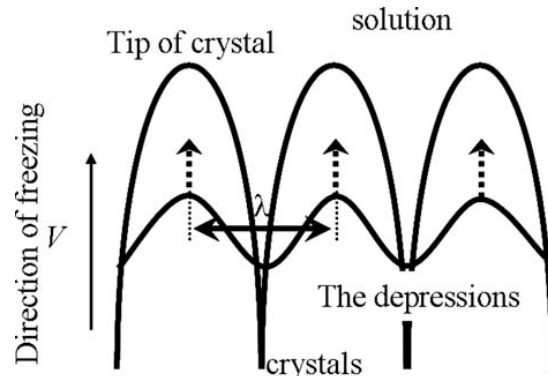


図6 結晶成長とその波長  $\lambda$  の関係

同一の冷却速度で比較するとモノマーは PLLA よりも波長  $\lambda$  が長いことがわかる。すなわちモノマーは PLLA よりも過冷却度が低いことを示している。図5より 3 wt.% の PLLA とモノマーの凝固点降下度はほぼ同程度であるかわずかに PLLA が小さいことがわかる。いずれにしても PLLA の過冷却度は小さく結果として得られる波長  $\lambda$  はモノマーよりも大きくなってはならず図7の実験結果と矛盾しているといえる。

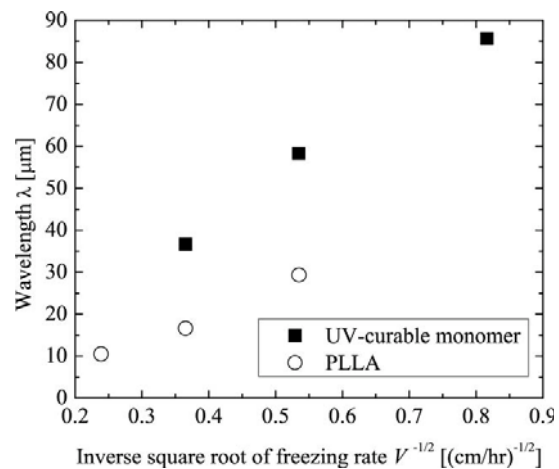


図7 溶質濃度 3 wt.% のときの波長  $\lambda$  と凍結速度の平方根  $V^{1/2}$  の逆数との関係

実は波長  $\lambda$  のモノマーと PLLA の比較では、溶液の濃度が重要である。詳しくは本研究成果をまとめた論文 (Okaji et al, J Apple Polym Sci, 125(4), 2878-2881 (2012)) に述べられている。PLLA はモノマーよりも溶液粘度が高く溶質の拡散はモノマーよりも遅いと考えられる。溶質の拡散が遅い PLLA では式(1)より波長が短くなり、図7の実験結果と一致している。

更に詳しく溶液の粘度と波長  $\lambda$  の関係を調べるために、一方向凍結する前にモノマーを予備硬化させておき、溶質濃度を变化させずに溶液濃度を変えることを考えた。

図 8 にモノマー溶液の粘度と予備硬化時間の関係を示す。モノマー溶液の粘度は、予備硬化時間に比例して増加していることがわかる。硬化時間が増加するとモノマーの重合度が増加し慣性半径が増加するため溶液粘度が増加していると考えられる。慣性半径の増加は重合物の拡散係数の低下と関係している。

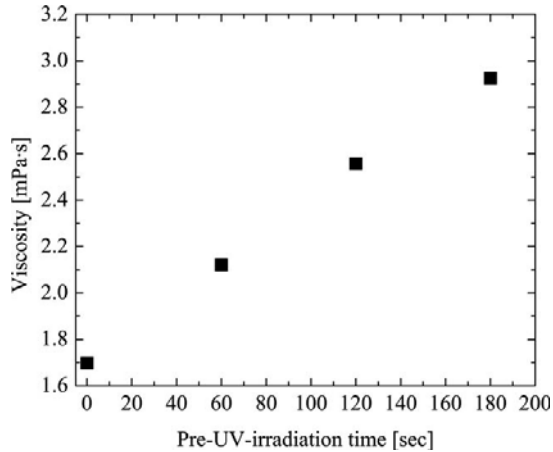


図 8 モノマーの粘度と予備硬化時間の関係 (5 wt.%)

図 9 に予備硬化時間がハニカムモノリス構造に与える影響を示す。孔径は予備硬化時間が増加すると減少していることがわかる。また、d ではデンドライト構造が顕著に現われており予備硬化時間が結晶成長の不安定化をもたらしていることが示唆されている。

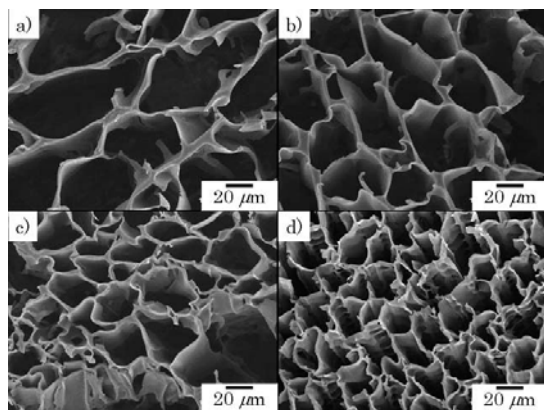


図 9 予備硬化時間がハニカムモノリス構造の凍結方向に垂直な断面に与える影響(a は 0s、b は 60 s、c は 120 s、d は 180 s)

図 10 の平行な断面の SEM 写真では予備硬化時間を増加すると孔径が減少している様子が顕著に見て取れる。

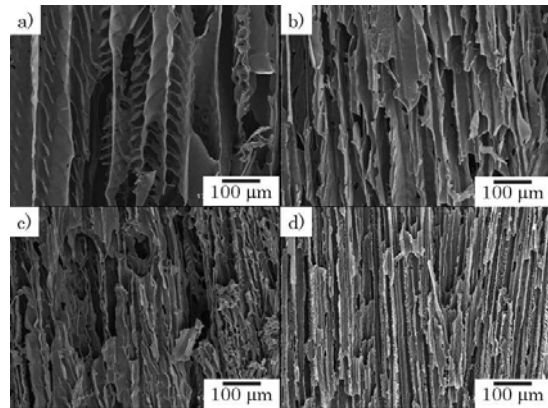


図 10 予備硬化時間がハニカムモノリス構造の凍結方向に平行な断面に与える影響 (a は 0s、b は 60 s、c は 120 s、d は 180 s)

図 11 は孔径と粘度の平方根の逆数の関係を示す。孔径は単調に増加しており粘度の逆数の平方根にほぼ比例していると言える。高分子溶液論によれば粘度の逆数は溶質の拡散係数と比例していると考えられるため、孔径は溶質の拡散係数が増加するほど増加することを示していると言える。

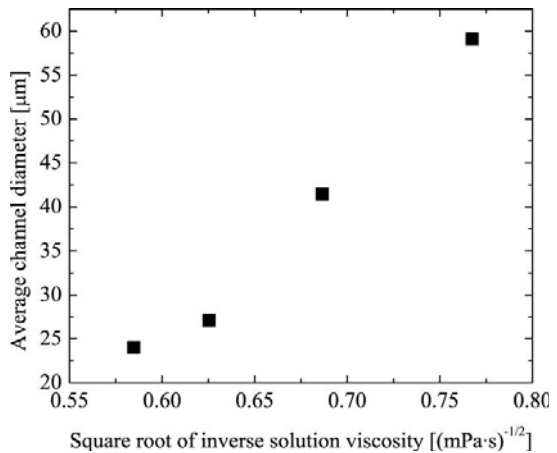


図 11 平均孔径と粘度の逆数の平方根の関係

まとめ

モノマー溶液と PLLA 溶液で作成されたハニカムモノリス構造を比較することで、従来の凝固点降下現象以外に溶液の粘度が構造を決定する因子として重要であることを示した。また、その仮説を証明するためにモノマーの予備硬化を行った溶液を使用

して、意図的に粘度を調節した溶液により孔径が制御できることを示した。

本研究は、紫外線硬化樹脂のモノマーを使用することで従来は研究が困難であった同一溶質濃度における粘度の影響を研究することが可能になり、一方向凍結法における物性と構造の関係に重要な示唆を与える実験研究といえる。

#### 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 1 件)

1. Okaji, Rika, Kentaro Taki, Shinsuke Nagamine, Masahiro Ohshima, Preparation of porous honeycomb monolith from UV-curable monomer/dioxane solution via unidirectional freezing and UV irradiation, Journal of Applied Polymer Science, 125(4), 2874-2881, (2012).

[学会発表] (計 5 件)

1. 岡地理佳, 瀧健太郎, 長嶺信輔, 大嶋正裕, 溶媒 2 成分高分子溶液の一方向凍結過程での相分離挙動と創製される多孔構造, 化学工学会第 77 年会, 工学院大学, M121, 3/15-3/17, (2012).
2. 岡地理佳, 瀧健太郎, 長嶺信輔, 大嶋正裕, 液-液相分離現象と一方向凍結法を利用した多孔構造体の構造制御, 化学工学会第 43 回秋季大会, 名古屋大学, B120, 9/14-9/16, (2011).
3. Okaji, Rika, Kentaro Taki, Shinsuke Nagamine, Masahiro Ohshima, Preparation of Cross-linked Micrometer-scale Porous Honeycomb Monolith from UV Curable Monomer/Dioxane Solution via Unidirectional Freezing and UV Irradiation, 9th Korea-Japan Symposium on Materials & Interfaces, Soul, Korea, November, (2010).
4. 岡地理佳, 瀧健太郎, 長嶺信輔, 大嶋正裕, 重合度が制御された紫外線硬化性樹脂溶液の一方向凍結による多孔構造体の創製, 化学工学会第 42 回秋季大会, 同志社大学, G123, 9/6-9-8, (2010).
5. 岡地理佳, 金鎮雄, 瀧健太郎, 長嶺信輔, 大嶋正裕, UV 硬化性溶液の凍結と硬化による多孔膜の形成と構造制御, 化学工学会第 41 回秋季大会, 広島大学, Q126, 9/16-9/18, (2009).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

瀧 健太郎 (TAKI KENTARO )

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 70402964