

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 14 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550241

研究課題名(和文) 光反応を用いた高分子傾斜構造の構築とプログラム可能な表面を有する高分子材料の設計

研究課題名(英文) Designing Polymers with Spatially Graded Morphology and Programmable Surfaces by Photochemical Reactions by Photochemical Reactions and

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・工学科学研究科・教授

研究者番号：50188827

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円、(間接経費) 1,140,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高分子とモノマーの混合物に紫外光で重合反応を引き起こして、相分離を誘起した。光が試料を通過する際 Lambert-Beer の法則に従うことを利用して、試料の深さ方向に、共連続構造の傾斜を作製した。さらに、コンピュータ支援光照射(CAI)法を用い、(XY)平面内の共連続傾斜構造を作製できた。光吸収剤を系内に添加することにより、XY平面内と、深さ(Z)方向にも傾斜構造、すなわち、二方向の共連続構造の作製を成功した。(XY)平面内の共連続やドロップレット構造の傾斜を有する表面に対す水滴の形状を測定して、高分子表面の自由エネルギーのマッピングについて検討した。

研究成果の概要(英文)：In this study, phase separation of mixtures composed of a polymer and a monomer of the second polymer was induced by photo-polymerization with visible light at 405 nm. By taking advantages of the gradient of the light intensity, the gradient of the co-continuous generated by spinodal decomposition was produced, leading to polymers with unidirectionally gradient co-continuous morphology. On the other hand, by combining with the computer-assisted irradiation method, the in-plane (XY) graded co-continuous morphology was generated and controlled. By doping light inert absorber into the mixture, the graded structures along the Z-(thickness) direction can be generated, leading to bi-axially graded bi-continuous structures. Finally, the surface free energy map of these co-continuous structures was observed contact angle of water.

研究分野：材料化学

科研費の分科・細目：高分子・繊維材料

キーワード：ポリマーブレンド 光重合 相分離 共連続構造 一方向の傾斜構造 二方向の傾斜構造

1. 研究開始当初の背景

我々は光重合相分離の研究を20年間にわたり、取り組んできた。多様な照射条件下で照射すると、生成したモルフォロジーの特性長が光強度に強く依存することがわかった[1]。そのメカニズムでは、光重合によって、混合系が均一相から二相領域に突入するが、光強度を用いると、その過冷却度の変化を制御できることを示唆している。言い換えると光強度の空間分布を変えれば、過冷却度も分布を持たせることになり、相分離の特性長の分布を創り出すことができるので、光強度の空間傾斜で照射して、相分離を誘起すると、モルフォロジーの空間分布や傾斜を創り出すことができる。これらの実験結果について報告する。

2. 研究の目的

本研究の目的は光強度の傾斜で多成分高分子混合系の相分離で形成された共連続(スピノーダル)モルフォロジーの空間傾斜を一方向(Uniaxial)および二方向(Biaxial)の傾斜構造を設計・制御することである。さらに、高分子の2次元空間における表面自由エネルギーマップの作成を試みた。これを実現するために下記の実験を行った。

3. 研究の方法

試料。高分子としてアントラセンをラベルしたポリスチレン(PSAF)と rhodamine B をラベルしたポリ(エチルアクリレート)(PEAR)を試料として用いた。これら的高分子をメチルメタクリレート(MMA)に溶解させ、一相均一溶液を作製した。この溶液を共焦点レーザー顕微鏡下に設定し、上方から405 nmの可視光を照射しながら、レーザー顕微鏡下で *in situ* 観察した。画像解析は高速フーリエ変換(FFT)を用いた。

(1) 均一の光強度で見られる重合誘起相分離の挙動

光強度が弱い場合は浅いクエンチ深さに対応し、混合系が核生成・成長領域に突入した。モルフォロジーがドロップレートになっており、光強度が大きくなればなる程成長し、その光散乱強度の分布が Guinier Plot でよく表すことができた。その解析から得られた PMMA-rich 相の特性長が照射時間と共に指数則 $t^{1.3}$ に従って成長することがわかった。

一方、強い光強度の照射で相分離を引き起こす場合、混合系が深い Quench Depth でスピノーダル領域に突入し、共連続構造が発現し、成長していく。その後、共連続構造が粗大し、特異的なサラミ構造に変わり、この間に重合によって増加した粘度により共連続構造やサラミ構造のままに固定化されることがわかった。ここで、サラミ構造はガラス界面における濡れの効果によってできた Capillary Bridge の断面であることがわかった。この段階で、もし重合によって相分離が

凍結されなければ、濡れがますます進行して、最終的に濡れと相平衡で形成された「三層構造」(Three-Layer Structures) が得られた[2]。

(2) 垂直方向の傾斜構造の設計

モルフォロジーの照射光強度依存性に基づき、Lambert-Beer 則に従って試料中に減衰していく光強度の空間分布を利用して、様々な特性長の傾斜を有するモルフォロジーを設計することができた。このような一軸(Z方向)傾斜構造の一例を図1に示す。

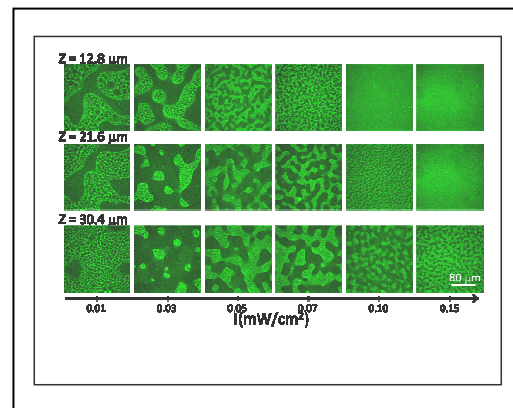


図1. Poly(ethyl acrylate)/poly(methyl methacrylate)の一方向の共連続構造の傾斜構造。Zは試料厚みの方向を表す。

(3) 面内の共連続傾斜構造：

(X,Y)のみの面内共連続構造の傾斜構造を設計するために、我々の独自に開発したコンピュータ支援光照射(Computer-Assisted Irradiation, CAI)法を用いた。Z方向に傾斜ができない程、弱い光であるが、広いXY平面内の強度の傾斜を有する光のパターンを用いて、重合相分離を引き起こした。結果として、図2に示すようなXY平面内の傾斜共連続構造が得られた。

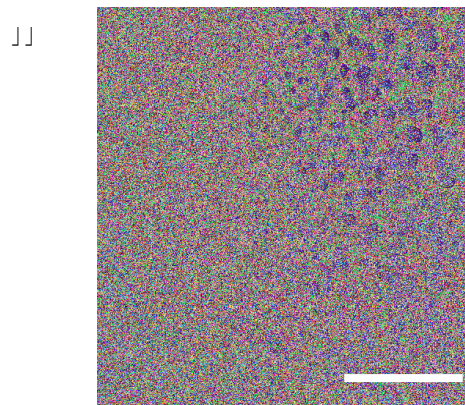


図2. XY平面内の共連続の傾斜構造。試料: PEAR/MMA (11/89)、 $I(\text{upper}) = 3.0 \text{ mW/cm}^2$, $I(\text{lower}) = 0.3 \text{ mW/cm}^2$ 。

(3) 面内の共連続傾斜構造：
二方向の共連続傾斜構造を作製するため、上述した(1)と(2)の手法を組み合わせた。すなわち、CAI法で光強度の(X、Y)パターンを使いながら、Z方向の強度の傾斜も施すことによって実現できる。しかしながら、デジタルプロジェクターの強度が足りず、Z光の吸収体であるPeryleneを高強度で作成し、プロジェクターで試料に照射した。そうすると試料の深さ方向や(XY)平面内にも傾斜構造を構築することができる。一例は図3に示す。ここで、Peryleneを光吸収体が0.08 wt%を添加した。

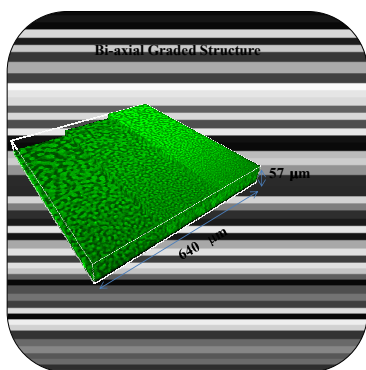


図3. 二方向の共連続構造を有するPEAR/MMA(11/89)混合系。

結論。

光重合を用いて、ポリマーブレンドの相分離を引き起こすと、様々なモルフォロジーが作製できる。強い光強度を照射した場合、一軸の傾斜構造を発現・制御できた。さらに、コンピュータ支援照射(CAI)を用いて、照射すると二方向の傾斜構造が得られた。今後、これらの高分子の構造・物性の相関関係について明らかにする実験を行う予定である。

References

- [1] 例えば、Q. Tran-Cong-Miyata, H. Nakanishi "Phase Separation and Morphology of Polymer Mixtures Driven by Light" in "Polymers, Liquids and Colloids in Electric Fields", Y. Tsori and U. Steiner Eds., World Scientific, London, Chapter 6 pp.171-195.(2009).
[2] N. Kimura, K. Kawazoe, H. Nakanishi, T. Norisuye, Q. Tran-Cong-Miyata *Soft Matter* **9**, 8428 (2013).

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7件、すべて査読あり)。

- 1) T. Ozaki, T. Koto, T. V. Nguyen, H. Nakanishi, T. Norisuye, Q. Tran-Cong-Miyata
"The Roles of the Trommsdorff-Norrish Effect in Phase Separation of Binary Polymer Mixtures Induced by Photopolymerization"
Polymer **55**, 1809-1816 (2014).
- 2) H. Nakanishi, T. Norisuye, Q. Tran-Cong-Miyata
"Formation of Hierarchically Structured Polymer Films via Multiple Phase Separation Mediated by Intermittent Irradiation"
J. Phys. Chem. Letts. **4**, 3878 – 3982 (2013).
- 3) 宮田 貴章
「光重合を用いた相互侵入高分子網目のモルフォロジー制御と共焦点レーザー顕微鏡による計測」
ネットワークポリマー、**5**、289～295 (2013)
- 4) D.T. Van-Pham, Q. Tran-Cong-Miyata
"Phase separation kinetics and morphology induced by photopolymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) in poly(ethyl acrylate)/HEMA mixtures"
Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. **4**, 015003 (2013), (7pp).
- 5) K. Kimura, K. Kawazoe, H. Nakanishi, T. Norisuye, Q. Tran-Cong-Miyata
"Influences of Wetting and Shrinkage on the Phase Separation Process of Polymer Mixtures Induced by Photopolymerization"
Soft Matter **9**, 8428-8437 (2013).

6) K.-M. Nie, C.-M. Jing, H. Nakanishi, T. Norisuye, Q. Tran-Cong-Miyata

“Photoreaction-induced Phase Separation and Morphology Control in Ternary IPNs Blends Involving 3D Spherical Dendrimer”

Soft Matter 7, 10556-10560 (2011)

SS

7) K. Kinohira, D.-T. Van-Pham, A. Hirose, T. Norisuye, Q. Tran-Cong-Miyata

“Phase Separation of Polymer Mixtures Driven by Photochemical Reactions: Complexity and Fascination”

Current Opinion in Solid State and Materials Science 15, 254-261 (2011).

[学会発表] (計 4 件)

国外 (4 件)

1) Q. Tran-Cong-Miyata

“Co-continuous Morphologies of Polymer Blends Driven by Light Irradiation: Emergence, Control and Practical Applications”

The 6th International Workshop on Advanced Materials Science (IWAMSN-2012), Ha-Long Bay, Viet-Nam (October, 2012). (招待講演)

2) C. Hayashi, T. Norisuye, Q. Tran-Cong-Miyata

“Directinal Phase Separation Driven by Photopolymerization Using Visible Light Intensity with Controllable Spatial Gradient” (Poster).

Gordon Research Conference on Oscillation and Dynamic Instabilities in Chemical Systems, Colby College, Maine, USA (July, 2012).

3) Q. Tran-Cong-Miyata

“Reaction-Diffusion Phenomena Driven by Photopolymerization in Ternary Polymer Mixtures”

Gordon Research Conference on Oscillation and Dynamic Instabilities

in Chemical Systems, Colby College, Maine, USA (July, 2012). (招待講演)

4) Q. Tran-Cong-Miyata

“Phase Separation Driven by Photo-Polymerization in Ternary Polymer Mixtures”

International Symposium on Polymer Physics (PP’2012), Chengdu, China. (June 2012). (招待講演)

国内 (9 件)

1) 「光で設計した共連続構造の傾斜を有するポリマーブレンドに関する研究」

宮田 貴章 (オーラル)

ソフトマター研究会、首都大学東京、2013 年 12 月 14 日 (オーラル)。

2) 嶋田 圭佑、中西 英行、則末智久、宮田 貴章

「光反応を用いたポリマーブレンドの傾斜モルフォロジーの制御に関する研究」

第 60 回高分子研究発表会 (神戸) 2013 年 7 月 12 日 (オーラル)

3) 林 千恵 則末智久 宮田貴章

「反応誘起相分離を用いた poly(ethyl acrylate)/poly(methyl methacrylate) ブレンドの傾斜構造とその表面物性に関する研究」

第 62 回高分子年次大会、京都、2013 年 5 月 30 日 (オーラル)。

4) 「Generation and Control of Spatial Graded Morphologies of Polymer Mixtures Using Light Intensity Distribution」 (ポスター)

Chie Hayashi, Hideyuki Nakanishi,

Tomohisa Norisuye, Qui

Tran-Cong-Miyata

Joint Symposium of 5th International Symposium on Polymer Materials

Science and 8th Osaka University
Macromolecular Symposium,
Toyonaka, Osaka, 10 November, 2012.

5) 「光強度の空間分布で設計した高分子の
傾斜機能材料とその表面特性」(オーラル)。

○林千恵、尾崎利樹、則末智久、宮田貴章。
第 61 回高分子討論会、2012 年 9 月 20 日、
名古屋。

6) 「高分子混合系における光反応誘起相
分離の動力学と相構造形成に関する研究」
(オーラル)

厚東達哉 尾崎利樹 則末智久 宮田貴章
第 58 回高分子研究発表会 (神戸)、2012
年 7 月 13 日。

7) 宮田 貴章・廣瀬 厚子・谷 亜由美・川
添 圭・則末 智久

「光反応に駆動された相分離に見られる
多様なモルフォロジーの一般的な形成機構
について」

第 60 回高分子討論会、岡山大学、2011 年 9
月 28 日。

8) 林千恵・則末智久・宮田貴章

「ストライプ状の変調光を用いた PS/PMMA
混合系のモルフォロジー制御」

第 57 回高分子研究発表会 (神戸)、2011
年 7 月 15 日。

9) 林 千恵 則末智久 宮田貴章

「光反応誘起相分離を用いた共連続傾斜構
造の創製と制御：吸光性分子の効果」(ポ
スター)

第 61 回高分子学会年次大会、横浜、2011
年 5 月 31 日。

権利者：該当ナシ

種類：

番号：

出願年月日：

国内外の別：

○取得状況 (計 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮田 貴章 (Qui TRAN-CONG-MIYATA)

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

該当ナシ

研究者番号：

(3) 連携研究者

該当ナシ ()

研究者番号：