

多成分高分子混合系における反応誘起相分離現象の研究を振り返って

宮田 貴章

(Qui TRAN-CONG-MIYATA)

応用化学系・高分子機能工学

(2018年3月24日原稿受理 2018年7月25日採用決定)

1. 研究の経緯

本文は(1986年～2018年)の間に本学で展開していた表題の研究について回顧しながら得られた研究成果を紹介するものである。

学位を修得してから、国籍がなかったため、様々な法的な問題を乗り越えて、1984年2月末に京都を出発し、博士研究員としてアメリカ合衆国商務省国立標準局 (US Department of Commerce, National Bureau of Standards (NBS)) 高分子部門 (Polymers Division) へ向かった。この部門は古い歴史があり、1903年に Rubbers Division として発展してきた。時代に応じて絶えず、改組・改名されてきたが、標準高分子の分子論的特性解析 (Molecular Characterization) を厳密に行うことが主な目的であった。そのため、あらゆる測定法 (研究所内にあるシンクロトン放射光と、原子炉からの中性子を利用した小角中性子散乱施設を含む) を駆使して、高分子構造を分子レベルで明らかにすることを目的とした。1980年のはじめに高分子混合材料が盛んに研究されていた。研究所に到着すると、私が高分子部門のポリマーブレンドグループ (グループリーダーが Isaac C. Sanchez 博士、現在、テキサス大学、Austin 校、化学工学科教授) のメンバーのひとりであった Charles C. Han 博士 (現在、中国、Shenzhen 大学、Institute for Advanced Studies, 所長) と研究することになりました。当時、高分子物性の研究がフランスの Pierre-Gilles de Gennes (Collège de France, Paris) を中心に新しい研究が次から次へ展開され、高分子物理の研究については、世界をリードしていた [1]。ポリマーブレンド (高分子混合物) は合金と類似して、その物性は相分離で形成された様々なモルフォロジー (相分離構造) によって支配されることが知られているため、その相分離過程を明らかにする必要があった。以前に相分離現象で知られた核生成・成長過程とは独立に、1950年代の後半から共連続の相構造、(co-continuous structures) が X線散乱で観測されたが、その真相ははっきりとわからなかった。当時 General Electric 社、Research Laboratory, Schenectady, New York の John W. Cahn と J.E. Hilliard が二成分合

金の相図の内部に新しい不安定領域（スピノーダル領域）の存在を計算機シミュレーションで明らかにした[2]。1970年代に入ると、それまでに超電導、液晶の相転移などの理論的研究を行っていた de Gennes（フランス）が臨界現象との類似性の観点から高分子の研究に参入し、高分子物理に新しい風を吹かせ、革新的な研究の方向性を導入した[3]。相分離ダイナミクスが自由エネルギーで駆動された”up-hill diffusion”で特徴づけられる。この自由エネルギーが混合系によって異なり、等方系では古くから二つの極小(Double Minimum)を有する関数系（Laudau型）の自由エネルギーが用いられ、多くの相転移ダイナミクスを説明できたが、高分子混合系には適用できなかった。そこで、de Gennes が1940年代に Flory[4] と Huggins[5] によって提唱された格子モデルを用い、高分子混合物の自由エネルギーに適用して、二成分高分子混合物の Gibbs 自由エネルギーを定式化した。さらに、この自由エネルギーを使って、拡散方程式を導き、その線形領域（相分離の初期）において解析解を求めた。その結果、二成分系ポリマーブレンドの相分離動力学を初めて理論的に明らかにした[6]（計算の修正については Pincus [7] を参考されたい）。1984年のはじめに京都から NBS Polymers Division, Polymer Blends グループに到着すると、Charles C. Han 博士が新しく発表された de Gennes のこの線形理論を実験的に検証するように言われた。この目的のために、Lower Critical Solution Temperature（下限臨界共溶温度、LCST）を有する Polystyrene (PS) と Poly(vinyl methyl ether) (PVME) のブレンドの静的特性を NBS 構内にある原子炉で中性子小角散乱 (SANS) の実験を行い、de Gennes の平均場理論により χ パラメータや相関長などの量を算出し、PS/PVME の溶解性の温度依存性も測定した。これらの結果から、PS/PVME ブレンドの臨界挙動が平均場理論の予測に一致するかどうか、またその動的振る舞いが de Gennes の理論の予測に合致するかどうかを検証する計画であった。

2. 強制レーリー散乱 (Forced Rayleigh Scattering, FRS)による拡散測定

NBS の研究所では、1980年の初めにフランスが開発した新しい測定法、強制レーリー散乱 (Forced Rayleigh Scattering, FRS)[8]を用いて、ポリマーブレンド中における特定成分の高分子鎖の自己拡散(self-diffusion) 係数を直接に測定する計画であった。この方法は以前、低分子液晶中の熱拡散の異方性を測定するためにドイツによって開発された[9(a), 9(b)]が、その後フランスとアメリカにおいてフォトクロミック反応に伴って生成した屈折率の空間分布の緩和を利用して、物質の拡散測定に適用された[10-12]。当時、de Gennes の提唱した Reptation Model（蛇行運動のモデル） [13]を検証するために、各国の高分子や物

性物理学などに取り組んでいたたくさんの研究者が集まり、互いに競いながら Reptation モデルをいち早く実験的に検証したかった。高分子溶融体中における分子鎖の拡散やその粘度の分子量依存性が長い間、高分子物性に残った未解決の問題の一つであったことがその理由である。そのため、世界で Reptation Model の成否はこの時期における高分子のホットな研究話題であった。この時に開催されたアメリカ物理学会や高分子関係のゴードン研究集会 (Gordon Research Conferences) には必ず、高分子鎖の拡散測定や Reptation モデルの成否に関する議論が頻繁に展開され、私は、幸運にもこういう高分子物理の世界の最先端で研究する機会を得ることができた。因みに強制 Rayleigh 散乱の姉妹版である顕微鏡下で行う Fluorescence-Recovery After Photobleaching (FRAP) 法[14]もこのとき何人かの高分子研究者に利用され、高分子鎖の自己拡散測定に用いられた[15]。強制 Rayleigh 散乱法と比べて、FRAP 法がより簡単に行われる (測定系の幾何学的な厳しい制限などを受けない) ため、生物物理の分野では拡散測定に広く利用されている[16]。FRS 法では、光照射下で、屈折率の空間変調の形成のみならず、バルク状の高分子中の遅い拡散を測定できるために、非可逆なフォトクロミック反応の使用が要求される。そのため、広く知られている Azobenzene や Spiropyran などの通常のフォトクロミック分子[17]は長時間、安定でないため、高分子鎖が屈折率格子の間隔の半分もまだ拡散していないうちに、フォトクロミック分子が安定な状態に戻ってしまうという測定上の大きな問題があった。様々なフォトクロミック分子を探しては FRS の装置にかけて実験していた。一年近く色々なフォトクロミック反応を探っていた後、最終的に Anthracene の光二量化反応にたどり着いた。すなわち、FRS 法に適用できるフォトクロミック反応 $A \rightleftharpoons B$ は次の諸条件を満足する必要がある。

- ① One-Step 反応 $A \rightleftharpoons B$ である必要がある。もし光反応が Multi-step になれば、それぞれのステップでできた生成物が散乱強度に複雑に影響を及ぼし、従来の簡単な反応拡散方程式 (Reaction-Diffusion Equation) の解を正確に得られず、実験結果の解析が困難になる。
- ② 反応の中間体 (多くの場合ではラジカル) がまわりの物質を攻撃しない。
- ③ 反応物質 A と生成物 B の吸収が重ならない領域があり、励起光を簡易に選択できる。
- ④ 生成物質 B の寿命が無限に長い (B が安定で、自発的に A に戻らない)。

十分に調べた結果、この4つの条件を同時に満たすフォトクロミック反応が Anthracene の光二量化であることにたどり着いた[12]。光反応を利用して、高分子の屈折

率を可逆的に変化させる実験は光記録材料と密接に関連し、1980年代に Bell Telephone Laboratories Inc.の W. J. Tomlinson および E.A. Chandross は Anthracene などの芳香族環の二量化に伴う屈折率変化について詳細に研究し、その応用である光記録材料を提唱した [18]。この Anthracene の光二量化反応を強制 Rayleigh 散乱に適用するために、2つの Anthracene 環をエーテル結合 C-O-C でリンクした *bis* - (9-anthrylmethyl) ether (BEMA) の誘導体を合成した。このフォトクロミック分子を高分子鎖にラベルし、高分子溶液の FRS 実験を行ってみたところ、指数関数で表せる強い回折光の減衰曲線が得られ、その解析から得た高分子鎖の自己拡散係数が同一の試料の動的散乱で得られた結果と一致した。これらの結果から、Anthracene の分子内光二量化反応を利用すると FRS 法による高分子の拡散測定が可能であると結論できた [12, 19]。Anthracene 誘導体に 365 nm 紫外光の照射で二量化反応を誘起し、屈折率を減少させることができ、また 297nm の紫外光照射で元に戻せることに注目して、BEMA をラベルした高分子がこの二波長の光照射で可逆な屈折率の変化をもたらせる記録材料になることを考慮して、アメリカ特許を出願した [20]。さらにと後にこの反応の可逆性を利用して、二成分ポリマーブレンドの相分離を可逆的に制御することにより、ポリマーブレンドにおける "Hexagonal Phase" を構築することができた [21]。

しかしながら、これらのフォトクロミック高分子がバルク状高分子中や θ 溶媒中においては、異常な回折光強度を示し、FRS 実験で観測した散乱強度の時間変化が指数関数に従わず、極大や極小値を有する異常な散乱の振る舞いを示す。これらの結果がフォトクロミック分子をラベルした高分子の臨界挙動が化学反応によって変化し、その溶解性が悪化することを意味している。通常、高分子が従来の θ 温度より低い温度で相分離するため、光照射することによって、 θ 温度が増加し、照射中に試料内部において濃度ゆらぎが発生、成長し、最終的に相境界が実験温度に達し、相分離が起こる。この反応により誘起された相分離は、回折光の減衰過程が反応拡散理論で予測された指数関数にはならず、極大・極小を示したりする。回折光のこの異常性がレーザービームの書き込み領域 ($\sim 1 \text{ mm}^2$) 内にのみ起こっており、試料の残りの部分 (レーザー光の当たらない領域) には何の変化も与えないので、長い間、FRS の実験屋の目から逃れていた。この化学反応によって誘起された相分離現象こそが後に本学で展開した反応誘起相分離現象の研究の着想に導いた [22]。一方、バルク状のホモポリマー (一成分系) 中におけるアントラセンのフォトクロミック分子を利用した FRS 法の結果でも散乱強度は度々振動する現象が見られた。この回折光の異常性が反応誘起相分離ではなく、むしろフォトクロミック反応による分子サ

イズの変化に起因する二重屈折率の回折格子からの光干渉（反応前後のフォトクロミック分子の体積変化によって誘起される高分子の拡散係数の差）であると、Johnson Jr.らが Kogelnik の電磁波 Coupled Theory[23] に基づいて説明した[24]。実際、反応によって誘起された体積の変化を抑制できる「かご (Cage) 型」のフォトクロミック分子 Cyclophane を用いて、ホモポリマーの FRS 実験を行うと異常回折光の減衰が見られず、散乱光の時間変化が正常な指数関数に従って時間と共に減衰していく結果が得られた [25]。

ここでまとめると FRS 法に見られた異常散乱の実験結果はバルク状のホモポリマーの場合と、溶液の場合に観測されたが、バルク状のホモポリマーの場合では、フォトクロミック反応 $A \rightleftharpoons B$ に、A と B は体積変化により、その拡散係数が異なる。そのため、光照射下で試料内部に2つの屈折率の干渉縞が形成される。それぞれ異なった速度で移動するので、散乱光の干渉を引き起こす。また、A と B の干渉縞の移動するタイミングにより、回折光強度の減衰曲線に極大および極小が現れる。この干渉現象は A, B の拡散係数の差によって決定される。一方、光反応が起こっても体積があまり変化しないような「かご型」のフォトクロミック分子 Anthracenophane を用いると、poly(vinyl methyl ether), poly(vinyl acetate) および polystyrene をマトリックスとして用いた場合、得られた回折光の減衰曲線がすべて指数関数になっており、回折光の挙動が正常になっていることが見られた。さらに、得られた拡散係数から Williams-Landel-Ferry (WLF)の経験式がこの3つの高分子マトリックスに見事に適用できることも明らかになった[25]。稀に光照射下で系内にラジカルが発生する場合、フォトクロミック分子と周辺の物質と化学反応を引き起こす場合（含ハロゲン溶媒、例えば四塩化炭素など）、回折光の減衰過程の異常性（非指数関数的）も観測された [12, 19]。特記するのはこの溶解性の変化が、レーザー光を照射する領域内（ $\sim 1 \text{ mm}^2$ 程度）でしか起こらず、空間的にかなり限定された現象である。高分子の FRS 法による拡散測定で度々観測された後（反応に誘起される溶解性の低下）が新たな研究を示唆した。この状況の中に本稿で述べているポリマーブレンドの「光反応誘起相分離」の研究の着想に至り、1986年から本学で展開されることになった。

3. 光反応誘起相分離とその制御に関する研究

相分離は臨界現象の一つであり、その挙動は混合系の温度 T 、圧力 P と体積 V （あるいは組成 Φ ）で決定される。多くの場合、温度を制御パラメータとして用いられ、相分離過程の誘発・停止に利用できるが、熱を用いると、実験温度は相分離温度（相境界）に制

限される場合が多いので、制御パラメータとして用いるのはあまり有効ではないと考えられる[26]。架橋反応を誘起する光の強度をコントロールパラメータとして用いると、実験がこの制限を受けないため、相分離過程の途中で構造を有効に停止・制御できる[27]。まず、高分子混合系の相分離を一様な光照射の条件下で誘起した実験結果について述べる。次に光加工や光プロセッシングを念頭において、非一様な光照射条件下で行った実験について紹介する。また、モルフォロジー制御の結果について検証するためには、ミクロン以上の領域では、共焦点レーザ顕微鏡下で光照射しながら相分離過程の時間変化を追跡・解析した。さらに、ミクロン領域以下のモルフォロジーについては、紫外光照射しながら、可視光散乱測定装置で形成した相分離構造を *in situ* 観測した。

3.1. 空間的に一様な光強度の照射下における重合誘起相分離現象

a) 光重合の特徴と重合誘起相分離の制御[28, 29] :

熱で開始する重合反応と同様に、適宜な光開始剤の存在下で紫外/可視光を照射すると、重合反応が開始され、進行する。バルク状モノマーの場合、重合が進行している途中で Trommsdorff-Norrish (T-N) 効果[30]が現れ、重合反応が爆発的に進む。この時点において生成した高分子の分子量もその収率も急激に増加するのみならず、試料のガラス化も急速に起こる。365 nm の紫外光照射下における MMA (methyl methacrylate)モノマーの重合過程に伴って生成した PMMA の分子量の時間発展を GPC で追跡した。最初、重合系内に生成した高分子の分子量が一定であったが、重合の途中に (T-N) の効果の現れる時点に対応して、系内に 10 倍くらいの高い分子量の成分が突然出現し、さらにその収率も急激に大きくなるのが観測された。相分離の成長過程もこれに応じて、定常状態 (固定化) に達する。三成分系 (モノマー/ポリマー 1 /ポリマー 2) にも同様な挙動が見られている [31]。これらの結果が重合過程に発現する (T-N) の効果を利用すると、モルフォロジー制御ができることを示唆している。すなわち、相分離過程の最中に形成された様々なモルフォロジーを (T-N) の効果が現れる特性時間 (τ) の調節で停止・制御できる [29]。また、この特性時間 (τ) が光強度や高分子の混合組成で変化させることができるので、これらがモルフォロジー制御の有効な手段になる。さらに、高分子のガラス転移温度 T_g が実験温度より低い場合、特性時間 (τ) が相分離過程の停止に有効に働かないこともわかった。

b) 重合に伴う収縮挙動[32] :

高分子のガラス転移温度 T_g 以下で液体モノマーを重合すると試料が次第に固体に変わ

ってゆき、最後に試料全体がガラス化する。この液体→固体転移に伴って、体積の収縮が起こる。典型的な例は歯科材料の光重合過程に伴う固化による収縮の問題であり、抗収縮剤の添加などの手法が考案されている[33]。重合が開始すると同時に試料の厚みも次第に減少し、収縮が進行してから、次第に定常状態に達する。ここで述べている実験では、混合系におけるゲスト（非重合性の）高分子の分率が低い（10 wt% 以下）ため、ゲスト高分子の濃度が重合の動力学に及ぼす影響は顕著ではないこともわかった。さらに、ホスト高分子（重合成分）の T_g が実験温度よりかなり低い場合、Trommsdorff-Norrish 効果が現れず、重合による収縮も顕著でないこともわかった[34]。一方、バルク（フィルム）状では、反応による収縮が重合溶液の場合と比べて、微小なので、顕微鏡下では計測できず、Mach-Zehnder 干渉計 (MZI) [35]を用いなければならない。当研究室でバルク状のホモポリマーやポリマーブレンドの光架橋に引き起こされた変形（収縮）過程を MZI で観測した一連の実験は最近、まとめられている[36]。

c) 光重合に誘起された核生成・成長とスピノーダ分解過程：

二成分混合系の光重合誘起相分離では、一般に強い光強度の照射が試料に深い quench depth をもたらし、混合系がスピノーダル領域に突入する。一方、弱い光を用いた場合、混合系は浅い quench depth に従って、核生成・成長の機構に従って相分離する。それぞれの場合に対して、共焦点レーザー顕微鏡および光散乱測定装置を用いて *in situ* 検証することができた[37]。光散乱の Guinier プロットから求めた慣性半径 R_g が反応時間との間に $R_g \sim t^\alpha$ (t は光重合時間) の関係にあり、非反応系で報告された $\alpha \sim 0.5$ [38] より大きいことがわかった。一方、強い光強度の照射で誘起したスピノーダル分解過程では、発現した共連続構造の周期も $\xi \sim t^\beta$ の関係に従い、非反応系の Lifshitz-Slyozov-Wagner の 1/3 乗則 [39] より大きいことが見られた。重合反応が起こっている混合系では、反応の最中に新たな高分子が生成するだけでなく、比重の増加、さらに体積の収縮などが起こりながら相分離するので、非保存系の相分離の一例である[40]。

d) 三成分系における光重合誘起相分離[31, 41]

二成分系（モノマー/ポリマー1）と比べて、三成分（モノマー/ポリマー1/ポリマー2）系の重合相分離はかなり複雑で、成分間の表面張力やガラス転移温度の相違、さらに成分間の熱力学的相互作用やぬれ(wetting)などの効果が互いにカップリングするため、多様なモルフォロジーが発現する。現在のところ、光重合で誘起した相分離では、三成分系の特徴で

ある三相共連続構造、コアシェル構造以外に部分的濡れ (partially wetting) 構造、サラミ構造、二相共連続構造などが得られている。光照射強度 vs. 組成から作成した Morphology Map[31]より、相構造の発現はある程度、予想できるが、初期組成のわずかな変化で、大きなモルフォロジー転移を引き起こすことが三成分系の特徴であると思われる。重合誘起相分離で形成した様々なモルフォロジーが非相溶のブレンドと異なり、異なる相間の界面が sharp ではなく、ぼんやりとした相境界 (diffuse boundary) を有するため、界面科学の平衡論に基づいた理論的予測 [42] がほとんどの場合、成立しないことを特記しておく。これにより三成分高分子混合系の重合誘起相分離で生成されたモルフォロジーが非常に多彩になる。特にガラス転移温度が実験温度より低い高分子成分を含む場合、モルフォロジーの多様性が観測されている[43]。

3.2. 非一様な条件下における重合誘起相分離現象：

a) 傾斜モルフォロジーを有するポリマーブレンドの設計とその構造解析

現実の加工条件下で起こる相分離を理解・制御するために、混合系に quench depth の分布や傾斜を光照射で設計し、相分離を誘起することにより、形成したモルフォロジーの傾斜の作製・制御を試みた。ここで、quench depth の傾斜を実現するため、温度の勾配[44]や光強度の傾斜[45]を試みた。このタイプの実験は1960年代に合金の加工過程において一方向の固化現象 (directional solidification, Mullins-Sekerka 不安定性) として知られ、合金の分野で精力的に行われていた[46]。温度勾配を利用した実験では、高温側で長時間にわたり有機材料を保持すると、熱分解などが起こるため、温度勾配の代わりに光強度の勾配 (最初に透過率の傾斜を有する光学フィルターの利用) を用いてポリマーブレンドの空間的に非一様な条件下で相分離を誘起した。さらに、位相差光学顕微鏡の代わりに、傾斜構造の時間変化を共焦点レーザー顕微鏡で *in situ* 追跡をした[47]。また、一方向の傾斜構造のみならず、当研究室で開発された Computer-Assisted Irradiation (CAI) 法[48]で二方向や任意方向の傾斜共連続モルフォロジーを有するポリマーブレンドの構築も行った[49]。光反応誘起相分離の特徴を利用して、照射光が弱い場合、混合系を核生成・成長領域に突入させ、様々なドロップレット (海島構造) モルフォロジーの傾斜を設計し、また強い光強度を用いた場合、光の進行方向に沿って、共連続構造の傾斜も設計できた。これらの結果を利用して、光重合誘起相分離と上記した (CAI) 法と組み合わせて、様々なドロップレットと共連続の傾斜構造を有する高分子を設計することができた[49]。これらの相構造の形成過程に関する情報が今まで用いられていた化学工学の分野における "non-solvent induced phase separation" 法[50]

と対比して、今後、高分子の分離膜の設計に役立つと考えられる。

b) 時間変調光を用いた照射 (temporal modulation) 法による相分離の誘起・制御 [51, 52]:

局所的な観点から見れば、バルク状高分子は自由体積の分布やその異方性 (配向系の場合) [53] などによって動的に非一様になっているため、化学反応を導入すると、特に拡散律速反応の場合、反応が不均一的に進行する。架橋反応などの場合、この不均一性がさらに増大する。これらによって反応系の局所ひずみが生成し、重合反応と共にこの不均一性が増加することが架橋反応動力学を解析する際、用いられている Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) 経験式[54]の β 指数が1より小さくなっていく結果から判断できる。さらに、重合反応の Trommsdorff-Norrish 効果がこの不均一性を助長する。相分離に対するこの不均一性の影響を解消する目的で、反応している混合系に緩和できる時間を設け、光照射過程に ON/OFF の変調光を反応場に導入した。結果として、ON/OFF の変調時間を導入する場合、連続照射の場合と比べて共連続構造の周期分布がより狭いことが観測されている[51]。成長していく相構造が重合反応によって停止されない (高分子の T_g が実験温度より低いなど) 場合、変調光を用いると逆に構造の周期分布が広がることもわかった[52]。これは溶液のようなモビリティの高い反応場の場合であり、重合反応で混合系の T_g が実験温度に達していないことに起因している。

c) 空間変調 (spatial modulation) 光の照射による相分離の誘起 [28]

この一連の実験では、CAI 装置を用い、光のパターンを予めコンピュータ上で設計し、digital projector を通してから顕微鏡下に設置してある試料に入射して、相分離を引き起こす。ミクロン間隔の光パターンをバルク状の混合物に照射する場合、反応と比べて、高分子の拡散がずっと遅いため、光のパターンと相分離構造のパターンがほぼ相似する [28]。しかし、溶液試料 (モノマー/ポリマーの混合溶液) の場合では、両者のパターンが相似しないことはしばしば観測される。両者のこの不一致はミクロン域の重合反応に引き起こされる局所の浸透圧 (未反応のモノマーが光強度の弱い領域から強度の強い領域へ移動することによって生じた局所浸透圧) によって発生した流れに由来する[55]。FT-IR でモノマーの消費量の場所依存性の追跡や蛍光性モノマーを用いてイメージングすると、この局所の流れを共焦点レーザ顕微鏡下で確認することができた[56]。この光重合誘起浸透圧によって、反応系内に発生するミクロの流れに引き起こされた濃度分布により構造の傾斜が逆転したり、照射光のパターンと相分離構造のパターンのずれや不相似などの現象が発現したりする。また、少量の光架橋剤の添加で、これらの問題が解消されることもわかった[55]。最近、CAI

法を用い、種々の周期を有する光のパターンを試料に照射して、ミクロン域の共連続構造を重合誘起相分離で作製した。ポリエチルアクリレート(PEA)/メチルメタクリレート(MMA)モノマーの混合溶液において、一定の間隔で光のストライプパターンを照射した場合、形成した共連続構造のストライプパターンが照射光のパターンと相似になったのは光パターンの間隔が 180 ミクロン以上の場合のみである。すなわち、間隔が短い場合、照射光の強弱により最初に形成された過冷却度(quench depth) の周期パターンが高分子やモノマーの拡散によって平均化され、次第に均一なモルフォロジーが得られた[56]。

4. 重合誘起相分離現象の材料科学への応用[57]

上述したように光重合を多成分高分子混合系の相分離と組み合わせると、様々なミクロン域の共連続構造を設計・制御することができた。これらのモルフォロジーを有する高分子を有効利用するために、重合相分離で形成された種々の二相共連続(二成分混合系)と、三相共連続モルフォロジー(三成分系)中の特定の成分に選択的に多層カーボンナノチューブ(MWCNTs)を選択的に分散させた。結果として、得られた高分子は絶縁体から導電体に変わり、また高分子の導電性が分散させたMWCNTsの量によって制御できることがわかった。さらに、上述したCAI法を用い、高分子膜中に様々なカーボンナノチューブの回路を作製できた。特記するのは、ストライプ状の光パターンをCAI法で作って、試料に照射した場合、光強度に応じて、共連続構造と島海構造が交互にできた場合、カーボンナノチューブの連続構造がストライプの方向のみに沿って、光照射で選択的に分散できるため、高分子の導電性体が等方性 → 異方性の転移を引き起こすことができた[58]。

このようにしてCAI法を利用すると、光重合で高分子膜中にMWCNTsを任意の幾何学的パターンの連続相分離構造に選択的に分散することができ、高分子マトリックス中にMWCNTsを迅速に多量かつ広領域にわたり(top-down)的に「配線」できる可能性が開かれることを示唆している。もちろん、組成、力学的特性、高分子の耐久性などの問題はあがあるが、光誘起相分離を可逆的に操作することができれば、整流特性を有する高分子マトリックスも設計できると確信する。

結語

材料の発現できる機能はその構造の特異性によって決定される。すなわち、特異的な機能を有する高分子材料を得るためには、特異的な構造(一次構造、凝集構造)を付与する必要があることは言うまでもない。多成分系の凝集構造の設計については今まで述べたように、

光誘起相分離現象を利用すると、高分子フィルムや薄膜に任意の幾何学的なパターンを *in situ* かつ迅速に多量構築することができる。さらに、カーボンナノチューブやナノファイバーなどを CAI 法により高分子膜の任意の場所に分散・制御することができれば、高分子材料の応用が新しい方向へ展開できると確信する。

謝辞

ここで述べた研究は過去の 32 年間(1986 年～2018 年)にわたり文部科学省研究助成金(奨励研究、一般研究 C、基盤研究 C、基盤研究 B、特定領域研究、萌芽研究、挑戦的萌芽研究および国際共同研究)、さらに岩谷直治記念財団、小笠原財団および矢崎科学技術振興財団の援助によって行われました。また、産学共同研究を通して、大日本インキ(株)、新日鉄化学(株)および東洋ゴム(株)から多くの援助を頂きました。そのお陰で高分子の研究を潤滑に推進することができました。この場を借りて深く感謝申し上げます。また、高分子物性工学研究室の教授 則末智久 先生、准教授 中西英行 先生および 1986 年～2017 年の期間に在学した多くの優秀な大学院生の皆様に多大なる重要なご協力を頂いたことに対して深くお礼申し上げます。最後に本学の繊維学部高分子学科 高分子物性工学研究室の名誉教授 敬宗円寿一 先生、元助教授 矢野興紀 先生、元助手 浦川 理 先生(現、大阪大学)、および事務方様に深くお礼を申し上げます。

参考文献

- [1] P.-G. de Gennes, “*Scaling Concepts in Polymer Physics*”, Cornell University Press, Ithaca (1979).
- [2] J. W. Cahn, J.E Hilliard, *J. Chem. Phys.* **28**, 258 (1958); J. W. Cahn, *Acta Metall.*, **9**, 795 (1961); J. W. Cahn, *J. Chem. Phys.* **42**, 93 (1965).
- [3] P.-G. de Gennes, “*Simple Views in Condensed Matter*”, 3rd Edition, World Scientific (2003) に収録されている。
- [4] P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* **10**, 51 (1942).
- [5] M. L. Huggins, *J. Phys. Chem.* **46**, 151(1942).
- [6] P.-G. de Gennes, *J. Chem. Phys.* **72**, 4756 (1980).
- [7] P. Pincus, *J. Chem. Phys.* **75**, 1996 (1981).
- [8] L. Leger, H. Hervet, F. Rondelez, *Macromolecules* **14**, 1732 (1981).
- [9] (a) H. Eichler, G. Salje, H. Stahl, *J. Appl. Phys.* **44**, 5383 (1973); (b) W. Urbach, H. Hervet, F.

- Rondelez, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **46.**, 209 (1978).
- [10] J. A. Wesson, I. Noh, T. Kitano, H. Yu, *Macromolecules*, **17**, 782 (1984).
- [11] K.W. Rhee, D.A. Gabriel, C.S. Johnson, Jr., *J. Phys. Chem.* **89**, 3193 (1985).
- [12] Q. Tran-Cong, T. Chang, C.C. Han, Y. Nishijima *Polymer* **27**, 1705 (1986).
- [13] P-G. de Gennes, *J. Chem. Phys.* **55**, 572 (1971).
- [14] D. Axelrod, D.E Koppel, J. Schlessinger, E. Elson and W.W. Webb, *Biophys. J.* **16**, 1055 (1976).
- [15] B.A. Smith, E. T. Samulski, L.P Yu, M. Winnik *Macromolecules* **18**, 1901 (1985).
- [16] See, for example, E. A.J. Reits and J. J. Neefjes, *Nature Cell Biology* **3**, E145 (2001).
- [17] "Photochromism", *Techniques of Chemistry Vol. III*, G.H. Brown Ed., Wiley-Interscience, New York (1971).
- [18] W. J. Tomlinson, E.A. Chandross, in *Adv. Photochem.*, J.N. Pitts et al. Eds., Vol. **12**. pp.201-281 (1980).
- [19] Q. Tran-Cong, T. Chang and C.C. Han, *Polymer* **29**, 2261 (1988).
- [20] Q. Tran-Cong and C.C. Han, US Patent No. **4, 772, 745** (1988).
- [21] H. Nakanishi, M. Satoh, Q. Tran-Cong-Miyata, *Phys. Rev. E, Rapid Commun.* **77**, 020801(R) (2008).
- [22] 高分子の反応誘起相分離に関する研究は次のレビューにまとめられている : Q. Tran-Cong-Miyata and H. Nakanishi, *Polymer International* **66**, 213 (2017).
- [23] H. Kogelnik, *Bell Syst. Tech. J.* **48**, 2909 (1969).
- [24] C.S. Johnson, Jr., *J. Opt. Soc. Amer.* **B-2**, 317 (1985).
- [25] H. Kim, D.A. Waldow, C.C. Han, Q. Tran-Cong, M. Yamamoto, *Polymer* **32**, 108 (1991).
- [26] J.D. Gunton, M. San Miguel and P.S. Sahni, "*The Dynamics of First Order Phase Transitions*", in *Critical Phenomena Vol. 8*, C. Domb and J. Lebowitz, Eds. (1983).
- [27] Q. Tran-Cong, T. Nagaki, T. Nakagawa, O.Yano and T. Soen, *Macromolecules* **22**, 2720 (1989).
- [28] Q. Tran-Cong-Miyata, S. Nishigami, S. Yoshida, T. Ito, K. Ejiri and T. Norisuye, "*Phase Separation of Polymer Blends Driven by Temporally and Spatially Periodic Forcing*" in *Nonlinear Dynamics in Polymeric Systems*, J.A. Pojman and Q. Tran-Cong-Miyata Eds., Amer. Chem. Soc. Symp. Ser. No. **869**, Chapter 22, p.p. 276-290 (2004).
- [29] T. Ozaki, T. Koto, T.V. Nguyen, H. Nakanishi, T. Norisuye, Q. Tran-Cong-Miyata, *Polymer* **55**, 1809 (2014).
- [30] R. J. Young, P.A. Lovell. "Introduction to Polymers", 3rd Edition, CRC Press, Chapter 4.
- [31] T. Shukutani, T. Myojo, H. Nakanishi, T. Norisuye, Q. Tran-Cong-Miyata, *Macromolecules* **47**, 4380 (2014).
- [32] Q. Tran-Cong-Miyata, K. Kinohira, D.-T. Van Pham, A. Hirose, T. Norisuye, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **15**, 254 (2011).
- [33] J. Stansbury, M. Trujillo-Lemon, H. Lu, X. Ding, Y. Lin, J. Ge, *Dental Mater.* **21**, 56 (2005).

- [34] R. Kawakubo, H. Nakanishi, T. Noisuye, Q. Tran-Cong-Miyata, *Kobunshi Ronbunshu* **72**, 630 (2015).
- [35] K. Inoue, S. Komatsu, X.-A. Trinh, T. Norisuye, Q. Tran-Cong-Miyata, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **43**, 2898 (2005).
- [36] For review, see: D.T. Van-Pham, M.-T. Nguyen, H. Nakanishi, T. Norisuye, Q. Tran-Cong-Miyata, “*Applications of Mach-Zehnder Interferometry to Studies on Local Deformation of Polymers Under Photocuring*” in “*Optical Interferometry*”, Chapter 2, pp. 25-39, InTech, Switzerland (2017).
- [37] N. Kimura, K. Kawazoe, H. Nakanishi, T. Norisuye, Q. Tran-Cong-Miyata, *Soft Matter* **9**, 8428 (2013).
- [38] R. A.L. Jones, L.J. Norton, E.J. Kramer, F.S. Bates, P. Wiltzius, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1326 (1991); Erratum: *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3087 (1991).
- [39] N. Kimura, K. Kawazoe, H. Nakanishi, T. Norisuye, Q. Tran-Cong-Miyata, *Soft Matter*, **9**, 8428 (2013).
- [40] M. Okada, K. Fujimoto, T. Nose, *Macromolecules* **28**, 1795 (1995).
- [41] 亀田 隼大・大谷 顕三・中西 英行・則末 智久・宮田 貴章、高分子論文集 **74**, 353 (2017).
- [42] Souheng Wu, “*Polymer Interface and Adhesion*”, Marcel Dekker Inc., New York (1982).
- [43] 查淑嫻、「光重合誘起相分離で得られた三成分高分子混合系のモルフォロジーの形成過程」京都工芸繊維大学・材料制御化学専攻・修士論文 (2018年3月)。
- [44] J. Okinaka, Q. Tran-Cong, *Physica D* **84**, 23 (1995)
- [45] H. Nishioka, K. Kida, O. Yano, Q. Tran-Cong, *Macromolecules* **33**, 4301 (2000).
- [46] W.W. Mullins, R.F. Sekerka *J. Appl. Phys.* **35**, 444 (1964); 詳細は C. Godrèche, “*Solids far From Equilibrium*”, Cambridge University Press (1992)に参照されたい。
- [47] H. Nakanishi, N. Namikawa, T. Norisuye, Q. Tran-Cong-Miyata, *Soft Matter* **2**, 149 (2006)
- [48] S. Ishino, H. Nakanishi, T. Norisuye, Q. Tran-Cong-Miyata, *Macromol. Rapid Commun.* **27**, 758 (2006).
- [49] H. Hirose, K. Shimada, C. Hayashi, H. Nakanishi, T. Norisuye, Q. Tran-Cong-Miyata, *Soft Matter*, **12**, 1820 (2016).
- [50] 例えば J. Mulder, “*Basic Principles of Membrane Technology*”, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2nd Ed., Chapter III, p.p. 71-156 (2003).
- [51] Q. Tran-Cong-Miyata, S. Nishigami, T. Ito, S. Komatsu, T. Norisuye, *Nature Materials* **3**, 448 (2004).
- [52] K. Murata, T. Murata, H. Nakanishi, T. Norisuye, Q. Tran-Cong-Miyata *Macromol. Mater. Eng.* **294**, 163 (2009).
- [53] Q. Tran-Cong, H. Tanaka, T. Soen, *Macromolecules* **25**, 7389 (1992).
- [54] G. Williams, D. C. Watts, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 80 (1970).
- [55] 北村 祐基・中西 英行・則末 智久・宮田 貴章、高分子論文集 **74**, 233 (2017).

- [56]大谷 顕三、京都工芸繊維大学、・材料制御化学専攻・修士論文 (2017年3月).
- [57] Y. Yamashita, K. Komori, T. Murata, H. Nakanishi, T. Norisuye, T. Yamao, Q. Tran-Cong-Miyata, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotech.* **9**, 015009 (2018).
- [58] N. Kimura, H. Nakanishi, T. Norisuye, Q. Tran-Cong-Miyata, to be published (2018).