| | |
|---|---|
| | なかにし　ひでゆき |
| 氏　　名 | **中　西　英　行** |
| 学位(専攻分野) | 博　士（工学） |
| 学位記番号 | 博甲第　４４６　号 |
| 学位授与の日付 | 平成 19 年 3 月 26 日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第 3 条第 3 項該当 |
| 研究科・専攻 | 工芸科学研究科　機能科学専攻 |
| 学位論文題目 | Generation and Manipulation of Ordered Structures in Interpenetrating Polymer Networks by Using Photochemical Reactions<br>（光反応性 IPN s における秩序構造の設計と制御） |
| 審査委員 | (主査)<br>教授　宮田貴章<br>教授　高橋雅興<br>教授　木村良晴 |

## 論文内容の要旨


本論文では光反応を用い、高分子相互侵入網目(IPNs)を新規に分子設計し、照射光の強度や波長、さらに、断続的な照射によって種々のモルフォロジーの設計を行っている。本論文は五つの章から構成されている。第一章ではアントラセンとフルオレセンが二重ラベルされたポリスチレンを新規に有機合成し、光誘起 IPNs の前駆体溶液を設計した。本章では、混合系の分子設計と発現した典型的なモルフォロジーについて記述している。これを元に以下の章に続いており、第二章では、モノマーの自己触媒反応と混合系の相分離の相関関係について議論している。第三章では、365nm と 297nm の紫外光を照射し、可逆的に架橋　　解架橋を制御すると、モルフォロジーは秩序転移し、ヘキサゴナル相が発現することを明らかにした。第四章では、光強度の勾配を利用して、試料内に反応収率の勾配を形成し、IPNs の傾斜構造を構築した。第五章では、断続的な照射を行い、複数の特性長を有する階層構造を設計・制御した。

これまでの研究において、熱反応を用いて IPNs は合成されることが多かったが、本論文では光反応を利用して二つのネットワークを作製している。光反応を利用すると、混合系の温度と独立に反応速度を制御することができ、照射波長を選択すると、架橋反応を可逆的に制御することができる。このように、巧みに反応を操作することによって、相分離の臨界波長や架橋のキネティックプロセスを制御した結果、サブミクロンからミリメートルオーダーに渡ってモルフォロジーの特性長を制御することができた。さらに、可逆的に高分子鎖を解架橋すると、ドロップレットの粒径分布が先鋭化され、ヘキサゴナル相が発現することを初めて明らかにし、その発現メカニズムについて考察している。また、光勾配や断続照射を利用して、時空間的に架橋反応と濃度揺らぎのカップリングを制御すると、複数の特性長を有する階層的なモルフォロジーを設計することができた。

以上、本論文は光反応を利用した、IPNs の新規のモルフォロジー制御法を提案している。得られた研究成果は、モルフォロジーが材料の特性と密接に関係していることから、高分子多相系材料の設計に有益である。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、IPNs の形成過程に光反応を導入し、新しいモルフォロジー制御法について提案している。論文中で述べているように、これまでは、熱反応を利用して IPN を作製する例が多く、混合系の温度と反応速度を独立に操作することが困難であった。そのため、相分離と反応の競合過程を制御することが容易ではなく、多くの場合、著しい架橋のキネティック効果によってナノスケールのランダムな二相構造で相分離は停止していた。申請者は、光反応を利用し、重合・架橋の反応速度を一定温度下で制御した。クエンチディプスが小さくなると相分離の臨界波長が大きくなるので、弱い光強度下で架橋密度を制御するとサブミクロンからミクロンの幅広い空間スケールにおいて相似的に特性長を制御することができた。さらに、相分離の *in-situ* 観察から、架橋が混合系の濃度揺らぎの成長を抑制し、反応時間が経つにつれて、ドロップレットの粒径分布は先鋭化することが分かった。297nm の紫外光を照射してマトリックス相を解架橋し、ドロップレットのモビリティを上昇させると、架橋の抑制効果によって、粒径分布はさらに小さくなり、ヘキサゴナル相が発現した。このようなモルフォロジーの秩序転移は光によって可逆的に架橋反応を制御した結果であり、高分子ブレンドにおいて初めて明らかとなった。また、光強度の勾配や断続照射を利用した結果、時空間的に反応収率の分布を作り出すことができ、IPNs の傾斜構造や多重構造を有効に設計・制御することができた。IPNs においてこれらの階層構造は偶発的に生成することが少なくなかったが、本論文に記された手法を用いると、相分離と反応のカップリングを操作することができ、IPNs のモルフォロジーを有効にデザインすることが可能となった。

本論文は以下に示す 8 編(印刷済み 5 編、査読中 1 編、投稿準備中 2 編)の主論文から構成されている。申請者は 8 編のうち、6 編において筆頭著者となっている。これに加えて、3 編の参考論文等と 3 編の特許は本論文の学問的かつ工学的な価値を反映している。

[主論文]

1. “Generation and Manipulation of Hierarchical Morphology in Interpenetrating Polymer Networks by Using Photochemical Reactions”, H. Nakanishi, M. Satoh, T. Norisuye, Q. Tran-Cong-Miyata, ***Macromolecules* 2004**, *37*, 8495.

2. “Observation and Analysis of 3-Dimensional Gradient Morphology Generated by Photochemical Reactions in IPNs”, H. Nakanishi, N. Namikawa, T. Norisuye, Q. Tran-Cong-Miyata, ***Kobunshi Ronbunshu* 2005**, *62*, 519.

3. “Autocatalytic Phase Separation and Graded Co-continuous Morphology Generated by Photocuring”, H. Nakanishi, N. Namikawa, T. Norisuye, Q. Tran-Cong-Miyata, ***Soft Matter (The Royal Society of Chemistry, U.K.)* 2006**, *2*, 149.

4. “Interpenetrating Polymer Networks with Spatially Graded Morphology Controllable by UV-Radiation Curing”,
H. Nakanishi, N. Namikawa, T. Norisuye, Q. Tran-Cong-Miyata, ***Macromol. Symp.* 2006**, *242*, 157.

5. “Phase Separation of Interpenetrating Polymer Networks Synthesized by Using an Autocatalytic Reaction”,
H. Nakanishi, M. Satoh, T. Norisuye, Q. Tran-Cong-Miyata, ***Macromolecules* 2006**, *39*, 9456.

6. “Phase Separation Kinetics and Morphology of Light-induced IPN Confined in the Micrometer Scales”, A. Masunaga, S. Ishino, H. Nakanishi, Q. Tran-Cong-Miyata, ***Kobunshi Ronbunshu***, submitted.

7. “Hexagonal Phase Induced by a Reversible Photo-cross-link Reaction in a Polymer Mixture Undergoing Phase Separation”, M. Satoh, H. Nakanishi, Q. Tran-Cong-Miyata, ***Phys. Rev. E***, to be submitted.

8. “Architecturing of Hierarchical Morphology in Interpenetrating Polymer Networks by Using Irradiation with Time Delay”, H. Nakanishi, Q. Tran-Cong-Miyata, ***Nature Materials***, to be submitted.

**[参考論文、学術雑誌および特許]**

1. “Phase Separation in Reacting Soft Matter (I): Formation of Co-continuous Structures with Spatial Gradient”, N. Namikawa, H. Nakanishi, T. Norisuye, Q. Tran-Cong-Miyata, *Bussei Kenkyu (Kyoto)* 2005, *84*, 923.

2. “Phase Separation in Reacting Soft Matter (II): Ordering by Long-Range Interaction”, M. Satoh, H. Nakanishi, T. Norisuye, Q. Tran-Cong-Miyata, *Bussei Kenkyu (Kyoto)* 2005, *84*, 925.

3. 中西英行、宮田貴章　“「自己組織化ナノマテリアル」第７章　４次元ナノマテリアル（時空間）”（監修：下村政嗣、山口知彦）（株）フロンティア出版　341-347 (2007)

4. 特願 2005-144417, “深さ方向の傾斜構造を有する共連続構造体及び光照射を用いた共連続構造体の生産方法”, 宮田貴章、中西英行、並河信寛, 2005 年 5 月

5. 特願 2006-13172, “高分子多相系材料の製造方法および高分子多相系材料”, 宮田貴章、中西英行、佐藤雅浩, 2006 年 1 月

6. 特願 2006-058522, “ポリマーブレンド材料およびその製造方法”, 宮田貴章、石野崇、中西英行、植田英順, 2006 年 3 月