

光反応誘起相分離を利用した多孔質膜の形成に関する研究

所属 九州工業大学大学院 工学府 物質工学専攻

提出者 吉原 宏和

目次

第1章 序論	1
1.1 研究背景	1
1.2 相分離の熱力学	3
1.3 相分離を利用した微細多孔質膜の形成に関する既往の研究と課題	6
1.3.1 乾燥誘起相分離	7
1.3.2 貧溶媒誘起相分離	10
1.3.3 熱誘起相分離	12
1.3.4 反応誘起相分離	14
1.4 光反応誘起相分離を利用した微細多孔質膜の形成	15
1.4.1 研究動向	15
1.4.2 解決すべき課題	18
1.5 本研究の目的	25
1.6 本論文の構成	25
第2章 共焦点ラマン分光による光反応性塗膜の局所組成評価手法の開発 .	27
2.1 共焦点ラマン分光法の原理	27
2.2 実験装置	29
2.3 塗膜の組成測定と評価方法	31
2.3.1 用いた材料	31
2.3.2 検量線の作成	33
2.3.3 モノマーの重合率の評価	35
2.4 濃度計測法の妥当性	37
2.5 第2章のまとめ	40

第3章 相分離膜内部の材料分布	41
3.1 実験操作と方法	42
3.2 結果と考察	45
3.2.1 溶媒を含まない2成分系における硬化膜内のポリマー分布	45
3.2.2 溶媒を含む3成分系における硬化膜内のポリマー分布	47
3.2.3 操作変数がポリマー濃度分布に与える影響	48
3.3 第3章のまとめ	53
第4章 反応誘起相分離による多孔膜の非対称性	54
4.1 実験	55
4.2 塗膜の変形量の評価	57
4.3 結果と考察	57
4.3.1 多孔質構造のSEM観察	57
4.3.2 塗膜表裏の非対称濃度分布と反応率	59
4.3.3 濃度分布の非対称性と塗膜の変形	62
4.4 第4章のまとめ	66
第5章 反応誘起相分離膜の濃度分布に与える照射前乾燥の影響	67
5.1 実験	68
5.2 結果と考察	70
5.2.1 乾燥中における塗膜内部の濃度分布の発達	70
5.2.2 照射前乾燥が相構造形成後のポリマー濃度分布に与える影響	76
5.3 第5章のまとめ	82
第6章 結論と今後の展望	83

参考文献	88
謝辭	101
研究業績	102

第1章 序論

1.1 研究背景

多孔質膜は、工業分離プロセスからエレクトロニクス、生活用品に至るまで様々な分野で利用されている (Table 1-1)。多孔質膜が有する物質透過、断熱、吸着、光学特性は細孔のサイズ、規則性、配列によって大きく変化する。細孔サイズは、精密分離膜では数 nm であることが多いが、集塵フィルター等では数 100 μm と大きく、求められる細孔径分布や細孔構造も、製品毎に大きく異なる。

多孔質膜を得る代表的な方法として、熔融樹脂の押し出し延伸¹⁾⁻³⁾、セラミック材料の焼成^{4),5)}、高分子混合物の相分離などが挙げられる。このうち延伸製膜は、窒素等の気体、発泡剤または粒子などを混練した熔融樹脂をダイスよりシート状に押し出し、冷却と同時に縦、横方向へ延伸させ、膜内へ空隙を形成する方法であり、特に断熱シートの製造で広く利用されている。酸化アルミや酸化チタンなどのセラミック粒子を成形後に焼成する技術は、フィルターの製造法として一般的であるが、得られる細孔径が 1 μm 以上であること、高分子材料への適用が困難であることなどの欠点がある。

近年、孔径 100 nm 以下の均一な細孔構造を有する大面積高分子多孔質膜の利用が多くの分野で期待されている。中でも、リチウムイオン 2 次電池向けのセパレータ⁶⁾⁻⁸⁾と、半導体用途の精密フィルター^{9),10)}は、産業上で特に注目されている用途である。前者では、 Li^+ イオンの選択的透過性、薄さ、耐久性、耐熱性、並びに、ショート時に細孔を塞ぎ発火を防ぐ安全性などが同時に求められる。後者では、電解質やナノ粒子の透過性を精密に制御するために、狭い細孔分布と高い機械的強度が求められている。しかしながら、従来の押し出し延伸法で得られる膜の細孔構造はミクロンレベルであり、先端エレクトロニクス分野に求めら

れるスケールの微細構造を得ることは一般に難しい。

これに対し、溶液に含まれる非相溶性成分間の自発的相分離を利用した構造膜の形成手法が、100 nm 以下の多孔質構造を発現する有効な手段の1つとして近年大きな注目を集めている。これは、均一液体の熱力学的状態を変化させることで、内部に相構造を形成される手法であり、延伸等の外力を加えないことから均一性の高い細孔が得られること、隣接する相間の合一（相成長）速度を制御することで同じ材料系でも異なる細孔径分布が得られること、及び、液体状態に応じて離散的なあるいは共連結な細孔構造が得られることなど、他の手法にない特徴を有している。

Table 1-1 多孔質膜製品と機能、細孔サイズ

機能	製品	細孔サイズ					
		100μm	10μm	1μm	100nm	10nm	1nm
物質捕捉、透過	ダストフィルター	◆	◆				
	半導体向け濾過フィルター			◆	◆		
	おむつシート	◆	◆				
	農業用シート		◆	◆			
	Li-ion 電池セパレータ			◆	◆		
	分離膜				◆	◆	
断熱性	断熱シート		◆	◆			
吸着	消臭シート、吸着膜		◆	◆			
電荷輸送	有機薄膜太陽電池				◆	◆	
空間分解能	フォトリソグラフィマスク					◆	◆

1.2 相分離の熱力学

熱力学的な観点から相分離は、混合系における自由エネルギーの変化により、安定な相状態へと分離する物理現象である。例として、1種の溶媒と2種の非相溶性ポリマーからなる3成分系における相図と、図中 a, b で示される溶媒組成における Gibbs 混合自由エネルギー曲線を Fig. 1-1 に示す。a の溶媒比率におけるエネルギー曲線は下に凸であり、ある高分子混合比率において一つの極小値を持つ。この場合、相分離が生じると系の自由エネルギーは1相のときよりも増加する。すなわち溶液は熱力学的に安定であり相分離は起こらない。これに対して b のように、エネルギー曲線が異なる2つの高分子混合比率において極小値 (●) を持つ場合、より低エネルギーな極小値へ向かうような組成変化すなわち相分離が生じる。この極小値を各溶媒組成において結んだ線はバイノーダル線と呼ばれる。また、自由エネルギー曲線の濃度に対する2回微分が0となる組成 (○) を各溶媒組成において結んだ線は、スピノーダル線と呼ばれる。スピノーダル線で囲まれた領域 (スピノーダル領域) 内の組成では、自発的に相分離が進行する。すなわち溶液は熱力学的に不安定である。スピノーダル領域内で進行する相分離はスピノーダル分解と呼ばれ、生じる相構造は互いに入り込んだ共連結型を示す。一方、スピノーダル線とバイノーダル線に囲まれた領域内の組成では、核生成と成長による相分離が起こる。この場合、系内の濃度ゆらぎがある臨界値を超えなければ相分離が生じず、溶液は準安定状態にある。この核生成・成長による相分離では、体積分率の低い相が離散的に分布した海島構造が形成される。

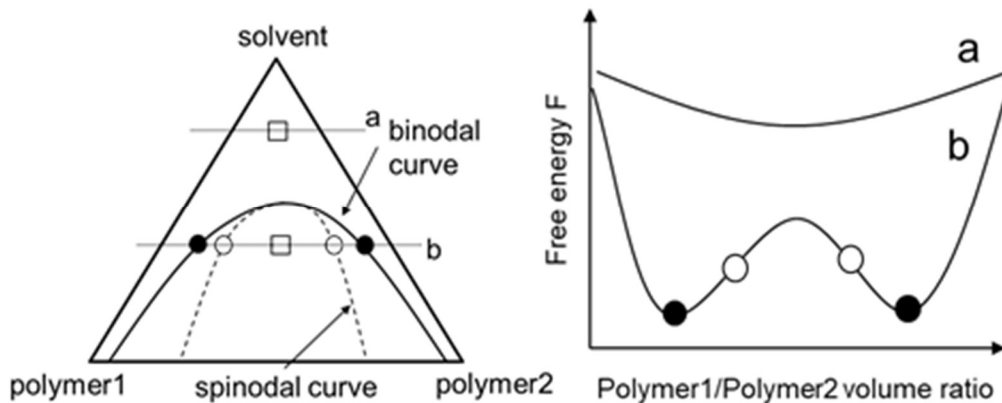


Fig. 1-1 3成分溶液における相図と自由エネルギー曲線

溶液に含まれる非相溶成分間の相分離手法は数多くあるが、(a)乾燥誘起相分離法、(b)貧溶媒誘起相分離法、(c)熱誘起相分離法、及び、(d)反応誘起相分離法に大別される。各方式における相図と相分離を引き起こすために必要な組成変化を Fig. 1-2 に示す。乾燥誘起相分離では、溶媒蒸発によって溶媒濃度が減少すると、相図中の安定領域内に位置していた液組成がスピノーダル領域または準安定領域へ移行することで、相分離が引き起こされる。この場合、非揮発分である高分子の混合比は変化しないので、スピノーダル分解と核生成のいずれの相分離が進行するかは、初期組成における高分子混合比に依存する。相分離が開始したのちも溶媒乾燥が連続的に進行すると、系の熱力学的安定性は時間と共に変化するので、それに応じて相構造も一般に複雑な時間発展を示す。

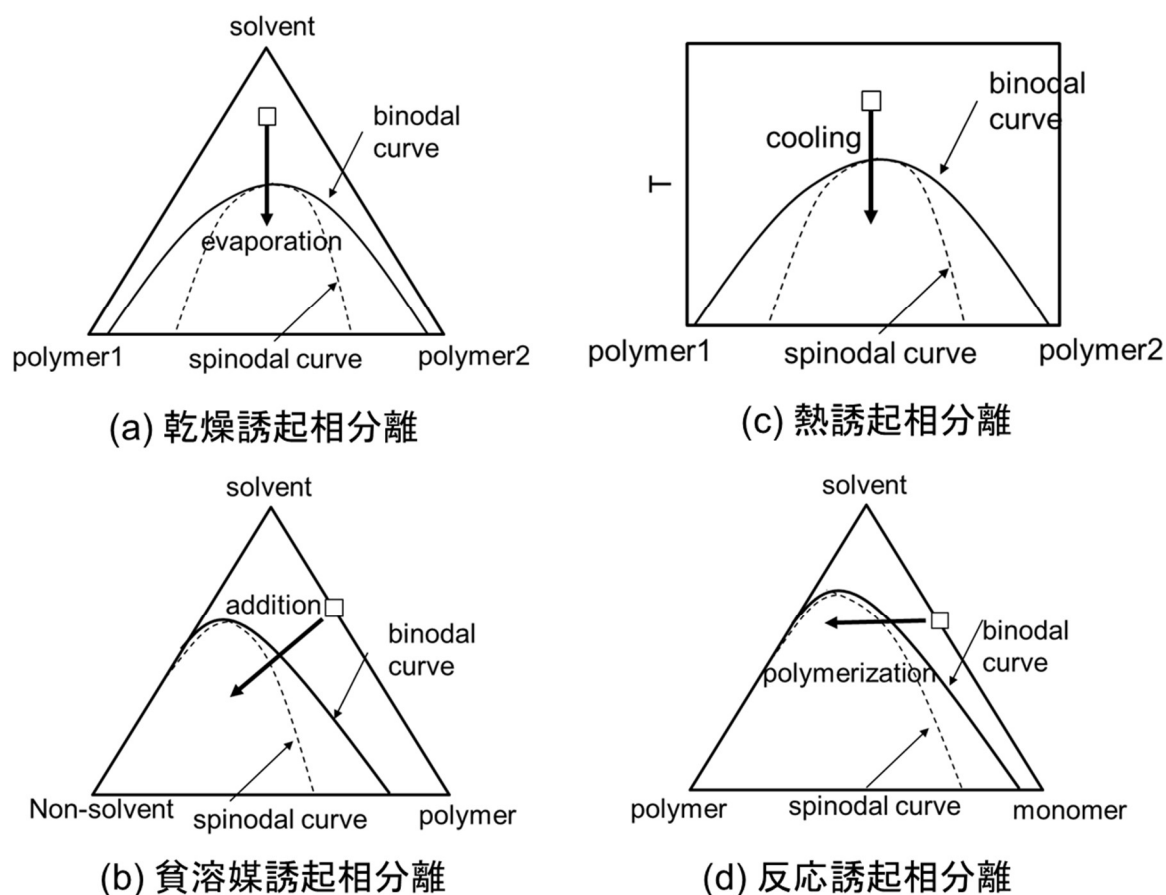


Fig. 1-2 各相分離方式における相図

(a) 乾燥誘起相分離 (b) 貧溶媒誘起相分離 (c) 熱誘起相分離 (d) 反応誘起相分離

貧溶媒誘起相分離では、主溶媒に対して相溶であるが高分子に対しては非相溶な第二溶媒（貧溶媒）を加えることで、相分離を誘起する。工業的には、貧溶媒で満たされた浴中に高分子溶液を浸漬させ、溶液内に非溶媒を拡散させる工程が用いられる。また貧溶媒が水の場合は、水蒸気を多く含む環境下で高分子溶液を乾燥させることによっても、気相から溶液への水分拡散が生じ、相分離が進行する。この現象は特に蒸気誘起相分離と呼ばれることもある。

熱誘起相分離では、高温での混合状態からの冷却による自由エネルギー変

化によって、反応誘起相分離では、重合反応に伴うポリマー生成によって、それぞれ系が熱力学的に不安定または準安定状態へ変化し、相分離を起こす。

1.3 相分離を利用した微細多孔質膜の形成に関する既往の研究と課題

各相分離方式において、微細多孔質膜を形成する方法は過去に多く研究されている。文献データベース Scopus を用いて「polymer phase separation」をキーワードとして理論的、実験的研究を検索すると 1999-2019 年の過去 20 年で合計約 1900 件の報告がある。内訳は、熱誘起相分離が最も多く全体の約 40%を占めている (Fig. 1-3)。また反応誘起相分離に関する研究は、熱による硬化反応を用いるものと、UV による硬化反応を用いるものとにさらに分けられる。

以下では、各種相分離法による微細多孔質膜の作製についてのこれまでの研究内容を概観し、それぞれの特徴を整理する。

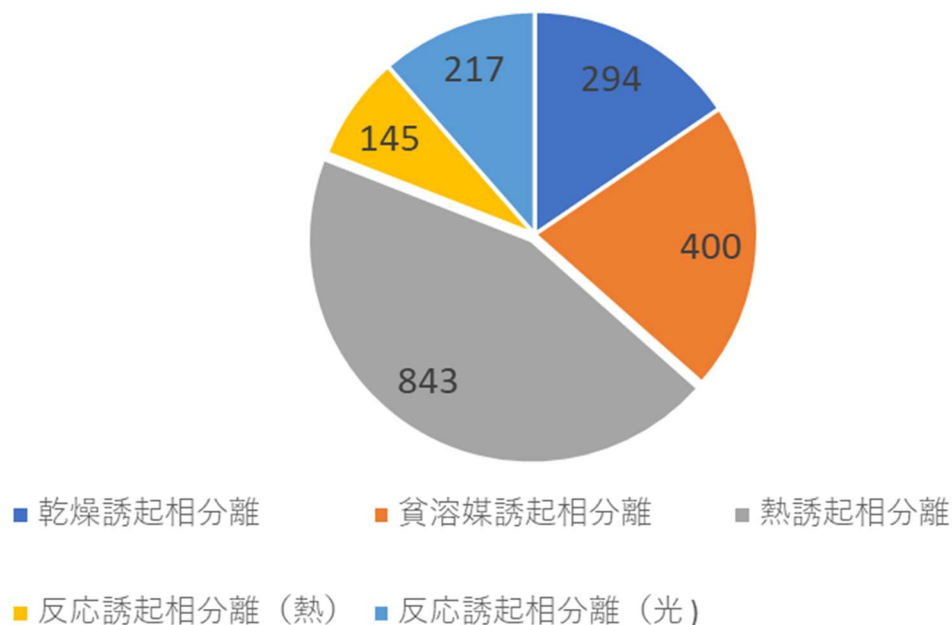


Fig. 1-3 過去 20 年間の各相分離方式に関する学術的報告件数の内訳

1.3.1 乾燥誘起相分離

乾燥誘起相分離 (Drying-induced phase separation, DIPS) は、溶媒蒸発により溶液を熱力学的安定状態から不安定状態へと変化させる方法であり、ポリマーを少なくとも 2 成分、溶媒を少なくとも 1 成分含む 3 成分以上の多成分溶液が使われる。溶媒蒸発は、相分離の発生を誘起するのみならず、溶液の粘性、表面張力、ガラス転移温度、溶媒蒸気圧、ならびに材料中の各成分の拡散係数などを変化させ得る (例えば Okazaki¹¹⁾ ら)。このため、溶媒の蒸発速度は相構造の発達並びにその固化挙動に大きな影響を与え、構造を決める大きな要因となる。以下では、溶媒蒸発 (乾燥) 速度が相構造に与える影響に着目した過去の研究についてまとめる。

乾燥誘起相分離による構造制御の端緒を開いた研究として、Hashimoto¹²⁾ らの報告が挙げられる。彼らは、Poly(-styrene)-poly(-butadiene)/Toluene 溶液における相分離構造の発達過程を時間分解光散乱法を用いて捉え、乾燥初期にはスピノーダル分解が、後期には相の合一がそれぞれ進むことを示している。Miyake¹³⁾ らは、Poly(-butadiene)/Poly(styrene-co-butadiene)/Toluene 溶液において、塗膜の表面では小さな、内部では大きな相構造がそれぞれ形成されることが、隣接する相間の距離は相分離が開始してから構造が固定化されるまでの時間の 0.6 乗に比例することを明らかにしている。これらの事実は、溶媒の乾燥速度が構造に影響することを示唆している。また Mitov¹⁴⁾ らは、Poly(-styrene) (PS)/Poly(-methylmethacrylate) (PMMA)/Toluene 溶液において、溶媒の蒸発過程でベナード・マランゴニ対流が生じると、この流れの影響を受けて分離相が Hexagonal droplet 構造となることを報告している。Kim ら¹⁵⁾ および Yamamura ら¹⁶⁾⁻¹⁷⁾ は、溶媒乾燥後に帯状の相分離構造を形成されることを示して

おり、Mitov らと同様に、乾燥によって誘起される流れがこの構造の形成要因であると主張している。さらに Yamamura ら¹⁸⁾は、Poly-dimethyl siloxane (PDMS)/Cellulose acetate butyrate ブレンドを 2-butanone (MEK) または isopropyl acetate (IA) に溶解させた 3 成分系において、PDMS の末端官能基種によって溶媒乾燥速度が異なること、この速度差は分離相界面に沿った溶媒拡散を考慮することで定性的に説明できることを、それぞれ示している。最近 Guo ら¹⁹⁾は、シリカ粒子を含む PS/PMMA/Tetrahydrofuran (THF) 溶液において、乾燥温度が高いほどまた乾燥速度が高いほど、相構造がより小さくなることを実験的に証明している。これらは、乾燥速度が高いと、熱力学的平衡状態へ達するまで相分離が進行するよりも先に溶液が固化し、相の成長・合一が不十分なまま相構造が固定化されることに起因する。

非平衡状態で相分離構造を形成する試みとして、スピコート法²⁰⁾⁻²⁴⁾を用いた研究が Walheim ら²⁰⁾の研究を初めとして数多く報告されている。スピコート法では、液滴を基板上に滴下後、基板の回転に伴う遠心力にて液を薄膜化しつつ、回転によって生じる 3 次元気流を用いて同時に溶媒を乾燥させる。液膜形成、乾燥、相分離が同時に進行することから、これらの動力学の組み合わせによって多彩な相分離構造が生じる。例えば Dalnoki-Veress ら²¹⁾は、PS/Poly(-imide) (PI)/Toluene 系と PS/PMMA/2-butanone (MEK) 系の各 3 成分溶液について、スピコートにより塗布乾燥を行い、溶液の組成および塗布乾燥条件による相分離構造変化を報告している。彼らの報告によれば、PS の体積分率が低いと、PI リッチ層の中で PS 相が離散的に分布した海島構造が形成されるが、体積分率が増加するに従い PS 層は連続構造へと変化したのち相反転が生じ、最終的には、PS リッチ層の中に PI の海島構造が形成される。一方、液組成を固定して基板回転

速度を増加させると、これらの相分離構造は小さくなる。この現象は、スピンの回転速度の増加による膜厚の減少と乾燥速度の増加に起因すると、原論文では述べられている。また Liu ら²²⁾は、Poly(ether imide)/Poly(ϵ -caprolactone)/Dichloromethane 3 成分溶液を用いスピコートにて相分離構造を有する薄膜を作成すると、放射状に発達した対称性の高い相構造が形成されることを報告している。

ただしスピコート法には、厚みと構造の制御が独立に決定できないこと、Roll to Roll による連続膜形成ができないことなど、産業利用上のデメリットがあることに注意しなければならない。また Liu ら²²⁾が報告したような放射状構造は、大面積化や塗布膜構造の面内均一化において大きな障壁となる。

スピン塗布とは対照的に、溶媒を溶液から完全に除去し、熱力学的平衡状態まで相分離を進行させる手法として、ブロック共重合体を用いたマイクロ相分離²⁵⁾⁻³⁰⁾がある。マイクロ相分離では、非相溶であるポリマーA とポリマーB の末端を互いに化学結合させたブロックコポリマーを利用し、分子鎖長に対応する nm スケールの相構造を発生させる。系を平衡状態にする操作は一般にアニーリングと呼ばれ、相分離した材料に十分に長い時間熱を加える場合を熱アニーリング、材料を溶媒蒸気雰囲気中で長時間静置する場合を蒸気アニーリングと呼ぶ。得られる相分離構造は、ブロックコポリマーを構成するポリマー種の体積分率、分子鎖の長さ、アニーリングの条件、膜厚、溶媒種などの影響を受け、ラメラ構造、シリンダー構造、ジャイロイド構造、体心立方格子(BCC)構造などに変化する。マイクロ相分離における相構造制御に関する先駆的研究として Inoue ら²⁵⁾や Molau ら²⁶⁾が挙げられるが、それ以降も様々な種類のブロックコポリマーについて研究が行われている。例えば、Alam ら²⁷⁾は、PS-*b*-PMMA/Toluene 溶液をスピコ

ートにて薄膜塗布したのち、200°Cでアニーリングすることで、基板表面に対して垂直配列したナノシリンダ型の相構造を得ている。また、同じ材料系にて、Seiad²⁸⁾らは、アニーリングの温度、時間や材料の分子量が、得られるナノシリンダ構造の直径の真円度に与える影響を報告しており、Huang²⁹⁾らは、初期膜厚、アニール条件、材料組成が、相分離過程で起こる塗膜のはじきに及ぼす影響を報告している。また、Watanabe³⁰⁾らは、PMMA-b-poly(n-butyl acrylate) (PBA) を用い、階層的な構造を持つ薄膜を得られることを報告している。

マイクロ相分離では、微細かつ規則的な構造が得られることから、フォトリソグラフィのマスクなどに応用されている³¹⁾⁻³³⁾。しかし材料が非常に高価であること、平衡構造を実現するには長時間のアニールが必要となることなどから、産業用途における相分離膜の大量生産には向かない。

1.3.2 貧溶媒誘起相分離

貧溶媒誘起相分離法 (Nonsolvent-induced phase separation, NIPS)³⁴⁾⁻⁴²⁾は、均一な高分子溶液に非溶媒を浸透させ、相分離を誘起させる手法である。

例えばKimら³⁴⁾は、Poly(sulfone) (PSf)/N-methyl pyrrolidone (NMP)/Poly(ethylene glycol) (PEG) 3成分溶液薄膜を、PSfに対する貧溶媒である水の中へ浸漬することで相分離を進行させ、PSf多孔質膜を得ている。この膜のフィルタリング性能を調査した彼らの報告によれば、溶液中のPEGの添加量または分子量が増加するほど、多孔膜における水の透過流量は増加し、溶質除去率は減少する。これは細孔サイズが増加するためと説明されている。Ohyaら³⁶⁾は、同様の材料系を用いて、マイクロフィルタレーション用途の中空多孔質ファイバーを形成することに成功している。

貧溶媒誘起相分離プロセスに対し理論解析を試みた例として Shojaie³⁷⁾らの研究が挙げられる。彼らは、熱と物質移動をカップリングさせたモデルを構築し、溶媒と貧溶媒の蒸発やそれに伴う膜収縮、蒸気圧や拡散係数の濃度依存性、塗布膜表面における対流拡散などを考慮することで、貧溶媒/溶媒/ポリマー3成分系における蒸発に伴う組成変化を予測する手法を提案している。ただし彼らの解析では、相分離構造の形成が溶媒・貧溶媒の乾燥速度に与える影響は無視されているので、予測される液組成は厳密には相分離開始前でのみ妥当であることに注意しなければならない。

Dabral³⁸⁾らは、Shojaie³⁷⁾らに比べてより簡便な物理モデルを Cellulose acetate/Methanol/Acetone、並びに Cellulose acetate/Methanol/MEK の3成分系溶液について適用し、組成変化の経路を相図上に描くことで、ある特定の乾燥条件下では組成経路が安定(1相)領域のみを通過し相分離が理論的に生じ得ないこと、組成経路は気相と液相の拡散抵抗の比で定義されるビオ一数によって大きく変化することなどを、それぞれ報告している。さらに、組成経路から予想される乾燥後の塗布膜構造が、実験結果と定性的に一致することを示している。

また、Vaessen³⁹⁾らは、Cellulose acetate/Acetone 溶液に水または Dioxane を添加した3成分系溶液について、乾燥誘起相分離の過程において塗膜で発生する応力を計測している。カンチレバー法を用いた調査から、大きな孔と小さな孔を併せ持つ相分離膜では、揃った孔径分布が得られる場合に比べ応力が小さくなることが示されている。この応力低下は、孔による毛管力の開放が起こることに起因すると説明されている。

貧溶媒誘起相分離では、貧溶媒リッチな相が膜内でネットワーク状につながると、空隙が厚み方向に連続した物質透過経路が形成可能であることから、逆浸

透膜、限外ろ過膜、精密ろ過膜としての用途で産業的に広く利用されている。一方で、貧溶媒の拡散速度が遅い場合には局所的に異なる相分離が進行して相構造が不均一となること、貧溶媒がプロセス上必要であるため製造工程が複雑になることなどのデメリットがある。

1.3.3 熱誘起相分離

均一な高分子溶液を冷却することにより相構造を誘起する手法が熱誘起相分離法(Thermally induced phase separation, TIPS)であり、比較的新しい多孔膜作製法である。この手法ではまず高分子と高い沸点を持つ溶媒の混合物を高温で融解させ均一な溶液とする。次いでこの均一溶液を一相領域と二相領域の境界である binodal 点を超えて冷却する。二相領域中では、相分離が誘起され形成された構造(孔)が成長するが、系の温度が結晶性高分子の場合には結晶化温度、アモルファス高分子の場合にはガラス転移温度にそれぞれ達すると、構造が固化される。多孔膜を得るには、用いた溶媒を揮発性の異種溶媒で抽出除去した後、揮発性の溶媒を蒸発させることが多い。

熱誘起相分離に使われるポリマーとして、Poly(ethylene) (PE)^{43), 44)}、Poly(propylene) (PP)⁴⁵⁾、Poly(vinylidene difluoride) (PVDF)⁴⁶⁾、PMMA^{47), 48)}などが挙げられる。例えば Zhang ら⁴⁹⁾は、High density poly(ethylene)-graft-Maleic anhydride (HDPE-g-MAH)/Dioctyl phthalate (DOP)の系において、異なる組成や冷却速度におけるモルフォロジーの変化を調査している。冷却速度が高いほどより小さなサイズの孔が得られること、及び、DOP の体積比率が多いほど孔サイズと空隙率が共に減少することが、それぞれ報告されている。

また、Matsuyama ら⁵⁰⁾は、Inflation poly(propylene) (iPP)/Diphenyl ether

(DPE)混合物を用いて、濃度傾斜を持つ膜の熱誘起相分離を試みている。ウェット厚み 100 μm の薄膜を形成し、433.2 K で加温し液膜としたのち、温度を維持したまま大気下で溶媒をある程度蒸発させ膜内に濃度分布を形成した状態で冷却することで、膜断面方向に異方性を有する乾燥による濃度分布に対応した相構造を形成可能であることが示されている。

Lee ら⁵¹⁾は、溶媒ではなく液晶ポリマー (LCP) を用いた系に対する研究を行っている。(P-hydroxybenoic acid)-(6-hydroxy-2-naphthoic acid) (HBA-HNA)/Poly(carbonate) (PC)混合物におけるモルフォロジーについて、LCP である HBA-HNA が 10wt%の場合、スピノーダル分解に続くドメインの拡散、合体による粗大化が生じるが、20wt%の場合、上記の粗大化と同時に、蒸発、凝縮による PC リッチ層の消滅による LCP 層の粗大化並びに、毛管力に起因する LCP 層の崩壊が進行することを示している。

熱誘起相分離は、幅広い種類の高分子に対し適用可能であると共に、得られる構造のサイズが 1 μm 前後と比較的小さいことに大きな特徴がある。ただし、一般的に 200 $^{\circ}\text{C}$ を超える高温プロセスとなるため、耐熱性が低いプラスチック基材上での加工には適さない。

1.3.4 反応誘起相分離

反応誘起相分離 (Reaction-induced phase separation, RIPS) は、熱力学的な安定状態にある反応性モノマー中で、またはそのモノマーを含む混合系中で、重合反応が生じると、モノマーと重合生成物の混合系が熱力学的に不安定となることを利用する。重合反応と相分離の速度に応じて様々なモルフォロジーが生成され得ること、重合物の分子量が増加すると粘弾性相分離⁵²⁾が発現すること、多成分間の熱力学的相互作用⁵³⁾が相分離過程に複雑に関与することなどから、学術的にも興味深い。さらに、反応速度の異なる様々な反応を利用可能な点から、実用的にも応用性の広い手法として近年特に注目されている。

反応誘起相分離に関する研究は、熱による硬化反応を用いるもの⁵⁴⁾⁻⁵⁸⁾と、紫外 (Ultra Violet, UV) 線による硬化反応を用いるもの⁵⁹⁾とに大別される。例えば Zhang ら⁵⁴⁾は、Bisphenol A diglycidyl ether (DGBEA)/4,4-diaminodiphenyl sulfone (DDS) /PSf 混合物を加熱すると、厚み方向に傾斜を有する3層分離構造が形成されることを示しており、そのモルフォロジー変化の機構を動的光散乱測定、位相差顕微鏡観察、及び電子顕微鏡観察を用いて考察している。また、Alfarraj ら⁵⁵⁾は、Styrene/PS/Poly(butadiene)系について、Flory-Huggins model をもとに、拡散性の濃度依存性や cross-linking を考慮した構造予測に関する理論的研究を行っており、Soto ら⁵⁸⁾の実験結果と計算結果との間に良い一致を得ている。

UV による光硬化を利用する場合について、例えば Nakanishi ら⁵⁹⁾は、Methyl methacrylate (MMA) と Ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA)、光反応開始剤、モノマーと反応に寄与しない Polystyrene doubly labeled with anthracene and fluorescein (PSAF) が含まれる混合物に Ultraviolet (UV) 光を照射すると、

ラジカル重合が進行すると同時に光誘起相分離が起こり、ナノ～マイクロサイズの階層的相分離構造膜を得られること、この相分離構造は開始剤濃度、光照射量に依存することをそれぞれ報告している。

光硬化を利用する反応誘起相分離は、反応速度が速くナノレベルの構造が得ることが可能なこと、開始剤や光照射量による構造制御が容易であること、製造プロセスが簡便であること、Roll to Roll の連続生産が可能であること、汎用的な材料を用いることが出来ることなど、熱硬化に比べて利点が多い。以下では、光反応誘起相分離の近年の研究動向をまとめる。

1.4 光反応誘起相分離を利用した微細多孔質膜の形成

1.4.1 研究動向

文献情報データベース Scopus を用いて調査した光反応誘起相分離に関する年度別の報文件数を Fig. 1-4 に示す。polymer, photopolymerization induced phase separation をキーワードに用いて検索すると、1993 年から 2019 年までに計 217 件の報告がある。内訳を詳しくみると、液晶系への光照射に伴う相分離を扱ったものがほとんどである。液晶関連の報告を除くと、1996 年の Yang ら⁶⁰⁾、2002 年の Murata ら⁶¹⁾ の先駆的研究を起点に 2000 年から現在まで年数件の割合で報告がなされているものの、当該分野の報文数は計 56 件と非常に少なく、比較的新しい分野であることがわかる。液晶以外の研究報告における研究機関別の報告数をまとめると、京都工芸繊維大学の宮田らによる報告が最も多く、論文数からもまた塗布薄膜を対象としていることから、本分野における彼らのグループの寄与は大きい (Fig. 1-5)。以下では宮田らの報告を中心に、最近の研究動向をまとめる。

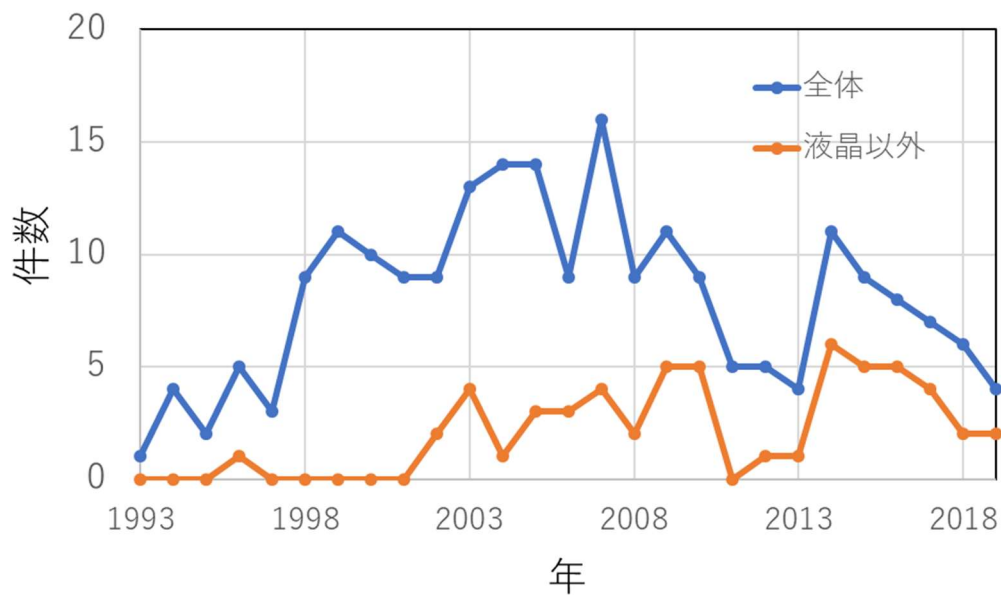


Fig. 1-4 光反応誘起相分離の年度別報告件数

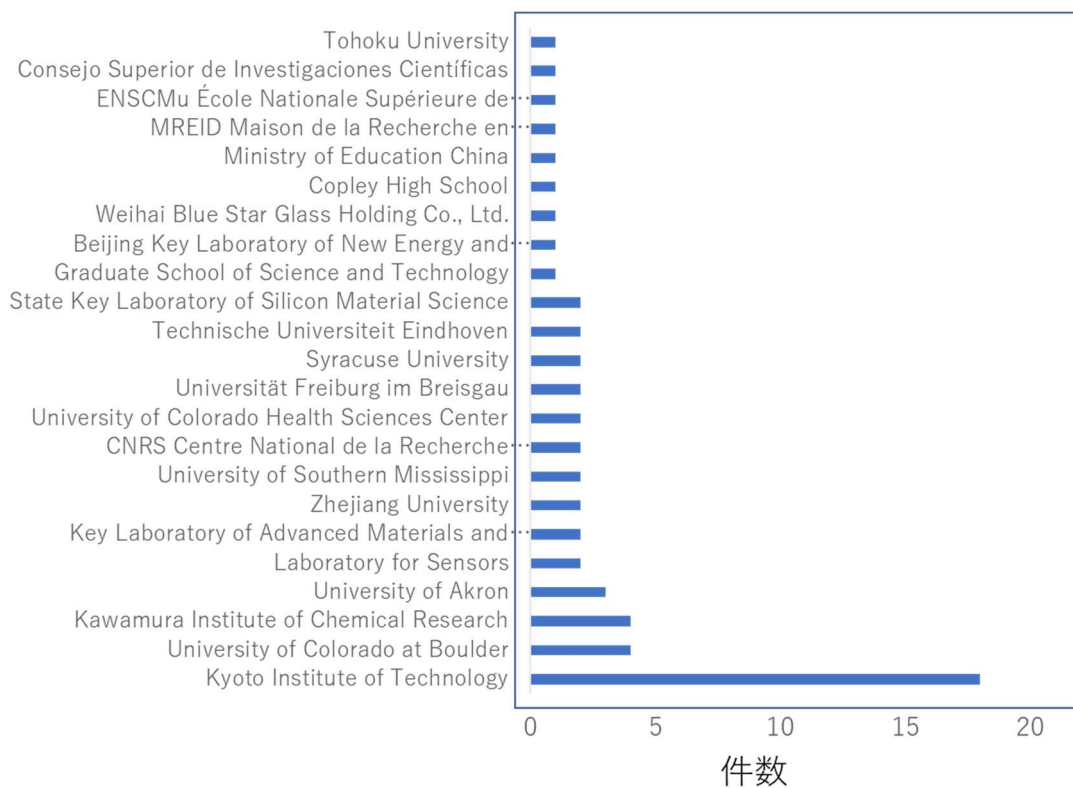


Fig. 1-5 各研究機関の報告件数 (1993~2019年)

宮田らは Poly(ethyl acrylate) に蛍光性分子である Fluorescein を、Poly(ethyl methacrylate) に RhodamineB をそれぞれ化学修飾し、共焦点レーザー顕微鏡下で in situ 計測⁶²⁾をおこなうことで、開始剤濃度⁵⁹⁾、照射強度⁵⁹⁾、照射時間^{63), 64)}、モノマー濃度⁶⁵⁾などが3次元相分離構造に与える影響を調査している。例えば Kimura らは⁶³⁾、UV 照射直後の重合初期では、スピノーダル分解による共連続構造が現れるが、照射時間経過とともに、サラミ、3層構造へと変化していくことを初めて捉えている。また、モノマーの反応率、膜厚、相構造の時間変化は、重合反応の自己促進により急激に重合が進行する Trommsdorf-Norrish 効果⁶⁶⁾が現れるところで固定化していること、すなわち、重合時間が短いほど微細な構造を得ることが出来ることを報告している。また、PMMA の架橋剤として添加した Ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) の濃度が高いほど重合時間が短くなり、得られる相分離構造が小さくなることも実験的に示している。また、Szczepanski ら⁶⁷⁾によって、Triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA)/PMMA の2成分系において PMMA の初期分子量が高いほど、重合による相分離の進行が促進されることが示唆されており、これは混合系の自由エネルギーが高い状態であるほど、反応時のエントロピーが減少するためと説明されている。

光反応を利用する相分離では、光照射の空間的または時間的な ON-OFF による相構造制御が、熱誘起相分離など他の手法に比べて容易である点に、大きな特徴がある。Nakanishi ら⁶⁸⁾⁻⁷⁰⁾は、局所的な光照射を利用して、非一様な構造を作成する試みを報告している。PS/PMMA の2成分系を対象として、照射する UV 光の光強度を塗膜の厚み方向で連続的に変化させると、光強度が高い面から順に、微細なスピノーダル共連続構造から、構造が粗いドロップレット構造へと連続的

に変化することが報告されている。また彼らはコンピュータ支援光照射(CAI)法を用いて、ストライプパターンで光を照射し、ある特定の方向にも異なる構造を作成することにも成功している。この構造は、光のパターンと必ずしも相似ではなく、非相似となるときもあるが、これは、重合反応と相分離の競合以外に、重合反応の空間的不均一性により引き起こされる局所浸透圧に起因するモノマーのマイクロ流れのためと考えられている^{71),72)}。さらに、UVパルス照射を用いて、照射と停止を時間、強度を任意に変更し繰り返すことで、2次的な相分離を引き起こすと、マルチモーダルな多孔質膜が得られることも報告されている⁷³⁾。

上述の報告はいずれも2成分系における研究であるが、最近ではより複雑なモルフォロジーが期待される3成分系を対象としたいくつかの検討がなされている^{62),74)}。例えばSyukutaniら⁶²⁾はPEA/PEMA/MMAの3成分混合系にて、異なる組成比率と光強度におけるモルフォロジー変化を詳細に比較しており、光強度が増加するにつれてダブルドロップレット構造、サラミ構造、3相共連続、2相共連続、コアシェル構造及び付着濡れ構造へ順に変化することを報告している。

1.4.2 解決すべき課題

光反応誘起相分離による微細多孔質膜形成は前述のように比較的新しい技術であり、多くの学術的課題が残されているが、本論文では特に以下の3点に着目する。

- (1) 相分離塗布膜内部の状態を in-situ 計測する手法が確立されていないこと
- (2) 過去の報告のほとんど全てが非揮発性成分の相分離を扱っており、多

孔質体を得るには、分離した一方の相を除去するリンス工程が必要であること

- (3) 光重合反応と相分離との間にどのような相互作用（反応—拡散カップリング）が生じるのかが未解明であること。特に、反応に伴う材料収縮および反応熱の発生が相分離過程に及ぼす影響や、逆に相構造形成に伴う液体内部の光学特性の変化が重合反応に及ぼす効果を、定量的に表現できる物理モデルが存在しないこと。

先ず課題（1）については、塗膜の内部構造や材料分布を評価する手法はこれまでに数多く報告されているものの、「非接触で」「反応性塗膜内の局所組成を」「非真空系で」計測できる手法は限られる（Table 1-2）。例えば Wu ら⁷⁵⁾は Poly(vinylidene fluoride) (PVDF)/Poly(styrene-co-maleic anhydride) (SMA) からなる相分離膜の表面、断面における成分分析を X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) により行っている。XPS とは、軟 X 線を対象物に照射し、対象物のイオン化に伴い放出される光電子 e^- を捕捉しエネルギー分析を行う手法であり、エネルギー値は対象物の元素や電子状態に依存するため、物質の同定が可能である。また Luo ら⁷⁶⁾はクライオ SEM を用いて、ATO または ITO ナノ粒子を含むポリマーラテックス塗膜を凍結したのち断面の観察を行う手法を提案している。これらの測定方法は、局所的な状態観察には有効であるものの、モノマー反応率を定量的に評価することは難しい。さらに真空中での計測が必要であり、揮発性成分が存在する場合には適用できない。

Table 1-2 多孔質体評価から見た各計測方法におけるメリット、デメリット

計測方法	表面観察	表層組成	内部組成	反応率	非破壊	空気開放系	各方式のメリット、デメリット
SEM+XPS	○	△	△	×	×	×	表面、内部の状態観察に有効 液体の測定が不可
Cryo-SEM	○	○	○	×	×	×	表面、内部の状態観察に有効 炭化水素系化合物の測定が困難
FT-IR	×	○	×	○	○	○	表面、膜の平均組成の測定に有効 内部局所測定が困難
MRI	×	○	○	○	○	△	膜内部の組成分析に有効 乾燥工程等のin situ 測定が困難
STXM	×	○	△	○	○	△	炭化水素系の組成測定に有効 液膜内部測定が困難
Raman	×	○	○	○	○	○	膜内部の組成分析に有効 in situ 測定が可能

反応を伴うフィルム内部の材料組成を評価する手法として、赤外分光⁷⁷⁾、ラマン分光、核磁気共鳴画像法(MRI)⁷⁸⁾、走査型透過 X 線顕微鏡(STXM)⁷⁹⁾などが挙げられる。中でもラマン分光法は空気開放系の測定装置であり、乾燥や硬化の条件を変えながら膜内部の組成や反応率をできるといった利点を有していることから、過去に多くの適用例が報告されている。例えば Jain ら⁸⁰⁾はポリアニリンフィルムの熱処理による構造変化を、Izumi ら⁸¹⁾は Poly((R)-3-hydroxybutyrate) (PHB), Poly((R)-3-hydroxybutyrate-co-(R)-3-hydroxyvalerate), Hydroxyvalerate からなる膜の結晶構造を、Deabate ら⁸²⁾はマイクロセル流路内において Nafion 膜内に拡散する水とメタノールの局所濃度勾配を、それぞれラマン分光を用いて評価している。また Scharfer らは⁸³⁾⁻⁸⁶⁾溶媒を含む膜内の片面から空气中へ溶媒を蒸発、乾燥させる工程において、塗膜内に形成される溶媒の局所濃度を、共焦点ラマン分光法を用いて評価することに成功している。さらに無機材料膜では、ZnO 結晶膜 (Marzouki ら⁸⁷⁾, Lashkarev ら⁸⁸⁾)、TiO₂ 薄膜 (Vishwas ら⁸⁹⁾)、ダイヤモンドライクカーボン膜 (Zolkin ら⁹⁰⁾) の成

分分布や状態変化がそれぞれ評価されている。しかし、近年の共焦点ラマン分光技術の発展にも関わらず、多孔質高分子膜内の材料分布の計測事例はほとんどない。これは主に、多孔質材料内では相界面における光散乱によってラマン強度が減衰してしまうためである。

課題（2）に対する一つのアプローチとして Wang ら⁹¹⁾は、反応誘起相分離と溶媒乾燥を組み合わせた先駆的手法を報告している。反応で生じるポリマー成分に対して非相溶な溶媒を選択し、そのモノマー溶液を出発原料とすると、相分離の過程でポリマーリッチ層と溶媒リッチ層が形成される。続く溶媒乾燥によって溶媒リッチ相から溶媒を除去すると、溶媒リッチ相は空隙としてポリマーマトリックス中に残り、最終的に離散的あるいは共連結な細孔を持つ多孔質高分子膜が形成される。前述の Wang らは *N*-isopropylacryl-amide (NIPAm)/carbon disulfide (CS₂)系において、ポリマー密度の高いスキン層と粒子状ポリマーが連なった低密度層とからなる階層的構造が形成されることを報告している。

溶媒存在下における光反応誘起相分離は、短時間での構造形成や局所的な光照射によるパターン形成などの光反応誘起相分離の長所を保持しつつ、リンス工程が不要であること、Roll-to-Roll プロセスへの適用が容易であること、比較的安価な材料で実現可能であることなど、従来の多孔質膜の製造と比較して多くの利点がある。その一方で、揮発性溶媒が膜表面から蒸発し液体薄膜が厚み方向に急速収縮すると、収縮速度に比べて拡散速度の遅い成分は蒸発面近傍に濃縮されるため、厚み方向に非対称な相構造を形成する要因となる。さらに、非対称膜の乾燥硬化過程ではしばしば引張応力が発達し、望ましくない塗膜変形が引き起こされることも広く知られている⁹²⁾⁻⁹⁴⁾。こうした非対称性の発現機構を理解することは、学術的にも産業上も重要であるにも関わらず、揮発溶媒を含

む反応誘起相分離過程を定量的に評価した研究はこれまで皆無である。

最後に課題（3）に関して、溶媒を含まない光重合反応系では、反応と拡散のカップリングが起こることが過去の研究から知られている。反応性塗膜へ局所的に光照射すると、露光された部位において光重合反応が選択的に進行するので、露光部で反応性モノマー成分が消費され、塗膜内に濃度分布が形成される。この濃度分布を駆動力として非露光部から露光部へモノマー成分の拡散が生じる⁹⁵⁾。一方で、反応に関与しない非反応成分は、反応収縮する露光部から排除され、露光部から非露光部へ反応性モノマー成分とは逆方向に移動する⁹⁶⁾。重合反応速度が反応性モノマー成分の濃度に依存する場合、反応によって誘起されるこれらの成分拡散によって局所濃度が増加すると、その濃度変化に応じて異なる重合反応速度が現れることとなり、反応と拡散の間に双方向のカップリング現象が生じる。さらに揮発性且つ非反応性の溶媒を含む場合には、各成分間の相互作用に基づく多成分拡散挙動と反応とが互いに影響を及ぼしあうこととなり、現象はより複雑となる。

反応誘起相分離による多孔質形成過程において塗膜内に生じることが想定される諸現象を Fig. 1-3 にまとめて示す。図の左は溶媒乾燥が開始された直後の状態を表し、時間と共に系内の状態は左から右へと変化する。まず気液界面で溶媒が蒸発し蒸発潜熱によって界面温度が低下すると、気相から界面へ向かう熱移動が生じる。同時に界面からの溶媒蒸発を補うべく塗膜内部に溶媒濃度勾配が発達し、化学ポテンシャル勾配に沿った溶媒の拡散が起こる。この塗膜に、上方から気液界面へ向かって紫外線を短時間照射すると、液中に含まれる光重合開始剤が開裂してラジカルを生成し、反応性モノマー成分のラジカル重合が開

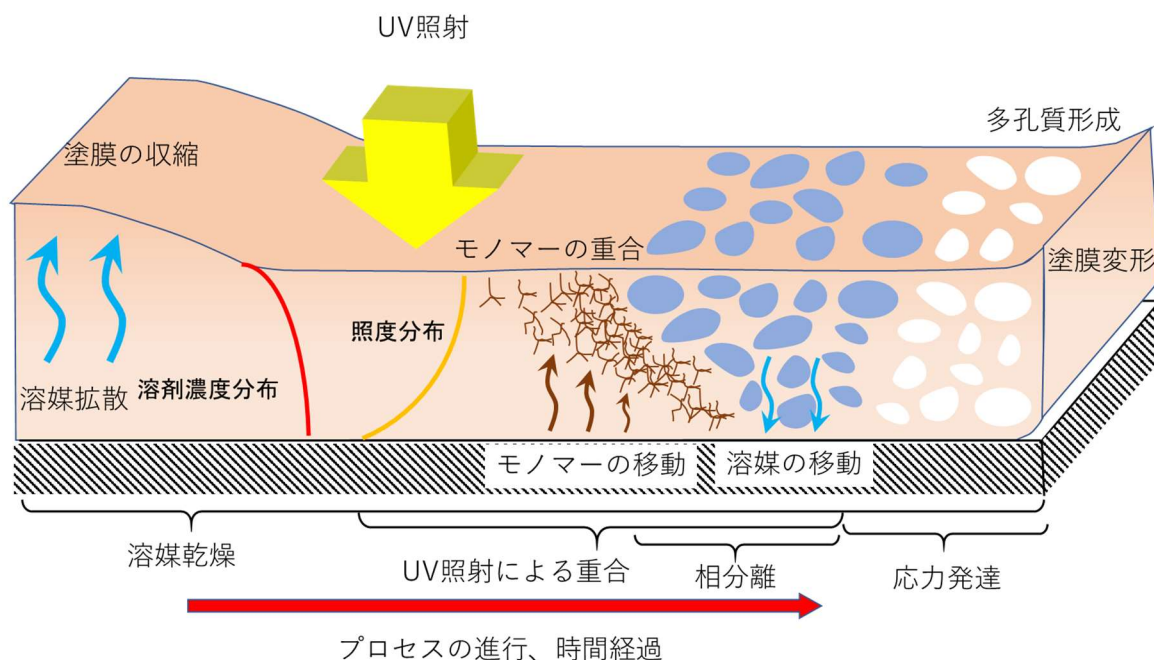


Fig. 1-3 光反応誘起相分離による多孔質膜の形成時に起こる諸現象の概念図

始する。このときモノマーの重合反応速度は必ずしも厚み方向に均一とはならない。なぜならば、局所的なラジカル生成量は紫外線の照度分布に依存し、その照度分布は各含有成分の吸光係数と局所濃度によって変化するためである。さらに上述の反応-拡散カップリングによって、反応性、非反応性成分の拡散がそれぞれ異なる向きに誘起されると、各成分の局所濃度が変化する。加えて、反応熱による局所的な温度分布の形成もまた、重合反応速度を非均一化する要因となる。

重合により生成したポリマーの濃度または分子量がある臨界値以上になると、ポリマーと溶媒は互いに非相溶となり、膜内で相分離が開始する。この光反応誘起相分離は紫外線照射が終了したのちも進行し、最終的に溶媒リッチ相が空隙となって多孔質構造が形成される。と同時に、反応収縮による歪みの塗膜表面・

裏面間の差異によって応力が塗膜内で発達すると、反り（カーブ）と呼ばれる塗膜変形が誘起される。このように反応、拡散、相分離が互いに影響を及ぼしあいしながら同時に進行する現象の複雑さの故に、光反応誘起相分離による多孔質構造の形成過程は未だ十分に理解されていない。また、反応—拡散カップリングと応力発達の両面から相構造形成のメカニズムを検討した研究報告は過去に例がなく、本研究が初めてである。

1.5 本研究の目的

本研究は、光反応誘起相分離を利用した多孔質膜形成に対する前節で述べた諸課題を解決すると共に、相構造の形成過程を明らかにすることを目的として、以下の検討を行った成果をまとめたものである。まず、共焦点ラマン分光法を光反応誘起相分離系に世界に先駆けて適用し、相分離膜内の局所材料組成を評価する新たな手法を確立した。特に相分離構造に起因した光散乱による測定阻害を抑制することで、相分離後の膜内部の組成を精密に測定する手法を提案した。次に、揮発性溶媒の存在下で光反応誘起相分離を生じさせることで、リンス工程を設けることなく直径 30-100 nm の細孔を有する多孔質膜を形成可能であることを明らかにした。さらに細孔構造が塗膜厚み方向に非対称であることに注目し、ラマン分光法を活用して非対称性が生じる物理的要因を定量的に明らかにするとともに、溶媒乾燥に伴う非対称膜の膜形状変化と局所組成との間に強い相関関係があることを初めて明らかにした。さらに、光照射前の溶媒蒸発の有無により塗膜内組成分布の変化を、深さ方向全体に渡って測定し、初期溶媒濃度が低いほど乾燥中の濃度勾配の発達はより顕著となるにも拘わらず、反応後のポリマー濃度分布はより均一となることを初めて見出し、新しい多孔質膜の形成機構を提案した。

1.6 本論文の構成

本論文の構成は以下の通りである。まず2章では、未反応塗膜および相構造を持たない硬化塗膜について、光反応性モノマー、溶媒、光重合開始剤の各成分の塗膜内の局所組成を共焦点ラマン分光法によって評価する新たな方法について述べる。3章では、光反応誘起相分離後の塗膜に対し、相界面における散乱の影

響を抑制すべく新規溶媒置換法を開発することで、相構造を有する塗膜内の局所ポリマー濃度の決定に成功した事例を述べる。さらに、同手法を用いて、プロセス条件による相分離構造への影響を調査し、均一なポリマー濃度分布が実現される条件およびその範囲を実験的に明らかにしたことを述べる。続く第4章では、光照射によって形成される厚み方向の非対称構造と、その後の溶媒除去工程での膜変形の関係性について述べ、局所組成と膜変形の両面から構造形成機構を議論する。第5章ではより工業的観点から、UV照射前の溶媒乾燥の有無が非対称構造に与えるプロセスの影響を定量的に評価した結果を述べる。最後に第6章では、全体を総括した結論と、今後の展望を述べる。

第2章 共焦点ラマン分光による光反応性塗膜の局所組成評価手法の開発

前章で述べたように、光反応誘起相分離による多孔質膜の形成機構を明らかにするためには液体内部の状態変化を把握することが重要であるにも関わらず、光反応性塗膜内部の局所組成を非接触且つ in-situ 計測することに成功した事例はこれまで報告されていない。本研究では、共焦点ラマン分光法を反応誘起相分離膜に対し初めて適用し、基材へ塗布された薄膜溶液の乾燥工程、及び光照射による反応誘起相分離工程における塗膜表面から裏面までの材料組成変化を同定する新しい手法を開発した。

第2章では、光反応性モノマー・溶媒・光重合開始剤からなる3成分塗膜を対象とした本計測手法の詳細を述べる。まずラマン分光の測定原理を説明したのち、本研究で用いた実験装置の構成、対象材料、検量線を用いた塗膜の組成決定方法について述べる。次いで、光照射を行わない場合および行う場合のそれぞれについて、塗膜厚み方向の局所組成測定の妥当性および測定精度を検証した結果を説明する。

2.1 共焦点ラマン分光法の原理

光が物質に入射し物質を構成する分子と衝突すると、分子は電子雲に歪み（双極子モーメント）が生じたより高いエネルギー状態へ励起される。励起された分子は、光を放出することで低いエネルギー状態へ戻るが、大半は開始状態と同じエネルギー状態へ戻る。この時放出される光は、レイリー散乱光と呼ばれ、散乱光は入射光と同じ波長を持つ。対して、ごく一部の分子は、開始状態と異なるエネルギー状態へ遷移し、レイリー散乱光に比べ10のマイナス6乗のごく微弱な強度で入射光と異なる波長の散乱光を放出する (Fig. 2-1)。この光は発見者の名

前にちなんでラマン散乱光と呼ばれている。開始時よりも高いエネルギー状態へ遷移する場合と、低いエネルギー状態へ遷移する場合があります、それぞれ、ストークス・ラマン散乱光、アンチストークス・ラマン散乱光と呼ばれる。一般的にアンチストークス・ラマン散乱光のほうが強度が高い。ラマン散乱光は分子構造固有の振動数を持っているため、ラマンスペクトルを解析することで、化学結合の種類、相対的な濃度、結晶化の程度、結晶格子のゆがみなどを把握することが出来る (Fig. 2-2)。加えて、共焦点式のレーザ光学系を利用することで、試料深部における局所組成分布を数 μm の空間分解能で測定することが可能であることが利点である。近年では、製造工程で混入した製品中の異物不良の成分分析などに用いられるケースもあり、異物発生源の特定などに役立てられている。

モノマー・溶媒・光重合開始剤からなる 3 成分塗膜の乾燥解析に共焦点ラマン分光法を適用するには、次の条件が同時に満たされなければならない。このうち特に 2)～6) は反応系の特徴である。

- 1) 各成分の代表的ラマンピークがそれぞれ独立に存在すること
- 2) ごく低濃度で添加される光重合開始剤の含有量を高精度で測定できること、
- 3) 乾燥および反応に伴う動的な組成変化を解析するために十分な時間分解能を有すること
- 4) 乾燥および反応に伴う塗膜収縮が生じる場合でも、厚み方向の測定位置を正確に決定できること
- 5) 溶媒蒸気存在下においても測定系が安定していること
- 6) 測定で用いる入射光が、光重合開始剤の吸収波長と異なること

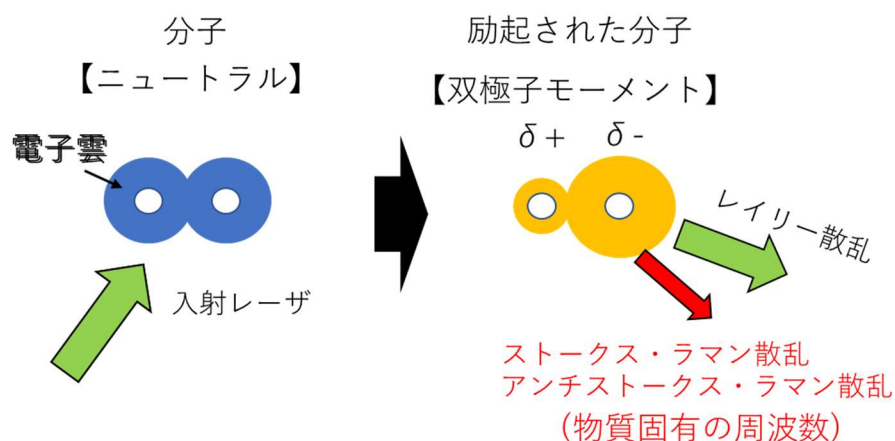


Fig. 2-1 ラマン散乱光の発生原理

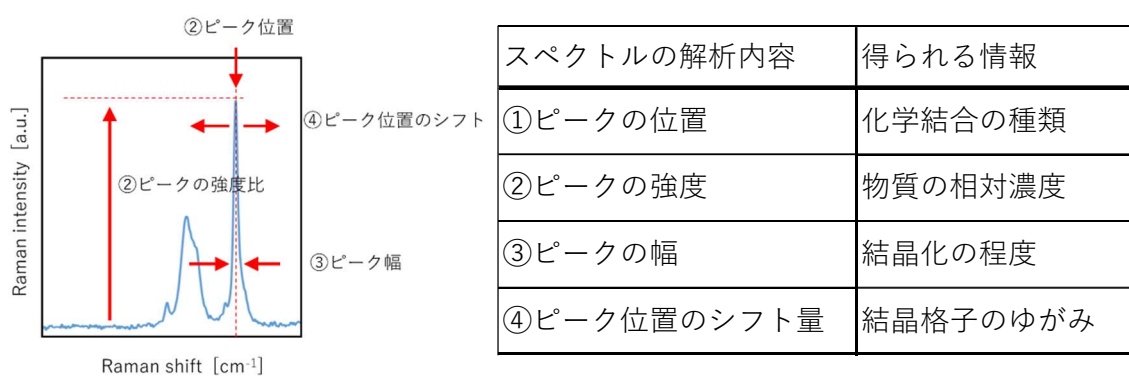


Fig. 2-2 ラマンスペクトルにより得られる情報

2.2 実験装置

Fig. 2-3 に本研究で用いた装置の概略図を示す。共焦点ラマン顕微鏡 (DXR2 Raman Microscope, Thermo Scientific) を用い、波長 532nm のレーザーを光学顕微鏡用の対物レンズを通して、サンプルに照射した。レーザーの焦点スポット径は 1 μm 、対物レンズからサンプルまでのワーキングディスタンスは 8 mm、レンズの倍率は 50 倍、numerical aperture (NA) は 0.75 とした。サンプルは各軸方

向に対し $0.2 \mu\text{m}$ の移動精度を持つ高精度 xyz 軸ステージ上に設置した。ステージ上には、真直度の高いガラス治具を設置し、ばねにより治具にサンプルを決められた力で押し当てることで、設置時のサンプルの絶対位置を再現性良く定めた。この高い測定位置精度のもとで、サンプルの厚み方向となる z 軸方向のラマン分光測定のための最小空間分解能は $1.3 \mu\text{m}$ となった。サンプル内の測定位置は、予めステージ表面の機械的な絶対位置を把握することで決定した。レーザ照射より発生したラマン散乱光は対物レンズにて集光され、同時に発生するレイリー散乱光を除去するためのカットフィルターを通して分光器へ送られた。分光器のコンフォーカルピンホールとスリットを通し、焦点体積内から発生した光のみを取り出したのち、グレーティングにより分散し、Charge Coupled Device (CCD)によりラマンスペクトルを波数分解能 1cm^{-1} で検出した。サンプルにレーザを照射する部分は、遮光 box を設置し、外光による影響を無くした。

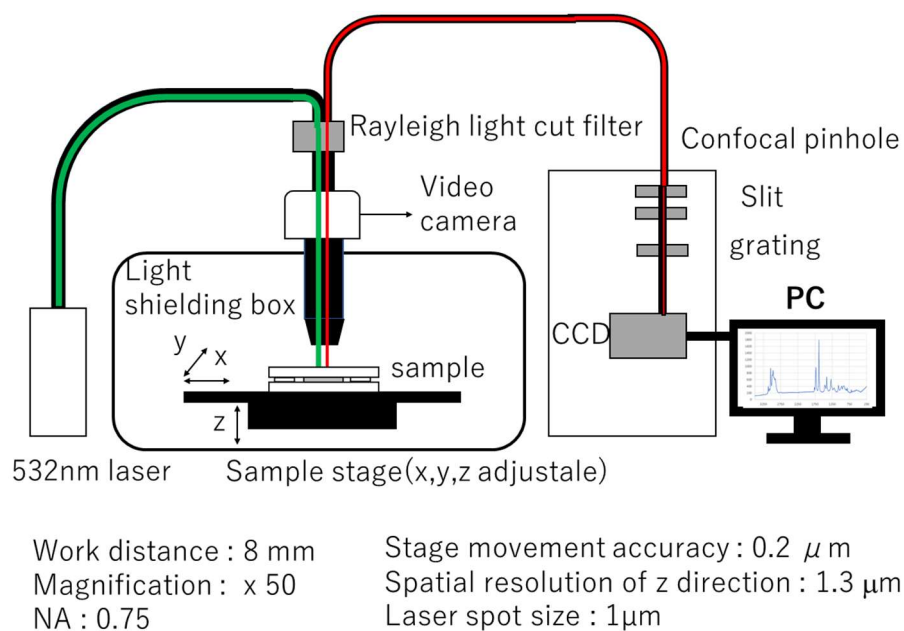


Fig. 2-3 共焦点ラマン分光器装置構成

2.3 塗膜の組成測定と評価方法

2.3.1 用いた材料

本研究では、溶媒にメチルイソブチルケトン (MIBK、Wako Mw:100.16)、モノマーに多官能ポリエステルアクリレート (M9050, 東亜合成、Mw:1000~1500)、ラジカル重合開始剤に 1.3 アルキルアミノフェノン (IRG379EG, BASF, Mw:380.52) をそれぞれ用いた。ラマン分光法における検量線作成時は、サンプルを容量が 5ml の蓋付きガラス瓶に封入することで測定中の溶媒乾燥の影響を無くし、また、サンプル側面のガラス壁から 1mm 内側に焦点を合わせた状態で行った。

各成分単体のラマンスペクトルの測定結果を Fig. 2-4 に示す。この結果から、溶媒は C-C-C 変角振動に起因する 600cm^{-1} 、モノマーは C=C 伸縮に起因する 1640cm^{-1} 、開始剤は芳香族ベンゼン環に起因する 1600cm^{-1} に特異なラマンスペクトルピークをそれぞれ示すことが見られる。また、溶媒：モノマー：開始剤が 70:29.6:0.04 の組成比となる 3 成分混合液におけるラマンスペクトルの測定結果を Fig. 2-5 に示す。各単体成分における特異なピークは、C-H 伸縮に起因する 2960cm^{-1} のピークに比べると小さいものの互いに独立しており、且つその全てが十分大きな強度を持っている。

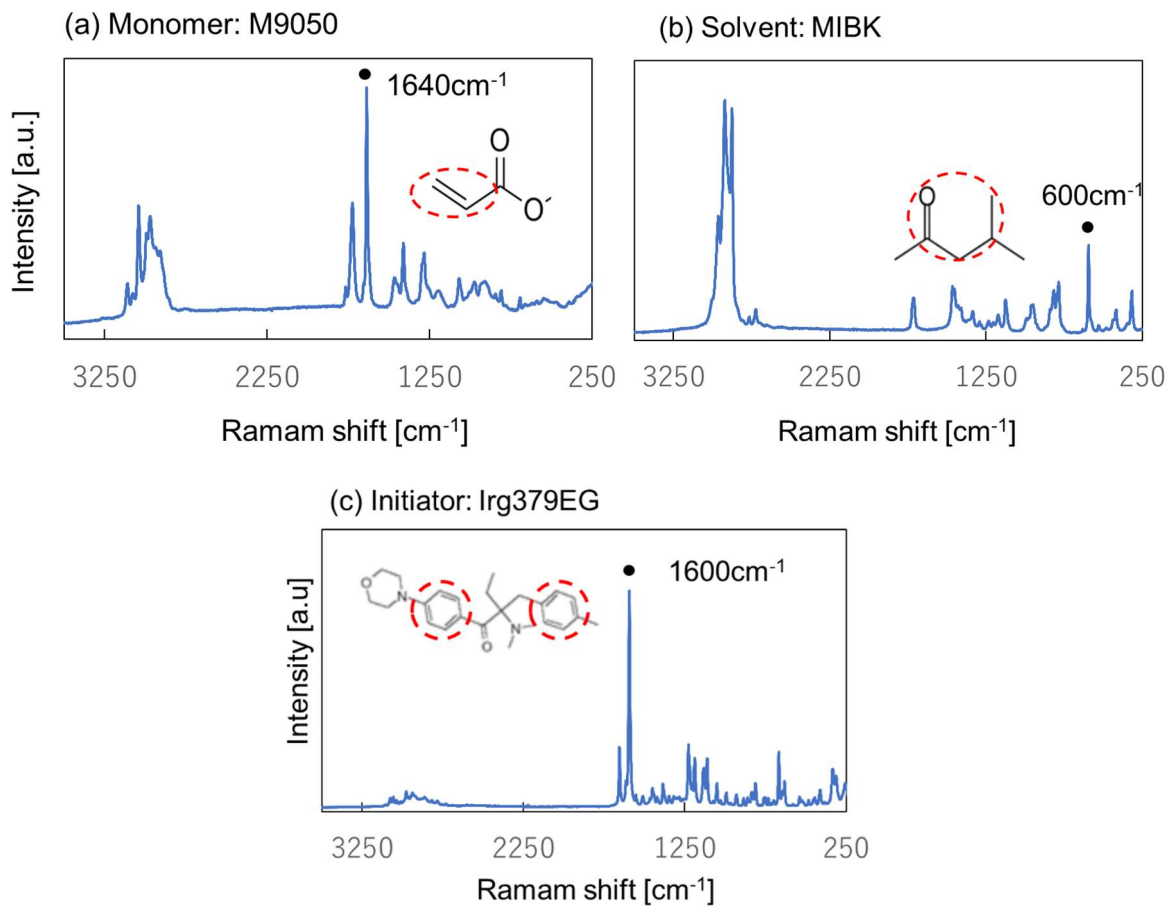


Fig.2-4 各成分のスペクトル
 (a) Monomer, (b) Solvent, (c) Initiator
 Temperature : 25°C

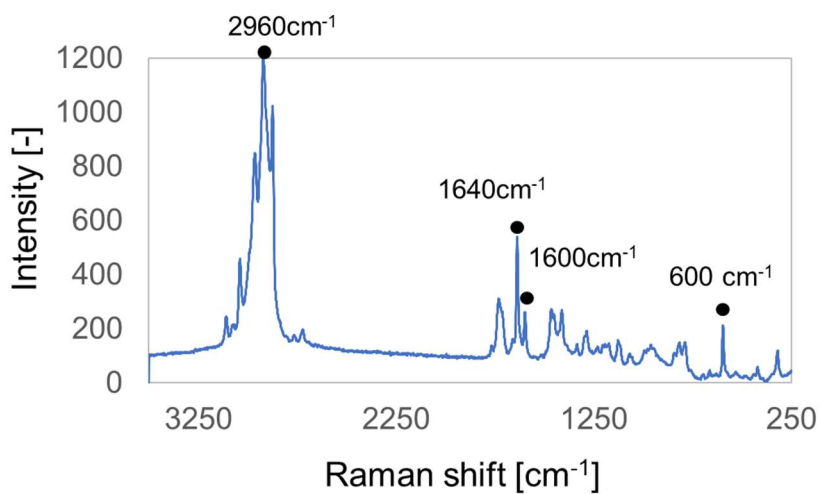


Fig.2-5 3成分混合溶液のスペクトル
 溶媒:モノマー:開始剤 = 60:38:2 (w/w)

2.3.2 検量線の作成

ラマンスペクトルから各含有成分の濃度を決定するために、濃度が既知の3成分溶液において各成分濃度比と各成分でみられる特異的なラマンピーク高さとの間の検量線を求めた。測定した異なる2成分のピーク強度比と重量比との間の関係をFig. 2-6に示す。ここで w_s 、 w_m 、 w_i は3成分溶液中におけるそれぞれ溶媒、モノマー、開始剤の質量分率を、 I_s 、 I_m 、 I_i は 600cm^{-1} 、 1640cm^{-1} 、 1600cm^{-1} におけるピーク強度をそれぞれ示している。本測定の範囲内では強度比と重量比の間に良い比例関係を得ることができ、式(1) (2)で表される線形関係⁸³⁾を得た。

$$\frac{I_i}{I_s} = a \frac{w_i}{w_s} \quad (1)$$

$$\frac{I_s}{I_m} = b \frac{w_s}{w_m} \quad (2)$$

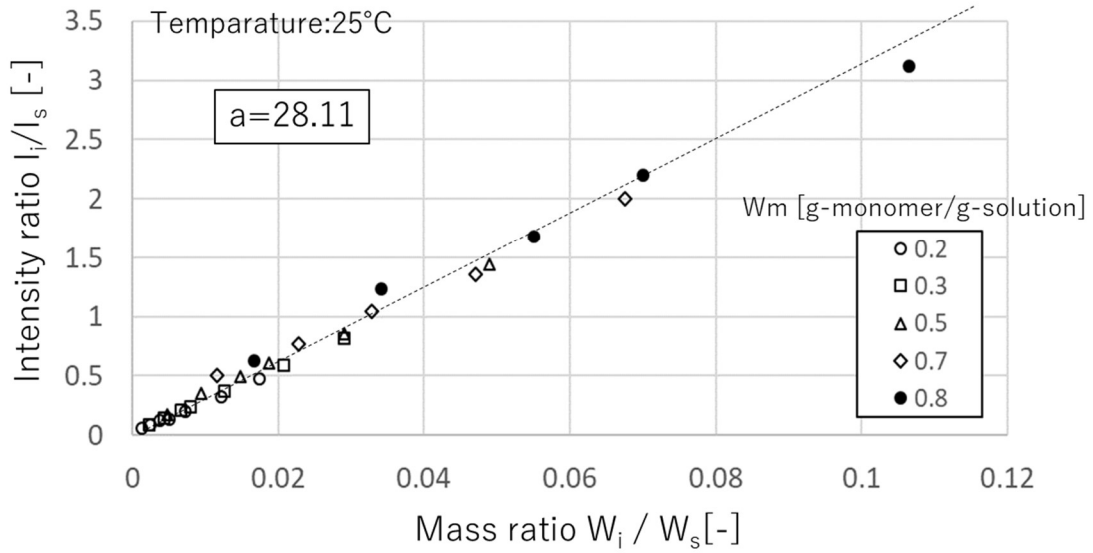
各グラフの傾きから、比例係数がそれぞれ $a=28.11$ 、 $b=0.4171$ と決定された。式(1)(2)および各成分の重量質量分率の合計は1であることを用いると、組成が未知なサンプルにおけるスペクトル強度から各成分の質量分率を次式(3)～(5)より算出できる。

$$w_s = \frac{I_s}{I_s + bI_m + \frac{1}{a}I_i} \quad (3)$$

$$w_m = \frac{I_m}{bI_s + I_m + \frac{1}{ab}I_i} \quad (4)$$

$$w_i = 1 - (w_s + w_m) \quad (5)$$

(a)



(b)

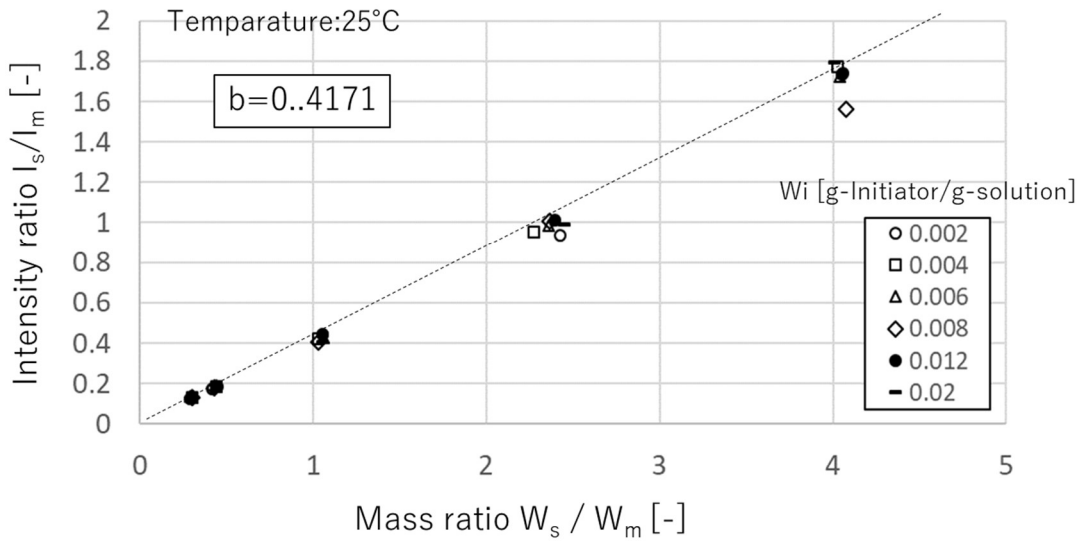


Fig. 2-6 ピーク強度比と組成比の関係と検量線

(a) 開始剤と溶媒のピーク強度比 I_i/I_s と組成比 w_i/w_s の関係

(b) 溶媒とモノマーのピーク強度比 I_s/I_m と組成比 w_s/w_m の関係

2.3.3 モノマーの重合率の評価

UV 光照射によるモノマーの重合率を算出するために、硬化反応前後で波数 1640cm^{-1} におけるピーク強度 I_m の変化量を求めた。硬化反応により C=C 伸縮に起因する強度 I_m は減少し、C-H 伸縮に起因する 2960cm^{-1} のピーク強度 I_{CH} は逆に増加する (Fig. 2-7)。 I_{CH} は溶媒、モノマー、生成したポリマーの持つ C-H に起因するピーク I_{CHs} 、 I_{CHm} 、 I_{CHp} の和であり (式(6))、これらはそれぞれ I_s 、 I_m と次の関係にある。

$$I_{CH} = I_{CHs} + I_{CHm} + I_{CHp} \quad (6)$$

$$I_{CHs} = \alpha I_s \quad (7)$$

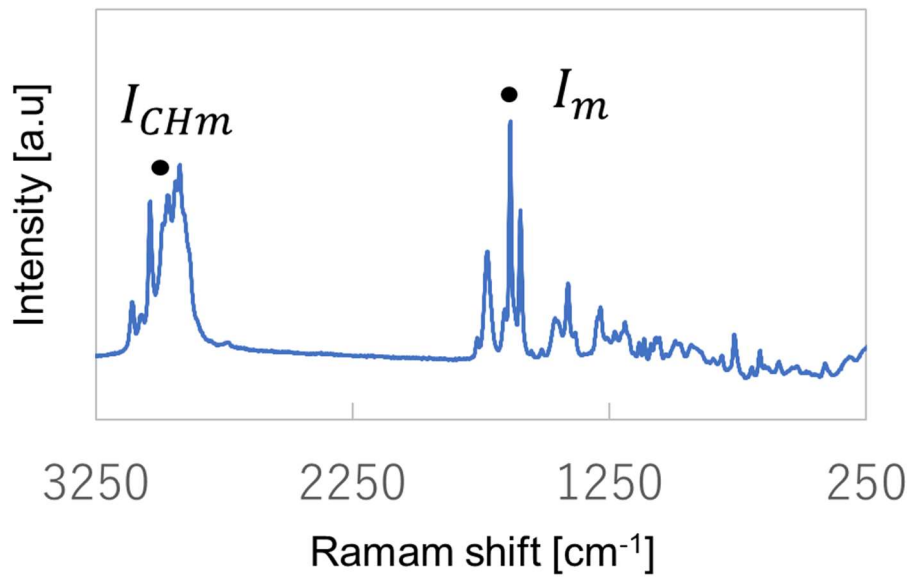
$$I_{CHm} = \beta I_m \quad (8)$$

$$I_{CHp} = \gamma(I_{m0} - I_m) \quad (9)$$

ここで I_{m0} は波数 1640m^{-1} における反応前のピーク高さを表す。溶媒、モノマーそれぞれ単体のスペクトルデータから係数 $\alpha = 2.23$ 、 $\beta = 0.661$ を得た。また、溶媒を含まないモノマー-光重合開始剤 2 成分系のスペクトルデータを硬化反応前後で取得することで $\gamma = 0.586$ を得た。式(6)~(9)よりモノマー反応率 P ($\equiv 1 - I_m / I_{m0}$) は式(10)から算出される。

$$P = 1 - \frac{I_m}{(I_{CH} - \alpha I_s - \beta I_m) / \gamma + I_m} \quad (10)$$

(a) Before UV irradiation



(b) After UV irradiation

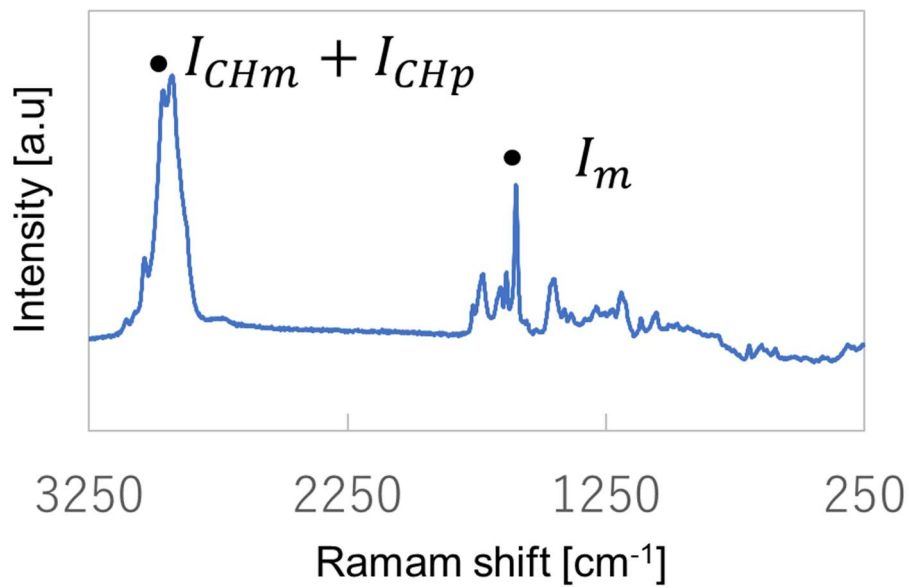


Fig. 2-7 モノマーの重合によるピーク強度の変化
材料組成：溶媒/モノマー/光重合開始剤 = 0/95/5
(w/w) (a) UV 照射前 (b) 880mJ/cm² にて UV 照射後

2.4 濃度計測法の妥当性

前述の評価方法の妥当性を検証するため、モノマー・溶媒・光重合開始剤3成分塗膜における局所濃度の測定値と、溶液調製時の設定濃度との間の定量的な比較検討を行った。塗膜は次の手順で作成した。まず、所定の質量分率になるよう調製した溶液をガラス板上に滴下し、もう一枚のガラス板を用いて溶液を挟むことで、厚み 105 μm の液膜を形成させた。溶液は厚み精度 $\pm 4 \mu\text{m}$ のシックネスゲージで囲まれており、サンプルからの溶媒蒸発は無視小である。Table 2-1 に示す初期組成を持つサンプル内の局所質量分率を、本共焦点ラマン分光法により深さ方向に 5 μm 毎で測定した結果を、モノマー、溶媒、開始剤について Figs. 2-8a, 8b, 8c にそれぞれ示す。モノマー及び溶媒成分の濃度分布は膜内で均一であり、厚み方向の濃度のばらつきはそれぞれ最大 1.7%、1.6%と小さい。さらにそのばらつきは初期質量分率 0.2~0.8 の範囲でほぼ同一であり、濃度依存性は無視できるほど小さい。また、調製時における各成分の濃度と測定値を比較すると、モノマーと溶媒について誤差はそれぞれ、最大で $\triangle 3.6\%$ 、 $\triangle 3.4\%$ の範囲であり、本共焦点ラマン分光法により塗膜の組成が誤差 4%以内で決定可能であることが分かった。これに対して光重合開始剤の濃度分布は、塗膜底面近傍においてやや大きなばらつきを示しており、調製時における質量分率と測定されたそれとの誤差は最大で $\triangle 10.3\%$ と、モノマーや溶媒と比較して大きい。これは、開始剤の添加量が他の成分と比較してごく微量でありラマンピーク強度が相対的に低いこと、並びに、モノマーおよび溶媒のわずかな濃度誤差が、開始剤濃度の算出に大きな影響を与えることが原因である。

次に、2.3.4 の手法を用いて、薄膜において反応前後による重合状態を測定した。用いた溶液はモノマー：開始剤が 95：5 (w/w) の 2 成分溶液とした。また、

薄膜は、前述と同様の手順で作成したのち、片面から UV 照射を行い、モノマーのラジカル重合反応により塗膜を硬化させた。UV は、 $365\text{nm} \pm 5\text{nm}$ の波長を有する LED ライト (8332A-AC8365, CCS) を用いた。硬化後に、共焦点ラマンによりガラス板-ガラス板間を測定した結果を Fig. 2-9 に示す。UV 照射後の反応率は厚み方向で均一であることが分かる。これらのことから、UV 照射前後のモノマー、ポリマーの組成変化を測定可能であることが分かった。

Table 2-1 測定に用いた 3 種の異なる 3 成分溶液の液組成

	solvent	monomer	initiator	[w/w]
組成A	0.781	0.207	0.012	
組成B	0.575	0.402	0.023	
組成C	0.359	0.606	0.035	

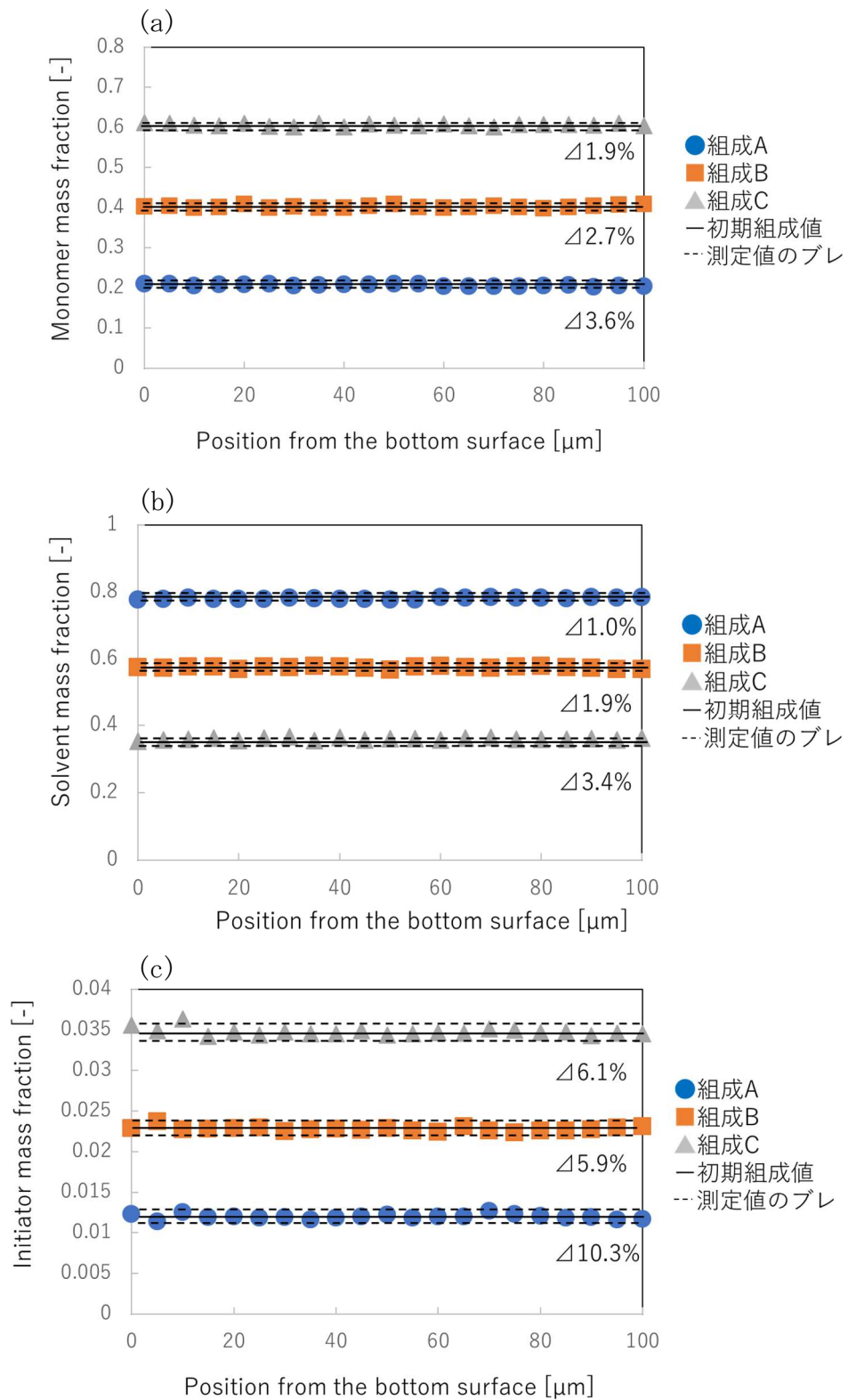


Fig. 2-8 3成分溶液中における
 (a)モノマー(b)溶媒(c)開始剤の厚み方向濃度分布と初期組成との誤差

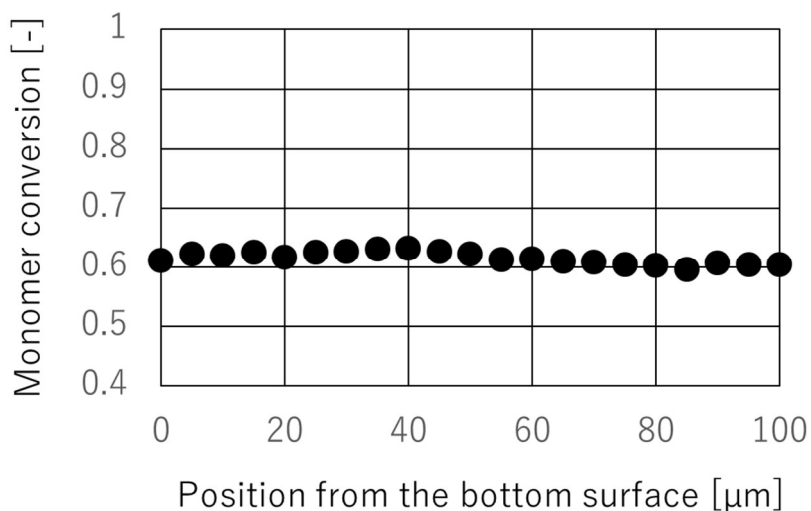


Fig. 2-9 モノマー/光重合開始剤 2 成分溶液における UV 反応後のポリマー濃度分布
 モノマー/光重合開始剤 = 95/5 (w/w)
 UV 照射量: 880mJ/cm²

2.5 第 2 章のまとめ

モノマー、溶媒、開始剤からなる 3 成分系塗膜に共焦点ラマン分光法を初めて適用し、厚み方向の局所組成を空間分解能 5 μm で決定する手法を提案した。各成分で他成分と独立したラマンピークを参照し、濃度とピーク強度との間の比例関係を検量線とすることで、3 成分混合系におけるラマンピーク強度比から、各成分の質量分率を誤差 4%以内で決定することに成功した。乾燥による濃度変化が無視できる状態で組成測定を行った結果、誤差 1.7%以内で均一な濃度分布が得られることを示した。また十分な光量の UV 照射後のモノマー・開始剤 2 成分系塗膜では、膜内でポリマーが均一に分布していることを示した。

第3章 相分離膜内部の材料分布

前章では、モノマー・溶媒・光重合開始剤3成分系における塗膜内部の局所組成を、共焦点ラマン分光法を用いて高精度計測する手法を述べた。この塗膜に紫外線を照射すると反応誘起相分離が進行し、ポリマーリッチ相と溶媒リッチ相とが形成される。このとき両相の屈折率が大きく異なると、相界面にて光が散乱してラマン散乱光強度が大きく減衰し、測定が困難となる。過去の研究から、反応率⁹⁷⁾⁻⁹⁹⁾や相分離後のモルフォロジー^{62), 66)}が、それぞれ光照射や乾燥条件に影響を受けることは定性的に知られているものの、反応誘起相分離プロセスにおける塗布膜内の局所組成測定に成功した事例は、著者の知る限り見当たらない。

そこで本研究では、相分離後の塗膜内に存在する溶媒を別の材料に置換することで、局所的な屈折率差を低減し塗膜全体の光透過性を向上させ新たな手法を開発した。

多孔質材料内の空隙を異なる物質で置換する試みはこれまでも数多く提案されている。例えばCurtisら¹⁰⁰⁾は、蛍光特性を有するシリカ膜において、表面の多孔質シリカ層の空隙部をヘキサンまたはヘプタンに置換することで界面との干渉を抑制し、バルク層から発する蛍光スペクトルを変化させることができることを報告している。またCeoら¹⁰¹⁾は、poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)PVdF-HFPの多孔膜の空隙部を valeronitrile, dimethyl sulfoxide, dimethylacetamide の7:2:1の体積比率の溶液に置換することで、色素増感太陽電池の寿命を向上させている。またChenら¹⁰²⁾はAl₂O₃セラミック多孔質膜の空隙部を1-Methyl-3-propylimidazolium iodide, lithium iodite hydrate, 4-Tert-butylpyridine, Acetonitrile からなる混合溶液に置換した膜について、導電性、電流密度、変換効率などの電池特性を調査している。とこ

るがこれらの過去の検討は、多孔質膜の隙間を別の材料へ置換することで塗膜の特性を変化させるものに限られており、塗膜自体の構造評価に置換操作を用いた事例はほとんどない。

第3章では相構造を有する塗膜内部の材料分布を共焦点ラマン分光により評価する新規溶媒置換法について述べる。まず溶媒を含まないモノマー・光重合開始剤 2 成分系への紫外線照射では、第2章で述べた手法をそのまま適用することで、反応後の塗膜内の局所ポリマー分布が計測可能であることを示す。次いで溶媒を含む3成分系について溶媒置換操作を導入することで、相構造を有する塗膜内の局所ポリマー分布の同定に初めて成功した事例を述べる。さらに、同手法を用いて、プロセス条件による相分離構造への影響を調査し、均一なポリマー濃度分布が実現される条件およびその範囲を実験的に明らかにしたことを述べる。

3.1 実験操作と方法

用いた材料は前章と同様である。溶液は、モノマーと光重合開始剤の質量比率を 95:5 (w/w) で固定し、揮発成分 (溶媒) と不揮発成分 (モノマーおよび光重合開始剤) の質量比率が 6:4~0:10 の間で一定となるよう調製した。また、硬化後に塗膜中の残る溶媒成分を置換するための置換溶液としてメチルイソブチルケトン (MIBK) と多官能ポリエステルアクリレート (M9050) の質量比が 6:4 (w/w) の 2 成分溶液を別途調製した。

塗膜は、Fig. 3-1 に示す手順で作成した。まず、所定の質量分率になるよう調製した溶液をガラス板上に滴下し、もう一枚のガラス板を用いて溶液を挟むことで、厚み $105 \pm 4 \mu\text{m}$ の液膜を形成させた (Fig. 3-1a)。溶液はシックネスゲージ

で囲まれており、サンプルからの溶媒蒸発は無視小である。365 ± 5 nm の波長を有する LED ライト (8332A-AC8365, CCS) を用いて、片面から 10 秒以内の UV 照射を行い、モノマーのラジカル重合反応を進行させた (Fig. 3-1b)。以下では UV 照射側の膜-ガラス界面を膜表面、逆側を膜底面と表記する。塗膜に溶媒を含まない場合は、ガラス板越しに硬化膜内の深さ方向の局所組成を後述する共焦点ラマン分光法により測定した (Fig. 3-1c)。溶媒を含む場合は、UV 照射面側のガラスを塗膜から剥離し (Fig. 3-1d)、塗膜表面へ置換溶液であるモノマー・溶媒 2 成分溶液を滴下した (Fig. 3-1e)。その後 40°C のホットプレート上で 10 分間加熱して溶媒を揮発させ、置換溶液中のモノマーのみを塗膜内に残した (Fig. 3-1f)。最後に、新しいガラス板を塗膜表面に押し当て、2 枚のガラス板で塗膜を挟み込んだ。この置換後のサンプル内の局所濃度を、共焦点ラマン分光法により、異なる深さ位置における濃度を測定した (Fig. 3-1g)。

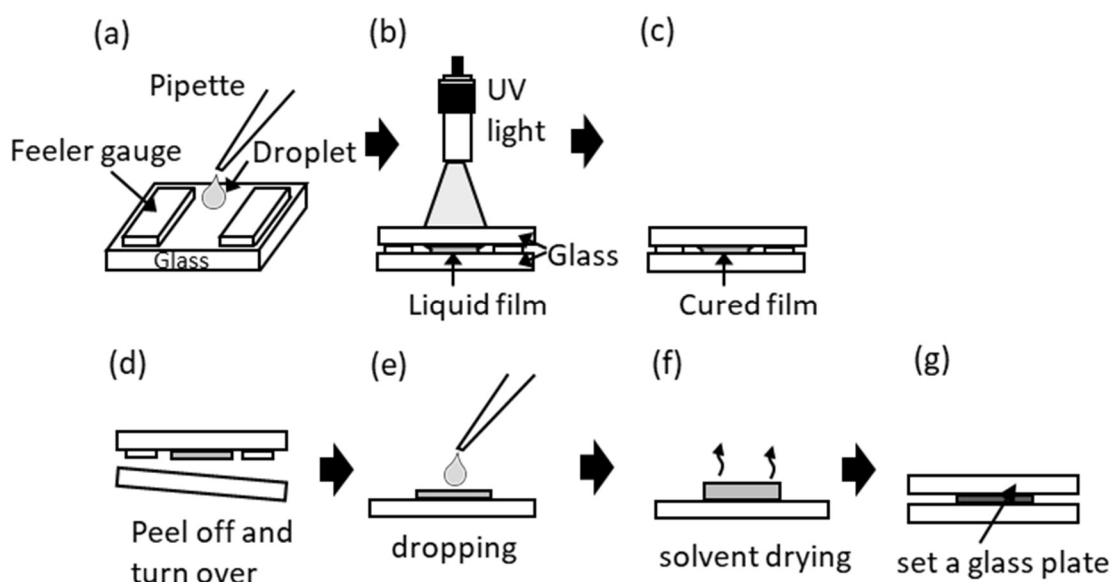


Fig. 3-1 実験方法

- (a) ガラス板へ溶液を滴下、(b) ガラス板間の液膜へ UV 光を照射、
(c) 反応による塗膜硬化、(d) ガラス板の剥離、(e) 置換溶液の滴下、
(f) 乾燥による溶媒除去、(g) ガラス板を設置

モノマー、溶媒単体、置換溶液、及び光反応で生成したポリマーの各成分について、分光光度計（UV-2700 島津製作所製）を用いて屈折率を測定した。室温で液体である前者の3成分については、既知の厚みとなるようガラスプレートで挟んだサンプルを作成し、反射率を測定することで屈折率を算出した。ポリマーは、溶媒：モノマー：開始剤の比率が 60:38:2 (w/w) の溶液をガラス上に塗布したのち、溶媒を除去し得られた既知の厚みの薄膜を UV 硬化させ、硬化膜の反射率を測定することで屈折率を求めた (Table 3-1)。

Table 3-1 各材料の屈折率

温度:25°C

材料	屈折率[-]
溶媒 (メチルイソブチルケトン)	1.396
モノマー (M9050)	1.499
ポリマー	1.52
置換溶液 (溶媒:モノマー=6:4 (wt/wt))	1.438

3.2 結果と考察

3.2.1 溶媒を含まない2成分系における硬化膜内のポリマー分布

溶媒を含まないモノマー/開始剤2成分系において、UV硬化前後のモノマー、及びポリマーの深さ方向の濃度分布をラマン分光法により測定した結果をFig. 3-2に示す。縦軸は硬化前のモノマー質量分率、及び、硬化後のポリマー質量分率を、横軸は塗膜底面からの距離をそれぞれ表している。硬化前において、モノマーの分布は膜厚方向に均一である (Fig. 3-2a)。測定されたモノマー質量分率は約0.95であり、溶液組成と一致する。硬化後のポリマー質量分率は約0.6であり膜厚方向に均一である。図には示さないが、SEM観察の結果から硬化した膜に空隙はなく、相分離構造は見られなかった。

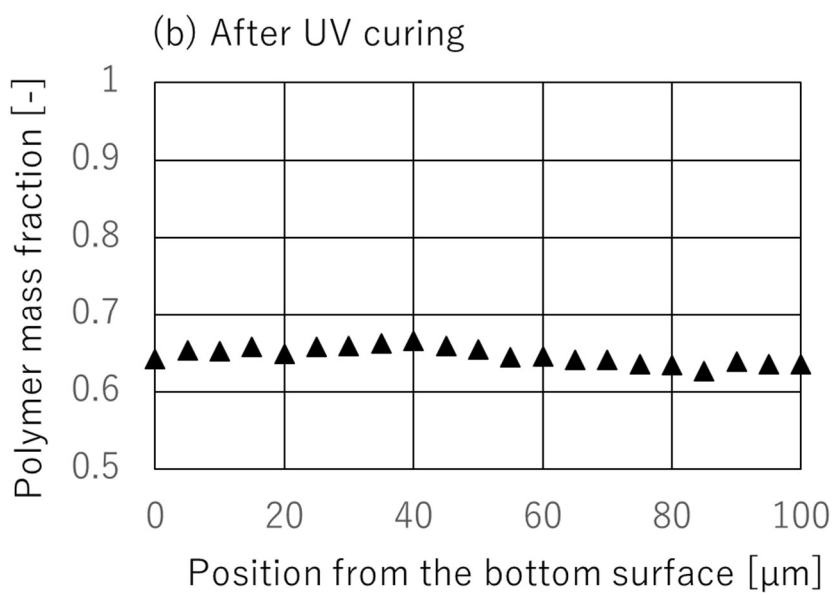
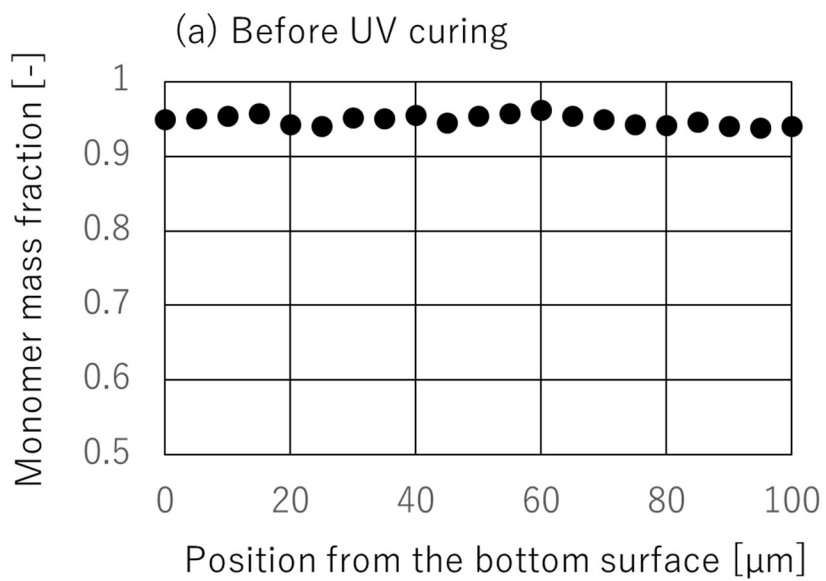


Fig. 3-2 UV 硬化前後のモノマー、及びポリマー濃度分布
 (a) UV 硬化前、(b) $880\text{mJ}/\text{cm}^2$ にて UV 硬化後

3.2.2 溶媒を含む3成分系における硬化膜内のポリマー分布

Fig. 3-3(a)-(d)に溶媒置換を行わずに測定したラマンスペクトルを示す。順に(a)表面側のガラス内部、(b)深さ8 μm の塗膜内、(c)深さ50 μm の塗膜内、(d)裏面側のガラス内部と順に焦点深度を変化させて測定を行った。表面側ガラス内、及び、塗膜表面近傍では、高い強度を持った材料由来のピークを有するラマンスペクトルが得られた。これに対して塗膜内と裏面側ガラス内では、ラマンシグナルの強度は弱く、また明確な散乱ピークも観測されない。これは、ラマン分光測定で用いたレーザ光が溶媒リッチ相とポリマーリッチ相の界面で散乱し、レーザ光の強度が深さ方向に大きく減衰することが原因であると考えられる。この考察は、溶媒の屈折率は $n = 1.396$ であり、分光光度計により測定した光反応によって生じるポリマーの屈折率1.520と異なることに矛盾しない。

そこで、上述の新規溶媒置換法を適用して、塗膜内に存在する溶媒をモノマーで置換した結果、Fig. 3-3(b)に示すように塗膜の内部及び裏面側の測定位置においても、十分な強度を持ち、且つ、材料由来のピークを有するラマンスペクトルが得られた。これは、相分離により生じた溶媒リッチ層の屈折率をポリマーネットワーク部と近しい材料へ置換することで、相界面における光散乱が抑制され、相分離膜内の局所組成の計測が可能となることを示している。

なおFig. 3-3bのラマンスペクトルには、モノマー分子内のC=C伸縮に起因する 1640cm^{-1} の鋭いピークが観察される。このピークの強度は、光照射後の塗膜に残留する未反応モノマーと、溶媒置換に用いられたモノマーのそれぞれの濃度の和によって決まる。本溶媒置換法では両者を定量的に区別することは困難であるので、モノマー濃度の厚み方向分布は得られない。

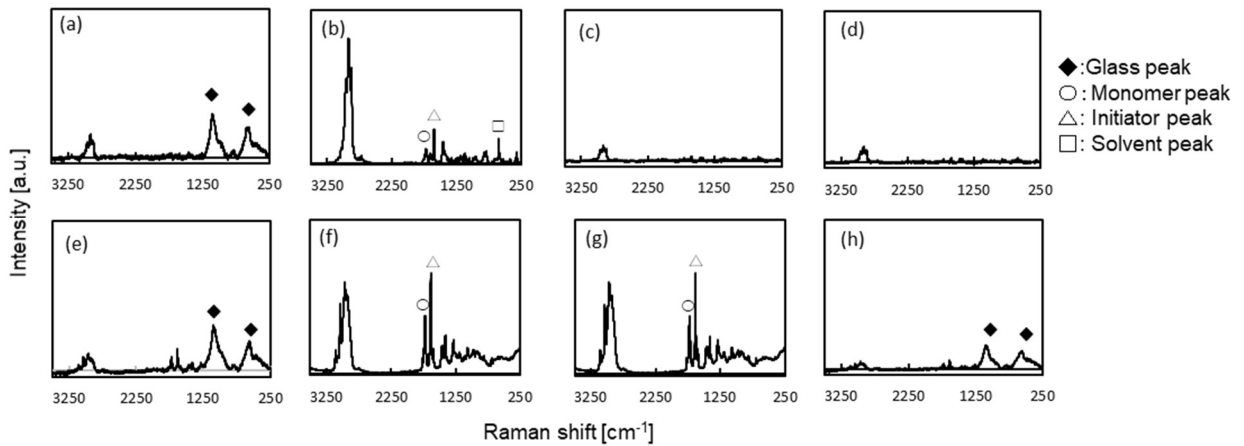


Fig. 3-3 溶媒置換によるラマンスペクトルの変化
 (a-d) 溶媒置換しない場合、(e-h)溶媒置換した場合
 各スペクトルの膜厚方向位置：
 (a, e)表面側ガラス内部、(b, f)深さ 8 μm の塗膜内
 (c, g)深さ 50 μm の塗膜内、(d, h)裏面側ガラス内部
 UV 照度:880mJ/cm²、
 溶媒/モノマー/光重合開始剤 = 60/38/2 (wt/wt)

3.2.3 操作変数がポリマー濃度分布に与える影響

異なる条件で作製した相分離膜に対して前述の溶媒置換法を適用し、操作変数が硬化膜内の成分分布に与える影響を系統的に調査した。

まず初期組成の影響を調べるため、溶媒濃度の異なる溶液における UV 硬化前後のポリマー濃度を溶媒置換法によって測定した。モノマーと光重合開始剤の質量比は 19:1(w/w)、光照射量は 880 mJ/m²でそれぞれ一定である。異なる 3つの溶媒濃度における測定例を Fig. 3-4 に示す。横軸は塗膜底面からの距離を、縦軸は硬化前のモノマー質量分率、および、硬化後のポリマー質量分率をそれぞれ

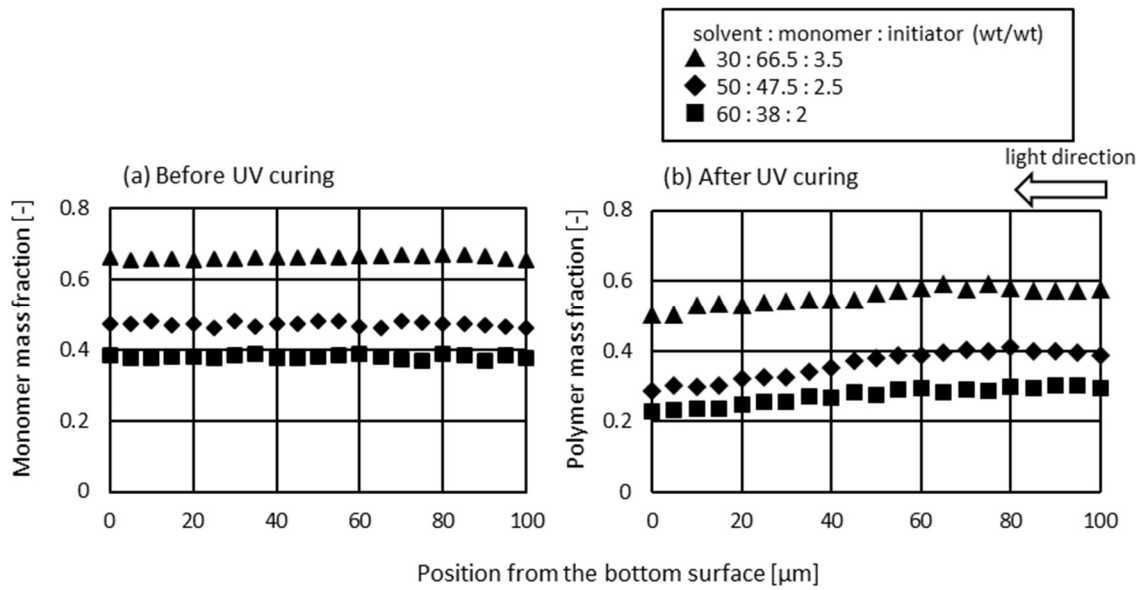


Fig. 3-4 異なる初期組成における (a) UV 照射前のモノマー濃度分布と (b) UV 照射後のポリマー濃度の分布

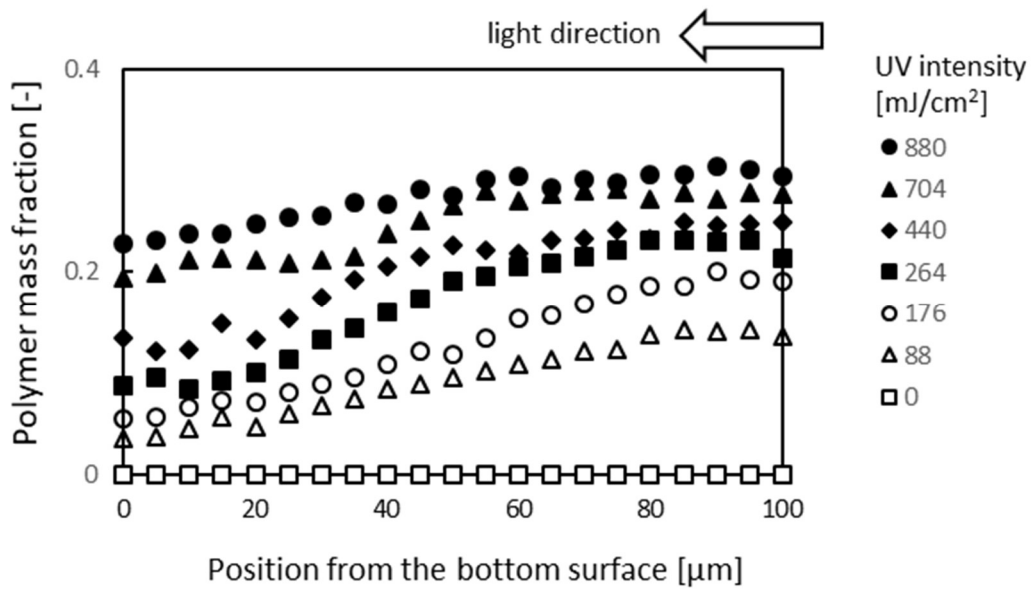


Fig. 3-5 異なる照度におけるポリマー濃度分布
溶媒/モノマー/光重合開始剤=60/38/2 (w/w)

示す。測定したいずれの溶媒濃度においても、モノマー濃度は膜厚方向でほぼ一定である。これに対して、UV 硬化後のポリマー濃度は不均一で、表面付近ではほぼ一定値を取るが、底面に近づくにつれ減少し、いずれの組成でも表面側より底面側が低くなった。また、初期モノマー濃度が増加すると、同一測定位置におけるポリマー濃度は増加した。

続いて、初期組成を溶媒/モノマー/開始剤=60/38/2 (w/w) で固定し、光照射量を変化させた場合の濃度分布の変化を調べた。異なる UV 照度における UV 照射後の膜内のポリマー濃度分布を Fig. 3-5 に示す。光照射を行わない場合、厚み方向のいずれの位置でもポリマー濃度は無視小である。UV 照射量が増加すると、ポリマー濃度は底面に比べ表面で優先的に増加し、表面付近では約 0.3 に漸近した。さらに照射量が増加すると、表面付近のポリマー濃度はこの値を保ったまま、ポリマー濃度が約 0.3 を示す領域の厚みが増加した。これに対して底面のポリマー濃度は照射量と共に単調に増加した。その結果、膜内には1つの変曲点を有する特徴的なポリマー濃度分布が形成され、その濃度勾配はある照射量（ $\sim 200 \text{ mJ/cm}^2$ ）で最大となった。図には示さないが、開始剤の質量分率はいずれの照射量においてもばらつき $\pm 3 \times 10^{-3}$ 以内で厚み方向にほぼ均一であった。

一般にアクリルモノマーのラジカル重合では、紫外光を吸収した光重合開始剤分子が開裂してラジカルを生成し、そのラジカルがモノマー分子をアタックすることで連鎖的に重合反応が進行する。塗膜表面からUV照射を行った場合、開始剤による光吸収によって光量は塗膜深さ方向に減衰するので、表面における光重合反応によってモノマーが優先的に消費される⁹⁵⁾。従って、表面におけるポリマー濃度は裏面におけるそれよりも高くなるものと考えられる。しかし Fig. 3-2 に示すように、溶媒を含まないモノマー/開始剤2成分系では光照射後

のポリマー濃度は厚み方向に均一であり、光強度分布のみを考慮した物理モデルでは測定された濃度分布を説明できない。

濃度分布の形成機構を理解するために、ここでは光反応に伴う多成分拡散を考える。前述のように、紫外線強度は塗布膜表面側のほうが底面側に比べ高く、生成するラジカルの濃度は表面近傍でより高くなる。このラジカルが深さ方向に拡散すると、重合反応は表面側から底面へ向かって進み、ポリマー濃度の高い反応層が表面に、未反応層が底面に形成される (Fig. 3-6a, d)。両層の界面は、反応の進行に伴って膜底面へ移動し、やがて塗布膜底面に達する (Fig. 3-6b, e)。本実験のように紫外光を短時間パルス照射する場合、光照射によって生成するラジカル量に上限値が存在すると仮定すると、生成するポリマー濃度もある上限値を持つために、反応層内におけるポリマー濃度はほぼ一定になるものと考えられる。この物理的描像は、深さ方向に均一な濃度分布を示す Fig. 3-2 の結果と一致する。

これに対して溶媒存在下では、ラジカルの拡散に加えて非反応性溶媒の拡散現象を考慮しなければならない。1章で述べたように、反応に関与しない成分は、反応収縮する露光部から排除されるので、露光部から非露光部へ移動することが知られている⁹⁶⁾。本研究では溶媒である MIBK は反応に関与しないので、塗膜表面から紫外光を照射すると、上述の反応誘起拡散によって MIBK は表面から底面に向かって拡散し、底面近傍の光重合開始剤およびモノマーの濃度はそれぞれ減少する。この濃度低下の結果として、底面部における重合反応が表面に比べ阻害され、底面で生成するポリマーの濃度は表面に比べて低下するものと考えられる。この物理モデルは、塗膜深さ方向に不均一なポリマー分布が生じることを示した Fig. 3-4 および Fig. 3-5 の結果を定性的に説明することができる。

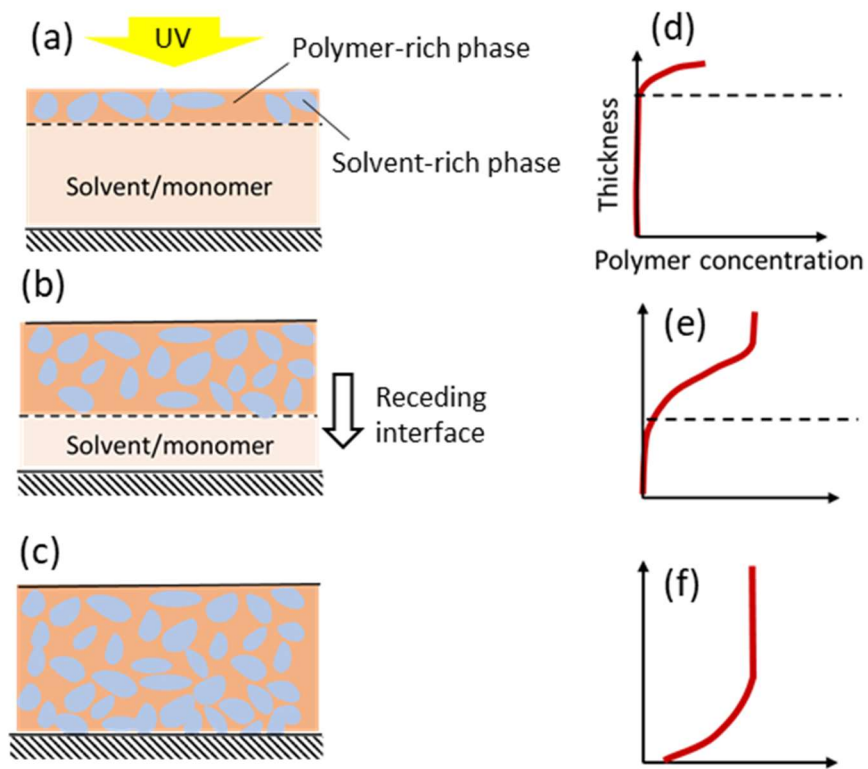


Fig. 3-6 物理モデル

- (a) UV 照射による表面からの相分離の進行
- (b) 底面への相分離界面の移動
- (c) 膜全体で相分離
- (d) 表面側のポリマー濃度上昇
- (e) 表面濃度の上限値到達
- (f) ポリマー濃度分布の形成

3.3 第3章のまとめ

本章では、光反応誘起相分離後の膜内の溶媒をモノマーに置換することにより、ラマン分光法による膜内の材料分布の測定が可能となることを初めて示した。さらにこの測定方法を、溶媒を含まず熱力学的に安定なモノマー・重合開始剤2成分系、及び、溶媒を含み非平衡相分離が自発的に進行する3成分系のそれぞれに対して適用した。前者では、塗膜深さ方向に均一なポリマー濃度分布が形成されることに対し、後者ではポリマー濃度が一定の領域を表面近傍に、ポリマー濃度が深さ方向に低下する領域を底面近傍にそれぞれ有する非対称2層構造が形成されることを明らかにした。さらに初期組成やUV照度がこの2層構造に与える影響を定量的に示した。

工業的には反応後に均一な成分分布が求められるが、所望の分布を実現する合理的な手法は未開発であり、経験的な試行錯誤に頼らざるを得ないのが現状である。本章で示した結果は、ポリマー成分の深さ方向の濃度分布はある中間UV照度でもっとも顕著になることを示しており、均一な濃度分布を得る上での重要な指針となる。

第4章 反応誘起相分離による多孔膜の非対称性

前章では新たに開発した溶媒置換法を適用した共焦点ラマン分光法を用いて、光反応誘起相分離塗膜内の材料分布を直接計測することに成功したこと、および、塗膜内では表裏非対称なポリマー分布が形成されることをそれぞれ述べた。第1章でも触れたように、光重合反応—相分離—拡散現象の間の相互作用には学術的に未解明な点が多く残されている。特に反応—拡散カップリング機構を明らかにすることは、塗膜深さ方向の材料分布を制御する上で重要である。産業的、学術的な重要性にもかかわらず、精密な組成解析に基づいて非対称構造の形成機構を論じた報告はこれまでない。

組成分布の非対称性は、塗膜内での応力発達と、それによる塗膜変形を引き起こす要因ともなる。Roll to Roll での相分離塗膜の製造工程において、応力の発達は製品自体の反り変形（カールと呼ばれる）や、形成膜表面のひび割れの要因となるので、これらを抑制・制御する方法論を確立することは重要である。

そこで第4章では、相分離膜内の材料分布の非対称性に焦点を当て、前章までに述べた新規ラマン分光法を用いた精密な組成計測結果に基づいて、材料分布の形成機構を明らかにした結果をまとめる。まず溶媒、モノマー、開始剤の3成分溶液を用いた薄膜への短時間UV照射によって、数10 nmスケールの細孔を持つ多孔質塗膜を形成することに初めて成功した事例について述べる。次いで共焦点ラマン分光法を用いて光照射後の塗膜表裏の組成および反応率を測定した結果から、非対称性がもっとも顕著となる臨界光強度が存在することを示した。さらに、反応後に一方の塗膜表面を空气中へ曝露した場合の乾燥収縮による膜形状の変化を定量的に評価し、乾燥後の塗膜カール量と光強度との間によい相関関係があることを明らかにした。

4.1 実験

用いた材料は前章までと同じである。塗膜は Fig. 4-1 に示す手順で作成した。ガラス板の上に薄膜を形成して UV を照射する工程までは、3 章と同様の手順で実施した (Figs. 4-1a, b)。次に、硬化膜とガラスの界面近傍における組成を共焦点ラマン分光法により測定した (Fig. 4-1c)。測定光レーザの照射方向は固定し、膜表面側を測定する場合には表面側のガラス面から、逆に膜底面側を測定する場合には底面側のガラス面から、それぞれサンプルの表裏を入れ替えてレーザを照射した。ここで UV 光照射側の膜-ガラス界面を膜表面、逆側を膜底面と表記する。続いて、硬化サンプル裏面をガラス板から注意深く剥離し (Fig. 4-1d)、2 mm 角に切り取った剥片を作成した。この剥片から溶媒を乾燥除去すると (Fig. 4-1e)、剥片は湾曲した。変形した乾燥サンプルの形状を側面からデジタルマイクロスコープ (VHX-900, KEYENCE) を用いて観察し、1600×1200 ピクセルの画像として記録した (Fig. 4-1f)。さらに、硬化後に溶媒を乾燥除去したサンプルの表裏の状態を走査電子顕微鏡 (SU3500, 日立ハイテクノロジーズ) で観察した。マイクロスコープにて取得した画像から膜変形の解析を行った手順について以下に詳しく述べる。

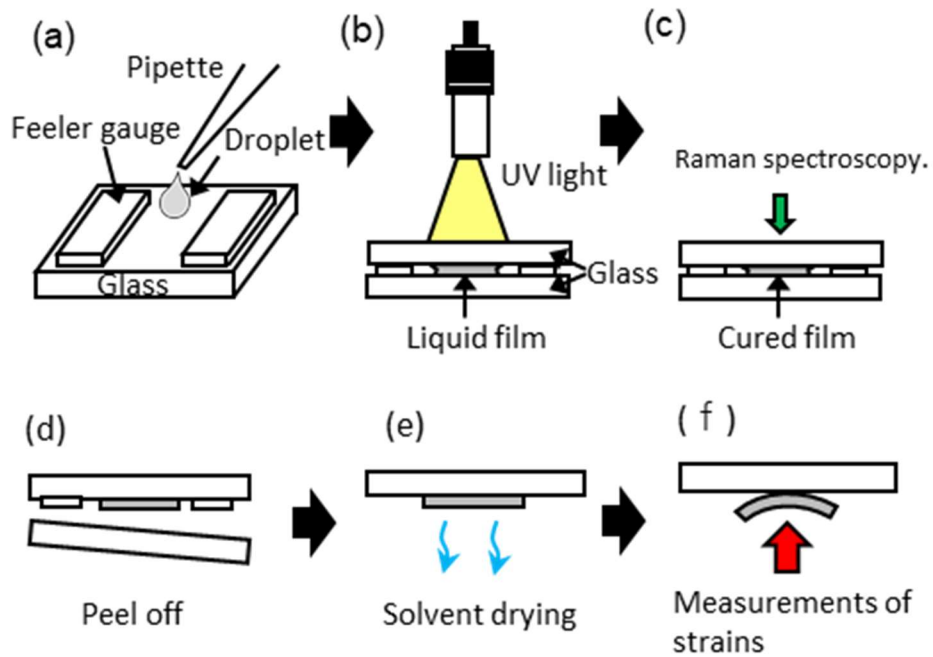


Fig. 4-1 実験方法

(a) ガラス板へ溶液を滴下、(b) ガラス板間の液膜へ UV 光を照射、
 (c) ラマン分光法による測定、(d) ガラス板の剥離、(e) 乾燥による溶媒除去、(f) ひずみの計測

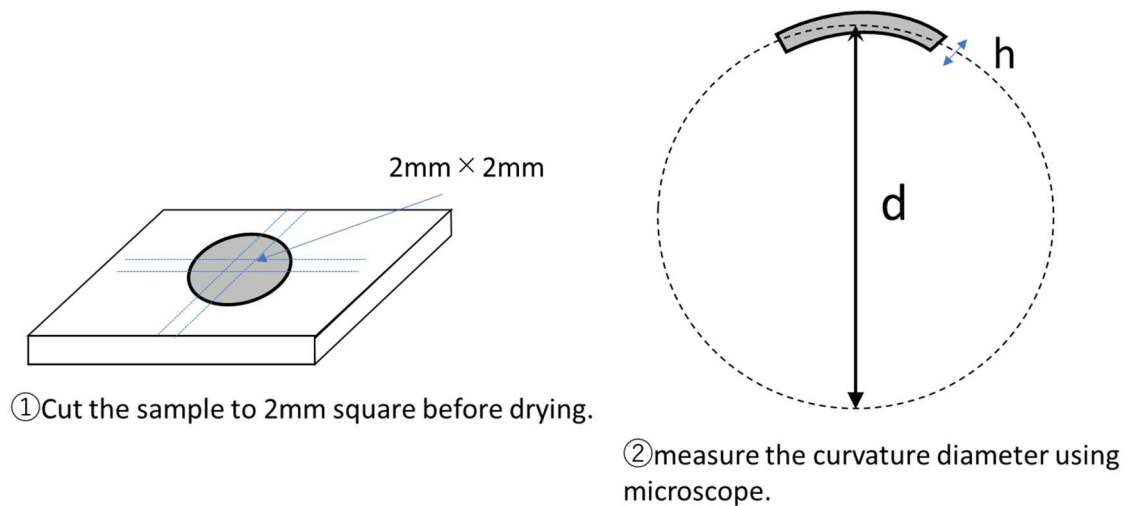


Fig. 4-2 塗膜の変形量の測定

- ① 硬化膜を 2mm 角サイズにカット
- ② カールしたカットサンプルの直径を測定

4.2 塗膜の変形量の評価

2mm(=L₀)角に切り取り乾燥させた硬化膜の形状をマイクロ스코ープで側面から撮影し、膜表面形状が円弧の一部であると仮定してカールの内径 d を算出した。これを用いて、乾燥後の表面側のひずみ $\varepsilon_s = (d + 2h)\pi/L_0$ と裏面側のひずみ $\varepsilon_b = d\pi/L_0$ をそれぞれ求めた(Fig. 4-2)。ここでL₀は塗膜硬化後にカットしたサンプルの表裏の塗膜の長さ、 h は塗膜厚みである。カール量 $\varepsilon_b/\varepsilon_s - 1$ は、歪みが小さく $d \gg h$ が成り立つ場合は0に近づき、UV 光照射面に対して凸側のカールであれば負の値、凹側のカールであれば正の値をそれぞれとる。

4.3 結果と考察

4.3.1 多孔質構造の SEM 観察

異なる UV 照度条件において、硬化後に溶媒を乾燥除去したサンプルの表裏の状態を走査電子顕微鏡で観察した結果を Fig. 4-3 に示す。塗膜表裏には 100 nm 以下の空隙が観察された。これは光誘起相分離によって形成された溶媒リッチ層の一部が、溶媒蒸発によって空隙となったためと考えられる。溶媒である MIBK は、モノマーには可溶であるが、その重合体には非相溶である。このため光反応によってポリマー濃度が増加すると系は熱力学的に不安定となり、溶媒リッチ相とポリマーリッチ相への相分離が自発的に進行する。続く乾燥過程において溶媒リッチ相内の溶媒成分が蒸発除去されると、溶媒の占めていた体積は細孔として塗膜内に残る。従来の高分子ブレンド溶液のスピン塗布法²¹⁾と比較して、細孔を得るために相分離後に一方の相を選択的に溶解除去(リンス)工程が不要であることは、本手法の大きな利点である。

また、各 UV 条件における SEM 画像より、UV 照度が低下するにつれて、膜裏面

(底面)における細孔径は増加し、表面凹凸も増加する傾向を示した (Fig. 4-3b, d, f)。細孔による空隙を定量化するために、画像解析ソフト (Image J) を用いて空隙率を算出した。SEM 画像 (カラー深度 24bit, 1 ピクセル当たり 3.6nm) を HSB カラー表示における brightness255 階調において、画像中の brightness の最小値が 255 になるよう輝度調整をした上で、brightness の閾値を 100 ± 5 の範囲で定め 2 値化し、閾値以上の明度を有するピクセルを空隙と判別した。Fig. 4-3g に示すように、裏面の空隙率は表面のそれより大きく、また UV 照度の増加に伴って低下しており、非対称構造が形成されていることがわかる。これに対して表面の空隙率は照度と共にわずかに増加する。

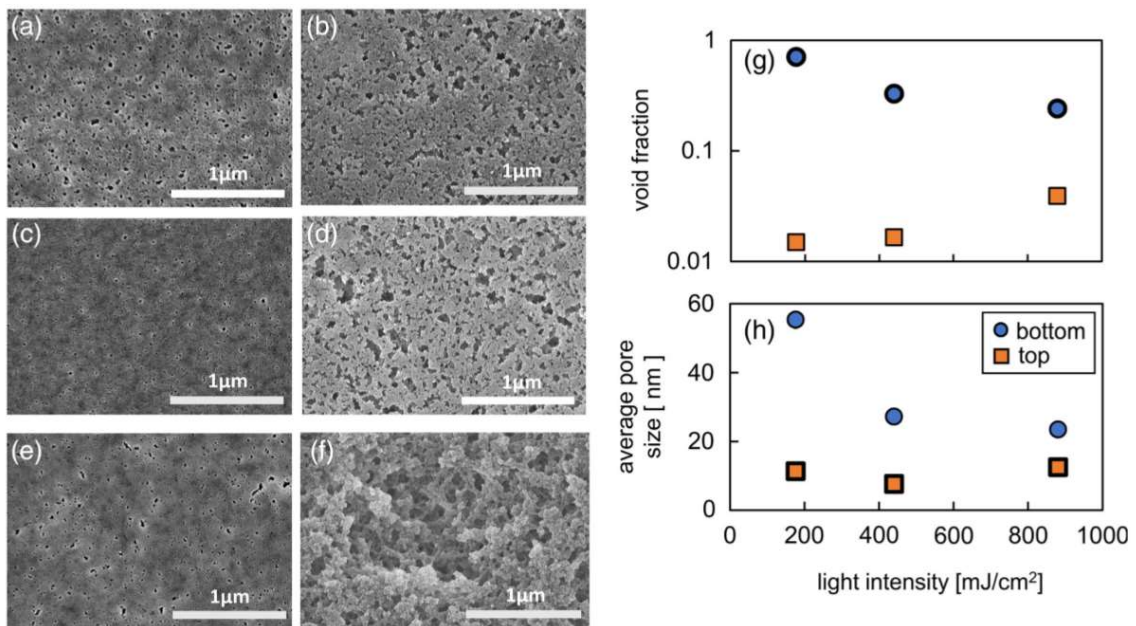


Fig. 4-3 異なる照度における塗膜表裏の SEM 画像
 (a) 880 mJ/cm² 表面、(b) 880 mJ/cm² 裏面、(c) 440 mJ/cm² 表面、
 (d) 440 mJ/cm² 裏面、(e) 176 mJ/cm² 表面、(f) 176 mJ/cm² 裏面
 (g) 空隙率、(h) 細孔サイズ.

溶液組成: solvent/monomer/initiator = 60/38/2 (w/w)、膜厚: 100 μm.

4.3.2 塗膜表裏の非対称濃度分布と反応率

塗膜構造の非対称性を定量化するために、UV 照射量が異なる条件における塗膜表面、裏面での各成分の質量分率を測定した。塗膜表面の質量分率に対する裏面のその差を Fig. 4-4 に示す。正の差分は表面濃度が裏面濃度よりも高いことを、逆に負の差分は裏面濃度がより高いことを、それぞれ示す。ポリマーの表裏の濃度差は、照射量の増加と共に増加し、ある臨界照射量 $I^* \sim 200 \text{ mJ/cm}^2$ で極大値を示したのち、減少している。いずれの照射量においても質量分率の差分は正值をとることから、反応後にはポリマーが表面により優先的に存在することがわかる。逆に、溶媒の質量分率差は負の値をとり、照射量の増加と共に徐々に減少し、臨界照射量 I^* において極小値をとった後増加して、ある負の一定値に漸近する。ポリマー濃度差が極大値を示す臨界照射量は、溶媒濃度差が極小値を示すそれにほぼ等しい。一方で、反応後の残留するモノマー並びに開始剤は低濃度であり、且つ、それらの厚み方向の濃度差はポリマーのそれに比して非常に小さい。

非対称性が現れる要因を考察するために、UV 照射量が異なる条件で塗膜の表裏の反応率を測定した。照射時間は 1~10s の間で変化させた。Fig. 4-5 に示すように、照射量が 200 mJ/cm^2 以下と低い場合、反応率は照射量の増加に伴って上昇する。これに対し高照射量では反応率は 0.9 付近で一定となる。この傾向は照射量を 4500 mJ/cm^2 まで増加させても変わらない。さらに、いずれの照射量においても表面裏面の反応率は互いにほぼ等しい。これらの事実は、厚み方向に非対称な濃度分布の形成が、光反応のみではなく、塗膜内の物質移動に起因することを示している。

Fig. 4-6 に、光照射時の塗膜内物質移動のモデルを模式的に示す。本実験で

用いた光重合開始剤は紫外光に対して高い吸光係数を有することから、表面からUV照射を行うと、光量は表面から塗膜内部へ向かって減衰する(Fig. 4-6a)。この光強度分布の存在下で反応が進行すると、反応によって表面で優先的にモノマーが消費され(Fig. 4-6b)、その消費を補うために塗膜裏面から表面へ向かってモノマーが移動する(Fig. 4-6c 中の矢印)。ここで Fig. 4-6c 中の点線は表面で反応初期の濃度分布を、矢印は、それに伴うモノマー並びに溶媒の移動を表している。すなわち、光照射によるモノマー移動によって表面におけるモノマー濃度が相対的に高くなり、その一部がポリマーへ転化することによって、結果的に表面におけるポリマー濃度は裏面におけるそれよりも高くなるものと考えられる。

逆に非反応性成分である溶媒は、重合の進行と共に密度が増加する表面層から排除されて、裏面へ向かって移動する(Fig. 4-6c)。この物理的描像は厚み方向の溶媒濃度差を示している Fig. 4-4 の結果と矛盾しない。さらに裏面への溶媒拡散が生じると、反応誘起相分離によって生じる溶媒リッチ相のドメインサイズが増加し、より空隙率の高い多孔質構造が形成される。実際に UV 照射量が臨界照射量 I^* より高い領域では、光照射の低下に伴って空隙率が増加しており (Fig. 4-3g)、上述のモデルと相構造の変化は定性的により整合性を示している。ここで、照射量が十分に大きな条件では、ポリマーおよび溶媒の濃度分布の非対称性が弱くなることに注意しなければならない。照射量が高いと、厚み方向の光減衰はより緩やかとなるので、塗膜内で生成するラジカルの濃度は厚み方向に均一となる。その結果、表面反応による優先的なモノマー消費はもはや生じず、その結果として塗膜内におけるモノマーおよび溶媒移動が抑制されるものと考えられる。

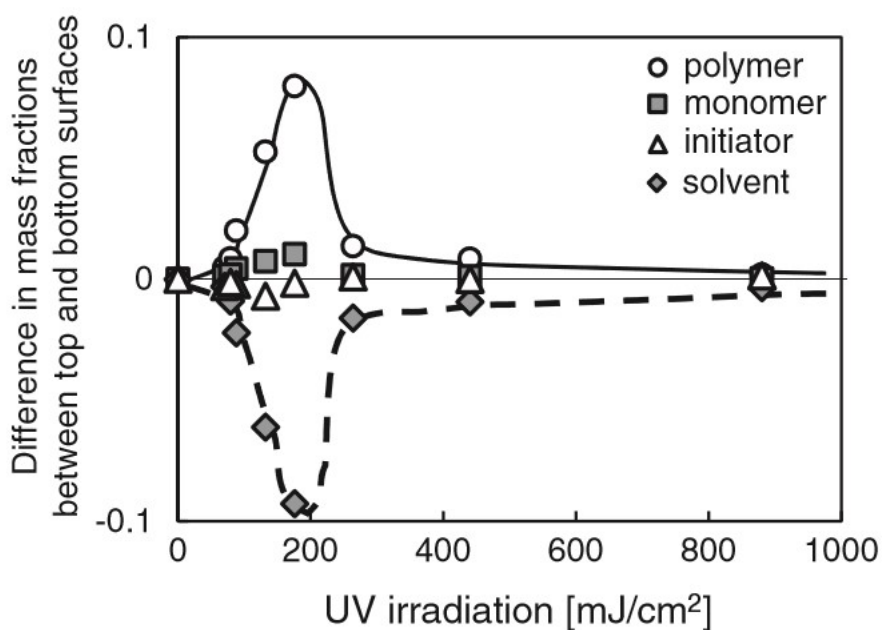


Fig. 4-4 異なる照度における塗膜表裏のポリマー濃度差の変化
 溶媒/モノマー/光重合開始剤 = 60/38/2 (w/w)、膜厚:100 μ m

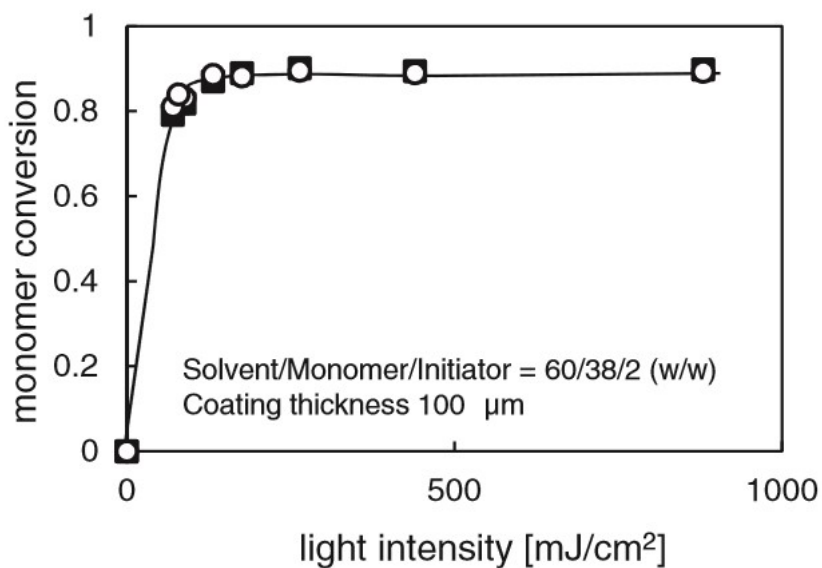


Fig. 4-5 異なる照度における塗膜表裏の反応率
 溶媒/モノマー/光重合開始剤 = 60/38/2 (w/w)、膜厚:100 μ m

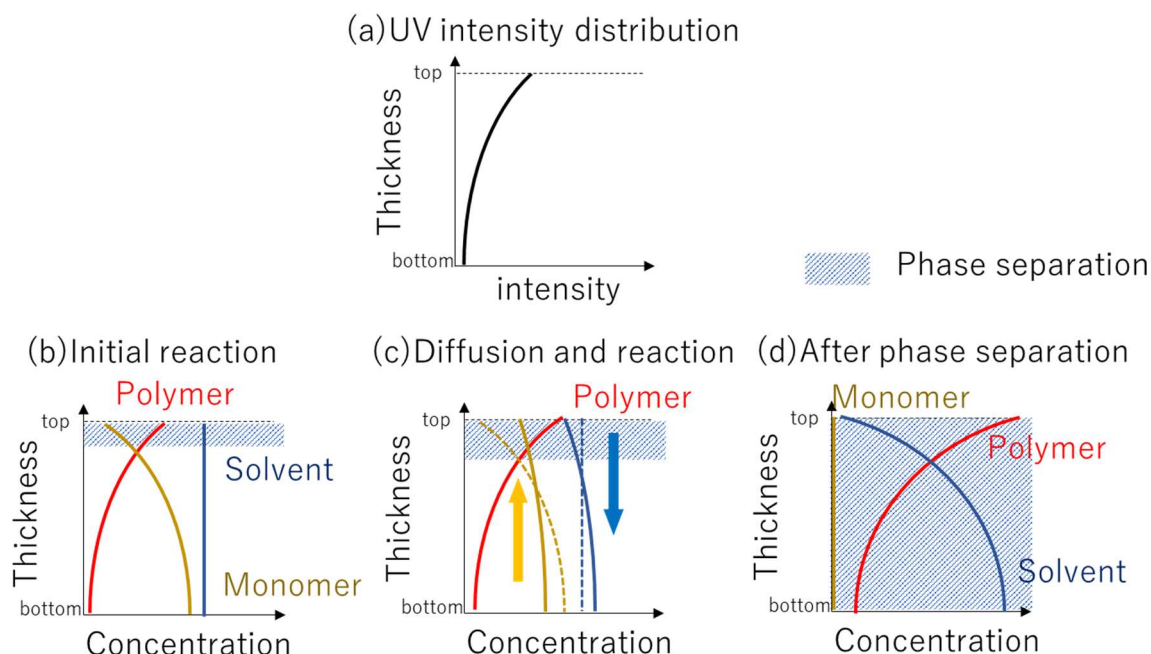


Fig. 4-6 塗膜内物質移動の物理モデル

- (a) 膜内における UV 照射強度分布
- (b) 初期重合反応により形成される濃度分布
- (c) 溶媒とモノマーの拡散と重合反応の競合
- (d) 最終的なポリマー濃度分布

4.3.3 濃度分布の非対称性と塗膜の変形

非対称な濃度、空隙率分布が乾燥時の塗膜変形に及ぼす影響を調べるために、UV 照射量が異なる条件における乾燥後の塗膜歪みを測定した。Fig. 4-7 の縦軸は表裏のカール量 $\varepsilon_b / \varepsilon_s - 1$ を、横軸は UV 照射量をそれぞれ表している。UV 照射量が 80 mJ/cm^2 以下と低い場合、カール量は小さい。これは、低照射量条件では反応率が低く (Fig. 4-5)、厚み方向に非対称な濃度な溶媒分布もほとんど生じない (Fig. 4-4) ために、塗膜内の乾燥収縮が等方的に進行したためと考えられる。これに対して照射量が増加すると、カール量の絶対値は増加し、約 130 mJ/cm^2 で極大値をとった後、再び減少する。図には示さないが、照射量 2000 mJ/cm^2 以上におけるカール量は照射量に依存せず、ある負値で一定となった。

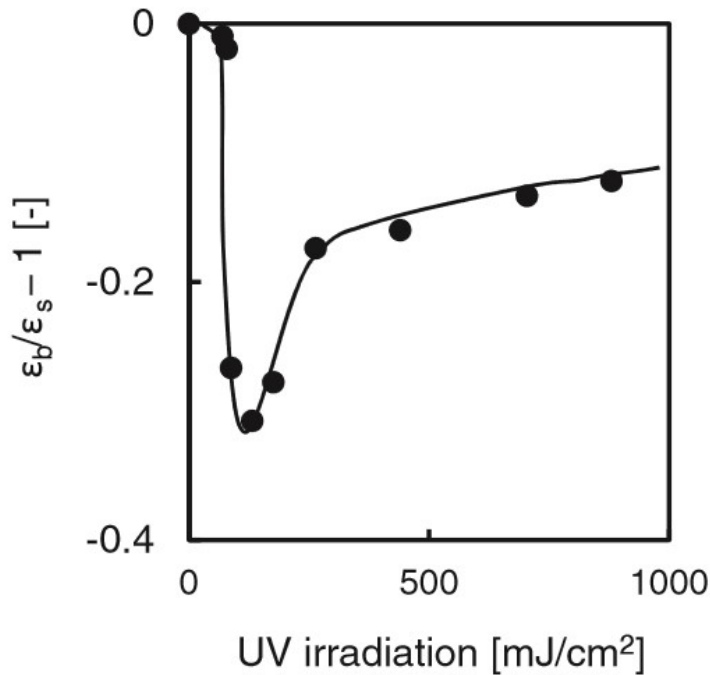


Fig. 4-7 異なる照度における塗膜表裏のひずみ差の変化
 溶媒/モノマー/光重合開始剤 = 60/38/2 (w/w)、膜厚: 100 μ m

カール量と照射量の間にかうした非線形関係が現れる理由は、次のように説明される。照射量が増加すると塗膜内の光誘起拡散が駆動され、厚み方向に非対称な濃度分布が形成される (Fig. 4-4)。塗膜裏面における溶媒濃度が増加すると、溶媒蒸発時における乾燥収縮が表面に比べ裏面で優先的に生じるので、塗膜は光照射方向に対して凹な形状へと変形する。これに対して照射量が十分に高くなると、前述のように塗膜内における反応は空間的により均一となり非対称分布の形成が抑制されるため、塗膜表裏の歪み差すなわちカール量の絶対値は減少する。この事実は実用的な観点では、高い照射量にて硬化させるほうが、歪みの少ない平滑な塗膜を得る上で有利であることを示している。

上述の物理モデルの妥当性をさらに検証するため、異なる開始剤濃度におけ

る実験を行った。膜厚は 100 μm 、UV 照度は 880 mJ/cm^2 でそれぞれ一定とした。Fig. 4-8 に示すように、開始剤濃度が高いほど塗膜表裏における局所ポリマー濃度の差は増加した。他方、同条件で測定した歪み差は、負値が減少した。すなわち、カール量の絶対量は、開始剤濃度の増加と共に増加した (Fig. 4-8(a))。また、モノマー濃度の増加に伴い、塗膜表裏の局所ポリマー濃度差は減少し、歪み差は増加、すなわちカール量は減少した。これは硬化膜の非対象性が高くなるにつれて、乾燥収縮時の表裏の歪み差によってより顕著に塗布膜が変形することを示しており、前述の物理モデルと矛盾しない。これは重合開始剤による光吸収を考慮すれば、開始剤濃度の増加に従って表裏における UV 照射強度の差が大きくなり、より多くのモノマーがその濃度勾配形成に伴って裏面から表面へ拡散するためと考えられる。

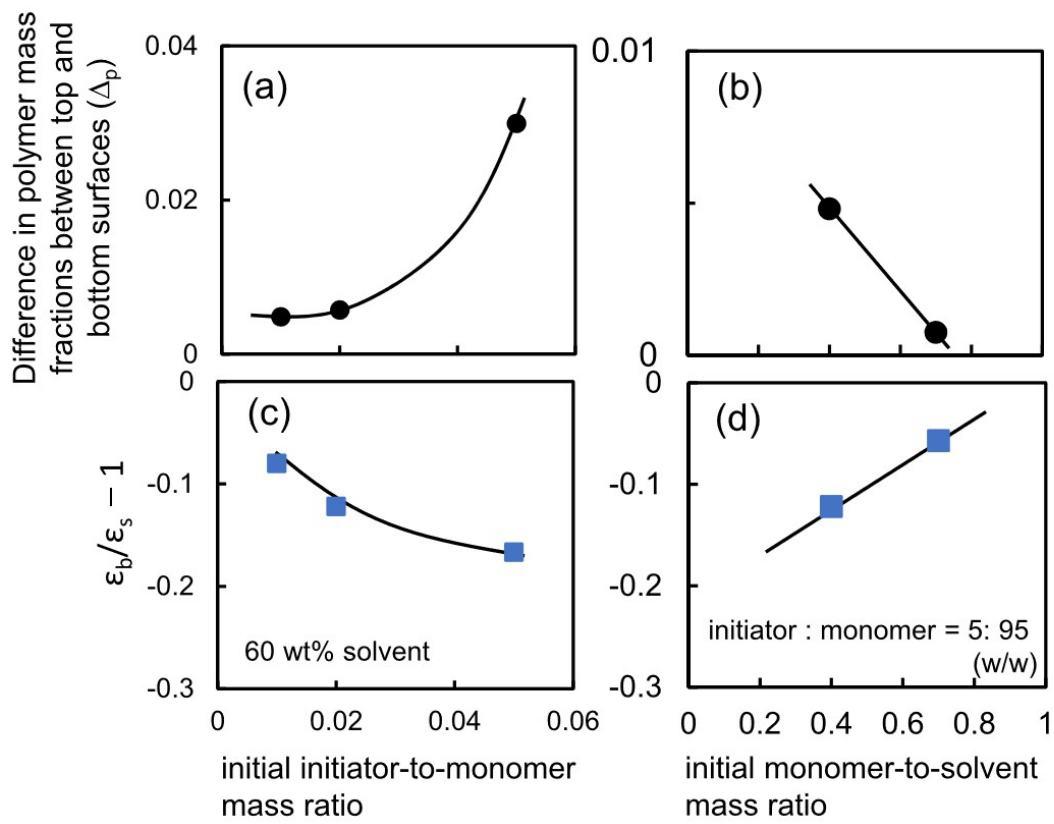


Fig. 4-8 ポリマー濃度差と歪みに与える (a, c) 初期モノマー量と (b, d) 開始剤量の影響

4.4 第4章のまとめ

溶媒、モノマー、開始剤の3成分系への短時間UV照射によって、数10 nmスケールの細孔を持つ多孔質塗膜を形成することに成功した事例を述べた。得られた硬化膜は、表裏で空隙率、ポリマー組成、および歪みが異なる非対称構造を示した。共焦点ラマン分光測定から、モノマーからポリマーへの反応率は表裏でほぼ等しく、光照度が増加するにつれて上昇したのち、高照度では一定値を示すことが分かった。ポリマー並びに溶媒濃度、および、溶媒乾燥後の塗膜歪みの表裏差の絶対値は、いずれもある光照度で極大値を示した。さらに開始剤濃度が高いほど、ひずみ差、濃度差は大きくなり、またモノマー濃度が高いほどひずみ差、濃度差は小さくなった。これらのことから、UV照射時の初期反応時に生じたモノマー、溶媒の濃度差を起因とする膜内の拡散が、反応と同時に進行し、最終的に表面側で、より多くのポリマーが集まり、表裏で相分離構造の粗密が生じるものと考えられる。

第5章 反応誘起相分離膜の濃度分布に与える照射前乾燥の影響

前章までは、濃度分布が均一な塗膜へ紫外線を照射した場合の光誘起相分離現象と、厚み方向に非対称な濃度分布の形成について述べてきた。しかし産業プロセスを鑑みた場合、溶媒を含む薄膜は基材へ塗布後に空気中に暴露され、溶媒乾燥がある時間の間進行した後に、UV照射を受けることが多い。これは溶媒濃度の高い希薄系への光照射では、光重合反応が十分に進行しないためである。溶媒蒸発と反応誘起相分離が逐次的に進む場合、光照射時における塗膜内の濃度分布はもはや均一ではなく、溶媒蒸発プロセスで塗膜内部に濃度勾配が形成される。濃度分布存在下における光誘起相分離現象を理解することは、実用的に重要であるのみならず、反応と相分離とのカップリングの観点から学術的にも興味深い。しかしながら、照射前乾燥が相分離塗膜内のポリマー濃度分布に与える影響を明らかにした報告はこれまで皆無である。第5章では、塗布膜を形成後、溶媒乾燥プロセスによって塗布膜内に濃度分布を形成される場合の光反応誘起相分離に着目し、第2、3章で述べた新規共焦点ラマン分光法を適用することで、塗膜内のポリマー濃度分布の精密測定を行った。まずUV照射直前の塗膜内部の濃度分布を測定し、溶媒乾燥による濃度勾配の発達過程を定量的に示した。次いで、UV照射後に形成された多孔質に対し第3章で述べた溶媒置換法を適用し、測定されたポリマー濃度分布を、照射前乾燥を行わない場合の分布と定量的に比較した。これらの測定結果を比較し、UV照射前の乾燥プロセスが相分離塗膜内の濃度分布に及ぼす影響を明らかにした。

5.1 実験

Fig. 5-1 に実験方法を示す。ガラス板上に、内径 35mm の円をくり抜いた高さ 200 μm の PET 板を接着した。この円形部内にピペットで所定体積の溶液を流し込み、初期膜厚が 130 μm の塗膜を形成した (Fig. 5-1a)。この塗膜を、表面温度を 25 $^{\circ}\text{C}$ に保ったウォームプレート (株式会社北里製コーポレーション製 MP-2000H) の上に乗せ、加熱乾燥中の塗膜内の各材料の濃度変化を共焦点ラマン分光を用いて空間分解能 10 μm で測定した (Fig. 5-1b)。その後、所定の乾燥時刻で UV 光照射を行った (Fig. 5-1c)。3 章で述べた溶媒置換法を用いて、相構造形成後のサンプル内の溶媒をモノマーに置換したのち (Figs. 5-1d, e)、新しいガラス板を塗膜表面に押し当て、2 枚のガラス板で塗膜を挟み込んだ。この密閉された塗膜内の局所ポリマー濃度分布を、共焦点ラマン分光によって測定した (Fig. 5-1f)。このとき塗膜の厚みは乾燥時間に依存して変化するが、ラマン分光法による濃度測定は塗膜底面から 100 μm までの深さに限定して実施した。ラマン分光法による膜厚方向の測定は、1 回のサンプルの測定につき膜厚方向で 1 点の位置のみとし、異なる膜厚方向の位置での測定は都度新しいサンプルを用意して行った。過去に Scharfer⁷⁷⁾⁻⁸⁰⁾ らは、乾燥中のサンプル内で膜厚方向に焦点を高速スキャンさせる手法を提案しているが、本手法では測定位置を固定しているため、彼らの報告よりも膜厚方向の位置精度が高く、また乾燥によるスキャン中の濃度変化による誤差もより小さい。用いた溶液は、モノマーと開始剤の重量比率が 95:5 (w/w) で一定となるよう調製し、溶液中の揮発成分と不揮発成分の質量比率は 7:3~3:7 (w/w) の間で変化させた。

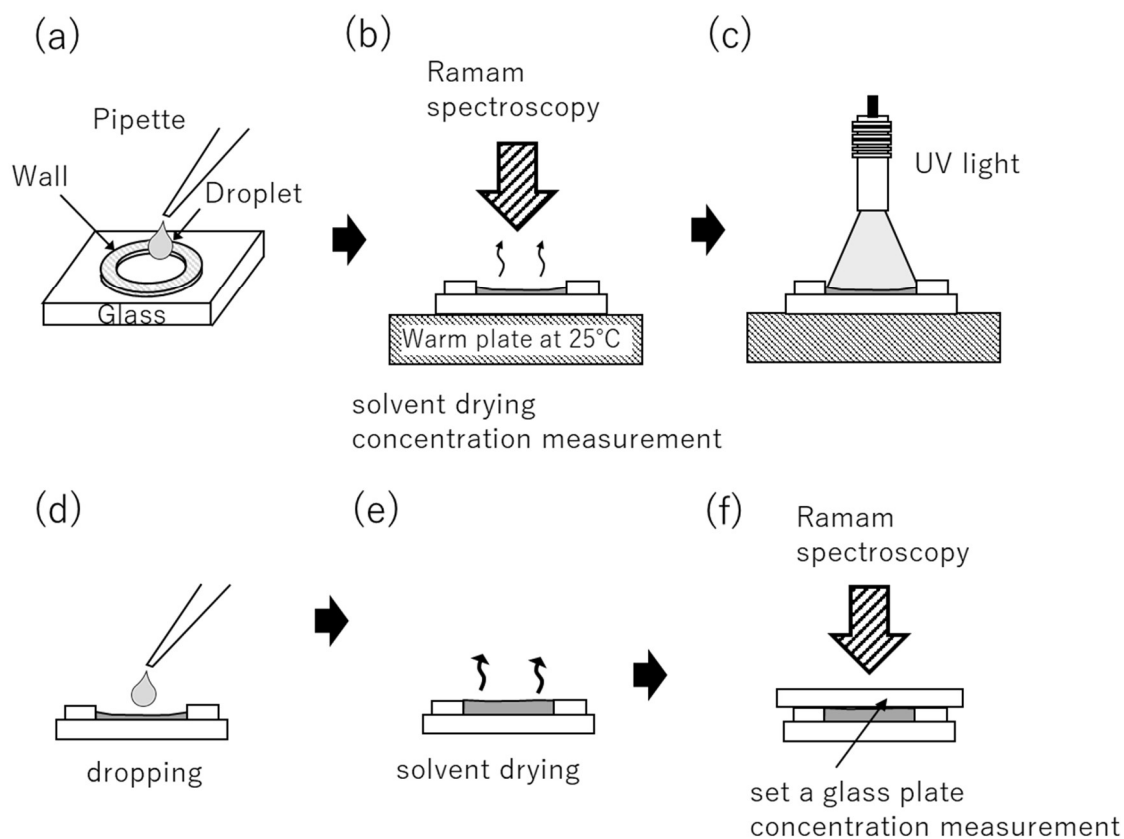


Fig. 5-1 実験方法

(a) ガラス板へ溶液を滴下、(b) 溶媒乾燥中の組成変化の測定、
 (c) 液膜へ UV 光を照射、(d) 置換溶液の滴下、(e) 乾燥による溶媒
 除去、(f) ガラス板の設置、組成の測定

5.2 結果と考察

5.2.1 乾燥中における塗膜内部の濃度分布の発達

Fig. 5-2 にそれぞれ初期モノマー質量分率が (a)0.4 と (b)0.7 の場合の、膜内部の溶媒質量分率分布の時間変化をそれぞれ示す。横軸は塗膜底面からの位置を示しており、図中点線左端が塗膜底面、右端が表面となる。ここで塗膜底面の位置は、ラマン分光測定器の機械的な位置から決定した。なお気液界面上では反射等の影響により正しいラマンピークを得ることができないので、測定した局所モノマー濃度分布を底面から台形積分し、初期濃度から換算した単位面積当たりのモノマー量と一致する位置を求めて、これを表面位置とした。Fig. 5-2a から、特に初期溶媒乾燥過程において、塗膜内に濃度勾配が発達していることが分かる。乾燥時間 16s の場合、塗膜底面における溶媒濃度は初期値にほぼ等しいが、表面におけるそれはより低い。その後溶媒濃度は、いずれの深さ方向位置においても時間変化と共に減少し、同時に膜厚が減少していることが分かる。この塗膜厚み方向に不均一な濃度勾配の形成は、初期モノマー濃度が高い条件のほうが顕著である (Fig. 5-2b)。同様に Fig. 5-3 にそれぞれ初期モノマー質量分率が (a)0.4 と (b)0.7 の場合の膜内部のモノマー質量分率分布の、Fig. 5-4 に光重合開始剤質量分率分布の時間変化を、それぞれ示す。Fig. 5-3a, b から、溶媒の濃度変化に対応する形で、時間と共にモノマー濃度は増加し、また濃度勾配も発達している。Fig. 5-4a, b から光重合開始剤濃度に関しても同様の傾向であるが、溶媒、モノマーの場合に比べ、膜内での濃度のばらつきが大きい。これは、前述したように光重合開始剤の重量分率が低いため、濃度の計算誤差を大きく受けるためであると考えられる。溶媒およびモノマーの濃度勾配が発達するのは、モノマー濃度が高い条件では溶液中におけるモノマー・溶媒間の強い相互作用

用によって溶媒の拡散係数が低下し、塗膜内部の拡散速度が気相中のそれに比べて遅くなるためと考えられる。

一般に、気相側の拡散が律速となる過程は定率乾燥期間、逆に液側の拡散が律速となる過程は減率乾燥期間と呼ばれる。本実験条件がいずれの律速段階に属するかを調べるため、測定した溶媒濃度分布を厚み方向に積分することで、各乾燥時刻における溶媒の蒸発量を算出した。Fig. 5-5 に示すように、モノマー濃度が低い場合、溶媒は 160s 後までほぼ一定の割合で減少していることから、定率乾燥期間であることが分かる。対して、モノマー濃度が高い場合、80 s 以降の溶媒の蒸発量は時間と共に減少している。これはモノマー濃度の増加に伴って乾燥阻害が生じることを示しており、塗膜内部の拡散が律速である減率乾燥期間へ移行しているものと考えられる。この結果は Fig. 5-2b において溶媒濃度勾配がより顕著に発達する傾向と一致する。

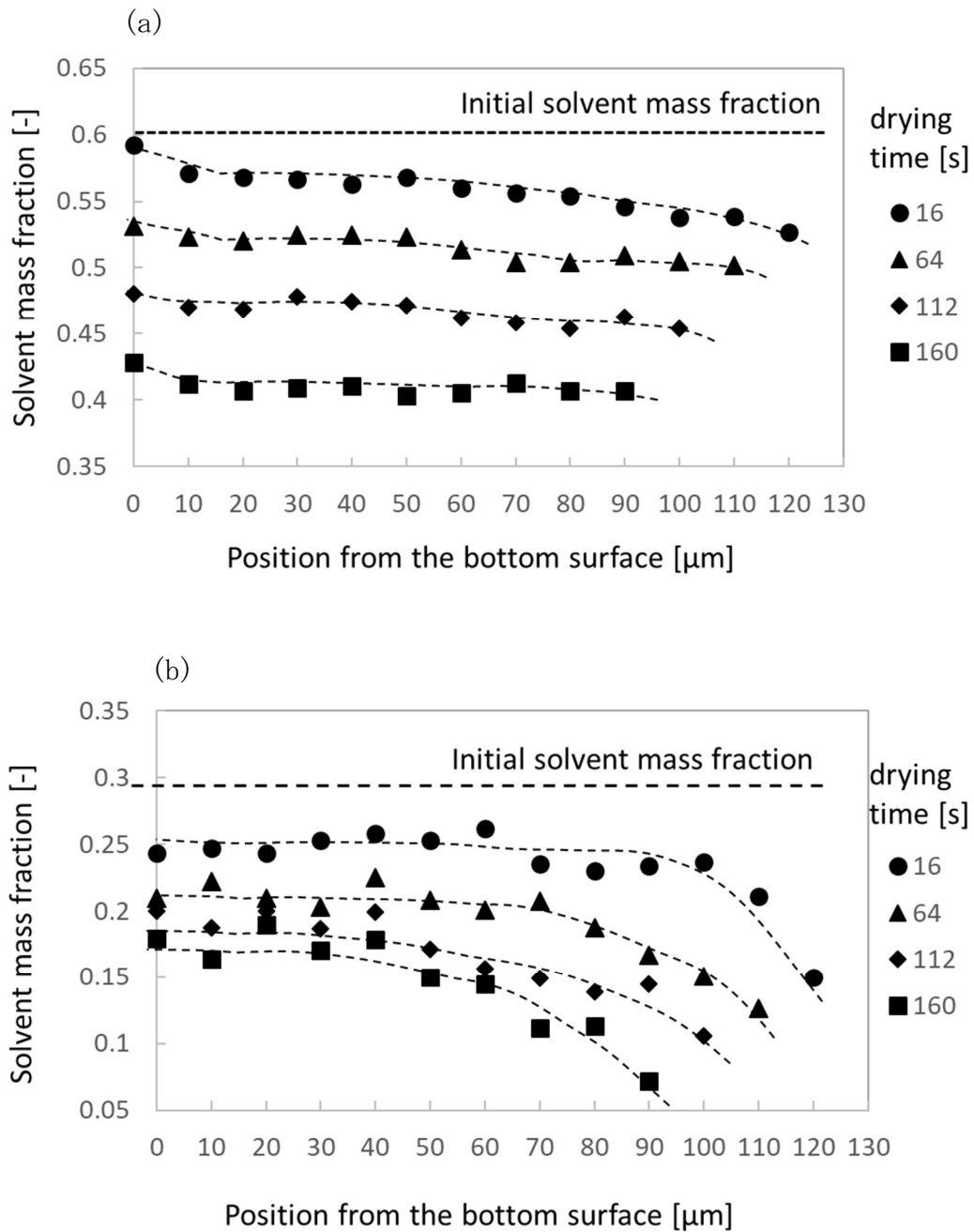


Fig. 5-2 乾燥過程における塗膜内部の溶媒濃度分布
初期モノマー重量分率：(a) 0.4 , (b) 0.7

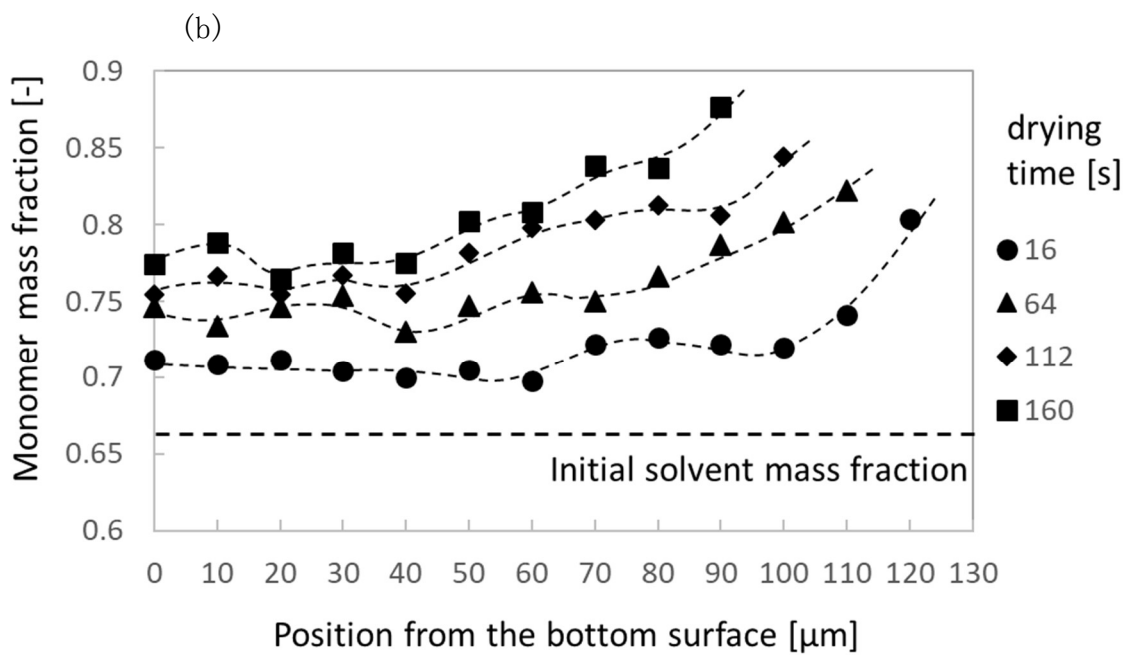
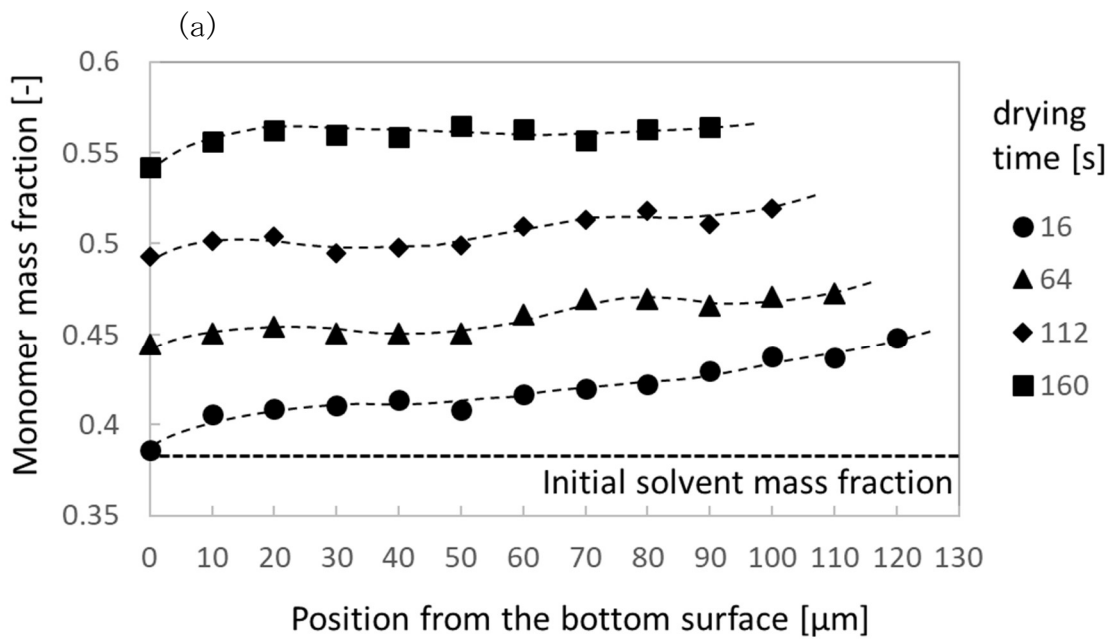


Fig. 5-3 乾燥過程における塗膜内部のモノマー濃度分布
初期モノマー重量分率：(a) 0.4，(b) 0.7

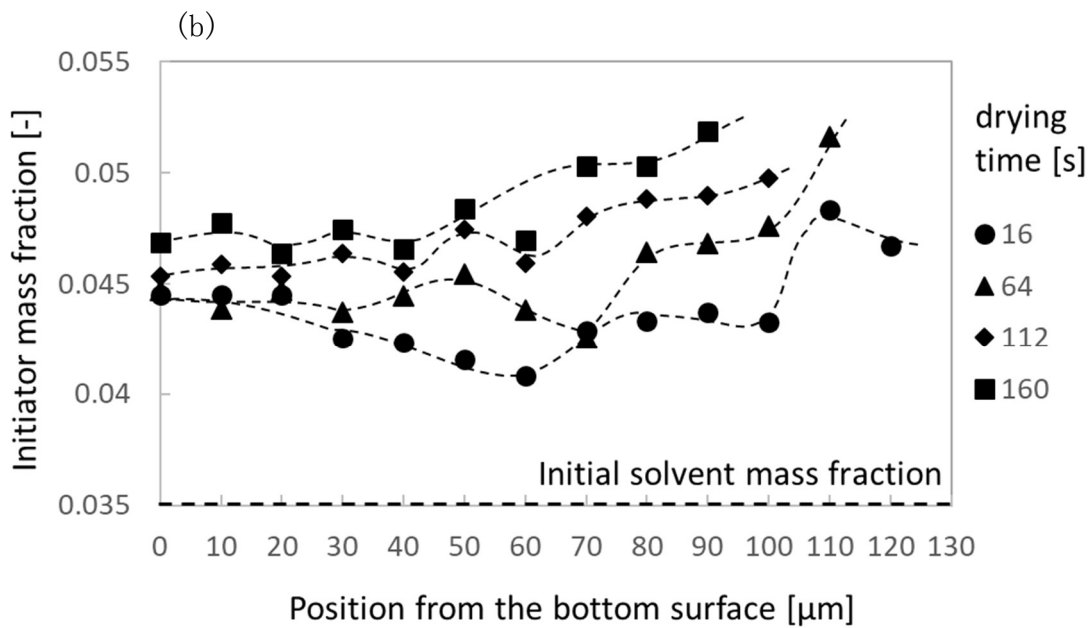
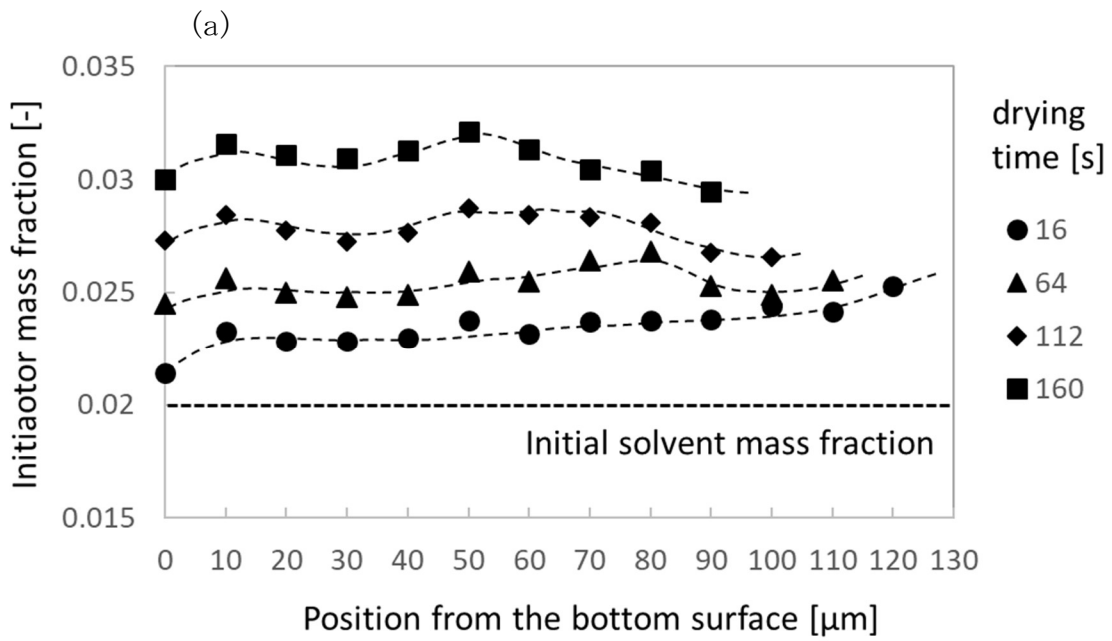


Fig. 5-4 乾燥過程における塗膜内部の光重合開始剤濃度分布
初期モノマー重量分率：(a) 0.4，(b) 0.7

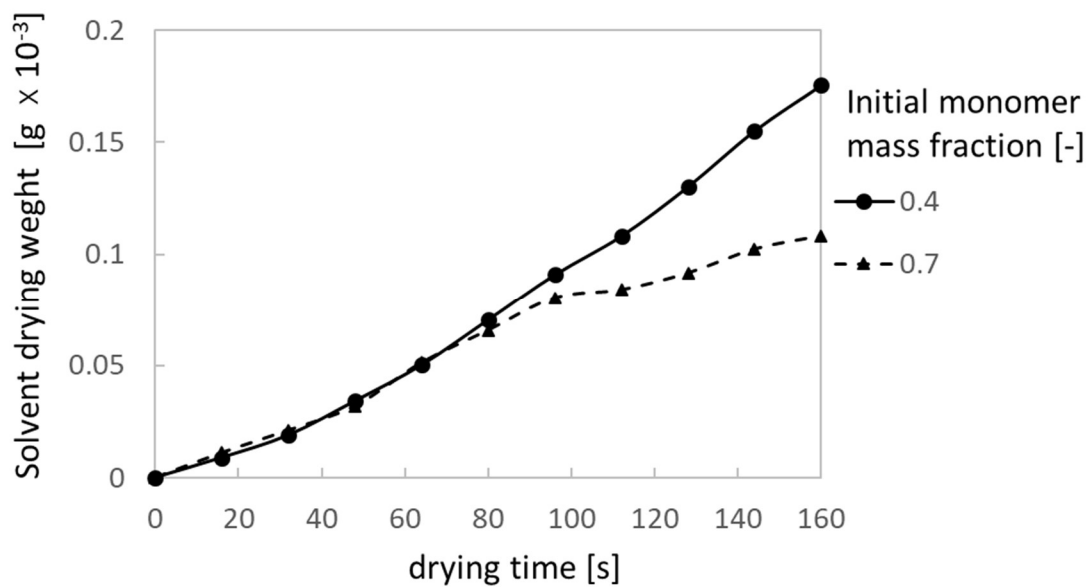


Fig. 5-5 異なる乾燥時刻における溶媒蒸発量
 加熱板温度：25℃
 初期膜厚：130μm

5.2.2 照射前乾燥が相構造形成後のポリマー濃度分布に与える影響

前節で述べた乾燥に伴う濃度勾配の発達、相構造形成後のポリマー濃度分布に与える影響を明らかにするため、溶媒：(モノマー+開始剤)の比率が6:4 (w/w) 溶液について、乾燥開始から64 s経過したところで照度880 mJ/cm²にてUV照射を行った場合のポリマー濃度分布をFig. 5-6に示す。比較のため、乾燥させずにUV照射を行った場合の局所ポリマー濃度を、乾燥時間0 sとして図中に示す。底面から深さ10 μm近傍までは、乾燥の有無によらずポリマー濃度分布は比較的近い値を示す。これに対し塗膜中央～表面におけるポリマー濃度は、照射前乾燥を行わない場合では深さによらずほぼ一定であるが、乾燥後に光照射を行った場合は表面へ向かって単調に増加している。さらに照射前乾燥を行った場合のポリマー濃度は、行わない場合のそれに比べて全体的に高い値を示す。前者では、深さ20~40μmおよび60~80μmの位置に、濃度が一定となる領域(プラトー)が2か所現れる点にも大きな特徴がある。このように塗膜内のポリマー濃度分布の非対称性が、照射前乾燥によってより顕著となることを定量的に示したのは、本研究が初めてである。

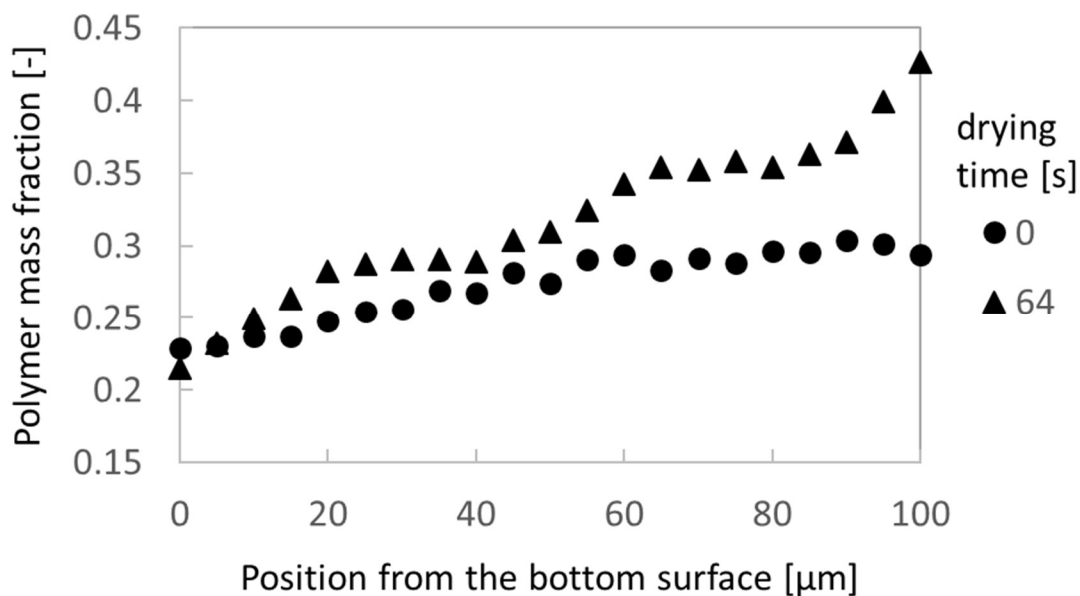


Fig. 5-6 照射前乾燥時間によるポリマー濃度分布の違い
 UV 照射量:880mJ/cm²
 初期組成：溶媒/モノマー/光重合開始剤 = 60/38/2 (w/w)

照射前乾燥により特異なポリマー濃度分布の形成機構を明らかにするために、初期モノマー質量分率が 0.4 において、乾燥開始から 64 s 後の異なる照度の紫外線を照射した場合における UV 照射後の膜内ポリマー濃度分布を測定した。結果の一例を Fig. 5-7 に示す。UV 照度が 264 mJ/cm² と比較的低い場合のポリマー濃度は、深さ 50~80 μm でほぼ一定であり（第一プラトー）、深さが減少するほどすなわち底面に近づくほど単調に低下する。この傾向は第 3 章で述べた照射前乾燥を行わない場合の結果と類似している。ただし深さ 90 μm 以上の表面近傍では、乾燥を行わない場合には見られない高ポリマー濃度領域が存在することがわかる。これは照射前乾燥によって表面近傍のモノマー成分が局所的に濃縮され (Fig. 5-3)、重合反応がより進行したためと考えられる。UV 照度を 440 mJ/cm² まで増加させると、塗膜底面近傍にポリマー質量分率が約 0.15 で一定な

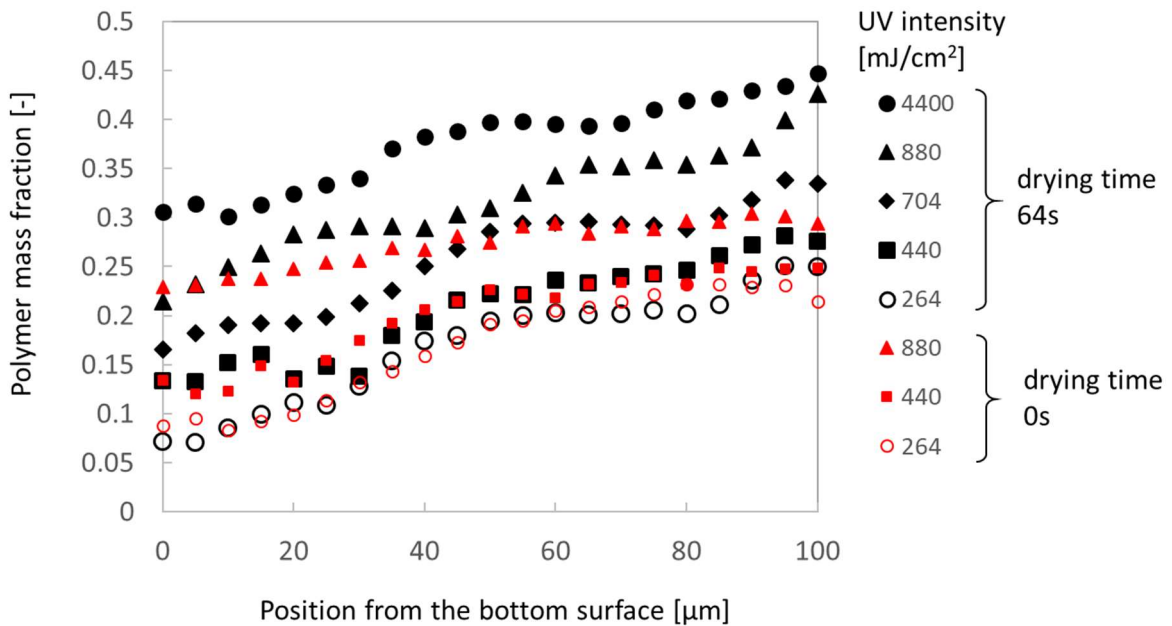


Fig. 5-7 異なる照度におけるポリマー濃度分布
 初期組成: 溶媒/モノマー/光重合開始剤 = 60/38/2 (w/w)

第二プラトーが現れる。さらに UV 照度を増加させると、第一、第二プラトーの深さ方向位置はいずれもより表面側へ移動し、最終的にはポリマー濃度分布は線形に近づく。すなわち Fig. 5-6 に示した 2 つのプラトーを有するポリマー濃度分布は、ある中間的な UV 照度で発現する。

第 3 章で述べたように、ポリマー濃度の第一プラトーの出現は、一定のポリマー濃度を有する反応層が、ラジカル拡散に伴って膜底面へ向かって発達することに由来すると考えられる。これに対し第二プラトーの出現には、重合反応の進行に伴って表面から底面へ進行する溶媒拡散を考慮しなければならない。第 3 章で述べたように、塗膜表面から紫外光を照射すると、反応に関与しない溶媒である MIBK は反応収縮する表面近傍から排除され、表面から底面に向かって移動する。Fig. 5-7 の結果より、第二プラトーは UV 照度が 440 mJ/cm^2 以上の場合にのみ生じるが、これは低照度では反応収縮量が小さく、底面へ向かう溶媒の拡

散流束が低いために、塗膜底部の溶媒濃度の増加量が少ないためと考えられる。これに対し照度が高い場合には、底面へ向かう溶媒拡散が進行して、塗膜底面近傍におけるモノマーおよび光重合開始剤濃度が相対的に低下する。その結果として、溶媒による希釈効果のために底面近傍における重合反応が阻害され、ポリマー質量分率が低く一定な第二プラトーが現れるものと説明できる。しかしさらに照度が増加すると、塗膜全体で反応が進行して、溶媒の光誘起拡散は遅くなる。その結果として第二プラトーは縮小し、ポリマー濃度分布は直線に漸近するものと考えられる。

この考察の妥当性を検討するため、異なる初期モノマー濃度における相構造形成後の膜内のポリマー濃度分布を測定した。結果の一例を Fig. 5-8 に示す。UV 照度は 880 mJ/cm^2 、乾燥時間は 64 s とした。初期モノマー質量分率が 0.7 の場合、ポリマー濃度は底面から表面にかけてほぼ直線的に増加している。これに対し、初期モノマー濃度が低くなるにつれ、膜内にポリマー濃度がそれぞれほぼ一定となる第一、第二プラトー部分が現れ、2つの変曲点を持つ濃度分布へ変化する。また、Fig. 5-9 に異なる初期モノマー濃度における表裏のポリマー質量分率差の変化を示す。初期モノマー濃度に対し、表裏の濃度差はほぼ線形に変化し、初期モノマー濃度が高いほど濃度差が小さくなることが分かる。Fig. 5-3 から初期モノマー濃度が高いほど、照射前乾燥の過程で膜内により大きなモノマー濃度勾配が発達することが明らかであるが、Figs. 5-8 および 9 の結果は UV 照射後のポリマー濃度は逆にモノマー濃度が高いほどより均一になることを示している。これはモノマー濃度が高いほど、溶媒拡散係数が低下して、光重合に起因して生じる表面から底面への溶媒拡散の拡散速度が低下するためであると考えられ、上述の仮説と矛盾しない。

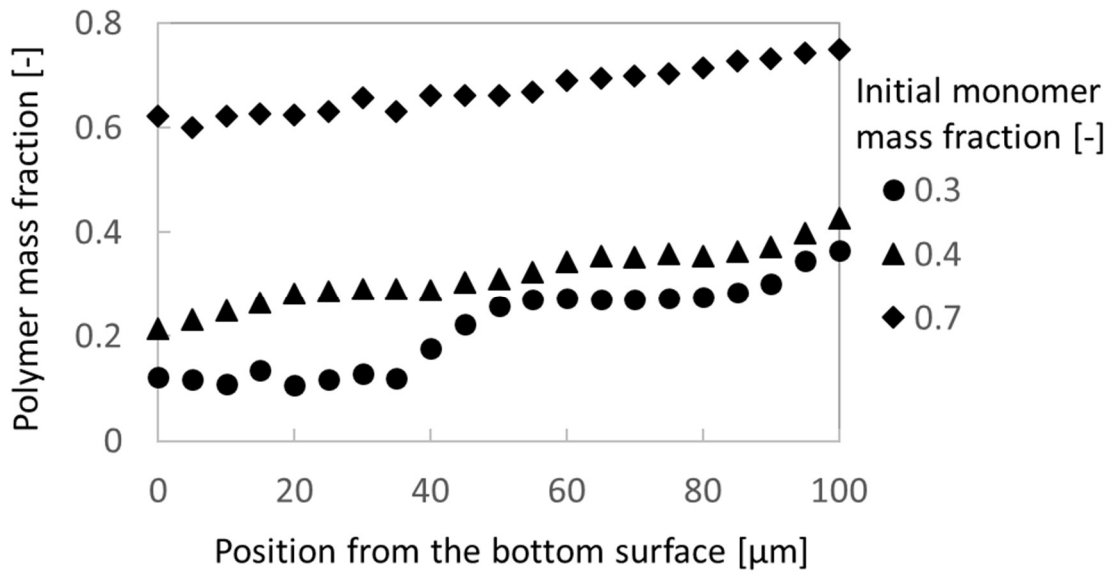


Fig. 5-8 異なる初期モノマー濃度における深さ方向のポリマー濃度分布
 乾燥時間: 64s UV 照射量: 880mJ/cm²

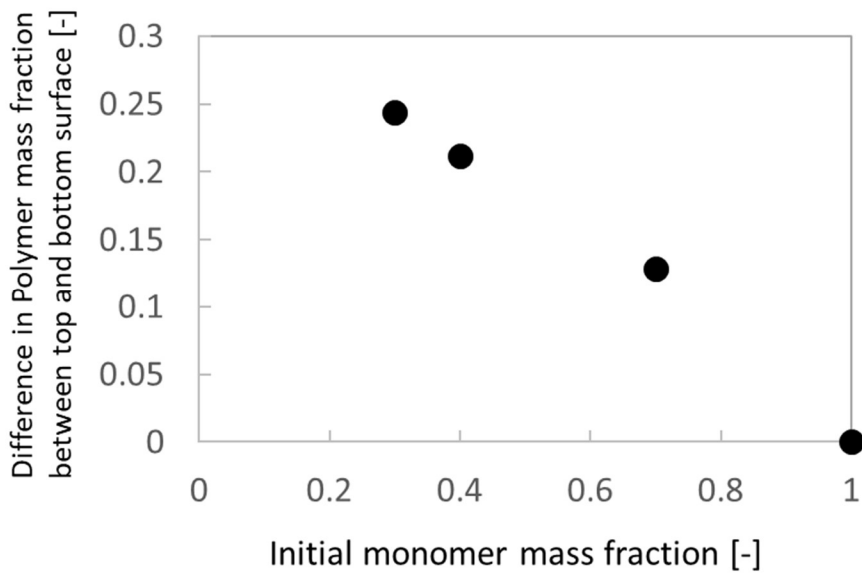


Fig. 5-9 異なる初期モノマー濃度における UV 硬化後の塗膜表裏のポリマー質量分率差
 乾燥時間: 64s UV 照射量: 880mJ/cm²

ここで、2つのポリマー濃度プラトーが生じる機構を説明する上の仮説は、塗膜の温度変化を考慮していない点に注意しなければならない。Fig. 5-6 に示した条件にて UV 照射を行った場合、塗膜表面では瞬間的に 6 度の温度上昇が確認されている。モノマーの重合反応による発熱によって表面温度が増加し、塗膜の表面での溶媒蒸発が促進されたことも、塗膜表面の濃度増加に寄与している可能性がある。

5.3 第5章のまとめ

本章では、溶媒を含む系において、紫外線照射前の溶媒乾燥プロセスを含む場合の相分離膜の厚み方向材料分布を共焦点ラマン分光法により調査した。まず光照射前の溶媒乾燥過程において、塗膜の溶媒濃度は時間変化と共に減少し、表面近傍に相対的に大きな濃度分布が発達することを明らかにした。この濃度勾配存在下において光誘起相分離を進行させたところ、塗膜内部には、濃度がほぼ一定な領域（プラトー）が異なる2箇所の深さ位置に現れる特徴的な非対称ポリマー濃度分布が形成された。表面側の濃度平坦領域を第一プラトー、底面側のそれを第二プラトーと呼ぶと、第二プラトーはUV照度がある範囲の値を取り、且つ、初期モノマー濃度が低い場合に生じることが明らかとなった。塗膜内のポリマー濃度分布の非対称性が、照射前乾燥によってより顕著となることを定量的に示したのは、本研究が初めてである。さらに初期モノマー濃度が増加するほど乾燥過程における濃度勾配はより大きく発達するにも関わらず、光反応後のポリマー濃度分布がより均一になることを明らかにした。深さ方向により均一なポリマー濃度分布を有する相分離膜を形成させるためには、初期モノマー濃度およびUV照度が共に高い条件が望ましい。しかし本実験条件の範囲内では、UV照度が最も高い場合においてもポリマー濃度は深さ方向座標に対してほぼ線形的に変化しており、表面と底面のポリマー濃度が一致する条件は存在しなかった。

第6章 結論と今後の展望

本研究は、光反応誘起相分離を利用した多孔質膜形成に対する諸課題を解決すると共に、相構造の形成過程を明らかにすることを目的とした。

第1章では、多孔質膜の形成に関するこれまでの研究成果をまとめ、近年産業界で求められているナノレベルの細孔を有する多孔質膜に対し高分子材料による相分離手法が有効であることを述べた。中でも構造制御の容易さ、製造プロセスの簡便さなどの利点を有する光反応誘起相分離法について、近年の研究動向を詳しく調査すると共に課題を整理したうえで、本論文の目的や構成について述べた。

第2章では、モノマー、溶媒、開始剤からなる3成分系塗膜に共焦点ラマン分光法を適用し、厚み方向の局所組成を空間分解能 $5\ \mu\text{m}$ で決定する手法を提案した。各成分で他成分と独立したラマンピークを参照し、濃度とピーク強度との間の比例関係を検量線とすることで、3成分混合系におけるラマンピーク強度比から、各成分の質量分率を誤差4%以内で決定できることを述べた。乾燥による濃度変化が無視できる状態で組成測定を行った結果、誤差1.7%以内で深さ方向に均一な濃度分布が得られることを示した。また十分に大きな光量の紫外線 (UV) を照射後の膜内では、深さ方向に均一なポリマー分布が形成されることを明らかにした。

第3章では、膜内の溶媒をモノマーに置換し分離相間の屈折率差を減少させることで、ラマン分光法による光反応誘起相分離後の膜内材料分布の測定が可能となることを初めて示した。さらにこの測定方法を適用し、溶媒を含まず熱力学的に安定なモノマー・重合開始剤2成分系と、溶媒を含み非平衡相分離が自発的に進行する3成分系におけるポリマー濃度分布を比較した。前者では、塗膜深

さ方向に均一なポリマー濃度分布が形成されることに対し、後者ではポリマー濃度が一定の領域を表面近傍に、ポリマー濃度が深さ方向に低下する領域を底面近傍にそれぞれ有する非対称2層構造が形成されることを明らかにした。さらにこの2層構造に与える初期組成やUV照射の影響を定量的に示した。

第4章では、溶媒、モノマー、開始剤の3成分系への短時間UV照射によって、数10 nmスケールの細孔を持つ多孔質塗膜を形成することに成功した事例を述べた。得られた硬化膜は、表裏で空隙率、ポリマー組成、および歪みが異なる非対称構造を示した。共焦点ラマン分光測定から、モノマーからポリマーへの反応率は表裏でほぼ等しく、光照度が増加するにつれて上昇したのち、高照度では一定値を示すことが分かった。ポリマー並びに溶媒濃度、および、溶媒乾燥後の塗膜歪みの表裏差の絶対値は、いずれもある光照度で極大値を示した。さらに開始剤濃度が高いほど、ひずみ差、濃度差は大きくなり、またモノマー濃度が高いほどひずみ差、濃度差は小さくなった。これらのことから、UV照射時の初期反応時に生じたモノマー、溶媒の濃度差を起因とする膜内の拡散が反応と同時に進行し、表裏で相分離構造の粗密が生じるものと考えられる。

第5章では、紫外線照射前に溶媒乾燥プロセスを含む場合の相分離膜の厚み方向材料分布について、共焦点ラマン分光法により調査した。光照射前の溶媒乾燥過程における計測結果より、相対的に大きな溶媒濃度勾配が塗膜表面近傍に発達することを明らかにした。この濃度勾配存在下において光誘起相分離を進行させたところ、ポリマー濃度がほぼ一定な領域（プラトー）が異なる2箇所の深さ位置に現れる特徴的な濃度分布が塗膜内部に形成されることを見出した。塗膜内のポリマー濃度分布の非対称性が、照射前乾燥によってより顕著となることを定量的に示したのは、本研究が初めてである。さらに異なる初期モノマー

濃度におけるポリマー濃度分布を比較したところ、乾燥過程における溶媒濃度勾配はモノマー濃度の増加に伴って発達するにも関わらず、光反応後のポリマー濃度分布は逆により均一になることを明らかにした。

以上のように本研究では、光反応誘起相分離法を用いて数 10 nm スケールの細孔を持つ多孔質膜を形成する手法を開発し、その局所組成分布を評価する新規計測手法を確立すると共に、深さ方向に非対称な相構造の形成機構を明らかにした。特に本研究で導入した測定系は、光反応誘起相分離のみならず、高分子多孔質膜全般の組成測定に応用可能であり、当該分野の今後の進展に寄与するものと考えられる。またレーザを用いた非接触測定であることから、実験室内での計測のみならず、製造プロセスにおける工程管理の有効なツールとしても利用できる可能性を持っている。

一方で、光反応誘起相分離を伴う多孔質膜の計測手法およびその形成メカニズムの解明には、以下の未解決課題が残されている。

まず計測上の課題として(1)より高い時間分解能を持つ共焦点ラマン分光法の開発、(2)溶媒置換後のモノマー濃度決定法の開発が挙げられる。(1)について、本材料系では反応および相分離が 10 s 内でほぼ完結するのに対し、現在の計測手法では焦点のスキャンに 6 s、スペクトル積算に 16 s が必要であり、相構造が発達する動的過程をリアルタイムで計測するには、ラマン分光の時間分解能に限界がある。(2)について、本研究では置換成分として主材料であるモノマーを用いているために、溶媒置換後のモノマー濃度をラマンスペクトル測定値から決定することが原理的にできない。この点を解決するには、反応性成分以外で、屈折率がポリマーのそれに等しく、且つ、共存する他成分とは異なる波数にラマンピークを持つ成分で、溶媒を置換すればよいと考えられるが、本研

究では未実施である。

次に、相分離構造の形成メカニズムを解明する上で重要な課題として、(3) 反応-拡散カップリング現象の定量化、および、(4) 相構造や濃度分布の膜厚依存性の解明が挙げられる。まず(3)について考えると、相分離はポリマー成分がある臨界組成に達することで開始するから、相分離-未分離領域の界面は、反応の進行に伴って塗膜表面から底面へ向かって移動する。このとき細孔が互いに繋がった共連結相構造の存在下で反応収縮による溶媒拡散が生じると、細孔が溶媒の輸送経路として作用し、相構造が発現しない場合と比較して溶媒の拡散流束は増加するものと予想される。この予測を定量的に検証するには、局所濃度の時間変化を追跡することが必要であるが、課題(1)で述べた時間分解能の低さゆえに、本研究では計測に至っていない。十分高い時間分解能を有する計測系を構築し、相分離構造と拡散流束とを同時に高速計測することが可能となれば、光反応による相構造形成が拡散に与える影響を、および逆に、溶媒拡散が反応に与える影響を、より明確にできるものと期待される。

次に課題(4)について、膜厚が薄いほど塗布膜内部における光強度の減衰は少なくなるので、塗膜表裏で同時に重合反応が起こり、より均質な構造が得られると予想される。さらに第4章で提唱したメカニズムに従えば、反応によって誘起される溶媒拡散現象も薄膜化によって抑制され、塗布膜厚み方向の非対称性はより低下するものと考えられる。本研究の検討下限膜厚である50 μm では、表裏の構造は異なることが実験的に分かっており、さらに薄い場合に上述の予測が成立するかどうかを検証することは、今後の重要な課題である。

最後に、本研究で提案した多孔質塗布膜作製法の産業応用への課題として(5) 大面積塗布プロセスにおける構造均一性の確保、並びに、(6) 4成分以上の多

成分系で生じる現象の理解の2つがある。まず(5)について、実工程の設備では500 mm以上の幅を持つ基材上へ溶液を塗布し、相分離による構造を形成する必要がある。従って幅方向で均一な膜構造を得るには、UV照度や乾燥条件の精密なコントロールが求められる。光反応誘起相分離系では前章までに述べたとおり、異なる照度の差が相構造の大きな変化を引き起こすことから、UV照度の空間的ばらつきを最小限に抑える装置工学的検討、並びに、製膜条件の不均一性に対してよりロバストな相構造が形成されるような材料系の探索などが今後必要である。

(6)に関して、本手法を製造工程に適用する場合、溶媒/モノマー/光重合開始剤の他に、基材-積層物間の密着性の向上や、塗膜の表面平滑性などの向上を目的として、溶液中に多くの添加剤が添加される。これらの添加剤は極性を持つことも多く、気液界面ならびに相分離で形成される相界面へと吸着し、モノマー重合反応や相成長過程へ影響を与えるものと予想される。これらの添加物は、含有量がごく微量であっても、塗膜の最終構造や性能に無視できない影響を及ぼすことが多いので、4成分以上の成分が共存する場合の反応拡散挙動を理解することは、産業応用を目指す観点から必要不可欠である。第2章で述べたように、本研究で開発した計測手法に従えば、2 wt%以下の低濃度で含まれる光重合開始剤の濃度をラマンスペクトルから決定することが可能である。本手法をより現実的な多成分系へと適用することで、様々な添加剤が相構造形成に及ぼす影響を理解し、その物理的機構の解明に繋げることができるものと考えられる。

今後は、これらの問題に対し検討を進めていくことで、産業的な製造方法が確立され、光誘起相分離を用いた多孔質膜が世の中で広く適用されることを期待したい。

参考文献

- 1) S. C. Chen, D. Segets, T. Y. Ling, W. Peukert, D. Y.H. Puia, “An experimental study of ultrafiltration for sub-10 nm quantum dots and sub-150 nm nanoparticles through PTFE membrane and Nuclepore filters.” *Journal of Membrane Science*, **497** 153–161 (2016)
- 2) K. Kurumada, T. Kitamura, N. Fukumoto, M. Oshima, M. Tanigaki, S. Kanazawa, “Structure generation in PTFE porous membranes induced by the uniaxial and biaxial stretching operations.” *Journal of Membrane Science*, **149** 51-57 (1998)
- 3) H.K. Lonsdale, “The growth of membrane technology.” *Journal of Membrane Science*, **10** 81-181 (1981)
- 4) I. Hedfi, N. Hamdi, M. A. Rodriguez, E. Srasra, “Development of a low cost microporous ceramic membrane from kaolin and alumina, using the lignite as porogen agent.” *Ceramics International*, **42** 5089–5093 (2016)
- 5) P. Fan, K. Zhen, Z. Zan, Z. Chao, Z. Jian, J. Yun, “Preparation and Development of Porous Ceramic Membrane Supports Fabricated by Extrusion Technique.” *Chemical Engineering Transactions*, **55** 277-282 (2016)
- 6) C.M. Costa, J. Nunes-Pereira, L.C. Rodrigues, M.M. Silva, J.L. Gomez Ribelles, S. Lanceros-Mendez, “Novel poly(vinylidene fluoridetrifluoroethylene)poly(ethylene oxide) blends for battery separators in lithiumion applications.” *Electrochimica Acta*, **88** 473-476 (2013)
- 7) J.Y. Song, Y.Y. Wang, C.C. Wan, “Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries.” *Journal of Power Sources*, **77** 183-197 (1999)
- 8) C.M. Costa, L.C. Rodrigues, V. Sencadas, M.M. Silva, J.G. Rocha, S. Lanceros-

- Mendez, “Effect of degree of porosity on the properties of poly(vinylidene fluoride–trifluorethylene) for Li-ion battery separators.” *Journal of Membrane Science*, **407-408** 193-201 (2012)
- 9) Y. Huang, Q. L. Huang, H. Liu, C. X. Zhang, Y.W. You, N. N. Li, C. Fa. Xiao, “Preparation, characterization, and applications of electrospun ultrafine fibrous PTFE porous membranes.” *Journal of Membrane Science*, **523** 317–326 (2017)
- 10) H. Lee, D. Segets, S. Süß, W. Peukert, S. C. Chen, D. Y.H. Puia, “Liquid filtration of nanoparticles through track-etched membrane filters under unfavorable and different ionic strength conditions: Experiments and modeling.” *Journal of Membrane Science*, **524** 682–690 (2017)
- 11) M. Okazaki, K. Shinoda, K. Masuda, R. Toei, “Drying Mechanism of coated film of polymer solution.” *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **7** (2) 99-105 (1974)
- 12) T. Hashimoto, K. Sasaki, H. Kawai, “Time-resolved light scattering studies on the kinetics of phase separation and phase dissolution of polymer blends. 2. Phase separation of ternary mixtures of polymer A, polymer B, and solvent.” *Macromolecules*, **17** 2812-2818 (1984)
- 13) Y. Miyake, Y. Sekiguchi, S. Kohjiya, “Formation of percolated structure during solvent casting of polymer blend-solvent systems.” *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **26** (5) 543-550 (1993)
- 14) Z. Mitov, E. Kumacheva, “Convection-induced patterns in phase-separating polymeric fluids.” *Physical Review Letters*, **81** (16) 3427-3430 (1998)
- 15) J.K. Kim, K. Taki, S. Nagamine, M. Ohshima, “Periodic porous stripe patterning in a polymer blend film induced by phase separation during spin-casting.” *Langmuir*, **24**

- 8898-8903 (2008)
- 16) M. Yamamura, S. Nakamura, T. Kajiwara, H. Kage, K. Adachi, "Flow-induced stripe pattern formation in phase-separating fluids." *Polymer*, **44** (16) 4699-4704 (2003)
 - 17) M. Yamamura, T. Nishio, T. Kajiwara, K. Adachi, "Evaporation-induced pattern formation in polymer films via secondary phase separation." *Chemical Engineering Science*, **57** (15) 2901-2905 (2002)
 - 18) M. Yamamura, T. Yamakawa, T. Nasu, Y. Mawatari, H. Kage, "Effects of polymer end groups on the drying rates of phase separating coatings.", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **68** 55-59 (2013)
 - 19) Y. Guo, Q. Liu, C. Peng, E. Wang, A. Joy, M. Cakmak, "Colloid silica nanoparticles trapped morphology of polymer blends during solvent evaporation." *European Polymer Journal*, **107** 164–172 (2018)
 - 20) S. Walheim, M. Bolltau, J. Mlynek, G. Krausch, U. Steiner, "Structure Formation via Polymer Demixing in Spin-Cast Films." *Macromolecules*, **30** 4995-5003 (1997)
 - 21) K. Dalnoki-Veress, J.A. Forrest, J.R. Stevens, J.R. Dutcher, "Phase separation morphology of spin-coated polymer blend thin films" *Physica A*, **239** 87-94 (1997)
 - 22) T. Liu, R. Ozisk, R.W. Siegel, "Phase separation and surface morphology of spin-coated films of polyetherimide/polycaprolactone immiscible polymer blends." *Thin Solid Films*, **515** 2965-2973 (2007)
 - 23) B. Bergues, J. Lekki, A. Budkowski, P. Cyganik, M. Lekka, A. Bernasik, J. Rysz, Z. Postawa, "Phase decomposition in polymer blend films cast on homogeneous substrates modified by self-assembled monolayers." *Vacuum*, **63** 297-305 (2001)
 - 24) L. Hou, E. Wang, J. Bergqvist, B.V. Andersson, Z. Wang, C. Müller, M. Campoy-

- Quiles, M.R. Andersson, F. Zhang, O. Inganäs, “Lateral Phase Separation Gradients in Spin-Coated Thin Films of HighPerformance Polymer:Fullerene Photovoltaic Blends.” *Advanced Functional Materials*, **21** 3169-3175 (2011)
- 25) T. Inoue, T. Soen, T. Hashimoto, H. Kawai, “Thermodynamic interpretation of domain structure in solvent cast films of A-B type block copolymer of styrene and isoprene.” *Journal of Polymer Science Part A-2*, **7** 1283-1301 (1969)
- 26) G. E. Molau, “In Block Polymers” Aggarwal, SL. Ed, Plenum Press, New York, 79 (1970)
- 27) M. Alam, Y. Lee, J. Kim, W. Jung, “Fabrication of nanopatterns using block copolymer and controlling surface morphology.” *Journal of Colloid and Interface Science*, **348** 206–210 (2010)
- 28) M.L. Seiad, V.K. M. Kuppaswamy, Y. Cao, R. Gronheid, M. Ferhat, “Dynamic behavior in self-assembly process of cylindrical phase PS-b-PMMA block copolymer.” *Materials Science in Semiconductor Processing*, **66** 26–32 (2017)
- 29) C. Huang, G. Wena, J. Li, T. Wu, L. Wang, F. Xue, H. Li, T. Shi, “Effects of copolymer composition, film thickness, and solvent vapor annealing time on dewetting of ultrathin block copolymer films.” *Journal of Colloid and Interface Science*, **478** 236–245 (2016)
- 30) A. Watanabe, J. Kumaki, “Morphology control through hierarchical phase separation in Langmuir monolayers of poly(methyl methacrylate)-b-poly(n-butyl acrylate).” *Journal of Colloid and Interface Science*, **486** 316–324 (2017)
- 31) S. Rasappa, H. Hulkkonen, L. Schulte, S. Ndoni, J. Reuna, T. Salminen, T. Niemi, “High molecular weight block copolymer lithography for nanofabrication of hard

- mask and photonic nanostructures.” *Journal of Colloid and Interface Science*, **534** 420-429 (2019)
- 32) W. Chen, J. Luo, L. Meng, J. Li, J. Xiang, J. Li, W. Wang, D. Chen, T. Ye, C. Zhao, “Atomic layer deposition assisted pattern transfer technology for ultra-thin block copolymer films.” *Thin Solid Films*, **613** 32-37 (2016)
- 33) S. Jeong, J.Y. Kim, B.H.Kim, H.Moon, S.O.Kim, “Directed self-assembly of block copolymers for next generation nanolithography.” *Materials Today*, **16** 468-476 (2013)
- 34) J. Kim, K. Lee, “Effect of PEG additive on membrane formation by phase inversion.” *Journal of Membrane Science*, **138** 153-163 (1998)
- 35) Y. Xin, T. Fujimoto, H. Uyama, “Facile fabrication of polycarbonate monolith by non-solvent induced phase separation method.” *Polymer*, **53** 2847-2853 (2012)
- 36) H. Ohya, S. Shiki, H. Kawakami, “Fabrication study of polysulfone hollow-fiber microfiltration membranes: Optimal dope viscosity for nucleation and growth.” *Journal of Membrane Science*, **326** 293-302 (2009)
- 37) S.S. Shojaie, W.B. Krantz, A.R. Greenberg, “Dense polymer film and membrane formation via the dry-cast process Part I. model development.” *Journal of Membrane Science*, **94** 255-280 (1994)
- 38) M. Dabral, L.F. Francis, L.E. Scriven, “Drying process paths of ternary polymer solution coating.” *AIChE Journal*, **48** 25-37 (2002)
- 39) D.M. Vaessen, A.V. McCormick, L.F. Francis, “Effects of phase separation on stress development in polymeric coatings.” *Polymer*, **43** 2267-2277 (2002)
- 40) S.S. Prakash, L.F. Francis, L.E. Scriven, “Microstructure evolution in dry cast cellulose acetate membranes by cryo-SEM.” *Journal of Membrane Science*, **283** (1-2)

328-338 (2006)

- 41) S.A. Altinkaya, B. Ozbas, "Modeling of asymmetric membrane formation by dry-casting method," *Journal of Membrane Science*, **230** 71-89 (2004)
- 42) R. Pervin, P. Ghosh, M.G. Basavaraj, "Tailoring pore distribution in polymer films via evaporation induced phase separation.", *RSC Advances*, **9** (27) 15593-15605 (2019)
- 43) H. Matsuyama, M. Kim, D.R. Lloyd, "Effect of extraction and drying on the structure of microporous polyethylene membranes prepared via thermally induced phase separation." *Journal of Membrane Science*, **204** 413–419 (2002)
- 44) H. Matsuyama, H. Okafuji, T. Maki, M. Teramoto, N. Kubota, "Preparation of polyethylene hollow fiber membrane via thermally induced phase separation." *Journal of Membrane Science*, **223** 119–126 (2003)
- 45) G. Chen, Y. Lin, X. Wang, "Formation of microporous membrane of isotactic polypropylene in dibutyl phthalate-soybean oil via thermally induced phase separation." *Journal of Applied Polymer Science*, **105** 2000-2007 (2007)
- 46) G.L. Ji, C.H. Du, B.K. Zhu, Y.Y. Xu, "Preparation of porous PVDF membrane via thermally induced phase separation with diluent mixture of DBP and DEHP." *Journal of Applied Polymer Science*, **105** 1496-1502 (2007)
- 47) H. Matsuyama, Y. Takida, T. Maki, M. Teramoto, "Preparation of porous membrane by combined use of thermally induced phase separation and immersion precipitation." *Polymer*, **43** 5243–5248 (2002)
- 48) W. Ma, J. Zhang, X. Wang, S. Wang, "Effect of PMMA on crystallization behavior and hydrophilicity of poly(vinylidene fluoride)/poly(methyl methacrylate) blend

- prepared in semi-dilute solutions.” *Applied Surface Science*, **253** 8377-8388 (2007)
- 49) H. Zhang, J. Zhou, X. Zhang, H. Wang, W. Zhong, Q. Du, “High density polyethylene-grafted-maleic anhydride low-k porous films prepared via thermally induced phase separation.” *European Polymer Journal*, **44** 1095–1101 (2008)
- 50) H. Matsuyama, M. Yuasa, Y. Kitamura, M. Teramoto, D. R. Lloyd, “Structure control of anisotropic and asymmetric polypropylene membrane prepared by thermally induced phase separation.” *Journal of Membrane Science*, **179** 91–100 (2000)
- 51) K.D. Lee, P.K. Chan, M.R. Kamal, “Thermally induced phase separation in liquid crystalline polymer/polycarbonate blends.” *Journal of Applied Polymer Science*, **117** 2651-2668 (2010)
- 52) H. Tanaka, “Viscoelastic phase separation.” *Journal of Physics: Condensed Matter*, **12** 207–264 (2000)
- 53) E.B. Nauman, D.Q. He, “Morphology predictions for ternary polymer blends undergoing spinodal decomposition.” *Polymer*, **35** 2243-2255 (1994)
- 54) Y. Zhang, F. Chen, W. Shia, Y. Liang, C.C. Han, “Layered structure formation in the reaction-induced phase separation of epoxy/polysulfone blends.” *Polymer*, **51** 6030-6036 (2010)
- 55) A.A. Alfarraj, E.B. Nauman, “Reactive phase separation: Prediction of an occlusion morphology.” *Polymer*, **49** 339-344 (2008)
- 56) R. Zhang, L. Zhang, “Preparation of 3-dimensional skeletal polymer via control of reaction-induced phase separation in epoxy/poly(ethylene glycol) blends.” *Polymer Bulletin*, **61** (2008) 671–677
- 57) E. Soule, M.G. Mata, J. Borrajo, P.A. Oyanguren, M.J. Garante, “Reaction-induced

- phase separation in an epoxy/low molecular weight solvent system.” *Journal of Materials Science*, **38** 2809-2814 (2003)
- 58) G. Soto, E. Nava, M. Rosas, M. Fuenmayor, I. M. González, G. R. Meira, H. M. Oliva, “Bulk polymerization of styrene in the presence of polybutadiene: Effect of initiator type and prepolymerization conditions on particle morphology.” *Journal of Applied Polymer Science*, **92** 1397-1412 (2004)
- 59) H. Nakanishi, M. Satoh, T. Norisuye, and Q. Tran-Cong-Miyata, “Generation and Manipulation of Hierarchical Morphology in Interpenetrating Polymer Networks by Using Photochemical Reactions.” *Macromolecules*, **37** 8495-8498 (2004)
- 60) J. Yang, M. A. Winnik, D. Ylitalo, R. J. DeVoe, “Polyurethane-Polyacrylate Interpenetrating Networks. 1. Preparation and Morphology.” *Macromolecules*, **29** 7047-7054 (1996)
- 61) K. Murata, J. Sachin, H. Etori, T. Anazawa, “Photopolymerization-induced phase separation in binary blends of photocurable/linear polymers.” *Polymer*, **43** 2845-2859 (2002)
- 62) T. Shukutani, T. Myojo, H. Nakanishi, T. Norisuye, Q. Tran-Cong-Miyata, “Tricontinuous morphology of ternary polymer blends driven by photopolymerization: Reaction and phase separation kinetics.” *Macromolecules*, **47** 4380-4386 (2014)
- 63) N. 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)
- 64) 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)
- 65) Q. Tran-Cong-Miyata, T. Kinohira, D. Van-Pham, A. Hirose, T. Norisuye, H. Nakanishi, “Phase separation of polymer mixtures driven by photochemical reactions: Complexity and fascination.” *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **15** 254–261 (2011)
- 66) R.J. Young and P.A. Lovell, “Introduction to Polymers.” 3rd Ed, CRC Press, New York, **4** 61-121 (2011)
- 67) C.R. Szczepanski, J.W. Stansbury, “Modification of linear prepolymers to tailor heterogeneous network formation through photo-initiated polymerization-induced phase separation.” *Polymer*, **70** 8-18 (2015)
- 68) H. Nakanishi, N. Namikawa, T. Norisuye, Q. Tran-Cong-Miyata, “Autocatalytic phase separation and graded co-continuous morphology generated by photocuring.” *Soft Matter*, **2** 149–156 (2006)
- 69) A. Hirose, K. Shimada, C. Hayashi, H. Nakanishi, T. Norisuye, Q. Tran-Cong-Miyata, “Polymer networks with bicontinuous gradient morphologies resulting from the competition between phase separation and photopolymerization.” *Soft Matter*, **12** 1820-1829 (2016)
- 70) H. Nakanishi, N. Namikawa, T. Norisuye, Q. Tran-Cong-Miyata, “Interpenetrating polymer networks with spatially graded morphology controllable by UV-radiation curing.” *Macromolecular Symposia*, **242** 157–164 (2006)
- 71) S. Biria, P. P. A. Malley, T. F. Kahan, and I.D. Hosein, “Optical Autocatalysis Establishes Novel Spatial Dynamics in Phase Separation of Polymer Blends during Photocuring.” *ACS Macro Letters*, **5** 1237–1241 (2016)

- 72) S. Biria, I.D. Hosein, “Control of Morphology in Polymer Blends through Light Self-Trapping: An in Situ Study of Structure Evolution, Reaction Kinetics, and Phase Separation.” *Macromolecules*, **50** 3617–3626 (2017)
- 73) H. Nakanishi, T. Norisuye, Q. Tran-Cong-Miyata, “Formation of Hierarchically Structured Polymer Films via Multiple Phase Separation Mediated by Intermittent Irradiation.” *Journal of Physical Chemistry. Letters*, **4** 3978–3982 (2013)
- 74) C.R. Szczepanski, C.S. Pfeifer, J.W. Stansbury, “A new approach to network heterogeneity: Polymerization induced phase separation in photo-initiated, free-radical methacrylic systems.” *Polymer*, **53** 4694-4701 (2012)
- 75) Z. Wu, Z. Cui, T. Cui, T. Li, S. Qin, J. Li, “Fabrication of PVDF-based blend membrane with a thin hydrophilic deposition layer and a network structure supporting layer via the thermally induced phase separation followed by non-solvent induced phase separation process.” *Applied Surface Science*, **419** 429-438 (2017)
- 76) H. Luo, L.E. Scriven, L.F. Francis, “Cryo-SEM studies of latex/ceramic nanoparticle coating microstructure development.” *Journal of Colloid and Interface Science*, **316** 500-509 (2007)
- 77) Z. Liang, W. Chen, J. Liu, S. Wang, Z. Zhou, W. Li, G. Sun, Q. Xin, “FT-IR study of the microstructure of Nafion membrane.” *Journal of Membrane Science*, **233** 39–44 (2004)
- 78) M. Wang, K. W. Feindel, S. H. Bergens, R.E. Wasylshen, “In situ quantification of the in-plane water content in the Nafion membrane of an operating polymer-electrolyte membrane fuel cell using ^1H micro-magnetic resonance imaging experiments.” *Journal of Power Sources*, **195** 7316-7322 (2010)

- 79) J. Wu, I.G.A. Melo, X. Zhu, M.M. West, V. Berejnov, D. Susac, J. Stumper, A.P. Hitchcock, "4D imaging of polymer electrolyte membrane fuel cell catalyst layers by soft X-ray spectro-tomography." *Journal of Power sources*, **381** 72-83 (2018)
- 80) M. Jain, S. Annapoorni, "Raman study of polyaniline nanofibers prepared by interfacial polymerization." *Synthetic Metals*, **160** 1727-1732 (2010)
- 81) C.M.S. Izumi, M.L.A. Temperini, "FT-Raman investigation of biodegradable polymers: Poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)." *Vibrational Spectroscopy*, **54** 127-132 (2010)
- 82) S.deabate, R. Fatnassi, P. Sizat, P. Huguet, "In situ confocal-Raman measurement of water and methanol concentration profiles in Nafion membrane under cross-transport conditions." *Journal of Power Sources*, **176** 39-45 (2008)
- 83) P. Scharfer, W. Schabel, M. Kind, "Mass transport measurements in membranes by means of in situ Raman spectroscopy -First results of methanol and water profiles in fuel cell membranes." *Journal of Membrane Science*, **303** 37-42 (2007)
- 84) S. Jeck, P. Scharfer, W. Schabel, M. Kind, "Water sorption in poly(vinyl alcohol) membranes: An experimental and numerical study of solvent diffusion in a crosslinked polymer." *Chemical Engineering and Processing*, **50** 543-550 (2011)
- 85) S. Jeck, P. Scharfer, W. Schabel, M. Kind, "Water sorption in poly(vinyl alcohol) membranes: In situ characterisation of solvent-induced structural rearrangement." *Journal of Membrane Science*, **389** 162-172 (2012)
- 86) M.Muller, P. Scharfer, M. Kind, W. Schabel, "Influence of non-volatile additives on the diffusion of solvents in polymeric coatings." *Chemical Engineering and Processing* **50** 551-554 (2011)

- 87) A. Marzouki, A. Lusson, F. Jomard, A. Sayari, P. Galtier, M. Ouelati, V. Sallet, "SIMS and Raman characterizations of ZnO:N thin films grown by MOCVD." *Journal of Crystal Growth*, **312** 3063-3068 (2010)
- 88) G. Lashkarev, V. Karpyna, A. Yaremko, "Multi-phonon excitations in ZnO textured crystalline films by Raman spectroscopy." *Thin Solid Films*, **520** 6499-6502 (2012)
- 89) M. Vishwas, K. Narasimha Rao, R.P.S. Chakradhar, "Influence of annealing temperature on Raman and photoluminescence of electron beam evaporated TiO₂ thin films." *Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **99** 33-36 (2012)
- 90) A. Zolkin, A. Semerikova, S. Chepkasov, M. Khomyakov, "Characteristics of the Raman spectra of diamond-like carbon films." *Materials Today*, **4** 11480-11485 (2017)
- 91) L.Wang, Y. Ding, "Creating micro-structured hydrogel-forming polymer films by photopolymerization in an evaporating solvent Compositional and morphological evolutions." *European Polymer Journal*, **66** 99–107 (2015)
- 92) J.A. Payne, L.F. Francis, A.V. McCormick, "The effects of processing variables on stress development in ultraviolet-cured coatings." *Journal of Applied Polymer Science*, **66** 1267-1277 (1997)
- 93) L.F. Francis, A.V. McCormick, D.M. Vaessen, J.A. Payne, "Development and measurement of stress in polymer coatings." *Journal of Materials Science* **37** 4717-4731 (2002)
- 94) P. Wedin, C.J. Martinez, J.A. Lewis, J. Daicic, L. Bergstrom, "Stress development during drying of calcium carbonate suspensions containing carboxymethylcellulose and latex particles." *Journal of Colloid and Interface Science*, **272** (1) 1-9 (2004)
- 95) A.J.J. Kragt, D.J. Broer, A.P.H.J. Schenning, "Easily Processable and Programmable

- Responsive Semi-Interpenetrating Liquid Crystalline Polymer Network Coatings with Changing Reflectivities and Surface Topographies.” *Advanced Functional Materials*, **28** 1704756 (2018)
- 96) W. J. Tomlinson, E. A. Chandross, H. P. Weber, and G. D. Aumiller, “Multicomponent photopolymer systems for volume phase holograms and grating devices.” *Applied Optics*, **15** 534-541 (1976)
- 97) J. Guthrie, M.B. Jeganathan, M.S. Otterburn, J. Woods, “Light screening effects of photoinitiators in UV curable systems.” *Polymer Bulletin*, **15** 51-58 (1986)
- 98) P. J. da Silva Bartolo, “Photo-curing modelling: direct irradiation.” *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, **32** 480-491 (2007)
- 99) C.M. Seubert, M.E. Nichols, “Epoxy thiol photolabile base clearcoats: curing and formulation.” *Journal of Coatings Technology and Research*, **7** (5) 615-622 (2010)
- 100) C.L. Curtis, V.V. Doan, G.M. Credo, and M.J. Sailor, “Observation of Optical Cavity Modes in Photoluminescent Porous Silicon Films.” *Journal of The Electrochemical Society*, **140** (12) 3492-3494 (1993)
- 101) S.J. Seo, H.J. Cha, Y.S. Kang, M.S. Kang, “Pore-filled electrolyte membranes for facile fabrication of long-term stable dye-sensitized solar cells.” *Electrochimica Acta* **173** 425-431 (2015)
- 102) H.S. Chen, S.J. Lue, Y.L. Tung, K.W. Cheng, F.Y. Huang, K.C. Ho, “Elucidation of electrochemical properties of electrolyte-impregnated micro-porous ceramic films as framework supports in dye-sensitized solar cells.” *Journal of Power Sources*, **196** 4162-4172 (2011)

謝辞

九州工業大学大学院工学研究院物質工学研究系の山村方人教授には、本研究を進めるにあたり、常に親身なご指導・ご鞭撻を賜りましたこと、また、学生として同分野の研究者の方々と関わる機会を多く与えて頂いたことを深く感謝致します。

また、同研究系の清水陽一教授、横野照尚教授、機械知能工学系の宮崎廉次教授には、研究の節目で適切なアドバイスを与えて頂き誠に感謝致します。

このような勉学の場を与えて頂いた大日本印刷(株)技術開発センターのセンター長の富永様をはじめとする幹部の方々にお礼申し上げます。

また、本研究ならびに社内業務のフォローを下された上長の高橋様、実験を補助して頂いた佐藤様、田口様をはじめとするコンバーティング開発部の皆様には深く感謝致します。

最後に、常に近くで支え応援してくれた妻裕美、いつも笑顔で元気を与えてくれた長女実穂に心より感謝致します。

研究業績

公表論文リスト

- (1) Hirokazu Yoshihara, Masato Yamamura, “Formation mechanism of asymmetric porous polymer films by photoinduced phase separation in the presence of solvent.” *Journal of Applied Polymer Science*, Vol 136, Issue 34 (2019), DOI: 10.1002, APP.47867
- (2) Hirokazu Yoshihara, Masato Yamamura, “Concentration profiles in phase-separating photo-curing coatings.” *Journal of Coatings Technology and Research*, (2019) DOI: 10.1007/s11998-019-00216-3
- (3) Hirokazu Yoshihara, Masato Yamamura, “Evolutions of concentration distributions in photo-curing, drying, and phase-separating polymeric coatings” in preparation

参考論文

Yamamura M., Yoshihara H., Mawatari Y. Kage, H., Enhanced Solvent Drying of Liquid Film Coatings by Fluorine-base Polymeric Surfactant Addition, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 45(6), 441-443 (2012)

解説

山村方人、吉原宏和、ウェット塗布膜乾燥過程の評価技術、*日本印刷学会誌*、2019年 56巻 2号 p. 85-88 (2019) DOI 10.11413/nig.56.85

国際学会発表リスト

- (1) Hirokazu Yoshihara, Masato Yamamura, “Drying and curling of thin liquid films with photo-curing reactions: a confocal Raman spectroscopy.” European Coating Symposium 2017, Nov.8-10, 2017, Fribourg, Switzerland
- (2) Hirokazu Yoshihara, Masato Yamamura, “Concentration profiles in photo-curing porous coatings.” 19th International Coating Science and Technology Symposium, Sep.16-18, 2018, Long Beach, CA, USA
- (3) Hirokazu Yoshihara, Manami Suganuma, Masato Yamamura, “Evolutions of concentration distributions in photo-curing, drying, and phase-separating polymeric coatings” 18th Asian Confederation of Chemical Engineering Congress, Sep. 23-27, Sapporo, Japan (発表予定)

国内学会発表リスト

- (1) 吉原 宏和, 山村 方人, 「反応誘起相分離を伴う液膜の乾燥と形状変化：共焦点ラマン分光法による評価」日本印刷学会, 第 139 回研究発表会, 2018 6/21, 22 千葉大学
- (2) Hirokazu Yoshihara, Masato Yamamura, “Concentration profiles in photo-curing porous coatings.” 高分子学会, 第 67 回高分子討論会, 2018 9/12-14, 北海道大学