

超臨界二酸化炭素中におけるブロックコポリマーの逆秩序無秩序転移 Retrograde Order-disorder Transition of Block Copolymers in Supercritical Carbon Dioxide

新海智照¹, 横山英明^{1,*}, 伊藤耕三¹

¹ 東京大学新領域創成科学研究科, 〒305-0801 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

Tomoaki Shinkai¹ Hideaki Yokoyama^{1,*} and Kohzo Ito¹

¹Department of Advanced Materials Science, Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwa-no-ha, Kashiwa, Chiba 277-8561, Japan

1 はじめに

ナノ空孔を導入したナノ多孔化材料は、透明性を維持しつつ高断熱性を発現するなど、様々な産業分野での応用が期待されている。本研究室ではナノ多孔体の作成法として、CO₂ 処理により含フッ素ブロックコポリマーをナノ多孔化処理する手法を報告している。ポリマーは CO₂ 中において温度・圧力に依存して膨潤し、含フッ素ブロックコポリマーでは親 CO₂ ドメインであるフッ素化ドメインが CO₂ 中で大きく膨潤する。この状態で試料を急冷すると非フッ素化ドメインがガラス化し膨潤構造が凍結され、凍結後に CO₂ 圧力を解放すると CO₂ 占有部分がナノ空孔となる。この手法の特徴の一つに、CO₂ 温度・圧力の変化により膨潤量が変化するため、マイクロ相分離構造が膨潤誘起の転移を起こすことが挙げられる[1]。これを利用し、膨潤条件を変化させることにより 1 種類のブロックコポリマーから異なる膨潤構造、さらにはナノ多孔化構造を作製することができる。

このような含フッ素ブロックコポリマーの膨潤誘起の構造転移としては、含フッ素ドメインが大きく膨潤し見かけの体積分率が変化することに起因する秩序-秩序相転移が報告されている[1]。対照的に、膨潤によりドメイン間の不利斥力な相互作用が弱められ、秩序-無秩序相転移(ODT)が誘起される系も観察されている[2]。本研究ではそのような ODT を示すブロックコポリマーの CO₂ 中における構造転移挙動の観察結果、および膨潤度の測定結果について報告する。

2 実験

含フッ素ブロックコポリマーとして、Poly(methyl methacrylate-*b*-perfluorooctylethyl methacrylate) (PMMA-PFMA) を使用した。分子量はそれぞれ Mn = 18,300-10,100 g/mol および、Mn = 24,700-5,300 g/mol であり、以後それぞれを PMF1, PMF2 とする。

測定はそれぞれのサンプルについて、(a)膨潤構造のその場観察、(b) CO₂ 処理により得られたナノ多孔化構造の観察、(c)膨潤度測定を行った。(a)については、耐圧セル内の試料の CO₂ 中における構造を小角 X 線散乱(SAXS)でその場観察した。散乱実験は放射光施設 Photon Factory の BL6A において行った。(b)については試料を CO₂ 圧力下 60 °C で 2 時間膨潤させ、その後等圧的に -15 °C まで急冷し、さらに 0.5 MPa/min で減圧を行うことによりナノ多孔化試料を得た。さらに異方的なエッチング処理により内部構造を最表面に露出させ、ナノ多孔化構造を電界放出型電子顕微鏡により観察した。(c)については CO₂ 中に存在するポリマー薄膜試料の膜厚を反射率膜厚計により観察し、求めた試料膜厚の膨潤誘起の変化から試料の膨潤度を算出した。

3 結果および考察

PMF1, PMF2 それぞれのサンプルについて、SAXS による構造測定を行った。PMF1 の SAXS 測定結果の一部を Fig. 1 に示す。

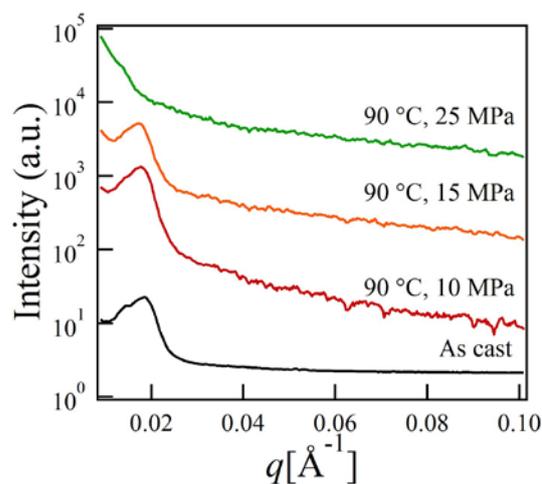


Fig. 1 SAXS profiles of PMF1 under CO₂ pressure.

まず、低圧ではシングルピークのみからなる散乱が観察され、対称性は低いもののマイクロ相分離構造を形成していることが示唆された。この構造は膨潤構造を凍結したナノ多孔化構造の測定により、共連続的な構造であることが明らかになっている。一方圧力を上げていくとピークが消滅し、マイクロ相分離状態が解消され無秩序状態へと転移したことが示唆された。SAXS 実験を行った温度・圧力帯における、秩序領域と無秩序領域を Fig. 2 に示す。いずれのサンプルにおいても高温・低圧領域で秩序状態が現れていることが観察され、高温で無秩序状態へと転移する傾向となる通常の相転移挙動とは逆の結果が得られた。加えて分子量が同じ程度である PMF1, PMF2 のうち、組成の対称性が低く無秩序状態に転

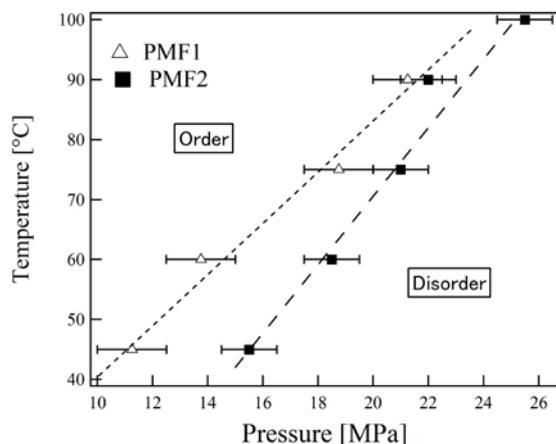


Fig. 2 Phase diagram of PMF1 and PMF2 under CO₂ pressure. The symbols represent ODT points determined by SAXS experiments. The dashed lines were drawn simply to guide the eye.

移しやすいと予想される PMF2 の方が、広い秩序領域を持つことが観察された。

このような PMF1, PMF2 高温で秩序相の現れる逆相転移挙動は、CO₂ の膨潤と強く相関していることが考えられる。無秩序領域が観察された低温・高圧領域は、ポリマーの CO₂ 膨潤度が大きくなる領域であり、膨潤によりドメイン間の相互作用がスクリーニングされ ODT が誘起されていることが考えられる。PFMA 分率が低く膨潤度の小さい PMF2 の方がより広い秩序領域を持つことも、スクリーニング効果の重要性を示唆している。

膨潤と構造転移について定量的に評価するため膨潤度測定を行い、異なる温度における膨潤試料中のポリマー濃度を計算し、CO₂ 密度に対してプロットを行った。この結果を Fig. 3 に示す。膨潤度は CO₂ の密度により主に決定されていることが明確に示され、実際に PMF1 では CO₂ 密度が 0.6 g/ml となる温度・圧力点付近で ODT が発生して誘起されている。

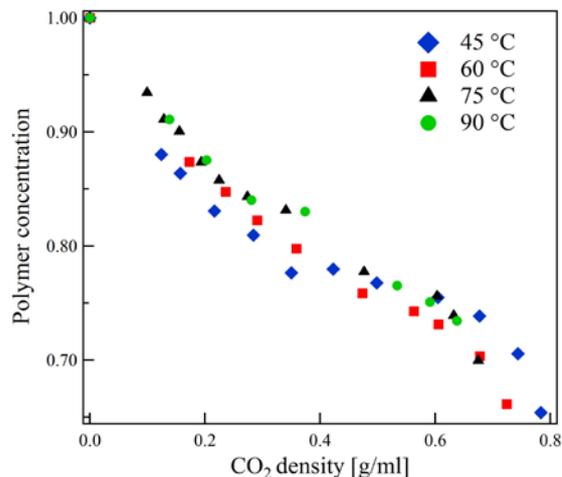


Fig. 3 Polymer concentration in swollen specimens plotted against CO₂ density. The concentration was calculated from swelling ratios measured by an in situ spectroscopic reflectometer.

4 まとめ

SAXS をはじめとした、様々な実験の結果、ポリマー濃度（膨潤度）は温度に係わらず CO₂ 密度で規格化できることが観察された。したがって、逆秩序—無秩序転移の温度依存性は、膨潤度、さらに CO₂ 密度の温度依存性に支配されていることが明らかとなった。

参考文献

- [1] H. Yokoyama et al., *Macromolecules* 2008, 41, 8626-8631.
- [2] T. Shinkai et al., *Soft Matter* 2013, 9, 10689-10693.

* yokoyama@molle.k.u-tokyo.ac.jp