階層構造多孔性フィルム

早川 晃 鏡

高分子フィルムの表面あるいは内部に多くの穴(孔)をもった多孔性高分子フィルムは、孔のサイズや形状、気孔率、強度、表面特性などにより特徴的な機能を発現する。これまでにガス透過膜や血液透析膜、反射防止膜、リチウム二次電池のセパレータや低誘電性層間絶縁膜など、構造由来の機能を利用した数多くの膜材料が実用化されている。各種フィルムの性能向上や新しい機能創出を考えた場合、機能発現の根幹となる材料および構造を精密に設計すること、さらに、必要となる機能の多重化を図ることが重要な課題となる。ここでは、機能発現に結びつくいくつかの構造が階層的に組み合わせられた多孔構造の作製について、とくにブロック共重合体を用いた最近の報告例を簡潔に紹介する。

ポリマーの興味深い多孔化技術の一つとして、高湿度気流下における溶液キャスト法がある。この方法では溶媒の揮発時の潜熱によって生じた微小な水滴が鋳型となり、直径数 μm 程度の均一な大きさからなる孔がハニカム状に配列した多孔性秩序構造が得られる。ポリマーにブロック共重合体を用いると多孔構造の形成と同時にナノメートルスケールの秩序構造がフィルム内部に形成される^{1)~3)}(図1)。これは、ブロック共重合体が無数の水滴を各々安定に保持するために界面活性剤として作用する一方で、溶媒揮発過程の高濃度溶液中における異種ポリマーのミクロ相分離が進行するためである。さらに興味深いことは、この多孔性フィルムは、表面が異なるポリマー成分で周期的に覆われた、いわゆる化学的異種表面を形成していることである²⁾。系のエネルギーを最小化させるために水滴側に面していたより親水性のポリマーが孔の内壁に、また空気と面していたより疎水性のポリマーがフィルムの平坦部分にそれぞれ濃縮され、溶媒の揮発および水の蒸発後もそのまま残存することでこのような表面構造が形成される。この化学的異種表面を有する多孔性フィルムに対しプラズマエッチング法による表面加工を行うと、ハニカム状のマイクロ孔中に多数のドット状ナノ構造をもったユニークな階層構造フィルムも得られる³⁾。

一方、ブロック共重合体と超臨界二酸化炭素を利用したカプセル型多孔構造の形成が、横山らによって報告されている^{4), 5)}。超臨界二酸化炭素に良い溶解性を示すフッ素系あるいはシロキサン系ポリマーを一成分とするブロック共重合体薄膜を超臨界二酸化炭素雰囲気下に置くと、ミクロ相分離によって形成されたフッ素系(あるいはシロキサン系)ポリマーのナノドメインのみが選択的に溶解しフィル

図1 階層構造多孔性フィルム

(a) ハニカム状マイクロ多孔構造 (SEM 写真), (b) 多孔構造中に形成されたナノドメイン構造 (TEM 写真)

ムが膨潤する。その後、系を常温・常圧下にすると、二酸化炭素が揮発しドメイン内部にカプセル状の空孔が形成される。孔の内壁は超臨界二酸化炭素と親和性の高いフッ素系(あるいはシロキサン系)ポリマー層で覆われており、ナノスケールの階層的な多孔構造が形成されている。

Ikkala らのグループは、ポリスチレン-*b*-ポリ(4-ビニルピリジン) (PS-*b*-P4VP) とフェノール樹脂とのブレンド化によって形成された相分離構造をテンプレートに用い、熱処理によって孔の内壁に多数の水酸基を有する多孔性フェノール樹脂フィルムの作製を報告している⁶⁾。PS-*b*-P4VP のピリジン環とフェノール樹脂のフェノール性水酸基との水素結合を利用し、フェノール樹脂をマトリックスとする周期的な PS ドメイン構造をもつブレンド膜を調製する。続いて、フェノール樹脂の熱硬化を行った後、420℃において PS-*b*-P4VP の熱分解を行う。水素結合していた P4VP が消失することでフェノール性水酸基が孔の表面に創出される。これも官能基表面と多孔構造が組み合わせられた一種の階層構造であり、耐熱性熱硬化樹脂による新しいナノ多孔性フィルムとして興味深い。

以上のように、種々の官能基やポリマーが多孔構造中に階層的に形成されたユニークな高分子フィルムがつくられるようになってきた。これらの基盤技術を基にした多孔性高分子フィルムの新しい機能発現や用途開発が大いに期待される。

文 献

- 1) T. Hayakawa, *et al.*: *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 2285 (2003)
- 2) T. Hayakawa, *et al.*: *Langmuir*, **21**, 10288 (2005)
- 3) T. Hayakawa, *et al.*: *Polym. J.*, **38**, 567 (2006)
- 4) H. Yokoyama, *et al.*: *Adv. Mater.*, **16**, 1226 (2004)
- 5) H. Yokoyama, *et al.*: *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 6338 (2006)
- 6) H. Kosonen, *et al.*: *Adv. Mater.*, **18**, 201 (2006)

HAYAKAWA, Teruaki 東京工業大学大学院理工学研究科有機・高分子物質専攻・助手, 博士(工学). 専門は高分子合成, 自己組織化材料, 多相系高分子薄膜.
Hierarchically Porous Film