ブロックコポリマーを用いたナノポーラス材料

横 山 英 明^a

^a 東京大学 大学院新領域創成科学研究科 (〒 277-8561 千葉県柏市柏の葉 5-1-5)

Nanoporous Materials Fabricated with Block Copolymers

Hideaki YOKOYAMA^a

^aThe Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo(5-1-5, Kashiwa-no-ha, Kashiwa-shi, Chiba 277-8561)

Keywords : Nanoporous, Block Copolymers, Supercritical Fluids, Self-assembly, Ordered Structures

1. はじめに

ブロックコポリマーは、数十ナノメートルのサイズスケールで相分離・自己組織化する物質である。近年、これらの構造をテンプレートした、ナノポーラス材料の創製が盛んに研究されている。本解説では、筆者らのグループによる、ブロックコポリマーの特定の領域(ドメイン)内に、超臨界二酸化炭素を用いて空孔を導入する手法について解説する。従来から知られるガスを用いた発泡技術よりも、小さな空孔を導入可能な本手法は、ブロックコポリマーの形成する自己組織ドメインのテンプレート効果により、特定部位のみに超臨界二酸化炭素により空孔が導入される。ブロックコポリマーの自己組織化によるナノドメインの形状により、非球状の空孔の導入も可能であるため、多様なナノポーラス材料の創製が可能である。

2. ブロックコポリマーの自己組織化

複数種の異なるポリマーは、わずかな斥力的相互作用により相分離を引き起こす。これは、ポリマーの混合によるエントロピー変化が非常に小さなことに起因している。複数種のポリマーを共有結合で連結して1分子を構成したポリマーをブロックコポリマーと呼ぶ。ブロックコポリマーは、分子内で結合しているため、巨視的な相分離が許されないが、互いに混合しにくいいため、多くの場合、分子の大きさ程度で相分離を起こすことが知られる。これは、ミクロ相分離、メゾ相分離、あるいはナノ相分離と呼ばれている。相分離により形成される、それぞれのポリマーの領域(ドメイン)は、ブロックの拡がりから決まる特徴的な大きさと、ブロックコポリマーの対称性から決まる特定の形状を有する。それらのドメインが特定の対称性で配列するため、この現象は秩序化とも呼ばれる。ブロックコポリマーでは、ブロックの対称性により、図1のように、球、シリンダー、ジャイロイド、ラメラとさまざまなナノ構造を自己組織的に形成することが知られている¹⁾。二つのブロックが非常に非対称な場合、(図1の例では濃い灰色のドメインと淡い灰色のドメイン間の)界面曲率が高

図1 ブロックコポリマーの形成する自己組織化構造

い方が安定化するため、球状構造を形成し、体心立方格子(BCC)を形成することが知られる。対称性が高くなるにつれて、より界面曲率の小さな構造が安定になり、その結果として、ヘキサゴナルの対称性を持つシリンダー構造、平板の繰り返しであるラメラ構造へと変化する。シリンダーとラメラの間には、非常に狭い領域ではあるが、ジャイロイドと呼ばれる共連続構造が存在することが知られている。ジャイロイドは、平均曲率は正、ガウス曲率が負である構造(鞍点)を基本とした分岐構造が、三次元的に結合した共連続ネットワーク構造の一種である。これらの構造を鋳型とすれば、さまざまな連続性、対称性、規則性を有するナノポーラス材料の創製に結びつくことが期待される。筆者らのグループでは、ブロックコポリマーの自己組織化ドメインをテンプレートとして、超臨界流体により空孔化する研究を行った。次の章では、超臨界流体を利用したポーラス材料の創製について解説する。

3. 超臨界流体を利用したポーラス材料

化学的、あるいは物理的に気体を発生させることで空孔を導入する、いわゆる発泡プロセスは、古典的なプロセスであり、代表的な材料・製品としては、発泡スチロール、ウレタンなどの高分子発泡体が挙げられ、断熱材、梱包材料、緩衝材を始め、我々の身の回りでさまざまな用途で日常的に用い

られている。古典的な発泡プロセスにより成形された高分子発泡材料は、発泡径が数百ミクロンから、数ミリにまでおよぶ巨視的な空孔を有しており、本解説にて取り扱うナノポーラス材料とは、孔のサイズスケールがかけ離れて大きく、プロセスの工夫により微細化することは困難である。

近年、超臨界二酸化炭素を利用したプロセスの研究が盛んに行われている²⁾。二酸化炭素は、温暖化ガスと呼ばれるものの、有機溶媒などに比較すれば、環境への影響も小さく、グリーンな溶媒として注目されている。その目的の一つとして、有機溶媒や化学的発泡剤に代わる発泡剤が挙げられる。超臨界流体とは、臨界温度・圧力を超えた領域の流体であり、液体と気体の区別が存在せず、液体と気体の中間的な状態の流体のことを指す。二酸化炭素の場合は、臨界温度 31.0℃、臨界圧力 7.39 MPa (72.9 気圧)と比較的温和な臨界点を有することが知られている。比較的低温・低圧で超臨界状態に到達する二酸化炭素は、さまざまな高分子材料を膨潤することが知られている。超臨界二酸化炭素は、圧力の低下により、材料への溶解度が急激に低下し、発泡が起こるため、この現象を用いると、化学反応などによるガスの発生を用いず、発泡が可能であることが知られている。超臨界二酸化炭素を用いた発泡においては、急激な圧力の開放により、過飽和度の高い状態になるため、発泡核が多数形成されることが知られる。そのため、従来の発泡に比べて非常に小さな、1 ミクロン程度の孔径の多孔材料が創製可能である³⁾。しかしながら、本解説の話題であるナノポーラス材料と呼ぶには、孔径をさらに 1 桁以上小さくすることが必要であり、超臨界プロセスの改良などでは、到達し得ない。

超臨界二酸化炭素を用いた発泡の核の大きさは、過飽和の二酸化炭素が発泡を形成することによる安定化と、新たな界面をつくることによるエネルギーの増大のバランスで決まるため、核のサイズには熱力学的な下限が存在し、これが 100 nm 程度であるといわれている。熱力学的に決まる発泡径よりも、さらに小さくするためには、人為的に発泡核を導入し、非平衡のプロセスによって発泡を導入することが不可欠である。そこで、大きさが高度に制御された空孔の創製のために、ブロックコポリマーの自己組織化ナノドメインをテンプレートとして利用することが検討された。

4. ブロックコポリマーテンプレートを利用した 超臨界流体によるナノポーラス材料

ブロックコポリマーテンプレートと、超臨界二酸化炭素を用いる多孔化は、ブロックコポリマーのナノ相分離構造により形成されるナノドメインを核として利用し、二酸化炭素をそのドメイン内に偏在させることにより達成される。超臨界二酸化炭素を用いた通常のホモポリマーの発泡プロセスと類似しているが、ブロックコポリマーを用いたナノポーラス化では、二酸化炭素圧力の解放前に、ブロックコポリマーをガラス転移温度以上から急冷することで、膨潤した秩序構造をガラス化して固定することに特徴がある⁴⁾。二酸化炭素の減圧除去により、偏在した二酸化炭素は、体積が著しく増加する発泡化ではなく、むしろ、二酸化炭素占有体積分が除去により空孔に変換されると説明される。したがって、テンプレ

ートの形状により、泡状の閉じたセル構造だけではなく、さまざまな形状の空孔が形成可能であると考えられる。ブロックコポリマーはさまざまな秩序構造をとり得るため、多様なナノポーラス構造が期待されるが、最初に、ブロックコポリマーの球状のナノドメインを利用したナノポーラス化について説明する⁵⁾。それ以外の形状、例えばシリンドーやラメラのドメインを用いた場合の、非球状の異方的なナノポーラス材料の創製については、次章で説明することとする。

テンプレートとしてのブロックコポリマーには、一方のブロックが二酸化炭素に対して親和性が高く、選択膨潤により二酸化炭素を偏在化できるポリマーが必要である。特異的に二酸化炭素との親和性が高いことが知られているフッ素を含むポリマーは、二酸化炭素親和性ブロックとして好適である⁶⁾。ブロックコポリマーを構成する、他方のポリマーは、適度に可塑化され、フッ素ブロックの膨潤による体積変化に変形して追従するものが望まれる。ポリスチレンは、100℃前後のガラス転移温度を有するが、二酸化炭素による可塑化で、30℃程度まで低下することが知られており⁴⁾、非二酸化炭素親和性ブロックとして好適である。

以上の要件を満たし、超臨界二酸化炭素発泡に対して、有効な核として働く、すなわちテンプレートとなるブロックコポリマーとしては、例えば、ポリスチレンとフルオロアルキルの側鎖を有するポリメタクリレートからなるブロックコポリマー、Polystyrene-*b*-poly(perfluorooctylethyl methacrylates) (PS-PFMA)などが挙げられる。

超臨界状態にて PFMA を十分に膨潤させた後、冷却することで PS をガラス化し膨潤構造を凍結、その後に二酸化炭素を減圧・除去することで、フッ素含有のブロックの球状ナノドメイン内にのみ、ナノ空孔の導入を試みた⁵⁾。PS-PFMA ブロックコポリマーの処理条件は以下の通りである。二酸化炭素圧力 7.5 ~ 30 MPa、温度 60℃の条件で 2 時間処理され、二酸化炭素を PFMA の球状ドメインへ局在化させた後、系の温度を 0℃まで冷却し、圧力を 0.5 MPa/min の速度で開放した試料について、冷凍破断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察を行った結果を図 2 に示す。図 2 B, C, D はそれぞれ、10, 20, 30 MPa で処理されたサンプルの破断面の SEM 像である。それぞれ、数十 nm 程度のナノポーラスとなっていることがわかる。この手法による発泡体の空孔の数密度は、従来の超臨界発泡体の 1000 倍以上にまで及んでいる。この場合には、球状ナノドメインをテンプレートとしており、球状の閉じた空孔となっているので、ナノポーラスというよりは、閉じたナノセル構造である。このナノセル化には、超臨界二酸化炭素での膨潤と、冷却による構造凍結が重要である。それは、構造凍結せずにガラス転移温度近傍で圧力を解放した試料 (図 2 F) には、ナノセルは導入されずに、数ミクロンの通常の発泡が起きていることから分かる。したがって、ナノセル化は、通常の発泡を抑制することにより実現すると言える。発泡温度 (圧力開放温度) が、骨格を形成しているブロック (PS) 二酸化炭素存在下でのガラス転移温度 (約 30 ~ 40℃) よりも高い場合には、一般の発泡が起きてしまい、ブロックコポリマーのナノドメインのテンプレート効果が働かないことがわかる。したがって、このプロセスでは、超臨界二酸化

図2 (A) PFMA ドメインの球状ドメイン(スケールバー: 250 nm)
 (B) 10 MPa, (C) 20 MPa, (D) 30 MPa の各圧力で処理された
 ナノ多孔構造。液体窒素での凍結破壊後の破断面を SEM
 にて観察(スケールバー: 100 nm)
 (E) 二酸化炭素処理無しのブロックコポリマーを液体窒素で
 の凍結破壊後の破断面を SEM にて観察。特徴的な構造は
 存在しない。(スケールバー: 100 nm)
 (F) 60℃にて発泡化(減圧)させた PS-PFMA の構造。マイクロ
 セルのみが形成されている。(スケールバー: 2 μ m)
 (WILEY-VCH Verlag GmbH の承諾のうえ Adv. Mater. 2004, 16,
 1542. より転載)

炭素による発泡と考えるよりも、膨潤状態での二酸化炭素含有部分が空間に変換されていると表現する方が適切である。

この手法によって形成されたナノセル構造は、テンプレートとなっているブロックコポリマーの球状ナノドメインの数密度に非常に近く、一つの球状ドメインが、一つのナノセルに変換されていることが示唆される。そのようなナノセル構造の模式図を図3に示す。球状のナノセルは PFMA ドメインに囲まれ、PS ドメイン中に存在している構造と考えられ、実際に、散乱実験によって確認されている⁷⁾。構造が閉じたセルになっていることは、多孔体にもかかわらず、無視できるほど小さい BET 吸着表面積からも証明される⁸⁾。

このようにして得られたナノセル構造体は、非常に興味深い力学物性を有している⁹⁾。PS-PFMA ブロックコポリマー自体は、非晶性で分子量も低いために、非常に脆い材料であるが、ナノセルが導入されることにより、靱性が著しく増すことが示されている。これは、脆い樹脂がゴム粒子の導入によりキャビテーションを誘発され、靱性が増すのと同じように、導入された空孔がキャビテーションとして作用したものと解釈されている。空孔(ボイド)は、通常材料を脆くするが、ナノオーダーでは、材料を逆に強くすることは、非常に興味深い。

図3 ナノセル構造の想像図。形成のメカニズムよりフッ素含有ブロック(黒鎖)がセルを覆い、非フッ素ブロック(灰色鎖)が連続ドメインになり構造を安定化させている。
 (WILEY-VCH Verlag GmbH の承諾のうえ Adv. Mater. 2004, 16, 1542. より転載)

5. 非球状多孔薄膜の創製

球状親二酸化炭素ドメインを用いた、球状ナノセルの創製について解説したが、ブロックコポリマーは球以外に、シリンドラー、ラメラなど多様なドメイン構造を形成することが知られている。閉じたナノセル構造は一種のナノポーラス構造と言えるが、分離膜などに使用するには連続孔のナノポーラス構造が不可欠である。また、超臨界二酸化炭素による親二酸化炭素ドメインの選択膨潤は、見かけの体積分率を変化させるため、ブロックコポリマーの秩序構造の構造転移である、秩序-秩序転移(Order Order Transition, OOT)を引き起こすことも考えられる。もし、OOT が起これば、ブロックコポリマーの構造とは異なるナノポーラス構造が得られることになる。そこで、本章では、非球状ナノポーラス構造の実例を紹介し、そのナノポーラス構造と、超臨界二酸化炭素に誘起された OOT の関係について説明する。

二酸化炭素の選択膨潤によって起こる OOT の観測のためには、高压の超臨界二酸化炭素中でのその場観察が不可欠である。高压の超臨界状態では、構造解析手法が限定され、可視光を用いた測定では到達しないサイズの構造であるため、X 線、中性子線などの透過性の高い光源を用いた散乱実験が有効である。筆者らは、ダイヤモンド窓付の高压容器を用いて、ブロックコポリマーの二酸化炭素加圧状態での構造変化を、小角 X 線散乱実験(*in-situ* SAXS)により追跡した¹⁰⁾。図4にその結果の一例を示す。As Cast と示された散乱パターンは二酸化炭素膨潤前のブロックコポリマーから得られたものである。ヘキサゴナルの対称性を示す 1: $\sqrt{3}$: 2 のピーク比から、シリンドラー構造を形成していることが示されている。二酸化炭素の圧力の上昇とともに、高次のピークが一次ピークの整数倍に変化していることがわかる。これは、シリンドラー構造からラメラ構造への変化を示している。二酸化炭素による親二酸化炭素ドメインの選択膨潤により、見かけの体積比が変化し、OOT が誘起された。したがって、超臨界二酸化炭素は、初期の構造とは異なる膨潤構造への転移を誘起するということを示している。さらに高压では、複雑なピークパターンへの転移が確認される。このピークパターンのみから

図4 超臨界二酸化炭素中における小角X線散乱測定結果
(Royal Society of Chemistry の承諾のうえ Soft Matter 2012, 8, 5811-5817. より転載)

図5 (a)基板平行、(b)垂直方向に積層したナノシート構造体のSEM像(スケールバー:100 nm)
(American Chemical Society の承諾のうえ Macromolecules 2008, 41, 8626-8631. より転載)

図6 ブロックコポリマーと超臨界二酸化炭素処理により創製された共連続状のナノ空孔の(a)SEM像と(b)そのイメージ図
(Royal Society of Chemistry の承諾のうえ Matter 2012, 8, 5811-5817. より転載)

構造は決定できないが、シリンダー、球、ラメラの典型的な構造とは異なる、共連続系の構造であることが示唆される。また、ラメラよりも高压側で出現していることから、親二酸化炭素ドメインが連続化した、逆転相であると考えられる。このように、膨潤時の構造は、ブロックコポリマーそのものの構造とは必ずしも一致しないことが示された。

このように構造転移した膨潤構造を固定化し、減圧後に多孔体として取り出すことにより、多様なナノポーラス構造体を得られることが期待される¹¹⁾。この手法により得られた多くの構造体のうち、典型的な構造体を図5、図6に示した。図5では、基板上に積層したナノシート構造体が見られる。この構造体を構成しているブロックコポリマーは、シリンダー構造を形成するが、初期のシリンダーの配向方向を基板に対して平行・垂直に配向制御した後、超臨界二酸化炭素処理で多孔化させると、それぞれ、基板に平行・垂直な方向に積層したナノシート構造となる。隣り合うシリンダーがOOTによりラメラに変化するため、膨潤したラメラ構造が多孔化し、ナノシートの配向が制御されたと考えられる。図6には、共連続構造を形成した多孔体の像とその模式図を示している。模式図に示されるように、共連続構造に由来するリングパターンが見られており、共連続的な空孔を有する多孔体が生成していることがわかる。このように、ブロックコポリマーの秩序構造のテンプレートと組み合わせることで、超臨界二酸化炭素による発泡を超えたナノ空間制御を実現している。

6. ナノポーラス材料の内壁制御

ナノポーラス材料は、ナノポアの内壁の表面積が著しく大

きい。したがって、その内壁の組成は、ナノポーラス材料のさまざまな特性に影響を及ぼす。筆者らが開発した、フッ素を含むブロックコポリマーと超臨界二酸化炭素を用いたナノポーラス化の方法では、生成したナノポアの内壁は、超臨界二酸化炭素と親和性の高いフッ素ポリマーで被覆されたものとなる。空孔をフッ素化ブロックが覆っている構造は、薄膜の斜入射小角 X 線散乱により明らかとされている⁷⁾。内壁が超撥水材料であるフッ素ポリマーで被覆されていることが特徴であるが、用途によっては、親水性内壁が必要とされる場合もある。もし、内壁の組成がさまざまに変更できれば、ナノポーラス材料としての価値はさらに高まる。そこで、筆者らは、親水性ブロックを有するブロックコポリマーを用いた、親水性の内壁を有するナノポーラス材料の創製に取り組み、極性溶媒と二酸化炭素の混合溶媒を用いた方法を開発した¹²⁾。

ブロックコポリマーとしては、Poly (styrene-*b*-2-vinyl pyridine) (PS-PVP)を用いた。PS が主成分であり、内部には PVP のシリンダードメインが形成されている。そこで、PS には貧溶媒で PVP には両溶媒であるメタノールに浸漬し PVP ドメインの膨潤を図る。しかしながら、PVP のシリンダードメインは、周りを PS ドメインにより囲まれているため、膨潤することができない。そこで、二酸化炭素で加圧することにより、メタノール/二酸化炭素混合溶媒とした。これにより、二酸化炭素は、PS を可塑化し、PVP ドメインはメタノールで膨潤することを許される。その後、減圧すると、二酸化炭素は気化して溶媒は純粋なメタノールに戻り、PS がガラス化する。このような非平衡な経路により、PVP ドメインはメタノールで膨潤した状態で、ガラス化した PS に囲まれた状態を作り出すことができる。その後、メタノールを蒸発させると、内壁が PVP で覆われたナノポーラス材料が創製される。その例を図 7 に示す。このように、混合溶媒系では、内壁の組成が制御されたメソポーラス材料が創製されることが示された。この手法は、特定のポリマーに依存するものではなく、さまざまなポリマー種に適応可能なため、

多様な応用が考えられる。

7. おわりに

ブロックコポリマーテンプレートを用いることで、多様なナノポーラス構造の導入が可能となった。ブロックコポリマーをテンプレートとすることで、ナノポーラス構造の孔の大きさ、形状が、高度に制御可能であることが明らかとなってきた。ブロックコポリマーテンプレートを変えることで、さまざまなナノポーラス材料が得られるが、それに加え、圧力などの外的なパラメータによる、孔径や形状の制御も可能である。特に、秩序-秩序転移を誘起することにより、テンプレートであるブロックコポリマーの構造とは異なるナノポーラス構造が創製可能である。超臨界流体を用いたブロックコポリマーのナノポーラス化は、単なる発泡の枠を超えたナノ空間制御手法として、応用が広がる可能性も有している。さらに、制御されたナノポーラス構造体の内壁の組成制御についての可能性が示されている。ナノポーラス材料で極めて重要である表面積と表面エネルギーを、同時に制御する高度な技術として、今後の発展が期待される。

(Received December 6, 2013)

文 献

- 1) F. S. Bates, G. H. Fredrickson ; *Phys. Today*, **52**, 32 (1999).
- 2) A. I. Cooper ; *J. Mater. Chem.*, **10**, 207 (2000). A. I. Cooper ; *Adv. Mater.*, **15**, 1049 (2003).
- 3) P. D. Condo, K. P. Johnston ; *Macromolecules*, **25**, 6730 (1992). P. D. Condo, I. C. Sanchez, C. G. Panayiotou ; *Macromolecules*, **25**, 6119 (1992). P. D. Condo, K. P. Johnston ; *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **32**, 523 (1994). P. D. Condo, D. R. Paul, K. P. Johnston ; *Macromolecules*, **27**, 365 (1994).
- 4) C. Dutriez, K. Satoh, M. Kamigaito, H. Yokoyama ; *RSC Adv.*, **2**, (7), 2821 (2012). H. Yokoyama, K. Sugiyama ; *Macromolecules*, **38**, 10516 (2005).
- 5) H. Yokoyama, L. Li, T. Nemoto, K. Sugiyama ; *Trans. MRS-J.*, **30**, 627 (2005). L. Li, H. Yokoyama, K. Sugiyama, T. Nemoto ; *Adv. Mater.*, **16**, 1226 (2004). H. Yokoyama, K. Sugiyama ; *Langmuir*, **20**, 10001 (2004). H. Yokoyama, L. Li, K. Sugiyama, T. Nemoto ; *Adv. Mater.*, **16**, 1542 (2004). R. Zhang, C. Dutriez, K. Sugiyama, T. Ishizone, H. Yokoyama ; *Soft Matter*, **7**, 4032 (2011). L. Li, H. Yokoyama ; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 6338 (2006).
- 6) D. L. Tomasko, H. Li, D. Liu, X. Han, M. J. Wingert, L. J. Le, K. W. Koelling ; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 6431 (2003).
- 7) H. Yokoyama, C. Dutriez, L. Li, T. Nemoto, K. Sugiyama, S. Sasaki, H. Masunaga, M. Takata, H. Okuda ; *J. Chem. Phys.*, **127**, 014904 (2007).
- 8) L. Li, T. Nemoto, K. Sugiyama, H. Yokoyama ; *Macromolecules*, **39**, 4746 (2006).
- 9) C. Dutriez, K. Sato, M. Kamigaito, H. Yokoyama ; *Macromolecules*, **40**, 7433 (2007).
- 10) T. Shinkai, M. Ito, K. Sugiyama, K. Ito, H. Yokoyama ; *Soft Matter*, **8**, 5811 (2012). T. Shinkai, M. Ito, K. Sugiyama, K. Ito, H. Yokoyama ; *Soft Matter*, **9**, 10689 (2013).
- 11) H. Yokoyama, L. Li, C. Dutriez, Y. Iwakura, K. Sugiyama, H. Masunaga, S. Sasaki, H. Okuda ; *Macromolecules*, **41**, 8626 (2008).
- 12) R. Zhang, H. Yokoyama ; *Macromolecules*, **42**, 3559 (2009).

図 7 Poly (styrene-*b*-2-vinyl pyridine) (PS-PVP)とメタノール/二酸化炭素混合溶媒を用いて創製された、内面を親水性ポリマー (PVP)で覆われたナノポーラス材料の走査型電子顕微鏡像。それぞれ、(a) 2 MPa, (b) 3 MPa, (c) 4 MPa, (d) 5 MPa の二酸化炭素を混合した溶媒で処理された。

(American Chemical Society の承諾のうえ *Macromolecules* 2009, **42**, 3559-3564. より転載)